

基片上镀 TiO₂ 薄膜光催化降解有机磷农药

武正簧, 王宝凤

(太原理工大学化学工程与技术学院, 山西 太原 030024)

摘要:以基片上镀 TiO₂ 薄膜为光催化剂降解有机磷农药. 结果表明, 基片为铜丝比基片为钛网和硅片时光催化降解率高; 随光照时间延长, 光降解率增大; 当溶液 pH 值为 2 时, 光降解率最高; 对于钛网, 当退火温度为 450°C 时光催化降解率最大; 用 HNO₃ 调节溶液 pH 值比用 H₂SO₄ 和 HCl 调节光降解率高; 膜使用次数越多, 光催化活性越小; 硫杆磷酸酯类农药比磷酸酯类农药更容易发生光催化降解; 农药浓度越稀, 越容易进行光催化降解. 当用铜丝作为基底物、光照时间为 60 min 时, 光催化降解率可高于 80%.

关键词:二氧化钛薄膜; 基片; 光催化降解; 有机磷农药

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2001)04-0432-04

1 前言

目前, 在北美洲, 以加拿大为主的紫外光催化氧化技术的研究格外引人注目, 可以解决大多数有机物造成的污染问题, 具有很好的应用前景. 这种紫外光催化氧化技术对有机物分子结构具有很强的破坏作用, 使长链分子碳链断裂, 有利于微生物对有机污染物的降解, 有效地提高了有机污染物的处理效率. 而选择合适的光催化剂是紫外光催化氧化的关键. 利用半导体粉末作为光催化剂降解有机和无机污染物的研究已有较多报道^[1]. 但是由于半导体粉末极细, 采用悬浮体系使其回收困难, 会造成二次污染, 又易造成浪费, 增加了处理成本. 本文在低压条件下, 用化学气相沉积法在不同基片上镀 TiO₂ 薄膜, 利用 TiO₂ 薄膜作催化剂进行光催化降解有机磷农药废水. 结果表明, 这种方法具有应用方便、处理效果好、投资费用低等特点.

2 实验

2.1 试剂

久效磷(C₇H₁₄NO₅P), 浓度为 40%, 沧州兴和化工有限公司生产; 氧化乐果(C₅H₁₂NO₄PS), 浓度为 40%, 天津市京津农药厂生产.

TiO₂ 薄膜以四异丙醇钛作为源物质, 在低压下用化学气相沉积法自制. 底物为硅片、铜网、铜丝、铝片等 4 种. 其它试剂均为 A.R. 级.

仪器: 30 W 紫外灯, 特征波长 365 nm; 721 分光光度计.

分析方法: 溶液中无机磷含量用钼蓝比色法测定, 根据所绘制的标准曲线计算有机磷的光降解率.

TiO₂ 薄膜光催化降解有机磷农药操作步骤: 取 15 ml 有机磷农药放入石英管中, 镀 TiO₂ 薄膜的基片浸入其中, 使 TiO₂ 薄膜正对紫外光源, 开空气鼓泡器, 开紫外光源进行反应. 反应结束后, 取出反应溶液, 立即测定有机磷光降解率.

3 结果与讨论

3.1 光照时间对农药中有机磷光降解率的影响

氧化乐果稀释至浓度为 3.75×10^{-4} mol/L, 基片为铜丝, 溶液 pH=6 的条件下, 光照时间对农药光降解率的影响见表 1. 可以看出, 随着光催化时间的延长, 光转化率逐渐升高. 因为随着光催化时间的延长, TiO₂ 所得到的能量也越来越大, 使导带产生的高活性电子(e⁻)增多, 价带上生成带正电荷的空穴(h⁺)也增多. 根据 TiO₂ 光催化氧化机理, 最终产生的具有高活性的羟基自由基(·OH)的数量也增多. 而光催化降解有机磷农药的实质就是具有强氧化性的羟基自由基氧化有机磷, 使其最终变成无机磷. 所以, 随着光催化时间的延长, 光转化率逐渐升高.

表 1 光照时间对农药光降解率的影响

Table 1 Effect of illumination time on photo-catalytic conversion

Time (min)	20	40	60	80
Conversion (%)	6.08	45.9	88.0	90.0

3.2 镀膜底物对农药光降解率的影响

氧化乐果稀释至浓度为 3.75×10^{-4} mol/L, 光催化时间为 40 min、溶液 pH=6 时, 对不同的底物进行光催化, 其降解率分别为 Si 1.76%, Ti 10.78%, Cu 45.9%. 可以看出, 底物不同, 光降解率也不同, 且铜丝>钛网>硅片. 因为 TiO₂ 薄膜镀在铜丝上, 一方面会降低 TiO₂ 的带隙能, 另一方面会在 TiO₂ 表面构成一个以 TiO₂ 及 Cu 为电极的短路微电池, 降低了 e⁻与 h⁺的复合率, 使有机磷农药在镀膜底物为铜丝的 TiO₂ 薄膜上的光降解率最高.

3.3 溶液 pH 值对光降解率的影响

镀膜底物为铜丝, 氧化乐果稀释至浓度为 3.75×10^{-4} mol/L, 光照时间为 40 min, 溶液 pH 值对光降解率有明显影响. 当溶液 pH=2 时, 有机磷光降解率为 91.2%, 当 pH 为 3~4, 6~7 和 9 时, 其降解率分别为 63.5%, 45.9%和 3.33%. 这是由光催化氧化机理决定的. 因为 pH 越小, H⁺浓度越大. 由化学反应平衡原理知, 在 e⁻ + O₂ → O₂⁻ 的情况下, 反应 2O₂⁻ + 2H⁺ → H₂O₂ + O₂ 也越易进行, 则与之关联的反应 H₂O₂ + e⁻ → ·OH + OH⁻ 也越易进行, 也就会生成更多的氧化性很强的羟基自由基·OH. 因此 pH 值越小, 光降解率越大.

3.4 钛网退火温度对农药光降解率的影响

氧化乐果稀释至浓度为 3.75×10^{-4} mol/L, 光照时间为 40 min, 溶液 pH=6, 钛网退火温度对光降解率的影响见表 2.

表 2 钛网退火温度对光降解率的影响

Table 2 Effect of anneal temperature on photo-catalytic conversion

Anneal temperature (°C)	200	300	450	600	800
Conversion (%)	1.96	2.55	10.2	5.10	0.70

可以看出: 当退火温度为 450°C 时, 农药的光降解率最大, 因为通过 X 射线衍射可知, 当退火温度为 200~300°C 时, TiO₂ 主要以无定形存在, 而温度为 450~600°C 时, TiO₂ 主要以锐钛矿型存在, 当温度大于 600°C 时, TiO₂ 又主要以金红石型存在. 当用紫外光照射 TiO₂ 薄膜时, 由于锐钛矿和金红石结构的带隙能不同, 锐钛矿结构的 TiO₂ 比其它结构易产生“电子-空穴对”, 因而表面产生的“电子-空穴对”是随着锐钛矿含量的增加而增加的. 当“电子-空穴对”增加时, 在溶

3.75×10⁻⁴ mol/L, 基片为铜丝, 光催化时间 40 min. 由表可见, 在 pH 相同时, 按 HNO₃>H₂SO₄>HCl 的顺序, 氧化乐果的光降解率下降. 这是由阴离子的作用而引起的. 研究表明^[4], NO₃⁻几乎不影响有机磷农药光降解率, 而 SO₄²⁻和 Cl⁻则会同有机底物争夺表面活性位, 或在颗粒表面产生一种强极性的环境, 使扩散或有机物向活性位的迁移阻断. 因此, 加入 H₂SO₄ 和 HCl 都会影响有机磷农药的光降解率.

表 4 用不同酸调节 pH 对农药光降解率的影响
Table 4 Effects different acids adjusting pH on conversion

pH	1~2			3~4		
	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl
Conversion (%)	91.20	17.64	4.10	63.50	2.55	2.16

4 结 论

用低压化学气相沉积镀 TiO₂ 薄膜为光催化剂对有机磷农药进行光催化降解时, 其最佳条件为: 底物为铜丝, 溶液的 pH 为 2, 光照时间为 60 min, 光催化降解率可高于 80%. 有机磷初始浓度越小、光照时间越长, 其光降解率越高. 用 HNO₃ 调节溶液 pH 比用 H₂SO₄ 和 HCl 调节光降解率高. 膜使用次数越多, 光催化活性越小. 实验证明, 用化学气相沉积法镀出的 TiO₂ 薄膜作为光催化剂光催化降解有机含磷农药废水确实为一种可行的方法.

参考文献:

- [1] Okamoto K, Yamamoto Y, Tanaka H, et al. Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase Powder [J]. Bull. Chem. Soc. Japan, 1985, 58: 2015–2022.
- [2] 陈士夫, 赵梦月, 陶跃武, 等. 玻璃纤维负载 TiO₂ 光催化降解有机磷农药 [J]. 环境工程, 1996, 14(3): 10–13.
- [3] 吴海宝. 半导体-水体系光催化氧化有机物机理及应用 [J]. 环境污染与防治, 1996, 18(2): 40–42.
- [4] 支正良, 汪信. 环境中有机污染物的半导体光催化降解研究进展 [J]. 环境污染与防治, 1998, 20(1): 42–43.

Degradation of Pesticide by Photo-catalysis with Titanium Dioxide Thin Films

WU Zheng-huang, WANG Bao-feng

(Inst. Chem. Eng. & Technol., Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

Abstract: The feasibility study on degradation of organic phosphorous pesticide by photo-catalysis at the surface of titanium dioxide thin films was carried out. The films were prepared over different substrates by lower pressure chemical vapor deposition. The factors influencing the degradation rate of organic phosphorous pesticide were investigated. It was found that the optimal conditions for photo-catalytic conversion are copper wire as the substrate, annealing the film at 450°C and using the film as quickly as possible after it is deposited. It is also shown that when the pH of solution is equal to 2 and nitric acid is used to adjust pH, the degradation conversion is higher.

Key words: titanium dioxide thin films; substrate; photo-catalysis degradation; pesticide