

# 不同结构偶氮染料在 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒表面的吸附和光催化降解

董永春, 王秋芳, 顿咪娜, 朱红星

(天津工业大学纺织学院纺织化学与环境科学研究中心, 天津 300160)

**摘要:** 为研究不同结构的水溶性偶氮染料在 TiO<sub>2</sub> 光催化剂表面的吸附和光催化降解行为, 选择 4 种在印染工业中常用的水溶性偶氮染料: 活性红 MS、活性蓝 B、酸性媒介黑 PV 和酸性橙 156 作为研究对象, 分别考察在不同 pH 值和氯化钠存在条件下, TiO<sub>2</sub> 光催化剂对它们的吸附行为和吸附模式, 并通过数学模拟方法计算了其在 TiO<sub>2</sub> 光催化剂表面的吸附参数, 还研究了它们在 TiO<sub>2</sub> 光催化剂表面的光催化降解反应. 实验结果表明, 4 种水溶性偶氮染料在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附量随着 pH 值的升高逐渐降低, 而且当 pH 值处于 4~8 之间时吸附量下降最为显著. 在相同的吸附条件下, 2 种酸性染料在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附量高于 2 种活性染料, 并且在氯化钠存在下它们的吸附量都得到不同程度的提高. 水溶性偶氮染料的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型, 活性染料比酸性染料具有更高的吸附平衡常数和覆盖率. 在 TiO<sub>2</sub> 对偶氮染料的光催化降解反应中, 脱色率和反应速率常数随 pH 值的升高而降低, 并且活性染料比酸性染料更易于发生光催化降解反应.

**关键词:** 偶氮染料; 吸附; 降解; TiO<sub>2</sub>; pH

**中图分类号:** O643.32; X703

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2007)04-0668-06

## 1 前言

TiO<sub>2</sub>/UV 光催化氧化技术是处理染料废水的重要方法, TiO<sub>2</sub> 光催化剂经光照后产生氢氧自由基, 与水中的染料分子发生氧化反应, 最终使其转化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O. 大多数研究者<sup>[1-4]</sup>认为此反应是 TiO<sub>2</sub> 表面的氢氧自由基与吸附在催化剂表面的染料进行的氧化反应, 并且光催化降解反应动力学通常都采用 Langmuir-Hinshelwood 模型方程表达式进行描述<sup>[2,5]</sup>. 染料的吸附对其在 TiO<sub>2</sub> 表面的光催化降解反应具有重要影响<sup>[6,7]</sup>, 而且染料的吸附模式和吸附量等性质对光催化反应的深入研究有重要意义. 关于 TiO<sub>2</sub> 光催化剂对染料的吸附目前已有报道, 所涉及的染料主要包括甲基橙、酸性大红 3R<sup>[2]</sup>和亚甲基蓝<sup>[4]</sup>、活性艳红 X-3B<sup>[7]</sup>、阳离子蓝 X-GRL<sup>[8]</sup>等. 尽管也考察了吸附条件如 pH 和染料浓度等对吸附量的影响, 但缺乏对不同分子结构的水溶性偶氮染料在 TiO<sub>2</sub> 表面吸附行为的详细和系统的信息.

水溶性偶氮染料是纺织印染工业中最常用的染料, 广泛应用于纤维素纤维和蛋白质纤维制品的染色加工, 主要包括活性染料和酸性染料, 是染色废水的主要组分, 因此对这 2 种染料在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附和降解性能进行研究具有实际意义. 本工作选择目前常用的 4 种水溶性偶氮染料, 包括 2 种活性染料和 2 种酸性染料, 考察和比较了 TiO<sub>2</sub> 光催化剂在不同 pH 和氯化钠存在下对它们的吸附行为和吸附模式以及光催化降解反应.

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

4 种水溶性偶氮染料为活性红 MS、活性蓝 B、酸性媒介黑 PV 和酸性橙 156, 它们均为未经商品化的纯染料样品, 由天津三环化学有限公司提供, 其化学结构如图 1 所示. 纳米 TiO<sub>2</sub> 是 Degussa P-25(德国 Degussa 公司), 由 80% 锐钛型和 20% 金红石型构成, 平均粒径 25 nm, BET 比表面积 64.8 m<sup>2</sup>/g. 氯化钠、氢氧化钠以及硝酸等均为分析纯试剂.

### 2.2 实验仪器

UV 2541 紫外可见分光光度计(日本岛津公司), 723 分光光度计(上海分析仪器厂), pH-25 型 pH 计和 0406-1 台式低速离心机(上海医疗器械有限公司), UV-A 型紫外辐照计, FZ-A 型辐照计(北京师范大学光电仪器厂), 紫外灯(功率 125 W, 波长 365 nm, 上海亚明灯泡公司).

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 吸附方法

首先使用蒸馏水配制一定浓度的染料溶液 50 mL, 用稀硝酸或氢氧化钠溶液调节 pH 值, 加入 0.020 g TiO<sub>2</sub> 粉末, 混合均匀形成 TiO<sub>2</sub> 分散液. 然后在(25±1) °C 温度下振荡吸附一定时间, 保证染料吸附达到平衡. 每隔 5 min 取样 1 次, 并离心处理 30 min, 最后取上层清液在染料的最大吸收波长处测定其吸光度值. 染料溶液浓度由吸光度标准曲线法求得, TiO<sub>2</sub> 对染料的吸附量由下式

收稿日期: 2006-11-03, 修回日期: 2007-01-11

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目(编号: 043605911); 中国科学院生态环境研究中心水化学国家重点实验室开放基金资助项目(编号: 2005-01)

作者简介: 董永春(1963-), 男, 河北省丰润县人, 博士, 教授, 主要研究方向为纺织化学工程与环境科学, E-mail: ycdong@tjpu.edu.cn.

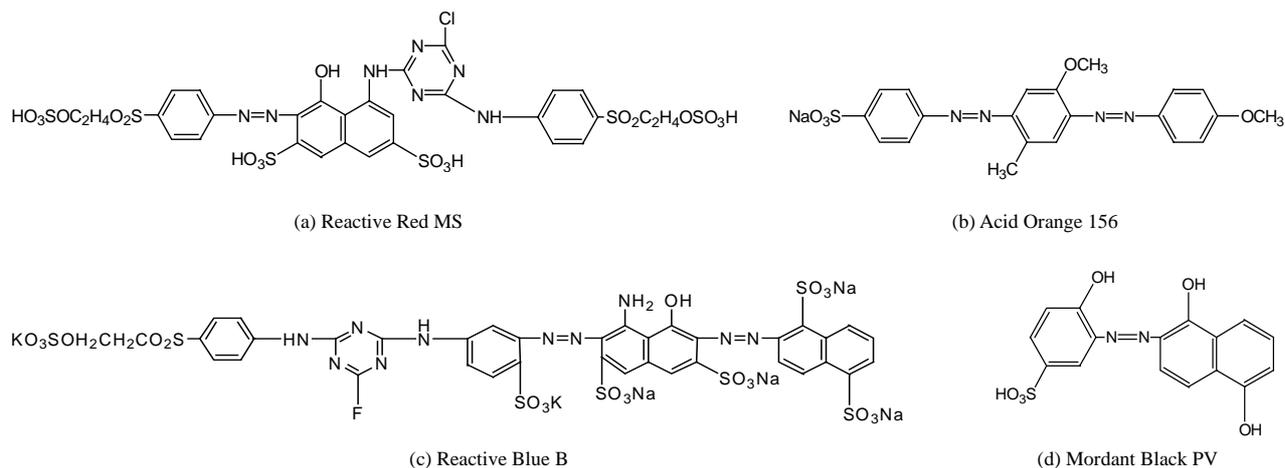


图 1 四种偶氮染料的化学结构  
Fig.1 Chemical structures of four azo dyes

计算:

$$Q = (C_0 - C)V/M, \quad (1)$$

其中,  $Q$  是染料的吸附量( $\mu\text{mol/g}$ ),  $C_0$  和  $C$  分别为染料的起始浓度与吸附平衡浓度( $\mu\text{mol/L}$ ),  $V$  为染料溶液的体积(L),  $M$  是  $\text{TiO}_2$  的质量(g).

### 2.3.2 光催化降解方法

染料的光催化降解反应在自行设计的光反应系统中进行, 系统主要由光源(紫外灯)、控温磁力搅拌器和反应器(特制烧杯)组成. 首先将浓度为  $50 \mu\text{mol/L}$  的染料溶液添加于反应器中, 调节 pH 至规定数值, 然后加入一定量的  $\text{TiO}_2$  粉末使其浓度为  $2.0 \text{ g/L}$ , 置于控温磁力搅拌器上进行搅拌, 使其中的  $\text{TiO}_2$  粉末呈分散状态, 同时控制反应温度为  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ . 将紫外灯置于反应器液面上方  $10 \text{ cm}$  处, 使光催化反应在光源的垂直照射下进行. 采用 UV-A 型紫外辐照计和 FZ-A 型辐照计测定反应器液面的平均辐照度分别为  $3.85 (365 \text{ nm})$  和  $2.09 \text{ mW/cm}^2 (400 \sim 1000 \text{ nm})$ . 每隔  $5 \text{ min}$  取样 1 次, 用离心机离心处理  $30 \text{ min}$ , 取上清液在染料的最大吸收波长处

测定吸光度值, 染料的脱色率按下式计算:

$$D(\%) = (A_0 - A)/A_0 \times 100\%, \quad (2)$$

其中,  $D$  是染料的脱色率(%),  $A_0$  和  $A$  分别是染料溶液初始吸光度值和上层清液在  $t$  时刻的吸光度值.

## 3 结果与讨论

### 3.1 pH 值的影响

设定染料初始浓度为  $50 \mu\text{mol/L}$ , 吸附时间为  $45 \text{ min}$ , 然后在不同的 pH 值条件下分别进行  $\text{TiO}_2$  对 4 种染料的吸附实验, 结果如图 2 所示. 由图可知,  $\text{TiO}_2$  对 4 种染料的吸附量随吸附体系 pH 值的升高而逐渐降低, 值得注意的是当 pH 值处于  $4 \sim 8$  之间时吸附量下降最为显著, 并且当  $\text{pH} > 8$  后吸附量变化较小, 活性染料的吸附量最终接近于 0. 这是因为在染料磺酸基团中具有高负电性的氧是导致染料分子吸附在  $\text{TiO}_2$  表面上的主要因素<sup>[2]</sup>.  $\text{TiO}_2$  是两性氧化物, 在水中分散时由于表面离子的配位不饱和和易生成钛醇键, 使其表面含有大量的羟基, 这种钛醇键是二元酸, 在不同的 pH 值时存在酸

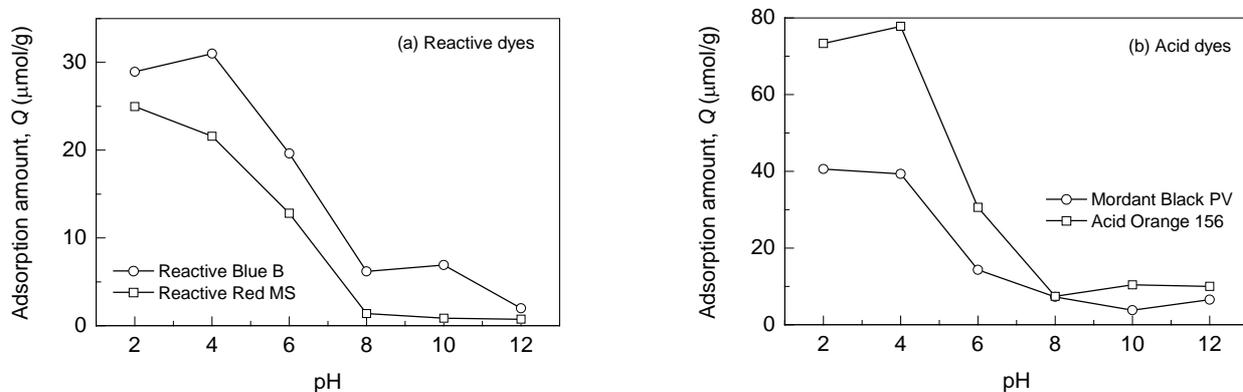
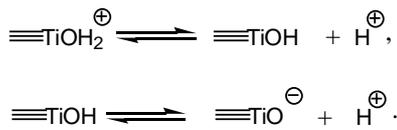


图 2 pH 值与染料吸附量的关系  
Fig.2 Relationship between pH value and adsorption amounts of four dyes

碱平衡,即水化  $\text{TiO}_2$  的表面存在  $\text{TiOH}_2^+$ ,  $\text{TiOH}$  和  $\text{TiO}^-$  功能基团,反应式如下<sup>[3]</sup>:



由于二元酸的解离方式及程度均受 pH 的影响,因此在水中  $\text{TiO}_2$  的表面特性主要取决于水分散液的 pH 值. Degussa P-25 等电位点通常是 6.25<sup>[2,3]</sup>,当吸附体系的 pH 低于等电位点时,其表面主要是  $\text{TiOH}_2^+$ ,而当吸附体系的 pH 值高于等电位点时,其表面主要是  $\text{TiO}^-$ . 尽管吸附体系 pH 的变化也会影响染料的解离平衡,但无论是酸性条件还是碱性条件,其中的磺酸基团仍然具有负电性. 在酸性条件下,特别是当 pH 低于等电位点时,由

于具有正电性的  $\text{TiO}_2$  和具有负电性的染料之间的相互吸引,因而使  $\text{TiO}_2$  表面吸附更多的染料分子. 而当吸附体系的 pH 逐渐升高时,特别是在碱性条件下  $\text{TiO}_2$  表面的  $\text{TiOH}_2^+$  逐渐减少,而  $\text{TiO}^-$  逐渐增多,两者之间的静电斥力使  $\text{TiO}_2$  表面的染料吸附量不断降低,甚至当  $\text{pH}>10$  后活性染料吸附量出现接近于 0 的趋势.

### 3.2 氯化钠的影响

氯化钠作为染色助剂广泛应用于纺织品的染色加工中,同时作为一种污染物也大量存在于染色废水中,并可能会影响  $\text{TiO}_2$  对染料的吸附性能. 因此在吸附体系中染料初始浓度为  $50 \mu\text{mol/L}$ ,  $\text{pH}=7$  和氯化钠浓度为  $100 \text{ mmol/L}$  的条件下分别进行了  $\text{TiO}_2$  对 4 种染料的吸附实验,并与空白实验(无氯化钠存在)进行了比较,结果如图 3 所示.

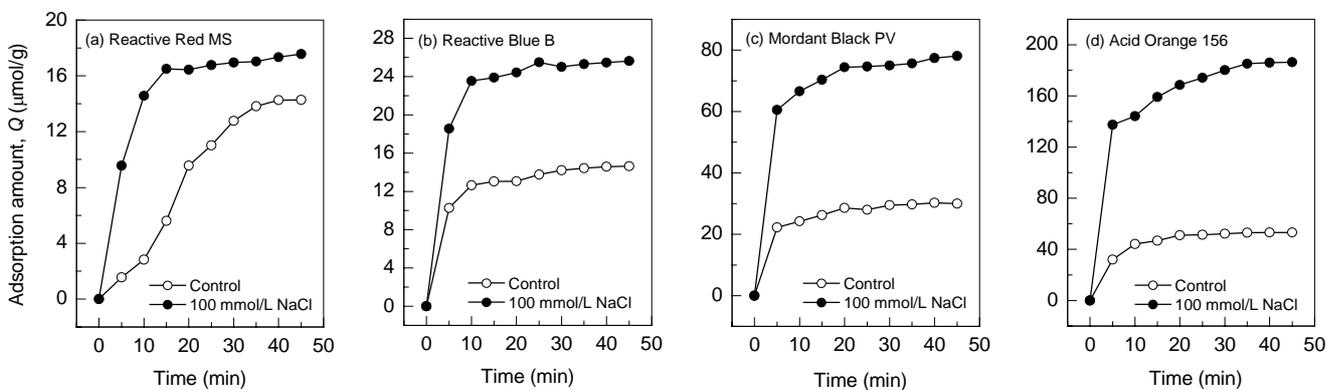


图 3 氯化钠存在下染料的吸附性能

Fig.3 Adsorption behavior of four dyes in the presence of NaCl

由图 3 可见,  $\text{TiO}_2$  对 4 种染料的吸附量随着吸附时间的延长而逐渐提高,当吸附时间超过 40 min 时吸附量变化很小,说明在水中的染料不断吸附于  $\text{TiO}_2$  表面,在 45 min 内  $\text{TiO}_2$  对染料的吸附达到平衡. 特别需要注意的是,在相同的吸附条件下,2 种酸性染料的吸附量远高于 2 种活性染料的吸附量,并且在氯化钠存在下表现得更为突出. 这主要与染料的分子结构及其在  $\text{TiO}_2$  表面的吸附模式密切相关. 与活性染料相比,酸性染料的分子结构较为简单,不仅表现在分子尺寸小,且仅含 1 个磺酸基团,使其在  $\text{TiO}_2$  表面发生竖式吸附的几率较大,即通过解离的磺酸基团与  $\text{TiO}_2$  形成内层络合<sup>[3]</sup>,酸性染料以其分子一端吸附于  $\text{TiO}_2$  表面. 而文献<sup>[2]</sup>中的甲基橙分子结构与这 2 种酸性染料的分子结构较为相近,也被认为是通过竖式吸附于  $\text{TiO}_2$  表面,见图 4(a).

活性染料分子结构较为庞大,更为重要的是其含有较多的磺酸基团和乙烯砞基团. 由于这些基团都具有负电性,使活性染料分子不可能像酸性染料那样与  $\text{TiO}_2$

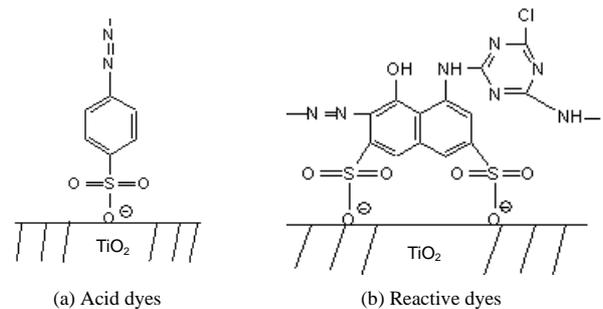


图 4 染料在  $\text{TiO}_2$  颗粒表面的吸附模式

Fig.4 Adsorption modes of the dyes on  $\text{TiO}_2$  particle surface

发生竖式吸附,而是更趋向于通过 2 个甚至多个负电性基团的卧式吸附模式,参见图 4(b). 此外这 2 种活性染料均属于 H-酸型染料,而 H-酸在中性范围内对  $\text{TiO}_2$  的吸附主要表现为通过 2 个磺酸基团的卧式吸附模式<sup>[3]</sup>. 另外从 2 种活性染料的分子结构还可以看到,在它们分子的两端都存在具有负电性的磺酸基团或乙烯砞基团,其中的静电斥力可能会导致活性染料在  $\text{TiO}_2$  表面发生

卧式吸附时分子之间保持一定距离. 综合上述原因可以认为, 活性染料的卧式吸附不仅在 TiO<sub>2</sub> 表面占据较大的空间, 而且由于其含有多个负电性基团, 在吸附时仅利用了其中的 2 个负电性基团, 而剩余的其他负电性基团会使 TiO<sub>2</sub> 表面逐渐带有负电荷, 导致 TiO<sub>2</sub> 表面正电性减弱, 而负电性则逐渐加强, 使后续发生吸附的活性染料受到这部分静电斥力影响, 表现为活性染料的平衡吸附量较低. 由于仅含有 1 个磺酸基团, 酸性染料的竖式吸附不仅在 TiO<sub>2</sub> 表面占据较小的空间, 而且难以使 TiO<sub>2</sub> 表面呈现负电性, 因此有利于更多的酸性染料分子吸附于 TiO<sub>2</sub> 表面, 表现为酸性染料的吸附量较高.

图 3 显示在氯化钠存在下, TiO<sub>2</sub> 对 4 种染料的吸附量得到不同程度的升高, 其中活性染料平衡吸附量的增加幅度约为 0.5~1 倍, 而酸性染料的平衡吸附量几乎增加了 2~3 倍. 这说明在中性范围内氯化钠能够促进 TiO<sub>2</sub> 对水中染料特别是酸性染料的吸附作用. 原因是在吸附体系的 pH=7 时, TiO<sub>2</sub> 表面的功能基团主要是 TiO<sup>-</sup>, 对阴离子染料的吸附产生阻碍作用. 加入氯化钠后, 吸附体系中产生了大量带正电荷的钠离子, 通过与染料的阴

离子或 TiO<sub>2</sub> 表面的 TiO<sup>-</sup> 相互作用降低二者之间的静电斥力, 有利于染料吸附于 TiO<sub>2</sub> 表面. 此外氯化钠的加入会引起染料发生聚集, 使其在水中的溶解度降低<sup>[9]</sup>, 导致已经吸附于 TiO<sub>2</sub> 表面的染料难以解吸, 从而使染料吸附量提高. 另一方面, 由于活性染料含有较多的磺酸基团, 与 TiO<sub>2</sub> 粒子之间静电斥力更强, 尽管氯化钠的加入有利于其吸附于 TiO<sub>2</sub> 表面, 但因其卧式吸附模式表面占位太大, 而且又因其在水中的溶解度较高, 受无机盐的影响较小<sup>[10]</sup>, 故此限制了更多的活性染料吸附于 TiO<sub>2</sub> 表面, 表现为其平衡吸附量增加幅度明显低于酸性染料.

### 3.3 等温吸附模型

利用 Langmuir 等温吸附模型描述 TiO<sub>2</sub> 对水溶性偶氮染料的吸附过程, 吸附平衡方程如下:  $Q_{eq}^{-1} = (Q_{max} K C_{eq})^{-1} + Q_{max}^{-1}$ , 其中  $Q_{eq}$  为平衡吸附量(μmol/g),  $Q_{max}$  为最大吸附量(μmol/g),  $K$  为吸附平衡常数(L/μmol),  $C_{eq}$  为吸附平衡浓度(μmol/L)<sup>[2]</sup>. 分别对 4 种染料的吸附平衡浓度和平衡吸附量进行回归分析, 并计算了吸附参数, 结果见图 5 和表 1.

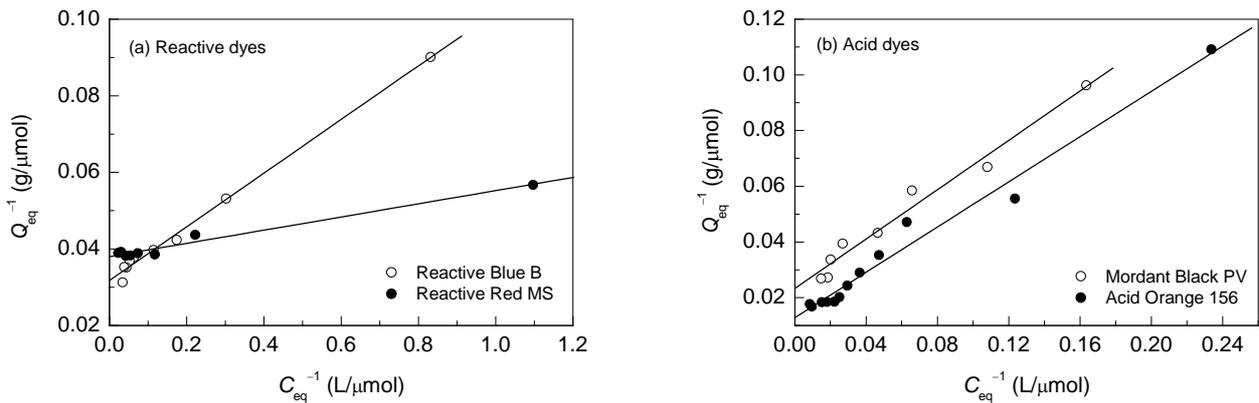


图 5 染料的吸附平衡浓度与其平衡吸附量之间的关系

Fig.5 Relationships between equilibrium concentrations and equilibrium adsorption amounts of four azo dyes

表 1 TiO<sub>2</sub> 对 4 种偶氮染料的吸附参数

Table 1 Adsorption parameters of four azo dyes on TiO<sub>2</sub> particles

Dye	Molecule size <sup>1)</sup> (nm)	$Q_{max}^{2)}$ (μmol/g)	$K^{3)}$ (L/μmol)	Regression coefficient, $R$	Coverage, $\theta^{4)}$ (%)
Reactive Red MS	2.79 × 0.64 × 0.64	26.32	2.193	0.9937	44.1
Reactive Blue B	2.98 × 1.12 × 1.12	31.45	0.452	0.9985	98.5
Mordant Black PV	1.32 × 0.84 × 0.84	42.92	0.0526	0.9871	28.3
Acid Orange 156	1.96 × 0.84 × 0.84	78.13	0.0315	0.9891	28.3

Note: 1) Obtained by calculation using Chem3D Ultra 6.0; 2) Maximum amount of adsorption corresponding to complete monolayer coverage on the surface;

3) Langmuir constant related to the energy of adsorption; 4) Based on the (perpendicular) projection area of their molecules.

图 5 和表 1 显示, TiO<sub>2</sub> 对 4 种染料吸附过程的  $Q_{eq}^{-1}$  与  $C_{eq}^{-1}$  满足线性关系, 且它们的吸附平衡方程回归系数接近 1.0. 这表明 TiO<sub>2</sub> 对 4 种染料的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型. 此外表 1 还表明, 与酸性染料相比, 活性染料具有较高的吸附平衡常数和覆盖率以及相对较低的最大吸附量, 这意味着活性染料比酸性染料

更易于在 TiO<sub>2</sub> 表面发生吸附作用, 主要是因为前者比后者含有更多的磺酸基团. 但由于活性染料的吸附模式为卧式吸附, 并且由于静电斥力可能会使分子间保持一定距离, 分子表面占位大, 覆盖率高, 而且属于单分子吸附方式, 因此只有相对较少的活性染料能够吸附于 TiO<sub>2</sub> 表面. 而酸性染料尽管吸附平衡常数较低, 但由于

其与  $\text{TiO}_2$  发生竖式吸附, 分子表面占位小, 因此有更多的分子能够吸附于  $\text{TiO}_2$  表面, 表现为覆盖率低而最大吸附量高。

### 3.4 光催化降解反应

将初始浓度为  $50 \mu\text{mol/L}$  的染料溶液的 pH 分别调节为 3.0, 6.0 和 9.0, 进行光催化降解反应, 实验结果如图 6 所示。  $\text{TiO}_2$  的光催化反应通常都符合 Langmuir-

Hinshelwood 模型方程, 其光催化反应速率常数可以按照假一级 L-H 模型方程  $-dC/dt = kKC/(1+KC) \approx kKC = k_s C$  进行计算, 其中  $k$  为光催化反应速率常数 [ $\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ ],  $k_s$  为表观光催化反应速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ )。按照假一级反应动力学方程对图 6 中的数据进行拟合, 得到的线性方程的斜率即为表观光催化反应速率常数, 参见表 2。

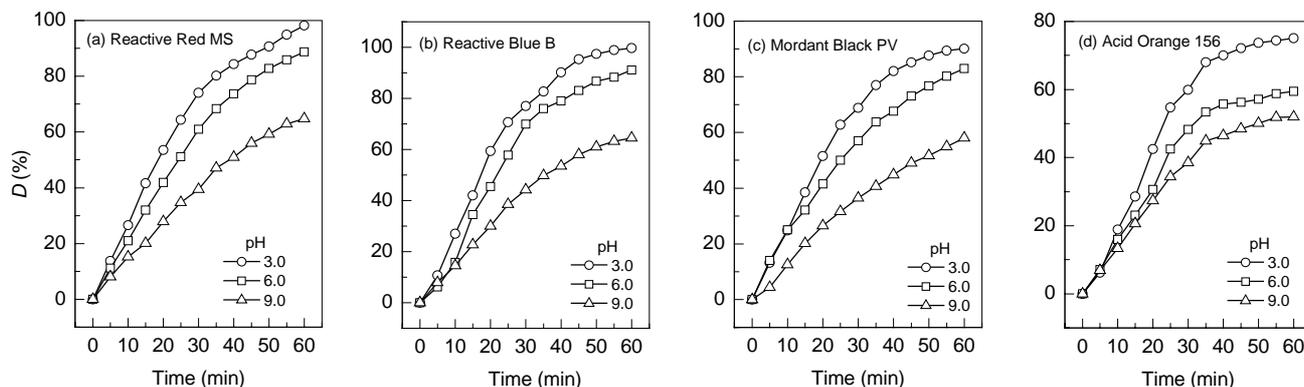


图 6 偶氮染料在不同 pH 条件下的脱色率

Fig.6 Decoloration levels of four azo dyes at different pH values

表2 偶氮染料的降解反应速率常数与pH值的关系

Table 2 Relationship between degradation rate constants of azo dyes and pH values

Dye	pH=3.0			pH=6.0			pH=9.0		
	$k_s^{(1)}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R$	Plotting number, $N$	$k_s^{(1)}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R$	Plotting number, $N$	$k_s^{(1)}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R$	Plotting number, $N$
Reactive Red MS	0.0470	0.9930	8	0.0328	0.9930	8	0.0177	0.9961	8
Reactive Blue B	0.0528	0.9932	8	0.0427	0.9842	8	0.0200	0.9976	8
Mordant Black PV	0.0423	0.9843	8	0.0284	0.9983	8	0.0155	0.9883	8
Acid Orange 156	0.0338	0.9913	8	0.0227	0.9941	8	0.0181	0.9929	8

Note: 1) Pseudo-first order rate constant.

从图 6 可以清楚看出, 随着光催化降解反应的进行, 4 种染料的脱色率不断提高。更为重要的是, 在相同的反应时间, 4 种染料的脱色率随着 pH 值的升高而减小。表 2 的数据显示,  $\text{TiO}_2$  对 4 种染料的表现光催化反应速率常数也表现出相似的规律。这说明在酸性条件下染料的光催化降解速率较快, 并随着 pH 的升高逐渐呈下降趋势。这是因为根据 L-H 动力学模型, 反应物必须预先吸附到催化剂表面才能被降解, 而且吸附作用越强, 反应速率也就越快<sup>[11]</sup>。图 2 证明 4 种染料在  $\text{TiO}_2$  表面的吸附量随 pH 值的升高逐渐降低, 因此导致它们催化降解速率不断下降, 脱色率也呈现下降的趋势。

图 6 显示, 在相同的 pH 值和反应时间条件下, 2 种活性染料的脱色率通常高于 2 种酸性染料的脱色率。而且从表 2 可知, 在相同的 pH 值条件下,  $\text{TiO}_2$  对 2 种活性染料的表现光催化反应速率常数明显大于其对 2 种酸性染料的表现光催化反应速率常数, 这说明活性染料能够以更快的速率发生降解反应, 原因主要与它们在

$\text{TiO}_2$  表面的吸附模式有关。文献<sup>[12]</sup>证明, H-酸类化合物在  $\text{TiO}_2$  表面的光催化降解反应开始于分子结构中的磺酸基团, 而且以 2 个磺酸基团吸附在催化剂表面比以 1 个磺酸基团吸附在催化剂表面更易被氢氧自由基攻击, 其表面光催化降解速率得以提高。如前所述, 活性染料具有更多的磺酸基, 并通过 2 个磺酸基的卧式方式吸附于  $\text{TiO}_2$  表面, 而酸性染料仅通过 1 个磺酸基的竖式方式吸附于  $\text{TiO}_2$  表面, 故可以认为活性染料比酸性染料有更多机会与氢氧自由基发生反应, 其光催化降解速率加快。另外表 1 显示, 活性染料比酸性染料具有更高的吸附平衡常数, 这意味着活性染料更容易吸附在  $\text{TiO}_2$  表面, 有利于发生光催化降解反应, 这与文献<sup>[2]</sup>的结果相似。

## 4 结论

(1) 随着吸附体系 pH 值的升高, 4 种水溶性偶氮染料在  $\text{TiO}_2$  表面的吸附量逐渐降低, 当 pH 值处于 4~8 之间时吸附量下降幅度最为显著。

(2) 在相同的吸附条件下, 2 种酸性染料在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附量远高于 2 种活性染料, 并且在氯化钠存在下 4 种染料的吸附量都得到不同程度的提高。

(3) TiO<sub>2</sub> 对 4 种水溶性偶氮染料的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型; 并且与酸性染料相比, 活性染料具有较高的吸附平衡常数和覆盖率以及相对较低的最大吸附量。

(4) 在 TiO<sub>2</sub> 对偶氮染料的光催化降解反应中, 染料的脱色率随 pH 值的升高而降低, 并且在相同的条件下活性染料的脱色率一般高于酸性染料的脱色率。

(5) TiO<sub>2</sub> 对偶氮染料的光催化降解反应符合假一级 L-H 模型方程, 其表观光催化降解反应速率常数随 pH 值的升高而减小, 并且 TiO<sub>2</sub> 对活性染料的表观光催化反应速率常数明显大于其对酸性染料的表观光催化反应速率常数, 这主要决定于染料分子结构以及在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附模式。

#### 参考文献:

- [1] Matthews R W, Stephen R M, Ollis D F. Photocatalytic Degradation of Phenol in the Presence of Near-UV Illuminated Titanium Dioxide [J]. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 1992, 64: 231-246.
- [2] 范山湖, 孙振范, 邬泉周, 等. 偶氮染料吸附和光催化氧化动力学 [J]. *物理化学学报*, 2003, 19(1): 25-29.
- [3] 刘媛媛, 潘纲. 吸附模式对有机物光催化降解的影响—1. H-酸在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附模式 [J]. *环境化学*, 2006: 25(1): 1-5.
- [4] Chen F, Zhao J C, Hidaka H. Adsorption Factor and Photocatalytic Degradation of Dye-constituent Aromatics on the Surface of TiO<sub>2</sub> in the Presence of Phosphate Anions [J]. *Res. Chem. Intermed.*, 2003, 29(7/9): 733-748.
- [5] Turchi C S, Ollio D F. Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack [J]. *J. Catal.*, 1990, 122: 178-192.
- [6] 张金龙, 陈锋, 何斌. 光催化 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2004. 93-94.
- [7] Xu Y M, Langford C H. UV- or Visible-light-induced Degradation of X3B on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: The Influence of Adsorption [J]. *Langmuir*, 2001, 17: 897-902.
- [8] Hu C, Tang Y, Yu J C, et al. Photocatalytic Degradation of Cationic Blue X-GRL Adsorbed on TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Photocatalyst [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, 40: 131-140.
- [9] Dong Y, Chen J, Li C. Decoloration of Three Azo Dyes in Water by Photocatalysis of Fe(III)-oxalate Complexes/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the Presence of Inorganic Salts [J]. *Dyes Pigment*, 2007, 73: 261-268.
- [10] 宋心远, 沈煜如. 活性染料染色的理论和实践 [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1991. 21-23.
- [11] 汤心虎, 谭淑英, 李明玉. TiO<sub>2</sub> 光催化降解活性艳红 X-3B 的动力学研究 [J]. *水处理技术*, 2005, 31(3): 46-48.
- [12] 刘媛媛, 潘纲. 吸附模式对有机物光催化降解的影响—2. H-酸在 TiO<sub>2</sub> 表面的的光催化降解途径 [J]. *环境化学*, 2006: 25(1): 6-10.

## Adsorption and Photocatalytic Degradation of Azo Dyes with Different Structures on the Surface of TiO<sub>2</sub> Nano-particles

DONG Yong-chun, WANG Qiu-fang, DUN Mi-na, ZHU Hong-xing

(Division of Textile Chem. & Environ. Sci., Sch. Textile Sci. & Technol., Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

**Abstract:** Four water-soluble azo dyes widely used for the dyeing and printing of fabrics including Reactive Red MS, Reactive Blue B, Mordant Black PV and Acid Orange 156 were selected to study the adsorption and photodegradation of water-soluble azo dyes with different structures on TiO<sub>2</sub> particulate photocatalyst in water. And adsorption behavior and modes of these dyes on the surface of TiO<sub>2</sub> particles were investigated under various pH levels and in the presence of sodium chloride, respectively. The adsorption parameters of the dyes were obtained using experimental data fitting method. In addition, these azo dyes were degraded photocatalytically in the presence of TiO<sub>2</sub> photocatalyst under varied pH levels in water. The results indicated that high pH values caused low adsorption quantity of the dyes on TiO<sub>2</sub> particles, and their adsorption decreased significantly with the pH range from 4 to 8. Moreover, the amounts of four dyes adsorbed on TiO<sub>2</sub> particles were increased in the presence of sodium chloride, and those of the two acid dyes were much higher than the two reactive dyes in terms of the amounts adsorbed on TiO<sub>2</sub> under the same conditions. In addition, the adsorption isotherms of four dyes were described well by Langmuir adsorption model, and the reactive dyes showed higher adsorption constants and coverage on the surface of TiO<sub>2</sub> particles than the acid dyes. On the other hand, increasing pH values reduced the photocatalytic decoloration percentages and first order reaction rate constants, and the reactive dyes were decomposed more easily than the acid dyes under the same conditions.

**Key words:** azo dyes; adsorption; degradation; TiO<sub>2</sub>; pH