

文章编号: 0253-2468(2003)-01-0129-05

中图分类号: X788

文献标识码: A

# TiO<sub>2</sub>/膨润土纳米复合光催化剂降解偶氮染料的研究

孙振世<sup>1</sup>, 陈英旭<sup>1\*</sup>, 柯强<sup>1</sup>, 杨晔<sup>1</sup>, 袁骏<sup>2</sup> (1. 浙江大学环境工程系, 杭州 310029;  
2. 浙江大学国家硅材料重点实验室, 杭州 310027)

**摘要:**采用酸性溶胶法合成 TiO<sub>2</sub>/膨润土纳米复合光催化剂, 并研究其光催化降解阳离子偶氮染料. X 射线衍射 (XRD) 分析表明, TiO<sub>2</sub>/膨润土纳米复合物的 d001 衍射角为 9.06°. 该复合催化剂具有较高的光催化降解有机污染物的活性, 随着光照时间的延长, 阳离子红 GIL 的特征峰 490.5 nm 强度逐渐减弱, 最后它的特征峰可彻底消失. GIL 的偶氮键是最活跃的化学键, 它易于被氧化断键. 该复合催化剂的催化活性受溶液的 pH 影响较大, 在中性和碱性条件下其光催化活性更强. 适量的过氧化氢可以加速光催化氧化反应, 但过量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 却抑制了羟基自由基的生成, 从而使 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的利用效率下降, 在本实验条件下其最佳用量是 6 mmol/L.

**关键词:** 膨润土; 光催化; 偶氮染料; 催化活性; 纳米复合物

## Photocatalytic degradation of azo dye by TiO<sub>2</sub>/bentonite nanocomposite

SUN Zhenshi<sup>1</sup>, CHEN Yingxu<sup>1</sup>, KE Qiang<sup>1</sup>, YANG Ye<sup>1</sup>, YUAN Jun<sup>2</sup> (1. Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029; 2. State Key Laboratory of Si Material Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract:** Titanium dioxide/bentonite nanocomposite prepared by acid-catalyzed sol method was used as a photocatalyst in the reaction of cationic azo dye decomposition in water. The incorporation of TiO<sub>2</sub> was confirmed by powder X-ray diffraction (XRD). The nanocomposite photocatalysts have high photocatalytic activity. The intensity of the 490.5 nm absorption peak corresponding to the cationic red GIL decreased rapidly during the photolysis process. It also indicated that the —N=N— bond of GIL was the most active site for oxidative attack. The photo-activity was greatly dependent on the solution pH, and it was more effective for GIL to be degraded under alkaline and neutral conditions. Results also indicated that the proper addition of hydrogen peroxide could improve the decolorization rate, but excess hydrogen peroxide could quench the formation of ·OH. The proper dose of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was 6 mmol/L.

**Key words:** nanocomposite; bentonite clay; cationic red GIL; photocatalytic degradation; titanium dioxide

光催化氧化技术作为一项环境友好技术, 在处理有毒、难降解有机污染物方面所表现出的优势已经得到人们的广泛关注. 研究表明, 半导体的光催化活性随着颗粒粒径的减小而增大, 特别是当半导体颗粒的晶体小于 10 nm 时, 由于电荷载体的量子尺寸效应, 电子与空穴更易被高效捕获, 从而具有较高的光催化活性<sup>[1, 2]</sup>. 近年来, 半导体/层状纳米复合物的光催化产氢活性引起了人们的极大兴趣, 产氢性能的提高意味着光致电子与空穴更易于分离<sup>[3-5]</sup>.

膨润土是以蒙脱石为主要成分的一类层状硅酸盐粘土矿物, 其内部层与层之间有约为 1 nm 的层间隙, 利用膨润土较强的离子交换特性及其结构特性, 在其层隙间镶嵌半导体超细微粒, 可制备纳米级复合光催化剂. 国内外鲜有利用此类复合催化剂降解有机污染物的报道, 对于光催化产氢性能的研究也处于起步阶段. 本文利用钛酸丁酯水解制备 TiO<sub>2</sub>/膨润土纳米复合

收稿日期: 2002-03-04; 修订日期: 2002-06-30

作者简介: 孙振世 (1972—), 男, 博士. \* 通讯联系人

光催化剂,并考察了该纳米复合催化剂降解阳离子偶氮染料的性能.

## 1 实验部分

### 1.1 $\text{TiO}_2$ /膨润土纳米复合催化剂的制备与表征

1.1.1 制备工艺 在 10 mL 无水乙醇中加入 8.5 mL 钛酸丁酯充分搅拌 20 min 后形成透明的淡黄色溶液,将溶液滴加到 20 mL 1 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  溶液中,在此过程中剧烈搅拌,搅拌 1.5 h 后,生成透明的  $\text{TiO}_2$  溶胶,利用 1 mol/L NaOH 调节该溶胶至 pH 1.5,充分搅拌 0.5 h,生成透明溶液 A. 将 2 g 提纯膨润土(阳离子交换容量 CEC 为 115 meq/g)用 20 mL 蒸馏水浸润 0.5 h 后,加入到溶液 A,充分搅拌 3 h,采用离心、水洗直至上清液接近中性,这些混合物在 323 K 下干燥炉中烘干,充分碾细后,在 773 K 下煅烧 2.5 h. 样品冷却后,碾成粉末置于暗处备用,该粉末即为  $\text{TiO}_2$ /膨润土纳米复合物.

1.1.2 纳米复合光催化剂表征 X 射线衍射光谱(XRD)在日产 Rigaku 自动 X 射线衍射仪上进行(Cu 靶、K 射线).

### 1.2 光催化降解实验

实验材料采用合成的  $\text{TiO}_2$ /膨润土纳米复合物为光催化剂;阳离子红 GIL 由杭州近江染料

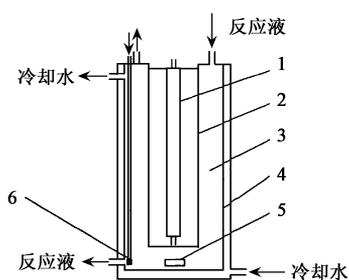


图 1 光催化降解实验装置图

(1. 灯源 2. 石英套管 3. 反应区  
4. 冷却区 5. 转子 6. 曝气系统)

Fig. 1 Scheme of photocatalytic degradation system

化工厂提供. 反应在自制圆柱状套管光化反应器内进行,见图 1 所示,外套管内为冷却水,内套管内中心设有 2 支 6 W ( $E_{\max} = 365 \text{ nm}$ ) 紫外灯,内外套中间放置反应液,反应器内溶液温度为  $293 \pm 1 \text{ K}$  左右. 光照前反应器中的 450 mL 140 mg/L 的 GIL 与 1.35 g 光催化剂在避光条件下搅拌 12 h,此时的反应液浓度作为反应的初始浓度. 通过鼓入空气与电磁搅拌来维持溶液的搅拌状态和其中  $\text{O}_2$  的浓度. 鼓入空气的流量控制为 200 mL/min.

通过滤膜(孔径  $0.22 \mu\text{m}$ ,杭州西斗门膜分离公司)过滤. 滤液采用 Shimadzu UV1206 紫外分光光度计在 490.5 nm 下测定吸光度,经标准曲线换算成为相应浓度.

样品采用 Shimadzu UV1206 紫外分光光度计中速扫描,光源为氙灯(190—350 nm)或卤素灯(350—900 nm).

## 2 结果与讨论

### 2.1 膨润土与复合催化剂的 X 射线衍射特征

提纯膨润土和  $\text{TiO}_2$ /膨润土纳米复合物的 XRD 谱图见图 2. 提纯膨润土与  $\text{TiO}_2$ /膨润土纳米复合物的 XRD 全谱图差异较大,主要表现在对应于层间隙最大距离  $d_{001}$  的差异, $d_{001}$  的衍射角对于提纯膨润土是  $5.88^\circ$ ,而对于  $\text{TiO}_2$ /膨润土纳米复合物为  $9.06^\circ$ . 根据 Bragg 公式  $n = 2d\sin$  计算可得两层膨润土间距分别为 1.502 nm 和 0.982 nm,层间距的明显变化意味着  $\text{TiO}_2$ /膨润土纳米复合物的成功合成.

### 2.2 光催化降解过程中 GIL 的 UV-vis 谱图变化

UV 光照与  $\text{TiO}_2$ /膨润土纳米复合物同时存在条件下,不同光照时间 GIL 的紫外-可见吸收

光谱变化见图 3. 偶氮染料的颜色主要由偶氮键及其相关的发色基团与辅色基团决定<sup>[6]</sup>. 随着光照时间的延长, GIL 的特征峰 490.5 nm 强度逐渐减弱, 最后它的特征峰可彻底消失, 但溶液中仍存在一些芳香族中间产物, 例如在小于 320 nm 区域仍有较强吸收峰的存在, 这些中间产物的降解却需要较长的时间. 还可以注意到, 在染料的降解过程中, 并没有其他新吸收峰出现, 说明 GIL 的降解是由于发色基团的破坏所致, 并不是简单的漂白或变色, 即不是由于光谱的蓝移所致. 图 3 还表明本研究中染料的  $\text{—N=N—}$  键是易被攻击的活性位点.

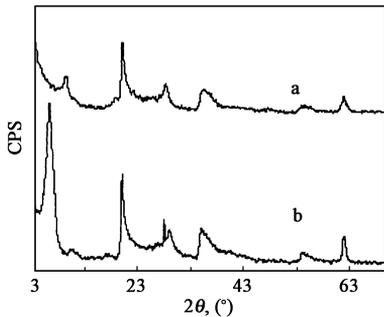


图 2 膨润土原样(a)和 TiO<sub>2</sub>/膨润土复合光催化剂(b)的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of (a) bentonite and (b) TiO<sub>2</sub>/bentonite nanocomposite

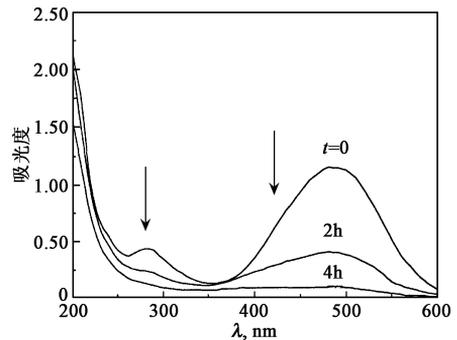


图 3 GIL 光催化降解过程中的 UV-Vis 扫描图谱

Fig. 3 UV-visible spectral changes of GIL in photodegrading process

另外, 对照实验发现, 无光照条件下达到吸附平衡后 4 h 检测不出 GIL 的浓度发生变化; 仅有光照无催化剂时, 溶液中 GIL 的降解率低于 5%; 当光照与膨润土同时存在条件下, GIL 的降解率也低于 5%, 这意味着膨润土不具有光催化性能, 因此, 在 UV 光照与 TiO<sub>2</sub>/膨润土纳米复合物同时存在条件下, GIL 的脱色反应主要是光催化降解反应.

### 2.3 初始 pH 的影响

溶液初始 pH 值对光催化降解 GIL 的影响见图 4 所示. 由图 4 可见, 在 pH 值为 2—10 范围内, GIL 的降解效率随着 pH 值的增大而升高, 即在碱性条件下更有利于 GIL 的光催化降解. 在 pH 值为 2—10 范围内, GIL 在光催化剂上的吸附量随 pH 的变化情况见图 5. 对比图 4、图 5, 可以发现溶液初始 pH 值对 GIL 在光催化剂上吸附能力的影响与其对 GIL 光催化降解的影响变化规律十分相似. 光催化剂对于 GIL 的吸附能力与光催化降解能力的一致性, 说明了有机物在复合催化体系上的吸附行为与其光催化降解动力学密切相关.

溶液初始 pH 值对光催化降解动力学的影响较为复杂. 一般认为, 由于光致空穴和电子的复合在 ns~ps 的时间内就可以发生, 所以只有在有关的电子受体或电子供体预先吸附在催化剂表面时, 界面电荷的传递和被俘获才具有竞争性<sup>[7]</sup>. Matthews 也认为, 有机物在光催化剂表面的界面吸附是其高效降解的一个先决条件<sup>[8]</sup>.

膨润土的层间隙一般含有 Ca<sup>2+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 等无机阳离子, 为了补偿电荷平衡硅酸盐小片状体应具有负电荷. 在制备 TiO<sub>2</sub>/膨润土纳米复合物时, 带正电的二氧化钛溶胶微粒与 Ca<sup>2+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 等无机阳离子发生交换, 然后进一步脱水生成 TiO<sub>2</sub>. 由于 TiO<sub>2</sub> 是电中性, 因此它的表面上必然吸附质子以维持电中性. 由此可见, 在 TiO<sub>2</sub>/膨润土纳米复合物光催化剂的表面上必然也存在加强的酸碱平衡. Mishra 和 Parida 研究发现 Cr 氧化物柱撑蒙脱石与蒙脱石相比其总酸度与强

酸性位点均有了明显提高, Salerno 等通过测定  $\text{NH}_3$  在柱撑粘土上的吸附, 也发现 Al 氧化物柱撑可明显提高母体粘土的酸度<sup>[9, 10]</sup>.

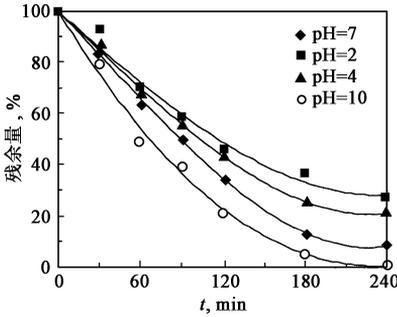


图 4 初始 pH 对 GIL 光催化降解的影响

Fig. 4 Effect of initial pH on the photodegradation of GIL

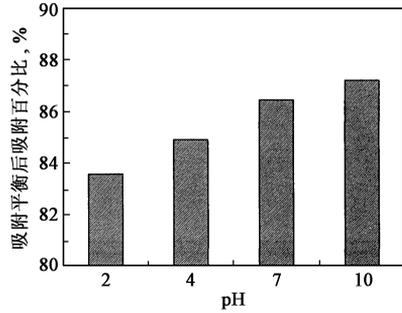


图 5 初始 pH 对吸附能力的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on the adsorption ability of pH

因此, 可以认为  $\text{TiO}_2$ /膨润土纳米复合物的吸附能力与染料的分子结构和光催化剂表面的电荷情况密切相关. 阳离子染料 GIL 溶于水后, 由于其特殊的分子结构, GIL 在催化剂表面的吸附能力受到溶液的 pH 条件和复合催化剂表面酸度的影响. 在较强碱性条件下,  $\text{TiO}_2$ /膨润土纳米复合物表面带负电易于吸附溶液中的有机阳离子; 而在酸性条件下, 光催化剂的表面负电性减弱, 对于溶液中的有机阳离子吸附能力也相应的减弱. GIL 在复合催化剂体系上的吸附能力的增加, 从而导致了与  $\text{OH}^-$  接触的几率的增加.

### 2.4 外加氧化剂 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的影响

为了提高光催化降解有机污染物的速率, 通过外加氧化剂抑制光致电子与光致空穴的复合是一条重要途径<sup>[11, 12]</sup>. 图 6 是 GIL 光催化降解表观反应速率常数随  $\text{H}_2\text{O}_2$  的用量增加而变化的情况. 从图 6 可以看出, 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量较低时, 速率常数随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量的增加而增加, 但继续增大  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度, 其反应速率常数却呈下降趋势, 这意味着  $\text{H}_2\text{O}_2$  利用效率的下降. 因此,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的用量存在一个最佳值, 在本实验条件下其最佳用量是 6 mmol/L.

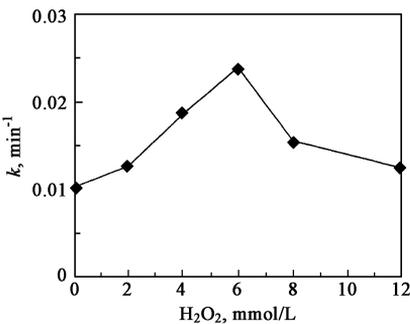


图 6  $\text{H}_2\text{O}_2$  对 GIL 光催化降解的影响

Fig. 6 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on the photodegradation of GIL

$\text{H}_2\text{O}_2$  在光催化氧化过程中所起的作用较为复杂. Amalric 等使用触酶和超氧歧化酶研究 1,2-DMB 的光催化氧化时发现, 向 UV/ $\text{TiO}_2$  系统加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  能否提高其光催化效率依赖于溶液中  $\text{H}_2\text{O}_2$  与 1,2-DMB 的摩尔之比<sup>[13]</sup>. 而 Cornish 等在研究 microcystin-LR 光催化氧化时发现  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度存在的最佳值在 5—10 mmol/L 左右<sup>[14]</sup>.

$\text{H}_2\text{O}_2$  对复合催化剂光催化性能的影响机理可能与  $\text{H}_2\text{O}_2$  对  $\text{TiO}_2$  的影响机理相似. 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度较低时, 光催化性能的提高归因于  $\text{OH}^-$  形成量的增加. 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度较高时, 吸附于光催化剂表面的过氧化氢不仅可能造成  $\text{H}_2\text{O}_2$  与有机污染物在催化剂表面的竞争, 而且可以减少生成于光催化剂表面上的  $\text{OH}^-$  或俘获光致空穴, 进而抑制  $\text{OH}^-$  的形

成.因此,对于复合光催化剂,为了保持较好的过氧化氢利用率,需要根据污染物的种类、浓度等实际情况来确定过氧化氢的用量.本实验中认为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度的最佳值为 6 mmol/L.

### 3 结论

(1)在 UV 光照与 TiO<sub>2</sub>/膨润土纳米复合物同时存在条件下,GIL 的脱色反应主要是光催化降解反应.GIL 的降解是由于发色基团的破坏所致,并不是简单的漂白或变色,偶氮染料分子的偶氮键是最活跃的的化学键,它易于被氧化断键.

(2)在 pH 值为 2—10 范围内,GIL 的降解效率随着 pH 值的增大而升高,即在碱性条件下更有利于 GIL 的光催化降解.溶液初始 pH 值对 GIL 在光催化剂上吸附能力的影响与其对 GIL 光催化降解的影响变化规律十分相似,说明了有机物在复合催化剂体系上的吸附行为与其光催化降解动力学密切相关.

(3)对于复合光催化剂,适量的过氧化氢可以加速光催化氧化反应,但继续增大 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的利用效率却下降.因此,为了保持较好的过氧化氢利用率,需要根据污染物的种类、浓度等实际情况来确定过氧化氢的用量,在本实验条件下其最佳用量是 6 mmol/L.

#### 参考文献:

- [ 1 ] Taborda A V, Brusa M A, Grela M A. Photocatalytic degradation of phthalic acid on TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 208: 419—426
- [ 2 ] Makarova O V, Rajh T, Thurnaure M C. Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photochemical reduction of nitrobenzene[J]. Environmental Science Technology, 2000, 34: 4797—4803
- [ 3 ] Wu J, Uchida S, Fujishiro Y *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of HNbWO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> and HNbWO<sub>6</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites [J]. Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry, 1999, 129—133
- [ 4 ] Yanagisawa M, Uchida S, Sato T. Synthesis and photochemical properties of Cu<sup>2+</sup> doped layered hydrogen titanate [J]. International Journal of Material, 2000, 2: 339—346
- [ 5 ] Yanagisawa M, Sato T. Synthesis and photocatalytic properties of titania pillared hydrogen tetratitanate using titanyl acylate precursor [J]. International Journal of Material, 2001, 3: 157—160
- [ 6 ] Reutergardh L B, langphasuk M. Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: A comparison between TiO<sub>2</sub> and CdS photocatalysis[J]. Chemosphere, 1997, 35: 585—596
- [ 7 ] El-Maazawi M, Finken A N, Nair A B *et al.* Adsorption and photocatalytic oxidation of acetone on TiO<sub>2</sub>: An in situ transmission FT-IR study[J]. Journal of Catalysis, 2000, 191: 138—146
- [ 8 ] Matthews R W. An adsorption water purifier with in situ photocatalytic regeneration[J]. Journal of Catalysis, 1988, 113: 549—555
- [ 9 ] Mishra T, Parida K. Transition metal pillared clay 4. A comparative study of textural, acidic and catalytic properties of chromia pillared montmorillonite and acid activated montmorillonite[J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 166: 123—133
- [ 10 ] Salerno P, Asenjo M B, Mendioroz S. Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PLCs[J]. Thermochimica Acta, 2001, 379: 101—109
- [ 11 ] Wang Y, Hong C-S. Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions[J]. Water Research, 1999, 33: 2031—2036
- [ 12 ] Chen Y, Sun Z, Yang Y *et al.* Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in water[J]. Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry, 2001, 142: 85—89
- [ 13 ] Amalric L, Guillard C, Pichat P. Use of catalase and superoxide dismutase to assess the roles of hydrogen peroxide and superoxide in the TiO<sub>2</sub> or ZnO photocatalytic destruction of 1,2-dimethoxybenzene in water[J]. Res. Chem. Intermed. 1994, 20: 579—594
- [ 14 ] Cornish B J P A, Lawton L A, Robertson P K J. Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 25: 59—67