

唐建军, 邹原. 2013. $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ 可见光催化 H_2O_2 降解阿特拉津的协同效应[J]. 环境科学学报, 33(3): 736-741

Tang J J, Zou Y. 2013. The synergistic effects of atrazine degradation with H_2O_2 photocatalyzed by $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ under visible irradiation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(3): 736-741

$\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ 可见光催化 H_2O_2 降解阿特拉津的协同效应

唐建军^{1,2,*}, 邹原¹

1. 深圳职业技术学院 建筑与环境工程学院, 深圳 518055

2. 深圳市工业节水与城市污水资源化技术重点实验室, 深圳 518055

收稿日期: 2012-05-18 修回日期: 2012-07-13 录用日期: 2012-07-30

摘要: 以内分泌干扰物阿特拉津为模型污染物, 研究了 $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ 可见光催化 H_2O_2 降解阿特拉津的协同效应. 结果表明, 在 H_2O_2 存在条件下, 金红石 TiO_2 经可见光激发可持续稳定地产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 在 Fe^{3+} 协同作用下, $\cdot\text{OH}$ 自由基生成量急剧增加; TiO_2 能可见光催化 H_2O_2 降解阿特拉津, 金红石 TiO_2 显示出较锐钛矿 TiO_2 及混晶 TiO_2 (TiO_2 P25) 更高的催化活性, 反应 60 min, 阿特拉津的降解率可达 40%; 以 Fe^{3+} 协同 TiO_2 可见光催化 H_2O_2 降解阿特拉津时, 反应效率显著加快, 反应 5 min 即对阿特拉津的降解率达到 100%, 而金红石 TiO_2 显示出更为明显的协同效应.

关键词: TiO_2 ; Fe^{3+} ; 可见光催化; 过氧化氢; 协同效应; 羟基自由基

文章编号: 0253-2468(2013)03-736-06 中图分类号: X131 文献标识码: A

The synergistic effects of atrazine degradation with H_2O_2 photocatalyzed by $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ under visible irradiation

TANG Jianjun^{1,2,*}, ZOU Yuan¹

1. School of Construction and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055

2. Shenzhen Key Lab of Industrial Water Conservation & Municipal Wastewater Resources Technology, Shenzhen 518055

Received 18 May 2012 received in revised form 13 July 2012; accepted 30 July 2012

Abstract: The synergistic effects of atrazine degradation with H_2O_2 photocatalyzed by $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ were studied. The results indicated that $\cdot\text{OH}$ radicals could be constantly produced by rutile TiO_2 under visible irradiation with H_2O_2 addition, and the generation of $\cdot\text{OH}$ radicals increased sharply with the synergistic addition of Fe^{3+} . Atrazine could be degraded by TiO_2 visible-light photocatalysis with H_2O_2 addition. Rutile TiO_2 exhibited a better photocatalytic activity than anatase and mixed crystal TiO_2 (TiO_2 P25), and its degradation ratio could be 40% after 60 minutes reaction. Synergistic degradation of atrazine with H_2O_2 photocatalyzed by $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ was evidently fast with complete degradation after 5 minutes reaction, and rutile TiO_2 showed more evident synergistic effects.

Keywords: TiO_2 ; Fe^{3+} ; visible light photocatalysis; hydrogen peroxide; synergistic effects; hydroxyl free radical

1 引言 (Introduction)

TiO_2 光催化作为一种基于羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 过程的高级氧化技术, 在降解水中有机污染物的应用方面受到人们的广泛关注, 但目前在实际操作过程中还存在一些不足: 一是 TiO_2 的光响应范围仅限

于波长小于 387 nm 的紫外区, 而太阳光谱中此部分能量不到 5%; 二是 TiO_2 在紫外光激发下产生的电子空穴对 ($e^- - h^+$) 很容易重新复合, 导致光催化效率有限. 为拓宽 TiO_2 的光响应范围至可见光区, 研究人员一是对 TiO_2 继进行金属 (许珂敬等, 2006) 或非金属 (Asahi *et al.*, 2001) 元素掺杂, 掺杂处理虽

基金项目: 广东省自然科学基金 (No. 2409K3080018); 深圳市科技计划项目 (No. 07K164D0)

Supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. 2409K3080018) and the Program of Shenzhen Science & Technology Bureau (No. 07K164D0)

作者简介: 唐建军 (1973—), 男, 教授 (博士), E-mail: tangjj7384@sina.com; * 通讯作者 (责任作者)

Biography: TANG Jianjun (1973—), male, professor (Ph. D.), E-mail: tangjj7384@sina.com; * Corresponding author

可拓宽 TiO₂ 的光吸收范围至可见光区,但也同时影响了 TiO₂ 的稳定性;二是基于光敏化的反应机理发展 TiO₂ 可见光催化反应(Wu *et al.*, 1999),在这一反应中,当敏化剂(或染料污染物本身)的发色基团被破坏后,反应也相应会停止,因此,对污染物的降解不彻底.为提高 TiO₂ 光催化的效率,在实际研究及应用中可在反应体系中加入 H₂O₂,但现有研究一般局限于紫外光催化方面(李青松等,2007).

研究发现, H₂O₂ 可吸附于 TiO₂ 表面形成复合物,并因此拓宽 TiO₂ 的光吸收范围至可见光区(Li *et al.*, 2001; Ohno *et al.*, 2001),使 TiO₂ 能可见光催化 H₂O₂ 降解水杨酸(Li *et al.*, 2001)或苯酚(唐建军等, 2009a; 2009b)等非染料类有机污染物.但实验结果(唐建军等, 2009a; 2009b)也同时显示,这一反应还存在反应速率较低及 H₂O₂ 利用率低等不足.

与 H₂O₂ 类似, Fe³⁺ 也是一种较分子氧(O₂)更为优良的电子(e⁻)受体,在 TiO₂ 光催化反应体系中引入 Fe³⁺ 也是提高反应效率的有效途径.但当 Fe³⁺ 转化为 Fe²⁺ 后,由于缺乏 Fe³⁺/Fe²⁺ 循环,反应速率不再加快(吕学钧等, 2004).如果反应体系中再存在 H₂O₂,则可发生光助 Fenton 反应,构成 TiO₂ 光催化与光助 Fenton 反应的耦合.研究表明(Selvam *et al.*, 2005),以 TiO₂ 光催化和光助 Fenton 反应协同降解水中的有机污染物时,反应效率大于两者单独作用时的加和.但现有的研究只是局限于紫外光催化反应体系,或降解对象只是染料有机物的可见光催化反应体系,且对两者产生协同效应的具体原因及反应机理还缺乏足够的认识.基于此,本文以 3 种晶型的 TiO₂(锐钛矿、金红石及 P25 TiO₂)为光催化剂,研究 Fe³⁺ 协同 TiO₂ 可见光催化 H₂O₂ 降解阿特拉津的反应特性,并对反应体系的自由基活性物也进行测试.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 光催化实验

激发光源采用 CMH-250 型金卤灯光纤照射装置,功率 200 W,发光波长范围 380 ~ 800 nm,滤光片规格为 400 nm,光强 75.9 W·m⁻²,实验条件标记为 Vis. 催化剂采用 TiO₂ P25 及自制的锐钛矿 TiO₂(煅烧温度 400 °C)、金红石 TiO₂(煅烧温度 900 °C),分别标记为 TIO-P25、TIO-A、TIO-R. XRD 物相分析及 BET 比表面积测试结果参数如表 1 所示.模型污染

物阿特拉津(纯度 96.4%,山东农药鉴定所)的起始浓度为 10 mg·L⁻¹,分子结构式及液相色谱图如图 1 所示.溶液体积 50 mL,以浓度 1 mol·L⁻¹的 NaOH 及 1:5 的 H₂SO₄ 调节 pH 值.除特别说明外,催化剂 TiO₂ 的浓度均为 1.0 g·L⁻¹, Fe³⁺ (以 FeCl₃ 溶液形式)浓度为 34 mg·L⁻¹, H₂O₂ 初始浓度为 1.1 mmol·L⁻¹,起始 pH 值为 3.1.

表 1 TiO₂ 光催化剂的特征参数
Table 1 Characteristics of TiO₂ photocatalysts

编号	锐钛矿型含量	平均粒径/nm	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
TIO-A	>99%	20	70
TIO-R	<1%	80	30
TIO-P25	75% ±5%	25	50

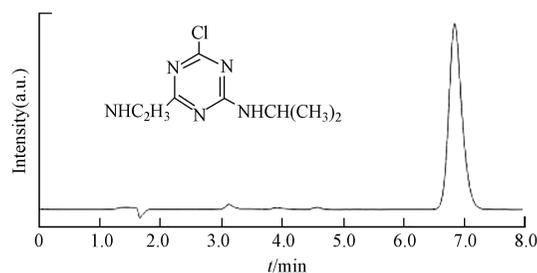


图 1 阿特拉津(10 mg·L⁻¹)的分子结构式及液相色谱图
Fig. 1 Molecule structural and HPLC spectra of atrazine

实验过程中,先将含阿特拉津及催化剂(TiO₂和 Fe³⁺)的悬浊液在暗态下搅拌 15 min,再置于反应器中进行光催化实验;反应一定时间后取样,水样先经 Hitachi CR22G II 型高速冷冻离心机分离,再经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后用于浓度分析.

2.2 分析与测试

XRD 分析采用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪,室温, CuKα 源, 40 kV, 40 mA, X 射线波长 λ = 1.5406 nm,依据 Scherrer 公式计算平均粒径,并估算锐钛矿相及金红石相的含量;BET 比表面积分析采用 3H-2000 型全自动氮吸附比表面仪;阿特拉津浓度分析采用 Waters 2695 型高效液相色谱仪,其中,进样量 10 μL,流动相 V(乙腈):V(水) = 50:50,流速 1.0 mL·min⁻¹,分离柱 SYMMETRY C18(4.6 mm × 150 mm),2998PDA 检测器;光强采用 UV-A 型紫外辐照计测定;·OH 自由基的测试采用 Hitachi F-7000 型荧光分光光度计,以浓度 3.0 mmol·L⁻¹的对苯二甲酸作为探针分子,溶液 pH 值为 11,用波长 312 nm 光源激发,以最大发射峰处(424 nm)的荧光强度间

接表示 $\cdot\text{OH}$ 的生成量。

3 结果 (Results)

3.1 $\cdot\text{OH}$ 自由基的检测

图 2 为不同反应体系的 3D 荧光扫描谱图,其中,溶液体系的 pH 为 11,反应时间 30 min,探针分子对苯二甲酸的浓度为 $3.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由图可知,以 TIO-R 作光催化剂,且往反应体系加入起始浓度为 $2.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 时,在波长 312 nm 光激发下,422 nm 发射处有一很强的荧光峰,而不加入 H_2O_2 时,则在 422 nm 发射处并未出现明显的荧光峰。

$\cdot\text{OH}$ 自由基是光催化反应体系中的主要活性物种,但对苯二甲酸可与其作用生成荧光物质二羟基对苯二甲酸 (TA-OH)。因此,在上述光催化反应体系中,荧光的产生是由于 $\cdot\text{OH}$ 自由基与对苯二甲酸生成 TA-OH 的结果,而荧光强度越强,说明体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基越多,即可通过对荧光峰及其强度的测试来判断反应体系是否产生 $\cdot\text{OH}$ 及其浓度大小。

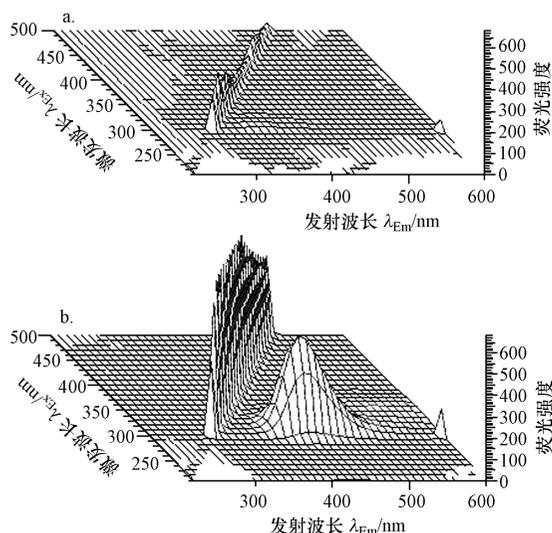


图 2 对苯二甲酸溶液体系的荧光 3D 扫描光谱图 (a. 不加 H_2O_2 , b. 加 H_2O_2)

Fig. 2 The 3D scanned fluorescence spectroscopy of the supernatant liquid containing $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ TA (a. without H_2O_2 addition, b. with H_2O_2 addition)

图 3 为 3 种不同晶型组成的 TiO_2 光催化剂在 Vis/ H_2O_2 条件下产生 $\cdot\text{OH}$ 的对比情况,其中, $\cdot\text{OH}$ 的生成量以 422 nm 发射处荧光峰的强度间接反映。从图 3 可以看出, $\cdot\text{OH}$ 的生成量随反应时间的延长

呈线性增大趋势;在相同反应时间内,以 TIO-R 作光催化剂时, $\cdot\text{OH}$ 的生成量最大, TIO-P25 次之,而以 TIO-A 作光催化剂时,则基本没检测到 $\cdot\text{OH}$ 的生成。

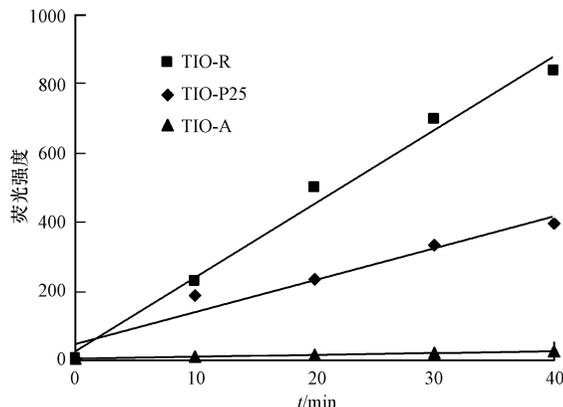


图 3 三种 TiO_2 光催化剂在 Vis/ H_2O_2 条件下 $\cdot\text{OH}$ 生成量对比
Fig. 3 Comparison of $\cdot\text{OH}$ formation amount by three TiO_2 photocatalysts at the condition of Vis/ H_2O_2

图 4 为 TIO-R 在不同反应条件下 $\cdot\text{OH}$ 生成量的对比情况。由图可知,反应体系中有催化剂 TIO-R 或 Fe^{3+} 而不存在 H_2O_2 时,检测不到 $\cdot\text{OH}$ 的生成;在 H_2O_2 存在条件下,加入催化剂 TIO-R 或 Fe^{3+} 均能检测到 $\cdot\text{OH}$ 的生成, Fe^{3+} 催化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ 的效果较 TIO-R 更明显;而以 TIO-R 和 Fe^{3+} 协同可见光催化 H_2O_2 时,反应体系检测到 $\cdot\text{OH}$ 的生成量急剧增大,但在反应较短时间后 (约 8 min), $\cdot\text{OH}$ 生成量的增长幅度趋于平缓,其原因可能是此时 H_2O_2 已基本反应完全。

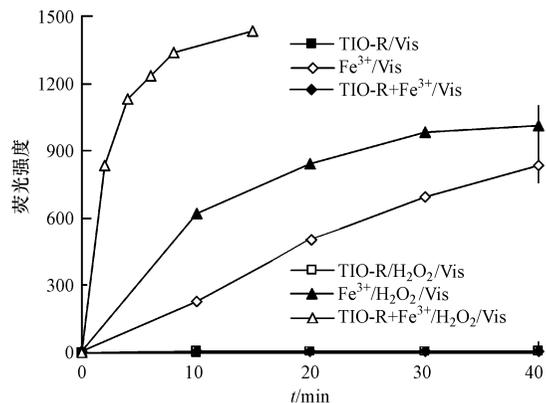


图 4 不同反应条件下 $\cdot\text{OH}$ 生成量对比

Fig. 4 Comparison of $\cdot\text{OH}$ formation amount at different conditions

3.2 不同反应条件的影响

图 5 为锐钛矿、金红石及混晶 TiO_2 (TIO-A、TIO-R、TIO-P25) 可见光催化 H_2O_2 降解阿特拉津的

情况. 由图可知, 在H₂O₂存在条件下, 3种晶型的TiO₂均能可见光催化降解阿特拉津, 且TIO-R显示出较TIO-A及TIO-P25更高的催化活性; 但在无H₂O₂存在的条件下, 则3种晶型的TiO₂对阿特拉津均无降解效果. 与类Fenton反应降解阿特拉津(图6)相较而言, 这一反应效率不高, 反应60 min, TIO-R的降解率仅为40%, 而反应45 min, 以类Fenton反应降解阿特拉津的降解率可达100%, 这与图4中不同反应体系·OH自由基的测试结果一致.

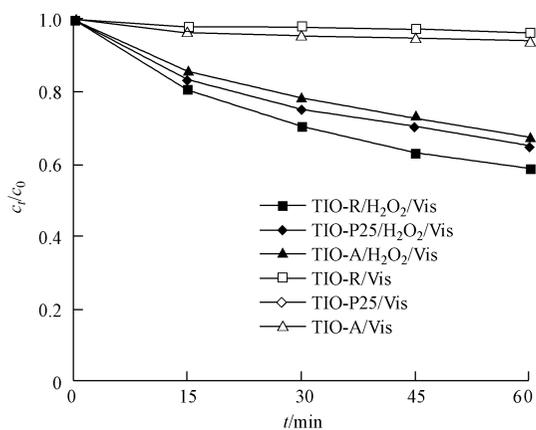


图5 催化剂晶型及H₂O₂对阿特拉津降解的影响

Fig. 5 The influence of crystalline structure and H₂O₂ on atrazine degradation

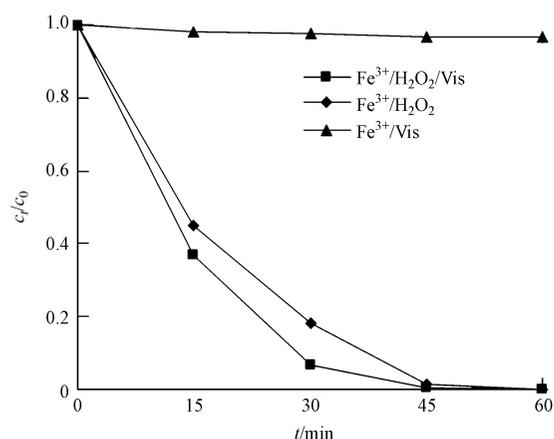


图6 Fe³⁺催化H₂O₂降解阿特拉津实验结果

Fig. 6 The experimental results of atrazine degradation with H₂O₂ photocatalyzed by Fe³⁺

图7为TiO₂-Fe³⁺协同可见光催化H₂O₂降解阿特拉津的情况. 由图可知, Fe³⁺协同TiO₂(锐钛矿、金红石及混晶)可见光催化H₂O₂降解阿特拉津时, 反应速率显著加快, 反应5 min降解率即可达到100%, 且TIO-R显示出较TIO-A及TIO-P25更为明

显的协同效应.

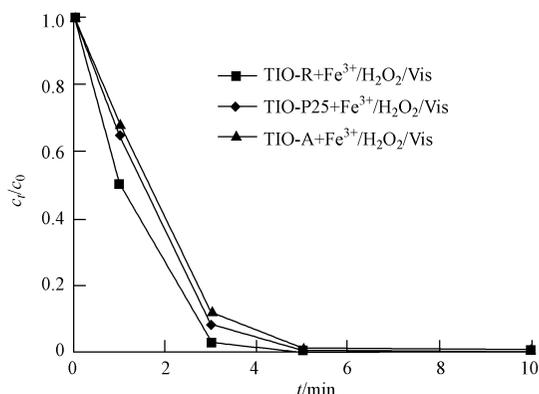


图7 TiO₂-Fe³⁺可见光催化H₂O₂降解阿特拉津实验结果

Fig. 7 The experimental results of atrazine degradation with H₂O₂ photocatalyzed by TiO₂-Fe³⁺ under visible irradiation

图8为TIO-R在不同反应条件下降解阿特拉津的情况. 在没有H₂O₂存在的条件下, 单纯TIO-R及Fe³⁺对阿特拉津基本无降解作用, 反应体系阿特拉津浓度减少不到5%, 这是由TIO-R吸附作用或Fe³⁺的氧化作用引起的; TIO-R虽能可见光催化H₂O₂降解阿特拉津, 但催化活性较低. H₂O₂存在条件下, 在相同反应条件下, 浓度为1 g·L⁻¹的TIO-R反应60 min后对阿特拉津的降解率约为40%, 而浓度34 mg·L⁻¹的Fe³⁺反应45 min后对阿特拉津的降解率可达100%; 以Fe³⁺协同TIO-R可见光催化H₂O₂降解阿特拉津时, 反应速率显著加快, 明显大于两者单独作用时的加和, 经5 min即可完全降解, 这与图4中不同反应体系·OH自由基的测试结果一致.

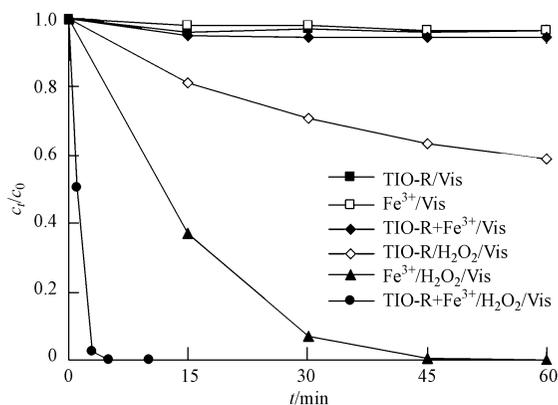


图8 TIO-R在不同反应条件下降解阿特拉津的情况

Fig. 8 The degradation of atrazine by TIO-R at different conditions

4 讨论 (Discussion)

阿特拉津是一种非染料类有机物,仅对波长小于 300 nm 的紫外线有吸收作用,不能吸收 400 nm 以上的可见光形成激发态;TiO₂ 光催化剂本身也不能吸收 400 nm 以上的可见光,因此,在 TiO₂/Vis 条件下对阿特拉津无降解作用.当往反应体系加入 H₂O₂ 时,虽然 H₂O₂ 也只能吸收波长小于 330 nm 的紫外线而分解产生 ·OH (Li *et al.*, 2001),但由于 H₂O₂ 能吸附于 TiO₂ 表面形成复合物,并因此拓宽 TiO₂ 的光吸收范围至可见光区 (Li *et al.*, 2001; Ohno *et al.*, 2001),导致在 H₂O₂ 存在条件下阿特拉津的可见光催化降解;TIO-R 显示出较 TIO-A 及 TIO-P25 更高的催化活性,是因为 H₂O₂ 吸附于金红石 TiO₂ 表面形成更为特殊的 η²-peroxide 结构,并因此涉及降解阿特拉津不同的反应途径所致 (唐建军等, 2009a; 2009b).

在 Vis/H₂O₂ 条件下,以 TIO-R 作光催化剂时,以荧光法检测到反应体系 ·OH 自由基浓度最高,而以 TIO-A 作光催化剂时,则基本检测不到 ·OH 自由基的生成,但 TIO-A 在降解阿特拉津时也显示较好的催化活性 (图 5). 这是因为 H₂O₂ 吸附于锐钛矿 TiO₂ 表面形成 on-top 或 μ-peroxide 结构,吸附于金红石 TiO₂ 表面则形成 η²-peroxide 结构;η²-peroxide 结构在光照下生成游离自由基 ·OH,而 on-top 或 μ-peroxide 结构则在光照下生成表面自由基 ·OH 及超氧自由基 O₂⁻ (Hirakawa *et al.*, 2007). 由于荧光法只能测试进入溶液体系并与探针分子邻苯二甲酸反应生成荧光物质羟基邻苯二甲酸的 ·OH,因此,以 TIO-A 作光催化剂时不能检测到 ·OH 自由基的生成,但却能降解阿特拉津.

光助 Fenton 反应的实质就是进行 Fe³⁺/Fe²⁺ 循环,而 Fe(OH)₂²⁺ 等铁系化合物的光吸收范围仅限于波长低于 400 nm 的紫外区 (Xie *et al.*, 2000). 在本研究可见光催化降解阿特拉津的反应中,Fe²⁺ 不能通过吸收波长低于 400 nm 的紫外线或光敏化作用这两种途径而再生.初步分析反应体系产生显著协同效应的原理是:H₂O₂ 吸附于 TiO₂ 表面形成复合物,经可见光激发后引发初级反应生成一些还原性中间体 (苯环结构等),还原性中间体与 Fe³⁺ 形成复合物,对 Fe³⁺ 的还原作用成为 Fe²⁺ 再生的主要途径 (Du *et al.*, 2006; Jiang *et al.*, 2010),从而促进 Fe³⁺/Fe²⁺ 循环,形成多渠道的反应途径,达到提高

反应速率及 H₂O₂ 利用率的目的. TIO-R 显示出较 TIO-A 及 TIO-P25 更为明显的协同效应,是因为 TIO-R 可见光催化 H₂O₂ 降解阿特拉津的反应途径主要发生在溶液里,反应过程生成的中间产物浓度更高 (唐建军等, 2011).

5 结论 (Conclusions)

1) TiO₂ 能可见光催化 H₂O₂ 降解阿特拉津,但反应效率较 Fe³⁺ 明显低,而以 TiO₂-Fe³⁺ 可见光催化 H₂O₂ 降解阿特拉津时则显示出明显的协同效应,反应 5 min 降解率即可达到 100%,且金红石 TiO₂ 显示出更为明显的协同效应.

2) 在 H₂O₂ 存在条件下,金红石 TiO₂ 可持续稳定地产生 ·OH 自由基,在 Fe³⁺ 的协同作用下,·OH 自由基的生成量急剧增加,但以锐钛矿 TiO₂ 为光催化剂时,以荧光法检测不到 ·OH 自由基的生成.

3) TiO₂-Fe³⁺ 产生明显协同效应的机理与反应体系生成的中间产物及中间产物与 Fe³⁺/Fe²⁺ 循环关系等密切相关,具体原因有待进一步深入研究.

责任作者简介:唐建军 (1973—),男,博士,教授,主要从事水污染控制化学等方面的研究. E-mail: tangjj7384@sina.com.

参考文献 (References):

- Asahi R, Ohwika T, Morikawa T, *et al.* 2001. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 293(13): 269-276
- Du Y X, Zhou M H, Lei L C, *et al.* 2006. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process [J]. *J Hazard Mater*, 136: 859-862
- Hirakawa T, Yawata K, Nosaka Y. 2007. Photocatalytic reactivity for O₂⁻ and OH· radical formation in anatase and rutile TiO₂ suspension as the effect of H₂O₂ addition [J]. *Appl Catal A: General*, 325 (1): 105-111
- Jiang C C, Pang S Y, Ma J, *et al.* 2010. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment [J]. *J Hazard Mater*, 174: 813-816
- 李青松,高乃云,马晓雁,等. 2007. TiO₂ 光催化降解水中内分泌干扰物 17β-雌二醇 [J]. *环境科学*, 28(1): 120-125
- Li X Z, Chen C C, Zhao J C. 2001. Mechanism of photodecomposition of H₂O₂ on TiO₂ surfaces under visible light irradiation [J]. *Langmuir*, 17: 4118-4122
- 吕学钧,许宜铭,赵进才,等. 2004. Fe(III) 参与 TiO₂ 光催化降解 X3B 的反应机理研究 [J]. *化学学报*, 62(16): 1455-1459
- Ohno T, Masaki Y, Hirayama S, *et al.* 2001. TiO₂ photocatalyzed epoxidation of 1-decene by H₂O₂ under visible light [J]. *J Catal*,

- 204: 163-168
- Selvam K, Muruganandham M, Swaminathan M. 2005. Enhanced heterogeneous ferrioxalate photo-fenton degradation of reactive orange4 by solar light[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cell*, 89: 61-74
- 唐建军,范小江,邹原,等. 2009a. H₂O₂在TiO₂可见光催化反应中的作用机理[J]. *中国有色金属学报*, 19(2):292-297
- 唐建军,范小江,邹原,等. 2009b. 自由基抑制剂对不同晶型TiO₂光催化反应的影响[J]. *北京化工大学学报*, 36(3): 368-371
- 唐建军,范小江,邹原,等. 2011. TiO₂可见光催化H₂O₂降解水中的有机污染物[J]. *中国有色金属学报*, 21(8): 2017-2022
- Wu T X, Lin T, Zhao J C, *et al.* 1999. TiO₂-assisted photodegradation of dyes. 9. photooxidation of a squarylium cyanine dye in aqueous dispersions under visible light irradiation [J]. *Environ Sci Technol*, 33:1379-1387
- Xie Y D, Chen F, Zhao J C, *et al.* 2000. Photoassisted degradation of dyes in the presence of Fe³⁺ and H₂O₂ under visible irradiation [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 136: 235-239
- 许珂敬,杨新春,李正民. 2006. 离子掺杂对纳米TiO₂薄膜光催化性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 16(5): 847-852