

文章编号: 1001-3555(2008)06-0532-07

微波增强 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 光催化降解 染料和水杨酸的研究

李莉^{1,2}, 张秀芬¹, 马禹¹, 曹艳珍¹, 张文治¹, 郭伊苻²

(1. 齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006;

2. 东北师范大学 化学学院, 长春 130024)

摘要:以孔雀石绿为模型分子,考察了微波无极灯的形状、微波功率和溶液初始浓度对光催化降解效果的影响.并且在最佳微波反应条件下,考察了通过溶胶-凝胶再结合程序升温水热法制备的复合材料 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 对刚果红、酸性黑、酸性品红和水杨酸的光催化降解情况.结果表明,微波无极灯具有更好地增强 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 光催化降解有机污染物的作用.

关键词:微波无极灯;光催化降解; $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$;染料;水杨酸

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

近年来,作为一种先进的氧化技术,光催化化学在有机污染物的降解中发挥着重要的作用,已成为环境治理工作中的一个研究热点.相关这方面的报道较多,降解对象涉及染料、杀虫剂和除草剂、表面活性剂、烃类和多环芳烃、卤代芳香化合物、羧酸、酚类等多种重要有机化合物^[1~3].所用光源有日光及多种人工光源(可产生可见光、紫外光或激光等),再加上与其它技术联用(如通入 O_3 、 O_2 和加入 H_2O_2 等光氧化剂或光敏化剂),使有机染料脱色率、降解率较高^[4].然而,有关微波无极灯(MDEL)光催化降解有机污染物的报道却较少^[5,6].

MDEL作为新一代高效光源,可以完全避免普通紫外光源的一系列问题^[7,8].MDEL的填充物质主要是金属汞和一些惰性气体,惰性气体的作用是激发等离子体放电.当无极灯放置于微波场中,惰性气体被激发产生低压等离子体,通过等离子体放电使可蒸发的金属变为蒸汽态,产生更多的等离子体,增大等离子体压力,释放更多的能量,形成更高的发光效率.由于该类光源没有电极,不会产生像其它放电光源那样由于电极氧化、损耗和封接密封问题引起的发黑现象,而且很少受工作电压、工作频率、工作电流的限制,同时无极光源还具有形

状易变、启动快、发光稳定、光效高等优点,是一种具有前景的高效光源^[9].在光催化降解反应中,MDEL可以直接浸入溶液中,光程短而且光能够被尽可能多的利用;另外,在紫外光的照射下,氧可转化成臭氧,当采用MDEL时,这些臭氧能够溶解到水中促进污染物的降解^[10,11].

锐钛矿结构的二氧化钛和杂多酸是目前光催化领域中广泛使用的两种绿色光催化剂.研究表明,杂多酸和二氧化钛具有相似的电子属性,它们均为宽禁带材料,在近紫外光的辐射下都表现出较强的光催化活性.然而,从实际应用的角度考虑,这两种光催化材料都存在不完善的地方,如杂多酸为强Brönsted酸,极易溶于极性溶剂中,给催化剂的分离回收带来了困难.另外,杂多酸的比表面积很低($1\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$)^[12],严重地限制了其催化活性的提高.而纳米二氧化钛光催化剂在反应过程中与反应溶液呈乳状分散,催化剂流失较严重.如能将二者复合,不仅可以解决催化剂的分离回收问题,而且,由于两种光催化剂的协同作用,将在一定程度上提高复合材料的光催化活性.为此,本文在我们已有工作的基础上,通过溶胶-凝胶再结合程序升温水热法制备了 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ ^[13],同时考察了该复合光催化剂微波增强光催化反应的效果.

收稿日期: 2008-04-16; 修回日期: 2008-06-30.

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(批准号: B200608)资助; 黑龙江省普通高等学校青年学术骨干

支持计划项目(批准号: 1152G052 和 1152G053).

作者简介: 李莉(1969-),女,副教授,博士研究生. E-mail: qqhll@163.com.

在微波无极灯反应条件实验研究中,本文以孔雀石绿为模型分子,分别考察了微波无极灯的形状、微波功率和溶液初始浓度对光催化反应的影响.并且在最佳反应条件下,光催化降解了刚果红、酸性黑、酸性品红三种有机染料和水杨酸,取得了较为满意的结果.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

孔雀石绿(MG)、刚果红(CR)、酸性黑(AB)、

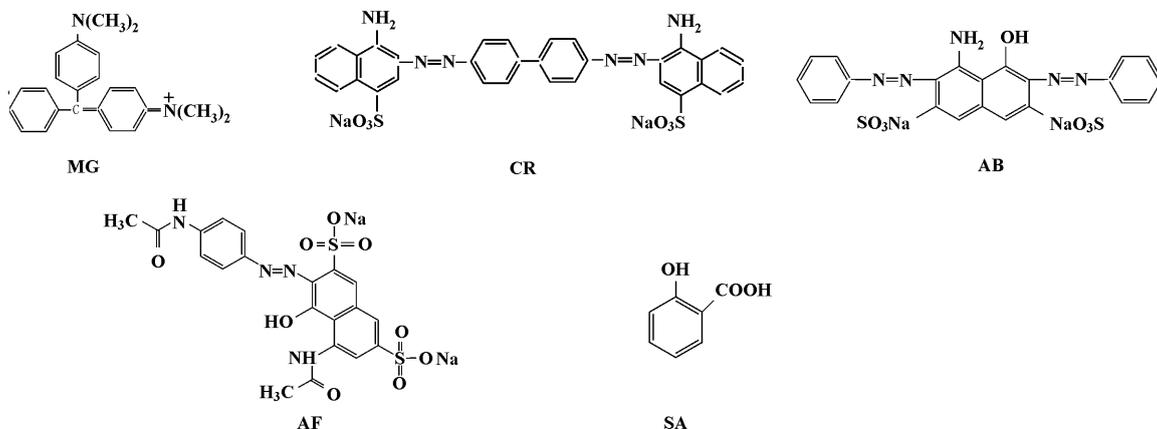


图1 染料和水杨酸的分子结构

Fig.1 Molecular structure of dyes and Salicylic acid

1.2 催化剂的制备

根据文献[13]制备 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 的过程如下:将9 mL的TTIP与30 mL异丙醇混合均匀,再将0.18 g的 $H_3PW_{12}O_{40}$ 溶解在1 mL水中,然后缓慢将其滴加到上述TTIP-异丙醇溶液中,室温下搅拌1 h,45 °C搅拌3 h,升温至80 °C,继续搅拌直至生成水凝胶.将获得的水凝胶转移至反应釜中,程序升温至200 °C(2 °C/min),保持2 h,然后降至室温,于50 °C真空中烘干,所获产物即为 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$.并根据文献[13]制备了锐钛矿型 TiO_2 .

1.3 微波增强光催化装置与反应过程

MDEL由石英管构成,管内填充有金属汞和惰性气体Ar,根据文献[6]中公式可计算出MDEL的功率为15 W,其发射光谱见图2. MDEL的形状包括以下几种:U形,H形,圆环形和直线形.光催化对比实验中选用的高压汞灯的功率为125 W,光谱发射线位于313.2 nm.微波增强光催化反应装置如下:用于盛放反应溶液的装置是一个圆柱形玻璃容器(容积为600 mL),MDEL悬浮于反应溶液中并保证灯的大部分被浸没在溶液中.三根硅胶管通过

酸性品红(AF)、水杨酸(SA)均为市售分析纯(结构式见图1).四异丙氧基钛(TTIP,98%)购于美国New Jersey公司.磷钨酸购于天津市科密欧化学试剂有限公司.其它化学试剂均为分析纯.全部实验用水为二次蒸馏水.

日本Rigaku D/max-3C型X射线粉末衍射仪;日本Hitachi H2600型透射电子显微镜;北京普析通用TU-1901紫外可见双光束分光光度计;微波反应器购于巩义市予华仪器有限公司.

微波反应器上壁的圆孔分别连接进水、出水和进气装置.空气由硅胶管连接的空气泵泵入溶液底部以混合溶液和提供氧气.反应时溶液用蠕动泵抽出,通过冷凝管循环冷却反应液,其温度控制在 30 ± 5 °C左右.

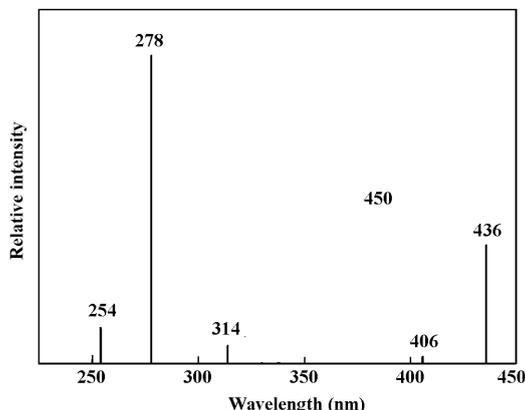


图2 微波无极灯的发射光谱

Fig.2 Emission spectrum of microwave discharge electrodeless lamp

反应中,每隔一定时间取样,采用TU-1901紫外可见分光光度计进行光谱扫描,扫描范围为190

~800 nm. 溶液浓度在扫描曲线确定的最大吸收波长处进行测定.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

$H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 催化剂的制备包括两个步骤. 首先, 在 $H_3PW_{12}O_{40}$ 存在的条件下, 通过 TTIP 水解获得 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 水凝胶; 其次, 将水凝胶程序升温至 200 °C (2 °C/min) 并保持 2 h, 然后将产物在真空中烘干. 在这个过程中, 发生了晶相由无定形向锐钛矿型的转化. $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 的晶型结构经 XRD 测试进行了验证, 结果见图 3. 从图 3 中可以看到, 在 2θ 为 25.29°、37.94°、48.00°、54.46°、62.90° 和 75.23° 处出现了衍射峰, 分别归属于锐钛矿型 TiO_2 的 (101)、(103)、(200)、(105)、(204) 和 (116) 晶面特征衍射峰^[14]. 这表明采用溶胶-凝胶法和程序升温水热法合成的 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 具有锐钛矿结构. 另外, 在 2θ 为 6.60° 处出现的衍射峰属于母体 $H_3PW_{12}O_{40}$ 的衍射峰 (JCPDS No. 76-1815).

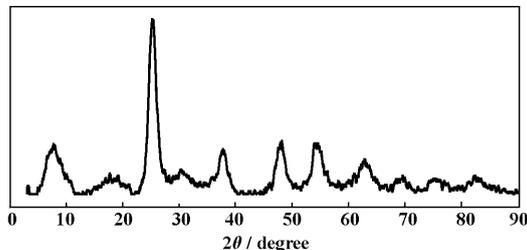


图3 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 的 XRD 图

Fig. 3 The XRD pattern for $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$

合成产物的紫外/漫反射 (UV/DRS) 吸收光谱见图 4, 由图 4 可见, $H_3PW_{12}O_{40}$ 在 190 nm 和 260 nm 处有两个强吸收峰, 分别是 $W=O$ 和 $W-O-W$ 键上的 $O \rightarrow W$ 的荷移跃迁引起的^[15]. 锐钛矿型 TiO_2 在 200 ~ 380 nm 范围内有强的吸收峰, 是 $O \rightarrow Ti$ 的荷移跃迁引起的. 复合材料 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 在 250 ~ 400 nm 之间显示宽而强的吸收峰, 与 $H_3PW_{12}O_{40}$ 和 TiO_2 的吸收光谱比较, 红移 20 nm 以上, 应该是复合产物中 $H_3PW_{12}O_{40}$ 和 TiO_2 之间相互作用的结果.

观察 TEM 图像 (图 5) 可发现产物具有均匀的粒径分布, 其平均粒径约为 6 nm. 另外, 产物的选区电子衍射图像中的每一个衍射环分别代表锐钛矿的每一个衍射面, 该结果与 XRD 结果一致, 这进一步证明产物具有锐钛矿结构.

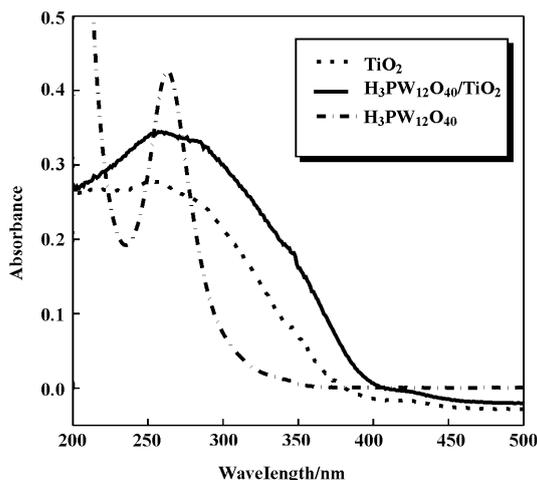


图4 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 的 UV/DRS 吸收光谱

Fig. 4 UV/DRS absorption spectrum of $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$

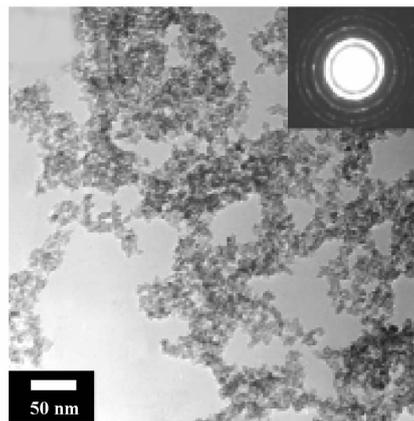


图5 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 的 TEM 照片

Fig. 5 TEM image of $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$

2.2 微波无极灯形状的影响

采用 U 形, H 形, 圆环形和直线形四种不同形状的 MDEL 对 MG 进行了降解实验, 随微波辐射时间变化记录的扫描曲线结果见图 6. 从图 6 中可以看到, 与其它形状的 MDEL 相比, U 形 MDEL 降解效果最好. 使用 U 形 MDEL 降解 MG 时, 50 min 内, MG 染料分子在最大吸收波长处的吸收峰随着时间的延长而减弱, 直至消失. 使用 H 形和圆环形 MDEL 完全降解 MG 则需要 60 min, 而使用直线形 MDEL 时, 在 60 min 内, MG 只被降解了 35% 左右. 上述实验结果是由于灯的几何形状不同, 导致了光降解反应时光谱分布、光强大小、光照面积等的不同. 因此, 在光反应时应根据反应器的形状和实际需要而匹配不同形状的光源, 优化光源设计, 从而增大光源的辐射面积和光降解效率. 在以下的实验中, 选取了 U 形灯作为实验光源.

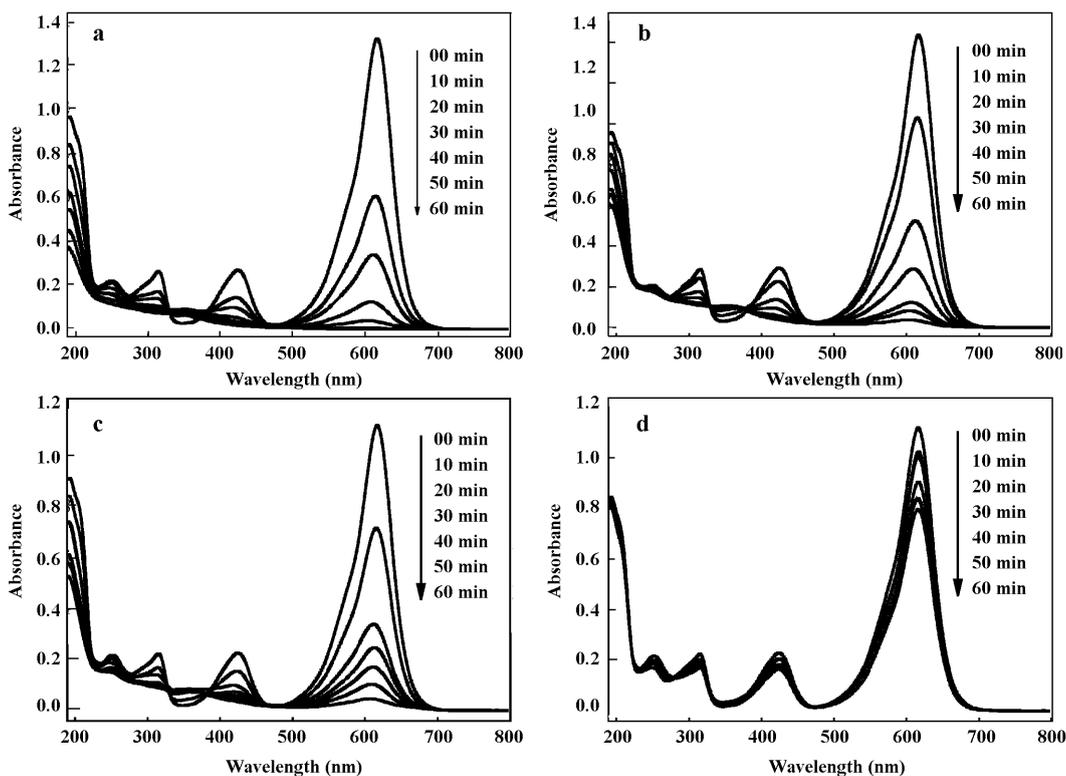


图6 不同形状MDEL对MG溶液光降解的紫外-可见吸收光谱

Fig. 6 UV-vis special changes of MG in solution under MDEL of different shapes

(a) U-MDEL, (b) H-MDEL, (c) annular MDEL, (d) linear MDEL

(Microwave power = 600 W, $C_{\text{OMG}} = 50 \text{ mg/L}$)

2.3 微波功率的影响

启动微波反应器时,若使用初始微波功率较低,MDEL内分子由于未被完全激发,呈现出辉光,当逐渐提高微波功率时,MDEL的亮度会逐渐增强.如果启动时直接采用高功率的微波,MDEL点亮时间缩短.因此,从MDEL的点亮现象上可预测微波功率的大小对灯辐射的紫外线能量大小有影响.图7显示的是不同微波功率作用下的MDEL降解MG染料溶液的不同效果.随着微波功率的增大,MG的降解率逐渐提高.当功率增加到600 W后,再增大微波功率并不能继续提高降解率,降解率基本稳定.以下实验微波功率选定为600 W.

2.4 溶液初始浓度的影响

为了考察溶液初始浓度在光反应中的影响,选择了不同初始浓度下的MG染料溶液进行微波增强光催化降解实验,结果见图8.当溶液初始浓度为25 mg/L时,MG在30 min后被降解完全,当初始浓度达到100 mg/L时,溶液被完全降解所需时间要多于140 min.很明显,溶液的初始浓度对MG的降解具有显著的影响.初始浓度较低的MG溶液的

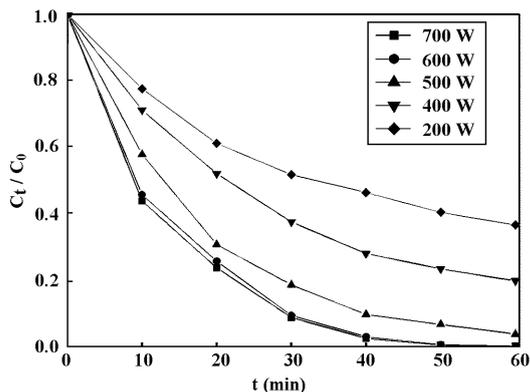


图7 微波功率的影响

Fig. 7 Effect of microwave power ($C_{\text{OMG}} = 50 \text{ mg/L}$)

降解速率明显高于初始浓度较高的MG溶液,这是由于MG的降解速率受光辐射强度的影响.随着MG初始浓度的增加,MG的量增加,若微波无极灯的光强不变,MG的降解速率必然降低.由于初始浓度为25 mg/L的MG染料溶液降解太快,为考察微波增强 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 光催化的效果,我们选取了初始浓度适中的50 mg/L的染料溶液进行光催化降解实验.

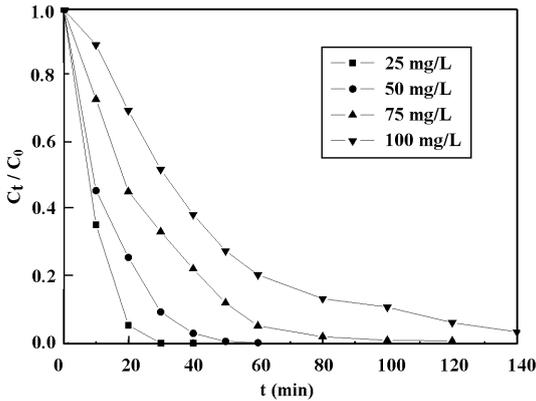


图 8 溶液初始浓度的影响

Fig. 8 Effect of initial concentration of solution

2.5 有机污染物的降解实验

为考察微波对光催化反应的增强情况，我们分别进行了微波增强光催化降解 MG 和高压汞灯光催化降解 MG 的对比实验，结果显示在图 9 和图 10 中。虽然 125W 高压汞灯的光强比 MDEL 大得多，但 MDEL 对 MG 的降解效果却明显高于高压汞灯的降解效果。从图 9 中可以看出，MDEL 照射 60 min 后，MG 已经被降解完全，而高压汞灯照射 120 min 后，MG 仅被降解了 85% 左右，这表明微波场确实可以增强光催化效果。在锐钛矿型 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 作为光催化剂的条件下，两种光源对 MG 的降解效果都更加明显，MDEL 完全降解 MG 只需 30 min，而高压汞灯需要 50 min，此结果明显高于直接光解的催化效果，并且在相同时间内，MDEL 光催化降解率是高压汞灯的 1.5 倍以上。两种光源比照结果可见，MDEL 作光源 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 微波增强光催化效果更好，这一方面是由于 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 光催化剂本身良好的晶型结构导致了更高的光催化性能；另一方面，微波辐射加快了光催化降解。由于微波辐射光催化反应过程中产生了更多的 $OH \cdot$ ，而 $OH \cdot$ 的浓度是光催化降解有机污染物的一个重要因素。微波辐射与紫外光照射 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 粒子表面的特殊相互作用可以产生额外的表面缺陷，它们可以直接增加水溶液中 $OH \cdot$ 或一些其它活性物种的浓度，从而提高了光催化活性^[6]。

微波增强 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 光催化降解 MG 的机理，我们考虑应该是，MG 在微波无极灯发射的紫外光诱导下首先被激发到激发态，形成激发态 MG 分子 (MG_{ads}^*)，然后 (MG_{ads}^* 将电子转移给 $H_3PW_{12}O_{40}$ ，形成 $MG_{ads}^{\cdot+}$ 。另外，在微波无极灯发射的紫外光照射下， TiO_2 价带上的电子被激发跃迁到导带，形成 e_{cb}^- ，

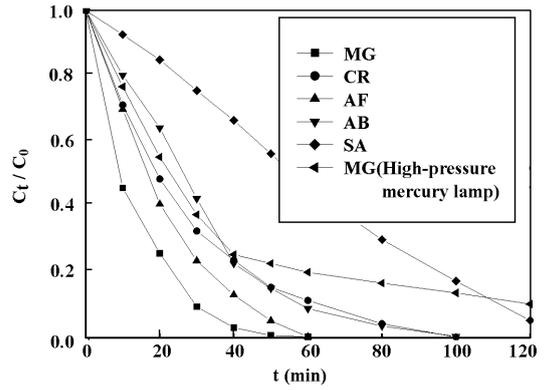


图 9 MDEL 对不同有机污染物的光催化降解图

Fig.9 Degradation of different organic contaminants under MDEL 同时在价带上产生空穴 h_{vb}^+ 。 $H_3PW_{12}O_{40}$ 是光催化体系中的电子受体，它接受 TiO_2 表面的 e_{cb}^- 和 MG_{ads}^* 给出的电子形成还原态的 $PW_{12}O_{40}^{4-}$ ，然后 $PW_{12}O_{40}^{4-}$ 与催化剂表面吸附的 O_2 分子反应生成 $O_2^{\cdot-}$ 自由基，而 h_{vb}^+ 与 H_2O 反应生成 $OH \cdot$ ， $O_2^{\cdot-}$ 和 $OH \cdot$ 则将 $MG_{ads}^{\cdot+}$ 完全矿化成 CO_2 和 H_2O 。

为进一步考察微波无极灯的光催化活性范围，我们又分别进行了 CR, AB, AF 和 SA 的微波增强光催化活性实验。图 9 为只有 MDEL 存在的条件下，四种有机物的降解效果。从图 9 中可以看出，MDEL 降解有机污染物的顺序为：AF > AB > CR > SA。其中，AF, AB, CR 在 100 min 内就可以被完全降解，SA 在 120 min 内被降解了约 90%。MDEL 和 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 共同存在的实验结果见图 10，与单

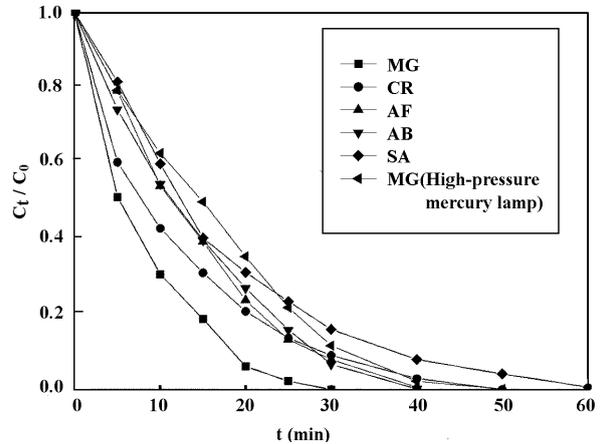


图 10 微波增强 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 对不同有机污染物的光催化降解图

Fig. 10 Degradation of different organic contaminants under MDEL and $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ (dosage: 0.5 g)

独 MDEL 下实验结果相比，四种有机污染物溶液被完全降解的时间大大缩短，SA 在 60 min 内也几乎

被降解完全,上述实验结果表明微波增强 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 光催化降解有机污染物效果良好.催化反应后, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 可通过离心、水洗、醇洗和干燥等过程后循环使用4次,其催化活性未发生明显变化,而且采用UV-Vis和ICP-AES法检测反应体系,基本未检测到 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的脱落.这也进一步证明 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 与 TiO_2 之间存在相互作用.

3 结 论

通过溶胶-凝胶再结合程序升温水热法制备了具有锐钛矿结构的纳米复合材料 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$,在最佳微波反应条件下进行了该复合材料的光催化研究,获得了满意的结果.在光催化反应实验中,采用微波无极灯能有效降解孔雀石绿等有机污染物,能够增强 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 光催化降解有机污染物的降解效果.该实验结果一方面是由于复合光催化材料 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 优良的晶型结构,另一方面是由于微波场提高了催化剂对紫外光的吸收,降低了电子-空穴复合率,使得复合材料 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 的光催化活性得到进一步提高.

参考文献:

- [1] a. Li X K, Kako T, Ye J H. *Appl. Catal. A* [J], 2007, **326**: 1
b. Zhang Jian-hong(张建宏), Guo Nan(郭楠), Xi Hai-ling(习海玲), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2007, **21**(6): 585 ~ 589
c. Li Qiu-ye(李秋叶), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2007, **21**(6): 590 ~ 598
- [2] a. Haque M M, Muneer M. *J. Hazard Mater* [J], 2007, **145**: 51
b. Zhang Xiao-jie(张晓杰), Chu Guo-hai(储国海), Li Shu-ben(李树本), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2007, **21**(3): 239 ~ 244
- [3] a. Cheng Cang-Cang(程沧沧), Deng Nan-Sheng(邓南圣), Wu Feng(吴峰), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2005, **19**: 241
b. Yin Zhong-huan(尹忠环), Li Yue-xiang(李越湘), Peng Shao-qing(彭绍琴), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2007, **21**(2): 155 ~ 161
- [4] Wu He-Jin(吴合进), Wu Ming(吴鸣), Xie Mao-Song(谢茂松), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2000, **14**: 241
- [5] Církva V, Hájek M. *J. Photochem Photobiol A* [J], 1999, **123**: 21
- [6] Zhang X W, Wang Y Z, Li G. *J. Mol. Catal. A* [J], 2005, **237**: 199
- [7] Hori-hoshi S, Hidaka H, Serpone N. *J. Photochem Photobiol A* [J], 2002, **153**: 185
- [8] Literák J, Klán P. *J. Photochem Photobiol A* [J], 2000, **137**: 29
- [9] Muller P, Klán P, Církva V. *J. Photochem Photobiol A* [J], 2005, **171**: 51
- [10] Klán P, Literák J, Hájek M. *J. Photochem Photobiol A* [J], 1999, **128**: 145
- [11] Xia Dong-Sheng(夏东升), Shi Yin-Tao(施银桃), Zeng Qing-Fu(曾庆福), *et al. Chin J Nature*(自然杂志)[J], 2005, **27**(3): 147
- [12] Guo Y H, Wang Y H, Hu C W, *et al. Chem Mater* [J], 2000, **12**: 3 501
- [13] Li L, Wu Q, Guo Y. *Micro Meso Mater* [J], 2005, **87**: 1
- [14] Wang C, Geng A, Guo Y. *J. Colloid Interface Sci* [J], 2006, **301**: 236
- [15] Wang En-Bo(王恩波), Hu Chang-Wen(胡长文), Xu Lin(许林). *Introduction to Polyoxometalate Chemistry*(多酸化学导论)[M], Beijing: Chem Ind Press, 1998:22

Photodegradation of Dyes and Salicylic Acid under Microwave-enhanced $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ Catalyst

LI Li^{1,2}, ZHANG Xiu-fen¹, MA Yu¹, CAO Yan-zhen¹, ZHANG Wen-zhi¹, GUO Yi-hang²

(1. *Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;*

2. *Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China*)

Abstract: Photodegradation of malachite green (MG) as the model molecular by microwave discharge electrodeless lamps (MDELS) was studied. The effects of different parameters in degradation of MG were discussed: the MDEL shape, the microwave power and the initial solution concentration. Additionally, the photodegradation of congo red, acid black, acid fuchsin, salicylic acid had been investigated under the optimal reaction condition by the use of the composite $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$, which prepared by combination of the methods of sol-gel and hydrothermal treatment. The results showed that the MDEL is a new treatment method in degradation of organic contaminants.

Key words: Microwave discharge electrodeless lamp (MDEL); Photocatalytic degradation; $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$; Dye; Salicylic