

光谱法研究敏化的 TiO_2 纳米粒子 光催化降解罗丹明 B 的途径

刘海龙¹, 周 艳¹, 黄鹤勇¹, 冯玉英¹, 王兴和²

(1 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京, 210046)

(2 南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京, 210046)

[摘要] 采用 sol-gel 法制备了纳米氧化钛 (TiO_2), 并用邻苯二甲酸 (α -PTA) 对 TiO_2 进行敏化修饰, 得到了邻苯二甲酸敏化纳米氧化钛 (α -PTA/ TiO_2) 催化剂. 用傅里叶变化红外光谱 (FT-IR) 对其进行表征, 发现邻苯二甲酸已经成功连接到 TiO_2 的表面, 并对其光催化性能进行了研究. 以罗丹明 B (RhB) 为催化降解目标物, 采用紫外/可见光谱 (UV-Vis) 法和荧光光谱 (FL) 法对催化降解 RhB 的产物进行研究. 结果显示, 在可见光下 TiO_2 催化降解 RhB 时, 是直接矿化 RhB; 同条件下 α -PTA/ TiO_2 催化降解 RhB 时, 是分步降解. 对两种光催化路径的探究, 可以为光催化降解以 RhB 为代表的一系列染料提供理论基础.

研究表明, 无论采用紫外/可见光谱法还是采用荧光光谱法对 RhB 的降解产物进行表征, 都可以得到一致的结果, 方法简便易操作.

[关键词] 紫外/可见光谱, 荧光光谱, 敏化氧化钛, 罗丹明 B

[中图分类号] TB383 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2011)01-0064-04

Study of Sensitized TiO_2 on Photocatalytic Degradation Paths of Rhodamine B by Spectroscopy Methods

Liu Haibong¹, Zhou Yan¹, Huang Heyong¹, Feng Yuying¹, Wang Xinghe²

(1 School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

(2 School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

Abstract The photocatalytic degradation products of Rhodamine B (RhB) on TiO_2 nanoparticle modified with Phthalic anhydride (α -PTA), which was prepared through the sol-gel method, have been investigated by UV-vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy. The results indicated that N-de-ethylation of RhB that leads to the generation of rhodamine-110 was a prevailing path with α -PTA/ TiO_2 , whereas the cleavage of the chromophoric ring structure was dominant with pure TiO_2 . The two paths provided a theory base for the photocatalytic degradation of series of dye pollutants like RhB.

Key words UV-vis spectra, fluorescence spectra, sensitized TiO_2 , rhodamine B

罗丹明 B 是一种应用广泛, 且难降解的含芳环的有机染料 (图 1). 由于其结构稳定, 在环境中残留时间较长, 对人类生存环境影响较大, 对于这类污染物的处理一直是环境治理方面的一个难点, 也是环境科学工作者研究的热点^[1-3].

近年来开发降解罗丹明类有机污染物的方法很多, 通常有物理吸附法、混凝法、萃取法、微生物处理法等, 随着处理方法的不断涌现, 光催化降解有机污染物的方法也逐渐受到人们的青睐^[4, 5]. 本文在研究可见光催化降解罗丹明 B 的过程中, 发现使用催化剂为纳米

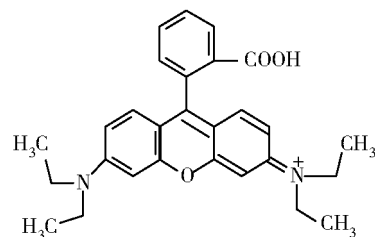


图 1 罗丹明 B 的结构式

Fig.1 Structure of Rhodamine B (RhB)

收稿日期: 2010-04-25

基金项目: 江苏省科技发展规划基金 (BM2007132)、江苏省教育厅自然科学基金 (04KJD150110).

通讯联系人: 王兴和, 副教授, 研究方向: 物理光电子技术. E-mail: wangxinghe@njnu.edu.cn

氧化钛或表面用邻苯二甲酸敏化的纳米氧化钛对罗丹明B降解反应机理不同,并用紫外/可见光谱法和荧光光谱法研究了该催化反应机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸四丁酯、无水乙醇、冰醋酸、盐酸、邻苯二甲酸(α -PTA)、罗丹明B(RhB)均为市售分析纯.

Cary 5000型紫外/可见/近红外分光光度计(美国,瓦里安公司);LS-50B荧光光度计(美国,PERKIN-ELMER公司);NEXUS 670型傅立叶变换红外光谱仪(美国,尼高力公司);光催化反应装置的光源为GGZ-500高压汞灯,用截止波长为420 nm的滤光片滤掉紫外光(上海亚明灯具厂).

1.2 实验过程

(1) 催化剂的制备

取25 mL乙醇,用盐酸调节pH值,该溶液为A溶液;再取4 mL钛酸四丁酯加入到20 mL乙醇中混合均匀,该混合溶液为B溶液.在磁力搅拌条件下将B溶液慢慢滴加到A溶液中,滴加完毕继续搅拌5 h.旋转蒸发去溶剂后置烘箱中于120℃烘干,将所得固体粉末研细,于马弗炉中450℃焙烧3 h.将制得的纳米 TiO_2 置于 α -PTA的乙醇饱和溶液中搅拌24 h,得到催化剂 α -PTA/ TiO_2 .

(2) 催化剂的表征

采用漫反射方法测定了其傅立叶变换红外光谱,结果如图2

(3) 光催化降解罗丹明B实验

分别取25 mL相同浓度(4 mg/L)的罗丹明B溶液2份,一份中加入10 mg TiO_2 ,另一份中加入10 mg α -PTA/ TiO_2 ,在避光条件下磁力搅拌30 min使其达到吸附平衡.以截止波长为420 nm的高压汞灯照射,每隔30 min取样一次,每次取3.5 mL离心分离后取上层清液,采用光程为1 cm比色皿,以水为参比,测定其吸收光谱;以420 nm为激发波长用荧光光度计测定其荧光光谱.

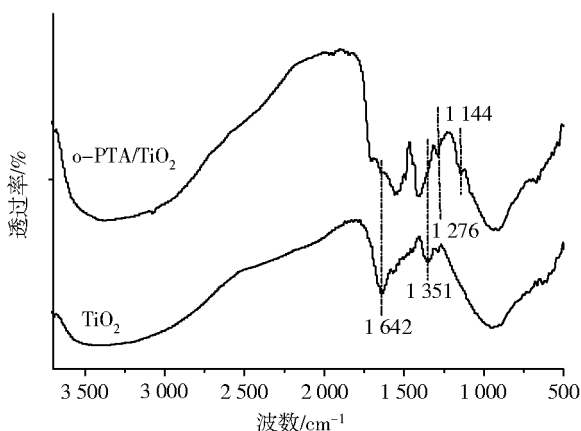


图2 样品红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of the samples

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图2显示, TiO_2 在1642 cm^{-1} 和1351 cm^{-1} 处存在红外吸收峰,这些峰应归属于纯的 TiO_2 表面上-OH的弯曲振动^[6],而敏化后其峰形基本消失,说明-OH已经发生了变化.另外,在1144 cm^{-1} 处出现的峰应归于一COOTi中-COTi伸缩振动吸收,同时在1276 cm^{-1} 观察到了-COOTi伸缩振动吸收峰.以上结果说明 α -PTA已经与 TiO_2 上的-OH发生了作用,嫁接到了 TiO_2 表面.

2.2 紫外光谱分析

图3中(a)是 TiO_2 为催化剂在可见光照射下催化降解RhB的吸收光谱,由图可见,随着光照时间的增加,图中对应吸收曲线的最大吸收峰缓慢降低,但吸收峰位置基本不变,这表明该催化反应速度较慢,并且RhB结构中的发色团多环芳烃直接被裂解矿化.(b)是 α -PTA/ TiO_2 为催化剂在可见光照射下催化降解RhB的吸收光谱.随着光照时间的增加,图中RhB吸收曲线的最大吸收峰迅速降低,而且峰位逐渐发生蓝移,其曲线的吸收峰从556 nm最终蓝移到498 nm,继而裂解矿化.实验观察到该催化反应速度较快,RhB结构中4个乙基被逐步脱去,形成RhB-110^[7](乙基全部脱掉的产物),最后矿化,这与Liu^[8]用 TiO_2 催化降解磺酰罗丹明B时观察到的现象相似.其可能的降解途径如下:

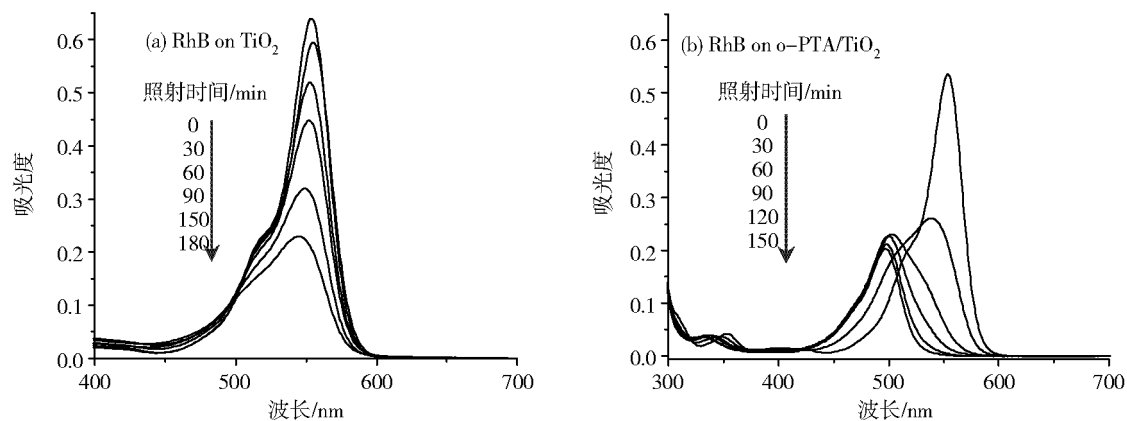
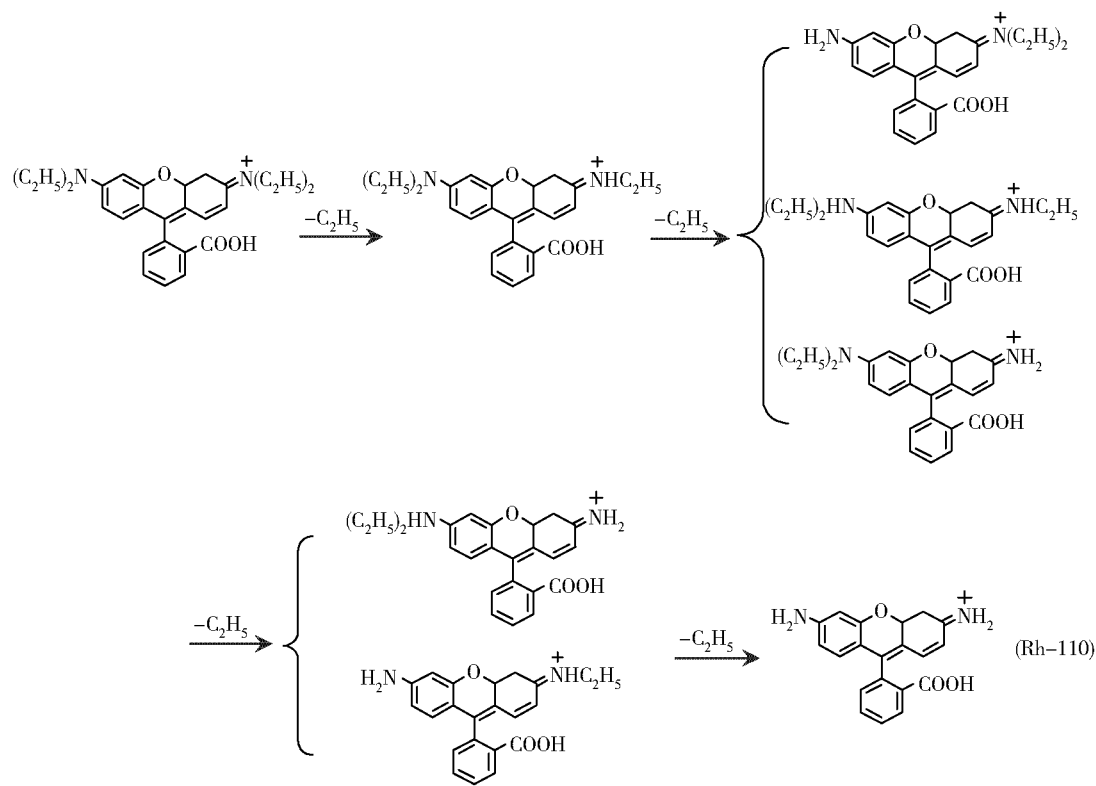


图 3 不同反应时间 RhB 水溶液的 UV-vis 吸收光谱图

Fig.3 UV-vis absorption spectra of RhB with different time



2.3 荧光光谱分析

为了进一步证明 RhB 的降解路径及其主要产物, 我们用荧光光谱进行了验证试验. 在可见光照射下光催化降解 RhB 的产物, 采用波长为 420 nm 的光激发, 测得了其降解产物的荧光发射光谱, 如图 4

从图 4 (a) 可以观察到在光照下 RhB 的最大荧光发射峰 (573 nm) 强度随着光照时间的增加而下降, 但发射峰的位置基本不变. 图 4 (b) 中 RhB 的最大荧光发射峰从 573 nm 移动到 520 nm, 该处呈现的信息为 Rh-110 的荧光发射峰^[9], 而且峰的强度随着时间的增加逐渐增强, 表明随光照时间的延长 Rh-110 的量不断增加, 进一步证明了采用 α -PTA / TiO_2 为催化剂进行光催化降解 RhB 的过程是逐步脱乙基的路径.

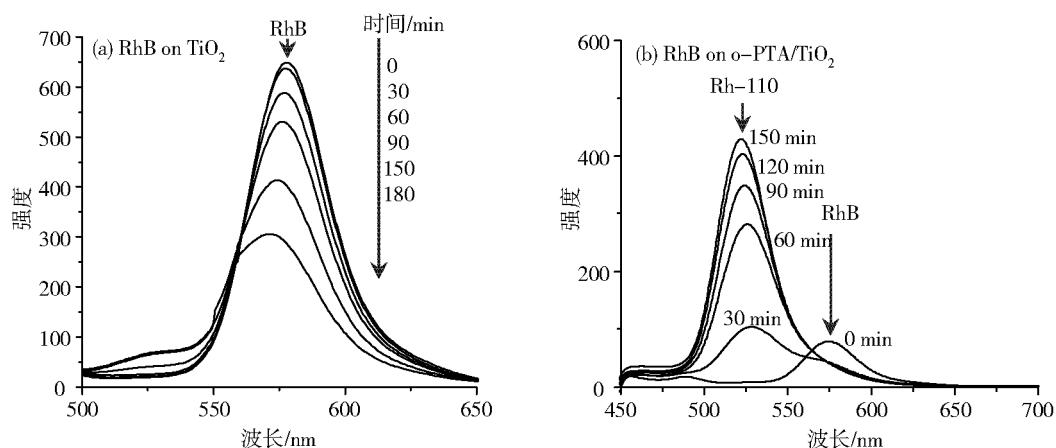


图 4 不同反应时间 RhB 水溶液荧光光谱图

Fig.4 Fluorescence spectra of RhB with different time

3 结论

本文成功合成了催化剂 α -PTA/ TiO_2 , 同时采用紫外/可见光谱法和荧光光谱法观察对比了该催化剂和纯 TiO_2 在可见光下催化降解 RhB 的现象, 研究了两者不同的催化降解机理. 结果表明, 无论采用紫外光谱法还是采用荧光光谱法对 RhB 的降解产物进行表征, 都可以得到一致结果, 方法简便易操作, 是研究 RhB 降解机理的有效方法, 该研究的其他相关工作正在进行中.

[参考文献]

- [1] Zhao J C, Wu T X, Wu K Q, et al. Photoassisted degradation of dye pollutants 3. Degradation of the cationic dye Rhodamine B in aqueous anionic surfactant/ TiO_2 dispersions under visible light irradiation: evidence for the need of substrate adsorption on TiO_2 particles[J]. Environ Sci Technol 1998, 32(16): 2394-2400.
- [2] Wang Q, Chen C C, Zhao D, et al. Change of adsorption modes of dyes on fluorinated TiO_2 and its effect on photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation[J]. Langmuir 2008, 24(14): 7338-7345.
- [3] Hu X F, Tariq M, Ma W H, et al. Oxidative decomposition of Rhodamine B dye in the presence of VO_2^+ and/or Pt(IV) under visible light irradiation: N-Deethylation, chromophore cleavage, and mineralization[J]. J Phys Chem B 2006, 110(51): 26012-26018.
- [4] 郑怀礼, 张峻华, 熊文强. 纳米 TiO_2 光催化降解有机污染物研究与应用新进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(8): 1003-1008.
- [5] Hagfeld A, Gratzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems[J]. Chem Rev 1995, 95(1): 49-68.
- [6] Ou Y, Lin J D, Zou H M, et al. Effects of surface modification of TiO_2 with ascorbic acid on photocatalytic decolorization of an azo dye reactions and mechanisms[J]. Journal of Molecular Catalysis A, 2005, 241: 59-64.
- [7] Wu T X, Liu G M, Zhao J C, et al. Photoassisted degradation of dye pollutants V. self-photosensitized oxidative transformation of Rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO_2 dispersions[J]. J Phys Chem B 1998, 102(30): 5845-5851.
- [8] Liu G, Li X, Zhao J, Hilaka H, et al. Photooxidation pathway of sulforhodamine-B: dependence on the adsorption mode on TiO_2 exposed to visible light radiation[J]. Environ Sci Technol 2000, 34(18): 3982-3990.
- [9] Hyunwoong P, Wonyong C. Photocatalytic reactivities of nafion-coated TiO_2 for the degradation of charged organic compounds under UV or visible light[J]. J Phys Chem B 2005, 109(23): 11669-11674.

[责任编辑: 顾晓天]