

紫外波长与粒径对纳米TiO₂光催化效果的影响

Influence of Different UV Wavelengths and Particle Sizes on Nano-TiO₂ Photocatalytic Degradation Effect

邱志平^{1,2}, 杨其长^{1,2}, 刘文科^{1,2}

(1. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081;

2. 农业部设施农业节能与废弃物处理重点实验室, 北京 100081)

摘要: 以甲基橙为光催化降解对象, 研究了不同波长紫外灯与不同粒径TiO₂组合 (365 nm紫外灯+10 nm TiO₂, 365 nm紫外灯+50 nm TiO₂, 254 nm紫外灯+10 nm TiO₂, 254 nm紫外灯+50 nm TiO₂) 光催化降解甲基橙的效果。结果表明, 不同波长紫外灯与不同粒径TiO₂组合影响光催化降解甲基橙的效果。其中, 254 nm紫外灯+10 nm TiO₂组合降解效果最好, 其次为 254 nm紫外灯+50 nm TiO₂组合, 再其次为365 nm紫外灯+10 nm TiO₂组合, 降解效果最差的为365 nm紫外灯+50 nm TiO₂组合。由此可见, 254 nm紫外灯+10 nm TiO₂组合的光催化降解甲基橙的效果最好。

关键词: 波长; 粒径; TiO₂; 光催化; 甲基橙

中图分类号: X703

文献标识码: A

Abstract: Taking methyl orange as degradation object, an experiment was carried out to study the effects of different wavelengths' UV lights and different particle sizes' TiO₂ (365nm UV light+10nm TiO₂, 365nm UV light +50nm TiO₂, 254nm UV light +10nm TiO₂, 254nm UV light +50nm TiO₂) on degradation of methyl orange. Results showed that the combination of different wavelengths' UV lights and different particle sizes' TiO₂ affected the photocatalytic degradation of methyl orange. The best treatment effect was of the combination of 254nm UV light +10nm TiO₂, and the degradation efficiencies of other treatments were in order of 254nm UV light +50nm TiO₂, 365nm UV light+10nm TiO₂ and 365nm UV light +50nm TiO₂. It proved that 254nm UV light +10nm TiO₂ was the optimal combination for photocatalytic degradation of methyl orange.

Key words: Wavelength; Particle Size; TiO₂; Photocatalysis; Methyl Orange

CLC number: X703

纳米TiO₂光催化技术是近30年出现的水污染治理新方法, 与传统水处理方法 (吸附法、混凝法、活性污泥法、物理法和化学法等) 相比, 具有化学性质稳定, 不发生光腐蚀, 安全无毒, 反应条件温和, 无二次污染, 光催化降解效果好, 无选择性, 可将多种难降解有机物污染物彻底氧化分解CO₂、H₂O及其它无机盐等优点。TiO₂光催

化氧化的原理就是在波长小于380 nm的紫外光照射下, 发生电子跃迁, 价带电子激发到导带, 形成电子空穴对, 在有水和氧气存在的环境下, 形成具有强氧化性的羟基自由基 (·OH) 及氧负离子 (O₂⁻), 将吸附在TiO₂表面的有机物彻底分解为CO₂、H₂O及其它无机盐^[1]。

Carey等^[2]报道了在紫外光照射下, 纳米

收稿日期: 2012-02-21

基金项目: 国家863计划重大项目 (2011AA03A114) 和国家科技支撑计划 (2011BAE01B00); 中央级公益性科研院所基本科研业务费项目 (BSRF201004)

作者简介: 邱志平 (1986-), 女, 硕士研究生。研究方向: 设施园艺无土栽培与控制。E-mail: youngapple1986@126.com

通讯作者: 刘文科 (1974-), 男, 博士、副研究员、硕导。研究方向: 设施蔬菜营养与品质调控。E-mail: liuwke@163.com

TiO₂可使难降解有机化合物多氯联苯脱氯,该研究是光催化降解水中污染物应用方面的开拓性工作,引起了广泛地重视。迄今,许多研究人员在光催化降解有机物方面做了大量研究。据报道,有机酸类^[3]、酚类^[4]、染料^[5]、硝基芳烃^[6,7]等都能被有效地进行光催化分解,最终消除其对环境的污染。利用TiO₂光催化氧化将水中的有机污染物矿化,在净化水质及环境保护方面具有良好的应用前景。此外,纳米TiO₂光催化也被广泛用于空气净化^[8-11]。除此之外,光催化还被应用于设施园艺领域,用以去除营养液中的有害物质^[12,13]。

目前,关于纳米TiO₂光催化降解水中污染物的效果研究已有大量报道^[14-16],但从不同波长紫外灯与不同粒径纳米TiO₂组合角度研究纳米TiO₂光催化降解有机物效果的研究较少。因此,本试验就从不同波长紫外灯与不同粒径TiO₂组合角度出发,研究了4种(365 nm紫外灯+10 nm TiO₂, 365 nm紫外灯+50 nm TiO₂, 254 nm紫外灯+10 nm TiO₂, 254 nm紫外灯+50 nm TiO₂)不同组合下,光催化降解甲基橙的效果,确定最优的光催化组合,并为以后利用纳米TiO₂光催化降解无土栽培营养液中自毒物质的研究提供理论依据。营养液中自毒物质的浓度与污水的浓度相比要低许多,但危害严重,因此利用纳米TiO₂光催化处理设施农业无土栽培营养液对实现营养液的循环利用,保障高产和避免连作障碍,减少由于营养液排放造成的环境污染及水资源的浪费具有重要意义。

1 试验部分

1.1 试验仪器及装置

JY92-II N超声波细胞粉碎机(宁波产),自制光催化反应箱见图1,该反应装置为长方箱体(长×宽×高为90 cm×60 cm×20 cm),箱盖上装有30 W的紫外灯,本实验使用2个自制光催化反应箱,箱盖上分别安装2支365 nm(辐射强

度:207 μw/cm²,该辐射强度在距离灯管15 cm处测得)或254 nm(1100 μw/cm²该辐射强度在距离灯管15 cm处测得)的紫外灯。

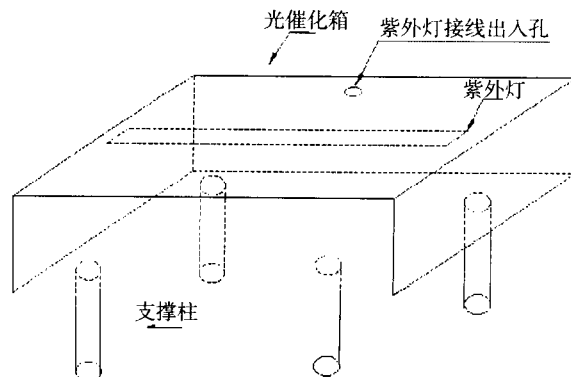


图1 光催化装置结构

1.2 纳米TiO₂分散液的制备

本试验使用粒径为10 nm和50 nm的锐钛矿TiO₂。用电子天平称取0.4 g TiO₂粉末放入装有400 mL的蒸馏水的分散杯中,用玻璃棒搅拌后用超声波细胞粉碎机分散40 min,即得1 g/L纳米TiO₂分散母液。

1.3 试验设计及测定方法

试验设6个处理,每个处理重复3次。处理1 365 nm紫外灯,不加TiO₂(365 CK);处理2 365 nm紫外灯+10 nm TiO₂(365 A10);处理3 365 nm紫外灯+50 nm TiO₂(365 A50);处理4 254 nm紫外灯,不加TiO₂(254 CK);处理5 254 nm紫外灯+10 nm TiO₂(254 A10);处理6 254 nm紫外灯+50 nm TiO₂(254 A50)。

将500 mL 20 mg/L的甲基橙溶液装入长宽高分别为27 cm×17 cm×7 cm的塑料方盒中,纳米TiO₂浓度0.1 g/L,以粉末的形式混入甲基橙溶液中。然后将方盒放置在反应装置中,并沿着紫外灯的轴线方向随机摆放,紫外灯距离处理液面的距离为15 cm,开启紫外灯即进行光催化,反应在室温下进行,每隔2 h混匀处理液后取样10 mL,放入冰箱保存,待所有样品都取完后,对样品进行过滤,然后用比色法^[17]在465 nm波长下测定其吸光度值。利用标准曲线计算出各吸光度值对应的甲基橙的浓度。

制作甲基橙标准曲线：配置0、4、8、12、16、20 mg/L的甲基橙溶液，用分光光度计在465 nm波长下测定其吸光度值，绘制甲基橙标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 365 nm紫外光照射不同粒径TiO₂降解甲基橙的效果

在365 nm的紫外灯照射下，随着照射时间的延长，加有TiO₂的处理，甲基橙浓度呈现降低趋势，且粒径为10 nm的TiO₂降解甲基橙的效果好于粒径为50 nm的。紫外灯照射6 h后，加有50 nm的TiO₂的处理，甲基橙的降解率为5.8%，加有10 nm的TiO₂处理，甲基橙的降解率为9.3%，而未加TiO₂处理，甲基橙的浓度略有降低，说明365 nm的紫外光对甲基橙也有一定的降解作用，见图2。

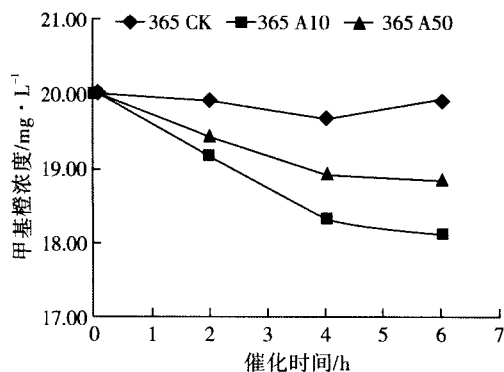


图2 365 nm紫外灯照射下纳米TiO₂光催化降解甲基橙效果

2.2 254 nm紫外光照射不同粒径TiO₂降解甲基橙的效果

在254 nm的紫外线照射下，随着照射时间的延长，加有TiO₂的处理，甲基橙的浓度逐渐降低，且粒径为10 nm的TiO₂的降解效果要好于粒径为50 nm的，紫外线的照射6 h后，加有50 nm的TiO₂处理，甲基橙的降解率达到76.3%，而加有10 nm TiO₂的处理，甲基橙的降解率达到85.2%；而未加TiO₂处理，甲基橙的浓度也呈降低的趋势，说明254 nm的紫外光对甲基橙也有一定的降解作用，见图3。

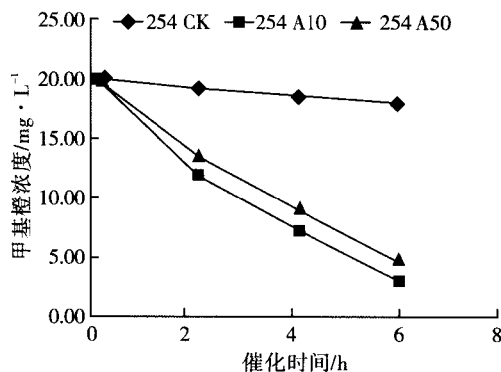


图3 254 nm紫外灯照射下纳米TiO₂光催化降解甲基橙效果

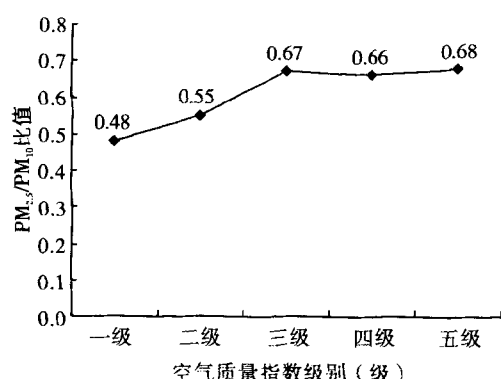
从光源的角度看，254 nm的紫外灯光催化效果比365 nm紫外灯光催化效果好，一方面的原因可能是254 nm的紫外灯的辐射强度比365 nm紫外灯的辐射强度大，另一方面可能是因为254 nm紫外光的光子的能量比365 nm紫外线光子的能量高；从TiO₂粒径的角度分析，粒径为10 nm的TiO₂光催化甲基橙的效果好于粒径为50 nm的，这可能是因为粒径越小纳米TiO₂的比表面积越大，与甲基橙的有效接触面积大，从而提高了光反应降解速率。文献[18]表明，TiO₂的粒径越小，光催化活性就越强。

3 结论

365 nm紫外灯照射下，10 nm TiO₂光催化效果最好，6 h后甲基橙的降解率为9.3%；254 nm紫外灯照射下，10 nm TiO₂光催化效果最好，6 h后甲基橙的降解率为85.2%。254 nm紫外灯照射下两种粒径纳米TiO₂光催化效果均好于365 nm紫外灯照射下的。故此，254 nm紫外灯与10 nm TiO₂为最优光催化组合。

甲基橙为含有两个苯环的有机化合物，254 nm紫外灯与10 nm TiO₂组合，6 h后甲基橙的降解率可达到85.2%。设施无土栽培营养液中根系分泌的自毒物质多为只含有一个苯环的化合物。因此，将纳米TiO₂光催化用于处理无土栽培营养液是可行的。

(下转第72页)


 图5 PM_{2.5}/PM₁₀比值与空气质量级别的关系

3 结论

(1) 吉林市冬季采暖期PM_{2.5} 24 h浓度范围在16~185 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间, 平均为56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; PM₁₀日均浓度范围在35~268 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间, 日均浓度为94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。PM_{2.5}与PM₁₀的浓度成线性正相关, 相关系数为0.982。

(2) 冬季首要污染物主要为PM_{2.5}或PM₁₀。随着空气质量指数级别的升高, 首要污染物从PM₁₀变为PM_{2.5}。二级时, 首要污染物PM_{2.5}和PM₁₀比例分别占39.5%和56.8%, PM_{2.5}和PM₁₀同为首要污染物占3.7%; 三级以上(含三级)时,

首要污染物只为PM_{2.5}。

(3) 实施新标准后, 好于二级天数将下降12.4%, 三级以上中重度污染天数将增加一倍以上(1.08倍), 并出现3.4%的五级天数。

(4) PM_{2.5}占PM₁₀的比值随指数级别下降而增大, 采暖期平均比值为0.57。一级平均0.48; 二级为0.55; 三级、四级和五级的分别为0.67、0.66和0.68, 可见达到三级以上时, 比值相对平稳, 细颗粒物是影响吉林市空气质量的主要因素。

参考文献

- [1]梁明易,董林,陶俊.广州冬季霾天气PM_{2.5}污染特征分析[J].中国环境监测,2007,23(5):52-54.
- [2]汪伟峰,俞杰,许丹丹.宁波市冬季大气中颗粒物及其主要组分的污染特征分析[J].环境科学,2011,15(4):20-23.
- [3]郭清彬,程学丰,候辉等.冬季大气中PM₁₀和PM_{2.5}污染特征及形貌分析[J].中国环境监测,2010,26(4):55-58.
- [4]包贞,冯银厂,焦荔等.杭州市大气PM_{2.5}和PM₁₀污染特征及来源解析[J].中国环境监测,2010,26(2):44-48.
- [5]王菊,李娜,房春生.以长春为例研究环境空气中TSP、PM₁₀和PM_{2.5}的相关性[J].中国环境监测,2009,25(2):19-21.
- [6]环境保护部,国家质量监督检验检疫局.GB3095-2012,环境空气质量标准[S].北京:中国环境科学出版社,2012-02-29.
- [7]环境保护部.HJ633-2012,环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)[S].北京:中国环境科学出版社,2012-02-29.
- [9]孙德智,于秀娟,冯玉杰.环境工程中的高级氧化技术[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [10]Mill A., Lee S. K., Lepre A. Photodecomposition of ozone sensitized by a film of titanium dioxide on glass[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,2003,155:199-205.
- [11]Einaga H., Ogata A., Futamura S., et al. The stabilization of active oxygen species by Pt supported on TiO₂[J]. Chemical Physics Letters, 2001,338:303-307.
- [12]Miyama Y., Sunada K., Fujiwara S., et al. Photocatalytic treatment of waste nutrient solution from soil-less cultivation of tomatoes planted in rice hull substrate[J]. Plant and Soil,2009,318:275-283.
- [13]Sunada K., Ding X. G., Utami M. S., et al. Detoxification of phytotoxic compounds by TiO₂ photocatalysis in a recycling hydroponic cultivation system of asparagus[J]. J. Agric Food Chem., 2008, 56:4819-4824.
- [14]张海燕,王宝辉,陈颖.光催化氧化处理含油污水的研究[J].化工进展,2003,22(1):67-70.
- [15]孙广垠,宋吉娜,张娟.TiO₂光催化氧化法深度处理印染废水的研究[J].工业水处理,2009,29(8):25-27.
- [16]董俊明,陈晓阳. TiO₂/GeO₂复合膜光催化氧化处理活性蓝染料废水[J].化工环保,2009,29(6):518-521.
- [17]王九思,蒲艳玲,李玉金,等.负载型TiO₂光催化氧化降解甲基橙的实验研究[J].甘肃科学学报,2006,18(3):120-122.
- [18]Kato K., Tsuzuki A., Taoda H., et al. Crystal structures of TiO₂ thin coatings prepared from the alkoxide solution via the dip-coating technique affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29:5911-5915.
- [1]高 彦,郑 珊,张育红.纳米氧化钛光催化材料及应用[M].北京:化学工业出版社,2002:42-45.
- [2]Carey J. H., Lawrence J., Tosine H. M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspension[J]. Bull Environ Contam, Toxicol, 1976, 16(5):697-701.
- [3]Sun Y. F., Pignatelli J. J. Evidence for a surface dual hole radical mechanism in the TiO₂ photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid[J]. E. S. T., 1995, 29:2065-2072.
- [4]Augugliaro V., Loddo V., Palmisano L., et al. Performance of heterogeneous photocatalytic systems: influence of operational variables on photoactivity of aqueous suspensions of TiO₂[J]. J. Catal., 1995, 153:32-40.
- [5]Robert J., John L. D., O'Neal G. G., et al. Photocatalytic decolorization of wastewater dyes[J]. Wat. Environ. Res., 1994, 66(1):50-53.
- [6]Wang Z. K., Charles K. Photocatalytic mineralization of 2,4,6-trinitrotoluene in aqueous suspensions of titanium dioxide[J]. Chemosphere, 1995, 30(6):1125-1136.
- [7]Dillert R., Fomfett I., Siebers U. Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: influence of hydrogen peroxide[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1996, 94(2-3):231-236.
- [8]吕 妍,仇雁翎,赵建夫. TiO₂半导体光催化氧化技术处理气相污染物研究进展[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(11):167-169.

(上接第12页)

参考文献