

水热法制备 PbMoO_4 微晶体及其光催化降解灭幼脲^{*}

姚 勇^{1,2} 陈高峰² 刘昌伟² 戴 珂^{1**} 陈 浩² 黄巧云¹

(1. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉, 430070; 2. 华中农业大学理学院, 武汉, 430070)

摘 要 以水热法合成的 PbMoO_4 微晶体为催化剂, 考察了反应溶液 pH、污染物初始浓度和催化剂用量对光催化降解灭幼脲的影响, 研究了光催化降解过程的反应动力学和作用机理. 结果表明, 最佳反应溶液 pH 6.0、污染物初始浓度 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、催化剂用量 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 反应 4 h 灭幼脲降解率达 99.96%, 矿化率达 66.4%, 降解反应符合一级动力学. 通过加入自由基清除剂对比实验发现, PbMoO_4 微晶体主要通过空穴和 $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用使灭幼脲降解, 其中空穴起主要作用.

关键词 光催化降解, PbMoO_4 , 灭幼脲, 动力学, 反应机理.

灭幼脲三号, 又称苏脲一号, 是我国自主开发的一种苯甲酰脲类杀虫剂, 该药广谱、高效, 广泛应用于小麦、玉米、甘蓝、油菜、柑桔等农作物^[1-2]. 但其作用缓慢, 残留期长, 水体中的残留对水产品安全、人体健康均构成威胁^[3].

光催化降解技术是自上世纪 70 年代发展起来的一种高级氧化技术^[4-5]. 作为处理水中有机污染物的重要手段, 以其反应条件温和、无选择性、降解彻底而得到了广泛应用. 近年来, 钼酸盐材料作为一类新型的光催化材料, 具有高表面能、多活性点、可重复使用性而受到人们的广泛关注^[6-7], 然而钼酸盐材料应用于降解灭幼脲以及有机污染物的研究鲜有报道.

本文采用水热法合成的 PbMoO_4 微晶体为催化剂, 考察了溶液 pH、底物浓度和催化剂用量等反应条件对灭幼脲光催化降解速率的影响, 并对降解动力学、矿化效果、催化剂作用机理进行了探讨.

1 实验部分

1.1 PbMoO_4 微晶体的合成

PbMoO_4 微晶体采用水热法合成^[7]: 称取一定量的 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 6(\text{NH}_4)\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ 溶于 20 mL 去离子水中, 加入 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CTAB 溶液 30 mL 搅拌 30 min. 称取一定量的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 20 mL 去离子水中, 缓慢滴加到前混合液中, 搅拌 10 min 使混合均匀. 用氨水调节 pH 值到 4.5 后转移到水热釜中 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 24 h. 洗涤烘干获得 (001) 晶面暴露的 PbMoO_4 微晶体.

将所得 PbMoO_4 微晶体用 X 射线衍射法和扫描电子显微镜进行表征.

1.2 光催化降解实验

降解实验采用自制的光催化装置: 400 W 高压汞灯 (带冷凝水装置) 从侧面照射石英杯, 光源距液面中心 15 cm. 反应时整个体系与外界隔绝避免光线射入, 溶液在石英杯中搅拌 30 min 使污染物在催化剂表面吸附充分. 然后打开紫外灯, 每隔一段时间取一定量的反应液. 静置 5 min 待催化剂自然沉降后取上清液, 过 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 滤膜进 Agilent-1200 液相色谱仪进行定量分析.

色谱条件: 色谱柱为 Agilent Eclipse XDB-C18 ($5 \text{ }\mu\text{m}$, $4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$); 流动相为甲醇-水, 体积比 20:80; 流速 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 进样量 $20 \text{ }\mu\text{L}$; 紫外检测器波长 263 nm.

2011 年 9 月 21 日收稿.

^{*} 高等学校博士学科点专项科研基金 (20100146110004); 湖北省自然科学基金 (2011CDB139); 中央高校基本科研业务费专项资金 (2011QC090) 资助.

^{**} 通讯联系人, Tel: 13971103970; E-mail: dk@mail.hzau.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 PbMoO_4 微晶体的表征

图 1 为不同温度下制备的 PbMoO_4 微晶体的 XRD 图谱. 从图 1 可以看出, 前驱体的 (112) 晶面与 (004) 晶面的衍射峰强度比 (I_{112}/I_{004}) 为 6.19, 与纯物质标准值 6.32 十分接近 (JCPD No: 74-1075). 当水热温度从 80 °C 升至 180 °C 时, 产物的衍射峰变得尖锐, 强度增强, I_{112}/I_{004} 值发生了明显下降. 水热温度为 180 °C 时, (004) 晶面的衍射峰异常增强, I_{112}/I_{004} 值为 0.08 且物相仍为正方晶系. 因此可以认为, 在 CTAB 的作用下水热 180 °C 制备的 PbMoO_4 微晶体表现出各向异性, 倾向于沿 (001) 晶面生长.

图 2 是 PbMoO_4 微晶体的扫描电镜图谱, 右上角的插图是其局部特写, 可以看到它是粒径 8 μm 左右的形貌规则的十八面体. 据文献报道, 该十八面体的顶部和底部两个面为 (001) 晶面^[8]. 类似文献报道, (001) 晶面暴露的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 纳米片与常规的 (131) 晶面暴露的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 纳米粒子和纳米片相比表现出更好的光催化活性. 其原因可能是 (001) 晶面上存在大量的氧缺失, 有利于抑制光生电子与空穴的复合, 同时促进了 $\cdot\text{OH}$ 与 OOH 自由基的生成^[9]. (001) 晶面暴露的 $m\text{-BiVO}_4$ 纳米片具有较好的光催化降解有机污染物和光解水产氧活性, 其原因可能是 (001) 晶面具有良好的亲水性与更高的表面能^[10].

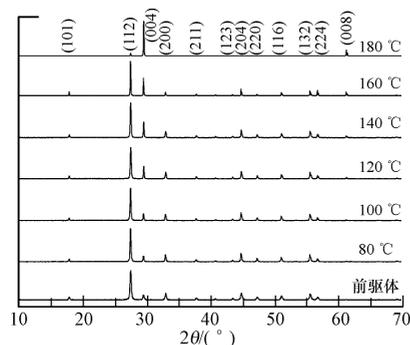


图 1 不同温度下制备 PbMoO_4 微晶体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of PbMoO_4 microcrystals derived from different hydrothermal temperatures

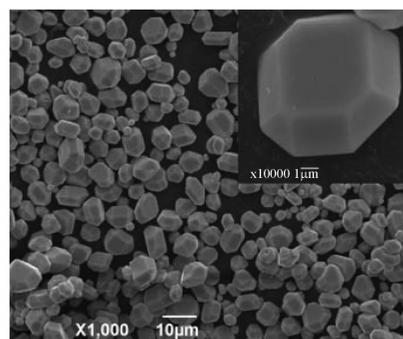


图 2 PbMoO_4 微晶体的扫描电镜图谱

Fig. 2 SEM image of PbMoO_4 microcrystals

2.2 光催化降解的影响因素

考察了反应溶液的初始 pH 对 PbMoO_4 微晶体光催化降解灭幼脲的影响. 灭幼脲的初始浓度为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂用量为 0.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 结果见图 3. 反应溶液初始 pH 接近中性时灭幼脲的光催化降解效率较大, 酸性或碱性条件下对降解不利. 灭幼脲的原始 pH 值为 5.2—5.3, 中性的环境下灭幼脲带正电. 据报道, PbMoO_4 微晶体的 (001) 晶面具有较高的负电荷密度^[8], 有利于灭幼脲在催化剂表面的吸附, 进而获得较高的降解率. 少量 OH^- 的加入会促使 PbMoO_4 的光生空穴向催化剂表面迁移, 与灭幼脲分子充分接触, 空穴的氧化作用体现得更加明显. 但 pH 值过高时, 灭幼脲的脲桥结构在暗反应阶段即与 OH^- 发生反应^[11], 影响了光反应阶段的考察. 为了避免调节 pH 时引入新的离子而干扰反应动力学的考察, 后面的降解实验均在原始 pH 下进行.

污染物的初始浓度对其降解效率有一定的影响. 图 4 为催化剂用量为 0.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时不同灭幼脲初始浓度的降解曲线. 灭幼脲初始浓度为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时降解效率较高, 随着浓度的增加降解率反而下降, 说明此反应是一个表面反应^[12]. 当催化剂表面活性位点对污染物分子的吸附-降解达到平衡时表现出较高的降解率, 即催化剂存在一个“吸附瓶颈”^[13]. 灭幼脲浓度过高则会影响 PbMoO_4 微晶体对光子的利用率, 光催化降解效率降低.

考察了 PbMoO_4 微晶体的加入量对光催化降解的影响, 其中灭幼脲初始浓度为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 由图 5 可知, 灭幼脲在无催化剂条件下 60 min 直接光降解达到 8.6%, 效果远低于光催化降解. 其中催化剂加入量为 0.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时有较大降解效率. 图 5 左下角的插图是不同催化剂浓度下紫外光透过反应液后的光强

(用照明功率密度 LPD 表示). 当催化剂用量过低时,不能充分利用紫外光,大部分光子能够穿透整个反应体系;而催化剂用量超过 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后透过溶液的光强急剧下降. 在污染物浓度一定的情况下,过量的 PbMoO_4 微晶体无法获得紫外光的激发,而受激发的部分 PbMoO_4 微晶体未能与灭幼脲作用,因而导致了降解效率的下降. 图 5 可以看出,催化剂用量为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时透过反应体系的光强基本相同,降解曲线也基本重合,验证了上述论断.

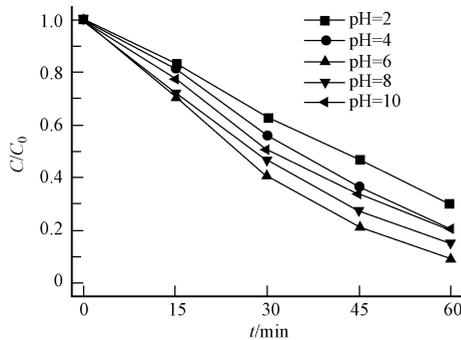


图 3 pH 对 PbMoO_4 微晶体光催化降解灭幼脲的影响

Fig. 3 Effect of initial pH on the photocatalytic degradation efficiency of chlorbenzuron over PbMoO_4 microcrystals

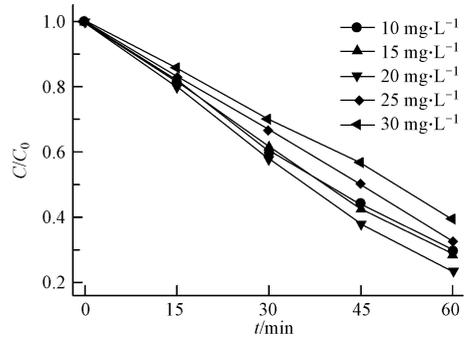


图 4 灭幼脲初始浓度对光催化降解的影响

Fig. 4 Effect of initial concentration of chlorbenzuron on the photocatalytic degradation efficiency of chlorbenzuron

2.3 光催化降解灭幼脲的动力学研究

在灭幼脲初始浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, PbMoO_4 微晶体用量为 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下光催化降解灭幼脲. 由图 6 可知 4 h 后灭幼脲降解率达到 99.96%, 矿化率达到 66.4%. 降解率与矿化率数据对比说明,光催化降解过程中积累了比原污染物灭幼脲更难降解的中间体,因而影响了矿化效果. 相关文献报道了类似的结果^[14]. 对降解率数据进行线性拟合发现其符合 Langmuir-Hinshelwood 一级动力学方程^[15], 拟合曲线方程为: $\ln(C/C_0) = -0.028 t$, 线性相关系数 $R^2 = 0.9897$. 反应速率常数为 0.028 s^{-1} .

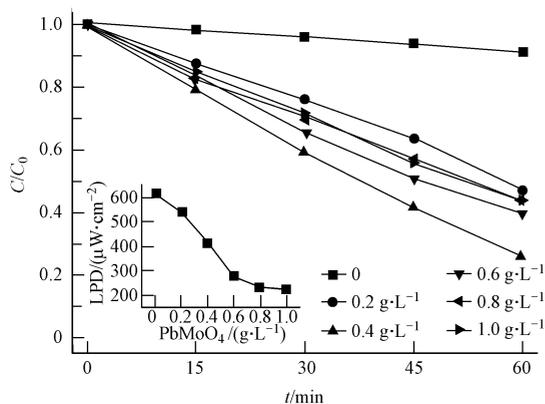


图 5 PbMoO_4 微晶体加入量对光催化降解灭幼脲的影响

Fig. 5 Effect of concentration of PbMoO_4 microcrystals on the photocatalytic degradation efficiency of chlorbenzuron

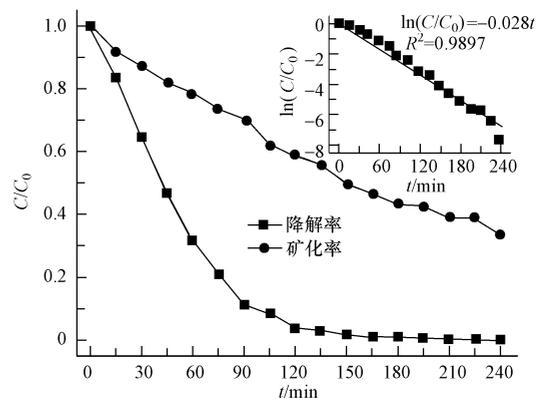


图 6 PbMoO_4 微晶体光催化降解灭幼脲的降解率与矿化率

Fig. 6 The photocatalytic degradation and mineralization rate of chlorbenzuron over PbMoO_4 microcrystals

2.4 PbMoO_4 微晶体的光催化作用机理

向反应体系中加入不同的自由基清除剂能抑制不同类型的氧化性物质,从而推断催化剂的作用机理. I^- 是极强的空穴和 $\cdot\text{OH}$ 清除剂,它能与空穴及吸附的 $\cdot\text{OH}$ 迅速反应使其湮灭^[16]. 向反应体系加入相当于灭幼脲浓度 100 倍的 KI, 由图 7 可以发现,灭幼脲的降解受到了极大的抑制. 反应速率常数由

0.028 s^{-1} 降至 0.005 s^{-1} , 可以推断空穴和 $\cdot\text{OH}$ 的作用占全部降解成分的 82.1%, 因此空穴和 $\cdot\text{OH}$ 在灭幼脲的降解过程中起着至关重要的作用.

异丙醇(isopropanol)的叔碳原子极易遭受氢原子的攻击, 反应速率常数高达 1.9×10^9 — $2.3 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ [17], 因此可以作为极好的 $\cdot\text{OH}$ 清除剂. 向反应体系加入相当于灭幼脲浓度 100 倍的异丙醇, 灭幼脲的降解速率常数由 0.028 s^{-1} 降为 0.020 s^{-1} . 可以推算 $\cdot\text{OH}$ 的作用占全部降解成分的 28.6%, 结合前面的数据可以知道空穴的作用占全部降解成分的 53.6%, 因此空穴在灭幼脲的光催化降解中起着主要的作用.

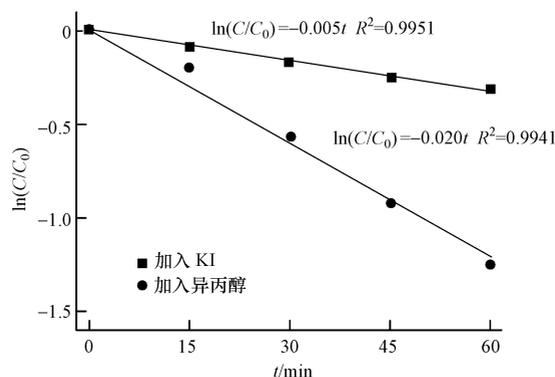


图 7 加入碘化钾和异丙醇后灭幼脲光催化降解的动力学曲线

Fig. 7 The kinetics for photocatalytic degradation of chlorbenzuron with KI or isopropanol

3 结论

(1) (001) 晶面较高的负电荷密度有利于灭幼脲在光催化剂表面的吸附, 因此具备较好的降解效果. 而“吸附瓶颈”则暗示存在一个最佳的污染物初始浓度. 透过溶液的光强说明光催化剂的用量与光子利用率密切相关, 后者直接影响到光催化降解的效率. 实验获得的最佳光催化降解条件为: 反应溶液 pH 6.0, 灭幼脲初始浓度 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, PbMoO_4 微晶用量 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

(2) PbMoO_4 微晶体光催化降解灭幼脲 4 h 的降解率为 99.96%, 矿化率为 66.4%. 反应中生成了中间产物, 降低了矿化效果. 光催化降解反应符合一级动力学方程, 反应速率常数为 0.028 s^{-1} .

(3) 通过加入自由基清除剂发现具有强氧化性的空穴和 $\cdot\text{OH}$ 对灭幼脲的光催化降解有重要影响, 其中空穴起主要作用.

参 考 文 献

- [1] 李云芝, 石瑞常, 刘文光, 等. 灭幼脲对家蚕的毒性试验及中毒症状[J]. 北方蚕业, 2008, 29(3): 18-19
- [2] 王冬, 杨弘平. 灭幼脲类杀虫剂对非目标生物的毒性及天敌生物的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 1999, 30(2): 166-170
- [3] 曲悦, 孟庆婷, 王爱香, 等. 血液灌流联合血液透析治疗灭幼脲中毒 1 例[J]. 中国血液净化, 2007, 6(10): 580-580
- [4] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(7): 37-38
- [5] Carey J H, J Lawrence, Tosine H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1976, 16(6): 697-701
- [6] 陈亚, 陈建林, 姚三丽, 等. Bi_2MoO_4 可见光催化去除 4BS 染料实验研究[J]. 环境化学, 2009, 28(6): 809-812
- [7] Shen M, Zhang Q, Chen H, et al. Hydrothermal fabrication of PbMoO_4 microcrystals with exposed (001) facets and its enhanced photocatalytic properties[J]. Cryst Eng Comm, 2011, 13(7): 2785-2791
- [8] Sczancoski J, Bomio M, Cavalcante L, et al. Morphology and blue photoluminescence emission of PbMoO_4 processed in conventional hydrothermal[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(14): 5812-5822
- [9] Zheng Y, Duan F, Wu J, et al. Enhanced photocatalytic activity of bismuth molybdates with the preferentially exposed (010) surface under visible light irradiation[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, 303(1/2): 9-14
- [10] Xi G, Ye J. Synthesis of bismuth vanadate nanoplates with exposed (001) facets and enhanced visible-light photocatalytic properties[J]. Chemical Communications, 2010, 46(11): 1893-1895
- [11] 刘国光, 周庆祥, 吕文英, 等. 灭幼脲类杀虫剂在环境中的降解机理研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2000, 28(3):

51-56

- [12] Ohko Y, Fujishima A, Hashimoto K. Kinetic analysis of the photocatalytic degradation of gas-phase 2-propanol under mass transport-limited conditions with a TiO_2 film photocatalyst[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(10): 1724-1729
- [13] Rengaraj S, Li X, Tanner P, et al. Photocatalytic degradation of methylparathion — An endocrine disruptor by Bi^{3+} -doped TiO_2 [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 247(1/2): 36-43
- [14] Tamimi M, Qourzal S, Assabbane A, et al. Photocatalytic degradation of pesticide methomyl: determination of the reaction pathway and identification of intermediate products[J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2006, 5(5): 477-482
- [15] Mehrvar M, Anderson W A, Moo-Young M, et al. Non-linear parameter estimation for a dynamic model in photocatalytic reaction engineering[J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(21): 4885-4891
- [16] Chen Y, Yang S, Wang K, et al. Role of primary active species and TiO_2 surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, 172(1): 47-54
- [17] Richard C, Bosquet F, Pilichowski J F, et al. Photocatalytic transformation of aromatic compounds in aqueous zinc oxide suspensions: effect of substrate concentration on the distribution of products[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997, 108(1): 45-49

Photocatalytic degradation of chlorbenzuron over PbMoO_4 microcrystals

YAO Yong^{1,2} CHEN Gaofeng² LIU Changwei² DAI Ke¹ CHEN Hao² HUANG Qiaoyun¹

(1. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan, 430070, China;

2. College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan, 430070, China)

ABSTRACT

PbMoO_4 microcrystals were prepared through a hydrothermal process and used for the photocatalytic degradation of chlorbenzuron. The kinetics and mechanism of the degradation reaction were investigated. The experimental results indicate that the optimum condition was observed at the pH of 6.0, the initial chlorbenzuron concentration of $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the catalyst dosage of $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. The degradation rate reached 99.96% after 4 h irradiation and the TOC removal achieved 66.4%. The reaction kinetics could be described by a first-order process. It was demonstrated by addition of scavengers that the valence band holes and hydroxyl radicals played a significant part in the degradation of chlorbenzuron, in which the hole acted a dominant role.

Keywords: photocatalytic degradation, PbMoO_4 , chlorbenzuron, kinetics, reaction mechanism.