

DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.00643

微反应器中二氧化钛/过氧化氢协同光催化降解及其应用

叶美英¹ 李宝兴¹ 叶荣民² 刘金华^{*1}

¹ (杭州师范大学化学系、物理系、杭州师范大学有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 微流控芯片研究所, 杭州 310036)

² (浙江省舟山海洋生态环境监测站, 舟山 316000)

摘要 在微流控芯片中利用二氧化钛/过氧化氢 (TiO₂/H₂O₂) 催化体系进行有机物的光催化降解及环境水样重金属分析。通过在微流控芯片中涂覆多孔纳米 TiO₂ 涂层,并以 UV-LED 为光源,制备光催化微反应器。以 H₂O₂ 为光催化氧化剂,在光强为 80 mW/cm²,流速为 1000 μL/h, H₂O₂ 浓度为 8% 时,光反应时间为 19 s 的条件下,0.2 mmol/L 亚甲基蓝降解率可达 99.6%。将此方法应用于含富里酸水样中 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 含量的测定,水样中 2.5 g/L 富里酸可在 96 s 内基本降解完全,释放出被吸附的 Cd²⁺ 和 Zn²⁺,实现准确测定。本方法具有降解效率高,二次污染少,分析速度快等优点,在环境水样分析中有较好的应用前景。

关键词 微反应器; 二氧化钛; 过氧化氢; 光催化降解; 环境分析

1 引言

近年来,紫外光催化氧化以其对有机物的特殊分解作用,已被广泛应用于环境水处理和水质分析等领域^[1,2]。在紫外光降解过程中常采用 TiO₂ 等纳米半导体作为催化剂^[1,2],并采用 O₂, H₂O₂, Fe²⁺ 等作为光催化氧化剂^[3,4]。其中 H₂O₂ 由于具有更高的氧化电位,不仅起到电子受体的作用,更能促进 ·OH 等强氧化性物质产生^[4]。研究表明, TiO₂/H₂O₂ 催化剂组合具有最为显著的光催化降解效能^[4,5]。

随着微型化的芯片实验室在化学和生命科学研究领域的广泛应用,采用微反应器进行光化学反应也成为光化学新的发展方向^[6,7]。光催化微反应器具有微通道内表面可负载大比表面积的固体催化剂、紫外光透射率高、光催化效率高等优点^[6,8]。Gorges^[9]和 Matsushita^[10]等在涂覆了 TiO₂ 薄膜的微反应器中进行了对氯苯酚的光催化降解研究,但降解率不高。Lindstrom 等^[8]在 TiO₂ 薄膜涂层的光催化微反应通道中通入氧气,使光降解效率明显提高。对于氧气饱和的 0.1 mmol/L 亚甲基蓝溶液,在 30 s 内光降解率达到 99.9%。此外, Daniel 等^[11]设计了电化学检测集成的微流控反应器,在其中采用 TiO₂ 催化光降解水中有有机物,并用伏安法测定水中重金属离子含量。本研究以内壁涂覆纳米 TiO₂ 薄膜的微流控芯片为光催化微反应器,研究微通道中 TiO₂/H₂O₂ 协同催化光降解亚甲基蓝的反应条件,并在此基础上进行环境水样中的重金属含量分析。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

UV-LED 点光源 (WATAgs); 紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司); TS2-60 注射泵 (保定兰格恒流泵有限公司); 紫外辐射计 (北京师范大学光电仪器厂); KQ 超声波清洗器 (昆山市超声波仪器有限公司); LK98B 微机电化学分析系统 (天津兰力科化学电子技术有限公司)。TiO₂ 粉末 (Degussa P25); 亚甲基蓝 (广州化学试剂厂); H₂O₂ (30%)、富里酸 (70%)。无特殊说明的试剂均为分析纯,实验用水为蒸馏水。

2.2 光催化微反应器的制备

玻璃微流控芯片的制备方法同文献 [12],用 CoreDRAW 12.0 软件设计微流控芯片透迤形通道,通

2009-09-04 收稿; 2009-12-01 接受

本文系国家自然科学基金 (Nos 10674039, 20675022)、全国博士学位论文作者专项基金 (No. 200320) 资助项目

* E-mail: 20050101-1jh@163.com

过光刻、湿法刻蚀、低温预键合及高温键合等技术加工而成(见图 1)。芯片通道长 210 mm,宽 0.57 mm,深 0.12 mm(见图 2a)。将 TiO_2 粉末用 0.1 mol/L HNO_3 配成为 5% 的粉末溶胶,使用前超声 30 min 使其分散均匀。用注射器在微流控芯片通道口注入溶胶,待通道内完全充满溶胶后,用注射泵以 300 $\mu\text{L}/\text{h}$ 的流速推出多余溶胶,将芯片置于烘箱内 100 维持 30 min。冷却后按照上述方法涂覆 5 层,置于马福炉内 420 维持 6 h。冷却后取出,则在微通道内壁制备了约 2 μm 厚的多孔 TiO_2 薄膜(见图 2b)。用环氧胶将聚四氟乙烯管(i d 0.5 mm, α d 2.1 mm, L 30 mm)与微通道的各个出口端连接。

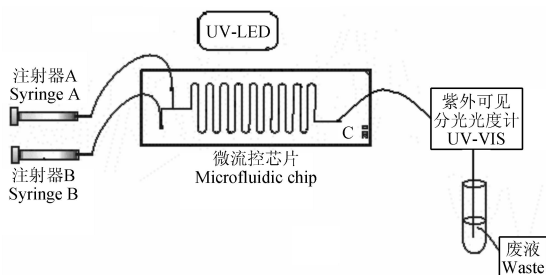


图 1 光催化微反应器示意图

Fig 1 Set-up of photocatalytic microreactor

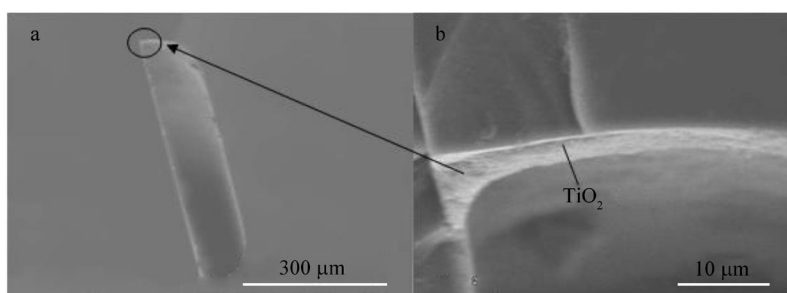


图 2 内壁沉积了 TiO_2 层的微流控芯片通道截面 SEM 图

Fig 2 SEM micrograph of the cross-section of typical microchannel immobilized with a porous layer of TiO_2

2.3 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 协同光催化氧化及在线检测

如图 1 所示的光催化反应装置,以 UV-LED 点光源为紫外光源,紫外光斑照射芯片通道部分。注射器 A 和 B 中分别为 0.2 mmol/L 亚甲基蓝溶液和一定浓度的 H_2O_2 溶液,以一定流速导入微通道中,进行光催化反应。将 C 端出口用硅胶管(250 mm \times 0.5 mm i d, 2.1 mm α d) 直接接入紫外可见分光光度计的流通检测池(体积为 60 μL)中进行在线检测。检测前用空气将导管及流通池内溶液推出,避免反应液被稀释。以时间扫描模式测定 611 nm 处反应产物吸光度随时间变化情况。吸光度稳定后,对反应产物进行光谱扫描。通过分别测定经 TiO_2 光催化降解的亚甲基蓝溶液在 611 nm 处的吸光度(A_x)和经空白芯片中光降解的亚甲基蓝溶液在 611 nm 处的吸光度(A_b),计算亚甲基蓝的光降解率(η),

$$\eta(\%) = 100 \times (A_b - A_x) / A_b$$
 反应结束后,微流控芯片中残留的亚甲基蓝用 10% H_2O_2 在 100 $\mu\text{L}/\text{h}$ 的流速、紫外光照条件下完全降解,以清洗通道。

2.4 含富里酸水样中 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的检测

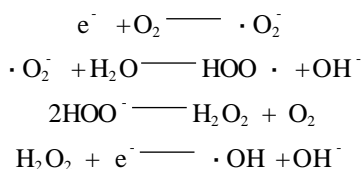
2% 富里酸水溶液用 0.45 μm 滤膜过滤后,与 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 标准溶液混合,配成富里酸浓度为 2.5 g/L; Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度分别为 0.25 g/L 的混合水样。将含富里酸水样置于注射器 A 中,注射器 B 中装入 4% H_2O_2 溶液,在一定的流速下通过 TiO_2 涂层微流控芯片进行光催化降解。收集流出液,与 1 mol/L $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 1:1(V/V) 混合,加入 0.15 g Na_2SO_3 以除去多余的 H_2O_2 ,用线性扫描伏安法在 -0.2 ~ -1.3 V 范围内测定 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的还原电流。

3 结果讨论

3.1 催化体系选择

分别考察了 TiO_2 , H_2O_2 , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 作为催化体系的亚甲基蓝紫外光降解反应情况(图 3)。单独用 H_2O_2 或 TiO_2 作为光催化氧化剂,亚甲基蓝光降解程度并不明显。而采用 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 协同催化时,亚甲基蓝的降解率达到 99.1% (以 611 nm 处吸光度计算)。可见, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 协同催化比单独采用 H_2O_2 或 TiO_2 具有更显著的催化降解能力。实验发现,当 H_2O_2 溶液通入 TiO_2 涂层芯片,在紫外光照射下立

即产生大量氧气气泡,且随着 H_2O_2 浓度、紫外光强的增大及光照时间延长,氧气量也增加。而 H_2O_2 溶液通入未涂层芯片时,即使在光强为 $140 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的紫外光照射下,也不会产生气泡。这可能是由于 TiO_2 在紫外光照射下产生的电子 (e^-) 空穴 (h^+) 对会促使 H_2O_2 分解产生氧气: $h^+ + 2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 进而发生如下一系列反应^[13,14]:



产生大量 $\cdot\text{O}_2^-$, $\text{HOO}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, O_2 等强氧化性基团,使得亚甲基蓝快速氧化分解。

3.2 强及光照面积选择

紫外光强度越大,透过玻璃基片及 TiO_2 涂层而到达通道内表面的紫外光子越多,引起 H_2O_2 分解的速度越快,光催化反应就越强烈。如图 4a 所示,固定通道部分的光照面积为 77 mm^2 ,亚甲基蓝的光降解率随着光强的增大而增大。当光强大于 $80 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 时降解率基本稳定。固定光强 $80 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 改变光照面积,如图 4b 所示,亚甲基蓝的光降解率随着光照面积的增大而增大。但当光照面积大于 77 mm^2 时降解率基本不变。因此最佳光强和光照面积选择 $80 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 和 77 mm^2 。

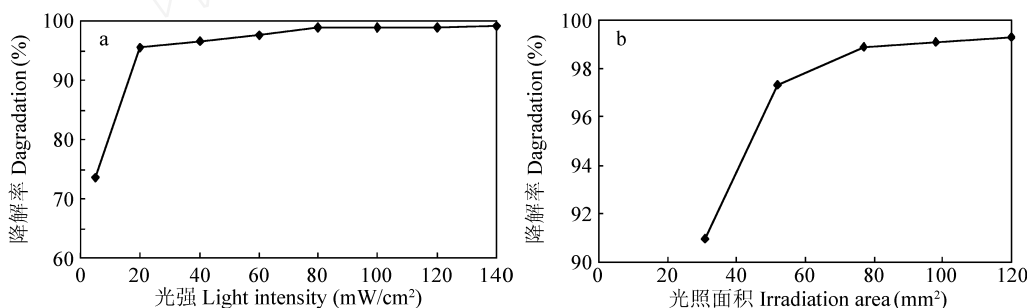


图 4 紫外光强 (a) 及光照面积 (b) 对亚甲基蓝降解率的影响

Fig 4 Influence of UV light intensity (a) and irradiation area (b) on degradation rate of methylene blue (MB) $C_{\text{MB}}: 0.2 \text{ mmol/L}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}: 4\%$; 流速 (Flow rate): $1000 \mu\text{L}/\text{h}$; 有效反应时间 (Effective residence time): 19 s . (a) 光照面积 (Irradiation area): 77 mm^2 ; (b) 光强 (Light intensity): $80 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

3.3 流速的选择

流速决定了反应物在通道中进行光催化反应的时间。流速越慢,亚甲基蓝与 H_2O_2 在通道中的停留时间越长,由 H_2O_2 分解产生的强氧化性基团就越多,亚甲基蓝的光降解就越彻底;但流速过慢,产生的 O_2 太多,干扰紫外检测,在线检测时间也就越长(图 5);而流速太快则亚甲基蓝的光降解不完全,易在通道中积聚而使重现性变差。由图 5 可见,当流速小于 $1000 \mu\text{L}/\text{h}$ 时,亚甲基蓝降解程度已基本相同。因此选择 $1000 \mu\text{L}/\text{h}$ 为最佳流速,此时光反应时间仅为 19 s ,完成一次测定的时间少于 400 s 。

3.4 H_2O_2 浓度对光降解效能的影响

H_2O_2 浓度越高越易发生分解,产生更多的强氧化性基团,相同条件下亚甲基蓝的降解率也越高。如图 6 所示,未涂层芯片中由于没有 TiO_2 , H_2O_2 分解产生的氧化性基团少,因此亚甲基蓝的光降解率低。而 TiO_2 涂层芯片中,在所考察的 H_2O_2 浓度范围内,亚甲基蓝的降解率均大于 95% 。其中 H_2O_2 浓度为 8% 时,亚甲基蓝降解率达到 99.6% 。 H_2O_2 浓度为 10% 时降解率反而略有降低,可能是由于高浓度的 H_2O_2 会吸收一定量的自由基而发生分解^[3]。

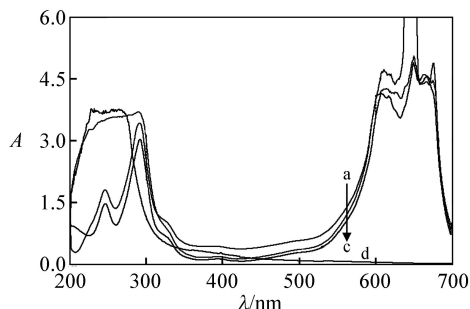


图 3 不同催化剂条件下亚甲基蓝紫外光降解产物的吸收光谱图

Fig 3 Absorbance spectra of four chip effluents in different catalysis system

a Without catalyst; b Without TiO_2 in $4\% \text{ H}_2\text{O}_2$; c TiO_2 涂层芯片,无 H_2O_2 (Photocatalysis with TiO_2 , without H_2O_2); d TiO_2 涂层芯片, $4\% \text{ H}_2\text{O}_2$ (Potocatalysis with TiO_2 and $4\% \text{ H}_2\text{O}_2$). 光强 (Light intensity): $80 \text{ mW}/\text{cm}^2$; 流速 (Flow rate): $1000 \mu\text{L}/\text{h}$.

3.5 环境水样中重金属的测定

环境水样中的重金属离子易被腐殖质等有机物吸附,对环境水质分析产生影响。采用 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 协同催化光降解含 2.5 g/L 富里酸的金属离子水样,从而释放被富里酸吸附的 Cd^{2+} 与 Zn^{2+} ,并用伏安法测定。由表 1 可知,混合水样中 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的还原电流值明显低于标液中的还原电流,表明 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 明显被富里酸所吸附。而当水样经 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 协同催化光降解后,吸附的 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 被释放出来,电流随光降解时间增加明显增大。当水样在微流控芯片中光降解反应时间为 96 s 时, Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的还原电流与标准溶液的电流大小基本相同,表明富里酸基本降解完全。可见采用 TiO_2 与 H_2O_2 协同催化光降解环境水样可使被吸附的金属离子完全释放,实现水中重金属含量的准确测定。

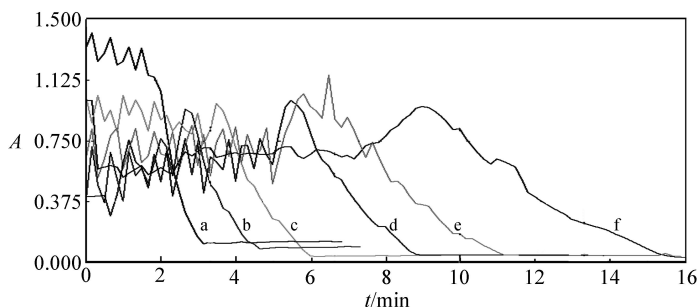


图 5 TiO_2 涂层芯片中不同流速条件下亚甲基兰光降解的吸光度时间曲线

Fig 5 Absorbance-time curves of photodegraded MB at different flow rate

a 1500 $\mu\text{L}/\text{h}$; b 1200 $\mu\text{L}/\text{h}$; c 1000 $\mu\text{L}/\text{h}$; d 800 $\mu\text{L}/\text{h}$; e 600 $\mu\text{L}/\text{h}$; f 400 $\mu\text{L}/\text{h}$; 光强 (Light intensity): 80 mW/cm^2 ; $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$: 4%; 光照面积 (Irradiation area): 77 mm^2 。

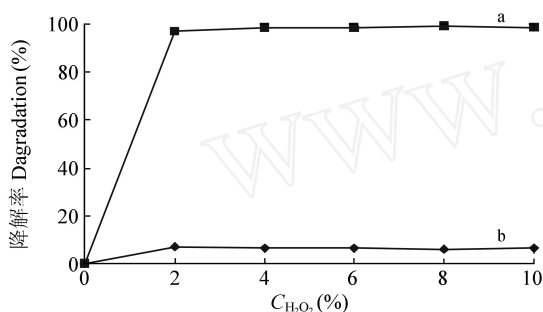


图 6 H_2O_2 浓度对亚甲基兰降解率的影响

Fig 6 Influence of H_2O_2 concentration on photodegradation efficiency on the degradation rate of MB

a TiO_2 涂层芯片 (TiO_2 coated microreactor); b 未涂层芯片 (TiO_2 -free microreactor)。光强 (Light intensity): 80 mW/cm^2 ; 流速 (Flow rate): 1000 $\mu\text{L}/\text{h}$; 光照面积 (Irradiation area) 77 mm^2 。

表 1 伏安法测定含富里酸的混合水样

Table 1 Voltammetric detection of heavy metals in Fulvic acid containing water samples

反应物流速 Flow rate of reagents ($\mu\text{L}/\text{h}$)	光降解时间 Time of photodegradation (s)	Cd^{2+} 峰电流 $i_{\text{pCd}^{2+}}$ (mA)	Zn^{2+} 峰电流 $i_{\text{pZn}^{2+}}$ (mA)
/	0	4.54	12.32
800	24	4.96	12.95
400	48	5.10	13.24
200	96	5.81	14.03
/	Cd^{2+} and Zn^{2+} standard solution	5.85	14.43

混合水样中富里酸浓度 (Concentration of Fulvic acid): 2.5 g/L; Cd^{2+} , Zn^{2+} : 0.0625 g/L; 工作电极 (Working electrode): 滴汞电极 (Dropping mercury electrode); 参比电极 (Reference electrode): Ag/AgCl (3 mol/L KCl); 辅助电极 (Auxiliary electrode): Pt; 扫描电压 (Scanning potential): -0.300 ~ -1.200 V。

4 结论

本研究在微流控芯片中涂覆一层多孔纳米 TiO_2 涂层,并以 UV-LED 为光源,制备成光催化微反应器。考察了 TiO_2 , H_2O_2 , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 作为催化体系的亚甲基兰紫外光降解反应情况,其中 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 协同催化具有最强的催化氧化能力。在光强为 80 mW/cm^2 ,流速为 1000 $\mu\text{L}/\text{h}$, H_2O_2 浓度为 8% 的条件下,仅需 19 s 即可使 0.2 mmol/L 亚甲基兰降解率达到 99.6%。与 Lindstrom 等^[18]采用 O_2 协同光催化的结果相比,本方法反应时间更短,所需的紫外光强更低。同时采用 UV-VIS 分光光度计进行在线检测,提高了分析速度。

将本方法应用于环境水样中重金属含量的测定,水样中 2.5 g/L 富里酸可在 96 s 内基本降解完全,从而释放富里酸所吸附的金属离子,使得测定结果准确。与文献 [11] 报道的方法相比,本方法对高浓

度有机物有更强的降解能力,但实验条件及在线电化学检测方法等方面还有待进一步研究。

References

- 1 Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, Bahnemann D W. *Chemical Review*, **1995**, 95(1): 69 ~ 96
- 2 ZHAO Yan(赵燕), ZHOU Na(周娜), XIE Zhen-Wei(谢振伟), DAN De-Zhong(但德忠). *Chemistry Online(化学通报)*, **2005**, (11): 856 ~ 862
- 3 Saritha P, Raj D S S, Apama C, Laxmi P N V, Himabindu V, Anjaneyulu Y. *Water Air Soil Pollut*, **2009**, 200(1-4): 169 ~ 179
- 4 Adan C, Carballo J, Bahamonde A, Martínez-Arias A. *Catalysis Today*, **2009**, 143(3-4): 247 ~ 252
- 5 Garcia J C, Oliveira J L, Silva A E C, Oliveira C C, Nozaki J, de Souza N E. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 147(1-2): 105 ~ 110
- 6 Coyle E E, Öelgemöller M. *Photochem. Photobiol Sci*, **2008**, 7: 1313 ~ 1322
- 7 Matsushita Y, Ichimura T, Ohba N, Kumada S, Sakeda K, Suzuki T, Tanibata H, Murata T. *Pure Appl Chem.*, **2007**, 79(11): 1959 ~ 1968
- 8 Lindström H, Wootton R, Iles A. *AIChE*, **2007**, 53(3): 695 ~ 702
- 9 Gorges R, Meyer S, Kreisel G. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2004**, 167: 95 ~ 99
- 10 Matsushita Y, Ohba N, Kumada S, Sakeda K, Suzuki T, Ichimura T. *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 135(S1): S303 ~ S308
- 11 Daniel D, Gutz I G R. *Electrochemistry Communications*, **2007**, 9(3): 522 ~ 528
- 12 YN Xue-Feng(殷学锋), SHEN Hong(沈宏), FANG Zhao-Lun(方肇伦). *Chinese J. Anal Chem. (分析化学)*, **2003**, 31(1): 116 ~ 119
- 13 Izumi I, Dunn W W, Wollbom K O, Fan F F, Bard A J. *J. Phys Chem.*, **1980**, 84: 3207 ~ 3210
- 14 Bard A S. *J. Photochem.*, **1979**, 10: 59 ~ 75

Photodegradation of Organics with Titanium Oxide/Hydrogen Peroxide Catalyst System in Microreactor and Its Application in Environmental Analysis

YE Mei-Ying¹, LI Bao-Xing¹, YE Rong-Min², LIU Jin-Hua^{*1}

¹ (Department of Chemistry, Department of Physics, Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology of Ministry of Education, and Microfluidic Chip Institute, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310012)

² (Zhejiang Provincial Zhoushan Marine Ecological Environmental Monitoring Station, Zhoushan 316000)

Abstract A microreaction system based on microfluidic chip for photodegradation of organic pollutants and environmental analysis with TiO₂/H₂O₂ catalyst system has been developed. In this system, a porous TiO₂ layer was immobilized on the inner wall of the microchip, a UV-LED was employed as the light source, H₂O₂ acts as both electron acceptor and oxidant in the photodegradation of methylene blue (MB) process. Under the condition of incident light intensity of 80 mW/cm², flow rate of 1000 μL/h, C_{H₂O₂} 8% and effective residence time of 19 s, the degradation rate of 0.2 mmol/L MB reached to 99.6%. The method was applied for the environmental analysis with quinate Cd(II)-Fulvic acid and Zn(II)-Fulvic acid as a model system. The voltammetric wave of Cd(II) and Zn(II) was effectively suppressed in the presence of Fulvic acid in excess. Significant acceleration of the recovery of the Cd(II) and Zn(II) signal after UV irradiation was observed, and complete recovery of the Cd(II) and Zn(II) signal was achieved after a photoreaction time of 96 s in the photocatalytic microreactor.

Keywords Microreactor; Titanium oxide/hydrogen peroxide; Photodegradation; Environmental analysis

(Received 4 September 2009; accepted 1 December 2009)