

杜艳艳, 戴儒南, 吴垚, 等. 2009 酒石酸协同下 TiO_2 光催化降解水中甲基橙 [J]. 环境科学学报, 29(8): 1707–1712
Du Y Y, Dai R N, Wu Y, *et al*. 2009. Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO_2 combined with tartaric acid [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(8): 1707–1712

酒石酸协同下 TiO_2 光催化降解水中甲基橙

杜艳艳, 戴儒南, 吴垚, 兰叶青*

南京农业大学理学院, 南京 210095
收稿日期: 2008-10-24 修回日期: 2009-02-25 录用日期: 2009-06-04

摘要: 实验研究了酒石酸协同下 TiO_2 光催化降解水中甲基橙的作用机理及其影响因素. 结果表明, 紫外光照射下, 酒石酸对 TiO_2 降解甲基橙有显著的协同作用, 其降解速率常数为单独 TiO_2 作用时的 10 倍, 是单独酒石酸作用时的 180 倍; 溶液 pH 越低, 甲基橙的降解速率越快; 酒石酸初始浓度对甲基橙光催化降解速率也有明显的影响, 酒石酸浓度越高, 甲基橙的光催化降解速率越快, 但当酒石酸浓度大于 1 mmol L^{-1} , 甲基橙的降解速率增加缓慢, 达 2 mmol L^{-1} 后反应速率基本不再增加.
关键词: 酒石酸; TiO_2 ; 甲基橙; 光催化降解

文章编号: 0253-2468(2009)08-1707-06 中图分类号: X131 文献标识码: A

Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO_2 combined with tartaric acid

DU Yanyan, DAIRunan, WU Yaq, LAN Yeqing*
College of Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095

Received 24 October 2008 received in revised form 25 February 2009; accepted 4 June 2009

Abstract The mechanism and influence of photocatalytic degradation of methyl orange by tartaric acid and TiO_2 were studied in aqueous solution. The results demonstrate that the degradation of methyl orange can be markedly accelerated by tartaric acid and TiO_2 together under ultraviolet light irradiation. The rate constant is 10 times and 180 times respectively, greater than those by TiO_2 and tartaric acid alone. Lower pH results in much higher photocatalytic degradation of methyl orange. In addition, the degradation rate increases greatly with initial concentration of tartaric acid when it is $\leq 1 \text{ mmol L}^{-1}$, but the reaction rate reaches a peak when the initial concentration is $\geq 2 \text{ mmol L}^{-1}$.
Keywords tartaric acid; TiO_2 ; methyl orange; photocatalytic degradation

1 引言 (Introduction)

染料作为一类重要的化工产品, 在工业生产和日常生活中有着广泛的应用. 生产和应用染料的工厂排放废水中残留的染料分子进入水体后, 会造成严重的环境污染 (董丽丽, 2002; 何谨馨, 2004). 因此, 寻找有效的去除染料废水的方法具有重要的现实意义. TiO_2 多相光催化氧化产生的羟基自由基具有对污染物无选择性、降解彻底且无毒的特点 (沈伟韧等, 1998; Andronic *et al*, 2007; Maezawa *et al*, 2007; Gupta *et al*, 2007; Rizzo *et al*, 2007), 成为目前研究降解有机染料的热点和关注的重点.
有文献报道, TiO_2 可降解一些羧酸并产生

$-\text{COO}^\bullet$ 、 $\text{HO}_2^\bullet$, 而且在水中溶解氧存在下可生成 $^\bullet\text{OH}$ (Quici *et al*, 2005, 2007; Karunakaran *et al*, 2007). 这些自由基是反应中生成的光化学活性中间体, 具有光化学活性, 有促进光化学反应的可能. 因此, 本文对酒石酸与 TiO_2 共同作用下甲基橙的光降解反应动力学及影响因素进行研究, 并对其反应机理进行了初步探讨, 旨在为提高 TiO_2 的光催化效率提供理论和实践依据.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 仪器和试剂
仪器: UV-1700 紫外可见分光光度计; 高效液相色谱仪 (Waters 公司), Lichrospher C_{18} 柱 (250 mm $\times$

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 40671089)
Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40671089)
作者简介: 杜艳艳 (1983—), 女, E-mail 2006111018@njau.edu.cn * 通讯作者 (责任作者), E-mail lanyq102@njau.edu.cn
Biography: DU Yanyan (1983—), female, E-mail 2006111018@njau.edu.cn * Corresponding author, E-mail lanyq102@njau.edu.cn
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

4 6 mm, 5 μm); DELTA 320 酸度计; Sartorius AG 电子天平; 光化学反应仪, 汞灯 (500 W); 氙灯 (500 W); 可见光滤光片, 恒温控制箱, 50 mL反应管.

试剂: 甲基橙 (MO)、酒石酸 (TA) 和氢氧化钠均为分析纯, 硫酸为优级纯, 甲醇为色谱纯, T D₂为 Degussa P-25

2 2 实验方法

所有实验在光化学反应仪 (如图 1所示) 中进行. 在配制好的甲基橙溶液中, 加入一定量的酒石酸储备液和 P-25 T D₂粉末, 用 NaOH 和 H₂SO₄调节 pH 值后, 转移至 50 mL的反应管中, 并置于反应器. 在无光条件下先搅拌 1 m in后, 开启光源灯并开始计时, 根据反应速率选取适当时间间隔取样 2 mL, 用 0.45 μm 过滤器分离除去 T D₂. 然后准确吸取 1 mL过滤液并用去离子水稀释至 10 mL, 再用 UV-1700紫外可见分光光度计于甲基橙最大吸收波长 460 nm 处测定甲基橙的吸光度. 甲基橙浓度的液相色谱测定条件: 流动相: 甲醇-水 (40: 60), 流速 0.6 mL·m in⁻¹, 检测波长 460 nm. pH 影响实验中, 选取 pH = 2 4和 6三个水平. 不同光源影响实验中, 不同波长光源分别选用可见光 (500 W 氙灯加滤光片)、模拟日光 (500 W 氙灯)和紫外光 (500 W 汞灯). 本研究中的其余实验条件为: pH = 4 光源为紫外光.

甲基橙降解率计算:

$$\rho = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C₀、C 表示降解前后甲基橙染料溶液的浓度 (m g L⁻¹), A₀、A 表示降解前后甲基橙染料溶液的吸光度.

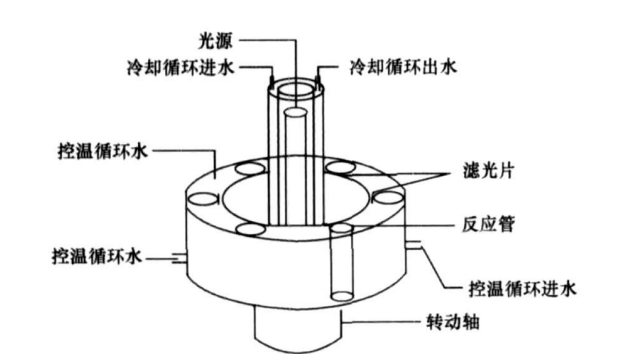


图 1 光化学反应仪

Fig. 1 Schematic diagram of the photochemical reactor

3 结果 (Results)

3 1 紫外光照射下酒石酸协同 T D₂降解甲基橙

图 2a是 pH = 4 [MO] = 30 m g L⁻¹, [T D₂] = 30 m g L⁻¹, [TA] = 1 m m o l L⁻¹时, T D₂、酒石酸单独作用以及二者共同存在下分别对甲基橙的光催化降解率比较. 由图 2a可以看出, 在紫外光照射下, 甲基橙以及酒石酸/甲基橙体系中反应 50 m in 未能明显观察到甲基橙的降解, 其降解率小于 3%; 同样条件和反应时间内, T D₂/甲基橙体系中甲基橙的降解率可达 40%; 而酒石酸对 T D₂降解甲基橙有显著的协同作用, 历时 40 m in降解率即可达到 98% 以上. 为研究甲基橙降解反应动力学, 以甲基橙吸光度比的对数 ln (A₀/A)为纵坐标, 反应时间 t为横坐标作图 (如图 2b), 得一级反应拟合方程及可决系数 (表 1).

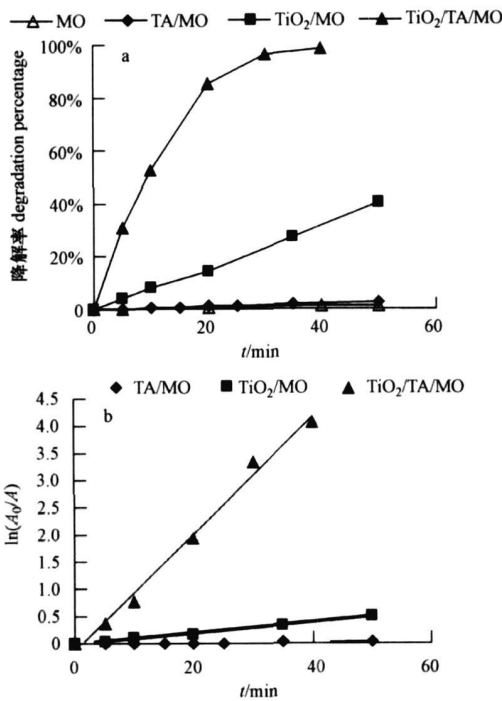


图 2 酒石酸和 T i O₂对甲基橙光催化降解的影响

Fig. 2 The effect of tartaric acid and T i O₂ on the photodegradation of MO under ultraviolet light

由表 1可以看出, ln (A₀/A)与 t显现出较好的线性关系, R² > 0.9885 表明反应符合一级反应速率方程. 单独酒石酸和 T D₂作用下的速率常数分别为 0.0006 m in⁻¹和 0.0101 m in⁻¹, 而二者共同存在时的速率常数明显增大, 为 0.1077 m in⁻¹, 为单独酒石酸作用时的 180倍和单独 T D₂作用时的 10倍. 这

表明添加酒石酸后 TiO_2 对甲基橙的去除效果有显著的提高, 两者共存时存在较好的协同催化作用.

表 1 酒石酸和 TiO_2 协同作用时光催化降解甲基橙的一级反应拟合方程
Table 1 Line-fit equations and correlation coefficients of the first-order reaction forMO removal in the presence of tartaric acid and TiO_2 under ultraviolet light

反应条件			速率常数 k/min^{-1}	拟合方程	可决系数 R^2
甲基橙 $c/(\text{mg L}^{-1})$	酒石酸 $c/(\text{mmol L}^{-1})$	TiO_2 $c/(\text{mg L}^{-1})$			
30	1	0	0.0006	$y = 0.0006x + 0.0005$	0.9943
	0	30	0.0101	$y = 0.0101x - 0.0166$	0.9885
	1	30	0.1077	$y = 0.1077x - 0.1406$	0.9911

注: y 为 $\ln(A_0/A)$, x 为反应时间 $t(\text{min})$.

同时, 上述条件下, 通过液相色谱仪监测 TiO_2 / 酒石酸协同降解甲基橙时甲基橙浓度的变化 (见图 3). 由图 3可以看出, 随着反应时间的增加, 体系中

甲基橙浓度逐渐降低, 到 60 min 时甲基橙的特征峰已经完全消失, 表明甲基橙被全部降解.

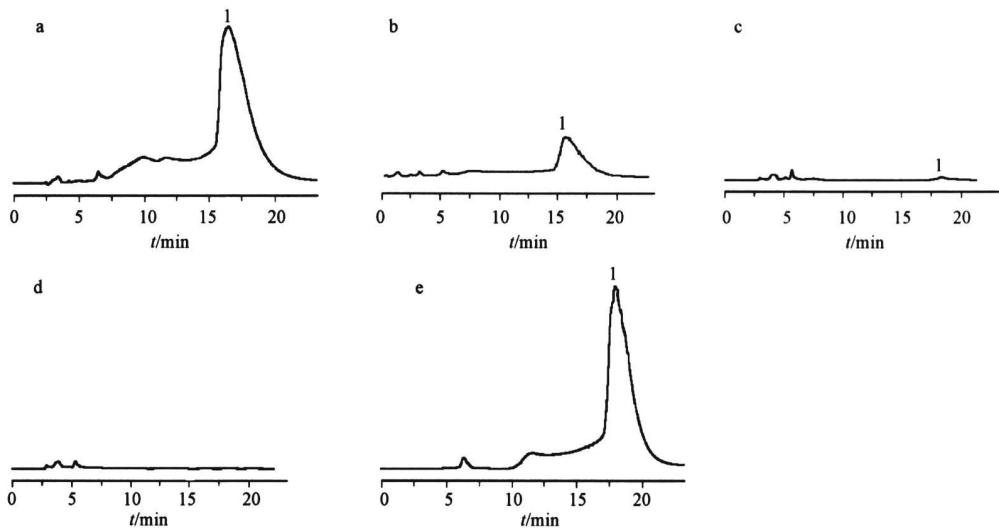


图 3 TiO_2 / 酒石酸协同降解甲基橙的高效液相色谱图 (a. 0 min; b. 20 min; c. 40 min; d. 60 min; e. 单一甲基橙)

Fig. 3 HPLC chromatograms of MO degradation by TiO_2 and tartaric acid under light (a. 0 min; b. 20 min; c. 40 min; d. 60 min; e. MO)

3.2 pH 对甲基橙光降解的影响

图 4 为 $[\text{MO}] = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{TA}] = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TiO_2 + 甲基橙与

TiO_2 / 酒石酸 + 甲基橙体系在不同 pH 下的一级反应速率常数及甲基橙去除率的变化情况. 由图 4 可以看出, pH 越低, 反应速率越快, 甲基橙的去除率越

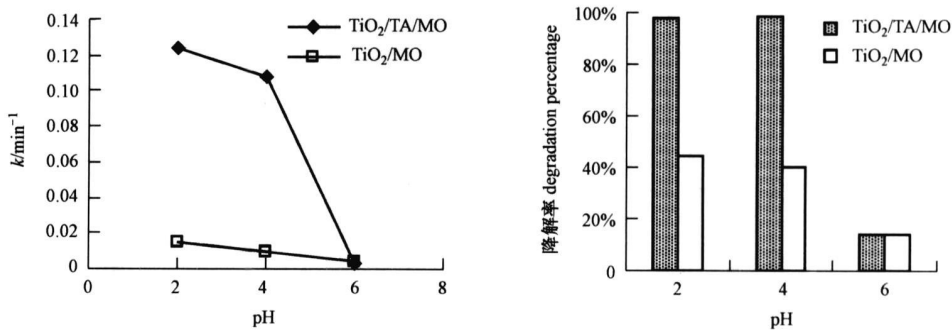


图 4 pH 对甲基橙光催化降解的影响

Fig. 4 Effect of pH on the photodegradation of MO under ultraviolet light
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

高. 不同 pH 下, 添加酒石酸与否对反应的影响也截然不同. pH = 6 时, 添加酒石酸对反应速率没有促进作用; 而 pH = 2 和 pH = 4 添加酒石酸则对反应促进作用较大, 反应速率提高达 10 倍之多.

3.3 酒石酸浓度对甲基橙光降解的影响

酒石酸在 TiO_2 /酒石酸体系中对甲基橙的降解过程起着重要作用, 酒石酸初始浓度对甲基橙光催化降解速率常数影响如图 5 所示. 从图 5 可以看出, pH = 4, $[\text{MO}] = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 30 \text{ mg L}^{-1}$ 条件下, 酒石酸在较低的浓度范围内, 酒石酸初始浓度的增加能显著提高反应速率; 但当酒石酸浓度超过 1 mmol L^{-1} , 甲基橙的降解速率常数增加缓慢; 大于 2 mmol L^{-1} 时, 降解速率常数基本不变.

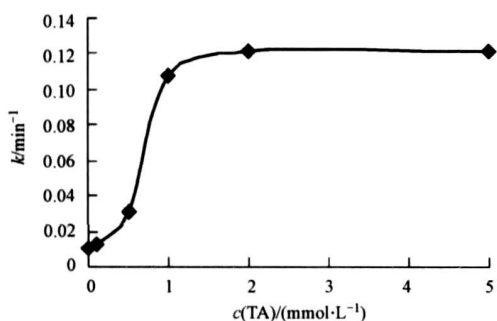


图 5 酒石酸初始浓度对甲基橙光催化降解速率常数的影响

Fig. 5 Effect of initial tartaric acid concentration on the rate constant of photodegradation of MO under ultraviolet light

3.4 不同波长的光源照射对甲基橙降解的影响

不同波长的光源对甲基橙降解的影响主要表现在光催化剂对光波的吸收能力, 如图 6 所示. 从图 6 可以看出, pH = 4, $[\text{MO}] = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{TA}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, TiO_2 /酒石酸在紫外线下对甲基橙的降解快速而彻底; 模拟日光

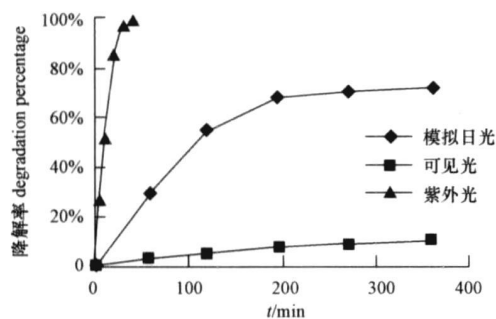


图 6 不同光源对甲基橙光催化降解的影响

Fig. 6 The effect of different light sources on the photodegradation of MO

下在 360 min 内降解甲基橙达 70% 左右后基本不再变化; 而可见光照射对甲基橙降解效果甚微.

4 讨论 (Discussion)

基于上述研究结果, pH、酒石酸浓度和光波对反应都有很大的影响.

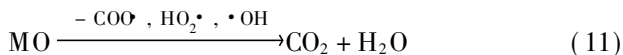
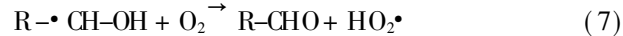
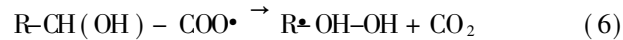
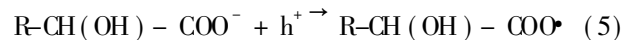
pH 对反应的影响主要是因为溶液的 pH 值不同, TiO_2 的界面电荷就会发生改变, 进而影响半导体表面对有机物的吸附行为. 而光催化反应主要发生在光催化剂表面, 通过对吸附于表面的污染物直接进行氧化降解, 或通过氧化表面吸附的羟基而生成的强氧化性羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 将污染物氧化, 因而其吸附作用尤为重要 (邓南圣等, 2003). 研究表明, P-25 TiO_2 的等电点 $\text{pH}_{\text{zpc}} = 5.8 \sim 6.8$ (Guettal *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 1999). 当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ 时, TiO_2 表面带正电, 阴离子容易吸附于其表面; 而当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ 时, TiO_2 表面带负电, 对阳离子有较强的吸附作用. 因此, 当 $\text{pH} < 6$ 时, 带负电的甲基橙 ($\text{pK}_{\text{a}1} = 3.4$) (解庆范等, 2008) 和酒石酸 ($\text{pK}_{\text{a}1} = 3.04$) (朱灵峰, 2003) 吸附于 TiO_2 表面; pH = 6 时接近 TiO_2 的等电点, TiO_2 表面呈电中性, 不利于带电粒子在 TiO_2 表面的吸附, 导致甲基橙光催化降解速率常数明显下降. 另一方面, pH 较低时, TiO_2 带正电, 有利于光生电子向 TiO_2 表面转移, 从而促进水中的溶解氧与电子作用生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 并与 H^+ 进一步作用生成 $\cdot\text{OH}$ (邓南圣等, 2003), 因此酸度越高, 越有利于自由基的产生. 上述两种因素的综合作用是反应体系在酸性条件下达到较好降解效率的主要原因.

酒石酸初始浓度对甲基橙降解的影响表明在 TiO_2 浓度一定时, 2 mmol L^{-1} 酒石酸在 TiO_2 表面吸附已达饱和, 过量的酒石酸不会增加 $-\text{COO}^-$ 在 TiO_2 表面的吸附. 因此, 从达到最大去除速率和节约成本方面综合考虑, 本研究认为 1 mmol L^{-1} 为酒石酸最佳初始浓度.

TiO_2 的光化学活性主要表现在紫外区, TiO_2 的带隙为 3.2 eV, 光催化所需要入射光最大波长为 387 nm. 当波长 $\leq 387 \text{ nm}$ 的光照射时, TiO_2 价带电子才被激发到导带, 并向 TiO_2 粒子表面迁移生成电子空穴对, 在 TiO_2 表面发生一系列反应 (刘冬莲等, 2003). 而紫外光 (汞灯平均波长 365 nm) 能够激发 TiO_2 的价带电子, 添加酒石酸后系统也主要在紫外光照下有较好的催化效果. 这表明 TiO_2 仍然是系统中主要的光敏物质, 酒石酸是通过接受 TiO_2 光激发

的电子空穴对产生大量光化学活性物质, 从而促进反应进行. 模拟日光对甲基橙的降解也主要是利用其中的紫外光, 这部分紫外光含量少能量弱, 因此对 TIO_2 的激发不彻底, 不能完全降解甲基橙; 同时也表明可见光能量不足以激发 TIO_2 的价带电子, 对甲基橙去除效果微弱.

添加酒石酸促进 TIO_2 催化效率, 主要是提高了光量子效率. Quici 等 (2007) 和 Kanunakaran 等 (2007) 通过对 TIO_2 降解柠檬酸和草酸等羧酸的研究发现, 其去除机理主要是 TIO_2 光生电子空穴对与羧酸作用产生羧酸自由基、双氧水和羟基自由基等, 最后生成二氧化碳和酮, 从而达到去除效果. 类似于上述反应, TIO_2 /酒石酸光催化降解甲基橙可能是 TIO_2 与酒石酸作用产生自由基, 通过生成的自由基对甲基橙进行降解, 达到去除效果. 其可能的机理为:



式中, $\text{R} = -\text{CH(OH)-COOH}$.

酒石酸以阴离子形式吸附于 TIO_2 表面, 与 TIO_2 表面的光生电子空穴对作用生成 $-\text{COO}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 H_2O_2 以及 $\cdot\text{OH}$, 这些自由基尤其是 $\cdot\text{OH}$ 具有较强的氧化性能, 是促进反应的主要影响因素. 其中, $\text{HO}_2\cdot$ 在反应中起着至关重要的作用, 它是酒石酸产生 $\cdot\text{OH}$ 的重要来源, 也是补充水中溶解氧的主要途径.

单独的 TIO_2 通过 $\text{TIO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系在 TIO_2 表面发生一系列反应, 最终产生具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 降解甲基橙 (刘冬莲等, 2003). 由于酒石酸在酸性条件下存在一定程度的电离, 较水更易吸附于 TIO_2 表面, 并且可生成更多的光化学活性物质. 因此, 添加酒石酸可促进 TIO_2 对甲基橙的降解.

5 结论 (Conclusions)

1) 酒石酸协同 TIO_2 作为光催化剂, 对甲基橙光

降解有较好的催化活性, 催化效率明显高于单独 TIO_2 . TIO_2 /酒石酸体系光催化速率与 pH、酒石酸初始浓度以及光照波长有关, 低 pH、高酒石酸浓度和紫外光照利于甲基橙的催化降解.

2) 酒石酸主要充当了 TIO_2 光催化的转化器, 通过将 TIO_2 光激发的空穴电子对转化为大量光化学活性中间体, 提高了 TIO_2 的光量子效率, 也降低了电子与空穴对的复合, 从而促进 TIO_2 对甲基橙的催化降解.

责任作者简介: 兰叶青 (1960—), 男, 教授, 博士生导师. 研究方向: 污染物化学行为及控制. 电话: 025-84396697. E-mail: lanyq102@njau.edu.cn

参考文献 (References):

- Andronic L, Duta A. 2007. TIO_2 thin films for dyes photodegradation [J]. *Thin Solid Films* 515 (16): 6294-6297
- 邓南圣, 吴峰. 2003. 环境光化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 316-416
- Deng N S, Wu F. 2003. Photographic chemicals of environment [M]. Beijing Chemical Industry Press, 316-416 (in Chinese)
- 董丽丽. 2002. 有机染料废水处理的新技术研究 [J]. 云南环境科学, 21(3): 49-51
- Dong L L. 2002. Research on new technology of organic dyestuff waste water treatment [J]. *Yunnan Environmental Science*, 21(3): 49-51 (in Chinese)
- 何谨馨. 2004. 染料化学 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 1-3
- He J X. 2004. Dyestuff chemistry [M]. Beijing China Textile & Apparel Press, 1-3 (in Chinese)
- Gupta V K, Jain R, Mittal A, *et al*. 2007. Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TIO_2 catalyst [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 309 (2): 464-469
- Gueta ON, Amar H A. 2005. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension Part I Parametric study [J]. *Desalination*, 185(1-3): 427-437
- Kanunakaran C, Dhanakshmi R. 2008. Photocatalytic performance of particulate semiconductors under natural sunshine - Oxidation of carboxylic acids [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (5): 588-593
- 刘冬莲, 黄艳斌. 2003. $\cdot\text{OH}$ 的形成机理及在水处理中的应用 [J]. 环境科学与技术, 26(1): 44-46
- Liu D L, Huang Y B. 2003. Hydroxyl free radical Its formation and application in water treatment [J]. *Environmental Science and Technology*, 26(1): 44-46 (in Chinese)
- Maewawa A, Nakadoi H, Suzuki K, *et al*. 2007. Treatment of dye wastewater by using photo-catalytic oxidation with sonication [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(5): 615-620
- Quici N, Morgada M E, Piperata G, *et al*. 2005. Oxalic acid destruction at high concentrations by combined heterogeneous photocatalysis and

- photo-Fenton processes [J]. *Catalysis Today* 101(3-4): 253—260
- Quici N, Morgada M E, Gettar R T, *et al*. 2007. Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions TiO_2 heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by $\text{Fe}(\text{III})$ and H_2O_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 71(3-4): 117—124
- Rizzo L, Koch J, Belgioio V, *et al*. 2007. Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using poly(methyl methacrylate) supported TiO_2 nanofilm [J]. *Desalination*, 211 (1-3): 1—9
- 沈伟韧, 赵文宽, 贺飞, 等. 1998. TiO_2 光催化反应及其在废水处理中的应用 [J]. *化学进展*, 27(4): 349—361
- Shen W R, Zhao W K, He F, *et al*. 1998. TiO_2 based photocatalysis and its applications for waste water treatment [J]. *Progress in Chemistry*, 27(4): 349—361(in Chinese)
- 解庆范, 陈延民, 翁文婷. 2008. $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 太阳光催化性能的研究 [J]. *工业水处理*, 28(4): 52—55
- Xie Q F, Chen Y M, Weng W T. 2008. Study on solar photo-catalytic activity of $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ powder [J]. *Industrial Water Treatment* 28 (4): 52—55(in Chinese)
- Yang J K, Davis A P. 1999. Competitive adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ -EDTA and $\text{Cd}(\text{II})$ -EDTA onto TiO_2 [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 216 (1): 77—85
- 朱灵峰. 2003. 分析化学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 279
- Zhu L F. 2003. Analytical Chemistry [M]. Beijing: China Agriculture Press 279(in Chinese)