

铈离子光催化降解茜素绿的性能和机理

钟恒 曹文彪 熊重铎 夏东升 曾庆福* 徐爱华

(武汉纺织大学环境工程学院, 武汉 430200)

摘要 主要研究了简单铈离子(Ce^{3+})在紫外光(UV)的作用下对蒽醌染料茜素绿(AG)的光催化降解效果和反应机理。结果表明,UV/ Ce^{3+} 体系能够有效降解AG,初始反应速率随AG浓度的倒数值和 Ce^{3+} 浓度的增加而线性增加,随初始溶液pH的增加先降低后增加,在酸性条件下有很高的TOC去除率。荧光探针实验表明,反应过程中可以产生 $\cdot OH$ 自由基。UV/ Ce^{3+} 体系对其他类型染料和对硝基苯酚都有较好的降解效果。

关键词 铈离子 光催化 茜素绿 降解 羟基自由基

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2014)02-0448-05

Activity and mechanism of photocatalytic degradation of Alizarin Green by cerium ions

Zhong Heng Cao Wenbiao Xiong Zhongduo Xia Dongsheng Zeng Qingfu Xu Aihua

(School of Environmental Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

Abstract The effect and mechanism of anthraquinone dye alizarin green (AG) degradation by Ce^{3+} ions under UV irradiation were studied. It was found that the dye could be degraded efficiently by the UV/ Ce^{3+} system. The initial reaction rate increased linearly with the increasing of the inverse value of AG concentration and Ce^{3+} concentration, respectively; while with the initial pH of the solution increasing, it first decreased dramatically and then increased slowly. A high TOC removal rate was obtained under acid conditions. The fluorescent experiments showed that $\cdot OH$ radicals was produced during AG degradation. The UV/ Ce^{3+} system was also efficient for degradation of other organic dyes and p-nitrophenol.

Key words cerium ions; photocatalysis; alizarin green; degradation; $\cdot OH$ radical

光催化技术是一种在能源和环境领域有着重要应用前景的绿色技术,它利用半导体材料在光照下表面被激活的特性,通过光能可有效地氧化分解有机物、还原重金属离子、杀灭细菌和消除异味^[1-4]。20世纪80年代的研究就表明,TiO₂具有光催化的性能,因其廉价、无毒、性质稳定等优点得到广泛应用,但TiO₂还存在一些缺陷,如带隙能高(3.2 eV),只能吸收波长低于380 nm的紫外光^[5],光催化的量子效率低(不到4%),光生载流子的复合率高^[6]。科研人员对其他金属氧化物也进行了研究,发现Cu^[7]、Mn^[8]、Cr^[9]和Ce^[10]基催化剂也具有较好的催化活性。

稀土金属铈主要是以高储放氧能力的CeO₂相存在,CeO₂作为催化剂的结构助剂和电子助剂可以显著提高催化剂的催化活性、选择性和热稳定性^[11],并且在紫外光和可见光下都具有很好的光催化活性^[12,13],田志茗,高艳丽对水滑石类化合物-氧铈催化剂的制备及其光降解甲基橙的性能进行了

研究,发现在合适条件下,甲基橙降解率可达98.69%^[12]。但目前有关铈离子 Ce^{3+} 的光催化活性尚未见报道。蒽醌染料由于色泽鲜艳、固色率高和染色牢度好等特点而被印染行业广泛应用,但该类废水由于色度高、毒性强、难降解,易分解产生致癌物质而成为现阶段急需治理的废水之一。虽然光催化降解染料的研究很多,但关于蒽醌染料的报道很少,茜素绿是一种常用的蒽醌染料,广泛用于皮革、羊毛、蚕丝、锦纶、混合纺织品以及生物制品的染色^[14]。本实验旨在探讨简单铈离子光催化降解茜素绿的性能和机理,为研究高效铈化合物光催化剂

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50978208)

收稿日期:2013-01-19; 修订日期:2013-03-03

作者简介:钟恒(1987~),男,硕士研究生,主要从事环境污染光催化治理的研究工作。E-mail: 359324658@qq.com

* 通讯联系人,E-mail: qfzeng@vip.sina.com

提供指导。

1 实验部分

1.1 实验装置

光催化反应实验在 SGY-1 型多功能光化学反应仪(南京斯东柯电气设备有限公司)进行,选用功率为 500 W、波长为 365 nm 的高压汞灯(上海亚明)作紫外光源,在石英冷阱中通入自来水控制反应温度为室温(25℃)。使用银湖 SUPER PUMF(SP-780)曝气装置为反应提供溶解氧。图 1 为光催化处理模拟废水的实验装置图。

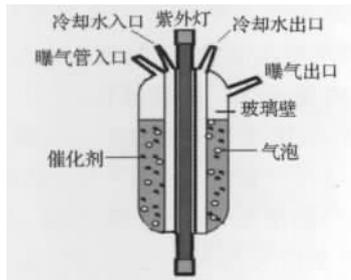


图 1 光催化反应装置示意图

Fig. 1 Experimental setup for photocatalytic reaction

1.2 实验方法

实验中相关溶液均用去离子水配制,所用试剂均为分析纯。实验过程为:在反应器内加入一定量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$,再加入一定浓度的 AG 溶液 500 mL,开启光反应器,每隔一定时间取样。溶液 pH 值用 pH 精密酸度计(上海雷磁仪器厂)测定。总有机碳(TOC)用 Apollo9000 TOC 分析仪进行测定,荧光强度用 Hitachi F-4500 型荧光分光光度计测定,激发波长为 315 nm,使用对苯二甲酸作为探针分子进行测定。染料溶液吸收峰采用 Varian Cary 50 紫外-可见分光光度计测定,其中茜素绿(AG)的吸收峰选择在 642 nm,亚甲基蓝(MB) 644 nm、活性艳蓝 P-3R (P-3R) 592 nm、甲基橙(MO) 462 nm、酸性橙 II (AOII) 484 nm、罗丹明 B (RhB) 555 nm、对硝基苯酚(PNP) 316 nm。采用 A_t/A_0 表示染料浓度的变化,以求取降解的速率,染料的降解率通过公式 $(A_0 - A_t)/A_0 \times 100\%$ 来计算,式中 A_0 、 A_t 分别为染料有机物的初始和反应时间为 t 的吸光度。在没有特别说明的情况下,AG 浓度为 0.16 mmol/L(100 mg/L), Ce^{3+} 浓度为 0.2 mmol/L,初始 pH 值为 5.63 左右。

2 结果与讨论

2.1 Ce^{3+} /UV 系统的活性及 AG 的降解

对茜素绿(AG)溶液在 200 ~ 800 nm 范围内进行紫外-可见光谱扫描发现,AG 有 5 个特征吸收峰(图 2),分别位于 252、284、410、608 和 642 nm,其中紫外区吸收带 252 nm、284 nm 为苯环— SO_3 取代基时对应的吸收,可见光区的 608 nm 和 642 nm 对应于蒽醌与甲基苯磺酸通过 NH 连接形成共轭结构时的吸收。当在 AG 溶液中加入 Ce^{3+} 离子并开启紫外灯时,可以发现,随着反应时间的延长,AG 的 5 个特征吸收峰均明显下降,溶液也逐渐由蓝绿色变为无色。选取 642 nm 的特征吸收计算 AG 的降解情况,并和其他体系对比,结果如图 3 所示。可以看出,在只有 Ce^{3+} 离子的情况下,AG 几乎没有降解;只有 UV 的情况下,AG 发生了降解,但降解率不高,30 min 仅降解了 29%; Ce^{3+} /UV 共同作用 30 min 后,AG 基本全部脱色,降解率可达到 88.4%,说明 Ce^{3+} 离子在紫外光下对 AG 有较好的光催化活性。

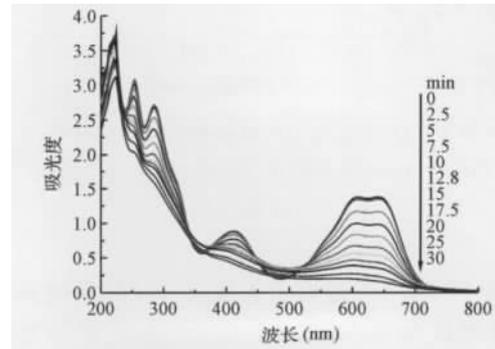


图 2 在 Ce^{3+} /UV 下 AG 降解时的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of AG during degradation under UV light in presence of Ce^{3+} ions

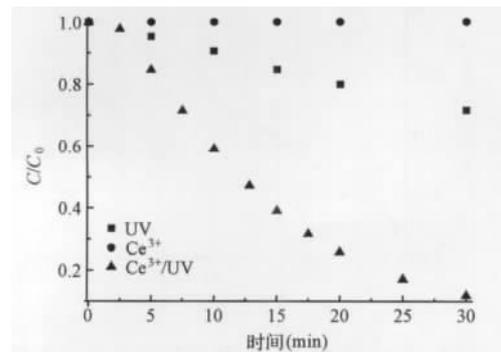


图 3 在不同体系下 AG 的降解

Fig. 3 Degradation of AG by different systems

2.2 AG 不同初始浓度对光催化降解的影响

将不同浓度的 AG 溶液置于光催化反应装置中,加入 Ce^{3+} 进行降解,并采用初始速率法来比较不同条件下降解速率的快慢。由于反应开始的 2.5 min 内,光照强度很弱,因此采用从反应开始 2.5 min 后 AG 浓度变化曲线直线拟合所得的斜率值作为初始反应速率值,计算结果如图 4 所示。由图可知,在一定范围内,初始速率值与 AG 浓度的倒数值成正比。这是因为 AG 分子数量越多,其对紫外线照射的阻挡影响越大,催化剂吸收的辐射能越低,产生活性物种的速率减小,因此初始反应速率会随着 AG 浓度的增加而减小。这与文献报道结果一致^[15]。

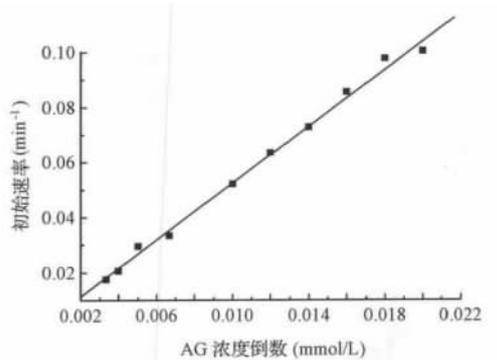


图 4 AG 浓度对 AG 降解初始速率的影响
Fig. 4 Influence of AG concentration on initial rate of AG degradation

2.3 不同 Ce^{3+} 浓度对茜素绿光催化降解的影响

将浓度为 0.16 mmol/L AG 溶液置于光催化反应器中,加入不同浓度的 Ce^{3+} ,对实验数据进行处理,所得结果如图 5 所示。由图可知,在一

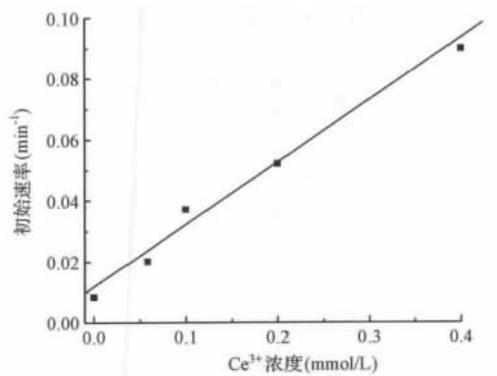


图 5 Ce^{3+} 浓度对 AG 降解初始速率的影响
Fig. 5 Influence of Ce^{3+} concentration on initial rate of AG degradation

定范围内, Ce^{3+} 浓度越大降解初始速率越大,表明随着催化剂投入量的增加,光催化降解 AG 溶液的速率增加。这是因为随着 Ce^{3+} 投入量的增加,吸附在 AG 分子周围的 Ce^{3+} 越多,有效光子可以更快地转化为化学能,从而加快催化降解的初始速率。

2.4 不同 pH 值对茜素绿光催化降解的影响

图 6 为不同 pH 条件下 Ce^{3+} /UV 体系对 AG 降解的情况。可以看出,pH 值在 2.0~5.7 范围,AG 降解初始速率随 pH 值增大而下降,pH 值在 5.7~11.0 范围,AG 降解初始速率随 pH 值增大而增大,但效果比酸性条件下要差。这是因为在酸性条件下, Ce^{3+} 主要是与水结合,吸收紫外光后,价态升高产生羟基自由基 $\cdot OH$,酸性越强,产生 $\cdot OH$ 的能力越大,降解初始速率也越大;而在碱性条件下, Ce^{3+} 主要是与 OH^- 结合,产生 $\cdot OH$ 的能力相对减弱;但当 pH 值高于 5.6 时,随 pH 增加,反应速率缓慢增大,可能是因为与 Ce^{3+} 配位的 OH^- 数目增加时,产生 $\cdot OH$ 的能力相应增强,降解初始速率增大。

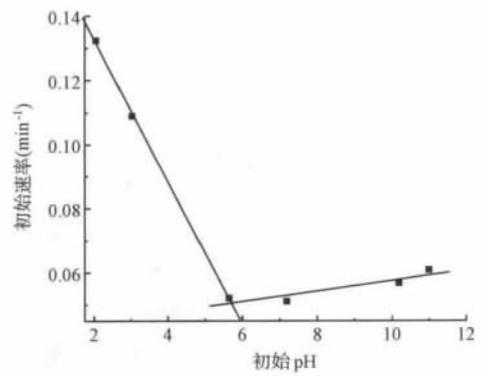


图 6 pH 对 AG 脱色初始速率的影响
Fig. 6 Influence of pH on initial rate of AG decolorization

2.5 酸性条件下 TOC 的去除率

Ce^{3+} 离子降解茜素绿的过程中 TOC 的去除率如图 7 所示。在 pH 为 2.05 时,经过 20 min 降解后 TOC 的去除率大约为 43.9%,而当 pH 为 5.65 时溶液 TOC 值变化非常小,说明在强酸性条件下,TOC 的去除率要高很多,这与前面 pH 影响的结果是一致的。

2.6 $\cdot OH$ 自由基的测量

光催化氧化一般以羟自由基 $\cdot OH$ 为活性物种,为了检测 Ce^{3+} /UV 降解体系中是否也以 $\cdot OH$

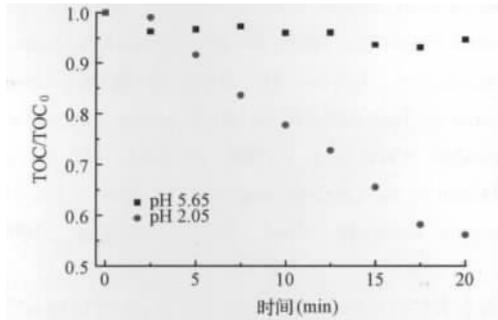
图 7 Ce^{3+} 离子降解茜素绿的过程中 TOC 的去除率

Fig. 7 Removal rate of TOC during AG degradation by Ce^{3+} ions

的催化降解为主,进行了对苯二甲酸(TA)荧光探针技术的分析。在AG/ Ce^{3+} 体系中加入0.5 mmol/L TA后溶液的荧光强度随时间的变化如图8所示。由图8可知,随着反应时间的延长,425 nm的荧光强度逐渐升高,说明反应过程中产生了 $\cdot\text{OH}$,即 Ce^{3+} /UV体系的催化降解也是以 $\cdot\text{OH}$ 为主要活性物种,这与Fenton试剂和类Fenton相似^[16,17]。

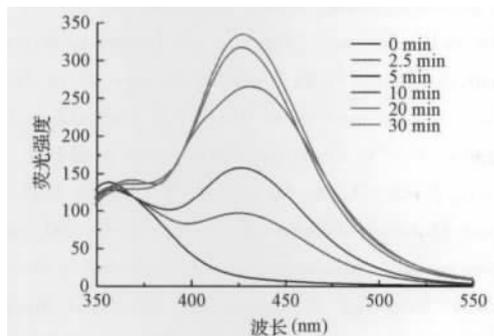


图 8 荧光光谱与反应时间的关系

Fig. 8 Variation of photoluminescence spectrum as the function of reaction time

2.7 Ce^{3+} /UV 对其他染料的降解

Ce^{3+} /UV体系对除AG之外其他污染物也有好的降解作用。图9显示了该体系对多种有色染料的降解效果。经过20 min的光照,100 mg/L P-3R的降解率达到71.6%;经过40 min,浓度分别为50 mg/L的MO、RhB和AOII的降解率分别达到89.7%、94%和95.5%。另外, Ce^{3+} 在紫外光照射时对染料中间体PNP也能进行降解,如图10所示,经过40 min,50 mg/L PNP的降解率达到81.2%。可见 Ce^{3+} /UV体系有较强的氧化降解作用,在有机废水的治理上有一定的应用前景。

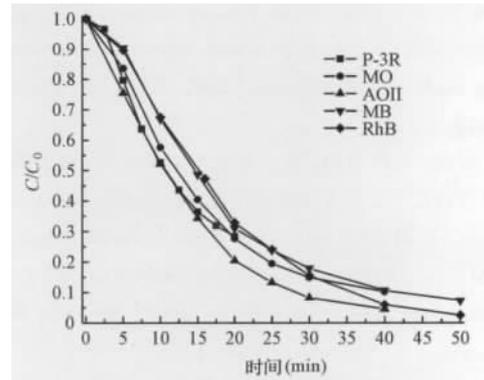
图 9 UV/ Ce^{3+} 对其他染料的光催化降解效果

Fig. 9 Photocatalytic degradation of other dyes by Ce^{3+} ions

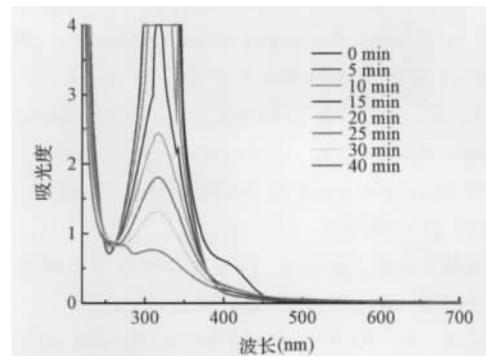
图 10 Ce^{3+} 对对硝基苯酚的光催化降解

Fig. 10 Photocatalytic degradation of PNP by Ce^{3+} ions

3 结 论

Ce^{3+} 和紫外光共同作用能够降解茜素绿等多种染料,降低染料初始浓度或提高 Ce^{3+} 浓度都能够加快反应初始速率;提高溶液的pH值,反应的初始速率先降低后升高;荧光探测技术实验表明该体系产生的主要活性物种为 $\cdot\text{OH}$ 。以上研究说明, Ce^{3+} /UV是一种有效的光催化体系,能够在温和的反应条件下氧化降解多种染料,但反应机理还需要进一步的探索。就其应用而言,目前的组合体系难以对 Ce^{3+} 进行有效的分离,容易造成二次污染,如果能在保证其高活性的同时,对其进行固定化,则不仅可以避免污染,还能节约成本。

参 考 文 献

- [1] 崔玉民,范少化. 污水处理中光催化技术的研究现状及其发展趋势. 洛阳工学院学报, 2002, 23(2): 85-89

- Cui Y. M. , Fan S. H. Present advance and tendency of photocatalytic process in sewage disposal. *Journal of Luoyang Institute of Technology* , **2002** , 23(2) : 85-89(in Chinese)
- [2] 关高明. $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 复合催化剂对 Cr(VI) 离子的光催化还原的探讨. *广东教育学院学报* , **2006** , 26(3) : 60-62
- Guan G. M. An exploration of photocatalyst reduction of Cr(VI) in $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ composite photocatalyst. *Journal of Guangdong Education Institute* , **2006** , 26(3) : 60-62(in Chinese)
- [3] Cai R. X. , Hashimoto K. , Itoh K. , et al. Photokilling of malignant-cells with ultrafine TiO_2 powder. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991** , 64(4) : 1268-1273
- [4] 张新庄, 张夏宁, 李孝林. 室内空气污染与净化. *广东化工* , **2012** , 39(16) : 116-117
- Zhang X. Z. , Zhang X. L. , Li X. L. Indoor air pollution and purification. *Guangdong Chemical Industry* , **2012** , 39(16) : 116-117(in Chinese)
- [5] Li X. Z. , Li F. B. , Yang C. L. , et al. Photocatalytic activity of $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* , **2001** , 141(2-3) : 209-217
- [6] 唐玉朝, 胡春, 王怡中. TiO_2 光催化反应机理及动力学研究进展. *化学进展* , **2002** , 14(3) : 192-199
- Tang Y. C. , Hu C. , Wang Y. Z. Recent advances in mechanisms and kinetics of TiO_2 photocatalysis. *Progress in Chemistry* , **2002** , 14(3) : 192-199(in Chinese)
- [7] Christoskova S. , Stoyanova M. , Vasilev D. Active oxygen in oxide catalytic systems for environmental catalysis. *Monatshefte Für Chemie Chemical Monthly* , **2006** , 137(8) : 1043
- [8] Choudhary V. R. , Suryakant B. S. , Pataskar S. G. Low temperature complete combustion of dilute methane over Mn-doped ZrO_2 catalysts: Factors influencing the reactivity of lattice oxygen and methane combustion activity of the catalyst. *Applied Catalysis A* , **2002** , 227(1-2) : 29-41
- [9] 邢涛, 邵芸, 王家宏, 等. $\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对乙酸乙酯的催化燃烧. *环境化学* , **2009** , 28(6) : 818-822
- Xing T. , Shao Y. , Wang J. H. , et al. Catalytic combustion of ethyl acetate over $\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Environmental Chemistry* , **2009** , 28(6) : 818-822(in Chinese)
- [10] Imamura S. , Uchihori D. , Utani K. Oxidative decomposition of formaldehyde on silver-cerium composite oxide catalyst. *Catal. Lett.* , **1994** , 24(3-4) : 377-384
- [11] Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO_2 -containing materials. *Catal. Rev. Sci. Eng.* , **1996** , 38(4) : 439
- [12] 田志茗, 高艳丽. 水滑石类化合物-氧化铈催化剂的制备及其光降解甲基橙的性能研究. *石油化工* , **2012** , 41(2) : 204-209
- Tian Z. M. , Gao Y. L. Preparation of layered double hydroxides- CeO_2 catalyst and degradation of methyl orange. *Petrochemical Technology* , **2012** , 41(2) : 204-209(in Chinese)
- [13] 陈伟, 李佑稷, 李雷勇, 等. 外负载 Ce-TiO_2 /活性炭复合体对亚甲基蓝光催化. *环境工程学报* , **2012** , 6(6) : 1895-1900
- Chen W. , Li Y. J. , Li L. Y. , et al. Photocatalysis of methylene blue by composites of cerium doped TiO_2 -outer-loaded activated carbon. *Chinese Journal of Environmental Engineering* , **2012** , 6(6) : 1895-1900(in Chinese)
- [14] Fabbri D. , Calza P. , Prevot A. B. Photoinduced transformations of Acid Violet 7 and Acid Green 25 in the presence of TiO_2 suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* , **2010** , 213(1) : 14-22
- [15] Xiong Z. D. , Xu A. H. , Li H. Y. , et al. Highly efficient photodegradation of alizarin green in TiO_2 suspensions using a microwave powered electrodeless discharged lamp. *Industrial & Engineering Chemical Research* , **2013** , 52(1) : 362-369
- [16] Neyens E. , Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* , **2003** , 98(1-3) : 33-50
- [17] Chen M. , Peng K. Y. , Wang H. , et al. High performance of a simple cobalt(II)-monoethanolamine complex for orange II degradation with H_2O_2 as an oxidant at ambient conditions. *Chemical Engineering Journal* , **2012** , 197: 110-115