研究快讯

罗丹明 B 在 TiO_2 薄膜和 P-25 涂层催化下光反应的比较*

马 颖 姚建年**
(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

关键词 TiO_2 薄膜, 罗丹明 B, 光降解

半导体光催化剂尤其是 TiO_2 由于表面的光生空穴具有很强的氧化能力[1-2], 能够完全降解有机物, 在环境治理方面具有潜在的应用前景, 因而日益引起人们的关注. 目前, 利用胶体溶液和颗粒悬浮体系光催化降解有机污染物的研究已经开展得十分广泛[3-5]. 但是, 从实用的角度来考虑, 这一体系存在许多缺点, 如反应后催化剂难于分离, 颗粒不适宜作循环体系的处理等等, 因此催化剂的固定日益迫切. 为解决这一问题, 近来已经有许多人在固定粉末催化剂以及制备催化剂薄膜方面[6-8]进行了探索和尝试, 但尚未得到理想的结果. 因而发展高效固定化的催化剂仍然是极为重要的, 同时对于薄膜催化机理的深入探讨也有利于在制备过程中有目的地提高膜的催化活性.

染料废水因其普遍性和毒害性已经引起人们的注意, 罗丹明 B 作为染料激光器的一种原料被广泛应用, 是常见的有机污染物, 其降解规律适用于许多氧杂蒽类染料. 因此本文以罗丹明 B 作为降解目标物, 考察 TiO_2 薄膜的催化活性和特点.

1 实验部分

1.1 TiO_2 薄膜的制备

采用浸渍涂膜的方法制备透明的 TiO_2 薄膜. 涂膜胶体(Ti 的浓度为 0.25 mol dm^{-3})的配制是将钛酸四丁酯溶于无水乙醇中, 然后加入适量的络合剂, 充分搅拌使之络合完全后, 再加入聚乙二醇而得到的. 将洁净的玻璃表面(2.6 × 3.8 cm)浸入到此涂胶液中, 然后缓慢提拉, 经空气中干燥十几分钟后, 置于加热炉中, 在 450 ℃空气氛中焙烧 1 小时, 即得到透明的 TiO_2 薄膜. 薄膜担载量为 2 g m^{-2}. 相同担载量的 Degussa P-25 粉末(从日本石原产业株式会社购进, 未作处理)涂层是将玻片浸入到 5 g dm^{-3} 的 TiO_2 乙醇悬浮液中, 经多次浸润、干燥而得到的.

1997 年 12 月 24 日收到来稿, 1998 年 1 月 20 日收到修改稿.
* 国家自然科学基金项目(批准号: 5962016)和中科院重点资助项目
** 通讯联系人

1.2 光催化实验

以500 W自镇流高压汞灯作为光源, 将10 ml 1 10^{-5} mol dm^{-3}的罗丹明B水溶液放入玻璃反应瓶中, 与光源相距12 cm. 入射光经瓶壁滤过后照射到反应液, 反应液一直处于电磁搅拌状态下, 以5 cm^2的TiO_2薄膜或P25涂层作催化剂, 通过反应液的吸收光谱测定来监测罗丹明B的光催化分解反应过程.

用Renishaw Raman光谱仪测定了薄膜的Raman光谱; 衍射模式用理学2400型X-射线衍射仪测定, Cu K 射线; 紫外光谱由岛津UV-1601PC紫外分光光度计测定.

2 结果与讨论

Raman光谱和X-射线衍射分析表明薄膜TiO_2的晶型是锐钛矿型. 光催化实验表明, 不论是TiO_2薄膜还是P-25涂层在紫外光的照射下, 都可以催化水溶液中的罗丹明B发生完全降解反应. 而在无催化剂存在时, 溶液的吸收光谱基本没有变化. 光照5个小时后, 只有约2%的罗丹明B发生了降解.

图1、图2分别为P-25涂层和薄膜TiO_2催化下光照过程中罗丹明B溶液的吸收光谱. 显然地, 在这两种条件下, 罗丹明B的降解过程有很大差别. 在P-25涂层存在的条件下(见图1), 随着光照时间的延长, 溶液的最大吸收峰迅速降低, 峰的位置基本没变; 而在相同条件的薄膜催化下(见图2), 则随光照时间的增加, 溶液的吸收光谱发生了两种变化: 最大吸收峰迅速降低的同时, 波长($_{max}$)显著蓝移. 吸收峰的降低表明发色团浓度的减少, 并且在整个吸收光谱上再没有新的吸收峰出现, 因此我们可以确定罗丹明B发生了降解反应. 峰位的蓝移已经被Watanabe T.[9]所证实为罗丹明B发生脱乙基作用的结果, 脱乙基的终产物为罗丹明($_{max}$= 498 nm). 尽管罗丹明B的摩尔吸光系数稍高于罗丹明, 但二者相差不大[9, 10], 因而引起吸收峰降低的主要因素是降解反应发生的结果, 这也可以由脱乙基反应完全后, 吸光度的进一步降低得到证实. 也就是说, 在薄膜存在的条件下, 罗丹明B发生降解的同时, 有脱乙基作用相伴随发生.

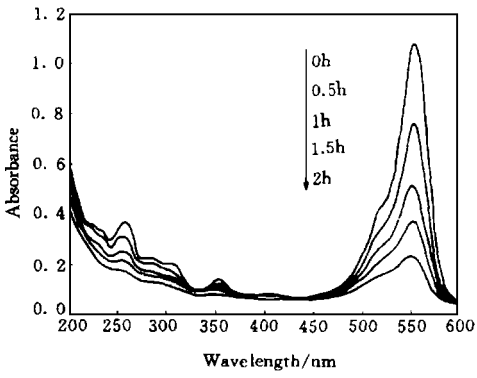


图1 P-25涂层催化时溶液吸收光谱随光照时间的变化

Absorption Spectra of RB aqueous solution with a P-25 coated film during irrediation

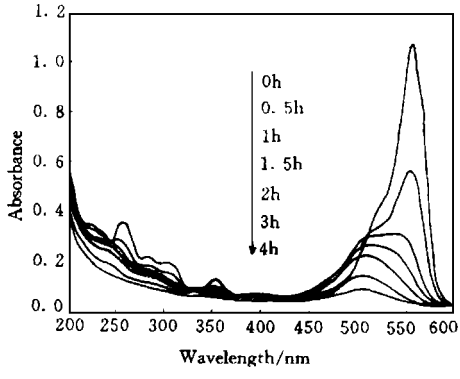


图2 TiO_2薄膜催化下溶液吸收光谱随光照时间的变化

Absorption spectra of RB aqueous solution with a TiO_2 thin film during irradiation

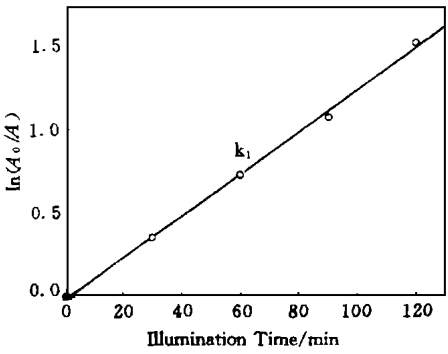


图 3　P-25 涂层催化时溶液相对吸光度随光照时间的变化

Relative absorbance vs. time profile during irradiation of RB in an aqueous solution with a P-25 coated film

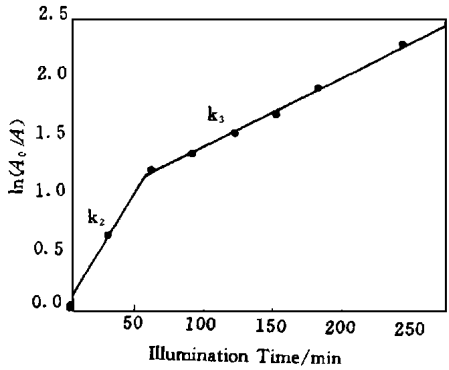


图 4　TiO_2 薄膜催化下溶液相对吸光度随光照时间的变化

Relative absorbance vs. time profile during irradiation of RB in an aqueous solution with a TiO_2 film

用溶液相对吸光度的对数对时间作图, 得到结果见图 3 和图 4. 由于在本实验条件下, 罗丹明 B 溶液的吸收光谱遵从朗伯比尔定律, 因此相对吸光度即对应于溶液的相对浓度. 图 3 中 $\ln(A_0/A)$ 对 t 呈现很好的线性关系, 表明在 P-25 涂层的催化下, 罗丹明 B 的光降解过程符合准一级反应动力学方程, 即:

$$-\frac{dc}{dt} = k_{obs}c \qquad 或 \qquad \ln(c_0/c) = k_{obs}t \qquad (1)$$

式中, c_0, c 分别为初始和时间 t 时罗丹明 B 的浓度, k_{obs}为表观速率常数.

图4 则表明薄膜催化的降解全过程并不遵从准一级动力学表达式. 但若以 t = 60 min 作为分界点, 在此前后 $\ln(A_0/A)$ 对 t 都呈现出了良好的线性关系. 图 3 和图 4 的差异进一步证实了薄膜与粉末涂层催化下罗丹明 B 的光降解经历了不同的反应历程. 同时, 图 4 的结果也与图 2 中的吸收光谱相一致, 由图 2 可以看出, 光照 60 min 后, 罗丹明 B 基本完全脱乙基, 溶液的最大吸收峰已经由初始的 554 nm 蓝移到 510 nm. 与之相对应, 图 4 中折点前为罗丹明 B 的降解与脱乙基反应同时发生, 折点后进行的主要为脱乙基产物罗丹明的降解反应, 因而前后表观速率常数不同. 采用线性拟合, 可得表观速率常数如下表.

表 **1**　光催化反应的表观速率常数

Apparent rate constants of photocatalytic reaction

名　　称	k_1	k_2	k_3	k_1+k_3
数值/ min^{-1}	0.01255	0.01993	0.00646	0.01901

从表 1 可以看出, 罗丹明 B 在薄膜 TiO_2 催化下的降解速度明显快于 P-25 涂层催化下的反应速度, 而且在薄膜 TiO_2 催化的条件下, 罗丹明 B 的降解速度远远大于罗丹明. 已经证明, 在完全滤掉可见光的光照过程中, 薄膜和粉末涂层催化下罗丹明 B 的降解速度基本相同[11], 而表 1 中 k_2与 k_1+k_3的值接近, 这表明薄膜催化的初始阶段, 罗丹明 B

和脱乙基后的罗丹明可能同时发生降解, 并且互不干扰, 从而使之降解速度快于粉末涂层的催化. 同时吸附实验证明, 薄膜比 P-25 涂层更易于吸附罗丹明 B 的分子: 在暗处放置12小时后, 薄膜吸附的罗丹明 B 约是 P-25 涂层吸附量的 5 倍, 因而我们认为吸附对催化反应的影响远远大于扩散作用的影响.

综上所述, 以浸渍涂膜方法在玻璃表面上制得的锐钛矿型 TiO_2 薄膜, 可以在高压汞灯照射下, 催化罗丹明 B 发生降解反应, 并且在相同条件下, 与相同 TiO_2 担载量的 P-25 涂层催化下的反应历程不同, 因为有脱乙基作用伴随发生使得其催化速度明显快于 P-25 涂层. 产生这一结果的原因可能在于二者表面性质的差异所引起的底物分子与催化剂表面相互作用的不同, 有关此方面的进一步工作正在进行中.

参 考 文 献

1 Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al*. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 69~96

2 Linsebigler A L, Lu G, Yates J T Jr. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, Mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 735~758

3 Hidaka H, Zhao J. Photodegradation of surfactants catalyzed by a TiO_2 semiconductor. *Colloids and Surfaces*, 1992, **67**: 165~182

4 Vinodgopal K, Wynkoop D E, Kamat P V. Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: Acid orange 7, on TiO_2 particles using visible light. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**: 1660~1666

5 Stewart G, Fox M A. The effect of dark recovery time on the photoefficiency of heterogeneous photocatalysis by TiO_2 suspended in nonaqueous media. Res. *Chem. Intermed.*, 1995, **21**: 933~938

6 Yamashita H, Ichihashi Y, Harada M, *et al*. Photocatalytic degradation of 1-octanol on anchored titanium oxide and on TiO_2 powder catalysts. *J. Catal.*, 1996, **158**: 97~101

7 Tennakone K, Kottegoda I R M. Photocatalytic mineralization of paraquat dissolved in water by TiO_2 supported on polythene and polypropylene films. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1996, **93**: 79~81

8 Tada H, Tanaka M. Dependence of TiO_2 photocatalytic activity upon its film thickness. *Langmuir*, 1997, **13**: 360~364

9 Watanabe T, Takizawa T, Honda K. Photocatalysis through excitation of adsorbates. 1. highly efficient N-deethylation of Rhodamine B adsorbed to CdS. *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**(19): 1845~1851

10 Hinckley D A, Seybold P G. A spectroscopic/thermodynamic study of the rhodamine B lactoon zwitterion equilibrium. *Spectrochim. Acta*, 1988, **44A**: 1053~1057

11 Ma Y, Yao J, *et al*. Photodegradation of Rhodamine B catalyzed by TiO_2 thin films. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, submitted

COMPARISON OF PHOTOREACTIONS OF RHODAMINE B CATALYZED BY A TiO_2 THIN FILM AND A DEGUSSA P-25 COATED FILM

MA Ying　YAO Jiannian*

(Institute of Photographic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, P. R. China)

ABSTRACT

Transparent anatase TiO_2 thin film was prepared on glass substrates by dip-coating method. The photocatalytic properties of the film was assessed by measuring the photodegradative oxidation of Rhodamine B in aqueous solution and compared with a Degussa P-25 coated film. This film showed much higher photoactivity than P-25 coated film initially because the photoreactive mechanisms assisted by the two kinds of films are obviously different: fast N-de-ethylation and further degradation accompanied the degradation of Rhodamine B catalyzed by a TiO_2 thin film, whereas only degradative reaction took place in a P-25 coated film existed.

Key words　TiO_2 thin film, Rhodamine B, photodegradation

* To whom correspondence should be addressed.