

花状 Au-TiO₂ 可见光催化-臭氧联用 降解酚类污染物的研究

赵振悦, 吴玲, 颜家保*, 余海东, 刘斯洋, 胡杰

(武汉科技大学化学与化工学院, 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 湖北武汉 430081)

摘要: 采用沉积-沉淀法将 Au 纳米颗粒均匀地负载在花状 TiO₂ 表面, 成功制备了花状 Au-TiO₂ 等离子体催化剂, 并将其应用于可见光催化、臭氧氧化、二者联用降解废水中酚类污染物。结果表明, 酚类污染物在不同氧化方式下的降解速率为: Au-TiO₂/O₃/Vis > Au-TiO₂/O₃ > O₃ > Au-TiO₂/Vis; 不同的酚类污染物降解速率为: 水杨酸 > 2-氯苯酚 > 苯酚。Au-TiO₂/O₃/Vis 具有比单独臭氧更强的氧化能力, 不仅能更快地降解酚类污染物, 更为重要的是可见光催化的引入还能够将单独臭氧难以降解的中间产物草酸进一步降解, 二者联用的协同效应促进了酚类污染物进一步的矿化。

关键词: 酚类污染物; Au-TiO₂; 可见光; 臭氧氧化

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)11-0117-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.11.024

Visible light-driven photocatalytic ozonation for degradation of phenolic pollutants over a plasmonic flower-like Au-TiO₂

ZHAO Zhen-yue, WU Ling, YAN Jia-bao*, YU Hai-dong, LIU Si-yang, HU Jie

(Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: A plasmonic Au-TiO₂ with flower-like structure is prepared by deposition-precipitation method. The prepared Au-TiO₂ catalyst is applied to visible light-driven photocatalytic ozonation for degradation of phenolic organic pollutants in wastewater. Degradation rates of phenolic pollutants are compared in the processes of photocatalytic, ozonation, catalytic ozonation and photocatalytic ozonation. The concentration of oxalic acid which is a typical intermediate product in the degradation process of phenolic pollutants is also detected. It is shown that the highest degradation rate is achieved in visible light-driven photocatalytic ozonation, followed by photocatalytic ozonation, ozonation and visible light-driven photocatalytic method. Among phenolic pollutants, salicylic acid holds the highest degradation rate, followed by 2-chlorophenol and phenol. The concentration of the produced oxalic acid increases firstly and decreases then with the prolonging reaction time, demonstrating that oxalic acid can be further degraded in photocatalytic ozonation, thereby leading to a high mineralization rate.

Key words: phenolic pollutants; Au-TiO₂; visible light; ozonation

酚类污染物广泛存在于石化、焦化、制药等工业废水中。苯酚、氯酚等酚类有机物通过与人体皮肤、黏膜的接触直接进入血液循环, 致使细胞被破坏而失去活力, 从而对人体造成严重的危害^[1-2]。因此, 如何高效降解矿化废水中的酚类污染物已成为污水处理领域中重要的研究课题。

对于含酚废水的处理, 光催化和臭氧氧化等高级氧化方法受到越来越多的关注, 但是这 2 种技术仍然存在一些问题^[3-4]: 光催化产生的空穴-电子对的复合率非常大, 致使光催化效率很低; 臭氧氧化能

力强但对有机污染物的矿化程度低, 降解对象具有选择性, 对仅含有碳碳单键的有机物(如草酸)无能为力。光催化和臭氧催化氧化联用能有效地捕获催化剂受光激发所产生的电子, 降低电子和空穴复合率, 产生大量具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 因而可以实现对酚类有机物的彻底矿化, 将其转化为 CO₂ 和 H₂O。光催化-臭氧联用处理酚类有机污染物具有良好的效果^[5-6], 如将浸渍-焙烧法得到的 ZnO 修饰的 TiO₂ 复合催化剂用于紫外光条件下光催化-臭氧氧化降解水杨酸, 结果发现其降解效率

收稿日期: 2020-01-06; 修回日期: 2020-09-11

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21802105); 湖北省科技创新专项重大项目(2017ACA179)

作者简介: 赵振悦(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为高级氧化技术降解有机污染物, 20368029426@qq.com; 颜家保(1964-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为废水生物强化及深度处理, 通讯联系人, 972787445@qq.com。

要比单一光催化和臭氧氧化的效果更好,且能对有机物彻底矿化,体现了二者的协同作用^[7]。

目前大部分研究主要集中在紫外光响应的光催化-臭氧联用技术,而紫外光仅占太阳能能量的 4%,如何更好地利用太阳能中的可见光实现光催化-臭氧联用具有广阔的应用前景。基于此,笔者制备了大比表面积的花状 TiO₂,并利用沉积-沉淀法在其表面均匀负载 Au 纳米颗粒,首次将得到的花状 Au-TiO₂ 等离子体催化剂应用于可见光下光催化-臭氧联用降解酚类污染物,考察了酚类污染物的降解速率、中间产物草酸的生成和降解情况。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

无水乙醇、三氯化铁、2,5-磺基水杨酸、盐酸、氢氧化钾、氯金酸、苯酚、2-氯苯酚、水杨酸,国药集团生产;丙三醇,天津市北联精细化工品开发有限公司生产;四氯化钛、草酸,天津市永大化学试剂有限公司生产;所有试剂均为 AR。

1.2 实验方法

1.2.1 花状 TiO₂ 的制备^[8]

将 9.4 mL 丙三醇和 20 mL 无水乙醇加入 100 mL 烧杯中,搅拌混匀,缓慢滴入 1 mL 四氯化钛溶液,搅拌 15 min,得前驱液,然后将其移入 50 mL 水热釜的聚四氟乙烯内衬中,再放于 110℃ 烘箱内保温 48 h。将样品从水热釜中取出,经过滤、洗涤、干燥后,放入马弗炉 550℃ 焙烧,即可得到花状 TiO₂。

1.2.2 Au-TiO₂ 催化剂的制备

利用沉积-沉淀法制备 Au-TiO₂ 催化剂。将制得的花状 TiO₂ 分散于 40 mL 水中,用 1 mol/L 的盐酸和氢氧化钾调节悬浊液的 pH 至 7.6 左右,再加入 1.58 mL (0.242 8 μmol/L) 氯金酸溶液,再次调节 pH 至 7.6 左右,并置于 60℃ 恒温水浴锅内匀速搅拌 4 h。反应结束后,样品经离心、洗涤、烘干后,再放入 300℃ 马弗炉中焙烧,即可得到 Au-TiO₂ 催化剂。

1.2.3 Au-TiO₂ 催化剂的活性评价

降解反应在自制的反应器中进行,氧气经臭氧发生器(德国 COM-AD-01 型)后产生的臭氧从反应器进气口进入溶液,未反应的臭氧经出气口通入碘化钾溶液瓶中吸收。Xe 灯(北京中教金源科技有限公司生产)光源从反应器的顶部垂直入射,

选用合适的滤光片,使入射光波长范围为 420~780 nm。

称取 45 mg Au-TiO₂ 催化剂置入反应器中,再加入 150 mL 100 mg/L 的污染物(苯酚、2-氯苯酚、水杨酸、草酸)水溶液,在黑暗中搅拌 30 min,使催化剂表面达到吸附饱和。然后通入臭氧,同时打开 Xe 灯,每 10 min 取 1 次样,离心,取上清液利用紫外-可见分光光度计(日本岛津公司生产,UV-2550 型)检测污染物的浓度。

1.2.4 草酸的分析

分别量取 5 mL 三氯化铁溶液、40 mL 0.01 mol/L 盐酸、5 mL 磺基水杨酸溶液于 50 mL 比色管中,混匀。再与降解反应离心后的上清液 1:1 均匀混合,利用紫外-可见分光光度计检测草酸浓度。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂表征

TiO₂、Au-TiO₂ 的形貌及结构分析结果如图 1 所示。

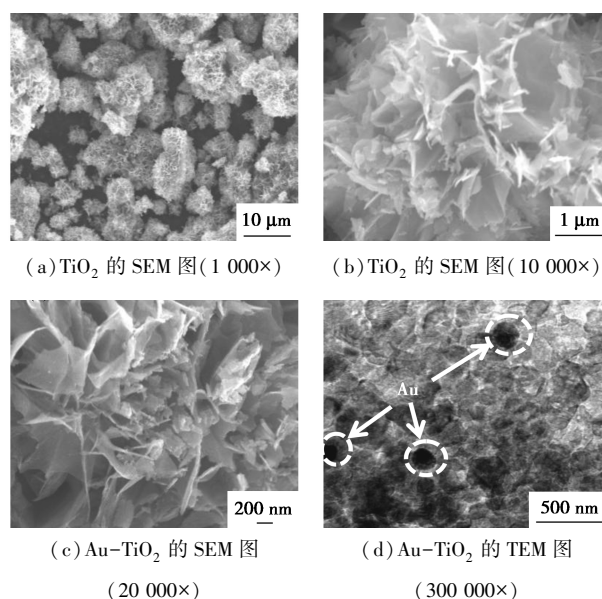


图 1 TiO₂、Au-TiO₂ 的 SEM 和 TEM 图

由图 1(a)、图 1(b)中可以看出,水热法制备的 TiO₂ 为微米级花状结构,该花状结构由大量 TiO₂ 纳米片组装而成。据文献报道,花状结构的 TiO₂ 具有较大的比表面积^[8],Au 纳米颗粒的沉积可提供更多的反应位点,并且由于可见光在花状结构中的多次散射,进一步提高 Au 纳米颗粒对可见光的吸收。对比 Au 纳米颗粒沉积前后的 SEM 图可以发现,Au 纳米颗粒的沉积并未破坏 TiO₂ 的花状结构,由于利

用沉积-沉淀法制备的 Au 纳米颗粒粒径较小且分散均匀,很难从 SEM 图中清晰地分辨出来。为此,为了证实 Au 纳米颗粒的存在并观察其粒径大小和分散性,利用 TEM 对 Au-TiO₂ 催化剂作进一步表征。由图 1(d)可以看出,Au 纳米颗粒均匀地分布在 TiO₂ 表面,且分散性较好、无团聚现象,其粒径大小约为 10~15 nm。

TiO₂ 和 Au-TiO₂ 催化剂的 XRD 图如图 2 所示。

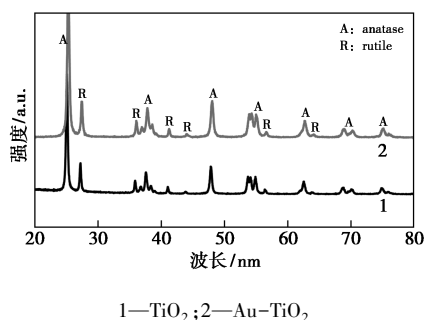


图 2 TiO₂ 和 Au-TiO₂ 的 XRD 图

由图 2 中可以看出,Au-TiO₂ 催化剂与纯 TiO₂ 催化剂的 XRD 图相似,均在 2θ 为 25、37、48° 等处有很强的锐钛矿特征衍射峰,而在 2θ 为 27、36、42° 等处出现金红石的特征衍射峰,说明该催化剂中 TiO₂ 以锐钛矿为主,与金红石相共存。然而 XRD 并未检测到 Au 的衍射峰,这是由于 Au 质量分数过低且颗粒分散度高所导致。

TiO₂ 与 Au-TiO₂ 催化剂的紫外-可见漫反射光谱图如图 3 所示。

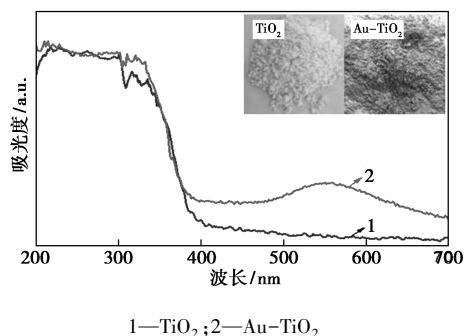


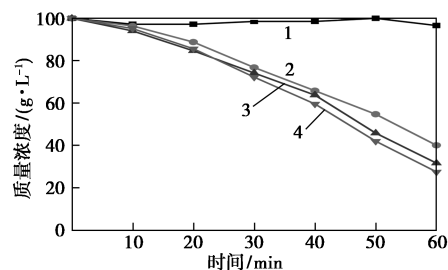
图 3 Au-TiO₂ 紫外-可见漫反射光谱图

由图 3 中可以看出,纯 TiO₂ 仅对紫外光有较强吸收,不能利用可见光,因而 TiO₂ 样品呈现出淡黄色;而在其表面沉积 Au 之后,在 400~700 nm 范围内有较强的吸收,且在 550 nm 左右呈现 1 个较宽的峰,这是由 Au 纳米颗粒的局域表面等离子体共振效应引起的。沉积 Au 之后,样品由淡黄色变为紫色。

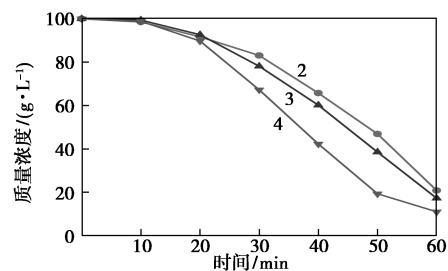
结合以上表征结果得出,利用沉积-沉淀法可以将尺寸较小 Au 纳米颗粒均匀沉积到花状 TiO₂ 表面,成功地将催化剂的光利用范围拓展到可见光区,因而可以在可见光下实现光催化-臭氧联合作用,用于高效降解甚至矿化水中的有机污染物。

2.2 酚类污染物的降解

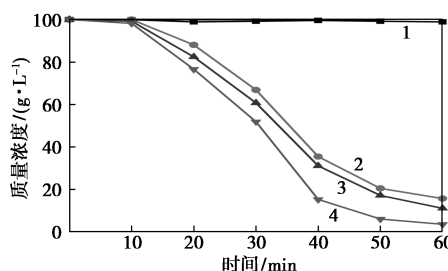
3 种酚类污染物(苯酚、2-氯苯酚、水杨酸)在不同氧化方式下(O₃、Au-TiO₂/Vis、Au-TiO₂/O₃、Au-TiO₂/O₃/Vis)的降解情况如图 4、表 1 所示。



(a) 苯酚



(b) 2-氯苯酚



(c) 水杨酸

1—Au-TiO₂/Vis;2—O₃;3—Au-TiO₂/O₃;4—Au-TiO₂/O₃/Vis

图 4 酚类污染物在不同氧化方式下的降解情况

表 1 不同酚类污染物降解率

氧化方式	苯酚	二氯苯酚	水杨酸
Au-TiO ₂ /Vis	0.04	0.01	0.02
O ₃	0.70	0.79	0.86
Au-TiO ₂ /O ₃	0.74	0.83	0.90
Au-TiO ₂ /O ₃ /Vis	0.81	0.90	0.94

注:酚类污染物初始质量浓度为 100 mg/L;污染物溶液体积为 150 mL;催化剂质量为 45 mg;气体流速为 40 mL/min;臭氧质量浓度为 6.3 mg/L;光强为 336 mW/cm²;入射光波长为 420~780 nm。

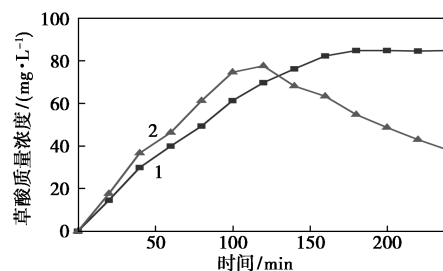
由图 4 中可以看出,在不同的氧化条件下,3 种有机污染物的降解速率大小为 $\text{Au-TiO}_2/\text{O}_3/\text{Vis} > \text{Au-TiO}_2/\text{O}_3 > \text{O}_3 > \text{Au-TiO}_2/\text{Vis}$ 。尽管由紫外-可见漫反射光谱结果可知, Au-TiO_2 催化剂对可见光具有很强的吸收,但其在可见光催化过程中 ($\text{Au-TiO}_2/\text{Vis}$) 对有机污染物降解效果却十分有限,这是由于产生的光生电子与空穴的复合率较高,使得在反应过程中仅能产生少量的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)。单独臭氧 (O_3) 对酚类有机物的降解效果比较明显,说明臭氧对含有苯环的有机物氧化能力较强,这与文献[9]的实验结果一致。在 Au-TiO_2 催化剂存在时通入臭氧,酚类有机污染物的降解速率稍有提高,说明 Au-TiO_2 具有一定的臭氧催化氧化作用,这是由于催化剂表面可以提供更多的反应位点,促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成。 $\text{Au-TiO}_2/\text{O}_3/\text{Vis}$ 对有机污染物的降解速率最快,苯酚、2-氯苯酚和水杨酸经过 1 h 的反应降解率分别达到 82%、85%、88%。酚类有机物在 $\text{Au-TiO}_2/\text{O}_3/\text{Vis}$ 条件下的高降解效率是由光催化和臭氧催化氧化的协同作用所产生的。 Au 纳米颗粒由于表面等离子体共振效应吸收可见光,产生的具有较高能量的热电子可以越过 Au 与 TiO_2 界面的肖特基势垒转移到 TiO_2 的导带上。由于臭氧是一种比氧气更强的氧化剂,因此其能够更有效地从 TiO_2 表面上夺取电子生成 $\cdot\text{O}_3^-$, 然后通过一系列的反应产生对酚类有机物具有降解能力的 $\cdot\text{OH}$ 。另一方面, Au 上的空穴也可以迁移到表面,与水或者氢氧根离子反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。由此可以看出,在光催化-臭氧联用降解酚类有机物的过程中, O_3 的存在极大地降低了电子-空穴对的复合几率,从而使更多的光生空穴和电子迁移到催化剂表面发生一系列表面反应,产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 用于酚类有机物的降解,因而比单独臭氧化和光催化具有更高的降解效率。

由表 1 中可知,在相同氧化条件下,有机污染物的降解速率大小为水杨酸 $>$ 2-氯苯酚 $>$ 苯酚,因为水杨酸与 2-氯苯酚均在邻位有吸电子取代基,在降解过程中取代基与羟基之间的相互作用更强,所以水杨酸与 2-氯苯酚的降解速率更快。由于 $-\text{COOH}$ 的吸电子能力比 $-\text{Cl}$ 更强,因此在相同反应条件下水杨酸的降解率大于 2-氯苯酚的降解率,这与电催化过程中降解酚类有机污染物的结果类似^[10]。

2.3 中间产物草酸的检测及草酸降解的主要影响因素

草酸(OA)是降解酚类有机物过程中的重要中

间产物,其不与臭氧直接发生反应,是有机物彻底矿化的主要障碍^[11]。以 2-氯苯酚为例,在检测降解 2-氯苯酚的同时,也检测到了草酸,通过分光光度法借助 Fe(III) -磺基水杨酸酯 (FeSSA) 络合物测定草酸的浓度,反应过程中生成的草酸质量浓度的变化情况如图 5 所示。

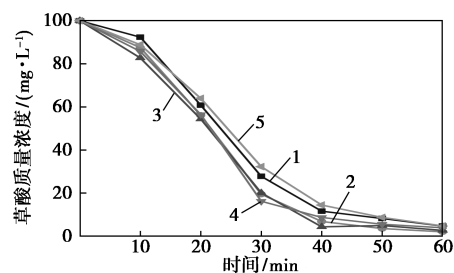


1— O_3 ; 2— $\text{Au-TiO}_2/\text{O}_3/\text{Vis}$

图 5 2-氯苯酚降解过程中草酸浓度随时间的变化

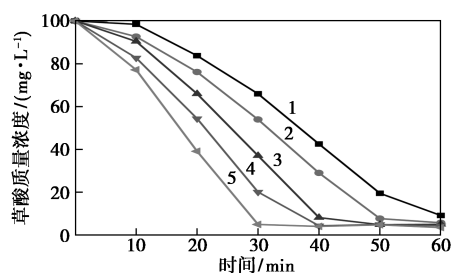
由图 5 中可以看出,开始反应阶段,随着 2-氯苯酚的降解,产生的中间产物草酸质量浓度不断增加;约 170 min 时,中间产物草酸质量浓度达到最大 (约为 82 mg/L);由于草酸在单独臭氧化条件下不会被降解,反应时间进一步延长,草酸质量浓度保持不变。对比光催化-臭氧联用降解 2-氯苯酚过程中草酸质量浓度的变化可以发现,前 120 min 草酸产生速率明显大于单独臭氧氧化,也间接证实了 $\text{Au-TiO}_2/\text{O}_3/\text{Vis}$ 对 2-氯苯酚的降解效率更高,反应 120 min 之后,生成的草酸会被快速降解。结果说明 $\text{Au-TiO}_2/\text{O}_3/\text{Vis}$ 具有比单独臭氧更强的氧化能力,不仅能更快地降解酚类污染物,重要的是可见光催化的引入还能够将单独臭氧难以降解的中间产物草酸进一步降解,发挥可见光催化和臭氧联用的协同效应,促进酚类污染物进一步的矿化。

草酸是酚类污染物高级氧化过程中的中间产物,草酸的降解速率可以间接表示酚类污染物的矿化难易程度。催化剂质量、气体流量对草酸降解速率的影响如图 6 所示。



1—2.5 mg; 2—25 mg; 3—45 mg; 4—65 mg; 5—120 mg

(a) 催化剂质量的影响



1—20 mL/min; 2—40 mL/min; 3—60 mL/min; 4—80 mL/min;
5—100 mL/min
(b) 气体流量的影响

图6 催化剂质量、气体流量对草酸降解速率的影响

注:草酸初始质量分数为 100 $\mu\text{g/g}$, 溶液体积为 150 mL, 光强为 336 mW/cm^2 , 入射光波长为 420~780 nm。

从图 6(a) 中可以看出, 在保持臭氧发生器气体流量为 80 mL/min, 其他反应条件不变的情况下, 催化剂投加质量从 2.5 mg 增加到 25 mg, 草酸的降解效率明显提高; 催化剂投加质量从 25 mg 增加到 65 mg, 草酸降解率几乎并不增加, 继续增加催化剂的投加质量, 草酸的降解速率反而有所降低, 表明每 150 mL 反应液中投加 25 mg 已足够。从图 6(b) 中可以看出, 在保持 Au-TiO₂ 催化剂投加质量为 45 mg 及其他条件不变的情况下, 随着气体流量的增加, 草酸降解率随之增大, 但即便将气体流量增加至 100 mL/min, 反应 30 min 后降解曲线骤然趋于平坦, 这是由于反应液中的臭氧趋于饱和的缘故。

3 结论

(1) 利用沉积-沉淀法制备了花状结构 Au-TiO₂ 催化剂, Au 纳米颗粒均匀分布在 TiO₂ 表面, 且分散性良好、无团聚现象, 其粒径大小约为 10~15 nm, 得到的 Au-TiO₂ 在可见光区有很强的吸收。

(2) 采用不同氧化方式, 酚类污染物的降解速率大小为 Au-TiO₂/O₃/Vis > Au-TiO₂/O₃ > O₃ > Au-TiO₂/Vis, 光催化与臭氧氧化表现出一定的协同作用; 不同结构的酚类污染物降解速率不同, 其大小为水杨酸 > 2-氯苯酚 > 苯酚, 苯酚羟基的邻位取代基吸电子能力越强, 降解反应越容易发生。

(3) Au-TiO₂/O₃/Vis 具有比单独臭氧更强的氧化能力, 不仅能更快地降解酚类污染物, 更重要

的是可见光催化的引入还能够将单独臭氧难以降解的中间产物草酸进一步降解, 发挥可见光催化和臭氧联用的协同效应, 促进酚类污染物进一步的矿化。

参考文献

- [1] 范荣桂, 高海娟, 李贤, 等. 含酚废水综合治理新技术及其研究进展[J]. 水处理技术, 2013, 4: 11-14.
- [2] 石岩, 邓淑仪, 许丹宇, 等. 臭氧催化氧化法处理含酚废水的研究进展[J]. 环境工程, 2015, 3: 22-25.
- [3] Takayuki Mano, Shunsuke Nishimoto, Yoshikazu Kameshima, *et al.* Water treatment efficacy of various metal oxide semiconductors for photocatalytic ozonation under UV and visible light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264: 221-229.
- [4] Iliev V, Tomova D, Bilyarska L, *et al.* Photocatalytic properties of TiO₂ modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution[J]. Applied Catalysis A General, 2006, 63(3-4): 266-271.
- [5] Senthilraja A, Subash B, Krishnakumar B, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic activity of co-doped Ag-Au-ZnO for MB dye degradation under UV-A light[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2014, 22(7): 83-91.
- [6] Tian Min, Thind Sapanbir S, Matthew Simko, *et al.* Quantitative structure-reactivity study of electrochemical oxidation of phenolic compounds at the SnO₂-based electrode[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2012, 116(11): 2927-2934.
- [7] Tangtao Yang, Junmin Peng, Yun Zheng, *et al.* Enhanced photocatalytic ozonation degradation of organic pollutants by ZnO modified TiO₂ nanocomposites[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 223-234.
- [8] Zhu J, Wang S, Wang J, *et al.* Highly active and durable Bi₂O₃/TiO₂ visible photocatalyst in flower-like spheres with surface-enriched Bi₂O₃ quantum dots[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2011, 102(1-2): 120-125.
- [9] Maddila S, Rana S, Pagadala R, *et al.* Ozone-driven photocatalyzed degradation and mineralization of pesticide, Triclopyr by Au/TiO₂[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2015, 50(8): 571-583.
- [10] Shahamirian M, Szatyłowicz H, Krygowski T M. How OH and O⁻ groups affect electronic structure of meta-substituted and para-substituted phenols and phenolates[J]. Structural Chemistry, 2017, 28(5): 1-10.
- [11] 杨玉飞, 黄远星, 姚吉, 等. 载锰氮化碳催化臭氧法降解水中草酸研究[J]. 水资源与水工程学报, 2017, (1): 48-52. ■