

TiO₂与 Cu₂O 光催化降解对硝基苯酚比较研究^{*}

孟楠¹ 张爱茜^{1,*} 吴海锁² 黄智¹ 王连生¹

(1 南京大学环境学院, 污染控制与资源化国家重点实验室, 南京, 210093 2 江苏省环境科学研究院, 南京, 210008)

摘 要 分别采用自制的纳米 TiO₂和 Cu₂O 研究对硝基苯酚的光催化降解. 结果表明, 模拟阳光条件下, 100mg·L⁻¹对硝基苯酚水溶液的氧化亚铜催化反应半衰期为 20.0min, 而二氧化钛不具备可见光催化能力; 在 SGY-1 多功能光化学反应器中, TiO₂催化降解对硝基苯酚的半衰期是 48.1min. 产物分析表明, *n*-型半导体二氧化钛的光催化反应存在两种降解历程, 生成二羟基硝基苯或脱除硝基. 而 *p*-型半导体氧化亚铜催化的光降解反应未检出脱硝基产物, 仅检出 1,2-二羟基-4-硝基苯.

关键词 光催化降解, 二氧化钛, 氧化亚铜, 对硝基苯酚.

硝基酚是地表水环境中典型的有毒有机污染物^{〔1〕}. 研究证实模拟阳光条件下, 50mg·L⁻¹左右的对硝基苯酚水溶液在 200nm Cu₂O 的催化下, 10h 苯环的紫外特征下降达 90%; 高效液相色谱监测显示, 其产物与二氧化钛催化产物有所区别^{〔2〕}.

本文分别采用自制的纳米 TiO₂和 Cu₂O, 模拟阳光催化降解对硝基苯酚, 分析各自的降解动力学和中间产物, 比较纳米氧化亚铜与纳米二氧化钛光催化剂的降解历程.

1 实验部分

1.1 两种催化剂的制备

于 400ml 浓度为 0.75mol·L⁻¹的氯化钠溶液中加入 0.5g 氯化亚铜, 搅拌均匀后, 继续加入 40ml 浓度 0.25mol·L⁻¹的磷酸钠溶液得到黄色悬浊液. 将此悬浊液离心分离, 以去离子水洗涤多次, 以丙酮洗涤三次, 高纯氮气吹干, 将橙黄色粉末状 Cu₂O 粒子置于干燥器待用.

在强烈搅拌下慢慢加入 10ml 钛酸异丁酯至 20ml 无水乙醇中得溶液 A; 另取 7.5ml 高纯水加入 20ml 无水乙醇中, 硝酸调 pH 为 1—1.5 得溶液 B. 将溶液 B 缓慢滴入溶液 A 中得白色凝胶, 陈化一天后于烘箱烘干, 研磨, 产物于马弗炉中加热得白色 TiO₂粉末, 置于干燥器待用.

1.2 光催化实验

配制浓度为 7.2×10⁻⁴mol·L⁻¹对硝基苯酚溶液置于仿日光反应器中^{〔2〕}, 分别以 3g·L⁻¹的比例加入自制的 Cu₂O 与 TiO₂进行光降解试验, 定时取样 5.0ml 高速离心分离, 取上清液进行液相色谱测定.

配制浓度为 7.2×10⁻⁴mol·L⁻¹对硝基苯酚溶液置于 SGY-1 多功能光化学反应器中, 以 0.4g·L⁻¹的比例加入自制的 TiO₂进行光降解试验, 定时取样 5.0ml 高速离心分离, 取上清液进行液相色谱测定.

高效液相色谱仪 (HP1050 紫外检测器, Kromasil C18 色谱柱, φ4.6mm×250mm). 液相色谱分析条件: 流动相为甲醇:水 = 6:4 (V/V), 流速 0.6ml·min⁻¹, 检测波长 202nm.

1.3 气相色谱-质谱分析^{〔3〕}

取 2 份 500ml 的 7.2×10⁻⁴mol·L⁻¹对硝基苯酚溶液, 按比例分别加入 Cu₂O 和 TiO₂, 在两个反应器里各光照 3h 和 2.5h. 以后将反应液移至 50ml 离心管中, 以 12000r·min⁻¹高速离心 30min, 取上层清液 300ml 乙酸乙酯分三次萃取, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发至 2ml, 进行测定.

气质联用仪 (Micromass GC-TOF). 质谱分析条件: 进样口温度 240℃, 传输线温度 250℃, 离子源能量 70eV, 扫描范围 45—450amu. 升温程序: 60℃保持 1min, 以 4℃·min⁻¹升温至 270℃, 保持 5min, 进样量 1μl.

^{*} 国家自然科学基金 (20477017), 863 项目 (2002AA649130) 和江苏环境工程重点实验室开放课题资助. ^{**} 通讯联系人.

2 结果与讨论

2.1 纳米催化剂的表征

如图 1所示, X 射线粉末衍射谱表明, 所制备的粒子确为氧化亚铜. 样品为多晶, 微粒粒径均匀程度较氯化亚铜水解法制备的样品要高, 平均粒径在 70—100nm 之间. 二氧化钛 X 射线粉末衍射谱表明, 所制备的二氧化钛含有较多的锐钛型和少量量的金红石型二氧化钛. 粒子平均尺寸为 22nm.

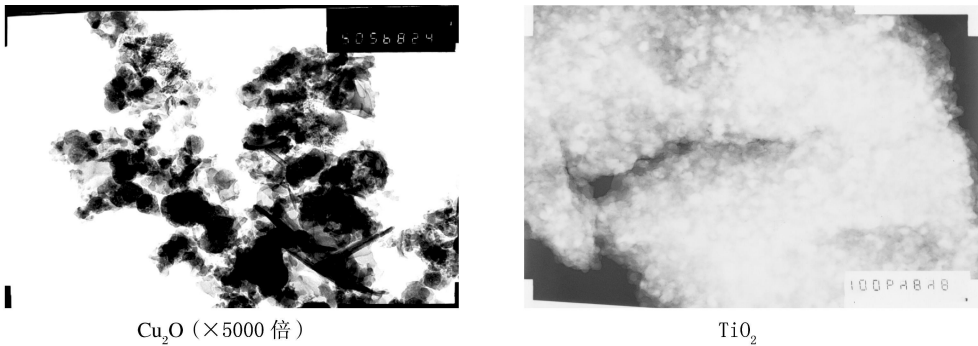


图 1 Cu₂O 和 TiO₂粒子的 TEM 照片

Fig 1 TEM result of Cu₂O particles and TiO₂ particles

2.2 两种催化剂的光催化降解动力学

分别对两种催化剂以 $\ln(C_0/C)$ 对时间 t 拟合可得到直线关系 (图 2), 其相关系数均大于 0.97 ($n \geq 11$), 说明催化反应符合准一级反应动力学过程, 催化反应半衰期分别为氧化亚铜 20.0min 和二氧化钛 48.1min, Cu₂O 日光催化降解对硝基苯酚的效果明显优于 TiO₂.

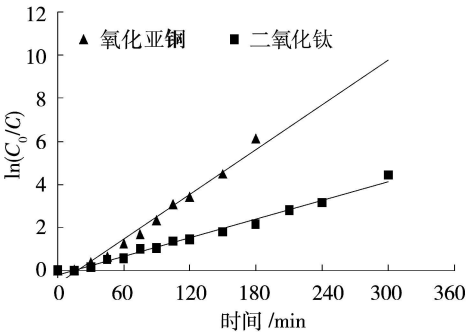


图 2 仿日光催化反应动力学

Fig 2 Kinetics of the photocatalytic reaction

2.3 催化剂的光催化降解途径

Paola采用 HPLC 分析对硝基苯酚光催化反应的中间体, 检测到对苯二酚与 1,2-二羟基-4-硝基苯^[4\]. 而 Wang 等人采用 GC-MS 进行研究, 检测到对硝基苯酚的光催化反应的中间体为对苯二酚和对苯醌^[5\]. 本研究光解 0h、2h、4h 后, 202nm 下的色谱图如图 4 所示, 对硝基苯酚在 5.1min 出峰. 由色谱图可知, 氧化亚铜主要的降解产物相对单一 (1,2-二羟基-4-硝基苯), 而二氧化钛似乎存在多种历程. GC-MS 分析结果证实产物为对苯醌、对苯二酚和对苯醌, 以及 1,2-二羟基-4-硝基苯. 这与 Paola 等人的结论基本一致, 即有两种降解机制并存, 一是由于羟基的推电子作用与硝基的强拉电子作用, 在对硝基苯酚分子中苯环的 2 位, 6 位均容易受到富电子基团的攻击, 生成二羟基硝基苯; 二是溶液中羟基自由基进攻导致硝基离去. 而在实验条件下氧化亚铜的反应溶液中未检出对苯醌, 仅检出少量 1,2-二羟基-4-硝基苯与大量开环产物, 提示由于氧化亚铜为 p -型半导体, 空穴是多子, 羟基自由基诱导的脱硝基反应不是主导历程, 而硝基酚对于空穴的俘获在一定程度上决定了反应的快慢.

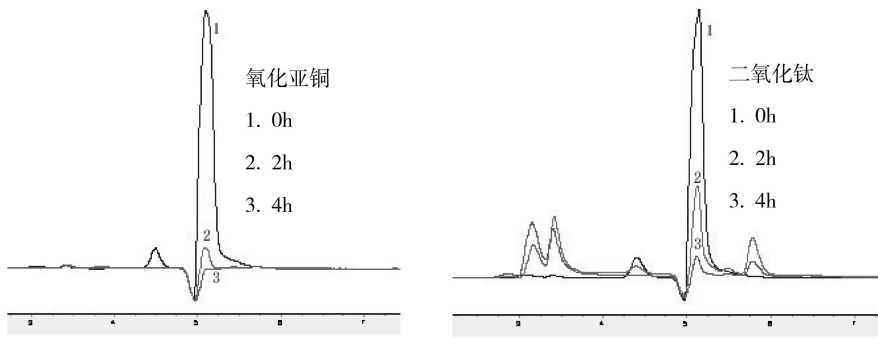


图 3 对硝基苯酚光解后 202nm 下的色谱图
Fig 3 HPLC chromatogram of *p*-nitrophenol after photodegradation

3 小结

- (1) 仿日光反应器中, Cu_2O 可以快速催化降解对硝基苯酚, 半衰期为 20.0min, 而 TiO_2 在该条件下不具备催化降解能力, Cu_2O 日光催化降解对硝基苯酚的效果明显优于 TiO_2 .
- (2) *n* 型半导体二氧化钛光催化降解对硝基苯酚反应存在两种降解历程, 生成二羟基硝基苯或脱除硝基. 而 *p* 型半导体氧化亚铜光催化降解反应未检出脱硝基产物, 仅检出 1, 2-二羟基-4硝基苯.

参 考 文 献

[1] Federal Register. National Recommended Water Quality Criteria \ [J \]. *Fed. Regist.*, 1998, **63** 67547—67558
[2] 刘洪禄, 张爱茜, 吴海锁等, 氧化亚铜阳光催化降解对硝基苯酚 \ [J \]. *环境化学*, 2004, **23** (5) : 490—494
[3] Mehm et A., Otuhan, Jose Peiroten et al., Complete Destruction of *p*-Nitrophenol in Aqueous Medium by Electro-Fenton Method \ [J \]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34** 3474—3479
[4] Di Paola A., Augugliaro V., Palmisano L. et al. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Nitrophenols \ *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* \ [J \]. 2003, **155** 207—214
[5] Wang Kuor-hua, Hsieh Yung-hsu, Chen Lir-Jinn. The Heterogeneous Photocatalytic Degradation, Intermediates and Mineralization for the Aqueous Solution of Cresols and Nitrophenols \ [J \]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, **59** 251—260

COMPARISON STUDY ON PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF
p-NITROPHENOL ASSISTED BY TITANIUM DIOXIDE
AND CUPROUS OXIDE

MENG Nan¹ ZHANG Ai-qian¹ WU Hai-suo² HUANG Zhi¹ WANG Lian-sheng¹

(1 State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093
2 Jiangsu Research Institute of Environmental Science, Nanjing 210008)

ABSTRACT

Fine particles of cuprous oxide (Cu_2O) and titanium dioxide (TiO_2) were prepared and applied as photocatalysts in the heterogeneous photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol. Under the irradiation of artificial solar devices, the degradation half-lives of *p*-nitrophenol solutions of $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ proved to be 20.0min for Cu_2O , while TiO_2 showed no photocatalysis activity under visible light irradiation. Moreover, the GC-MS analysis identified *p*-benzoquinone, hydroquinone and 4-nitrocatechol as major intermediates of TiO_2 -catalysis reaction, which indicating the existence of two degradation pathways: formation of dihydroxynitrobenzene and removal of nitro-group. In the contrast, only 4-nitrocatechol was detected in the solution of Cu_2O -catalysis reaction in the experimental condition.

Keywords solar photocatalytic degradation, titanium dioxide, cuprous oxide, *p*-nitrophenol