

纳米 TiO_2 光催化降解苯酚的动力学研究^{*}

孙福侠¹ 吴 鸣¹ 王 红² 王复东¹ 顾婉贞¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; 2 大连大学化学系, 大连 116622)

提 要 以 125 W 高压汞灯为光源, 以 TiO_2 为催化剂, 对不同初始浓度的苯酚水溶液进行了光催化降解实验; 同时, 考察了不同溶液 pH 值时的光催化行为. 根据实验结果, 提出了与文献报道不同的 TiO_2 光催化降解苯酚的零级反应动力学模型.

关键词 二氧化钛, 苯酚, 光催化, 降解, 动力学模型

分类号 O643

作为模型反应, 人们对 TiO_2 光催化降解苯酚已作了很多研究工作^[1~5]. 大量研究结果表明, 在以高压汞灯为光源并经 Pyrex 玻璃滤光后, TiO_2 光催化降解苯酚反应的速率遵循 Langmuir-Hinshelwood 或准一级反应动力学方程^[6,7]. Fotou 等^[8]曾指出, 在不采用 Pyrex 玻璃滤光的情况下, 苯酚降解速率可加快, 此时苯酚降解动力学规律偏离一级反应动力学方程. 我们的实验结果也表明, 在直接使用高压汞灯无 Pyrex 玻璃滤光的条件下, TiO_2 光催化降解苯酚反应的速率明显提高, 有关的动力学问题尚不能用现行理论来解释. 本文着重研究了在紫外光源照射下, TiO_2 光催化降解苯酚的动力学行为.

1 实验部分

1.1 试剂及催化剂 商品 TiO_2 (锐钛矿型, 粒径 20~30 nm), 苯酚 (分析纯), 水为去离子水, 再经二次重蒸处理.

1.2 光催化反应装置 反应装置采用内置光源的中空夹套式恒温磁力搅拌石英反应器. 光源是 125 W 高压汞灯, 汞灯外面套以石英管. 恒温水浴温度约 35 °C.

1.3 光催化降解反应 将 100 ml 不同浓度的苯酚溶液和 200 mg 的 TiO_2 加入反应器中, 经超声分散得 TiO_2 -苯酚悬浊液. 以鼓泡方式向悬浊液底部通入空气 (60 ml/min). 每 10 min 取样一次, 放入离心管离心分离. 取离心管中上层清液稀释后用光谱法测定苯酚溶液的浓度. 在固定苯酚初始浓度时, 不同 pH 值条件下的光催化反应操作步骤与上相同, 只是在反应溶液超声分散后, 向 TiO_2 -苯酚悬浊液中加入酸或碱调节 pH 值. 根据目标物苯酚在 270 nm 处的特征吸收峰, 用日立 200-10 型紫外-可见分光光度计测定苯酚的浓度. 当苯酚浓度低于 100 mg/L 时, 苯酚标准溶液的工作曲线遵守朗伯-比尔定律, 即 $A = \epsilon l \rho$, 故苯酚剩余百分率为 $\rho/\rho_0 = A/A_0$. 由此可求得溶液中苯酚的浓度. 在无氧条件下, 苯酚几乎不发生降解反应. 在无 TiO_2 存在的条件下, 苯酚的直接光降解速度非常缓慢, 且有多聚物生成.

2 结果与讨论

2.1 苯酚初始浓度和溶液 pH 值的影响 图 1 为不同初始浓度的苯酚溶液降解时其浓度随

收稿日期: 1998-10-12. 第一作者: 孙福侠, 女, 1967 年生, 硕士, 助理研究员.

联系人: 孙福侠. Tel: (0411) 4671991-716; E-mail: fxsun@ms.dicp.ac.cn.

^{*} 中国科学院重大项目, 批准号 K951-A1-505.

时间的变化关系. 由图可见, 不同初始浓度的苯酚溶液光催化降解时其浓度随光照时间的变化呈线性关系, $\rho \sim t$ 曲线呈现典型的零级反应动力学特征:

$$d\rho/dt = -K \quad (1)$$

其中 K 为反应的表现速率常数. 即在紫外光的直接照射下, 苯酚降解反应为零级反应, 而且, 苯酚的初始浓度不同, 其降解速率常数亦不同. 以初始浓度 ρ_0 为横坐标, 反应表现速率常数 K 为纵坐标作图得图 2. 由图可知, 苯酚初始浓度低于 80 mg/L 时, 降解速率常数与初始浓度成正比.

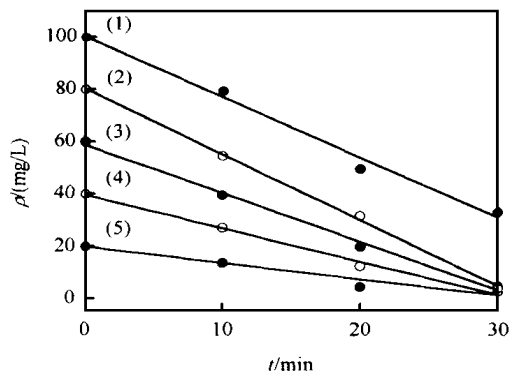


图 1 不同初始浓度苯酚溶液的光催化降解

Fig 1 Photocatalytic degradation of phenol with different ρ_0 (mg/L) at pH = 7

(1) 100, (2) 80, (3) 60, (4) 40, (5) 20

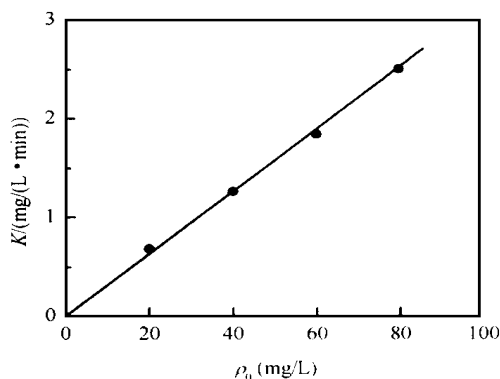


图 2 反应速率常数与苯酚初始浓度的关系

Fig 2 Effect of initial concentration of phenol on apparent rate constant K

不同 pH 值下苯酚的光催化降解结果见图 3. 初始浓度为 80 mg/L 的苯酚溶液在不同 pH 值下光催化降解, 其浓度下降随时间的变化呈线性关系, 即都符合方程式 (1), 仍然为零级反应特征.

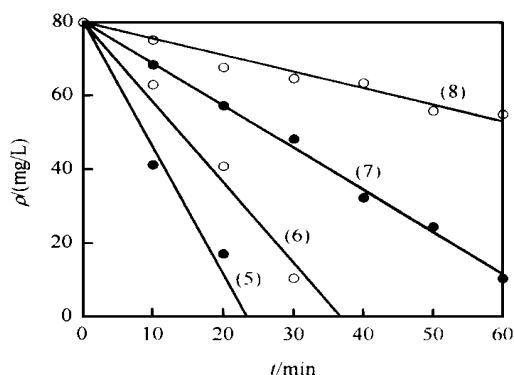
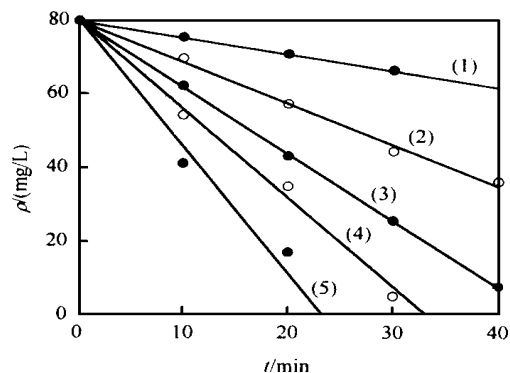


图 3 苯酚溶液光催化降解的 $\rho \sim t$ 曲线

Fig 3 Photocatalytic degradation of phenol with $\rho_0 = 80$ mg/L at different pH values

(1) 1, (2) 3, (3) 5, (4) 7, (5) 9, (6) 10, (7) 11, (8) 12

对于初始浓度为 80 mg/L 的苯酚溶液, 其光催化降解速率 K 随 pH 值的变化关系示于图 4. 由图可知, 表现速率常数 K 随 pH 的变化也呈线性关系, 在 pH = 9 时, 反应速率最快; 随着 pH 值进一步升高, 表现速率常数又线性下降.

2.2 动力学机理分析 在所选定的实验条件下, 苯酚光催化降解的动力学方程可以写为:

$$\rho_0(\text{ph}) - \rho(\text{ph}) = Kt \quad (2)$$

由于速率常数 K 的值与苯酚的初始浓度有关, 表明该反应不是一个简单的零级反应. 因此, K 应为表观速率常数. 实际上, K 值与 OH^- 的生成速率、反应物在 TiO_2 表面的平衡吸附、 OH^- 与反应物作用的速率及紫外光照射直接产生苯酚自由基的几率有关. 因此, 在氧气量足够大时, K 值可用下式表示:

$$K = k_0 P(\text{OH}) \cdot P(\text{ph}) \cdot P(\text{ph} \cdot) \quad (3)$$

式中 k_0 为反应的速率常数, 且 k_0 与苯酚的初始浓度无关. $P(\text{OH})$ 是 TiO_2 表面产生 OH^- 的几率; $P(\text{ph})$ 为 OH^- 和苯酚作用的几率, 它与传质速率有关;

$P(\text{ph} \cdot)$ 是紫外光照射直接产生苯酚自由基的几率. $P(\text{OH})$ 主要受苯酚及其降解中间产物在 TiO_2 表面吸附分数的影响:

$$P(\text{OH}) = \frac{f(\text{OH}^-)}{f(\text{ph}) + f(\text{I})} \quad (4)$$

式中 $f(\text{OH}^-)$, $f(\text{ph})$ 和 $f(\text{I})$ 分别是 TiO_2 表面吸附的 OH^- , 苯酚和中间产物的分数:

$$\begin{aligned} f(\text{OH}^-) &= \frac{k(\text{OH}^-) \cdot \rho(\text{OH}^-)}{1 + k(\text{ph}) \cdot \rho(\text{ph}) + k(\text{I}) \cdot \rho(\text{I}) + k(\text{OH}^-) \cdot \rho(\text{OH}^-)} \\ f(\text{ph}) &= \frac{k(\text{ph}) \cdot \rho(\text{ph})}{1 + k(\text{ph}) \cdot \rho(\text{ph}) + k(\text{I}) \cdot \rho(\text{I}) + k(\text{OH}^-) \cdot \rho(\text{OH}^-)} \\ f(\text{I}) &= \frac{k(\text{I}) \cdot \rho(\text{I})}{1 + k(\text{ph}) \cdot \rho(\text{ph}) + k(\text{I}) \cdot \rho(\text{I}) + k(\text{OH}^-) \cdot \rho(\text{OH}^-)} \end{aligned} \quad (5)$$

式中 $k(\text{ph})$, $k(\text{I})$ 和 $k(\text{OH}^-)$ 分别是苯酚, 中间产物和 OH^- 的平衡吸附常数. 因为中间产物量很少, 故可得到:

$$P(\text{OH}) = \frac{k(\text{OH}^-) \cdot \rho(\text{OH}^-)}{k(\text{ph}) \cdot \rho(\text{ph}) + k(\text{I}) \cdot \rho(\text{I})} \approx \frac{k(\text{OH}^-) \cdot \rho(\text{OH}^-)}{k(\text{ph}) \cdot \rho_0(\text{ph})} \quad (6)$$

$P(\text{ph})$ 可表示成^[5]:

$$P(\text{ph}) = \frac{\rho_s(\text{ph})}{\rho_b(\text{ph})} \quad (7)$$

式中 $\rho_s(\text{ph})$ 和 $\rho_b(\text{ph})$ 分别为催化剂表面和体相中苯酚的浓度. $P(\text{ph} \cdot)$ 与苯酚的初始浓度成正比:

$$P(\text{ph} \cdot) = k(\text{ph} \cdot) \cdot \rho_0(\text{ph}) \quad (8)$$

其中, $k(\text{ph} \cdot)$ 是比例系数. 把(6)~(8)代入(3)式, 得:

$$K = \frac{k_0 \cdot k(\text{OH}^-) \cdot k(\text{ph} \cdot) \cdot \rho(\text{OH}^-)}{k(\text{ph})} \cdot \frac{\rho_s(\text{ph})}{\rho_b(\text{ph})} \quad (9)$$

当苯酚初始浓度较低时, 应有如下关系:

$$\frac{\rho_s(\text{ph})}{\rho_b(\text{ph})} = k_s \cdot \rho_0(\text{ph}) \quad (10)$$

式中 k_s 为比例常数. 将(10)代入(9), 有:

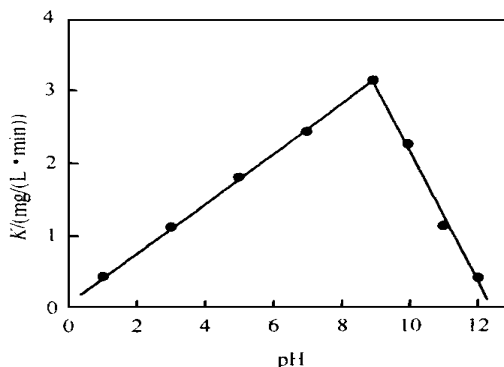


图 4 光催化降解速率 K 与 pH 的关系

Fig 4 Effect of solution pH value on apparent rate constant K ($\rho_0(\text{phenol}) = 80 \text{ mg/L}$)

$$K = \frac{k_0 \cdot k(\text{OH}^-) \cdot k(\text{ph}) \cdot k_s \cdot \rho(\text{OH}^-) \cdot \rho_0(\text{ph})}{k(\text{ph})} \quad (11)$$

由此可知,苯酚光催化降解的表观速率常数 K 与苯酚的初始浓度及溶液的 pH 值有关. 当溶液的 pH 值小于 9, 初始浓度低于 80 mg/L 时, pH 值越大, 初始浓度越高, 则表观速率常数越大, 苯酚光催化降解的反应速率越快.

2.3 苯酚氧负离子的影响 由于苯酚的 pK_a 为 9.95, 故当溶液的 pH 大于 10 时, 溶液中的苯酚主要以 ArO^- 形式存在(光谱跟踪结果肯定了这一结论). 因此, 当 pH 大于 9 时, K 值开始线性减小应该和 ArO^- 的出现密切相关. 此时, 动力学方程(11)中有关常数项的属性将由 ArO^- 所决定. 另一方面, ArO^- 的竞争吸附也可能是一个原因. 当 pH 值大于 9 时, 会发生 OH^- 和 ArO^- 在 TiO_2 表面的竞争吸附, 结果 OH^- 减少, 因而生成的活性 $\cdot\text{OH}$ 也减少. 故在高 pH 值下, 苯酚(实际为苯酚氧负离子)的光催化降解速率减慢.

参 考 文 献

- 1 Tsai S-J, Cheng S. *Catal Today*, 1997, **33**(1~3): 227
- 2 Serpone N, Maruthamuthu P, Pichat P et al. *J Photochem Photobiol A*, 1995, **85**(3): 247
- 3 Hashimoto K, Kawai T, Sakata T. *J Phys Chem*, 1984, **88**(18): 4083
- 4 Cheng S, Tsai S-J, Lee Y-F. *Catal Today*, 1995, **26**(1): 87
- 5 Wei T Y, Wan C C. *Ind Eng Chem, Res*, 1991, **30**(6): 1293
- 6 Al-Ekabi H, Serpone N. *J Phys Chem*, 1988, **92**(20): 5726
- 7 Fotou G P, Vemury S, Pratsinis S E. *Chem Eng Sci*, 1994, **49**(24B): 4939
- 8 Fotou G P, Pratsinis S E. *Chem Eng Commun*, 1996, **151**: 251

KINETIC STUDIES ON PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PHENOL BY NANOMATERIAL TITANIUM DIOXIDE

Sun Fuxia¹, Wu Ming¹, Wang Hong², Wang Fudong¹, Gu Wanzhen¹

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023;

2 Department of Chemistry, Dalian University, Dalian 116622)

Abstract The photocatalytic degradation of phenol with different initial concentration by titanium dioxide suspension has been investigated under irradiation of 125 W high pressure mercury lamp. The photocatalytic reaction was also examined under different pH values. The experimental results indicated that the apparent rate constant K of the photocatalytic degradation of phenol was related to the initial concentration and the pH value of the phenol solution. The apparent rate constant K linearly increased with increasing the initial phenol concentration and with increasing the pH value up to 9. Based on the experimental results, a zero-order kinetic model was proposed, being different from that reported in literatures.

Key words titanium dioxide, phenol, photocatalysis, degradation, kinetic model

(Ed WGZh)