

# 紫外光及日光下天然金红石光催化降解苯酚的研究

李璐, 传秀云, 卢先春, 罗泽敏

(北京大学地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871)

**摘要:**研究了山西代县天然金红石在紫外光和日光照射条件下对苯酚的光催化降解性能, 考察了光照时间、pH 值、苯酚初始浓度以及  $H_2O_2$  添加量对降解过程的影响。在紫外光照射下, 酸性条件 ( $pH=3.5$ ) 利于光催化降解, 中性和碱性条件下降解效率较低, 当初始浓度为  $60\text{ mg/L}$  时, 降解速率可达  $1.922\text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ ;  $H_2O_2$  作为电子捕获剂可提高苯酚降解速率, 最佳投加量为  $2\text{ mL/L}$ 。在日光条件下, 天然金红石对苯酚表现出良好的降解性能, 照射 7 h 后, 降解率达  $87.68\%$ , 仅略低于  $P25$  型  $TiO_2$  ( $99.72\%$ ), 可在 14 h 内完全降解。根据电子探针和 X 射线衍射分析结果, 认为天然金红石晶格中的  $V$ 、 $Fe$  等杂质可能是提高其可见光响应效果和光催化活性的主要原因。

**关键词:**天然金红石; 光催化; 苯酚; 降解过程

中图分类号: P578.4<sup>+</sup>7; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2010)05-0569-08

## Photocatalytic degradation of phenol by natural rutile under UV and sunlight irradiation

LI Lu, CHUAN Xiu-yun, LU Xian-chun and LUO Ze-min

(School of Earth and Space Science, Peking University, Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution of MOE, Beijing 100871, China)

**Abstract:** Phenol is a kind of hardly degradable organic pollutants which widely exist in wastewater and pose great harm to human environment, so the decontamination of phenol is an urgent task in China. In this paper, photocatalytic degradation of phenol was investigated using natural rutile  $TiO_2$  powders from Shanxi Province under irradiation of UV and sunlight. The effects of irradiation time, pH value, initial concentration of phenol and dosage of  $H_2O_2$  on the efficiency of photocatalytic degradation of phenol were studied. The results indicate that natural rutile  $TiO_2$ , which is commonly thought to have very low catalytic activity, can effectively photodegrade the phenol when it is synergized with  $H_2O_2$ , but the coexistence of light source, charge-trapping agent and photocatalyst is the precondition of photocatalytic reaction. The degradation efficiency of phenol is much higher in acidic condition than in neutral or alkaline conditions, especially when the pH value is 3.5. When the initial concentration is lower, the phenol can be degraded more completely. When the initial concentration is  $60\text{ mg/L}$ , the degradation rate is up to  $1.922\text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ . As an effective charge-trapping agent,  $H_2O_2$  can inhibit the recombination of electron-hole and facilitate the degradation process, and its favorable dosage is  $2\text{ mL/L}$ . It is shown that  $87.68\%$  of phenol is degraded under sunlight irradiation by natural rutile in 7 h, which is comparable with the  $P25$  ( $99.72\%$ ), and phenol can be completely degraded by natural rutile  $TiO_2$  in 14 h. The result of nitrogen adsorption shows that the Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area of rutile is only  $0.4696\text{ m}^2/\text{g}$ ,

收稿日期: 2009-11-17; 修订日期: 2010-03-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40972027); 国家重点基础研究发展计划资助项目(973 项目 X2007CB815602)

作者简介: 李璐 (1986-), 女, 硕士研究生, 从事环境矿物材料研究; 通讯作者: 传秀云, 教授, 博导, 从事矿物材料研究, E-mail:

xychuan@pku.edu.cn

which is by far smaller than that of P25 ( $44 \text{ m}^2/\text{g}$ ). According to EPMA and XRD analysis, it is held that the impurity atoms, such as V and Fe, might induce some response to visible light and greatly enhance the photocatalytic capability of natural rutile. As the most common existing form of  $\text{TiO}_2$  in nature, rutile can be utilized as photocatalyst to tackle the problem of organic pollution. Compared with synthetic titanium dioxide, it can overcome the shortage of low utilization of solar energy and hence has promising environmental application.

**Key words:** natural rutile; photocatalysis; phenol; degradation process

1972 年, Fujishima 和 Honda (1972) 发现光照下的  $\text{TiO}_2$  单晶电极可分解水, 引发了人们对半导体光催化特性的研究。近 30 年的研究表明,  $\text{TiO}_2$  光催化技术能有效降解甚至矿化各种有机物, 包括卤代烃、卤代芳烃, 有机酸类、染料、硝基芳烃、多环芳烃、杂环化合物、酚类、表面活性剂、农药等 (Matthews, 1986; Augugliaro *et al.*, 1988; Hoffmann *et al.*, 1995; Linsebigler *et al.*, 1995; Abdel-Wahab *et al.*, 1998; Herrmann, 1999; Chuan *et al.*, 2004)。通常认为锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  具有较强的光催化活性, 而自然界中储量丰富的金红石型  $\text{TiO}_2$  几乎没有光催化活性 (Sclafani and Herrmann, 1996)。由于锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  对可见光光谱响应范围较窄, 国际上普遍采用掺杂改性来提高其光催化活性, 但复杂的改性工艺和较高的生产成本在一定程度上限制了锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的大规模应用。

研究发现, 天然金红石中的 V、Fe 等杂质离子能有效提高其对可见光的吸收, 对卤代烃、亚甲基蓝及藏红 T 等染料具有良好降解性能 (Chuan *et al.*, 2008a, 2008b; 李巧荣等, 2003a, 2003b; Chuan *et al.*, 2008)。我国有丰富的金红石矿资源, 探明储量约  $6.934 \times 10^7$  (吴贤等, 2007), 因此, 对天然金红石的可见光催化活性研究, 不仅有利于开发我国金红石矿资源, 还可降低光催化技术的成本。

含酚废水主要来自焦化、煤气、炼油和以苯酚为原料的化工、制药等生产过程, 因其来源广、数量多、危害大、处理困难等特点, 已成为我国重点控制的对象 (贾保军, 2006)。本文以苯酚为模拟污染物, 考察了天然金红石在紫外光和日光下的光催化性能, 并探讨光照时间、pH 值、苯酚溶液的初始浓度、 $\text{H}_2\text{O}_2$  用量等因素对降解效率的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 材料与仪器

本文选用山西代县天然金红石, 研磨后经 340

目筛网筛分, 得到粒径小于  $41 \mu\text{m}$  的样品用于研究。P25 型  $\text{TiO}_2$  购自德国 Degussa 公司 (锐钛矿和金红石分别占 80% 和 20%, 平均粒径为 30 nm) 苯酚 (分析纯) 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) 购自北京化学试剂公司。

实验仪器主要有 HP-8453 紫外可见分光光度计 (安捷伦科技有限公司, 美国), Hitachi CR22G 高速冷冻离心机 (日立工机, 日本), PB-10 数字式酸度计 (赛多利斯公司, 德国), HJ-6 型磁力搅拌器 (江苏金坛市通济仪器厂), 20 W 高效粉黑光灯管 (浙江海宁华源照明电器有限公司, 主波长 365 nm)。

天然金红石的微区化学成分在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室采用 JXA-8100 型电子探针测定, 加速电压为 15 kV, 电流为 10 nA。X 射线粉晶衍射分析由北大孵化器微构分析测试中心利用 DMAX-2400 X 射线衍射仪 (日本理学) 进行, Cu 靶,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , 工作电压和工作电流分别为 40 V 和 100 mA, 角度收集范围为  $26^\circ \sim 87^\circ$ , 步长为  $0.01^\circ$ , 扫描速率为  $0.5^\circ/\text{min}$ 。金红石矿样的 BET 比表面积和孔径根据北京大学化学与分子工程学院在 77 K 条件下的  $\text{N}_2$  吸附数据 (ASAP 2010, 美国麦克仪器公司) 得出。

### 1.2 光催化反应装置及实验过程

本实验采用自制紫外光光催化反应装置 (图 1)。光源为 3 支黑光灯, 通过改变开启黑光灯的数量调节反应的光照强度, 光强度单位为  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。采用 UV-A 型紫外辐照计 (北京师范大学光电仪器厂, 中

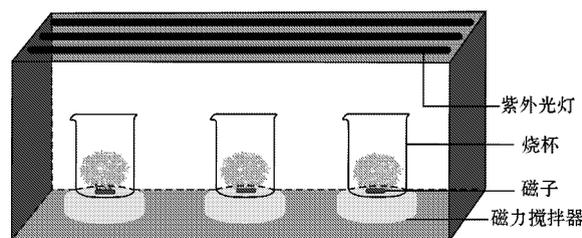


图 1 紫外光催化反应实验装置

Fig. 1 Sketch of UV photodegradation experimental device

国北京)进行黑光灯辐照强度的测定,该装置可同时进行 6 组光催化对比实验。

实验步骤如下:将 0.2 g 天然金红石投入到 200 mL 不同浓度的苯酚溶液中,并添加一定量的过氧化氢( $H_2O_2$ , 30%)以提高光催化效率。经 15 min 超声分散得金红石-苯酚悬浊液后,避光搅拌 1 h 使苯酚溶液达吸附平衡,在紫外光照射下( $806 \mu W/cm^2$ )进行对比实验(卢先春, 2009)。每隔一定时间取样,高速(9 900 r/min, 5 min)离心 2 次,取上层清液用 HP8453 型紫外可见分光光度计检测苯酚溶液浓度的变化。不同 pH 值条件下金红石光催化降解实验的操作步骤同上,通过向  $TiO_2$ -苯酚悬浊液中加入稀硝酸(Mohammad *et al.*, 1990; Yang *et al.*, 2001)或氢氧化钠来调节 pH 值。如无特别说明,本文其他对比实验中溶液 pH 值均为 3.5,反应室温度为  $35^\circ C \sim 42^\circ C$ (夏季)。

为验证天然金红石对可见光的响应效率,本文还将苯酚溶液置于北京大学逸夫二楼的七楼楼顶进行光催化降解实验,并以 P25 作为对比标准考察天然金红石的日光光催化性能。

### 1.3 实验原理

根据比耳-朗伯(Beer-Lambert)定律,苯酚的浓

度和吸光度成正比:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

其中,  $A$  为吸光度,  $\epsilon$  为摩尔吸光系数(单位为  $L/mg \cdot cm$ ),  $b$  为液层厚度(单位为  $cm$ ),  $c$  表示摩尔浓度(单位为  $mol/L$ )。

本实验利用此原理,在  $0 \sim 140 mg/L$  的范围内采用 HP-8453 型紫外可见分光光度计在 270 nm 处测量苯酚的吸光度,通过标准曲线进行换算得到苯酚溶液的浓度。再根据以下公式计算苯酚降解率,  $t$  时刻苯酚的降解率表示为:

$$R(\%) = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\%$$

其中  $R$ 、 $C_0$ 、 $C_t$  分别代表降解率、初始时刻苯酚浓度和  $t$  时刻苯酚的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 天然金红石矿物学特征

根据电子探针微区化学成分分析结果(表 1),该天然金红石中主要化学成分  $TiO_2$  的平均含量为 98.5%,以此为依据,计算得到该天然金红石的平均晶体化学式为  $(Ti_{0.983} V_{0.009} Fe_{0.004} Si_{0.001} Ca_{0.001} Al_{0.001})_{1.005} O_2$ 。阳离子总数高于 1,说明氧不足,有

表 1 山西代县金红石的化学成分

$w_B/\%$

Table 1 Chemical composition of natural rutile from Shanxi Province

$TiO_2$	$V_2O_5$	FeO	$Nb_2O_5$	$SiO_2$	ZnO	CaO	$Al_2O_3$	NiO	MgO	MnO	$As_2O_5$	Total
98.5	0.879	0.373	0.079	0.075	0.043	0.04	0.034	0.025	0.02	0.019	0.011	100.098

氧空位存在。该金红石中  $V_2O_5$  和 FeO 的平均含量分别为 0.879% 和 0.373%,而 V、Fe 是近年来国际上对  $TiO_2$  进行掺杂改性常采用的微量元素,实验证明能有效提高金红石光催化活性(Choi *et al.*, 1994)。

粉晶 X 射线衍射分析的结果(图 2)显示天然金红石 XRD 数据与标准卡片(JCPDF-760649)符合较好,证明样品中  $TiO_2$  为金红石型结构。 $Ti^{4+}$ 、 $V^{5+}$ 、 $Fe^{3+}$  的离子半径分别为 60 pm、59 pm 和 64.5 pm,较为接近,而且没有发现其他物相如  $V_2O_5$ 、FeO 的衍射峰,说明它们是以替代离子的形式进入金红石晶格的,而非机械混入物(饶东升, 1996)。前人研究成果显示, V、Fe 等金属离子杂质的存在有助于  $TiO_2$  半导体粒子俘获光生电子,实现光生电子和空穴的

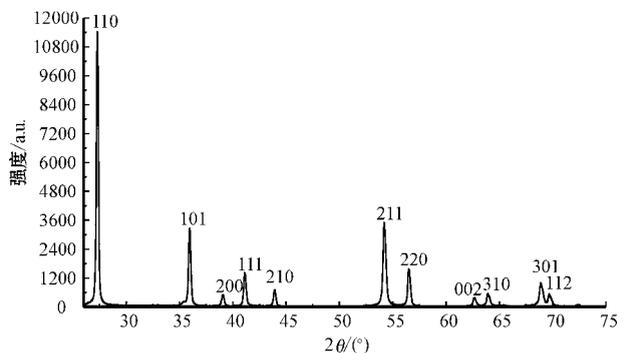


图 2 山西代县金红石样品的粉晶 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of natural rutile sample from Shanxi Province

有效分离,能增强其光催化活性(Chuan *et al.*, 2008a; 李宁等 2003; Depero, 1993)。

$N_2$  吸附结果显示金红石样品的比表面积 (BET) 为  $0.4696 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔径为  $6.8 \text{ nm}$ 。矿物比表面积大小直接影响其对反应物的吸附量, 比表面积越大, 吸附量越大, 光催化效果也就越好。金红石样品的比表面积远小于 P25 的  $44 \text{ m}^2/\text{g}$ , 相对较小的比表面积可能会减弱其光催化活性。

## 2.2 天然金红石光催化降解苯酚

### 2.2.1 紫外光下天然金红石降解苯酚的性能

苯酚在天然金红石、暗室组和空白组中浓度随时间的变化规律如图 3 所示。在紫外光照射下, 天

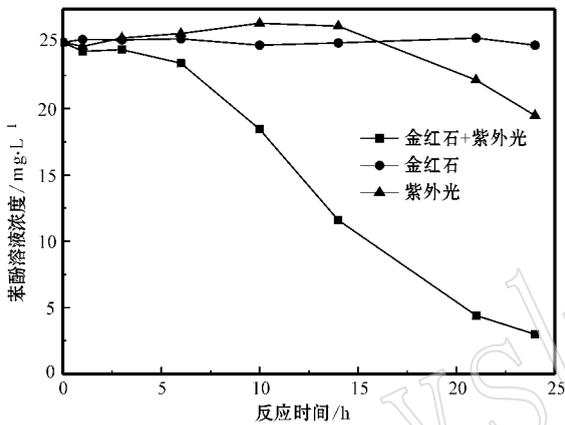


图 3 实验条件对苯酚溶液降解的影响

Fig. 3 Effect of experimental conditions on photocatalytic activity

然金红石对苯酚的降解率 (87.99%) 明显高于暗室组 (0.86%) 和空白组 (22.05%)。暗室中, 苯酚溶液未被降解可能由以下 3 个原因造成: ①金红石对苯酚溶液的物理吸附作用较小, 可忽略不计; ②电子捕获剂  $H_2O_2$  只有在光照条件下才对金红石的光催化降解反应起到协同作用; ③为调节 pH 值而加入的稀硝酸氧化性能较弱, 对苯酚浓度产生的影响较小。空白组中, 光照和  $H_2O_2$  同时存在的苯酚溶液会发生一定的降解, 是由于  $H_2O_2$  自身在紫外光的照射下能产生一定量的  $\cdot OH$ , 进而与苯酚发生光化学反应 (张静, 2004)。

实验表明, 天然金红石和  $H_2O_2$  受紫外光照射发生的协同光催化作用对苯酚溶液有较好降解效果, 只有光源、电子捕获剂和光催化剂都具备的情况下苯酚才能被显著降解。

### 2.2.2 初始 pH 值的影响

固定苯酚溶液和天然金红石的初始浓度和加入量以及  $H_2O_2$  的添加量, 不同 pH 值的苯酚溶液光降

解率如图 4 所示。实验表明, pH 值对降解率影响较大, 酸性条件有利于苯酚溶液的光催化降解。光照 24 h 后, pH 值为 3 和 3.5 的苯酚降解率分别为 94.56% 和 87.18%, pH 值升高至 4 以上时, 苯酚几乎不能被降解。

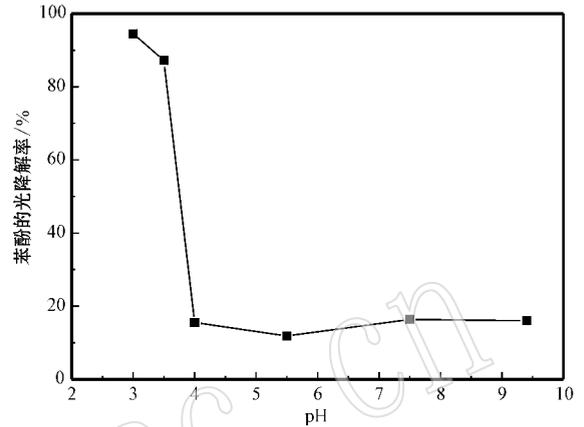


图 4 pH 值对苯酚光降解率的影响

Fig. 4 Effect of pH value on photocatalytic degradation

苯酚溶液初始 pH 值对光催化降解率影响较大, 可能是如下原因造成的:

(1) 溶液的 pH 值能改变  $TiO_2$  颗粒表面的电荷。当溶液 pH 值接近  $TiO_2$  等电点时, 范德华力作用使颗粒分散, 有利于有机污染物被  $TiO_2$  光催化降解。据报道,  $TiO_2$  的等电点在  $2 \sim 8.9$  之间变化 (Marek, 2002), 主要与样品的晶型有关, 金红石型  $TiO_2$  的等电点通常低于锐钛矿型, 范围在  $3 \sim 5.4$  之间。

(2) 不同有机物的降解有不同的最佳 pH 值, 最佳 pH 值与降解对象的结构和化学性质有关。苯酚的电离常数为 9.95, 在碱性条件下主要以苯氧负离子 ( $ArO^-$ ) 状态存在。当 pH 值较大时溶液中  $OH^-$  与  $ArO^-$  在  $TiO_2$  表面竞争吸附, 进而阻碍其降解。

(3) 在碱性溶液中, 电子捕获剂  $H_2O_2$  非常不稳定, 可被分解为氧气和水, 酸性条件下  $H_2O_2$  较稳定, 但 pH 值过低时,  $TiO_2$  表面被  $H^+$  占据, 不利于  $\cdot OH$  的生成。

不同实验条件下,  $TiO_2$  光催化降解苯酚溶液有不同的最佳 pH 值 (Okamoto *et al.*, 1985; Wei and Wan, 1991)。根据本文的实验结果, pH 值为 3 左右时降解效果较好, 故以下的对比实验均调节苯酚溶液 pH 值为 3.5。

### 2.2.3 苯酚初始浓度的影响

不同初始浓度的苯酚溶液在紫外光照射 24 h 内浓度变化如图 5 所示,表 2 列出了各组溶液光照 24 h 后的降解率和平均降解速率。结果显示,虽然溶液中苯酚的初始浓度越低,实际降解率越高,即 25 mg

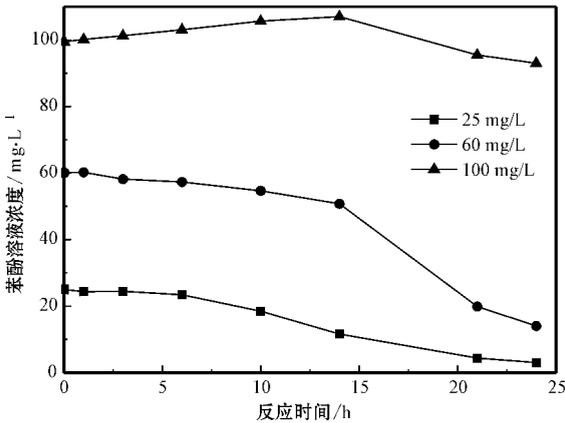


图 5 不同初始浓度对苯酚光降解率的影响

Fig. 5 Effect of initial concentration on photocatalytic activity

表 2 不同初始浓度苯酚溶液的 24 h 降解率和平均降解速率

Table 2 Table 2 Degradation percentage and degradation rate of phenol with different initial concentrations for 24 h

初始浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	25	60	100
降解率/%	87.99	76.72	6.52
24 h 降解速率/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	0.917	1.922	0.270

$\text{mg/L} > 60 \text{ mg/L} > 100 \text{ mg/L}$ 。但初始浓度为 60 mg/L 时,苯酚溶液的降解速率最高。

通常认为,苯酚的光催化降解过程符合准一级反应动力学方程:

$$-\ln\left(\frac{[\text{phenol}]_t}{[\text{phenol}]_0}\right) = k't$$

式中  $[\text{phenol}]_0$  是苯酚溶液的初始浓度,  $k'$  是表观速率常数,  $t$  是反应时间。  $k'$  与  $\cdot\text{OH}$  的形成速率、反应物在  $\text{TiO}_2$  表面的平衡吸附量以及  $\cdot\text{OH}$  与其他化学物质反应的速率常数有关,因此  $k'$  可表示如下(Wei and Wan, 1991):

$$k' = k_0 \frac{K_{\text{OH}}[\text{OH}^-][\text{phenol}]_0}{K_{\text{ph}}[\text{phenol}]_0 + K[\text{I}][\text{phenol}]_0}$$

其中  $k_0$  是反应速率常数,与苯酚溶液的初始浓度  $[\text{phenol}]_0$  无关;  $K_{\text{OH}}$ 、 $K_{\text{ph}}$  和  $K_i$  分别是  $\text{OH}^-$  苯酚和中间产物的平衡吸附常数,  $[\text{I}]$  是中间产物的浓度,  $[\text{phenol}]_t$  和  $[\text{phenol}]_0$  分别为催化剂表面和体相

中苯酚的浓度,  $[\text{I}]$  和  $[\text{phenol}]_0$  均与  $[\text{phenol}]_0$  有关,因此表观速率常数  $k'$  虽然受苯酚溶液初始浓度  $[\text{phenol}]_0$  的影响,但二者并非简单的线性关系。Okamoto 等认为  $[\text{phenol}]_0$  在一定范围内时,  $\text{TiO}_2$  光催化降解苯酚的过程不受液固界面传质速率的影响,  $k'$  与  $[\text{phenol}]_0$  成正比,但当  $[\text{phenol}]_0$  超过特定值时,  $k'$  又会随着  $[\text{phenol}]_0$  的增大而减小。该结论与本实验结果相符,值得注意的是,与最佳  $k'$  对应的  $[\text{phenol}]_0$  取决于不同的实验条件。在本文的实验条件下最佳初始浓度约为 60 mg/L, Wei 和 Wan (1991)、Okamoto 等 (1985) 报道的最佳浓度值则分别为 30 mg/L 和 47 mg/L。

从经济成本和反应效率综合考虑,在实际应用中,可先将苯酚浓度调节至适宜浓度,再用光催化技术将污染物除去。

### 2.2.4 $\text{H}_2\text{O}_2$ 添加量的影响

改变  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加量,分析电子捕获剂浓度对苯酚光催化降解过程的影响,实验结果如图 6 所示。

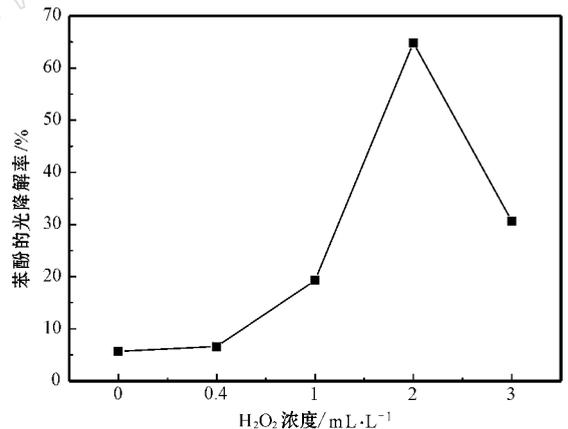
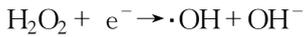


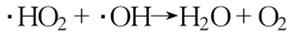
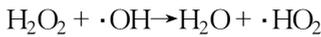
图 6  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加量对苯酚光降解率的影响

Fig. 6 Effect of dosage of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on photocatalytic degradation

在不加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  或投加量较少 (0.4 mL/L) 时,金红石几乎不能光解苯酚溶液,降解率仅为 5.7% 和 6.6%。随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加量的增加,苯酚的光解率明显增高,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 2 mL/L 时去除率达到最大值 (64.9%)。若  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度过高,苯酚去除率反而下降。这可能是由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为氧化剂在紫外光照射下分解产生具有氧化能力的  $\cdot\text{OH}$ ,同时,它作为电子捕获剂可加快光生电子转移,减少金红石表面的电子-空穴复合率。反应机理如下:



$\text{H}_2\text{O}_2$  量过多时,发生如下反应:



因此,过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  会对  $\cdot\text{OH}$  起清除作用,造成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的无效分解而导致氧化效率降低,进而影响苯酚的光催化降解(刘仁龙,2004)。

### 2.2.5 日光下天然金红石与 P25 光降解苯酚对比

日光照射 7 h 后,天然金红石和 P25 对苯酚的降解率如图 7 所示。实验证明天然金红石对苯酚的光催化降解率达 87.68%,略低于 P25(99.72%),远高于空白实验中日光对苯酚的直接光降解率(42.45%)。14 h 内,天然金红石可将苯酚完全降解。

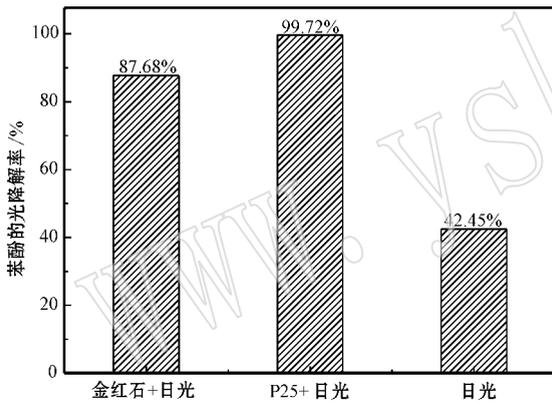


图 7 不同光催化剂日光降解苯酚的性能对比

Fig. 7 Effect of different photocatalysts on photocatalytic degradation under sunlight

与 P25 相比,本实验所用的天然金红石具有较小的比表面积和较大的尺寸。通常认为,比表面积越小,吸附量越少,光催化活性越弱,进而降低苯酚的光催化降解率。同时,金红石晶粒的尺寸越大,光催化活性越低,主要原因是光生电子和光生空穴的复合速率高(Sclafani *et al.*, 1990)。纳米级二氧化钛中光生电子由晶粒内部迁移到晶粒表面所需的时间( $\tau$ )可由下列公式来估算(Rothenberger *et al.*, 1985):

$$\tau = r^2 / \pi^2 D$$

$r$  为纳米级二氧化钛的半径, $D$  为载流子的扩散系数,电子的扩散系数( $D_{e^-}$ )为  $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,由此计

算得到本实验所用粒径为 30 nm 的 P25 中电子由晶粒内部迁移到晶粒表面所需的时间约为 11.4 ps。与天然金红石颗粒相比,P25 受光激发后,能有更多的光生电子和空穴迁移到晶粒表面参与氧化-还原反应。另外,纳米级 P25 颗粒在悬浮液中有较好分散性,对紫外-可见光的散射强度小,也会促进光催化反应。

虽然金红石的粒径(340 目)远大于 30 nm 的 P25,比表面积( $0.4696 \text{ m}^2/\text{g}$ )远小于 P25( $44 \text{ m}^2/\text{g}$ ),却能达到良好的降解效果,由此证明,天然金红石具有较高的可见光响应效率。前人研究表明,将 V、Fe 等金属离子掺杂到  $\text{TiO}_2$  中可减小半导体禁带宽度,使  $\text{TiO}_2$  的光吸收带边向可见光区移动,从而提高  $\text{TiO}_2$  在可见光区的光催化活性(陈琦丽等,2006; Yamashita *et al.*, 1999),说明含有 V、Fe 等杂质金属离子的天然金红石能较好地利用太阳光中的可见光部分,在可见光下比 P25 有更好的催化活性。

### 2.3 天然金红石光催化降解苯酚过程的机理探讨

苯酚光催化氧化过程的中间产物分布分为 3 个阶段(王怡中等,1995):反应初期,首先出现的是苯酚的羟基化合物:邻苯二酚、对苯二酚和对苯醌,第 2 阶段出现的是苯环结构破坏后的二元酸,开始以反丁烯二酸和顺丁烯二酸为主,氧化过程逐渐深入再生成小分子羧酸,如草酸和甲酸;第 3 阶段产物以二氧化碳为主。即:苯酚  $\rightarrow$  苯环羟基化  $\rightarrow$  开环生成羧酸  $\rightarrow \text{CO}_2$ 。

对照本文的实验结果(图 5)可知,当苯酚初始浓度为  $25 \text{ mg/L}$  时,反应的前 6 h,苯酚溶液浓度变化很小,这段时间对应的可能是文献中提到的生成大量中间产物的阶段。此后,苯酚浓度呈线性下降。若苯酚初始浓度达  $60 \text{ mg/L}$  时,这个生成中间产物的阶段也会相应延长至约 14 h。但苯酚初始浓度升高至  $100 \text{ mg/L}$  时,光催化降解反应进行得很慢,24 h 后苯酚溶液的浓度几乎不变。原因可能是在光催化剂和  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度一定的情况下,金红石受光照产生的空穴数目和羟基自由基数目是相同的。当苯酚溶液初始浓度过高而生成过多的中间产物时,就会导致空穴和  $\cdot\text{OH}$  数目不足,反应无法进行到第 3 阶段。因此,降解高浓度的苯酚溶液时可相应提高金红石和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的用量。

### 3 结论

(1)在紫外光或日光照射下,由于天然金红石和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的协同作用,均能较好地光催化降解苯酚。 $\text{H}_2\text{O}_2$  在金红石光催化降解苯酚的过程主要起到捕获电子、抑制电子-空穴对复合的作用,但存在最佳的浓度值。本实验中加入的  $\text{H}_2\text{O}_2$  为 2 mL/L 时降解效果较好,浓度过高反而会抑制光催化反应进行。

(2)pH 值约为 3.5 时天然金红石光催化降解苯酚的效果较好,中性或碱性条件下,均不利于苯酚降解。

(3)以天然金红石作为光催化剂,不仅能充分利用我国丰富的金红石矿产资源,还能更好地利用自然界中太阳光资源,有效降低光催化技术的成本。

### Reference

Abdel-Wahab A M A and Gaber A E M. 1998.  $\text{TiO}_2$ -photocatalytic oxidation of selected heterocyclic sulfur compounds[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 114(3): 213~218.

Augugliaro V, Palmisano L, Sclafani A, et al. 1988. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions[J]. *Toxicology Environmental Chemistry*, 16(2): 89~109.

Chen Qili and Tang Chaoqun. 2006. Ab initio band calculation of Transition metals doped rutile  $\text{TiO}_2$ [J]. *Journal of Material Science and Engineering*, 24(4): 514~516(in Chinese with English abstract).

Choi W, Termin A and Hoffmann M R. 1994. The role of metal-ion dopants in quantum-sized  $\text{TiO}_2$ : correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 98(61): 13 669~13 679.

Chuan Xiuyun, Hirano M and Inagaki M. 2004. Preparation and photocatalytic performance of anatase-mounted natural porous silica pumice by hydrolysis under hydrothermal conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(4): 255~260.

Chuan Xiuyun, Lu Anhuai, Chen J, et al. 2008a. Microstructure and photocatalytic activity of natural rutile from China for oxidation of methylene blue in water[J]. *Mineralogy and Petrology*, 93(1~2): 143~152.

Chuan Xiuyun, Lu Xianchu and Lu Xianchun. 2008b. Photodecomposition of methylene blue by  $\text{TiO}_2$ -mounted diatomite[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 23(4): 657~661.

Depero L E. 1993. Coordination geometry and catalytic activity of vanadium on  $\text{TiO}_2$  surfaces[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 103(2): 528~532.

Fujishima A and Honda K. 1972. Electrochemical Photolysis of water at a semiconducting n-type  $\text{TiO}_2$  electrode[J]. *Nature*, 238(5358):

37~38.

Herrmann J M. 1999. Heterogeneous Photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants[J]. *Catalysis Today*, 53(1): 115~129.

Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. 1995. Environmental of semiconductor photocatalysis[J]. *Chemical Reviews*, 95(1): 69~96.

Jia Baojun. 2006. Treatment of Wastewater Containing Bitrobenzene and Phenol by Combination of Heterogeneous Catalysis with Electrochemical Process[D]. Dalian: Dalian University of Technology(in Chinese with English abstract).

Li Ning, Lu Anhuai, Qin Shan, et al. 2003. Mineral characteristics of natural vanadiferous rutile gestating photocatalytic activity[J]. *Acta Petrologica et Mineralgica*, 22(4): 332~338(in Chinese with English abstract).

Li Qiaorong, Lu Anhuai, Li Ning et al. 2003a. An experimental study on photocatalytic degradation of halohydrocarbons by natural vanadiferous rutil[J]. *Acta Petrologica et Mineralgica*, 22(4): 345~348(in Chinese with English abstract).

Li Qiaorong, Lu Anhuai, Li Ning et al. 2003b. The photocatalysis Oxidation of Safranin T by Natural Rutil[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 22(3): 215~223(in Chinese with English abstract).

Linsebigler A L, Lu G Q and Yates J T. 1995. Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  surfaces: principle, mechanisms, and selected results[J]. *Chemical Reviews*, 95(3): 735~758.

Liu Renlong. 2004. Study on Photocatalytic Degradation of Aqueous Phenol Solution with Nano- $\text{TiO}_2$  Membrane[D]. Chongqing: Chongqing University(in Chinese with English abstract).

Lu Xianchun. 2009. Decomposition of Methylene Blue by  $\text{TiO}_2$ /Diatomite Photocatalyst[D]. Beijing: Peking University(in Chinese with English abstract).

Marek K. 2002. The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 99: 255~264.

Matthews R W. 1986. Photooxidation of organic material in aqueous suspension of titanium dioxid[J]. *Water Research*, 20(5): 569~578.

Mohammad A, Gary K-C L and Ralph W M. 1990. Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxid[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 94(17): 6 820~6 825.

Okamoto K, Yamamoto Y, Tanaka H, et al. 1985. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over  $\text{TiO}_2$  powder[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 58(7): 2 015~2 022.

Rao Dongsheng. 1996. Silicate Physical Chemical(Revision)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Publication Company, 48~49(in Chinese).

Rothenberger G, Moser J, Gratzel M, et al. 1985. Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 107(26): 8 054~

8 059.

Sclafani A, Palmisano L and Schiavello M. 1990. Influence of the preparation methods of  $\text{TiO}_2$  on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 94(2): 829~832.

Sclafani A and Herrmann J M. 1996. Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile of Titania in Pure Liquid Organic Phase and in Aqueous Solution[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 100(32): 13 655~13 661.

Wang Yizhong, Hu Chun and Tang Hongxiao. 1995. Photocatalytic oxidation of phenol on  $\text{TiO}_2$  particle 1. products distribution and reaction pathway[J]. *Acta Science Circumstantiae*, 15(4): 472~479 (in Chinese).

Wei T Y and Wan C C. 1991. Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powder[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(6): 1 293~1 300.

Wu Xian, Zhang Jian, Kang Xinting, *et al.* 2007. Distribution, exploitation and actualities of technique of rutile mineral resources in China[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 31(Spec Issue): 147~150(in Chinese with English abstract).

Yamashita H, Ichihashi Y, Takeuchi M, *et al.* 1999. Characterization of metal ion-implanted titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6: 451~452.

Yang Huagui, Li Chunzhong, Gu Hongchen, *et al.* 2001. Rheological behavior of titanium dioxide suspensions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 236: 96~103.

Zhang Jing. 2004. Synergistic effect in  $\text{TiO}_2$  photocatalytic degradation[D].

Nanjing: Southeast University(in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

陈琦丽,唐超群. 2006. 过渡金属掺杂金红石相  $\text{TiO}_2$  能带结构的第一性原理计算[J]. *材料科学与工程学报*, 24(4): 514~516.

贾保军. 2006. 多相催化电解处理硝基苯和苯酚废水[D]. 大连:大连理工大学.

李 宁,鲁安怀,秦 善,等. 2003. 孕育光催化活性的天然含钒金红石矿物学特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 332~338.

李巧荣,鲁安怀,李 宁,等. 2003a. 天然含钒金红石降解卤代烃实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 345~348.

李巧荣,鲁安怀,李 宁,等. 2003b. 天然金红石光催化降解藏红 T 实验研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 22(3): 215~223.

刘仁龙. 2004. 纳米  $\text{TiO}_2$  光催化氧化处理苯酚水溶液的研究[D]. 重庆:重庆大学.

卢先春. 2009. 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土光催化降解亚甲基蓝的性能研究[D]. 北京:北京大学.

饶东升. 1996. 硅酸盐物理化学(修订版) [M]. 北京:冶金工业出版社 48~49.

王怡中,胡 春,汤鸿霄. 1995. 在  $\text{TiO}_2$  催化剂上苯酚光催化氧化反应研究 1. 降解产物分布及反应途径[J]. *环境科学学报*, 15(4): 472~479.

吴 贤,张 健,康新婷,等. 2007. 我国金红石矿资源分布、开发及技术现状[J]. *稀有金属*, 31(增刊): 147~150.

张 静. 2004. 二氧化钛光催化降解反应中的协同效应[D]. 南京:东南大学.