β-环糊精修饰 TiO_2 光催化降解橙黄Ⅱ的研究

史锦程，侍亮亮，邓　琳

（东南大学土木工程学院，南京　210096）

摘要：利用 TiO_2 和β-环糊精制备出β-环糊精修饰的 TiO_2（P25-S1-CD），并进行相关表征，证明β-环糊精已经固载到 TiO_2 表面。在 254 nm 紫外光照下，对橙黄Ⅱ进行光催化降解反应。考察 P25-S1-CD 投加量、pH 值和橙黄Ⅱ初始浓度对橙黄Ⅱ去除率的影响，并分析原因。最后对橙黄Ⅱ进行光解动力学研究和光降解原因的探讨。实验结果表明：P25-S1-CD 相比于未改性的 TiO_2（P25）对橙黄Ⅱ有更好的光催化降解效率，其光催化去除率随P25-S1-CD 投加量的增加、pH 值的增加而增大，随橙黄Ⅱ初始浓度的增加而降低。当橙黄Ⅱ初始浓度在10～50 μmol/L 时，P25-S1-CD 光催化橙黄Ⅱ的去除效率曲线符合准一级反应动力学。

关键词：环境化学；β-环糊精；TiO_2；橙黄Ⅱ；光降解

中图分类号：X131　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1674-2850(2014)24-2434-07

Study on photodegradation of orange Ⅱ by TiO_2 synthesized β-cyclodextrin

SHI Jincheng，SHI Liangliang，DENG Lin

（*School of Civil Engineering*，*Southeast University*，*Nanjing*　210096，*China*）

Abstract：β-cyclodextrin and TiO_2 were taken as raw materials and synthesized TiO_2 modified by β-cyclodextrin（P25-S1-CD）. The modified nanoparticles were characterized，which proved that the β-cyclodextrin modified TiO_2 composites nanoparticle had been successfully synthesized through cross-linking. The degradation rate of orange II by P25-S1-CD was tested under 254 nm ultraviolet light. The enhancement effect was influenced by the dosage of P25-S1-CD，initial pH value and initial orange II concentration. The photolysis kinetics and photodegradation reason were also discussed. The results showed that P25-S1-CD had higher photocatalytic degradation removal efficiency than unmodified TiO_2（P25）in photocatalytic degrading orange II. The increase of P25-S1-CD dosage and pH value could lead to the higher degradation removal efficiency of orange II. The increase of initial orange II concentration could lead to the lower photodegradation removal efficiency of orange II. When the initial concentration of orange II was within 10-50 μmol/L，the photodegradation removal rate of orange II fitted the pseudo first order reaction kinetics.

Key words：environmental chemistry；β-cyclodextrins；TiO_2；orange II；photocatalytic degradation

0　引言

橙黄Ⅱ（$C_{16}H_{11}N_2O_4SNa$）是一种偶氮染料，在印染工业中有广泛应用。它常作为生物染色的阴离子染料，也常被用于毛、丝及锦纶织品染色和印花，以及皮革、纸张的着色[1]。但该物质的传统去除方法需要较高的运行费用，且处理效果不佳。另外，有些方法需要加入其他化学试剂，容易形成二次污染，例如吸附法和混凝沉淀法等。

β-环糊精是由 7 个葡萄糖分子连续构成的环状结构化合物，主体构型有空洞，两端为不封闭的

基金项目：高等学校博士学科点专项科研基金（新教师基金）（20100092120018）

作者简介：史锦程（1991—），男，硕士研究生，主要研究方向：光催化技术

通信联系人：邓琳，副教授，主要研究方向：光催化技术、饮用水消毒副产物. E-mail：denglin85@sohu.com

筒[2]。这种结构能够包结各种中性无机、有机或生物分子，形成主客体包含物，具有稳定、增溶客体分子和选择定向分子的特性[3]。这种特性使得 β-环糊精受到越来越多的重视，其在污水处理方面的应用得到人们的广泛关注。GUENDY[4]考察了 TiO_2 光催化剂对含氮的红色酸性染料的降解性能，通过对染料初始浓度、催化剂用量及反应动力学的探讨，发现在降解反应过程中首先吸附在 TiO_2 表面的染料扩展了催化剂对光的吸收波范围，在可见光下 TiO_2 对此种染料也有很好的光降解效果。徐斌[5]报道了采用介孔分子筛 TiO_2 微球，研究不同 pH 值条件下，紫外光催化降解橙黄 II 的脱色和矿化效果、硫酸根的生成率、发光细菌的相对发光度和催化剂的重复利用。滕洪辉等[6]首次提出由光源决定的纳米光催化活性激发理论，解释了不同光源辐照时脱色率变化曲线差异的问题，并发现纳米 TiO_2 光催化氧化模拟印染废水的脱色反应主要由吸附过程控制。

基于上述研究，这里以 β-环糊精和 TiO_2 为原料，制备出 P25-S1-CD，以橙黄Ⅱ为研究对象，对比 P25，考察 P25-S1-CD 对有机物的光催化去除效果，以期寻找新型去除方法。

1 实验内容

1.1 试剂与仪器

试剂：P25 锐钛矿含量为 78%，金红石矿含量为 22%；NaOH，HCl，橙黄Ⅱ，甲苯，3-氯丙基三乙氧基硅烷，丙酮，甲醇等。所用化学试剂均从国家医药公司（中国上海）购得；实验中使用二次蒸馏水。

仪器：自制的光化学反应器（如图 1 所示），UV-1061 分光光度计，pH 计。

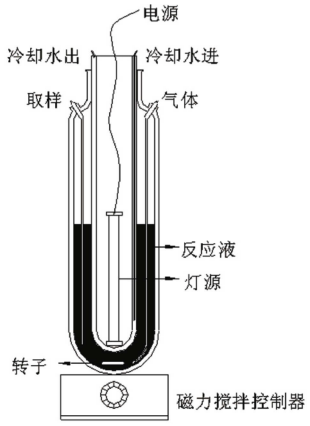

图 1 光催化反应装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of photochemical reaction device

1.2 检测方法

在 6 个 100 mL 容量瓶中，用移液管分别加入 0，1.00，2.00，3.00，4.00，5.00 mL 橙黄Ⅱ标准溶液（c=1.0 mmol/L），再用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。在空白试剂调零后，逐个测定以上各标准溶液的吸光度。以吸光度为横坐标，橙黄Ⅱ标准溶液浓度为纵坐标，绘出标准曲线。测定浓度与吸光度关系的公式为 $y=5.745\ 8x-0.007\ 2$，$r^2=0.999\ 6$，具有良好的线性关系。

1.3 β-环糊精修饰 TiO_2 的制备方法

在 200 mL 甲苯中，加入 4 g TiO_2 与 4 mL 3-氯丙基三乙氧基硅烷，在 N_2 和 120℃环境下回流搅拌反应 12 h，之后冷却，过滤。将得到的固体物质依次用丙酮、甲醇、二次蒸馏水和丙酮洗涤数次，滤干后，将产物于 100℃真空环境中干燥 8 h，得到物质 A. 将 0.5 g 的 β-环糊精与 0.1 g 的 NaOH 加入 100 mL 的二甲基甲酰胺（dimethyl formamide，DMF）中，搅拌 1 h，然后过滤，在滤液中加入物质 A 2 g. 混合物在 N_2 保护下，在 115℃环境中回流搅拌反应 3 d. 冷却过滤所得固体物质依次用丙酮、甲醇、二次蒸馏水和丙酮洗涤数次，滤干后于 100℃真空环境中干燥 8 h，之后将产物置于干燥器中备用[7]。

1.4 光催化实验

实验在自制的光化学反应器中进行，反应器容积为 0.5 L，中心光源为 15 W 低压汞灯（特征波长为 254 nm），中心光源置于一端封闭的石英套管中，中间夹层通过水循环对系统进行冷却，保持相对稳定的温度，磁力搅拌使催化剂悬浮于反应液中。所有的光催化实验溶液放置在光化学反应装置中进行，每间隔 30 min 取一次 10 mL 反应溶液进行检测。

2 结果与讨论

2.1 P25-S1-CD 合成材料的表征

2.1.1 晶型测定

粉末X射线衍射（X-ray diffraction，XRD）常用于鉴定晶型、计算锐钛型与金红石的比例，测定晶粒尺寸。金红石（110）TiO_2 的XRD图谱在 $2\theta=27.5°$ 有特征吸收峰（如图2所示）。对于P25，TiO_2 锐钛型与金红石型的比例可以用下式计算：

$$f_R=\frac{1}{1+1.26\frac{I_A}{I_R}};\ f_A=\frac{1}{1+0.8\frac{I_R}{I_A}},$$

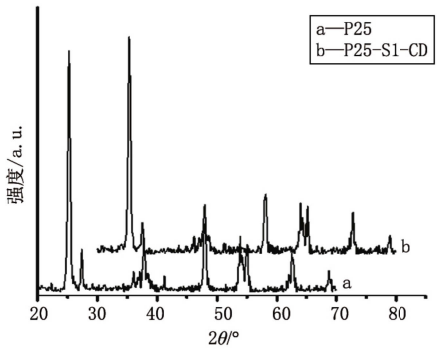

图2 P25与P25-S1-CD的XRD对比图
Fig. 2 Comparison of XRD between P25 and P25-S1-CD

其中，f_A 和 f_R 分别为锐钛型 TiO_2 和金红石型 TiO_2 在粉末中的比例；I_A 和 I_R 分别为锐钛型 TiO_2（101）和金红石型 TiO_2（110）的XRD相对强度。晶体尺寸可通过Scherrer公式，选取相应的X射线光谱峰计算：

$$L=\frac{K\lambda}{\beta\cos\theta},$$

其中，L 为晶体尺寸；λ 为X射线波长（$CuK\alpha=0.154\ 18$ nm）；K 取值0.89；β 为最大半峰宽。

表1 P25与P25-S1-CD的XRD测试结果
Tab. 1 XRD results of P25 and P25-S1-CD

样品	I_A/I_R	f_A/%	f_R/%	d_A/nm	d_R/nm	d_{av}/nm
P25	5.85	82.27	17.61	28.39	59.88	33.90
P25-S1-CD	5.86	82.32	17.56	28.99	60.23	34.40

注：I_A/I_R：X射线强度的比例；f_A：锐钛型 TiO_2 的比例；f_R：金红石型 TiO_2 的比例；d_A：锐钛型 TiO_2 的晶体粒径；d_R：金红石型 TiO_2 的晶体粒径；d_{av}：晶体的平均粒径

P25与P25-S1-CD的XRD测试结果如表1所示，可以看出，I_A/I_R 比例变化较小，因此P25在修饰前后其锐钛型与金红石型的比例、晶体尺寸基本保持不变，而且本次实验测定的P25 TiO_2 金红石型比例、晶体尺寸比较接近P25 TiO_2 的产品说明（锐钛型 TiO_2 比例80%、金红石 TiO_2 比例20%）。TiO_2 没有发生晶型或晶型比例的变化，主要是因为研究采用的是表面修饰，且整个的修饰温度控制在90～115℃，反应时间24 h. 此温度不足以使锐钛型 TiO_2 向金红石型 TiO_2 转变。修饰使得2种 TiO_2 的晶粒尺寸略有变大。

2.1.2 粒径与粒径分布测定

TiO_2 与P25-S1-CD透射电子显微镜（transmission electron microscope，TEM）结果如图3所示。

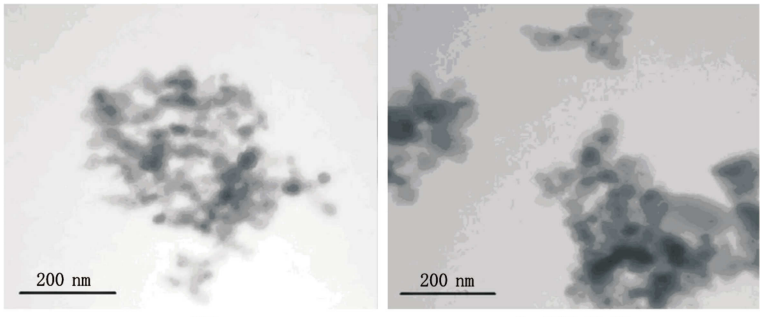

图3 P25与P25-S1-CD的TEM图
Fig. 3 TEM images of P25 and P25-S1-CD

β-环糊精修饰会增加 TiO_2 的粒径。通过统计计算可知，P25 的平均粒径为 35.21 nm，P25-S1-CD 的平均粒径为 38.28 nm. TEM 与 XRD 所测定的粒径值有差距，因为 2 种测定方法所代表的物理含义不同，XRD 测定的为微晶直径，TEM 测定的为颗粒直径。但 2 个测定结果均反映出 β-环糊精修饰增大了 TiO_2 的直径，并且反映在 Brunauer-Emmett-Teller（BET）上为比表面积减小。图 4 为环糊精修饰 TiO_2 前后，在水为分散相中的激光粒度仪粒径尺寸分布图。P25 的粒径主要分布 1.15～22.00 μm，P25-S1-CD 的粒径主要分布 1.95～48.90 μm. 测定的 P25 在水相中的粒径分布图呈双峰曲线。激光粒度仪的测定结果显著大于 TEM 中测定的粒径值，说明 TiO_2 在水相中有存在显著的团聚。

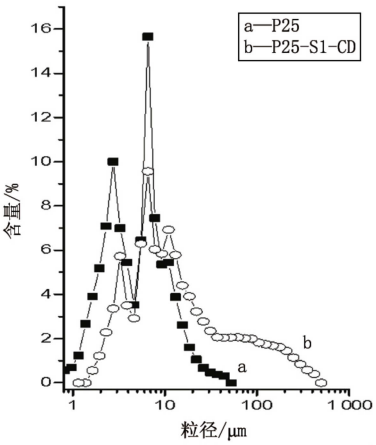

图 4 P25 与 P25-S1-CD 的粒径分布图
Fig. 4 Particle sizes of P25 and P25-S1-CD

2.1.3 化学结构表征

P25 和 P25-S1-CD 的红外图谱如图 5 所示，由 P25 和 P25-S1-CD 的红外图谱对比来看，其大体呈现了相同的变化规律。在 P25-S1-CD 的红外光谱图中，1 080 cm^{-1} 处吸收峰为 C—O—C 骨架振动吸收峰，1 150 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si—O 的伸缩振动吸收峰，1 350 cm^{-1} 处的单峰为孤立的甲基—CH_3 吸收峰，1 630 cm^{-1} 处的吸收峰为吸附 H_2O 弯曲振动吸收峰，2 870 cm^{-1} 和 2 930 cm^{-1} 处的双峰为—CH，—CH_2，（CH_2）的吸收峰。已知环氧基的特征峰为 857 cm^{-1} 和 1 247 cm^{-1}，在图谱中未有出现，说明环氧基已与 β-环糊精发生反应。通过图谱说明 β-环糊精已经通过 S1（环氧丙氧丙基三甲基硅烷）固载到 TiO_2 表面。

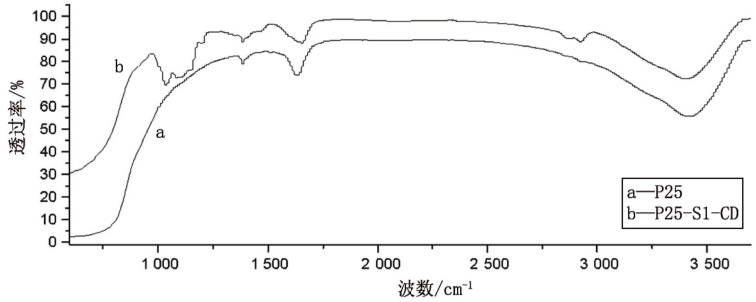

图 5 P25 与 P25-S1-CD 的红外光谱
Fig. 5 Infrared spectra of P25 and P25-S1-CD

2.2 P25-S1-CD 与 P25 对橙黄Ⅱ光催化的影响

为比较 P25-S1-CD 和未经 β-环糊精修饰的 P25 型 TiO_2 光催化去除橙黄Ⅱ的效果，在 pH＝7，橙黄Ⅱ初始浓度为 40 μmol/L 和 P25-S1-CD，P25 投加量均为 0.2 g/L 情况下，考察两者对橙黄Ⅱ的去除效果，实验结果如图 6 所示。在投加 P25 的溶液中，经过 150 min 反应后，没有光照条件下，橙黄Ⅱ的去除率为 5%；光照条件下，橙黄Ⅱ的去除率为 68%. 在投加 P25-S1-CD 溶液，没有光照条件下，P25-S1-CD 对橙黄Ⅱ的去除率为 74%；光照条件下，橙黄Ⅱ的去除率为 82%. 实验结果表明：P25-S1-CD 对橙黄Ⅱ的吸附去除效果优于 P25，同时 P25-S1-CD 对橙黄Ⅱ的光催化去除效果也要优于 P25. 原因是 β-环糊精易与橙黄Ⅱ形成包结物，可极大地提高橙黄Ⅱ在 P25-S1-CD 表面的覆盖率，当光照染料时，该结构就有利于激发电子向 TiO_2 导带注入，从而提高其光降解效率。

2.3 P25-S1-CD 投加量对橙黄Ⅱ光催化的影响

为研究不同 P25-S1-CD 投加量对橙黄Ⅱ光降解去除效率的影响，在 pH 为中性、橙黄Ⅱ初始浓度为 40 μmol/L 的条件下，对投加量在 0.05～0.40 g/L 范围内一系列溶液进行橙黄Ⅱ的光降解反应。实

验结果如图 7 所示。

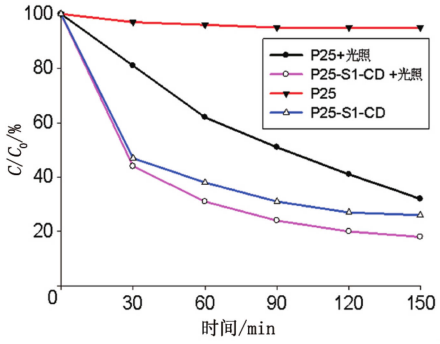

图 6　P25 与 P25-S1-CD 对橙黄Ⅱ去除效果的比较

Fig. 6　Comparison of orange Ⅱ removal efficiency by P25 and P25-S1-CD

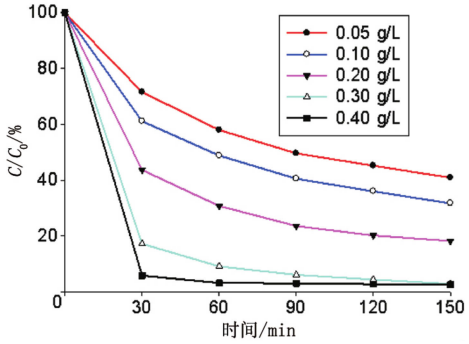

图 7　P25-S1-CD 投加量对橙黄Ⅱ光降解去除效果的影响

Fig. 7　Effects of P25-S1-CD dosage on photo degradation removal efficiency of orange Ⅱ

反应进行 150 min 后，在 P25-S1-CD 投加量为 0.05 g/L 的溶液中，橙黄Ⅱ的光降解去除率为 58.99%；在 P25-S1-CD 投加量为 0.10 g/L 的溶液中，橙黄Ⅱ的光降解去除率为 68.23%；在 P25-S1-CD 投加量为 0.20 g/L 的溶液中，橙黄Ⅱ的光降解去除率为 81.72%；在 P25-S1-CD 投加量为 0.30 g/L 的溶液中，橙黄Ⅱ的光降解去除率为 97.08%；在 P25-S1-CD 投加量为 0.40 g/L 的溶液中，橙黄Ⅱ的光降解去除率为 97.33%. 实验结果表明，当 P25-S1-CD 投加量在 0.05～0.40 g/L 时，投加量越大，橙黄Ⅱ光降解去除率越高。这可能是因为 P25-S1-CD 投加量的增加，使得其对橙黄Ⅱ的吸附量也增加，溶液中固-液接触面增大，导致在同一时间内，有更多的橙黄Ⅱ被光催化降解，光降解去除效率也随之提高。而当投加量在 0.30～0.40 g/L 时，反应 150 min 后，橙黄Ⅱ光降解去除率变化不大，这可能是因为当 P25-S1-CD 投加量过大时，由于橙黄Ⅱ数量有限，溶液中固-液接触面不再增加，导致150 min 后去除率变化不大。

2.4　初始 pH 值对橙黄Ⅱ光催化的影响

为研究不同初始 pH 值对橙黄Ⅱ光降解的影响，在 P25-S1-CD 投加量为 0.20 g/L，橙黄Ⅱ初始浓度为 40 μmol/L 的情况下，对 pH 值分别为 4，6，7，8，10 的一系列溶液进行橙黄Ⅱ的光降解反应。实验结果如图 8 所示。当各溶液均进行 150 min 反应后，在 pH＝4 的溶液中，橙黄Ⅱ的光降解去除率为 96.92%；在 pH＝6 的溶液中，橙黄Ⅱ的光降解去除率为 87.13%；在 pH＝7 的溶液中，橙黄Ⅱ的光降解去除率为 81.72%；在 pH＝8 的溶液中，橙黄Ⅱ的光降解去除率为 81.33%；在 pH＝10 的溶液中，橙黄Ⅱ的光降解去除率为 78.55%. 实验结果表明，pH 值的上升会导致橙黄Ⅱ光降解去除率的降低，这是因为当 pH 值较低时，TiO_2 质子化加强带正电，而橙黄Ⅱ在水中电离呈负电，两者易于接触，加快反应。另外，作为催化剂的 TiO_2 表面带正电有利于光生电子向催化剂表面迁移，抑制光生载流子的复合[8]。

2.5　橙黄Ⅱ初始浓度对橙黄Ⅱ光降解的影响

为研究橙黄Ⅱ初始浓度对橙黄Ⅱ光降解的影响，在 pH 为中性、P25-S1-CD 投加量为 0.20 g/L 的条件下，考察橙黄Ⅱ初始浓度为 10～50 μmol/L 一系列溶液的光催化降解反应效果，结果如图 9 所示。当反应进行 150 min 后，在橙黄Ⅱ初始浓度为 10 μmol/L 的溶液中，橙黄Ⅱ的光降解去除率为 97.88%；在橙黄Ⅱ初始浓度为 20 μmol/L 的溶液中，橙黄Ⅱ的光降解去除率为 96.43%；在橙黄Ⅱ初始浓度为 30 μmol/L 的溶液中，橙黄Ⅱ的光降解去除率为 92.36%；在橙黄Ⅱ初始浓度为 40 μmol/L 的溶液中，橙黄Ⅱ的光降解去除率为 81.72%；在橙黄Ⅱ初始浓度为 50 μmol/L 的溶液中，橙黄Ⅱ的光降解去除率为 81.97%. 实验结果表明：橙黄Ⅱ初始浓度的增加会导致橙黄Ⅱ光降解去除率的降低。这是因为，橙黄Ⅱ的初始浓度越高，溶液中被吸附的橙黄Ⅱ分子数相对于总的橙黄Ⅱ分子数就越少，

吸附率就越低，导致光降解去除率也随之降低。也可能是因为 P25-S1-CD 表面吸附了大量的橙黄Ⅱ分子，达到饱和，另外，吸附的粒子影响了光照激发 TiO_2 表面的羟基和自由基，从而导致浓度越高光降解去除率越低[9~10]。

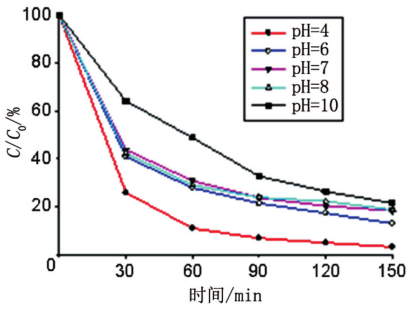

图 8 初始 pH 值对橙黄Ⅱ光降解去除效果的影响
Fig. 8 Effects of initial pH values on photo degradation removal efficiency of orange Ⅱ

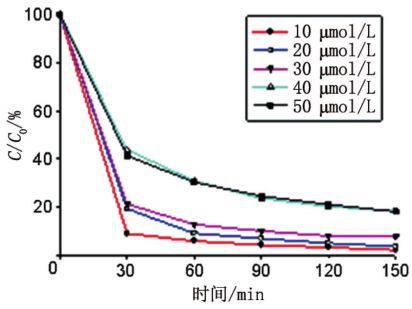

图 9 橙黄Ⅱ初始浓度对光催化去除效果的影响
Fig. 9 Effects of initial concentration on photo degradation removal efficiency of orange Ⅱ

2.6 P25-S1-CD 对橙黄Ⅱ的光降解动力学研究

当橙黄Ⅱ初始浓度为 10～40 μmol/L 时，研究 P25-S1-CD 对橙黄Ⅱ的光降解动力学。对橙黄Ⅱ初始浓度实验结果进行处理，发现橙黄Ⅱ浓度 C_t 的对数值 $\ln(C_t)$ 与反应时间 t 存在较好的线性关系，表明橙黄Ⅱ的光催化降解属于准一级反应动力学，其数据可用 Langmuir-Hinshelwood 动力学模式拟合，拟合方程如下：

$$R = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_{re}K_sC_0}{1+K_sC_0}, \tag{1}$$

其中，R 为底物的起始降解速率；C_0 为底物的起始浓度；k_{re} 为反应速率常数；K_s 为朗格缪尔吸附常数。将式（1）进行变形后可得式（2）：

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{k_{re}K_s}\cdot\frac{1}{C_0}+\frac{1}{k_{re}}. \tag{2}$$

由式（2）可以看出，$1/R$ 与 $1/C_0$ 呈线性关系，线性方程的截距为 $1/k_{re}$. 以上的计算结果如表 2 所示。

表 2 橙黄Ⅱ光降解动力学分析
Tab. 2 Adsorption kinetic parameters of orange Ⅱ

C_0/(μmol/L)	R[μmol/(L·min)]	动力学方程	k_{re}/[μmol/(L·min)]
10	0.032	$R=\frac{0.036\,1C}{1+0.013\,6C}$ ($r^2=0.995\,2$)	0.264
20	0.055		
30	0.074		
40	0.101		

3 结论

研究表明，相比于未改性的 P25，P25-S1-CD 对于橙黄Ⅱ的光降解去除效果更好。在一定范围内，增加 P25-S1-CD 投加量、降低 pH 值和降低橙黄Ⅱ初始浓度均可提高 P25-S1-CD 对橙黄Ⅱ的光降解去除效果，增加橙黄Ⅱ的去除率。当橙黄Ⅱ的初始浓度在 10～50 μmol/L 的范围内时，P25-S1-CD 对橙黄Ⅱ的光降解去除符合准一级反应动力学规律。

[参考文献] (References)

[1] 徐莉群，郑青，雷群芳，等. 染料橙黄Ⅱ与三个阳离子表面活性剂的相互作用[J]. 浙江大学学报：理学版，2007，34 (5)：533-537.
XU L Q，ZHENG Q，LEI Q F，et al. Interactions between dye orange Ⅱ and three cationic surfactants[J]. Journal of Zhejiang University：Science Edition，2007，34(5)：533-537. (in Chinese)

[2] 张晓光，刘洁翔，范志金，等. 环糊精及其衍生物在农药领域应用的研究进展[J]. 农药学学报，2009，11 (3)：291-297.
ZHANG X G，LIU J X，FAN Z J，et al. Advances of research on cyclodextrin and its derivatives applied in pesticides[J]. Chinese Journal of Pesticide Science，2009，11(3)：291-297. (in Chinese)

[3] 廖才智. β-环糊精的应用研究进展[J]. 化工科技，2010，18 (5)：69-72.
LIAO C Z. Research advance on application of β-cyclodextrin[J]. Science & Technology in Chemical Industry，2010，18(5)：69-72. (in Chinese)

[4] GUENDY H R. Removal of azo reactive，direct dyes from wastewater using different coagulants at different pH[J]. J. Appl. Sci. Res.，2010，6(8)：956-963.

[5] 徐斌. 非均相高级氧化对橙黄Ⅱ脱色和毒性消除研究[J]. 北方环境，2012，24 (4)：86-91.
XU B. Discoloration and elimination detoxifying of OII by heterogeneous advanced oxidation[J]. Northern Environment，2012，24(4)：86-91. (in Chinese)

[6] 滕洪辉，吴新兴，刘潘，等. 不同态二氧化钛处理模拟印染废水的研究[J]. 环境工程学报，2010，4 (2)：327-330.
TENG H H，WU X X，LIU P，et al. Study on simulated dyeing wastewater treatment by different forms of TiO_2[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering，2010，4(2)：327-330. (in Chinese)

[7] LIU M，DA S L，FENG Y Q，et al. Study on the preparation method and performance of a new β-cyclodextrin bonded silica stationary phase for liquid chromatography[J]. Anal. Chim. Acta，2005，533(1)：89-95.

[8] 殷磊，杨思云，朱娇，等. TiO_2/活性炭的微波制备及其对橙黄Ⅱ染料的光催化降解[J]. 工业安全与环保，2010，36 (7)：1-3.
YIN L，YANG S Y，ZHU J，et al. Microwave-assisted preparation of TiO_2/activated carbon and its degradation for acid orange II[J]. Industrial Safety and Environmental Protection，2010，36(7)：1-3. (in Chinese)

[9] TANG W Z，AN H. UV/TiO_2 photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions[J]. Chemosphere，1995，31(9)：4157-4170.

[10] SO C M，CHENG M Y，YU J C，et al. Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation[J]. Chemosphere，2002，46(6)：905-912.