

光反应评价系统 Lightway PQY-01 测试复合 TiO₂ 光催化材料降解罗丹明 B 的性能

PQY-001

摘要： 本文使用岛津光反应评价系统 Lightway PQY-01 测试复合 TiO₂ 光催化材料降解罗丹明 B 的性能。采用 365 nm LED 光源进行照射，仪器自动定时测定不同时间的吸收光谱，并统计光催化过程的光子数，为掌握 TiO₂ 材料的光催化性能及机理研究提供数据支撑。

关键词： 光催化 二氧化钛 罗丹明 B 光子数

光催化是在光照及光催化剂存在条件下发生的氧化还原反应，可用于污染物降解、物质合成和转化等，具有反应条件温和，设备要求低，节能环保等优点，应用前景十分广阔。

通常，光催化剂大都是半导体材料，其中研究得最多的是 TiO₂ 材料。TiO₂ 在能量大于其禁带宽度的光照射时，表面会被激活敏化，形成电子 - 空穴对，并与吸附在其表面的 H₂O、O₂ 和 OH⁻ 等反应，生成具有强氧化性的羟基自由基和氧自由基等，可将有机物分解成 CO₂、H₂O 和无机离子等小分子，达到降解污染物的目的。罗丹明 B 是一种偶氮类有机染料，分子结构复杂，毒性大，自然降解困难，而光催化是降解此类污染物十分有效的手段。

光催化研究中，重点关注的指标是光催化剂的禁带宽度、光的利用率及催化转化效率。其中，光的利用率需要掌握反应过程中吸收的光子数，以此计算光反应量子产率。通常的做法是使用化学光度计，通过吸光度的改变量来计算吸收的光子数，过程繁琐且耗时长。因此，我们需要一种能快速和自动计算光子数的设备。岛津光反应评价系统 Lightway PQY-01 是一台能自动计算吸收光子数的紫外 - 可见分光光度计，可快速跟踪反应过程中吸光度的变化，并准确测定吸收的光子数，极大缩短实验时间。

本文使用 Lightway PQY-01 建立研究复合型 TiO₂ 光催化材料降解罗丹明 B 的方法，具有操作简单、分析速度快和智能化程度高等优点。

■ 实验部分

1.1 仪器

光反应评价系统 Lightway PQY-01

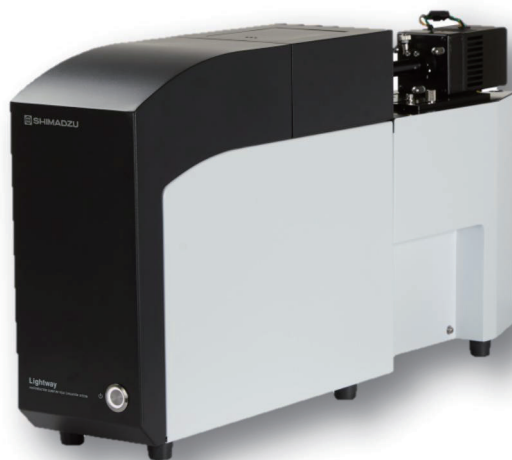


图 1 光反应评价系统 Lightway PQY-01

仪器特点：

- ①会自动计算吸收光子数的紫外 - 可见分光光度计；
- ②可用于光反应量子产率计算；
- ③ PDA 检测器，可快速追踪化学反应，250~800 nm 光谱最短采集时间为 0.1 s；
- ④可设定采样时间自动完成样品照射和光谱扫描，无需将样品取出；
- ⑤具有光反应测定、光谱测量和光度定量功能。

■ 实验部分

2.1 实验材料

- (1) 光催化剂：复合 TiO₂ 材料，平均粒径约 5 nm，禁带宽度为 3.0 eV。
- (2) 光催化降解对象：罗丹明 B，一种偶氮类有机染料。

2.2 测试方法和条件

配制质量分数为千分之一的复合 TiO₂ 材料水溶液，考察不同反应时间下 TiO₂ 光催化特定浓度罗丹明 B 降解的过程。

本次测试条件如下表 1 所示。

表 1 Lightway PQY-01 测试条件

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
激发光源波长	365 nm	搅拌功能	启用
时间间隔	20 s	扫描时间	20 min

2.3 结果与讨论

(1) 罗丹明 B 的吸收光谱

对罗丹明 B 进行测试，其吸收光谱见下图 2 所示。从图上可看到，罗丹明 B 的最大吸收波长为 $\lambda_{\max}=553$ nm。

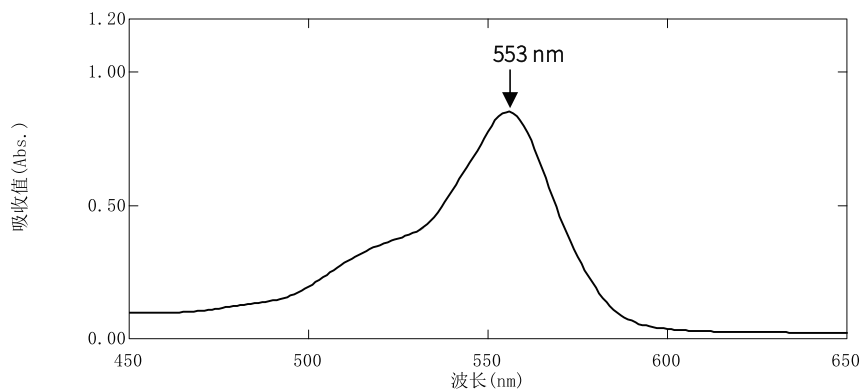


图 2 罗丹明 B 溶液吸收光谱图

(2) 复合型 TiO₂ 光催化罗丹明 B 降解反应性能

使用 Lightway PQY-01 考察 100 mg/L 复合型 TiO₂ 光催化剂对 10 mg/L 罗丹明 B 的降解情况。不同光照时间下的吸收光谱变化如下图 3 所示。在 365 nm 光照条件下，添加和未添加光催化剂时， $\lambda=553$ nm 处的吸光度随时间变化见图 4。

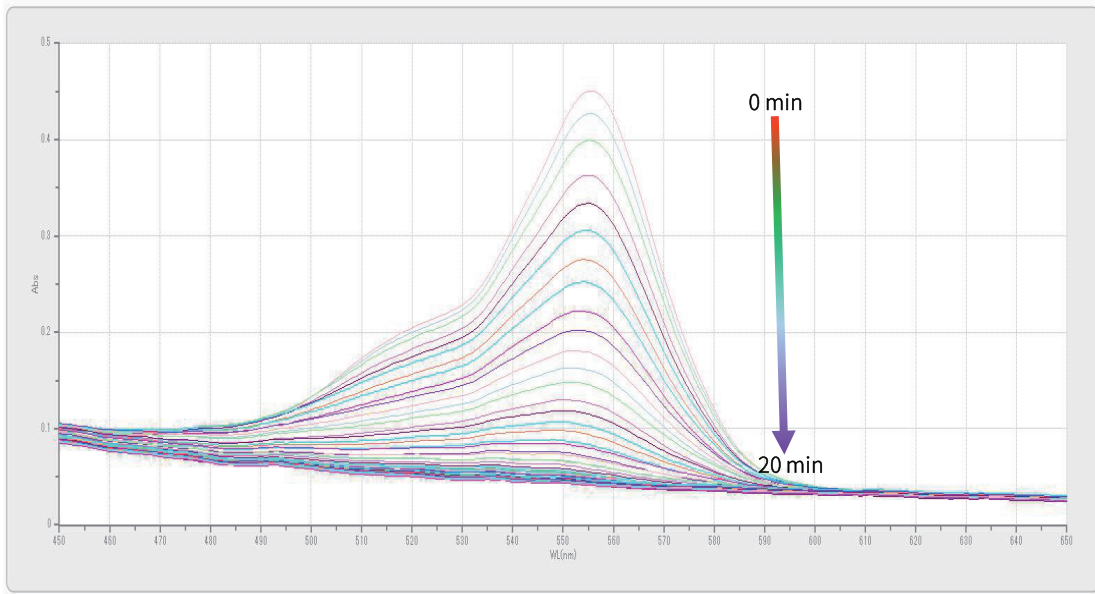


图 3 不同光催化时间下罗丹明 B 吸收光谱变化

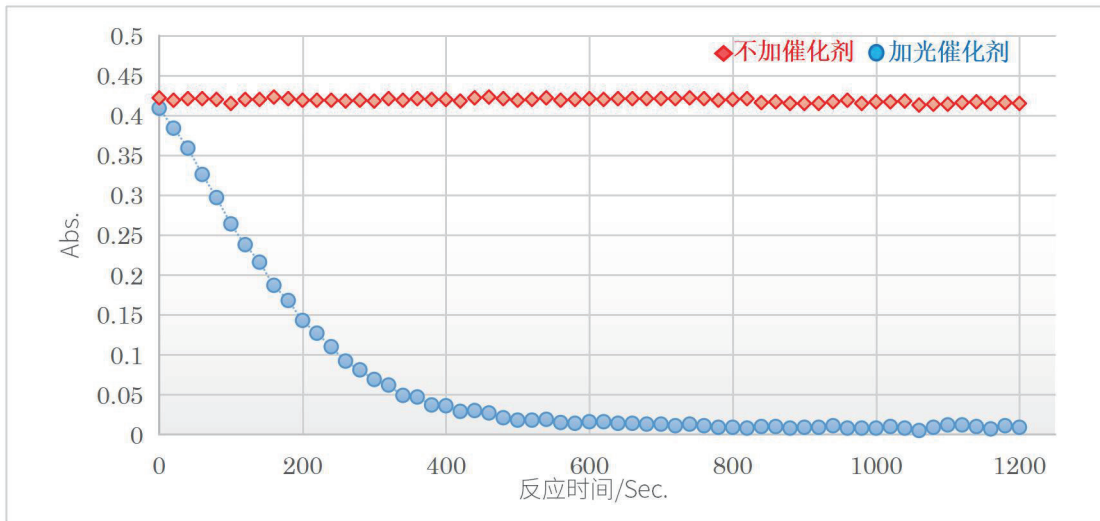


图 4 罗丹明 B 溶液吸光度 ($\lambda=553 \text{ m}$) 随时间变化图

从图 3 和图 4 可看到，添加 TiO_2 光催化剂后，随着反应时间的增加，罗丹明 B 溶液在 553 nm 处的吸光度逐渐减小，在 10 min 时降到最低，随后基本保持不变。而没有添加光催化剂的溶液，在 365 nm 光照下，其吸光度随时间几乎没有变化。这表明在 365 nm 紫外光照射和光催化剂作用下，罗丹明 B 发生了光降解反应。

下图 5 可观察到不同催化时间下罗丹明 B 溶液的颜色从深粉色逐渐变成无色透明。

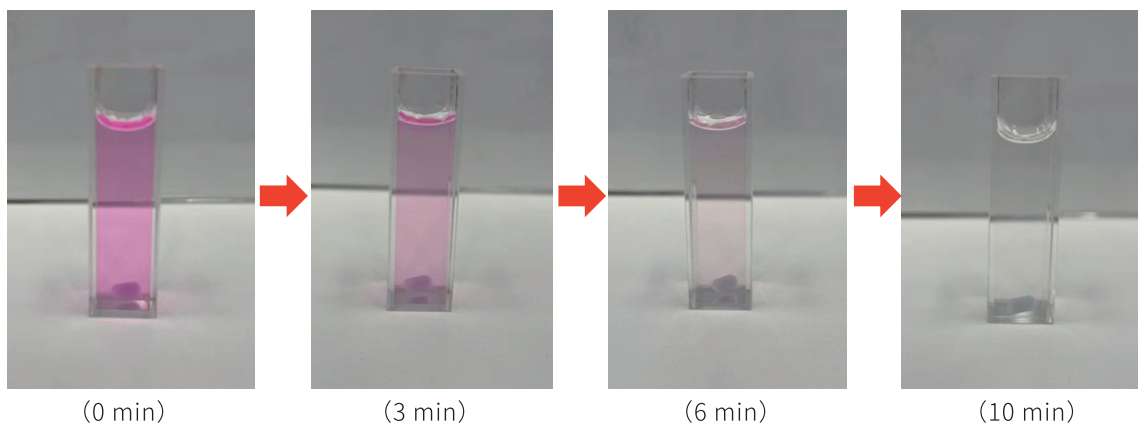


图5 不同催化时间下罗丹明 B 溶液颜色变化图

根据以下公式计算罗丹明 B 的光催化降解率，不同时间的催化降解率见图 6 所示。从图上可看到，反应 10 min 罗丹明 B 的降解率可达 96% 以上。

$$D = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中，D—光降解率，%； A_0 —反应物初始吸光度； A_t —反应一定时间后的吸光度。

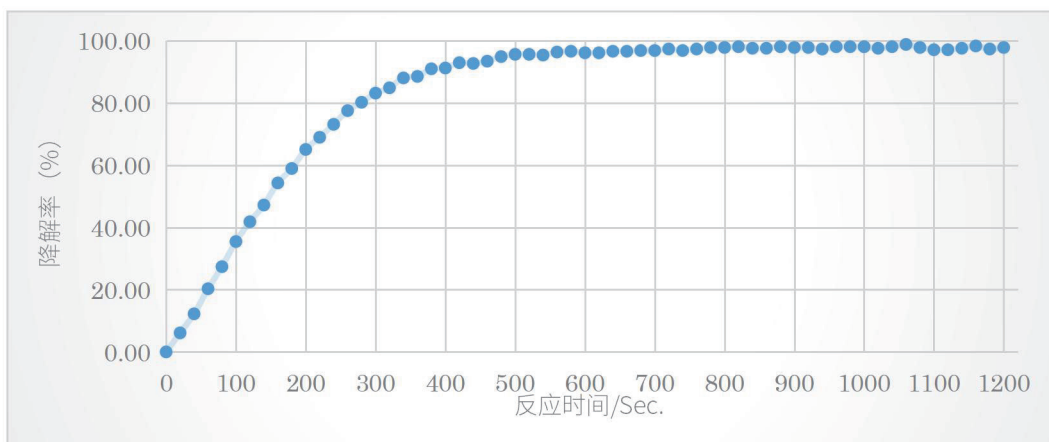


图6 复合 TiO_2 光催化降解罗丹明 B 的降解率图

(3) 光催化反应的光子数计算

通过计算光催化过程吸收的光子数，可计算光反应的量子产率。Lightway PQY-01 可自动计算每个光反应时刻的照射光子数和吸收光子数，为深入了解光催化机理提供信息。本次实验中，仪器照射和反应体系吸收的光子数统计如下表 2 所示。

表 2 光催化反应过程光子数计算

反应时间 (min)	添加 TiO ₂ 光催化剂			未添加 TiO ₂ 光催化剂		
	照射光子数 (×10 ¹⁸ 个)	吸收光子数 (×10 ¹⁸ 个)	光子吸收率 (%)	照射光子数 (×10 ¹⁸ 个)	吸收光子数 (×10 ¹⁸ 个)	光子吸收率 (%)
1	1.84	0.77	41.8	1.83	1.22	6.67
2	3.69	1.54	41.7	3.66	2.44	6.67
3	5.53	2.32	42.0	5.49	3.73	6.79
4	7.37	3.12	42.3	7.32	5.01	6.84
5	9.21	3.92	42.6	9.15	6.24	6.82
6	11.1	4.72	42.5	11.0	7.48	6.80
17	12.9	5.51	42.7	12.8	8.76	6.84
8	14.7	6.31	42.9	14.6	10.0	6.85
9	16.6	7.10	42.8	16.5	11.3	6.85
10	18.4	7.88	42.8	18.3	12.5	6.83
11	20.3	8.67	42.7	20.1	13.8	6.87
12	22.1	9.45	42.8	22.0	15.1	6.86
13	24.0	10.2	42.5	23.8	16.4	6.89
14	25.8	11.0	42.6	25.6	17.6	6.88
15	27.6	11.8	42.8	27.4	18.7	6.82
16	29.5	12.6	42.7	29.3	19.8	6.76
17	31.3	13.3	42.5	31.1	21.0	6.75
18	33.2	14.1	42.4	32.9	22.1	6.72
19	35.0	14.9	42.6	34.8	23.2	6.67
20	36.9	15.6	42.3	36.6	24.3	6.64

注：光子吸收率 (%) = 吸收光子数 / 照射光子数 × 100%。

从上表 2 可看到，添加光催化剂前后，照射的光子数基本相同，但添加了催化剂的反应体系，其平均光子吸收率为 42.5%，而未添加催化剂的平均光子吸收率仅为 6.79%。表明添加 TiO₂ 光催化剂后，材料有效吸收了光来进行表面活化，进而实现对罗丹明 B 的催化降解。

提高单位质量光催化剂的光子吸收率，可提高催化反应效率，通过计算光子吸收率可为光催化剂的研究提供理论依据。此外，还可根据光子数计算产物的光反应量子产率。

(4) 光催化反应动力学

根据文献报告，在一定条件下，TiO₂ 光催化罗丹明 B 的降解反应为一级反应，其反应速率常数符合以下公式：

$$-\ln(C_t/C_0) = kt$$

式中，C_t—反应时间 t 后的反应物浓度；C₀—反应物的初始浓度，t—反应时间；k—反应速率常数。

光催化剂的添加量一定，初始浓度分别为 5 mg/L、10 mg/L 和 20 mg/L 的罗丹明 B 其吸光度随时间变化如下图所示。

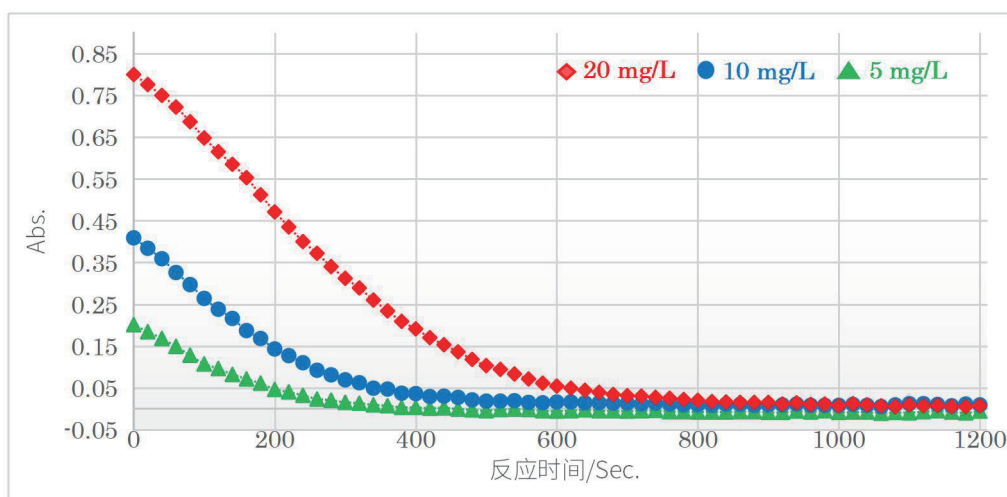


图 7 不同罗丹明 B 起始浓度吸光度随时间变化图

以反应时间 t 为横坐标, $-\ln(C_t/C_0)$ 为纵坐标绘制反应 3 min 内的一次方程曲线 (下图 8 所示), 曲线斜率即为反应速率常数。通过作图可知, 罗丹明 B 起始浓度为 5 mg/L、10 mg/L 和 20 mg/L 时, 其反应速率常数分别为 0.0068 s^{-1} 、 0.0050 s^{-1} 和 0.0025 s^{-1} 。

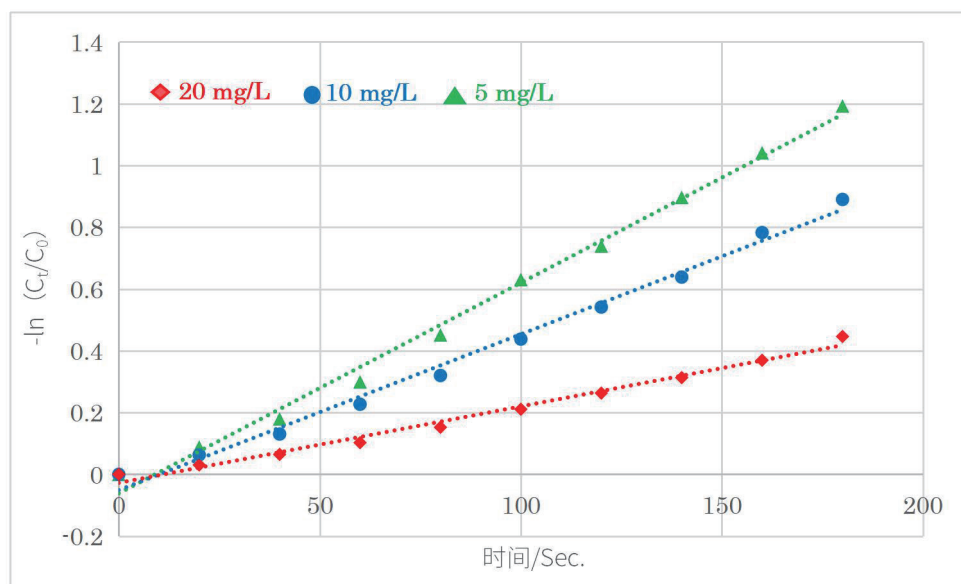


图 8 不同罗丹明 B 起始浓度的光催化反应速率曲线

■ 结论

随着研究不断深入和技术的成熟, 光催化将在未来的污染物降解、光反应物质合成和转化等方面发挥重要作用。光催化剂是光催化反应的核心, 合成性能优异, 使用范围广, 催化效率高的光催化剂是研究者不断努力的方向。Lightway PQY-01 为光反应评价而生, 可进行反应实时追踪, 统计吸收的光子数并计算光反应量子产率, 为研究光催化提供重要理论依据。

岛津应用云

