

Ga₂O₃ 光催化降解环境激素双酚 A 的研究

张燕辉, 柯铎塬, 吴美兰

(闽南师范大学化学与环境学院, 福建 漳州 363000)

摘要:以商品化 Ga₂O₃ 为光催化剂,探索其光催化降解双酚 A 的催化性能。采用粉末 X 射线衍射、紫外-可见漫反射、扫描电镜分别表征了催化剂的晶相结构、光学性质和形貌,发现所购买的 Ga₂O₃ 具有 α 和 β 两种晶相的混合相、只能吸收紫外光、形貌呈棒状。将 Ga₂O₃ 用于光催化降解双酚 A,降解率达 90.5%,通过一级动力学拟合,其降解动力学常数为 0.01738 min⁻¹。回收催化剂循环实验四次,催化活性依然很稳定,Ga₂O₃ 液相降解双酚 A 显示出很好的光催化活性和稳定性。

关键词:Ga₂O₃; 光催化; 降解环境激素; 双酚 A

中图分类号:O643.3

文献标志码:A

引言

2015 年 4 月 16 日国务院国发(2015)17 号文件《水污染防治行动计划》中要求严格控制环境激素类化学品污染。2017 年底前完成环境激素类化学品生产使用情况调查,监控评估水源地、农产品种植区及水产品集中养殖区风险,实施环境激素类化学品淘汰、限制、替代等措施。在过去的十年里,一部分野生动物和人类的生殖、免疫、神经、内分泌等系统出现了各种异常现象,其中,生殖异常最为突出,其表现是在全球范围内出现了大量男性精子密度减少、精子质量下降的现象。出现这些现象与一种环境污染物有关,学术名称为内分泌干扰因素,通常叫它为环境激素。人类等生物体内含有可调节自身发育过程和保持自身代谢平衡的天然激素,环境激素通过干扰这些天然激素的合成、分泌、运输、结合、反应和代谢等过程,从而影响生物体的免疫、神经和生殖系统等功能。环境激素的来源广泛,如印染和助剂工业向环境释放多氯联苯、多氯二恶英以及多氯二苯并呋喃等环境激素;在农业生产中,为防止农作物病虫害以

及增产增收过程中大量使用的农药、杀虫剂、杀菌剂、除草剂等和化肥制剂等都会释放大量环境激素;垃圾焚烧以及污水排放等会将环境激素排放到环境中;在日常生产生活活动过程中大量使用的塑料包装容器和塑料制品也会产生环境激素污染。因此,不仅要实施环境激素类化学品淘汰、限制、替代等措施,还需要投入更多精力研究如何降解环境中已有的环境激素。

目前,清除环境中环境激素的主要方法有吸附法、生物降解法和光催化降解法。其中光催化氧化作为一项绿色技术,在降解环境激素方面具有巨大的潜力,如有一些半导体材料 TiO₂、ZnO、CeO₂、CdS 和 ZnS 粒子等已探索研究光催化降解环境激素邻苯二甲酸酯^[1]。光催化发展四十年来,已广泛应用于光解水制氢、光催化还原 CO₂、光催化选择性氧化或还原有机物、光催化气相降解有机污染物、光催化还原重金属离子和光催化降解染料^[2-8]。然而,光催化降解染料主要集中在有颜色的染料,相对比较好降解;而对环境激素、抗生素、有机农药的降解研究相对较少,并且这些有机物比较稳定,比较难降解,但这些物质对动植物的危害非常大。

收稿日期:2016-07-30

基金项目:福建省自然科学基金青年创新资助项目(2015J05027);福建省高校杰出青年科研人才培育计划(2015-54);闽南师范大学杰出青年科研人才培育计划(MJ14004);闽南师范大学博士科研启动基金(2014)

作者简介:张燕辉(1986-),男,福建宁化人,讲师,博士,主要从事光催化和多相催化方面的研究,(E-mail)zhangyh@mnnu.edu.cn

因此,探索合适的光催化材料用于光催化降解环境激素是人们共同的愿望。

在众多半导体材料中,有一类宽带隙的半导体,具有比较强的氧化-还原能力,如 Ga_2O_3 ,已被成功用于降解苯、全氟辛酸等^[8,9],并且 Ga_2O_3 在各领域的应用不断被研究拓展^[10]。虽然 Ga_2O_3 本身具有只吸收紫外光和价格相对较贵的缺点;但 Ga_2O_3 具有多种可调控晶相、形貌可控以及强的氧化-还原电势电位^[11]。因此,探索 Ga_2O_3 光催化降解环境激素的催化性能是非常有必要的。

虽然有报道几种光催化剂用于光催化降解双酚 A^[12-13],但这些催化剂的制备过程相对较复杂,不便于实际应用。在此,以商品化 Ga_2O_3 为光催化剂,研究其光催化降解环境激素双酚 A 非常有必要。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

商品化 Ga_2O_3 (Ga_2O_3 粒子,购买于阿拉丁有限公司,其他信息未知)。

粉末 X 射线衍射仪(UltimaIV,日本理学),扫描电镜(JSM-6010LA,日本电子),固体紫外-可见漫反射(USB2000+UV-VIS,美国海洋光学)。

1.2 催化剂表征

催化剂的晶相结构通过粉末 X 射线衍射仪测定,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha_1$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$,电压 40 kV,电流 40 mA,扫描范围是 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描步长为 0.02° ,扫描速度是 $8^\circ/\text{min}$ 。催化剂的光学性质采用固体紫外-可见漫反射测试,将样品压成平整的片,以 BaSO_4 作为反射率 100% 参照物。催化剂的形貌通过以钨灯为光源的扫描电镜测定,将少量粉末样品粘在导电胶上进行测试。

1.3 催化剂性能测试

研究催化剂催化性能以光催化降解环境激素双酚 A 作为模型反应。光催化反应发生在石英管中,石英管周围以 4 根 6 W 日光灯(F6T5BL)为光源,选定测试光源波长为 254 nm。称取 0.1 g 催化剂置于石英管中,加入 60 mL 去离子水,超声分散均匀后,再加入 60 mL、100 ppm 的双酚 A 溶液,形成 0.1 g 催化剂和 120 mL、50 ppm 的双酚 A 的悬浮液;然后放到暗室并恒速磁力搅拌达到吸附-脱附平衡,此时取第一个样,标记双酚 A 溶液浓度为 C_0 。接着,开灯并计时,在线取样。样品离心移去催化剂后,通过紫外-可见分光光度计(UV-1600PC,上海美普达仪器有限公司)测定溶液中剩余双酚 A 溶液浓度 C ,随着光照时间的延长,从紫外-可见吸收光谱可以看到最大吸收强度处逐渐降低,以 276 nm 处吸收光谱中的变化作

图(以 C/C_0 作为纵坐标和光照时间作为横坐标),得到降解双酚 A 溶液的趋势。回收催化剂,用水洗涤催化剂 3 次,重新加入双酚 A 溶液进行循环光催化实验测试。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 是 Ga_2O_3 的 X 射线衍射(XRD)图。由图 1 可知,衍射峰的 2θ 值在 24.5° 、 33.8° 、 36.0° 、 41.4° 、 50.2° 、 55.1° 、 63.3° 和 64.8° 分别对应于 α - Ga_2O_3 (JCPDS No. 43-1013) 的 (012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(214) 和 (300) 晶面;衍射峰的 2θ 值在 30.1° 、 30.4° 、 30.5° 、 31.7° 、 35.2° 、 38.4° 和 45.8° 依次对应 β - Ga_2O_3 (JCPDS No. 41-1103) 的 (400)、(-110)、(-401)、(-202)、(111)、(-311) 和 (-312) 各个晶面。图 1 中,衍射峰相对强度小于 10% 的,未标出相应的晶面,但所有的小峰都能归属为 α - Ga_2O_3 或 β - Ga_2O_3 ,说明所购买的商品化 Ga_2O_3 含有 α - Ga_2O_3 和 β - Ga_2O_3 晶相。此外, β - Ga_2O_3 在 64.7° 的衍射峰被 α - Ga_2O_3 在 64.8° 的衍射峰所掩盖。半导体 Ga_2O_3 多种晶相的现象和半导体 TiO_2 类似,目前商品化 P25 (80% 锐钛矿和 20% 金红石 TiO_2) 是各行各业广泛应用的材料。

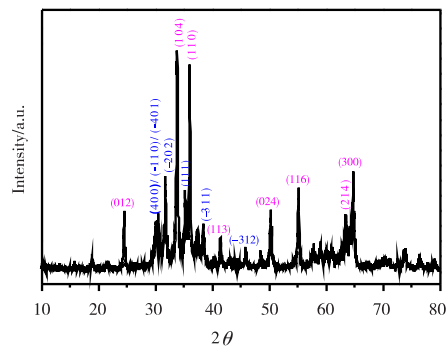


图 1 Ga_2O_3 的粉末 X 射线衍射图

图 2 为 Ga_2O_3 的紫外-可见漫反射(UV-vis DRS)光谱图。由图 2 可知,光谱图中吸收带有两个明显的转折点,说明 Ga_2O_3 不是单一晶相,这和 XRD 数据相符。样品在紫外区有很大的吸收,而在可见区($>400 \text{ nm}$)基本无吸收,这和宽带隙 Ga_2O_3 固有的光学性质一样。在此,以紫外光(254 nm)作为光源,研究 Ga_2O_3 光催化降解双酚 A 的催化性能,在 254 nm 的紫外光照射下, Ga_2O_3 会激发产生电子-空穴对,进而产生自由基,从而降解双酚 A。

图 3 是 Ga_2O_3 的扫描电镜(SEM)图。由图 3 可知,所购买的 Ga_2O_3 呈现棒状结构,类似于棒状大米的米粒结构,其棒的直径在 200 ~ 600 nm 之间,而棒的长度为

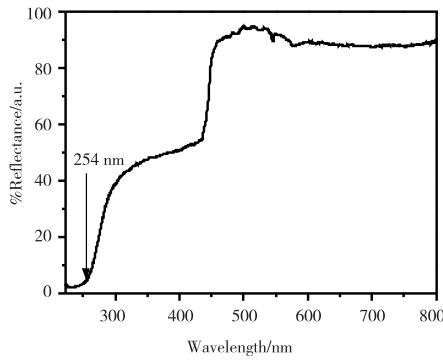


图 2 Ga₂O₃ 的紫外 - 可见漫反射图

1 ~ 2 μm。说明没有特意形貌,但特殊的形貌势必会显现出一些优异的性能。

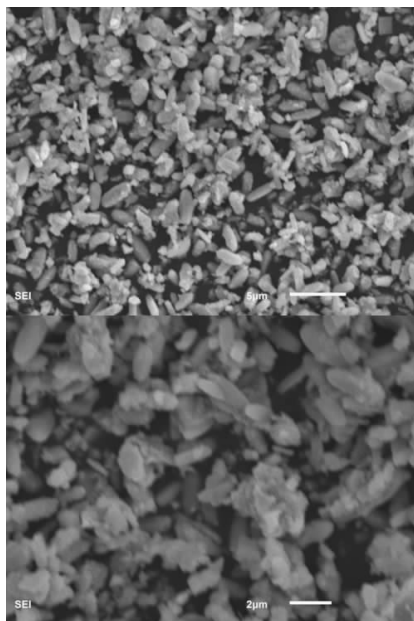


图 3 Ga₂O₃ 的扫描电镜图

2.2 催化剂光催化活性评价

以商品化 Ga₂O₃ 为光催化剂,探究其液相光催化降解环境激素双酚 A。通过紫外 - 可见分光光度计研究双酚 A 溶液浓度的变化,如图 4 所示,在光催化过程中,取样时间分别为 0 min、20 min、40 min、70 min、100 min 和 130 min,随着光照时间的延长,在紫外 - 可见吸收光谱中特征峰 276 nm 逐渐降低,并且没有其它峰的生成,说明双酚 A 逐渐被降解。另外,还尝试了商品化半导体 P25(TiO₂) 和 ZnO 光催化降解环境激素双酚 A,发现没有光催化活性。此外,还制备了纯相的 β - Ga₂O₃ 催化剂,发现光催化降解双酚 A 的活性很差。说明半导体的带隙、导带价带位置、形貌、晶型、尺寸、比表面积等均会影响其光催化性能。

将图 4 转换为以 C/C₀ 作为纵坐标和光照时间作为

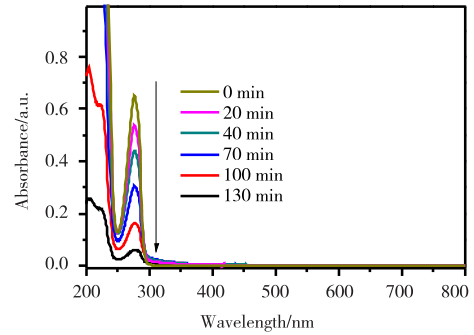


图 4 Ga₂O₃ 光催化降解双酚 A 的紫外 - 可见吸收光谱图

横坐标,则得到 Ga₂O₃ 光催化降解双酚 A 的趋势图,如图 5 所示。当光照 130 min 后,Ga₂O₃ 对双酚 A 的降解率达到 90.5%。此外,缺少光照或缺少催化剂都不能使双酚 A 发生降解,说明双酚 A 浓度的变化确实是 Ga₂O₃ 发生光催化降解造成的。因双酚 A 溶液浓度很低(50 ppm),光催化降解双酚 A 相当于以一级动力学发生,通过一级动力学拟合之后,得到光催化降解双酚 A 的一级动力学常数为 K_a = 0.017 38 min⁻¹。

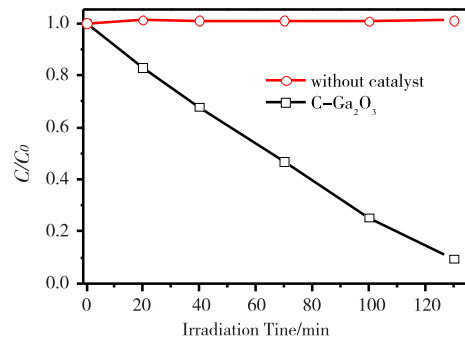


图 5 Ga₂O₃ 光催化降解双酚 A 的趋势图

进而,还研究了 Ga₂O₃ 光催化降解双酚 A 时 Ga₂O₃ 的稳定性,测试了光催化液相降解双酚 A 的循环实验,通过收回催化剂,循环四次,如图 6 所示,光催化活性依然很稳定。说明 Ga₂O₃ 液相降解双酚 A 显示出很好的光催化活性和稳定性。

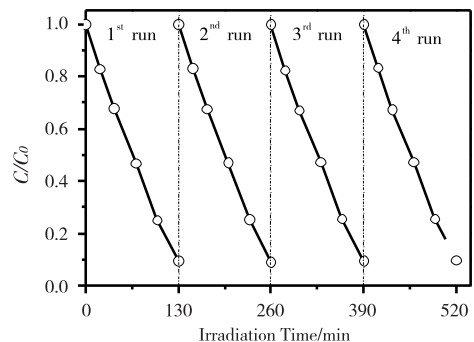


图 6 Ga₂O₃ 光催化降解双酚 A 的循环实验图

3 结束语

将商品化的 Ga_2O_3 用于光催化降解双酚 A, 降解率达 90.5%, 其一级降解动力学常数为 0.01738 min^{-1} , 循环实验四次, 催化活性很稳定。说明所购买的 Ga_2O_3 液相降解双酚 A 显示出很好的光催化活性和稳定性。另外, 研究发现所购买的 Ga_2O_3 具有 α 和 β 两种晶相的混合相、只能吸收紫外光、形貌呈棒状。

参考文献:

- [1] 刘静, 李亚茹, 王杰, 等. 高级催化氧化法去除水中邻苯二甲酸酯的研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, 23(5): 904-910.
- [2] ZHANG Y H, CHEN Z, LIU S Q, et al. Size effect induced activity enhancement and anti-photocorrosion of reduced graphene oxide/ZnO composite for degradation of organic dyes and reduction of Cr(VI) in water[J]. Appl Catal B, 2013, 140-141(8-9): 598-607.
- [3] ZHANG Y H, ZHANG N, TANG Z R, et al. Identification of Bi_2WO_6 as a highly selective visible-light photocatalyst toward oxidation of glycerol to dihydroxyacetone in water[J]. Chem Sci, 2013, 4(4): 1820-1824.
- [4] 陈久福, 钟俊波, 李建章, 等. 离子液体制备碳氮硫共掺杂 TiO_2 及其光催化性能的研究[J]. 四川理工学院学报: 自然科学版, 2015, 28(1): 12-16.
- [5] 张燕辉. Ag-AgBr/ TiO_2 光催化剂的制备及其降解染料的研究[J]. 闽南师范大学学报: 自然科学版, 2015, 28(3): 53-58.
- [6] WANG X, XU Q, LI M G, et al. Photocatalytic overall water splitting promoted by an α - β phase junction on Ga_2O_3 [J]. Angew Chem Int Ed, 2012, 51(52): 13089-13092.
- [7] TSUNEOKA H, TERAMURA K, SHISHIDO T, et al. Adsorbed species of CO_2 and H_2 on Ga_2O_3 for the photocatalytic reduction of CO_2 [J]. J Phys Chem C, 2010, 114(19): 8892-8898.
- [8] HOU Y D, WU L, WANG X C, et al. Photocatalytic performance of α -, β -, and γ - Ga_2O_3 for the destruction of volatile aromatic pollutants in air[J]. J Catal, 2007, 250(1): 12-18.
- [9] SHAO T, ZHANG P Y, LI Z M, et al. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid in pure water and wastewater by needle-like nanostructured gallium oxide[J]. Chin J Catal, 2013, 34(8): 1551-1559.
- [10] 马超, 李宇兴, 赖永勤, 等. 纳米氧化镓的制备及其抗菌活性的研究[J]. 化学与生物工程, 2015, 32(9): 31-33.
- [11] MURUGANANDHAM M, AMUTHA R, ABDEL W M, et al. Controlled fabrication of α - GaOOH and α - Ga_2O_3 self-assembly and its superior photocatalytic activity[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(1): 44-53.
- [12] 杨兆辉, 闫绍轩, 张作友, 等. 改性叶绿素光催化剂的制备及光催化降解双酚 A[J]. 水处理技术, 2013, 39(10): 44-49.
- [13] PAN M L, ZHANG H J, GAO G D, et al. Facet-dependent catalytic activity of nanosheet-assembled bismuth oxyiodide microspheres in degradation of bisphenol A[J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(10): 6240-6248.

Study on Ga_2O_3 Photocatalytic Degradation of Environmental Hormone Bisphenol A

ZHANG Yanhui, KE Duoyuan, WU Meilan

(College of Chemistry and Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China)

Abstract: Commercial Ga_2O_3 Was used as photocatalysts to explore the catalytic performance toward photocatalytic degradation of Bisphenol A. The crystal phase structure, optical properties and morphology have been characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-vis diffuse reflectance spectra (UV-vis DRS) and scanning electron microscope (SEM), and then it is observed that the purchase of Ga_2O_3 is composite that has two crystal forms of α and β , which can only absorb UV light and the morphology is rod-like. It demonstrate that Ga_2O_3 significantly photocatalytic activity and stability toward liquid-phase degradation of Bisphenol A, the degradation efficiency over Ga_2O_3 is 90.5%. In addition, according to the pseudo-first-order relationship, the degradation kinetics constants of Bisphenol A is 0.01738 min^{-1} . During the recycled experiments for four times, it is striking to find that the photocatalysts of Ga_2O_3 shows almost no deactivation.

Key words: Ga_2O_3 ; photocatalysis; degradation of environmental hormones; Bisphenol A