

水杨酸和精氨酸改性二氧化钛颗粒的制备及其在油-水界面的光催化反应

李 磊¹, 张巧玲¹, 范红蕾¹, 刘有智¹, 魏 冰¹, 冯玉杰²

(1. 中北大学 超重力化工过程山西省重点实验室, 太原 030051; 2. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘 要: 采用浸渍改性法将水杨酸与精氨酸同时接枝到纳米 TiO_2 表面制备了水杨酸和精氨酸共改性二氧化钛颗粒 ($\text{TiO}_2\text{-SA/Arg}$), 并采用傅里叶红外光谱(FT-IR)、X 射线光电子能谱(XPS)、热失重分析(TGA)、紫外-可见光漫反射光谱(UV-Vis DRS)、扫描电子显微镜(SEM)、高倍透射电子显微(HRTEM)、表面接触角测试及粒度分布分析等技术对材料的形貌、结构及性能进行表征, 同时研究了催化剂对硝基苯的吸附性能及在油-水界面的吸附能力。结果表明: 水杨酸和精氨酸分别以螯合和桥连结构稳定修饰到 TiO_2 表面, 与未改性 TiO_2 相比, 水杨酸和精氨酸共改性 TiO_2 疏水性及分散性更好, 对硝基苯的吸附能力更强, 并可在油-水界面稳定吸附形成 O/W 型 Pickering 乳液。研究了 Pickering 乳液光催化体系对硝基苯的去除能力, 与悬浮体系相比, 改性颗粒稳定的 Pickering 乳液体系对高浓度硝基苯去除效率较高。

关 键 词: 表面改性; 表面结构; 光催化; Pickering 乳液

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Titanium Dioxide Particles Modified by Salicylic Acid and Arginine and Their Photocatalytic Reaction on Oil-Water Interface

LI Lei¹, ZHANG Qiao-Ling¹, FAN Hong-Lei¹, LIU You-Zhi¹, WEI Bing¹, FENG Yu-Jie²

(1. Shanxi Province Key Laboratory of Hige-Oriented Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Salicylate acid and arginine-modified TiO_2 particles ($\text{TiO}_2\text{-SA/Arg}$) were successfully fabricated by impregnation approach using salicylate acid and arginine grafted onto the surface of nano- TiO_2 . The morphology, structure and properties of modified samples were characterized by means of Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetry analysis (TGA), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), scanning electron microscope (SEM), high-resolution transmission electron microscope (HRTEM), surface contact angle analysis, and particle size distribution analysis. The nitrobenzene adsorption capacity and the ability to be attracted to the oil-water interface of the modified samples were also confirmed. Results revealed that salicylate acid and arginine were modified to TiO_2 surface by chelation and bridging structure, respectively. The modified TiO_2 had better hydrophobicity, dispersion properties and adsorption capacity of nitrobenzene than the unmodified TiO_2 . A stable O/W Pickering emulsion was successfully fabricated via the

收稿日期: 2015-09-09; 收到修改稿日期: 2015-11-17

基金项目: 城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金(QA201401); 山西省研究生优秀创新项目(2014301)

Open Project of State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (QA201401); Outstanding Graduate Innovation Project of Shanxi Province(2014301)

作者简介: 李 磊(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: flytolilei@126.com.cn

通讯作者: 张巧玲, 副教授. E-mail: zhangqiaoling@nuc.edu.cn

photocatalyst stably adsorbed to oil-water interface. Nitrobenzene in Pickering emulsion-based photocatalytic reaction system, stabilized by modified photocatalyst, showed a higher removal rate of high concentrations of nitrobenzene than the suspension system.

Key words: surface modification; surface structure; photocatalysis; Pickering emulsion

纳米 TiO_2 具有化学稳定性好、催化活性强、廉价无毒以及矿化程度较高等特点,其光催化性能优于 ZnO 、 WO_3 、 CdS 等光催化剂^[1-3],在紫外光下可以迅速降解 3000 多种难以降解的有机化合物^[4],在处理高浓度、难降解有机废水方面具有独特优势。研究发现,高浓度有机废水常以油/水分层形式存在,纳米 TiO_2 具有表面强亲水特性,易分散于水相中,导致污染物与催化剂接触不充分,传质效率受到一定限制^[5]。

20 世纪初, Ramsden^[6]和 Pickering^[7]发现微米级尺寸的固体粒子可以吸附于油-水界面形成稳定的乳液,这种乳液被称为 Pickering 乳液。固体粒子有效地稳定 Pickering 乳液的前提条件是能够被油/水相部分润湿。其稳定机制主要有机械阻隔机制、桥连机理以及三维粘弹粒子网络机理,即固体粒子形成单层或多层的紧密固体膜,阻止液滴聚并,并形成三维网状结构导致连续相粘度增加,降低乳液液滴迁移速率和程度,阻止乳液液滴的聚结^[8-9]。Pickering 乳液乳化剂的用量较少、毒性小、稳定性好,在化工、材料、造纸等领域均有着广泛的应用^[10-11]。将光催化技术与 Pickering 乳液联合运用,构建的界面催化体系可增大污染物与催化剂的接触面积,在处理有机污染物特别是高浓度有机物方面显现出独特优势。改性 ZnO ^[12]、层状六铋酸^[13]、改性 TiO_2 ^[5]、负载磷酸银的碳纳米管^[14-15]等固体粒子稳定的乳液已用于光催化降解有机废水,并取得较好效果。但大部分光催化剂具有强亲水特性,不能有效吸附于油/水界面形成 Pickering 乳液体系,需要进行表面亲油改性。

近年来,采用表面活性剂^[16]、硅烷偶联剂^[17]、高分子聚合物^[18]等有机物对光催化剂进行表面改性可以降低表面亲水性、扩展吸收光波长、增强对目标物吸附能力以及降低电子复合率等^[15],但由于光生电子-空穴对产生的强氧化性的自由基会直接攻击表面改性基团,导致其发生自降解^[19],如酒石酸、柠檬酸、乳酸^[20]等均为牺牲性改性剂,催化剂无法重复利用。部分有机酸,如乙酸^[21]、水杨酸(SA)及其衍生物^[22-23]、精氨酸(Arg)^[24]、天冬氨酸^[25]可与 TiO_2 结合形成紫外光下稳定的螯合或桥连结构,并显著提升光催化效率,但这类物质分子链较短且吸附量低,对光催化剂表面亲油性改善程度较小。研究发现,二

氧化钛表面具有多种酸位点(Brønsted 酸位点和 Lewis 酸位点)^[19],可进行多酸类物质共改性^[26],进一步提升催化剂在油-水界面的吸附能力。此外,学者还发现 Arg 改性可以增强光催化剂的光致还原能力,在处理难以氧化降解的污染物上具有良好应用前景^[23]。基于此,本研究采用 SA 和 Arg 同时对纳米 TiO_2 进行改性,并将改性颗粒分散于油/水体系形成 Pickering 乳液,最后将稳定的 Pickering 乳液用于光催化降解高浓度硝基苯实验研究。

1 实验方法

1.1 主要试剂

纳米 TiO_2 (P25, 德国 Degussa 公司);水杨酸(SA)、L-精氨酸(L-Arg)、无水乙醇、硝基苯(NB)(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);硫酸、氢氧化钠(分析纯,中国天津北辰方正试剂厂);实验用水为去离子水。

1.2 表面改性过程

配置饱和 SA 水溶液 20 mL(0.0157 mol/L)和饱和 L-Arg 水溶液 10 mL(0.854 mol/L),混合后,加入 4 g 纳米 TiO_2 ,置于 25 °C 的超级恒温水浴(CH1020T 型,温控精度 ± 0.05 °C,上海方瑞仪器有限公司)中,将超声细胞粉碎机(SCIENTZ-IIID 型,宁波新芝生物科技股份有限公司)激发杆置入反应器,在 21 Hz、950 W 超声条件下反应 30 min,然后静置 24 h 使得 TiO_2 表面吸附饱和,真空过滤并采用去离子水 3 次洗涤以确保纳米粒子表面无游离酸,冷冻干燥 48 h,得到表面呈淡黄色的固体粉末。

1.3 颗粒对硝基苯吸附实验

分别将 50 mL 初始浓度从 5 mg/L 至 100 mg/L 的 NB 溶液放置于 100 mL 具塞锥形瓶中,再分别加入 1 mg 的纳米颗粒,置于恒温振荡器中,调节温度为 25 °C,振荡 24 h 后,用高效液相色谱仪(HPLC, UltiMate3000, 美国赛默飞公司)测量瓶中的溶液 NB 浓度。

1.4 颗粒在油/水界面的吸附及 Pickering 乳液的制备

油相为 NB,固体颗粒质量分数为 2.5%,超声(21 Hz、950 W)乳化 10 min,配置油水体积比为 1:4、

1:3 和 1:2 三组 Pickering 乳液, 随即在确定的时间内计量 Pickering 乳液分层高度, 并用光学显微镜(SMZ-DV320, 重庆奥特仪器有限公司)记录乳液微观形态。

1.5 光催化降解硝基苯实验

以NB降解效率来评价体系的光催化性能, 采用500 W 氙灯为光源和具有夹套的圆柱形玻璃反应器作为反应装置, 在反应器和光源之间插入隔热片滤去红外光部分, 以消除热效应的影响, 在光催化反应过程中往夹套中通入冷凝水, 反应器中液面与光源之间的垂直距离为35 cm。配置80 mL 油相体积分数为10%的NB/水混合液, 加入2.0、4.0或6.0 g 催化剂样品, 避光搅拌30 min 达到吸附平衡, 然后超声(21 Hz、950 W)乳化10 min, 之后置于反应器中, 开启光源进行反应, 每隔一段时间间隔取样, 并将反应液稀释100倍, 震荡24 h 以确保NB完全溶于水中, 过滤分离, 采用高效液相色谱测试NB及副产物苯胺含量。在催化剂加入量为4.0 g, 其他条件不变的条件下进行空白和悬浮体系的对照试验。

1.6 测试与表征

采用傅立叶变换红外光谱(FT-IR, Spectrum Two, 英国PE公司)和X射线光电子能谱(XPS, Amicus Budget, 日本岛津公司)对改性粒子表面化学状态及其电子结构进行表征。在氩气气氛下, 利用热重分析仪(TG, NETZSCH STA 449F3, 德国耐驰公司)对改性粒子进行热失重分析, 升温速率10°C/min。采用接触角测定仪(JYC-1, 上海方瑞仪器有限公司)测定纳米粒子接触角, 先采用FY手动压片机将光催化剂压成薄片, 然后测定水滴在其表面的接触角。通过X射线粉末衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, 德国布鲁克公司)进行物相分析。通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JSM-6700F, 日本JEOL公司)和高倍透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2100, 日本JEOL公司)观察样品表面形貌及粒径大小。采用激光粒度分布仪(BT-90, 丹东百特仪器有限公司)分析改性粒子粒径分布。

2 结果与讨论

2.1 表面结构

图1为改性前后各物质的FT-IR谱图, 谱线a、b、c分别对应Arg、SA、TiO₂的谱图, 谱线d、e、f、g分别对应改性粒子不辐照、紫外辐照1 h、3 h和24 h的谱图。(a)1627, 1562, 3099和3274 cm⁻¹对应NH₂; 2944, 2863和1474 cm⁻¹对应NH₃⁺[23]; 1331和1441 cm⁻¹对应COO-的对称与非对称伸缩振动峰; (b) 1464和1483 cm⁻¹对应苯环; 1443和1611 cm⁻¹对应COO-的

对称振动峰和不对称振动峰; (c)1629和3380 cm⁻¹对应O-H; 1402 cm⁻¹对应Ti-OH; 669 cm⁻¹对应Ti-O-Ti^[5]。改性光催化剂谱图(d)中新出现苯环、NH₂-特征峰、以及1687和1384 cm⁻¹分别对应的COOTi基的对称振动峰和不对称振动峰, 说明SA与Arg均通过羧基成功地接枝到TiO₂表面。但改性后的TiO₂的红外光谱中未出现NH₃⁺-特征峰, 可归因于氨基与TiO₂表面产生互动导致去质子化^[24], 进一步证实SA与Arg成功地接枝到TiO₂表面。在1629和3380 cm⁻¹出现羟基的特征峰, 但强度大大减弱, 说明颗粒内尚有未反应的残余羟基。经1 h和3 h紫外辐照后红外谱图基本不变, 说明改性纳米光催化剂在紫外光下有较好的稳定性; 经过24 h连续紫外光辐照后, 苯环特征峰基本消失, 而NH₂-特征峰依然明显, 说明此时光催化剂表面的水杨酸已降解完全, 而精氨酸依然存在, 证实精氨酸改性结构更稳定。

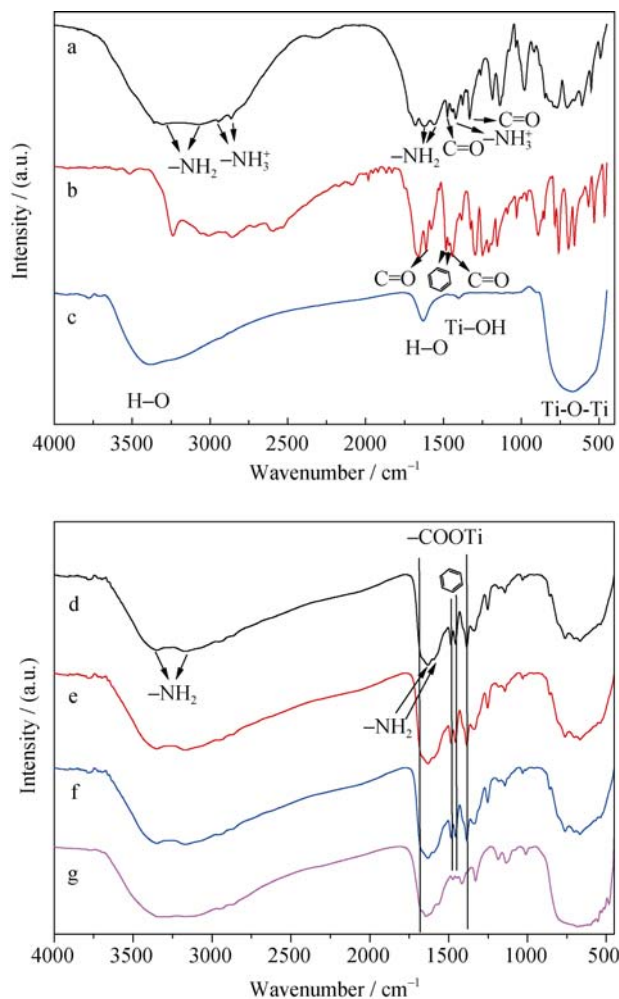


图1 改性前后各物质的傅里叶变换红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of different samples

(a) Arg; (b) SA; (c) TiO₂; (d) TiO₂-SA/Arg before irradiation; (e) TiO₂-SA/Arg after 1 h irradiation; (f) TiO₂-SA/Arg after 3 h irradiation; (g) TiO₂-SA/Arg after 24 h irradiation

Nakamoto^[27]提出可根据式 $\Delta\nu=\nu_{as}-\nu_s$ (ν_{as} 为 COO^- 的不对称振动峰的值; ν_s 为 COO^- 的对称振动峰的值) 判断羧酸根离子与金属离子之间的键合形式(单齿、螯合或桥连), 若 $\Delta\nu(\text{改性物}) < \Delta\nu(\text{游离羧酸})$, 则键合方式为单齿配位; 反之则为螯合或桥连配位。由 $\Delta\nu(\text{TiO}_2\text{-SA/Arg})=303\text{ cm}^{-1} > \Delta\nu(\text{游离羧酸})$ 可以得出 SA 和 Arg 是以桥连或螯合方式键合在纳米 TiO_2 表面。

图 2 为改性后样品的 C1s、N1s 和 O1s 的 XPS 谱图, 并对样品中出现的 O1s、N1s、C1s 峰进行高斯拟合。从图 2(a)可以看出, C1s 的 XPS 中出现五重峰, 分别对应 C-C (284.9 eV), C-N(286.9 eV), C-O-C 或 C-O-Ti(287.0 eV), O-C-O(288.6 eV)和 O-CN₂(290.6 eV); N 1s 的 XPS 中出现四重峰(图 2(b)), 分别对应 C-NH₂(397.0 eV), C-N-C (397.8 eV), C-N (403.5 eV); O1s 的 XPS 中出现三重峰(图 2(c)), 分别对应 Ti-OH 或 Ti-O-C(532.1 eV), COO⁻(534.1 eV), H₂O(535.5 eV)。

FT-IR 和 XPS 的结果符合 Li 等^[22]提出的 SA 与二氧化钛表面形成稳定的六元环结构和 Cropek 等^[24]提出 Arg 与二氧化钛表面形成的桥连结构。目前, 金属氧化物表面与有机基体作用机理主要有可变形层理论、约束层理论、化学键理论和浸润效应理论。SA 与 Arg 改性过程有新化学键产生, 反应过程符合化学键理论, 具体反应过程步骤可分为四步^[28]: ①二氧化钛表面羟基质子化; ②一部分质子化羟基与 SA 上的羧基形成类似酯键; ③一部分质子化羟基与改性剂中的羟基形成氢键桥连; ④伴随脱水氢键逐渐转化为共价键, 并形成稳定的环状螯合结构或桥连结构。

2.2 热稳定性

采用 TG 技术对光催化剂的热稳定性进行评价, 结果如图 3 所示。由图 3 可见, 改性后 TiO_2 的重量损失是由表面 SA 与 Arg 分解导致的。在 130℃ 以下的重量损失归因于吸收水分的挥发; 在 130~210℃ 的失重归因于表面的 SA 的热分解^[5], 重量损失率约为 0.7%; 在 210~250℃ 的失重归因于 SA 与 Arg 共同热分解, 重量损失率约为 0.3%; 在 250~500℃ 失重归因于 Arg 的热分解, 重量损失率约为 4.0%。SA 和 Arg 的总重量损失率约为 5.0%, 说明 Arg 接枝量相对较大。在紫外光辐照 1 h 与 3 h 后的热重曲线显示重量损失基本与辐照前一致, 进一步证实改性纳米光催化剂在紫外光下有较好的稳定性。

2.3 粒径分布

采用激光粒度分布仪对改性前后光催化剂在水中的粒度分布进行分析。改性前纳米粒子在水中团

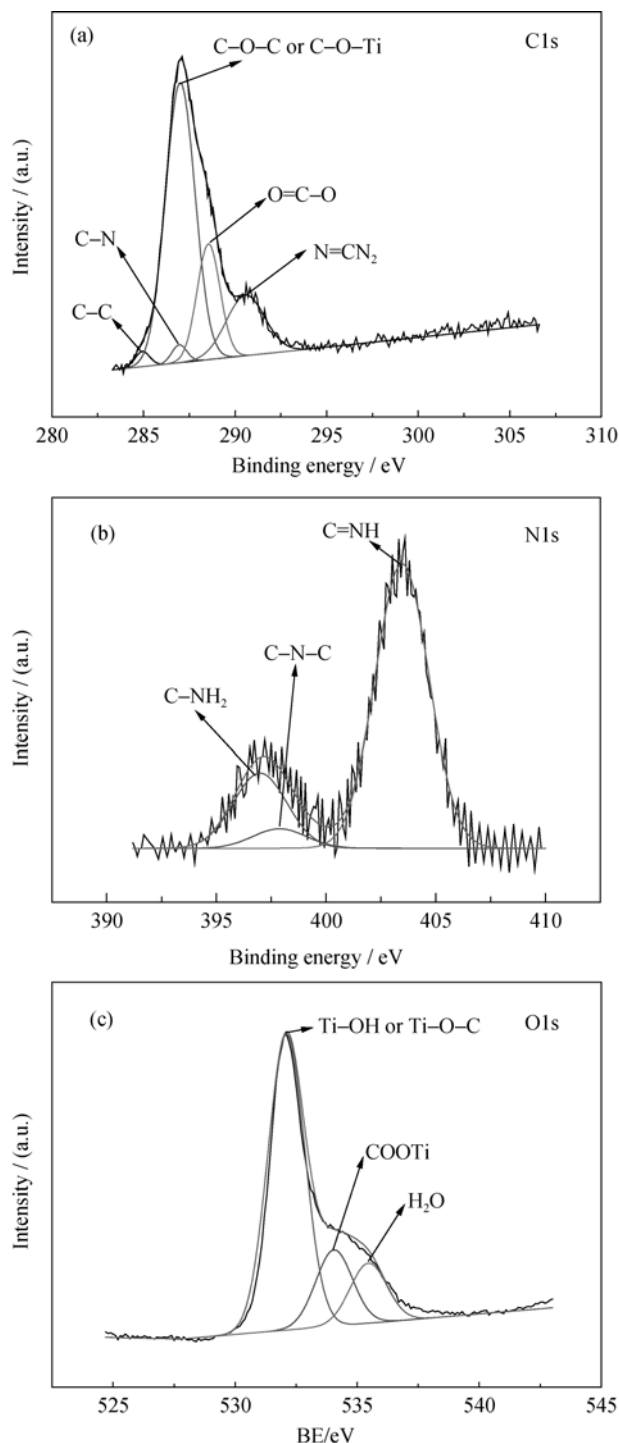


图 2 改性后样品的 C1s (a)、N1s (b)和 O1s (c)的 XPS 谱图
Fig. 2 C1s (a), N1s (b) and O1s (c) XPS spectra of modified samples

聚现象较严重, 平均粒径为 183 nm 且粒度分布范围较宽, 多分散指数(PDI, polydisperse index)为 0.713。经 SA 和 Arg 共改性后, 平均粒径变为 159 nm, 而多分散指数降为 0.631, 说明改性后固体颗粒在水中的分散情况改善, 团聚减弱且多分散性降低。

2.4 接触角

采用水滴角表征光催化剂的表面亲水性质, 如图 4 所示, TiO_2 表面水/空气界面接触角约为 13.9°;

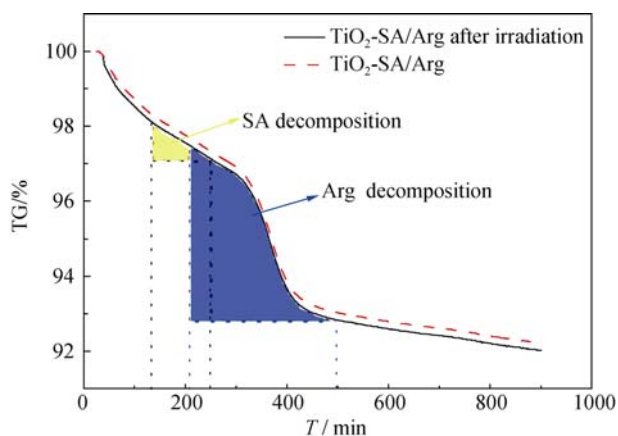


图3 改性后样品的TG曲线

Fig. 3 TG curve of samples after modification

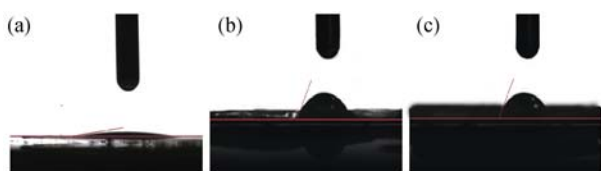


图4 光催化剂的接触角

Fig. 4 Contact angles of photocatalyst

(a) TiO_2 ; (b) $\text{TiO}_2\text{-SA/Arg}$; (c) $\text{TiO}_2\text{-SA/Arg}$ after irradiation

改性后 TiO_2 表面水/空气界面接触角约为 79.9° ; 经紫外光辐照3 h并改性后 TiO_2 表面水/空气界面接触角约为 78.3° 。通常水/空气界面接触角可直接反映颗粒表面的亲水性, 未改性的 TiO_2 亲水性极强, 颗粒易分散于水相中, 不易形成稳定的 Pickering 乳液; 表面改性后的 TiO_2 亲水性减弱, 在油-水界面的吸附能力增强; 3 h 紫外光辐照后改性 TiO_2 表面亲水性基本不变, 说明紫外辐照对光改性 TiO_2 表面性质影响不明显。

2.5 形貌及光响应范围

采用扫描电子显微镜及高倍透射电子显微镜对光催化剂的形貌进行表征, 如图5所示。从图5可以看出, 改性前纳米粒子团聚严重, 粒径约为 30 nm; 改性后纳米粒子粒径增大到 35 nm; 经过 3 h 紫外光辐照后纳米粒子粒径及形貌基本不变。由 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-SA/Arg}$ 的 HRTEM 照片中可见, 光催化剂样品均呈不规则的片状纳米粒子; 改性后的光催化剂颗粒间的分界更明显, 说明改性后表面有机层起到了防止团聚的作用。改性前后, 锐钛矿相(101)和金红石相(101)晶面间距分别为 0.350 和 0.249 nm, 表明共改性后的 TiO_2 晶相结构变化不明显。此外, 从图5可以看到改性光催化剂表面的有机层结构。

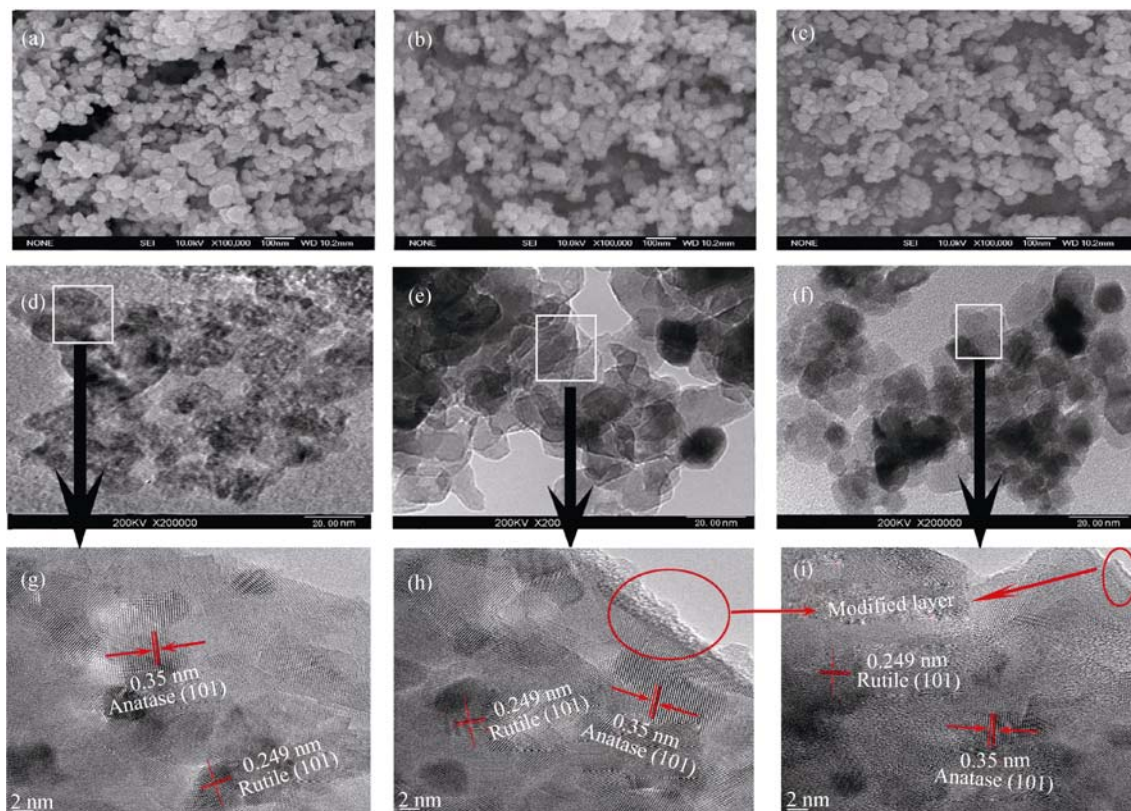


图5 光催化剂的扫描和高倍透射电子显微镜照片

Fig. 5 SEM and HRTEM images of photocatalysts

(a,d,g) TiO_2 ; (b,e,h) $\text{TiO}_2\text{-SA/Arg}$; (c,f,i) $\text{TiO}_2\text{-SA/Arg}$ after irradiation

改性粒子的紫外-可见漫反射光谱,如图 6 所示。纯 TiO_2 只在紫外区有较强吸收,吸收阈值为 415 nm; 而改性颗粒的吸收光谱发生了较大程度的红移,在可见光区有一定的吸收,吸收阈值在 600 nm 以上,比文献[28]的 SA 改性 TiO_2 的吸收阈值(500 nm)有了进一步提高,说明两种物质共改性使得光催化剂的可见光吸收能力进一步提高。

2.6 对硝基苯的吸附能力

采用等温吸附曲线分析催化剂对 NB 的吸附能力,结果如图 7 所示,SA 和 Arg 对 TiO_2 的表面改性提高了光催化剂对 NB 的吸附能力,催化剂对 NB 的饱和吸附容量提高约一倍,这是由于改性颗粒表面官能团如苯环、氨基等与 NB 分子产生氢键、 $n-\pi$ 和 $\pi-\pi$ 等相互作用,导致对 NB 的吸附作用增强^[22]。光催化剂对 NB 的吸附能力的增强使得 NB 到光催化剂表面的整体迁移速率加快。

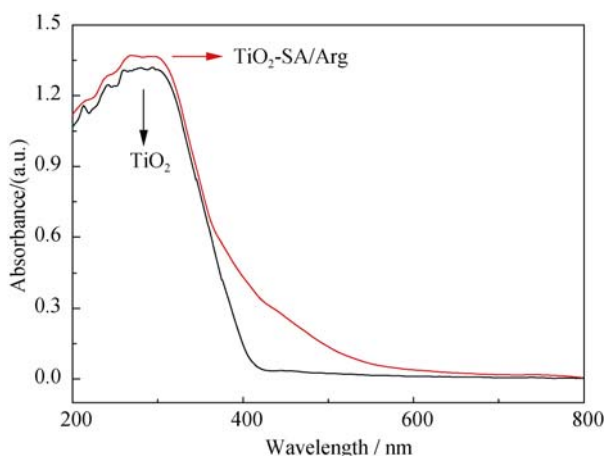


图 6 样品的紫外-可见光漫反射光谱
Fig. 6 UV-Vis diffuse reflectance spectra of samples

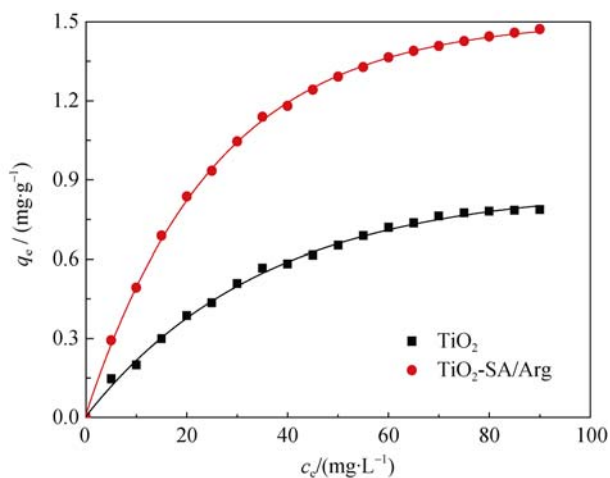


图 7 水溶液中硝基苯的吸附曲线
Fig. 7 Adsorption isotherms of NB measured in aqueous solutions

2.7 在油-水界面的吸附性能

Pickering 乳液体系降解 NB 过程中,光催化剂颗粒在油-水界面的吸附能力决定了乳液的稳定性和界面催化体系的催化效率。不同油水体积比条件下乳液体积比随时间的关系曲线如图 8 所示。由图 8 可见,改性颗粒在水-油界面吸附性能随油水比的提高而增强,乳液直径逐渐变大。从分层位置可以看出,改性粒子稳定的乳液水相和油相均出现分层,说明改性颗粒的亲水亲油性适中。总体来说,7 h 静置后 Pickering 乳液的乳状液部分仍占有较大体积分数(70%~80%),改性颗粒在油-水界面吸附能力较强。

2.8 改性粒子稳定的乳液光催化过程

为了研究改性催化剂稳定的 Pickering 乳液对高浓度废水的降解效果,进行了 NB 降解实验,结果如图 9 所示。由 NB 直接光降解和逸散,空白实验中 NB 大约有 8.0% 的降解率。在悬浮体系中, TiO_2 与 TiO_2 -SA/Arg 对应的降解率分别为 28.0% 与 63.7%,降解率都较低,主要是由于亲水性 TiO_2 主要分散在水相中,只能降解溶于水相中的少量 NB,而改性颗粒虽然吸附于油-水界面,但整体界面面积较小,催化效率较低。体系乳化后,随着反应界面面积进一步增加,反应降解效率也进一步提高。当固体粒子质量分数分别为 2.66%、5.18%、9.85% 时, Pickering 乳液降解效率可达 82.2%、99.2% 和 99.4%。当 Pickering 乳液体系固体粒子用量较低时,在界面形成的粒子膜较薄,在反应过程中,液滴相互碰撞易发生聚并,导致油滴尺寸变大和界面面积变小,反应后期降解效率变差;增加固体粒子用量可使固体粒子膜变厚,乳液的稳定性增强,降解反应得以快速进行;但当固体粒子浓度过高时,会导致体系浊度增大,体系透光性能力变差,导致反应只在表层发生,从而降低降解效率。

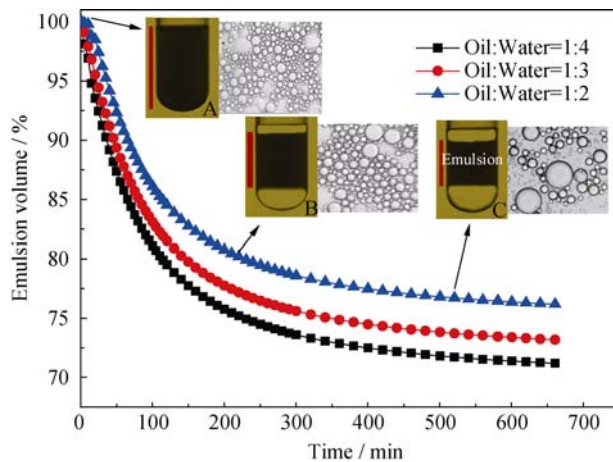


图 8 TiO_2 -SA/Arg 稳定的 Pickering 乳液的稳定性
Fig. 8 Stability of Pickering emulsion stabilized by TiO_2 -SA/Arg

图9中HPLC曲线给出了乳液体系中苯胺及硝基苯特征峰变化情况,苯胺的峰面积先增大后减小,即体系中苯胺含量先增加后减少, $\text{TiO}_2\text{-SA/Arg}$ 颗粒对NB的降解反应前期与 $\text{TiO}_2\text{-Arg}$ 相似,具有还原过程特点;后期反应又具有 $\text{TiO}_2\text{-SA}$ 的氧化过程特点。这是由于 Arg 具有很强的给电子特性,可以作为空穴陷阱而防止电子-空穴复合,产生光生电子可将NB还原为苯胺,但没有进一步降解苯胺的能力;但SA与 TiO_2 形成的 $\pi\text{-}\pi$ 共轭结构却不能有效防止电子-空穴复合,反应过程依旧遵循氧化途径^[21,23]。反应前期由于Arg吸附量较大,还原反应显著;反应后期苯胺继续还原,氧化反应变显著。

实验研究发现共改性后的 TiO_2 稳定的 Pickering 乳液具有良好的光催化活性,主要原因是^[21,23]: (1)光催化剂表面的SA和Arg具有很好的电子转移特性,使催化剂在紫外或近紫外的光吸收能力增强; (2)Arg和SA表面改性增强了 TiO_2 表面与NB的耦合和吸附; (3)Arg 强给电子性改性使得NB降解过程存在还原途径; (4)改性催化剂表面具有亲油链和亲水性基团,类似于乳化剂分子将目标物完全包裹,增加了催化剂与目标物的接触面积,反应活性位点利用率较高。

借鉴文献提出的硝基苯降解反应过程^[25],提出 Pickering 乳液体系中具体反应过程如图10所示: (1)由于水相透光性较好,水相一侧改性粒子首先受到光激发产生光生电子,进而产生电子-空穴对, TiO_2 表面吸附 Arg 的NB分子被还原为苯胺。(2)反应逐渐转移到油相内部,中间产物苯胺受到强氧化性自由基攻击继续分解,产生的小分子物质从油相转移至水相,降解反应得以快速进行。

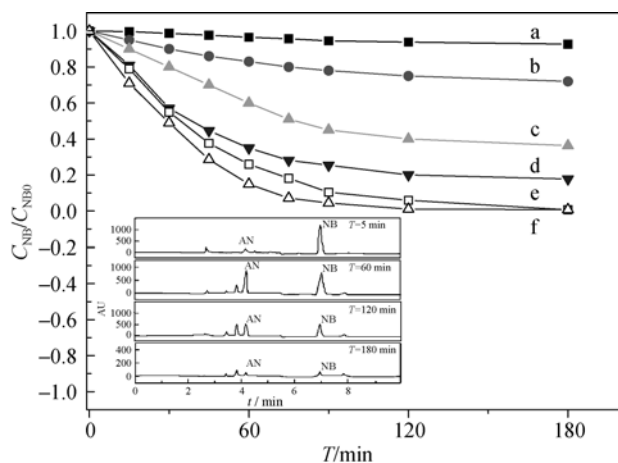


图9 光催化降解NB曲线图

Fig. 9 Curves of photocatalytic degradation of NB (a) Blank; (b) TiO_2 in suspension; (c) $\text{TiO}_2\text{-SA/Arg}$ in suspension; (d) 2.66wt% $\text{TiO}_2\text{-SA/Arg}$ in emulsion; (e) 9.85wt% $\text{TiO}_2\text{-SA/Arg}$ in emulsion; (f) 5.18wt% $\text{TiO}_2\text{-SA/Arg}$ in emulsion. Inset is the HPLC curves of emulsion

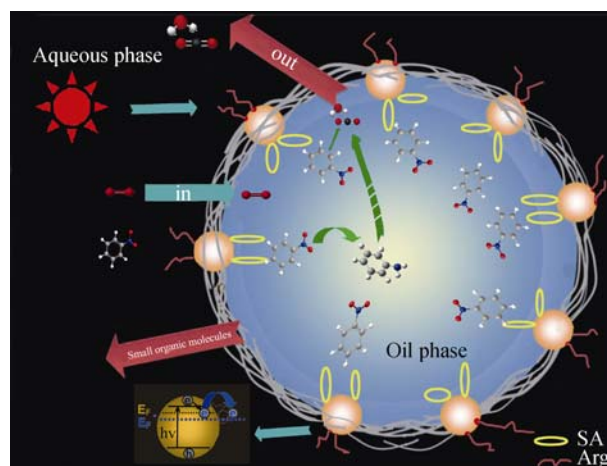


图10 水杨酸和精氨酸共改性 TiO_2 颗粒在水/油界面自组装形成的高效皮克林乳液光催化体系

Fig.10 Schematic of a highly efficient Pickering emulsion-based photocatalytic system formed by self-assembling TiO_2 particles co-modified by salicylic acid and arginine at water/oil interface

3 结论

采用水杨酸和精氨酸对纳米 TiO_2 进行表面改性成功制备了 $\text{TiO}_2\text{-SA/Arg}$ 共改性纳米颗粒,并将其稳定的 Pickering 乳液体系用于NB的光催化降解。

1) 与未改性粒子相比,改性粒子表面亲水性减弱,在水中的分散性变好,3 h 紫外光照射后表面有机层未发生明显的自降解。

2) SA 以六元环的螯合形式、Arg 以桥连形式与 TiO_2 相连。

3) Pickering 乳液体系可显著提高硝基苯的降解速率。3 h 降解实验后,硝基苯的降解率可达 99.4%,且降解过程具有还原反应的特点。

参考文献:

- [1] WANG BIN, ZHANG GUANG-XIN, ZHENG SHUI-LIN, *et al.* Effect of calcination temperature on crystal structure and photocatalytic property of TiO_2 /diatomite nanoparticles. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(4): 382-386.
- [2] LIU GUO-CONG, LI HAI-BIN, DONG HUI. Ultra-sonic-hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of La-doped mesoporous TiO_2 microspheres. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(7): 739-746.
- [3] ZHANG QING-HONG. Progress on TiO_2 -based nanomaterials and Its utilization in the clean energy technology. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1): 1-10.
- [4] HUGO I D L, BENITO S R. Photocatalytic Technologies. Beijing:

- Science Press, 2010: ix–xii.
- [5] NSIB M F, MAAYOUFI A, MOUSSA N J, *et al.* TiO₂ modified by salicylic acid as a photocatalyst for the degradation of monochlorobenzene via Pickering emulsion way. *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2013, **251**: 10–17.
- [6] RAMSDEN W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and suspensions. *Proc. R. Soc. Lon.*, 1903–1904, **72**: 156–164.
- [7] PICKERING S U. Emulsions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1907, **91**: 2001–2021.
- [8] LAGALY G, REESE M, ABEND S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions II: Rheological properties of smectite-laden emulsions. *Appl. Clay. Sci.* 1999, **14**: 279–298.
- [9] TARIMALA S, DAI L L. Structure of microparticles in solid-stabilized emulsions. *Langmuir*, 2004, **20**: 3490–3494.
- [10] BINKS B P. Particles as surfactants-similarities and differences *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, **7**: 21–41.
- [11] YANG F, WANG J, LAN Q, *et al.* Research progress on Pickering emulsions. *Prog. Chem.*, 2009, **21(7)**: 1418–1426.
- [12] WU WEI, GAO SHUANG, TU WEI-XIA, *et al.* Intensified photocatalytic degradation of nitrobenzene by Pickering emulsion of ZnO nanoparticles. *Particuology*, 2010, **8(5)**: 453–457.
- [13] NAKATO T, UEDA H, HASHIMOTO S, *et al.* Pickering emulsions prepared by layered niobate K₄Nb₆O₁₇ intercalated with organic cations and photocatalytic dye decomposition in the emulsions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4(8)**: 4338–4347.
- [14] ZHAI WAN-YING, LI GAI-PING, YU PING, *et al.* Silver phosphate/carbon nanotube-stabilized Pickering emulsion for highly efficient photocatalysis. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**: 15183–15191.
- [15] CLARIZIA L, SPASIANO D, DI SOMMA I, *et al.* Copper modified-TiO₂ catalysts for hydrogen generation through photoreforming of organics. a short review. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2014, **39(30)**: 16812–16831.
- [16] LÜ YU-ZHEN, ZHANG SHENG-NAN, DU YUE-FAN, *et al.* Effect of oleic acid surface modification on dispersibility of TiO₂ nanoparticles in transformer oils. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(6)**: 594–598.
- [17] YAO CHAO, GAO GUO-SHENG, LIN XI-PING, *et al.* Surface modification of nanosized TiO₂ with silane coupling reagent. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21(2)**: 315–321.
- [18] TAI HUI-LING, JIANG YA-DONG, XIE GUANG-ZHONG, *et al.* Fabrication and gas sensitivity study of polypyrrole/titanium oxide composite thin films. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22(3)**: 524–528.
- [19] RAZA M, BACHINGER A, ZAHN N, *et al.* Interaction and UV-stability of various organic capping agents on the surface of anatase nanoparticles. *Materials*, 2014, **7**: 2890–2912.
- [20] WANG NAN, ZHU LI-HUA, DENG KE-JIAN, *et al.* Visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO₂ in situ modified with small molecular weight organic acids. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2010, **95**: 400–407.
- [21] DOBSON K D, MCQUILLAN A J. *In situ* infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aliphatic carboxylic acids to TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, and Ta₂O₅ from aqueous solutions. *Spectrochim. Acta A*, 1999, **55**: 1395–1405.
- [22] LI SHUN-XING, ZHENG FENG-YING, CAI SHU-JIE, *et al.* A visible light assisted photocatalytic system for determination of chemical oxygen demand using 5-sulfosalicylic acid *in situ* surface modified titanium dioxide. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2013, **188**: 280–285.
- [23] LI SUNG-XING, ZHENG FENG-YING, CAI WEN-LIAN, *et al.* Surface modification of nanometer size TiO₂ with salicylic acid for photocatalytic degradation of 4-nitrophenol. *J. Hazard. Mater.*, 2008, **B135**: 431–436.
- [24] CROPEK D, KEMME P A, MAKAROVA O V, *et al.* Selective photocatalytic decomposition of nitrobenzene using surface modified TiO₂ nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**: 8311–8318.
- [25] HUANG H Y, ZHOU J H, LIU H L, *et al.* Selective photoreduction of nitrobenzene to aniline on TiO₂ nanoparticles modified with amino acid. *J. Hazard. Mater.*, 2010, **178**: 994–998.
- [26] NAKAYAMA N, HAYASHI T. Preparation of TiO₂ nanoparticles surface-modified by both carboxylic acid and amine: dispersibility and stabilization in organic solvents. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 2008: **317(1/2/3)**: 543–550.
- [27] NAKAMOTO K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: Wiley, 1978: 232–233.
- [28] ZHANG QIAO-LING, LI LEI, LIU YOU-ZHI, *et al.* Grafting dynamics, structures and properties of nano TiO₂-SA photocatalytic materials. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2015, **31(6)**: 1015–1024.