

硫掺杂二氧化钛的光催化活性及其对微囊藻毒素的降解

彭晓叶¹, 汤嘉雯¹, 杨钧岩¹, 孙巍峰¹, 王旭娜¹, 江敏^{1,2,3}

(1. 上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306;

2. 上海市水产养殖工程技术研究中心, 上海 201306;

3. 水域环境生态上海高校工程研究中心, 上海 201306)

摘要: 为了方便高效和绿色环保处理水中的微囊藻毒素(MC-LR), 采用溶胶-凝胶法制备了硫(S)掺杂的二氧化钛(TiO₂)纳米光催化剂粉体(S-TiO₂), 利用 X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)以及紫外可见光的反射光谱, 分析测定了催化剂的结构特征, 并以浓度为 0.1 μg/mL 的 MC-LR 的光降解效果考察了其光催化活性, 研究其光降解条件。结果表明, 本实验制备的催化剂为锐钛矿结构, S 以 S⁴⁺ 的形式进入 TiO₂ 晶格。催化剂的最优制作工艺为: 掺杂量([S]/[Ti])0.25, 500℃下煅烧 3 h, 且制备的 S-TiO₂ 具有较好的稳定性和回收性, 重复利用 5 次, 降解率仅下降 3.98%; 最优 MC-LR 可见光降解工艺为: 光强 3 000 lx, 催化剂投加量 0.1 g/L, 反应时间 16 h。在此催化剂制备条件以及可见光降解反应条件下, MC-LR 的降解率为 100%, 残留量低于 WHO 规定的藻毒素含量限值。

关键词: 硫; 二氧化钛; 光催化; 微囊藻毒素

中图分类号: X820.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-3075(2018)05-0095-09

目前, 世界范围内的水华频发, 其中以蓝藻水华最为常见且最难治理。80% 的蓝藻水华(如固氮鱼腥藻、节球藻、铜绿微囊藻等)爆发都会产生藻毒素, 其中微囊藻毒素(Microcystins, MCs)具有多器官毒性、遗传毒性、神经毒性、免疫毒性和潜在的促癌性, 并能引起受试生物发育异常(Teneva et al, 2015; Cong et al, 2016; Salvador et al, 2016)。微囊藻毒素还会在生物体内中蓄积(Gurbuz et al, 2016), 通过食物链危及人体健康。微囊藻毒素具备环状结构和间隔双键结构, 具有很好的稳定性、良好的耐热和耐水解性(Aa et al, 2011), 很难用一般的水处理方法去除, 所以广泛存在于各类水体中(Lee et al, 2015; Mankiewicz-Boczek et al, 2015)。针对这一现状, 发展高级氧化水处理技术(AOTs)势在必行; 而属于 AOTs 的 TiO₂ 光催化降解技术却很少被利用, 是因为 TiO₂ 的吸收光谱较窄, 在可见光下光催化作用有限。在过去的研究中, 很多学者为了克服

TiO₂ 的这一缺陷, 做出了许多努力。主要用 4 种方法改进了 TiO₂ 吸收波长的能力, 即染料光敏化(Li et al, 2012)、复合半导体(Zhang et al, 2015; 李亭等, 2016)、贵金属沉积(赵涛等, 2015)和离子掺杂(Mohamed Islam et al, 2016)。

在离子掺杂方法中, 金属掺杂 TiO₂ 存在着热稳定性低、金属浸出或光腐蚀等局限性(Didden et al, 2015); 而非金属掺杂则是更为环保和有前景的方法。在制备非金属掺杂的 TiO₂ 实验中, 溶胶-凝胶法因为成本低、实验所需温度低、所制备的催化剂具有均匀性高和纯度高, 且可以控制纳米材料的物质形貌等优点, 常在研究中被采用。近年来, 硫掺杂二氧化钛(S-TiO₂)的研究已经取得了一定的成果, 但溶胶-凝胶法在制作工艺上存在着差异(王智宇等, 2008; 李道荣等, 2013; 段萍等, 2014), 导致制备的 S-TiO₂ 的光催化活性亦存在差异, 而且 S 的掺杂形式以及关于 S 掺杂改进 TiO₂ 的机理也一直存在争论(Bacsá et al, 2005; 时百成等, 2008; Huo et al, 2016)。

本文以硫脲作为硫源, 采用溶胶-凝胶法制备了 S 掺杂的 TiO₂ 纳米粉末(S-TiO₂), 研究其在可见光下对浓度为 0.1 μg/mL 微囊藻毒素(MC-LR)降解效果, 综合 X 射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis)和 X 射线光电子能谱(XPS)分析测定催化剂的表征结果, 选取了制备 S-TiO₂ 的

收稿日期: 2017-01-13

基金项目: 上海市虾类产业技术体系建设项目(沪农科产字(2014)第 5 号; 上海市教委重点学科建设项目(No. J50701); 上海市高校知识服务平台项目(No. ZF1206)。

作者简介: 彭晓叶, 1992 年生, 女, 硕士研究生, 研究方向为环境化学。E-mail: 634949237@qq.com

通信作者: 江敏, 1972 年生, 女, 教授。E-mail: mjiang@shou.edu.cn

最佳方法,探究了掺杂 S 改进 TiO_2 的机理,并且研究了 S- TiO_2 在可见光下降解 MC-LR 的最佳条件,以期为后续研究打下基础。

1 材料与方法

1.1 仪器设备与药品

微囊藻毒素(MC-LR)为标准品(纯度 $\geq 95\%$),购自伊普瑞斯有限公司;冰乙酸(GR)、无水乙醇(CP)购自国药集团化学试剂有限公司;甲醇(LC-MS级)、水(LC-MS级)甲酸(LC-MS级)购自美国Sigma化学公司;钛酸丁酯(AR)购自上海泰坦科技股份有限公司;液质联用-离子阱(LTQ XT, Thermo)。

1.2 实验装置

自制光催化反应装置如图1所示。可见光源为300 W 氙灯,实验开始之前将氙灯打开预热30 min。反应容器为夹层烧杯,实验过程中外接循环水系统,以保持温度恒定在 $(25\pm 5)^\circ\text{C}$,为保证光反应只在可见光下进行,在烧杯与光源之间加420 nm截止型滤光片($\lambda > 420\text{ nm}$),并且通过调节光源与反应液面之间的距离控制光强(光强范围1 500~3 000 lx),实验过程中使用恒温磁力搅拌器使溶液混合均匀。整个实验装置放于封闭式暗箱中,内部贴锡箔纸反光,外罩不透光黑布,暗箱前端开口,便于取样。

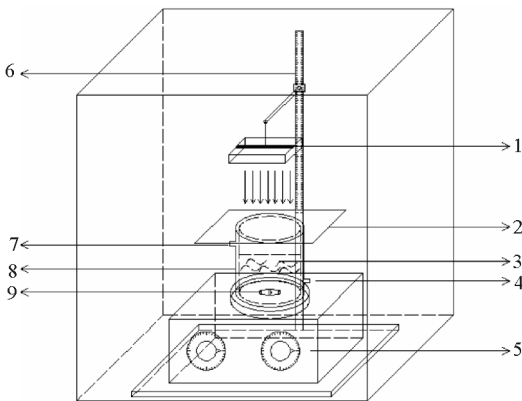
1.3 藻毒素含量测定

用 $0.45\ \mu\text{m}$ 水系滤膜过滤样品,然后在 4°C 、10 000 r/min的条件下,用高速离心机离心2次,每次15 min,然后进行LC-MS分析。质谱条件如下:离子源为电喷雾离子源(ESI);毛细管出口电压(capillary exit)为110 V;离子化模式为正离子化模式;喷雾电压为4.0 kV;脱溶温度为 350°C ;扫描范围为 $m/z=100\sim 1\ 100$,色谱流动相为 0.1% 甲酸水+甲醇(45:55)。回归方程为: $y=39581x-2.985$, $R^2=0.998$ (MC-LR浓度为 $0.001\sim 0.05\ \mu\text{g/mL}$); $y=69612x-2361$, $R^2=0.997$ (MC-LR浓度为 $0.05\sim 0.05\ \mu\text{g/mL}$), y 为峰面积, x 为MC-LR浓度。

1.4 光催化剂制备与筛选

1.4.1 光催化剂制备 (1)取10 mL钛酸丁酯加入40 mL无水乙醇中,混合均匀后加入3.2 mL冰乙酸,经磁力搅拌30 min形成溶液A;取一定量的硫脲和1.5 mL蒸馏水与40 mL无水乙醇混合均匀,用硝酸调节pH至2,形成溶液B。在剧烈搅拌下将溶液B缓慢滴入溶液A,滴完后继续搅拌一段时间使溶剂挥发形成淡黄色透明溶胶。溶胶在室温下陈化形成均匀透明的凝胶, 80°C 下干燥24 h,研磨后放入马弗炉用一定温度煅烧3 h,煅烧后的粉末研磨过筛即得到先掺杂硫脲改性二氧化钛粉体,记为S- TiO_{2A} 粉体。不同掺硫量($[\text{S}]/[\text{Ti}]$)的S- TiO_2 粉体通过控制硫脲的添加量得到。(2)纯二氧化钛粉末的制备方法同(1),只是在制备溶液B时不加硫脲。(3)后掺杂硫脲改性二氧化钛制备过程中,制备B液时不加硫脲,仅加入1.5 mL的蒸馏水,待 80°C 下干燥24 h后形成干凝胶后,再加入一定量硫脲一起研磨放入马弗炉煅烧3 h,其余步骤同(1),得到的粉体记为S- TiO_{2B} 粉体。

1.4.2 掺硫先后顺序对降解效果的影响 配制初始浓度为 $0.1\ \mu\text{g/mL}$ 的MC-LR溶液,设置暗反应(Dark)、 TiO_2 暗反应(Dark/ TiO_2)、可见光(VIS)、可见光+ TiO_2 (VIS/ TiO_2)、可见光+S- TiO_{2A} (VIS/S- TiO_{2A})、可见光+S- TiO_{2B} (VIS/S- TiO_{2B})共计6个不同反应条件。控制反应条件如下: TiO_2 和S- TiO_2 的用量均为 $0.25\ \text{g/L}$,可见光强1 500 lx,pH值为 (5.0 ± 0.17) ,水温为 $(25\pm 5)^\circ\text{C}$,分别于0、1.5、3、4.5、6、7.5、9、10.5、12、13.5、15、18 h取样2 mL,测定藻毒素的含量,每组实验均重复3次。比较S- TiO_{2A} 与S- TiO_{2B} 的催化活性,选取最好的掺杂方式进行后续试验。



1-300W 氙灯光源;2-420nm 截止型滤光片;3-MC-LR 反应溶液;4-进水口;5-磁力搅拌器;6-铁架台;7-出水口;8-夹层烧杯(500 mL);9-搅拌子。

图1 光催化反应装置示意图

1-xenon lamp; 2-420nm cut-off filter; 3-MC-LR reaction solution; 4-water inlet; 5-magnetic stirrer; 6-iron support; 7-water outlet; 8-mezzanine beaker(500mL); 9-stirrer

Fig.1 Schematic diagram of photocatalytic reaction chamber

1.4.3 煅烧温度及掺硫量对降解效果的影响 实验以可见光下光催化降解微囊藻毒素的降解率为考察目标,选择影响较大的 2 个因素,即[S]/[Ti]物质的量配比、煅烧温度进行以下实验(表 1)。制备的催化剂以煅烧温度和[S]/[Ti]配比命名,如煅烧温度 500°C, [S]/[Ti] 配比 0.05 的催化剂记为 $P_{t500-S0.05}$, 以此类推。

表 1 实验设计

Tab.1 Synthesis conditions

序号	因素	水平			
		1	2	3	4
A	煅烧温度/°C	500	550	600	700
B	掺硫量([S]/[Ti])	0.05	0.10	0.25	0.50

1.4.4 改性二氧化钛表征 选取 1.4.3 中对 MC-LR 降解效果最好、一般、较差的 S-TiO₂, 利用紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)分别对其紫外-可见吸收光谱、成分组成和构型进行分析,得到所制催化剂的表征数据,综合上述光催化实验结果,得到最佳的光催化剂进行后续试验。

1.4.5 改性二氧化钛的回收与利用 为研究光催化剂的稳定性和重复使用性能,选取催化效果最佳的 S-TiO₂ 催化剂按照 0.1 g/L 的投加量对 0.1 μg/mL 的 MC-LR 溶液进行连续 5 h 的光催化降解,然后利用 25% 的乙醇水作为冲洗液,对使用过的 S-TiO₂ 进行多次冲洗、过滤;然后放入烘箱,80°C 干燥 1 h,称量光催化剂重量,根据回收的光催化剂重量调整 MC-LR 溶液的体积,始终不再新添加 S-TiO₂,重复光催化试验 4 次,分别计算去除率和损失率。

1.5 改性二氧化钛可见光降解 MC-LR 的最佳条件

1.5.1 投加量、pH 值和光强对降解的影响 以 MC-LR 初始浓度 0.1 μg/mL, 催化剂用量为 0.25 g/L, 光强 1 500 lx, pH 值(5.0±0.17), 水温(25±5)°C 为对照组, 分别调节实验中催化剂用量(0.05、0.1、0.25、0.5 g/L)、pH(3.0、5.0、7.0、9.0、11.0)、光强(1 500、2 000、2 500、3 000 lx), 探讨催化剂用量、pH 值和光强对 S-TiO₂ 降解 MC-LR 效果的影响。在黑暗条件下搅拌 1.5 h 达到吸附平衡状态后,进行可见光催化降解实验,实验过程中分别在 0、1.5、3、4.5、6、7.5、9、10.5、12、13.5、15、18、21、24 h 取样 2 mL, 测定样品中 MC-LR 含量, 每组实验均重复进行 3 次。

1.5.2 光降解的最优工艺组合 根据上文 1.4.1 的结果,固定 pH 为(5.00±0.17),MC-LR 初始浓度为

0.1 μg/mL;选择生产中易控制且对可见光催化去除 MC-LR 影响较大的 3 个因素-光强、催化剂用量及反应时间,设置 3 因素 4 水平 L(4³) 正交试验(表 2),测定样品中 MC-LR 含量,确定各组去除效率,选择最优工艺组合进行重复验证实验。

表 2 正交实验设计

Tab.2 Photocatalytic reaction conditions

序号	因素	水平			
		1	2	3	4
A	光强/lx	1500	2000	2500	3000
B	催化剂/g·L ⁻¹	0.05	0.10	0.25	0.50
C	时间/h	4	8	12	16

1.6 数据处理

使用 Excel 2010 软件进行数据计算和处理;利用 Origin 进行作图分析;用 SPSS17.0 对数据进行单因素方差分析(One-way ANOVA)和多因素方差分析(Multiple ANOVA)并使用最小极差法(LSD)进行显著性分析; $P < 0.05$ 表示有显著差异, $P < 0.01$ 表示有极显著差异。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂制备与筛选

2.1.1 掺硫先后顺序对改性二氧化钛降解 MC-LR 效果的影响 催化剂对 MC-LR 的去除作用主要体现在吸附作用和光催化降解两部分,其中以光催化降解为主。在黑暗无催化剂实验条件下,MC-LR 浓度基本无变化;在黑暗有催化剂实验条件下,吸附过程相似,均在 1.5 h 后达到吸附平衡,其中 S-TiO_{2B} 的吸附效果最佳(图 2)。S-TiO₂ 可见光催化降解 MC-LR 的体系是一个非均相催化反应体系,这种复杂的反应体系的反应动力学可以用经典的兰缪尔-

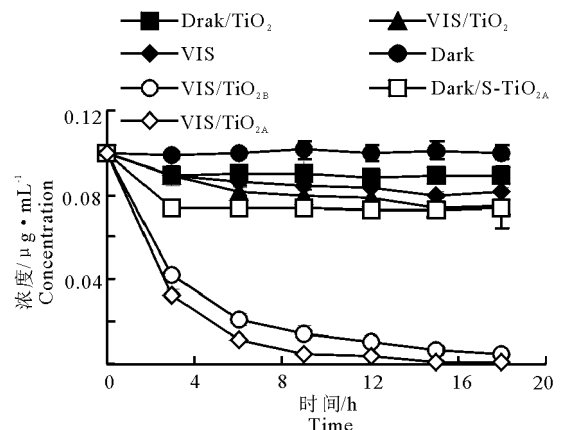


图 2 光催化剂在可见光下降解 MC-LR 的效果

Fig.2 Photocatalytic degradation of MC-LR under visible light

欣谢伍德(Langmuir-Hinshelwood, L-H)动力学模型来表示,因为在催化剂表面吸附 MC-LR 浓度很小,因此经过简化可得: $\ln C_0/C_t = k_t t$ 。对 VIS、VIS/TiO₂、VIS/S-TiO_{2A}、VIS/S-TiO_{2B} 共 4 种催化反应过程进行线性拟合,结果显示, $\ln C_0/C_t$ 和 t 符合一级动力学(图 3);其中 VIS/S-TiO_{2A} 降解效果最好,半衰期为 2.58 min。所以本文选用 S-TiO_{2A} 制备方法进行后续实验。

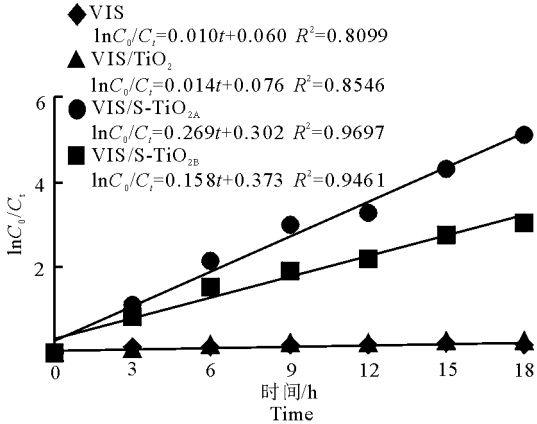


图 3 不同光催化剂去除 MC-LR 的一级动力学曲线
 Fig.3 First order kinetic curves for removal of MC-LR under different reaction conditions

2.1.2 煅烧温度及掺硫量对改性二氧化钛降解 MC-LR 效果的影响 掺硫量对 S-TiO₂ 催化活性的影响大于煅烧温度,且在 500℃ 下煅烧的 S-TiO₂ 的平均光催化活性高于其他 3 个煅烧温度(表 3)。因此本实验选择 500℃ 为最佳煅烧温度。由图 4 可知,500℃ 煅烧下的 4 个不同掺杂量 ([S]/[Ti]) 的 S-TiO₂ 中, $P_{t_{500}-S_{0.25}}$ 在反应 13.5 h 左右时趋于平衡,降解率为 98%,在反应 18 h 时,降解率达到 99.8%,与其他 3 组的降解率虽然仅相差 2%,但具有显著性差异 ($P < 0.05$)。考虑成本与对 MC-LR 的降解率, [S]/[Ti] = 0.25 为最佳掺杂量。因此,最佳制备条件为掺硫量 0.25,在 500℃ 下进行煅烧。

2.1.3 改性二氧化钛表征 选择以上催化剂中降解效果最好 ($P_{t_{500}-S_{0.25}}$)、一般 ($P_{t_{600}-S_{0.5}}$) 和较差 ($P_{t_{700}-S_{0.1}}$) 的 S-TiO₂ 以及 600℃ 下煅烧的纯 TiO₂ (记为 $P_{t_{600}-S_0}$) 4 种催化剂,运用紫外-可见分光光度计测定其吸收光谱,结果如图 5 所示。在 3 个 S-TiO₂ 光谱中,发现随着煅烧温度的增加,其可见光的吸收强度降低,与上述降解试验结果一致。对比 TiO₂ 和 S-TiO₂ 的光谱可发现, S-TiO₂ 在可见光范围内(400~700 nm)有一定程度的光吸收,并且在紫外部分的光吸收能力并未减弱。因为 S 的掺入延长了

致 TiO₂ 的带隙缩短,降低了电子跃迁到导带所需的能量,使其产生了更多的电荷载体(Matsuo et al, 2003),更有效地利用了可见光。

表 3 不同煅烧温度和掺硫量的二氧化钛对 MC-LR 的降解效果

Tab.3 Effects of calcination temperature and S : Ti mole ratio on degradation of MC-LR by S-TiO₂

序号	煅烧温度/℃	[S]/[Ti]	降解率/%
1	500	0.05	97.22
2	500	0.1	97.72
3	500	0.25	99.80
4	500	0.5	94.83
5	550	0.05	98.82
6	550	0.1	92.52
7	550	0.25	97.62
8	550	0.5	99.73
9	600	0.05	99.73
10	600	0.1	96.97
11	600	0.25	99.24
12	600	0.5	88.97
13	700	0.05	97.52
14	700	0.1	62.61
15	700	0.25	95.73
16	700	0.5	92.47
K ₁			97.39%
K ₂			96.11%
K ₃			94.62%
K ₄			87.60%
极差			9.79%

主次顺序 掺杂量 > 煅烧温度
 最佳制备工艺 煅烧温度 500℃, [S]/[Ti] = 0.25

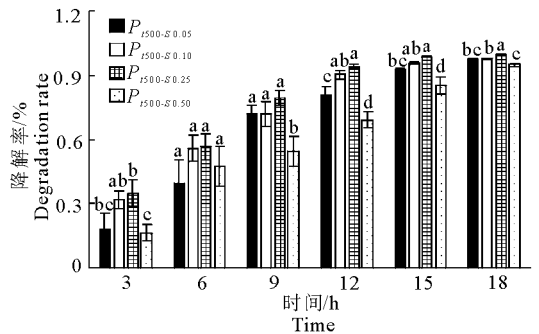


图 4 500℃ 煅烧下不同掺杂量的 S-TiO₂ 对 MC-LR 的降解效果
 Fig.4 Effect of different S:Ti mole ratio on degradation of MC-LR (S-TiO₂ calcined at 500℃)

由 XRD 谱图(图 6)可知,光催化剂的谱图峰形尖锐,未出现 S-O、Ti-S 衍生峰,均属于晶体类型;而晶相是 TiO₂ 光催化活性的关键因素,相对于金红石型和板钛矿的 TiO₂ 来说,锐钛矿相是活性最强的一种(Dong et al, 2008),在本实验中制备的催化剂均为纯度较高的锐钛矿相。S 的掺入延长了

TiO₂ 晶体结晶的过程, 导致无定形 TiO₂ 向锐钛矿转化的速度变慢, 因此 S-TiO₂ 结晶度和粒径都比 TiO₂ 小, 这与大部分的研究结果吻合 (Liu et al, 2007 ; 秦好丽等, 2012)。同时随着煅烧温度的升高, 锐钛矿型(101)的峰值强度逐渐增加, 宽度逐渐变小(表 4), S-TiO₂ 粒径和结晶度的逐渐增加, 导致其光催化活性减弱。因此, P_{1500-S0.25} 催化效果最好。

在 S-TiO₂ 的 XPS 全谱图中存在 S_{2p} 特征峰(图 7-a), 证明了 S-TiO₂ 中含有 S。由于 S 在掺杂过程中, 一部分会被氧化为 SO_x 从 TiO₂ 中逸出(Zhang et al, 2014), 导致制备 S-TiO₂ 时的实际掺硫量比理论掺入量少了很多(表 4)。图 7-b 为 S_{2p} 谱图, 在 Wang 等(2014)的实验研究中, S 的特征峰出现在 160~163 eV, 是以 S⁻² 的形式取代氧原子, 与 Ti 形成 Ti-S 键。而本实验中, S 的特征峰出现在 168.78 eV, S 以 S⁺⁶ 取代了晶格中的 Ti⁺⁴, 形成 S-O-Ti 结构(Lv et al, 2013 ; Umebayashi et al, 2002; Diwald et al, 2004)。而 S 的电负性高于 O, 在 S-O-Ti 结构中对成键电子吸引力要高于 O, 所以 S-TiO₂ 中的 Ti 原子周围的电子密度减小, 结合能升高(Chowdhury et al, 2012); 可见 S-TiO₂ 的电子结合

能比纯 TiO₂ 的向高能偏移(图 7-c)。

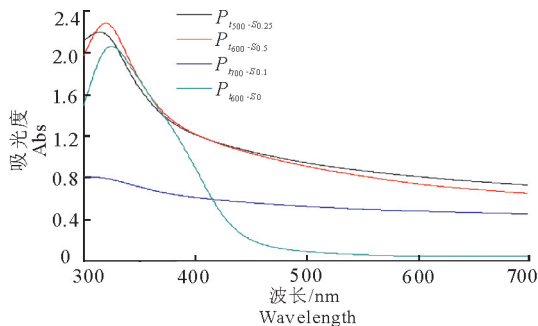


图 5 催化剂的紫外-可见漫反射吸收光谱
Fig.5 UV-Vis DRS for each S-TiO₂ preparation

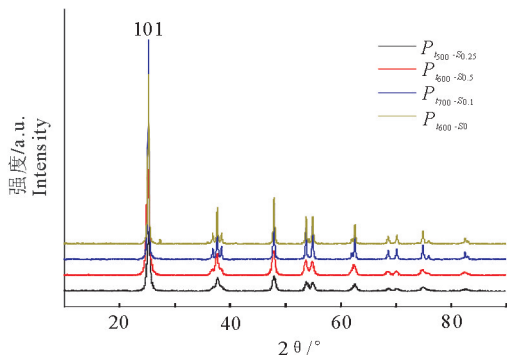


图 6 催化剂的 XRD 谱图
Fig.6 XRD spectra for each S-TiO₂ preparation

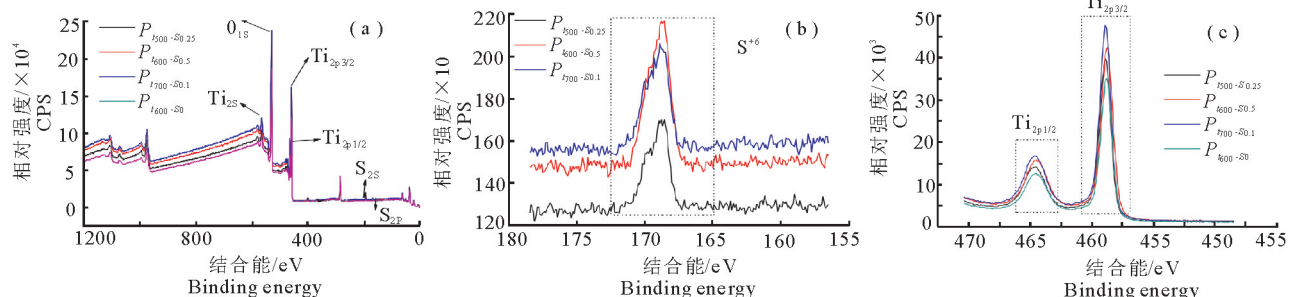


图 7 催化剂的 XPS 谱图 (a) 全谱图 (b) S_{2p}, (c) Ti_{2p}

Fig.7 XPS spectra of each TiO₂ preparation (a) full spectrum (b) S_{2p}, (c) Ti_{2p}

表 4 不同催化剂的表征信息

Tab.4 Properties of each TiO₂ preparation

催化剂	晶体大小/nm	[S]/[Ti]	峰宽(101)	晶相
P _{1500-S0.25}	13.1	0.039	0.641	Anatase
P _{1600-S0.5}	13.9	0.055	0.605	Anatase
P _{1700-S0.1}	36.3	0.037	0.271	Anatase
P _{1600-S0}	37.1	-	0.265	Anatase

2.2 改性二氧化钛的回收利用

本实验制备的 S-TiO₂ 经过 5 次重复利用, 对 MC-LR 的光催化去除率基本保持在 80.61% (表 5), 与最初光催化剂的去除率相差不大, 说明制备的 S-TiO₂ 的稳定性很好, 光辐射下催化剂并没有受到光腐蚀, 并且多次洗涤、过滤和干燥的过程并未影响

催化剂的活性, 因此长期重复使用并不会导致其失活, 这与其他研究结果相似 (Hassani et al, 2016 ; Pang et al, 2016)。但大部分研究并未探讨关于粉末催化剂的回收率问题, 本实验在反复利用粉末催化剂的过程中, 发现光催化剂损失率较大, 大部分都是在清洗过程中直接流失了, 其原因有三点: (1) 反应阶段, 催化剂在反应液中充分混匀, 所以取样过程中存在有部分催化剂损失的情况; (2) 过滤阶段, 因为催化剂粒径较小, 随着反应液流失了, 未完全留在滤膜上; (3) 清洗过程中的流失, 部分催化剂附着在清洗反应容器上, 没有被完全冲洗。因此, 在后续的实验过程中, 需要探索合理的方法来降低粉状催化

剂在重复利用时的损失率,并且研究新形态的光催化剂以避免复杂的回收过程。

表5 25%乙醇水清洗液下 S-TiO₂ 的回收率
及对 MC-LR 去除率

Tab.5 MC-LR degradation rates over five catalytic cycles
(Recovered S-TiO₂ washed with 25% ethanol-water)

去除实验(催化 剂洗涤次数)	MC-LR 去除率/%	催化剂 质量/g	催化剂损失 率*/%/	催化剂损失 率**%/
1 st	83.58	0.1	-	-
2 nd (1次)	82.22	0.062	38.00	38.00
3 rd (2次)	81.02	0.032	48.39	68.00
4 th (3次)	79.60	0.021	34.38	79.00
5 th (4次)	79.60	0.012	42.86	88.00

注: * 催化剂损失率为每一次催化剂使用后的当次损失率; ** 催化剂损失率=[初始催化剂质量(0.1 g)-重复利用后催化剂质量]/初始催化剂质量(0.1 g)×100%。

Note: * catalyst loss rate is the reduction in activity after each catalytic cycle; ** catalyst loss rate=[(initial catalytic mass - catalyst mass remaining after use)/initial catalytic mass]×100%.

2.3 最佳光降解条件

2.3.1 投加量 当催化剂投加量较少时,随着投加量的增加,催化剂对 MC-LR 的吸附和光吸收的有效活性位点增加(杨静等, 2010),从而溶液中产生更多的羟基/超氧自由基,增强了对 MC-LR 的矿化作用(Chen et al, 1998),提高了降解率。当投加量超过一定量的时候,催化剂会结块,导致催化剂与 MC-LR 的接触面减少,吸附能力减弱,随着投加量继续增加,溶液透明度减弱,催化剂对光的散射加剧,导致活性位点可利用的光减少。因此催化剂的投加量在光催化实验中存在一个最佳值,本实验中最佳值为 0.1g/L(图 8-a)。

2.3.2 pH S-TiO₂ 可见光催化降解 MC-LR 属于非均相催化反应体系,降解反应主要发生在催化剂 S-TiO₂ 的表面,所以溶液的酸碱条件对于光催化反

应有很大的影响,本实验将 pH 设定在 3~11 对最佳 pH 进行探讨(图 8-b)。由图 8-b 可知,酸性条件更利于 MC-LR 的光催化降解,这与之前的研究相似(Pelaez et al, 2011)。TiO₂ 在水中的零电荷点(PZC)大约为 6.8,在 pH 高于 6.8 时,TiO₂ 表面羟基化(成为 TiOH)并且表面带负电荷;在 pH 低于 PZC 时,TiO₂ 表面质子化(TiO₂H⁺)并且带正电(Malekshoar et al, 2014)。而 Lawton 等(2003)在降解 MC-LR 的实验中发现,在 pH<2.1 时,MC-LR 带正电荷,pH>2.1 时,MC-LR 带负电荷。所以在酸性条件(2.1<pH<6.8)下,催化剂和 MC-LR 之间存在着吸引力。因此酸性环境(2.1<pH<6.8)下 S-TiO₂ 可见光降解 MC-LR 的速率要远远大于其碱性和中性环境中的,且 pH 值越小,S-TiO₂ 对 MC-LR 的降解效果越好。

2.3.3 光照强度 在一定光强范围内(1 500~3 000 lx),考虑到时间与成本,3 000 lx 为最佳光强,在 12 h 左右时,反应趋于平衡,降解率达到 98%,而其余 3 组反应组降解率均为高于 95%。由图 8-c 可知,MC-LR 的降解率随着光强的增大而显著升高。随着光强的增加,催化剂表面的光子 and 溶液中的氧化自由基都会增多,对有机物的氧化能力就更强(Lawton et al, 2003)。有研究发现,当光强增大到一定程度时,光催化氧化分解的效率反而会降低(Ahmadi et al, 2014)。这是因为虽然随着光强的增大,有更多的光生电子和光生空穴对的产生,但不利于光生电子-空穴对的迁移,从而复合的可能性增大,所以光强过强的光催化效果不一定好。但在本实验中并未出现这种现象,可能是因为产生的光生电子-空穴对还未达到催化剂可利用的光生电子的极限。

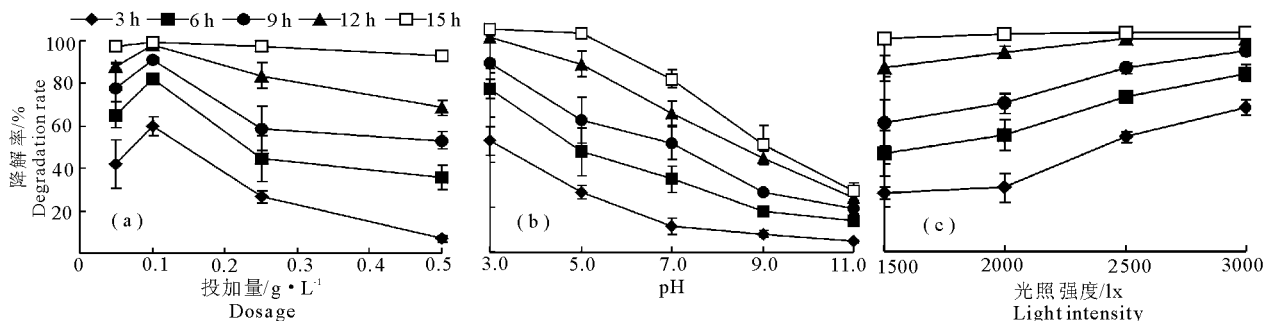


图8 投加量(a)、pH(b)和光强(c)对改性二氧化钛降解 MC-LR 效果的影响

Fig.8 Effect of catalyst dose (a) pH (b) and light intensity (c) on MC-LR degradation by S-TiO₂

2.3.4 最优工艺组合 如表 6 所示, 所选 3 种因素对 S-TiO₂ 可见光催化降解 MC-LR 的影响程度由大到小分别为时间、投加量和光照强度。在本实验条件下, 可见光催化最优工艺组合为光强 3 000 lx, 催化剂投加量为 0.1 g/L, 反应时间 16 h, 重复验证实验结果显示 MC-LR 降解率达到 100%, 残留浓度低于 WHO 规定的藻毒素含量限值。

表 6 改性二氧化钛光降解 MC-LR 工艺组合实验结果

Tab.6 Extent of photolytic degradation of MC-LR by S-TiO₂ under different conditions

序 号	因 素			降解 率/ %
	光强/ lx	催化剂用量/ g · L ⁻¹	反应时间/ h	
1	1500	0.05	4	51.67
2	1500	0.10	8	90.06
3	1500	0.25	12	83.73
4	1500	0.50	16	92.70
5	2000	0.05	8	73.81
6	2000	0.10	4	54.12
7	2000	0.25	16	98.68
8	2000	0.50	12	93.16
9	2500	0.05	12	86.90
10	2500	0.10	16	96.70
11	2500	0.25	4	68.40
12	2500	0.50	8	68.34
13	3000	0.05	16	90.52
14	3000	0.10	12	97.47
15	3000	0.25	8	81.67
16	3000	0.50	4	78.84
K ₁ /%	79.54	75.72	63.26	
K ₂ /%	79.94	84.59	78.47	
K ₃ /%	80.09	83.12	90.32	
K ₄ /%	87.13	83.26	94.65	
极差/%	7.18	8.87	32.55	
主次顺序	时间>投加量>光照强度			
最优组合	光强 3000 lx, 催化剂用量 0.1g/L, 反应时间 16 h			

3 结论

(1) 最佳制备 S-TiO₂ 的方法为: 在水解部分将硫脲与钛酸丁酯([S]/[Ti]为 0.25) 充分混合后进行下一步的缩合、陈化, 再放入马弗炉中在温度为 500℃ 下煅烧 3 h。

(2) S-TiO₂ 在 5 次重复利用后仍然具有较高的催化活性, 具有可回收性和长效性。

(3) 在相同的反应条件下, MC-LR 降解率随着 pH 的增大而减小, 随着光强的增加而增加, 最佳 S-TiO₂ 的投加量为 0.1 g/L。单因素对可见光催化降解 MC-LR 的影响程度由大到小依次为反应时间、投加量和光强。

(4) 可见光催化最佳工艺组合为光强 3 000 lx,

催化剂用量 0.1 g/L, 反应时间 16 h; 初始浓度为 0.1 μg/L 的 MC-LR 降解率达到 100%, 残留浓度低于 WHO 规定的藻毒素含量限值。

参考文献

- 段萍, 刘健梅, 罗玉萍, 等, 2014. 硫掺杂 TiO₂ 光催化剂的研究[J]. 功能材料, 45(22): 22036 - 22040.
- 李道荣, 王霞, 张坤峰, 等, 2013. 氮掺杂 TiO₂ 对水中 Cr(VI) 的吸附[J]. 环境工程学报, 7(1): 185 - 190.
- 李亭, 王罗春, 陈冠翰, 等, 2016. WO₃-TiO₂ 改性 TiO₂ 纳米管的制备与光催化性能[J]. 环境工程学报, 10(8): 4309 - 4313.
- 秦好丽, 毕珊, 2012. 蛋氨酸为硫源的硫掺杂二氧化钛的光催化活性[J]. 生态环境学报, (7): 1329 - 1333.
- 时百成, 刘涌, 宋晨路, 等, 2008. 第一性原理方法研究硫掺杂二氧化钛的能带结构[J]. 稀有金属材料与工程, 37(2): 638 - 640.
- 王智宇, 高春梅, 赵彬, 等, 2008. S 掺杂 TiO₂ 催化剂的合成及其光催化性能[J]. 武汉理工大学学报, 30(7): 1 - 4.
- 杨静, 陈登霞, 邓安平, 等, 2010. 掺氮二氧化钛可见光照射降解微囊藻毒素-LR[J]. 中国科学: 化学, 40(11): 1688 - 1696.
- 赵涛, 史智锋, 贺慧, 等, 2015. 单分散 Au、TiO₂ 和 Au/TiO₂ 量子点的制备及催化性能研究[J]. 化学研究与应用, 27(2): 151 - 156.
- Cong W, Shen G, Yin X, et al, 2016. The toxic effects of microcystin-LR on mouse lungs and alveolar type II epithelial cells[J]. Toxicol, 115: 81 - 88.
- Aa D L C, Antoniou M G, Hiskia A, et al, 2011. Can we effectively degrade microcystins? -implications on human health[J]. Anti-cancer agents in medicinal chemistry, 11(1): 19 - 37.
- Ahmadi F, Zarrin L, 2014. Analyzed and proposed mechanism of photocatalytic degradation of furfural at TiO₂ nano-particles by HPLC-UV and LC-MASS method [J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 37(37): 1750 - 1762.
- Bacsa R, Kiwi J, Ohno T, et al, 2005. Preparation, testing and characterization of doped TiO₂ active in the peroxidation of biomolecules under visible light[J]. J Phys-Chem B, 109(12): 5994 - 6003.
- Chen D, Ray A K, 1998. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension[J]. Water Research, 32(11): 3223 - 3234.
- Chowdhury P, Moreira J, Goma H, et al, 2012. Visible-Solar-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Phenol with Dye-Sensitized TiO₂: Parametric and Kinetic Stud-

- y[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 3(3/4):204-211.
- Didden A, Hillebrand P, Dam B, et al, 2015. Photocorrosion Mechanism of TiO₂-Coated Photoanodes[J]. *International Journal of Photoenergy*, 15:1-8.
- Diwald O, Thompson T L, Zubkov T, et al, 2004. Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile TiO₂ (110) in Visible Light[J]. *Cheminform*, 108(19):219-221.
- Dong F, Zhao W, Wu Z, 2008. Characterization and photocatalytic activities of C, N and S co-doped TiO₂ with 1D nanostructure prepared by the nano-confinement effect [J]. *Nanotechnology*, 19(36): 2618-2624.
- Gurbuz F, Uzunmehmetoglu O Y, Oznur Diler, et al, 2016. Occurrence of microcystins in water, bloom, sediment and fish from a public water supply[J]. *Science of the Total Environment*, 562:860-868.
- Hassani A, Khataee A, Karaca S, et al, 2016. Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 35:251-262.
- Huo R, Yang J Y, Liu Y Q, et al, 2016. Preparation of W and N, S-codoped titanium dioxide with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. *Materials Research Bulletin*, 76:72-78.
- Lawton L A, Robertson P K J, Cornish B J P A, et al, 2003. Processes influencing surface interaction and photocatalytic destruction of microcystins on titanium dioxide photocatalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 213(1):109-113.
- Lee T A, Rollwagen-Bollens G, Bollens S M, et al, 2015. Environmental influence on cyanobacteria abundance and microcystin toxin production in a shallow temperate lake[J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 114: 318-325.
- Li H, Cui Y, Hong W, et al, 2012. Photodegradation of methyl orange by BiOI-sensitized TiO₂ [J]. *Rare Metals*, 31(6):604-610.
- Liu H, Imanishi A, Nakato Y, 2007. Mechanisms for Photooxidation Reactions of Water and Organic Compounds on Carbon-Doped Titanium Dioxide, as Studied by Photocurrent Measurements[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(24):8603-8610.
- Malekshoar G, Pal K, He Q, et al, 2014. Enhanced Solar Photocatalytic Degradation of Phenol with Coupled Graphene-Based Titanium Dioxide and Zinc Oxide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53: 18824-18832.
- Mankiewicz-Boczek J, Gagala I, Jurczak T, et al, 2015. Incidence of microcystin-producing cyanobacteria in Lake Tana, the largest waterbody in Ethiopia[J]. *African Journal of Ecology*, 53(1): 54-63.
- Matsuo S, Omata T, 2003. Photocatalyst Exhibiting Catalytic Activity Even In Visible Light Region: US, US 20030144140 A1[P].
- Mohamed Islam N Z, Kosslick H, Zainuddin M T, et al, 2016. Effect of Single and Bimetallic Ni, V and Mn Transition Metal Ion Doping on the Properties of Anatase/Brookite TiO₂ Photocatalyst[J]. *Advanced Materials Research*, 1133:527-531.
- Pang S, Huang J, Su Y, et al, 2016. Synthesis and Modification of Zn-doped TiO₂ Nanoparticles for the Photocatalytic Degradation of Tetracycline[J]. *Photochemistry & Photobiology*, 92(5):651-657.
- Pelaez M, Cruz A A D L, O'Shea K, et al, 2011. Effects of water parameters on the degradation of microcystin-LR under visible light-activated TiO₂, photocatalyst [J]. *Water Research*, 45(12): 3787-3796.
- Salvador D, Churro C, Valério E, 2016. Evaluating the influence of light intensity in *mcy A* gene expression and microcystin production in toxic strains of *Planktothrix agardhii*, and *Microcystis aeruginosa*[J]. *Journal of Microbiological Methods*, 123:4-12.
- Teneva I, Klaczkowska D, Batsalova T, et al, 2015. Influence of captopril on the cellular uptake and toxic potential of microcystin-LR in non-hepatic adhesive cell lines [J]. *Toxicology Official Journal of the International Society on Toxinology*, 111:50-57.
- Umehayashi T, Yamaki T, Itoh H, et al, 2002. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping[J]. *Applied Physics Letters*, 81(3):454-456.
- Wang X, Zhang K, Guo X, et al, 2014. Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ loaded onto activated carbon fiber with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *New Journal of Chemistry*, 38(12):6139-6146.
- Zhang G, Yong C Z, Nadagouda M, et al, 2014. Visible light-sensitized S, N and C co-doped polymorphic TiO₂, for photocatalytic destruction of microcystin-LR [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 144(1):614-621.
- Zhang M, Xu Y Y, Gong Z Z, et al, 2015. Enhanced charge collection and photocatalysis performance of CdS and PbS nanoclusters co-sensitized TiO₂ porous film [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 649:190-195.

Photocatalytic Activity of Sulfur Doped TiO₂ and Degradation of Microcystin-LR

PENG Xiao-ye¹, TANG Jia-wen¹, YANG Jun-yan¹, SUN Wei-feng¹, WANG Xu-na¹, JIANG Min^{1,2,3}

(1.College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University,

Shanghai 201306,P.R.China

2.Shanghai Engineering Research Center of Aquaculture, Shanghai 201306,P.R.China

3.Research and Engineering Center on Aquatic Environment Ecosystem, Shanghai 201306,P.R.China)

Abstract: In order to remove microcystin (MC-LR) more easily, efficiently and eco-friendly, the sol-gel method was used to synthesize a sulfur doped TiO₂ photocatalyst (S-TiO₂). The catalyst was characterized using UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy (DRS), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Photocatalytic degradation of the cyanotoxin microcystin-LR (MC-LR, 0.1 μg/mL) under visible was investigated to identify optimal conditions for S-TiO₂ synthesis and for MC-LR degradation. Results show that the TiO₂ crystal phase is anatase and the sulfur is fully oxidized, S(VI). The optimal conditions for S-TiO₂ synthesis is a mole ratio (S : Ti) of 0.25 and calcining the product at 500°C for 3 h. The S-TiO₂ photocatalyst was stable and the degradation rate decreased only 3.98% after five cycles of recovery and reuse. At a catalyst dose of 0.1 g/L and a reaction time of 16h at 3000 lux, the MC-LR (0.1 μg/mL) was completely removed (100% degraded) and the treated water complied with algal toxin limits set by the WHO and China, which is proved to be the most effective MC-LR degradation craft.

Key words: sulfur; titanium dioxide; photocatalysis; microcystin-LR