

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.03.005

CdS-TiO₂ 复合光催化剂可见光下降解黄连素^{*}

艾翠玲^{**} 郭锐敏 邵享文

(福州大学土木工程学院,福建省光催化重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地,福州,350108)

摘 要 采用沉积法制备 CdS-TiO₂ 复合光催化剂,利用 UV-Vis DRS、XRD 等方法对其进行表征,并在可见光下对黄连素废水进行处理,考察了催化剂投加量、黄连素初始浓度、黄连素初始 pH 值对黄连素去除率的影响. 研究表明,在常温下制备的 CdS-TiO₂ 复合光催化剂,对可见光有较好的响应能力;在催化剂投加量 1.5 g·L⁻¹,黄连素初始浓度 80 mg·L⁻¹ 的条件下,催化剂对黄连素的去除效果显著,可达 80% 以上. pH 对反应的影响不大. 该催化剂循环使用 3 次仍具有较高的光催化活性与化学稳定性.

关键词 硫化镉, 二氧化钛, 复合催化剂, 可见光, 黄连素.

黄连素是一种抗生素类药物,分子式为:C₂₀H₁₈ClNO₄. 黄连素的生产方法主要分为植物提取法和化学合成法. 植物提取法是从黄连、黄柏的干燥根茎或者树皮中提取而得^[1],但由于原材料中黄连素含量十分有限,若满足国内较大的需求量,将不得不大量砍伐原料植物,会对生态造成严重破坏. 而在化学合成黄连素的生产过程中,成品母液及冲洗废水中含有高浓度的强抑菌性物质黄连素,属于高浓度有机制药废水,其酸度极高,生物毒性强,水质波动大,国内外对黄连素废水的处理研究并不多见. 近年来,黄连素废水主要通过与其它废水混合的方式实现浓度稀释,然后进入生化处理环节,当废水水质水量变化较大时,容易对生化工艺造成毁灭性的危害^[2].

光催化氧化法作为传统化学法的强化,具有反应条件温和、操作简便、能耗低、无二次污染等优点. 利用光生电子-空穴对产生一系列氧化性极强的基团,攻击废水中的有机物,促使大多数生物难降解的大分子有机物氧化成小分子物质,甚至成为二氧化碳和水,并且催化剂本身不会受到抗生素生物毒性的影响.

TiO₂ 是一种理想的光催化剂,其稳定性强、催化效率高、价格低廉且无毒害作用,但其禁带宽度较高,只能吸收光子能量较高的紫外光. 以紫外光作为光催化的光源过于局限,只能利用太阳光中 4% 的能量,因此通过改性使其能够利用可见光成为研究热点. 将禁带宽度不同的两种催化剂复合,可将 TiO₂ 催化剂吸收波长扩展到可见光区域,在充分利用绿色能源的同时,实现电子-空穴对的有效分离,提高催化活性. CdS 是一种对可见光有强烈光电效应的半导体材料,其导带能量高于 TiO₂,并且 2.42 eV 的窄禁带使其对可见光有很好的响应能力. CdS 单独作为催化剂的性能并不理想,其电子-空穴复合能力太强,并且存在因导带光生电子浓度过高而导致的催化剂中毒现象^[3]. CdS 与稳定性优良但可见光响应率低的 TiO₂ 复合在一起,可弥补各自的缺点^[4-6]. 可见光中低能量的光子照射在 CdS 表面,使 CdS 价带上的电子吸收能量发生跃迁,由于 CdS 的导带能量较高,使得光生电子转移到 TiO₂ 的导带上,并与吸附在 TiO₂ 表面的氧气分子共同作用生成各种氧化基团;CdS 价带上的光生空穴未与电子复合,成为一种氧化性极强的物质,参与到光催化反应中. 关于 CdS-TiO₂ 及其负载在不同载体上作为光催化剂在有毒有机污染物降解方面,国内外学者进行了大量的研究^[7-12],而目前 CdS-TiO₂ 复合光催化剂用于临床医学中常用的黄连素废水处理的报道尚不多见.

本文利用偶联剂将 CdS 与 TiO₂ 复合在一起,在常温下,通过简单的沉积处理制备出 CdS-TiO₂ 催化剂. 研究此催化剂在可见光下对黄连素的去除效果,探讨可见光催化去除黄连素废水的可行性.

2012 年 5 月 3 日收稿.

^{*} 福建省光催化重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地基金项目资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: aicuilin@163.com

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

试剂: P25、硝酸镉、硫化钠、溴化钾、2-巯基丙酸、无水乙醇、蒸馏水、黄连素.

仪器: 自制光反应器(图 1), 容积为 150 mL 的烧杯状容器; X'Pert Pro MPD X-射线粉末衍射仪(荷兰飞利浦); Cary500UV-VIS-NIR 分光光度计(美国 Varian); UV2000 UV-VIS 分光光度计(Unico 上海仪器有限公司); TOC-VCPH 型 TOC 测定仪(日本岛津).

光源: 采用的驱动光源为 500 W 卤钨灯.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 CdS-TiO₂ 复合光催化剂的制备

取一定量 P25, 加入到 2-巯基丙酸溶液中, 反应 12 h. 将反应后的混合悬浊液 50 ℃ 烘干 10 h, 加入硝酸镉溶液, 继续反应 12 h, 然后离心 5 min. 离心后得到的固体加入硫化钠溶液, 鼓风条件下反应 12 h. 再用无水乙醇离心醇洗 1 次, 离心水洗两次, 将洗净后潮湿的催化剂粉末放入烘箱中 50 ℃ 烘干 24 h, 磨细得到 CdS-TiO₂ 复合光催化剂.

1.2.2 CdS 粉末的制备

直接沉积法: 取 0.2 mol·L⁻¹ 硝酸镉溶液置于敞口容器中, 在搅拌条件下, 逐滴加入 0.2 mol·L⁻¹ 的硫化钠溶液. 反应 12 h 后, 混合悬浊液置于离心管中, 加入无水乙醇离心醇洗 1 次, 离心水洗两次, 将洗净后潮湿的催化剂粉末放入烘箱中 50 ℃ 烘干 24 h. 将干燥后的催化剂放入玛瑙研钵中研磨, 得到 CdS.

水热法: 取 0.2 mol·L⁻¹ 硝酸镉溶液置于敞口容器中, 在搅拌条件下, 逐滴加入 0.2 mol·L⁻¹ 硫化钠溶液. 反应 2 h 后, 装入高温高压反应釜的聚四氟乙烯内衬, 封装完毕后置于 200 ℃ 烘箱中加热 6 h, 取出反应釜冷却至室温, 移取悬浊液洗涤干燥, 得到 CdS.

1.3 黄连素浓度分析测试方法

取 0.800 g 黄连素标准品, 超声分散溶解于蒸馏水中, 磁力搅拌 6 h, 然后转移至 1000 mL 容量瓶中, 得到黄连素贮备液 800 mg·L⁻¹. 将黄连素贮备液分别稀释成 40、20、10、5、2.5、1.25 mg·L⁻¹ 的待测溶液.

用紫外-可见分光光度计对黄连素溶液进行全波段光谱扫描, 得到黄连素检测的最佳波长 340 nm, 采用 1 cm 石英比色皿, 测得不同黄连素浓度下的吸光度. 以黄连素浓度为横坐标, 测得的吸光度值为纵坐标, 建立吸光度与黄连素浓度的标准曲线. 实验中黄连素溶液的浓度通过测定其吸光度, 从标准曲线上查得黄连素浓度.

1.4 溶液降解实验

用 500 W 卤钨灯作为可见光光源, 灯管外套玻璃冷却管, 冷却管中以自来水作为冷却介质, 由下而上流动吸收灯管因发光放热而产生的热能. 玻璃反应器内盛装去除目标物. 为使粉末状的催化剂能在溶液中均匀悬浮, 反应器下部设置磁力搅拌器. 光源与反应器中溶液界面相距 10 cm, 之间设置滤光隔热片, 以保证目标物所接受的光处在 400—800 nm 的可见光范围内. 所有反应均在室温下进行. 可见光光催化反应装置如图 1 所示.

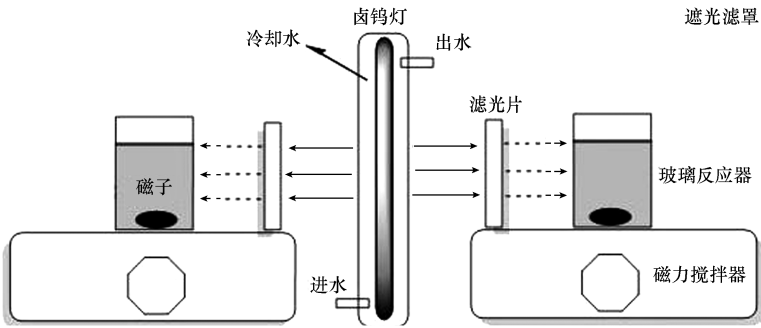


图 1 可见光光催化反应装置
Fig.1 Photocatalytic reactor

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能表征

2.1.1 UV-Vis DRS 分析

用 UV-Vis DRS 对 P25、CdS 和 CdS-TiO₂ 复合光催化剂进行分析,结果如图 2。由图 2 可看出,P25 的吸收边界约为 390 nm;CdS 的吸收边界约为 520 nm,可有效响应可见光;而复合催化剂的吸收边界出现了明显的红移,扩展到 550—570 nm。当 CdS 与 TiO₂ 复合在一起,可见光的照射使得 CdS 上的电子发生跃迁,由于 CdS 的导带要比 TiO₂ 的导带更低,电子更多地迁移到 TiO₂ 的导带上,光生空穴则留在 CdS 的价带上,从而实现电子-空穴对的有效分离,对可见光产生响应。

2.1.2 XRD 分析

对 P25 以及不同方法制备的 CdS 和 CdS-TiO₂ 复合催化剂进行 XRD 分析,结果如图 3。图谱由上至下分别为 P25 粉末、水热法制备的 CdS 粉末(CdS-H)、直接沉积法制备的 CdS 粉末(CdS-C)和 CdS-TiO₂ 复合催化剂粉末(CdS-TiO₂)。

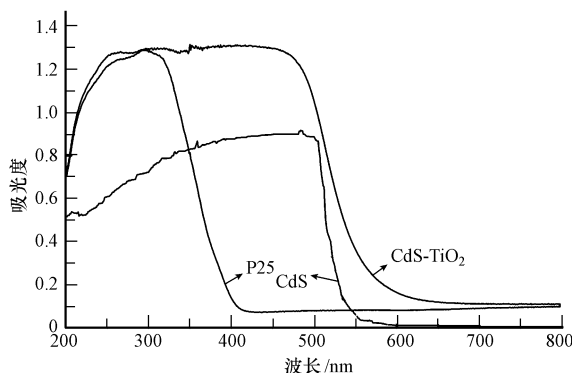


图 2 不同催化剂的紫外-可见漫反射光谱图

Fig. 2 UV-Vis DRS of different catalysts

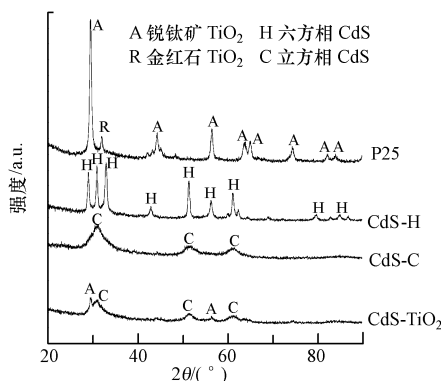


图 3 不同催化剂 XRD 图

Fig. 3 XRD of different catalysts

由图 3 可看出,2 θ 角度为 29.4°、44.2°、56.5°、63.5°、64.9°、74.3° 的 6 个特征峰为锐钛矿相 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204) 晶面衍射峰;2 θ 角度为 32.0° 的为金红石矿相的 (110) 晶面衍射峰。P25 中,同时存在锐钛矿和金红石两种矿相。

2 θ 角度为 28.9°、30.9°、32.9°、51.2°、56.2°、61.0° 的 6 个特征峰为六方相 CdS 的 (100)、(002)、(101)、(110)、(103)、(112) 晶面衍射峰。2 θ 角度为 30.8°、51.4°、61.2° 为立方相 CdS 的 (111)、(220)、(311) 晶面衍射峰。水热法制备的 CdS 为六方相,沉积法制备的 CdS 为立方相。

复合催化剂以 (101) 和 (111) 两个衍射峰最明显,由此认为复合催化剂中的 TiO₂ 主要是锐钛矿相,而 CdS 则主要以立方相复合在 TiO₂ 上。

2.2 CdS-TiO₂ 复合催化剂在可见光下的活性

为了考察 CdS-TiO₂ 复合催化剂在可见光下的活性,实验分别选用 CdS、P25 为对比催化剂。在每组实验中,催化剂投加量选用 1 g·L⁻¹,黄连素初始浓度选用 80 mg·L⁻¹,pH 值为 7,反应液体积 50 mL,以催化剂在可见光下对黄连素溶液的去除率作为活性的评价指标。去除结果如图 4 所示。由图 4 可看出,P25 在可见光下无法去除黄连素,这与其相对较大禁带宽度和没有可见光吸收结果一致。

CdS 禁带宽度为 2.5 eV,较小的禁带宽度使其自身具备一定的可见光催化能力。但 CdS 电子-空穴对容易复合,并且容易发生自身的光降解使得催化能力完全丧失^[13]。图中立方相 CdS 在反应前期有着较优越的去除速率(42.2%),但随着导带上陡增的电子无法得到充分转移,催化剂本身发生光降解,在反应中后期几乎没有体现任何活性。对比立方相 4 h 反应结束后 48.1% 的去除率,六方相 CdS 57.9% 的去除量显出小幅优势。有报道^[14-15] 指出六方相 CdS 的催化活性高于立方相。六方相 CdS 催化剂本身没

有发生明显光降解,这可能与其平缓的氧化速率有关.但因为电子-空穴较强的复合能力,使得其活性不及复合催化剂.

由图 4 还可看出, CdS-TiO₂ 复合催化剂在可见光下的光催化活性明显高于其余三者, 4 h 的去除率达到 75.2%. 这也说明 TiO₂ 确实起到转移电子的作用,使得 CdS 导带上不会因为过多的积累电子而产生自身光降解,起到维持催化剂可见光下催化活性的作用.

为了验证 CdS-TiO₂ 复合催化剂是可见光激发而发生的光催化作用,在可见光激发下,对无色小分子 2,4-二氯酚 (2,4-DCP) 进行降解实验. 反应条件: 2,4-DCP 初始浓度 20 mg·L⁻¹, 催化剂投加量 0.5 g·L⁻¹, 结果如图 5 所示.

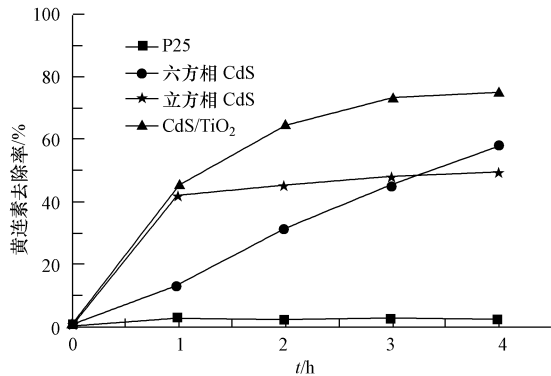


图 4 可见光下不同催化剂的光催化活性
Fig. 4 Activity of different catalysts under visible light

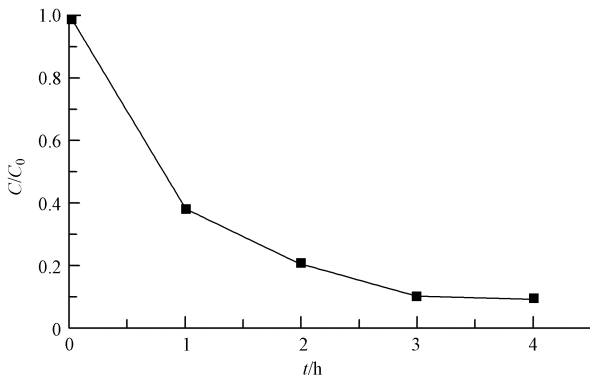


图 5 可见光下催化剂对 2,4-DCP 的去除效果
Fig. 5 Effect of the catalyst on the degradation of 2,4-DCP under visible light

由图 5 可见,可见光下 CdS-TiO₂ 复合催化剂对 2,4-DCP 的降解率可达到 90%,说明 CdS-TiO₂ 复合催化剂可见光下对黄连素发生了降解而非光敏化作用.

2.3 CdS-TiO₂ 投加量对去除率的影响

CdS-TiO₂ 催化剂的投加量是影响去除效率的一个主要因素,确定最佳投加量可实现去除效率与经济投资的最佳结合. 实验设计以 80 mg·L⁻¹ 的黄连素作为目标污染物,当 pH 值为 7 时,分别投加 0.5、1.0、1.5、2.0 及 2.5 g·L⁻¹ 的 CdS-TiO₂ 催化剂,反应液体积 50 mL,在可见光下照射 4 h,以考察 CdS-TiO₂ 在黄连素去除过程中的最佳投加量,实验结果如图 6 所示. 从图 6 可看出,随着催化剂的投加量增加,黄连素的去除率逐渐增加. 这主要是因为增加催化剂投量会使光催化降解的氧化基团生成的概率和数量增多,促使更多的黄连素被氧化降解;增加催化剂投量也会使得催化剂与黄连素的总接触表面积增加,增加黄连素的去除量.

当投量为 2.5 g·L⁻¹ 时,反应进行 2 h 后,可看到去除效果与 2.0 g·L⁻¹ 的去除效果相差不大,反而有所降低,并且去除速率增量相较其它投加量也趋于平缓. 这主要是因为大量的悬浮催化剂粒子会使得光散射作用增加,减少透射进入溶液内的光,使得远离光源部分的催化剂无法接受到光子激励,从而丧失催化效果.

对比 2.0 g·L⁻¹ 及 1.5 g·L⁻¹ 投加量的去除效果可知,反应前期 2.0 g·L⁻¹ 投加量的去除效果优于 1.5 g·L⁻¹,但两者最终 4 h 的去除效果则较为接近,分别为 91.5% 和 89.2%. 综合考虑经济及效率,1.5 g·L⁻¹ 为催化剂的最佳投加量.

2.4 黄连素溶液初始浓度对去除率的影响

污染物初始浓度很大程度上决定光催化降解所需的时间,为了考察初始浓度对去除率的影响,实验选用 1.5 g·L⁻¹ 作为 CdS-TiO₂ 的催化剂投加量,分别光催化处理初始浓度为 20、40、80 及 160 mg·L⁻¹ 的黄连素溶液,黄连素初始 pH 值为 7,反应液体积 50 mL,光照时间为 4 h. 实验结果如图 7 所示. 由图 7 可看出,随着初始浓度的增加,黄连素的去除效果逐渐下降,4 h 的去除率依次是 94.5%、89.2%、79.3%、60.8%. 初始浓度的增加,使得所需的催化剂接触面积增加,在保持催化剂剂量不变的情况下,将会表现为去除效果下降.

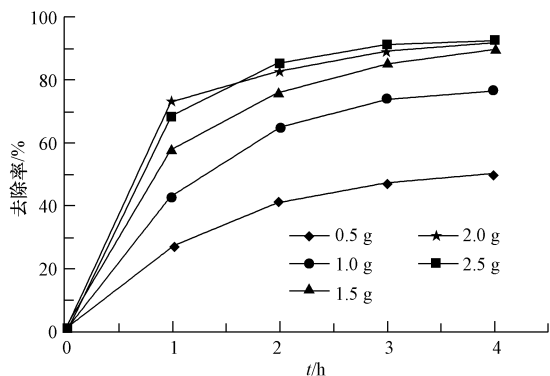


图 6 催化剂投加量对去除率的影响
Fig. 6 The effects of different dosages on removal rate under visible light

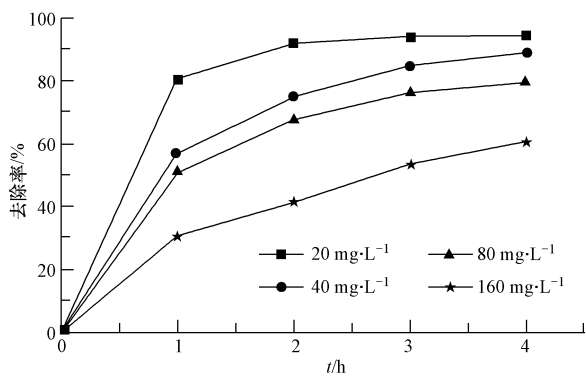


图 7 溶液初始浓度对去除率的影响
Fig. 7 The effects of different initial concentrations on removal rate under visible light

高浓度黄连素溶液内含有更多的黄连素分子,使得光线穿透溶液的能力下降,造成远离光源部分的催化剂无法接受到光子激励而丧失催化能力. 高浓度黄连素溶液也会使催化剂的吸附趋于饱和,催化剂表面活性位被完全占据之后,无法再氧化富余的黄连素分子. 吸附也有可能导致游离·OH 基团生成量的减少,从而阻碍去除率的提高.

研究溶液初始浓度与黄连素去除率的关系是为了确定在反应体系中较适宜的初始浓度,而选择适宜的初始浓度主要考虑到处理工艺的经济效益. 初始浓度低,去除率高,但去除污染物的总量低,不能充分发挥催化剂的光催化降解能力. 因此本试验选择较适宜的初始浓度为 $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.5 黄连素溶液初始 pH 对去除率的影响

溶液初始 pH 会影响催化剂或污染物表面所带的电荷,使得催化剂对污染物的去除能力有所变化. 为了考察初始 pH 对去除率的影响,实验选用 $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为黄连素初始浓度,投加 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CdS-TiO_2 催化剂,反应液体积 50 mL ,并用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 作为 pH 值调节剂,调节黄连素溶液初始 pH 值分别为 3、5、7、9、11,然后进行 4 h 的光催化反应. 实验结果如图 8 所示. 由图 8 可看出,4 h 反应结束后, pH = 3 的酸性组,黄连素去除率为 76.4%; pH = 11 的碱性组,去除率达 85.0%;其余组相差不大,普遍在 80% 左右. 以 4 h 反应最终去除效果作为判别依据,可认为 pH 对反应的影响不大. 但鉴于 pH = 3 酸性组去除速率与其它组别存在差异,仍需进一步对各组别单位时间内的降解速率进行分析,如图 9 所示.

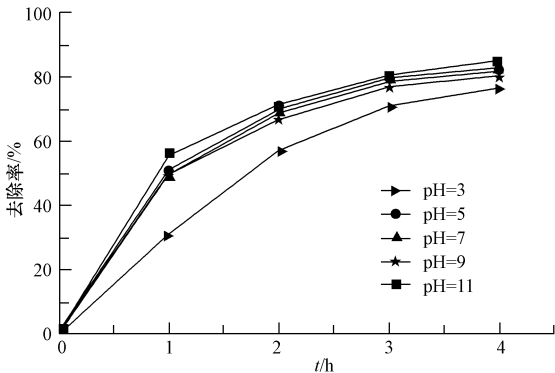


图 8 pH 对去除率的影响
Fig. 8 Removal efficiency of different initial pH

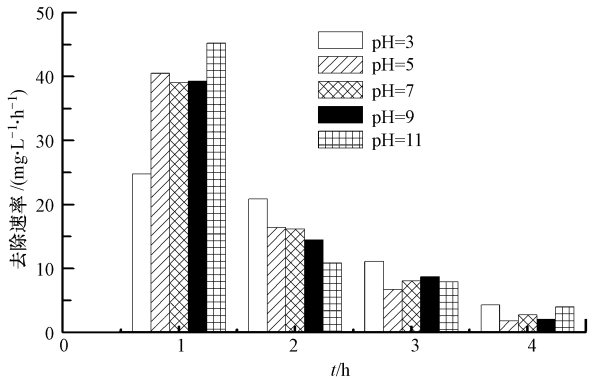


图 9 不同 pH 下的去除速率
Fig. 9 Removal rate of different pH

从图 9 可看到,反应初始阶段,黄连素的去除速率以碱性环境组为最高,酸性环境组为最低;反应中后期,酸性环境组去除速率占优;偏中性组的去除速率在整个过程中彼此间未见明显差异.

反应前期, 催化剂对黄连素的吸附量占去除量的一部分, 黄连素溶于水后分子表面带正电荷, CdS-TiO₂ 复合光催化剂的等电点约为 3^[16], 当 pH 大于等电点时, 催化剂表面带负电荷, 两者在碱性环境下更有利于相互吸附, 故前期总去除率上碱性组占优.

在低 pH 条件下, 催化剂表面带正电荷, 与黄连素分子电荷同性, 阻碍分子的吸附, 但却有利于光生电子的表面迁移, 进而形成各种氧化基团, 促进有机物的氧化. 而在高 pH 条件下, $\cdot\text{OH}$ 的生成会受到抑制, 将造成后期光催化效果的下降. 故后期酸性组催化剂表现出较高的活性.

2.6 CdS-TiO₂ 复合催化剂对黄连素的降解

为了检验复合催化剂对黄连素是降解还是光敏化作用, 现对复合催化剂光催化降解黄连素进行实验. 实验选用 80 mg·L⁻¹ 作为黄连素初始浓度, 投加 1.5 g·L⁻¹ 的 CdS-TiO₂ 催化剂, 溶液 pH 7, 反应液体积 50 mL, 在可见光下照射 4 h, 每 0.5 h 取样一次, 测其 TOC 值. 结果如图 10 所示.

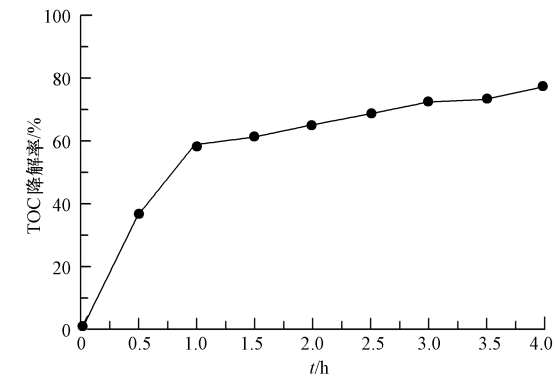


图 10 催化剂对黄连素的降解

Fig. 10 Degradation of the catalyst for the antibiotic berberine

由图 10 可知, CdS-TiO₂ 对黄连素中的 TOC 有一定降解效果, 1 h 降解时间内, TOC 降解率达到 58.6%, 1 h 后 TOC 的去除率趋于稳定, 说明 CdS-TiO₂ 有将黄连素彻底矿化的能力, 能直接将部分黄连素完全降解为无机物. 这也进一步说明 CdS-TiO₂ 对黄连素存在降解作用, 而非光敏化作用.

2.7 CdS-TiO₂ 复合催化剂的重复利用

为满足实际应用的需要, 光催化剂不仅要有较高的光催化活性, 还必须具备高的光热稳定性, 因此实验考察了 CdS-TiO₂ 复合催化剂在可见光下去除黄连素循环使用后的活性. 以 1.5 g·L⁻¹ 作为催化剂投加量, 80 mg·L⁻¹ 作为黄连素溶液初始浓度, 黄连素初始 pH 值为 7, 进行 4 h 光催化降解, 以最终去除率作为当次循环周期的活性评价指标. 鉴于黄连素能够溶于热水而微溶于乙醇, 每次降解实验结束后用经过加热的去离子水(约 60 ℃)离心清洗催化剂, 重复 3 次. 烘干后在同等条件下再次进行光催化测试. 实验结果如图 11 所示.

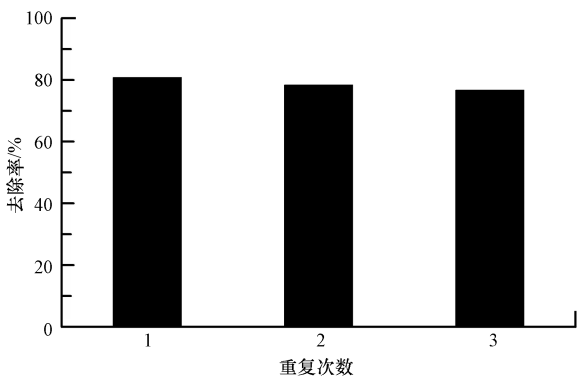


图 11 催化剂的重复利用效果

Fig. 11 Effect of the catalyst reuse

从图 11 中可看出, 第 1 个循环周期去除率为 80.8%, 第 2 个循环周期的去除率为 78.4%, 第 3 个循

环周期的去除率为 76.7%, 催化剂的总去除率呈逐渐下降趋势. 这可能是水洗过程无法完全去除催化剂表面的黄连素及其中间产物, 催化剂表面上的残留物质将增加溶液中有机物的浓度, 同时占据催化剂的表面活性位. 此外, 多次的干燥过程也可能会加剧催化剂的团聚现象, 使其比表面积降低, 影响降解效果. 经过 3 次循环实验, 黄连素的去除率均比较接近. 说明 CdS-TiO₂ 复合催化剂在反应体系中具有较高的催化活性与化学稳定性.

3 结论

采用简单的沉积法合成了具有可见光活性的复合催化剂 CdS-TiO₂, 对黄连素有较好的去除效果. 在常温下制备的 CdS-TiO₂ 复合光催化剂, 对可见光有较好的响应能力. 催化剂投量小于 2.0 g·L⁻¹ 时, 去除率与投加量呈正比; 超过该投量去除效果相差不大. 1.5 g·L⁻¹ 的投量虽然在前 2 h 去除效率不及 2.0 g·L⁻¹, 但鉴于 4 h 的效果与之相当, 综合经济、效果考虑, 认为 1.5 g·L⁻¹ 为最佳投量. 初始浓度为 80 mg·L⁻¹ 的黄连素溶液, 最终去除率可达 80% 以上. 该光催化剂对 pH 适用范围广, 碱性环境下有利于黄连素分子吸附, 酸性环境下有利催化剂进行氧化降解. 经过 3 次循环试验, CdS-TiO₂ 复合催化剂在反应体系中仍具有较高的催化活性与化学稳定性.

参 考 文 献

- [1] 屠鹏飞, 贾存勤, 张洪全. 大孔吸附树脂在中药新药研究和生产中的应用[J]. 世界科学技术: 中医药现代化, 2004, 6(3): 22-28
- [2] 李向东, 于洪锋, 冯启言. 水解-好氧处理制药废水的试验研究[J]. 工业水处理, 2005, 25(4): 32-34
- [3] 冯光建, 刘素文, 修志亮, 等. 可见光响应型 TiO₂ 光催化剂的机理研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(1): 185-188
- [4] Spanhel Lubomir, Weller Horst, Henglein Armin. Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron injection from illuminated CdS into attached TiO₂ and ZnO particles[J]. Journal of the American Chemical Society, 1987, 109(22): 6632-6635
- [5] Jang Jum Suk, Kim Hyun Gyu, Joshi Upendra A, et al. Fabrication of CdS nanowires decorated with TiO₂ nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(21): 5975-5980
- [6] Jang Jum Suk, Ji Sang Min, Bae Sang Won, et al. Optimization of CdS/TiO₂ nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from Na₂S/Na₂SO₃ aqueous electrolyte solution under visible light ($\lambda \geq 420$ nm) [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, 188(1): 112-119
- [7] Baker David R, Kamat Prashant V. Photosensitization of TiO₂ nanostructures with CdS quantum dots: Particulate *versus* tubular support architectures[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(5): 805-811
- [8] So Won-Wook, Kim Kwang-Je, Moon Sang-Jin. Photo-production of hydrogen over the CdS-TiO₂ nano-composite particulate films treated with TiCl₄ [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29(3): 229-234
- [9] Park Hyunwoong, Choi Wonyong, Hoffmann Michael R. Effects of the preparation method of the ternary CdS/TiO₂/Pt hybrid photocatalysts on visible light-induced hydrogen production[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(20): 2379-2385
- [10] Daskalaki Vasileia M, Antoniadou Maria, Puma Gianluca Li, et al. Solar light-responsive Pt/CdS/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production and simultaneous degradation of inorganic or organic sacrificial agents in wastewater[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(19): 7200-7205
- [11] Wang Zhiyu, Yu Zhongping, Liu Bo, et al. Sonochemical synthesis of core/Shell structured CdS/TiO₂ nanocrystals composites [J]. Chemistry and Materials Science, 2009, 24(5): 698-701
- [12] 周强, 苑宝玲, 许东兴, 等. CdS/TiO₂ 纳米管可见光催化剂的制备、表征及光催化活性[J]. 催化学报, 2012, 33(5): 850-856
- [13] Wang C Y, Shang H M, Tao Y, et al. Properties and morphology of CdS compounded TiO₂ visible-light photocatalytic nanofilms coated on glass surface[J]. Separation and Purification Technology, 2003, 32(1/3): 357-362
- [14] Fan Y Z, Chen G P, Li D M, et al. Enhancement of photocatalytic H₂ evolution on hexagonal CdS by a simple calcination method under visible light irradiation[J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46(12): 2338-2341
- [15] Yan H J, Yang J H, Ma G J, et al. Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt-PdS/CdS photocatalyst[J]. Journal of Catalysis, 2009, 266(2): 165-168
- [16] 王浩红. 反微乳液法制备 TiO₂/CdS/Fe_mO_n 及其光催化降解亚甲基蓝研究[D]. 上海: 华东师范大学硕士论文, 2004

Visible light induced photocatalytic degradation of the antibiotic berberine with CdS-TiO₂ in suspension

AI Cuiling* GUO Ruimin SHAO Xiangwen

(Fujian Provincial Key Laboratory of Photocatalysis-State Key Laboratory Breeding Base, College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, 350108, China)

ABSTRACT

Composite photocatalyst consisting of CdS and TiO₂ was fabricated in a deposited method. The resulting products were characterized by UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and powder X-ray diffraction (XRD). This photocatalyst was studied under visible light irradiation for treating the antibiotic berberine solution. The effects of the dosage of catalyst, the initial concentration of berberine, the initial pH of berberine on the removal rate of berberine were investigated. The results indicated that the photocatalyst, which was produced under normal atmospheric temperature, showed a good respond to visible light. The optimal conditions were found at the dosage of catalyst 1.5 g·L⁻¹ when the initial concentration of berberine is 80 mg·L⁻¹. pH had little effect on the degradation reaction of berberine. The removal rate of berberine could reach 80%. The photocatalyst has stronger photocatalytic activity and stability in the third cycle.

Keywords: CdS, TiO₂, composite catalyst, visible-light respond, berberine.



沃特世 ACQUITY® 超高效聚合物色谱系统

五十年前,沃特世(Waters®)与陶氏化学公司合作,对化工材料行业进行了彻底的革新,第一次能够使用实验室仪器对聚合物进行分析和表征. 这项技术就是我们熟知的凝胶渗透色谱(GPC),它将分析时间从几天大幅度减少到了几个小时. 更重要的是,它促进了新型、创新的化工材料未来几十年的发展. 全球各地的化学实验室都在持续使用沃特世液相色谱、凝胶色谱柱和专用的 GPC 软件以帮助在溶液中表征聚合物. 如今,这个传统方法显然已经不再适用于日益复杂的新兴聚合物分析.

为了应对这些挑战,也是应广大客户要求,沃特世再一次与陶氏化学公司开展密切合作、开发出了全新的解决方案——ACQUITY® 超高效聚合物色谱(APC™, Adanced Ploymer Chromatography™) 系统. 这是一项基于体积排阻色谱分离基本原理的突破性技术,能为低分子量聚合物提供前所未有的分辨率,且分析速度比传统 GPC 方法快 5 到 20 倍.

ACQUITY APC 系统包含一个创新的示差检测器,针对低扩散进行了优化,即便在低聚合物浓度时也能达到精确表征所需的低噪音和漂移性能. 等度溶剂管理器的精确流速能确保经校准的系统日复一日地持续提供准确分子量数据. 系统同时配备新型色谱柱技术,采用 3 μm 以下的刚性大孔径亚乙基桥杂化颗粒,显著提高了稳定性和分离速度. 相比在聚合物分析溶剂中容易溶胀的软凝胶色谱柱,这是一个重要突破. 借助 APC 技术,科学家们能在单一系统中运行多个聚合物分析工作,在同类色谱柱上使用多种溶剂;更能在降低溶剂使用量的同时取得比任何 GPC 系统都快速的可再现结果.