

甲醇在纳米 TiO₂作用下 进行光催化氧化反应的机理研究

丁延伟^a, 吴 纓^b, 范崇政^{a*}

(a. 中国科学技术大学化学物理系, 资源与环境研究基地, 合肥 230026;

b. 合肥联合大学化学生物工程系, 合肥 230022)

摘 要: 以纳米 TiO₂ 为催化剂, 以主波长为 364 nm 的汞灯为光源, 用气相色谱法分别考察了 0.1 mol/L 的甲醇、甲醛和甲酸水溶液进行光催化氧化反应的动力学规律. Langmuir-Hinshelwood 方程进行核算结果证明, 该组反应均为零级反应. 用 TEM、XRD、SSA 和 XPS 对催化剂进行表征. 根据 XPS 的检测结果提出了甲醇光催化氧化的反应机理. TiO₂ 光激发活化时间约为 30 ~ 60 min, 生成物及剩余反应物浓度随时间变化的曲线表明, 该反应速率为 $\text{HCH}_2\text{OH} < \text{HCHO} < \text{HCOOH}$, XPS 法检测到了反应的中间产物, 可推断出 HCH_2OH 的氧化步骤.

关键词: 纳米二氧化钛; 光催化氧化; XPS; 反应机理

中图分类号: O614.4; O643.32 文献标识码: A

1 引言

以半导体氧化物作催化剂进行光催化降解反应可以使许多有机污染物最终氧化为 CO₂ 和 H₂O, 从而有效消除工业废水、废气对环境的污染. TiO₂ 因其在比较温和的条件下即可以实现许多在通常难以实现或根本不可能进行的反应而日益受到青睐^[1-5]. 本工作以 0.1 mol/L 的甲醇、甲醛、甲酸水溶液为研究对象, 用气相色谱法分别测定了它们在纳米 TiO₂ 粉末上进行光催化反应的动力学数据, 考察了有机物官能团结构对光催化反应速率的影响, 并通过对 X 射线光电子能谱(XPS)的解析探讨了甲醇光催化氧化的反应机理.

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

透射电镜(TEM)为日本 HITACHI H-800 型. X 射线衍射仪(XRD)为日本 RIGAKU D/max-rA 型, 铜靶, 钼栅, 25 mA, 40 kV. 比表面测定仪(SSA)为国产 ST-03 型. 气相色谱仪为日本 SHIMADZU GC-9A 型. 气相色谱仪 I 配有双气路热导检测器(TCD), 色谱条件为: 固定相 TDX-01, 柱长 2 m, 柱温 100℃, 气

化室温度 120℃, 热导池温度 120℃, 桥流 150 mA, 载气 H₂ 流速 50 mL/min, 反应尾气由六通阀进样, 每次进样量 5.5 mL, 气相色谱仪 II 配有氢焰检测器(FID), 色谱条件为: 固定相 SE-30, 柱长 2 m, 柱温 150℃, 气化室温度 200℃, 载气 N₂ 流速 50 mL/min, 反应物液体由微量进样器进样, 进样量为 0.5 μL. X 射线光电子能谱仪(XPS)为英国 ESKALAB MKII 型, Mg Kα 射线源. 汞灯为德国 OSRAM 公司生产, 125 W, 主波长 364 nm. 照度计为国产 PM-2 型, 测定范围为 380 ~ 780 nm. 800 型离心机为上海安亭科学仪器厂产品.

0.1 mol/L 的反应物溶液分别由分析纯的甲醇、甲醛、甲酸试剂和蒸馏水配制而成.

2.2 催化剂的处理与表征

催化剂为商品纳米 TiO₂ 粉末, 由中国科学院固体物理研究所提供. 使用前经 500℃ 焙烧 2.0 h, 冷却至室温干燥备用. TEM 观察粉末颗粒形貌, XRD 分析粉末物相组成, SSA 测定比表面积.

2.3 反应流程

反应在自制的螺旋式循环玻璃管反应器中进行, 中间放置光源. 实验条件下用照度计测得光照反应器的平均照度为 52636 lx. 反应温度为 25 ~ 28℃,

管内装 0.1 mol/L 的反应物水溶液 60 mL, 催化剂 0.2 g, 高纯氧(99.999%)稳流(60 mL/min)从反应管底部通入, 尾气从管上端流出, 进入气相色谱仪 I, 定量检测生成的 CO_2 . 定时从反应器中取液体样, 离心后, 用气相色谱仪 II 检测溶液中剩余的反应物浓度.

3 结果与讨论

3.1 TEM、XRD 及 SSA 分析

图 1、图 2 分别是焙烧后纳米 TiO_2 粉末的 TEM 照片和 XRD 图. 图 2 表明粉末的晶型主要为锐钛矿, 并含有少量金红石(质量比约为 4%). TEM 形貌照片表明 TiO_2 的平均粒径在 15 nm 左右. 该值与由图 2 通过 Scherrer 公式^[6]计算所得的晶粒尺寸相吻合. 由图 1 可见纳米颗粒有一定程度团聚.

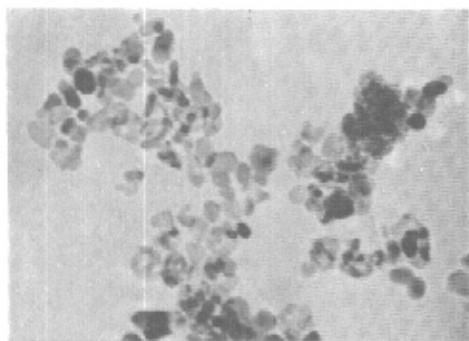


图 1 焙烧后纳米 TiO_2 粉末的 TEM 照片 ($\times 100\text{k}$)

Fig. 1 TEM image of TiO_2 powder ($\times 100\text{k}$)

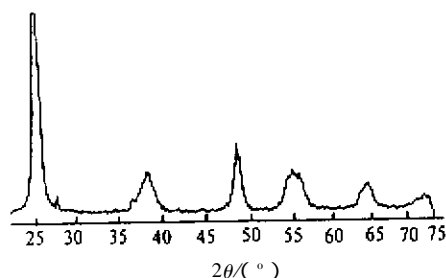


图 2 焙烧后纳米 TiO_2 粉末的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of TiO_2 powder

光催化反应前后纳米 TiO_2 的比表面积和根据公式^[7]计算的微晶直径(设颗粒为球形)示于表 1.

$$d = \frac{6 \times 10^3}{\rho S}$$

式中, d 为颗粒直径, 单位为 nm; ρ 为粉体的理论密

度, 对于锐钛矿相和金红石相 TiO_2 分别为 3.84 和 4.26 g/cm^3 ; S 为测得的比表面积, 单位为 m^2/g . 从表 1 可见, 由比表面积计算的粒径为 13.90 nm, 这与 TEM 和 XRD 的结果基本一致. 由表 1 还可看出, 在不同体系中催化剂的表面积在反应后均有不同程度减小.

表 1 反应前后纳米 TiO_2 的比表面积变化

Table 1 Change of the specific surface area of nanoscale TiO_2 before and after reactions

	$S/(\text{m}^2/\text{g})$	d/nm
TiO_2 before reaction	112.39	13.90
TiO_2 in HCH_2OH	106.91	14.62
TiO_2 in HCHO	94.84	16.48
TiO_2 in HCOOH	89.33	17.49

3.2 气相色谱分析结果

图 3 是 HCH_2OH 、 HCHO 和 HCOOH 溶液反应体系分别生成 CO_2 的量与反应时间的关系. 由图 3 可见: 锐钛矿二氧化钛的带隙能为 3.2 $\text{eV}^{[1]}$, 相当于 386.5 nm 的光所具有的能量, 实验用光源的主波长为 364 nm, 催化剂可以被激发, 因此可以发生光催化反应. 反应物在催化剂及光照并存的条件下氧化降解. 产生 CO_2 的量 $\text{HCOOH} > \text{HCHO} > \text{HCH}_2\text{OH}$, 这与断开 COH 、 CHO 、 COOH 基的碳氧键所需能量及断开化合物中的 $\text{C}-\text{H}$ 键所需能量有关. 由于 $-\text{COOH}$ 对 $\text{C}-\text{H}$ 键的诱导作用最大, $-\text{CHO}$ 次之, $-\text{OH}$ 最小. 所以, 断裂这些化合物中 $\text{C}-\text{H}$ 键的容易程度依次为 $\text{HCOOH} > \text{HCHO} > \text{HCH}_2\text{OH}$. 因此, 实验生成的 CO_2 量满足上述关系. 由光催化作用机理^[8]

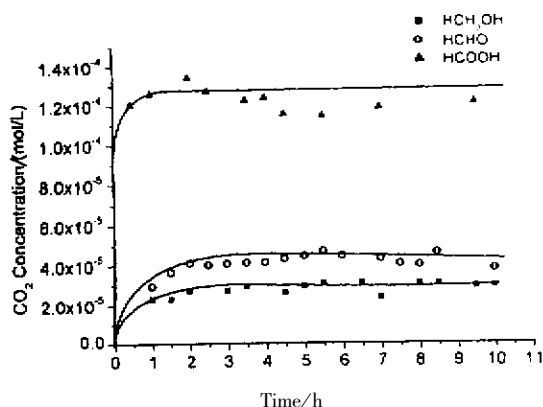


图 3 光降解产生 CO_2 的量与反应时间的关系

Fig. 3 The relationship between yielded CO_2 and time after photocatalytic reactions

可知, 催化剂在光的作用下有一个被激发活化的过程. 活化时间因反应体系和反应条件不同而异, 通常为 30 ~ 60 min. 催化剂经光照激发活化后, 在一定的浓度范围内每次取样检测所得 CO₂ 的量几乎不随时间而变化, 表明反应速率与反应物浓度无关, 为零级反应^[9], 是典型的表面接触反应.

实验所用有机物在室温下有一定挥发性, 被氧气携带出的未反应有机物应予考虑. 图 4 为各反应体系中未反应物(含挥发的有机物)的量与反应时间的实验关系曲线. 由图 4 可见, 剩余反应物的浓度与时间满足较好的线性关系, 其斜率分别为 $k_{\text{HCOOH}} = -0.00711$, $k_{\text{HCHO}} = -0.00562$, $k_{\text{HCH}_2\text{OH}} = -0.00469$, 说明该类反应为零级反应, 这与图 3 的结论吻合. 由 $-k_{\text{HCOOH}} > -k_{\text{HCHO}} > -k_{\text{HCH}_2\text{OH}}$ 说明, 在催化剂的作用下, HCOOH 的降解速率最快, HCHO 次之, HCH₂OH 最慢, 这也与由图 3 所得到的结果一致.

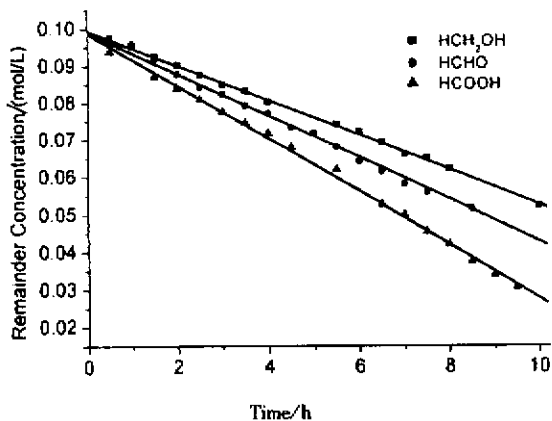


图 4 光降解的剩余物浓度与反应时间的关系

Fig. 4 The relationship between remaining reactants and time after photocatalytic reactions

对比实验表明, 上述反应只有在光照和催化剂同时存在的条件下方可进行, 缺一不可.

3.3 Langmuir-Hinshelwood 方程对反应结果描述

对于悬浮液体系, 反应物在催化剂表面的扩散速率一般要快于表面反应的速率, 因此表面反应速率决定了多相光催化反应的总速率^[10]. 反应速率表示为

$$r = k\theta_R\theta_{\text{OH}} \quad (1)$$

式中, k 为反应速率常数; θ_R 为有机物分子 R 在 TiO₂ 表面的覆盖度; θ_{OH} 为 $\cdot\text{OH}$ 在 TiO₂ 表面的覆盖度. 对于反应条件恒定的某一具体反应体系, 可以认为 θ_{OH} 恒定, 生成物是弱吸附的, 满足 Langmuir-

Hinshelwood 方程^[11]

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k'K_R} \frac{1}{C_R} + \frac{1}{k'} \quad (2)$$

式中, K_R 为 R 在 TiO₂ 表面的吸附平衡常数; C_R 为有机物 R 的摩尔浓度. 上式表明 $\frac{1}{r}$ 与 $\frac{1}{C_R}$ 满足线性关系.

由 (2) 式可知: ① 当 R 的浓度比较大时, R 在 TiO₂ 表面为饱和吸附, $\theta_R \approx 1$, 反应级数为零. ② 当 R 的浓度很小时, $K_R C_R \ll 1$, 反应级数为 1. ③ 当 R 的浓度适中时, 反应级数应为 0 ~ 1.

本实验采用的有机物的浓度相对于 TiO₂ 比较高, 根据 Langmuir-Hinshelwood 方程可知, 反应级数应该为零级.

3.4 X 射线光电子能谱分析

Ikeda 等人在光催化降解乙醇时检测到中间物 CH₃CHO^[12], 而最终产物为 CO₂. Sopyan 等人在光催化降解 CH₃CHO 时检测到中间物 CH₃COOH^[13], 最终产物为 CO₂. Navio 等人提出 RCOOH 首先被光生空穴 h⁺ 或 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化为 RCOO \cdot ^[14], 得最终产物为 CO₂. 本实验在用氢焰检测器分别检测反应物 HCH₂OH、HCHO、HCOOH 的浓度时, 始终没有发现中间产物, 都只得到了最终氧化产物 CO₂. 由图 3 和图 4 可知, 羧酸氧化速率高于醛, 醛氧化速率又高于醇, 所以本实验用色谱方法检测不到中间产物. 现用 XPS 检测甲醇在反应过程的中间物种.

图 5 中曲线为 TiO₂ 只通氧气(样品 A)和光照下甲醇中通氧 8 h 的 TiO₂(样品 B)表面 Ti2p 的 XPS 谱图, 图 6、图 7 分别为样品 A 和样品 B 表面 O1s 的 XPS 谱图. 样品的荷电效应已用 C1s(284.50 eV)校准. O/Ti 原子比见表 2. 图 6 和图 7 中粉末 A 和粉末 B 的晶格氧结合能分别为 528.8 和 529.0 eV, 表面吸附氧以 Ti-OH 形式存在, 结合能为 530.2 eV^[20]. 由表 2 可见, 样品 A 的 O(528.8 eV)/Ti = 1.88, 样品 B 的 O(529.0 eV)/Ti = 1.99. 图 5 中 A 的 Ti2p 的结合能比 B 低 0.9 eV, 表明反应前后表面 Ti 的氧化度确有变化. 这是由于焙烧后的粉末表面含有少量 Ti³⁺^[15], 而 Ti³⁺ 的存在使 Ti2p 的结合能减小^[16], Fujishima 等人在光催化降解水时发现, 在有水的条件下^[17], TiO₂ 表面的 Ti³⁺ 可被氧化. Wang 等人进一步用 XPS 研究了不同压力下的水蒸气及液态水对 Ti³⁺ 氧化速率的影响^[16], 结果表明液态水的存在最终可使 Ti³⁺ 氧化为 Ti⁴⁺. 本实验中, 在光催化反应

后由于有水生成,故表面的 Ti^{3+} 被氧化为 Ti^{4+} , 结合能增大,粉末表面的 $\alpha(529.0 \text{ eV})/Ti \approx 2$.

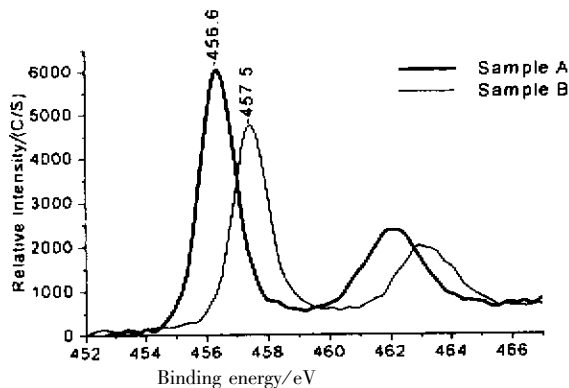


图5 样品A和样品B表面Ti2p的XPS谱

Fig. 5 The XPS of Ti2p on the surface of samples A and B

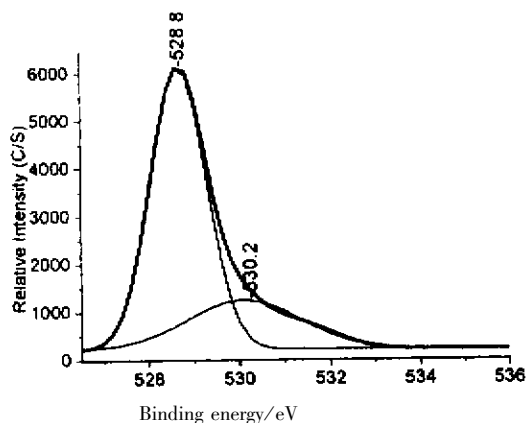


图6 样品A表面O1s的XPS谱

Fig. 6 The XPS of O1s on the surface of sample A

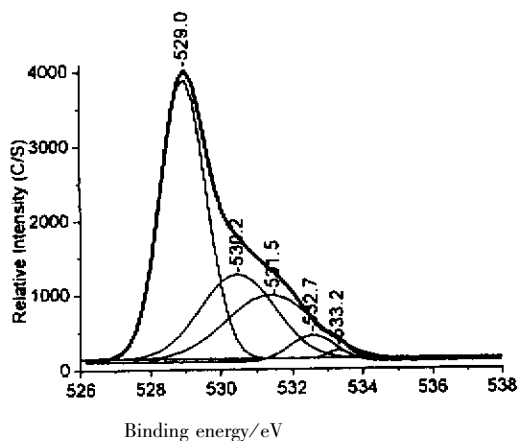


图7 样品B表面O1s的XPS谱

Fig. 7 The XPS of O1s on the surface of sample B

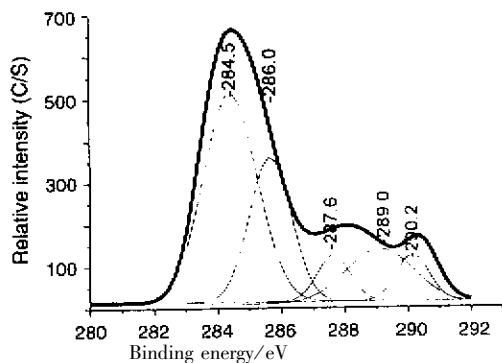


图8 样品B表面C1s的XPS谱

Fig. 8 The XPS of C1s on the surface of sample B

表2 样品A和样品B表面的O/Ti原子比

Table 2 The atomic ratio of O/Ti on the surface of sample A and B

Sample	$\alpha(529.0 \text{ eV})/Ti$	$\alpha(530.2 \text{ eV})/Ti$	$\alpha(\text{Total})/Ti$
A	1.88 : 1	0.27 : 1	2.15 : 1
B	1.99 : 1	0.77 : 1	2.76 : 1

图8中曲线为粉末B表面C1s的XPS谱图,图7和图8中相应结合能数值及归属列于表3.由表3可见,在粉末表面吸附有C-O、C=O、O-C=O和O-CO-O基团的化合物.对于甲醇反应体系分别对应于HCH₂OH、HCHO、HCOOH和H₂CO₃,表明甲醇在光催化过程中首先被氧化为甲醛,经过甲酸,最终被氧化为CO₂和H₂O.

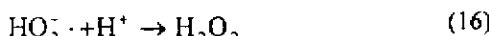
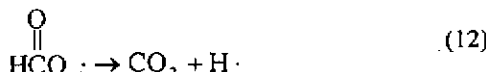
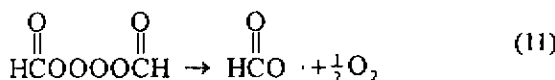
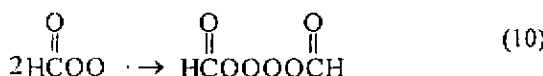
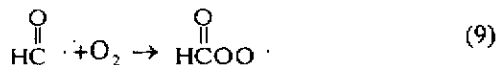
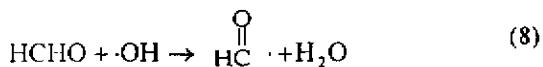
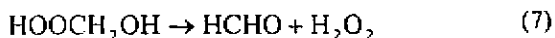
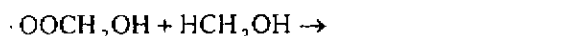
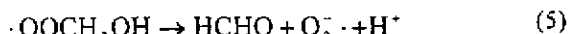
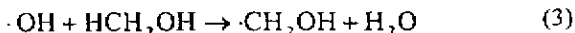
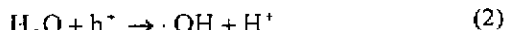
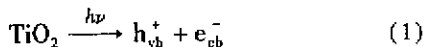
表3 样品B表面的C1s、O1s的结合能及归属

Table 3 Binding energies and attributions of C1s and O1s on the surface of sample B

	Binding energy/eV	Attribution
C1s	284.5	C-H ^[18]
	286.0	C-O ^[18]
	287.6	C=O ^[19]
	289.0	O-C=O ^[18]
	290.2	O-CO-O ^[19]
O1s	528.8	O ²⁻ in TiO _x ^[16]
	529.2	O ²⁻ in TiO ₂ ^[20]
	530.2	Ti-OH(O ₂ adsorbed on TiO ₂) ^[20]
	531.5	O-C=O ^[21]
	532.7	C=O ^[21]
	533.2	C-O ^[21]

3.5 光催化反应机理

由以上对甲醇反应后的 XPS 谱的解析可见, 醇羟基首先氧化为羰基, 然后氧化为羧基, 最终矿化为 CO₂ 和水. 由此甲醇氧化的反应机理可以设想为:



Ishibashi 等人通过研究发现^[22], $\cdot\text{OH}$ 取代有机分子中 C-H 键上的 H 是光催化氧化反应的速率控制步骤. 另外由于立体结构的影响, $\cdot\text{OH}$ 取代甲醇分子的 C-H 键上的 H 所需的能量较高, 故以上步骤(3)为速率控制步骤, 可用稳态处理法得出该反应的速率方程为:

$$r = k_0$$

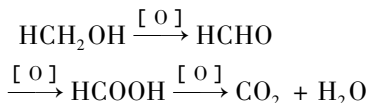
为零级反应, 与实验结果相符.

4 结论

(1) TiO₂ 光催化有一个光激发活化过程, 本实验结果表明, 活化时间约为 30~60 min;

(2) 生成物及剩余反应物浓度随时间变化的曲线表明, 该组反应均为零级反应, 且反应速率为 $\text{HCH}_2\text{OH} < \text{HCHO} < \text{HCOOH}$;

(3) XPS 法检测到了反应的中间产物, 可推断出 HCH₂OH 的氧化步骤是:



参考文献

- [1] Hoffman M R, Martin S T, Choi W, *et al.* *Chem. Rev.*, 1995, **95**:69
- [2] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem Rev.*, 2001, **16**:1
- [3] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. *Chem. Rev.*, 1995, **95**:735
- [4] Kamat P V. *Chem. Rev.*, 1993, **93**:267
- [5] Fan Chongzheng (范崇政), Xiao Jianping (肖建平), Ding Yanwei (丁延伟). *Sci. Bull.* (科学通报), 1999, **46**:265
- [6] Klug H, Alexander L E. *X-ray Diffraction Procedures*. 2nd Ed. New York: John Wiley and Sons Inc., 1974. 618
- [7] Zhang Lide (张立德), Mou Jimei (牟季美). *Nanoscale Material and Nanoscale Structure* (纳米材料和纳米结构). Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2001. 2, 148
- [8] Matthews R W. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**:3328
- [9] Fu Xiancai (傅献彩), Shen Wenxia (沈文霞), Yao Tianyang (姚天扬). *Physical Chemistry II 4th Ed.* (物理化学(下), 第四版), Beijing (北京): High Edu. Press (高等教育出版社), 1990. 10, 72
- [10] Ohko Y, Fujishima A, Hashimoto K. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**:1724
- [11] Fox M A, Dulay M T. *Chem. Rev.*, 1993, **93**:341
- [12] Ikeda K, Sakai H, Baba R, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**:2617
- [13] Sopyan I, Murasawa S, Hashimoto K, *et al.* *Chem. Lett.*, 1994, **4**:723
- [14] Navio J A, Testa J J, *et al.* *Applied Catalysis A: General*, 1999, **178**:191
- [15] Lu G, Linsebigler A, Yates J T. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**:7626
- [16] Wang L Q, Ferris K F, Skiba P X, *et al.* *Surf. Sci.*, 1999, **440**:60
- [17] Fujishima A, Honda K. 1972, **238**:37
- [18] Caferty E, Wightman J P. *Surf. Interface Anal.*, 1998, **26**:549

- [19] Paynter R W. *Surf. Interface Anal.* ,1998 ,**26** :674
1980 ,**52** :1445
- [20] Xu Z L , Shang J , Liu C M. *Mater. Sci. Eng.* ,1999 ,**63** :
211
- [22] Ishibashi K , Fujishima A , Wantanabe T. *J. Photochem. Photobiol. A : Photochem.* ,1998 ,**134** :139
- [21] Wagner C D , Zatko D A , Raymond R H. *Anal. Chem.* ,

Research on the Mechanism of the Photocatalytic Oxidation

Reaction of HCH₂OH with Nanoscale TiO₂

Ding Yanwei^a , Wu Ying^b , Fan Chongzheng^{a*}

(a. Department of Chemical Physics , Research Center of Resource and

Environment , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 ;

b. Department of Chemical and Biological Engineering , Hefei Union University , Hefei 230022)

Abstract Nanoscale TiO₂ was used as the photocatalyst in the oxidization process of methanol , formaldehyde , and formic acid with the 0.1 mol/L aqueous solution respectively. 60 mL of HCH₂OH , HCHO and HCOOH with 0.1 mol/L was put in a glass tube reactor respectively with 0.2 g nanoscale TiO₂ oxygen flowed into the reactor with the 60 mL/min from the bottom. An Hg lamp with 364 nm as the main wavelength generated UV light at 25 ~ 28 °C. And the irradiation lasted 10 h. The final product CO₂ and the decreasing reactant were detected by the thermal conductivity detector (TCD) and the hydrogen flame ionization detector (FID) of gas chromatograph respectively. From the change of the concentration of the reactant and CO₂ , the reaction order of the group was zero order respectively. And the Langmuir-Hinshelwood Equation also confirmed the conclusion. Formic acid was the easiest one to be oxidized and methanol was the most difficult one to be oxidized. TiO₂ was characterized by TEM , XRD , SSA and XPS respectively. The micro crystal of TiO₂ is mainly anatase characterized by X-ray diffraction (XRD) and its average particle size is about 15 nm from the TEM image. The specific surface area of TiO₂ has some reduction after irradiation. Formaldehyde and formic acid were found on the surface of TiO₂ after the reaction , which showed that formaldehyde and formic acid were the intermediates of methanol during the photocatalytic reaction. The XPS of TiO₂ after reactions showed that the mechanism of oxidization methanol should be : methanol was oxidized to be formaldehyde firstly , then through formic acid , until CO₂ and H₂O appeared.

Key words Nanoscale TiO₂ , Photocatalytic oxidization , XPS , Reaction mechanism.

* To whom correspondence should be addressed , E-mail : ywding@mail.ustc.edu.cn