

Pt(IV) 修饰的非晶态 TiO₂ 对 2,4-二氯苯氧基乙酸的可见光降解*

孙宇峰^{a,b}, 黄行九^{a,b}, 叶刚^b, 王连超^b, 孟凡利^a, 刘伟^a, 刘锦淮^{a,**}

(a. 中国科学院合肥智能机械研究所, 合肥 230031; b. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

摘要: 用溶胶-凝胶法制备了在可见光照射下具有光催化活性的掺杂 Pt(IV) 离子的非晶态微孔 TiO₂ 表面积为 160 ~ 200 m²/g, 含 3.0% Pt(IV) 的 AMM-Ti 具有最大的光催化活性. X 射线精细结构分析(EXAFS)表明, 单个的 PtCl₄ 分子均匀地分布在非晶态二氧化钛表面. 用这种光催化剂降解 2,4-二氯苯氧基乙酸时, 2,4-二氯苯酚是主要的中间物. 通过 Langmuir-Hinshelwood 方程的线性形式估算了反应速率常数 k 和吸附平衡常数 K , 研究了光催化起始反应速率和反应物起始浓度之间的关系. 同时, 提出了 Pt(IV)/AMM-Ti 上电荷分离的可能机理和 2,4-二氯苯氧基乙酸光催化降解的反应机理.

关键词: 非晶态材料; 光催化; TiO₂; 掺杂

中图分类号: O643 文献标识码: A

Photocatalytic Decomposition of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid over Amorphous Titania Modified Pt(IV) under Visible Light*

Sun Yufeng^{a,b}, Huang Xingjiu^{a,b}, Ye Gang^b, Wang Lianchao^b,

Meng Fanli^a, Liu Wei^a, Liu Jinhuai^{a,**}

(a. Hefei Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031;

b. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Amorphous microporous metal oxides of titanium (AMM-Ti) which can induce photocatalytic reactions under visible light irradiation was prepared by using Na₂PtCl₆ according to the sol-gel procedure affording high specific surface areas of 160 ~ 200 m²/g. The most active photocatalysts contained 3.0% Pt(IV). According to extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) results, isolated PtCl₄ molecules were homogeneously distributed in an almost exclusively amorphous matrix of titania. During the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in aqueous solution containing a suspension of AMM-Ti, it was found that 2,4-dichlorophenol was the major intermediate. The initial rate of photo-degradation was studied as a function of the initial concentration of reactants by the linearised form of the Langmuir-Hinshelwood equation, by which rate constants k and equilibrium adsorption constants K were evaluated. The postulated charge separation mechanism at Pt(IV)/AMM-Ti and photocatalytic degradation mechanism of 2,4-D were also proposed.

Keywords Amorphous material, Photocatalytic, Titania, Modification

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (60274061).

** Corresponding author, E-mail: jhliu@mail.lim.ac.cn Received 14 February 2003; in final form 2 April 2003.

1 引 言

尽管二氧化钛只能吸收到达地球表面的 2% ~ 3% 的太阳光,但它仍然是有关太阳能的化学转换和储存方面研究最多的半导体。早期的研究工作主要是关于光电化学转换^[1-3],后来的工作主要集中在化学过程的研究,特别是利用 TiO₂ 作光催化剂对水的分解^[4,5]。此后的许多研究表明, TiO₂ 在有氧气存在的情况下可以把很多有机污染物氧化成 CO₂ 和无机酸等无毒、无害的物质。于是,长期以来 TiO₂ 半导体光催化剂对水中污染物的降解成为人们研究的热点^[6-8]。

根据 Linsebigler 报道^[9], TiO₂ 光催化反应的机理是:光照半导体产生光生电荷,光生电子从界面转移到被吸附的物质上,从而使电子-空穴对在 TiO₂ 表面发生分离,即发生氧化还原反应使污染物降解。然而, TiO₂ 为宽带半导体($E_{\text{bg}} = 3.2 \text{ eV}$, $\lambda \leq 390 \text{ nm}$),可见光不能激发它而产生电子-空穴对,从而限制了利用太阳光处理废水。于是,人们进行了大量的改性研究^[10,11]。沈杭燕等利用粉溶法或添加浓硝酸后制备的薄膜光催化剂表现出较高的光催化活性^[12]。为了提高太阳光($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$)的利用率,人们一直在努力改变 TiO₂ 的光敏特性^[13-15],用 V⁵⁺、Cr³⁺、Mn³⁺、Fe³⁺、Co⁵⁺、Ni²⁺ 和 Cu²⁺ 等对 TiO₂ 进行掺杂会使光的吸收向可见范围移动,但是通过可见光照射很难产生光电流或发生化学反应^[16,17], TiO₂ 胶体掺杂 0.1% ~ 50% 的 Fe³⁺ 在可见光的作用下会导致二氯丙酮的降解^[18]。

然而,大量的金属离子掺杂 TiO₂ 的研究是对锐钛矿型和金红石型的 TiO₂ 的表面修饰,以改善 TiO₂ 的光催化性能^[19-22],极少有对非晶态的 TiO₂ 进行掺杂研究,这是因为非晶态的 TiO₂ 没有光活性^[23]。但在非晶态的 ZnS 和 CdS 可以作为光催化剂^[24]的启发下,我们发现用过渡金属离子修饰的非晶态微孔 TiO₂(AMM-Ti)可以在可见光的作用下产生光电流,并且可以对 2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-dichlorophenoxyacetic acid,简称 2,4-D)进行降解。

2 实 验

用溶胶-凝胶法制备掺杂型非晶态 TiO₂ 光催化剂。在制备过程中,溶液中存在有 Na₂PtCl₆,控制钛酸丁酯的水解。具体制备过程详见[25]。

光电流 i_{ph} (任意单位)的测定采用传统的三电极方法。工作电极是分别将 Degussa P-25 和掺杂 1.1% Pt(IV)的 AMM-Ti 样品的粉末沉积在 ITO(indium tin oxide)玻璃电极上而得,对电极和参比电极分别是 Pt 电极和 Ag/AgCl 电极,电解液为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液,对光电极施加 0.5 V 的电压。

可见光源采用 150 W 的钨钨丝氙气灯,用截止滤光片得波长为 $\lambda \geq 455 \text{ nm}$ 的可见光。

降解反应过程中的中间物用高效液相色谱(HPLC)和气相色谱-质谱联用(GC/MS)进行分析。

3 结果与讨论

3.1 非晶态 TiO₂ 光催化剂的表征

Pt(IV)/AMM-Ti 粉末的型态通过 X 射线衍射(日本 Rigaku D/max-rB 型 X 射线衍射仪(Cu K α))和高分辨电子显微镜(日本 JEOL2000 型)观察的结果都表明是非晶态,并且在非晶态 TiO₂ 基体上有序地嵌入了大小为 1 ~ 2 nm 的晶态 TiO₂,其表面积是 160 ~ 200 m²/g,孔的尺寸最大的是 0.78 nm。化学分析电子波谱学(ESCA)(英国 ESCALABMKII 型)和 X 射线精细结构分析(EXAFS)(日本 MAC SCIENCE 公司 M18X 型)对掺杂 1.1% Pt(IV)/AMM-Ti 的分析结果表明,Pt 以氧化态(IV)形式存在,周围被 4 个 Cl⁻ 包围;X 射线能量散射(EDX)(日本 D/max-rA 型)分析表明,配合物的边为 1 ~ 2 nm,并且看不到 Pt 粒子是不连续的。因此,可以推定 PtCl₄ 在非晶态的 TiO₂ 底物上是均匀分布的。Pt(IV)/AMM-Ti 的漫反射波谱与没有修饰的 AMM-Ti 的波谱相似,但在 400 ~ 550 nm 出现一个宽带吸收峰^[25]。

3.2 光电流测定

在电极上涂上 1.1% Pt(IV)/AMM-Ti,放在一个标准的光电化学反应器中,用不同波长的光进行照射,在可见光范围内观察到了光电流,用没有修饰的 TiO₂ 重复上述实验则没有光电流。从图 1 波长与光电流的关系可以清楚的看出来。通过测定作用光谱可以得到同样的结果(在短路状态下测定)。这些结果明显不同于过渡金属离子掺杂晶态 TiO₂ 的情况,因为后者只能吸收可见光而不能导致化学变化。另外,在没有空气存在的条件下,Pt(IV)被还原成 Pt(0),观察不到明显的降解反应。这个结果也明显不同于晶态 TiO₂,对晶态 TiO₂ 光催化剂,Pt(0)可加速光催化反应速率。而 Pt(0)/AMM-Ti 粉末即使

是在紫外光或者可见光的激发下,其活性也很差。

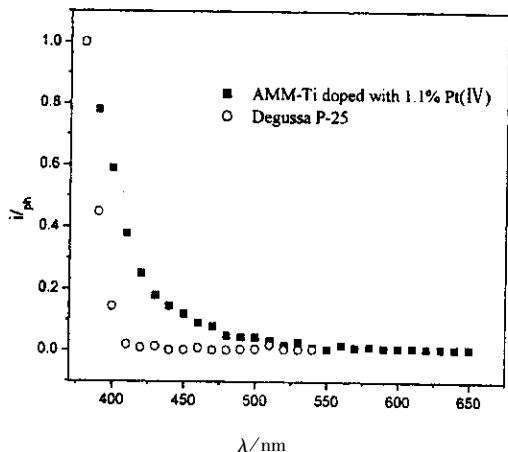


图 1 TiO₂ 的光电流作用谱

Fig. 1 Photocurrent action spectrum for TiO₂

3.3 非晶态 TiO₂ 光催化活性

众所周知,晶态 TiO₂ 在紫外光的照射下,可以使有机污染物完全矿物化而产生 H₂O、CO₂ 和 HCl^[5]。为了验证非晶态 TiO₂ 光催化剂的活性,我们以 2,4-二氯苯氧基乙酸为目标反应物进行光催化实验,发现 Pt(IV)/AMM-Ti 在可见光($\lambda \geq 455$ nm)的作用下可以使 2,4-二氯苯氧基乙酸发生降解反应(图 2),同时可以观察到当掺杂 Pt(IV) 的量为 3.0% 的 AMM-Ti 样品光催化反应可获得最大的降解速率。

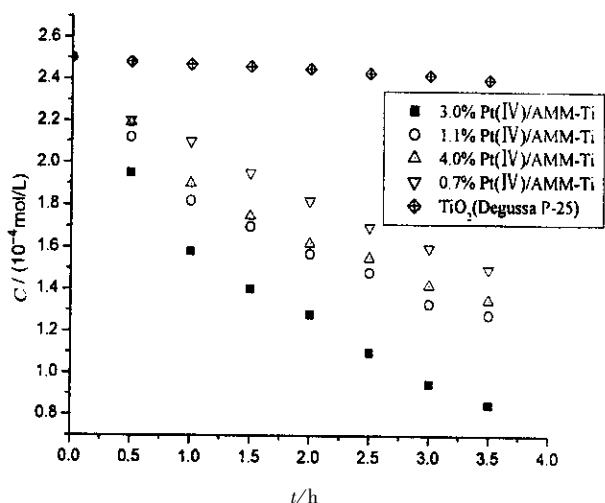


图 2 0.25 mmol/L 2,4-D 的可见光降解(0.5 g/L AMM-Ti)

Fig. 2 The decrease in 0.25 mmol/L 2,4-D concentration upon irradiation of and aqueous suspension (0.5 g/L) of the semiconductor powder with visible light

始浓度为 $C_0 = 0.5$ mmol/L) 的反应动力学:①在无催化剂的情况下用紫外光照射,②黑暗但有 TiO₂ (Degussa P-25) 光催化剂的存在,③用可见光照射 Pt(IV)/AMM-Ti 光催化剂。图 3 所示的实验结果表明,Pt(IV)/AMM-Ti 光催化降解 2,4-D 的效果要明显优于单纯的 TiO₂ (Degussa P-25) 和直接的紫外光解作用。图 3 所示的降解反应的动力学实验数据符

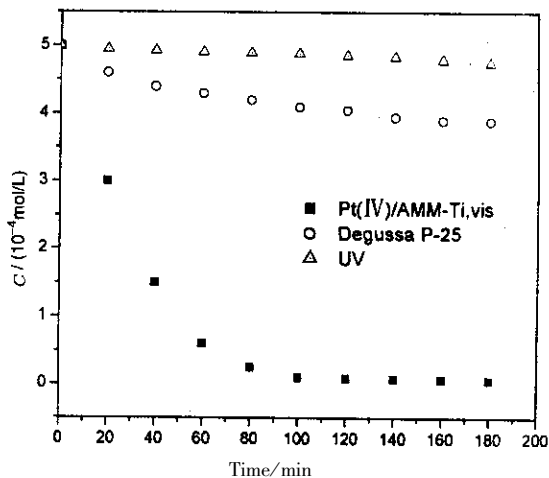


图 3 不同条件下 0.5 mmol/L 2,4-D 的反应动力学

Fig. 3 Kinetics of the transformation of 0.5 mmol/L 2,4-D with different conditions

合 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型,这个模型表明,单个分子的表面反应速率(R_0)与表面覆盖度(θ)成比例。吸附平衡用 Langmuir 吸附等温式描述^[26]:

$$R_0 = -\frac{dC}{dT} = K\theta$$

$$= \frac{KkC_0}{1 + KC_0} \quad (1)$$

k 和 K 分别为反应速率常数和吸附平衡常数,(1)式的线性形式是:

$$\frac{1}{R_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{KkC_0} \quad (2)$$

根据方程(2)得到的实验结果如图 4 所示,从图中可以看出, $1/R_0$ 的平均值在标准偏差的范围之内。 k 和 K 的值可以通过实验数据的线性回归分析计算而得到。表 1 是温度对降解反应的影响。由表 1 可以知道,在常温下,2,4-D 的降解反应速率是 2.2×10^{-4} mol/L min。

3.4 光催化降解 2,4-D 过程的中间物

2,4-D 降解过程中的中间产物用 HPLC 通过分析每个峰所对应的保留时间而得到。图 5 表明,2,

我们在三种不同的实验条件下研究 2,4-D 起

4-二氯苯酚(2,4-dichlorophenol)、氯氢醌(chlorohydroquinone)、4-氯邻苯二酚(4-chloropyrocatechol)、2,4-二氯邻苯二酚(2,4-dichloropyrocatechol)、氯醌(chlorobenzoquinone)都是降解过程中不同反应时间的中间产物,氯醌是氯氢醌的氧化还原互变异构体,主要的中间产物是2,4-二氯苯酚。同时,我们采用GC/MS来确认这些中间物的形成。2,4-二氯苯酚是主要的光催化反应中间物,说明 $\cdot\text{OH}$ 自由基首先进攻的是分子中的烷基链,而氯醌的发现则是 $\cdot\text{OH}$ 自由基继续进攻二氯苯酚的结果。没有发现二苯基衍生物。

表 1 不同温度下光氧化 2,4-D 时的 k 和 K ($\text{pH}=4.2$)
Table 1 k and K for 2,4-D photo-oxidation at different temperatures ($\text{pH}=4.2$)

$T/^\circ\text{C}$	$k/(\text{mol/L}\cdot\text{min})$	$K/(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$
25	2.2×10^{-4}	0.5×10^3
30	1.8×10^{-3}	1.0×10^3
40	3.4×10^{-3}	8.2×10^2
50	6.4×10^{-3}	6.0×10^2
60	8.2×10^{-3}	3.6×10^2

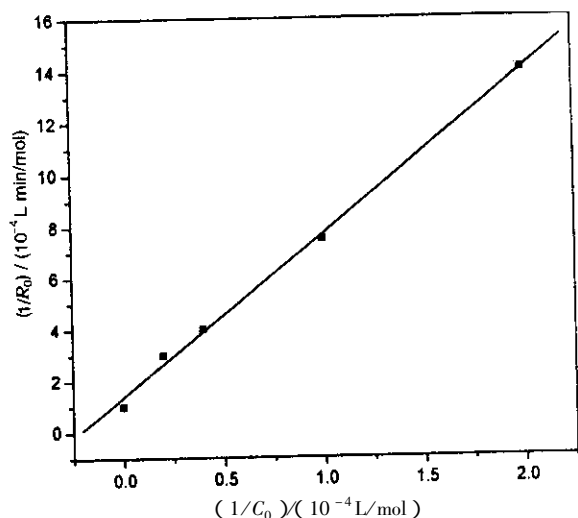


图 4 光降解 2,4-D 过程中方程式(1)的线性表示

Fig. 4 Linearised plots of Eq. (1) for the transformation of 2,4-D

3.5 光生电荷分离机理和光降解反应机理

金属离子掺杂晶态 TiO_2 可提高其对可见光的吸收能力,是因为金属离子掺入 TiO_2 晶格中,破坏了晶体点阵的周期性,杂质周围的电子能级不同于

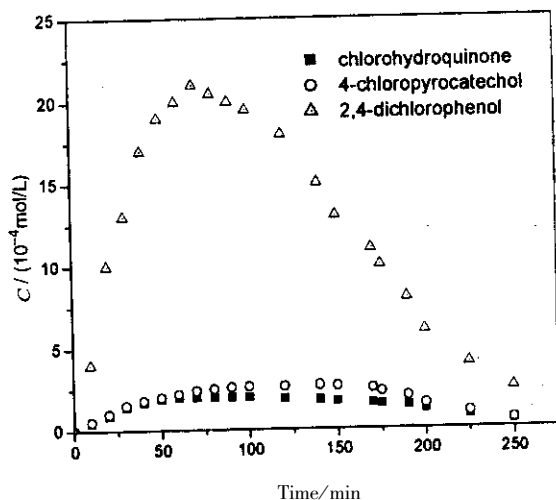


图 5 光催化降解 2,4-D 过程中中间物的浓度和反应时间的关系

Fig. 5 Concentration of identified photoproducts from 2,4-D versus irradiation time

正常点阵原子处的能级,改变了晶体的能带结构,因而在晶体的禁带中造成了能量高低不同的各种局域能级,正是局域能级的存在,使催化剂的光吸收能力得到改善^[27]。那么,金属离子掺杂非晶态 TiO_2 改善其光响应范围的内在原因是什么呢?我们初步认为, TiO_2 基体就好比是一个电荷分离器,当 PtCl_4 受到可见光激发后, Pt(IV) 会失去一个电子而变成 Pt(III) ,电子转移到 TiO_2 导带上,同时被 O_2 捕获形成超氧负离子,最终产生具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$,使污染物发生降解,而正电荷则直接氧化 2,4-D,这样正负电荷就在 TiO_2 基体上被分离(图 6)。从而导致了 2,4-二氯苯氧基乙酸发生了类似在晶体 TiO_2 上^[5]的多步降解。结合 2.4 的分析,我们提出了图 7 所示的降解机理。

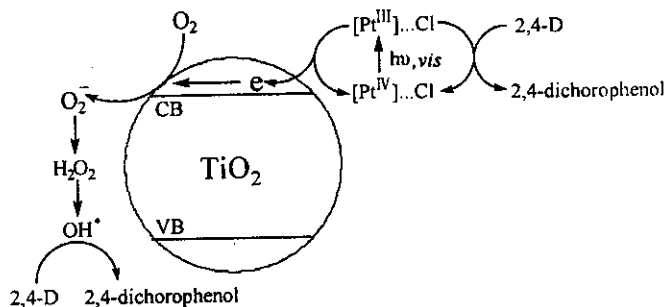


图 6 AMM-Ti 上可见光致电荷的分离可能机理

Fig. 6 Postulated mechanism of the photo-induced charge separation at AMM-Ti

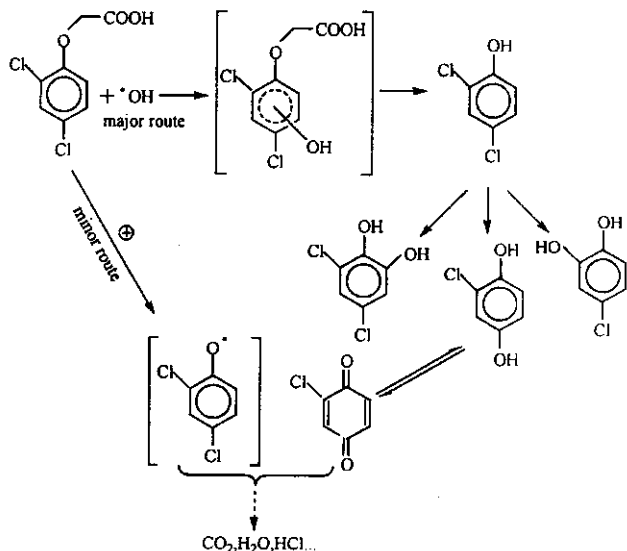


图 7 2,4-D 的光降解机理

Fig. 7 Photo-degradation mechanism of 2,4-D

4 结 论

研究了过渡金属离子 Pt(IV) 修饰的非晶态微孔 TiO₂ 光催化剂 (AMM-Ti), 发现在可见光的作用下 AMM-Ti 可以产生光电流; 掺杂量 Pt 为 3.0% 的 AMM-Ti 对 2,4-二氯苯氧基乙酸可获得最大的降解速率; HPLC 和 GC/MS 分析结果表明, 2,4-二氯苯酚是主要的中间产物, 降解反应符合 Langmuir-Hinshelwood 方程式, 计算了不同温度下的反应速率常数 k 和吸附平衡常数 K ; 在实验的基础上, 提出了 2,4-二氯苯氧基乙酸的降解反应机理和电荷分离机理。

参 考 文 献

- [1] Bard A J. *Science*, 1980, **207**: 139
- [2] Memming R. *Top. Curr. Chem.*, 1988, **143**: 79
- [3] Gerischer H. *Electrochim. Acta*, 1990, **35**: 1677
- [4] Honda K, Fujishima A. *Nature*, 1972, **238**: 37
- [5] Meissner D, Memming R, Kastening B. *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **96**: 34
- [6] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, Bshnemann D W. *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 69
- [7] Bahnemann D W. *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 1994, **42**: 378
- [8] Shi Yanli (史彦莉), Zhang Xiaogang (张校刚), Li Hulin (力虎林). *Chin. J. Chem. Phys.* (高等学校化学学报), 2001, **22**: 321
- [9] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T Jr. *Chem. Rev.*, 1995,

95: 735

- [10] Tong Shaoping (童少平), Leng Wenhua (冷文华), Zhang Zhao (张昭), Zhang Jianqing (张鉴清). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 65
- [11] Ding Yanwei (丁延伟), Wu Ying (吴纓), Fan Chongzheng (范崇政). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 465
- [12] Sheng Hangyan (沈杭燕), Zhang Jinxia (张晋霞), Tang Xinshuo (唐新硕). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 497
- [13] Zhou Hua jun (周华军), Wang Dazhi (王大志), Liu Jinhua (刘金华). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 61
- [14] Kamat P V. *Chem. Rev.*, 1993, **93**: 267
- [15] O'Regan B, Gratzel M. *Nature*, 1991, **353**: 737
- [16] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 13669
- [17] Ichihashi Y, Yamashita H, Anpo M. *Functional Materials*, 1996, **16**: 12
- [18] Chemseddine A, Mortiz T. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999: 235
- [19] Shui Miao (水淼), Yue Linhai (岳林海), Xu Zhude (徐铸德). *Acta Phys. Chim. Sinica* (物理化学学报), 2000, **16**: 459
- [20] Yan Pengfei (闫鹏飞), Zhou Derui (周德瑞), Wang Jianqiang (王建强), Yang Libin (杨立斌), Zhang Di (张迪), Fu Honggang (傅宏刚). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2002, **23**: 2317
- [21] Li Fangbai (李芳柏), Li Xiangzhong (李湘中), Li Xinjun (李新军), Wan Hongfu (万洪富). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2001, **59**: 1072
- [22] Chen Yunxia (陈云霞), Liu Weimin (刘维民), Zhang Pingyu (张平余), Shao Shijun (邵士俊). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2002, **23**: 1574
- [23] Ohtani B, Ogawa Y, Nishimoto S. *J. Phys. Chem.*, 1997, **101**: 3746
- [24] Keck H, Schindler W, Knoch F, Kisch H. *Chem. Eur. J.*, 1997, **3**: 1638
- [25] Huang Xingjiu (黄行九), Pi Zongxin (皮宗新), Liu Jinhuai (刘锦淮). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2003, **24**: 1459
- [26] Trillas M, Peral J, Domenech X. *Appl. Catal. B: Environmental*, 1995, **5**: 377
- [27] Su Mianceng (苏勉曾). *Solid Chemistry Introduction* (固体化学导论), Beijing (北京): Beijing University Press (北京大学出版社), 1986. 109