

• 研究论文 •

TiO₂膜电极光电催化降解苯甲酸的机理研究

杨娟^{*a} 戴俊^a 缪娟^a 李建通^a 赵进才^b

(^a河南理工大学物理化学学院 焦作 454003)

(^b中国科学院化学研究所分子科学中心光化学重点实验室 北京 100080)

摘要 利用自制纳米 TiO₂ 薄膜作电极, 对苯甲酸光电催化降解过程进行了系统研究. 同时利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射图谱(XRD)和光电流-电压响应谱分析光催化剂的微观性质和光电性能. 选取较高的 pH 10.5, 以利于苯甲酸降解中间产物的检测(GC/MS). 通过对比光电催化与单一的 TiO₂ 光催化体系中苯甲酸的降解动力学、总有机碳(TOC)的去除率、降解产物的生成(GC/MS)及活性自由基物种的产生(ESR), 提出光电催化降解苯甲酸的具体反应路径和氧化机理. 羟基化的苯甲酸在羟基自由基与活性氧自由基的共同作用下, 经由含六个碳原子的二酸(顺式己二烯二酸), 被进一步氧化成小分子酸和 CO₂.

关键词 TiO₂ 电极; 光电催化; 苯甲酸; 矿化; 机理

Mechanism on Photocatalytic Degradation of Benzoic Acid with TiO₂-film Electrode

Yang, Juan^{*a} Dai, Jun^a Miao, Juan^a Li, Jiantong^a Zhao, Jincai^b

(^a Department of Physical Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003)

(^b Key Laboratory of Photochemistry, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The supported nano-TiO₂ electrode was prepared in laboratory, and the photoelectrocatalytic degradation of benzoic acid under UV irradiation was investigated detailedly. The micro-structure and photoelectrocatalytic property of TiO₂-film were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and photo-current response. A value of pH 10.5 was chosen to detect more intermediates generated during the photoelectrocatalytic degradation of benzoic acid by GC/MS. The degradation kinetics, removal yield of total organic carbon, degraded intermediates and the formation of active radical species in different experimental conditions were examined by HPLC, TOC, GC/MS and spin-trap ESR spectrometry. According to above experimental results, the mechanism of benzoic acid photocatalytic degradation was deduced initially. Due to the combined effect of hydroxyl and active oxygen radicals, the hydroxylated benzoic acid, via *cis,cis*-muconic acid, was decomposed into low molecular weight acid and CO₂.

Keywords TiO₂ electrode; photoelectrocatalysis; benzoic acid; mineralization; mechanism

TiO₂ 因其氧化能力强、光稳定性高、无毒等特性, 在光催化领域表现出极其诱人的应用前景, 催化剂的固定解决了 TiO₂ 颗粒回收难的问题, 但光催化氧化技术

中量子效率低的问题仍无法解决. 光电协同催化氧化技术是近年来学者们提出的一种可有效促进光生电子与空穴分离并利用光电协同作用的增强型光催化氧化技

* E-mail: yangjuan@hpu.edu.cn

Received January 4, 2009; revised March 3, 2009; accepted April 30, 2009.

河南省科技攻关项目(No. 0624440034)、河南理工大学博士基金(No. B2008-58648265)资助项目.

术^[1-3]. TiO_2 光电极在外加电场的作用下, 电极内部通过形成电势梯度, 促使光生空穴与电子向相反方向移动, 从而抑制光生电荷间的复合, 提高光催化的量子产率和对有机污染物的降解效率. 更重要的是, 通过不同偏压可以控制 TiO_2 光电极/电解液界面处的自由基物种的产生和自由基反应, 从而可以更深入地探讨光催化反应的机理. 我们^[4]最近报道了在可见光照射下, 利用 TiO_2 纳米膜电极光电催化降解染料罗丹明 B (RhB) 的研究, 通过对比不同偏压下 RhB 的降解动力学、中间产物、TOC 及活性自由基物种, 结果表明, 只有染料正离子自由基与超氧阴离子自由基之间的反应才能导致 RhB 的降解与矿化.

苯甲酸作为一种难生物处理的有机化合物, 通常为多种芳香族有机化合物的降解中间体^[5]. 本论文以苯甲酸为模型化合物, 利用溶胶-凝胶与水热法制备的 TiO_2 薄膜为工作电极和光电化学的方法, 通过测定不同条件下苯甲酸的降解动力学、中间产物的生成与转化、总有机碳的去除和活性自由基的产生, 详细研究了苯甲酸的具体降解路径, 为深入研究光催化的反应机理提供实验依据.

1 实验部分

1.1 试剂

TiO_2 工作电极是按文献[4]中报道的方法制得的负载型 TiO_2 光催化剂, 载体为氧化铟锡透明导电玻璃 (TCO), 购于深圳莱宝高科技股份有限公司; 羟基乙酸、顺式丁烯二酸、丁二酸、反式丁烯二酸、羟基丁二酸、顺式己二烯己二酸、1,1,1,3,3,3-六甲基二硅烷(HMDS)、三甲基氯硅烷(TMSCl)和无水吡啶购于百灵威化学有限公司; 苯甲酸、对羟基苯甲酸、间羟基苯甲酸、水杨酸、草酸、丙二酸和其它试剂都为分析纯, 使用前未经纯化.

1.2 反应装置

光电反应装置为自制的两池反应器, 两反应池间有一多孔的半透膜以确保电解质($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$)透过; 标准的三电极体系包括 TiO_2 工作电极、对电极($0.5 \text{ cm}\times 4 \text{ cm Pt foil}$)和饱和甘汞电极(SCE); 光电催化降解实验中, TiO_2 电极被置于一反应池中, 光活化面积约为 6 cm^2 , 参比电极与对电极被放于另一反应池中并隔绝光照; 恒电位仪 DJS-292 与上述反应池相连接以便于施加偏压至 TiO_2 电极并测定光电化学参数. 反应光源为 100 W 的汞灯, 并配有冷却装置和滤光片, 只允许 $330 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$ 波长的光通过.

1.3 测定及分析方法

光照前及每隔一定的光照时间, 取出约 0.5 mL 的

反应液样品, 样品中苯甲酸的定量是在 Dionex 高效液谱上进行的(Dionex P580 pump and UVD340S diode array detector), 色谱条件是 Intersil ODS-3C-18 反相色谱柱, 淋洗液为二次蒸馏水和甲醇双相淋洗, 淋洗液配比为甲醇 55%, 磷酸缓冲溶液 0.1%, $V(\text{磷酸}) : V(\text{蒸馏水}) = 45\%$, 流速为 1.0 mL/min .

用作气谱-质谱联用(GC/MS)分析的样品制备方法^[6]如下: 反应后的溶液(50 mL)减压下浓缩至约 1 mL , 冷冻干燥除去其中水分; 对干燥后的样品进行硅烷化, 于 1.0 mL 的塑料离心管中分别加入 0.1 mL 的无水吡啶、 0.1 mL 的六甲基二硅烷(HMDS)和 0.05 mL 三甲基氯硅烷(TMSCl), 所得混合物剧烈振荡 1 min 并室温静置约 10 min ; 然后过滤该混合物除去其中的沉淀, 得到的清液可直接进行 GC/MS 分析. 气质联用分析是在 Trio-2000 GC-MS 系统上进行的, 进样口温度 $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 分析柱为 DB-5($25 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}$)毛细管色谱柱. 分析过程中柱温的设定程序如下: $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 5 min , 然后以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速度升至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

电子自旋共振(ESR)测量是在室温下使用 Bruker Model EPR 500E 光谱仪测定的, 光源即为苯甲酸光电降解实验用的紫外灯, 仪器参数设置分别为: Center field = 3443 G , Sweep width = 100.0 G , Microwave frequency = 9.64 GHz , Modulation frequency = 100.0 kHz , Power = 10.05 mW . TiO_2 纳米薄膜的形貌采用 S-4300F 型场发射扫描电子显微镜(日立)进行表征; TiO_2 薄膜的晶体结构是用 Rigaku D/max-2500 型全自动粉末 X 射线衍射仪(日本理学电机株式会社)测定的, 使用的是 $\text{Cu K}\alpha$ 射线; 反应溶液的总有机碳(TOC)是用 Tekmar Dohrmann Apollo 9000 TOC 分析仪测定的.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1A 为 TiO_2 薄膜的扫描电镜照片, 从图 1 中可看到薄膜表面较平坦且结构致密, TiO_2 颗粒分布均匀, 直径约为 35 nm ; 薄膜截面的电镜照片(内插图)显示电极厚度约为 $2 \text{ }\mu\text{m}$. 另外, 我们还估算了单位面积电极上所负载的催化剂 TiO_2 的量约为 0.5 mg/cm^2 .

图 1B 为 TiO_2 光催化剂的 XRD 图谱, 图中最强衍射峰 2θ 角为 25.32° , 这与标准锐钛矿型 TiO_2 谱线中 2θ 角为 25.28° 的最强特征峰相符, 可确认为锐钛矿型 TiO_2 ^[7]. 根据 Scherrer 公式: $D = k\lambda/\beta\cos\theta$, 计算得 TiO_2 的平均粒径为 36.8 nm , 这与 SEM 的结果基本吻合.

光电流是半导体 TiO_2 电极的一个重要特性. 图 2 是 TiO_2 膜电极在 $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 紫外灯照射下

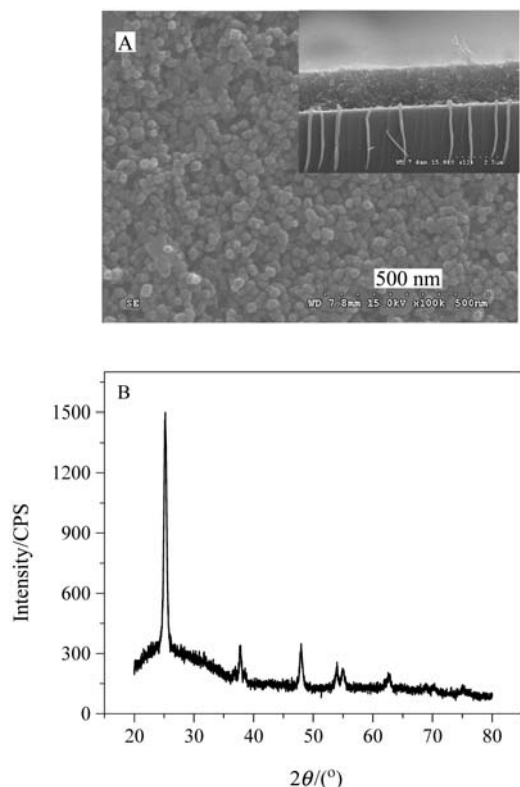


图1 (A) TiO₂薄膜的SEM照片; (B) TiO₂/TCO电极的XRD图谱

Figure 1 (A) SEM images of TiO₂ film; (B) XRD patterns of the TiO₂ film on TCO substrates

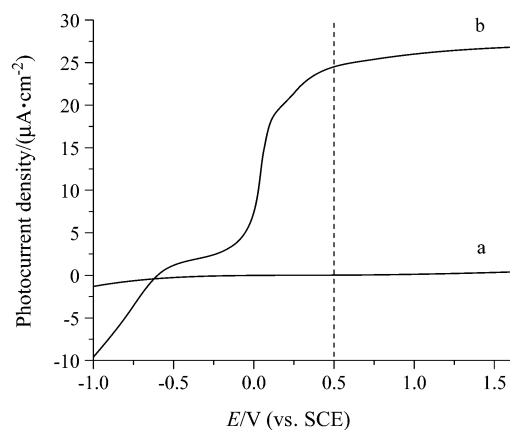


图2 TiO₂电极光电流响应曲线(0.1 mol/L Na₂SO₄, pH≈5.8)

Figure 2 Photocurrent of TiO₂ electrode (0.1 mol/L Na₂SO₄, pH≈5.8)

(a) under dark condition; (b) UV irradiation. Scan rate=10 mV·s⁻¹

的外加偏压与光电流密度关系图。从图可知,暗电流很小,外加偏压对其影响不大。光电流比暗电流大得多,外加偏压-0.6 V (vs. SCE)时即产生光电流,这是由于该偏压在本实验条件下略高于TiO₂的平带电势^[8],可以实现光生电荷的分离。光电流随着外加偏压的增大而增大,图2显示0.5 V (vs. SCE)是TiO₂膜电极外加阳极偏

压的饱和值,这个偏压值可被认为是能够有效控制电子和空穴复合的电压,所以在下面的实验中所加阳极偏压均为0.5 V (vs. SCE)。

2.2 光电催化降解实验

2.2.1 pH对光电催化降解苯甲酸的影响

溶液pH是影响光催化反应的一个重要因素,一方面由于TiO₂的等电点为6左右,在更酸的pH条件下催化剂表面带有正电荷,而更高的pH时TiO₂表面带负电荷;另一方面对于带有某种电荷的有机底物,如有机酸、喹啉及其衍生物等^[9-11],溶液pH还会影响底物的存在形式及在TiO₂表面的吸附-脱附特性。为了研究pH对光电催化降解苯甲酸的影响,我们做了一系列不同初始pH条件的光电催化降解实验,其降解动力学曲线如图3所示。底物苯甲酸的pK_a为4.2,是一种弱的有机酸,如pH为10.5时,底物主要以苯甲酸阴离子的形式存在,较易于吸附在正偏压作用下的TiO₂电极表面;而pH为2.5时,底物主要以苯甲酸分子的形式存在,因此溶液的pH对苯甲酸的存在形式及其在TiO₂电极表面的吸附与脱附会产生显著影响。表1给出了不同pH苯甲酸降解的相关数据,在初始pH为2.5时,按准一级动力学模拟,苯甲酸的降解速率常数 k 仅为 $9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,而且UV光照射240 min后,溶液pH由初始的2.5降为2.1。但是在苯甲酸溶液初始pH为10.5时,其降解速率常数 k 达到 $16 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (几乎是pH为2.5时的1.8倍),相应溶液的pH也由初始的10.5降为4.4。表1中数据充分显示较高的初始pH有利于苯甲酸的降解,而且在苯甲酸的降解过程中形成了一些酸性的中间产物。

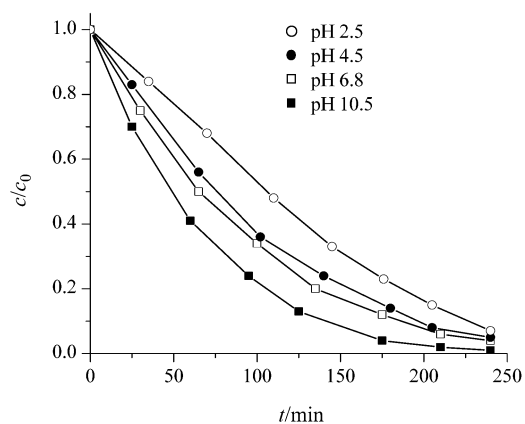


图3 初始pH对苯甲酸($2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)光电催化降解动力学的影响

Figure 3 Effect of initial pH value on the kinetics of photocatalytic degradation of benzoic acid ($2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

此外,从表1中数据还可看出,溶液初始pH对TOC的去除也有一定影响。不同的是,与降解速率常数

表 1 UV 照射 240 min 后, pH 对苯甲酸降解动力学、TOC 去除率的影响

Table 1 Effect of pH on the benzoic acid degradation and TOC removal after 240 min UV irradiation

No.	pH		苯甲酸降解		TOC 去除率/%
	开始	结束	k/min^{-1}	苯甲酸降解程度/%	
1	2.5	2.1	0.009	93	70
2	4.5	2.6	0.011	95	66
3	6.8	2.8	0.012	96	63
4	10.5	4.4	0.016	99	55

相比, 初始 pH 对 TOC 去除率的影响有着相反的趋势. pH 为 2.5 时, 其降解速率常数 k 仅为 $9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 但 UV 光照射 240 min 后, TOC 去除率达到了 70%. 但是 pH 为 10.5 时, TOC 去除率只有 55%. 这些结果表明酸性条件更有利于苯甲酸降解中间产物的进一步氧化与矿化.

本反应体系选取 pH 10.5, 原因主要有下面三个: (1) 溶液 pH 越高, 所含 $c(\text{OH}^-)$ 越高, 被光空穴氧化生成的 $c(\text{OH}^\cdot)$ 越高, 越有利于苯甲酸的降解^[12,13]; (2) pH 越高, 能被检测到的降解中间产物种类越多, 越有利于研究苯甲酸的降解途径^[6,14]; (3) 尽管此时 TiO_2 颗粒表面显负电性, 但带有部分负电荷的苯甲酸及其降解中间产物在阳极偏压的作用下可以实现其在电极表面的吸附.

2.2.2 不同条件下苯甲酸的降解动力学

光电催化降解体系中, 苯甲酸的降解可能有下面三条途径: 光催化氧化、直接电解及光电协同催化, 图 4A 显示了苯甲酸在不同条件下的降解动力学. 无光照, 只有正偏压 0.5 V 时, 苯甲酸几乎无降解. 对光催化氧化及光电协同催化的实验结果进行准一级反应动力学拟合, 发现两种条件下苯甲酸的降解均符合准一级动力学. 通过拟合, 光催化反应的降解速率常数为 $8.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (相关系数 R^2 0.993), 光电催化的降解动力学常数为 $1.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (相关系数 R^2 0.998), 几乎是光催化降解反应的两倍.

同时我们还对不同实验条件下苯甲酸溶液的 TOC 进行了测定, 20 min 预吸附饱和后的 TOC 变化曲线如图 4B 所示. 光电催化反应体系中, 经过 72 min 紫外光照射, 约 35% 的苯甲酸被降解, 但此时对应的 TOC 为 $11.99 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 而光催化氧化体系中, 35% 苯甲酸被降解掉时对应的 TOC 为 $10.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (同样的, 65% 的苯甲酸被降解掉时对应的光电催化实验是在 30 min, 此时对应的 TOC 为 $14.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而光催化降解体系中的 TOC 为 $13.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 这说明相对于单一的光催化降解, 光电催化体系由于 $c(\text{OH}^\cdot)$ 的增大^[15], 苯甲酸的降解速率增加近一倍, 但 TOC 的去除并没有发生相应比例

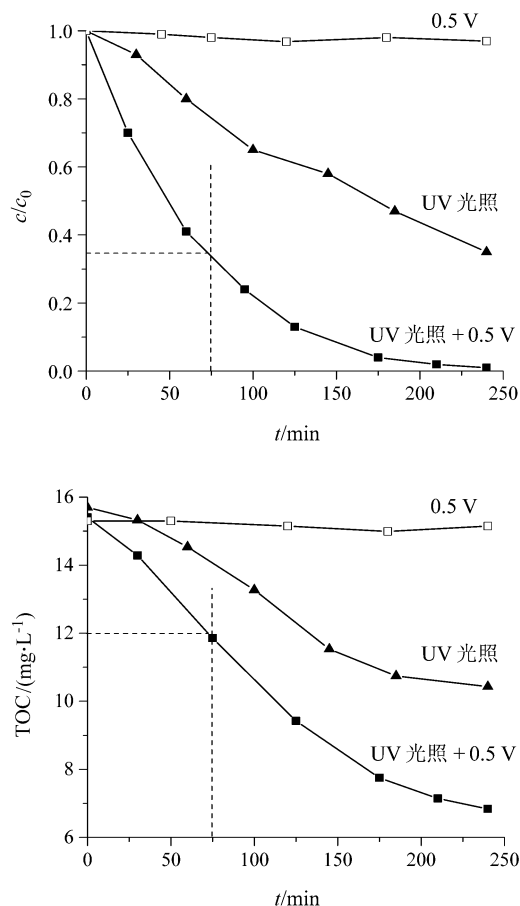


图 4 苯甲酸($2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, pH 10.5)在不同条件下的(A)降解动力学, (B) TOC 变化曲线

Figure 4 (A) Degradation kinetics of benzoic acid ($2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, pH 10.5), (B) temporal changes in TOC under different conditions

的变化, 这些实验数据充分表明 TiO_2 光电催化体系中, 苯甲酸的降解速率与其矿化之间不存在直接的正比关系, 两者间的关系更主要地取决于降解中间产物的稳定性如何及污染物的具体降解途径.

2.2.3 降解产物的分析(GC/MS)

对于 TiO_2 光催化反应体系, 降解产物的检测有利于了解污染物的降解路径. 对于苯甲酸的降解过程, 以前的研究^[16-18]大多采用高压液相色谱(HPLC)检测羟基化产物的生成, 这些实验结果只能表明 TiO_2 光催化的初始过程及反应机理. 为了更进一步研究苯甲酸的光催化降解途径, 我们对光电催化降解一定时间如 90 min 的反应溶液进行预处理, 并对得到的混合物用硅烷化试剂进行衍生化^[6], 用气质联用(GC-MS)分析仪进行测定, 得到的硅烷化产物气谱图如图 5A 所示. 结果表明在目前的实验条件下, 苯甲酸的降解过程除生成加羟基产物以外, 还产生了大量的开环产物. 这些开环产物主要包括一些饱和或不饱和的二酸, 和一些羟基取代的二酸, 除了羟基丙二酸(表 2, No. 7)以外, 所有的产物均用标准

物进行了定性分析, 通过与这些标准物质的气谱和质谱图相对比来确定其结构, 它们的EI-MS数据如表2所示. (在用标准物质进行定性分析时, 采用同样的样品处理方法及同样的GC-MS分析条件).

在这些开环产物中, 图5峰10对应的产物是含有6个碳原子的己二烯二酸, 峰10分裂为两个峰是因为该

产物有顺、反异构体, 在紫外光的照射下, 顺式二酸部分地转变为反式结构. 它是在目前的实验条件下检测到的含碳原子个数最多的一种开环产物, 我们推测可能是苯甲酸发生苯环断裂首先生成的一种中间产物, 因此, 研究它的光催化降解过程将进一步揭示苯甲酸的降解途径. 同样地, 以顺式己二烯二酸为反应底物, 我们对

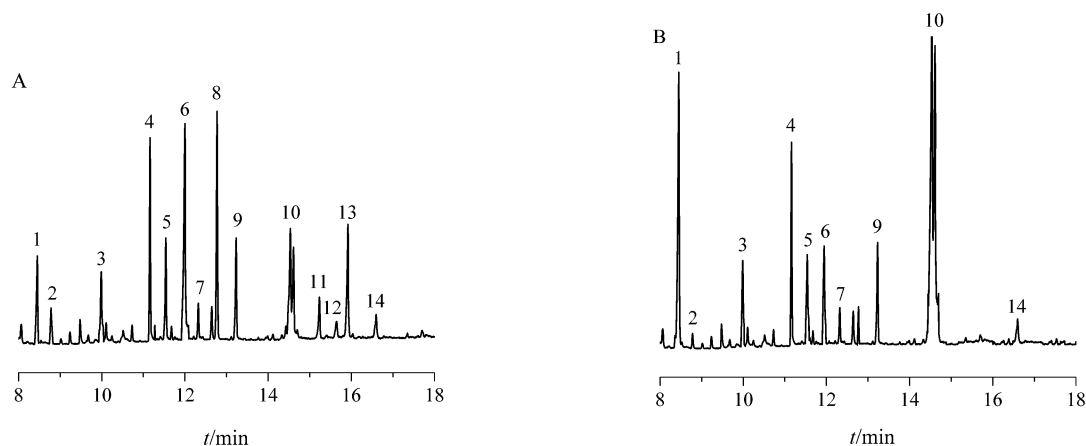


图5 光电催化部分降解所得产物硅烷化处理后的气谱图(A)苯甲酸(2×10^{-4} mol/L, pH 10.5); (B)顺式己二烯二酸(2×10^{-4} mol/L, pH 10.5)

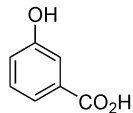
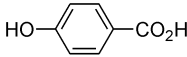
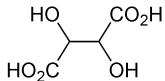
Figure 5 Representative GC traces obtained on partial photoelectrocatalytic degradation and silylation of the mixture (A) benzoic acid (2×10^{-4} mol/L, pH 10.5); (B) muconic acid (2×10^{-4} mol/L, pH 10.5)

表2 图5A中各个产物峰所对应的质谱(EI-MS)数据^a

Table 2 EI-mass spectra data of various peaks in Figure 5A

No.	Retention time/min	Intermediate	Formula weight	<i>m/z</i> values (mass-to-charge ratio) of EI-mass spectra (relative abundance)
1	8.43	HO ₂ C—CO ₂ H	234	73 (27), 75 (29), 147 (100), 190 (31), 100 (6)
2	8.79	HO ₂ C—CH ₂ OH	220	66 (10), 73 (62), 75 (22), 79 (12), 93 (24), 147 (100), 148 (16), 149 (11), 177 (12)
3	10.00	HO ₂ C—CH ₂ CO ₂ H	248	73 (25), 147 (100), 148 (17), 149 (9), 233 (5)
4	11.16	HO ₂ C—CH=CH—CO ₂ H	260	73 (36), 75 (9), 93 (24), 95 (8), 147 (100), 148 (17), 149 (9), 245 (8)
5	11.53	HO ₂ C—CH ₂ —CH ₂ —CO ₂ H	262	73 (25), 75 (10), 93 (6), 147 (100), 148 (17), 149 (9), 247 (10)
6	11.99	HO ₂ C—CH=CH—CO ₂ H	260	73 (38), 75 (20), 93 (27), 95 (10), 133 (8), 143 (21), 147 (50), 148 (9), 149 (7), 245 (100), 246 (20), 247 (10)
7	12.30	HO ₂ C—CH(OH)—CO ₂ H	336	73 (89), 75 (18), 133 (7), 147 (100), 148 (9), 221 (6), 292 (12), 321 (6)
9	13.23	HO ₂ C—CH(OH)—CH ₂ —CO ₂ H	350	73 (100), 75 (32), 133 (7), 147 (77), 190 (12), 233 (22), 234 (5), 307 (5), 335 (11)
10	14.56		286	73 (37), 75 (15), 79 (6), 93 (18), 95 (7), 147 (83), 148 (14), 149 (8), 153 (6), 169 (100), 170 (14), 271 (8)
11	15.23		282	73 (62), 75 (9), 93 (55), 95 (36), 126 (24), 147 (21), 193 (60), 223 (75), 224 (36), 267 (100), 268 (23), 282 (28)

续表

No.	Retention time/min	Intermediate	Formula weight	m/z values (mass-to-charge ratio) of EI-mass spectra (relative abundance)
12	15.64		282	73 (58), 75 (11), 91 (15), 93 (50), 95 (18), 126 (20), 147 (29), 193 (49), 223 (61), 224 (13), 267 (100), 268 (25), 269 (10), 282 (38)
13	15.93		282	73 (75), 75 (10), 93 (70), 95 (23), 126 (26), 147 (13), 193 (72), 194 (13), 223 (90), 224 (19), 267 (100), 268 (22), 282 (21)
14	16.58		440	73 (100), 75 (11), 93 (6), 147 (66), 148 (10), 189 (7), 219 (7), 227 (5), 292 (13), 293 (7)

^a Peak 8 was benzoic acid with retention time of 12.75 min.

光电催化降解一定时间如 40 min 的反应溶液进行硅烷化处理, 并用气质联用进行分析, 得到的产物气谱图如图 5B 所示, 其中图 5B 中的峰 10 对应的是反应物己二烯二酸. 通过对比图 5A 与 5B 中的产物峰, 可明显看出在目前的光电催化反应体系中, 苯甲酸的降解首先经历苯环的羟基化过程, 然后经过 6 个碳的二酸(表 2, No. 10), 进一步氧化生成小分子二酸, 最终部分矿化为二氧化碳与水.

2.3 光电催化降解的机理研究

2.3.1 ESR 谱图的分析

为了研究苯甲酸的光电催化降解机理, 利用上述降解实验中的紫外光源, 检测了不同条件下的自由基信号. 图 6A 和 6B 分别对应的是 0.5 V 偏压并 UV 照射下, 于水相和甲醇相中检测到的自由基信号, 为了与光电催化体系相比较, 我们同时还测定了 TiO₂ 膜光催化体系中的自由基信号, 如图 6C 和 6D 所示. 图 6A 和 6C 给出

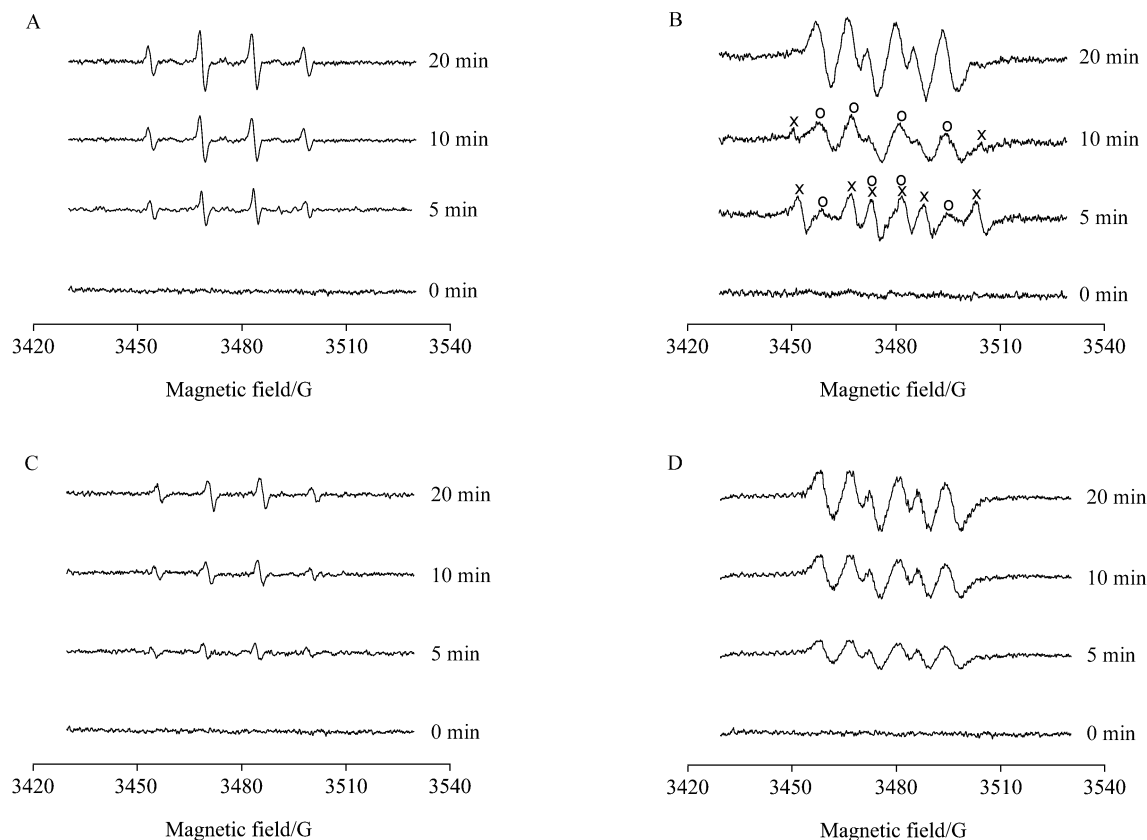


图 6 不同条件下检测到的 DMPO 自旋加合物的 ESR 信号

Figure 6 DMPO spin-trap ESR spectra of TiO₂-film photocatalytic system under different conditions

(A) In aqueous solution when applied 0.5 V under UV irradiation; (B) in methanolic media when applied 0.5 V under UV irradiation; (C) in aqueous solution only under UV irradiation; (D) in methanolic media only under UV irradiation

了特征强度为 1:2:2:1 的 DMPO-HO[•] 加合物的 ESR 谱, 这表明羟基自由基不管是在光电协同催化体系还是单纯的光催化体系中都是存在的. 从图 6A 和 6C 还可看出 DMPO-HO[•] 信号的强度在 UV 照射的初期迅速增加, 20 min 左右达到最大值, 而且光电催化体系中的 DMPO-HO[•] 信号强度(图 5A)约为 TiO₂ 膜光催化体系中(图 6C)的两倍, 这一结果正与图 4A 中所示的降解动力学相一致.

对 TiO₂ 膜光催化体系, 可能存在的活性自由基除了光空穴 h⁺ 氧化 H₂O/HO⁻ 产生的 HO[•] 外, 还有 O₂ 被光生电子还原产生的超氧负离子自由基 O₂^{•-}, 超氧的自旋加合物 DMPO-O₂^{•-} 在水相中没被检测到, 这可能是由于 O₂^{•-} 在水中非常容易歧化的缘故^[19], 于甲醇相中检测到的自由基信号如图 5D 所示. 图 5D 显示的超精细分裂常数为 $\alpha^N=13.3$ G, $\alpha^H=10.4$ G 的六重峰为 DMPO-O₂^{•-}/DMPO-HOO[•] 的特征信号^[20], 其信号强度在照射初期也是逐渐增加, 20 min 左右达到最大值. 但是在光电协同催化体系中, 于甲醇相中检测到了不同的 ESR 信

号, 如图 6B 所示. 从图 6B 可看出, DMPO 加合物的信号由 5 min 的一复合谱变为 20 min 时的单一信号谱, 而且 20 min 时的信号与 DMPO-O₂^{•-} 的信号完全相同. 在这一实验条件下, 由于高活性的 HO[•] 进攻溶剂分子并从甲醇中抽取一个氢原子, 首先生成大量的 HOCH₂[•] 自由基, DMPO-HOCH₂[•] 的信号如图 6B 中“×”标记所指的那些峰^[21]. 尽管强度比较弱, 但是在照射的初始阶段(5 min)同时出现了另一种新的自由基信号(以“○”标记的一组峰), 应为 DMPO-O₂^{•-}/DMPO-HOO[•] 的特征信号, 而且随着照射的进行, 这一自由基信号迅速增强. 有文献^[22]报道, HOCH₂[•] 与 O₂ 经过加成很快反应产生稳定的 HOCH₂OO[•] (其 DMPO 加合物与 DMPO-O₂^{•-} 有着类似的 ESR 谱), 图 6B 中 20 min 时的 ESR 信号应归因于这两个自由基的形成. 这些实验结果表明在该 TiO₂ 光电催化体系中, 也检测到了活性氧自由基的存在, 只不过其中的一部分来源于 HOCH₂[•] 与 O₂ 加成产生的 HOCH₂OO[•].

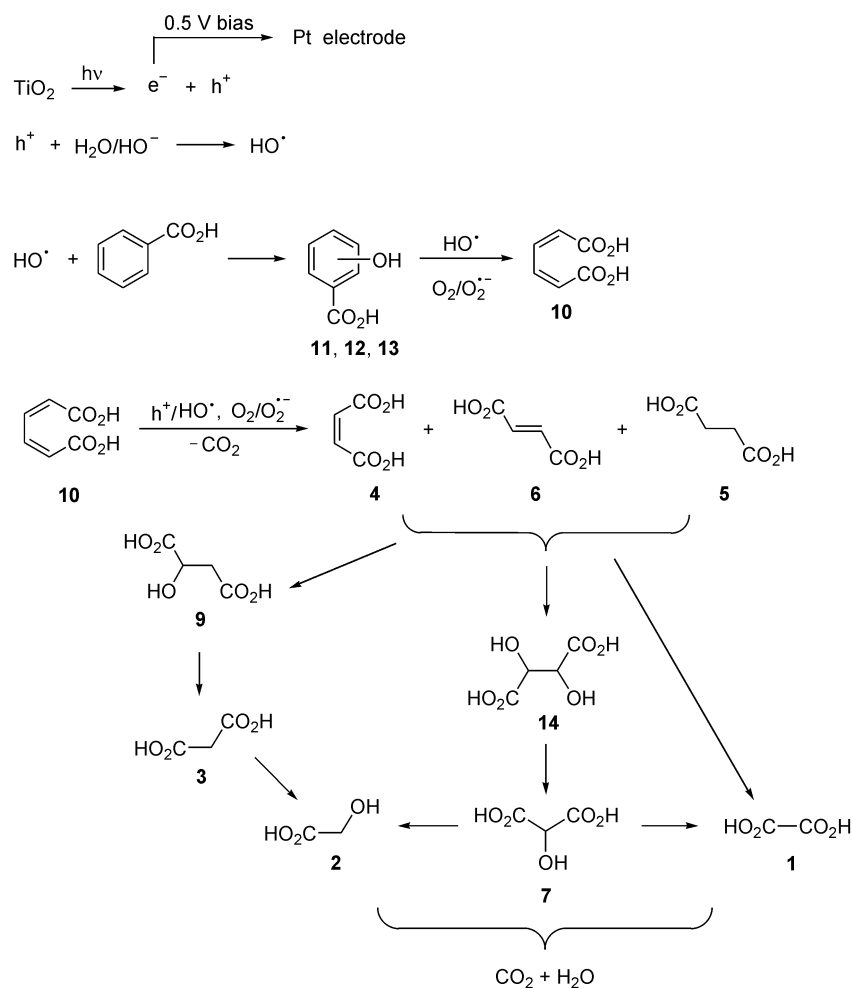


图 7 TiO₂ 电极在 0.5 V 偏压并 UV 照射下, 苯甲酸光电催化降解过程的机理图

Figure 7 Proposed pathway of the photoelectrocatalytic degradation of benzoic acid when applied 0.5 V under UV illumination

Number of these intermediates corresponds to that of Table 2

2.3.2 降解途径

基于上面的实验数据, 苯甲酸的光电催化降解首先经历苯环的羟基化过程, 检测到三种加羟基产物(图 5A 和表 2 所示), 这一结论与以前的研究^[16-18]相类似, 不同的是由于光电协同作用, $c(\text{OH}^\cdot)$ 增加(图 6A 与图 6C), 使得苯甲酸的降解动力学提高近一倍(图 4A), 这可认为是苯甲酸的初始氧化过程, 这一步骤中 OH^\cdot 起着主要作用. 对比图 4A 与图 4B 所示数据, 并与图 6 中检测到的 ESR 信号相结合(图 6B 与图 6D), 我们推测苯甲酸的加羟基产物在后续的氧化过程(或是矿化)中, 除了 OH^\cdot 的作用外, 还需要其它活性物种如超氧自由基的存在. 这一机理分析和以前的一些研究结论^[6,23-25]是相类似的, 如 Pichat 等在 UV 照射下光催化降解喹啉的过程中, 通过研究 SOD 的加入对降解的影响与 pH 对中间产物的影响, 提出下面的反应机理: 首先是羟基自由基的进攻或空穴直接氧化活化底物, 然后超氧自由基和所生成的底物正离子自由基间的反应导致芳香环的开裂. 通过 GC-MS 检测到的含 6 个碳原子的己二烯二酸(图 5A)是检测到的苯环断裂后首先生成的中间产物, 该二酸在 OH^\cdot 与活性氧物种的共同作用下进一步氧化最终生成小分子量的二酸(表 2 所示)、 CO_2 和 H_2O . 根据如上所得结论, 可以提出下面的苯甲酸光电催化降解机理, 如图 7 所示(需要说明的是图 7 所示只是本实验条件下苯甲酸降解的一种主要途径, 除此之外, 还可能存在其它的降解路径).

3 结论

(1) 经扫描电镜、X 射线衍射和光电响应等方法表征, 本实验制得的催化剂为锐钛矿型 TiO_2 , 其颗粒分布均匀, 纳米粒径小, 具有较强的光电催化性能.

(2) 较高的 pH 有利于苯甲酸的降解, 同时能检测到更多的中间产物. 羟基化的苯甲酸经由顺式己二烯二酸, 进一步催化氧化生成小分子量的二酸、 CO_2 和 H_2O .

(3) 光电催化体系中 $c(\text{OH}^\cdot)$ 的增加, 使得苯甲酸的降解速率常数提高近一倍, 但是后续的氧化或矿化过程除了羟基自由基的参与外, 可能还需要其它活性物种的存在, 如超氧阴离子自由基或基态氧分子.

References

1 Du, L.; Wu, J.; Li, G.-S.; Qin, S.; Hu, C.-W. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 2486 (in Chinese).
(杜琳, 吴进, 李桂英, 秦松, 胡常伟, 化学学报, **2006**,

64, 2486.)
2 An, T.-C.; Zhang, W.-B.; Zhu, X.-H.; Xiong, Y.; Sheng, G.-Y.; Fu, J.-M. *Chin. J. Catal.* **2003**, *24*, 338 (in Chinese). (安太成, 张文兵, 朱锡海, 熊亚, 盛国英, 傅家谟, 催化学报, **2003**, *24*, 338.)
3 Leng, W.-H.; Zhu, W.-C.; Ni, J.; Zhang, Z.; Zhang, J.-Q.; Cao, C.-N. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *300*, 24.
4 Yang, J.; Chen, C.-C.; Ji, H.-W.; Ma, W.-H.; Zhao, J.-C. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21900.
5 Mendez, R. R.; Cardona, M. N. *Catal. Today* **1998**, *40*, 353.
6 Li, X.; Cabbage, J. W.; Tetzlaff, T. A.; Jenks, W. S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8509.
7 Liu, Y.; Liang, P.; Guo, L.; Lu, H.-B. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 312 (in Chinese). (刘艳, 梁沛, 郭丽, 卢汉兵, 化学学报, **2005**, *63*, 312.)
8 Candal, R. J.; Zeltner, W. A.; Anderson, M. A. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 3443.
9 An, T.-C.; Xiong, Y.; Li, G.-Y.; Zha, C.-H.; Zhu, X.-H. *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *152*, 155.
10 An, T.-C.; Zhang, W.-B.; Xiao, X.-M.; Sheng, G.-Y.; Fu, J.-M.; Zhu, X.-H. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *161*, 233.
11 Beltran, F. J.; Ovejero, G.; Rivas, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 883.
12 Serpone, N.; Maruthamuthu, P.; Pichat, P.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H. *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, *85*, 247.
13 Doong, R. A.; Chen, C. H.; Maithreepala, R. A.; Chang, S. M. *Water Res.* **2001**, *35*, 2873.
14 Liang, H.-C.; Li, X.-Z.; Yang, Y.-H.; Sze, K.-H. *Chemosphere* **2008**, *73*, 805.
15 Wang, H.-Y.; Jiang, Z.-P.; Yang, H.-W. *Chin. J. Environ. Eng.* **2008**, *2*, 225. (王海燕, 蒋展鹏, 杨宏伟, 环境工程学报, **2008**, *2*, 225.)
16 Theodora, V.; Dionissios, M. *Chem. Eng. J.* **2008**, *140*, 15.
17 Roberto, A.; Raffaele, M. *Water Res.* **2004**, *38*, 1225.
18 Deng, Y.; Wellons, A.; Bolla, D.; Krzyaniak, M.; Wylie, H. *J. Chromatogr. A* **2003**, *1013*, 191.
19 Sawyer, D. T.; Valentine, J. S. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 393.
20 Harbour, J. R.; Hair, M. L. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1397.
21 Wu, T.-X.; Lin, T.; Zhao, J.-C.; Hidaka, H.; Serpone, N. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 1379.
22 Wallington, T. J.; Dagaut, P.; Kurylo, M. J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 667.
23 Pichat, P.; Guillard, C.; Amairic, L.; Renard, A.; Plaidy, O. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *38*, 391.
24 Cermenati, L.; Pichat, P.; Guillard, C.; Albin, A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2650.
25 Amalric, L.; Guillard, C.; Pichat, P. *Res. Chem. Intermed.* **1994**, *20*, 579.