

Pt/TiO₂ 光催化分解甲酸制氢反应的原位红外光谱研究

陈 涛^{1,2}, 吴国鹏^{1,2}, 冯兆池¹, 胡庚申^{1,2}, 苏伟光^{1,2}, 应品良¹, 李 灿¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 用原位红外光谱研究了无氧条件下 Pt/TiO₂ 光催化甲酸制氢反应机理。结果表明, 物理吸附的甲酸物种在光催化反应过程中向甲酸根离子转化, 而甲酸根离子则逐渐向碳酸盐物种转化。水蒸气的添加显著促进了甲酸在 Pt/TiO₂ 上光催化反应的进行, 并提高了产氢效率。提出了该光催化反应的可能机理。

关键词: 甲酸; 铂; 二氧化钛; 光催化; 红外光谱

中图分类号: O643 文献标识码: A

TiO₂ 光催化机理的研究一直受到人们的广泛关注^[1]。甲酸是一种基础有机化合物, 研究其在 TiO₂ 系列催化剂上的光催化反应机理对于深入认识 TiO₂ 光催化本质有着重要意义。而且, 甲酸是甲醇和其它许多含氧有机化合物在 Pt/TiO₂ 上光催化重整制氢反应过程中的重要中间产物^[2], 研究甲酸在 Pt/TiO₂ 上光催化制氢反应对于深入认识甲醇和其它含氧有机化合物光催化重整制氢反应的机理有着重要作用。目前, 已有一些关于 TiO₂ 系列催化剂上光催化氧化降解甲酸的研究报道^[3,4], 但是在无氧条件下光催化甲酸制氢反应机理的研究还非常少。本文采用原位红外光谱研究了无氧条件下甲酸在 Pt/TiO₂ 上的吸附及光催化制氢反应, 观察到甲酸在该光催化反应过程中逐步脱氢后形成的中间吸附物种, 提出了可能的反应机理。

采用浸渍法制得 Pt/TiO₂ 催化剂。将 TiO₂ (P25) 分散在 H₂PtCl₆ 水溶液中浸渍并搅拌 6 h, 然后在 373 K 下蒸干, 所得固体粉未经研磨后在 H₂ 气氛中 673 K 下还原 2 h 得到最终样品。Pt 的理论质量负载量为 0.5%。原位红外测试在 Nicolet Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪上进行。将压片后的样品(约 20 mg)在真空(0.1 Pa)条件下加热到 573 K 并保持 1 h。待样品温度降至室温后将甲酸蒸气引入红外池中, 吸附平衡后真空抽

除气相甲酸。在甲酸-水共吸附的实验中, 先将甲酸蒸气引入红外池中, 吸附平衡后真空抽除气相甲酸, 然后将约 100 Pa 水蒸气引入红外池。用 5 Hz, 70 mW, 355 nm 脉冲激光作为激发光源。光照条件下在原位红外池中生成的氢气经真空取样管取样后由 GC-920 型色谱仪(上海海欣公司)在线检测。

图 1 为 Pt/TiO₂ 催化剂上甲酸吸附与甲酸-水共吸附的红外光谱。图中主要吸收峰的位置及其归属列于表^[3~5]。可以看到, 甲酸在 Pt/TiO₂ 上吸附

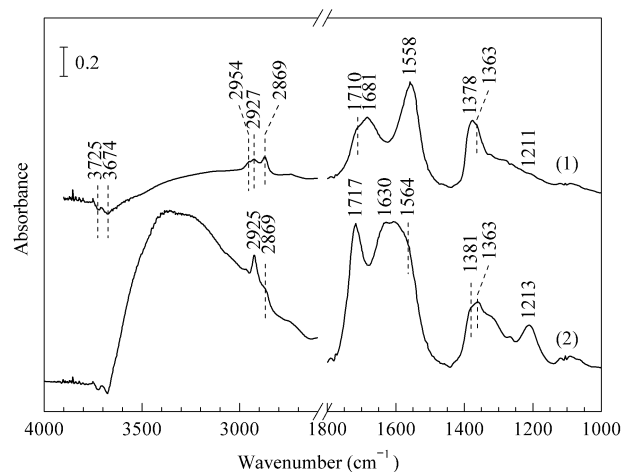


图 1 Pt/TiO₂ 催化剂上甲酸吸附与甲酸和水共吸附的红外光谱

Fig 1 FT-IR spectra of HCOOH adsorbed (1) and HCOOH and H₂O co-adsorbed (2) on Pt/TiO₂ catalyst

收稿日期: 2007-12-12. 第一作者: 陈 涛, 男, 1977 年生, 博士研究生。

联系人: 李 灿. Tel: (0411) 84379070; Fax: (0411) 84694447; E-mail: canli@dicp.ac.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20590363); 中国科学院大连化学物理研究所创新基金(K2006E2).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

后主要形成解离吸附的甲酸根离子吸附物种 HCOO_{ad} 以及两种物理吸附物种 $\text{HCOOH}(\text{a1})$ 和 $\text{HCOOH}(\text{a2})$, 其中 $\text{HCOOH}(\text{a1})$ 表示以二聚体形式物理吸附在样品上的甲酸物种, 而 $\text{HCOOH}(\text{a2})$ 表示和样品表面上羟基及少量水分子之间形成了氢键的甲酸吸附物种. 吸附甲酸后, 再向红外池中引入约 100 Pa 水蒸气, 可以看到在 $3500 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 处较宽的包峰其强度明显增强. 该包峰一般对应于氢键中 O-H 振动. 在 1630 cm^{-1} 处出现的吸收峰为物理吸附的水分子 $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$ 对应的 H-O-H 弯曲振动^[3]. 还可以看到, HCOO_{ad} 物种对应的红外吸收峰强度基本不变, $\text{HCOOH}(\text{a1})$ 物种对应的吸收峰 (1681 cm^{-1}) 强度明显下降, 而 $\text{HCOOH}(\text{a2})$ 物种对应的吸收峰 (1717 和 1213 cm^{-1}) 强度明显增强, 说明大量水分子存在时 $\text{HCOOH}(\text{a1})$ 物种逐渐向 $\text{HCOOH}(\text{a2})$ 物种转化.

表 1 甲酸吸附物种的红外吸收峰及其归属

Table 1 Bands observed in HCOOH adsorption and their assignments

Assignment	HCOOH adsorption (cm^{-1})	HCOOH and H_2O co-adsorption (cm^{-1})	Reference
$\nu_s(\text{OCO}) + \delta(\text{CH})$ in HCOO_{ad}	2954		[5]
$\nu(\text{CH})$ in $\text{HCOOH}(\text{a2})$	2927	2925	[3]
$\nu(\text{CH})$ in HCOO_{ad}	2869	2869	[5]
$\nu(\text{CO})$ in $\text{HCOOH}(\text{a2})$	1710	1717	[3]
$\nu(\text{CO})$ in $\text{HCOOH}(\text{a1})$	1681		[5]
$\nu_s(\text{OCO})$ in HCOO_{ad}	1558	1564	[4, 5]
$\delta(\text{CH})$ in HCOO_{ad}	1378	1381	[4, 5]
$\nu_s(\text{OCO})$ in HCOO_{ad}	1363	1363	[4, 5]
$\nu(\text{CO})$ in $\text{HCOOH}(\text{a2})$	1211	1213	[3]

图 2 为甲酸吸附在 Pt/TiO_2 催化剂上经紫外光照射前后的红外差谱. 可以看到, 在光照条件下, $2922, 1711$ 和 1688 cm^{-1} 等处出现倒峰, 说明物理吸附物种 $\text{HCOOH}(\text{a1})$ 和 $\text{HCOOH}(\text{a2})$ 在反应过程中被逐渐消耗. HCOO_{ad} 物种在 $2861, 1572, 1540, 1391$ 和 1359 cm^{-1} 等处出现了正峰和倒峰, 说明反应过程中 HCOO_{ad} 物种的吸附构型发生了变化. 在 1306 cm^{-1} 处观察到碳酸盐吸附物种 $\text{CO}_{3\text{ad}}$ 对应的正向吸收峰^[6]. $\text{CO}_{3\text{ad}}$ 物种对应的其它吸收峰因与 HCOO_{ad} 物种吸收峰的相互重叠和干扰而不易区分. 反应结束后对红外池内生成的 H_2 含量进行在线色谱分析, 结果表明, 甲酸吸附在 Pt/TiO_2 样品上经 70 mW 紫外光照射 127 min 共产生了约 $8 \mu\text{mol H}_2$.

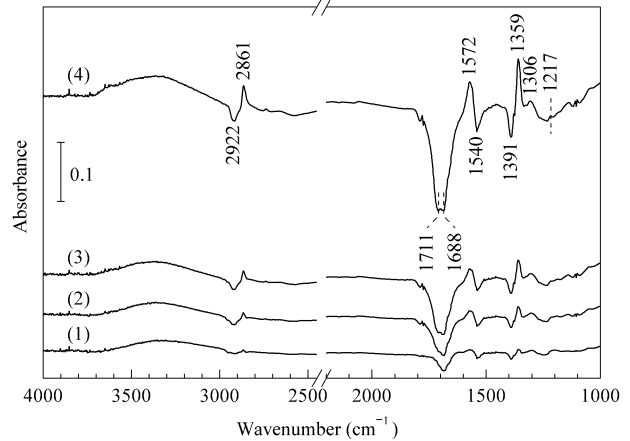


图 2 甲酸吸附在 Pt/TiO_2 样品上经紫外光照射前后的红外差谱

Fig 2 The difference FT-IR spectra of HCOOH adsorbed on Pt/TiO_2 before and after irradiation for 20 (1), 40 (2), 60 (3), and 127 min (4) by UV light

图 3 为甲酸和水共吸附在 Pt/TiO_2 样品上经紫外光照射前后的红外差谱. 图中 3697 cm^{-1} 处出现的正峰是由羟基中 O-H 伸缩振动产生的, 在 2851 和 2651 cm^{-1} 处出现弱的正峰可能为不同吸附构型的 HCOO_{ad} 物种中 C-H 的伸缩振动. 1452 和 1280 cm^{-1} 处出现的正峰归属为碳酸盐物种的吸收峰^[6]. 从图中可以看到, $\text{HCOOH}(\text{a2})$ 吸附物种被快速消耗, HCOO_{ad} 物种缓慢减少, 同时有少量碳酸盐物种生成. 甲酸和水共吸附在 Pt/TiO_2 样品上经相同的紫外光源照射 113 min 共产生了约 $30 \mu\text{mol H}_2$. 以上结果说明, 水蒸气的添加大大促进了光催化反应的进行.

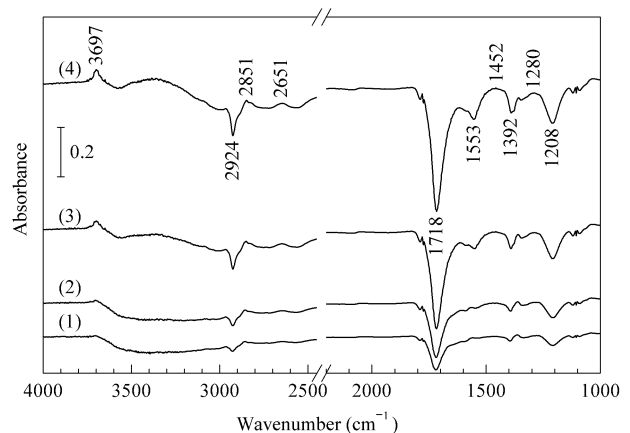
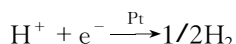
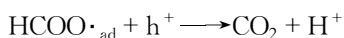
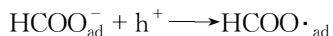
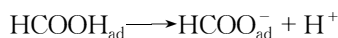


图 3 甲酸和水共吸附在 Pt/TiO_2 样品上经紫外光照射前后的红外差谱

Fig 3 The difference FT-IR spectra of HCOOH and H_2O co-adsorbed on Pt/TiO_2 before and after irradiation for 21 (1), 41 (2), 83 (3), and 113 min (4) by UV light

根据以上结果,推测无氧条件下甲酸在 Pt/TiO₂ 上光催化反应的可能机理为:



在反应过程中,物理吸附的甲酸物种逐渐向甲酸盐吸附物种转化. 甲酸盐物种容易被 TiO₂ 中光生空穴氧化,生成 HCOO·自由基. HCOO·_{ad} 物种继续捕获空穴,并释放出质子,同时在 TiO₂ 表面形成碳酸盐,最后以 CO₂ 形式脱附到气相中. 反应过程中甲酸衍生的吸附物种释放出的质子迁移到电子捕获位 Pt 粒子上,并在 Pt 的催化作用下被光生电子还原生成氢气. 根据我们以前的研究结果,表面物理吸附的水能够促进质子在样品表面的转移(该过程中可能存在水与牺牲剂间的质子交换)^[7],所以添加水蒸气能够显著促进该光催化反应的进行.

综上所述,本文用原位红外光谱研究了甲酸在 Pt/TiO₂ 上的吸附及其光催化制氢反应机理. 甲酸主要以物理吸附和解离吸附形式吸附在 Pt/TiO₂ 样

品上. 在光催化反应过程中观察到甲酸逐步脱氢后形成了中间吸附物种甲酸根离子及碳酸盐. 水蒸气的添加显著促进了甲酸在 Pt/TiO₂ 上光催化反应的进行,并提高了氢气产生效率. 推测在该光催化反应过程中,甲酸及甲酸衍生的吸附物种捕获光生空穴并被空穴氧化,同时逐步释放出质子,最后生成 CO₂.

参 考 文 献

- 1 Thompson T L, Yates J T. *Chem Rev*, 2006, **106**(10): 4428
- 2 Kawai T, Sakata T. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1980, (15): 694
- 3 Liao L F, Wu W C, Chen C Y, Lin J L. *J Phys Chem B*, 2001, **105**(32): 7678
- 4 Arana J, Cabo C G I, Dona-Rodriguez J M, Gonzalez-Diaz O, Herrera-Melian J A, Perez-Pena J. *Appl Surf Sci*, 2004, **239**(1): 60
- 5 Keckes T, Rasko J, Kiss J. *Appl Catal A*, 2004, **268**(1-2): 9
- 6 Busca G, Lorenzelli V. *Mater Chem*, 1982, **7**(1): 89
- 7 Chen T, Feng Z C, Wu G P, Shi J Y, Ma G J, Ying P L, Li C. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(22): 8005

In Situ FT-IR Study of Photocatalytic Decomposition of Formic Acid to Hydrogen on Pt/TiO₂ Catalyst

CHEN Tao^{1,2}, WU Guopeng^{1,2}, FENG Zhaochi¹, HU Gengshen^{1,2},
SU Weiguang^{1,2}, YING Pinliang¹, LI Can^{1*}

(1 State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; 2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The anaerobic photocatalytic decomposition of formic acid to hydrogen on Pt/TiO₂ was studied by in situ FT-IR spectroscopy. The molecularly adsorbed formic acid species is transformed to a formate species, and the formate species is transformed to carbonates during this reaction. The addition of water vapor in the reaction system strongly accelerates this photocatalytic reaction and promotes the H₂ production efficiency. The possible mechanism of the reaction is proposed.

Key words: formic acid; platinum; titanium dioxide; photocatalysis; infrared spectroscopy

(Ed LN)