

H₂O₂在TiO₂可见光催化反应中的作用机理

唐建军¹, 范小江², 邹原¹, 邓爱华¹, 张伟¹, 周康根²

(1. 深圳职业技术学院 建筑与环境工程学院, 深圳 518055;

2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 以锐钛矿、金红石及混晶TiO₂作光催化剂, 研究了H₂O₂在TiO₂可见光催化反应过程中的作用机理。结果表明, H₂O₂在TiO₂表面活性位吸附后可拓宽TiO₂的光吸收范围至可见光区; 通过对反应体系的荧光光谱分析显示, 金红石型TiO₂在H₂O₂存在条件下, 经可见光激发可持续稳定产生羟基自由基·OH。光催化实验表明, 往反应体系中加入H₂O₂后, 3种光催化剂均能可见光催化降解苯酚, 且金红石型TiO₂显示出最高的催化活性, 反应120 min对苯酚的降解率达80%; 在TiO₂可见光催化反应过程中, 由锐钛矿型TiO₂经一系列复杂反应产生H₂O₂, 生成的H₂O₂虽只是一中间产物, 但对污染物的可见光催化降解起决定性作用。

关键词: H₂O₂; TiO₂; 可见光催化

中图分类号: O 643 **文献标识码:** A

Effects of H₂O₂ on TiO₂ photocatalysis under visible light irradiation

TANG Jian-jun¹, FAN Xiao-jiang², ZOU Yuan¹, DENG Ai-hua¹, ZHANG Wei¹, ZHOU Kang-gen²

(1. School of Construction and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China;

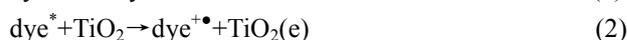
2. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of H₂O₂ on TiO₂ visible-light photocatalytic performance were studied, using anatase, rutile and mixing crystalline TiO₂ as photocatalysts. The results indicate that the absorption of H₂O₂ on TiO₂ surface to form active species extends the light absorption range of TiO₂ into the visible light region. Fluorescence spectrum analysis indicates that the ·OH radical free from rutile TiO₂ surface can be constantly produced under visible light irradiation with addition of H₂O₂. The photocatalytic tests indicate that phenol can be visible-light photocatalytic degraded with the addition of H₂O₂ by any one of the three photocatalysts, and the rutile form exhibits the best photocatalytic activity, its degradation ratio can be 80% after 120 min reaction. In the process of TiO₂ visible-light photocatalysis, hydrogen peroxide is generated by anatase TiO₂ from a series of complex reaction, and the generated hydrogen peroxide is only an intermediate, which is responsible for the degradation of organic pollutants under visible light irradiation.

Key words: hydrogen peroxide; titanium dioxide; visible-light photocatalytic

根据 TiO₂ 光催化的反应机理^[1], TiO₂ 只能在波长小于 387 nm 的紫外线激发下产生电子空穴对, 再转化为羟基自由基(·OH)等活性物种而对污染物起降解作用。ZHAO 等^[2-3]则基于染料类物质可吸收可见光而形成激发态的特点, 成功地开发了 TiO₂ 可见光催化反

应, 并提出了区别于紫外光催化的反应机理:



基金项目: 深圳市科技计划资助项目(07K164D051)

收稿日期: 2008-05-19; 修订日期: 2008-11-29

通讯作者: 唐建军, 副教授, 博士; 电话: 0755-26731648; E-mail: tangjj7384@oa.szpt.net



上述光敏化反应机理表明, 在 TiO₂ 可见光催化反应过程中应生成中间产物 H₂O₂, WU 等^[4]实验结果已证实这一点。H₂O₂ 是一种优良的电子俘获剂, 有研究表明^[5-6], 在 TiO₂ 光催化反应中, 加入适量 H₂O₂ 可以抑制电子(e)与空穴(h⁺)的复合, 从而获得更高的污染物降解效能, 但现有研究一般只涉及紫外光催化反应体系。

LI 等^[7]以 P25 TiO₂ 为光催化剂, 研究了可见光催化分解 H₂O₂ 的特性, 表明虽然 P25 TiO₂ 及 H₂O₂ 均不能吸收可见光, 但在两者共存时却能降解水杨酸, 并认为 H₂O₂ 可见光催化分解与其在光催化剂表面的吸附情况有关。OHNO 等^[8]研究了 H₂O₂ 在 TiO₂ 表面的活性位吸附情况, 表明 H₂O₂ 在不同晶型 TiO₂ 表面将形成不同的吸附结构。

为此, 本文作者以锐钛矿、金红石及混晶 TiO₂ 作光催化剂, 以活性艳红 X-3B 及苯酚作模型污染物, 研究 H₂O₂ 在 TiO₂ 可见光催化反应过程中的作用机理, 并提出对反应机理的新见解。

1 实验

1.1 测试和表征

TiO₂ 样品的 XRD 分析采用 X/Pent Pro 型 X 射线衍射仪, 室温, Cu K_α 源, 40 kV, 40 mA, X 射线波长 λ=1.540 6 nm, 根据谢东公式^[9]计算平均粒径, 并估算锐钛矿相及金红石相的含量; BET 比表面积分析采用 3H-2000 型全自动氮吸附比表面仪; 光吸收性能分析采用 Hitachi U-3010 型紫外-可见分光光度计(带积分球配件), 以标准 BaSO₄ 为参比, 扫描波长范围 350 nm~500 nm; 羟基自由基(·OH)的测试采用 Hitachi F-7000 型荧光分光光度计, 以量浓度为 3.0 × 10⁻³ mol/L 的邻苯二甲酸作探针分子, 溶液 pH 值为 11, 用 312 nm 波长光激发, 以最大发射峰处的强度间接表示 ·OH 的生成量。

1.2 光催化实验

激发光源采用金卤灯光纤照射装置(北师大光学仪器厂), 功率 200 W, 波长范围 380~800 nm, 以规格 400 nm 的滤光片去掉近紫外部分, 实验条件标记为 Vis。催化剂采用自制的锐钛矿型 TiO₂(煅烧温度 400 °C)、金红石型 TiO₂(煅烧温度 900 °C)及混晶 TiO₂(Degussa 产品), 分别记为 TIO-A、TIO-R 及

TIO-P25, 根据 XRD 及 BET 分析结果, 它们的特征参数见表 1。模型污染物选用活性艳红 X-3B(美国 Sigma 公司标准品)及苯酚(AR), 起始质量浓度均为 15 mg/L; 当加入 H₂O₂ 时, 控制 H₂O₂ 的起始量浓度为 1.1 × 10⁻³ mol/L; 溶液体积为 50 mL, 以 NaOH 及 HNO₃ 溶液调整 pH 至 3, 催化剂质量浓度为 1.0 g/L。

表 1 TiO₂ 光催化剂的特征参数

Table 1 Characteristics of TiO₂ photocatalysts

| Sample code | Anatase/% | Particle size/nm | Surface area/(m ² ·g ⁻¹) |
|-------------|-----------|------------------|---|
| TIO-A | >99 | 20 | 70 |
| TIO-R | <1 | 80 | 30 |
| TIO-P25 | 75 ± 5 | 25 | 50 |

实验过程中, 首先将含模型污染物及光催化剂的悬浊液在暗态下分散 30 min, 再置于反应器中进行实验; 间隔一定时间取样, 水样先经 Hitachi CR22G II 型高速冷冻离心机分离, 再由 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后用于浓度分析。

活性艳红 X-3B 浓度分析采用 Hitachi U-3010 型紫外-可见分光光度计(λ_{max}=535 nm), 苯酚浓度分析采用 Waters 1525 型高效液相色谱仪, 其中进样量为 20 μL, 流动相 V(乙腈):V(水)=60:40, 流速为 1.0 mL/min, 分离柱为 SYMMETRY C18, 4.6 × 250 mm, 采用 2487 高灵敏度双通道紫外检测器; H₂O₂ 浓度分析^[10]采用 N, N-二乙基对苯二胺/辣根过氧化物酶法测定。

2 结果与分析

2.1 TiO₂ 可见光催化分解 H₂O₂

图1所示为 H₂O₂ 处理对 3 种 TiO₂ 光催化剂的光吸收性能的影响, 内附插图所示为 TiO₂ 的 XRD 谱。实验是将 TiO₂ 粉体用质量分数 15% 的 H₂O₂ 浸泡处理 30 min, 其中固液比是 1:25, 再离心分离出 TiO₂ 粉体, 用于光吸收性能分析。

由图1可知, H₂O₂ 处理后明显改善了 TiO₂ 对 400 nm 以上可见光的吸收效应; 实验同时发现, 3 种 TiO₂ 光催化剂经 H₂O₂ 浸泡处理后均显淡黄色, 但经室内自然光照射后则逐渐褪色, 并以 TIO-R 褪色快。

图2所示为 3 种 TiO₂ 光催化剂在可见光作用下分解 H₂O₂ 的特性, 其中 H₂O₂ 的初始浓度为 5.5 × 10⁻⁴ mol/L, 溶液 pH 为 3, 图中阴影部分表示暗态吸附时间段。由图可知, 3 种不同晶型组成的 TiO₂ 光催化剂对 H₂O₂ 均有

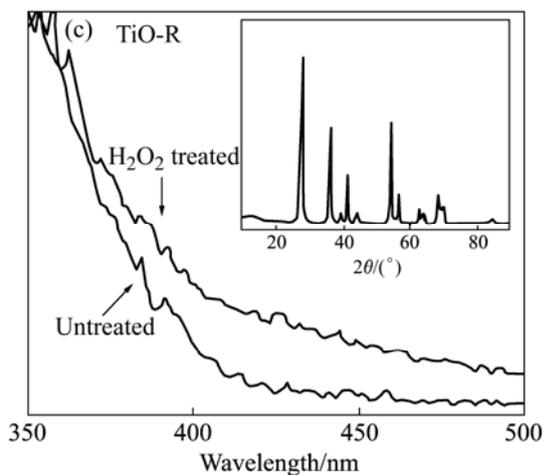
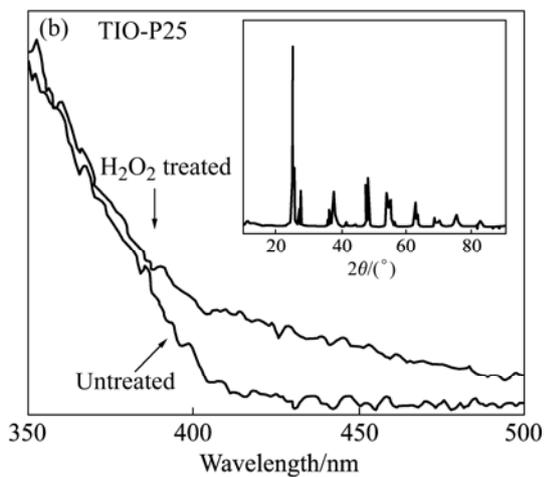
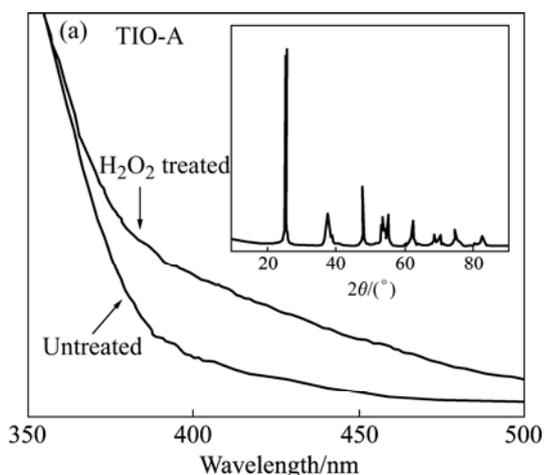


图1 H₂O₂处理对TiO₂粉末光吸收性能的影响
Fig.1 Effects of H₂O₂ treatment on light absorption characteristics of TiO₂ powders: (a) TIO-A; (b) TIO-P25; (c) TIO-R

一定的吸附性能; 单纯可见光照射下H₂O₂的浓度变化很小, 而在加入TiO₂光催化剂时, 则H₂O₂浓度显著减小, 说明H₂O₂能被TiO₂可见光催化分解。

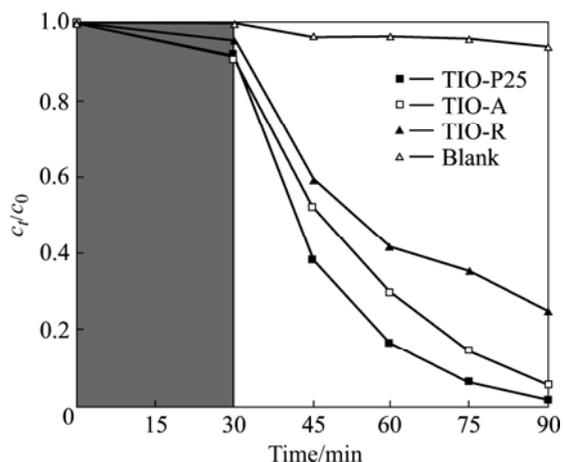


图2 TiO₂可见光催化分解H₂O₂的实验结果
Fig.2 H₂O₂ decomposition results by TiO₂ visible-light photocatalysis

2.2 ·OH 的检测

图3所示为TIO-R在Vis/H₂O₂条件下, 不同反应时间溶液的荧光光谱, 其中实验使用420 nm的滤光片以保证激发光源波长不低于420 nm, H₂O₂的浓度是2.2 × 10⁻³ mol/L。

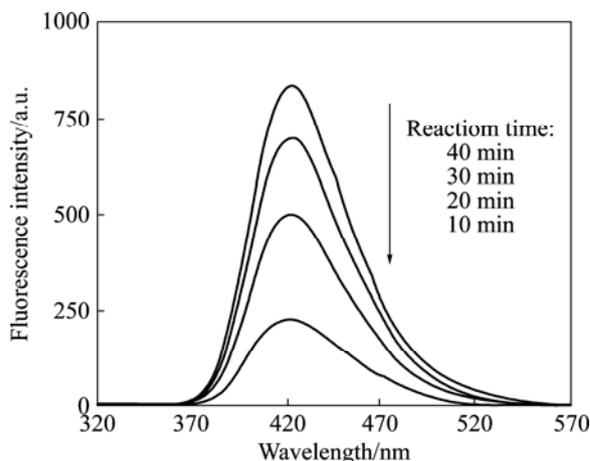


图3 TIO-R在Vis/H₂O₂条件下不同反应时间的荧光光谱
Fig.3 Fluorescence spectra at various irradiation periods obtained from irradiated TIO-R under condition of Vis/H₂O₂

由图3可知, 在波长312 nm光激发下, 422 nm发射处有一很强的荧光峰, 且随反应时间由10 min延长至40 min, 422 nm发射处荧光峰明显增强; 对比实验结果表明, 当在Vis/O₂条件下, 荧光峰是非常弱的, 如图4所示。

羟基自由基(·OH)是一种活性物种, 但邻苯二甲酸可与其作用生成荧光物质羟基邻苯二甲酸, 因此, 可通过荧光峰及其强度来判断反应体系是否产生强氧化

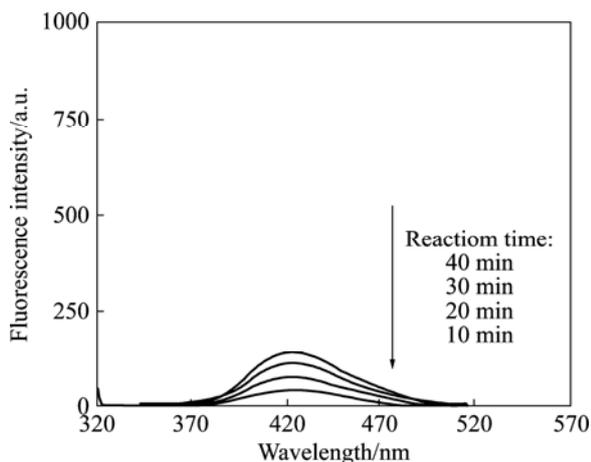


图4 TIO-R在Vis/O₂条件下不同反应时间的荧光光谱
 Fig.4 Fluorescence spectra at various irradiation periods obtained from irradiated TIO-R under condition of Vis/O₂

性的活性物种·OH。如图3和4所示,当以TIO-R作光催化剂,在Vis/O₂条件下,·OH的生成量微弱,而往反应体系中加入H₂O₂后,则·OH的生成量非常明显。

图5所示为3种不同晶型组成的TiO₂光催化剂在Vis/H₂O₂条件下产生·OH的对比,其中·OH的生成量以422 nm发射处荧光峰的强度间接反映。可以看出,·OH的生成量随反应时间呈线性增大关系;在相同时间里,当以TIO-R作光催化剂时,·OH生成量最大,TIO-P25次之,而当以TIO-A作光催化剂时,则基本没检测到·OH的生成。

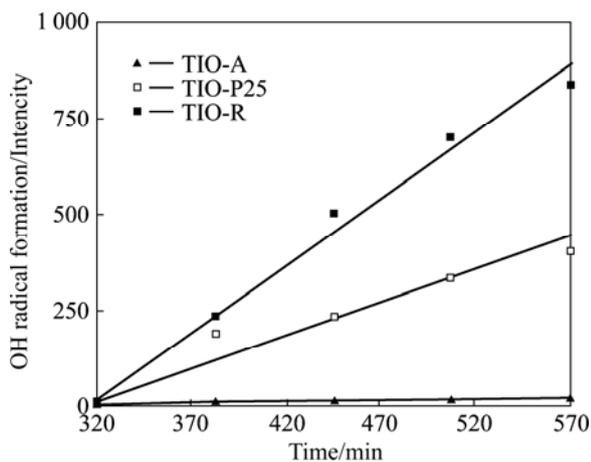


图5 3种TiO₂光催化剂在Vis/H₂O₂条件下的·OH生成量对比
 Fig.5 Comparison among three TiO₂ photocatalysts by ·OH formation amount under condition of Vis/H₂O₂

2.3 可见光催化实验

图6所示为3种TiO₂光催化剂在Vis/O₂条件下降解活性艳红X-3B的实验结果。表明单纯可见光照射对活

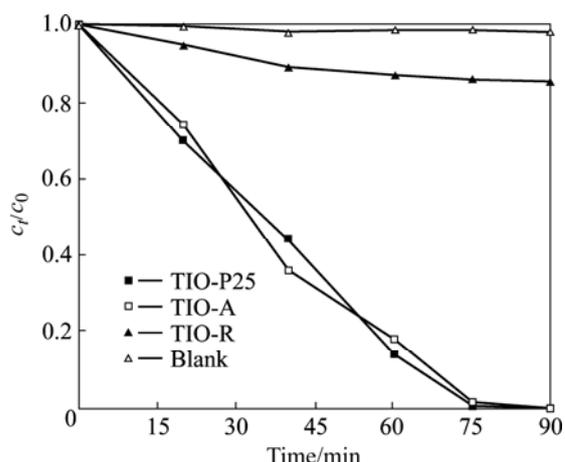


图6 Vis/O₂条件下活性艳红X-3B的光催化降解实验结果
 Fig.6 Photocatalytic degradation results of reactive red X-3B under condition of Vis/O₂

性艳红X-3B无降解作用,当以TIO-A及TIO-P25作光催化剂时,则对X-3B有明显的降解作用,反应75 min后降解率已达100%,但TIO-R的催化活性则非常微弱,反应90 min后降解率仅15%。实验同时发现,在Vis/O₂条件下,3种TiO₂光催化剂对苯酚均无降解效果。

图7所示为3种TiO₂光催化剂在Vis/H₂O₂条件下降解活性艳红X-3B的实验结果。表明当在Vis/H₂O₂条件下时,不仅TIO-A及TIO-P25对活性艳红X-3B有明显的降解作用,TIO-R的催化活性也非常明显,反应90 min后降解率已达100%。

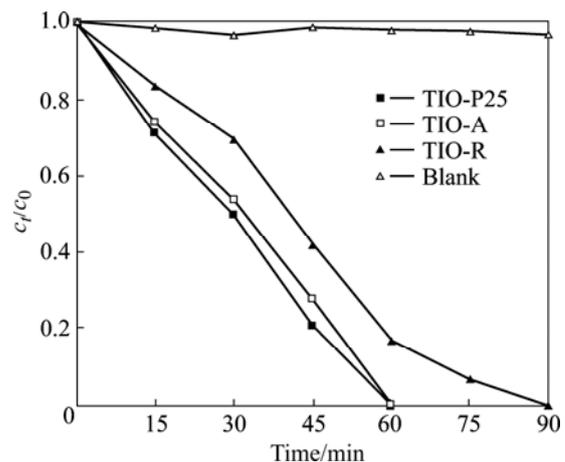


图7 Vis/H₂O₂条件下活性艳红X-3B的光催化降解实验结果
 Fig.7 Photocatalytic degradation results of reactive red X-3B under condition of Vis/H₂O₂

考虑到活性艳红X-3B和苯酚对400 nm以上可见光吸收效应的差异性,再在Vis/H₂O₂条件下进行苯酚

的降解实验,结果如图8所示。由图可知,在Vis/H₂O₂条件下,3种光催化剂对苯酚均有明显的降解作用;虽然TIO-R粒径最大,比表面积最小,在Vis/O₂条件下显示微弱的催化活性,在Vis/H₂O₂条件下降解活性艳红X-3B时催化活性较TIO-A和TIO-P25弱,但在Vis/H₂O₂条件下降解苯酚时却显示最高的活性,如反应120 min后,TIO-A、TIO-P25和TIO-R对苯酚的降解率分别约48%、68%和80%。

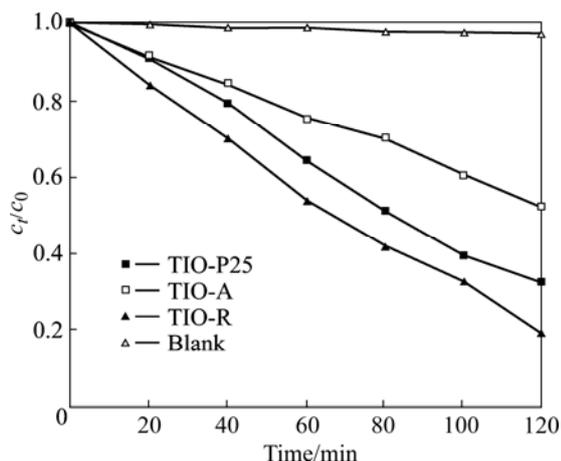


图8 Vis/H₂O₂条件下苯酚的光催化降解实验结果

Fig.8 Photocatalytic degradation results of phenol under condition of Vis/H₂O₂

3 讨论

活性艳红X-3B是一种染料类物质,其最大吸收波长处约535 nm。如反应(1)~(5)所示,吸附于TiO₂表面的活性艳红X-3B分子可吸收400 nm以上的可见光形成激发态,再向TiO₂的导带注入一电子,从而经一系列的复杂反应使活性艳红X-3B获得降解。由于不同晶型TiO₂对O₂、H₂O及OH⁻的吸附性能差异大^[11],产生H₂O₂的能力区别大,如GOTO等^[12]认为H₂O₂是由锐钛矿型TiO₂产生的;金红石型TiO₂对O₂的吸附能力差,限制了反应(3)和反应(4)的发生,不能生成中间产物H₂O₂,TIO-R的催化活性也因此非常微弱。

苯酚仅对波长小于300 nm的紫外线有吸收作用,不能吸收400 nm以上的可见光形成激发态,限制了反应(1)的发生,因此不能生成中间产物H₂O₂;TiO₂光催化剂本身也不能吸收400 nm以上的可见光,导致在Vis/O₂条件下3种光催化剂对苯酚均无降解作用。当在Vis/H₂O₂条件下,虽然苯酚并不能吸收400 nm以上的可见光而形成激发态,H₂O₂也不能被可见光激发分解产生·OH,但由于H₂O₂能在TiO₂表面吸附形成复合物^[7-8],从而拓宽TiO₂的光吸收范围至可见光区,导致

在H₂O₂存在条件下苯酚的可见光催化降解。

在Vis/H₂O₂条件下,以TIO-R作光催化剂时·OH浓度最高,而以TIO-A做光催化剂时,本研究基本检测不到·OH的生成,但TIO-A在降解苯酚时也显示较好的催化活性。其原因是H₂O₂吸附于锐钛矿型TiO₂光催化剂表面形成on-top或μ-peroxide结构,而吸附于金红石型TiO₂表面则形成η²-peroxide结构;η²-peroxide结构在光照下生成游离自由基·OH,而on-top或μ-peroxide结构则在光照下生成表面自由基·OH及超氧自由基O₂^{-•}^[8],表面自由基·OH紧紧吸附于催化剂的表面,最终反应生成OH⁻或H₂O,此时O₂^{-•}是起氧化作用的主要活性物种^[13]。荧光分光光度法只能测试进入溶液体系,并与探针分子邻苯二甲酸反应生成荧光物质羟基邻苯二甲酸的·OH^[14],因此以TIO-A作光催化剂时不能检测到·OH的生成。

一般认为,光催化剂TiO₂在染料类有机物的可见光催化反应过程中只起到电子转移的作用^[2-3,15]。我们则认为,锐钛矿型TiO₂经染料的敏化作用下产生H₂O₂,再在TiO₂表面形成活性位吸附生成复合物,从而拓宽TiO₂的光吸收范围至可见光区,导致污染物在可见光作用下获得降解;反应过程中生成的H₂O₂虽只是一瞬时产物,但对污染物的降解起决定性作用;TiO₂可见光催化的反应过程如下:①染料分子吸收可见光形成激发态;②激发态的染料分子向TiO₂的导带注入电子;③被注入电子的锐钛矿型TiO₂与其表面吸附的O₂或H₂O反应生成H₂O₂;④H₂O₂在TiO₂(锐钛矿或金红石型)表面形成活性位吸附;⑤吸附于TiO₂表面的H₂O₂形成特殊的吸附结构,再在400 nm以上可见光的作用下产生·OH或O₂^{-•}等活性物种。

4 结论

1) 不同晶型TiO₂在H₂O₂存在条件下有不同的催化活性及·OH产生能力,以金红石型TiO₂作光催化剂,在Vis/H₂O₂条件下降解苯酚时,经120 min时间对苯酚的降解率达80%。

2) 在TiO₂可见光催化反应中,由锐钛矿型TiO₂经一系列复杂反应生成中间产物H₂O₂,产生的H₂O₂虽只是一瞬时产物,但对污染物的降解起决定性作用。

3) 下步工作的重点是揭示H₂O₂在TiO₂表面形成的吸附结构与其光催化活性及反应机理的内在关系。

REFERENCES

[1] 谢立进,马俊峰,赵忠强,田华,周军. 半导体光催化剂的

- 研究现状及展望[J]. 硅酸盐通报, 2005, 24(6): 80–84.
- XIE Li-jin, MA Jun-feng, ZHAO Zhong-qiang, TIAN Hua, ZHOU Jun. Prospect and current status in the semiconductor photocatalyst [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2005, 24(6): 80–84.
- [2] WU T X, LIN T, ZHAO J C, HIDAKA H, SERPONE N. TiO_2 -assisted photodegradation of dyes. 9. photooxidation of a squarylium cyanine dye in aqueous dispersions under visible light Irradiation[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 1379–1387.
- [3] 刘光明, 张天永, 吴太兴, 赵进才, 王 慧. 可见光照射下染料茜素红的光催化降解机理[J]. 催化学报, 1999, 20(3): 359–361.
- LIU Guang-ming, ZHANG Tian-yong, WU Tai-xing, ZHAO Jin-cai. Mechanism of photocatalytic degradation of dye pollutant-alizarin red under visible light radiation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 1999, 20(3): 359–361.
- [4] WU T X, LIU G M, ZHAO J C. Evidence for H_2O_2 generation during the TiO_2 assisted photodegradation of dyes in aqueous dispersions under visible light illumination[J]. J Phy Chem B: 1999, 103: 4862–4867.
- [5] BENJAMIN J C, LINDA A L, PETER K R. Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 25(1): 59–67.
- [6] 李青松, 高乃云, 马晓雁, 汪 力, 赵建夫, 林乐生. TiO_2 光催化降解水中内分泌干扰物17 β -雌二醇[J]. 环境科学, 2007, 28(1): 120–125.
- LI Qing-song, GAO Nai-yun, MA Xiao-yan, WANG Li, ZHAO Jian-fu, LIN Le-sheng. Photocatalytic endocrine disruptor 17 β -Estradiol(E2) in drinking water by nano titanium suspended system[J]. Environmental Science, 2007, 28(1): 120–125.
- [7] LI X Z, CHEN C C, ZHAO J C. Mechanism of photodecomposition of H_2O_2 on TiO_2 surfaces under visible light irradiation[J]. Langmuir, 2001, 17: 4118–4122.
- [8] OHNO T, MASAKI Y, HIRAYAMA S, MATSUMURA M. TiO_2 photocatalyzed epoxidation of 1-decene by H_2O_2 under visible light[J]. J Catal, 2001, 204: 163–168.
- [9] 张立德, 牟其美. 纳米材料科学[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994: 95.
- ZHANG Li-de, MOU Qi-mei. Nano materials technology[M]. Shenyang: Liaoning Scientific and Technology Press, 1994: 95.
- [10] BADER H, STURZENEGGER V, HOIGNE J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N, N-diethyl-p-Phenylenediamine (DPD)[J]. Wat Res, 1988, 22(9): 101–109.
- [11] 唐玉朝, 李 薇, 胡 春, 王怡中. TiO_2 形态结构与光催化活性关系的研究[J]. 化工进展, 2003, 15(5): 379–384.
- TANG Yu-chao, LI Wei, HU Chun, WANG Yi-zhong. Studies on morphologica structure and photoactivity of TiO_2 heterogeneous photocatalysts[J]. Progress in Chemistry, 2003, 15(5): 379–384.
- [12] GOTO H, HANADA Y, OHNO T, MATSUMURA M. Quantitative analysis of superoxide ion and hydrogen peroxide produced from molecular oxygen on photoirradiated TiO_2 particles[J]. Catal, 2004, 225: 223–229.
- [13] HIRAKAWA T, YAWATA K, NOSAKA Y. Photocatalytic reactivity for $O_2^{\cdot-}$ and OH^{\cdot} radical formation in anatase and rutile TiO_2 suspension as the effect of H_2O_2 addition[J]. J Applied Catalysis A: General, 2007, 325: 105–111.
- [14] HIRAKAWA T, NOSAKA Y. Properties of $O_2^{\cdot-}$ -and OH^{\cdot} formed in TiO_2 aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of H_2O_2 and some ions[J]. Langmuir, 2002, 18: 3247–3254.
- [15] 王 侃, 陈英旭, 叶芬霞. 不同光源对 TiO_2 光催化降解染料污染物的影响[J]. 太阳能学报, 2005, 26(1): 39–43.
- WANG Kan, CHEN Ying-xu, YE Fen-xia. Photodegradation of dye pollutants over TiO_2 particles under UV-Vis light irradiation[J]. Acta Energiac Solaris Sinica, 2005, 26(1): 39–43.

(编辑 何学锋)