

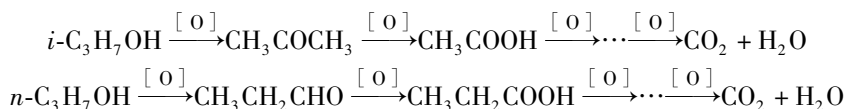
纳米 TiO₂ 光催化氧化正丙醇和 异丙醇反应的研究*

范崇政¹, 丁延伟¹, 吴 纓², 陶汝华¹

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

(2. 合肥联合大学化学生物工程系, 合肥 230022)

摘要: 分别研究了纳米 TiO₂ 在主波长为 364nm 的汞灯光照下催化氧化 0.1 mol · L⁻¹ 的 *n*-C₃H₇OH 及 *i*-C₃H₇OH 水溶液反应的速率, 证明了该组反应均为零级反应. 用 XRD、TEM、SSA 和 FT-IR-PAS 对催化剂进行了表征. 根据 FT-IR-PAS 的检测结果提出了光催化氧化反应的机理:



关键词: 纳米二氧化钛; 光催化; 红外光声光谱; 中间产物; 反应机理

中图分类号: O614.4; O643.32

文献标识码: A

0 引言

近年来, 利用纳米 TiO₂ 光催化剂降解各类有机污染物的研究日益引起关注^[1-5]. 纳米 TiO₂ 是一种 n 型半导体, 带隙较宽, 在比较强的酸性或碱性环境中都能保持良好的活性, 因而被广为采用^[6]. 本工作以浓度为 0.1 mol · L⁻¹ 的 *n*-C₃H₇OH 和 *i*-C₃H₇OH 水溶液为研究对象, 用气相色谱法分别测定了其在纳米 TiO₂ 粉末上进行光催化反应的宏观动力学数据, 比较了分子结构对光催化反应速率的影响; 分别从反应物浓度及生成 CO₂ 的量与反应时间的关系导出了该组反应的级数, 并用 Langmuir-Hinshelwood 方程进行论证. 利用傅立叶变换红外光声光谱(FT-IR-PAS), 对 *i*-C₃H₇OH 和 *n*-C₃H₇OH 进行光催化氧化反应的机理作了探讨.

1 实验部分

1.1 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

* 收稿日期: 2002-02-25

作者简介: 范崇政, 男, 1944 年生, 教授. E-mail: spwang@ustc.edu.cn

D/max-rA型,铜靶,铜栅,25mA,40kV.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:固定相TDX-01,柱长2m,柱温100℃,气化室温度120℃,热导池温度120℃,载气H₂流速50mL/min,桥流150mA,反应尾气由六通阀进样,每次进样量5.5mL,用以检测尾气中CO₂的浓度;气相色谱仪II配有氢焰检测器(FID),色谱条件:固定相SE-30,柱长2m,柱温150℃,气化室温度200℃,载气N₂流速50mL·min⁻¹,反应物液体由微量进样器进样,每次进样量0.5μL,用以检测反应物的浓度.傅立叶变换红外光声光谱仪(FT-IR-PAS)为美国Nicolet Magna-750型,MCT检测器.汞灯为德国OSRAM公司生产,125W,主波长364nm.照度计为国产PM-2型,测定范围为380-780nm.800型离心机为上海安亭科学仪器厂生产.

反应物溶液分别由分析纯的*n*-C₃H₇OH、*i*-C₃H₇OH试剂与蒸馏水配制而成,溶液pH值经HNO₃调整为4.0.

1.2 催化剂的处理与表征

商品纳米TiO₂作催化剂,使用前经500℃焙烧2h,冷却至室温干燥备用.XRD分析粉末物相结构,TEM观察粉末颗粒形貌,SSA测定粉末反应前后的比表面积.

1.3 反应流程

反应在自制的螺旋式循环玻璃管反应器中进行,螺旋中心放置汞灯.0.2g催化剂与60mL浓度为0.1mol·L⁻¹的反应物水溶液一起装入反应器.稳流高纯氧(99.99%)(60mL·min⁻¹)从反应器底部通入,尾气由上端流出进入气相色谱仪I,定量检测生成的CO₂.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.照度计测得实验条件下光照反应器的平均照度为52636lx.反应时室温为25-28℃.

2 结果与讨论

2.1 XRD和TEM分析

图1、图2分别是焙烧后纳米TiO₂粉末的XRD图和TEM照片.图1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%).图2中TEM形貌照片表明TiO₂的平均粒径在15nm左右.该值与由图1通过Scherrer公式^[7]计算所得晶粒尺寸一致.由图2可见纳

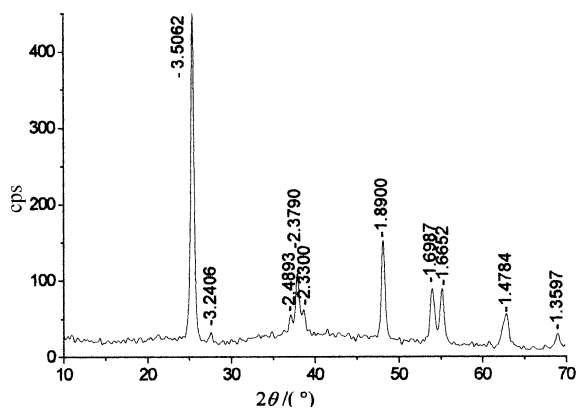


图1 TiO₂粉末的XRD图

Fig.1 XRD pattern of TiO₂ powder

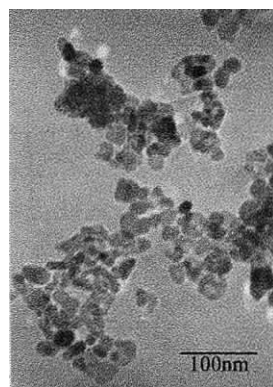


图2 TiO₂的TEM照片(×10⁵)

Fig.2 TEM image of TiO₂(×10⁵)

米颗粒有一定程度团聚.

2.2 SSA 分析

光催化反应前后纳米 TiO₂ 的比表面积和根据公式 $d = \frac{6 \times 10^3 [8]}{\rho \cdot S}$ 计算的微晶直径(设颗粒为球形)示于表 1. 式中 d 为颗粒直径; ρ 为粉体的理论密度, 对于锐钛矿相和金红石相 TiO₂ 分别为 3.84g/cm³ 和 4.26g/cm³; S 为测得的比表面积. 从表 1 可见, 由比表面积计算的反应前纳米 TiO₂ 粒径为 13.90nm, 这与 TEM 和 XRD 的结果基本一致. 由表 1 还可看出, 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 TiO₂ 的比表面积变化

Tab.1 Change of the specific surface area of nanoscale TiO₂ before and after reaction

	Specific surface area /m ² · g ⁻¹	Particle size calculated by $d = \frac{6 \times 10^3}{\rho \cdot S}$ /nm
TiO ₂ before reaction	112.39	13.90
TiO ₂ in <i>n</i> -C ₃ H ₇ OH after reaction	107.26	14.57
TiO ₂ in <i>i</i> -C ₃ H ₇ OH after reaction	104.98	14.88

2.3 气相色谱分析结果

图 3 是 *n*-C₃H₇OH 和 *i*-C₃H₇OH 水溶液反应体系中的剩余反应物(含已挥发部分)浓度与反应时间的实验关系图. 图 3 中相应直线的斜率对 *n*-C₃H₇OH, k 为 -0.00374; 对 *i*-C₃H₇OH, k 为 -0.00391. 由图 3 可见, 反应物在催化剂和光照并存的条件下氧化降解, 反应物的浓度与时间满足较好的线性关系, 说明该类反应为零级反应. 图 3 各直线的斜率说明在催化剂的作用下, *i*-C₃H₇OH 的氧化速率比 *n*-C₃H₇OH 快, 这与断开分子中 C—OH 键、C—H 键及 C—C 键所需的能量有关^[9,10]. 上述反应体系的碳量恒算列于表 2. 由于 *n*-C₃H₇OH 比 *i*-C₃H₇OH 较难被氧化降解, 红外光谱法在反应后的 *n*-C₃H₇OH 溶液中检测到了 CH₃CH₂CHO 和 CH₃CH₂COOH 等中间物, 说明有一部分 *n*-C₃H₇OH 没有被完全氧化, 而 *i*-C₃H₇OH 的反应速率较快, 中间物的含量较少.

表 2 汞灯光照 10h 后, *n*-C₃H₇OH 和 *i*-C₃H₇OH 的碳量守恒计算

Tab.2 Calculation on carbonic conservation of *n*-C₃H₇OH and *i*-C₃H₇OH after 10h illumination of Hg Lamp

	Decrease of reactants	Reactants transformed to CO ₂	$\frac{n_1}{n_0}$ /%
	n_0 /10 ⁻⁴ mol	n_1 /10 ⁻⁴ mol	
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	2.086	1.218	58.4 [*]
<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	12.202	11.877	97.34

* *n*-C₃H₇OH was oxidized partially to C₂H₅CHO. 7.006×10^{-5} mol C₂H₅CHO was found in the solution after 10h illumination calculated by IR spectra of the solution. So $\frac{n_1}{n_0} = \frac{(1.2183 + 0.7006) \times 10^{-4}}{2.086 \times 10^{-4}} \times 100\% = 92.0\%$. Trace CH₃CH₂COOH was found in the solution also.

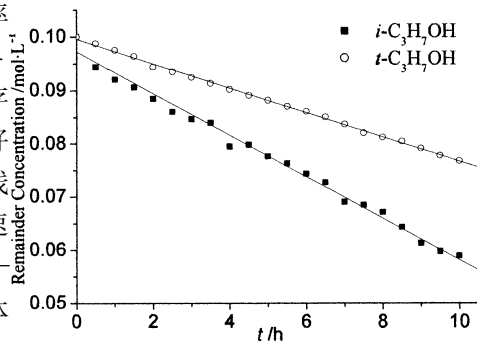


图 3 汞灯光照下剩余物浓度与时间关系
Fig.3 Remained concentration of reactants vs reacting time

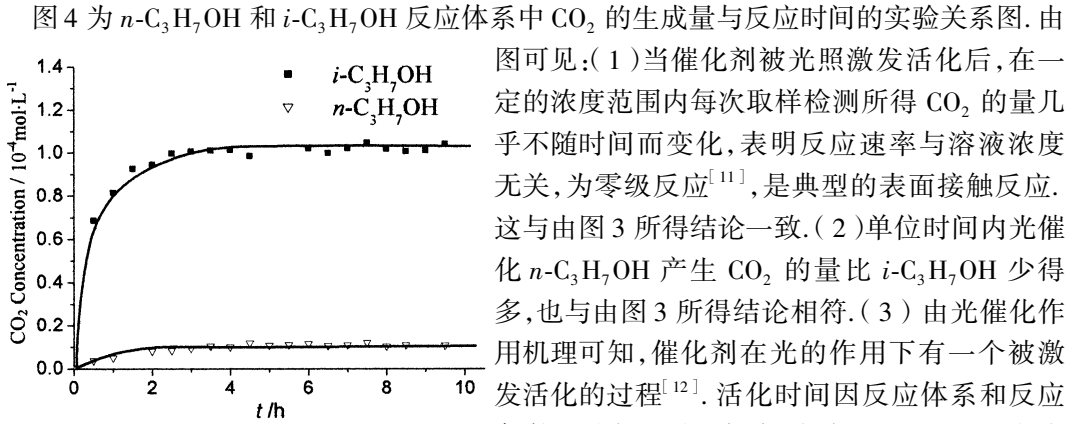
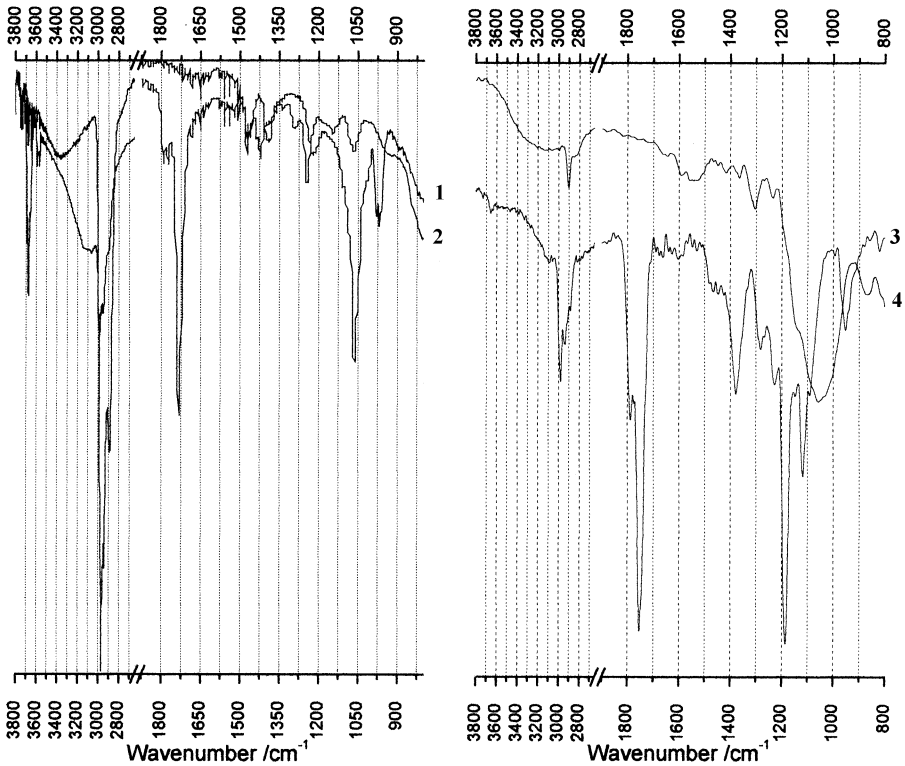


图 4 汞灯光照下催化氧化 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 和 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 所产生的 CO_2 的浓度与时间关系

Fig. 4 CO_2 concentration yielded vs reacting time

2.4 傅立叶变换红外外光声光谱分析

Kozlov 等人^[13]在汞灯光照下用 TiO_2 光催化降解 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$,用红外光谱检测到中间物 CH_3CHO 、 CH_3COOH 和最终产物 CO_2 。Sopyan



1. TiO_2 powder with adsorbed $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ before reaction; 2. TiO_2 powder with adsorbed $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ after reaction; 3. TiO_2 powder with adsorbed $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ before reaction; 4. TiO_2 powder with adsorbed $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ after reaction

图 5 吸附 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 和 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 的 TiO_2 的 FT-IR-PAS 谱图

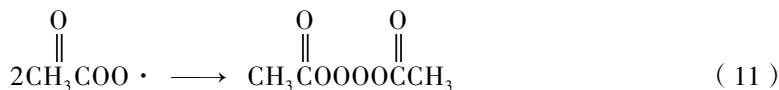
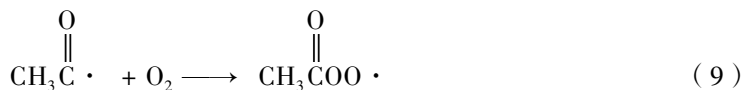
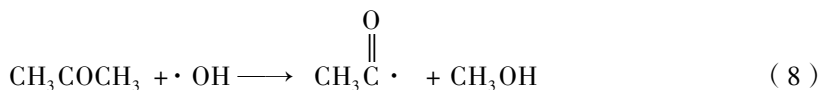
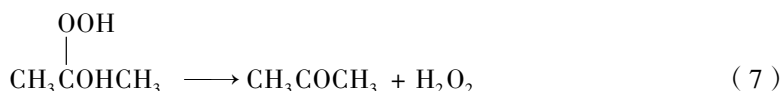
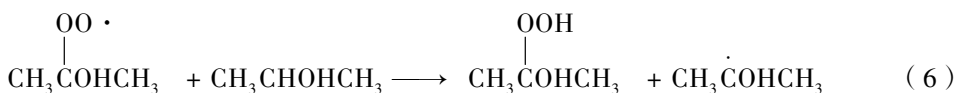
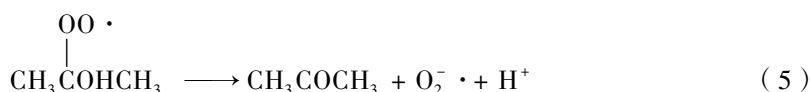
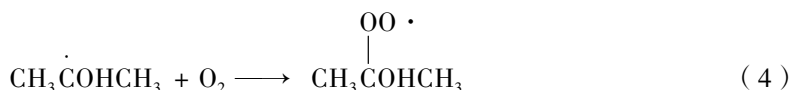
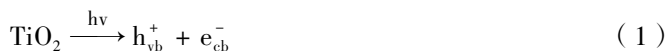
Fig. 5 FT-IR-PAS spectra of TiO_2 adsorbed by $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ and $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$

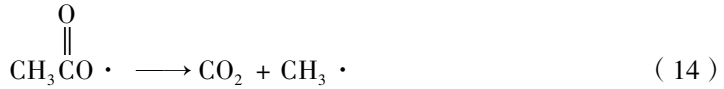
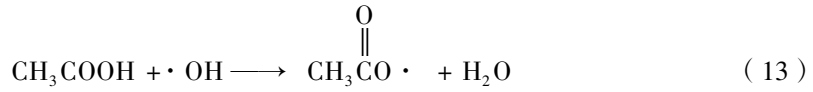
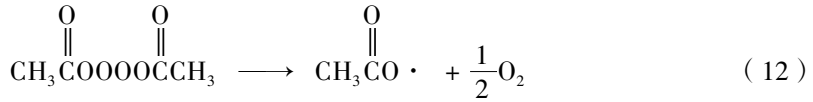
等人^[14]研究了 CH₃CHO 在 TiO₂ 膜上的光催化降解过程,并检测到了中间物为 CH₃COOH 和最终产物 CO₂. Navio 等人^[15]提出 RCOOH 首先被光生空穴 h⁺ 或 ·OH 自由基氧化为 RCOO·, 最终产物为 CO₂. 本实验用傅立叶变换红外光声光谱(FT-IR-PAS)法检测到了 *n*-C₃H₇OH 和 *i*-C₃H₇OH 在反应过程中吸附的中间物种,如图 5 所示.

图 5 中各曲线分别为光照前后吸附在粉末上的 *n*-C₃H₇OH 和 *i*-C₃H₇OH 体系的 FT-IR-PAS 谱图. 由图 5 可见, *n*-C₃H₇OH 和 *i*-C₃H₇OH 体系在光照 4h 后可观察到催化剂表面在 1710 ~ 1790cm⁻¹ 区均有特征吸收,此为羰基的拉伸振动. (1) 对于 *n*-C₃H₇OH 体系,可以判断该体系 TiO₂ 表面存在 CH₃CH₂CHO 及 CH₃CH₂OOH. (2) 对于 *i*-C₃H₇OH 体系,可以判断该体系 TiO₂ 表面存在 CH₃COCH₃ 及羧酸,结合 *i*-C₃H₇OH 的分子结构可以认定为 CH₃COOH. 上述分析说明 CH₃CH₂CHO、CH₃CH₂COOH 是 *n*-C₃H₇OH 的光催化反应的中间物,而 CH₃COCH₃、CH₃COOH 则是 *i*-C₃H₇OH 的光催化反应的中间物.

2.5 光催化反应机理探讨

由 *i*-C₃H₇OH 体系反应前后的红外光声光谱数据可知,在光催化过程中,*i*-C₃H₇OH 先被氧化为 CH₃COCH₃,然后再被氧化为 CH₃COOH,最终被氧化为 CO₂ 和水,此过程可示意如下:





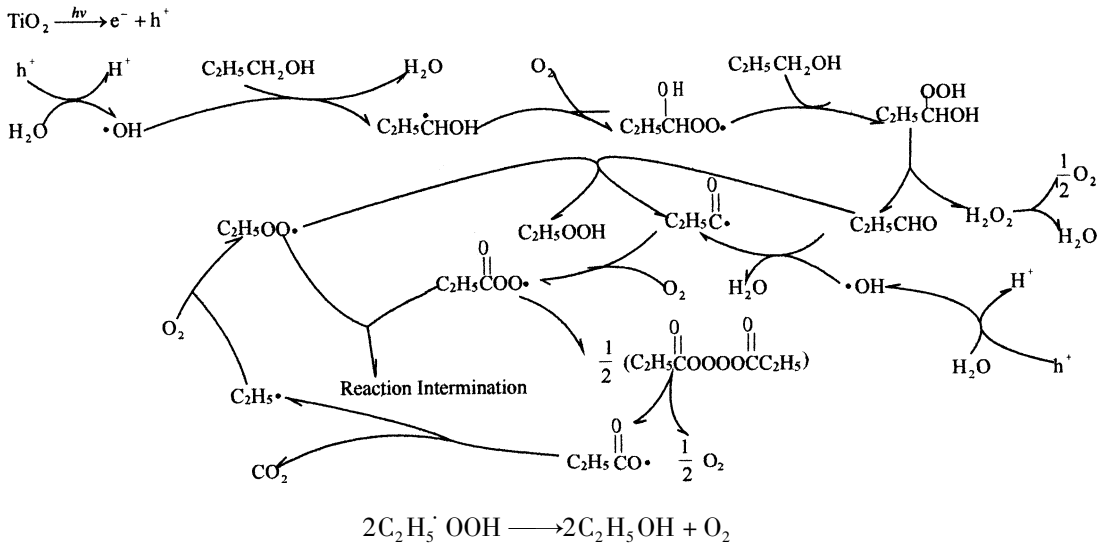
以上步骤(15)生成 HCH_2OH 后,继续被氧化生成 HCHO 、 HCOOH 直至生成 CO_2 和 H_2O 。

Ishibashi 等人^[16]通过研究发现, $\cdot\text{OH}$ 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 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 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。

$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 的光催化机理可以简单表示为



$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 继续被氧化,直到全部转化为 CO_2 和水。

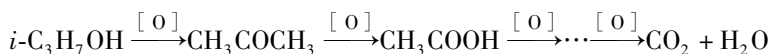
3 结论

(1) 本实验中 TiO₂ 催化剂的光照活化时间约为 90 ~ 120min.

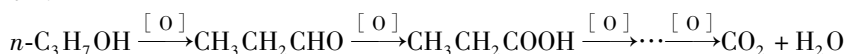
(2) 由剩余反应物浓度及生成 CO₂ 的浓度随时间变化的实验规律表明,该组反应均为零级反应.

(3) 红外光声光谱法证明 CH₃CH₂CHO、CH₃CH₂COOH 是 *n*-C₃H₇OH 光催化氧化的中间产物;CH₃COCH₃、CH₃COOH 是 *n*-C₃H₇OH 光催化氧化的中间产物.

(4) *i*-C₃H₇OH 氧化步骤:



而 *n*-C₃H₇OH 氧化步骤:



参 考 文 献

- [1] 范崇政,肖建平,丁延伟. 纳米 TiO₂ 的制备与光催化反应研究进展[J]. 科学通报,46 (4):256-273.
- [2] Hoffman M R, Martin S T, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 69-96.
- [3] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. Interfacial photochemistry, fundamentals and applications[J]. Chem Rev, 1995, 95(3): 735-758.
- [4] Kamat P V. Photochemistry on nonactive and reactive (semiconductor) surfaces[J]. Chem Rev, 1993, 93: 267.
- [5] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. J Photochem Photobiol. C: Photochem Rev, 2001: 1-21.
- [6] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. Destruction of water contaminants[J]. Environ Sci Technol, 1991, 9:1523-1529 .
- [7] Klug H, Alexander L E. X-ray Diffraction Procedures[M]. 2nd Ed. New York: John Wiley and Sons Inc. , 1974, 618.
- [8] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:科学出版社,2001,148.
- [9] Robert C W, David R L. CRC Handbook of Chemistry and Physical Data: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data[Z]. 71st Ed. Florida: CRC Press Inc.. 9-95 ~ 102.
- [10] Neil S I. Physical Organic Chemistry[M]. 2nd Ed. 北京:世界图书出版公司, 1995. 31-34.
- [11] Matthews R W. Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide[J]. J Phys Chem, 1987. 91: 3328-3333.
- [12] 傅献彩,沈文霞,姚天扬. 物理化学(下) [M]. 第四版,北京:高等教育出版社,1990, 72.
- [13] Kozlov D V, Paukshtis E A, Savinov E N. The comparative studies of titanium dioxide in gas-phase ethanol photocatalytic oxidation by the FTIR in situ method[J]. Appl Catal B: Environ, 2000, 24: 7-12.
- [14] Sopyan I, Murasawa S, Hashimoto K, *et al.* Highly efficient TiO₂ film photocatalyst degradation of gaseous acetaldehyde[J]. Chem Lett, 1994, 4: 723-726.
- [15] Navio J A, Testa J J, *et al.* Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. part II: photocatalytic properties[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 178: 191-203.
- [16] Ishibashi K, Fujishima A, Wantanabe T. Quantum yields of active oxidative species formed on Titanium dioxide photocatalyst[J]. J. Photochem Photobiol A: Photochem, 1998, 134: 139-142.

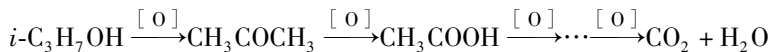
Research on the Mechanism of the Photocatalytic Oxidation of $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ and $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ by Nanoscale TiO_2

FAN Chong-zheng¹, DING Yan-wei¹, WU Ying², TAO Ru-hua¹

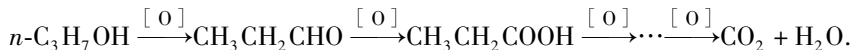
(1. Department of Chemical Physics, Research Center of Resource and Environment, USTC, Hefei 230026)

(2. Department of Chembiological Engineering, Hefei Union University, Hefei 230022)

Abstract: Nanoscale TiO_2 is used as photocatalyst in the oxidation process of $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ and $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ with the concentration of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aqueous solution respectively. Mercury Lamp with the main wavelength of 364 nm is adopted as the light source, and O_2 as reactant. From the changes of the concentration of reactant and product detected by gas chromatographs respectively, the reaction's order of the group is confirmed as zero order. TiO_2 is characterized by TEM, XRD, SSA and FT-IR-PAS, respectively. The FT-IR-PAS spectra of TiO_2 before and after reaction show that the mechanism of photooxidization for $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ is:



And the mechanism of photooxidization for $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ is:



Key words: nanoscale TiO_2 ; photocatalysis; FT-IR-PAS; intermediate