

文章编号: 1000-324X(2006)01-0145-06

## 电导法研究 $\text{TiO}_2$ 溶胶对水中微量氯代甲烷的光催化脱氯的作用

罗仲宽<sup>1</sup>, 宋力昕<sup>2</sup>, 蔡弘华<sup>1</sup>, 刘剑洪<sup>1</sup>, 洪伟良<sup>1</sup>, 黄俊生<sup>1</sup>

(1. 深圳大学师范学院化学与生物学系, 深圳 518060; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所特种无机材料研究与发展中心, 上海 200050)

**摘 要:** 利用二氧化钛溶胶进行光催化氯代甲烷的水溶液. 二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷溶液在二氧化钛溶胶和紫外光的作用下, 分解产生氯化氢的水溶液, 氯离子和氢离子使溶液的电导率增大. 在光催化二氯甲烷和三氯甲烷溶液时, 二氧化钛溶胶的浓度与电导率的变化值有一定的关系. 当二氧化钛的浓度过高时, 光照所产生的自由基和氧空穴对中间产物作用导致二氯甲烷的降解反应速度变缓, 反映在电导率的变化上, 电导率的增加速度变缓. 选择合适的二氧化钛的浓度, 将有利于二氯甲烷和三氯甲烷的光催化脱氯. 随着甲烷上氯取代度的增加, 催化剂对其的催化脱氯效果依次降低, 光催化效果依次为: 二氯甲烷、三氯甲烷和四氯甲烷.

**关 键 词:** 二氧化钛; 光催化; 氯代甲烷; 电导率; 脱氯

**中图分类号:** O 684, O643 **文献标识码:** A

### 1 引言

处理含氯的有机物有多种方法<sup>[1~5]</sup>. 自从 1972 年  $\text{TiO}_2$  光催化特性由日本藤岛昭教授发现以来, 以其为代表的光催化材料已经得到广泛的研究. 在入射光子能量大于带隙能的条件下,  $\text{TiO}_2$  光催化剂可将许多生物法、化学法无法降解的环境污染物完全分解, 且不造成二次污染<sup>[6]</sup>. 由于光催化技术可利用太阳能在室温下发生反应, 与传统的高温、常规催化及吸附技术相比, 是一种具有广阔应用前景的绿色环境治理技术.

目前的光催化处理研究集中在粉末和薄膜的方法上<sup>[7~10]</sup>. 在二氧化钛光催化水溶液的研究中, Mogyrosi 等用二氧化钛纳米粒子光催化水中的二氯酚<sup>[11]</sup>, 英国学者研究了二氧化钛表面上光催化二氯酚的氧化反应机理. Fu 等采用微波辅助的光催化氧化有机物的研究<sup>[12]</sup>. Catherine<sup>[13]</sup> 等采用二氧化钛对环己烷进行了光催化处理, 认为理想的异质光催化时, 二氧化钛对反应产物的吸附作用低, 被吸附的产物在二氧化钛表面不与底物竞争反应自由基.

由于  $\text{TiO}_2$  光催化反应是在  $\text{TiO}_2$  和被催化降解的底物的接触面进行的, 因此接触面的面积越大, 反应就进行得越充分. 所以, 本文将二氧化钛纯水性溶胶直接加入二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷水溶液中进行光催化脱氯研究.

收稿日期: 2005-01-11, 收到修改稿日期: 2005-04-28

作者简介: 罗仲宽 (1962-), 男, 博士, 高级工程师. E-mail: Drluozk@yahoo.com.cn

## 2 实验部分

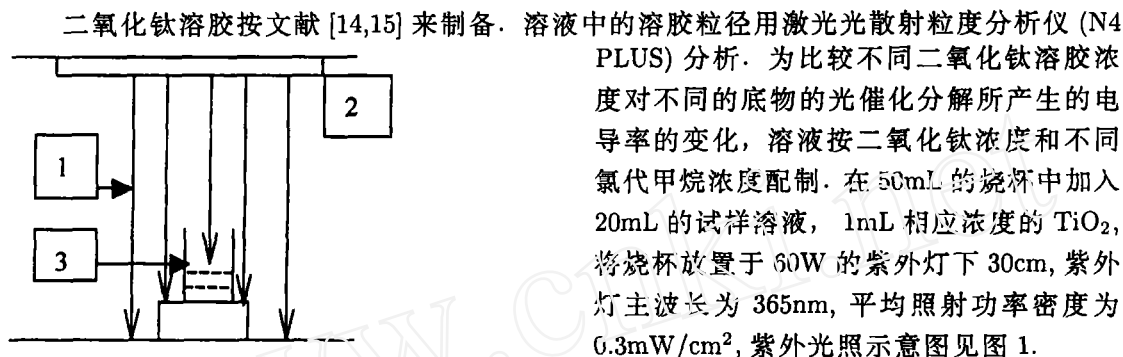


图 1 紫外光照示意图

Fig. 1 Scheme of UV radiation of the samples

1. UV light; 2. UV radiator; 3. Reaction samples

将光照前后的溶液用电导率测试仪器来测试溶液的电导率的变化. 电导率仪为 DDS-IIA(上海雷磁新泾仪器有限公司).

## 3 结果和讨论

### 3.1 溶胶特征

溶胶为均匀透明,  $\text{pH} \approx 8.5$ , 浓度为 1.33%, 溶液中无其他无机离子和有机物, 溶胶中的粒子为非晶态<sup>[15]</sup>. 用激光光散射粒度分析仪测量, 二氧化钛溶胶的粒径约为 2~60nm, 平均粒径为 10nm.

### 3.2 光催化反应

二氧化钛吸收紫外光后, 产生电子和空穴, 并在有水的条件下, 形成氢离子和氢氧自由基对有机物产生催化作用, 对有机物的催化反应见表 1<sup>[16~18]</sup>:

表 1 光催化氯代烷反应  
Table 1 Photo-catalysis reaction of chlorinated methane

| Photo-catalytic reaction   | Reaction of chlorinated methane  |
|--|--|
| $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e + h$  | $\text{CCl}_4 + h \rightarrow \text{CCl}_3^+ + \cdot\text{Cl}$   |
| $e + h \rightarrow \text{Heat}$  | $\text{CHCl}_3 + h \rightarrow \text{CCl}_3^+ + \text{H}\cdot$   |
| $e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$                                      | $\text{CCl}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HOCCl}_3$  |
| $h + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{H}^+$               | $\text{HOCCl}_3 + h \rightarrow \text{HOCCl}_2^+ + \cdot\text{Cl}$   |
| $h + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH}\cdot$                                   | $\text{HOCCl}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O} + \text{OCCl}_2$  |
| $h + \text{RH}_2 \rightarrow \text{RH}\cdot + \text{H}^+$                      | $\text{Cl}\cdot + e \rightarrow \text{Cl}^-$   |
| $\text{OH}\cdot + \text{RHX} \rightarrow \text{ROH} + \text{H}^+ + \text{X}^-$ | General reaction: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ |
| $2\text{ROH} + \text{OH}\cdot \rightarrow 2\text{RO} + \text{H}_2\text{O}$     | General reaction: $2\text{CHCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{Cl}^-$                            |
| $\text{OH}\cdot + \text{RH}\cdot \rightarrow \text{RHOH}$                      | General reaction: $\text{CCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{Cl}^-$  |

在光催化的作用下, 二氯甲烷、三氯甲烷和四氯甲烷分子上的氯原子被催化分解出来, 形成氯化氢溶液, 有机基团逐步分解成醇和酸. 醇和有机酸在自由基和空穴的作用下, 进

一步分解成为二氧化碳和水. 本工作用电导法研究含氯甲烷的脱氯作用, 而电导率的变化决定于溶液中氯离子和氢离子, 并不直接考虑溶液中的 TOC 的变化.

### 3.3 光照后电导率的变化

有机氯化物的水溶液经光催化作用, 最终矿化为二氧化碳、氢离子和氯离子, 从而

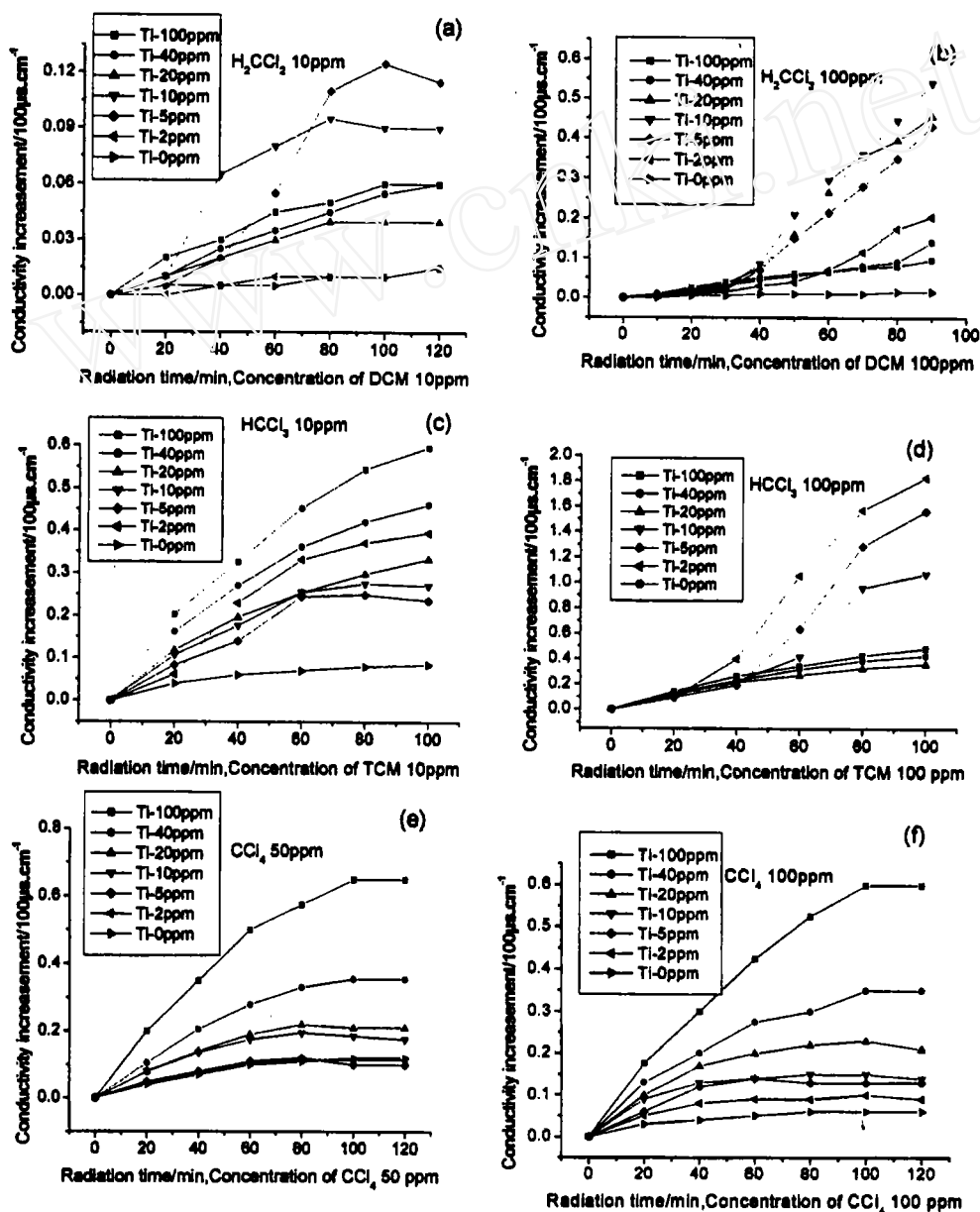


图 2 含氯甲烷水溶液电导率变化值随光照时间的变化曲线

Fig. 2 Conductivity increases of chlorinated solution with radiation time under UV radiation

引起溶液电导值的变化. 本实验为模拟天然水体中有机氯的降解, 所用氯代甲烷的浓度均在  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{g}/\text{cm}^3$ , 已超出氯离子选择性电极的线性响应范围, 而电导法则能够灵敏表征对人体健康产生危害的氯代甲烷的脱氯作用, 并间接反映其在光催化进程中的降解情况.

二氯甲烷、三氯甲烷和四氯甲烷试样光照后电导率变化值随时间的变化如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着光照时间的增加,电导率的变化值也随之增加,有二氧化钛光催化剂的溶液其电导率的变化值是无光催化剂溶液的数十倍。电导率的贡献主要是氯离子和氢离子。

不同氯代甲烷底物的浓度,其电导率的变化也不同,浓度大的溶液其电导率的增加值较大,可以看作是光催化反应速度较快,浓度大的溶液接触光催化剂的几率大,底物分子与所激发的氧空穴,电子等的接触多,产生的降解反应的速度大。对二氯甲烷和三氯甲烷底物来说,浓度为 10ppm 和 100ppm 的溶液在加入二氧化钛溶胶时,光照 100min 后,电导率变化值的差别在 5 倍左右。在同样  $\text{CCl}_4$  底物浓度的情况下,电导率的变化值随催化剂浓度的增大而增大,相同二氧化钛溶胶浓度时,底物浓度的变化对电导率的影响较小。

比较底物为二氯甲烷和三氯甲烷溶液,不同二氧化钛溶胶的浓度的影响,取光照 60min,得到图 3 的结果。

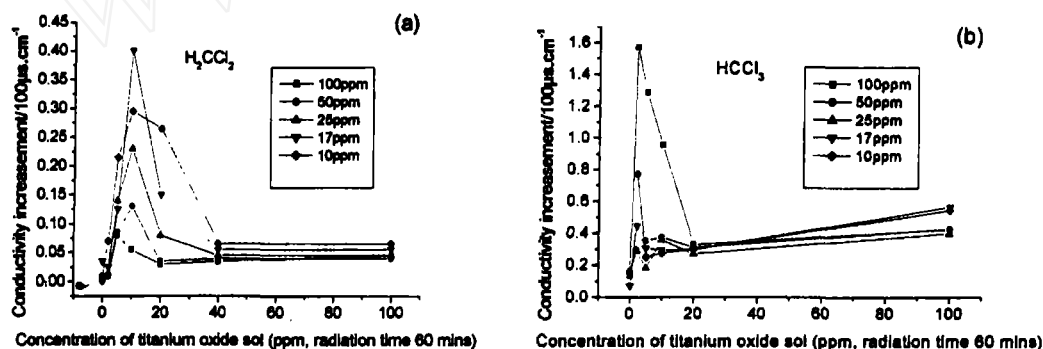


图 3 相同光照时间时含氯甲烷溶液电导率变化值随二氧化钛溶胶浓度的变化

Fig. 3 Conductivity changes of chlorinated solution with different concentration of  $\text{TiO}_2$  sol

由图 3 可以看出,在实验的光照条件下,对于底物为二氯甲烷和三氯甲烷溶液,光催化剂有一个最佳催化值,当催化剂浓度为 2~10ppm 之间时,电导率变化值最大,即脱氯最多。在这一范围之外,催化剂浓度对电导率变化没有太大的影响。

可以认为,在光催化反应的过程中,随着光催化剂浓度的增大,光照所产生的空穴和电子对的复合速率也相应加快,从而造成光催化降解速度在一定程度上减慢。

考虑反应过程,根据爱因斯坦光化学反应第二定律,空穴和电子生成速度可表示为:

$$r_1 = k_1 C_{\text{Ti}} = I_a \quad (1)$$

由于二氧化钛本身只是半导体,而溶胶粒子的环境——电解质溶液是个良导体,故可认为复合过程主要是发生在溶胶粒子之间,电子与空穴的碰撞过程主要由二氧化钛胶体粒子碰撞所决定,该碰撞频率与光催化剂浓度成正比。因此空穴的复合速度可表示为:

$$r_{-1} = k_2 C_{\text{Ti}}^2 \quad (2)$$

则在初级过程中净的空穴生成速度可表示为

$$r(h) = k_1 C_{\text{Ti}} - k_2 C_{\text{Ti}}^2 \quad (3)$$

上述各式中的  $k$  均表示相应的反应常数,  $C$  均表示相应的浓度,  $I_a$  为吸收的紫外光强。求极值,得到空穴生成最大速率时的二氧化钛浓度为  $C_{\text{Ti}} = k_1/2k_2$ 。而二氯甲烷和三氯甲烷的光催化降解反应速度取决于空穴生成的净速率,也即光催化速度应该有一个最佳的

二氧化钛溶胶浓度, 这也说明了图 3 中有最大值. 考虑到溶液本身消光系数等因素的影响, 在实验条件下二氧化钛溶胶在二氯甲烷和三氯甲烷溶液中的最佳浓度为 2~10ppm 左右. 二氧化钛溶胶由于与底物分子接触充分, 催化效率大大高于悬浆体系, 因而其最佳浓度远低于在粉体的浓度.

取相同底物浓度和催化剂浓度, 对其电导率值随时间的变化进行比较, 得到图 4.

虽然在气相中  $\text{TiO}_2$  光催化剂对底物的选择性不强, 但从图 4 可以看出, 相应溶液中光催化脱氯效果按二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷依次减弱的趋势却很显著. 前已述及, 气相光催化过程是能量很高的电子-空穴对直接作用于底物. 而在溶胶-稀溶液体系中, 电子-空穴对首先与水反应生成活性略低的中间粒子, 由后者对氯代烷进行亲核取代反应, 因而对底物的降解表现出不同程度的选择性. 例如, 从立体效应角度看, 自由基中间体 (如  $\text{OH}\cdot$ ) 对氯甲烷发生  $\text{S}_{\text{N}}2$  亲核进攻时所受到的空间阻碍次序为: 二氯甲烷 < 三氯甲烷 < 四氯甲烷, 因此光催化脱氯的效率为四氯甲烷 < 三氯甲烷 < 二氯甲烷.

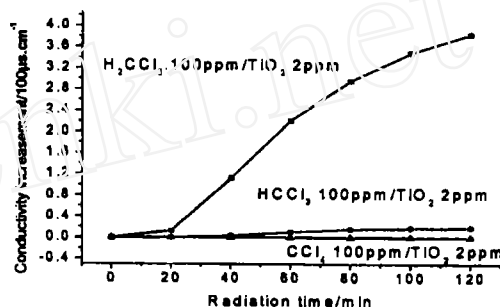


图 4 不同氯代甲烷溶液电导率变化值随光照时间的变化

Fig. 4 Conductivity increase of chlorinated methane solution with radiation time under UV radiation

## 4 结论

通过无机钛盐制得的二氧化钛水性溶胶, 可直接用于氯代烷烃溶液的光催化脱氯. 在紫外光照条件下, 仅需添加 ppm 级浓度的二氧化钛溶胶, 即可使氯甲烷分解产生游离的氯离子和氢离子, 从而引起溶液电导率的增大, 用电导法对该过程的研究为水溶液中氯代烷的脱氯降解提供了一条新的途径. 对于二氯甲烷和三氯甲烷, 二氧化钛溶胶催化剂存在一个最佳的催化浓度, 光催化效果的最佳范围为 5~10ppm. 在多氯甲烷系列中, 随着分子内氯取代度的增加, 光催化效率依次减弱.

## 参考文献

- [1] Sidebottom H, Franklin J. *Pure Appl. Chem.*, 1996, **68**: 1757-1769.
- [2] Pinard L, Mijoin J, Magnoux P, et al. *J. Catal.*, 2003, **215** (2): 234-244.
- [3] Chen B, et al. *Catalysis Today*, 1996, **30**: 15-20.
- [4] Heraty L J, Fuller M E, Huang L, et al. *Organic Geochemistry*, 1999, **30**: 793-799.
- [5] Gutierrez-ortiz J I, et al. *J. Catalysis*, 2003, **218**: 148-154.
- [6] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **37**: 238-239.
- [7] Tsuru T, et al. *Catalysis Today*, 2003, **82**: 41-48.
- [8] Gao Y M, et al. *Materials Research Bulletin*, 1992, **27** (9): 1023-1030.
- [9] Choi Wonyong, et al. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 2161-2169.
- [10] 邱健斌, 曹亚安, 马颖, 等 (QIU Jian-Bin, et al). 物理化学学报 (Journal of Physical Chemistry), 2000, **16**: 1-4.

- [11] Mogyrosi K, Farkas A, Dekany I, *et al.* *Environ Sci Technol*, 2002, **36**: 3618–3624.
- [12] Clark Fu X, Zeltner L A. *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1996, **97**: 181–186.
- [13] Catherine B. Almquist, Pratim Biswas. *Applied Catalysis A: General*, 2001, **214**: 259–271.
- [14] 罗仲宽, 宋力昕, 李明, 等 (LUO Zhong-Kuan, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (6): 1397–1401.
- [15] Luo Zhongkuan, Cai Honghua, Liu Jianhong, *et al.* *Key Engineering Materials*, 2005, **280-283**: 827–830.
- [16] Hoffman M R, Martin S T, Choi W, *et al.* *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 69–96.
- [17] Linsebigler A L, Lu G, Yates Tr J T. *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 735–758.
- [18] Turchi C S, Ollis D F. *J. Catal.*, 1990, **122**: 178–192.

## Photo-catalytic De-chlorination of Chlorinated Methane by Titanium Oxide Sol

LUO Zhong-Kuan<sup>1</sup>, SONG Li-Xin<sup>2</sup>, CAI Hong-Hua<sup>1</sup>, LIU Jian-Hong<sup>1</sup>, HONG Wei-Liang<sup>1</sup>,  
HUANG Jun-Sheng<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry and Biology, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China; 2. Research & Development Center for Special Inorganic materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Titanium oxide sol was prepared by using inorganic titanium salt, and was used to photo-oxidize chloroform and chlorinated methane solution. Conductivity of solution was increased when chlorinated methane degraded under UV radiating. Addition of titanium oxide sol makes the degradation rate of chlorinated methane greater, and the conductivity will be changed. But when the added amount of the sol to solution is too much, the change rate of conductivity will be reduced for the reduced photo-oxidation of dichloromethane and trichloromethane. Suitable addition amount of the sol is benefit to photo-catalytic de-chlorination of dichloromethane and trichloromethane in solution.

**Key words** titanium oxide sol; photo-catalysis; chlorinated methane; conductivity; de-chlorination