

原位红外光谱法研究三氯乙烯在 TiO₂ 表面的光催化降解

江传锐¹, 郑春莉¹, 李新勇^{1,2}, 万利远¹, 张文爽¹, 陈国华²

(1. 大连理工大学环境与生命学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 精细化工国家重点实验室, 大连 116023; 2. 香港科技大学化工系, 九龙)

摘要 通过原位红外光谱技术在线研究了三氯乙烯的直接光降解以及三氯乙烯在 TiO₂ 表面的气相光催化降解. 研究表明, UV/TiO₂ 体系比 UV 体系具有更强的降解能力. 在三氯乙烯的光催化降解过程中, 发现有二氯乙酰氯、二氧化碳、一氧化碳、水、氯化氢和光气等中间产物生成. 根据反应结果, 分析了三氯乙烯在 TiO₂ 表面的气相光催化降解机理: 三氯乙烯在羟基自由基等作用下生成中间产物二氯乙酰氯, 二氯乙酰氯进一步发生自由基反应, 最终降解为二氧化碳、一氧化碳、水、氯化氢和光气.

关键词 原位红外光谱; 光催化; 三氯乙烯; 二氧化钛

中图分类号 O643.3 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2009)03-0539-05

三氯乙烯是一种无色、透明、易流动且具有芳香味的液体^[1]. 因其较强的溶脂性, 在工业上用于金属清洗和纤维素脱除油脂, 并作为羊毛等织物的干洗剂^[2,3]. 三氯乙烯(TCE)是一种典型的持久性有机污染物(POPs), 它对人体中枢神经系统有强烈的抑制作用, 具有“三致”效应^[4~7]. 研究三氯乙烯的污染控制是现代环境科学与工程的前沿领域. 研究表明, TiO₂ 光催化氧化法可净化空气中的三氯乙烯, 是一种理想的治污技术^[8~10]. 该反应条件温和, 常压常温下即可进行; TiO₂ 是一种抗光学腐蚀性强、无毒、稳定性好、成本低的光催化剂, 使三氯乙烯最终降解为二氧化碳、水以及氯化氢. 三氯乙烯在二氧化钛表面的气相光催化降解反应通常借助于气-质联用和核磁共振等分析手段进行研究^[11,12]. 但这些分析手段有操作复杂、样品存在损耗、难以动态地跟踪三氯乙烯光催化降解的局限性. 与上述分析手段相比较, 原位红外技术结合了原位实时监控和红外光谱精确分析物质化学结构的优点, 不仅可以静态地监测物质在催化剂表面的吸附, 还可以实时地跟踪降解过程^[13]. 此外, 原位红外技术还具有分析速度快、分析效率高、分析成本低、重现性好、操作简单等优点.

目前, 关于原位红外光谱技术研究三氯乙烯气固相光催化降解的报道并不多见^[14,15]. 本文采用原位红外技术研究了三氯乙烯的直接光降解以及三氯乙烯在二氧化钛表面的气相光催化降解, 进行了原位、实时跟踪, 比较了 UV 体系和 UV/TiO₂ 体系, 并分析了三氯乙烯在二氧化钛表面的气相光催化降解机理.

1 实验部分

1.1 试剂

纳米二氧化钛粉末(P25, 德国 Degussa 公司); 三氯乙烯(分析纯, 天津科密欧化学试剂开发中心); 溴化钾(分析纯, 沈阳瑞丰精细化学品有限公司), 其余均为分析纯试剂.

1.2 实验装置和仪器

原位红外池的结构示意图见 Scheme 1, 直径 4 cm, 长 10 cm, 两端为 NaCl 晶片, 池中央设置催化

收稿日期: 2008-07-03.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20677007)、国家高技术研究发展计划(批准号: 2007AA061402)和国家教育部博士点基金(批准号: 20070141060)资助.

联系人简介: 李新勇, 男, 博士, 教授, 主要从事环境催化及纳米化学研究. E-mail: xinyongli@hotmail.com

剂支架, 光路沿 NaCl 晶片中心透过, 将光源 (254 nm, 6 W) 置于原位红外池上方、距催化剂支架中心 7 cm 处.

傅里叶变换红外光谱仪 (Prestige-21 型, Shimadzu 公司), DLATGS 检测器, 波数范围 7800 ~ 350 cm^{-1} , 分辨率优于 0.5 cm^{-1} , 信噪比 $S/N \geq 40000/1$, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 20 次, 扫描范围 4000 ~ 400 cm^{-1} . 光强测量采用紫外辐射计 (UV-A, 北京师范大学光电仪器厂), 测量波段 200 ~ 400 nm.

1.3 原位红外检测

将纳米 TiO_2 粉末、变色硅胶、无水氯化钙、分子筛 (13X 型) 置于烘箱内, 于 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h, 冷却至室温, 备用. 将纳米 TiO_2 粉末和 KBr 混合, 经压片机制成直径 13 mm、厚 1 mm 的 TiO_2 薄片 [$m(\text{TiO}_2) : m(\text{KBr}) = 1 : 5$], 置于催化剂支架上. 空气经变色硅胶、无水氯化钙、分子筛干燥净化后吹扫原位红外池 1 h, 以去除 TiO_2 薄片表面吸附的 CO_2 和红外池中的水分等杂质. 空气 (70 mL/min) 经干燥净化后作为氧气源, 并载入气态三氯乙烯至浓度恒定, 关闭原位红外池进、出气口, 用紫外灯照射.

2 结果与讨论

2.1 三氯乙烯红外光谱表征

图 1 为三氯乙烯的红外光谱图, 其中 3167 和 3099 cm^{-1} 为 C—H 伸缩振动峰, 1585 和 1555 cm^{-1} 为 C=C 伸缩振动峰, 1253 cm^{-1} 为 CH—Cl 弯曲振动峰, 945 和 783 cm^{-1} 为 C—Cl 伸缩振动峰, 848 cm^{-1} 为 C—H 弯曲振动峰^[14~17]. 本实验选用 945 cm^{-1} 处的峰强表征三氯乙烯的浓度, 用该处峰强的变化表征三氯乙烯的相对降解速率 (v), 计算公式为 $v = \Delta T / [t \times m(\text{TiO}_2)]$, 式中, t 为反应时间 (h), $m(\text{TiO}_2)$ 为 TiO_2 的质量 (mg), ΔT 表示透射率的变化.

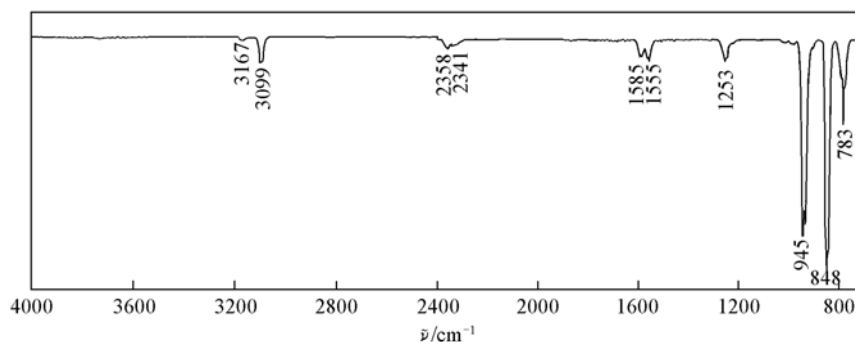
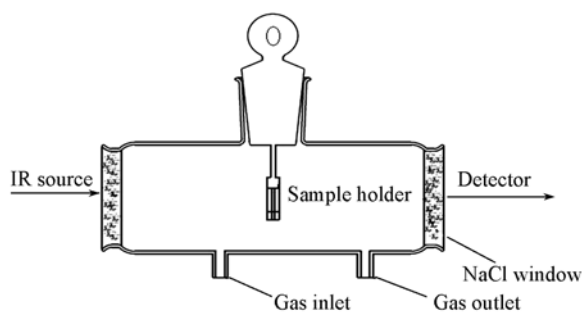


Fig. 1 Transient *in situ* FTIR transmittance spectra of gas-phase TCE

2.2 三氯乙烯的降解

2.2.1 三氯乙烯的光降解 在不加催化剂且用光强为 0.45 mW/cm^2 的紫外光照射反应体系时, 原位红外光谱结果表明, 随着光照时间的延长, 945 cm^{-1} 处的透过峰强度减弱, 说明三氯乙烯被降解, 960 min 时 945 cm^{-1} 处的透过峰消失 [图 2(A)]; 当光强增加至 0.87 mW/cm^2 时, 原位红外光谱显示 12 h 时 945 cm^{-1} 处的透过峰消失 [图 2(B)]. 该实验结果表明, 当光强从 0.45 mW/cm^2 增加至 0.87 mW/cm^2 时, 三氯乙烯的最大相对降解速率从 0.36%/(h·mg) 提高到 0.56%/(h·mg). 这是由于空气中的氧气和催化剂表面吸附的水分子在紫外光照下产生氧自由基和羟基自由基, 三氯乙烯被氧化降解. 同时随着光强的增加, 加速了氧自由基和羟基自由基的形成, 从而提高了降解速率.

2.2.2 三氯乙烯在二氧化钛表面的光催化降解 将 TiO_2 催化剂薄片放于环形支架上, 用光强为 0.45 mW/cm^2 的紫外光照射 360 min 后, 原位红外光谱显示 945 cm^{-1} 处的透过峰消失 [图 3(A)], 最大相对



Scheme 1 Schematic diagram of the photo-reactor

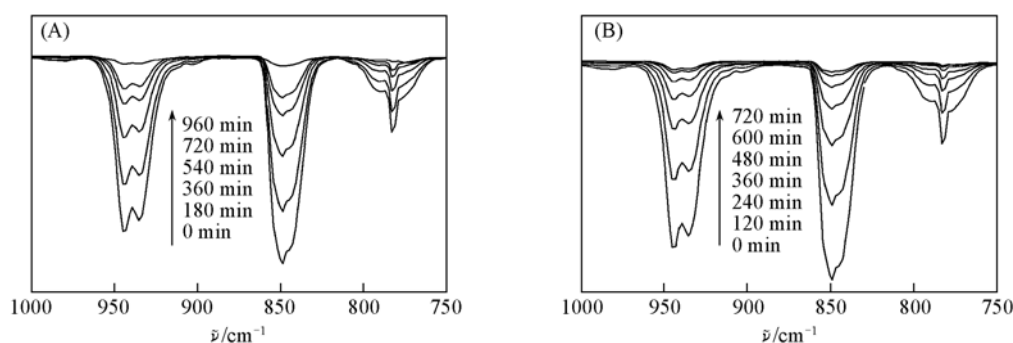


Fig. 2 Transient *in situ* FTIR transmittance spectra for photolysis of TCE under different light intensity

(A) 0.45 mW/cm²; (B) 0.87 mW/cm².

降解速率为 0.71%/(h·mg); 光强为 0.87 mW/cm² 照射 60 min 后, 945 cm⁻¹ 处的透过峰消失 [图 3 (B)], 最大相对降解速率为 11.2%/(h·mg). 该实验结果表明, UV/TiO₂ 体系比 UV 体系具有更强的降解能力. 在 UV/TiO₂ 体系中, 光强的增加能够产生更多的光子, 因此可激发更多的 TiO₂ 价带上的电子, 从而生成更多的光生电子和光致空穴, 空穴与吸附在催化剂表面的 OH⁻、氧分子及水发生作用, 生成更多的自由基, 导致三氯乙烯降解速率的提高.

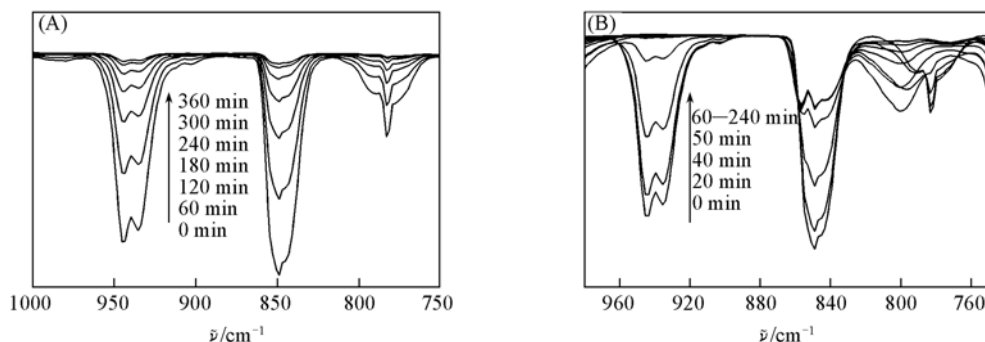


Fig. 3 Transient *in situ* FTIR transmittance spectra for the photocatalysis of TCE under different light intensity

(A) 0.45 mW/cm²; (B) 0.87 mW/cm².

2.3 三氯乙烯在二氧化钛表面的光催化降解机理

图 4 是将 TiO₂ 催化剂薄片放于环形支架上、照射光强为 0.87 mW/cm² 时三氯乙烯的光催化降解原位红外光谱. 由图 4 可见, 反应前, 3167, 3099, 1585, 1555, 1253, 945, 848 cm⁻¹ 为三氯乙烯的特征透过峰, 2358 和 2341 cm⁻¹ 为空气中二氧化碳的透过峰. 随着反应的进行, 三氯乙烯透过峰的强度减弱, 二氧化碳透过峰的强度增加, 并在 1788, 1226, 1074 和 987 cm⁻¹ 处出现了归属于二氯乙酰氯的透过峰^[14~18], 其中 1788 cm⁻¹ 可归属为二氯乙酰氯的 C=O 伸缩振动峰, 1226 cm⁻¹ 为二氯乙酰氯的 C-H 弯曲振动峰, 1074 和 987 cm⁻¹ 为二氯乙酰氯的 C-C 伸缩振动峰.

从图 4 可见, 在反应初期, 三氯乙烯透过峰随着光照时间的增加而减弱, 而二氯乙酰氯透过峰强度随着光照时间的增加而增强, 光照 60 min 时, 三氯乙烯透过峰几乎完全消失, 二氯酰基氯透过峰达到最大值(图 5), 这说明二氯酰基氯是由三氯乙烯直接生成^[14]. 随后二氯酰基氯透过峰开始减弱, 240 min 后几乎完全消失. 图 4 显示, 在二氯乙酰氯透过峰减弱的同时, 有 CO₂, CO, H₂O, HCl 和光气生成. 这 5 种物质的特征峰位如表 1 所示. 反应时间延长至 420 min 时, 光气的透过峰强度几乎没有

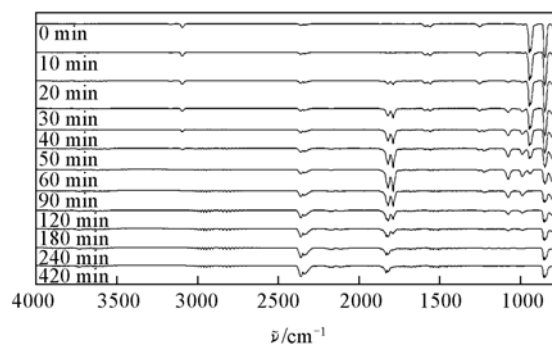


Fig. 4 Transient *in situ* FTIR transmittance spectra for the photocatalysis of TCE with different UV irradiation time under the light intensity of 0.87 mW/cm²

减弱,表明光气难以降解.这是因为光气与 TiO_2 表面之间发生化学吸附作用,形成一种稳定的化学吸附态结构,占据了 TiO_2 表面活性位,不利于光气的进一步降解^[19].

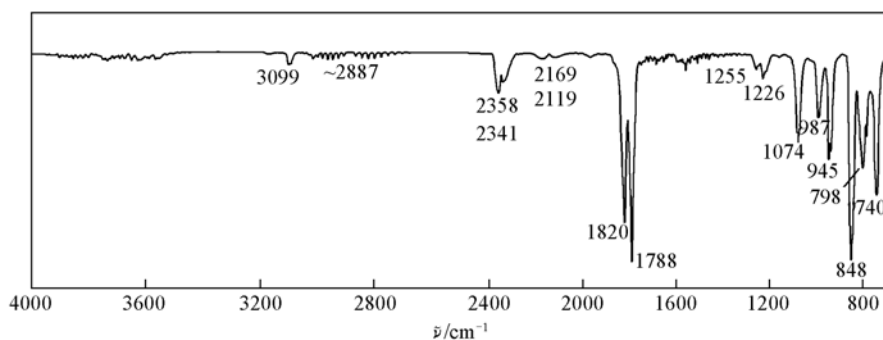
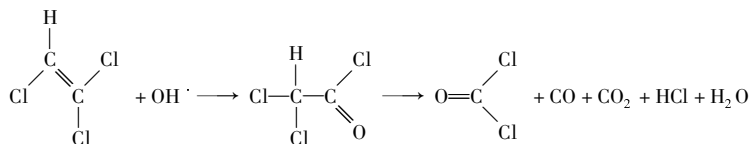


Fig. 5 Transient *in situ* FTIR transmittance spectra for the photocatalysis of TCE under the light intensity of 0.87 mW/cm^2 after 60 min of UV irradiation

Table 1 Assignments of the observed IR frequencies in the degradation of TCE^[14–20]

Compound	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ (TCE) (Reactant)	3167, 3099 (C—H); 1585, 1555 (C=C); 1253 (CH—Cl); 945, 783 (C—Cl); 848 (C—H)
$\text{Cl}_2\text{CH—COCl}$ (DCAC) (Intermediate)	1788 (C=O); 1226 (C—H); 1074, 987 (C—C); 798, 738 (C—Cl ₂)
COCl_2 (Product)	1832, 1820 (C=O); 856 (C—Cl ₂)
CO_2 (Product)	2358, 2341 (C=O)
CO (Product)	2169, 2119 (C≡O)
H_2O (Product)	~3600, ~1630
HCl (Product)	~2887

根据上述分析,推测在此反应条件下三氯乙烯在二氧化钛表面的光催化降解机理如 Scheme 2 所示.



Scheme 2 Proposed mechanism of TCE degradation on TiO_2

3 结 论

采用原位红外技术研究了三氯乙烯的直接光降解和光催化降解.当光强从 0.45 mW/cm^2 增加到 0.87 mW/cm^2 时,UV 体系中三氯乙烯的最大相对降解速率从 $0.36\%/(\text{h} \cdot \text{mg})$ 提高到 $0.56\%/(\text{h} \cdot \text{mg})$,而 UV/ TiO_2 体系中三氯乙烯的最大相对降解速率从 $0.71\%/(\text{h} \cdot \text{mg})$ 提高到 $11.2\%/(\text{h} \cdot \text{mg})$.实验结果表明,在相同光强条件下,三氯乙烯光催化降解速率明显高于三氯乙烯直接光降解速率.研究了三氯乙烯光催化降解机理三氯乙烯在羟基自由基的作用下生成中间体二氯乙酰氯,二氯乙酰氯进一步降解,最终生成 CO_2 , CO , H_2O , HCl 和光气等产物.因此,原位红外光谱技术能够直观地表征三氯乙烯与其中间产物二氯乙酰氯以及最终产物 CO_2 , CO , H_2O , HCl 和光气之间的转化,并可方便地反映不同光强下三氯乙烯的光降解和光催化降解情况.

参 考 文 献

- [1] XIE Yu-Mei(解玉梅). Chemical Techno-Economics(化工技术经济)[J], 2005, **23**(4): 20–23
- [2] ZHANG Wei-Hua(张卫华), QUAN Xie(全燮), ZHANG Zhuo-Yong(张卓勇). Journal of Dalian University of Technology(大连理工大学学报)[J], 2008, **48**(1): 39–42
- [3] CHEN Wen-Jun(陈文军), LI Jing(李菁), ZHANG Hai-Yan(张海燕), *et al.*. Chinese Journal of Health Laboratory Technology(中国卫生检验杂志)[J], 2002, **12**(2): 181–182
- [4] WANG Xin-Xin(王新新), ZHANG Ying(张颖), HAN Si-Qin(韩斯琴), *et al.*. Ecology and Environment(生态环境)[J], 2008, **17**

- (5): 1778—1783
- [5] ZHU Zhi-Liang(朱志良), WANG De-Ming(王德明), XIAO Hui-Zhen(肖惠贞), *et al.*. Modern Preventive Medicine(现代预防医学)[J], 2005, **4**(32): 378—380
- [6] LIU Yi-Min(刘移民), AI Bao-Min(艾宝民), WANG Zhi(王致). Chinese J. Ind. Med. (中国工业医学杂志)[J], 2007, **20**(2): 120—121
- [7] CAI Du-He(蔡笃和), ZHOU Ming-Dao(周明岛), NIU Yong-Mao(牛永茂), *et al.*. China Tropical Medicine(中国热带医学)[J], 2002, **2**(1): 1
- [8] GAO Nai-Yun(高乃云), LI Fu-Sheng(李富生), TANG Qian-Jing(汤浅晶), *et al.*. Industrial Water Treatment(工业水处理)[J], 2003, **23**(9): 14—17
- [9] ZHANG Mao-Lin(张茂林), AN Tai-Cheng(安太成), HU Xiao-Hong(胡晓洪), *et al.*. Acta Scientie Circumstantiae(环境科学学报)[J], 2005, **25**(2): 259—263
- [10] LI Gong-Hu(李功虎), MA Hu-Lan(马胡兰), AN Wei-Zhu(安纬珠). Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2000, **21**(4): 350—354
- [11] Amama P. B., Itoh K., Murabayashi M.. Applied Catalysis B: Environmental[J], 2002, **37**: 321—330
- [12] Hwang S. J., Petucci C., Raftery D.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1997, **119**: 7877—7878
- [13] LIU Xue-Yong(刘学涌), WANG Xiao-Chuan(王晓川), HUANG Yi-Gang(黄奕刚), *et al.*. Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)[J], 2006, **26**(2): 251—254
- [14] Fan J., Yates J. T.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1996, **118**: 4686—4692
- [15] Wang K. H., Jehng J. M., Hsieh Y. H., *et al.*. Journal of Hazardous Materials[J], 2002, **B90**: 63—75
- [16] Kang M., Lee J. H., Lee S. H., *et al.*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical[J], 2003, **193**: 273—283
- [17] Yeung K. L., Maira A. J., Stolz J., *et al.*. J. Phys. Chem. B[J], 2002, **106**: 4608—4616
- [18] Driessen M. D., Goodman A. L., Miller T. M., *et al.*. J. Phys. Chem. B[J], 1998, **102**: 549—556
- [19] Joung S. K., Amemiya T., Murabayashi M., *et al.*. Surface Science[J], 2005, **598**: 174—184
- [20] Cao S., Yeung K. L., Yue P. L.. Applied Catalysis B: Environmental[J], 2007, **76**: 63—71

In situ FTIR Study on Photo-catalytic Degradation of Trichloroethylene over TiO₂

JIANG Chuan-Rui¹, ZHENG Chun-Li¹, LI Xin-Yong^{1,2*}, WANG Li-Yuan¹,
ZHANG Wen-Shuang¹, CHEN Guo-Hua²

(1. State Key Laboratory of Fine Chemical, Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering of Ministry of Education, School of Environmental & Biological Science & Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China;

2. Department of Chemical Engineering, Hong Kong University of Science & Technology, Kowloon, Hong Kong, China)

Abstract Photo-degradation and gas-phase photocatalytic degradation on TiO₂ of trichloroethylene were studied by *in situ* infrared spectroscopy. The results show that UV/TiO₂ has a higher degradation capacity than UV on trichloroethylene. In the photocatalytic degradation process, dichloroacetyl chloride, carbon dioxide, carbon monoxide, water, hydrogen chloride and phosgene were detected. Base on the *in situ* FTIR spectra in different stages, the reaction mechanism of trichloroethylene photocatalysis on TiO₂ was proposed: trichloroethylene was oxidized by hydroxyl radical and other free radical and formed to dichloroacetyl chloride. Finally, dichloroacetyl chloride was converted further to carbon dioxide, carbon monoxide, water, hydrogen chloride and phosgene.

Keywords *In situ* FTIR; Photocatalysis; Trichloroethylene; TiO₂

(Ed.: V, I)