

第15章 光催化反应动力学

光催化产氢和污染物降解

一、实验目的

1. 通过参与光催化反应实验，认识光催化这一前沿热点研究领域并了解光催化反应的基本原理。
2. 了解光催化剂制备的常用方法，并掌握光沉积法制备助剂负载型催化剂。
3. 掌握光催化性能评价的基本原理和方法，熟悉有关实验装置，并测试光催化剂的产氢性能和量子效率。
4. 掌握有机污染物光催化降解的性能评价方法，理解光催化反应动力学原理，并计算光催化降解反应的反应速率常数，判断反应级数。

二、实验原理

太阳能分布广泛，是丰富、清洁、可免费使用的一次能源，也是最引人注目的新能源和可再生能源。据计测，辐射到地球表面的太阳能约为 3.0×10^{21} kJ/y。地球表面可接收太阳能中的仅 0.1% 被植物吸收参与光合作用 (3.0×10^{18} kJ/y)，而被人类直接利用的太阳能更加稀少。2019 年人类社会活动消耗总能量约为 5.84×10^{17} kJ/y，仅为地面可接收太阳能的 0.02%。因此，模拟光合作用，发展高效太阳能转化为化学能等可储存能源的过程，可降低污染排放，是解决当前能源短缺、环境污染的最佳方法之一，具有很大的发展空间^[1,2]。

水分解制氢和氧是热力学上不可行的反应，需要外部能量的输入，如光能或电能等。1972 年日本学者 Fujishima 和 Honda 在 *Nature* 上发表了关于 TiO_2 电极上光分解水制氢的论文，这标志着一个光催化新时代的开始^[1]。随着化石资源日益枯竭和全球 CO_2 问题日益严峻，进入 21 世纪后光催化已引起了更为广泛的关注。当前，光催化研究主要包括光催化制氢、放氧、还原 CO_2 、无机或有机物污染物降解和化学合成等方向。

光催化反应一般包括以下三个过程：

(i) 当入射光光子能量 $h\nu$ 大于半导体的带隙 (Band gap) 能时，电子会被激发，从价带 (Valence band, VB) 跃迁到导带 (Conduction band, CB)，这时在导带和价带位置上分别产生光生电子和空穴 (图 1)。

(ii) 在光催化反应中，光生电子和光生空穴被激发后会经历多个变化途径，主要存在相互复合和被捕获两个相互竞争的过程。(ii)a 是光生电子和空穴迁移到半导体表面，而(ii)b 表示光生电子和空穴重新相遇而复合，通过辐射或无辐射的方式散发能量，称为去激化过程，对光催化反应是不利的。

(iii) 光生电子和空穴从体相迁移到半导体表面后与半导体表面吸附的物种发生还原和

氧化过程。

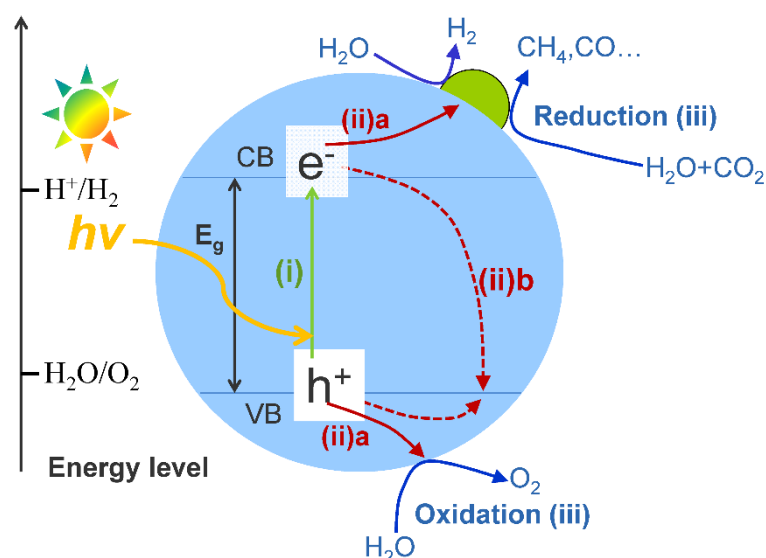


图 1 光催化反应机理示意图

氢能作为二次能源，具有清洁、高效等诸多优点，而利用太阳能实施光解水制氢则是氢气来源最环保和最可持续的方法。光催化剂通常为半导体催化剂。要实现光分解水必须满足如下基本条件：

(a) 半导体禁带宽度必须大于水的分解电压理论值 1.23 V。

(b) 半导体导带电位比氢的标准电极电势 (H^+/H_2) (0 V vs. NHE, pH = 0) 更负，价带电位比氧的标准电极电势 ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) (1.23 V vs. NHE, pH = 0) 更正。

(c) 光提供的光子能量应该大于半导体的禁带宽度 E_g 。

在满足以上基本条件的前提下，半导体催化剂的光生电子便能如图 1 中(iii)过程一样将水中的 H^+ 还原为 H_2 。 TiO_2 的带隙能约为 3.2 eV，CdS 的带隙能约为 2.4 eV，两者分别为研究得最多的紫外光和可见光催化剂。

根据光催化基本原理（图 1）中涉及的几个过程，可以总结出以下提高光催化反应效率的方法。过程(i)取决于半导体的能带结构。半导体的能带结构决定了其氧化还原能力的强弱，进而影响其光催化反应活性。通过调整半导体的导带位能，使其高于（更负）反应电子受主物种的相关电位；调整半导体的价带位能，使其低于（更正）反应电子供主物种的相关电位，使材料与反应相匹配。对于过程(ii)，光生电子和空穴的复合速率一般极快（约为 10^{-6} - 10^{-15} s）。提高光催化反应效率的关键在于促进光生电子-空穴分离，提高电荷迁移速率，避免电子-空穴的复合。目前，提高电荷分离效率主要包括改变半导体晶相结构和粒子尺寸、添加助催化剂、半导体复合以及碳-半导体复合等方式。过程(iii)涉及表面化学反应，其关键在于提高光催化剂对反应物的吸附并降低反应活化能，使用合适的助催化剂并增加反应活性位的数量，同时还要抑制逆反应进行。目前绝大多数光催化剂都存在量子效率低的问题，如何设计催化剂从三个过程综合提高反应的量子效率是光催化研究的关键。

助催化剂的修饰不仅能够提高光生电子和空穴的分离效率,而且能够降低表面反应的活化能。光沉积法是实现助剂可控修饰和精准落位的重要手段。可利用光还原沉积法在半导体的还原活性位点沉积还原反应助催化剂,如 Pt, Pd 等;利用光氧化沉积法在半导体的氧化活性位点沉积氧化反应助催化剂,如 MnO_x , RuO_2 等,进而有效促进光催化反应的进行。此外,光生电子和空穴可以在具有特定暴露晶面的半导体材料的不同晶面富集,因此利用光沉积法还可以实现在半导体的不同晶面修饰特定助催化剂。如图 2 所示,棱台形的 TiO_2 的 $\{101\}$ 晶面有利于光生电子的富集,因此可以在其表面光还原沉积 Pt 助催化剂; $\{001\}$ 晶面有利于光生空穴的富集,因此可以在其表面光氧化沉积 MnO_x 助催化剂。光沉积原理如下式所示:

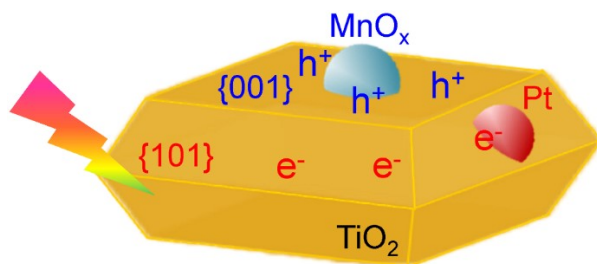
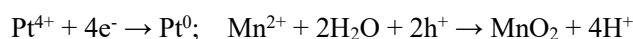
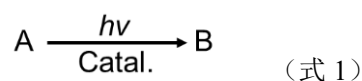


图 2 MnO_x -Pt/ TiO_2 催化剂示意图

另一方面,光催化反应也是实现污染物降解的一种重要方法。光催化有机污染物降解的原理主要有两种:(1)光生电子与 O_2 分子结合,生成具有强氧化性的 $\cdot\text{O}^{2-}$,进而将有机物分子氧化成 CO_2 ;(2)光生空穴先氧化 H_2O 分子,生成具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$,进而将有机物分子氧化成 CO_2 。

光催化有机污染物降解的反应动力学可根据以下模型进行反应速率常数和反应级数的求解。以反应物 A 通过光催化反应过程生成产物 B 为例(式 1),基于表面吸附的反应动力学模型,吸附于催化剂表面的反应物 A 转化为 B 的反应速率 $r = kC_s$, k : 表面反应速率常数; C_s : A 在表面的吸附浓度。



反应物 A 在固体表面的吸附遵循 Langmuir 吸附时:

$$C_s = \theta_a \times C_m = \frac{(K_a C_a)}{(1 + K_a C_a)} \times C_m \quad (\text{式 2})$$

θ_a : A 的表面覆盖率; C_m : A 在表面的饱和吸附浓度; K_a : A 在固体表面的吸附平衡常数; C_a : A 的(溶液)浓度。反应速率可以表达为:

$$r = k C_s = k \frac{(K_a C_a)}{(1 + K_a C_a)} \times C_m = k' \frac{(K_a C_a)}{(1 + K_a C_a)} \quad (\text{式 3})$$

反应速率 r 与反应速率常数 $k(k')$ 、表面吸附平衡常数 K_a 、反应物浓度 C_a 相关。

(a) 当表面吸附强(K_a 较大)或反应初期(反应物浓度 C 较大)时,即 $K_a C_a \gg 1$ 时,反应速率方

程可以简化为: $r = k = -\frac{dC}{dt}$, 可得 $C_t = C_0 - kt$ 。可知 C_t (或 A_t) 与 t 为负斜率线性关系, r 为浓度零级反应。

(b) 当表面吸附弱或反应物浓度很低时, 即 K_a 或 C_a 很小时, $K_a C_a \ll 1$, 反应速率方程可以

简化为: $r \approx k' K_a C_a = k'' C_a$, r 为浓度一级反应, 浓度高, 反应速度快。由 $-\frac{dc_A}{dt} = r = k' c_A$ 和 $\ln(C_0/C_t) = k'' t$ 可得: $\ln(1/C_t) = k'' t + \ln(1/C_0)$, 即 $\ln(1/C_t)$ 也就是 $\ln(1/A_t)$ 与 t 为线性关系。

(c) 反应介于两者之间, 反应级数介于 0~1 之间, 反应物浓度大, 光催化降解速率接近零级反应; 反应物浓度小, 光催化降解速率接近一级反应; 递变过程为分数级反应。

三、实验仪器和试剂

1. 仪器

水热反应釜, 搅拌器, 氙灯光源, 多通道 LED 光源, 光催化反应器, 紫外分光光度计, 快速气相色谱仪等。

2. 试剂

钛酸四正丁酯, 氢氟酸, 甲醇, 乙醇, 氯铂酸, 硫酸锰, 碘酸钠, 甲基橙, 二氧化钛等。

四、实验步骤

1. 棱台形 TiO_2 的制备 (该部分仅作介绍)

棱台形 TiO_2 通过溶剂热法进行制备。

- (1) 将 25 mL 的钛酸四正丁酯与 4.5 mL 氢氟酸溶液 (浓度 40%) 混合, 搅拌 30 min。
- (2) 将上述溶液转移至 100 mL 的水热釜中, 180 °C 水热 24 h。
- (3) 水热结束后, 用乙醇和水洗涤三次, 于 80 °C 烘干 6 h。
- (4) 最后, 550 °C 焙烧 2 h。即得棱台形 TiO_2 催化剂。

2. 不同晶面上助剂的选择性修饰

利用分步光沉积的方法制备 $\text{MnO}_x\text{-Pt/TiO}_2$ 催化剂, 以光还原沉积的方法在棱台形 TiO_2 的 {101} 晶面表面修饰 Pt 助催化剂, 以光氧化沉积的方法在棱台形 TiO_2 的 {001} 晶面表面修饰 MnO_x 助催化剂。

(1) Pt/TiO_2 催化剂的制备

称取 50 mg TiO_2 超声分散于 20 mL 水和 10 mL 甲醇的混合溶液中; 向上述溶液中加入 Pt 含量为 3.77 mg/mL 的 H_2PtCl_6 溶液 66 μL , 在搅拌条件下光照 15 min。最后, 离心分

离，去离子水洗涤，再离心分离。

(2) $\text{MnO}_x\text{-Pt/TiO}_2$ 催化剂的制备

将(1)中获得的 50 mg Pt/TiO_2 超声分散于 30 mL 的 0.050 mol/L NaIO_3 的水溶液中，向上述溶液中加入 29 μL 的 0.10 mol/L MnSO_4 溶液，在搅拌条件下光照 15 min；最后离心分离，去离子水洗涤，再离心分离。

3. 光催化反应测试

(1) 光催化产氢性能的测试

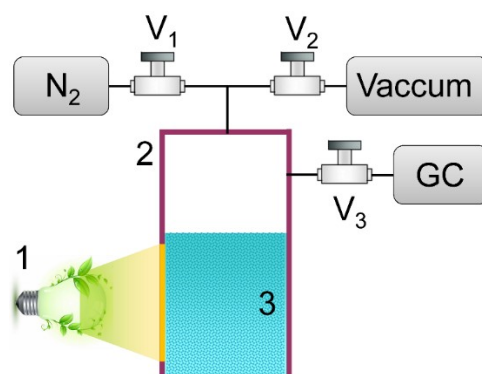


图 3 光催化产氢反应系统示意图

1: 氙灯光源；2: 石英光化学反应器；3: 催化剂和反应溶液； V_1, V_2, V_3 : 截止阀

光催化制氢反应在石英光化学反应系统中进行，该系统包括光源、反应器、气氛控制系统和色谱采样分析系统（图 3）。其中光源为 300 W 氙灯（320-780 nm）。将制备的 $\text{MnO}_x\text{-Pt/TiO}_2$ 催化剂超声分散于 12 mL 水和 8 mL 甲醇的混合溶液中，然后分两份，各 10 mL，分别加入两个石英反应器(一个用于测试产氢性能，另外一个用于测试量子效率)。并利用抽真空和通氮气的方法除去反应体系中的氧气，然后密封光照反应 30 min。产生的 H_2 量由快速气相色谱仪分析。

(2) 产氢反应量子效率的测试

实验步骤同前，反应时间为 1.0 h。利用光功率计测试光照强度 I ，并量取光照面积 S 。光源分两组：一组选用波长 365 nm 的 LED 光源，一组选用波长 395 nm 的 LED 光源。

4. 光催化污染物降解

在进行光催化污染物降解实验之前，要先测量甲基橙的吸光度-浓度工作曲线。根据公式 $A = \ln(1/T) = \ln(I_0/I_t) = \varepsilon C_a d$ ，可知吸光度 A 与浓度 C_a 成正比。使用分光光度计测量甲基橙的特征光谱，确定甲基橙的特征吸收波长。然后配制 2、5、10、15、20 mg/L 的甲基橙水溶液，分别测量其吸光度，绘制浓度吸光度曲线。

光催化反应污染物降解在光催化反应系统中进行（图 4），该反应系统包括电源控制器、光催化反应器和低温恒温槽。取 30 mL 浓度为 20mg/L 的甲基橙水溶液置于反应管中，加

入 10 mg TiO₂ 催化剂, 先避光搅拌 10 min, 取 2 mL 溶液, 用滤头过滤催化剂, 然后测定吸光度。打开冷却水(20℃), 开启汞灯光源(200 W), 每隔 5 min 取 2 mL 溶液测定吸光度, 反应 30 min 后停止实验。

同上, 测定 TiO₂(5 mg)光催化降解低浓度(5 mg/L)甲基橙的性能, 每隔 1 min 取 2 mL 溶液测定吸光度, 反应 8 min 后停止实验。

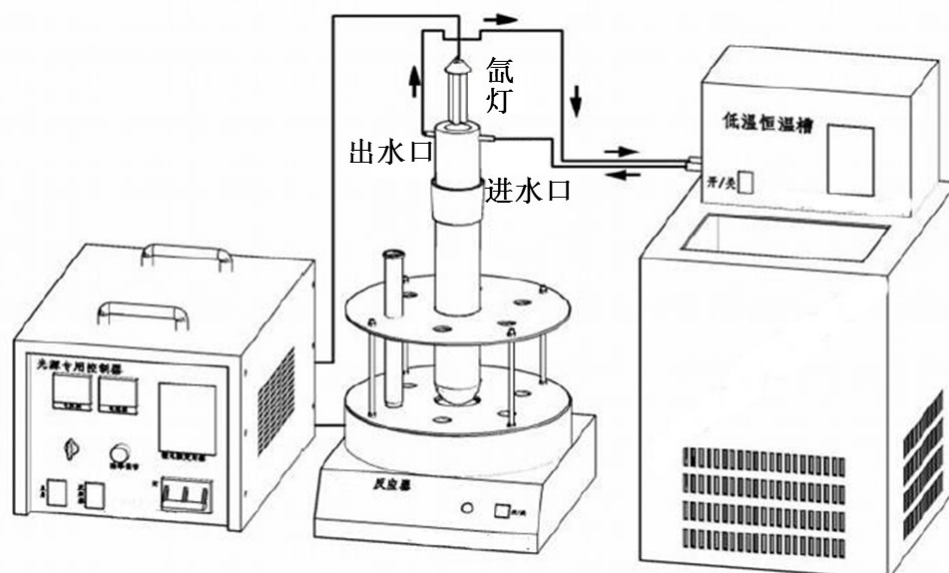


图 4 光催化污染物降解反应系统示意图

(从左到右分别为电源控制器、光催化反应器和低温恒温槽)

五、数据记录与处理

1. 记录催化剂用量、反应时间和氢气的生成量, 计算氢气的生成速率($\mu\text{mol/g/h}$)。
2. 记录光照强度 I 、光照面积 S 和反应时间 t , 并通过下式计算反应的量子效率 η 。其中 $R(\text{electron})$ 为生成氢气所需要的电子摩尔数。 N_A 为阿伏伽德罗常数。 $E_\lambda = hc/\lambda$ 为单个光子的能量, h 为普朗克常数, c 为光速, λ 为光照波长。

$$\eta = \frac{R(\text{electron}) \times N_A}{I(W/cm^2) \times S(cm^2) \times t(s) / E_\lambda(J)} \times 100\%$$

3. 记录吸光度, 计算浓度 C_t , 并计算降解率 n_t 和降解半衰期 $t_{1/2}$ 。
4. 作图: $C-t$, $\ln(1/C)-t$, 判断反应级数, 并计算光催化降解反应的反应速率常数 k 。

六、思考题

1. 在 $\text{MnO}_x\text{-Pt/TiO}_2$ 催化剂的制备过程中, Pt 和 MnO_x 光沉积的先后顺序对其在催化剂表面的落位是否有影响? 为什么?
2. 在光催化产氢实验过程中, 影响催化剂氢气生成速率的主要影响因素有哪些?

3. 测定光催化反应量子效率应注意什么？
4. 如何判断光催化降解甲基橙的反应级数？反应级数受哪些因素影响？

参考文献

- [1] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, **1972**, 238, 37-38.
- [2] S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, Y. Wang, Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 35-59.