复合金属氧化物催化剂在光驱动合成过氧化氢中的原位转化及其性能研究

韩丹丹, 刘健仪, 杨俊佼, 项项*

化工资源有效利用国家重点实验室, 北京化工大学, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: xiangxu@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2016-12-19; 接受日期: 2017-02-21; 网络版发表日期: 2017-03-30

国家重点基础研究发展计划(编号: 2014CB932104)、国家自然科学基金(编号: 21576016, U1507202, 21521005)和北京市自然科学基金(编号: 2152022)资助项目

摘要 利用钛基复合金属氢氧化物作为前驱体, 通过焙烧转化为钛基复合金属氧化物, 作为光合成过氧化氢的催化剂. 发现复合金属氧化物中的氧化锌晶相在合成过氧化氢反应中被原位溶蚀, 逐步转变为 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 相. 复合金属氧化物与原位转化得到的 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 都显示出比商品化的 TiO_2 (P25: 80%锐钛矿和20%金红石混合相)更好的光合成过氧化氢性能. 动力学分析表明, 过氧化氢的生成由其生成速率与分解速率共同决定, $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 作为催化剂时, 过氧化氢的生成速率常数(K_f)是 $3.581 \mu\text{M}/\text{min}$, 是复合金属氧化物作催化剂时($K_f=0.982 \mu\text{M}/\text{min}$)的3.65倍, 是P25 ($K_f=0.852 \mu\text{M}/\text{min}$)的4.20倍. 而相应的分解速率常数(K_d), $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ ($K_d=0.0472 \text{min}^{-1}$)是复合金属氧化物($K_d=0.0119 \text{min}^{-1}$)的3.97倍, 是P25 ($K_d=0.0374 \text{min}^{-1}$)的1.26倍. $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 具有更大的生成速率常数和分解速率常数. 因此, 尽管 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 在反应初期催化生成了更多的过氧化氢, 但随着反应进行, $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 催化合成的过氧化氢与复合金属氧化物达到几乎相同量, 这表明催化剂的原位结构(物相)转变对反应动力学产生了影响, 但并不显著改变过氧化氢的最终产量. 抑制过氧化氢在催化剂表面的分解是提高其产量的重要途径. 该工作加深了对钛基复合金属氧化物光催化合成过氧化氢的反应动力学认识, 为钛基催化剂结构设计提供了一定指导.

关键词 复合金属氧化物, 过氧化氢, 光合成, 反应动力学

1 引言

过氧化氢(H_2O_2)被誉为“清洁”的化学药品, 应用于造纸、纺织、印染、电子、食品、环保和化学合成等众多领域^[1]. 目前工业上生产 H_2O_2 的主要方法是蒽醌法^[2], 具有装置易于大型化生产、产率较高等优点. 不足之处是生产系统复杂、生产过程耗能较大, 当 H_2O_2

与有机物质同时存在时, 有爆炸和高毒性等危险. 因此, Hutchings等^[3,4]提出了以Au、Pd或AuPd双金属作为催化剂, 通过 H_2 和 O_2 直接反应, 选择性生成 H_2O_2 . 该法基本不使用有机溶剂, 因此较蒽醌法更绿色、环保. 但是, H_2 和 O_2 混合体系在很宽的浓度范围内具有爆炸风险, 难以控制, 在合成时需精细调节两者的比例, 或加入稀释剂(如 N_2 、Ar气), 对反应产生影响, 导致 H_2O_2

引用格式: 韩丹丹, 刘健仪, 杨俊佼, 项项. 复合金属氧化物催化剂在光驱动合成过氧化氢中的原位转化及其性能研究. 中国科学: 化学, 2017, 47: 465–473
Han D, Liu J, Yang J, Xiang X. *In-situ* conversion and catalytic properties of mixed-metal oxide catalysts for photosynthesis of hydrogen peroxide. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 465–473, doi: [10.1360/N032016-00232](https://doi.org/10.1360/N032016-00232)

选择性不高, 产率较低。

为避免 H_2 和 O_2 直接接触, Fujishima等^[5]设计了以 TiO_2 为催化剂、质子氢(H^+)代替分子氢(H_2)光合成 H_2O_2 , 但生成的 H_2O_2 会在 TiO_2 表面快速分解, 降低 H_2O_2 产率。Hirai等^[6]设计了 TiO_2 负载Au-Ag双金属作为催化剂, 利用贵金属将光生电子迅速转移出, 使 H_2O_2 在贵金属表面形成, 从而抑制 H_2O_2 的分解, 提高 H_2O_2 的产率。然而, 探索替代贵金属的催化剂一直是一个挑战^[7]。Maurino等^[8]提出了利用氟离子(F^-)改性 TiO_2 表面, 可以减少 H_2O_2 的分解, 但氟化氢(HF)具有强腐蚀性, 操作风险大。因此, 寻找非贵金属催化剂、在温和条件下清洁生产 H_2O_2 具有重要意义。

以水和氧气为原料光合成 H_2O_2 涉及水氧化和氧还原反应, 设计具有双功能的催化剂是关键。层状双金属氢氧化物(LDHs)由于独特的二维结构和灵活调变的化学组成, 近年在水氧化催化反应中受到广泛关注^[9-15]。以LDHs为前体, 经焙烧可拓扑转变为复合金属氧化物(MMO), 许多含过渡金属的MMO是优异的水氧化催化剂。而通过前体法获得的MMO具有特殊的结构优势: 即金属离子在LDHs结构中有序排布, 拓扑转变得到的MMO具有金属氧化物组分高分散特征, 有利于活性位充分暴露, 从而提高催化活性。因此, 以ZnTi-LDHs为前体, 经焙烧得到ZnTi-MMO, 光驱动催化合成 H_2O_2 。发现反应过程中ZnO晶相的原位溶蚀, 研究了 H_2O_2 生成和分解反应动力学, 探讨了MMO结构转变对反应动力学的影响, 为 H_2O_2 合成用Ti基催化剂结构设计提供了指导。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硝酸锌、异丙醇钛、脲均为分析纯试剂, 购于西陇化工(北京)股份有限公司(中国); 磷酸二氢钾、磷酸氢二钾均为分析纯试剂, 购于国药集团(北京)化学试剂有限公司(中国); 异丙醇、高氯酸、过氧化氢均为分析纯试剂, 购于北京化工厂(中国); 过氧化物酶为生化试剂, 购于兰博利德(北京)商贸有限公司(中国); N,N -二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐购于阿达玛斯(中国); 氧气(99.995%)购于海普气体(北京)有限公司(中国)。

X射线衍射仪(XRD, Shimadzu XRD-6000型, 日本。测试条件: Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线源, 波长为 $1.5406 \text{ \AA}$; 仪器的测量误差为 $\pm 0.02^\circ$, 扫描角度范围 $3^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速

率是 $10^\circ/\text{min}$, 狭缝宽度是 1°); 比表面-孔径分析(BET, Micromeritics ASAP-2020型, 美国。测试条件: 在液氮温度(-196°C)下测试材料的比表面积以及孔径分布); 透射电镜-能量散射谱(TEM-EDS, JEOL JEM-2010F型, 日本。测试条件: 透射电镜配置Oxford X-Max^N 80-TLE型能量散射配件, 通过面扫描(EDS mapping)表征出样品中不同元素的分布); X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo VG ESCALAB MK II型, 美国。测试条件: Al阳极靶作为发射源, $\text{Al K}\alpha=1486.6 \text{ eV}$, 真空度是 $3 \times 10^{-9} \text{ Pa}$, 光源的电压和电流分别为 $15 \text{ kV} \times 20 \text{ mA}$, 使用C峰(284.8 eV)进行校准); 紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis, UV-3000型, 岛津, 日本。测试条件: 测试 H_2O_2 浓度选择的吸光波长 551 nm)。

2.2 锌钛复合金属氢氧化物的制备

室温下准确称取 $8.922 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $2.842 \text{ g Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 、 6.005 g 脲于 250 mL 烧杯中, 加入 100 mL 去离子水, 超声、搅拌至混合形成均一溶液, 在 20°C 下, 以 40 W 的功率超声 10 min , 配制得到混合盐溶液, 其中锌钛摩尔浓度比为 $3:1$ 。将混合液移至三口烧瓶中在 100°C 下加热搅拌回流 48 h , 冷却至室温, 抽滤洗涤至 $\text{pH}=7$, 60°C 干燥 12 h , 得到锌钛复合金属氢氧化物(ZnTi-LDH)。

2.3 锌钛复合金属氧化物的制备

将上述复合金属氢氧化物(ZnTi-LDH)置于马弗炉中, 在空气气氛中焙烧, 焙烧条件为: 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 600°C , 保温 2 h , 得到锌钛复合金属氧化物(ZnTi-MMO)。

2.4 TiO_2 - ZnTiO_3 晶相的制备

将 1 g/L 的 ZnTi-MMO 水相悬浮液置于玻璃容器中, 在磁力搅拌下以 $10 \text{ mL}/\text{min}$ 的速度滴加 1 M 的 HClO_4 至溶液 $\text{pH}=3.0$ 。然后将悬浮液高速离心(5000 rpm , 2 min), 用去离子水洗涤3次, 置于 60°C 烘箱中干燥 8 h , 得到 TiO_2 - ZnTiO_3 晶相。

2.5 光合成 H_2O_2 浓度测定

测试反应后溶液中 H_2O_2 浓度参考文献^[16]的方法。将 $2.8756 \text{ g K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $11.935 \text{ g KH}_2\text{PO}_4$ 溶于 200 mL 去离子水中, 配成 1 M 的磷酸缓冲液($\text{pH}=7$)。将 0.1 g N,N -二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐(DPD)溶于 10 mL $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中; 将 10 mg 过氧化物酶(POD)溶于

10 mL去离子水中配制成溶液. 将DPD和POD溶液放入冰箱(3℃)中保存待用. 移取0.8 mL 1 M的磷酸缓冲液、2.24 mL去离子水、100 μ L DPD溶液和100 μ L POD溶液混合到一起, 得到溶液A.

配制 H_2O_2 标准溶液(0、10、50、100 μ M), 用1000 μ L的移液枪移取2 mL配制好的 H_2O_2 标准溶液加入到溶液A中, 振荡30 s后转移至石英比色皿中, 用UV-Vis测定不同浓度 H_2O_2 标准溶液在551 nm波长处的吸光度值 A_{C_0} 、 $A_{C_{10}}$ 、 $A_{C_{50}}$ 、 $A_{C_{100}}$. 以 H_2O_2 标准溶液的浓度值为横坐标, 吸光度值为纵坐标作图, 并进行线性拟合, 得到标准曲线.

向反应容器中加入28.5 mL去离子水, 磁力搅拌下滴加浓度为1 M的 HClO_4 至溶液pH=3.0, 再加入30 mg的催化剂和1.5 mL异丙醇(5 vol%), 在无光照磁力搅拌的条件下持续通入 O_2 30 min, 使反应溶液中的溶解氧达到饱和状态, 然后使用氙灯水平照射反应器反应3.5 h, 在光催化反应的前30 min每隔10 min定时取样, 然后每隔30 min定时取样. 用移液枪从烧杯中取出2 mL反应液加入至一次性注射器中, 通过孔径为0.45 μ m的滤膜滤去固体催化剂粉末, 将得到的澄清溶液转加入至溶液A中, 振荡30 s后转移至石英比色皿中, 用UV-Vis测定各个时间所取样品在551 nm波长处的吸光度值 A_t . 由标准曲线求出吸光度值为 A_t 时所对应的 H_2O_2 浓度 C_t .

2.6 TiO_2 -ZnTiO₃重复使用

将光反应后的溶液高速离心(5000 rpm, 2 min), 用去离子水洗涤3次, 将得到的离心固体沉淀置于60℃烘箱中干燥8 h, 然后在相同的反应条件下测试光合成 H_2O_2 性能.

2.7 H_2O_2 在催化剂上的分解测试

向反应容器中加入28.5 mL去离子水, 磁力搅拌下滴加浓度为1 M的 HClO_4 至溶液pH=3.0, 再加入30 mg的催化剂和1.5 mL异丙醇(5 vol%), 在无光照、磁力搅拌的条件下持续通入 O_2 30 min使反应溶液中溶解氧达到饱和状态, 然后加入30% H_2O_2 ($C_0=5\text{mM}$), 使用波长 $>320\text{ nm}$, 光照强度为100 mW/cm^2 的氙灯光源照射反应器90 min, 每隔10 min取样测定 H_2O_2 浓度.

3 结果与讨论

3.1 XRD分析

分析ZnTi-LDHs前体的XRD图谱(图1(a)), 得出所有衍射峰与LDHs的特征峰吻合, 分别与(003)、(006)、(012)、(101)、(009)、(107)、(108)、(113)晶面对应, 没有出现其他衍射峰, 证明产物是LDHs晶相. 经拓扑转变得到的ZnTi-MMO的图谱(图1(b))能够指标化到3个晶相, 其中 2θ 为25.28°处的衍射峰能指标化到 TiO_2 (PDF 21-1272)的(101)晶面. 2θ 为31.77°、34.42°、36.25°、47.54°、56.60°、62.86°、66.38°、67.96°、69.10°处衍射峰对应于ZnO (PDF 36-1451)的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)晶面. 对应于ZnTiO₃的特征峰强度较弱, 可能是由于其含量相对较少, 且高度分散. TiO_2 -ZnTiO₃的图谱(图1(c))能指标化到两个晶相, 在 2θ 为25.28°、48.05°、53.89°处的衍射峰分别指标化到 TiO_2 (PDF 21-1272)的(101)、(200)、(105)晶面. 在 2θ 为30.03°、35.38°、42.99°、56.86°、62.44°的衍射峰对应于ZnTiO₃ (PDF 36-0190)的(220)、(311)、(400)、(511)、(440)晶面, 没有出现氧化锌的衍射峰, 证明氧化锌可在反应的酸性

图1 ZnTi-LDHs (a), ZnTi-MMO (b), TiO_2 -ZnTiO₃ (c)的XRD图谱

条件下被溶蚀, 得到 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 相^[17,18].

3.2 UV-Vis分析

利用UV-Vis研究催化剂的光响应行为. 以 $F(R)$ 为纵坐标, 波长为横坐标得到样品的漫反射光谱(图2), 其中 R 是漫反射率, $F(R)$ 由Kubelka-Munk方程 $F(R)=(1-R)^2/2R$ 得出. 所研究的钛基催化剂与氧化锌样品的光响应波长在紫外光区, ZnO 具有更强的光响应. 相比 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$, ZnTi-MMO 有更强的光响应可归因于 ZnTi-MMO 中 ZnO 晶相的贡献. UV-Vis结果表明, 钛基催化剂(ZnTi-MMO 、 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 、 P25)在可见光区(波长 $>400\text{ nm}$)均无光响应, 这是由于 TiO_2 (带隙 3.2 eV)和 ZnTiO_3 (带隙 3.65 eV)具有较宽的带隙. 改善目前钛基催化剂的可见光响应能力将是提高其对光利用效率的重要途径.

3.3 XPS分析

XPS分析能给出催化剂中各元素的价态与结合状态. ZnTi-MMO 和 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 的XPS O1s 核能级谱(图3(a))可拟合为3个峰, 其中结合能在 530.0 和 531.9 eV 处的峰归于晶格氧(O^{2-})和表面吸附的 H_2O 物种. 两个样品的晶格氧(O^{2-})结合能没有明显差异, 表明溶蚀氧化锌后得到的 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 中的晶格氧物种不发生改变. 在 530.8 eV 处的峰归于羟基物种(OH^-). 进一步比较了各样品的 Zn2p 核能级(图3(b)), Zn2p 核能级谱显示两个峰, 与参考样品 ZnO 相比, ZnTi-MMO 的 Zn2p 结合能位置(1021.2 和 1044.5 eV)无明显移动, 这是由于 ZnTi-MMO 中含大量 ZnO 相, Zn2p 结合能由 ZnO 贡献^[19]. 而 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ Zn2p 核能级的结合能出现在 1022.4 和 1045.5 eV (分别向高结合能方向移动了 1.2 和 1.0 eV), 这是由于 Zn 物种来自 ZnTiO_3 相, 说明溶蚀掉 ZnO 后, 得到了 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 相.

3.4 BET与孔结构分析

对比了 ZnTi-MMO 和 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 两个催化剂样品的比表面积(S)、孔体积(V_p)、孔尺寸(pore size)(表1). 分析结果得出, $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 的比表面积($49.1\text{ m}^2/\text{g}$)比 ZnTi-MMO ($40.7\text{ m}^2/\text{g}$)略有增大, 表明溶蚀掉 ZnO 相, 对 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 的比表面积影响不大. $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 与 ZnTi-MMO 的孔体积分别为 0.20 和 $0.18\text{ cm}^3/\text{g}$, 无明显差别. 而 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 的孔尺寸(16 nm)相比 ZnTi-MMO (11.6 nm)有一定增大, 这是由于 ZnTi-MMO 中的 ZnO 相被溶蚀后, 孔隙增加, 因此孔尺寸增大. 更大的孔尺寸有利于反应物种、生成物种在催化剂表面的扩散、

传质, 提高反应速率.

3.5 TEM-EDS分析

利用TEM-EDS对催化剂形貌和元素组成进行表

图2 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 、 ZnTi-MMO 、 P25 、 ZnO 样品的紫外-可见漫反射光谱(网络版彩图)

图3 (a) ZnTi-MMO 和 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 的XPS O1s 核能级谱; (b) ZnO 、 ZnTi-MMO 和 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 的XPS Zn2p 核能级谱(网络版彩图)

表1 ZnTi-MMO 和 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 的比表面积、孔体积、孔尺寸比较

Sample	$S\text{ (m}^2/\text{g)}$	$V_p\text{ (cm}^3/\text{g)}$	pore size (nm)
ZnTi-MMO	40.7	0.18	11.6
$\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$	49.1	0.20	16.0

征. 从TEM观察, ZnTi-MMO中的颗粒尺寸约20~30 nm, 分散较好, 无明显团聚(图4(a)). HRTEM观察发现, 0.260和0.162 nm面间距的晶格条纹, 分别对应于TiO₂的(101)和ZnO的(102)晶面. 未观察到ZnTiO₃相的晶格条纹, 这可能是由于ZnTi-MMO中主要是ZnO和TiO₂两种晶相. 这与XRD图谱的结果一致. 溶蚀氧化锌后的TiO₂-ZnTiO₃相观察到TiO₂和ZnTiO₃的相界面, 面间距0.260和0.382 nm分别对应于TiO₂的(101)和ZnTiO₃的(440)晶面(图4(b)).

与前述XRD图谱一致. 进一步对样品中的Ti、Zn、O元素进行了EDS mapping分析. 3种元素在ZnTi-MMO和TiO₂-ZnTiO₃中都是均匀分布, 表明ZnO、TiO₂和ZnTiO₃物相在样品中高度分散, 有利于催化活性物相充分暴露, 与反应物更好地接触, 体现了LDHs前体法制备MMO的优势.

3.6 催化性能测试

3.6.1 光驱动合成H₂O₂

对合成H₂O₂的实验条件进行逐一探究发现, 分子氧(O₂)、催化剂和光照是必需条件, 三者缺一不可. 为比较钛基催化剂的性能, 在相同的实验条件下进行合成H₂O₂测试. 实验条件为: 1 g/L催化剂, 用浓度1 M的HClO₄调节反应水溶液的pH至3.0, 加入5 vol%的异丙醇, 光照前向反应溶液中持续通入O₂ 30 min至溶解氧达到饱和, 氙灯光源, 波长>320 nm, 光照强

度100 mW/cm². 在催化剂TiO₂-ZnTiO₃、ZnTi-MMO和P25存在下光合成H₂O₂的浓度-时间曲线, 如图5(a)所示. 分析发现, 在TiO₂-ZnTiO₃和ZnTi-MMO作为催化剂时, H₂O₂的最终产量(反应210 min)和生成速率均大于P25作为催化剂时. 对H₂O₂的浓度-时间曲线进行动力学拟合, 采用方程: $[H_2O_2] = (K_f/k_d)\{1 - \exp(-K_d t)\}$ ^[7]. 其中K_f是H₂O₂的生成速率常数, K_d是H₂O₂的分解速率常数(图5(b)). H₂O₂的生成与分解是竞争过程. 由于在反应过程中O₂是持续不断地通入(保持过量), 所以H₂O₂的生成反应可以看作零级反应, 而H₂O₂在催化剂表面的分解反应可近似为一级反应. 分析动力学拟合结果发现(表2), 在TiO₂-ZnTiO₃催化剂上H₂O₂的K_f(3.581)是ZnTi-MMO(K_f=0.982)的3.65倍, 是P25(K_f=0.852)的4.20倍; 相应的H₂O₂分解速率TiO₂-ZnTiO₃(K_d=0.0472)是ZnTi-MMO(K_d=0.0119)的3.97倍, 是P25(K_d=0.0374)的1.26倍. TiO₂-ZnTiO₃作为光催化剂时, 尽管H₂O₂的生成速率快, 但其竞争反应——分解速率也快, 这是导致H₂O₂在TiO₂-ZnTiO₃和ZnTi-MMO存在下, 反应结束时最终产量几乎相同的原因. 因此, 要提高H₂O₂的产量, 抑制其在催化剂表面的分解是关键. 由于目前的催化剂仅吸收紫外波段的光, 对光的利用有限, 会影响催化合成H₂O₂的效率. 所以调控催化剂的可见光吸收能力也是增强光合成H₂O₂性能的一个途径. 由于反应是在pH=3.0的水溶液中进行, ZnO相在这种条件下会逐渐溶蚀. 在ZnTi-MMO存在时, H₂O₂的初始生成速率(前30 min反应)低于TiO₂-ZnTiO₃作为催化剂时

图4 (a) ZnTi-MMO的TEM图, 和相应的Ti、Zn、O的元素EDS mapping图; (b) TiO₂-ZnTiO₃的TEM图, 和相应的Ti、Zn、O的元素EDS mapping图及Ti、Zn、O元素分布叠加图(Overlap) (网络版彩图)

图5 (a) 在催化剂存在下, 光驱动合成 H_2O_2 的浓度-时间曲线; (b) H_2O_2 的生成速率常数(K_f)和分解速率常数(K_d). 反应条件为: 1 g/L的光催化剂, 5 vol%的异丙醇, pH=3.0, 氧平衡状态, 氙灯光源, 波长>320 nm, 光照强度为100 mW/cm² (网络版彩图)

表2 H_2O_2 在催化剂 $TiO_2-ZnTiO_3$ 、 $ZnTi-MMO$ 、 $P25$ 存在下的生成速率常数(K_f)和分解速率常数(K_d)

Sample	K_f ($\mu M/min$)	K_d (min^{-1})
$TiO_2-ZnTiO_3$	3.5814	0.0472
$ZnTi-MMO$	0.9851	0.01192
$P25$	0.8509	0.01374

(图5(a)). 尽管 H_2O_2 在 $TiO_2-ZnTiO_3$ 上有更大的初始生成速率, 但反应到90 min时, H_2O_2 的平衡浓度不再增大, 表明此时 H_2O_2 的生成与分解达到反应动态平衡, 即使延长反应时间, H_2O_2 的浓度也不会增加. 在 $ZnTi-MMO$ 上 H_2O_2 达到平衡浓度需要更长时间, 反应到210 min时, H_2O_2 的平衡浓度与在 $TiO_2-ZnTiO_3$ 上的几乎一样, 说明有 ZnO 相存在时, H_2O_2 的生成速率和分解速率较小, 随着 ZnO 的原位溶蚀, H_2O_2 的生成速率和分解速率增大. ZnO 相被完全溶蚀后, 即在 $TiO_2-ZnTiO_3$ 上 H_2O_2 有更大的生成速率与分解速率. 这初步证明对 H_2O_2 生成起主要贡献的是 TiO_2 和 $ZnTiO_3$ 物相, 而形成 $TiO_2-ZnTiO_3$ 异

质结构能够提高光合成 H_2O_2 的性能.

对比了以单位摩尔钛计算的 H_2O_2 在催化剂上的生成量(图6), 在反应到210 min时, 在 $ZnTi-MMO$ 上 H_2O_2 生成量达到782 mM, 是 $P25$ 的4.86倍. 在 $TiO_2-ZnTiO_3$ 上 H_2O_2 生成量达到585 mM, 是 $P25$ 的3.76倍. 这可能是由于 H_2O_2 在 $P25$ 上发生强烈分解反应, 显著降低 H_2O_2 的生成量^[7,8]. 而形成 $ZnTi-MMO$ 和 $TiO_2-ZnTiO_3$ 可以提高Ti的利用率, 是活性组分有效利用的一条途径.

3.6.2 催化剂循环使用性能

催化剂的稳定性和循环使用性是衡量催化剂性能的一个重要指标. 考察了 $TiO_2-ZnTiO_3$ 的重复使用性能. 对光合成 H_2O_2 反应后(210 min)的 $TiO_2-ZnTiO_3$ 进行回收后再使用. 经过4次重复使用, 催化合成 H_2O_2 的性能没有发生明显下降(图7), 表明 $TiO_2-ZnTiO_3$ 具有很好的稳定性和循环使用性.

图6 催化剂光驱动合成 H_2O_2 性能曲线(以单位摩尔钛计). 反应条件为: 1 g/L的光催化剂, 5 vol%的乙醇, pH=3.0, 氧平衡状态, 氙灯光源, 波长>320 nm, 光照强度为100 mW/cm² (网络版彩图)

图7 $TiO_2-ZnTiO_3$ 重复使用催化合成 H_2O_2 性能曲线(网络版彩图)

3.6.3 H₂O₂在催化剂上的分解

考察了H₂O₂在钛基催化剂上的分解行为. 从H₂O₂的分解曲线分析, 如图8所示, H₂O₂在P25上分解最快, 在反应90 min时, H₂O₂分解了初始浓度的约90%, 而在ZnTi-MMO上分解了27%, 在TiO₂-ZnTiO₃上分解了17%, 而且基本不再随时间继续分解, 表明形成TiO₂-ZnTiO₃异质结构可以抑制H₂O₂分解. 采用一级反应动力学方程 $\ln\{[C_0]/[C]\} = Kt$ 对分解曲线进行拟合, 得到分解速率常数 K . P25作催化剂时的 $K = 0.01942 \text{ min}^{-1}$, 是ZnTi-MMO作为催化剂时的2.17倍($K = 0.00891 \text{ min}^{-1}$), 是TiO₂-

图8 H₂O₂在TiO₂-ZnTiO₃、ZnTi-MMO、P25上的分解曲线(初始H₂O₂浓度 $C_0 = 5 \text{ mM}$). 反应条件为: 1 g/L的光催化剂, 5 vol%的异丙醇, pH=3.0, 氧平衡状态, 氙灯光源, 波长>320 nm, 光照强度为100 mW/cm² (网络版彩图)

图9 TiO₂-ZnTiO₃的能带位置与载流子转移示意图(网络版彩图)

ZnTiO₃的8.59倍($K = 0.00226 \text{ min}^{-1}$). 这证实了H₂O₂在P25上的强烈分解反应是导致其产量低的重要因素.

3.6.4 反应机理讨论

对TiO₂-ZnTiO₃的能带结构与光生载流子转移的可能路径进行了分析, 如图9所示. 锐钛矿型TiO₂的导带和价带位置分别位于-0.16和+3.04 eV, ZnTiO₃的导带和价带位置分别位于-0.46和+3.19 eV^[20,21]. TiO₂的价带具有比水氧化($E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = +1.23 \text{ V}$)更正的电势, 光生空穴有能力氧化水或氧化醇类^[22]. TiO₂的导带具有比氧还原($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = +0.69 \text{ V}$)更负的电势, 光生电子有能力还原氧气^[23]. 当ZnTiO₃与TiO₂形成异质结构时, ZnTiO₃中激发产生的光生电子能够经相界面转移到TiO₂的导带, 促进电子参与的氧还原成H₂O₂; 产生的光生空穴能够转移到TiO₂的价带, 促进空穴参与的水(或醇)氧化, 形成TiO₂-ZnTiO₃异质结构, 既提高了催化剂的氧还原能力, 又增强了水(或醇)氧化能力. 因此, H₂O₂在TiO₂-ZnTiO₃上具有更大的生成速率. 而如何有效抑制H₂O₂在TiO₂-ZnTiO₃上分解是进一步提高其催化性能的关键, 将在以后的工作中详细研究.

4 结论

以ZnTi-LDHs为前驱体, 通过焙烧转化为ZnTi-MMO, 作为光驱动合成H₂O₂的催化剂, 反应仅以水、氧气和少量醇为原料即可发生. 在反应过程中, ZnTi-MMO催化剂中的ZnO逐渐溶蚀, 原位转化为TiO₂-ZnTiO₃相. 由原位溶蚀得到的TiO₂-ZnTiO₃形成具有紧密接触界面的异质结构. H₂O₂在TiO₂-ZnTiO₃催化剂上具有更大的生成速率常数, 而在P25上分解更快, 表明形成TiO₂-ZnTiO₃异质结构可抑制H₂O₂的分解, 从而提高H₂O₂的生成量. 从光合成H₂O₂反应动力学结果分析, TiO₂-ZnTiO₃作催化剂时, H₂O₂生成速率常数大于ZnTi-MMO和P25. 从H₂O₂在催化剂上的分解动力学结果分析, H₂O₂在TiO₂-ZnTiO₃上的分解速率常数小于ZnTi-MMO和P25. 这是TiO₂-ZnTiO₃相具有更优催化性能的主要原因. TiO₂-ZnTiO₃催化剂具有优异的重复使用性能, 经过4次重复使用, 催化性能没有明显降低. 本工作加了对钛基催化剂光合成H₂O₂反应动力学的认识, 对钛基催化剂结构设计有一定的指导.

参考文献

- 1 Hage R, Lienke A. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 206–222
- 2 Campos-Martin JM, Blanco-Brieva G, Fierro JLG. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 6962–6984
- 3 Edwards J, Solsona B, Landon P, Carley A, Herzing A, Kiely C, Hutchings G. *J Catal*, 2005, 236: 69–79
- 4 Pritchard JC, He Q, Ntainjua EN, Piccinini M, Edwards JK, Herzing AA, Carley AF, Moulijn JA, Kiely CJ, Hutchings GJ. *Green Chem*, 2010, 12: 915–921
- 5 Cai R, Kubota Y, Fujishima A. *J Catal*, 2003, 219: 214–218
- 6 Tsukamoto D, Shiro A, Shiraishi Y, Sugano Y, Ichikawa S, Tanaka S, Hirai T. *ACS Catal*, 2012, 2: 599–603
- 7 Teranishi M, Naya S, Tada H. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 7850–7851
- 8 Maurino V, Minero C, Mariella G, Pelizzetti E. *Chem Commun*, 2005, 2627
- 9 He W, Wang R, Zhang L, Zhu J, Xiang X, Li F. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 17977–17982
- 10 He W, Yang Y, Wang L, Yang J, Xiang X, Yan D, Li F. *ChemSusChem*, 2015, 8: 1568–1576
- 11 Yao L, Wei D, Yan D, Hu C. *Chem Asian J*, 2015, 10: 630–636
- 12 Tang Y, Wang R, Yang Y, Yan D, Xiang X. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 19446–19455
- 13 Wang R, Pan K, Han D, Jiang J, Xiang C, Huang Z, Zhang L, Xiang X. *ChemSusChem*, 2016, 9: 2470–2479
- 14 王瑞瑞, 赵有璟, 邵明飞, 项瑛, 段雪. 化工学报, 2016, 67: 54–72
- 15 Li Y, Zhang L, Xiang X, Yan D, Li F. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 13250–13258
- 16 Moon G, Kim W, Bokare AD, Sung N, Choi W. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 4023–4028
- 17 Ehsan MA, Khaledi H, Pandikumar A, Rameshkumar P, Huang NM, Arifin Z, Mazhar M. *New J Chem*, 2015, 39: 7442–7452
- 18 Han C, Yang MQ, Weng B, Xu YJ. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 16891–16903
- 19 Xiang X, He W, Xie L, Li F. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 2819–2827
- 20 Reddy KH, Martha S, Parida KM. *Inorg Chem*, 2013, 52: 6390–6401
- 21 Torimoto T, Nakamura N, Ikeda S, Ohtani B. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, 4: 5910–5914
- 22 Cai Y, Ye Y, Tian Z, Liu J, Liu Y, Liang C. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 20203–20209
- 23 Mrowetz M, Selli E. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2006, 180: 15–22

***In-situ* conversion and catalytic properties of mixed-metal oxide catalysts for photosynthesis of hydrogen peroxide**

Dandan Han, Jianyi Liu, Junjiao Yang, Xu Xiang*

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author (email: xiangxu@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Titanium-based mixed-metal oxide (MMO), acting as a catalyst for light-driven generation of hydrogen peroxide (H_2O_2), was obtained by calcining a titanium-based layered double hydroxide precursor. The findings indicated that the ZnO phase within the MMO was etched and the MMO was transformed into TiO_2 -ZnTiO₃ heterostructure during the synthesis of H_2O_2 . Both the MMO and TiO_2 -ZnTiO₃ are superior to the commercial TiO_2 (P25: 80% anatase and 20% rutile) for photosynthesis of H_2O_2 . The generation of H_2O_2 was determined by both the formation rate and the decomposition rate. The kinetic studies revealed that the formation rate constant (K_f) is 3.581 $\mu\text{M}/\text{min}$ on the TiO_2 -ZnTiO₃, 3.65 times larger than that on the MMO ($K_f=0.982 \mu\text{M}/\text{min}$) and also 4.2 times larger than that on P25 ($K_f=0.852 \mu\text{M}/\text{min}$). And the decomposition rate constant (K_d) of H_2O_2 on the TiO_2 -ZnTiO₃ is 0.0472 min^{-1} , 3.97 times larger than that on the MMO ($K_d=0.0119 \text{min}^{-1}$) and 1.26 times larger than that on P25 ($K_d=0.0374 \text{min}^{-1}$). The *in situ* generated TiO_2 -ZnTiO₃ possessed larger K_f and K_d values. Consequently, the yield of H_2O_2 reached the same level on the TiO_2 -ZnTiO₃ and the MMO with a longer reaction period, although the former catalyzed a higher yield of H_2O_2 at the beginning of the reaction. This result hinted that the reaction kinetics was affected by the phase change of the catalyst whereas the final yield of H_2O_2 was hardly impacted. The key way to enhance the yield of H_2O_2 could be the inhibition of H_2O_2 decomposition on the surface of catalyst. This work intensified the understanding of reaction kinetics regarding the photosynthesis of H_2O_2 on the Ti-based MMO and directed the structural design of the oxide photocatalyst to some extent.

Keywords: mixed-metal oxide, hydrogen peroxide, photosynthesis, reaction kinetics

doi: 10.1360/N032016-00232