

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.12.2015072802

李宾克, 任广军, 芦会杰, 等. 不同形貌的 TiO₂ 材料对五氯苯的热降解[J]. 环境化学, 2015, 34(12): 2213-2222

LI Binke, REN Guangjun, LU Huijie, et al. Thermal degradation of pentachlorobenzene by titania catalysts with different morphologies [J]. Environmental Chemistry, 2015, 31(12): 2213-2222

不同形貌的 TiO₂ 材料对五氯苯的热降解*

李宾克^{1,2} 任广军^{1**} 芦会杰² 黄林艳² 李倩倩²
黄鑫辰² 赵彦辉² 丁秀华² 苏贵金²

(1. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳, 110159;

2. 中国科学院生态环境研究中心 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085)

摘 要 采用溶剂热法、均匀共沉淀法和溶胶-水热法分别制备出 3 种不同形貌的二氧化钛催化剂. 采用 X 射线衍射仪(XRD)、X 射线能谱仪(EDX)和场发射扫描电子显微镜(SEM)对催化剂的晶型结构和微观形貌进行分析. 以五氯苯为模型污染物, 分别在 300 °C、350 °C、400 °C 条件下对 3 种不同形貌材料的催化活性进行评价. 结果表明, 3 种材料的活性强弱顺序为: 均匀共沉淀法所制 TiO₂ > 溶胶-水热法所制 TiO₂ > 溶剂热法所制 TiO₂. 均匀共沉淀法所制 TiO₂ 在反应温度 350 °C、反应时间 60 min 的条件下对五氯苯的降解效率已经达到 99.8%. 通过 GC-MS 对五氯苯的降解产物进行分析, 检测到有四氯苯、三氯苯和二氯苯等生成, 表明降解反应有加氢脱氯过程发生. 五氯苯加氢脱氯降解路径为: PeCB→1,2,4,5/1,2,3,5/1,2,3,4-TeCB→1,2,4/1,2,3-TrCB→DCB.

关键词 二氧化钛催化剂, 不同形貌, 五氯苯, 加氢脱氯.

Thermal degradation of pentachlorobenzene by titania catalysts with different morphologies

LI Binke^{1,2} REN Guangjun^{1**} LU Huijie² HUANG Linyan² LI Qianqian²
HUANG Xinchen² ZHAO Yanhui² DING Xiuhua² SU Guijin²

(1. School of Environment and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang, 110159, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract: Three different morphological titania catalysts were prepared by solvothermal, co-precipitation and sol-hydrothermal methods. The materials were characterized by using X-ray diffraction (XRD), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDX) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The catalytic activity of titania catalysts towards pentachlorobenzene (PeCB) degradation was evaluated at 300 °C, 350 °C and 400 °C, respectively. The results showed that the activity order was: TiO₂ prepared by co-precipitation method > TiO₂ prepared by sol-hydrothermal method > TiO₂ prepared by solvothermal method. The degradation efficiency of PeCB reached 99.83% over titania catalysts prepared by co-precipitation method, at 350 °C for 60 min. The degradation products were determined by gas chromatograph-mass spectroscopy (GC-MS). Tetrachlorobenzene (TeCB), trichlorobenzene (TrCB) and dichlorobenzene (DCB) was identified as the degradation products, indicating the occurrence of successive reductive hydrodechlorination

2015 年 7 月 28 日收稿

* 国家 973 计划(2015CB453103); 国家自然科学基金(21377147, 21177141, 21321004)资助.

** 通讯联系人, Tel: 15940216891; E-mail: rgjhjx@163.com

reactions during the degradation of PeCB over the titania catalysts. And the major hydrodechlorination pathway was deduced to be: $\text{PeCB} \rightarrow 1,2,4,5/1,2,3,5/1,2,3,4\text{-TeCB} \rightarrow 1,2,4/1,2,3\text{-TrCB} \rightarrow \text{DCB}$.

Keywords: titania catalysts, different morphologies, pentachlorobenzene, hydrodechlorination.

五氯苯(Pentachlorobenzene, PeCB)氯化程度高、物理性质稳定,对人类健康和生态安全构成潜在威胁,于2009年被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《公约》)名单中^[1]. PeCB过去曾被用作杀虫剂、阻燃剂和绝缘液^[2]. 近年来,很多国家都对PeCB的使用进行了严格限制,甚至完全禁用. PeCB在地表水中的半衰期估计为194 d至1250 d^[3];估计在深层水中厌氧生物降解的半衰期为776 d至1380 d^[3]. 这些数值已明显超过POPs筛查的持久性标准. 自2014年3月26日起,《公约》修正案对我国生效,目前我国已禁止PeCB的生产、流通、使用和进出口. 对PeCB进行消减处理也是我国履行《公约》需要做的重要工作.

目前针对氯代芳烃类污染物的降解技术包括:零价金属还原降解技术^[4]、滑动弧等离子体降解技术^[5]、光催化降解技术^[6]和金属氧化物催化降解技术^[7]等. 金属氧化物成本低廉、脱氯率高,在光催化^[8]和热催化脱氯^[9]过程中表现出较高的反应活性,受到广泛关注. Ma等^[10]研究发现,Fe-Ca-O_x/TiO₂可在低温条件下实现对1,2-二氯苯的高效率催化降解. 黎烈武等^[11]研究发现Fe₃O₄-Ba(OH)₂可协同催化六氯苯实现加氢脱氯降解,降解效率高达90%以上. 利用金属氧化物催化降解氯代芳烃污染物已成为研究热点.

TiO₂是一种重要的半导体金属氧化物催化剂,常见的晶体类型有锐钛矿、金红石和板态矿型结构. 经过热力学计算^[12]发现,锐钛矿是反应活性最高的晶型结构. 张伟等^[13]研究发现,复合催化剂MWNTs-TiO₂锐钛矿对五氯苯的光催化降解速率常数为0.670 h⁻¹,对典型氯苯化合物的降解率均高达90%以上. Ma等^[14]在钙、铁复合金属氧化物氧化降解1,2-二氯苯的研究中发现,金属氧化物催化剂的物理和化学性能受其微观形貌和尺寸影响. 材料形貌的改变会引起颗粒比表面积和表面体积比发生变化^[15],同时减小颗粒尺寸可增大比表面积、增加活性位点数量,为材料表面和内部进行的催化反应提供较大的场所,进而引起物化性质发生改变^[16,17]. 因此,通过改变合成条件制备出形貌多样的TiO₂纳米材料对于探索性能更为优异的催化剂具有重要意义. TiO₂的化学制备方法主要有液相法、气相法和固相法三大类^[18],实验室常用的液相制备方法包括:水热法^[19]、溶胶-凝胶法、沉淀法^[20]等.

本论文采用均匀共沉淀法^[21]以及由水热法发展而来的溶剂热法^[17]、溶胶-水热法^[22]分别制备出3种不同形貌的锐钛矿TiO₂材料,以PeCB为模型污染物进行了降解研究,探讨了形貌差异对降解效率、降解产物类型的影响,对可能存在的降解机理和路径进行了推测.

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

尿素、无水硫酸钠(分析纯,北京化工厂);五氯苯、1,2,3,4-/1,2,3,5-/1,2,4,5-四氯苯(tetrachlorobenzene, TeCB)(分析纯,美国SUPELCO公司)、1,2,3-/1,2,4-/1,3,5-三氯苯(trichlorobenzene, TrCB)、1,2-/1,3-/1,4-二氯苯(dichlorobenzene, DCB)、一氯苯(monochlorobenzene, MCB)(分析纯,东京化成工业株式会社);正己烷(色谱纯,美国Tedia公司);硫酸钛、钛酸四丁酯、浓硝酸、无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);85%水合肼(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);所有实验用水为去离子水.

气相色谱-质谱联用仪GC-MS(6890GC-5973N MSD,美国Agilent公司)、超声波清洗器(KQ2200E,昆山市超声仪器有限公司)、马弗炉(3-550,美国Vulcan公司).

1.2 TiO₂金属氧化物催化剂的制备

采用溶剂热法、均匀共沉淀法和溶胶-水热法分别制备出3种不同形貌的TiO₂催化剂.

溶剂热法(solvothelmal):电动搅拌下,向5.6 mL的Ti(SO₄)₂(0.71 mol·L⁻¹)水溶液中滴加26.4 mL

水合肼(85%),搅拌 1 h 得白色均一乳液,移入聚四乙烯为内衬的反应釜,200 °C 陈化 6 h,得白色沉淀,洗涤,烘干,研磨后于 500 °C 焙烧 3 h.

均匀共沉淀法(co-precipitation):配制 Ti(SO₄)₂、尿素(物质的量比 1:4)水溶液,电动搅拌,90 °C 油浴 8 h 得白色沉淀,洗涤、烘干、研磨,500 °C 焙烧 5 h.

溶胶-水热法(sol-hydrothermal):电动搅拌下,向无水乙醇中滴加钛酸四丁酯(乙醇和钛酸四丁酯体积比 5:1),并加入适量的浓硝酸,搅拌 1 h,得淡黄色透明溶胶,移入反应釜内,180 °C 陈化 6 h,得棕色凝胶物,烘干,研磨,500 °C 焙烧 3 h.

1.3 TiO₂ 催化剂的表征

SEM 测试在德国 Zeiss 公司生产的 Zeiss supra55 扫描电子显微镜上进行,加速电压为 20 kV. EDX 分析采用了日本日立公司的 SU-8020 型场发射扫描电子显微镜(配有 EDX 附件),加速电压为 5.0 kV.

XRD 测试采用荷兰 PANalytical X'Pert Pro 型粉末衍射仪,采用 Cu K α 射线,在管电压 40 kV,管电流 40 mA, $\lambda = 0.15406$ nm,扫描范围(2θ)为 20—80°,扫描速度为 8 °·min⁻¹,扫描步长为 0.07°.

1.4 PeCB 热降解试验研究

选取 PeCB 作为模型污染物,采用降解效率作为衡量催化剂 TiO₂ 的降解活性指标,并分析 PeCB 降解产生的低氯苯,对 PeCB 降解过程的加氢脱氯降解路径进行推测.

将溶解有 0.5 mg PeCB 的正己烷溶液加入反应器,室温下氮气缓慢吹干正己烷溶剂,然后向反应器内加入一定质量的催化剂,密封反应器;反复震荡使催化剂与 PeCB 初步混合,将反应器转移至马弗炉内,设定温度和时间进行降解反应(加热试验环境下的 PeCB 会完全汽化并与催化剂充分接触).

1.5 PeCB 及氯苯产物的 GC-MS 分析

热解实验结束后,待反应器冷却至室温后敲碎并转移至 100 mL 烧杯中;分别用 20 mL 正己烷超声萃取 3 次,将所得萃取液过无水硫酸钠(使用前 660 °C 干燥 6—7 h)小柱,定容收集于 100 mL 容量瓶中.采用 GC-MS 对降解产物中的残留 PeCB 及其低氯苯降解产物进行定性、定量分析.

GC-MS 色谱条件:HP-5ms 石英毛细管柱;30.0 m×0.25 mm×0.25 m;升温程序:初温 50 °C 保持 2 min,以 10 °C·min⁻¹升至 150 °C,以 2.5 °C·min⁻¹升至 200 °C,保持 2 min.载气: N₂;柱前压为 100 kPa;不分流时间为 0.6 min,进样体积为 1.0 μ L.

产物定性分析时,于全扫描模式下获得产物的色谱图及相应的质谱图,依据产物质谱图中离子峰强度、质荷比和同位素丰度比等与 NIST02 标准质谱图库数据的匹配结果,并通过比对产物和各氯苯标样在色谱图上的保留时间,综合鉴定产物中的氯苯类型;产物的定量分析采用外标法,配制一系列具有浓度梯度的氯苯混合标准液,在选择离子模式下,选取各氯苯质谱图中丰度比最高的两簇离子峰进行扫描,拟合标准曲线,计算各氯苯产物的生成量.

催化剂 TiO₂ 对 PeCB 的降解效率(degradation efficiency, DE)按照公式(1)计算:

$$DE = (1 - R_{\text{PeCB}} / I_{\text{PeCB}}) \times 100\% \quad (1)$$

其中, I_{PeCB} 为初始加入 PeCB 的量; R_{PeCB} 为降解剩余 PeCB 的量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 催化剂的 SEM-EDX 表征

采用溶剂热法、均匀共沉淀法和溶胶-水热法分别制备出 3 种不同形貌的 TiO₂ 催化剂,各催化剂的 SEM 表征图像见图 1.

图 1(a)和图 1(b)为采用溶剂热法制得材料的 SEM 图像.溶剂热法是由水热法发展而成的制备方法,采用非水有机物为溶剂,在一定温度和溶液的自生压力下,原始混合物于反应釜内进行反应.由图 1(a)看出该种材料微观形貌呈八面体结构,颗粒间分散度较好,颗粒大小分布较为均一;图 1(b)为高倍镜观测图,发现颗粒长径约为 200 nm,短径约为 100 nm,表面光滑,晶体结构完整.

图 1(c)和图 1(d)为均匀共沉淀法制得材料的 SEM 图像.均匀共沉淀法是常用的催化剂制备方

法,本论文在雷闰盈等^[21]的研究基础上优化了反应温度、反应时间和反应物摩尔配比等实验条件,最终制备出了具有较好形貌的球形 TiO_2 材料. 图 1(c) 可以看出所得材料微观形貌为圆球状,颗粒完整,直径约为 $2\ \mu\text{m}$;由高倍表征图 1(d) 发现微球表面非常粗糙包裹着许多极微小的纳米 TiO_2 颗粒和微孔,推测该种材料有较高比表面积.

图 1(e) 和图 1(f) 为溶胶-水热法制得材料的 SEM 图像. 溶胶-水热法继承了溶胶-凝胶法制备材料所具有的高度化学均匀性和高纯度等优点,又具有水热法制备材料颗粒尺寸小、分布均匀、不易团聚的优点. 图 1(e) 可以看出材料微观形貌呈不规则榴莲状,颗粒尺寸分布不均,直径约在 $500\text{--}1000\ \text{nm}$ 之间;高倍表征图 1(f) 可以看出材料颗粒的结构非常疏松,表面附着有大量纳米级的微粒和孔洞,推测比表面积较大.

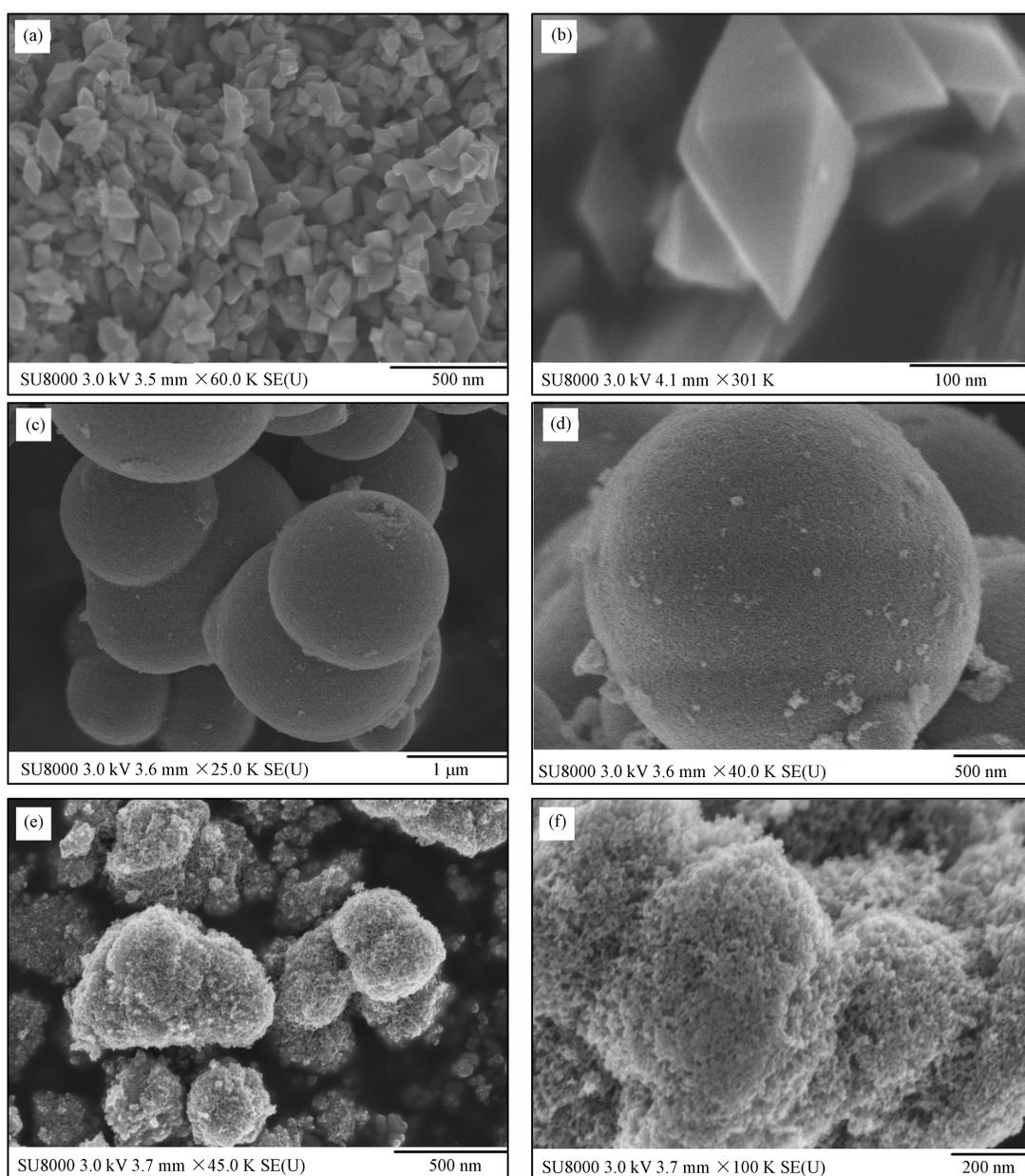


图 1 不同制备方法所得 TiO_2 材料的 SEM 表征图(a)溶剂热法(b)均匀共沉淀法(c)溶胶-水热法

Fig.1 SEM images of TiO_2 catalysts with different morphologies prepared by (a) solvothermal method, (b) co-precipitation method, (c) sol-hydrolysis method

3 种不同形貌催化剂的 EDX 元素分析结果见图 2,为采用溶剂热法、均匀共沉淀法和溶胶-水热法

制得的催化剂. 经过分析图谱发现, 3 种材料均只含有 Ti 和 O 元素, 表明催化剂前驱体中所含杂质已在洗涤和煅烧阶段驱除.

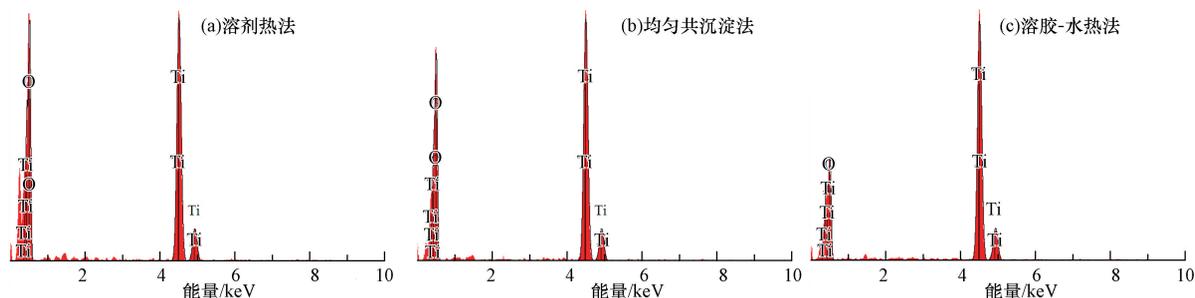


图 2 不同制备方法所得不同形貌 TiO₂ 材料的 EDX 表征图(a) 溶剂热法(b) 均匀共沉淀法(c) 溶胶-水热法

Fig.2 EDX image of TiO₂ catalysts with different morphologies prepared by (a) solvothermal method, (b) co-precipitation method, (c) sol-hydrolysis method

2.1.2 催化剂的 XRD 表征

图 3 为分别采用 3 种制备方法所得材料的 XRD 表征图, 发现 3 种材料均在 $2\theta = 25.3^\circ$ (101)、 37.7° (004)、 48.0° (200)、 53.8° (105)、 55.0° (211) 等处具有衍射峰. 通过对比(JCPDS no. 78-2486) 标准卡片, 发现这些吸收峰均是锐钛矿型 TiO₂ 的特征吸收峰, 因此 3 种催化剂均为锐钛矿型 TiO₂^[23]. 分析图谱发现图 3(a) 溶剂热法所制备材料的各衍射峰强度较强, 峰宽较窄, 尤其是在 $2\theta = 25.3^\circ$ 处出现了非常尖锐的强衍射峰, 说明该方法所制材料结晶度非常高, 颗粒较大^[17], 与之对比发现图 3(b) 和图 3(c) 中各吸收峰强度则相对较弱、峰宽较大, 根据峰宽关系, 推测三种材料的结晶度高低顺序为: 溶剂热法所制 TiO₂ > 溶胶-水热法所制 TiO₂ > 均匀共沉淀法所制 TiO₂. 沉淀法所制材料的衍射峰最弱, 结晶度一般, 颗粒尺寸较溶剂热法和溶胶-水热法更为细微, 与 SEM 测试结果一致.

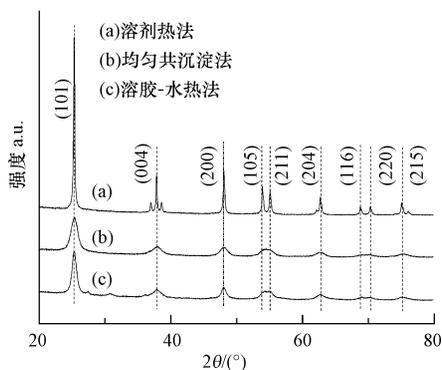


图 3 不同制备方法所得不同形貌 TiO₂ 材料的 XRD 表征图

Fig.3 XRD image of TiO₂ catalysts with different morphologies prepared by (a) solvothermal method, (b) co-precipitation method, (c) sol-hydrolysis method

2.1.3 催化剂的 BET 分析

催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线见图 4. 发现 3 种材料的等温线变化趋势接近, 当 P/P_0 较低时 3 种材料的 N₂ 吸附曲线上均比较缓慢, 此时 N₂ 吸附凝聚主要发生在孔壁表面^[24]; 当 P/P_0 继续增大时, 吸附曲线会出现明显的滞后环, 此时 N₂ 在介孔内部出现毛细凝聚现象^[25]. 根据国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC) 在“关于表面积和孔隙度的气/固体系物理吸附数据特别报告”手册中推荐的分类方法, 此类吸附等温线属于 IV 型等温线^[26], 属于中等孔的特征表现, 表明 3 种材料具有典型的介孔结构, 并且孔的大小和形状也是比较均匀的.

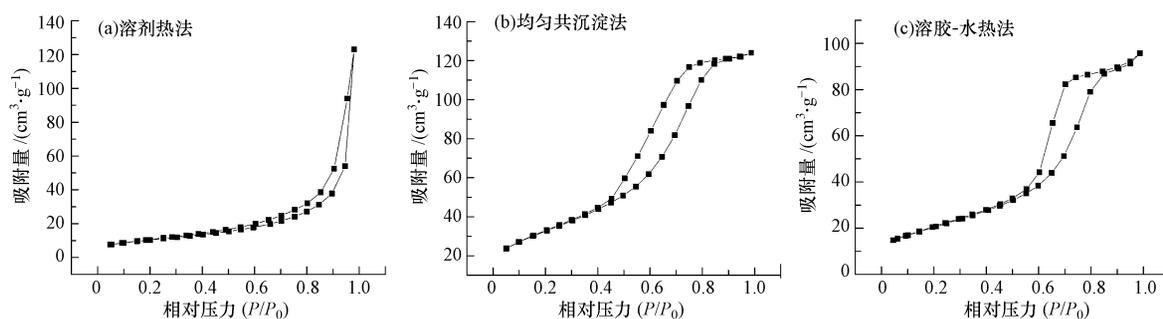


图4 不同制备方法所得不同形貌 TiO₂材料的 N₂吸附-脱附等温线

Fig.4 The N₂ adsorption-desorption isotherms of TiO₂ catalysts with different morphologies prepared by (a) solvothermal method, (b) co-precipitation method, (c) sol-hydrolysis method

3种催化剂的 BET 分析结果见表 1. 根据吸附-脱附曲线,利用 BJH 模型计算出了 3 种不同形貌 TiO₂材料的平均孔径和比表面积等数据. 3 种材料的比表面积大小顺序为: 均匀共沉淀法所制 TiO₂> 溶胶-水热法所制 TiO₂> 溶剂热法所制 TiO₂,发现采用均匀共沉淀法所制 TiO₂材料的比表面积远大于另外两种材料,且平均孔径和孔体积数值也较高,与 SEM 和 XRD 测试结果一致. 较高的比表面积能为催化反应提供充足的反应空间和活性位点^[27],因此推测该种催化剂活性较高.

表 1 不同制备方法所得不同形貌 TiO₂材料的 BET 分析

Table 1 The BET analysis of TiO₂ catalysts with different morphologies prepared by different methods

TiO ₂ 材料	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/nm	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)
溶剂热法	37.90	2.05	0.193
均匀共沉淀法	111.6	6.47	0.188
溶胶-水热法	86.02	7.90	0.178

2.2 催化剂对 PeCB 的降解

2.2.1 PeCB 的降解效率

不同形貌 TiO₂材料的催化活性可依据其对模型污染物 PeCB 的降解效率来评价. 在催化剂用量 200 mg、反应时间 60 min 的条件下,探究了 3 种材料在不同温度下对 0.5 mg PeCB 的降解效率,每组降解试验的不同处理均设 3 次重复. 降解效率取其平均值并标注了误差线,结果见图 5.

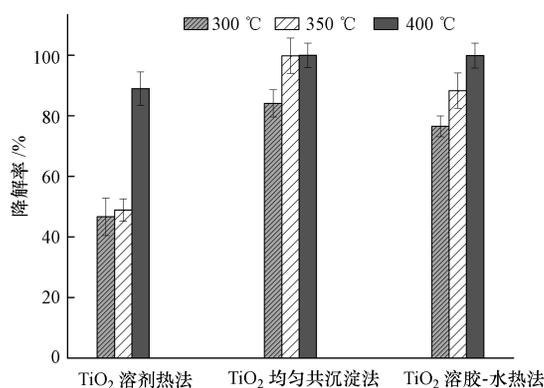


图 5 温度对不同制备方法所得不同形貌 TiO₂材料催化降解 PeCB 效率的影响

Fig.5 The influence of temperature on the degradation efficiency of PeCB over TiO₂ catalysts with different morphologies prepared by different methods

由图 5 可见,在 300 °C、350 °C 和 400 °C 不同温度下,采用均匀共沉淀法所制材料对 PeCB 的降解效率均高于其它两种材料,3 种材料的降解效率高低顺序为: 均匀共沉淀法所制 TiO₂> 溶胶-水热法所制

TiO₂> 溶剂热法所制 TiO₂. 由图 5 可见,在 300 °C 和 350 °C 低温区均匀共沉淀法的优势更为明显. 均匀共沉淀法所制材料在 300 °C 时对 PeCB 就有很高的降解效率,在 350 °C 时降解效率已经达到 99.8%. Huang 等^[28] 在复合金属氧化物催化材料 Ru/CeO₂ 的形貌对其解氯苯活性影响的研究中发现,催化剂因其形貌和晶型的不同导致其催化活性也有较大差异. 催化剂颗粒尺寸和比表面积的大小决定了材料表面活性位点的数量^[27],介孔纳米材料的孔体积和孔径则会影响催化剂对目标物的吸附能力^[10]. 对比 3 种材料的 BET 表征结果发现,均匀共沉淀法所制 TiO₂ 催化剂的比表面积为 111.6 m²·g⁻¹,远高于其它两种催化剂,而平均孔径和孔体积也相对较高,不同因素的协同影响提高了其对五氯苯的降解能力.

2.2.2 催化降解 PeCB 的加氢脱氯产物分析

在催化剂用量 100 mg,反应温度 300 °C、反应时间 10 min 的条件下,采用 3 种不同形貌 TiO₂ 材料对 0.5 mg PeCB 进行了降解实验. 通过 GC-MS 对降解产物进行定性、定量分析. 表 2 列举出了 3 种材料催化降解 PeCB 产物中各氯苯类物质的含量. 发现产物中有 TeCB、TrCB 和 DCB 被检出,推测在此降解反应体系中存在逐级加氢脱氯反应路径. 类似的加氢脱氯反应在其它有关氯代芳烃污染物治理研究中也常有报道. Ma 等^[29] 采用共沉淀法合成了不同钙-铁原子比的钙铁复合氧化物,在 300 °C 温度下对六氯苯进行降解,发现可协同催化六氯苯加氢脱氯. 同样,Simagina 等^[30] 研究发现,在反应温度为 323 K 的液相体系中,不同配比的钨-镍双金属材料催化降解 PeCB 产物中可检测到所有种类的氯苯同系物,表明加氢脱氯过程是 PeCB 降解的重要路径之一.

表 2 不同制备方法所得不同形貌 TiO₂ 材料催化降解 PeCB 产生的氯苯类产物分布情况

Table 2 Formation of dechlorination products during degradation process over TiO₂ catalysts with different morphologies prepared by different methods

氯苯产物	溶剂热法	均匀共沉淀法	溶胶-水热法
MCB	ND	ND	ND
1,2-DCB	ND	42.08	ND
1,3-DCB	ND	ND	ND
1,4-DCB	ND	ND	ND
1,2,3-TrCB	ND	2.05	11.52
1,2,4-TrCB	41.51	29.87	17.82
1,3,5-TrCB	ND	ND	ND
1,2,3,4-TeCB	ND	1.76	1.41
1,2,3,5-/1,2,4,5-TeCB	22.56	3.35	2.90
Residual PeCB	1639.59	1575.30	1639.67
total	1703.66	1654.41	1673.32

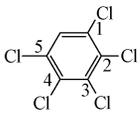
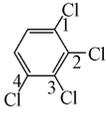
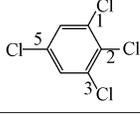
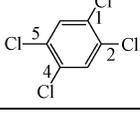
注: ND-not detected. (PeCB 的初始量为 1997.28 nmol). RSD < 10%.

以均匀共沉淀法所制材料的降解产物为例,对 TiO₂ 催化降解 PeCB 的逐级加氢脱氯路径进行探究. 采用 GC-MS 检测 PeCB 降解产物发现,TeCB 的同分异构体有 1,2,4,5-TeCB 和 1,2,3,5-TeCB,以及少量 1,2,3,4-TeCB 被检出;TrCB 的同分异构体有 1,2,4-TrCB 及少量 1,2,3-TrCB 被检出;DCB 的同分异构体只有少量 1,2-DCB 被检出.

为了深入探究 TiO₂ 催化降解 PeCB 的加氢脱氯反应机理,本研究结合相关结构化学理论知识和实验测试结果进行了全面分析. 根据 Choudhry 等^[31] 的研究报道,发现氯代芳烃的脱氯降解反应是通过激发反应实现的,脱氯反应的难易程度取决于 C—Cl 键的热力学离解能大小,离解能越小,C—Cl 键越易断裂,有利于反应进行. Yamada 等^[32] 应用非经验分子轨道计算软件高斯 98W,计算得出的氯苯类化合物各个部位 C—Cl 键的离解能数据,如表 3 所示.

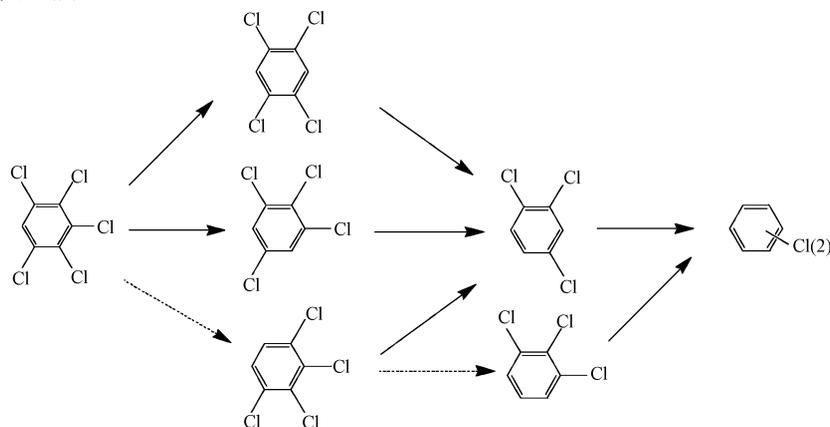
由表 3 中数据发现,PeCB 中位于 3 取代位的 C—Cl 键的离解能最小,其次是位于 2 取代位和 4 取代位的 C—Cl 键的离解能,因此推断 PeCB 一级加氢脱氯反应优先降解为 1,2,4,5-TeCB. 结合表 2 中数据可以推测,PeCB 的理论主要加氢脱氯降解路径为: PeCB 首先脱除一个 Cl,主要生成 1,2,4,5-TeCB 和 1,2,3,5-TeCB;TeCB 进一步脱除一个 Cl,主要降解为 1,2,4-TrCB.

表 3 正己烷溶剂中多氯苯 C—Cl 计算离解能 (B3LYP/6-311G)^[32]Table 3 The calculated dissociation energy of C—Cl bond of polystream in hexane solution(B3LYP/6-311G)^[32]

结构示意图	C—Cl 键位置	C—Cl 键能/(kJ·mol ⁻¹)
	1,5	324.8
	2,4	321.3
	3	317.6
	1,4	323.5
	2	321.5
	3	321.5
	1,3	325.2
	2	325.6
	5	334.2
	1,5	330.4
	2	330.4
	4	330.4

关于 1,2,4-TrCB 的进一步加氢脱氯反应. Lin 等^[33]在花朵状的 Co₃O₄-CeO₂复合金属氧化物催化降解 1,2,4-TrCB 的研究中,根据密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法,计算出 1,2,4-TrCB 中各氯原子脱除的难易程度为:Cl(4) > Cl(1) > Cl(2),即 4 取代位的 Cl 最难脱除,而 2 取代位的 Cl 最易脱除,因此一级加氢脱氯降解产物以 1,4-DCB 为主,三种 DCB 异构体的数量大小关系为:1,4-DCB > 1,3-DCB > 1,2-DCB. 刘莎等^[27]在纳米铈基氧化物对氯代芳烃和 NO_x 的协同降解研究中同样发现,1,4-DCB 在 DCB 产物中的比例最高,然而三种异构体生成量的大小关系为:1,4-DCB > 1,2-DCB > 1,3-DCB,这可能是受氮氧化物存在的影响. 与上述研究结果不同的是,Wu 等^[34]研究发现,1,2,4-TrCB 在镍负载的催化剂表面加氢脱氯降解时,由于受催化剂空间位点选择性的影响,4 取代位的 Cl 最易脱除,而 2 取代位的 Cl 最难脱除,从而使得三种 DCB 异构体生成量的大小关系为:1,2-DCB > 1,3-DCB > 1,4-DCB,产物中比例最高的为 1,2-DCB,与本研究结果相似. 王勇等^[5]以 TiO₂为催化辅助剂,在旋转滑动弧等离子体降解六氯苯的研究中发现,产物中 DCB 异构体只检测到了相当含量的 1,2-DCB,同样与本研究结果一致. 以上研究表明 1,2,4-TrCB 的一级加氢脱氯反应有多种路径,且路径选择易受到催化剂类型和反应条件的影响.

由以上研究结果并结合表 2 中各氯苯产物的分布情况,推测 PeCB 在 TiO₂ 催化剂表面的整个加氢脱氯反应路径如图 6 所示.

图 6 PeCB 在 TiO₂ 材料表面的加氢脱氯降解路径

(注:实线表示理论主要降解路径)

Fig.6 Hydrodechlorination pathways toward the degradation of PeCB over TiO₂ catalysts

PeCB 在 TiO₂ 催化剂表面进行逐级加氢脱氯降解时,实际降解路径与热力学理论主要降解路径基本吻合. 这说明 PeCB 的加氢脱氯降解是一个主要由热力学控制的过程,至于 1,2,4-TrCB 的加氢脱氯阶段,降解路径受催化剂和反应条件的影响较大,催化剂组成元素或形貌的不同以及氮氧化物的存在都可能导致其降解产物类型发生改变^[27].

3 结论

采用溶剂热法、均匀共沉淀法和溶胶-水热法分别制备出具有八面体、球形和榴莲状形貌的锐钛矿 TiO₂ 材料. 对材料进行表征发现采用均匀共沉淀法所制材料的颗粒最小、比表面积最大. 在 300 °C、350 °C 和 400 °C 不同温度下,探究了 3 种不同形貌 TiO₂ 催化剂对 PeCB 的降解活性,3 种催化剂降解效率的高低顺序为: 均匀共沉淀法所制 TiO₂> 溶胶-水热法所制 TiO₂> 溶剂热法所制 TiO₂. 在低温区均匀共沉淀法所制 TiO₂ 的降解活性优势更为明显,在 300 °C 时对 PeCB 就有很高的降解效率,在 350 °C 时降解效率已经高达 99.83%. 采用 GC-MS 对降解产物进行分析,发现有 TeCB、TrCB 和 DCB 等低氯苯生成,表明反应体系中存在加氢脱氯反应路径. 在前人的研究基础上,并结合产物中各氯苯的分布情况发现,PeCB 在 TiO₂ 催化剂表面的主要加氢脱氯路径为: PeCB→1,2,4,5/1,2,3,5/1,2,3,4-TeCB→1,2,4/1,2,3-TrCB→DCB. 本研究结果表明,催化剂的微观形貌决定了粒径大小、比表面积和孔体积等参数,这些因素会协同影响其在氯苯加氢脱氯反应中的催化活性和选择性,致使反应路径和产物类型发生改变. 本论文所做研究能够为金属氧化物催化降解氯代芳烃污染物的研究提供参考.

参 考 文 献

- [1] 刘莎,黄学敏,黄林艳,等. 酸碱气体对氯代芳烃削减的影响[J]. 环境化学,2014,33(5):731-738.
- [2] 复盛,国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [3] Government of Canada. Canadian Environmental Protection Act Priority Substances List Assessment Report: Pentachlorobenzene. Environment Canada and Health Canada, Ottawa, Ontario. 32 pp [OL]. [2015-07-28]. http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/psl1-lsp1/pentachlorobenzene/index_e.html.
- [4] Xu Y,Zhang W. Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(7): 2238-2244.
- [5] 王勇. 滑动弧等离子体降解氯苯类有机污染物的实验研究[D]. 浙江:浙江大学硕士学位论文,2013.
- [6] Zuo G M, Cheng Z X., Chen H, et al. Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 128(2): 158-163.
- [7] 冯玺. 复合铁氧化物中空微球的制备及催化氧化氯代芳烃的性能研究[D]. 天津:南开大学硕士学位论文,2013.
- [8] Robert D, Malato S. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification[J]. Science of the Total Environment, 2002, 291(1): 85-97.
- [9] 刘莎,石瑞芳,黄学敏,等. 金属氧化物对十氯联苯的降解研究[J]. 中国科学 化学(中文版), 2014,44(10): 1665-1674.
- [10] Ma X, Shen J, Pu W, et al. Water-resistant Fe-Ca-O_x/TiO₂ catalysts for low temperature 1,2-dichlorobenzene oxidation[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 466: 68-76.
- [11] 黎烈武,任广军,刘焯焯,等. Fe₃O₄与钡碱性化合物混合物对六氯苯的协同降解研究[J]. 当代化工,2013,9(1) 1201-1206.
- [12] Mitsuhashi T, Kleppa O J. Transformation enthalpies of the TiO₂ polymorphs[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1979, 62(7-8): 356-357.
- [13] 张伟,李黎武,张茜,等. MWNTs/TiO₂对典型氯苯类化合物的光催化降解研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(3): 631-638.
- [14] Ma X, Feng X, Guo J, et al. Catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene over Ca-doped FeO_x hollow microspheres[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 147: 666-676.
- [15] Leutyler W K, Bürgi S L, Burgl H. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots[J]. Science, 1996, 271(5251): 933-937.
- [16] 张淑敏. 不同形貌 TiO₂ 的制备、表征及其性能研究[D]. 山西:中北大学硕士学位论文,2014.
- [17] 梅庆虎. 纳米 TiO₂ 的形貌控制合成及其光电性能研究[D]. 山东:齐鲁工业大学硕士学位论文, 2013.
- [18] Antonelli D M, Ying J Y. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by a modified sol-gel method[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1995, 34(18): 2014-2017.
- [19] 邓安平,黄应平,方艳芬,等. TiO₂ 纳米管的制备和光催化降解有毒有机污染物[J]. 环境化学,2009,28(2):202-205.
- [20] 张汝冰,刘宏英,李凤生. 均匀沉淀法制备纳米 TiO₂ 及其在环保方面的应用[J]. 环境化学,1999,18(6):579-583.
- [21] 雷闰盈,俞行. 均匀沉淀法制备纳米二氧化钛工艺条件研究[J]. 无机盐工业, 2001, 33(2): 3-5.

- [22] 江欣, 秦晓宇, 宫孟娣, 等. 金属镍掺杂改进纳米 TiO₂ 的表面增强拉曼散射性能[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(3): 488-492.
- [23] Wen B M, Liu C Y, Liu Y. Solvothermal synthesis of ultralong single-crystalline TiO₂ nanowires[J]. New journal of chemistry, 2005, 29(7): 969-971.
- [24] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)[J]. Pure and Applied Chemistry, 1994, 66(8): 1739-1758.
- [25] Jia M K, Su G J, Zheng M H, et al. Development of self-assembled 3D Fe_xO_y micro/nano materials for application in hexachlorobenzene degradation[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11(3): 2100-2106.
- [26] Tsoncheva T, Ivanova L, Minchev C, et al. Cobalt-modified mesoporous MgO, ZrO₂, and CeO₂ oxides as catalysts for methanol decomposition[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 333(1): 277-284.
- [27] 刘莎. 纳米铈基氧化物对氯代芳烃和 NO_x 的协同降解研究[D]. 陕西: 西安建筑科技大学硕士学位论文, 2014.
- [28] Huang H, Dai Q, Wang X. Morphology effect of Ru/CeO₂ catalysts for the catalytic combustion of chlorobenzene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 158: 96-105.
- [29] Ma X D, Zheng M H, Liu W B, et al. Dechlorination of hexachlorobenzene using ultrafine Ca-Fe composite oxides[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 127(1): 156-162.
- [30] Simagina V, Likhobov V, Bergeret G, et al. Catalytic hydrodechlorination of hexachlorobenzene on carbon supported Pd-Ni bimetallic catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 40(4): 293-304.
- [31] Choudhry G G, Hutzinger O. Acetone-sensitized and non-sensitized photolyses of tetra-, penta- and hexachlorobenzenes in acetonitrile-water mixtures: photoisomerization and formation of several products including polychlorobiphenyls[J]. Environmental Science & Technology, 1984, 18(4): 235-241.
- [32] Yamada S, Naito Y, Takada M, et al. Photodegradation of hexachlorobenzene and theoretical prediction of its degradation pathways using quantum chemical calculation[J]. Chemosphere, 2008, 70(4): 731-736.
- [33] Lin S J, Su G J, Zheng M H, et al. Synthesis of flower-like Co₃O₄-CeO₂ composite oxide and its application to catalytic degradation of 1, 2, 4-trichlorobenzene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 123: 440-447.
- [34] Wu W, Xu J, Ohnishi R. Complete hydrodechlorination of chlorobenzene and its derivatives over supported nickel catalysts under liquid phase conditions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 60(1): 129-137.