中国科学: 化学 2010 年 第 40 卷 第 12 期: 1757 ~ 1764
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

甲醛在 TiO_2 颗粒物表面的非均相反应

徐冰烨[①②], 朱彤[①*], 唐孝炎[①], 尚静[①]

① 环境模拟与污染控制国家重点实验室; 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871
② 浙江省环境监测中心, 杭州 310012
*通讯作者, E-mail: tzhu@pku.edu.cn

收稿日期: 2010-07-02; 接受日期: 2010-09-13

摘要 使用漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS)原位反应器研究了甲醛在 TiO_2 颗粒物表面的非均相反应, 结合离子色谱定量分析了反应的主要产物甲酸盐, 甲酸盐是由中间产物二氧亚甲基进一步氧化生成. 研究了温度和紫外光照对反应的影响, 结果表明升高温度和紫外光照可提高反应速率, 推测了暗反应和紫外光照下甲醛在 TiO_2 表面的非均相反应机制. 结果表明常温下甲醛在 TiO_2 颗粒物表面的反应级数接近 2 级, 初始反应摄取系数为 $(0.5\sim5)\times10^{-8}$ ([HCHO]: $1\times10^{13}\sim2\times10^{14}$ molecule·cm^{-3}), 是甲醛浓度的一次函数, 同时测定了表观活化能.

关键词
甲醛
TiO_2
漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS)
非均相反应
反应摄取系数

1 引言

甲醛是大气中含量最为丰富的羰基化合物之一[1~2], 可在矿物颗粒物表面发生非均相反应产生甲酸盐, 从而可能改变矿物颗粒物的反应活性和吸湿性, 最终影响大气氧化性及成云过程. 甲醛在金属或金属氧化物催化剂上可生成甲酸盐、二氧亚甲基和多聚甲醛等, 以及气相产物 CO 和 CO_2[3~5]. 尽管 Carlos-Cuellar 等用努森池(Knudsen-cell)测定了常温下甲醛在 α-Al_2O_3, α-Fe_2O_3 和 SiO_2 表面的净摄取系数 γ[6], 目前还较缺乏对甲醛在矿物颗粒物表面非均相反应过程的详细研究以及表面反应产物的定量分析. 本小组曾经使用 DRIFTS 研究了甲醛在 α-Al_2O_3 颗粒物上的非均相反应, 测定了反应级数和摄取系数, 并探讨了反应机理[7]. TiO_2 本身也是大气中矿物气溶胶的一种组分, 对于甲醛与 TiO_2 颗粒物的反应已经有所研究[8~10], 但研究的手段通常为气相色谱, 并且主要关注的是 TiO_2 颗粒物的光催化性质及其本身性质对光催化活性的影响. 本文使用漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS)原位反应器研究甲醛在 TiO_2 颗粒物上的非均相光反应, 测定了反应级数和摄取系数, 研究了温度对反应的影响, 探讨了暗反应和光照下的反应机理.

2 实验部分

2.1 TiO_2 颗粒物的来源和表征

研究中所用的 TiO_2 颗粒物购自于中国科学院沈阳金属物理研究所, 纯度大于 99%. 样品存放于干燥器中, 使用时取出直接进行实验, 不研磨.

用 Rigaku Dmax/2000 型 X 射线衍射分析仪(XRD)对 TiO_2 的晶体结构进行分析; 用 JEM-200CX 型透射电子显微镜(TEM)测定 TiO_2 的表面形貌; 用美国 Micromeritics 公司 ASAP2010 快速比表面积和孔径分布测定仪测定 TiO_2 的比表面积, 载气为 N_2 气, 用热导池检测; 用美国 Thermal Analysis 公司生产的 SDT2960 差热-热重联用仪观察样品的重量随温度的变化情况.

2.2 实验装置与方法

DRIFTS 原位反应器包括 Thermo Nicolet Xenus 傅里叶变换红外光谱仪(MCT 检测器, KBr 透光盐窗)、美国 Harrick 公司漫反射配件(Model DRA-2CS)以及带温度控制器的真空室(Model HVC-DR2); 用 DRIFTS 研究甲醛在 TiO_2 颗粒物上的非均相反应的方法与文献[7]相似. 反应体系为低压(150~190 Pa), 多聚甲醛(Sigma 公司, 纯度>97%)热解作为甲醛气体的来源, 稀释气体为高纯 N_2 气(北京大学力学与工程系, 纯度>99.99%). 用 DRIFTS 自带控温装置控制温度, 由傅里叶变换红外光谱仪原位实时观测颗粒物表面产物, 以反应前 TiO_2 颗粒物为背景采集谱图, 扫描次数为 64~128 次, 分辨率为 4 cm^{-1}. 出口处气体被真空泵抽走.

在进行甲醛与 TiO_2 颗粒物在光照条件下的反应时, 选择了三种不同波段的光源透过 SiO_2 窗片对颗粒物表面进行照射. 这三种光源分别为: (1) 加254 nm 带通型滤光片的 8 W 低压汞灯; (2) 加 365 nm 带通型滤光片的 20 W 黑光灯; (3) 加光纤的 CHF-XM35-500 W 型光源, 输出的光的波段范围为 300~670 nm. 为表述方便, 分别用 L_1, L_2 和 L_3 代表这三类光源. 光强的测定分别使用 UV-B 型紫外辐照度计、UV-A 型紫外辐照度计以及 FZ-A 型辐射计进行测量, 均购自北京师范大学光电仪器厂.

离子色谱(Ion Chromatographic, IC)为美国 Dionex 公司 Dionex DX-500 微孔型离子色谱仪, 配以抑制电导检测器, 保护柱为 Ionpac AS-11HC-4 mm, 抑制电流为 30 mA, 抑制器为 ASRS-4 mm, 淋洗液为 5 mmol/L NaOH, 流速为 1.2 mL/min, 进样量为 25 μL; 测定时, 将反应后的颗粒物样品称量后, 加 10 mL 三次去离子水, 在约 5 ℃下超声提取 20 min, 将提取液用孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤, 然后用 IC 测定反应中生成的甲酸盐.

3 结果与讨论

3.1 TiO_2 的物理化学性质

XRD 结果显示 TiO_2 颗粒物为锐钛矿型, 属于四方晶系; BET 比表面积为 106.8 $m^2 \cdot g^{-1}$; TEM 测试结果表明 TiO_2 的平均粒径大约为 15 nm, TiO_2 颗粒粒径分布比较均匀, 有一定程度的团聚.

3.2 反应动力学分析

3.2.1 反应产物分析

室温下将用高纯 N_2 稀释的一定浓度甲醛气体通过反应器, HCHO 在 TiO_2 上反应过程的 DRIFTS 原位光谱图如图 1 所示. 由图 1 可见, TiO_2 表面的红外谱图在 2700~3050, 1557, 1250~1500, 1170 和 1113 cm^{-1} 等波段的吸收峰随着反应的进行逐渐增高; 而表面孤立–OH 的伸缩振动峰 3680 cm^{-1}, 和 H–O–H 剪式振动吸收峰 1622 cm^{-1} 下降显著, 说明表面–OH 对于甲醛在 TiO_2 表面的反应起到了极为重要的作用. 在 2700~3050 和 1250~1500 cm^{-1} 两个区域的各个吸收峰之间重合非常严重, 使用 Lorentzian 公式分别对这两

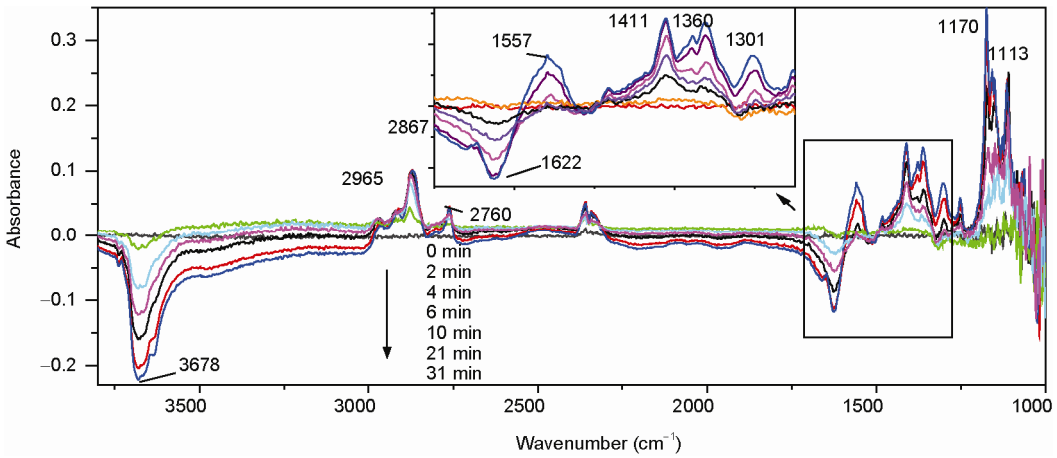

图 1 HCHO 在 TiO_2 上反应过程的典型 DRIFTS 原位光谱图. 293 K 下反应, 反应时间从 0 到 31 min, 谱图分辨率为 4 cm^{-1}. 小图是对 1250~1700 cm^{-1} 区域的放大

个区域进行分峰拟和, 这两个区域是由 2970, 2920, 2880 和 2860 cm^{-1}, 以及 1442, 1430, 1410, 1380, 1360 和 1338 cm^{-1} 几个吸收峰叠加而成(图略).

对比混杂在 TiO_2 颗粒物中的 HCOONa 的标准谱图, 可知反应后 TiO_2 颗粒物表面出现的 2860, 2760, 1557, 1380 和 1360 cm^{-1} 这几个主要的红外吸收峰都是属于甲酸盐的振动峰. 而另外一些明显的峰 2880, 1410, 1330, 1250, 1170 和 1113 cm^{-1} 则属于二氧亚甲基的峰[3]. 3000, 2920, 2829, 1445, 1430, 1154 和 1065 cm^{-1} 则属于表面甲氧基的振动吸收峰[3]. 2912, 1230, 1210 和 1110 cm^{-1} 为表面多聚甲醛(POM)的吸收峰. 基本观察不到吸附态的甲醛分子 1710 cm^{-1} 附近的吸收峰.

将反应后的样品用离子色谱进行分析, 每个反应后的样品中均检出了甲酸盐. 以上实验结果表明甲醛在 TiO_2 表面的反应产物主要为甲酸盐, 同时还存在二氧亚甲基、甲氧基和少量多聚甲醛(POM). 在一些样品中还能观测到 1655 cm^{-1} 处出现峰, 判断可能是甲酸甲酯的 C=O 键的振动吸收峰[11].

3.2.2　反应级数和反应摄取系数

(1) 反应级数的测定

做不同浓度甲醛气体在 TiO_2 上反应生成的甲酸盐动力学曲线图, 如图 2 所示, TiO_2 上反应生成的甲酸盐随反应时间的增加而逐渐增加, 随着反应的进行, 增长速率有所减缓. 甲酸盐的生成过程可分成三个阶段, 第一阶段为初始反应阶段, 这个阶段反应最为迅速, 成直线增长趋势. 第二阶段为过渡阶段, 随着反应的进行, 表面活性位点不断减少, 反应速率逐渐下降. 第三阶段为稳定增长阶段, 在这个阶段甲酸盐也呈直线增长的趋势. 随甲醛气体浓度越大, 在反应初期, TiO_2 表面的甲酸盐也增长越快. 对于与浓度最小的甲醛气体反应时, 这三个阶段的划分就不是那么明显, 这是由于初始生成速率受甲醛浓度控制, 数值很小, 所以到达后面几个阶段很慢, 在实验的时间范围内, 没有观察到过渡阶段和稳定增长阶段.

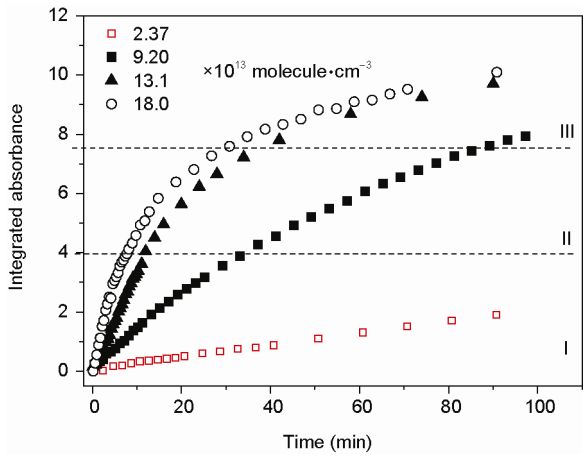

图 2　不同浓度甲醛气体在 TiO_2 上反应生成的甲酸盐动力学曲线. 反应条件: 293 K, 定量区间: 1500~1600 cm^{-1}. I 为初始反应阶段, II 为过渡阶段, III 为增长阶段

以 1560 cm^{-1} 处的甲酸盐特征峰表征表面甲酸盐的浓度, 用 IC 校正定量, 得到甲醛在 TiO_2 颗粒物上反应初始阶段生成的甲酸盐速率和甲醛气体浓度双对数坐标图, 如图 3 所示. 甲醛在 TiO_2 上的反应级数为 2.20 ± 0.36, 接近 2 级反应. 这说明在反应初始阶段, 甲醛在 TiO_2 表面甲酸盐的生成是 2 级反应, 在这个阶段, 表面活性位点相比于甲醛气体分子是大量的, 因而甲醛分子的浓度决定了甲醛在表面的吸附和反应速率.

(2) 初始反应摄取系数的测定

同在 α-Al_2O_3 颗粒物上的非均相过程计算相似[7], 用主要反应产物甲酸盐的初始生成速率来表征甲醛与颗粒物的反应速率, 并采用 BET 面积计算了甲醛在 TiO_2 颗粒物上的初始反应摄取系数 γ_{0BET}, 因而所获得的反应摄取系数是摄取系数的下限. 在本研究的浓度范围 1×10^{13}~2×10^{14} molecule·cm^{-3} 内, 甲醛在 TiO_2 上的初始反应摄取系数在$(0.5\sim5)\times10^{-8}$ 之间. 将甲醛在 TiO_2 上反应的初始反应摄取系数与甲醛浓度做双对数关系曲线, 斜率为 1.20 ± 0.36 (图 4), 初始反

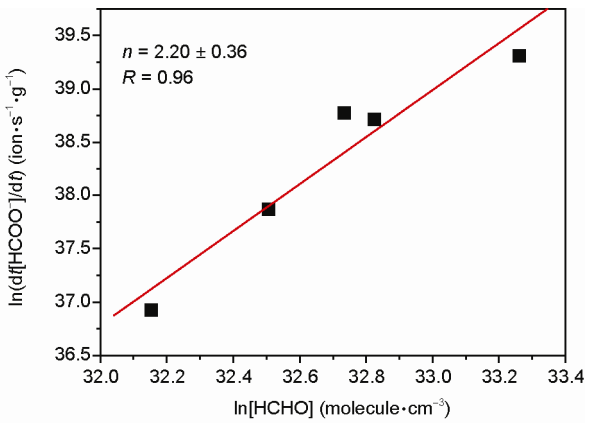

图 3　甲醛在 TiO_2 上反应初始阶段的甲酸盐生成速率与甲醛浓度双对数关系

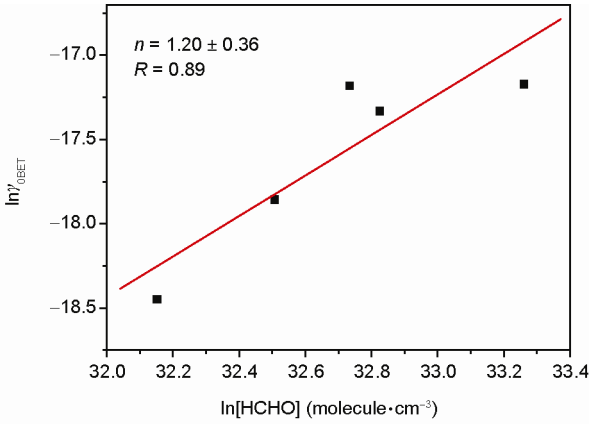

图 4 甲醛在 TiO_2 上反应的初始反应摄取系数与甲醛浓度双对数关系

应摄取系数随着甲醛浓度的增加而增加, 是甲醛气体浓度的一次函数关系.

3.3 温度和光照对反应的影响

3.3.1 温度对反应的影响

设计实验考察了 163~673 K 温度范围内甲醛气体与 TiO_2 的反应, 反应过程中用热电偶和液氮调节反应池温度, 从 163 K 开始, 然后升温到每个设定的温度值, 在每个目标温度上反应约 15 min, 直至 673 K, 期间甲醛气体一直通过反应体系与颗粒物进行反应. 图 5 为不同温度下(163~673 K)甲醛在 TiO_2 表面反应 5 min 时的原位红外谱图. 从图中可看到, 在 ≤ 223 K, 主要产物是二氧亚甲基; 在 293~573 K 温度范围内, 主要产物有甲酸盐、二氧亚甲基和甲氧基; 然而当温度进一步升高至 673 K 时, 主要产物是甲酸盐、甲氧基和甲酸甲酯, 同时观察到表面产物各个吸收峰有所下降, 而 3680 cm^{-1} 处表面孤立–OH 的伸缩振动吸收峰上升, 这是因为随着温度的增加, 甲醛在颗粒物表面的吸附受到抑制, 且二氧亚甲基不稳定, 转化为甲酸盐和甲醇盐, 部分甲酸盐和甲醇盐可能进一步降解为 CO, CO_2 和 H_2[12], 使得甲酸盐等表面产物的浓度降低.

保证其他条件不变, 在 273~373 K 范围内只改变温度, 通入甲醛气体与 TiO_2 进行一系列反应, 得到温度的倒数与甲醛在 TiO_2 颗粒物初始反应速率对数的关系曲线(如图 6). 对各个数据点进行线性拟和, 得到斜率和截距, 代入 Arrhenius 公式, 可计算得到甲醛在颗粒物上生成甲酸盐的总包反应的表观活化能 *Ea* 和指前因子 *A* 分别为 45.8 kJ/mol 和 1.74×10^6; 以同样的方法得到经过 673 K 加热处理的 TiO_2 样品上的 *Ea* 和 *A* 分别为 22.3 kJ/mol 和 1.02×10^6. 加热的样品要比未经加热处理的 TiO_2 的表观活化能低约 2 倍, 这说明经过高温处理的 TiO_2 表面能量增高, 活性位点密度增加, 从而使得表面活性变大, 使得甲醛气体分子在其表面上氧化成甲酸盐所需要的活化能大大降低. 在此温度范围内, 甲酸盐的初始生成速率随着温度的上升而升高, 这是因为温度的升高有利于克服表面活化能, 促进甲酸盐的生成.

3.3.2 光照对反应的影响

使用 L_1, L_2, L_3 三种光源, 通过改变光源与样品的距离和角度来控制光源的光强, 进行了甲醛气体

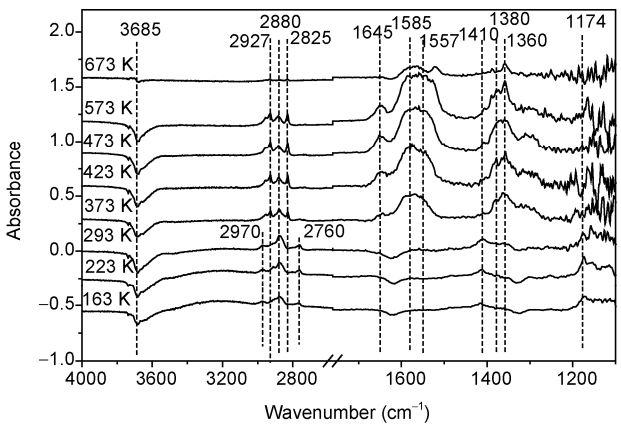

图 5 不同温度下(163~673 K)甲醛在 TiO_2 表面反应 5 min 时的原位红外谱图. HCHO 浓度: 1.44×10^{14} molecule·cm^{-3}

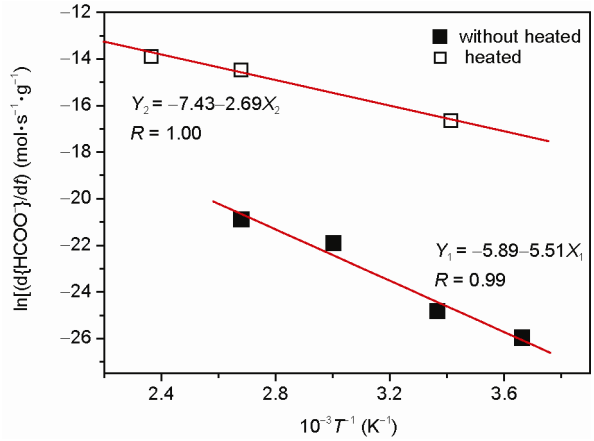

图 6 甲醛在热处理与未经热处理 TiO_2 上反应生成甲酸盐的 Arrhenius 曲线

在不同光源和不同光强下 TiO_2 颗粒表面的非均相反应研究. 光照条件下, TiO_2 表面各产物的吸收峰的位置没有发生改变, 主要产物还是甲酸盐(图略). 图 7(a), (b)和(c)分别显示了在 L_1, L_2 和 L_3 三种光源不同光强照射下甲醛在 TiO_2 表面甲酸盐生成动力学曲线. 从图 7(a), (b)和(c)中可以看到暗反应下甲酸盐生成速率较低, 在实验的时间范围内甲酸盐的生成量一直呈直线增长趋势. 在紫外光照下(图 7(a)和(b)), 表面甲酸盐的生成量随反应时间的增加呈直线增长, 始终没有饱和点出现. 说明在实验的反应时间内, 反应始终处于初始增长阶段. 在 L_3 光源的照射下, 甲酸盐生成速率比暗反应的明显升高, 在反应初始阶段, 甲酸盐的生产量呈直线增长趋势, 然后其生成速率逐渐下降, 经过过渡阶段以后进入较为稳定的增长阶段.

研究中还比较了三种不同光强的光源照射下甲醛在 TiO_2 颗粒物上的初始反应摄取系数与光强的关系(图 8). 由图 8(a)可见, 随着 L_1 光强的增强, 甲醛在 TiO_2 颗粒物上的初始反应摄取系数也逐渐升高, 在光强较低的时候, 基本呈线性增长的趋势, 随着光强的增加, 增长速率有所减缓. 由图 8(b)可见, 随着 L_2 光强的增强, 甲醛在 TiO_2 颗粒物上的初始反应摄取系数呈线性增长的趋势, 其线性相关系数大于 0.99. 由图 8(c)可见, 在较低的光强范围内, 随着 L_3 光强的增强, 甲醛在 TiO_2 颗粒物上的初始反应摄取系数呈线性增长的趋势, 随着光强的增加, 甲醛的初始反应摄取系数增长减缓. 比较各光源下直线的斜率(用 b 表示), $b_{L1}=1.62\times10^{-11}$, $b_{L2}=9.03\times10^{-11}$, b_{L1} 大于 b_{L2}, 说明 365 nm 近紫外光照射下, 甲醛在 TiO_2 颗粒物上的初始反应摄取系数受到光强的影响比 254 nm 紫外光照射下的大. 对于 L3 光源照射的情况下, 由于光强增加的跨度比较大, 因而取光强≤ 4000 $\mu W\cdot cm^{-2}$ 的区域的数据点进行线性拟合, 其线性关系比前两组差, $b_{L3}=4.03\times10^{-11}$.

本研究结果说明, 在真实大气环境中的太阳辐射下, 甲醛在 TiO_2 颗粒表面能发生非均相光催化氧化反应, 加快甲醛气体在颗粒物上的非均相反应速率. 其中对 TiO_2 表面的光催化氧化反应起主要作用

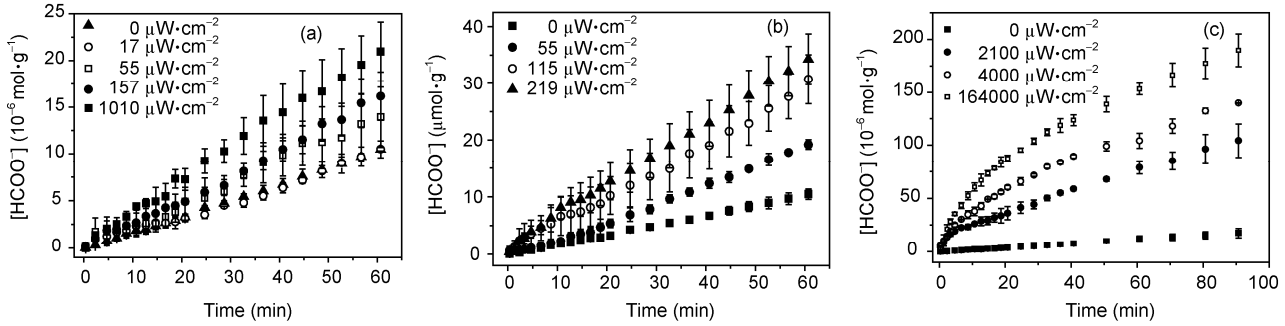

图 7　不同光强照射下甲醛在 TiO_2 表面甲酸盐生成动力学曲线. (a) L_1 光源(254 nm); (b) L_2 光源(365 nm); (c) L_3 光源(300~670 nm). HCHO 浓度: 2.39×10^{13} molecule·cm^{-3}. 每个数据点为 2~3 次平均的结果

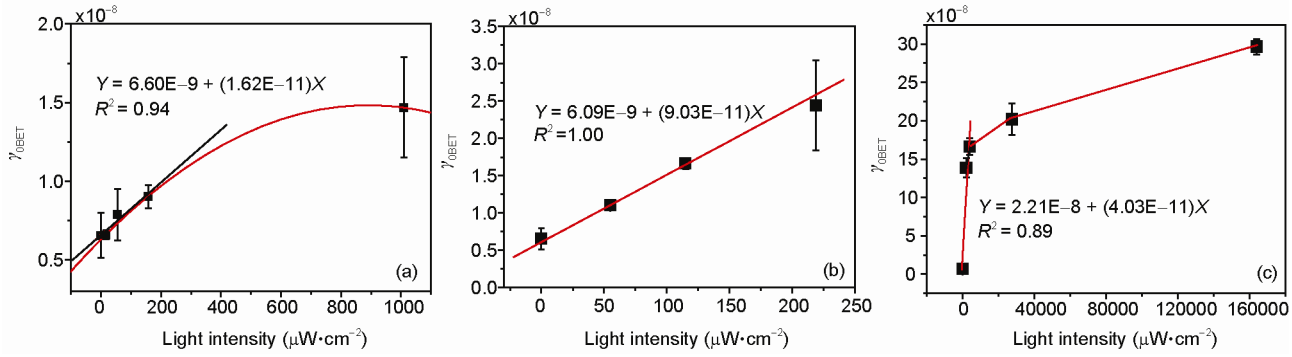

图 8　甲醛在 TiO_2 颗粒物上的初始反应摄取系数与光强的关系曲线. (a) L_1 光源; (b) L_2 光源; (c) L_3 光源

的是太阳辐射中的紫外波段. 随着太阳辐射的增强, 甲醛气体在 TiO_2 颗粒表面的初始反应摄取系数也随之增加, 并且在一定的光强范围内, 呈线性增长趋势.

3.4 反应机理推导

3.4.1 甲醛在 TiO_2 表面暗反应机理

从图 9 中可看到在反应初始阶段 3680 cm^{-1}(ν_{OH})所表征的表面孤立–OH 迅速减少, 2765 cm^{-1} 处表征的二氧亚甲基在反应初始阶段迅速增加, 然后在 10 min 左右两者浓度很快达到平衡状态, 这两种表面物质的增减趋势比较一致, 说明二氧亚甲基的生成与表面孤立–OH 有很大的关系. 而 1550 cm^{-1} 处的甲酸根特征吸收峰和 1440 cm^{-1} 处甲醇盐的特征吸收峰一直持续增长, 到 90 min 仍未达到平衡, 两者增长趋势一致, 却与表面孤立–OH 和二氧亚甲基的特征吸收峰的增长趋势明显不同, 初始阶段增长得不如–OH 和二氧亚甲基迅速, 然而当后两者的吸收峰接近稳定不变的时候, 甲酸根和甲醇盐的吸收峰仍然持续增长. 表明甲醛在 TiO_2 表面生成的二氧亚甲基是反应中间产物, 能进一步转化为甲酸盐和甲醇盐.

根据甲醛在 TiO_2 上的反应级数为 2 级来推导, 且由常温下 TiO_2 表面观察到甲酸盐、二氧亚甲基以及甲氧基的红外吸收峰, 以及表面羟基峰随之明显

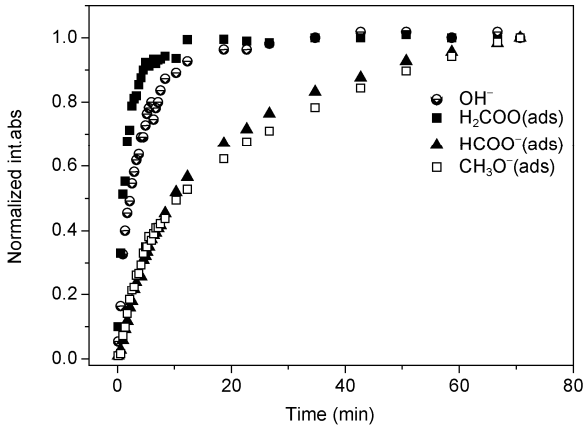

图 9 HCHO 在 TiO_2 上反应过程中各红外吸收峰面积随时间变化的归一化曲线. –OH 取 3500~3740 cm^{-1} 区间的积分面积, –OH 的归一化后的积分面积乘以–1; 二氧亚甲基取 2880 cm^{-1} 处吸收峰积分面积; 甲酸盐取 1500~1600 cm^{-1} 区间的积分面积; 甲醇盐取 1440 cm^{-1} 处吸收峰积分面积

下降, 判断甲醛在 TiO_2 表面常温下发生 Cannizzaro 歧化反应. 推断反应历程为: 首先甲醛通过羰基氧的孤对电子与表面 Lewis 酸性位(Ti^{4+})结合, 形成分子吸附态甲醛, 由于羰基氧上的电子向表面金属阳离子方向转移, 使得羰基碳变得更亲电子, 容易被亲核性表面孤立–OH 中的氧原子进攻生成二氧亚甲基, 二氧亚甲基上的羰基碳斥电子性增强, 使 C–H 上的 H 带负电子进攻邻近的分子吸附态甲醛, 生成一分子甲酸盐和甲醇盐, 此即 Cannizzaro 岐化反应. 因而甲醛在 TiO_2 表面暗反应过程中, TiO_2 表面的 Ti^{4+} Lewis 酸性位和–OH Lewis 碱性位点起到了重要的作用.

常温下甲醛在 TiO_2 上暗反应过程可以用式(1)~(3)来表示:

$$HCHO_{(g)} + S \longleftrightarrow HCHO - S \quad (1)$$

$$HCHO - S + 2S - OH \longleftrightarrow H_2COO - S_2 + H_2O_{(g)} \quad (2)$$

$$HCHO - S + H_2COO - S_2 \longleftrightarrow HCOO - S_2 + CH_3O - S \quad (3)$$

两分子的甲醛在 TiO_2 颗粒表面最终生成甲酸盐和甲醇盐.

3.4.2 甲醛在 TiO_2 表面光催化氧化机理推测

TiO_2 是 n 型半导体, 锐钛矿型的禁带宽度为 3.2 eV, 当用能量大于或等于禁带宽度的光照射到 TiO_2 时, 价带上的电子 e^-被激发跃迁到导带上, 并在价带上产生相应的空穴 h^+, e^-在电场作用下分离并迁移到粒子表面. 光生空穴的得电子能力很强, 具有很强的氧化性, 可夺取半导体颗粒表面吸附的有机物或溶剂中的电子, 使原本不吸收光而无法被光子直接氧化的物质, 通过光催化剂被活化氧化. 光致电子具有很强的还原性, 使得半导体表面的电子受体被还原. 根据实验现象以及文献报道[13~15], 推测甲醛在 TiO_2 表面的光催化氧化反应过程用式(4)~(12)表示:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2(e_{cb}^- - - - h_{vb}^+) \rightarrow e_{cb}^- + h_{vb}^+ \quad (4)$$

$$h_{vb}^+ + > Ti^{IV} - O^{2-} - Ti^{IV} < \rightarrow > Ti^{IV} - O^{\bullet -} - Ti^{IV} < \quad (5)$$

$$e_{cb}^- + O_{2(ads)} \rightarrow O_{2(ads)}^{\bullet -} \quad (6)$$

$$h_{vb}^+ + H_2O_{(ads)} \rightarrow OH_{(ads)}^{\bullet} + H_{(ads)}^+ \quad (7)$$

$$HCHO_{(g)} \xrightarrow{TiO_2} HCHO_{(ads)} \quad (8)$$

$$HCHO_{(ads)} + OH^{\bullet}_{(ads)} \xrightarrow{TiO_2} H_2COO_{(ads)} + H^{+}_{(ads)} \quad (9)$$

$$HCHO_{(ads)} + O^{\bullet -}_{2(ads)} \xrightarrow{TiO_2} H_2COO_{(ads)} + O_{(ads)} \quad (10)$$

$$H_2COO_{(ads)} + HCHO_{(ads)} \xrightarrow{TiO_2} HCOO_{(ads)} + CH_3O_{(ads)} \quad (11)$$

$$H_2COO_{(ads)} + O^{\bullet -}_{2(ads)} \xrightarrow{TiO_2} HCOO^{-}_{(ads)} + OH_{(ads)} \quad (12)$$

式中, (ads)表示吸附态物种, (g)表示气相物种.

在波长小于禁带激发波长的光照下, TiO_2 颗粒表面首先被激发出电子和空穴对, 表面羟基捕获空穴, 产生 OH 自由基, 表面吸附氧分子捕获电子, 生成 $O_2^{\bullet -}$ 自由基. 吸附态甲醛分子被 OH 自由基或 $O_2^{\bullet -}$ 自由基氧化生成中间产物二氧亚甲基, 二氧亚甲基再进一步与自由基发生反应, 或发生歧化反应, 生成甲酸盐和甲醇盐.

4 结论

本文用 DRIFTS 低压流动体系研究了甲醛在 TiO_2 颗粒物表面的非均相反应, 主要产物为甲酸盐、二氧亚甲基、甲氧基以及少量多聚甲醛, 甲酸盐是由中间产物二氧亚甲基进一步氧化生成. 常温下甲醛在 TiO_2 颗粒物表面的反应级数接近 2 级, 甲醛在 TiO_2 上的初始反应摄取系数为 $(0.5\sim5) \times 10^{-8}$([HCHO]: $1\times10^{13} \sim 2\times10^{14}$ molecule·cm^{-3}), 它是甲醛浓度的一次函数; 同时还测定了不同前处理状况下 TiO_2 的表观活化能. 研究结果显示升高温度和增加紫外光照可加速甲醛在 TiO_2 颗粒物表面的非均相反应. 甲醛在 TiO_2 表面的暗反应中, TiO_2 表面的 Ti^{4+} Lewis 酸性位和–OH Lewis 碱性位点起到了重要的作用; 紫外光照下, 活性氧物种 OH 自由基或 $O_2^{\bullet -}$ 自由基在光催化氧化甲醛的过程中起重要作用.

参考文献

1 Grosjean D. Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air. *Eniron Sci Technol*, 1982, 16: 254—262

2 Possanzini M, Palo V, Petricca M, Fratarcangeli R, Brocco D. Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air. *Atmos Environ*, 1996, 30: 3757—3764

3 Busca G, Lamotte J, Lavalley JC, Lorenzelli V. FT-IR study of the adsorption and transformation of formaldehyde on oxide surfaces. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 5197—5202

4 Chen MT, Lin YS, Lin YF, Lin HP, Lin JL. Dissociative adsorption of HCOOH, CH_3OH, and CH_2O on MCM-41. *J Cataly*, 2004, 228: 259—263

5 Kecskés T, Raskó J, Kiss J. FTIR and mass spectrometric studies on the interaction of formaldehyde with TiO_2 supported Pt and Au catalysts. *Appl Catal A: Gen*, 2004, 273: 55—62

6 Carlos-Cuellar S, Li P, Christensen AP, Krueger BJ, Burrichter C, Grassian VH. Heterogeneous uptake kinetics of volatile organic compounds on oxide surfaces using a Knudsen cell reactor: Adsorption of acetic acid, formaldehyde, and methanol on α-Fe_2O_3, α-Al_2O_3, and SiO_2. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 4250—4261

7 徐冰烨, 朱彤, 唐孝炎, 丁杰, 李宏军. 甲醛在 α-Al_2O_3 颗粒物表面的非均相反应研究. 高等学校化学学报, 2006, 27: 1912－1917

8 Liu HM, Lian ZW, Ye XJ. Kinetic analysis of photocatalytic oxidation of gas-phase formaldehyde over titanium dioxide. *Chemosphere*, 2005, 60: 630—635

9 Shie JL, Lee CH, Chiou CS. Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst. *J Hazard Mater*, 2008, 155, 164—172

10 Zhang X, Liu QQ. Visible-light-induced degradation of formaldehyde over titania photocatalyst co-doped with nitrogen and nickel. *Appl Surf Sci*, 2008, 254: 4780—4785

11 Popova GY, Andrushkevich TV, Chesalov YA, Stoyanov ES. *In situ* FTIR study of the adsorption of formaldehyde, formic acid, and methyl formiate at the surface of TiO_2 (anatase). *Kinetics Catalysis*, 2000, 41: 805—811

12 Yumura T, Amenomori T, Kagawa Y, Yoshizawa K. Mechanism for the formaldehyde to formic acid and the formic acid to carbon dioxide conversions mediated by an iron-oxo species. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 621—630

13 Augugliaro V, Coluccia S, Loddo V, Marchese L, Martra G. Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO_2 catalyst: Mechanistic aspects and FT-IR investigation. *Appl Catal B: Environ*, 1999, 20: 15—27

14 Raillard C, Hequet V, Le Cloirec P. TiO_2 coating types influencing the role of water vapor on the photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone in the gas phase. *Appl Catal B*, 2005, 59: 213—220

15 Boularnanti AK, Korologos CA, Philippopoulos CJ. The rate of photocatalytic oxidation of aromatic volatile organic compounds in the gas-phase. *Atmos Environ*, 2008, 42: 7844—7850

Heterogeneous reaction of formaldehyde on the surface of titanium dioxide particles

XU BingYe[1,2], ZHU Tong[1], TANG XiaoYan[1] & SHANG Jing[1]

1 State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

2 Zhejiang Province Environmental Monitoring Center, Hangzhou 310012, China

Abstract: The heterogeneous reaction of formaldehyde (HCHO) on the surface of titanium dioxide (TiO_2) was investigated *in situ* using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) combined with ion chromatography (IC), X-ray diffraction (XRD), and transmission electron microscopy (TEM). Formate, dioxymethylene, methoxy, and polyoxymethylene were observed in the infrared spectra of TiO_2 particles during the reaction. On the surface of TiO_2, the adsorbed HCHO was first oxidized to dioxymethylene and further oxidized to formate. The effects of temperature and ultraviolet radiation (UV) on the reaction products and reactive uptake coefficients were studied, and the results indicate that the reaction rate can be accelerated at increasing temperatures as well as under UV. The heterogeneous reaction mechanisms of HCHO on the surface of TiO_2 in the dark and under UV irradiation are proposed. Kinetic measurements show that formate formation on TiO_2 is second order in HCHO concentration and the initial reactive uptake coefficients at room temperature calculated with the Brunauer-Emmett-Teller specific surface area are $(0.5–5) \times 10^{-8}$ ([HCHO]: 1×10^{13}–2×10^{14} mol/cm^3). A linear function relationship exists between the uptake coefficient and the concentration. The apparent activation energy of the reaction was also determined.

Keywords: formaldehyde, TiO_2, DRIFTS, heterogeneous reaction, reactive uptake coefficient