

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

水中常見金屬離子對於光催化二氧化鈦去除氯化有機污染物之影響

## Effect of Metal Ions on the Photocatalytic Degradation of Chlorophenols in TiO<sub>2</sub> Aqueous Dispersions

計畫編號：NSC 87-2211-E-009-001

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：陳重男 交通大學環境工程研究所

### 一、中文摘要

本研究係對廢水中常見金屬離子 ( Mn(II), Ni(II), Cu(II), Co(II) )，於酸性狀態下對光催化二氧化鈦分解 2-氯酚的影響。由觀測結果顯示，存在金屬離子的狀態下，反應動力符合 Langmuir-Hinshelwood 方程式，然於有機物初始反應濃度較高時，將有些許偏差。以半反應時間 ( $T_{1/2}$ ) 比較，可發現隨著濃度的增加，觀測所得的半反應時間與由 Langmuir-Hinshelwood 推導所得到的半反應時間偏離度越大。推測此現象是由於中間產物的競爭作用，對於主污染物的分解有減緩的作用，而初始反應濃度越高，中間產物的產生量越大，本研究並依據此結論，對 Langmuir-Hinshelwood 模式提出修正模式。由總有機碳的分解現象推測銅離子與 2-CP 分解的中間產物產生作用，進而促進中間產物的分解，而其與原污染物的競爭作用，導致 2-CP 於反應速率上產生減緩的作用。

關鍵詞：L-H 反應模式，光催化分解反應，紫外線，2-氯酚，金屬離子

### Abstract

The photodecomposition of 2-chlorophenol in several transition metal ion solutions at pH 3 was investigated in this study. The concentrations of 2-chlorophenol were investigated of  $7.78 \times 10^{-4} \sim 7.78 \times 10^{-5}$  mole  $l^{-1}$ . The influence of transition metals ion,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ , on the rate of photocatalytic oxidation of 2-chlorophenol was deliberate. This kinetic model based on the generation of  $\cdot OH$  radical as the rate-determine step is proposed. The results of the theoretical analysis can be used to explain the inverse initial concentration effect of 2-chlorophenol on the apparent rate constant. It is shown that the photocatalytic oxidation of 2-chlorophenol follows the Langmuir-Hinshelwood type behavior and reaction byproduct display an inhibiting effect on degradation rate. The transition metals ion proposed to generate a complex with the 2-chlorophenol oxidizing intermediate. This organic-metal-complex competitive with 2-chlorophenol induces the reaction rate when increases the initial concentration.

**Keywords:** Metal ions; Titanium dioxide; Photocatalysis; L-H model, 2-Chlorophenol

### 二、緣由與目的

近年來對於有機毒性或無機毒性污染物的研究不斷被提出討論，尤其是光催化<sup>(1-17)</sup>、Fenton、臭氧、超音波等高級氧化法，其中以半導體為催化劑之異相光催化

分解反應最具特色。此法具有將有機物完全礦化能力，同時兼具了快速、能源取自天然存在日光之低成本等優點。其可處理的污染物種類相當多<sup>(1,3,6,8,11,16)</sup>，如處理低濃度的危害性有機物之地下水；當廢水強度高，水量小，則可做為生物處理之前處理程序；廢水中含生物無法處理去除之物質，如氰化物、金屬錯合物。

文獻中顯示，廢水中常見的金屬離子，可能造成 Photo-Fenton 的作用<sup>(5,7,8)</sup>，或因為電子捕捉的作用，增加反應速率，然亦有可能因為於催化劑表面造成沈積現象，而減緩反應速率，因而此研究方向值得再深入討論。

本研究的目的是利用 Langmuir-Hinsheood 動力模式，用以描述  $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  及  $Cu^{2+}$  對於光催化二氧化鈦分解 2-氯酚的影響。本研究的結果，將有利於金屬離子於光催化二氧化鈦系統中，影響反應方式的探討。

### 三、結果與討論

#### $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ and $Cu^{2+}$ 離子對於光反應動力的影響

水溶液中溶解的金屬離子，對於光催化分解反應的影響主要是與不同金屬離子其氧化還原所需能量與二氧化鈦表面受紫外光激發後產生的電子激發能階相關聯<sup>(5)</sup>。而  $n$  價的金屬離子與  $(n-1)$  價的金屬離子同時存在在水溶液中。(例如  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 、 $Co^{3+}/Co^{2+}$ 、 $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ )而這些離子與過氧化氫的反應或是與表面的過氧化基的反應產生 Fenton 反應，而產生更多的自由基<sup>(2,5,12)</sup>

金屬離子存在於光催化二氧化鈦系統，分解酚的反應加以研究，發現酚的半生期與  $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  的標準氧化還原電位， $E^0$ ，有強烈的關係。

#### 2-氯酚於光催化二氧化鈦系統中分解動力

許多研究中顯示光催化反應與 Langmuir-Hinshelwood 反應型態相似<sup>(14)</sup>。

其反應方程式如下：

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (1)$$

其中  $r$ : 2-氯酚的反應速率( $\text{mole l}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

$C$ : 2-氯酚濃度( $\text{mole l}^{-1}$ )

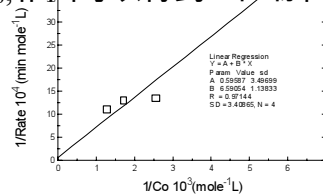
$k_r$ : 2-氯酚氧化分解的速率常數( $\text{mole l}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

$K$ : 2-氯酚的吸附速率常數

由方程式 1 可以發現，以初始反應速率的倒數與反應常數等之倒數作圖，可呈現線性關係，如下式所示

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C} \quad (2)$$

光催化反應分解 2-氯酚 如圖一顯示出初始反應速率的倒數， $r^{-1}$ ，與初始反應濃度， $C_0$ ，作圖可以得到一直線圖形。



圖一、2-CP 於光催化反應中以 Langmuir-Hinshelwood 模式回歸分析

以最小二乘法計算，可得到單純二氧化鈦催化分解 2-氯酚  $kr = 1.67 \times 10^{-4} \text{ mole l}^{-1}\text{min}^{-1}$  以及  $K = 90.85 \text{ mole l}^{-1}$  ( $r=0.971$ )。

將方程式 2 積分，可得

$$t = \frac{1}{krK} \ln \frac{C}{C_0} - \frac{1}{kr} (C_0 - C) \quad (3)$$

其中  $t$  是將 2-氯酚 由濃度  $C_0$  分解至  $C$  的反應時間。而所謂半反應時間則是反應至濃度  $C = 0.5 C_0$ ，所需的反應時間則為  $t_{1/2}^*$ 。而方程式 3 可改寫為下式而得

$$t_{1/2}^* = \frac{0.5C_0}{kr} + \frac{\ln 2}{krK} \quad (4)$$

由方程式 4 可得到，以半反應時間  $t_{1/2}^*$  對 2-氯酚的初始反應濃度作圖，將可得到線性關係。在本式中可以計算得到 2-氯酚分解速率計算以  $kr = 1.54 \times 10^{-4} \text{ mole l}^{-1}\text{min}^{-1}$  以及  $K = 98.81 \text{ mole l}^{-1}$  代入方程式 4 中計算可以估算出半反應時間。圖二至圖五表示實際的半反應時間  $t_{1/2}$ ，與經由理論反應速率計算所得之半反應時間  $t_{1/2}^*$ ，於初始反應之 2-氯酚濃度時同時存在金屬離子 ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Cu}^{2+}$ )。由結果可以發現  $t_{1/2}$  與  $t_{1/2}^*$  之間的差異隨著反應物初始濃度的增加而增加，推測由 2-氯酚於反應過程中所產生的中間產物對於反應速率造成競爭延緩的作用，因此中間產物的產生將會對於反應，因此方程式 1 將可修正成為下式

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{krKC}{1 + KC + \sum_{i=1}^n K_i I_i} \quad (5)$$

其中  $K_i$ : 產物 I 的吸附速率常數

$I_i$ : 產物 I 的濃度

對於反應時間  $t$  的積分則方程式可得到

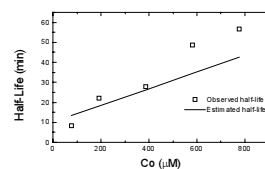
$$t' = \frac{1 + \sum_{i=1}^n K_i I_i}{k_r K} \left[ \ln \frac{C_0}{C} + \frac{K(C_0 - C)}{1 + \sum_{i=1}^n K_i I_i} \right] \quad (6)$$

其中  $t'$  為  $C = 1/2 C_0$  時之反應時間，因此反應平衡式可改寫為

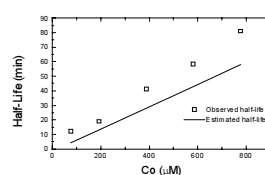
$$t'_{1/2} = \frac{0.5C_0}{k_r} + \frac{\ln 2}{k_r K} + \frac{\ln 2 \sum_{i=1}^n K_i I_i}{k_i K} \quad (7)$$

$t'_{1/2}$  是 2-氯酚分解的半反應時間，理論上與實際的半反應時間  $t_{1/2}$  應當十分接近。我們比較方程式 4 以及 方程式 7，這兩個方程式之間的差異在於  $(\ln 2 \sum K_i I_i) / k_r K$ ，這個

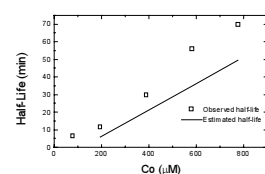
式子的存在，假設中間產物的產生與初始反應濃度成正比關係，則由初始反應物於低濃度時  $t'_{1/2}$  與  $t_{1/2}^*$  相同而高反應濃度時偏差度較大。



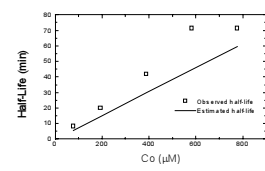
圖二、Mn(II)存在於光催化二氧化鈦分解 2-CP 系統對於半生期的預測及實際半生期之差異



圖三、Co(II)存在於光催化二氧化鈦分解 2-CP 系統對於半生期的預測及實際半生期之差異



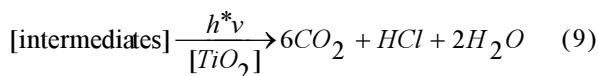
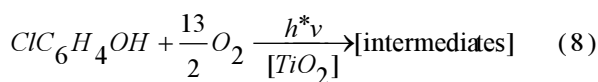
圖四、Ni(II)存在於光催化二氧化鈦分解 2-CP 系統對於半生期的預測及實際半生期之差異



圖五、Cu(II)存在於光催化二氧化鈦分解 2-CP 系統對於半生期的預測及實際半生期之差異

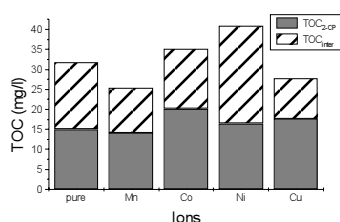
### 總有機碳的分解反應

光催化分解 2-氯酚 可以由化學當量的計算得到下列的反應式



由圖六中可以發現本研究中所探討的

離子,除錳離子外,其餘金屬離子對於 2-CP 的分解速率都有減緩的現象,其中銅離子雖然對於主污染物質有減緩的效果,但是對於整體反應的礦化效率而言有促進的效果,由此推測,銅離子對於分解的中間產物有較大的促進效用,因此對於主污染物的分解造成競爭作用。(3,13)

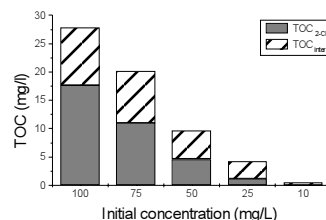


圖六、2-氯酚及其中間產物於反應 90 min 後所殘餘 TOC 濃度

銅離子於光催二氧化鈦分解 2-氯酚,其反應作用,由本研究中觀測認為,形成此中現象有二種可能,其一銅離子與 2-氯酚反應後之中間產物產生錯合,進而促進其整體之礦化效率,然由於其競爭結果,目標有機物的分解效率反而導致較未添加離子為緩的現象,其二為銅離子於二氧化鈦表面形成鍵結,而對有機物產生選擇性反應,因此單純的以目標污染物質作為分解速率的快慢,以判斷金屬離子對於促進分解的影響並不完全正確。以礦化率來作全體考量較為適當。

雖然銅離子的添加對於 2-CP 的分解反應於  $7.78 \times 10^{-4} M$  時與單純二氧化鈦的光催化 2-CP 比較,對於反應速率有減緩的現象,於文獻中對於銅離子的分解也是以負面的影響為解釋<sup>(5,12,13)</sup>,然由於礦化率的比較上可以發現,最終的礦化效率,銅離子存在的實驗組,較於單純的對照組而言,其礦化效率較佳,由於有機性的中間產物

量相當於總有機碳扣除 2-氯酚的總有機碳含量(非 2-氯酚之有機碳),因此可以發現,銅離子的作用將會減少中間產物於分解最後的殘餘量。



圖七、Cu(II)於不同初始 2-氯酚反應濃度之最終反應 2-氯酚及其中間產物之 TOC 濃度

#### 四、計畫成果自評

本計畫使用 L-H model 描述金屬離子對於光催化氧化速率的影響,與原計畫中所訂定的目標相符合。並達到計畫預期的成果。本研究中運用總有機碳於不同金屬離子中的差異性,以及動力學的探討,清楚描述出二氧化鈦、金屬以及有機物三者之間的作用關係。本文待整理後,預期將投稿至國際相關期刊發表。

#### 五、參考文獻

1. Okamoto, K., Yasunori, Y., Hirok, T., Masashi, T., and Akira, I., Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO<sub>2</sub> powder, *Bull. Chem. Soc. Jan.*, 58, pp. 2015-2022, 1985.
2. Sclafani, A., Palmisano, L. and Davi, E. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO<sub>2</sub> dispersions: the influence of Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup> on the reaction rate. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 56, 113-123, 1991.
3. Tseng, J.M. and Huang, C.P., Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.23, pp.377-387, 1991.
4. Wei, T.Y. and Wan, C.C., Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium

- dioxide Powders , *Ind. Eng. Chem. Res.* ,30, pp.1293-1300, 1991.
5. Butler,E.C. and Davis,A.P. , Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions:the influence of dissolved transition metals , *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 70, pp. 273-283 , 1993.
  6. Herrmann,J.M. , Guillard,C. , and Pichat,P. , Heterogeneous photocatalysis:an emerging technology for water treatment , *Catalysis Today* , 17, pp.7-20, 1993
  7. Kawaguchi,H. , and Inagaki,A. , Photochemical generation rate of hydroxyl radical in aqueous solutions containing Fe(III)-hydroxy complex , *Chemosphere* , Vol.27, No.12, pp.2381-2387 , 1993.
  8. Prairie,M.R. , Evans,L.R. , Stange,B.M. ,and Martinez,S.L. , An investigation of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and Organic Chemicals , *Environ. Sci. Technol.* , 27, pp.1796-1982 , 1993.
  9. Kawaguchi,H. , and Inagaki,A. , Kinetics of ferric ion promoted photodecomposition of 2-chlorophenol , *Chemosphere* , Vol.28, No.1, pp.57-62 , 1994.
  10. Lu,M.C. , Roam,G.D. , Chen,J.N. , and Huang,C.P. , Photocatalytic oxidation of dichlorvos in the presence of hydrogen peroxide and ferrous ion , *Wat. Sci. Tech.* , Vol.30 , No.9 , pp.29-38 , 1994.
  11. Wonyong Choi, Andreas Termin, and Michael R. Hoffmann, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.*, Vol. 98, pp. 13669-13679, 1994.
  12. Brezova,V. , Blazkova,A. , Borosva,E. , Ceppan,M. and Fiala,R. , The influence of dissolved metal ions on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions , *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* ,98, pp. 109-116 , 1995.
  13. G. Marci, A. Sclafani, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, Influence of some aromatic and aliphatic compounds on the rate of photodegradation of phenol in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chem.*, Vol. 89, pp 69-74,1995.
  14. Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. and Bahnemann, D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95, 69-96, 1995
  15. Soofin Cheng, Shi-Jane Tsai, Yi-Fen Lee, Photocatalytic decomposition of phenol over titanium oxide of various structures, *Catalysis Today*, Vol. 26, pp 87-96, 1995.
  16. Andrew Mills, Stephen Le Hunte. An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Vol. 108, pp. 1-35, 1997.
  17. Jan Sykora, Marian Pado, Miroslav Tatarko, and Mario Izakovic, Homogeneous photo-oxidation of phenols: influence of metals, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Vol. 110, pp. 167-175, 1997.