

微波法制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂及其光催化氧化性能*

李旦振 郑宜 傅贤智 刘平

(福州大学光催化研究所, 福州 350002)

摘要 采用微波法、混合加热法和常规加热法制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂, 运用 XRD、BET、DRS 及 LRS 光谱测定等技术对催化剂的结构进行了表征, 并以光催化降解 C_2H_4 为模型反应考察了不同制备方法对催化剂的光催化氧化反应性能的影响. 研究表明, 微波法制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的光催化氧化性能得到明显改善, 对乙烯转化率为 80%, 而混合加热法和常规加热法制备的样品乙烯转化率分别为 58% 和 41%. 微波辐射制备的催化剂锐钛矿相含量高、比表面积大, 光吸收阈值增大; 并且拉曼散射光谱向低波数方向移动, 有助于增加光致电子的跃迁几率, 提高多相光催化过程的本征量子效率.

关键词: 纳米二氧化钛, 光催化氧化, 微波, 乙烯

迅速发展的光催化氧化技术为解决日益严重的水、空气和土壤等环境污染提供了一条新途径^[1]. 常规多相光催化过程的量子效率较低(约 4%), 使该技术的广泛工业应用受到一定程度的制约^[2]. 目前改善光催化量子效率的工作主要集中在光催化剂的表面改性上, 包括过渡金属掺杂、表面螯合等^[3]. 我们已有的研究表明, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸催化剂的光催化活性明显优于 TiO_2 催化剂^[4, 5]. 本文将微波辐射技术应用于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸催化剂的制备, 以期进一步改善催化剂的光催化量子效率. 我们比较了微波法、混合加热法和常规加热法制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂在 C_2H_4 光催化氧化分解反应性能上的差异, 并结合催化剂的 XRD、紫外可见漫反射光谱(DRS)、激光拉曼光谱(LRS)等表征结果, 探讨了用微波辐射制备催化剂能提高多相光催化过程的本征量子效率的可能机理.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用改进的溶胶-凝胶法^[6]合成 TiO_2 溶胶, 再按以下三种方法制备: (1)微波法(以下简称 MW), 将溶胶用微波炉(2.45 GHz)辐射 30 min 得到干凝

胶, 按 1 g 干凝胶: 1 mL H_2SO_4 溶液(1 mol · L⁻¹)的比例, 对 TiO_2 干凝胶进行浸渍处理, 再经微波炉加热 30 min 制得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂. (2)混合加热法(以下简称 MW+H), 将微波加热制备的干凝胶同样浸渍处理后, 用马弗炉 500 °C 煅烧 3 h 得到 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂. (3)常规加热法(以下简称 H), 将 TiO_2 溶胶用烘箱 60 °C 烘干制得干凝胶, 同比例浸渍后也用马弗炉 500 °C 煅烧 3 h 制得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂.

1.2 催化剂的结构表征

催化剂样品的 XRD 分析采用日本理学 D/MAX-3C 型 X 射线粉末衍射仪, Co K_α 射线, 高压 35 kV, 电流 15 mA, 晶粒大小采用 Scherrer 公式由衍射线宽度求得. 比表面积测定在 Coulter Omnisorp100CX 型自动吸附仪上完成. 紫外-可见漫反射光谱实验, 是将催化剂样品在 3 MPa 压力下制成圆片, 以标准白板作参比, 在装有积分球的 PE 公司 Lamda 900 型 UV/VIS/NIR 分光光度计上测得. 拉曼光谱采用 PE 公司 Spectrum 2000R NIR FT-Raman 光谱仪测定.

1.3 催化剂性能测试

C_2H_4 的光催化反应实验在自制的微型常压连续反应装置上进行, 装置由石英管和 1000 W 准直、

聚焦 Xe 灯组成. 反应产物由在线色谱 (HP6850, Porapak R 填充柱) 自动取样分析, 反应物为 $0.0500\% \pm 0.0002\%$ 的钢瓶标准气 (南京空港特种气体有限公司), 稀释气体为去除有机杂质和水的零空气.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的光催化性能

三种方法制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的乙烯气相光催化氧化反应结果见图 1, 微波法制备的催化剂其光催化活性最高, 混合法次之, 常规法活性最低. 微波法制备的催化剂其乙烯的转化率为 80%, 比常规方法制备的催化剂的活性提高了近一倍. 常规和混合法制备的两种催化剂的矿化率约为 78%, 微波法制备的催化剂矿化率提高到 95%. 从转化率和矿化率都说明微波辐射制备方法明显改善催化剂的光催化氧化反应性能.

2.2 催化剂的表征结果

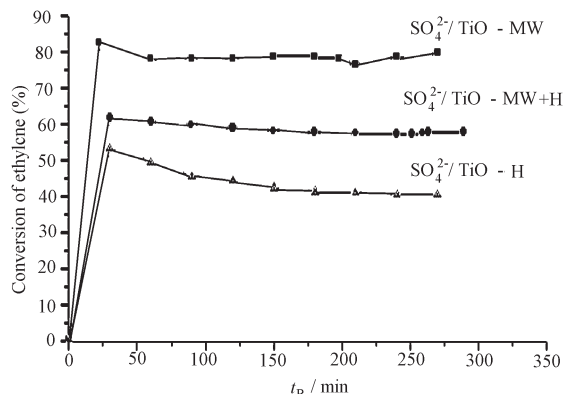


图 1 不同方法制备的催化剂的光催化反应性能

Fig. 1 Photocatalytic performance of catalysts with different preparation methods

catalyst weight = 0.6 g

表 1 为催化剂的 XRD 和 BET 测定结果. 从表 1 可以看出, 微波法制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的晶相为锐钛矿、晶粒度最小, 比表面积大约是其它两种催化剂的 2 倍. 混合加热法和常规加热法制备的样

表 1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的结构参数

Table 1 structural parameters of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalyst

Catalyst	Preparation method	BET $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Anatase		Rutile	
			Content (%)	Crystal size (nm)	Content (%)	Crystal size (nm)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	MW	232	100	4.3	0	-
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	MW + H	107	94.4	7.5	5.6	16.1
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	H	104	95.9	7.7	4.1	27.4

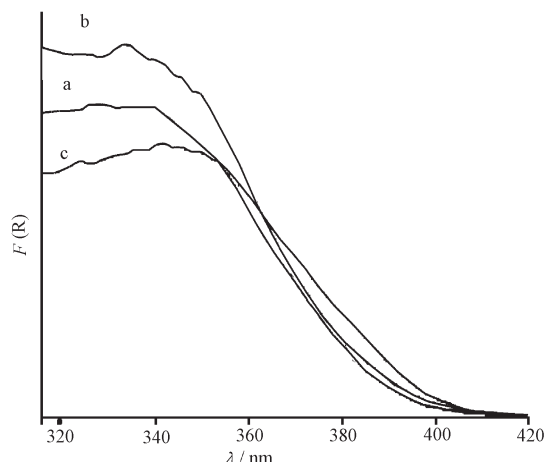


图 2 不同方法制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的漫反射光谱

Fig. 2 Diffuse reflection spectra of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ samples with different preparation methods

(a)MW, (b)MW + H, (c)H

品在晶相组成、晶粒大小、比表面积等方面较为接近, 其主要晶相组成仍为具有较高光催化本征活性的锐钛矿.

三种催化剂的紫外漫反射光谱 (图 2) 表明, 微波法和混合加热法制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 样品吸收带边蓝移, 而锐钛矿相含量最多和晶粒最小的微波法制备的催化剂其吸收边蓝移最显著. 这一方面是由于量子尺寸效应, 粒径越小其带隙越宽; 另一方面是由于锐钛矿 (3.2 eV) 比金红石相 TiO_2 的禁带宽度 (3.0 eV) 大. 微波法和混合加热法制备的催化剂的光吸收阈值蓝移 (产生较大的氧化 - 还原电势) 及对光的吸收增强, 都有利于催化剂光催化效率的提高 (图 1).

从 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的 Raman 光谱 (图 3) 可以看出, 三种样品的晶相组成主要为锐钛矿相^[7], 与 XRD 表征结果一致. 而微波法制备的催化剂主要振动模式 E_g (638.9 cm^{-1})、 B_{1g} (398.0 cm^{-1})、 A_{1g} (516.4 cm^{-1}) 往低波数方向移动. 拉曼活性的振动模式对应着相应的光学声子模式, 往低频移动反映出催化剂中晶格振动 (光学声子) 的能量降低和声子数目的增多^[8].

根据能带理论, 二氧化钛的带 - 带跃迁属于间接跃迁过程, 价带电子不仅要吸收光子, 还要同时吸收或发射声子 (或其他第三方粒子或准粒子) 以满足带 - 带跃迁的动量守恒. 光学声子能量的降低、声子数目的增加将导致光致电子跃迁几率的增大. 其

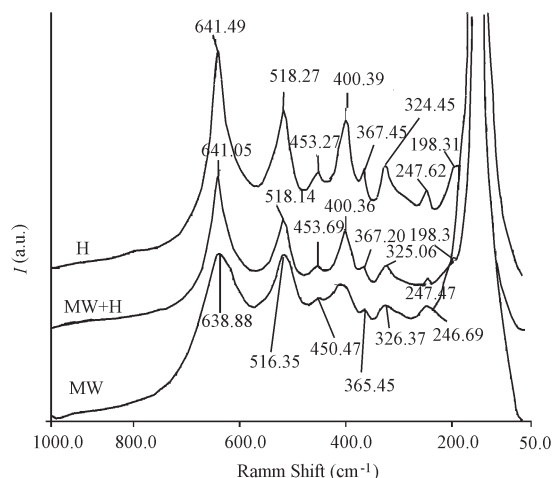


图3 不同方法制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的傅里叶-拉曼光谱

Fig. 3 FT-Raman spectra of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ samples with different preparation methods

次,微波辐射制备时微波场的极化作用给催化剂带来更多的缺陷成为电子或空穴的捕获中心,从而进一步降低了电子-空穴对的复合率,使微波法制备的催化剂活性提高更明显。

总之,从半导体表面的多相光催化机理和半导体能带理论分析,光催化反应的总量子效率与下列过程有关:(1)光致电子-空穴对的产生率;(2)光致电子-空穴对的复合率;(3)被捕获的电子和空穴的重新结合与界面间电荷转移的竞争。微波辐射制备法通过增加催化剂光致电子-空穴对的产生率,减小电子-空穴对的复合率,为提高光催化过程量子

效率和能量利用率提供了一条新的途径。

3 结论

(1)微波法和混合加热法制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂,提高了半导体光催化剂的光催化氧化有机物的量子效率,使 C_2H_4 的转化率从常规加热法的41%提高到80%和58%。

(2)微波法和混合加热法制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂,紫外漫反射光谱吸收增强、带边蓝移,增强了光致电子-空穴的氧化和还原能力;晶格振动引起的光学声子能量降低,也有利于提高半导体中光致电子的跃迁几率。

References

- Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al. Chem. Rev.*, **1995**, *95*: 69
- Renner R, *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, *30*: 284
- Fox M A, Dulay M T, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*: 341
- Fu XZ, Ding ZX, Su WY, *et al. Chinese Journal of Catalysis*, **1999**, *20*(3): 321 [傅贤智, 丁正新, 苏文悦等. 催化学报 (*Cuihua Xuebao*), **1999**, *20*(3): 321]
- Fu X, Clark L A, Yang Q, *et al. Envir. Sci. & Tech.*, **1996**, *30*: 647
- Fu X, Clark L A, Zeltner W A, *et al. J Photochem. Photobio. A: Chem.*, **1996**, *97*: 181
- Balachandran U, Erer N G. *Journal of Solid State Chemistry*, **1982**, *42*: 278
- Li MF. *Semiconductor Physics*, Beijing: Science Press, 1991, 178p [李明复. 半导体物理, 北京: 科学出版社, 1991, 178p]

$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ Catalyst Prepared by Microwave Method and the Research of its Photocatalytic Oxidation Activity*

Li Dan-Zhen Zheng Yi Fu Xian-Zhi Liu Ping

(Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Abstract $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalysts were prepared by microwave, composite and conventional methods and characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 sorption analysis applying BET method, UV-Vis diffuse reflection spectroscopy (DRS) and laser Raman spectrum. The effect of different preparation methods on photocatalytic oxidation of C_2H_4 in air stream was studied. The results showed that the photocatalytic activity was obviously increased by the microwave method. The conversion of ethylene was 80% contrast to those of composite and conventional methods being only 58% and 41%, respectively. The catalyst by microwave method exhibited higher content of anatase, higher specific surface area, larger band gap. The Raman scattering shifted to low wave number direction helped to increase the transition probability of photon-generated electrons and improved photoefficiency.

Keywords: Nano-titania, Photocatalytic oxidation, Microwave, Ethylene

Received: October 8, 2000; Revised: November 9, 2000. Correspondent: Fu Xian-Zhi (E-mail: xzfu@fzu.edu.cn).

*The Project Supported