

# Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 上光催化 CO<sub>2</sub> 和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 合成异丁烯醛的研究

胡蓉蓉, 钟顺和

(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要** 采用表面改性法和等体积浸渍法制备了金属修饰的负载型复合半导体材料 Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, 用 X 射线衍射、比表面积测定、红外光谱、拉曼光谱和紫外-可见漫反射等技术对固体材料的结构、吸光性能和化学吸附性能进行了表征, 研究了该材料对 CO<sub>2</sub> 和丙烷合成异丁烯醛的光催化表面催化规律. 结果表明, 半导体活性组分 MoO<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 在所制备的催化剂 Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 表面形成化学键, 并存在多种活性吸附位; 金属 Cu 的修饰拓展了固体材料对光源的响应范围, 提高了反应体系的吸光能力; 固体材料对 CO<sub>2</sub> 和丙烷的有效吸附使其在较低温度下就能促进异丁烯醛的紫外光化学合成, 反应选择性达到 85% 左右. 根据实验结果对光催化 CO<sub>2</sub> 和丙烷表面催化合成异丁烯醛的机理进行了讨论.

**关键词** 光催化; 复合半导体; 丙烷; 二氧化碳; 异丁烯醛

**中图分类号** O643

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2006)01-0134-06

面对世界石油资源日渐减少和温室气体 CO<sub>2</sub> 排放量与日俱增的巨大压力, 尝试着从 CO<sub>2</sub> 和低碳烷烃分子出发, 通过不同的化学反应途径高选择性地制取高附加值的产品已引起国内外催化工作者的广泛关注<sup>[1-3]</sup>. 其中光催化反应作为一种新型高效的技术, 在 CO<sub>2</sub> 和低碳烷烃的化学合成方面已展示出独特的魅力<sup>[4-6]</sup>.

我们近年来致力于光催化 CO<sub>2</sub> 和水合成甲醇<sup>[7]</sup>、CO<sub>2</sub> 和丙烯合成甲基丙烯酸<sup>[8]</sup>、CO<sub>2</sub> 和乙烯合成丙烯酸<sup>[9]</sup> 等方面的研究, 并取得了一定成果. 在此基础上, 我们对 CO<sub>2</sub> 光催化氧化丙烷合成了异丁烯醛的反应进行了深入探索, 设计和制备出金属修饰的负载型复合半导体材料 Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, 采用 BET, XRD, IR, Raman, UV-Vis DRS 和 TPD-MS 等技术对其结构、吸光性能和化学吸附特性进行了表征, 利用催化剂表面丰富的活性位和半导体的复合效应促进光催化反应进行. 对该光催化反应活性进行了评价, 并对光催化反应机理进行了探讨.

## 1 实验部分

### 1.1 固体材料的制备

以 TiCl<sub>4</sub>、异丙醇和丙酮为原料, 采用氯化醇钛盐表面改性法制备 Ti<sup>4+</sup> 的单层覆盖率为 50% 的 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 载体<sup>[10]</sup>. 以 MoO<sub>3</sub> 为原料, 于 90 °C 下与浓盐酸反应制得墨绿色 MoOCl<sub>4</sub> 的盐酸溶液, 于室温下等体积浸渍 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 载体, 浸渍液的浓度按  $n(\text{Mo}^{6+})/n(\text{Ti}^{4+})$  比为 1:1 的模型计算配制, 浸渍达到均匀后密封, 在 90 °C 下进行表面反应 24 h. 经干燥、氨水浸泡和洗涤过滤至无 Cl<sup>-</sup> (AgNO<sub>3</sub> 检验) 后, 烘干、焙烧制得负载型表面复合物 MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. 最后以定量的硝酸铜溶液等体积浸渍该复合物 12 h, 经干燥焙烧后, 用体积分数为 5% 的 H<sub>2</sub> 和 95% 的 N<sub>2</sub> 混合气于 300 °C 还原 7 h, 即得到所需固体材料 Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, 其中含 Cu, TiO<sub>2</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 的质量分数分别为 1%, 9.6% 和 17.3%.

### 1.2 固体材料表征

采用美国 Quantachrom 公司的 CHEMBET 3000 脉冲气相色谱化学吸附仪测定比表面积 (BET). 采

收稿日期: 2004-11-02.

基金项目: 国家重大基础研究前期研究专项基金 (批准号: 2001CCA03600) 资助.

联系人简介: 钟顺和 (1938 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事工业催化剂设计研究. E-mail: shzhong@public.tpt.tj.cn

用日本理学 2308 X 射线衍射仪进行 X 射线衍射分析(XRD). 程序升温还原实验(TPR)采用体积分数为 5% 的 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气, 还原气流速为 25 mL/min. 激光拉曼光谱(Raman)采用 Bruker 公司 RFS100/S 型 FT-Raman 光谱仪测定, 以 Nd: YAG 激光器(Laser line: 1 064 nm)为激发光源, 检测器为 D-418-S. 紫外-可见漫反射(UV-VIS DRS)采用 Perkin Elmer-Lambda 35 UV-Vis Spectrometer 测试. IR 光谱采用 Hitachi 270-30 型红外光谱仪, 双光路扫描测定, 铜质红外池具有 KBr 窗口, 并连接高真空(0.133 mPa)净化表面系统和高纯气体引入系统, 可进行气相分子-固体表面体系的红外光谱测定. TPD-MS 测定采用 PTC-1 型智能程序升温控制仪控温, LZL-203 型四极质谱仪检测脱附物种. 固体样品在 0.133 mPa 高真空下进行表面处理后, 由定量管通入 20 mL 待测气体, 静态吸附 8 h 后, 抽真空至 0.133 mPa 清除余气, 开始检测.

### 1.3 光促表面催化反应活性评价

光促表面催化反应(PPSR)实验在自制的带有控温和空冷装置的石英管反应器中进行. 将固体材料置于石英套管的夹层(厚度为 2 mm)中, 装填量为 4 mL, 为减少死体积及优化气体分布, 催化剂床层上下两端都装填有 20~40 目的石英砂. 以 125 W, 主波长为 365 nm 的紫外线高压汞灯作为辐照光源置于套管中央. 实验在常压下进行, 两种原料气通过流量计控制其配比及流速, 经混合器混合后均匀地流入反应器. 原料气及反应产物用 HP-4890D 型气相色谱进行在线分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 固体材料的结构表征

固体材料 SiO<sub>2</sub> 和 Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的比表面积分别为 350 和 212.8 m<sup>2</sup>/g, 后者比前者下降了 1/3, 这是由于负载的活性组部分进入了 SiO<sub>2</sub> 载体的介孔中, 从而减小了自由体积, 降低了比表面积. 固体材料的 XRD 测定结果表明, Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂与载体 SiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图基本相同, 未出现晶相 MoO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 或 Cu 的特征衍射峰, 说明这些活性组分在载体 SiO<sub>2</sub> 表面高度分散或单层排布, 也可能形成小的分子簇或微晶畴.

固体材料的 Raman 表征结果见图 1. 由图 1 谱线 *a* 可知, TiO<sub>2</sub> 在 144 cm<sup>-1</sup> 处出现典型的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的拉曼特征峰<sup>[11]</sup>. 图 1 谱线 *b* 中具有 MoO<sub>3</sub> 晶相的拉曼特征位移则出现在 287, 667, 820 和 995 cm<sup>-1</sup> 处<sup>[12]</sup>. 由固体材料 Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的拉曼光谱(图 1 谱线 *c*)可观察到 290, 669, 823, 998 cm<sup>-1</sup> 处有晶相 MoO<sub>3</sub> 的拉曼特征位移峰, 而 157 cm<sup>-1</sup> 附近也出现了锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 晶相的特征峰. 这充分说明材料表面有 MoO<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 微晶的存在. 与图 1 谱线 *a* 和 *b* 相比, 还发现图 1 谱线 *c* 中各拉曼特征峰的强度均有明显减弱, 并出现了一定程度的蓝移. 该现象的出现是由于 SiO<sub>2</sub> 载体对其表面 MoO<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 的分散作用, 造成了表面 MoO<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 晶体尺度的减小而产生表面弛豫效应.

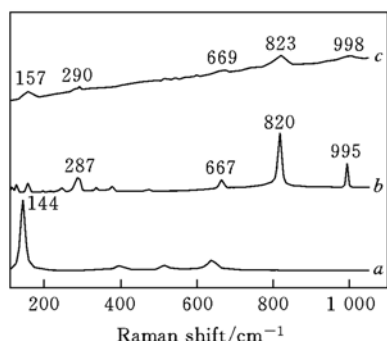


Fig. 1 Raman spectra of TiO<sub>2</sub> (*a*), MoO<sub>3</sub> (*b*) and Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (*c*)

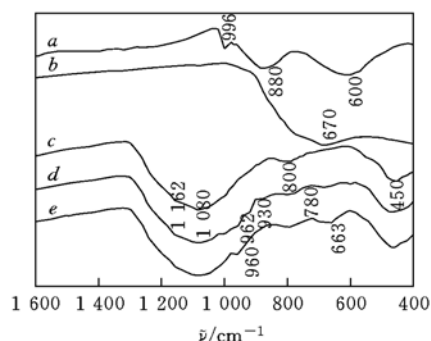


Fig. 2 IR spectra of MoO<sub>3</sub> (*a*), TiO<sub>2</sub> (*b*), SiO<sub>2</sub> (*c*), Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (*d*) and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (*e*)

图 2 为固体材料的 IR 光谱的表征结果. 通过分析发现, 在 Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂(图 2 谱线 *d*)的谱图中, MoO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 载体的各振动峰无明显变化, 998 和 880 cm<sup>-1</sup> 处的谱峰分别为 Mo=O 和 Mo—O—Mo 的振动吸收, 出现的新吸收峰 962, 930 及 780 cm<sup>-1</sup> 分别归属于 Ti—O—Si<sup>[10]</sup>,

$\text{Mo}-\text{O}-\text{Si}^{[13]}$  和  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Ti}^{[14]}$  的振动吸收, 即固体材料中  $\text{MoO}_3$  和  $\text{SiO}_2$  及  $\text{TiO}_2$  之间存在键连. 此外, 固体材料的 IR 谱中无  $\text{Cu}-\text{O}$  键的吸收峰, 表明其表面的  $\text{Cu}$  物种得到彻底的还原, 以负载的形式存在.

图 3 为固体材料的 TPR 表征结果. 由图 3 谱线 *a* 可知, 从室温到 1 273 K 内,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  载体没有出现还原峰, 说明其具有难还原的特性. 图 3 谱线 *c* 为本体  $\text{MoO}_3$  的 TPR 图, 它的两个还原峰分别代表了  $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$  和  $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$  的还原过程<sup>[15]</sup>. 图 3 谱线 *b* 为固体材料  $\text{CuO}/\text{MoO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  的 TPR 结果, 可以看出, 在 541 K 处出现了 1 个  $\text{CuO}$  的还原尖峰, 其峰温低于纯  $\text{CuO}$  的还原温度<sup>[16]</sup>, 这是由于  $\text{CuO}$  在固体材料表面分散均匀造成的小尺度效应. 835 和 1 033 K 左右为钼的还原峰, 与图 3 谱线 *c* 相比, 其峰温和峰形都发生了明显改变, 这是由于  $\text{MoO}_3$  在载体上的均匀分散造成了晶粒尺度的减小, 从而加速了晶格氧离子的扩散作用, 进而使钼离子更快得到还原, 同时载体的分散作用也使得部分四面体配位结构的钼增多, 它与载体的结合相对紧密, 易形成较宽的还原峰.

结合上述分析得出固体材料的表面构造示意图 (图 4). 表明固体材料表面存在活性金属位  $\text{Cu}$ 、Lewis 酸位  $\text{Ti}^{4+}$ 、Lewis 碱位桥氧  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Ti}$  和端氧  $\text{Mo}=\text{O}$ , 也反映了主要活性组分铜、钼和钛在催化剂表面存在的主要配位结构形式.

## 2.2 固体材料的吸光性能

固体材料的吸光性能可由紫外-可见漫反射测定结果进行说明.  $\text{SiO}_2$  的 DRS 图表明它对紫外光基本不吸收, 可作为光催化剂的理想载体. 图 5 谱线 *b* 为锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的 DRS 图, 在 230 和 330 nm 处出现 2 个明显的吸收峰, 分别代表四配位钛和锐钛矿的特征峰<sup>[17]</sup>. 图 5 谱线 *c* 为晶体  $\text{MoO}_3$  的 DRS 图, 其中 240 和 330 nm 处的特征吸收谱带分别代表四面体配位结构和八面体配位结构的钼<sup>[18]</sup>. 图 5 谱线 *e* 为固体材料  $\text{Cu}/\text{MoO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  的 DRS 谱线, 该材料在 200 ~ 700 nm 之间形成了宽而强的吸收峰, 其中可见光部分的吸收显然归因于金属  $\text{Cu}$  的作用, 它的负载大大扩展了复合半导体的光响应范围; 而紫外光部分吸收的增强则是由于  $\text{MoO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  复合后, 与钛配位的氧原子上的电子跃迁到了中心钛原子的空轨道及与钼配位的氧原子上的电子跃迁到了中心钼原子的空轨道, 即  $\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Ti}_{3d}$  和  $\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Mo}_{4d}$  电荷转移的共同作用. 为了屏蔽金属  $\text{Cu}$  对紫外光吸收的影响, 我们给出了  $\text{MoO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  的 DRS (图 5 谱线 *d*), 说明材料确实在 200 ~ 450 nm 之间能形成宽而连续的吸收, 即  $\text{MoO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  在载体表面形成了非机械的复合作用.

## 2.3 $\text{C}_3\text{H}_8$ 和 $\text{CO}_2$ 在固体表面的化学吸附性能

图 6 为  $\text{C}_3\text{H}_8$  在固体材料表面吸附的 IR 谱图. 通过对比图 6 谱线 *a* 和 *b* 可知,  $\text{Cu}/\text{MoO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  催化剂在 760, 815, 1 380, 1 445, 2 910 和 2 950  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 6 个丙烷吸收峰, 其中 765  $\text{cm}^{-1}$  处对应亚甲基的平面摇摆振动, 810  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $\text{C}-\text{C}$   $\delta$  键的振动吸收, 1 445 和 1 383  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为甲基的对称变形振动和非对称变形振动, 2 920 和 2 960  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为亚甲基和甲基的  $\text{C}-\text{H}$  键的伸缩振动. 由于吸附态分子中亚甲基和甲基的  $\text{C}-\text{H}$  键振动频率变化较大, 可确定  $\text{C}_3\text{H}_8$  分子是以  $\text{C}-\text{H}$  键中的 H 吸附在  $\text{Cu}/\text{MoO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  表面. 而通过对比图 6 谱线 *b* 和 *c* 还可发现, 吸附了  $\text{C}_3\text{H}_8$  后, 催化剂表面的  $\text{Mo}=\text{O}$  键伸缩振动的波数发生明显变化, 由原来的 998  $\text{cm}^{-1}$  蓝移至 1 022  $\text{cm}^{-1}$ , 而其它的表面键的振动频率基本未变或变化很小, 这些表明 Lewis 碱位  $\text{Mo}=\text{O}$  键上的端基 O 是  $\text{Cu}/\text{MoO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  表面的活性吸附位.

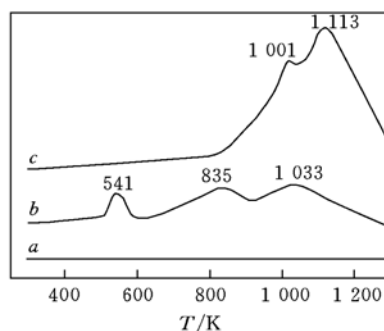


Fig. 3 TPR results of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (*a*),  $\text{CuO}/\text{MoO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (*b*) and  $\text{MoO}_3$  (*c*)

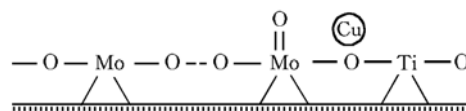


Fig. 4 Schematic diagram of surface structure of sample  $\text{Cu}/\text{MoO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

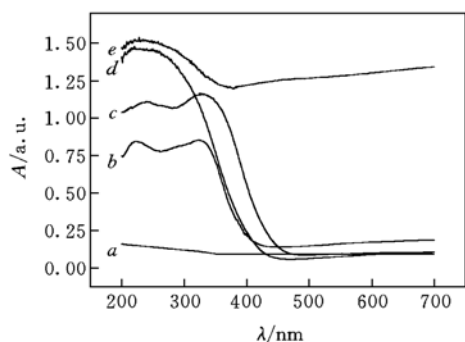


Fig. 5 UV-Vis DRS spectra of SiO<sub>2</sub> (a), TiO<sub>2</sub> (b), MoO<sub>3</sub> (c), MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (d) and Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (e)

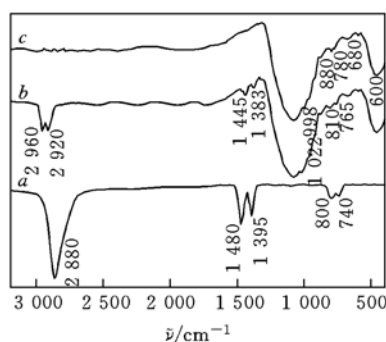


Fig. 6 IR spectra of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> adsorbed on Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>  
a. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; b. Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (ad);  
c. Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

另外,从固体材料吸附 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>的 TP-MS 谱(图 7 谱线 c)可以看出, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>存在 2 个脱附峰(80 和 215 °C),低温脱附峰面积较小,可归属于甲基氢单位吸附的脱附峰;高温吸附峰面积大,属于甲基和亚甲基双位吸附脱附峰。

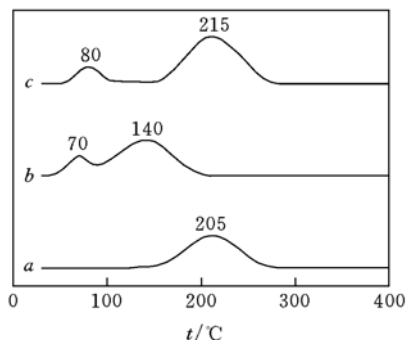


Fig. 7 TPD-MS profiles of CO<sub>2</sub> or C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> adsorbed on Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

- a. Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (ad),  $m/z = 44$ ;  
b. Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> (ad),  $m/z = 44$ ;  
c. Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> (ad),  $m/z = 28$ .

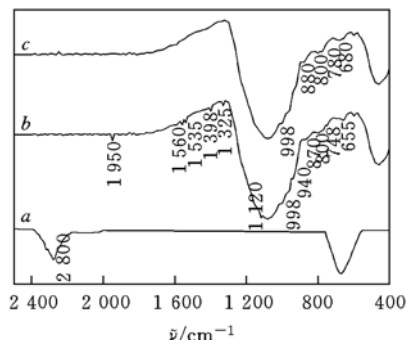


Fig. 8 IR spectra of CO<sub>2</sub> adsorbed on Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

- a. CO<sub>2</sub>; b. Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> (ad);  
c. Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

图 8 为 CO<sub>2</sub>在固体材料表面吸附的 IR 图. 比较图 8 谱线 a 和 b 可以看出, CO<sub>2</sub>吸附在催化剂表面后,气态 CO<sub>2</sub>的特征振动吸收峰消失,同时出现一系列新的吸收峰. 其中 1 535 和 1 398 cm<sup>-1</sup>处的峰是 CO<sub>2</sub>在载体上吸附形成的单齿碳酸盐的振动吸收峰; 1 560 和 1 325 cm<sup>-1</sup>处的峰归属于 Cu 上形成的 CO<sub>2</sub>剪式吸附态的非对称和对称伸缩振动吸收峰; 1 950 cm<sup>-1</sup>处的谱带对应于 CO<sub>2</sub>在 Cu 位上形成的线式吸附态的振动吸收峰; 1 120 和 940 cm<sup>-1</sup>处的峰则归属于 CO<sub>2</sub>的卧式吸附态振动吸收峰<sup>[7,14,19]</sup>. 比较图 8 谱线 b 和 c 还发现: 吸附 CO<sub>2</sub>后, Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂表面本身的 Mo—O 键吸收峰也发生了变化, 由 880 cm<sup>-1</sup>移至 870 cm<sup>-1</sup>, Ti—O 键的吸收峰由 680 cm<sup>-1</sup>移至 665 cm<sup>-1</sup>, Mo—O—Ti 键的伸缩振动也由 780 cm<sup>-1</sup>移至 748 cm<sup>-1</sup>, 而 Mo=O 键的吸收峰则没有明显变化, 说明金属位 Cu, Lewis 酸位 Ti<sup>4+</sup> 以及 Lewis 碱位桥氧 Mo—O—Ti 是 CO<sub>2</sub> 吸附的主要活性位。

固体材料吸附 CO<sub>2</sub>的 TPD-MS(图 7 谱线 a 和 b)结果也表明: 以  $m/z = 44$  (CO<sub>2</sub>主峰)检测时, 在 70 和 140 °C 出现了 2 个交叠的脱附峰, 其中前者为作用较弱的线式吸附态 CO<sub>2</sub>脱附峰; 后者则是材料上剪式吸附态和单齿碳酸盐吸附态 CO<sub>2</sub>物种的脱附峰. 以  $m/z = 28$  (CO 主峰)检测时, 在 205 °C 出现单峰, 该峰归属于卧式吸附态 CO<sub>2</sub>分解为 CO 的脱附单峰。

## 2.4 光促表面催化反应实验结果

表 1 为光促表面催化反应的实验结果. 无光照时, 在所采用的温度范围内均未检测到 CO<sub>2</sub>和 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

间发生的任何反应, 尽管 TPD-MS 实验表面卧式吸附态的  $\text{CO}_2$  在 205  $^\circ\text{C}$  时以  $\text{CO}$  形式脱附, 但因反应微弱而未检测出来. 光照后, 即使在较低温度下, 也可检测到反应的发生, 其中主产物异丁烯醛的选择性达到 80% 以上. 提高反应温度, 丙烷的转化率有大幅度增加, 但异丁烯醛的选择性下降, 当反应温度为 120  $^\circ\text{C}$  时目标产物异丁烯醛的收率最高.

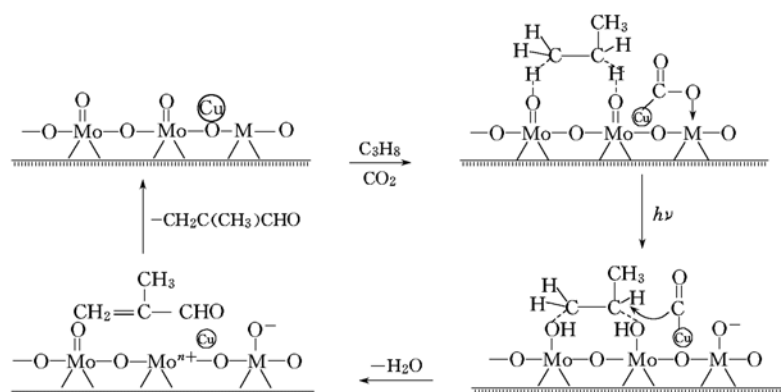
**Table 1** Results of photo-promoted surface reaction between  $\text{CO}_2$  and  $\text{C}_3\text{H}_8$  to oxygenates\*

UV radiation	$t/^\circ\text{C}$	Conversion of $\text{C}_3\text{H}_8$ (%)	Selectivity (%)		
			$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	Other
No	25–200	0	—	—	—
Yes	25	0	—	—	—
Yes	80	0.41	85.3	10.5	4.2
Yes	100	0.75	80.5	17.7	1.8
Yes	120	1.12	77.4	22.4	0.2
Yes	150	1.22	70.5	29.3	0.2
Yes	200	1.31	65.8	34.1	0.1

\* Reaction conditions: normal pressure;  $n(\text{CO}_2):n(\text{C}_3\text{H}_8) = 1:1$ ; UV light intensity: 0.65  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ; wavelength: 365 nm; space velocity: 150  $\text{h}^{-1}$ .

## 2.5 光促表面催化反应机理分析

以上实验结果表明, 所制固体材料  $\text{Cu}/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$  对由  $\text{C}_3\text{H}_8$  和  $\text{CO}_2$  合成含氧化合物异丁烯醛的反应有较好的催化性能. 半导体的复合及金属的负载, 不仅增加了表面的活性位, 使  $\text{CO}_2$  和  $\text{C}_3\text{H}_8$  能进行较好的化学吸附, 而且半导体的复合效应及金属的 Schottly 能垒效应还提高了材料对光生载流子的分离能力, 使  $\text{CO}_2$  和  $\text{C}_3\text{H}_8$  反应合成异丁烯醛得以最终实现. 光促表面催化  $\text{CO}_2$  和  $\text{C}_3\text{H}_8$  合成异丁烯醛反应的机理如图 9 所示.



**Fig. 9** The mechanism of photo-promoted surface reaction between  $\text{CO}_2$  and  $\text{C}_3\text{H}_8$  to methacrolein ( $\text{M} = \text{Mo}$  or  $\text{Ti}$ )

$\text{CO}_2$  在金属  $\text{Cu}$  和 Lewis 酸位的协同作用下形成高活性的卧式吸附态, 使其  $\text{C}=\text{O}$  键活化为  $\text{C}-\text{O}$  单键; 丙烷则在 Lewis 碱位  $\text{Mo}=\text{O}$  键端键氧的作用下, 以其甲基和亚甲基  $\text{C}-\text{H}$  键上的  $\text{H}$  形成非解离的双点吸附态, 从而活化了  $\text{C}-\text{H}$  键. 在光-热的协同作用下,  $\text{CO}_2$  的  $\text{C}-\text{O}$  键断裂形成吸附态的  $\text{CO}$  和  $\text{O}$ , 同时  $\text{C}=\text{O}$  键对丙烷亚甲基中的  $\text{C}-\text{H}$  键进行定向插入; 而吸附在  $\text{Mo}=\text{O}$  键端氧上的  $\text{H}$  则与氧结合, 发生脱氢反应, 进而生成了目标产物异丁烯醛, 最后表面上的氧再迁移至  $\text{Mo}^{n+}$  空缺位上.

根据以上分析可知, 固体材料对反应物种的吸附活化及其捕获光生电子和空穴的能力, 是实现光促表面催化反应的关键所在.

## 参 考 文 献

- [1] ZHANG Jing-Chang(张敬畅), ZHANG Jian-Jun(张建军), LIU Wei-Wei(刘微微) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(2): 330–333
- [2] WANG Chun-Gang(王春刚), JIANG Chun-Jie(姜春杰), HU Chang-Wen(胡长文). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(7): 1325–1327
- [3] Collins S. E., Baltanós M. A., Bonivardi A. L.. J. Catal. [J], 2004, **226**: 410–421

- [ 4 ] YIN Jing-Mei(尹静梅), ZHOU Guang-Yun(周广运), QI Chun-Qiao(齐春桥) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(7): 1285—1287
- [ 5 ] Guan G. , Kida T. , Harada T. *et al.*. Applied Catalysis A[J], 2003, **249**: 11—18
- [ 6 ] Guan G. , Kida T. , Harada T. *et al.*. Applied Catalysis B[J], 2003, **41**: 387—396
- [ 7 ] CHEN Song-Zhe(陈崧哲), ZHONG Shun-He(钟顺和). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(1): 135—139
- [ 8 ] MEI Chang-Song(梅长松), ZHONG Shun-He(钟顺和). Chinese J. Catal. (催化学报)[J], 2004, **25**(11): 862
- [ 9 ] Zhao C. , Zhong S. H. . Proceedings of the 13th International Congress on Catalysis[C], France, 2004: P5—022
- [ 10 ] ZHONG Shun-He(钟顺和), WANG Jie-Hui(王杰慧). Petrochemical Technology(石油化工)[J], 1993, **22**: 307—312
- [ 11 ] Gao X. , Bare S. R. , Fierro J. I. G. . J. Phys. Chem. B[J], 1998, **102**: 5653—5657
- [ 12 ] ZHANG Yu-Zhi(章俞之), HUANG Yin-Song(黄银松). Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 2001, **59**: 2076—2079
- [ 13 ] SHAO Yu(邵宇), ZHONG Shun-He(钟顺和). Journal of Molecular Catalysis(分子催化)[J], 1997, **11**: 342—348
- [ 14 ] WANG Da-Wen(王大文), ZHONG Shun-He(钟顺和). Chinese J. Chemical Physics(化学物理学报)[J], 2003, **16**: 515—518
- [ 15 ] Zhang X. , He D. H. , Zhang Q. J. *et al.*. Applied Catalysis A[J], 2003, **249**: 107—117
- [ 16 ] SUN Xiao-Yu(孙晓宇), XIE Guan-Gen(谢关根). Journal of Fudan University, Natural Science Edition(复旦学报, 自然科学版)[J], 1995, **34**(2): 214—222
- [ 17 ] Bengoa J. F. , Gallegos N. G. , Marchetti S. G. . Microporous and Mesoporous Materials[J], 1998, **24**: 163—172
- [ 18 ] Fernanda G. , Paulo R. S. , Jean G. *et al.*. Applied Catalysis A[J], 2000, **193**: 195—202
- [ 19 ] CHEN Song-Zhe(陈崧哲), ZHONG Shun-He(钟顺和). Acta Phys. Chim. Sinica(物理化学学报)[J], 2002, **18**(12): 1099—1103

## Photocatalysis Reaction for Synthesizing Methacrolein from Propane and CO<sub>2</sub> over Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalyst

HU Rong-Rong, ZHONG Shun-He\*

(College of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract** Solid material of metal-decorated coupled semiconductors Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, prepared by the chemical modification method and the isovolumetric impregnation method, was introduced into photo-promoted surface reaction (PPSR) process to synthesize methacrolein from propane and carbon dioxide. BET, XRD, TEM, IR, Raman and UV-Vis DRS experiments were used to characterize the surface structure, photon absorbing and chemisorbing ability of the material. It was shown that the semiconductors TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, dispersed well on the surface of the catalyst Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, can be coupled each other by the chemical bonds and form manifold active chemisorbed sites. The decoration of metal Cu is helpful to expend the light-responding scope of the material, which can also improve the photo absorbing ability of the whole reaction. The active chemisorbing of CO<sub>2</sub> and propane on the catalyst greatly promotes the photochemical synthesis of methacrolein and the selectivity of methacrolein can reach 85%, even at the lower temperature. On the basis of the experiments, the mechanism of photo-promoted surface reaction for synthesizing methacrolein from C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and CO<sub>2</sub> on Cu/MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> was discussed.

**Keywords** Photocatalysis; Composite semiconductors; Propane; Carbon dioxide; Methacrolein

(Ed. : V, X)