

介孔氧化钛晶须气相光催化降解三氯乙烯

张建平, 李东, 方维, 刘畅, 杨祝红, 陆小华

(南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要:以水合氧化钛和 K_2CO_3 为原料合成了介孔 TiO_2 晶须, 表征结果显示, 其为锐钛矿型, 具有微米级形貌和较高的比表面积和均匀的孔径. 在波长为 365 nm 的紫外光下光催化降解三氯乙烯(TCE), 介孔 TiO_2 晶须对 TCE 的降解率达到 95%, 高于 Degussa P-25 TiO_2 粉末对 TCE 的降解率(87%), 具有更高的光催化氧化活性, 降解速率随 TCE 初始浓度升高而加快, 当空气流速为 1.64 cm/s 时转化速率最高, 其中氧气加快了光催化反应, 光催化反应符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程.

关键词:介孔 TiO_2 ; 气固相光催化; 三氯乙烯

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)01-0171-05

1 前言

卤代烃在工业和生活中主要用作清洗剂和消毒剂, 是一类性质稳定、强挥发、有刺激性、有毒的有机气体, 对人体和环境有较大的危害. 近年来的研究表明, 半导体光催化剂能彻底降解有机污染物, 在环境治理方面具有重大的潜在应用价值^[1]. TiO_2 是一种高效的半导体光催化材料, 将其介孔化后具有较大的比表面积、均匀的孔径及规则的孔道分布, 在有机物的光催化氧化上体现出优越的性能^[2].

Saadoun 等^[3]合成的介孔 TiO_2 粉末在降解甲醛气体时的效率明显高于德国 Degussa 公司的 P-25 TiO_2 粉末. 但介孔 TiO_2 合成过程中, 通常使用有机模板剂^[4-6]. 脱除模板剂时, 在较低温度下焙烧虽能维持孔结构, 但模板剂脱除不彻底, 影响介孔 TiO_2 的催化性能, 温度太高, 易使孔结构坍塌, 极大地限制了介孔 TiO_2 的实际应用^[7]. 针对以上问题, 本课题组曾在不使用模板剂的情况下合成了一种具有纳米孔结构、高比表面积的微米级介孔 TiO_2 晶须^[8], 在此基础上改进, 开发出了反应时间短、制备成本低、结构易控和适于规模化生产的全新合成方法^[9]. 该方法制备的介孔 TiO_2 具有晶须状形貌, 可以代替纳米 TiO_2 在环保涂料中使用^[10], 除了具有光催化活性外, 还能提高涂料涂层的强度、延长使用寿命. 该催化剂在甲基橙、氯仿等液-固相体系中表现了较好的光催化活性^[11-14], 而在气-固相体系中尚未作研究.

本工作以三氯乙烯(Trichloroethylene, TCE)为模拟污染物, 首次考察了介孔 TiO_2 晶须的气-固相光催化性能, 探讨了 TCE 初始浓度、气体流速及氧气对介孔 TiO_2

晶须气-固相光催化降解 TCE 活性的影响, 进行了 TCE 的光催化动力学研究.

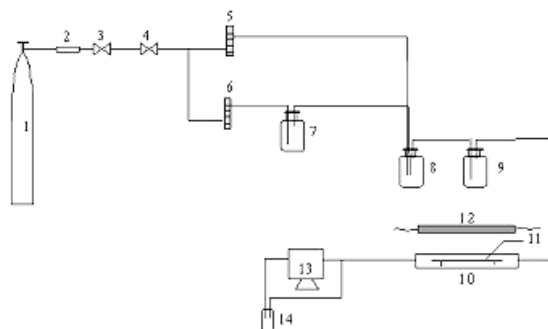
2 实验

2.1 试剂

水合氧化钛 $TiO_2 \cdot nH_2O$ (南京市油脂化学厂), K_2CO_3 (化学纯, 上海化学试剂厂), TCE(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司), P-25 TiO_2 购自 Degussa 公司.

2.2 实验装置与仪器

实验装置见图 1. 其中, 紫外光源由平行于反应器的一支荧光紫外灯(Philips TUV PL-L 18 W 4P, 主波长 365 nm)提供, 反应器为圆柱形石英管, 外形尺寸为 $\phi 18$ mm \times 400 mm. 粉末状催化剂均匀铺展在反应器中部的玻璃片上, 便于装卸, 用量为 0.5 g. 载气为空气或氮气(南京三乐气体有限公司), 用于稀释气相中的 TCE.



1. Air or N_2 2. Filter 3,4. Equalizer and steady-flow valve 5,6. Flowmeter 7,8,9. TCE, mixer and buffer tank 10. Photolytic reactor 11. Catalyst 12. UV lamp 13. Gas chromatometer 14. Absorption cell

图1 实验装置图

Fig.1 Experimental setup

收稿日期: 2008-10-28, 修回日期: 2008-12-02

基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助项目(编号: 20736002); 国家高技术研究发展计划(863)基金资助项目(编号: 2006AA032455); 国家自然科学基金青年基金资助项目(编号: 20706028); 江苏省科技计划基金资助项目(编号: BG2007051)

作者简介: 张建平(1982-), 男, 江苏省苏州市人, 硕士研究生, 化学工程专业; 陆小华, 通讯联系人, Tel: 025-83587205, E-mail: xhlu@njut.edu.cn.

仪器: SP-6890 气相色谱仪(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司, FID 检测器), SE54 石英毛细管柱(30 m), 柱温 80 °C, 汽化室温度 160 °C, 检测器温度 200 °C.

2.3 催化剂制备

按照文献[8], 以 $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ (摩尔比)为 1.9 的比例将 K_2CO_3 和 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 混合, 810 °C 焙烧 2 h, 慢冷至室温, 取出焙烧产物放入少量蒸馏水润湿, 60 °C 干燥, 加入适量去离子水在室温下水化 7 d, 加入 0.1 mol/L 盐酸直到 K^+ 全部被交换出, 过滤洗涤, 500 °C 下焙烧 2 h.

2.4 光催化剂的表征

XRD 图谱采用德国 BRUKER 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定, 电流 30 mA, 电压 40 kV, 扫描范围 $5^\circ \sim 60^\circ$, 扫描步长 0.05° , 扫描速率 0.5 s/步. 晶粒尺寸用 Scherrer 公式由衍射线宽度估算, 比表面积用 OMNISORP100 CX 型比表面孔隙吸附测定仪(美国 COULTER 公司)测定, 晶须形貌采用 JSM-6300 型扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司)观察.

2.5 光催化性能测试

光催化反应实验在自制连续流动反应装置(图 1)上进行. 空气或氮气流经 TCE 容器, 将 TCE 带出, 再经混合稀释、缓冲后进入光催化反应器. TCE 浓度变化用气相色谱在线分析, 开启紫外灯后每隔 10 min 分析 1 次. 将自制的介孔 TiO_2 晶须与德国 Degussa 公司的 P-25 TiO_2 在相同实验条件下的光催化效率进行比较.

3 结果与讨论

3.1 光催化剂的表征结果

图 2 为自制介孔 TiO_2 晶须的 X 射线衍射图, 可以看出, TiO_2 晶须的衍射峰与锐钛矿型 TiO_2 特征衍射峰完全吻合, 没有出现 TiO_2 的其他晶型或其他物质的衍射峰, 说明样品主要是锐钛矿型 TiO_2 . 通过 Scherrer 公式计算得到介孔 TiO_2 晶须的平均晶粒尺寸约为 11.2 nm.

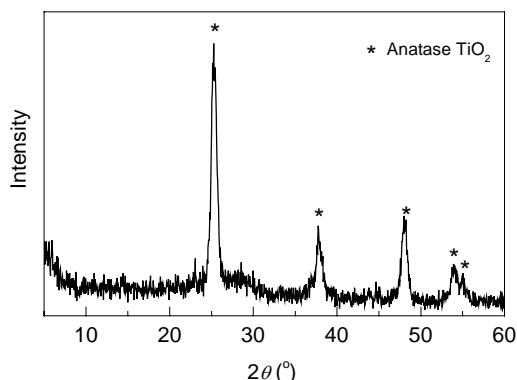


图 2 介孔 TiO_2 晶须的 XRD 图
Fig.2 XRD pattern of mesoporous TiO_2 whiskers

图 3 是介孔 TiO_2 晶须的 SEM 照片, 可见介孔 TiO_2 晶须具有微米级形貌.

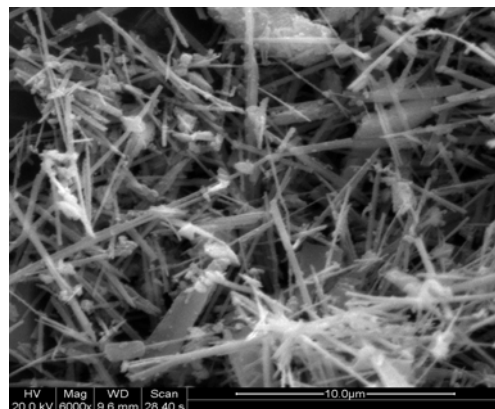


图 3 介孔 TiO_2 晶须的 SEM 照片
Fig.3 SEM image of mesoporous TiO_2 whiskers

从 BET 测试结果(表 1)可以看出, 介孔 TiO_2 晶须具有更大的比表面积. 由于光催化反应是由光致电子和空穴引起的氧化还原反应, 表面积是决定反应基质吸附量的重要因素, 在晶格缺陷等其他因素相同的条件下, 表面积越大则吸附量越大, 光催化活性也越高^[15].

表 1 催化剂的 BET 数据
Table 1 BET analytical data of photocatalysts

Catalyst	Specific surface area (m^2/g)	Specific pore volume (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)
Degussa P-25	50	—	—
Mesoporous TiO_2	70.42	0.21	8.76

3.2 介孔 TiO_2 晶须的光催化性能

TCE 气相光催化降解反应在常温下进行. 原料气在黑暗条件下流经反应管, 待出口处 TCE 浓度稳定后开启紫外灯. 图 4 示出了无催化剂和在介孔 TiO_2 晶须及 P-25 TiO_2 催化下 TCE 归一化浓度随反应时间的变化. 反应开始后, 在 2 种不同催化剂的催化下, TCE 均很快被降解, 而在空白实验中, TCE 的浓度没有明显的变化, 说明在该波长的紫外灯下, TCE 不发生光解, 与文献[16]的报道一致. 在 P-25 TiO_2 催化下, 光照 10 min 时, TCE 的转化率为 79% 左右, 反应 40 min 后, 转化率上升到 87% 左右, 并趋于稳定; 相同实验条件下, 在介孔 TiO_2 晶须催化下, 光照 10 min 后 TCE 转化率已达 91.5%, 反应 30 min 后转化率达到 95%, 并能很好地稳定在该水平. 由此可见, 介孔 TiO_2 晶须比 P-25 TiO_2 具有更高的光催化氧化活性.

文献[3]中制备的介孔 TiO_2 虽然比 P-25 TiO_2 的光催化活性高, 但在制备过程中使用了有机模板剂, 成本高, 只适于实验室制备, 规模化困难. 文献[17]中的 TiO_2 经 Pt/Pd 负载后, 其光催化降解 TCE 的性能仍然不及 P-25

TiO₂. 介孔 TiO₂ 晶须光催化活性优越, 是由于其具有较大的比表面积, 为光催化降解反应提供更多的反应活性位, 能在其表面吸附更多的 TCE 分子, 在紫外光照射下可能产生更多的电子和空穴. 同时, 由于介孔孔道结构的存在, 电子和空穴可更容易到达催化剂表面参加表面化学反应^[2], 再加上介孔 TiO₂ 晶须具有独特的锐钛矿与 TiO₂(B) 的核-壳结构, 有利于电子的转移^[18].

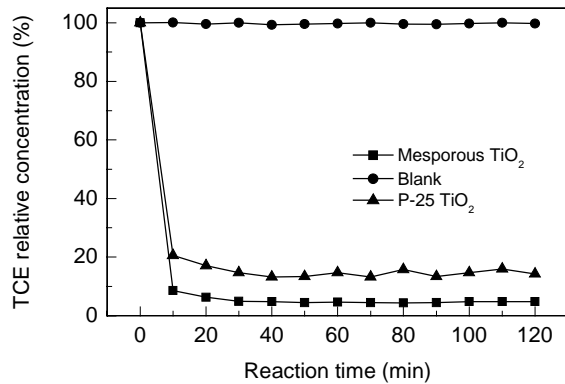


图 4 不同催化剂下 TCE 的光催化降解
Fig.4 Photocatalytic degradation of TCE with different catalysts

3.3 初始浓度的影响

TCE 的降解速率 r 定义^[19]如下:

$$r = (C_0 - C_{out})Q/A, \quad (1)$$

式中, C_0 和 C_{out} 分别为反应器入口和出口处 TCE 的平衡浓度, Q 为流经反应器中气体的流量, A 为反应器的横截面积, Q/A 即为流经反应器气体的流速. 从图 5 可以看到, 随着 TCE 初始浓度的升高, 降解速率也增大. 这是由于在低浓度时, 反应物在催化剂表面的吸附是整个光催化氧化的速率控制步骤^[20], 随着反应物 TCE 浓度的升高, TCE 在介孔 TiO₂ 晶须表面的吸附量也增加, 因此光催化氧化速率也随之上升.

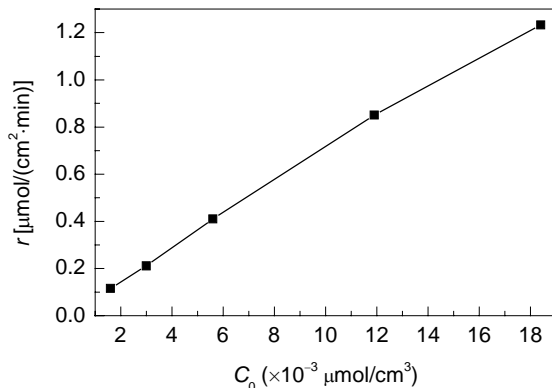


图 5 TCE 初始浓度对其降解速率的影响
Fig.5 Influence of TCE initial concentration on its degradation rate

3.4 流速的影响

在气固异相光催化中, 从气相体相到固相催化剂表面的传质阻力会降低光催化反应的速率^[21]. 然而, 传质阻力会随着气体流速的增加而降低. 图 6 是 TCE 的降解速率随气体流速的变化关系图. 从图可以看到, 在介孔 TiO₂ 晶须催化下, 当气体流速从 0.29 cm/s 增加到 1.64 cm/s 时, TCE 光催化降解速率随着气体流速的增加而迅速上升, 表明 TCE 在介孔 TiO₂ 晶须上的光催化反应最高降解速率出现在气体流速为 1.64 cm/s 时, 这是由于在该流速下, 光催化剂与紫外光、反应物三者之间的接触处在最佳条件下, 同时, 传质阻力也处在较低水平. 但随着气体流速继续增加, TCE 在介孔 TiO₂ 晶须表面上的停留时间变短, 导致其光催化降解速率迅速下降.

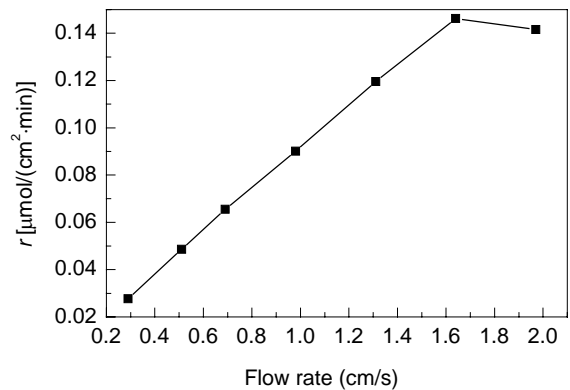


图 6 流速对 TCE 降解速率的影响
Fig.6 Influence of flow rate on the degradation of TCE

3.5 氧气的影响

在光催化反应中, 氧气是重要的电子受体[式(2), (3)]. 分子氧在催化剂表面吸附后, 能快速捕获催化剂中由于紫外光激发产生的电子, 从而抑制电子-空穴对的复合, 提高光催化反应的效率^[22]. 因此, 氧气对光催化反应有重要影响. 图 7 给出了介孔 TiO₂ 晶须在空气中及

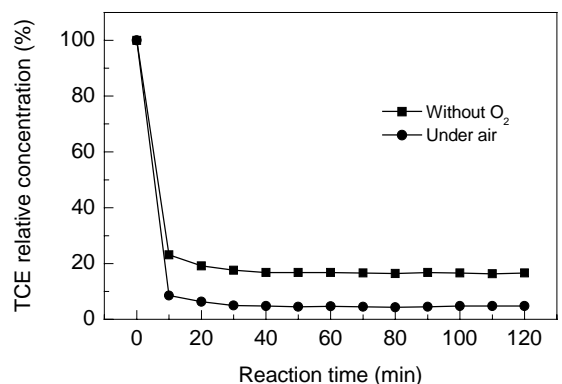
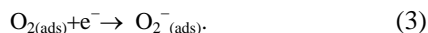


图 7 氧气对光催化性能的影响
Fig.7 Influence of O₂ on photocatalytic activity

无氧环境下的光催化性能曲线. 在空气气氛下, TCE 的转化率稳定在 95%, 而在无氧环境下, 受紫外光激发产生的电子未被氧气捕获, 与空穴发生复合, 减小了空穴与 TCE 接触的几率, 最终使 TCE 的转化率降低到 83% 左右.



3.6 光催化氧化动力学

在光催化氧化反应中, 当污染物浓度较低时, 反应为一级反应; 当污染物浓度较高时, 为零级反应. 一般情况下, 反应动力学遵循 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 方程^[23]:

$$r = kKC_0 / (1 + KC_0), \quad (4)$$

其线性形式为

$$r^{-1} = (kKC_0)^{-1} + k^{-1}, \quad (5)$$

其中, r 是光催化反应速率 [$\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$], k 是反应速率常数 [$\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$], K 为污染物在催化剂表面的吸附常数 ($\text{cm}^3/\mu\text{mol}$). K 和 k 可由式(5)通过实验数据的线性回归得到. 图 8 是反应速率与 TCE 初始浓度的关系, 拟合得到直线, 经线性转换后, 可得到光催化氧化反应的 Langmuir-Hinshelwood 常数, $k=27.09 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$, $K=2.67 \text{cm}^3/\mu\text{mol}$.

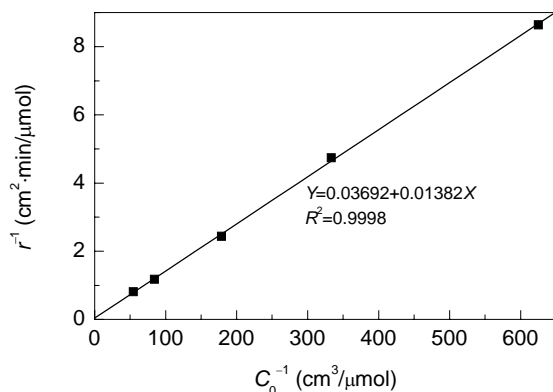


图 8 TCE 光催化氧化线性化倒数动力学图
Fig.8 Linearized reciprocal kinetic plot for the photocatalytic degradation of TCE

4 结论

(1) 介孔 TiO_2 晶须具有比 Degussa P-25 TiO_2 高的光催化活性, 其对 TCE 的降解率达到 95%.

(2) 介孔 TiO_2 晶须光催化降解速率随 TCE 初始浓度升高而加快, TCE 转化速率随气体流速的增加先上升后下降, 最佳流速为 1.64 cm/s. 介孔 TiO_2 晶须能在无氧环境下光催化降解 TCE, 降解率为 83%, 氧气可加快光

催化反应速率.

(3) 介孔 TiO_2 晶须光催化氧化动力学能用 L-H 方程很好地描述, 反应速率常数和吸附常数分别为 $27.09 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 和 $2.67 \text{cm}^3/\mu\text{mol}$.

参考文献:

- [1] 姚淑华, 华丽, 石中亮. TiO_2 覆膜沸石光催化剂制备及其降解造纸废水 [J]. 过程工程学报, 2007, 7(4): 712-717.
- [2] 范晓星, 于涛, 邹志刚. 介孔 TiO_2 的材料合成及其在光催化领域的应用 [J]. 功能材料, 2006, 37(1): 6-9.
- [3] Saadoun L, Ayllon J A, Jimenez-Becerril J, et al. Synthesis and Photocatalytic Activity of Mesoporous Anatase Prepared from Tetrabutylammonium-Titania Composites [J]. Mater. Res. Bull., 2000, 35(2): 193-202.
- [4] Wang Y D, Ma C L, Sun X D, et al. Neutral Templating Route to Mesoporous Structured TiO_2 [J]. Mater. Lett., 2002, 54(5/6): 359-363.
- [5] Thieme M, Schüth F. Preparation of a Mesoporous High Surface Area Titanium Oxo Phosphate via a Non-ionic Surfactant Route [J]. Microporous Mesoporous Mater., 1999, 27(2/3): 193-200.
- [6] Yang P D, Zhao D Y, Margolese D I, et al. Generalized Syntheses of Large-pore Mesoporous Metal Oxides with Semicrystalline Frameworks [J]. Nature, 1998, 396(6707): 152-154.
- [7] 沈俊, 罗妮, 张明俊, 等. 介孔 $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 的合成及表征 [J]. 催化学报, 2007, 28(3): 264-268.
- [8] He M, Lu X H, Feng X, et al. A Simple Approach to Mesoporous Fibrous Titania from Potassium Dtitanate [J]. Chem. Commun., 2004, 19: 2202-2203.
- [9] 陆小华, 周亚新, 刘畅, 等. 一种快速制备易控微孔-介孔结构氧化钛或其前驱体的方法 [P]. 中国专利: 200710025816.X, 2007-08-07.
- [10] 刘福春, 韩恩厚, 柯伟. 一种纳米光催化聚氨酯涂料及其制备方法 [P]. 中国专利: 01138874.9, 2001-12-21.
- [11] Bao N Z, Feng X, Yang Z H, et al. Highly Efficient Liquid Phase Photooxidation of an Azo Dye Methyl Orange over Novel Nanostructured Porous Titanate-based Fiber of Self-supported Radially Aligned $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ Nanorods [J]. Environ. Sci. Technol., 2004, 38: 2729-2736.
- [12] 杨祝红, 暴宁钟, 刘畅, 等. TiO_2 纤维的制备及其光催化活性研究 [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(7): 1371-1374.
- [13] 杨祝红, 暴宁钟, 郑仲, 等. 用溶剂热处理法制备 TiO_2 纤维及其光催化降解甲基橙的活性 [J]. 催化学报, 2002, 23(6): 539-542.
- [14] 史月萍, 杨祝红, 冯新, 等. 掺铂二氧化钛纤维光催化降解氯仿的研究 [J]. 催化学报, 2003, 24(9): 663-668.
- [15] 黄雅丽, 李旦振, 付贤智, 等. 原位红外光谱法研究 Gd^{3+} 掺杂 TiO_2 光催化降解乙烯性能 [J]. 无机化学学报, 2004, 20(7): 868-872.
- [16] Hager S, Bauer R, Kudielka G. Photocatalytic Oxidation of Gaseous Chlorinated Organics over Titanium Dioxide [J]. Chemosphere, 2000, 41: 1219-1225.
- [17] Ou H H, Lo S L. Effect of Pt/Pd-doped TiO_2 on the Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene [J]. J. Mol. Catal. Chem., 2007, 275, 200-205.
- [18] Li W, Liu C, Zhou Y X, et al. Enhanced Photocatalytic Activity in Anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$ Core-Shell Nanofiber [J]. J. Phys. Chem. C, 2008, 112(51): 20539-20545.

- [19] Obee T, Brown R T. TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1,3-Butadiene [J]. Environ. Sci. Technol., 1995, 29: 1223–1231.
- [20] Biard P F, Bouzaza A, Wolbert D. Photocatalytic Degradation of Two Volatile Fatty Acids in Monocomponent and Multicomponent Systems: Comparison between Batch and Annular Photoreactors [J]. Appl. Catal. B, 2007, 74: 187–196.
- [21] Zhang M L, An T C, Fu J M, et al. Photocatalytic Degradation of Mixed Gaseous Carbonyl Compounds at Low Level on Adsorptive TiO₂/SiO₂ Photocatalyst Using A Fluidized Bed Reactor [J]. Chemosphere, 2006, 64: 423–431.
- [22] Chang C P, Chen J N, Lu M C. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Acetone for Air Purification by Near UV-irradiated Titanium Dioxide [J]. J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances Environ. Eng., 2003, 38(6): 1131–1143.
- [23] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. Photocatalyzed Destruction of Water Contaminants [J]. Environ. Sci. Technol., 1991, 25: 1522–1529.

Gas Phase Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene on Mesoporous TiO₂ Whiskers

ZHANG Jian-ping, LI Dong, FANG Wei, LIU Chang, YANG Zhu-hong, LU Xiao-hua

(State Key Lab Materials-oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

Abstract: Anatase TiO₂ whiskers were synthesized by the reaction of TiO₂·nH₂O and K₂CO₃. The analytical results showed that the product was anatase with the sizes within microns, high ratio of area to mass and good uniformity in apertures. The photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ for the oxidation of trichloroethylene (TCE) in gas phase was studied under irradiation of UV lamp at 365 nm wavelength. Its degradation rate was up to 95% catalyzed by mesoporous TiO₂, which was higher than that of Degussa P-25 TiO₂ (87%). The degradation rate of TCE was accelerated with increasing the initial concentration, which reached the highest rate when the air velocity was 1.64 cm/s, and O₂ boosted the photocatalytic reaction rate. Finally, Langmuir–Hinshelwood model was used to describe the photocatalytic reaction.

Key words: mesoporous TiO₂; gas–solid photocatalysis; trichloroethylene