

TiO₂/ 多孔硅胶对乙烯光催化降解的研究

林兰钰^{1,2}, 胡春^{1*}, 王震宇¹, 郝郑平¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 中国矿业大学(北京校区), 北京 100083)

摘要:在可见光或紫外光照的非循环体系中,进行了氧化钛基的催化剂光催化降解乙烯的研究.考察了不同的乙烯初始浓度、不同温度、不同光源和负载贵金属对光降解效率的影响.结果表明,乙烯浓度在 38 ~ 188 mg/m³ 范围时,光降解效率随乙烯初始浓度升高而缓慢地线性下降;温度升高有利于光降解;负载的贵金属不仅抑制电子空穴对复合,而且扩大了氧化钛对可见光的吸收,几十倍地提高了氧化钛在可见光的光催化效率.

关键词:钛基催化剂;贵金属;光催化;空气净化

中图分类号:X701.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2004)04-0105-04

Photocatalytic Degradation of Ethylene over Titania based Photocatalysts

LIN Lan-yu^{1,2}, HU Chun^{1*}, WANG Zhen-yu¹, HAO Zheng-ping¹

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, CAS, Beijing 100085, China; 2. Chinese University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The photocatalytic degradation of ethylene over titania based photocatalysts was studied under a non-circulating system using visible or near UV light. The roles of the reaction temperature and the inlet concentration of ethylene and the influence of different light source were investigated. Then the efficiency of noble metals-doped photocatalyst was compared with that of the bare one. The experiment results indicated that when the inlet concentration was in range of 38 ~ 188 mg/m³ the photo degradation efficiency of the bare photocatalyst dropped linearly and very slowly with the increase of inlet concentration of ethylene; the degradation efficiency increased as raising the reaction temperature; noble metals not only decreased the recombination of electron-hole pairs, but also increased the absorption for visible light, leading to the photocatalytic efficiency in several tens times higher in visible light.

Key words: titania based photocatalysts; noble metals; photocatalytic degradation; air purification

光催化氧化技术具有可在常温常压下进行、能耗低、对污染物降解效率高等特点,广泛应用于气体净化.光催化需要能量超过半导体禁带宽度的光子辐射,对于 TiO₂ 而言,光激发需要波长低于 385 nm 的近紫外光.吸收的紫外光将电子由禁带激发至导带,产生电子-空穴对.电子-空穴对可以复合,也可以扩散到催化剂表面,与表面吸附的物种发生氧化还原反应.但是,表面的复合会阻碍光催化进行. TiO₂ 具有低量子产率,而且对可见光的利用率很低,因此不能应用于实际的环境净化.一些研究人员认为诸如 Ag、Pd、Au 和 Pt 等的金属掺杂可以降低电子-空穴对的复合,提高利用率,进而可以提高光催化效率^[1].实验表明通过掺杂金属^[2],金属氧化物^[3,4]或其它半导体^[5]的方法可以有效地提高 TiO₂ 的光催化氧化能力.本研究发现 Pt、Pd 的掺杂可以大大提高 TiO₂ 对可见光的吸收,提高其光催化效率.

乙烯的多相光催化氧化也被广泛研究过^[6-12].乙烯是一种促进和加速水果、蔬菜和鲜花早熟和腐烂的激素类气体.因此一些储存蔬菜水果的行业对

乙烯在低温低浓度下的去除很感兴趣.

本文研究了氧化钛基的催化剂在不同条件下对乙烯气体的光催化降解能力,特别是研究了贵金属掺杂的氧化钛基的催化剂在可见光范围内的光活性.

1 实验部分

1.1 实验材料

实验用 TiO₂/多孔硅胶为自制,多孔硅胶粒度为 100 ~ 200 目,通过浸渍法将 TiO₂ 负载到多孔硅胶表面.通过光还原法制备一系列不同贵金属和不同贵金属含量负载的光催化剂.

1.2 实验装置

乙烯的光催化氧化实验装置如图 1 所示.

装置主要由 3 部分组成:配气系统、光催化反应器和检测分析系统.配气系统由 2 个质量流量计分

收稿日期:2003-10-16;修订日期:2003-12-24

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2002 AA649040);国家自然科学基金项目(20377050, 2007004)

作者简介:林兰钰(1974-),硕士生,研究方向为光催化空气净化技术.

* 联系人

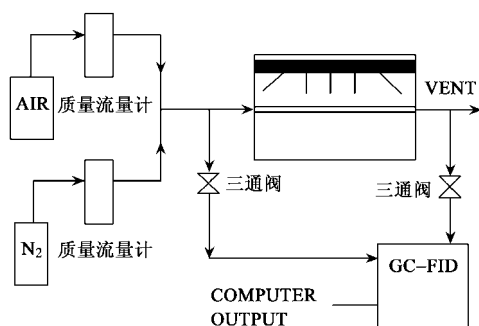


图1 乙烯的光催化氧化实验装置

Fig.1 Gas-phase reactor system used for photocatalytic degradation of ethylene

别控制空气和乙烯的流量,用来产生一定浓度、一定流量的乙烯气体(总流量控制在 50 mL/min).光催化反应器为聚四氟乙烯圆柱,共有 2 个:①使用可见光源(波长大于 420 nm),光源置于圆柱中心,装有光催化剂的玻璃反应管置于距离光源 4 cm 处与光源平行放置,乙烯气体由玻璃管中通过;②使用近紫外光源(主波长 365 nm),4 支 4 W 黑光灯对称分布在圆柱中,装有光催化剂的玻璃反应管置于中心,距离光源 4 cm 处与光源平行放置,乙烯气体由玻璃管中通过.1.5 g 的催化剂堆积式放在玻璃反应管中.检测分析系统主要由 GC(GC112A/FID)、六通阀等组成,用于测定反应器入口和出口处乙烯的浓度.

一定浓度的乙烯气体进入光催化反应器,待系统达到吸附平衡后打开光源,同时检测反应器出口乙烯的浓度,反应至出口浓度不再发生变化时,此时的去除率即为光催化的去除率.

1.3 分析方法

用 GC/FID 测定乙烯的浓度,通过六通阀直接进样,进样量均为 1 mL.色谱条件为:填充柱 Poapak Q(3 mm×2 m),载气(N_2)压力为 0.2 Mpa,柱温 40℃,检测器温度 100℃,乙烯保留时间 2.1 min.

2 结果与讨论

2.1 乙烯初始浓度对 TiO_2 /多孔硅胶光降解乙烯的影响

图 2 为乙烯降解率与初始浓度之间的关系.由图 2 可见,当乙烯浓度在 38~188 mg/m^3 范围内时,其降解率随着乙烯浓度的增加而缓慢下降,二者之间的关系成线性.这主要是由于光反应在催化剂表面进行,乙烯首先吸附到催化剂表面的活性位上,然后再进行光反应.反应过程中,反应物和产物都会

对催化剂表面的活性位进行竞争吸附.低浓度时,光催化剂表面的活性位尚未被完全占满;而随着浓度的不断增加,对活性位的竞争越来越激烈,这就影响了活性位的利用,降低了光催化效率.

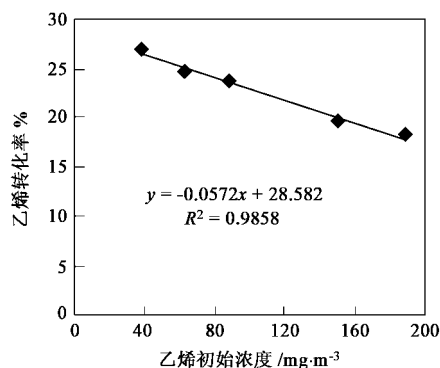


图2 乙烯降解率与初始浓度的关系

Fig.2 The effect of the concentration of ethylene on the degradation efficiency by TiO_2 /Silica gel

2.2 不同光源对 TiO_2 /多孔硅胶光降解乙烯的影响

在同样的乙烯浓度、流量和温度下,采用两种不同的光源:卤灯(波长大于 420 nm)和黑光灯(主波长 365 nm)对 TiO_2 /多孔硅胶光降解乙烯进行研究.结果表明, TiO_2 /多孔硅胶在近紫外光照射下,对乙烯的光降解去除率为 23.5%;而在可见光照射下,对乙烯的光降解去除率为 8.7%.其在紫外光范围内的去除率高于可见光,说明 TiO_2 /多孔硅胶在可见光范围内对光子的吸收能力很小,其主要吸收的是波长低于 385 nm 的近紫外光,对可见光的利用率是很低的.

2.3 温度对 TiO_2 /多孔硅胶光降解乙烯的影响

在同样的光源和乙烯浓度下,分别采用 3 个不同的温度条件:333 K,363 K,403 K 对 TiO_2 /多孔硅胶光降解乙烯进行研究,其结果如图 3 所示.

由图 3 可以看出,随着反应温度的升高,光降解率逐渐缓慢呈线性增加.这可能是由于在低温时反应过程中生成的水极易吸附在催化剂表面,占据了一些活性位,影响反应的进行,光降解率较低;而随着温度升高水分逐渐蒸发减少了在催化剂表面的吸附,释放出一些活性位,使反应物能够更多地吸附在催化剂表面,反应能够更好地进行,从而提高了转化率.

2.4 贵金属掺杂对 TiO_2 /多孔硅胶光降解乙烯的影响

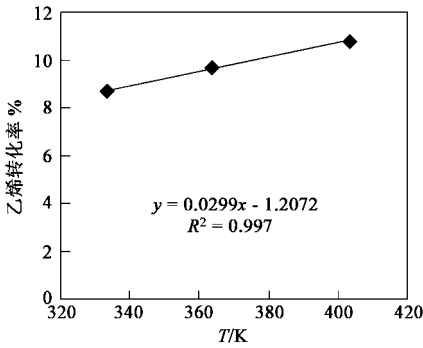
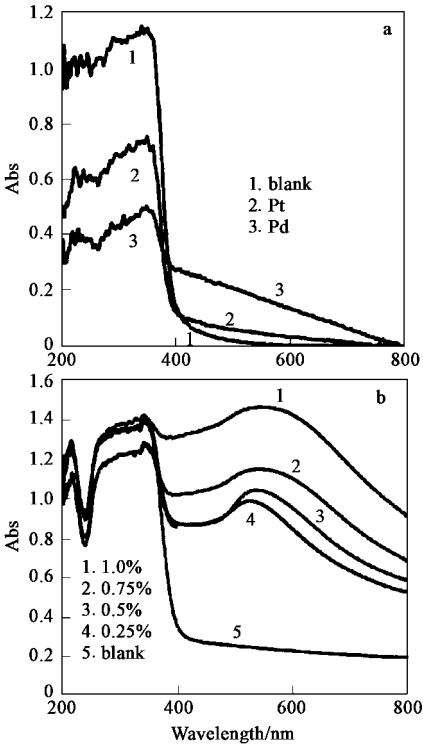


图 3 反应温度对乙烯光降解的影响

Fig.3 The effect of the reaction temperature on the degradation efficiency by $\text{TiO}_2/\text{Silica-gel}$

2.4.1 贵金属掺杂对光吸收带的影响

由图 4(a)可以看出,经过贵金属修饰的 $\text{TiO}_2/$



a. Pt, Pd 修饰 $\text{TiO}_2/$ 多孔硅胶 b. 不同含量 (质量分数) 的 Au 修饰 $\text{TiO}_2/$ 多孔硅胶

图 4 不同催化剂的 UV-vis 漫反射比较

Fig. 4 UV-vis diffuse reflectance of different photocatalysis[a. Pt / Pd nanoparticle b. different contents(weight) Au nanoparticle]

多孔硅胶在可见光范围内吸收了更多的光子,吸光度有明显增加.由图 4(b)可以看出,随着贵金属掺杂含量的增加,吸光度逐渐增大.这说明通过光还原法已将贵金属负载到 $\text{TiO}_2/$ 多孔硅胶的表面.

2.4.2 贵金属掺杂对乙烯光降解率的影响

在相同的乙烯浓度、反应温度条件下,在不同光源下对不同催化剂进行光催化活性的评价,其结果见图 5.

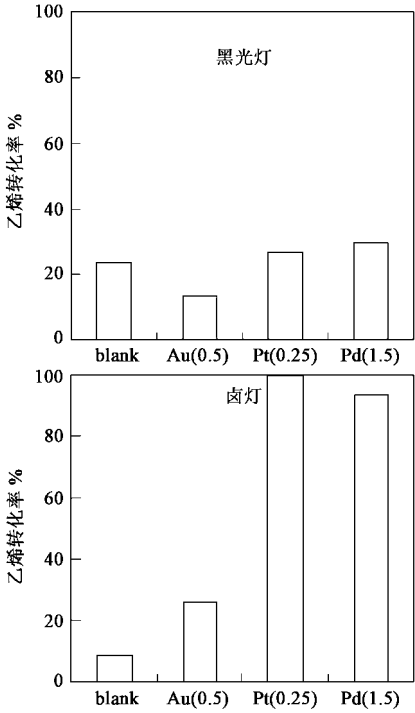


图 5 不同催化剂对乙烯的降解比较 (括号内数值为贵金属的质量分数)

Fig. 5 Comparison of degradation efficiency of different photocatalysis on ethylene

由图 5 可看出,在近紫外光照射下, $\text{TiO}_2/$ 多孔硅胶和贵金属修饰的 $\text{TiO}_2/$ 多孔硅胶对乙烯的光催化降解率均在 13.0 % ~ 29.3 % 之间,二者之间没有太大区别.这说明在近紫外光范围内,贵金属修饰的 $\text{TiO}_2/$ 多孔硅胶对光源的利用率很低.在可见光照射下,贵金属修饰的 $\text{TiO}_2/$ 多孔硅胶对乙烯的光催化降解率有了很大程度的提高, Pt/ $\text{TiO}_2/$ 多孔硅胶达到 100.0 % 去除, Pd/ $\text{TiO}_2/$ 多孔硅胶达到 93.7 % 去除, Au/ $\text{TiO}_2/$ 多孔硅胶达到 25.8 % 去除,而 $\text{TiO}_2/$ 多孔硅胶对乙烯的光催化降解率只有 8.7 %.由以上结果可以看出,经过贵金属修饰的催化剂活性比未掺杂的催化剂活性有了几十倍的提高.这是由于 TiO_2 及负载到其表面的贵金属均为纳米级的粒子,产生了纳米粒径效应,增加了对可见光的吸收,从而使其光活性得到提高.

3 结论

(1) 乙烯的初始浓度对降解率有影响,降解率随

乙烯初始浓度的升高呈线性缓慢下降.温度对乙烯的光催化降解有影响.

(2)可见光范围内,经过贵金属修饰的 TiO_2 /多孔硅胶对乙烯的光降解率比 TiO_2 /多孔硅胶对乙烯的光降解率提高了几十倍,Au- TiO_2 /多孔硅胶对乙烯的光降解率可达 25.8%,Pt- TiO_2 /多孔硅胶对乙烯的光降解率可达 93.7%,Pd- TiO_2 /多孔硅胶对乙烯的光降解率可达 100.0%.而在近紫外光范围内,则没有明显变化.这说明通过贵金属的掺杂有效地增大了催化剂对可见光的吸收,提高了催化剂的光催化活性.

参考文献:

- [1] Ishitani O, Inoue C, Suzuk Y, Ibusuki T. Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methane and Acetic Acid by an Aqueous Suspension of Metal-Deposited TiO_2 [J]. J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 1993, **72**:269 ~ 271.
- [2] Kennedy J C, Datye A K. Photothermal Heterogeneous Oxidation of Ethanol over Pt/ TiO_2 [J]. J. Catal., 1998, **179**:375 ~ 389.
- [3] Liu Y C, Griffin G L, Chan S S, Wachs I E. Photo-Oxidation of Methanol Using $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$: Catalyst Structure and Reaction Selectivity [J]. J. Catal., 1985, **94**:108 ~ 119.
- [4] Serpone N, Maruthamuthu P, Pichat P, Pelizzetti E, Hidaka H. Exploiting the Interparticle Electron Transfer Process in the Photocatalysed Oxidation of Phenol, 2-Chlorophenol and Pentachlorophenol: Chemical Evidence for Electron and Hole Transfer between Coupled Semiconductors [J]. J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 1995, **85**:247 ~ 255.
- [5] Lee W, Do Y R, Dwight K, Wold A. The Effect of WO_3 on the Photocatalytic Activity of TiO_2 [J]. J. Solid State Chem., 1994, **108**:198 ~ 201.
- [6] Zorn M E, Tompkins D T, Zeltner W A, Anderson M A. Catalytic and Photocatalytic Oxidation of Ethylene on Titania-Based Thin Films [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, **34**:5206 ~ 5210.
- [7] Fu X Z, Clark L A, Yang Q, Anderson M A. Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ [J]. Environ. Sci. Technol., 1996, **30**:647 ~ 653.
- [8] Fu X Z, Clark L A, Zeltner W A, Anderson M A. Effects of Reaction Temperature and Water Vapor Content on the Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethylene [J]. J. Photobiol. A., 1996, **97**:181 ~ 186.
- [9] Yamazaki S, Yanaka S, Tsukamoto H. Kinetic Studies of Oxidation of Ethylene over a TiO_2 Photocatalyst [J]. J. Photochem. Photobiol. A., 1999, **121**:55 ~ 61.
- [10] Sirisuk A, Hill C G, Anderson M A. Photocatalytic Degradation of Ethylene over Thin Films of Titania Supported on Glass Rings [J]. Catal. Today, 1999, **54**:159 ~ 164.
- [11] Park D R, Zhang J L, Ikeue K, Yamashita H, Anpo M. Photocatalytic Oxidation of Ethylene to CO_2 and H_2O on Ultrafine Powdered TiO_2 Photocatalysts in the Presence of O_2 and H_2O [J]. J. Catal., 1999, **185**:114 ~ 119.
- [12] Obee Y N, Hay S O. Effects of Moisture and Temperature on the Photooxidation of Ethylene on Titania [J]. Environ. Sci. Technol., 1997, **31**:2034 ~ 2038.