微波 - 光催化耦合效应及其机理研究*

李旦振 郑 宜 付贤智

(福州大学光催化研究所, 福州 350002)

摘要 采用溶胶 - 凝胶法制备了 TiO_2 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂, 运用 XRD、BET 比表面积测定及微波吸收谱等技术对催化剂的结构进行了表征, 并以 C_2H_4 为模型反应物考察了微波对催化剂的光催化氧化反应性能的影响. 研究表明, 在微波场中 TiO_2 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的光催化氧化性能得到明显改善. 时间分辨紫外 - 可见吸收谱证实微波场的存在有效地提高了催化剂对紫外光的吸收率. 因此, 微波场与紫外光的耦合使光催化活性提高的可能原因是微波场对多缺陷催化剂的极化作用, 提高了光致电子的跃迁几率, 并在半导体表面形成陷阱中心, 降低了电子 - 空穴对的复合率.

关键词: 纳米二氧化钛, 光催化氧化, 微波, 乙烯

中图分类号: O643

半导体光催化反应能在常温下利用光能氧化分解有机物, 是治理各种有机物污染的重要技术^[1]. 但在实际应用过程中, 光催化技术还存在两方面的问题, 一是光催化量子效率低 (约 4%), 二是气相反应中反应物和产物中的水在催化剂表面的吸附极大影响着光催化反应的速度, 致使该技术的进一步应用受到一定的制约^[2].

近年来, 利用微波辐射 (分米、厘米、毫米波) 的热效应代替传统的加热技术, 已应用于催化剂制备^[3]、有机合成^[4] 等领域. 微波辐射不但能活化催化剂提高有机反应的选择性, 还能作用于反应物, 加剧反应物分子运动, 降低反应活化能, 加快反应速度. 因此, 利用微波场与紫外光的耦合来提高光催化过程的量子效率, 研究其对光催化反应性能的影响, 深入了解微波 - 光催化耦合机理, 促进光催化氧化技术的发展具有相当重要的现实意义.

本文考察了二氧化钛基光催化剂在紫外光 (UV) 和微波辐射 (MW) 同时作用下光催化氧化分解 C_2H_4 的反应行为, 比较了 TiO_2 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂在 UV、UV + MW 的作用下光催化氧化性能上的差异, 并结合催化剂的 XRD、微波吸收谱、时间

分辨吸收光谱等表征结果, 对多相光催化过程中紫外光与微波的协同作用机理进行了初步探讨.

1 实验部分

采用改进的溶胶 - 凝胶法^[5]合成 TiO_2 干凝胶, 经 100 °C 烘干 5 h 和指定温度下煅烧 3 h 得到 TiO_2 样品. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 样品的制备, 按 1 g TiO_2 干凝胶 / 1 mL 1 mol · L⁻¹ H_2SO_4 溶液的比例, 对 TiO_2 干凝胶进行浸渍处理, 再经干燥和高温煅烧制成, 其热处理条件与 TiO_2 相同.

催化剂样品的比表面积测定采用 Micromeritics ASAP2000 型自动吸附仪. XRD 分析采用日本理学 D/MAX-3C 型 X 射线粉末衍射仪, $\text{Co K}\alpha$ 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. 微波吸收谱采用 GT-101 型自动网络分析器测定, 输入功率为 1 mW. 时间分辨吸收光谱采用美国 Varian 公司的 Cary 500 紫外 - 可见 - 近红外分光光度计, 使用的微波源功率 100 mW, 频率 36 GHz.

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, 由微波源 (100 mW)、石英管和

2001-09-25 收到初稿, 2001-12-21 收到修改稿. 联系人: 付贤智 (E-mail: xzfu@fzu.edu.cn). * 国家自然科学基金 (20133010, 20073007)、福建省自然科学基金 (D0020003) 及高等学校骨干教师计划资助项目

图1 TiO₂和SO₄²⁻/TiO₂催化剂的光催化反应性能

Fig. 1 Photocatalytic performance of TiO₂ and SO₄²⁻/TiO₂ catalysts

T1, T2: TiO₂; S1, S2: SO₄²⁻/TiO₂

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 ± 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. 催化剂用量为 0.6 g.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

TiO₂ 和 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂在晶相组成、晶粒大小和比表面积等方面存在显著差别^[6], SO₄²⁻ 改性有效抑制了锐钛矿向金红石相的转变、晶粒度的增加及比表面积的下降. 经过 500 °C 煅烧的 SO₄²⁻/TiO₂ 样品其主要晶相组成仍为具有较高光催化本征活性的锐钛矿 (89.7%), 比表面积是相应 TiO₂ 催化剂的 3.6 倍.

C₂H₄ 的气相光催化氧化反应实验结果 (图 1) 表明, SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂氧化分解有机物的光催化活性明显高于 TiO₂ 催化剂, 而在微波辐射和紫外光同时作用的反应条件下, 两种催化剂的光催化活性都有显著提高. 单独采用微波而无紫外光照的空白实验结果表明, 微波对 C₂H₄ 无降解作用. 因而, 光催化活性的提高是由微波-光催化耦合效应引起的. 特别是 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂, C₂H₄ 的转化率从 41% (UV) 提高到 62% (UV + MW). 由于经过 500 °C 煅烧的 TiO₂ 样品其晶相主要为金红石且光催化活性极低, 故图 1 中采用系列 TiO₂ 样品中经过 200 °C 煅烧的具有最高活性的 TiO₂ 样品与 500 °C 煅烧的

SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂进行比较.

SO₄²⁻/TiO₂ 样品在 26.5 ~ 40 GHz 的频率范围内微波吸收大于 25 dB^[6], 平均吸收率为 99.8%, 说明 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂强烈吸收微波. TiO₂ 催化剂在大于 30 GHz 频率范围内吸收也较大, 平均吸收率为 60%, 但比 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂的吸收率小.

2.2 紫外光与微波的协同作用机理

2.2.1 催化剂对微波功率的吸收

本文制备的多孔性大比表面的 TiO₂ 和 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂为纳米氧化物半导体材料, 与常规的晶态材料相比, 由于其小尺寸颗粒和庞大的体积百分比的界面特性, 界面原子排列和键的组态的无规则性较大, 使得二氧化钛基光催化剂中存在大量的缺陷. 一旦施加微波场时, 物质发生弛豫过程 (包括偶极子弛豫、界面极化和弛豫、空间电荷的极化和弛豫), 其介电常数发生改变, 导致介质损耗. 而偶极子弛豫对介电常数的贡献 $\Delta\epsilon$ 为^[7]:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{N\mu^2}{3kT}$$

其中 ϵ_s 为静态介电常数, ϵ_∞ 为高频介电常数, N 为缺陷浓度, μ 为偶极矩, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度.

由偶极子极化引起的复介电常数 $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ 与电位移 $D(\omega)$ 的关系满足:

$$D(\omega) = \epsilon^*(\omega) E(\omega) = [\epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)] E(\omega)$$

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} = \Delta\epsilon \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

E 为电场强度, ω 为外电场的角频率, τ 为晶格缺陷的偶极弛豫时间. 因此, 缺陷浓度 N 越高, 偶极子对介电常数的贡献越大, 引起的介电损失就越大.

单位体积物质对微波功率的吸收功率 P 为^[8]

$$P = (\epsilon_r E^2 \tan\delta) \omega, \quad \tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

式中 ϵ_r 为相对介电常数, 因此物质吸收微波的能力与介电损失直接相关, 缺陷浓度越高, 吸收功率 P 就越大. SO₄²⁻/TiO₂ 微波谱的 99% 以上的吸收, 证明了纳米催化剂中多缺陷的性质, 并且反映出其缺陷浓度大于 TiO₂ 催化剂, 这与活性表征结果

图2 TiO_2 催化剂的时间分辨紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 Time resolved UV-Vis absorption spectrum of TiO_2

$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的催化活性比 TiO_2 催化剂提高一倍是一致的。

2.2.2 微波的协同作用提高了催化剂对紫外光的吸收

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。显然,光致电子-空穴对的产生率的增加,电子-空穴对的复合率的减小,电子向界面转移速度的增加,都将导致光催化过程总量子效率的提高。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。考虑二氧化钛 E_g 附近的光吸收,其总的吸收系数 α 为^[9]

$$\alpha(\omega) = \alpha_a(\omega) + \alpha_d(\omega) \quad (1)$$

$$\alpha_a(\omega) = c_1(h\nu - E_g + k\theta)^2 N_\theta \quad (2)$$

$$\alpha_d(\omega) = c_1(h\nu - E_g - k\theta)^2 (N_\theta + 1) \quad (3)$$

$$N_\theta = \frac{1}{e^{\frac{k\theta}{kT}} - 1} \quad (4)$$

式中 $\alpha_a(\omega)$ 为吸收声子的吸收系数, $\alpha_d(\omega)$ 为发射声子的吸收系数, $\omega = 2\pi\nu$, $h\nu$ 为光子能量, k 玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, $k\theta$ 为声子能量, c_1 为常数, N_θ 为声子数。

由式(1)~(4)可以明显看出,伴有吸收或发射声子的非直接跃迁吸收系数与声子能量、温度有密切关系,总的吸收系数随声子能量的降低、系统温度

的升高而增大。对微波场中的光催化氧化反应,由于反应过程中多缺陷催化剂对微波的高吸收,一方面,导致与微波发生局域共振耦合的缺陷部位温度升高,使 N_θ 增大;另一方面,微波场对催化剂的极化作用使得声子与缺陷产生强烈的散射,降低了声子能量,从而使催化剂总的吸收系数增大。图2是在微波场作用下的时间分辨紫外-可见吸收光谱,在250~400 nm光谱范围,在微波场的作用下 TiO_2 催化剂的漫反射吸收系数 $F(R)$ 随时间缓慢地增强;随着微波场的关闭,催化剂的吸收系数 $F(R)$ 又随时间缓慢地减小。理论分析与吸收系数的动力学光谱数据的一致较好地说明了微波场存在的确实提高了催化剂对紫外光的吸收。但是,由于光催化剂是多缺陷、大比表面积复杂体系,活性的提高是多方面因素的综合作用结果。而微波场的极化作用给催化剂带来的缺陷也是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,提高了光催化剂的光催化氧化性能。由于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 系列催化剂的缺陷浓度大于 TiO_2 系列催化剂的缺陷浓度,且 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂在微波场中的吸收系数 $F(R)$ 的变化规律与 TiO_2 催化剂类似,微波的极化作用更强,因此在微波和紫外光的协同作用下,催化剂的活性提高更明显。

3 结论

在微波场中, TiO_2 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的光催化氧化性能得到明显改善。时间分辨紫外-可见吸收谱证实微波场的存在有效地提高了催化剂对紫外光的吸收率。

References

- Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, Bahnemann D W. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*: 69
- Renner R. *Environ. Sci. Tech.*, **1996**, *30*: 284
- Yin Dong-Hong, Yi Du-Lin, Fu Zai-Hui, Li Qian-He. *Chinese Journal of Catalysis*, **1999**, *20*(4): 419 [银董红,伊笃林,伏再辉,李谦和.催化学报(*Cuihua Xuebao*), **1999**, *20*(4): 419]
- Caddick S. *Tetrahedron*, **1995**, *51*(38): 10403
- Fu X, Clark L A, Yang Q, Anderson M A. *Environ. Sci. Tech.*, **1996**, *30*: 647
- Zheng Yi, Li Dan-Zhen, Fu Xian-Zhi. *Chem. J. Chinese Univ.*, **2001**, *22*(3): 443 [郑宜,李旦振,付贤智.高等学校化学学

- 报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2001**, **22**(3): 443]
- 7 Coelho R. Physics of Dielectrics for the Engineer. Trans. Li SY, Lü JL. Beijing: Science Press, 1984: 35 [电介质物理学. 李守义, 吕景楼译. 北京: 科学出版社, 1984: 35]
- 8 Duan Ai-Hong. *Journal of Yunnan Normal Univ.*, **1998**, **18**(3): 89 [段爱红. 云南师范大学学报 (*Yunnan Shifan Daxue Xuebao*), **1998**, **18**(3): 89]
- 9 Li Ming-Fu. Semiconductor Physics, Beijing: Science Press. 1991: 179 [李名复. 半导体物理. 北京: 科学出版社, 1991: 179]

Study on the Effect and Mechanism of the Coupling between Microwave and Photocatalysis *

Li Dan-Zhen Zheng Yi Fu Xian-Zhi
(*Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002*)

Abstract The TiO_2 and $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalysts were prepared by sol-gel method and characterized by X-ray diffraction, N_2 absorption analysis applying BET method, and microwave absorption spectrum. Photocatalytic oxidation of C_2H_4 in air stream was studied. The results (see Fig. 1) showed that the photocatalytic activity of both $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ and TiO_2 catalysts was obviously increased under the reaction condition of ultraviolet (UV) combined with microwave (MW). The time resolved UV-Vis absorption spectrum substantiated that absorptivity of UV of catalysts was effectively enhanced in the presence of microwave field (see Fig. 2). The improvement on photocatalytic activity was attributed to the polarization effect of the highly defected catalysts in microwave field, which increased the transition probability of photon-generated electrons and decreased the electron-hole recombination on semiconductor surface.

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