

文章编号: 0253-2409(2005)06-0736-06

Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ 上光催化 CO₂ 和丙烷合成异丁烯醛 反应性能的研究

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/V₂O₅-TiO₂/SiO₂, 用 X 射线衍射、比表面测定、红外光谱、拉曼光谱、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 CO₂ 和丙烷合成异丁烯醛的光促表面催化规律。结果表明, 半导体活性组分 V₂O₅ 和 TiO₂ 在所制备的催化剂 Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ 表面形成化学键联, 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 CO₂ 和丙烷的有效吸附使得其在较低温度下能促进异丁烯醛的紫外光化学合成。根据实验结果, 对光促 CO₂ 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

CO₂ 是温室效应气体, 也是潜在的炭资源和氧资源, 对其进行开发利用是科学家共同希望解决的难题^[1,2]。目前已有研究者利用分子氧或空气对丙烷等低碳烷烃进行光催化氧化合成丙酮等含氧化合物^[3,4], 而利用 CO₂ 和丙烷直接合成异丁烯醛的研究还鲜见报道, 该反应在合成化学、资源利用和环境保护方面都具有重大的意义。本文在光催化 CO₂ 和甲烷合成丙醇^[5]、CO₂ 和乙烷合成丙烯醛^[6]、CO₂ 和乙烯合成丙烯酸^[7]等研究的基础上, 设计和制备出金属修饰的负载型复合半导体材料 Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂, 促进了 CO₂ 和丙烷合成异丁烯醛目标反应的进行。

1 实验部分

1.1 固体材料的制备 以 TiCl₄、异丙醇和丙酮为原料, 采用表面改性法制备 Ti⁴⁺ 的单层覆盖率为 50% 的 TiO₂/SiO₂ 载体^[8]。以 V₂O₅ 为原料, 在自制玻璃反应器中于 90 °C 下与过量的浓盐酸 (HCl 36% ~ 38%, 密度 1.18 g/mL) 反应制得深褐色 VOCl₃ 的盐酸溶液, 加热蒸出过量的盐酸。室温下等体积浸渍 TiO₂/SiO₂ 载体(浸渍液的浓度按 V⁵⁺/Ti⁴⁺ 原子比为 1:1 的模型计算配制, 即 1.1 mol V⁵⁺/L), 振荡使得浸渍均匀, 浸渍样密封, 90 °C 反应 24 h。经干燥、氨水浸泡和洗涤过滤至无 Cl⁻ (AgNO₃ 检验),

110 °C 烘干 5 h, 马弗炉中 450 °C 焙烧 5 h 制得负载型表面复合物 V₂O₅-TiO₂/SiO₂, 再以定量的 Cu (NO₃)₂ · 3H₂O 溶液等体积浸渍, 400 °C 焙烧 5 h, 5% H₂-95% N₂ 混合气 300 °C 还原 7 h, 即得到所需的固体材料 Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂, 其中 Cu 的质量分数为 1%, TiO₂ 的质量分数为 10.1%, V₂O₅ 的质量分数为 11.7%。催化剂制好后密封保存。

1.2 固体材料表征 比表面积 (BET) 采用 CHEM-BET3000 脉冲气相色谱化学吸附仪测定。

X 射线衍射分析 (XRD) 采用 2308 型 X 射线衍射仪测定。实验条件: 辐射 Cu K α , 管电压 27.5 kV, 管电流 25 mA, 10° ~ 80° 扫描。

红外光谱 (IR) 采用 HITACHI270-30 型红外光谱仪 (分辨率为 2 cm⁻¹)、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。采用负载法制样, 扫描前样品片在红外池中用 6.67 mPa 高真空净化表面 2 h。固体样品的化学吸附性能的测定装置系统与固体红外光谱测定装置相同。试样在测定了固体红外光谱后, 通过气体引入系统通入超纯 C₃H₈ 气体于室温和 6.67 mPa 吸附 2 h, 进行红外扫描, 得到气相分子-固体表面体系的红外谱图, 抽真空至 0.133 mPa 消除吸附后余气, 进行吸附态的红外光谱测定。

收稿日期: 2005-04-08; 修回日期: 2005-07-27。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973 计划, 2001CCA03600)。

联系作者: 钟顺和, Tel: 022-87893574, E-mail: shzhong@public.tpt.tj.cn。

作者简介: 胡蓉蓉 (1977-), 女, 博士研究生, E-mail: hurongrong163@163.com。

激光拉曼光谱(Raman)采用 RFS100/S 型 FT-Raman 光谱仪测定,以 Nd:YAG 激光器(Ge Diode: 1 064 nm)为激发光源,光源狭缝宽度 7.0 mm,激光器的最大输出功率为 530 mW,检测器为 D-418-S(使用前经液氮冷却 1 h),扫描后的谱图用 OPUS-OS/2 软件进行处理。

紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)采用 Perkin Elmer-Lambda35 UV-Vis Spectrometer 测试,扫描 250 nm~700 nm,扫描狭缝为 2.0 nm。以 BaSO₄ 为标准白板调零,240 nm/min 的速率扫描,利用 UV-winlab 输出 UV-Vis DRS 谱图。

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。称取 500 mg 固体样品,装入 φ6 mm 石英管,升温到 400 °C,在 0.133 mPa 高真空下处理 2 h,得到清洁表面,反应管降至室温后,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 光促表面反应(PSSR)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。固体材料置于石英套管的夹层中(厚度 2 mm)装填量 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 目~40 目的石英砂。在光催化反应前,先用氮氢混合气将装填好的催化剂还原 1 h,保证铜以金属态存在。125 W,主波长 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量,经混合器混合后均匀流入反应器。原料气及反应产物用 HP-4 890D 型气相色谱在线分析。C₃H₈ 转化率($x_{C_3H_8}$)和产物 i 的选择性(s_i)分别按下式计算:

$$x_{C_3H_8} = \frac{\text{原料气中已消耗的摩尔数}}{\text{原料气中的总摩尔数}} \times 100\%$$

$$s_i = \frac{\text{生成产物消耗的摩尔数}}{\text{反应转化的摩尔数}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 固体材料的结构 固体材料的比表面测定结果为:SiO₂ 350 m²/g,Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ 催化剂 196.8 m²/g,后者比前者下降了 1/3,这是由于负载的活性组分部分进入了 SiO₂ 载体的介孔中,减小了自由体积而降低了表面积。采用这种表面改性法制备的负载型催化剂与体相 TiO₂ 或 V₂O₅ 相比,显然可获得更高的比表面积。

固体材料的 XRD 测定结果表明 Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ 催化剂与载体 SiO₂ 的 XRD 谱图基本相同,都只在 22° 处形成一个弥散的衍射峰,未出现晶相 V₂O₅、TiO₂ 或 Cu 的衍射峰,说明这些活性组分在载体 SiO₂ 表面的高度分散或单层排布,也可能形成小的分子簇或微晶畴。

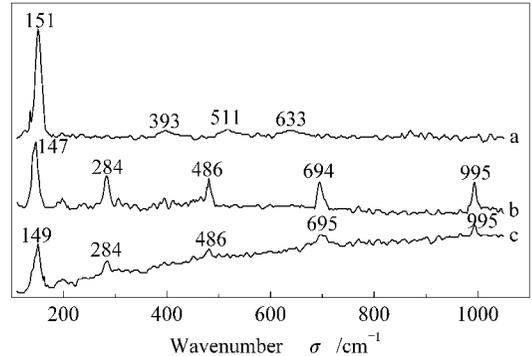


图 1 固体材料的拉曼谱图

Figure 1 Raman Spectra of TiO₂/SiO₂

a TiO₂/SiO₂; b V₂O₅/SiO₂; c Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂

固体材料的 Raman 表征结果见图 1。由图 1 可知,在 151 cm⁻¹、393 cm⁻¹、511 cm⁻¹、633 cm⁻¹ 处都有明显的拉曼特征峰^[9],这是锐钛矿型 TiO₂ 形成的标志,说明在 TiO₂/SiO₂ 表面存在着锐钛矿微晶。图 1b 中出现了具有 V₂O₅ 晶相的拉曼特征位移峰^[10] 147 cm⁻¹、284 cm⁻¹、486 cm⁻¹、694 cm⁻¹、995 cm⁻¹,这也说明了在 V₂O₅/SiO₂ 材料表面 V₂O₅ 微晶的形成。由图 1c 可知,代表 V₂O₅ 晶相的 Raman 特征峰 284 cm⁻¹、486 cm⁻¹、695 cm⁻¹、995 cm⁻¹ 均有一定程度的减弱,147 cm⁻¹ 处的谱峰则蓝移至 149 cm⁻¹ 处,从该峰的强度判断,应归属于锐钛矿 151 cm⁻¹ 处的谱峰和 V₂O₅ 147 cm⁻¹ 处谱峰的叠加。这是由于 TiO₂ 在载体表面对 V₂O₅ 有一定的分散作用,使得 V₂O₅ 的微晶尺度减小,进而造成的蓝移叠加现象。另外,Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ 催化剂的 Raman 图与 V₂O₅/SiO₂ 或 TiO₂/SiO₂ 相比,其基线向高波数处漂移,这是金属 Cu 在测量过程中的放热效应造成的。与 XRD 的结果不同,Raman 光谱的测定证明了在 Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ 催化剂表面同时存在着 V₂O₅ 和 TiO₂ 微晶,这是由于 XRD 测试的是样品的长程有序结构,而 Raman 谱图敏感于表面物种的短程有序结构,因而能检测出更小的微粒结构。

图 2 为固体材料的 IR 表征结果。TiO₂/SiO₂ 的 IR 谱图中除了 SiO₂ 载体在 1 165 cm⁻¹、1 080 cm⁻¹、

800 cm^{-1} 、460 cm^{-1} 处形成特征吸收峰外,还在 663 cm^{-1} 处出现 Ti—O 键的振动吸收峰,说明 TiO_2 和 SiO_2 有一定的相互作用,且 960 cm^{-1} 出现的新吸收峰与单纯的 Ti—O 及 Si—O 键的振频相差很大,可归属为材料表面形成的 Ti—O—Si 键的振频^[8]。由图 2b 可知, SiO_2 载体的各振动峰无明显变化,1030 cm^{-1} 、840 cm^{-1} 处的谱峰分别为 $\text{V}=\text{O}$ 和 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 的振动吸收,660 cm^{-1} 、962 cm^{-1} 处的谱峰对应于 Ti—O—Ti 和 Ti—O—Si 的振动吸收;出现的新吸收峰 940 cm^{-1} 及 776 cm^{-1} 则归属于 $\text{V}-\text{O}-\text{Si}$ ^[11] 和 $\text{V}-\text{O}-\text{Ti}$ 的振动吸收,即固体材料中存在 V_2O_5 和 TiO_2 之间的键联。此外,固体材料的 IR 谱中无 Cu—O 键的吸收峰,表明其表面的 Cu 物种得到彻底的还原,以负载的形式存在。

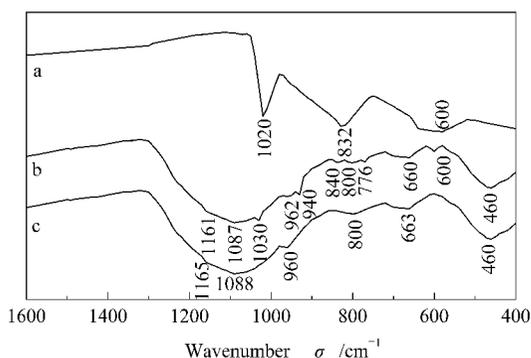


图 2 固体材料的红外谱图

Figure 2 IR Spectra of samples

a V_2O_5 ; b $\text{Cu}/\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$; c $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

图 3 为固体材料的紫外可见漫反射测定结果。由图 3c 可知,200 nm ~ 400 nm 出现了明显的吸收带,并在 230 nm 和 330 nm 处出现了两个明显的吸收峰,它们分别代表四配位钛和锐钛矿的特征峰^[12]。由图 3b 可知,由于 $\text{O } 2p \rightarrow \text{V } 3d$ 的电荷转移,它形成的吸收带出现在 200 nm ~ 600 nm,400 nm ~ 480 nm 的吸收带是八面体配位钒的电荷转移跃迁带,300 nm ~ 350 nm 的吸收带是四面体配位钒的电荷转移跃迁带,而 200 nm ~ 300 nm 的吸收带则是表征高度孤立的四面体钒^[13]。由图 3d 可知,材料在 200 nm ~ 350 nm 形成了宽而连续的吸收带,该谱带的形成应归属于 $\text{O } 2p \rightarrow \text{Ti } 3d$ 和 $\text{O } 2p \rightarrow \text{V } 3d$ 电荷转移共同作用的结果,说明了 V_2O_5 和 TiO_2 在载体表面形成了非机械的复合,存在一定的化学键联,这也印证了 IR 表征的结果, $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 在 410 nm 左右也出现了一明显的紫外吸收峰,该峰的存在说

明在固体材料 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的表面,除了有四面体配位的钒外,还存在大量八面体配位的钒。由图 3e 可知,该材料在 200 nm ~ 800 nm 形成了宽而强的吸收峰,这是由于负载了金属的缘故,它促使固体材料的吸光区域由紫外光区拓展至可见光区。

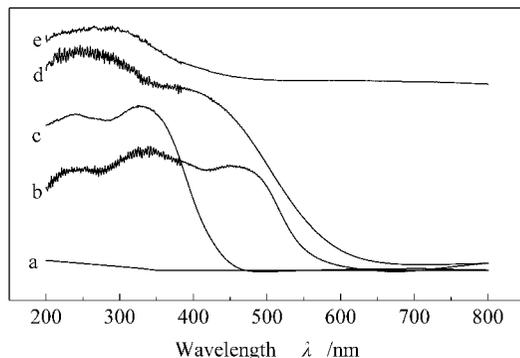


图 3 固体材料的紫外可见漫反射谱图

Figure 3 UV-Vis DRS Spectra of samples

a SiO_2 ; b V_2O_5 ; c TiO_2 ; d $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$; e $\text{Cu}/\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

通过上述的表征,确定了固体材料表面存在的活性吸附位如金属位 Cu, Lewis 酸位 Ti^{4+} 以及 Lewis 碱位桥氧 $\text{V}-\text{O}-\text{Ti}$ 和端氧 $\text{V}=\text{O}$,也进一步地说明了主要活性组分铜、钒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同样可从图 3 的紫外可见漫反射测定结果中进行说明。由图 3a 可知,它对紫外光基本不吸收,因此可作为光催化剂的理想载体材料。由图 3c 可知,它对紫外光的吸收基本集中在 200 nm ~ 400 nm。而 V_2O_5 (图 3b) 的禁带较窄 ($E_g = 2.1 \text{ eV}$),对紫外光的吸收范围相对较宽,可达到 200 nm ~ 600 nm。 V_2O_5 和 TiO_2 复合后, $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的吸收带边有一定程度的红移 (图 3d) 这是由于 V 和 Ti 的电负性有所差别,通过桥氧复合而改变了单纯 $\text{V}-\text{O}$ 键电子特性所致。但添加金属 Cu 后,固体材料 $\text{Cu}/\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的吸光性能明显改变 (图 3e),在整个光域都有明显的吸收,这保证了固体材料能对 365 nm 主波长高压汞灯的辐照进行充分的吸收,为所制催化剂在光反应中的应用提供了必要的实验依据。

2.3 C_3H_8 和 CO_2 在固体表面的化学吸附 图 4 为 C_3H_8 在固体材料表面吸附的 IR 图。通过对比图 4a 和图 4b 可知, $\text{Cu}/\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂在 770 cm^{-1} 、810 cm^{-1} 、1385 cm^{-1} 、1450 cm^{-1} 、2910 cm^{-1} 和

2950 cm⁻¹处形成了六个丙烷吸收峰。其中 770 cm⁻¹处对应亚甲基的平面摇摆振动(图 4a 的 740 cm⁻¹); 810 cm⁻¹处的吸收峰是 C—Cδ 键的振动吸收(对应图 4a 的 800 cm⁻¹); 1450 cm⁻¹、1385 cm⁻¹处的吸收峰分别是由甲基的对称变形振动和非对称变形振动(对应图 4a 中的 1480 和 1395 cm⁻¹)形成的; 2910 cm⁻¹和 2950 cm⁻¹处的吸收峰是由亚甲基和甲基的 C—H 键的伸缩振动引起的(对应图 4a 中的 2880 cm⁻¹)。由于吸附态分子中亚甲基和甲基的 C—H 键振频变化较大,可以确定 C₃H₈ 分子是以 C—H 键中的 H 吸附在 Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ 表面。通过对比图 4b 和图 4c 还发现,吸附了 C₃H₈ 后,催化剂表面的 V=O 键伸缩振动的波数有明显变化,由原来的 1030 cm⁻¹ 蓝移至 1060 cm⁻¹,而其他的表面键(如 V—O—V、V—O—Ti、Ti—O—Ti 等)的振频基本未变或变化很少,这些表明 Lewis 碱位 V=O 键上的端基 O 是 Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ 表面的活性吸附位。

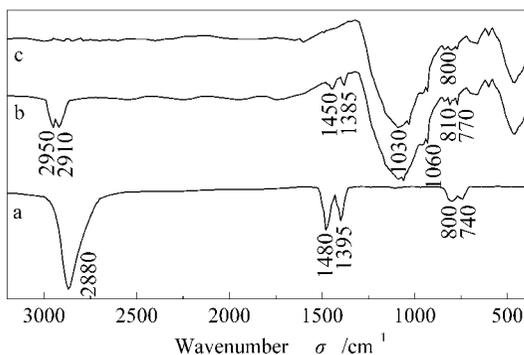


图 4 Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ 上丙烷的红外吸附谱图

Figure 4 IR spectra of C₃H₈ adsorbed on samples

a. C₃H₈; b. Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ + C₃H₈(ad);

c. Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂

固体材料吸附 C₃H₈ 和 CO₂ 的 TPD—MS 谱图见图 5。由图 5 可以看出, C₃H₈ 存在两个脱附峰(74 °C 和 208 °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;高温脱附峰面积大,属于甲基和亚甲基双位吸附脱附峰。

图 6 为 CO₂ 在固体材料表面吸附的 IR 图。比较图 6a 和图 6b 可以看出,CO₂ 吸附在催化剂表面后,气态 CO₂ 的特征振动吸收峰消失,同时出现了一系列新的吸收峰。其中 1523 cm⁻¹、1391 cm⁻¹ 处的峰是 CO₂ 在载体上吸附形成的单齿碳酸盐的振动吸收峰;1550 cm⁻¹、1314 cm⁻¹ 处的峰归属于 Cu 上形成的 CO₂ 剪式吸附态的非对称和对称伸缩振

动吸收峰;1950 cm⁻¹ 处的谱带对应于 CO₂ 在 Cu 位上形成的线式吸附态的振动吸收峰;1120 cm⁻¹ 和 993 cm⁻¹ 处的峰则归属于 CO₂ 的卧式吸附态振动吸收峰^[5,11,14]。比较 6b 和图 6c 还发现,吸附 CO₂ 后,Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ 催化剂表面本身的 V—O 键吸收峰也发生了变化,由 840 cm⁻¹ 移至 830 cm⁻¹,Ti—O 键的吸收峰由 660 cm⁻¹ 移至 651 cm⁻¹,V—O—Ti 键的伸缩振动也由 776 cm⁻¹ 移至 743 cm⁻¹,而 V=O 键的吸收峰则没有明显变化,说明金属位 Cu, Lewis 酸位 Ti⁴⁺、V⁵⁺ 以及 Lewis 碱位桥氧 V—O—Ti 是 CO₂ 吸附的主要活性位。

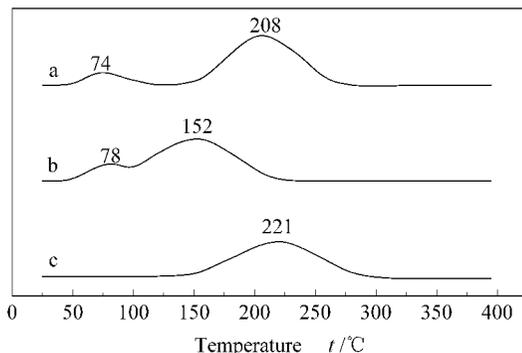


图 5 Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ 上丙烷和二氧化碳的 TPD-MS 谱图

Figure 5 TPD-MS profiles of CO₂ or C₃H₈ adsorbed on Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂

a. Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ + C₃H₈(ad), m/z = 44 ;

b. Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ + CO₂(ad), m/z = 44 ;

c. Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ + CO₂(ad), m/z = 28

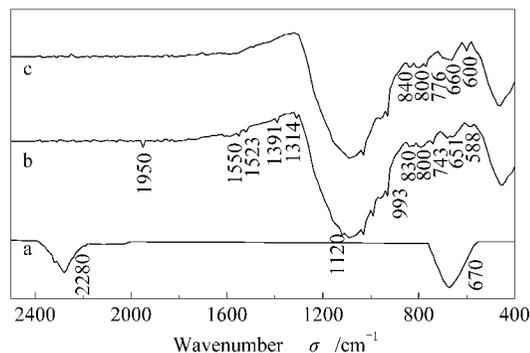


图 6 Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ 上二氧化碳的红外吸附谱图

Figure 6 IR spectra of CO₂ adsorbed on Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂

a. CO₂; b. Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ + CO₂(ad);

c. Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂

图 5a 和图 5b 也表明,以 m/z = 44(CO₂ 主峰) 检测时,在 78 °C 和 152 °C 出现了两个交叠的脱附峰,

其中前者为作用较弱的线式吸附态 CO_2 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_2 物种的脱附峰。以 $m/z = 28$ (CO 主峰)检测时,在 221°C 出现单峰,该峰应归属于卧式吸附态 CO_2 的脱附单峰。

2.4 反应实验结果 表 1 为光促表面催化反应的实验结果。反应在常压、混合气流量 18 mL/min 、空速 150 h^{-1} 及原料摩尔比 $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:1$ 下进行。采用主波长为 365 nm 、光强 0.65 mW/cm^2 紫外灯为光源。实验发现,无光照时,实验温度范围内均未检测到 CO_2 和 C_3H_8 间发生的任何反应,尽管 TPD-MS 实验表明卧式吸附态的 CO_2 在 221°C 时以 CO 形式脱附,但因反应微弱而没有测出。引入光照后,即使在较低的温度下,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,丙烷的转化率有小幅增加,但异丁烯醛的选择性下降,当反应温度为 120°C 时,目标产物异丁烯醛的收率最高。

表 1 光促表面催化 CO_2 和丙烷合成含氧化合物的反应结果

Table 1 Results of photo-stimulated surface reaction of CO_2 and C_3H_8 to oxygenates

UV radiation	Temp. $t/^\circ\text{C}$	Conv. $x_{\text{C}_3\text{H}_8}/\%$	Selectivity $s/\%$		
			$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	CH_3COCH_3	Other
No	25~200	0.00	-	-	-
Yes	25	0.00	-	-	-
Yes	80	0.52	90.6	6.5	2.9
Yes	100	0.98	88.3	9.7	2.0
Yes	120	1.33	85.2	13.9	0.9
Yes	150	1.46	76.5	23.0	0.5
Yes	200	1.51	73.8	25.7	0.5

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 $\text{Cu}/\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 对 C_3H_8 和

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 CO_2 和 C_3H_8 能得到较好的化学吸附作用,而且半导体的复合效应及金属的 Scottly 能垒效应还提高了材料对光生载流子的分离能力,使得 CO_2 和 C_3H_8 合成异丁烯醛的反应得以最终实现。

光促表面催化 CO_2 和 C_3H_8 合成异丁烯醛反应的机理可表示如下: CO_2 在金属 Cu 和 Lewis 酸位的协同作用下形成高活性的卧式吸附态,使其 $\text{C}=\text{O}$ 键得到活化为 $\text{C}-\text{O}$ 单键;丙烷则在 Lewis 碱位 $\text{V}=\text{O}$ 键端键氧的作用下,以其甲基和亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 键上的 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, CO_2 的 $\text{C}-\text{O}$ 键断裂形成吸附态的 CO 和 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 $\text{V}=\text{O}$ 键端氧上的 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 V^{n+} 的缺位上。

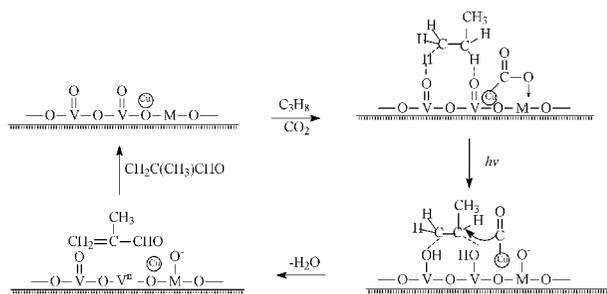


图 7 光促表面催化 CO_2 和丙烷合成异丁烯醛的反应机理
Figure 7 A mechanism of photo-stimulated surface reaction of CO_2 and C_3H_8 to methin (M = Ti or V)

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] 王大文,钟顺和. 二氧化碳和丙烯直接合成甲基丙烯酸 CuPW/TiO_2 催化剂的研究[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(2): 219-224. (WANG Da-wen, ZHONG Shun-he. Study on CuPW/TiO_2 catalyst for direct synthesis of MAA from propylene and carbon dioxide[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(2): 219-224.)
- [2] ASEN K I, WILHELMSEN K, BRUUN T. Method for recovering CO_2 [P]. WO:00/33942, 2000-06-15.
- [3] TEUNEHRO T, TEREMURA K. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysts at low levels of loading: Preparation, structure and photocatalysis[J]. J Photochem Photobiol A, 2002, 148(1-3): 277-281.
- [4] BRIGDEN C T, POULSTON S, TWIGG M V, WALKER A P, WILKINS A J J. Photo-oxidation of short-chain hydrocarbons over titania[J]. Appl Catal B, 2001, 32(1-2): 63-71.
- [5] SHI D, FENG Y, ZHONG S. Photocatalytic conversion of CH_4 and CO_2 to oxygenated compounds over $\text{Cu}/\text{CdS}-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst[J]. Catal Today, 2004, 98(4): 505-509.
- [6] WANG X-T, ZHONG S-H, XIAO X-F. Photo-catalysis of ethane and carbon dioxide to produce hydrocarbon oxygenates over $\text{ZnO}-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst[J]. J Mol Catal A, 2005, 229(1-2): 87-93.
- [7] 赵春,钟顺和. 光促 CO_2 和乙烯合成丙烯酸 $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ 催化剂的研究[J]. 应用化学, 2005, 22(4): 349-354.

- (ZHAO Chun , ZHONG Shun-he. A ZnO-TiO₂ photocatalyst for synthesis of acrylic acid from CO₂ and ethene[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry , 2005 , **22**(4) : 349-354.)
- [8] 钟顺和, 王杰慧, 康庆华, 王晶, 孟庆祥. TiO₂/SiO₂ 表面复合物的制备与表征[J]. 石油化工, 1993 , **22**(5) : 307-310.
(ZHONG Shun-he , WANG Jie-hui , KANG Qing-hua , WANG Jing , MENG Qing-xiang. Preparation and characterization of TiO₂/SiO₂ surface compound[J]. Petrochemical Technology , 1993 , **22**(5) : 307-312.)
- [9] GAO X , BARE S R , FIERRO J I G , BANARES M A , WACHS I E. Preparation and in situ spectroscopic characterization of molecularly dispersed titanium oxide on silica[J]. J Phys Chem B , 1998 , **102**(29) : 5653-5666.
- [10] DIAS C R , PORTELA M F , BANARES M A , GALAN-FERERES M , LOPEZ-GRANADOS M , PENNA M A , FIERRO J L G. Selective oxidation of *o*-xylene over ternary V—Ti—Si catalysts[J]. Appl Catal A , 2002 , **224**(1-2) : 141-151.
- [11] 邵怀启, 钟顺和. CO₂ 氧化丙烷脱氢 MoO₃-V₂O₅/SiO₂ 催化剂研究[J]. 分子催化, 2004 , **18**(2) : 87-92.
(SHAO Huai-qi , ZHONG Shun-he. MoO₃-V₂O₅/SiO₂ catalyst for oxidative dehydrogenation of propane with CO₂[J]. Journal of Molecular Catalysis (China) , 2004 , **18**(2) : 87-92.)
- [12] BENGUA J F , GALLEGOS N G , MARCHETTI S G , ALVAREZ A M , CAGNOLI M V , YERAMIAN A A. Influence of TS-1 structural properties and operation conditions on benzene catalytic oxidation with H₂O₂[J]. Microporous Mesoporous Mater , 1998 , **24**(4-6) : 163-172.
- [13] BLASCO T , CONCEPCION P , NIETO J M L , PEREZPARIENTE J. Preparation , characterization , and catalytic properties of VAPO-5 for the oxydehydrogenation of propane[J]. J Catal , 1995 , **152**(1) : 1-17.
- [14] 陈崧哲, 钟顺和. Cu/ZnO-NiO 上光促表面催化二氧化碳和水反应规律的研究[J]. 高等学校化学学报, 2003 , **24**(1) : 135-139.
(CHEN Song-zhe , ZHONG Shun-he. Studies on the photo stimulated surface-catalytic reaction of carbon dioxide and water over Cu/ZnO-NiO [J]. Chemical Journal of Chinese University , 2003 , **24**(1) : 135-139.)

Photocatalytic reaction for synthesizing methacrolein from C₃H₈ and CO₂ on Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂

HU Rong-rong , ZHONG Shun-he

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

Abstract : Photocatalytic reaction for synthesizing methacrolein from C₃H₈ and CO₂ on semiconductors has a great significance in utilization of alkanes and protection of environment. Solid material of metal-decorated coupled semiconductors Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ , prepared by chemical modification method and the isovolumetric impregnation method , was introduced into photo-stimulated surface reaction (PSSR) process to synthesize methacrolein from propane and carbon dioxide. BET , XRD , TEM , IR , Raman and UV-VIS DRS techniques were used to characterize the surface structure , photon absorbing and chemisorbing ability of the material. It was shown that the active species of the photocatalyst Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ , are dispersed well on the surface of the support : the extremely small particles of V₂O₅ , and TiO₂ crystallites exist on the surface of SiO₂ , while the metal Cu is then highly dispersed in the surface of these semiconductors. Another distinct characterization of these materials on their surface structures is that the semiconductor V₂O₅ is coupled with TiO₂ by V—O—Ti bonds. They also form the chemical bonds with silica , which increase the combination of active species and the support. In addition , there exist abundant active sites on the surfaces of the three photocatalysts such as metallic site Cu , Lewis acid sites Tiⁿ⁺ or Vⁿ⁺ and Lewis base sites M=O or V—O—Ti. The modification to metal Cu is helpful to expend the light-responding scope of the material , which also can improve the photo absorbing ability of the whole reaction. The active chemisorbing of CO₂ and propane on the catalyst greatly promotes the photochemical synthesis of methactolein , even in low temperature. Based on the experiments , the mechanism of photo-stimulated surface reaction for synthesizing methacrolein from C₃H₈ and CO₂ on Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂ was proposed.

Key words : coupled semiconductors ; photocatalysis , propane ; carbon dioxide ; methacrolein

Foundation item : Major State Basic Research Development Program of China (973 Program , 2001CCA03600) .

Corresponding author : ZHONG Shun-he , Tel : 022-87893574 , E-mail : shzhong@public.tpt.tj.cn.

Author introduction : HU Rong-rong (1977-) , female , Ph. D. student , E-mail : hurongrong163@163.com.