

Au/TiO₂ 催化剂的制备及低级醇类的光催化消除

吴湘江, 蒋耀辉, 彭振山, 韦宗元, 邓 谦, 蔡铁军

(湖南科技大学 化学化工学院, 湘潭 411201)

摘 要: 采用沉积-沉淀法制备 Au/TiO₂ 催化剂, 并用 IR、TG-DTA、XRD、TEM、BET、FL、XPS、UV-vis DRS 和 PL 等分析方法对其进行表征; 测试和计算在甲醇的光催化消除反应中 Au/TiO₂ 催化剂的动力学参数; 以低级醇类消除反应为模式反应评价催化剂在紫外光照下的光催化性能。结果表明: Au 质量分数为 1% 的 Au/TiO₂ 催化剂在 200 °C 下活化 4 h 的光催化活性最佳, 0.15 g 催化剂可将初始浓度为 7.0 g/m³、流速为 12.5 mL/min 的甲醇和初始浓度为 2.14 g/m³、流速为 5 mL/min 的乙醇以及初始浓度为 2.21 g/m³、流速为 4 mL/min 的正丙醇完全消除; 得到的反应活化能 $E_a = 14.80$ kJ/mol, 拟合的曲线线性关系好 ($R = 0.981$), 符合一级动力学反应规律。

关键词: Au/TiO₂; 光催化消除; 甲醇; 乙醇; 正丙醇

中图分类号: O 643

文献标识码: A

Preparation of Au/TiO₂ catalyst and their performance for photo-catalytic elimination of light alcohols

WU Xiang-jiang, JINAG Yao-hui, PENG Zhen-shan, WEI Zong-yuan, DENG Qian, CAI Tie-jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: Au/TiO₂ catalyst was prepared by deposition-precipitation methods, and characterized by IR, TG-DTA, XRD, TEM, BET, FL, XPS and UV-vis DRS spectrum analysis. The dynamic parameters of the elimination of methanol over Au/TiO₂ catalyst were also tested and computed. The photocatalytic eliminations of alcohol steams (methanol, ethanol, n-propanol) were used as model reaction to evaluate the photocatalytic activity of the catalyst under ultraviolet light irradiation. The results show that TiO₂ catalyst doped with 1% Au activated under 400 °C for 4 h has the highest activity. Methanol with initial concentration of 7.0 g/m³ and flow rate of 12.5 mL/min, ethanol with initial concentration of 2.14 g/m³ and flow rate of 5 mL/min, propanol with initial concentration of 2.21 g/m³ and flow rate of 4.0 mL/min can be completely eliminated when 0.15 g catalysts are used. The activation energy is 14.80 kJ/mol, the pre-exponential factor is 1.126 1/s and the correlation coefficient R is 0.981 1, which accords to the first order dynamics law.

Key words: Au/TiO₂; photocatalytic elimination; methanol; ethanol; propanol

在多相催化反应所用的半导体催化剂中, TiO₂ 以其无毒、催化活性高、稳定性好及其抗氧化能强等优点而备受青睐。然而, 较低的光量子效率和较慢的反应速率限制了 TiO₂ 光催化技术的实质性进程。在 TiO₂

光催化体系中引入贵金属后, 贵金属作为光生电子(e)的接收器, 可促进复合系统界面的载流子输运, 使光生电子(e)在金属表面积累, 而空穴(h)则留在 TiO₂ 表面。

基金项目: 湖南省教育厅重点科学研究资助项目(06A015); 湖南省有机重点学科资助项目

收稿日期: 2008-07-25; 修订日期: 2008-11-10

通讯作者: 蔡铁军, 教授; 电话: 0732-8290476; E-mail: tjcai53@163.com

长期以来, Au 被认为是催化活性较差的金属元素, 主要是因为其 5d 电子为全填充状态, 且第一电离能较高(890 kJ/mol)。室温下它对很多气体分子都表现出惰性, 仅 HCOOH, H₂S 和硫醇等能在其表面吸附^[1-2]。1977 年, HUBER 等^[3]报道了 Au 在 30~40 K 时对 CO 氧化具有反应活性, Au 催化剂才开始受到广泛的关注。近年来, 有关 Au 催化剂方面的研究取得较大进展, 许多研究表明, 当纳米 Au 沉积在金属氧化物的表面, 它对 CO 的氧化活性显著增加^[4-6], 并且对多种多相有机合成反应也显示出较高的催化活性^[7]。但是, 担载型 Au 催化剂用于光催化氧化有机污染物方面的研究还少见报道, 特别是用于气相方面的研究更是少见。

低级醇(甲醇、乙醇、异丙醇和正丙醇)是一类易燃易爆挥发的重要化工原料和溶剂, 在空气中的爆炸极限分别为 5.5%~36%、4.3%~19%、3.8%~10.2% 和 2.5%~8.7%(体积分数)。除乙醇对人体危害较小外, 其他三种醇对人体均有很大的危害。正丙醇的大鼠经口的毒性半衰期是 1.87 g/kg。中国标准(GB16297—1996)^[8]中规定甲醇的最高允许浓度仅为 190 mg/m³。因此, 对空气中低级醇蒸汽的消除具有较大的环保价值。

在此, 本文作者采用沉积-沉淀法制备 Au/TiO₂ 光催化剂, 并利用 TG-DTA、XRD、DRS 和 TEM 等分析手段对催化剂进行表征。以低级醇类为探针, 在紫外光照下进行光催化消除反应, 考察制备条件对催化剂活性的影响, 研究催化剂光催化消除低级醇类的实验条件。

1 实验

1.1 实验仪器与试剂

主要实验仪器如下: 美国 Perkin-Elmer 公司的 PE-2000 型红外光谱仪, 扫描范围为 4 000~450 cm⁻¹; 北京光学仪器厂的 WCT-IA 型微机差热天平, 空气气氛中加热, 升温速率 10 °C/min; 日本日立高技术公司的 F4500 型荧光分光光度仪, 波长范围 270~600 nm; 美国 Quantachrome 公司的 Chem-bet3000 型化学吸附仪, 在 150 °C 下用氦气吹扫脱气, 测 BET 比表面积, 吸附气体 N₂ 含量为 13%, 流速为 20 mL/min, 以液氮为冷阱; 美国 Perkin-Elmer 公司的 PE-Lambda 35 光谱仪(测紫外可见漫反射), 带 5°积分球附件进行测定, 测定波长范围: 600~200 nm, 以 BaSO₄ 作背景; 日本电子公司的 JEOL JEM-100CXII 透射电镜, 100 kV 样

品乙醇分散, 超声波振荡 3 min 制样; 日本的 Rigaku Dmax-rA X 射线衍射仪, 射线为单色高强 Cu K_α (λ=0.154 18 nm, 40 kV, 50 mA); 英国 KRATOS 公司的 XSAM800 光电子能谱仪, 激发源为 Mg K_α 1 253.6 eV, 电流为 16 mA, 电压为 12.5 kV, 分析室真空度优于 5×10⁻⁷ Pa, 分析器模式为 FRR, 中分辨, 以污染碳 C 1s 为 285.0 eV 作能量参考; 以及上海科创色谱仪器公司生产的 GC9800 气相色谱仪(Porapak-Q 色谱柱, 配带浙江大学智达信息工程有限公司的 N2000 型色谱工作站)。

实验中使用的主要试剂如下: 钛酸四丁酯(天津市科密欧化学试剂开发中心); 无水乙醇(安徽特酒总厂); 冰乙酸(湖北大学化工厂); 甲醇(湖南师大化学试剂厂); HAuCl₄(天津市科密欧化学试剂开发中心); 正丙醇(湖南师大化学试剂厂)。以上试剂均为分析纯。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 TiO₂ 的制备

以钛酸四丁酯为前驱体, 采用溶胶-凝胶法^[9]制备 TiO₂。先将钛酸四丁酯溶解在一定量的无水乙醇中, 并不停地搅拌, 生成 A 溶液; 将一定量的无水乙醇、乙酸、蒸馏水混合, 摇匀生成 B 溶液, 转移至分液漏斗中, 缓慢滴加到 A 溶液中, 继续搅拌 2 h, 然后将其静置陈化 1 d。微波小火干燥, 得到淡黄色晶体, 研磨干燥后的晶体, 用马弗炉在一定温度下焙烧活化, 最终得到白色 TiO₂ 粉体。

1.2.2 Au/TiO₂ 的制备

采用沉积-沉淀法^[10]制备 Au/TiO₂ 催化剂。将一定浓度的 HAuCl₄ 溶液滴加到 TiO₂(预先于 500 °C 空气中焙烧活化 4 h)悬浮液中, 同时用 KOH 溶液调节至 pH 值至 7, 然后在一定温度下继续反应 2 h, 60 °C 干燥。在一定温度下于空气中焙烧 4 h, 即制得一定 Au 担载量的 Au/TiO₂ 催化剂。在制备过程中, 溶液无损失, 也没有经过洗涤, 因而催化剂中 Au 的含量就是加入量。

1.3 光催化实验

光催化实验在自行设计的连续流动光催化反应体系中进行。光催化反应器由石英玻璃(L 260 mm、d 6 mm)反应管, 两支 8 W(主波长 253.7 nm)紫外灯组成。石英管内填充石英棉, 均匀分散 0.15 g 催化剂。通过空气鼓泡定量从醇类溶液中带出醇蒸汽, 与起稀释作用的空气混合构成模拟污染空气。通过改变鼓泡气和稀释气的比例来控制其初始浓度。一定流速的模拟污染空气经反应器催化反应后出来的气体通过六通阀取样, 色谱上氢火焰离子化检测器(FID)在线检测醇类浓

度。在无光照下将反应气通入反应管, 待色谱分析结果显示醇类浓度恒定后, 打开紫外灯进行光催化反应。每 20 min 采样分析一次, 检测反应后气体中醇类的浓度, 直至反应后的醇类浓度不变, 即反应达到平衡。

空白实验如下: 在有催化剂无光照以及无催化剂有光照条件时分别进行醇类的消除反应。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备条件的优化

2.1.1 焙烧温度对光催化活性的影响

在其他实验条件相同(原料气浓度 10.33 g/m³, 体系流速 12.5 mL/min)的情况下, 分别将催化剂在 150、175、200、225、250 和 300 °C 下焙烧 4 h, 考察其对甲醇的催化性能的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 在 200 °C 下焙烧 4 h, 催化消除甲醇的消除率达到最大值 80.65%。

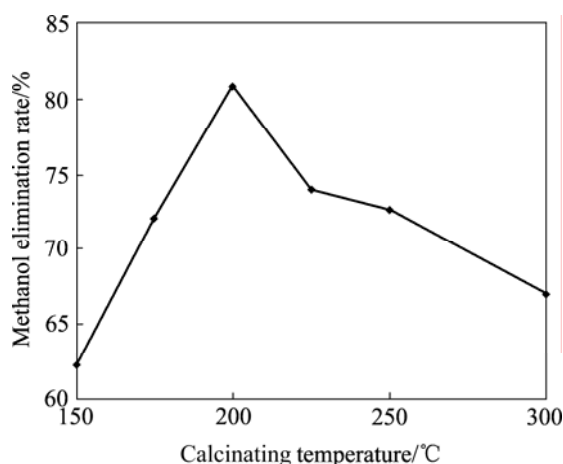


图 1 焙烧温度对光催化活性的影响

Fig.1 Effect of calcining temperature on photocatalytic activity

表面修饰 Au 的 TiO₂ 纳米粒子的光催化活性主要受 Au 的存在形式和 TiO₂ 自身的性质如粒子尺寸、晶型结构和表面组成等的影响。随着温度的升高, Au 原子簇的聚集尺寸也会逐渐增大, 其捕获光生电子的能力可能随之增强, 但当 Au 原子簇的聚集尺寸过大时, 则可能反而使其捕获光生电子的效率降低^[11]。在以后的实验中催化剂的活化温度均选取 200 °C。

2.1.2 Au 掺杂量对光催化活性的影响

在其他实验条件相同的情况下, 即原料气浓度 10.33 g/m³、体系流速 12.5 mL/min、催化剂用量 0.15 g 时, 测定不同 Au 含量的 Au/TiO₂ 催化剂的光催化活

性, 结果如图 2 所示。由图可知, Au 的最佳掺杂量为 1%。一般来讲, 贵金属的担载量与催化活性之间有一个最佳值。这是因为: 一方面, 贵金属作为电子俘获中心能提高载流子的分离效率, 可以有效地抑制光生电子-空穴的复合, 从而加速光催化反应速率提高 TiO₂ 纳米粒子的光催化活性; 另一方面, 过量 Au 沉积在 TiO₂ 表面屏蔽 TiO₂ 对入射光的吸收, 可能会使 TiO₂ 本身接受光照的有效面积减小。所以, 在以下实验中均选用 Au(1.0%)/TiO₂ 为催化剂。

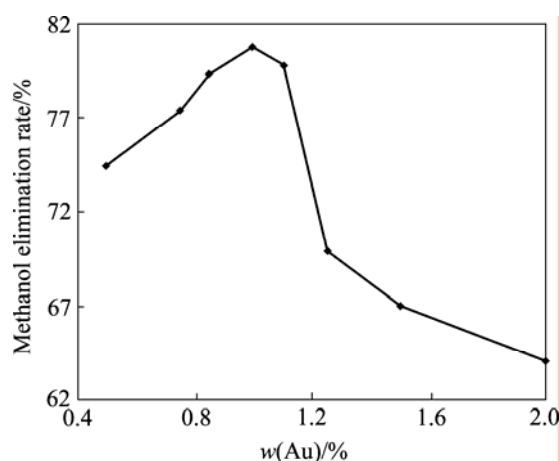


图 2 Au 含量对光催化活性的影响

Fig.2 Effect of Au content on photocatalytic activity

2.2 催化剂的表征

2.2.1 催化剂的 FT-IR 分析

为了考察活化对催化剂的影响, 分别对活化 TiO₂, 500 °C 焙烧 4 h 的 TiO₂ 和 200 °C 焙烧 4 h 的 Au(1.0%)/TiO₂ 进行了红外光谱分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 活化前 TiO₂ 的谱峰中, 3 390 和 1 630 cm⁻¹(肩峰)处是水和醇的—OH 振动峰; 1 538、1 446 和 2 958 cm⁻¹处是甲基、亚甲基的振动峰; 1 209 和 822 cm⁻¹处为伯醇的振动峰; 661.9 cm⁻¹处为 Ti—OH 和 Ti—O 的振动峰; 由于 TiO₂ 采用溶胶-凝胶法制备, 存在残留物丁醇和溶剂乙醇。500 °C 活化后, 有机物都已挥发, 故相应的振动峰消失, 但保留 3 400 和 1 630 cm⁻¹处 O—H 的弯曲振动特征峰。因为焙烧后的 TiO₂ 释放在自然环境中, 会吸附空气中的水, 故保留水的 O—H 振动峰。表明 TiO₂ 中有表面羟基的存在; TiO₂ 表面的羟基对催化反应非常有利。焙烧后 Ti—OH 和 Ti—O 的振动峰变为 714 cm⁻¹的宽吸收峰。因为焙烧后 TiO₂ 晶化, TiO₂ 颗粒尺寸逐渐变大, 吸收峰变宽。

掺杂 Au 且在 200 °C 活化 4 h 的 Au(1.0%)/TiO₂ 的红外光谱与 500 °C 活化后的 TiO₂ 的红外光谱没有很大的变化, 只是个别峰的位置发生移动。这是由于掺

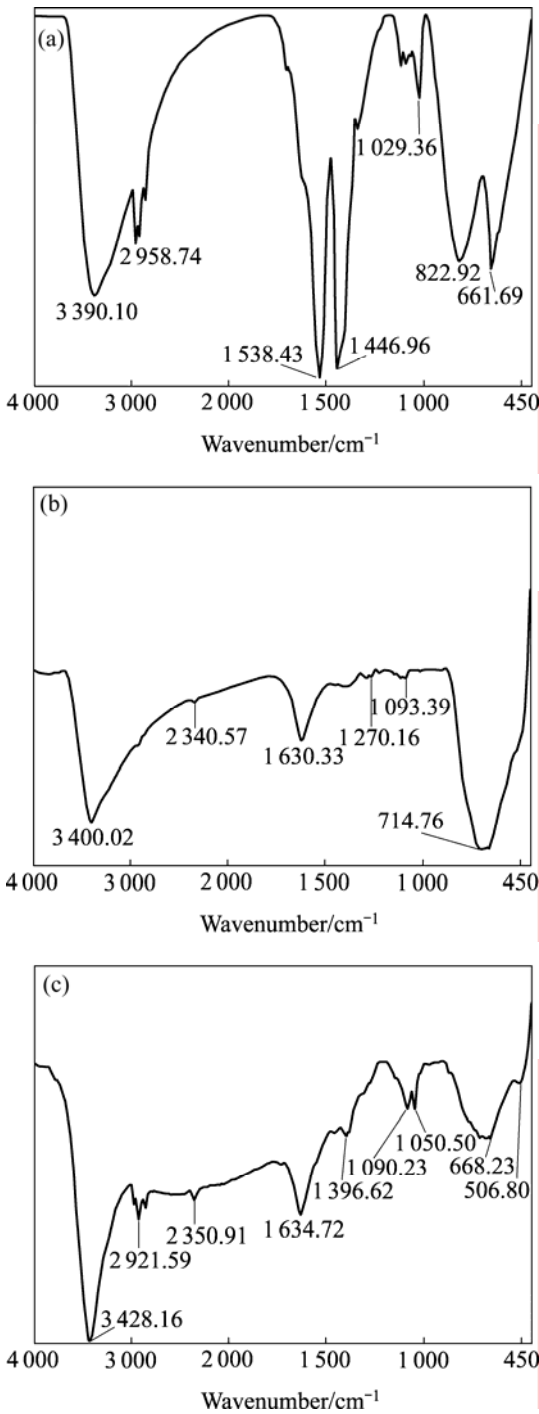


图3 催化剂的FT-IR谱图

Fig.3 FT-IR spectrum of catalysts: (a) TiO₂, before calcination; (b) TiO₂, 500 °C calcinating for 4 h; (c) Au(1.0%)/TiO₂, 200 °C calcinating for 4 h

杂Au之前TiO₂已经经过500 °C焙烧4h的预处理。

2.2.2 催化剂的TEM和BET分析

图4所示为催化剂的TEM像。从图4可知，掺杂Au后催化剂的粒径在30 nm左右。BET测定的纯TiO₂比表面积为107.45 m²/g，Au(1.0%)/TiO₂的比表

面积为145.65 m²/g。掺杂以后催化剂的比表面积比纯TiO₂的要大。催化剂的比表面积大，光催化活性位点数多，有利于入射光的吸收和反应物的吸附，从而有利于光催化反应。

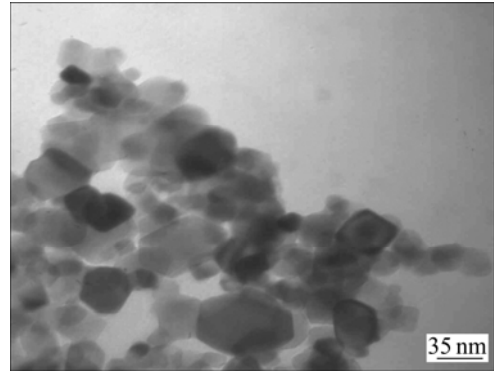


图4 Au(1.0%)/TiO₂ 催化剂的TEM像

Fig.4 TEM image of Au(1.0%)/TiO₂ catalyst

2.2.3 催化剂的XRD分析

对TiO₂和掺杂Au改性的TiO₂催化剂进行X射线衍射分析，结果如图5所示。与标准谱图相比，样

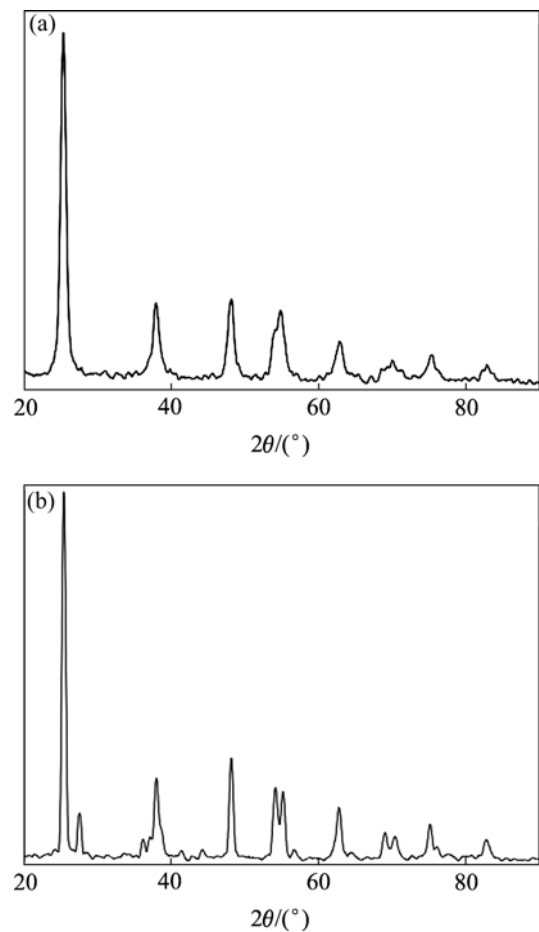


图5 催化剂的XRD谱

Fig.5 XRD patterns of catalysts: (a) TiO₂; (b) Au/TiO₂

品中没有出现 Au 的特征衍射峰($2\theta=38.2^\circ, 44.4^\circ, 64.6^\circ, 77.5^\circ$), 这是因为 Au 含量太少或者是 Au 高度分散在 TiO₂ 晶格中的缘故。样品出现锐钛相衍射峰($25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ$), 同时也有金红石型衍射($2\theta=27.4^\circ$), 说明催化剂中的 TiO₂ 为锐钛矿和金红石的混合。利用特征衍射峰的强度, 根据 $w(A) = 100/(1+1.265I_R/I_A)$ 可以计算锐钛矿相的质量分数。式中 $w(A)$ 为锐钛矿相的质量分数, I_A 和 I_R 分别代表锐钛矿相在 $2\theta = 25.3^\circ$ 和金红石相在 $2\theta = 27.4^\circ$ 处衍射峰的强度。

根据 Scherrer 方程

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

式中 D 为粒子直径; K 为 Scherrer 常数, 取 0.89; λ 为入射 X 射线波长, 为 0.154 18 nm; θ 为衍射角, ($^\circ$); β 为衍射峰的半高峰宽, rad。纳米催化剂晶粒的平均尺寸可通过计算得到。纳米粒子中锐钛矿的质量分数约为 85.39%, 锐钛矿微晶尺寸为 11.48 nm, 金红石相微晶尺寸为 15.38 nm, 这种混晶结构更有利于光生电子和空穴的分离^[12]。

2.2.4 催化剂的 XPS 分析

利用 XPS 技术对 200 °C 焙烧 4 h 处理的 Au(1.0%)/TiO₂ 催化剂中元素的化学结合状态进行分析。分别得到 Ti 2p、O 1s 和 Au 4f 的 XPS 谱, 结果如图 6 所示。图中谱线用污染碳 C 1s 的 284.8 eV 定标。Ti 2p 结合能的位置在 458.4 eV, 根据 XPS 标准数据手册^[13]为 Ti⁴⁺ 的结合能(标准谱图 Ti⁴⁺ 的结合能为 458.5 eV), 与文献[14]报道的结果相吻合, 即 Au/TiO₂ 纳米催化剂中 Ti 是以 +4 价存在的。Au⁰、Au¹⁺ 和 Au³⁺ 的 Au 4f_{7/2} 谱峰, 结合能分别在 84.0、85.0 和 87.1 eV 处。催化剂的 Au 4f_{7/2} 结合能的位置在 83.1 eV 处, 与 0 价 Au 的标准结合能的位置 (84.0 eV) 相比, 向低结合能方向移动了 0.9 eV, 表明沉积在 TiO₂ 表面的 Au 表现出俘获电子的特性。这一测试结果与 ARRII 等^[15] 的报道一致。ARRII 等认为, 引起 Au 4f_{7/2} 结合能向低结合能方向移动的主要原因有如下两个: 1) 由纳米 Au 的量子尺寸效应引起; 2) 由于 Au 与载体之间的强相互作用造成。井立强等^[16] 采用在 TiO₂ 表面沉积 Au 的方法制备 Au/TiO₂ 复合催化剂, 研究表明, 在 TiO₂ 表面形成 Au⁰ 微晶有利于电子的富集, 既有效地减少电子与空穴的表面复合, 又可以在空间上将氧化过程和还原过程分隔开。依此结论, 在 TiO₂ 中掺杂 Au, 一方面可以引入 Au 部分地替代 Ti 离子进入 TiO₂ 晶格, 另一方面也可部分地在表面以 Au⁰ 微晶存在。

催化剂的 O 1s 峰在 530.0 eV, 为晶格氧峰, 呈轻

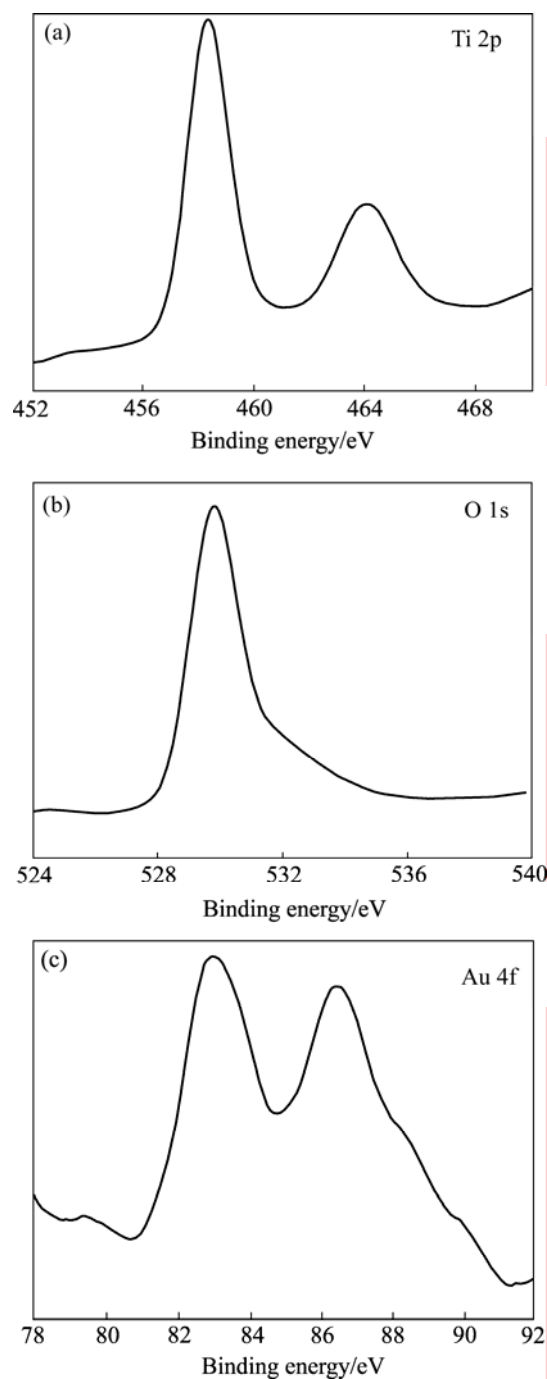


图 6 1.0% Au/TiO₂ 纳米粒子表面的 XPS 谱

Fig.6 XPS spectra of 1.0% Au/TiO₂: (a) Ti 2p; (b) O 1s; (c) Au 4f

微的不对称性。Au 替代 Ti⁴⁺ 后, 提高了 TiO₂ 晶格内部及表面氧空位, 由于氧空位带正电荷, 所以相应地减少自由电子的含量; 同时, 表面氧空位含量的增加有利于氧在表面的吸附^[17]。一般来说, TiO₂ 作为 n 型半导体, 其 Fermi 能级比 Au 的 Fermi 能级高^[18](TiO₂ 的功函数为 3.87 eV^[19], 而 Au 的功函数为 5.0 eV^[20]), 当掺杂 Au 与 TiO₂ 接触时, TiO₂ 半导体的能带将会向

上弯曲。光生电子会从半导体向 Au 迁移,直到二者的 Fermi 能级相等为止^[21]。另外,转移到金属粒子表面的光生电子又会与吸附水发生作用,生成具有强氧化性的羟基 HO·。HO·活性很高,通常被认为是光催化反应体系中主要的氧化剂,这一过程极大地增加了 TiO₂ 的光催化活性。

XPS 分析得知,催化剂表面元素组成为(摩尔分数): O 68.1%, Ti 31.8%, Au 0.1%。通过换算可得出催化剂表面 Au 的质量分数为 0.75%。而制备中 Au 的质量分数为 1.0%,二者之间有一定的差异,这也验证在 TiO₂ 中掺杂 Au 后,Au 部分地替代 Ti 离子进入 TiO₂ 晶格,另一部分在表面以 Au⁰ 微晶存在。

2.2.5 荧光光谱(PL)分析

光激发光催化剂产生的光电子(e)和空穴(h)的再结合对光催化效率十分不利,所以希望载流子在光催化剂表面上有效地迁移,从而提高光催化效率。以光催化实验所用紫外灯波长 254 nm 的激发光作为激发光源,测定光催化剂的荧光发射光谱。光催化剂受光激发后会产生 e 和 h,其中复合部分的能量以光的形式释放出来,发出荧光,低的荧光发射强度意味低的电子空穴复合率^[22]。图 7 所示为纯 TiO₂ 和不同 Au 含量掺杂 TiO₂ 的发射光谱(依发射强度从大到小标注)。由图 7 可知,掺杂 Au 修饰的 TiO₂ 的发射光谱相对强度比纯的 TiO₂ 的强度要小很多,说明有较小的 h 和 e 复合率。掺杂剂的用量会影响 TiO₂ 表面的空间电荷层厚度,空间电荷层厚度随着掺杂量的增加而减小。当

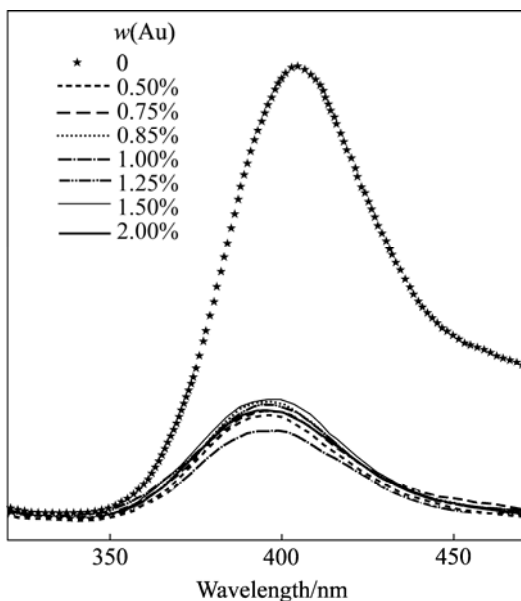


图 7 TiO₂ 和不同 Au 含量的催化剂的荧光光谱

Fig.7 Luminescence spectra of TiO₂ and catalysts with different Au contents

空间电荷层厚度近似等于入射光透入固体的深度时,所有吸收光子产生的 e/h 对才能有效地分离^[22]。不同 Au 掺杂量的催化剂的发射光谱相对强度相差不大,相比较而言还是 Au 掺杂量为 1.0%的催化剂的发射光谱强度最小。这与 Au 掺杂量为 1.0%时光催化活性最大的实验事实一致。

2.2.6 UV-vis DRS 光谱分析

以非吸收性物质 BaSO₄ 为参比物,对光催化剂 Au/TiO₂ 及前驱体的紫外-可见漫反射分析,结果如图 8 所示。从图 8 可以看出,在紫外光区掺杂 Au 后的催化剂的吸收强于纯 TiO₂ 的吸收,而且复合催化剂 Au/TiO₂ 在可见光区也有很强的吸收。因为内部 Au 离子的存在也使其更加容易被可见光激发,其光响应范围向可见光区拓展,增强了催化剂对可见光的吸收和能量的利用。这与 Au/TiO₂ 紫外光催化消除甲醇的活性高于纯 TiO₂ 的实验事实相符。

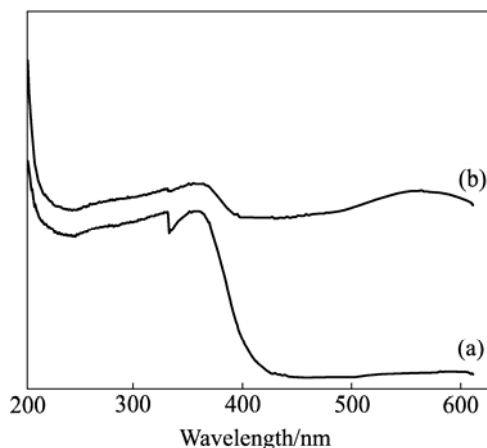


图 8 TiO₂ 和 Au/TiO₂ 的 UV-vis DRS 谱

Fig.8 UV-vis DRS spectra of TiO₂(a) and Au/TiO₂(b)

2.3 光催化消除反应

空白实验显示:有催化剂无光照以及无催化剂有光照的情况下醇类的浓度均不发生改变。

2.3.1 Au/TiO₂ 对甲醇的光催化消除反应

在甲醇初始浓度为 9.10 g/m³ 时,考察不同体系流速对光催化效果的影响,结果如图 9 所示。由图 9 可知,消除率随流速减慢而升高;当流速下降到 8.6 mL/min 时,甲醇的消除率达到 98.3%,残余浓度仅为 150 mg/m³,达到排放标准;流速下降到 8 mL/min 时,甲醇的消除率达到 100%。

在体系流速为 12.5 mL/min 时,考察不同甲醇初始浓度对其光催化反应的影响,结果如图 10 所示。消除率随浓度降低而升高。当初始浓度为 7.5 g/m³ 时,甲醇在催化剂 Au/TiO₂ 上的消除率为 98.05%,残余浓度

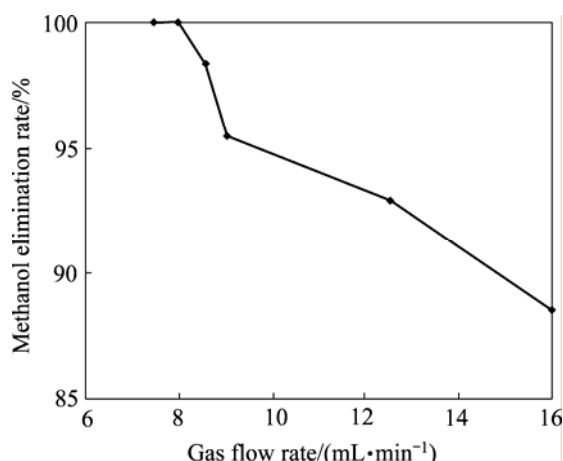


图 9 气体流速对光催化活性的影响

Fig.9 Effect of gas flow rate on photocatalytic activity

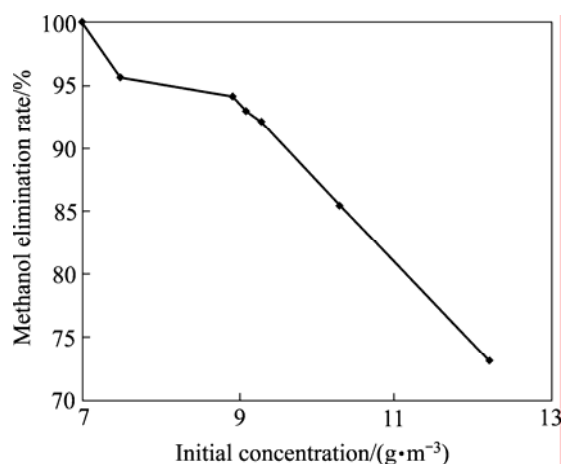


图 10 甲醇初始浓度对光催化活性的影响

Fig.10 Effect of initial concentration of methanol on photocatalytic activity

为 150 mg/m³, 达到排放标准; 当初始浓度为 7.0 g/m³ 时, 甲醇在催化剂 Au(1.0%)/TiO₂ 上的消除率为 100%。

2.3.2 Au/TiO₂ 对乙醇的光催化消除反应

在体系流速均为 5 mL/min 时, 通过改变鼓泡和稀释空气的流速调控乙醇原料气的不同浓度, 所得乙醇消除率与原料气浓度之间的关系如图 11 所示。消除率随浓度降低而升高, 当原料气浓度降低到 2.14 g/m³ 时, 乙醇被 100% 消除。

控制乙醇原料气浓度为 3.2 g/m³, 在不同的体系流速测定乙醇消除率, 结果如图 12 所示。由图 12 可知, 消除率随流速的减慢而升高, 流速下降到 3 mL/min 时, 乙醇的消除率达到 100%。

2.3.3 Au/TiO₂ 对正丙醇的光催化消除反应

在其他条件相同(催化剂在 200 °C 焙烧 4 h)的情况下, 在正丙醇原料气浓度为 2.21 g/m³, 调节不同体

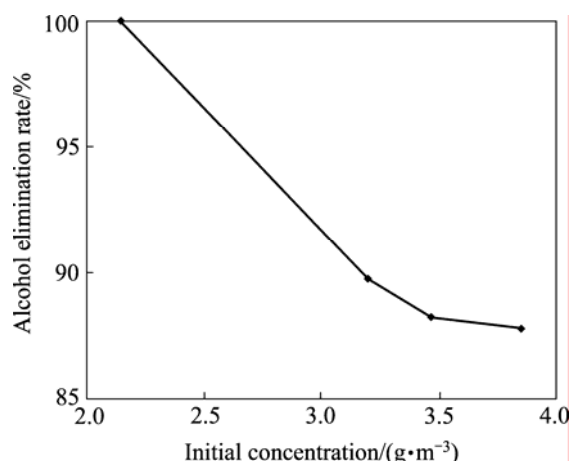


图 11 乙醇初始浓度对光催化活性的影响

Fig.11 Effect of initial concentration of ethanol on photocatalytic activity

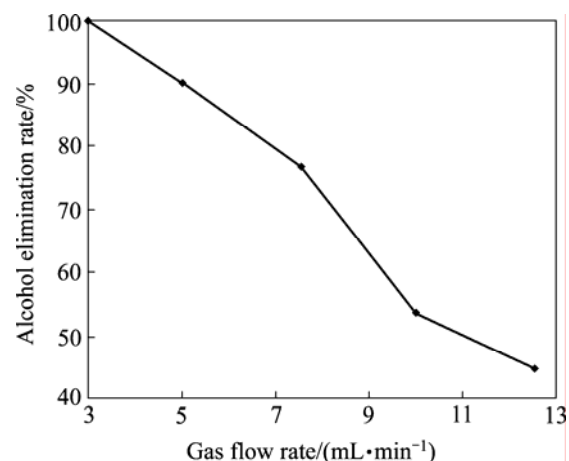


图 12 气体流速对光催化活性的影响

Fig.12 Effect of gas flow rate on photocatalytic activity

系流速测定正丙醇的消除率。体系流速为 10 mL/min, 正丙醇的消除率为 56.34%; 体系流速为 5 mL/min, 正丙醇的消除率为 82.30%; 流速下降到 4.0 mL/min 时, 正丙醇的消除率达到 100%。

2.4 反应动力学研究

为了对甲醇的光催化消除反应作更加深入的探讨, 对该反应进行动力学研究。在文献中报道的光催化反应一级反应比较常见^[22]。因此, 本文作者先假定该反应为一级动力学, 根据一级反应动力学规律来讨论。

一定条件下, 反应时间为 t 时, 设反应物的转化率为 x , 根据流动态反应动力学方程^[23]

$$\frac{w}{v} = \int_0^x \frac{dx}{r} \quad (2)$$

$$r = kc \quad (3)$$

$$c = c^0(1-x) \quad (4)$$

将式(3)和(4)代入式(2)积分得

$$k = -\frac{v}{wc^0} \ln(1-x) \quad (5)$$

式中 k 为某温度下的反应速率常数; c^0 、 v 和 w 分别表示初始浓度、气体体积流速和催化剂用量。在初始浓度为 10.79 g/m^3 , 气体体积流速为 16.00 mL/min 和催化剂用量为 0.15 g 时, 测量不同温度下的转化率 x , 由式(5)求得该温度下的反应速率常数 k , 然后依据阿伦尼乌斯公式

$$\ln k = -E_a / RT + \ln A \quad (6)$$

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 即可求出 E_a 和 A 。实验数据见表 1。将表 1 的数据代入式(6), 作图得一直线, 直线方程为:

$$-\ln k = 1779.534/T - 4.24776 \quad (7)$$

式中 $R = 0.9812$ 。因此, 可计算得到反应的活化能 $E_a = 14.80 \text{ kJ/mol}$, $A = 69.944$, 说明实验结果与假设符合得较好, 可以确认该反应为一级动力学反应。

表 1 甲醇消除反应动力学数据

Table 1 Dynamic data of methanol elimination

T/K	$T^{-1}/10^{-3} \text{ K}^{-1}$	x	k	$-\ln k$
307	3.257	0.7343	0.2184	1.5216
311	3.215	0.7638	0.2378	1.4365
329	3.040	0.8310	0.2929	1.2278
333	3.003	0.8514	0.3141	1.1580
343	2.915	0.9032	0.3847	0.9552
353	2.833	0.9488	0.4897	0.7140

3 结论

1) 采用沉积-沉淀法制备的 Au/TiO_2 催化剂, 大大提高了 TiO_2 的光催化活性。 Au 质量分数为 1% 的 Au/TiO_2 催化剂在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧活化 4 h 的光催化活性最好, 在甲醇初始质量浓度为 9.10 g/m^3 , 气体流速为 8.6 mL/min 时, 甲醇消除率为 98.3%, 达到排放标准, 体系流为 8.0 mL/min 时, 甲醇可 100% 消除; 在体系流速为 5 mL/min 时, 乙醇原料气质量浓度为 2.14 g/m^3 时, 乙醇 100% 消除; 正丙醇原料气质量浓度为 2.21 g/m^3 , 体系流速为 4.0 mL/min 时, 正丙醇的消除率达

到 100%。

2) Au 的掺杂增强 TiO_2 催化剂对可见光的吸收和能量的利用。

3) Au/TiO_2 催化剂在甲醇的光催化消除反应中的反应的活化能 $E_a = 14.80 \text{ kJ/mol}$, 相关系数 $R = 0.9812$, 拟合曲线线性关系很好, 符合一级动力学反应规律。

REFERENCES

- [1] SAULT A G, MADIX R J. Adsorption of oxygen and hydrogen on Au (110)-(1 \times 2)[J]. Surface Science, 1986, 169(2/3): 347-356.
- [2] HARUTA M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold[J]. Catalysis Today, 1997, 36: 153-166.
- [3] HUBER H, MCLINTOSH D, OZIN G A. A metal atom model for the oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide. The gold atom-carbon monoxide-dioxygen reaction and the gold atom-carbon dioxide reaction[J]. Inorg Chem, 1977, 16(5): 975-979.
- [4] HORVÁ D, TOTTH L, GUCZI L. Gold nanoparticles: effect of treatment on structure and catalytic activity of $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ catalyst prepared by co-precipitation[J]. Catalysis Letters, 2000, 67: 117-128.
- [5] GUCZI L, PETŐ G, BECK A, FREY K, GESZTI O, MOLNÁR G, DARÓCZI C. Gold nanoparticles deposited on $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$: correlation between size, electron structure, and activity in CO oxidation[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125: 4332-4337.
- [6] PARTHASARATHI B, HEGDE M S. Characterization and catalytic properties of combustion synthesized Au/CeO_2 catalyst[J]. Catalysis Letters, 2002, 79: 75-81.
- [7] HARUTA M, DATÉ M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 222: 427-437.
- [8] GB16297—1996. 中华人民共和国国家标准大气污染物综合排放标准[S].
GB 16297—1996. Integrated emission standard of air pollutants [S].
- [9] 朱永法, 张利, 姚文清, 曹立礼. 溶胶-凝胶法制备薄膜型 TiO_2 光催化剂[J]. 催化学报, 1999, 20(3): 362-364.
ZHU Yong-fa, ZHANG Li, YAO Wen-qing, CAO Li-li. TiO_2 film photocatalyst preparation by using sol-gel method with TiCl_4 as a precursor[J]. Chinese Journal of Catalysis, 1999, 20(3): 362-364.
- [10] 齐世学, 邹旭华, 徐秀峰, 安立敦, 李树本. 制备条件对 Au/TiO_2 催化 CO 氧化性能的影响[J]. 分子催化, 2002, 16(2): 139-143.
QI Shi-xue, ZOU Xu-hua, XU Xiu-feng, AN Li-dun, LI Shu-ben. Effects of preparation conditions on catalytic performance of Au/TiO_2 for CO oxidation[J]. Journal of Molecular Catalysis

- (China), 2002, 16(2): 139–143.
- [11] MITCHELL C E J, HOWARD A, CARGEN M, EGDLL R G. Direct observation of behaviour of Au nanoclusters on TiO₂(110) at elevated temperatures[J]. *Surface Science*, 2001, 490: 196–210.
- [12] 井立强, 孙晓君, 蔡伟民, 孙德智, 王志平, 李晓倩. 纳米粒子 TiO₂/Ti 膜的制备及其光催化活性[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2002, 34(6): 820–825.
JING Li-qiang, SUN Xiao-jun, CAI Wei-min, SUN De-zhi, WANG Zhi-ping, LI Xiao-qian. Preparation and photocatalytic activity of nanoparticle TiO₂/Ti films[J]. *Jornal of Harbin Institute of Technology*, 2002, 34(6): 820–825.
- [13] WANNER C D, RIGGS W M, DAVIS L E, MOULDER J F. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*[M]. Eden Prairie, Minn: Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [14] ERNSBERGER C, NICKERSON J, SMITH T, MILLER A E, BANKS D. Low temperature oxidation behavior of reactively sputtered TiN by X-ray photoelectron spectroscopy and contact resistance measurements[J]. *J Vac Sci Technol A*, 1986(6): 2784–2788.
- [15] ARRII S, MORFIN F, RENOUPREZ A J, ROUSSET J L. Oxidation of CO on gold supported catalysts prepared by laser vaporization: direct evidence of support contribution[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 1199–1205.
- [16] 井立强, 李晓倩, 李姝丹, 王百齐, 辛柏福, 付宏刚, 王德军, 蔡伟民. 纳米 Au/TiO₂ 光催化剂的 XPS 和 SPS 研究[J]. *催化学报*, 2005, 26(3): 189–193.
JING Li-qiang, LI Xiao-qian, LI Shu-dan, WANG Bai-qi, XIN Bai-fu, FU Hong-gang, WANG De-jun, CAI Wei-ming. XPS and SPS studies on nanometer Au/TiO₂ photocatalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2005, 26(3): 189–193.
- [17] CARP O, HUISMAN C L, RELLER A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide[J]. *A Progress In Solid Chemistry*, 2004, 32: 33–177.
- [18] WOOD A, GIERSIG M, MULVANEY P. Fermi level equilibration in quantum dot-metal nanojunctions[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 8810–8815.
- [19] 鄂磊, 徐明霞. 贵金属修饰型的催化活性及能级对其光催化性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(12): 1538–1541.
E Lei, XU Min-xia. Photocatalytic activity of TiO₂ photocatalyst modified with noble metal and effect of fermi lever on its photocatalytic properties[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(12): 1538–1541.
- [20] 毛立群, 冯彩霞, 金振声, 张治军, 党鸿辛. Au/TiO₂ 的制备及其光催化氧化丙烯酸的研究[J]. *感光科学与光化学*, 2005, 23(1): 61–65.
MAO Li-qun, FENG Cai-xia, JIN Zhen-sheng, ZHANG Zhi-jun, GANG Hong-jun. Preparation of Au/TiO₂ and its photocatalytic property towards propylene[J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 2005, 23(1): 61–65.
- [21] 吴越. 催化化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 1324.
WU Yue. *Catalytic chemistry*[M]. Beijing: Science Press, 2000: 1324.
- [22] 刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006(1): 151, 172.
LIU Shou-xin, LIU Hong. *The basis and application of Photocatalytic and photoelectrocatalytic*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006(1): 151, 172.
- [23] 刘旦初. 多相催化原理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1997: 20–21.
LIU Dan-chu. *The principle of heterogeneous catalysis* [M]. Shanghai: Fudan University Press. 1997: 20–21.

(编辑 龙怀中)