

# 超声波制备 $\text{TiO}_2$ 光催化降解气相苯的研究

何锡阳<sup>1,2</sup>, 钟俊波<sup>1,2</sup>, 冯发美<sup>1,2</sup>, 李建章<sup>1,2</sup>

(1. 绿色催化四川省高校重点实验室, 四川 自贡 643000; 2 四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

**摘要:** 文章以钛酸四丁酯为原料, 采用超声波分散 450℃焙烧物得到了纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂, 以苯为模拟气体, 在静态反应装置中考察了该催化剂对气相苯的光催化降解性能。结果表明, 采用超声波制备的  $\text{TiO}_2$  光催化剂能显著提高对苯的光催化降解性能, 超声波制备的  $\text{TiO}_2$  上苯转化率是搅拌制备的  $\text{TiO}_2$  的 1.7 倍。BET 结果显示超声波制备的光催化剂比表面比搅拌制备的光催化剂高; XRD 表征结果表明  $\text{TiO}_2$  呈锐钛型; 紫外-可见漫反射结果显示超声波制备的  $\text{TiO}_2$  在可见区吸收增强。

**关键词:** 二氧化钛; 苯; 光催化氧化; 超声波

**中图分类号:** X131.1

**文献标识码:** A

近年来, 室内空气质量问题越来越受到人们的重视。建筑室内空气质量已经成为一个备受瞩目的热点话题, 其中对环境及人体有诸多危害的挥发性有机物 (VOCS) 便是室内重要的污染物<sup>[1]</sup>。 $\text{TiO}_2$  光催化是一项极具应用前景的新型环境处理技术, 它具有低能耗、易操作和无二次污染, 结构及性能稳定, 所需原料少 (仅需空气中的氧) 等突出优点<sup>[2]</sup>, 已成为最有开发前景的绿色环保型催化剂, 对一些特殊挥发性有机物的去除效果比其他处理方法更佳<sup>[3-5]</sup>。但是  $\text{TiO}_2$  的失活却是一个相当严峻的问题, 值得高度重视<sup>[6]</sup>。利用光催化降解挥发性有机污染物, 不仅存在着降解率低的缺点, 而且存在光催化剂容易失活的问题<sup>[7-9]</sup>。因此延长光催化剂的使用寿命同时提高它的活性, 成为急需解决的问题。苯是一种结构稳定的苯系物代表, 其结构很对称, 空间场能量较高, 尤其不容易被降解氧化。苯作为挥发性有机物中的重要代表之一, 对人体健康危害很大<sup>[10]</sup>。本文利用超声波-水解法制备了纳米  $\text{TiO}_2$ , 用苯作为模拟气体, 在静态反应装置中考察了该催化剂的性能。和搅拌-水解法制备的  $\text{TiO}_2$  相比较, 得出了一些有意义的结论。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及主要试剂

TU-1901 双光束紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司); SSA-4200 比表面仪 (北京

Bu ilder 公司); DX-2600 型 X 射线衍射仪 (丹东方圆公司); AS5150B 超声波清洗器 (天津奥德塞恩斯仪器有限公司); HL-2 恒流泵 (上海沪西分析仪器厂有限公司); 10W 紫外灯 (主波长为 254nm); 钛酸四丁酯; 无水乙醇; 苯 (均为分析纯)。水为去离子水。

### 1.2 催化剂的制备及表征

**纳米  $\text{TiO}_2$  制备:** 将钛酸四丁酯和无水乙醇按体积比 1:1 混合, 以一定速度经恒流泵滴加到超声波清洗器中, 超声波清洗器中预先放置 5 倍于混合溶液体积的去离子水, 边滴加混合液边搅拌, 生成的白色沉淀抽滤后在空气中自然风干, 450℃焙烧 2h。该法制备的  $\text{TiO}_2$  记为 TS。超声法制备  $\text{TiO}_2$  方法如前所述, 开启超声波, 混合液滴加速度保持不变。该法制备的  $\text{TiO}_2$  记为 TU。

采用 SSA-4200 比表面仪分析样品织构性能, 样品在 300℃预先抽真空 2 小时, 然后用氮气吸附法在液氮温度进行测定; 在 DX-2600 型 X 射线衍射仪上 ( $\text{CuK}\alpha$ , 35 KV, 20 mA) 分析  $\text{TiO}_2$  晶相。 $\text{TiO}_2$  紫外-可见漫反射在 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计上测定。

### 1.3 催化剂的活性评价

反应评价装置由一个密闭的不锈钢箱体组成, 总容积 125 升 (50cm × 50cm × 50cm)。内部的支架上安装一台小电风扇和三支平行的紫外灯。2 克光催化剂均匀分散在总面积为 650  $\text{cm}^2$  (25cm × 26cm) 的铝箔上, 铝箔放在带控温的加热板上, 灯到铝箔的距离为 12.5cm。将一

收稿日期: 2010-02-02

基金项目: 四川理工学院博士启动基金 (07ZR13); 四川省教育厅重大培育项目 (07ZZ020)

作者简介: 何锡阳 (1953-) 男, 四川宜宾人, 高级实验师, 主要从事光催化方面的研究。All rights reserved. <http://www.cnki.net>

定量的液体苯注入到反应器中, 当暗态吸附达到平衡后, 打开紫外光源进行反应。试验中气态苯的初始浓度都保持在  $400 \text{ mg/m}^3$ 。光催化氧化降解苯的试验在  $43^\circ\text{C} - 44^\circ\text{C}$  进行, 以防止苯的冷凝。反应温度通过调节反应器外放置的 2 个红外灯和加热板 (温度为  $70^\circ\text{C}$ ) 来控制。苯的浓度通过气相色谱氢火焰检测, 色谱柱内装白色 GDX-101 担体。每隔半小时取样一次进行检测分析。苯的转化率:

$$\eta_t = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%$$

$C$  ——  $t$ 时刻苯的浓度

$C_0$  —— 起始时刻苯的浓度

$\eta_t$  ——  $t$ 时刻苯的转化率

在其它条件固定的情况下, 进行加催化剂无光照和光照不加催化剂的空白实验。实验结果表明: 在 240 分钟内有催化剂无光照苯浓度不变; 光照不加催化剂苯浓度不变。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

光催化反应主要在催化剂表面进行, 吸附是光催化反应的前提, 所以比表面能影响光催化反应。本文所制备的光催化剂的比表面见表 1。

表 1 光催化剂的织构性能

催化剂	比表面 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	孔容 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	孔径 ( $\text{nm}$ )
TS	91	0.19	4.18
TU	113	0.21	3.65

由表 1 可以看出, 超声波制备的  $TiO_2$  比搅拌法制备的  $TiO_2$  比表面大  $22 \text{ m}^2/\text{g}$  孔径比搅拌法制备的  $TiO_2$  偏小, 这是因为超声空化作用具有分散的作用, 使沉淀团聚程度减小, 有利于比表面的增大和孔径的减小。减小的孔径可以贡献大的比表面。两种方法制备的催化剂孔容差异不大。超声波制备的  $TiO_2$  比表面偏大从而光催化活性增强, 这和光催化活性数据是一致的。

所制备的光催化剂的 XRD 如图 1 所示。

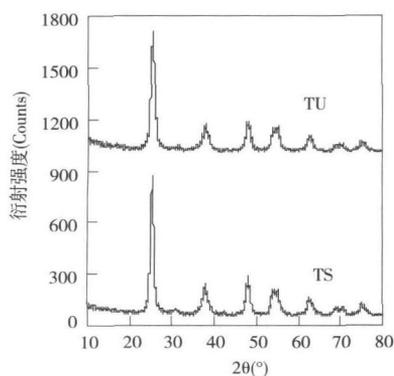


图 1  $TiO_2$  的 XRD 谱图

$TiO_2$  主要有两种晶型: 锐钛型和金红石型。锐钛型其特征衍射峰为  $2\theta = 25.271^\circ, 39.689^\circ, 47.953^\circ$  和  $54.734^\circ$  等; 金红石型其特征衍射峰  $2\theta = 27.40^\circ$  等。从图 1 可以看出, 两种方法制备的  $TiO_2$  经  $450^\circ\text{C}$  煅烧后均为锐钛型。由 Scherrer 公式  $L = k\lambda / (B \cos\theta)$ , 式中  $\lambda$  是衍射角辐射的波长, 本实验中  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ,  $k$  为常量, 取值 0.89,  $B$  是半波高的线宽;  $\theta$  为衍射角, 计算得不同方法制得粉体的平均晶粒尺寸; 超声波制备的  $TiO_2$  晶粒为  $7.0 \text{ nm}$ , 搅拌法制备的  $TiO_2$  晶粒为  $8.3 \text{ nm}$ 。增大的晶粒使比表面减小, 这和比表面结果是一致的。

两种方法制备的光催化剂的紫外 - 可见漫反射如图 2 所示。

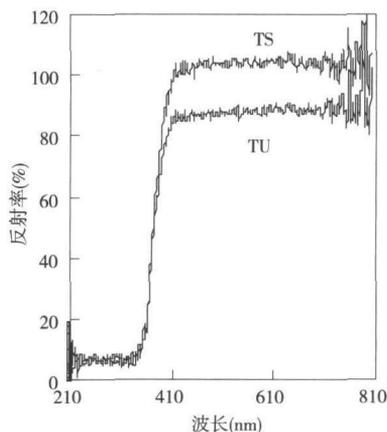


图 2 光催化剂的紫外 - 可见漫反射图谱

由图 2 可以看出, 两种方法制备的  $TiO_2$  在紫外区的吸收没有差异, 但是在可见光区两种催化剂却表现出巨大差异。搅拌法制备的光催化剂在可见区没有吸收, 而超声波制备的光催化剂却有较强吸收, 这表明该催化剂在可见光下具有光催化活性, 该法制备的光催化剂在可见光照射下可以缓慢的使甲基橙溶液脱色。

### 2.2 光催化氧化苯性能比较

两种方法制备的  $TiO_2$  降解苯的性能比较结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 在降解过程中, 搅拌法制备的  $TiO_2$  2.5h 后开始失活, 最大转化率只有 31%, 而超声波制备的光催化剂显示出相对较强的稳定性, 在降解过程中, 转化率一直保持上升趋势, 直到 3h 才开始下降, 最大转化率是 53%, 其转化率是搅拌法制备的  $TiO_2$  的 1.7 倍。可见, 超声制备  $TiO_2$  能显著提高其光催化活性且催化剂失活时间明显延长, 可以认为该催化剂表现出了优异的催化活性。值得注意的是催化剂失活后表面变为黄色, 这可能是部分苯降解中间产物在  $TiO_2$  表面有较强的吸附造成的。这些中间产物占据活性位从而导致了催化剂失活。超声波制备的  $TiO_2$  显示出了较强的光催化活性这与其比表面大是分不开的。

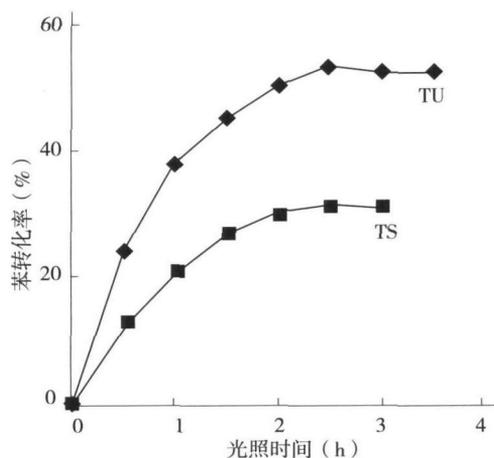


图 3 苯转化率随光照时间变化曲线

### 3 结束语

采用超声制备的  $\text{TiO}_2$  光催化剂能显著提高对苯的光催化降解性能, 苯转化率是搅拌法制备的  $\text{TiO}_2$  的 1.7 倍。比表面结果显示超声波制备的  $\text{TiO}_2$  比表面比搅拌法制备的  $\text{TiO}_2$  比表面大  $22 \text{ m}^2/\text{g}$  XRD 结果显示  $\text{TiO}_2$  均为锐钛型, 超声波制备的  $\text{TiO}_2$  晶粒偏小; 超声波制备的  $\text{TiO}_2$  在可见区有较强吸收; 超声波制备的  $\text{TiO}_2$  能显著提高光催化活性和延长寿命的重要原因可能是大的比表面和偏小的晶粒尺寸。

### 参考文献:

- [1] Hyeck C, Elias S, D'Inyvis D. Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic  $\text{TiO}_2$  films and  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  composite membranes for environmental applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 63(1-2): 60-67
- [2] 余晓鹏, 何代平, 蔡锋昌, 等. Cr(VI)-苯酚共存污染体系

中的光催化反应研究[J]. *四川理工学院学报: 自然科学版*, 2006, 19(2): 97-101

- [3] Lewandowski M, Ollis D F. Halide acid pretreatments of photocatalysts for oxidation of aromatic air contaminants: rate enhancement, rate inhibition and a thermodynamic rationale[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 217(1): 38-46
- [4] Ao C H, Lee S C, Jimmy C Y. Photocatalyst  $\text{TiO}_2$  supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and  $\text{NO}_2$  [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 156(1-3): 171-177.
- [5] 张前程, 张凤仪, 张国亮, 等. 室内空气有机污染物的光催化净化[J]. *环境科学与技术*, 2003, 26(3): 56-59
- [6] Ameen M M, Rapp G B. Reversible Catalyst Deactivation in the Photocatalytic Oxidation of Dilute Xylene in Air [J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 184(1): 112-122
- [7] 张前程, 张凤仪, 张国亮, 等. 苯在  $\text{TiO}_2$  上的气相光催化反应性能 [J]. *中国环境科学*, 2003, 23(6): 661-664
- [8] Sauer M L, Hale M A, Ollis D F. Heterogeneous photocatalytic oxidation of dilute toluene-chloroacarbon mixtures in air [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1995, 88(2-3): 169-178
- [9] Hennezel O D, Pierre P, David F O. Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over  $\text{H}_2\text{O}$  and HCL pretreated  $\text{TiO}_2$ : by-products and mechanisms [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1998, 118(3): 197-204
- [10] Geng Q J, Guo Q J, Cao C Q, et al. Investigation into photocatalytic degradation of gaseous benzene in a circulated photocatalytic reactor (CPCR) [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2008, 31(7): 1023-1030

## Photocatalytic Oxidation of Gaseous Benzene over $\text{TiO}_2$ Prepared by Ultrasonic Method

HE Xiyang<sup>1,2</sup>, ZHONG Jun-bo<sup>1,2</sup>, FENG Fam ei<sup>1,2</sup>, LI Jun-zhang<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Green Chemistry of Sichuan Provincial University Sichuan University of Science & Engineering Zigong 643000, China

2. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering Zigong 643000, China)

**Abstract** In this paper  $\text{TiO}_2$  was prepared by ultrasonic method using tetrabutyl titanate as material and tested its catalytic activity with benzene as the simulated gas in a batch reactor. The results reveal that conversion of benzene on  $\text{TiO}_2$  prepared by ultrasonic method is 1.7 times of that on  $\text{TiO}_2$  prepared by stirring.  $\text{TiO}_2$  prepared by ultrasonic method can greatly prolong the lifetime of photocatalyst and enhance its photocatalytic activity. The result of Brunauer-Emmet-Teller method (BET) indicates that the specific surface area of  $\text{TiO}_2$  prepared by ultrasonic method is higher than that of  $\text{TiO}_2$  prepared by stirring. The results of XRD show that  $\text{TiO}_2$  is anatase. The absorbance of photocatalyst prepared by ultrasonic method increases in visible region.

**Key words** Titanium oxide; Benzene; photocatalytic oxidation; ultrasonic