

TS-1 及 HZSM-5 分子筛对典型气相分子的光催化降解与选择性氧化

员汝胜* 范少龙 周华希 许珍 林晨

费恩虎 吴棱 王绪绪

(福州大学光催化研究所 化学化工学院 福建福州 350002)

摘要 以典型气态探针分子及骨架含高分散非毗邻过渡金属(Ti, Fe)的沸石分子筛材料(TS-1, HZSM-5)、半导体二氧化钛(P25)为考察对象,拟通过沸石分子筛对不同探针分子所表现的迥异光催化行为揭示催化材料本征物化结构、吸附特性、活性位类型对光催化行为的影响规律。催化材料表征及所获得的气相光催化反应结果表明:沸石分子筛(TS-1, HZSM-5)上的光催化氧化-还原反应主要通过表面金属-氧结构单元的电荷转移激发态实现;源于独特 MFI 拓扑孔道结构的优异吸附能力、特殊表面活性位分布环境及不同的光生电子-空穴分离机制,使得具规整分子级孔窗的 TS-1 及 HZSM-5 对三氯甲烷的光催化降解效率与活性稳定性远高于传统二氧化钛光催化剂;对单碳分子甲醇及含仲碳醇羟基异丙醇的光催化反应中,上述沸石分子筛则表现异常突出的选择性氧化特征,对终端产物甲醛及丙酮均具较高的转化效率和选择性。本文的反应设计路径及选择性氧化结果,可为高分散过渡金属修饰沸石分子筛在有机小分子的光催化转化上提供思路借鉴。

关键词 光催化;沸石分子筛;气相;降解;选择性氧化

Photocatalytic Degradation and Selective Oxidation of Typical Gas Phase Molecules with TS-1 and HZSM-5 Zeolites

Yuan, Rusheng* Fan, Shaolong Zhou, Huaxi Xu, Zhen Lin, Chen
Fei, Enhu Wu, Ling Wang, Xuxu

(Research Institute of Photocatalysis, College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, Fujian)

Abstract In this study, we selected zeolite molecular sieves (TS-1 and HZSM-5) with highly dispersed transition metal (Ti or Fe) in their frameworks and TiO₂ P25 as photocatalysts and typical gas as probe molecules. The structure and crystallization, specific surface area, pore size distribution, light absorption and active radical species were characterized by X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller surface area (BET), diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and electron spin resonance spectroscopy (ESR). The influences of the intrinsic structure, adsorption property and the kind of active sites of the catalytic materials on their photocatalytic behaviors of different molecules were investigated. The emphases were placed on the photocatalytic conversion of hydrophobic halohydrocarbons and hydrophilic lower alcohol over zeolite molecular sieves. The photocatalytic reactions were performed in a tubular vessel microreactor operating in a continuous-flow mode under UV irradiation. Analysis of the reactor effluent was conducted by a gas chromatograph (HP6890). The concentrations of gas molecules and carbon dioxide were determined by using the flame ionization detector (FID) and thermal conductivity detector (TCD), respectively. Under UV irradiation, the excited state between the isolated and highly dispersed Fe³⁺/Ti⁴⁺ and bridging oxygen atom can activate the molecular oxygen into superoxide radical via the surface electron transfer, which can participate in the subsequent selective oxidation reactions. Due to zeolites with excellent adsorption relative to their unique MFI pore structure, active sites environment and the separation mechanism of photogenerated holes and electrons, these resulted that TS-1 and HZSM-5 zeolites with regular pore structure of molecular dimensions showed good degradation rate of chloroform (about 80%) for 16 h, obviously higher than that of TiO₂. Also, they exhibited excellent selectivity for photocatalytic oxidation of methanol and isopropanol into formaldehyde and acetone, respectively. This is different from TiO₂ as a typical representative of conventional semiconductor photocatalysts, in which the hydroxyl radicals with strong oxidation were produced as main active species and can mineralize the organic compounds into inorganic small molecules completely. This study provides ideas for the photocatalytic transformation of small organic molecules over molecular sieves with highly dispersed transition metal.

Keywords photocatalysis; zeolite; gas; degradation; selective oxidation

* E-mail: yuanrs@fzu.edu.cn

Received May 6, 2013; published August 11, 2013.

Project supported by the National Basic Research Program of China (973 Program, No. 2011CB612314), the National Natural Science Foundation of China (No. 21077023) and Natural Science Foundation of Fujian Province (Nos. 2010J01035, JA10008, and JK2011001).

项目受国家 973 前期研究专项(973, No. 2011CB612314), 国家自然科学基金(No. 21077023)及福建省自然科学基金(Nos. 2010J01035, JA10008 及 JK2011001)资助。

1 引言

伴随固体催化材料的特殊结构创建与功能性组成设计等经典合成手段的迅猛发展,迄今,种类繁多且构造新颖的光催化剂已屡见报道^[1~14]. 相比于光催化在新材料领域的深厚积累与研究突破,有关光催化本质机理解析及全新反应体系构建的基础催化内容却进展迟缓. 比如,以不同反应体系光催化行为与目标污染物种类、反应界面间关联作用为主题的研究探索就相对较少,且多数研究并不侧重材料物化特性与目标分子结构特征间的结构-效应关联. 在光催化有机转化领域,受材料设计理念及本征活性物种限制,常规钛基半导体光催化体系对过渡态有机结构的选择性经常处于较低水平^[15,16]. 即便是面向有机污染分子的非选择性降解矿化,部分目标分子所含的卤素、硫等杂原子也常使钛基光催化材料面临中毒失活的应用困境.

作为光催化剂家族新成员的沸石分子筛材料,以骨架结构金属-氧单元间的电荷转移激发态为反应核心^[17~21],其典型化学组成和高度有序的超微孔道可对反应分子及过渡态物种呈现典型的择形约束特征^[22~26]. 基于分子结构差异和沸石孔窗的择形优势,国外研究小组较早就重视到多组分液相体系内特定污染物选择性氧化的突出价值,设立了几类成功的选择性光催化体系并获得了较佳的转化效果^[27,28]. 然而,本课题组在以有

机污染物有效降解为目的的光催化反应中却发现,沸石分子筛对典型有机分子的降解速度及矿化效率与常规半导体光催化体系相比仍存较大差距^[17,18]. 因此,不同本征物化结构的催化材料(如氧化物半导体与沸石分子筛)可能匹配和促进不同类型的光催化进程,该构-效反应机制可指导和构建不同终端产物的光催化反应新体系. 据此,本文以高分散非毗邻 Fe 金属修饰的沸石分子筛材料 HZSM-5、含钛沸石分子筛 TS-1 及二氧化钛半导体(P25)为光催化主体,以三氯甲烷、甲醇及异丙醇为典型气态探针分子,系统探讨并揭示常规半导体及沸石分子筛上不同探针分子迥异光催化行为与催化材料本征物化结构、吸附特性及化学环境间的关联关系,并力图设计分子筛上小分子醇的光催化选择性转化反应.

2 结果与讨论

2.1 HZSM-5 和 TS-1 的低温 N₂ 吸附等温线、DRS 及 XRD 表征结果与讨论

图 1(a)为 HZSM-5 和 TS-1 催化剂样品的吸脱附等温曲线图,图中两种分子筛的低温 N₂ 吸附曲线显示吸附均在低相对压力下瞬时完成并呈现吸附量的陡增,属微孔吸附的典型特征,密度泛函(DFT)计算的全孔分布也表明分子筛孔径均以 0.4~0.65 nm 的超微孔为主. 两者在较高相对压力($P/P_0 > 0.4$)下吸脱附曲线中均

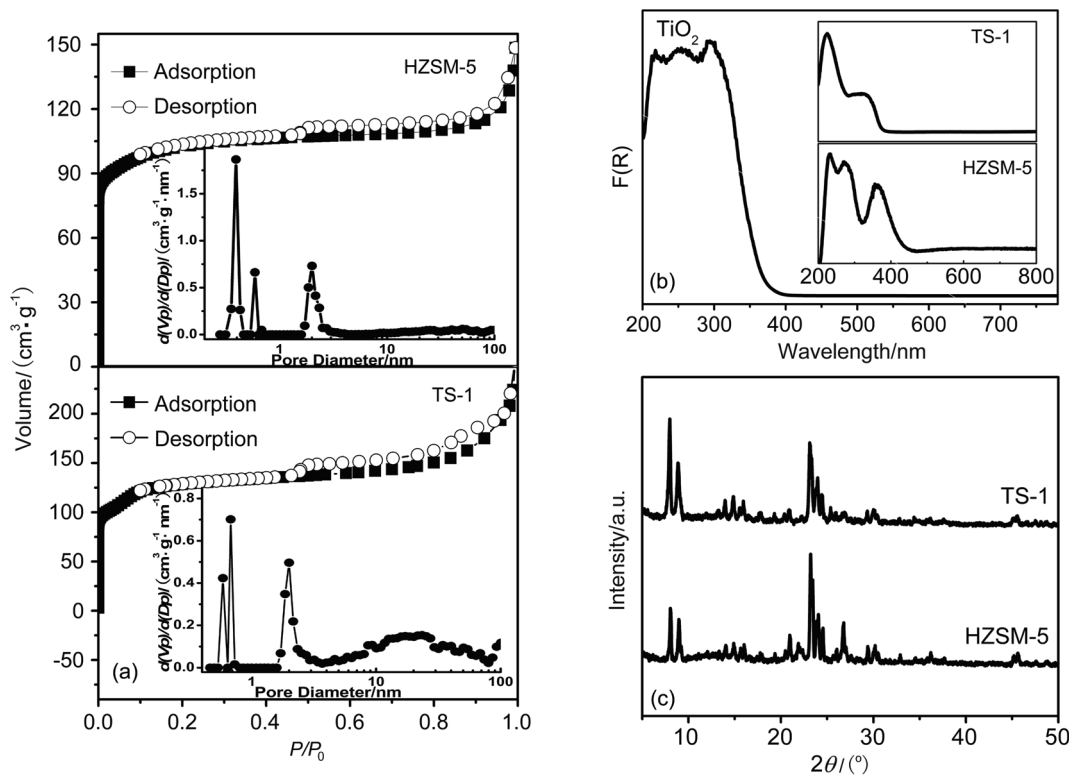


图 1 (a) HZSM-5 和 TS-1 催化剂的低温氮气吸脱附等温线及孔分布图; (b) P25, HZSM-5 和 TS-1 催化剂的 UV-Vis DRS 谱; (c) HZSM-5 和 TS-1 催化剂的 XRD 谱

Figure 1 (a) N₂ ad-desorption isothermal plots and pore size distributions of HZSM-5 and TS-1 catalysts; (b) UV-Vis DRS spectra of P25, HZSM-5 and TS-1 catalysts; (c) XRD patterns of HZSM-5 and TS-1 catalysts

出现滞后环则是由于介孔或大孔孔道内的毛细凝聚现象所致. 全孔分布也显示沸石分子筛样品均包含孔径为 2.5 nm 左右的介孔, 而且, 沸石吸附剂商品为改善其机械性能并提供一定数量的扩散孔道, 粘结剂的引入会形成部分大孔.

图 1(b)为 TiO_2 , TS-1 和 HZSM-5 样品的 UV-Vis DRS 光谱图. TiO_2 的本征吸收带边约位于 376 nm, 而 HZSM-5 在 220 nm, 280 nm, 300 nm 及 360 nm 处均有敏锐吸收峰. 依据 Bordiga 等^[29]的观点, 220 nm 和 280 nm 处的两个强吸收峰对应分子筛拓扑结构内配体与孤立骨架 Fe^{3+} 间的电荷转移(CT)特性, 而 360 nm 处的峰对应四面体对称性 $\text{Fe}^{3+}(\text{d}5 \text{ 组态})$ 的 d-d 或 d-s 电荷转移(ddT 或 dsT). TS-1 分子筛在 220 nm 处的吸收峰归属于分子筛上四配位骨架钛^[30], 但 260~280 nm 区间未发现吸收峰, 说明本文所用 TS-1 分子筛不含有缩合六配位的钛物种, 即不含连续 Ti—O—Ti 键, 而在 376 nm 处的吸收带边是由于 TS-1 在合成过程中有极少量锐钛型二氧化钛附着引起. 图 1(c)的 XRD 图谱显示, TS-1 和 HZSM-5 分子筛在 7.8° , 8.8° , 23.2° , 23.8° , 45.0° 处均有尖锐衍射峰出现, 证明它们具有典型的 MFI 拓扑结构并与文献报道中相应峰位及强度特征匹配(JCPDS 00-043-0784)^[31~34], 其结晶度大于 95%, 从 XRD 判断, 样品不含无定型氧化硅及其他晶体杂相.

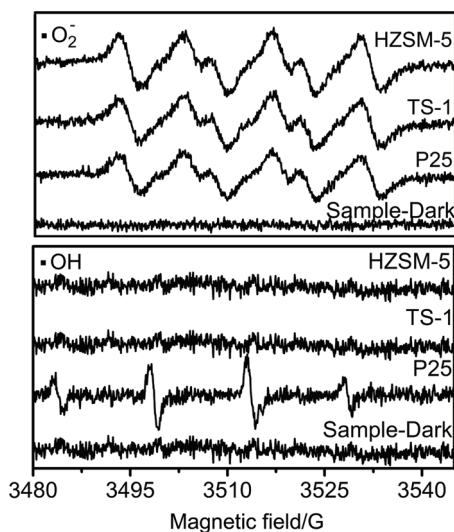


图 2 紫外条件下不同样品液相 DMPO 捕获自由基的 ESR 图谱
Figure 2 DMPO spin-trapping ESR spectra for different samples in water or methanol dispersion under UV light irradiation

2.2 HZSM-5, TS-1 及 TiO_2 上的自由基活性物种

光激发半导体的光生电子与空穴可分别还原分子氧或氧化表面羟基获得超氧自由基与羟基自由基, 该类自由基是光催化氧化反应中的主要活性物种. 图 2 是以 DMPO 为捕获剂于紫外光照下测得 P25, TS-1 及 HZSM-5 等不同体系的 ESR 谱图. 暗反应条件下, 三者均无 ESR 信号. 紫外光激发下, 三种催化剂均出现敏锐

的超氧自由基($\bullet\text{O}_2^-$)特征信号峰, 表明半导体二氧化钛及沸石分子筛表面均有超氧自由基生成. 另外, P25 体系还可明显捕获到羟基自由基($\bullet\text{OH}$), 但 HZSM-5 和 TS-1 体系则无羟基自由基信号峰出现. 初步说明, 紫外光激发下孤立四配位状态 Fe^{3+} 及 Ti^{4+} 与桥氧原子形成的电荷转移激发态可通过电子转移活化分子氧形成超氧自由基, 而该活性物种可能参与后续氧化反应.

2.3 TS-1, HZSM-5 及 TiO_2 对不同气态探针分子的光催化行为考察

2.3.1 TS-1, HZSM-5 及 TiO_2 对 CHCl_3 的光催化降解

如图 3(a)、(b)所示, 在 24 h 的连续反应中, TS-1 与 HZSM-5 分子筛光催化降解三氯甲烷的反应活性及活性稳定性远远高于传统光催化剂 P25, 其转化率及矿化率均维持 75% 及 80% 以上, 其中 TS-1 分子筛的转化及矿化率均达 95% (P25 降解率仅为 10%, 2 h 后开始明显失活), 且 Cl 元素的终端化学形态由离子色谱可断定为阴离子氯, 说明产物涉及 HCl 的生成. 最终, 三种催化剂光催化降解 CHCl_3 的能力排序为: TS-1 > HZSM-5 > P25. MFI 拓扑结构的 HZSM-5 与 TS-1 均为憎水型微孔分子筛, 对烃类分子 CHCl_3 有着优异的吸附能力, 通过吸附平衡实验可推算它们对三氯甲烷气的吸附容量分别为 $13.40 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 及 $19.41 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (而 P25 远小于 $1 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$), 具更高吸附容量的 TS-1 更利于反应物富集而使钛活性

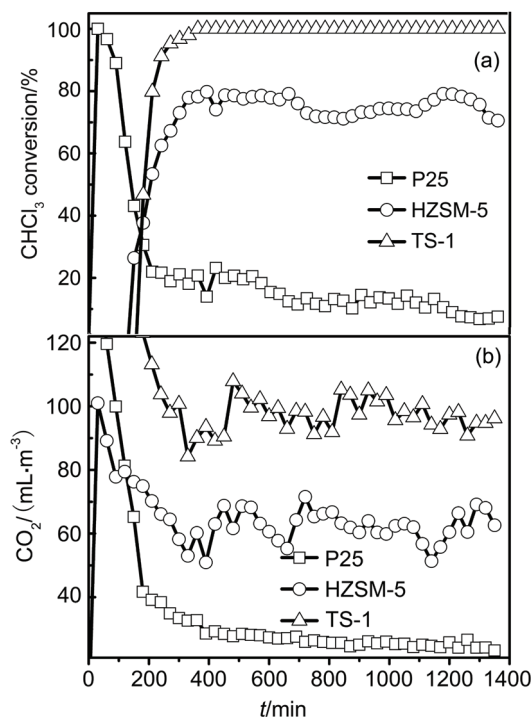


图 3 (a) P25, HZSM-5 及 TS-1 对三氯甲烷光催化降解转化率随时间变化曲线; (b) P25, HZSM-5 及 TS-1 光催化降解三氯甲烷的 CO_2 产量
Figure 3 (a) Photocatalytic conversion of trichloromethane on P25, HZSM-5 and TS-1 as a function of reaction time; (b) CO_2 yields of photocatalytic conversion of trichloromethane on P25, HZSM-5 and TS-1

中心不易被水分子吸附,使得催化剂的活性中心与反应物充分接触而显示高活性. 商品 HZSM-5 沸石的光催化活性与孤立四配位状态的 Fe^{3+} 物种直接相关^[17,18], Fe^{3+} 能被紫外光激发而形成电荷激发态: $[\text{Fe}^{2+}-\text{O}]^*$, 这个过程包括了从桥氧原子到配位 Fe^{3+} 之间的电子转移. $[\text{Fe}^{2+}-\text{O}]^*$ 与 O_2 反应化合形成 Fe^{3+} 和活性氧物种(超氧自由基), 引发随后的光催化氧化反应. 而 TS-1 分子筛可视作 HZSM-5 分子筛的骨架中同晶取代掺入了具光催化活性的钛原子, Ti^{4+} 作为催化活性中心以孤立状态存在并被 O-Si-O-Si-O 所包围而未形成 Ti—O—Ti 键^[35]. 孤立 Ti^{4+} 有 Ti=O 键及四面体配位两种形式而区别于 TiO_2 中钛离子的八配位, 其光响应发生蓝移, 这使得钛原子光催化氧化-还原能力增强^[36]. 同时, 处于 MFI 拓扑孔道结构及硅氧链包围的钛活性中心可有效抑制光生载流子复合^[22], 并避免无机杂原子氯直接沉积于反应活性位. 相比之下, 连续 Ti-O-Ti 键是 TiO_2 表面活性位的基本分布形式, 氯离子、含氯产物的占据及积碳加速都可能引起该活性位的结构性破坏, 最终使得 TS-1 分子筛相比 TiO_2 对三氯甲烷的降解效果更为优异.

另外, 分子筛光催化降解 CHCl_3 并非一步矿化为 CO_2 , 通过流动式反应生成尾气的原位红外表征(图 4)可发现其产物除 CO_2 , H_2O 以外, 还有少量 COCl_2 副产物生成. 开灯 1 h 后, 吸附在分子筛上的三氯甲烷仍大量脱附且此时光催化反应未达稳态, 所以三氯甲烷和光气的峰都较强, 经过 8 h 后, 反应达到平衡, 三氯甲烷基本降解完全, 除有大量 CO_2 生成外, 仅有极少量 COCl_2 伴生. 相比之下, 虽然 TiO_2 的转化效率及活性稳定性较差, 但其气相矿化产物主要为 CO_2 及 H_2O , 中间产物并不涉及 COCl_2 , 而杂原子氯的直接沉积可能恰如前述讨论是造成其活性迅速减弱的主因之一.

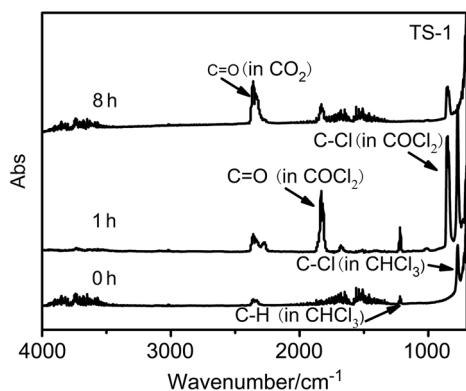


图 4 不同光照时间的 TS-1 光降解 CHCl_3 反应的 FT-IR 图
Figure 4 FT-IR patterns of photocatalytic reaction of CHCl_3 on TS-1 at different irradiation times

2.3.2 TS-1, HZSM-5 及 TiO_2 对甲醇、异丙醇的光催化选择性氧化

TS-1 与 ZSM-5 分子筛的孔道直径均为 0.55 nm, 动力学直径大于 0.6 nm 的分子将受限. 沸石分子筛由于具

周期性孔道结构和独特的催化择形优势, 不同立体及电子结构小分子在分子筛上的光催化行为可能与以非选择性羟基自由基为主要活性物种的半导体体系明显区别. 分子筛主导的光催化反应常涉及过渡态产物, 上述三氯甲烷的降解便是一例. 据此, 我们选择亲水性小分子醇进行分子筛光催化行为考察并以期实现面向醛、酮的选择性转化.

此处以 P25, HZSM-5, TS-1 为催化剂, 通过气相连续流动式反应考察甲醇的光催化转化行为. 由图 5 (a) 甲醇转化率随时间的变化曲线可知, 纯 SiO_2 对甲醇无降解能力, 表明单紫外光照下流动态甲醇气体分子并不发生任何反应. 分子筛催化剂 HZSM-5 和 TS-1 对甲醇的转化率分别约为 65% 和 45%, 而 P25 对甲醇的转化率则接近 100%, 表现出极强的转化能力.

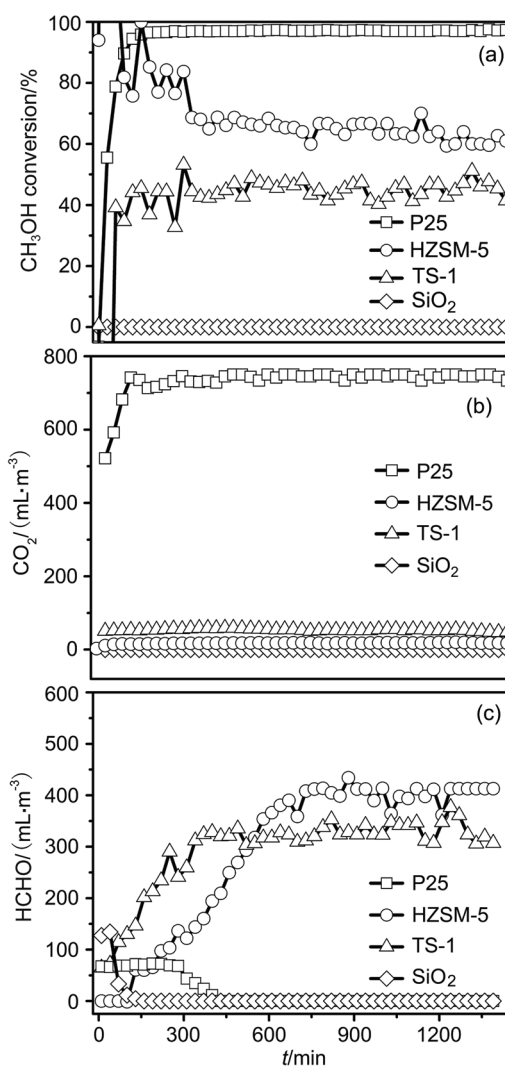


图 5 SiO_2 , HZSM-5, TS-1 及 P25 (a) 对甲醇光催化转化率随时间的变化; (b) 降解甲醇的 CO_2 产量; (c) 降解甲醇产物中甲醛的量
Figure 5 (a) Photocatalytic degradation of methanol as a function of reaction time; (b) CO_2 yield of photocatalytic conversion of methanol; (c) Formaldehyde yield of photocatalytic conversion of methanol on SiO_2 , HZSM-5, TS-1 and P25

由图 5 (b)可以看出, P25 对甲醇转化表现高效的深度矿化特征, 产物中 CO_2 量在 $700 \text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上, 几乎完全矿化. 而 HZSM-5 和 TS-1 的反应行为则截然不同, 氧化产物中仅有少量 CO_2 生成, 通过色-质谱联机判定其体系产物中有相当量选择性氧化产物-甲醛生成, 甲醛产量在 $300 \text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上. 单碳甲醇分子选择性加氧可转化甲醛的反应预示碳链延长且醇羟基在仲碳位置的异丙醇分子应具同样反应规律. 图 6(a)显示几种催化剂对异丙醇的降解情况. 可以看出, HZSM-5、TS-1 和 P25 对异丙醇的转化效率均达 90% 以上. 反应初期, 分子筛表面吸附的异丙醇经光照后大量脱附致使表现降解率偏低, 随反应时间推移, 脱附速率与降解速率最终达到平衡. 而 P25 由于吸附能力远低于沸石分子筛, 所以反应平衡可迅速建立.

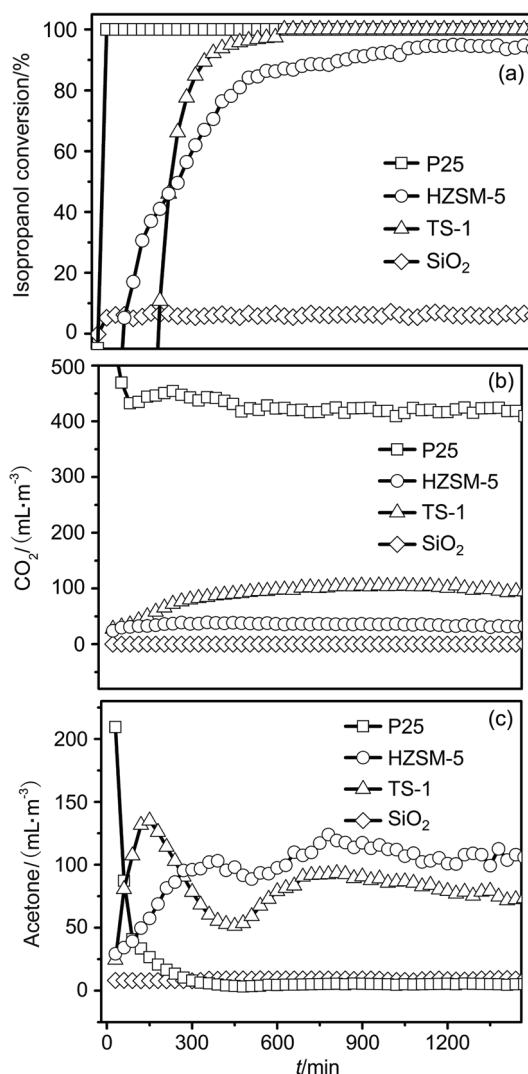


图 6 SiO_2 , HZSM-5, TS-1 及 P25 (a) 对异丙醇光催化转化率随时间的变化; (b) 降解异丙醇的 CO_2 产量; (c) 降解异丙醇的丙酮产量

Figure 6 (a) Photocatalytic degradation of isopropanol as a function of reaction time; (b) CO_2 yield of photocatalytic conversion of isopropanol; (c) Acetone yield of photocatalytic conversion of isopropanol on SiO_2 , HZSM-5, TS-1 and P25

从图 6 (b)可以看出, 分子筛降解产物中仅有少量 CO_2 , 而传统半导体 TiO_2 体系的氧化产物中 CO_2 量达 $400 \text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上, 两者数值相差甚远. 而有趣的是, 图 6 (c)显示不同体系 CO_2 产量差距的主要原因为分子筛降解产物中大量中间产物——丙酮的生成, 而 P25 上丙酮的量则极少. 与光催化降解甲醇相一致, P25 对异丙醇极易实现降解矿化, 而分子筛则表现良好的异丙醇选择性氧化制丙酮的转化效果. 上述甲醇及异丙醇选择性氧化行为的可能原因为, 具有特殊孔道结构和孤立四配体金属(Ti 或 Fe)-氧结构单元的 TS-1 和 HZSM-5 分子筛, 不仅具备更大的比表面积和孔隙限域环境^[22], 类似半导体光生电子-空穴对作用的金属-氧结构间的电荷转移激发态 $[\text{Me}^{(n-1)+}-\text{O}]^*$ 还具较强的光催化反应活性^[20~22]. 分子筛借助激发过程桥氧原子到配位金属离子之间的电子转移产生活性氧物种 $\cdot\text{O}_2$ 或直接由激发态氧化有机物至碳正离子中间体而引发光催化反应, 形成经过氧化物并可能经后续分解脱水而获得醛、醇等中间态物质. 上述体系的氧化能力及反应速率与 TiO_2 光激发产生的几乎可氧化任何有机结构的羟基自由基相比还存明显差距, 所以, 可获得醛、酮等中间态产物, 而 TiO_2 则表现更强的深度矿化特性. 该分析也从本征活性物种角度解释了过渡金属修饰的沸石分子筛相比 TiO_2 在选择性氧化方面显著优势的本质原因. 另外, 沸石分子筛的拓扑孔道结构、分子尺度孔窗及嵌入硅氧链的活性位分布环境, 对反应分子或有机过渡态的吸附、转化及传递也起关键影响作用^[22,23,36]. 因不同来源分子筛具有不同元素组成和结构, 而微弱的骨架化学环境差异可敏锐影响催化反应活性, 所以普适性反应机理尚待更进一步系统实验与探究, 但本文沸石分子筛在有机小分子光催化绿色转化上相比常规半导体的一般矿化反应已凸显特色与优势.

3 结论

对于憎水性且含氯杂原子的三氯甲烷, TS-1 和 HZSM-5 的光催化降解能力与活性稳定性均明显高于半导体 TiO_2 光催化剂, 而对亲水性小分子如甲醇或异丙醇则表现优异的选择性氧化特性, 反应产物以甲醛与丙酮为主, 仅有极少量二氧化碳生成, 而传统半导体 TiO_2 对甲醛、丙酮几乎无选择性. HZSM-5 与 TS-1 分子筛的特殊光催化活性可能源于孤立四配位过渡金属元素 Fe^{3+} , Ti^{4+} 所形成的金属-氧结构单元及其独特的 MFI 拓扑孔道结构(如对亲、疏水性分子的不同吸附能力, 活性位分布环境及光生载流子的分离机制差异等). 以 $[\text{Me}^{(n-1)+}-\text{O}]^*$ 电荷转移激发态为光催化反应关键的沸石分子筛对有机中间态的形成和稳定明显优于 TiO_2 光催化剂. 本文反应结果在揭示光催化材料本征物化结构与不同特性有机分子光催化行为间存在紧密关联的同时, 为非常规光催化材料如高分散过渡金属修饰沸石分

子筛在有机小分子的选择性转化上提供思路借鉴。

4 实验部分

4.1 试剂

ZSM-5 分子筛(商品级,南开大学催化剂厂),铁元素质量百分含量约 0.19%,文中以 HZSM-5 指含铁 ZSM-5 分子筛。TS-1 分子筛(商品级,北京石油科学研究院),钛元素质量百分含量约 3%~6%。气态探针分子如三氯甲烷,甲醇,异丙醇采用标准钢瓶气,购自大连特气公司。自旋捕获剂 5,5-二甲基吡咯啉-1-氮-氧化物(DMPO),分析纯,购自美国 Alfa Aesar 公司。其他所用试剂均为分析纯。

4.2 光催化剂的表征

样品晶相结构(XRD)采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析(Cu K α 射线, $\lambda=0.154$ nm, 电压 40 kV, 电流 40 mA)。其 BET 比表面积测定在 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型全自动物理化学吸附仪上进行,采用液氮低温(77 K)下 N₂ 吸附法测定比表面积并由 DFT 法计算全孔分布。固体粉末样品在装有小积分球的 Varian Cary 500 Scan 型 UV-Vis-NIR 分光光度计上测定样品的漫反射光谱(DRS),以 BaSO₄ 为参比,扫描范围 200~800 nm。样品光生自由基物种的自旋捕获-电子顺磁共振谱(ESR)在一定能量光波激发(紫外: 254 nm)下于 Bruker A300 顺磁共振仪上原位测定。测试条件:在室温下中心磁场 3480 G,扫描宽度 100.0 G,微波频率 9.79 GHz,调制频率 100 kHz,工作功率 5.05 mW。采用自旋捕获剂 5,5-二甲基吡咯啉-1-氮-氧化物(DMPO 甲醇/水溶液, 0.05 mol·L⁻¹)捕获光照时催化剂样品表面生成的活性自由基基团,样品粉末均匀地分散在 DMPO 溶液中(2 g·L⁻¹),用毛细石英管取微量溶液进行分析。

4.3 气相光催化活性评价

气相光催化降解反应在自制的微型常压连续反应装置上进行,目标降解物三氯甲烷、甲醇及异丙醇经氧气稀释后的初始浓度分别为 100 mL·m⁻³, 900 mL·m⁻³ 及 150 mL·m⁻³。反应器由不透光的防护套管和中间一根长 15 cm 的石英玻璃管组成。四支 4 W 紫外杀菌灯(Philips, 主波长为 254 nm)环绕防护套管中。催化剂装载量为 0.2 g,粒径为 70~80 目,为保证各种催化剂享有相同的受光面积,不同体积催化剂中掺入一定量 SiO₂。流量和压力通过流量计与稳压计控制,反应气体总流量设定为 20 mL·min⁻¹,压力设定为 0.2 MPa,系统通过风冷控制在 25~30 °C 左右。光照反应开始之前,先让催化剂与动态污染混合气体达到吸附平衡,三氯甲烷与异丙醇的吸附平衡约 12 h,甲醇约 20 h。在线色谱(HP4890, Porapak R 填充柱)每隔 30 min 自动取样,由 FID(氢火焰离子检测器)和 TCD(热导池检测器)分析反应的产物,部分产物采用 GC-Mass 气相进样并通过碎片

离子峰判定结构,或原位通过 Nicolet NEXUS 670 型红外光谱仪辅助表征、判定。三氯甲烷反应结束后的催化剂样品用超纯水超声萃取,洗出液利用 Metrohm 公司 881 compact IC pro 离子色谱分析氯离子。

References

- [1] Wang, X.-C.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Domen, K.; Antonietti, M. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76.
- [2] Wang, P.; Huang, B.-B.; Qin, X.-Y.; Zhang, X.-Y.; Dai, Y.; Wei, J.-Y.; Whangbo, M. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7931.
- [3] Zhang, X.-N.; Huang, J.-H.; Ding, K.-N.; Hou, Y.-D.; Wang, X.-C.; Fu, X.-Z. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 5947.
- [4] Chen, X.-B.; Mao, S.-S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891.
- [5] Yuan, R.-S.; Fu, X.-Z.; Wang, X.-X.; Liu, P.; Wu, L.; Xu, Y.-M.; Wang, X.-C.; Wang, Z.-Y. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4700.
- [6] Dong, Y.-P.; Mou, Z.-G.; Du, Y.-K.; Yang, P. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2379. (董玉培, 牟志刚, 杜玉扣, 杨平, 化学学报, **2011**, *69*, 2379.)
- [7] Yu, C.-L.; Zhou, W.-Q.; Yu, J.-M.; Cao, F.-F.; Li, X. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 721.
- [8] Feng, C.-G.; Li, Y.-Z.; Liu, X. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 127.
- [9] Li, Y.-J.; Cao, T.-P.; Wang, C.-H.; Shao, C.-L. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2597. (李跃军, 曹铁平, 王长华, 邵长路, 化学学报, **2011**, *69*, 2597.)
- [10] Jiang, H.-Q.; Wang, Q.-F.; Li, J.-S.; Wang, Q.-Y.; Li, Z.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 2173. (姜洪泉, 王巧凤, 李井申, 王庆元, 李振宇, 化学学报, **2012**, *70*, 2173.)
- [11] Sun, M.-J.; Hu, Q.; Li, J.; Liu, C.-G.; Shen, Y. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 213. (孙墨杰, 胡全, 李健, 刘春光, 沈阳, 化学学报, **2013**, *71*, 213.)
- [12] Cao, Y.-F.; Wang, J.-G.; Qiao, J.-Q.; Wan, H.-X.; Li, H.-X.; Zhu, J. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 567. (曹艳凤, 王金果, 乔洁琼, 万惠新, 李和兴, 朱建, 化学学报, **2013**, *71*, 567.)
- [13] Tan, Z.-G.; Zhu, Q.-A.; Guo, X.-Z.; Zhang, J.-F.; Wu, W.-Y.; Liu, A.-P. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2812. (谭志刚, 朱启安, 郭讯枝, 张劲福, 伍文雅, 刘爱平, 化学学报, **2011**, *69*, 2812.)
- [14] Pan, C. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 870. (潘超, 化学学报, **2011**, *69*, 870.)
- [15] Yuan, R.-S.; Fan, S.-L.; Zhou, H.-X.; Ding, Z.-X.; Lin, S.; Li, Z.-H.; Zhang, Z.-Z.; Xu, C.; Wu, L.; Wang, X.-X.; Fu, X.-Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 1035.
- [16] Yuan, R.-S.; Chen, T.; Fei, E.-H.; Lin, J.-L.; Ding, Z.-X.; Long, J.-L.; Zhang, Z.-Z.; Fu, X.-Z.; Liu, P.; Wu, L.; Wang, X.-X. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 200.
- [17] Yan, G.-Y.; Wang, X.-X.; Fu, X.-Z.; Li, D.-Z. *Catal. Today* **2004**, *93-95*, 851.
- [18] Yan, G.-Y.; Long, J.-L.; Wang, X.-X.; Li, Z.-H.; Fu, X.-Z. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5195.
- [19] Anpo, M.; Matsuoka, M.; Shioya, Y.; Yamashita, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5744.
- [20] Matsuoka, M.; Matsuoka, E.; Tsuji, K.; Yamashita, H.; Anpo, M. *J. Mol. Catal. A* **1996**, *107*, 399.
- [21] Ju, W. S.; Matsuoka, M.; Iino, K.; Yamashita, H.; Anpo, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2128.
- [22] Matsuoka, M.; Anpo, M. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2003**, *3*, 225.
- [23] Ban, T.; Kondoh, S.; Ohya, Y.; Takahashi, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5745.
- [24] Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
- [25] Agostini, G.; Usseglio, S.; Groppo, E.; Uddin, M. J.; Prestipino, C.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; Solari, P. L.; Lamberti, C. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1343.
- [26] Shough, A. M.; Doren, D. J.; Ogunnaike, B. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1232.
- [27] Usseglio, S.; Calza, P.; Damin, A.; Minero, C.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Pelizzetti, E.; Zecchina, A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3412.
- [28] Shiraishi, Y.; Saito, N.; Hirai, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8304.
- [29] Bordiga, S.; Buzzoni, R.; Geobaldo, F.; Lamberti, C.; Giamello, E.; Zecchina, A.; Leofanti, G.; Petrini, G.; Tozzola, G.; Vlaic, G. *J. Catal.* **1996**, *158*, 486.
- [30] Li, C.; Xiong, G.; Xin, Q.; Liu, J.-K.; Ying, P.-L.; Feng, Z.-C.; Li, J.;

- Yang, W.-B.; Wang, Y.-Z.; Wang, G.-R.; Liu, X.-Y.; Lin, M.; Wang, X.-Q.; Min, E.-Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2220.
- [31] Zuo, Y.; Wang, M.-L.; Song, W.-C.; Wang, X.-S.; Guo, X.-W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 10586.
- [32] Taramasso, M.; Perego, G.; Notari, B. *US 4410501*, **1983** [*Chem. Abstr.* **1981**, 95, 206272].
- [33] Jung, K. T.; Shul, Y. G. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 420.
- [34] Zhu, K.-K.; Sun, J.-M.; Liu, J.; Wang, L.-Q.; Wan, H.-Y.; Hu, J.-Z.; Wang, Y.; Peden, C. H. F.; Nie, Z.-M. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 682.
- [35] Li, C.; Xiong, G.; Liu, J.-K.; Ying, P.-L.; Xin, Q.; Feng, Z.-C. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2993.
- [36] Zhang, J.-L.; Minagawa, M.; Ayusawa, T.; Natarajan, S.; Yamashita, H.; Matsuoka, M.; Anpo, M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11501.

(Cheng, F.)