



乙烯在纳米催化剂 $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ 上的可见光降解

肖光参 鲁文升 李旦振* 付贤智 王绪绪

(福州大学光催化研究所, 福州 350002)

关键词: 光催化; 可见光; $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0551-05

Degradation of Ethylene on Nano-crystalline $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ under Visible Light Irradiation

XIAO Guang-Can LU Wen-Sheng LI Dan-Zhen* FU Xian-Zhi WANG Xu-Xu

(Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Abstract: The $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ nano-crystalline photocatalyst was prepared by sol-gel method and characterized by DRS, FTIR, Raman and XRD. The photocatalytic activities of the prepared sample were investigated by photocatalytic degradation of ethylene in the gaseous phase under visible light irradiation ($\lambda > 450$ nm). The results indicate that both of pure TiO_2 and InVO_4 or their simple mixture show no photocatalytic activities for degradation of ethylene under visible light irradiation. However, as-synthesized $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ catalyzes the degradation of ethylene into CO_2 under visible light irradiation. In addition, the interaction between InVO_4 and TiO_2 results in some structural distortion to all the crystal forms of TiO_2 in as-synthesized catalyst $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$.

Key words: visible light; $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$; structural distortion

0 引言

近年来, TiO_2 半导体由于其突出的优点(氧化能力强, 化学稳定性高, 无毒), 在光催化领域广泛应用。但 TiO_2 禁带较宽(约 3.2 eV), 只能被太阳光中紫外线($\lambda < 387$ nm)激发才具有光催化活性; 而紫外区的能量仅占太阳光能的 5%, 使其难以高效地利用太阳能^[1]。为了提高太阳光的利用率, 国际上对 TiO_2 光催化剂利用可见光的改性研究大多集中在过渡金属离子掺杂、贵金属表面沉积、染料敏化和离子注入等方面^[2-7]; 也有一些利用可见光的非 TiO_2 系列光催化剂的研究工作, 对于特定的反应其光催化量子效

率或可见光的利用率有所改善^[8]。但也存在一些明显不足, 如敏化剂不稳定, 易发生光腐蚀, 或是工艺复杂, 制造成本高等。所以, 能否开发出高效、稳定的可见光光催化剂是光催化技术大规模工业应用的前提。 InVO_4 作为一种新型的光释氢材料^[9], 稳定性好, 其带隙能约为 2.0 eV, 能有效吸收可见光; 而在 TiO_2 催化剂中引入 InVO_4 , 通过二者之间的相互作用来扩展催化剂的光吸收范围, 提高其利用可见光的量子效率的研究未见报道。本文采用溶胶法制备的 $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ 催化剂, 并以乙烯催化氧化降解为模型反应, 考察了催化剂在可见光条件下的气相光催化活性。

收稿日期: 2004-09-20。收修改稿日期: 2004-12-08。

国家自然科学基金项目(No.20133010, 20273014, 20473018)、教育部科学技术重点项目(No.30361, JA02138)、福建省自然科学基金重大项目(No.2003F004)。

*通讯联系人。E-mail: dzli@fzu.edu.cn

第一作者: 肖光参, 男, 31岁, 博士研究生; 研究方向: 光催化。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

InVO_4 纳米晶粉末按文献^[9]合成, $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ 催化剂采用以下路线制备: 采用改进的溶胶-凝胶法^[10]制得稳定的 TiO_2 胶 (100 mL 钛胶中 TiO_2 的质量为 3.4 g), 按一定比例将制备好的 InVO_4 粉末(0.017g)加入上述的钛胶中, 超声振荡 20 min, 使其充分分散, 室温搅拌 6 h, 微波缓慢烘干, 得催化剂干凝胶, 干凝胶置于马弗炉中, 设定升温速率为 $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, 经 673 K 焙烧 6 h, 得 $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ 催化剂。

1.2 光催化剂的表征

X 射线衍射数据采用 Philips X'Pert MPD 型多晶粉末衍射仪(荷兰菲利普公司)收集, Cu 靶($K\alpha$, $\lambda=0.15406\text{ nm}$), 石墨单色器, 工作电压 40 kV, 电流 30 mA, 晶粒大小采用 Scherrer^[11]公式由衍射线半峰宽求得, 衍射数据经过瑞特佛(Rietveld)^[12]全谱拟合, 进行结构精修得出晶胞参数; 用 JEM-2000EX 型透射电子显微镜(日本日立公司)测试样品催化剂 $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ 的形貌、颗粒度; 漫反射吸收光谱(DRS)采用美国 Varian 公司的 Carry 500 型 UV-VIS/NIR 分光光谱仪, 催化剂样品在 6 MPa 压力下成形, 采用标准 BaSO_4 白板为参比; 红外光谱和拉曼光谱用 PE 2000 FTIR-Raman 光谱仪测定。所有测量都是在室温下进行。

1.3 光催化反应实验

光催化降解乙烯的反应在自制的微型常压连续反应装置上进行。该装置由石英平面反应器、500 W 超高压 Xe 灯及可见光-红外组合滤光片构成, 光谱范围: 450~780 nm。催化剂粒径 50-70 目, 装填量 1.2 g, 反应温度保持在 37 °C, 反应气体的流速为 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 反应产物由在线气相色谱(HP6890, Porapak R 填充柱)自动取样分析。反应物乙烯为钢瓶标准气(南京空港特种气体有限公司), 浓度 620 ppm, 稀释气体为去除有机杂质和水的零空气。

2 结果与讨论

2.1 光催化反应

由图 1 可知, 纯的 InVO_4 和纯的 TiO_2 以及二者的简单混和在可见光照射下($\lambda>450\text{ nm}$)没有任何的光催化活性, 而通过溶胶法制备的 $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ 催化剂在可见光下具有明显的光催化活性, 稳定后降解乙烯的转化率可达到 8%, 矿化率达到 82%。已测过

活性的催化剂样品放置数日后重复乙烯的光催化降解试验, 乙烯的转化率没有明显的降低, 说明催化剂的稳定性很好。溶胶法制备的催化剂具有可见光的光催化活性, 而机械混和的催化剂却没有, 说明 InVO_4 和 TiO_2 之间存在的某种相互作用, 这种相互作用增强了催化剂的可见光吸收能力, 拓宽了光催化剂的光谱响应范围。

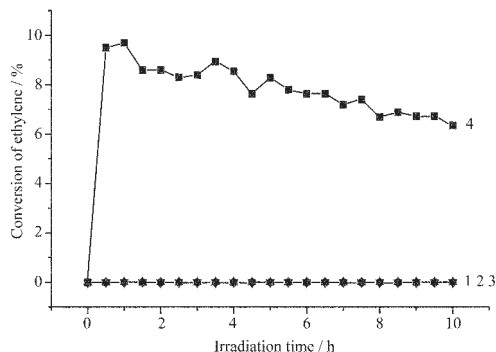


图 1 可见光下不同催化剂对乙烯的转化率 TiO_2 (1), InVO_4 (2), 二者机械混和(3), 溶胶法制备(4)

Fig.1 Conversion of ethylene as a function of reaction time on different catalysts in visible light ($\lambda>450\text{ nm}$), at 37 °C (1, 2, 3): pure TiO_2 , pure InVO_4 and mixture of TiO_2 and InVO_4 , (4): as-synthesized $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ (0.5%)

2.2 吸收光谱

图 2 的 DRS 的结果表明, 不同催化剂之间的可见光吸收光谱存在明显的差异, TiO_2 的吸收边在 400 nm 附近, 在 $\lambda>420\text{ nm}$ 没有任何吸收, 纯的 InVO_4 吸收边位于 530 nm, 引入 InVO_4 后, 催化剂对可见光的吸收能力大大增强, 其吸收边延伸至 730 nm, 拓宽了光催化剂的光谱响应范围到可见区。同

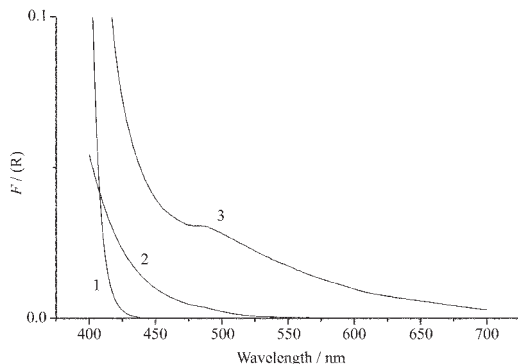


图 2 纯 TiO_2 (1), InVO_4 (2)和 $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ (3)经 673 K 处理后的 DRS 图

Fig.2 Diffuse reflection spectra of TiO_2 (1), InVO_4 (2) and as-synthesized $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ (0.5%) (3)

时,尽管纯的 InVO_4 的吸收边位于可见区,但在可见光下并没有显示降解乙烯的催化活性,说明催化剂的光吸收性能仅是具备其催化活性的必要条件,而不是充要条件。

2.3 TEM 分析

由图3样品的透射显微镜照片可知,催化剂颗粒大部分以颗粒状呈现出较好的均匀性和分散性。颗粒之间边界清晰,基本没有团聚,大部分集中在50~80 nm左右,这个结论和X射线衍射分析的结果相符合。

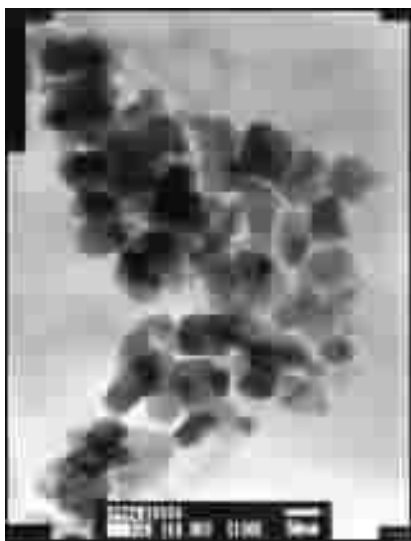


图3 $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ 经 673 K 处理后的 TEM 图
Fig.3 TEM of $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ (0.5%) treated at 673 K

2.4 红外与拉曼分析

从图4样品的红外谱图可以看出,样品催化剂的红外吸收谱带显示典型的 TiO_2 的特征振动峰,在 3415.3 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰和 1637.5 cm^{-1} 处中等强度的吸收峰为羟基的振动峰,说明催化剂表面含有少量的吸附水^[9]。在 $700\sim400\text{ cm}^{-1}$ 宽峰为 Ti-O 键的伸缩振动峰^[13],没有观察到 V=O 键的特征振动峰($1022, 820\text{ cm}^{-1}$)^[14],说明引入的 InVO_4 在目前的热处理温度下比较稳定,没有发生分解为 V_2O_5 的反应。同时我们也没有发现 V-O-In 的振动峰($903, 767\text{ cm}^{-1}$)^[9],说明引入的 InVO_4 没有形成明显的晶相,可能以高度分散的状态存在于 TiO_2 的表面。从其拉曼光谱看(图5),二者的谱图也几乎一致,强而尖锐的 $640, 518, 400, 199\text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别为锐钛矿相的四种 E_g, B_{1g}, B_{1g}, E_g 拉曼振动模式。中等强度的 $451, 247\text{ cm}^{-1}$ 的峰为金红石相的特征拉曼振动峰^[15,16]。较弱的 $324, 366\text{ cm}^{-1}$ 为板钛矿相的拉曼特征峰。同样

也没有观察到 VO_x 物种的拉曼特征振动模式($996, 702\text{ cm}^{-1}$)^[17]。进一步证实了稳定的 InVO_4 是以高度分散的方式存在于催化剂中的。同时拉曼光谱也说明了所制备的催化剂中,同时存在锐钛矿,板钛矿和金红石三种 TiO_2 的不同晶相。

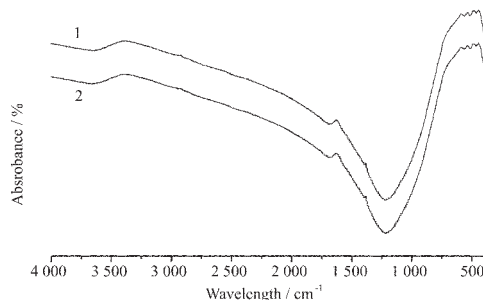


图4 纯 TiO_2 (1)和 $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ 经 673 K 处理后的红外光谱图

Fig.4 FTIR spectra of TiO_2 (1) and $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ (2), treated at 673 K

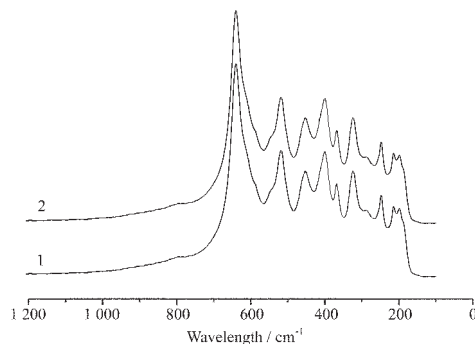


图5 纯 TiO_2 (1)和 $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ 经 673 K 处理后的拉曼光谱图

Fig.5 Raman spectra of TiO_2 (1) and $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ (2), treated at 673 K

2.5 XRD 分析

图6是催化剂 $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ 和纯 TiO_2 样品的粉末衍射图。XRD 分析结果表明:催化剂 $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ (谱2)的物相均是 TiO_2 ,锐钛矿是主要的物相,还有部分的板钛矿相(30.67°)和金红石相,这与拉曼分析的结果是一致的;与 TiO_2 (谱1)比较, $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ 衍射谱中锐钛矿相的特征衍射峰($2\theta=25.28^\circ$)相对强度提高,金红石相的相对强度降低,说明引入 InVO_4 (质量比为 TiO_2 的 0.5%)后,抑制了 TiO_2 从锐钛矿相向金红石相的转变,提高了锐钛矿的相对比例,这与 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 体系催化剂是不一样的,在钒钛催化剂体系中,钒的引入一般都是促进 TiO_2 的晶型向金红石相转变的^[18],这也从侧面说明了在 673 K 处理温度下, InVO_4 是稳定的,没有发生分解反应。至于没有

观察到 InVO_4 的特征衍射峰($2\theta=18.5^\circ, 32.9^\circ$), 则可能是由于 InVO_4 的含量太低 (0.5%) 或者催化剂中 InVO_4 以高度分散的形式存在, 这与红外拉曼分析的结果是相吻合的; 同时, 衍射图上也没有发现其它新的物相生成。催化剂 $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ (谱 2) 的平均晶粒大小由最强衍射峰的半高宽, 根据 Scherrer 公式计算, 得出平均直径约为 62 nm。表 1 是衍射数据经过 Rietveld 精修分析的结果, 我们分别计算出 $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ 催化剂中 TiO_2 的三种晶型的单胞参数和体积, 虽然由于加入的 InVO_4 的量很低, 以高度分散的形式存在, 我们无法观察到 InVO_4 晶相的特征衍射峰, 但引入 InVO_4 后对 TiO_2 的三种晶型结构都产生了影响。从表 1 可以看出, 引入 InVO_4 后, TiO_2 的锐钛矿相和金红石相的 C 轴方向上分别减少了 0.5% 和 14.2%, 其单胞体积相应减小了 0.5% 和 3.2%, 但是对于板钛矿, 其 C 轴方向却增大了 9.8%, 单胞体积增大了 6.0%, 说明了在催化剂 $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ 中, InVO_4 和 TiO_2 的确存在着某种较强的相互作用, 这种相互作用对 TiO_2 的不同晶型结构产生两种截然相反的效应。对于都是四方晶系的锐钛矿和金红石来说; 相

互作用使其单胞的 C 轴参数减小, 体积减小; 对于正交晶系的板钛矿, 却使其单胞的 C 轴参数增大, 体积增大, 同时对板钛矿结构影响程度大于其他两种晶型。

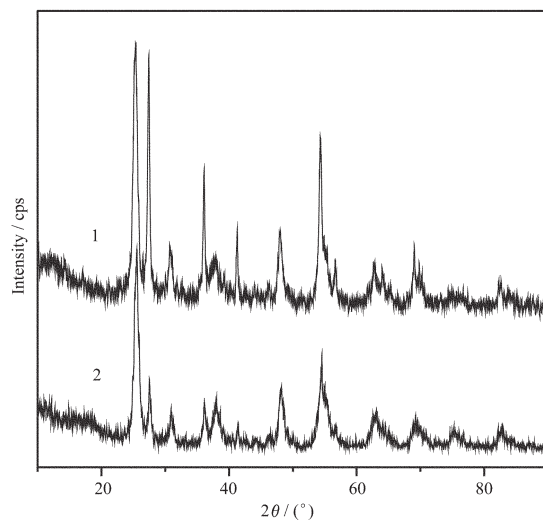


图 6 纯 TiO_2 (1) 和 $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ 经 673 K 处理后的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of catalysts (1) TiO_2 , (2) $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$

表 1 催化剂 $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ 和 TiO_2 中不同晶型的单胞参数和体积

Table 1 Lattice parameters for different crystal forms in $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ and TiO_2

Catalyst	Crystal phase	Unit lattice parameter / nm			Unit lattice volume
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i> / nm ³
$\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$	anatase	0.378 36	0.378 36	0.946 80	0.135 547
	rutile	0.489 02	0.489 02	0.254 23	0.060 80
	brookite	0.428 41	0.561 58	0.539 16	0.129 719
TiO_2	anatase	0.378 48	0.378 48	0.951 24	0.136 26 (JCPDS-841285)
	rutile	0.460 30	0.460 30	0.296 60	0.062 84 (JCPDS-761939)
	brookite	0.453 18	0.550 19	0.490 63	0.122 33 (JCPDS-841750)

因此, 往 TiO_2 中引入 InVO_4 , 两者之间产生的相互作用一方面拓展了催化剂的光谱响应范围。使得催化剂在可见光($\lambda > 450$ nm) 的激发下能成功降解乙烯为 CO_2 , 同时也使得 TiO_2 的各种晶型发生了不同程度的结构畸变, 这种结构上的畸变必然使 TiO_2 不同晶型的质量密度和电子能带结构发生变化, 使得催化剂的禁带宽度发生变化, 从而改变催化剂的光谱相应范围; 同时, 结构畸变还会产生较大的晶格应变能, 使得催化剂 $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ 表层更容易形成的氧原子空位, 捕获光生电子, 从而提高了电子空穴的分离效率。目前我们还不清楚这种相互作用的本质原因, 详细的机理还有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] WU Xing-Hui (吴兴惠), ZHAO Jing-Chang (赵景畅), LIU Qing-Ju (柳清菊). *Yunnan Daxue Xuebao (Chinese J. Yunnan University)*, **2003**, *25*(3): 232~239
- [2] Vinod Gopal K, Darrel E, Wynkoo P, et al. *Environ Sci Technol.*, **1996**, *30*: 1660~1666
- [3] Vogel R, Hoyer P, Weller H. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*(12): 3183~3188
- [4] Do Y R, Lee W, Dwight K, et al. *J. Solid State Chem.*, **1994**, *108*(1): 198~203
- [5] SHI Li-Yi (施利毅), GU Hong-Chen (古宏晨), LI Chun-Zhong (李春忠). *Cuihua Xuebao (Chinese J. Catal.)*, **1999**, *20*(3): 338~342

- [6] Iwasaki M, Hara M, Kawada H, et al. *J Colloid Interface Sci.*, **2000,224**(1):202~204
- [7] Fujishima A *J. Ind. Mater.*, **2002,50**(7):19~22
- [8] Ye J, Zou Z, Oshikiri M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2002,356**: 221~226
- [9] XIAO Guang-Can(肖光参), LI Dang-Zhen(李旦振), FU Xian-Zhi(付贤智), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004,20**(2):195~198
- [10] Fu X, Clark L A, Yang Q, et al. *Environ. Sci. Tech.*, **1996, 30**(2):647~653
- [11] LIU Wei-Qiao(刘维桥), SUN Gui-Da(孙桂大). *Practical Research Methods of Solid Catalysis(固体催化剂实用研究方法)*. Beijing: China Petrochemical Press, **2000**.87~90
- [12] Izumi F J. *J. Crystallogr. Assoc. Jpn.*, **1985,27**:23~26
- [13] Ivanova T, Harizanov A, Surtchev M. *Mater. Lett.*, **2002,55**: 327~333
- [14] Jong Rack S, Im. Ja D, Young Il P. *Langmuir.*, **2002,18**: 6280~6288
- [15] Y H Zhang, Chak K Chan, John F Porter, et al. *J. Mater. Res.*, **1998,13**(9):2602~2605
- [16] Cheung M C, Chan H L W, Zhou Q F, et al. *Nano Struct. Mater.*, **1999,11**(7):837~840
- [17] Went G T, Leu L J, Bell A T. *J. Catal.*, **1992,134**:479~483
- [18] SUN Xiao-Jun(孙晓君), JING Li-Qiang(井立强), CAI Wei-Ming(蔡伟民), et al. *Guisuanyan Xuebao(Chinese J. Silicate.)*, **2002,30**:26~30