

研究论文

光促 CO_2 和乙烯合成丙烯酸
 ZnO-TiO_2 催化剂的研究

赵 春 钟顺和*

(天津大学化工学院 天津 300072)

摘 要 采用溶胶凝胶法制备了复合半导体光催化材料 ZnO-TiO_2 , 并用热分析(DTA-TG)、X射线衍射(XRD)、透射电子显微术(TEM)、BET比表面测试(BET)、程序升温还原(TPR)、红外吸收光谱(IR)、紫外-可见漫反射光谱(UV-vis)及多相光催化反应等实验技术对其晶体结构、表面组成、吸附性能、吸光性质以及光催化反应性能进行了表征和评价。实验结果表明, 制得的催化剂粒径处于 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 之间, 比表面积为 $72.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 晶体结构以锐钛矿型 TiO_2 为主; ZnO 和 TiO_2 复合后, Zn^{2+} 进入氧四面体和八面体中心, 形成 Zn_2TiO_4 晶相, 提高了 $250 \sim 400 \text{ nm}$ 范围光的吸收强度。在常压、 100°C 条件下可以实现 CO_2 与 C_2H_4 的光催化合成反应, CO_2 转化率为 0.28% , 生成丙烯酸的选择性超过 70% 。

关键词 复合半导体材料 ZnO-TiO_2 , 光催化剂, CO_2 光还原, 吸光性质

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2005)04-0349-06

CO_2 作为最经济丰富的储碳和储氧资源, 是极具潜力的有机合成基本原料。其分子稳定性极强, 一般还原过程都受热力学限制而在传统热表面催化条件下无法完成。光解水反应的实现使人们认识到光促表面催化技术利用光的特殊激发性质与表面催化的配合, 可以实现对热力学限制性反应的突破^[1]。因此, CO_2 的光还原被认为是实现其有效利用的理想途径。目前, 该领域的各项研究工作仍处于起步阶段, 其关键是合适催化剂的设计与制备。在研究较多的氧化物和硫化物半导体光催化剂中, ZnO 和 TiO_2 的性能比较优异^[2], 很多研究都着重于二者的改性问题以期进一步提高它们的活性, 但是对二者的复合体系研究较少, 且制备方法集中于机械混和法^[3,4]。 ZnO 和 TiO_2 具有相似的禁带宽度 ($E_g = 3.2 \text{ eV}$)^[5] 和交错的能带位置^[6,7], 若采用化学方法将二者在分子水平上混合, 其性质的变化将对光催化材料的设计及制备等研究具有重要意义。另外, 有研究将 Zn^{2+} 作为掺杂离子加入, 并得出其掺杂对 TiO_2 光催化活性没有影响的结论^[8]。但是, 本课题针对光促 CO_2 与乙烯合成丙烯酸的反应设计并采用溶胶凝胶法制备了复合半导体催化剂 ZnO-TiO_2 , 其光催化反应活性却明显高于 TiO_2 , 实现了对 CO_2 的气相光还原。本文通过对 ZnO-TiO_2 晶体结构、表面组成、吸附性能以及光响应性能的研究, 探讨了 ZnO 的加入使 TiO_2 光催化活性提高的原因。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

称取 $10.8 \text{ g Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL 去离子水中, 并加入与水等体积的冰醋酸制得混合溶液。在室温及强烈搅拌条件下, 将混合液缓慢滴入正钛酸丁酯的乙醇溶液(正钛酸丁酯与乙醇体积比为 $1:1.5$) 中制得透明溶胶, 继续搅拌即转变为凝胶。经室温老化 24 h 、 120°C 干燥 24 h 、适当温度(由 DTA-TG 和 XRD 实验确定)煅烧 5 h , 即得所需催化剂。其摩尔组成为 $20\% \text{ ZnO-TiO}_2$ 。为进行比较, 采用相同方法制备了 $30\% \text{ ZnO-TiO}_2$ 和单纯氧化物 TiO_2 及 ZnO (由 $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 煅烧制得)。干凝胶的热分

析实验在 WCT-1 型 DTA-TG 热分析仪上进行。样品量 10 mg, 升温速率 15 °C/min, 温度范围 25 ~ 650 °C。

1.2 催化剂结构性能表征

催化剂的比表面积采用美国 Quantachrom 公司的 CHEMBET 3000 型脉冲气相色谱化学吸附仪测定。催化剂的粒度由日本 JEM-CX- II 型透射电子显微镜直接观察, 样品为乙醇悬浮液并经超声波震荡分散后滴在铜网上。催化剂物相组成由日本理学 2308 型 X 射线衍射仪测定, $\text{CuK}\alpha$ 射线, Ni 滤波器, 管电压 27.5 kV, 管电流 25 mA。催化剂的表面组成、结构及吸附性能由 HITACHI 270-30 型红外光谱仪测定, 铜质样品池, KBr 压片, 在 1×10^{-4} Pa 高真空下清洁催化剂表面后进行红外扫描, 之后气体吸附 2 h 并经 0.1 Pa 低真空下除去物理吸附分子再进行扫描。催化剂晶格氧活性由常规程序升温还原装置测定。以 $V(\text{H}_2):V(\text{N}_2)=5:95$ 的混合气为还原气, 升温速率 8 °C/min, 热导池检测耗氢量。催化剂的吸光性能由 PE 公司 Lambda 35 型紫外-可见分光光度计测定, 实验在波长 250 ~ 1 100 nm 范围内以漫反射方式进行。

1.3 催化剂光反应性能评价

催化剂的光反应性能由 CO_2 光催化氧化 C_2H_4 合成丙烯酸反应体系评价。套管式石英制气-固光催化固定床反应器, 结构如图 1 所示, 催化剂装填量 3 mL, 辐射光源 125 W 紫外线高压汞灯, 主波长 365 nm, 光强 $4.0 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$ 。控温仪和空冷装置控制床层温度; 连续流动式反应, 原料及产物由 HP-4890D 型气相色谱仪在线分析。色谱条件为: 固定相 GDX-101; 柱温 165 °C; 载气为 H_2 气, 流速 25 mL/min。催化剂床层吸收光子数由草酸铁法测量^[9]。光量子效率由下式计算:

$$\text{光量子效率} = \frac{n \times \text{单位时间转化的反应物分子数}}{\text{单位时间催化剂接受的光子数}}$$

式中, n 为 1 分子光反应需要转移的电子数。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备过程分析

图 2 为 ZnO-TiO_2 干凝胶前驱物的热重和差热实验结果。凝胶的干燥温度较高, 大部分水和醇类已经脱除。TG 曲线从 140 °C 开始失重, 同时 DTA 曲线开始缓慢上升, 在 285 和 372 °C 时出现 2 个强放热峰。其中 285 °C 的放热峰为体系中残存乙酸、乙醇和异丁醇的燃烧所致^[10], 而 372 °C 的放热峰对应于 NO_3^- 的分解^[11]。DTA 曲线从 420 °C 以后, 开始缓慢吸热并在 460 °C 处出现 1 个较小的放热峰, TG 曲线上没有出现相应的失重信号, 因此, 确定 420 °C 以后为催化剂的晶化过程。根据热分析实验结果选择 300、400 和 500 °C 分别对 ZnO-TiO_2 干凝胶进行煅烧, 所得样品的 XRD 谱图如图 3 所示。

120 °C 干燥后的干凝胶样品无任何衍射峰(图略), 为非晶态结构。300 °C 煅烧后, 固体样品出现明显的衍射峰(图 3 谱线 a), 但是有宽化现象且峰强较小, 说明样品已经开始晶化, 但晶型不是很完整。随着煅烧温度的提高各衍射峰逐渐尖锐、峰强增加, 表明形成了结晶度比较好的晶粒。与 TiO_2 标准衍射卡片(JCPDS 卡片号为 21-1272) 对比可知, 图 3 中谱线 a ~ c 所出现的衍射峰均为锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰。由此可以确定催化剂在 300 ~ 500 °C 范围内主要形成锐钛矿型 TiO_2 晶相。另外, 形成 TiO_2 的晶化过程在 300 °C 时便可以发生, 而热分析结果在 460 °C 处又出现了晶化峰。这 2 个温度差别较大, 认为还可能其它晶相形成。为了确定 460 °C 处晶化峰的归属, 进一步分析了 30% ZnO-TiO_2 样品的 XRD 谱图。该样品经 300 °C 煅烧后, 仅形成锐钛矿型 TiO_2 晶相(图略)。但是当煅烧温度提高到 500 °C 时, 谱图

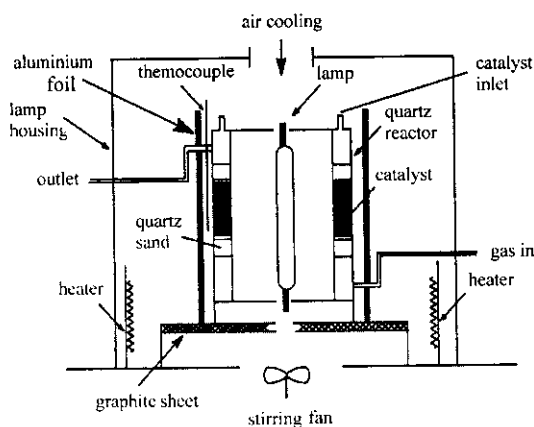


图 1 光反应器结构

Fig. 1 Schematic illustration of the photoreactor

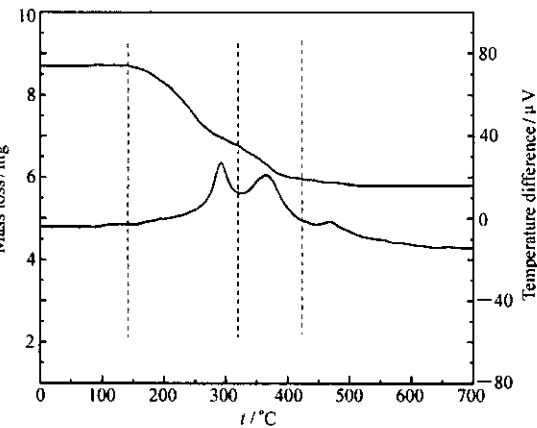


图 2 ZnO-TiO₂ 干凝胶的 DTA-TG 实验结果

Fig. 2 DTA-TG trace of the dried ZnO-TiO₂ gel

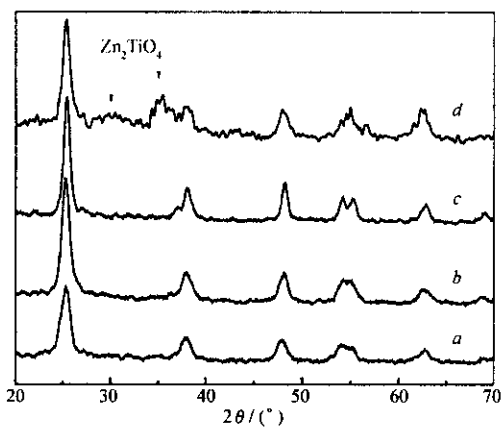


图 3 ZnO-TiO₂ 干凝胶煅烧后的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the dried gel samples after calcination
a. 300 °C ; b. 400 °C ; c. 500 °C ;
d. 30% (mole fraction) ZnO-TiO₂ (500 °C)

(图 3 谱线 *d*) 中出现了 Zn_2TiO_4 晶相的特征衍射峰,而没有出现预期的 ZnO 晶相,这说明体系在该制备条件下优先形成 Zn_2TiO_4 相。由于实验样品的制备工艺相同,形成机理也应该是相似的。由此可以确定 20% ZnO-TiO_2 样品中应存在 Zn_2TiO_4 晶相,DTA 曲线中高于 400 °C 的晶化峰即归属于该晶相的形成。XRD 谱图中没有相应的衍射峰出现,可能是由于形成的 Zn_2TiO_4 晶相含量较少,而且晶型不完整,无法形成足够强度的 X 射线衍射。据此选择 500 °C 为合适的煅烧温度,以确保催化剂组分形成比较完整的晶形。

2.2 催化剂组成及结构分析

从 XRD 实验结果(图 3)可以确定,催化剂的晶体结构以锐钛矿型 TiO_2 为主,但 Zn 的存在状态则比较复杂。据文献报道^[3,12],在本样品配比的条件下应优先形成 ZnO 晶相。但本实验中当原料加入量达到 $m(\text{Zn})/m(\text{Ti}) = 0.3$ 时,XRD 谱图中仍未出现其特征衍射峰,其原因可能与制备方法有关。采用溶胶凝胶法制备催化剂时, Zn^{2+} 离子与 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 在分子水平上接触,而 Zn^{2+} 与 Ti^{4+} 的离子半径相近(4 配位时 $r(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm}$,6 配位时 $r(\text{Zn}^{2+}) = 88 \text{ pm}$, $r(\text{Ti}^{4+}) = 74.5 \text{ pm}$)^[13],水解时 Zn^{2+} 离子容易取代 Ti^{4+} 离子进入氧四面体和八面体中心,通过 Zn-O-Ti 化学键而生成 Zn_2TiO_4 微晶。其次在溶胶中含量较少的 Zn^{2+} 离子被充分稀释,团聚生成 ZnO 的几率大大降低,即使形成 ZnO 微晶颗粒也很小,无法呈

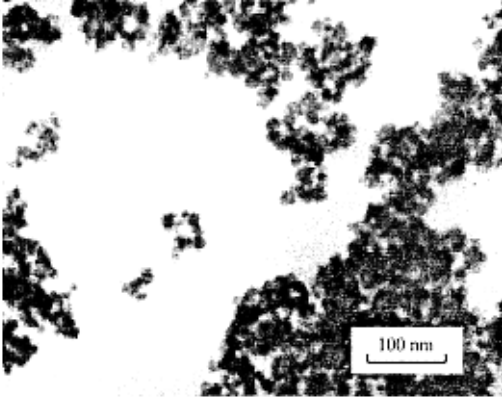


图 4 ZnO-TiO₂ 的 TEM 照片

Fig. 4 TEM photo of the ZnO-TiO₂

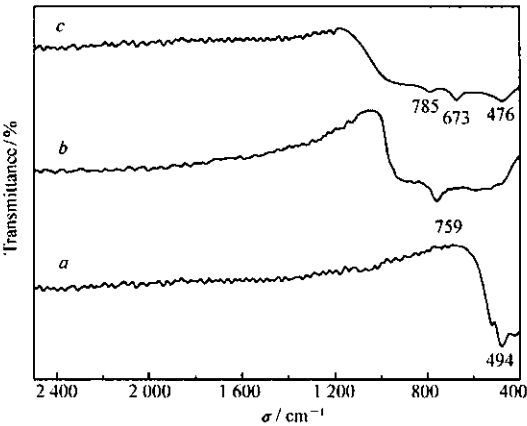


图 5 催化剂的红外吸收谱图

Fig. 5 IR spectra of the catalysts
a. ZnO ; b. TiO₂ ; c. ZnO-TiO₂

现明显的X射线衍射,因此,在XRD谱图中没有出现ZnO的特征衍射峰。由ZnO-TiO₂催化剂的TEM照片(图4)可以看到,催化剂粒径处于10~20 nm之间,分布比较均匀。BET测量得到催化剂的比表面积为72.5 m²/g。

从催化剂的红外吸收谱图(图5)可以看到,纯物质中Ti—O键和Zn—O键的伸缩振动吸收峰分别为759和494 cm⁻¹。当ZnO和TiO₂复合后(图5谱线c),二者的振动吸收峰均发生较大位移,说明ZnO和TiO₂之间存在着较强的相互作用。在673 cm⁻¹处出现新的振动吸收峰,与Zn—O键和Ti—O键的振动吸收峰差别较大,应与ZnO和TiO₂的相互作用有关。由XRD实验结果可知,所制备的样品中含有Zn₂TiO₄微晶结构基元,因此,认为该吸收峰为Zn₂TiO₄微晶中Zn—O—Ti键的振动吸收峰。由此可以确定,催化剂表面存在以下几类活性相ZnO、TiO₂和Zn₂TiO₄。在对催化剂进行TPR实验(图略)时发现,纯ZnO和TiO₂在600℃以下均无法被还原,二者复合后,在502℃处出现了还原峰,说明Zn₂TiO₄微晶中Zn—O—Ti键比较活泼。

2.3 催化剂的吸附性能

图6是常温下CO₂在ZnO-TiO₂表面吸附的红外吸收谱图。图6曲线b中1860 cm⁻¹处为C=O双键对称伸缩振动吸收,与1144 cm⁻¹处O—C—O键的反对称伸缩振动吸收峰相结合,可以确定在催化剂表面存在双齿吸附态^[14]; 630和1364 cm⁻¹分别对应于表面羧酸盐离子(CO₂²⁻)的反对称和对称伸缩振动吸收,说明有单齿吸附态存在^[14,15]。同时,催化剂本身Ti—O键和Ti—O—Zn键的伸缩振动吸收峰发生较大位移,分别由785和673 cm⁻¹移至790和662 cm⁻¹,而Zn—O键振动吸收峰的位移较小。由此可以确定ZnO-TiO₂催化剂表面的Ti—O键和新形成的Ti—O—Zn键是CO₂分子的主要吸附活性位,通过Lewis碱位(晶格氧)和Lewis酸位(金属离子)与CO₂分子中C和O的不同作用,分别形成单齿和双齿吸附态。

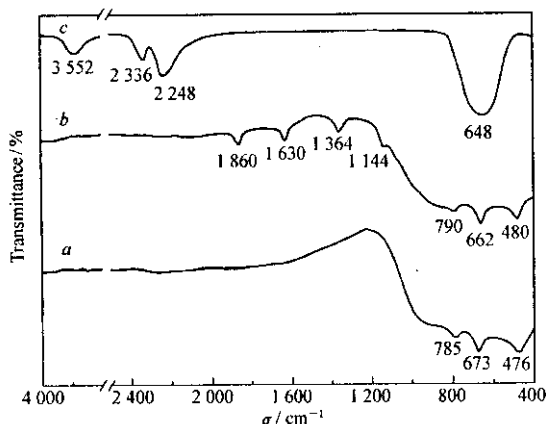


图6 ZnO-TiO₂吸附CO₂的红外谱图

Fig. 6 IR spectra showing the CO₂ adsorption on the ZnO-TiO₂

a. ZnO-TiO₂; b. ZnO-TiO₂ + CO₂(ads); c. CO₂(gas)

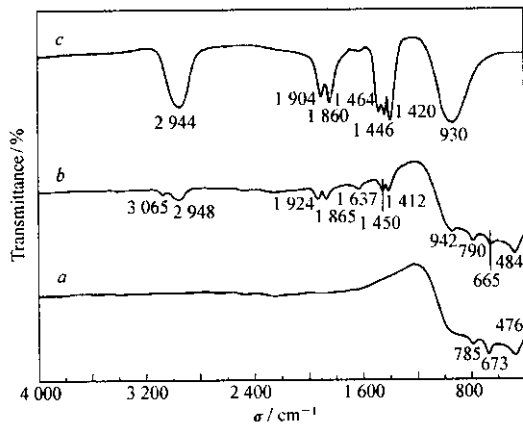


图7 ZnO-TiO₂吸附C₂H₄的红外谱图

Fig. 7 IR spectra showing the C₂H₄ adsorption on the ZnO-TiO₂

a. ZnO-TiO₂; b. ZnO-TiO₂ + C₂H₄(ads); c. C₂H₄(gas)

图7为C₂H₄在ZnO-TiO₂表面吸附的红外吸收谱图。C₂H₄在ZnO-TiO₂表面吸附后(曲线b),3065和2948 cm⁻¹处出现了吸收峰,分别对应于=CH₂键的反对称和对称伸缩振动,C₂H₄的其它特征吸收峰也发生了不同程度的位移,而且1637 cm⁻¹处出现了C=C键伸缩振动吸收峰,说明C₂H₄在催化剂表面发生了化学吸附,并且其分子对称性被破坏,但双键仍然保留。催化剂本身Zn—O键和Ti—O—Zn键的特征吸收峰发生了较大位移,应为C₂H₄的吸附活性位。由此确定C₂H₄通过H原子与固体表面的Lewis碱位作用,形成了一定强度的化学吸附。由于红外吸收谱图中没有C—O键(1150~1050 cm⁻¹)和表面羟基(~3600 cm⁻¹)的特征吸收峰出现,表明C₂H₄只是以分子态吸附于固体表面,并没有发生C—H键的断裂。

通过以上分析可以看出,ZnO-TiO₂固体中新形成的Ti—O—Zn键可以同时作为CO₂和C₂H₄的吸附

活性位,对促进二者的活化非常有利。

2.4 催化剂的吸光性质

图8是催化剂的紫外-可见漫反射谱图。从图中可以看到,ZnO-TiO₂对250~400 nm的紫外光有较好的吸收,而且与单纯TiO₂相比,ZnO的加入可明显提高TiO₂对紫外及可见光的吸收,但其紫外吸收带边位置的移动却不是很明显。原因可能是复合半导体中形成的ZnO晶相含量较少而且粒径也很小,产生的量子尺寸效应导致禁带宽度增加^[16],使吸收限蓝移与TiO₂接近,因此,复合半导体的吸收带主要显示了TiO₂晶体的性质。各材料的具体吸光域值 E_g 可以由图8内部的 $(F(R) \cdot h\nu)^2 \sim h\nu$ 关系曲线得出。对曲线的最陡处做切线,则切线与横轴的交点即为催化剂的吸光域值 E_g ^[17]。从图中可以看到,由硝酸盐煅烧制备的ZnO晶体禁带宽度为3.17 eV,接近其体相的值。而TiO₂晶体的 E_g 值为3.28 eV,比体相值有所提高。这说明由溶胶凝胶法制备的催化剂粒径比较小,产生了一定的量子尺寸效应。ZnO-TiO₂催化剂的吸光域值为3.33 eV,与TiO₂晶体相比有轻微的蓝移,说明ZnO的间隔可进一步减小TiO₂晶粒的尺寸,使其禁带能隙增加。

2.5 催化剂光反应性能

在常压、100℃、空速200 h⁻¹、CO₂和C₂H₄原料比1:1条件下进行了空管光反应实验和程序升温热表面反应实验,结果并未检测到气相光反应和表面热反应产物。相同条件下向反应器中加入ZnO-TiO₂催化剂后,检测到目标产物丙烯酸(70.1%)、少量的副产物乙醛(17.6%)和CO(12.3%),CO₂转化率为0.28%,远远超出相同条件下反应的平衡转化率 6.33×10^{-8} 。通过草酸铁法测量催化剂床层吸收的光子数约为 3.3×10^{-6} mol/s,由此计算得到反应的光量子效率达到1.26%。但是当使用单纯氧化物ZnO或TiO₂作催化剂时,却检测不到任何光催化反应产物。由此可以看出,ZnO与TiO₂复合后可以明显提高TiO₂光催化还原CO₂的反应活性。

通过前面对催化剂组成结构的分析可以看出,当加入ZnO使之与TiO₂形成复合半导体时,其结构与少量Zn²⁺离子掺杂有所不同。一方面,加入的Zn²⁺可以部分形成ZnO相,由于能级位置的不同,在ZnO与TiO₂间可以实现光生载流子的重新分配,以减少光生载流子的复合几率并提高其利用率。另一方面,ZnO与TiO₂相间并不是简单的物理接触,而是形成了Zn₂TiO₄相,该相的存在消除了ZnO和TiO₂的晶界面,减小了晶界电阻^[18],从而使光生载流子在ZnO和TiO₂晶相间的转移更容易进行。此外,ZnO与TiO₂复合后形成的Ti—O—Zn键还可以促进CO₂和C₂H₄的活化。由于CO₂的光还原反应相对于有机物的光降解而言难度更大,因此实现该过程要求CO₂应该形成有效的吸附活化态,而且催化剂提供的光生载流子寿命更长、转移效率更高。而ZnO与TiO₂的复合为强化CO₂的活化和提高光生载流子的利用率提供了有利条件。因此,ZnO-TiO₂复合半导体的光催化活性明显高于单纯的TiO₂。

参 考 文 献

- 1 Honda K, Fujishima A. *Nature* [J], 1972, 37: 238
- 2 Akira F, Tata N R, Donald A T. *J Photochem Photobio C Photochem Rev* [J], 2000, 1: 1
- 3 ZHAO Bi-Ying (赵璧英), WANG Shao-Meng (王少萌), GUO Qin-Lin (郭沁林), et al. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报) [J], 1990, 6: 403
- 4 ZHAO Xu (赵旭), YANG Shao-Feng (杨少凤), ZHAO Jing-Zhe (赵敬哲), et al. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报) [J], 2000, 21(11): 617

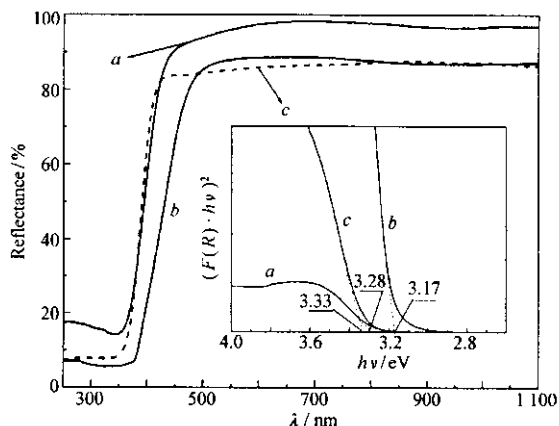


图8 催化剂的UV-Vis谱线

Fig. 8 UV-Vis curves of the catalysts

a. TiO₂; b. ZnO; c. ZnO-TiO₂

- 5 JING Li-Qiang(井立强), XU Zi-Li(徐自力), SUN Xiao-Jun(孙晓君), *et al.* *Chin J Catal*(催化学报) [J], 2003, **24**(3) 175
- 6 Madelung O, Schulz M, Weiss H. In Hellwege K-H Chief-Edr. Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series), Group III, Vol. 17 [M]. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1982
- 7 YAN Xiu-Ru(颜秀如), LI Xiao-Hong(李晓红), HUO Ming-Liang(霍明亮), *et al.* *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报) [J], 2001, **17**(1) 23
- 8 Wonyong C, Andreas T, Micheal R H. *J Phys Chem* [J], 1994, **98** 13 669
- 9 Sun L, Bolton J R. *J Phys Chem* [J], 1996, **100**(10) 4 127
- 10 ZHU Yong-Fa(朱永法), ZHANG Li(张利), GAO Chong(高翀), *et al.* *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报) [J], 1999, **15**(9) 784
- 11 WANG Xi-Tao(王希涛), ZHONG Shun-He(钟顺和). *Chin J Appl Chem*(应用化学) [J], 2001, **18**(11) 385
- 12 LIN Yuan-Hua(林元华), ZHANG Zhong-Tai(张中太), HUANG Shu-Lan(黄淑兰), *et al.* *J Inorg Mater*(无机材料学报) [J], 1999, **14**(6) 853
- 13 XU Guang-Xian(徐光宪), WANG Xiang-Yun(王祥云). Structure of Substance(物质结构), 2nd Edn(第2版) [M]. Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 1987
- 14 Seifert O, Wolter K, Dillmann B, *et al.* *Surf Sci* [J], 1999, **421**(4) 176
- 15 Kyoko Kitamura Bando, Kazuhiro Sayama, Hitoshi Kusama, *et al.* *Appl Catal A General* [J], 1997, **165**(12) 391
- 16 Brus L E. *J Chem Phys* [J], 1984, **80** 4 403
- 17 van Dijken A, Meulenkaamp E A, Vanmmaekelbeghe D, *et al.* *J Phys Chem B* [J], 2000, **104** 175
- 18 Tomkiewicz M. *Catal Today* [J], 2000, (5), 58 115

A ZnO-TiO₂ Photocatalyst for Synthesis of Crylic Acid from CO₂ and Ethene

ZHAO Chun, ZHONG Shun-He *

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

Abstract Coupled semiconductor ZnO-TiO₂ was prepared by the sol-gel method, and its crystal structure, surface composition, chemisorption properties, absorptivity of ultraviolet and visible light, and photocatalytic behavior were investigated by virtue of thermal analysis (DTA-TG), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), BET surface area (BET), temperature programmed reduction (TPR), infrared spectrometry (IR), UV-Visible diffuse reflectance spectrometry (UV-Vis), and photo stimulated surface catalytic reaction. The results show that the main crystal structure of the coupled-semiconductor was anatase TiO₂ with the particle size in the range of 10 ~ 20 nm, and the BET surface area was about 72.5 m²/g. In the sol-gel process, Zn²⁺ cations take the places of the O-tetrahedral and O-octahedral centers to form Zn₂TiO₄, and the coupling effects enhance the absorptivity of the semiconductor in the wavelength region of 250 ~ 400 nm. A crylic acid was successfully synthesized from CO₂ and C₂H₄ with a selectivity of above 70% under the photoreaction conditions of 0.1 MPa and 100 °C.

Keywords coupled solid material ZnO-TiO₂, photocatalyst, photo reduction of carbon dioxide, photo absorption property