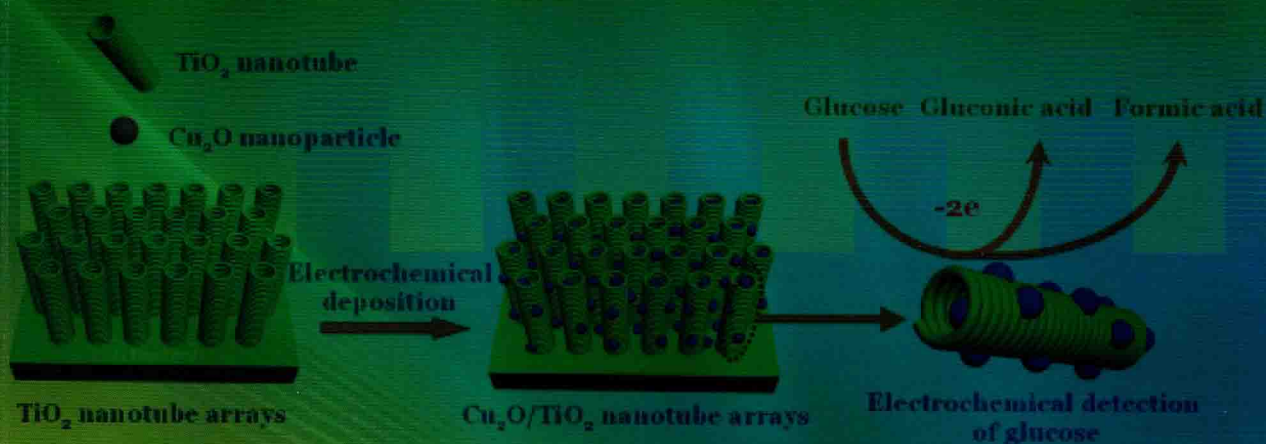


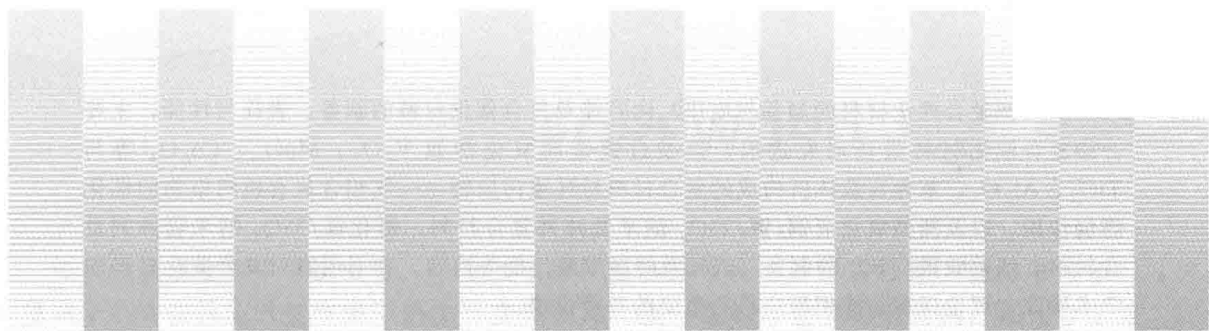
Preparation and Application of
New Composite Catalytic Materials

新型复合催化材料的 制备与应用

唐爱东 著



化学工业出版社



Preparation and Application of
New Composite Catalytic Materials

新型复合催化材料的 制备与应用

唐爱东 著



化学工业出版社

· 北京 ·

ISBN 7-122-01411-1
定价：18.00元
CIP: 2002.1.14111

500.82.01 1

《新型复合催化材料的制备与应用》内容涉及复合催化材料的制备、表征与性能,主要介绍复合催化材料最新研究进展,掺杂过渡金属氧化物如 V_2O_5 、 MnO_x 、 Co_3O_4 等与 TiO_2 、 Al_2O_3 、堇青石载体所构成的复合材料对环境污染物——气相含氯有机污染物的催化燃烧作用,以及新型氧化亚铜/铜/ TiO_2 纳米管阵列复合材料、硒化锑/ TiO_2 纳米管阵列复合材料、偏铝酸银/ TiO_2 的制备、表征及降解甲醛性能等内容。本书内容对复合催化材料的学术研究、理论探索、应用推广具有重要的参考价值。

本书可供从事环境材料或功能材料研究与应用的科技工作者参考,也可作为高等院校材料、化学、环境、化工等相关专业高年级本科生和研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

新型复合催化材料的制备与应用 / 唐爱东著. —北京: 化学工业出版社, 2016.6
ISBN 978-7-122-27494-6

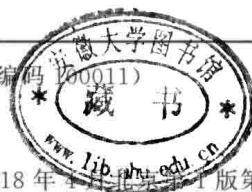
I. ①新… II. ①唐… III. ①催化剂-研究 IV. ①TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 148029 号

责任编辑: 窦臻 刘心怡
责任校对: 王素芹

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印刷: 三河市航远印刷有限公司
装订: 三河市瞰发装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张 22 $\frac{3}{4}$ 彩插 2 字数 564 千字 2018 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷



购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

FOREWORD 前言

过渡金属氧化物具有抗中毒、对部分氧化反应选择性高、热稳定性好、使用寿命长、过渡金属离子具有在反应气氛作用下价态可变等特点,是一类非常重要的催化剂,在化学工业、环境保护以及生物工程等领域具有广泛的应用前景,近年来随着纳米科技的迅猛发展,备受材料、化学、环境、能源等研究领域学者的广泛关注。探索和发展两种或多种过渡金属氧化物纳米材料间的协同效应及控制合成新技术,并研究其构效关系,将为过渡金属氧化物纳米材料的规模化制备和催化性能的提高提供崭新的思路,对于该类材料进入实际应用领域有着深远的影响。

本书是作者结合在复合催化材料领域的大量研究工作,围绕新型复合催化材料制备、表征、性能和应用的研究思路,系统总结研究成果编写而成的。全书共分 11 章,第 1 章介绍催化材料的发展、特点、应用、趋势以及复合催化材料的基本性能、制备方法和应用领域;第 2 章在概述二噁英类污染物及其治理的基础上,设计新型的催化燃烧反应器用于筛选催化降解二噁英类污染物的催化剂,重点介绍二噁英类模拟污染物邻二氯苯的检测方法,解决了气体样本采集及检测重现性、稳定性控制等关键问题;第 3 章介绍 $V_2O_5/VOSO_4$ 、 MnO_x/TiO_2 、 $Cr-MnO_x$ /堇青石三类新型高效催化剂的结构、性质与催化性能;第 4 章介绍 $V_2O_5-WO_3/(x) SiO_2-TiO_2$ 、 MnO_x-CeO_2 /不同载体两个系列的复合催化剂,重点研究了两类催化剂的活性成分与载体的相互作用及其对催化燃烧邻二氯苯催化活性的影响;第 5 章系统地研究了 $WO_3-V_2O_5/TiO_2$ 复合催化材料制备与漫反射紫外光谱表征技术,并介绍 V_2O_5/TiO_2 催化剂的用量、成型加工等工艺条件对催化燃烧二噁英替代物邻二氯苯的影响;第 6 章讨论系列 V-Cu 催化剂和 (Fe, Co, Cu, V)-Mn/堇青石催化剂,并对其催化性能进行评价;第 7 章探讨 $Co_3O_4-CeO_2$ /堇青石催化剂、 $MnO_x-M_yO_z$ ($M = Ce, Fe$) 催化剂、 MO_x-TiO_2 ($M = Mn, Fe$) 催化剂的制备方法、制备参数、助剂修饰等因素对催化降解 Cl-VOCs 的影响规律;第 8 章讨论制备方法、酸改性及助剂修饰等因素对 V_2O_5/TiO_2 、 FeO_x/TiO_2 、 FeO_x-MnO_x/TiO_2 催化剂结构及性能的影响规律;第 9 章介绍氧化亚铜/铜/ TiO_2 纳米管阵列复合材料及在碱性溶液中对葡萄糖的电催化氧化作用;第 10 章介绍硒化锑/ TiO_2 纳米管阵列复合材料的制备及催化加氢性能;第 11 章介绍偏铝酸银/ TiO_2 复合氧化物的制备及可见光催化性能。

本书的研究工作得到了国家科技支撑计划和国家自然科学基金项目的资助;在撰写过程中得到了很多前辈、单位领导和同事的热情帮助与支持;得到了国内同行及作者历年研究生(向辉、张文睿、任艳萍、唐圆圆、胡莉琴、万总、杨学华、王朵、龙梅、谭林、温馨、闫鹏、汪建军、钟来富)的大力支持和帮助,在此表示衷心感谢。

鉴于本书所涉及的领域属于环境功能材料的热点,其内容又涉及许多复杂的科学问题,资料不易收集齐全,加之编者水平有限,书中难免存在不足和缺憾,恳请专家学者与广大读者批评指正。

唐爱东

2017 年 9 月于长沙

第1章 绪论	1
1.1 催化燃烧气相含氯有机污染物催化材料的研究进展	1
1.1.1 引言	1
1.1.2 催化剂活性组分	1
1.1.3 催化剂载体	5
1.2 二氧化钛催化剂的制备及晶型调控技术的研究进展	6
1.2.1 引言	7
1.2.2 二氧化钛催化剂结构及二氧化钛催化剂晶型转变特点	7
1.2.3 二氧化钛催化剂多晶之间的协同作用	7
1.2.4 二氧化钛催化剂晶型转变的调控技术	8
1.2.5 二氧化钛催化剂掺杂改性的计算模拟与展望	11
1.3 新型铜基二氧化钛纳米管阵列传感器	11
1.3.1 非酶葡萄糖传感器的研究进展	11
1.3.2 TiO ₂ 纳米管阵列研究现状	14
1.3.3 铜基/TiO ₂ 纳米管阵列复合材料的制备方法	18
1.3.4 展望	20
参考文献	20
第2章 催化反应器的设计及气相二噁英类含氯有机污染物的检测	29
2.1 二噁英类污染物概述及其治理研究进展	29
2.1.1 引言	29
2.1.2 二噁英类含氯有机污染物	29
2.1.3 二噁英与模拟物邻二氯苯的关系	30
2.1.4 二噁英类含 Cl 有机污染物的消除方法	30
2.1.5 存在的问题与解决方案	32
2.2 催化燃烧反应器的设计与探索	32
2.2.1 引言	32
2.2.2 催化反应器的设计	33
2.2.3 模拟气发生模型与反应器设计理论基础	33
2.2.4 催化反应器的结构组成	35
2.2.5 邻二氯苯的检测与采样方法的探索	35
2.2.6 催化反应器工艺参数的确定	38
2.3 扩试用催化反应器的设计与应用研究	41

2.3.1	引言	41
2.3.2	实验方法	42
2.3.3	实验部分	42
2.3.4	评价加入黏结剂的催化剂对邻二氯苯的催化效率的影响	45
参考文献		46

第3章 复合催化剂的制备及催化燃烧性能..... 49

3.1	引言	49
3.2	$V_2O_5/VOSO_4$ 系列催化剂的制备及催化性能	50
3.2.1	概述	50
3.2.2	催化剂的制备及其表征	50
3.2.3	催化剂的表征	51
3.2.4	催化剂的催化性能	54
3.3	新型锰钛催化剂的制备及催化性能	56
3.3.1	引言	56
3.3.2	锰钛催化剂的制备	57
3.3.3	锰钛催化剂的催化性能	59
3.3.4	锰钛催化剂的表征	61
3.4	新型铬锰催化剂的制备及催化性能	66
3.4.1	铬锰催化剂的概述	66
3.4.2	铬锰催化剂的制备	66
3.4.3	铬锰催化剂的催化性能	68
3.4.4	铬锰催化剂的表征	69
参考文献		73

第4章 催化剂中活性物质与载体相互作用研究 75

4.1	引言	75
4.1.1	CVOC 的性质及来源	75
4.1.2	CVOC 的催化剂体系	76
4.1.3	过渡金属氧化物催化剂研究进展	77
4.1.4	活性物质与载体的相互作用研究进展	80
4.2	TiO_2-SiO_2 载体及 $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$ 催化剂的制备与表征	82
4.2.1	引言	82
4.2.2	SiO_2-TiO_2 载体及 $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$ 催化剂的制备	82
4.2.3	SiO_2 含量对 TiO_2-SiO_2 载体结构的影响	84
4.2.4	SiO_2 含量对 $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$ 催化剂催化性能的影响	87
4.2.5	载体的制备方法对催化剂结构的影响	88

4.3 负载于不同载体 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂的制备、表征与催化性能	93
4.3.1 引言	93
4.3.2 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂的制备与表征方法	93
4.3.3 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂的催化性能	95
4.3.4 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂的表征	96
4.3.5 Mn/Ce 摩尔比对催化剂结构与性能的影响	100
4.3.6 掺 Co 对 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂催化性能影响	104
参考文献	107

第5章 钒钛催化剂漫反射光谱研究及成型与应用研究 111

5.1 引言	111
5.2 $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的制备与漫反射光谱研究	112
5.2.1 概述	112
5.2.2 催化剂制备	112
5.2.3 催化性能	113
5.2.4 催化剂表征	114
5.2.5 漫反射紫外光谱研究催化剂的表面结构	119
5.3 催化剂成型与应用研究	125
5.3.1 引言	125
5.3.2 不同方法负载钨钒钛催化剂对催化氧化邻二氯苯的影响	129
5.4 钢铁工业锅炉末端尾气净化用催化剂的生产试制	133
5.4.1 引言	133
5.4.2 实验部分	134
5.4.3 结果与讨论	135
参考文献	139

第6章 V-Cu/TiO₂、Cu-Mn/堇青石催化剂的制备与表征 142

6.1 引言	142
6.1.1 TiO_2 载体	142
6.1.2 堇青石载体	143
6.2 钒铜催化剂的制备和催化燃烧性能研究	144
6.2.1 引言	144
6.2.2 实验部分	145
6.2.3 V-Cu 催化剂的表征	146
6.2.4 V-Cu/ TiO_2 催化剂的表征	147
6.3 锰基/堇青石催化剂的制备及其对气相邻二氯苯的催化燃烧性能	154
6.3.1 引言	154

6.3.2 实验部分	155
6.3.3 实验结果与讨论	157
参考文献	163

第7章 过渡金属复合氧化物催化剂的制备及表征 166

7.1 引言	166
7.1.1 催化氧化含氯有机物的催化剂概况	167
7.1.2 过渡金属氧化物催化氧化机理	172
7.1.3 过渡金属氧化物催化剂的制备方法	173
7.2 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 催化剂的制备表征及性能研究	175
7.2.1 引言	175
7.2.2 实验部分	176
7.2.3 结果与讨论	179
7.3 $\text{MnO}_x\text{-M}_y\text{O}_z$ 催化剂的制备及其性能研究	185
7.3.1 引言	185
7.3.2 实验部分	185
7.3.3 结果与讨论	187
7.4 MO_x/TiO_2 ($\text{M}=\text{Mn、Fe}$) 催化剂的制备及其性能研究	194
7.4.1 引言	194
7.4.2 实验部分	195
7.4.3 结果与讨论	197
参考文献	206

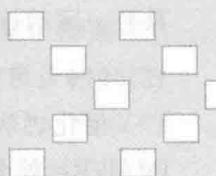
第8章 负载型过渡金属氧化物催化剂的制备与性能 211

8.1 引言	211
8.1.1 二噁英的特点、污染现状及治理措施	211
8.1.2 催化剂常用制备方法	213
8.1.3 催化燃烧催化剂研究进展	215
8.1.4 催化剂中毒	218
8.2 新型钒钛催化剂的制备及其氯苯催化燃烧性能研究	220
8.2.1 引言	220
8.2.2 试验部分	221
8.2.3 结果与讨论	223
8.3 铁锰钛催化剂制备工艺对其结构及催化燃烧性能影响	230
8.3.1 引言	230
8.3.2 试验部分	230
8.3.3 结果与讨论	232

8.4	$\text{FeO}_x/\text{TiO}_2$ 制备及催化燃烧邻二氯苯性能研究	241
8.4.1	引言	241
8.4.2	试验部分	241
8.4.3	结果与讨论	242
	参考文献	247
第9章	铜基二氧化钛纳米管阵列的制备与电催化性能	251
9.1	二氧化钛纳米管阵列的制备	251
9.1.1	引言	251
9.1.2	实验部分	251
9.1.3	结果与讨论	252
9.2	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列非酶葡萄糖传感器研究	255
9.2.1	引言	255
9.2.2	实验部分	256
9.2.3	制备条件对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNTs}$ 形貌、组成及对葡萄糖电催化性能的影响	257
9.2.4	XRD、SEM、TEM 分析	260
9.2.5	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNTs}$ 电催化氧化葡萄糖性能	262
9.2.6	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNTs}$ 电极电化学传感性能	264
9.2.7	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNTs}$ 电催化葡萄糖机理研究	266
9.3	$\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列非酶葡萄糖传感器研究	267
9.3.1	引言	267
9.3.2	实验部分	268
9.3.3	$\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNTs}$ 复合材料的表征	269
9.3.4	$\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNTs}$ 的非酶葡萄糖传感性能	276
9.3.5	$\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNTs}$ 非酶葡萄糖传感性能比较和氧化过程分析	279
9.4	片状 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列有效提高 H_2O_2 传感性能	281
9.4.1	引言	281
9.4.2	实验部分	282
9.4.3	结果与讨论	283
	参考文献	288
第10章	Sb_2Se_3 及 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{TiO}_2$ 复合材料的制备及催化性能	294
10.1	富锑 Sb_2Se_3 的制备及催化加氢性能	294
10.1.1	引言	294
10.1.2	实验部分	295
10.1.3	结果与讨论	296

10.2	$\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料的制备及催化加氢性能	302
10.2.1	引言	302
10.2.2	催化材料的制备与表征方法	303
10.2.3	结果与讨论	303
10.3	Sb_2Se_3 敏化 TiO_2 纳米管增强光电性能及拉曼活性	309
10.3.1	引言	309
10.3.2	实验部分	310
10.3.3	结果与讨论	311
10.4	脉冲电沉积法构建新型空间立体纳米结构 Sb_2Se_3 敏化 TiO_2 纳米管阵列增强光电性能	314
10.4.1	引言	314
10.4.2	实验部分	315
10.4.3	结果与讨论	316
	参考文献	323
第11章	Cu_2O、$\text{AgAlO}_2/\text{TiO}_2$ 的制备及可见光催化性能	328
11.1	引言	328
11.1.1	半导体光催化研究概述	329
11.1.2	新型半导体光催化材料的研究进展	334
11.1.3	展望	336
11.2	Cu_2O 的室温液相法合成及光催化性能	337
11.2.1	引言	337
11.2.2	实验	337
11.2.3	结果与讨论	338
11.3	$\text{AgAlO}_2/\text{TiO}_2$ 异质结光催化剂的制备及性能研究	341
11.3.1	引言	341
11.3.2	实验部分	341
11.3.3	$\text{AgAlO}_2/\text{TiO}_2$ 的表征	343
11.3.4	$\text{AgAlO}_2/\text{TiO}_2$ 的光催化活性研究	347
	参考文献	349

第1章 绪论



1.1 催化燃烧气相含氯有机污染物催化材料的研究进展

本研究从催化剂活性组分、催化剂载体、催化剂失活三个方面,对近年来催化燃烧含氯挥发性有机物(CI-VOCs)催化剂的研究进行了总结。贵金属催化剂用于降解 CI-VOCs 的研究主要集中在选择有效载体和合成双组分贵金属催化剂上,非贵金属催化剂的研究则主要着重于合成高活性过渡金属复合氧化物、钙钛矿和尖晶石等催化剂;催化燃烧 CI-VOCs 时氯与活性物质生成的氯化物被认为是导致催化剂失活的重要原因,实际应用中水蒸气、积炭等对催化降解 CI-VOCs 的反应活性也有很大影响。本研究将为 CI-VOCs 污染物催化燃烧时催化剂的合理选择及催化反应条件的优化控制提供一定参考。

1.1.1 引言

含氯挥发性有机物(Chlorinated Volatile Organic Compounds, CI-VOCs)由于毒性高、反应惰性和容易使催化剂中毒而成为挥发性有机物中最难处理的一类有机化合物^[1],是污染物处理研究中的难点。现在常用的 CI-VOCs 处理方法有吸收法^[2]、吸附法^[3]、生物降解法^[4]、直接燃烧法^[5]、催化燃烧法^[6]等。对气态高浓度 CI-VOCs 可以采用吸收法、吸附法将其回收利用,对中等浓度无法回收利用的 CI-VOCs 则采用直接燃烧法将其燃烧分解,而对气态低浓度 CI-VOCs 则采用催化燃烧法更加经济实用。催化燃烧由于其转化温度低和无二次污染等特点而受到更多的重视,具有广阔的发展前景。本文将对近十年来国内外催化燃烧降解 CI-VOCs 的主要成果进行分析,并对催化剂活性组分、载体效应、催化剂失活等问题的最新研究进展进行综述。

1.1.2 催化剂活性组分

催化剂主要由活性组分、助剂、载体等组成,其中催化剂活性组分、颗粒大小、催化剂载体对催化活性和使用寿命有很大影响^[7]。用于催化燃烧降解 CI-VOCs 的催化剂活性组分可分为贵金属和过渡金属氧化物两大类。贵金属催化剂具有催化燃烧温度低、活性高且具有一定抗硫性等特点,可以有效降解 CI-VOCs,但活性组分在反应中容易挥发和烧结,且活性组分容易

与氯反应而导致中毒，对 Cl-VOCs 的催化燃烧效果不理想，此外贵金属价格昂贵、资源短缺，这也限制了贵金属催化剂的工业应用。过渡金属氧化物按晶形可分为钙钛矿型、尖晶石型及复合氧化物型，过渡金属氧化物催化剂因资源丰富，价格相对较低，并具有一定的催化性能以及具有一定的抗氯中毒能力，在催化燃烧 Cl-VOCs 上具有很好的应用前景。

1.1.2.1 贵金属催化剂

催化燃烧降解 Cl-VOCs 时使用的贵金属催化剂一般为负载型催化剂，贵金属中的 Pt、Pd 和 Rh 对 H—H、C—H、C—Cl、C—O 等键具有较高的活化能力，所以贵金属催化剂一般选取 Pt、Pd 和 Rh 作为催化剂的活性组分，表 1-1 是近年来部分负载型贵金属催化剂降解 Cl-VOCs 的最新研究结果。

表 1-1 近期文献中用于催化燃烧降解 Cl-VOCs 的典型贵金属催化剂

催化剂	Cl-VOCs 浓度	Cl-VOCs 转化温度/℃	参考文献	发表时间(年)
Pt/HFAU5	CB(667×10^{-6})	350(97.5%)	[8]	2005
Pd/LaFeO ₃	CB(1000×10^{-6})	270(50%)	[9]	2008
Pt/H-ZSM-5	CB(2000×10^{-6})	350(50%)	[10]	2003
Pd/Co ₃ Al-HT	CB(0.03%)	283(100%)	[11]	2009
Pt/P-MCM-41	TCE($1000\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$)	475(90%)	[12]	2008
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	CB(1000×10^{-6})	450(100%)	[13]	2000

关于贵金属催化剂的研究主要是通过提高贵金属在载体表面的分散性和改善催化剂的酸性来提高负载催化剂的催化降解活性。Taralunga 等^[8] 选择 Al₂O₃、SiO₂ 和 HFAU5 分子筛作载体制备 Pt 负载型催化剂，制成的催化剂中 Pt/HFAU5 对氯苯（CB）的降解活性比其他两种更高，不同载体与 Pt 相互作用不同导致催化剂活性不同。李鹏等^[11] 采用共沉淀法制备了一系列含 Pd 类水滑石层状材料，类水滑基体为 M₃Al-HT（M=Mg，Co，Ni，Cu，Zn），基体中使用不同的二价金属元素，催化剂表现出不同的催化性能，其中 Pd/Co₃Al-HT 催化剂表现出最高的 CB 催化燃烧活性，283℃时就能使 CB 完全降解；Pd 和水滑石复合氧化物之间存在协同作用，Pd 的引入促进了复合氧化物的还原，从而影响氧化物的氧化还原性能。Giraudon 等^[9] 制备了一系列 Pd 负载于不同钙钛矿型金属氧化物的催化剂，CB 转化率为：Pd/LaMnO₃（243℃）> Pd/LaFeO₃（270℃）> Pd/Al₂O₃（348℃）> Pd/LaCoO₃（360℃）> Pd/LaNiO₃（408℃），在 320~500℃此类催化剂可对 CB 完全降解，但在此温度容易导致大量多氯苯生成。Scirè 等^[10] 制备了系列 Pt/沸石分子筛催化剂，研究其对 CB 的催化燃烧性能，Pt/沸石分子筛催化剂活性与载体中 SiO₂/Al₂O₃ 比例有关，其比值越低，催化剂的反应活性越高。Van den Brink 等^[13] 制备了 Pt/ γ -Al₂O₃，发现在反应气氛中加入 2-丁烯后可明显改善催化剂活性，可使 CB 完全转化温度由 450℃降至 250℃；他们认为，加入的 2-丁烯促进了催化剂表面吸附氯的脱除，且 2-丁烯在催化反应时产生的水和热量也促进了 CB 降解反应的进行，从而加快 CB 的转化。对于负载型贵金属催化剂，一般是选择合适的载体，并用适当的方法将贵金属负载于载体上来改善活性组分在载体上的分散性和抗氯中毒能力。

贵金属催化剂催化燃烧降解分子量较大的 Cl-VOCs 时，通常要经过多个氧化步骤才能完全打开分子并最终使其转化为 CO₂ 和 H₂O，这个过程往往伴随着氯传递反应，导致分子

量更大的 Cl-VOCs 生成^[1]。降解产物中生成的含氯副产物 (PhCl_x) 主要决定于催化剂活性组分负载量和催化剂载体的种类。Scire 等^[10] 制备了 Pt/分子筛负载型催化剂,发现催化剂降解 CB 时产物有 PhCl_x 生成,其含量与作为载体的分子筛的孔径大小有关,小孔径的沸石分子筛可以阻止 PhCl_x 的进一步氯化。Taralunga 等^[8] 发现 Pt/HFAU5 催化降解 CB 时,催化产物中有 PhCl_x 生成,其中副产物 PhCl₂ 的生成主要由催化剂中 Pt 的含量和 Pt 的电子状态决定,Pt 负载量为 0.6% 时,Pt/HFAU5 降解 CB 时副产物只有 PhCl₂,生成的 PhCl₂ 主要存在于催化降解时 Pt⁰ 颗粒的位置上。总之,贵金属在载体表面的分散性与载体的性质对催化燃烧性能影响很大。

1. 1. 2. 2 过渡金属氧化物催化剂

相对于贵金属,过渡金属氧化物资源丰富,价格低廉,催化燃烧 Cl-VOCs 时具有一定的抗氯中毒能力,在环境催化领域有很好的发展前景。从文献报道来看,金属氧化物催化剂中 Mn、Cu、V、Ce、Cr、Zr、Fe、Ti、Ni 等金属的氧化物对 Cl-VOCs 的降解具有较高的活性,其中有些催化剂甚至超过了贵金属催化剂。关于金属氧化物催化剂的研究集中于制备多金属氧化物复合型催化剂和负载型金属氧化物催化剂两方面,通过催化剂活性组分间及活性组分与载体间的协同作用来提高催化剂的催化燃烧性能。表 1-2 是近年来部分负载型过渡金属氧化物催化剂降解 Cl-VOCs 的最新研究结果。

表 1-2 近期文献中用于催化燃烧降解 Cl-VOCs 的典型过渡金属氧化物催化剂

催化剂	Cl-VOCs 浓度	Cl-VOCs 转化温度/℃	参考文献	发表时间(年)
CeO ₂	TCE(1000μL·L ⁻¹)	205(90%)	[14]	2008
MnO _x -CeO ₂	CB(1000μL·L ⁻¹)	254(100%)	[15]	2009
Ce _{0.15} Zr _{0.85} O ₂	DCE(1000×10 ⁻⁶)	380(90%)	[16]	2011
CeO ₂ /ZSM-5	DCE(1000×10 ⁻⁶)	300(100%)	[17]	2009
Mn _{0.4} Zr _{0.6} O ₂	DCB(1000μL·L ⁻¹)	450(100%)	[18]	2007
Cr _{1.0} Cu _{0.5} /SiCl ₄ -Z	DCM(2500×10 ⁻⁶)	400(100%)	[19]	2006
TiO ₂ -V ₂ O ₅ -WO ₃	DCB(1500mg/m ³)	300(90%)	[20]	2003
Cr/MCM-48	TCE(60000×10 ⁻⁶)	350(100%)	[21]	1998
H-ZSM-5	DCA(1000×10 ⁻⁶)	300(91%)	[22]	2009

近年来,CeO_x 因其优异的储氧能力及较高的氧流动性、良好的催化降解性能,成为催化燃烧 Cl-VOCs 研究中的热点^[23]。由于 CeO_x 催化剂在催化燃烧 Cl-VOCs 时对 Cl₂ 和 HCl 的强烈吸附,常在催化反应进行数小时后就导致反应活性的急剧下降。对于 CeO_x 催化剂,如何提高其抗氯中毒能力是研究重点。Dai 等^[14] 制备了 CeO_x 催化剂,催化剂经 550℃ 煅烧后,在 205℃ 对三氯乙烯 (TCE) 的降解率可达到 90%,但 20h 后催化剂活性迅速降至 60%;他们发现,CeO_x 催化剂中毒是因为产物中的 Cl₂ 和 HCl 被吸附在催化剂表面,导致催化剂反应活性中心减少。对于 CeO_x 催化剂,一般是通过掺杂和选择合适的载体来提高催化剂的抗氯中毒能力及催化活性。Wang 等^[15] 采用溶胶-凝胶法制备了 MnO_x-CeO₂ 混合氧化物催化剂,发现高 Mn/Ce 比的锰铈混合氧化物催化剂对 CB 具有较高催化反应活性,MnO₂/CeO₂ 摩尔比为 0.86 时,在 350℃ 下 16h 内对 CB 的降解率一直保持在 100% 左右;

他们认为高 Mn/Ce 比的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 混合氧化物具有更多表面活性氧和更好的脱除催化剂表面吸附氯能力。Li 等^[6] 制备出花状介孔 $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$, 发现其组成与形貌对低温催化燃烧三氯乙烯有明显的影响, 当 Mn/(Ce + Mn) 摩尔比为 0.21 时具有最好的催化活性, 转化率为 50% 时的催化温度仅为 87℃, 表现出优异的催化活性与高稳定性, 具有很好的应用前景。de Rivas 等^[24] 研究了 Ce_xZr ($x=0.15, 0.5, 0.68, 0.8$) 对 1,2-二氯乙烷 (DCA) 和二氯乙烯 (DCE) 的催化降解效果, 发现 ZrO_x 的加入可以明显提高催化效果, 这可能是 Zr 与 Ce 的结合促进了 Ce^{4+} 的还原能力, 提高催化剂晶格氧流动性和增加了催化剂酸位。除掺杂外, 还可通过选择合适的载体提高 CeO_x 催化剂催化活性和稳定性。黄琴琴等^[17] 选择 SiO_2 、 Al_2O_3 和 ZSM-5 分子筛为载体, 用浸渍法制备负载型 CeO_2 催化剂, 各催化剂对 DCA 的催化活性为: $\text{CeO}_2/\text{ZSM-5} < \text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, 不同载体与 CeO_2 之间发生的相互作用不同, 导致各负载型催化活性有所差异, 催化降解三氯乙烯时, 负载型 CeO_2 催化剂与单纯的载体相比, 负载型催化剂具有更好的深度氧化能力, 催化过程中更有利于脱氯和脱氢。龚浩等^[25] 采用溶胶-凝胶法, 制备了负载 TiO_2 和 CeTiO_x 复合氧化物涂层的堇青石蜂窝陶瓷整体式催化剂, 在 400℃ 时, 对 DCA 的催化降解率分别为 93.1% 和 98.5%, CeO_x 与 TiO_x 之间的协同作用使 CeTiO_x 复合氧化物催化剂具有较好的反应活性。

近年来, 有关 Mn 基复合氧化物催化燃烧 Cl-VOCs 的报道也十分活跃。Mn 基复合氧化物具有较好的抗氯中毒能力, 催化剂中各组分的有效组合及活性组分的分散性对催化剂的活性有很大影响。Saleh 等^[26] 采用浸渍法制备出 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载型催化剂, 催化剂对 1,2-二氯苯 (DCB) 有较好反应活性, 催化剂活性随 MnO_2 负载量的增加而提高, 但负载量大于 0.5% 后, MnO_2 含量的增加导致催化剂活性急剧下降, 他们认为, $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的高活性源于 MnO_2 在载体上的高度分散, MnO_2 负载量过大会导致活性组分分散不均匀、催化剂表面活性位点减少。Gutierrez-Ortiz 等^[18] 用共沉淀法制备了 Mn-Zr 混合氧化物催化剂, 研究其对 DCA 和 TCE 的催化燃烧效果, Mn 负载量摩尔比为 0.4 时, DCA 的完全转化温度为 450℃, 催化剂活性源于表面酸位的增加和表面活性氧流动性的提升。Hinh Vu 等^[27] 制备了 $\text{MnCuO}_x/\text{TiO}_2$ (负载量 Mn+Cu=5%) 负载型催化剂, CB 的完全转化温度为 350℃, 连续反应 5 天, 催化剂活性没有发生任何变化; 但在较低温度 (300℃) 时, 催化剂活性在最初 5h 内由 100% 降至 75%, 产物中的 Cl_2 和 HCl 与活性组分反应形成的 $\text{MnCuO}_{x-a}\text{Cl}_{2a}/\text{TiO}_2$ 是导致催化剂活性下降的原因, 反应温度较高时 $\text{MnCuO}_{x-a}\text{Cl}_{2a}/\text{TiO}_2$ 则发生脱氯, 催化剂恢复活性。

除 Ce、Mn 外, 人们还研究了许多其他金属氧化物, 如 Cr、V、Ti、Fe 等金属的氧化物对 Cl-VOCs 的催化燃烧性能。在这些金属氧化物中, CrO_x 及 Cr 负载型催化剂对 Cl-VOCs 显示出较高的催化活性。Kawi 等^[21] 制备了 Cr/MCM-48, 催化剂对 TCE 完全转化温度为 350℃, 在 72h 内催化剂活性保持不变, 催化剂有较高的比表面积、高吸附容量和高催化活性, 表明此催化剂可以作为吸附/催化双功能催化系统, 在更低温度下降解较低浓度的 Cl-VOCs。Yim 等^[28] 制备了 $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 和 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, CrO_x 负载量为 12.5% (质量分数) 为最佳配比, 且 $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 具有更高反应活性, 350℃ 下能使六氯乙烷 (PCE) 完全降解; 在湿气氛下, $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 对 PCE 的催化降解活性比 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 要高得多, 这是因为 $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂具有疏水性, 避免了反应时因水分的竞争吸附而导致的催化剂活性下降。 CrO_x 催化剂降解 Cl-VOCs 活性较高, 但反应时催化剂很容易与 Cl 反

应形成挥发性的金属氯化物或氯氧化物,活性组分发生流失而引起催化剂活性下降。Chintawar 等^[29]报道了 Cr 交换的 ZSM-5 对 TCE 的催化氧化活性,在温度大于 300℃ 时可得到 95% 以上的转化率,但是 Cr 催化剂的活性均随反应的进行而逐步失活。Abdullah 等^[19]制备了一系列 Cr、Cu 负载于 H-ZSM-5 的催化剂,他们发现载体 H-ZSM-5 经 SiCl_4 处理后,催化反应时水可以作为水解剂和供氢剂,促进催化反应的进行和减少反应中副产物的生成。催化燃烧 Cl-VOCs 时, W-V-Ti 复合氧化物催化剂显示出优异的催化性能, WO_x 的掺入还使催化剂具有良好的抗 SO_2 中毒能力^[30],其缺点是催化剂中的 V 具有较强的毒性。吴西宁等^[20]使用 TiO_2 - V_2O_5 - WO_3 催化剂在温度为 300℃ 和气体空速为 7000h^{-1} 的反应条件下, DCB 降解率大于 90%;合成的 TiO_2 - V_2O_5 - WO_3 催化活性高、起燃温度低,且催化剂活性十分稳定,经连续使用 600h 后催化剂活性无任何下降。Li 等^[6]研究了商用催化剂 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 对 PCDDs (多氯二苯并二噁英) 和 PCDFs (多氯二苯并呋喃) 的降解,催化剂显示出良好的降解性能,在 200℃ 下 PCDDs/PCDFs 的转化率达到 98%,并发现该催化剂对 Cl-VOCs 进行催化降解时,催化活性随 Cl-VOCs 中氯含量的增加而降低;他们认为这是由于 Cl 的吸电子效应使目标物的氧化还原电位升高,但对于易挥发的单环芳香氯代烃,其挥发性降低引起 Cl 取代反应活性增强(能更久地在催化剂表面停留),弥补了因 Cl-VOCs 氧化还原电位增加而引起的催化剂活性下降,从而促进催化反应的进行。

钙钛矿型催化剂因其具有结构缺陷和更多的氧空位,可以提升催化剂的稳定性和催化活性,在催化燃烧 Cl-VOCs 领域具有较高的应用价值。沈柳倩等^[31]采用共沉淀法制备了钙钛矿型 $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂,在反应温度为 420℃ 时,200h 连续反应二氯甲烷的转化率一直保持在 96% 以上,说明两种催化剂都具有良好抗氯中毒能力,钙钛矿型催化剂可以有效提高催化剂的稳定性。对于 Cl-VOCs 的净化处理,吸附/催化双功能催化系统的研发也受到人们的关注。Guillemot 等^[32]研究了 HFAU (17) -Pt/FAU 吸附/催化双功能催化剂对四氯乙烯的催化降解效果,催化系统分为吸附和催化两个部分,低温下 Cl-VOCs 先被吸附于吸附剂表面,吸附饱和后升高温度使 Cl-VOCs 解吸,进入催化部分,实现对 Cl-VOCs 的转化;由于吸附段温度较低,且其对污染物的聚集可明显减少催化阶段反应时间,因此双功能催化系统可以有效降低催化反应能耗,在工业处理低浓度 Cl-VOCs 上具有较高的工业应用价值。

1.1.3 催化剂载体

工业催化中,对于气-固反应一般会选择合适的载体来负载活性组分。载体可促进活性组分的分散、增加催化剂稳定性和反应活性,从而提高催化剂催化效率。催化燃烧 Cl-VOCs 是典型的气-固相反应,载体的疏水性、酸性与孔特性等方面差异常常引起催化反应过程发生变化,从而影响催化剂催化性能。

常见催化剂载体有 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 及分子筛等大比表面积多孔材料。通常认为载体是惰性的,但是有些载体具有一定的催化活性,某些甚至可以单独作为反应的催化剂。分子筛因具有独特孔隙结构,对 Cl-VOCs 具有较好的吸附能力,对其进行预处理后可以明显改善其催化燃烧性能。López-Fonseca 等^[33]研究了系列酸性分子筛(H-Y, H-ZSM-5 和 H-MOR)的催化燃烧性能,发现催化剂具有很好的催化燃烧活性, H-ZSM-5 在 350℃ 可使 1,2-二氯乙烷完全降解, H 型分子筛表面高密度的布朗斯特酸(简称 B 酸)位使催化剂表

现出良好的催化性能。Aranzabal 等^[22]发现使用质子化分子筛催化剂降解 DCA 时,中间产物氯乙烯的聚合容易导致催化剂表面结焦,掩盖了分子筛表面酸位和堵塞其空隙结构,这是导致催化剂发生钝化的重要原因。分子筛的酸位在催化反应中起着重要作用,催化时 Cl-VOCs 先吸附于分子筛的 B 酸中心上,然后与氧进行反应。积炭的出现会掩盖催化剂表面酸位,因此酸性分子筛催化剂需要解决的问题是减少反应时因中间产物聚合产生的积炭。

对于负载型催化剂,由于各种载体的酸性、疏水性、比表面积以及载体与活性组分之间的作用都有所差异,催化剂的活性也有所不同。Huang 等^[34]研究了 CeO₂-USY、CeO₂ 及 USY 超稳沸石分子筛对 DCE 的催化性能,其转化率为 90% 时的反应温度 ($T_{90\%}$) 分别为: CeO₂-USY (1:8) (245℃) > CeO₂-USY (1:1) (255℃) > CeO₂-USY (8:1) (273℃) > USY (310℃) > CeO₂ (334℃); CeO₂ 负载于 USY 后催化剂活性升高,且催化剂中 CeO₂ 与 USY 比例越高,催化剂活性越低,这是因为 CeO₂ 与 USY 间的协同作用促进催化反应的进行, CeO₂ 的增多影响其在载体上高度分散,减少了反应物与活性组分之间的接触。Krishnamoorthy 等^[35]研究了不同负载型金属氧化物催化剂 (CrO₃、V₂O₅、MoO₃、Fe₂O₃、Co₃O₄ 负载于 TiO₂ 和 Al₂O₃) 对 DCB 的催化燃烧效果,发现除 Co₃O₄ 外,其他催化剂以 TiO₂ 为载体时催化剂活性比 Al₂O₃ 为载体时更高, TiO₂ 中 Ti⁴⁺ 位点对 CB 有较强的亲和力^[36],促进反应物在催化剂表面的吸附,这被认为是 TiO₂ 为载体时催化剂活性更高的原因。载体酸性强弱常会引起催化剂与反应物之间亲和力的不同,从而对催化剂催化活性产生影响。Li 等^[12]制备了 Pt/P-MCM-41 催化剂研究对 TCE 的降解性能,发现载体经磷酸预处理后,显著提升了催化剂酸位数和酸强度,催化剂中 Si/P 为 50% 时, $T_{90\%}$ 为 475℃,与未经酸化的催化剂相比其转化温度下降了 200℃。Yim 等^[28]发现在湿气氛下,与 CrO_x/Al₂O₃ 相比, CrO_x/TiO₂ 对 PCE 和 PCDDs/PCDFs 显示出更好的催化燃烧性能, TiO₂ 比 Al₂O₃ 具有更好疏水性,这使 CrO_x/TiO₂ 在催化反应中更能抵御因水的竞争吸附而导致的催化活性下降。总之,金属氧化物及其与载体的相互作用对催化燃烧性能产生重要的影响。

综上所述,贵金属、过渡金属氧化物催化剂用于 Cl-VOCs 的处理各有其优缺点。贵金属催化反应活性很高,但容易与产物中的氯发生化学反应而产生中毒,研究主要集中在选择合适的载体来提高催化剂抗氯中毒性能;过渡金属氧化物催化剂具有较高的催化活性,是催化燃烧降解 Cl-VOCs 领域中的研究热点,此类催化剂中 CeO_x 和 CrO_x 在催化燃烧 Cl-VOCs 时显示出很好的活性,但反应时活性组分容易发生氯化 and 流失,一般通过掺杂形成金属复合氧化物和选择合适的载体来提高催化剂稳定性;对于一定的催化材料,催化剂的组成与物相、活性组分的颗粒大小、活性组分在载体上的分散程度以及载体的性质等都对催化活性和稳定性产生很大影响;催化剂表面氯的吸附和积炭的生成是导致催化剂活性下降的重要原因,提高催化剂抗氯中毒和抗结焦性能是催化燃烧 Cl-VOCs 领域迫切需要解决的问题。

1.2 二氧化钛催化剂的制备及晶型调控技术的研究进展

二氧化钛是治理有机污染物的高效催化剂,其晶型转变对于催化性能的影响是目前的研究重点。本文在简述二氧化钛晶体结构及晶型转变特点的基础上,综述了二氧化钛由锐钛矿向金红石晶型转变调控技术的最新成果,分析了温度、氧化物以及离子掺杂对实现晶型转变的影响规律,探讨了二氧化钛多晶之间的协同作用;并基于二氧化钛掺杂改性的计算模拟,指出了今后的发展方向。

1.2.1 引言

光催化过程中的光催化氧化法是一种重要的氧化技术,该方法通过催化剂在光照下产生高活性自由基来破坏有机物分子结构,最终达到矿化有毒的、生物难降解有机物的目的^[37~39]。 TiO_2 具有良好的紫外光吸收性能和光催化活性,并且对人体无毒、价廉,是最有应用前途的光催化剂。但是,在制备过程中 TiO_2 容易发生从锐钛矿到金红石的相变,使其催化剂的活性及使用寿命降低,由于锐钛矿型二氧化钛或混晶二氧化钛的催化活性优于金红石型的二氧化钛,因此,调控二氧化钛从锐钛矿到金红石相的转化程度,对提高二氧化钛的催化活性和使用寿命具有重要的意义。了解和掌握其相转变规律对催化剂载体及催化剂的设计与制备具有重要参考价值。

1.2.2 二氧化钛催化剂结构及二氧化钛催化剂晶型转变特点

二氧化钛有三种晶体结构,分别为属于正交晶系的板钛矿 (brookite)、立方晶系的锐钛矿 (anatase) 和金红石 (rutile)。其中金红石型和锐钛矿型的晶胞中的分子数分别为 2 和 4,晶胞结构如图 1-1 所示^[40]。

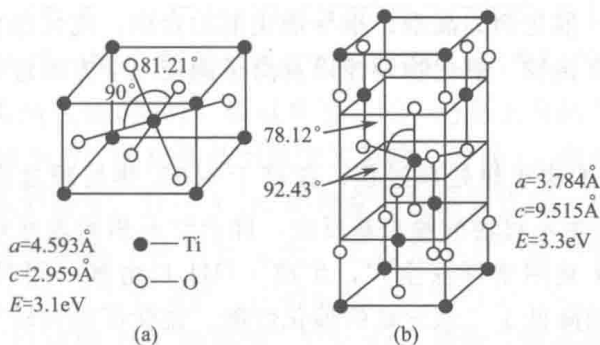


图 1-1 TiO_2 的晶胞结构^[40]: 金红石型 (a) 和锐钛矿型 (b)

$$1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$$

锐钛矿型和金红石型晶胞结构差异归因于 Ti-O_6 八面体的排列方式不同,锐钛矿型 TiO_2 中 Ti-O_6 八面体是以共顶点方式连接,而金红石型 TiO_2 中 Ti-O_6 八面体则是以共边且层与层间共顶点组成。金红石的 Ti-O_6 八面体之间的 Ti-Ti 距离较锐钛矿中的 Ti-Ti 近,因而晶格能比锐钛矿高^[41]。金红石型 TiO_2 是热力学稳定相,锐钛矿型 TiO_2 是亚稳相,从锐钛矿至金红石型的相变是不可逆相变,不存在特定的相变温度,通常在 $550\sim 1000^\circ\text{C}$ 范围发生相变,且相变过程比较缓慢。

1.2.3 二氧化钛催化剂多晶之间的协同作用

研究发现纯锐钛矿型二氧化钛的催化性能好,金红石型二氧化钛催化效能较低,但是在一定条件下,金红石相和锐钛矿相 TiO_2 颗粒可协同增效,即具有混晶效应^[42,43]。混晶效应并不是简单的锐钛矿与金红石的混合,而是表面为金红石薄层而内部为锐钛矿型的包覆型混晶结构,表面的金红石薄层并不阻挡锐钛矿激发价带电子所需的光线,故不影响锐钛矿型 TiO_2 价带电子的激发,由于两种晶型的 TiO_2 费米能级不同,在两相界面间能产生 Schottky 势垒,可促进电子及空穴的转移、分离并迁移到催化剂的表面,同时由于两相接触紧密,使得这种粒子内部的电子-空穴的分离效率较高,因而具有较高的光催化活性,这种现象即