

# R134a 光热协同降解催化材料筛选研究

王天浩 谢大通 史琳 戴晓业

(清华大学热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

**摘要** 部分 HFCs 制冷剂具有较高的温室效应值, 根据国际环保公约要求, 即将迎来大规模的淘汰和销毁工作, 因此需要构建低能耗、高效率的降解处理方案。本文基于已有的光热协同分解的技术路线, 对比分析了多种催化材料在 R134a 光热协同分解中的性能差异, 通过催化剂表征深入分析得到了包括形貌、能带结构、光电性能等材料性能对反应速率的影响规律。基于对这一规律的认识, 选择锐钛矿  $\text{TiO}_2$  作为基材进行了改性, 改性后的催化剂在 30 min 内能实现 98% 以上的降解率, 反应速率较改性前提高了 3.8 倍。

**关键词** HFCs 降解; 制冷剂; 光热协同催化; 材料表征; 催化剂改性

中图分类号: TK123 文献标识码: A 文章编号: 0253-231X(2025)03-0693-10

## Catalysts Selection Study on Photothermal Degradation of R134a

WANG Tianhao XIE Datong SHI Lin DAI Xiaoye

(Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China )

**Abstract** In accordance with international environmental protection conventions, some high GWP HFCs refrigerants are facing obsolescence and destruction. Therefore, it is necessary to develop energy-saving, high-efficiency destruction way. In this paper, the performance differences of various catalysts in the photothermal catalytic degradation of R134a was compared based on existing technical route. Furthermore, the effects of material properties on the reaction rate, such as morphology, band structure and photoelectric properties, were obtained through characterization of catalysts. Based on the law of the effects, anatase  $\text{TiO}_2$  was selected for modification. The modified catalyst achieved a degradation rate of over 98% within 30 minutes, with the reaction rate increasing by 3.8 times.

**Key words** HFCs degradation; refrigerants; photothermal catalysis; characterization; catalyst modification

## 0 前言

氢氟烃 (HFCs) 类制冷剂作为具有臭氧破坏效应的氯氟烃 (CFCs) 和氢氯氟烃 (HCFCs) 的替代物, 已经在全球范围得到广泛应用。但部分 HFC 类制冷剂的全球变暖潜能值 (GWP) 很高<sup>[1]</sup>, 对我国实现碳达峰、碳中和的目标构成巨大挑战, 因此, 2019 年生效的《蒙特利尔协定书》基加利修正案<sup>[2]</sup> 进一步明确了各个国家受控制冷剂的淘汰进度, 对 HFCs 类制冷剂大规模的无害化销毁处理成为了一项十分紧迫且重要的工作。目前, 焚烧法、等离子体法等现有成熟的制冷剂销毁处理技术能耗较高、运行成本较高<sup>[3-7]</sup>, 不适应于 HFCs 的销毁需求。因此, 需要研发一种低能耗、低温、高效的制冷剂销毁技术。

为降低反应温度, 许多学者关注到催化分解方法。热催化<sup>[8-11]</sup> 可以显著降低热分解温度, 但其仍需要维持在 600°C 以上, 且副产物多; 光催化分解<sup>[12-15]</sup> 目前主要在常温下进行, 耗能低、降解彻底, 但反应速率较慢。王天浩等<sup>[16]</sup> 研究了光热协同催化条件下 HFC-134a(以下简称 R134a) 的降解, 在 120°C 条件下采用  $\text{TiO}_2$  作为催化剂, 研究了光强、温度、组分等因素对降解速率的影响, 证明了光热协同催化路线的可行性。然而, 有关催化剂性能对光热协同催化降解的影响尚未有非常清晰的探究。因此, 需要通过对不同催化剂的 R134a 光热协同降解特性, 分析催化剂的性能对反应活性的影响。

收稿日期: 2024-03-05; 修订日期: 2025-02-22

基金项目: 国家自然科学基金 (No.52236003, No.52176011); 清华大学-山西清洁能源研究院创新种子基金

作者简介: 王天浩 (1999-), 男, 博士生, 主要从事 HFCs 制冷剂的高效降解研究。

通信作者: 戴晓业, 助理研究员, daixy@mail.tsinghua.edu.cn。

响, 用以指导催化剂的筛选与改性原则。

近年来,  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{BiPO}_4$  等多种材料广泛应用于光催化与光热催化研究 [17~22], 但针对于 HFC 类制冷剂光热协同降解的催化材料筛选尚无研究结果。对于不同种类的催化材料, 其形貌、比表面积、能带结构、光电转换等性质都具有不同的特点, 对于光热催化反应的影响规律也各不相同。本文选取 6 种不同种类、不同晶相的材料, 首先对不同材料对 R134a 的光热协同降解反应特性开展实验研究; 进一步对不同材料性质进行表征实验, 明确不同性质对 R134a 光热协同降解反应活性的影响规律; 最终从材料性质角度提出催化剂的筛选与改性原则。

## 1 实验方法

### 1.1 光热协同催化活性测试系统

催化剂的光热协同催化活性测试系统采用固定式气固光催化反应釜, 使用 300 W 氙灯作为光源, 加热板控制温度。反应前铺入约 500 mg 催化剂使底面铺满, 充入 6 mL R134a 和 60 mL 的  $\text{O}_2$ 、He 混合气 ( $\text{O}_2:\text{He} = 10:1$ ), 使用气相色谱进行反应物中间浓度的检测, 具体实验方法可以参见文献 [16]。值得注意的是, 为了确保实验能在较高温度下进行较长时间, 同时能承受 HF 的腐蚀, 反应釜的光窗材料由文献 [16] 中的 PFA 有机窗片更换为  $\text{CaF}_2$  氟化钙玻璃窗片。

### 1.2 催化剂表征方法

催化剂的 XRD 晶体结构测试使用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪 ( $\text{CuK}\alpha$  射线,  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ , 电压 40 kV, 电流 150 mA)。

催化剂形貌采用荷兰 Philips XL30 扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6700F) 进行观察。催化剂比表面积的测定使用 Micromeritics 公司 ASAP3020 型全自动物理化学吸附仪, 在 77 K 下用  $\text{N}_2$  气吸附法测定吸附等温线, 并依据 BET 吸附理论计算比表面积。

催化剂的光吸收性能使用 Hitachi 的 3010 型 UV-Vis 紫外-可见漫反射分光光度计进行测试, 参比为  $\text{BaSO}_4$  片, 扫描范围 200~800 nm。

催化剂的光电化学测试使用 CHI660d 电化学工作站进行, 将催化剂镀膜于 ITO 玻璃上作为工作电极, 采用以铂电极为对电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极为参比电极的三电极体系, 在 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解液池中进行测量, 所有的实验温度在 25°C。交流阻抗谱 (EIS) 的测试采用恒电位模式, 频率范围为 0.01~100 kHz; 光电流测试使用 300 W 氙灯, 工作电流为 20 A; Mott-Schottky 曲线使用 1000~4000 Hz 外加电压测试, 其它的光电性能测试条件相同。

催化剂的荧光光谱采用 FLSP920 型发光光谱仪测定, 使用 254 nm 作为激发波长, 发射狭缝和激发狭缝分别为 0.8 nm 和 10 nm, 发射光谱测试波长范围为 300~600 nm, 分辨率为  $\pm 1.0 \text{ nm}$ 。

## 2 不同材料光热协同催化降解 R134a 活性对比

### 2.1 催化材料的选择与制备

本实验在常见催化剂中选取  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ (金属氧化物, 紫外光催化剂)、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (有机物, 可见光催化剂) 和  $\text{BiPO}_4$ (含氧酸盐, 紫外催化剂) 四类材料进行筛选与对比, 其中  $\text{TiO}_2$  选择了锐钛矿相与金红石/锐钛矿混相两种不同晶型的材料,  $\text{BiPO}_4$  选择了单斜相独居石结构、单斜相两种不同晶型的材料。

材料的来源/制备方法及本文中选择代号如表 1 所示。

表 1 中,  $\text{g-CN}$  参照文献 [20] 的制备方法, 称量 20 g 尿素, 在马弗炉内以 520°C 煅烧 4 h 得到; BP-1 参照文献 [21] 的制备方法, 将 9 mmol 的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  与 54 mmol 的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  于 65 mL 水溶液中搅拌混合, 160°C 下水热 24 h 后, 使用水和乙醇交替离心洗涤各 4 轮后烘干得到。

XRD 测试如图 1 所示。

### 2.2 不同催化剂的活性比较

使用 1.1 节中提到的光热协同降解系统, 测试了 120°C、160°C、200 °C 三个温度下的 R134a 光热协同降解曲线。其中, 200°C 下各个材料的降解曲线如图 2(a) 所示。由于不同材料呈现的降解反应动力学特征不同, 因此, 选取相对浓度从 100% 降解至 50% 的平均速率进行比较。各个材料 120°C 与 200°C 的平均速率如图 2(b) 所示:

可以看出, 对于所有材料, 均在此温度区间呈现活性随温度上升的关系。其中,  $\text{a-TiO}_2$  呈现出了最高的效率, 在 200°C 条件下, 60 min 即可实现 95% 以上的降解率; P25、 $\text{ZnO}$  降解速率与  $\text{a-TiO}_2$  明显较慢, 但仍在测试时间范围内呈现了明显的降解, 其降解率达到 95% 的时间分别为 300 min 和 840 min; 而  $\text{g-CN}$ 、BP-1、BP-2 的降解速率极低, 在测试时间范围内只观测到了极为微弱的降解。

### 2.3 不同催化剂的动力学特性比较

对于  $\text{a-TiO}_2$ 、P25、 $\text{ZnO}$  三种具有明显降解效果的材料, 为了量化温度对其降解速率分别的影响, 使用 Arrhenius 公式对反应速率常数与温度的关系进行拟合得到反应表观活化能, 如图 3 所示, 其中,  $\text{a-TiO}_2$  的反应速率常数使用准一级反应动力学拟

表 1 催化剂种类与本文简称

Table 1 Types and abbreviations of catalysts

| 催化剂种类                         | 来源            | 备注  | 本文代号               |
|-------------------------------|---------------|---|--------------------|
| TiO <sub>2</sub>              | 麦克林           | 锐钛矿相 TiO <sub>2</sub>                                       | a-TiO <sub>2</sub> |
| TiO <sub>2</sub>              | 九鼎化学          | 锐钛矿相 TiO <sub>2</sub> (80%) 与金红石相 TiO <sub>2</sub> (20%) 混合 | P25                |
| ZnO                           | 麦克林           | 纤锌矿相 ZnO  | ZnO                |
| C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 参照文献 [20] 制备  | 类石墨相 C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>                          | g-CN               |
| BiPO <sub>4</sub>             | 参照文献 [21] 制备  | 单斜相独居石结构 BiPO <sub>4</sub>                                  | BP-1               |
| BiPO <sub>4</sub>             | Sigma-Aldrich | 单斜相 BiPO <sub>4</sub>                                       | BP-2               |

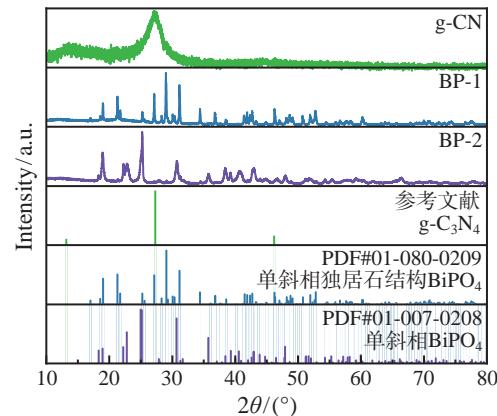
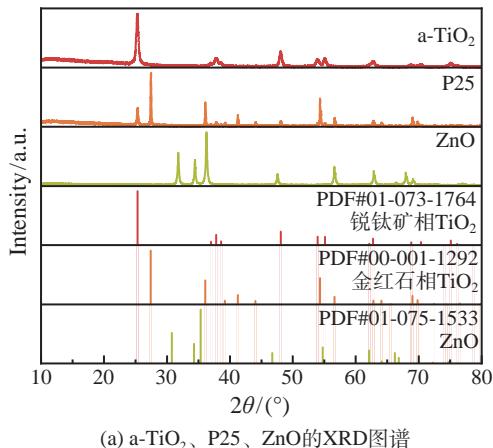


图 1 催化剂的晶体结构表征  
Fig. 1 Crystal structure characterization of catalysts

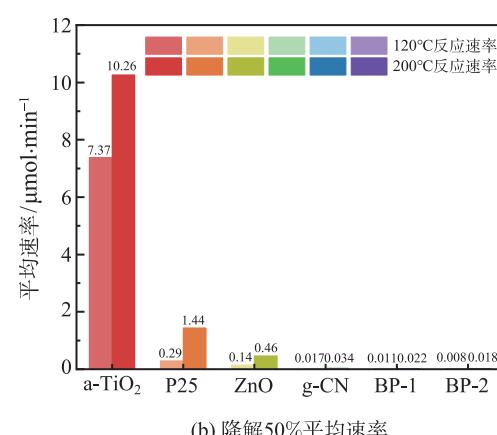
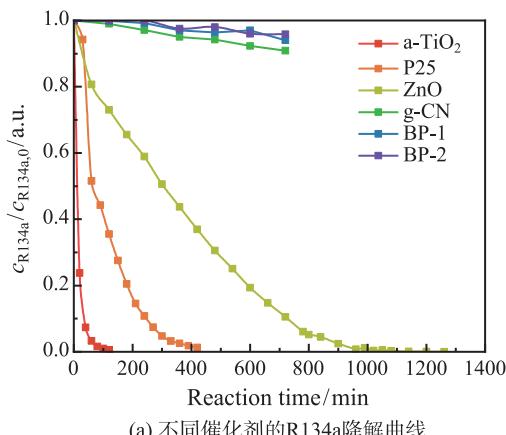


图 2 催化剂的催化活性比较  
Fig. 2 Activity comparison of catalysts

合得到, P25 和 ZnO 的反应速率常数使用准零级反应动力学拟合得到。

可以看到, 对于活性表现差异较大的三种材料, 反应活化能之间并没有显著差异, 这说明不同催化剂可能不改变反应本身的性质, 只会对指前因子等纯速率项进行影响。

### 3 催化剂性能表征

形貌、比表面积、能带结构、光电转换等性质都对光催化材料的特性有影响。因此, 为了探究不同材料活性差异的原因, 以进一步指导材料的筛选与制备, 需要对催化剂的性能进行表征。

### 3.1 形貌与吸附特性表征

#### 3.1.1 SEM

不同催化剂的形貌如图 4 所示。可以看出, a-TiO<sub>2</sub> 呈现较为丰富的纳米颗粒状形貌, 颗粒粒径约在 10~20 nm 左右; P25 也呈现出颗粒状形貌, 但与同放大倍数下的 a-TiO<sub>2</sub> 相比, 其颗粒粒径显著较大, 约在 50~100 nm 左右, 可能意味着其具有较低的比表面积; ZnO 呈现出了颗粒与棒状结构混合的形貌; g-CN 呈现出块状、片状的形貌, 这可能由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 本身是与石墨类似的层状结构有关; BP-1 呈现出块状但多孔的形貌, 但其孔的尺寸约在 100 nm 左右, 较为粗大, 也可能意味着较低的比表面积; BP-2 呈现出短粗的棒状结构, 但其棒的

直径约在 100~200 nm, 且表面光滑未见孔隙结构, 可能也意味着较低的比表面积。

#### 3.1.2 N<sub>2</sub> 吸脱附与 BET 测试

催化剂的吸附性能表征如图 5 所示。图 5(a) 给出了催化剂的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线, 可以看出, 所有材料都呈现出了典型的 IV 型滞回环, 其中 a-TiO<sub>2</sub> 和 g-CN 吸附量较大。图 5(b) 给出了催化剂的孔径分布曲线, 可以看出, a-TiO<sub>2</sub> 在 20 nm 左右的中孔数量与 g-CN 在 2 nm 左右的微孔数量均显著超过其他材料。

根据 BET 方程计算得到比表面积如表 2 所示。可以看出, a-TiO<sub>2</sub> 的比表面积最大, 这与其最高的活性相匹配, P25、ZnO、BP-1、BP-2 比表面积较

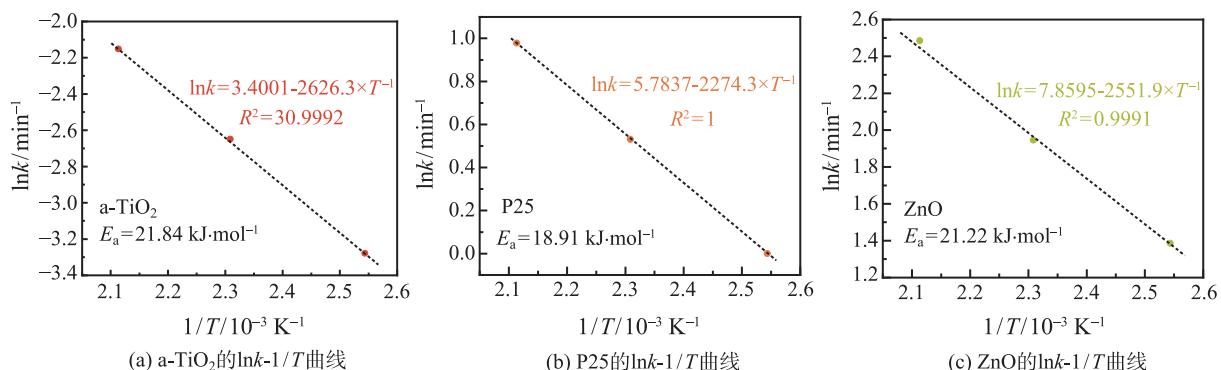


图 3 a-TiO<sub>2</sub>、P25、ZnO 反应活化能对比

Fig. 3 Activation energy comparison of a-TiO<sub>2</sub>, P25 and ZnO

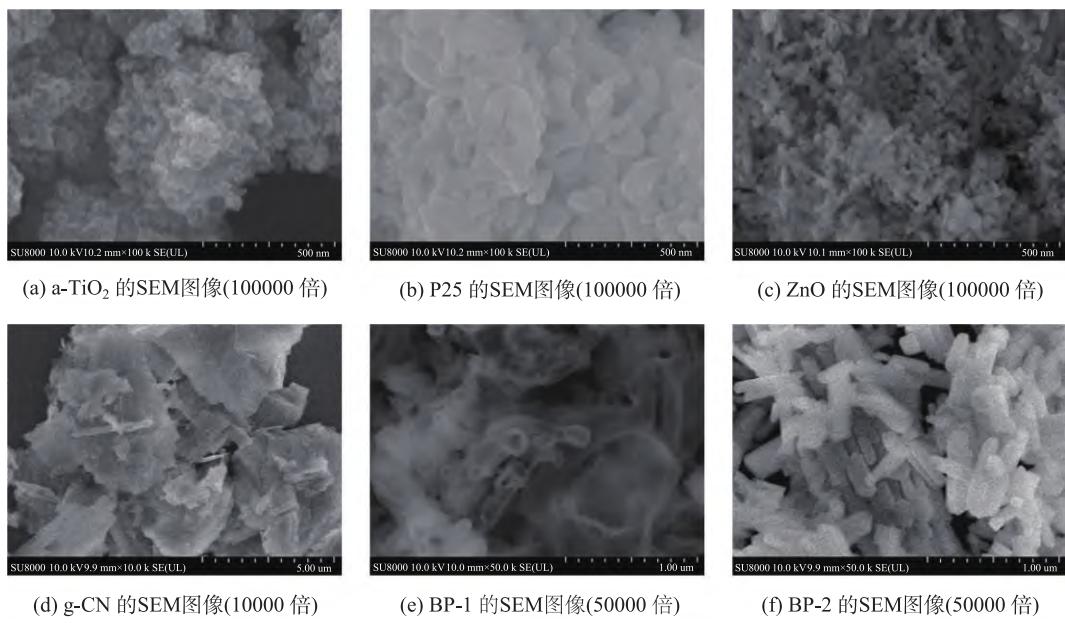


图 4 不同催化剂的形貌

Fig. 4 Morphology of catalysts

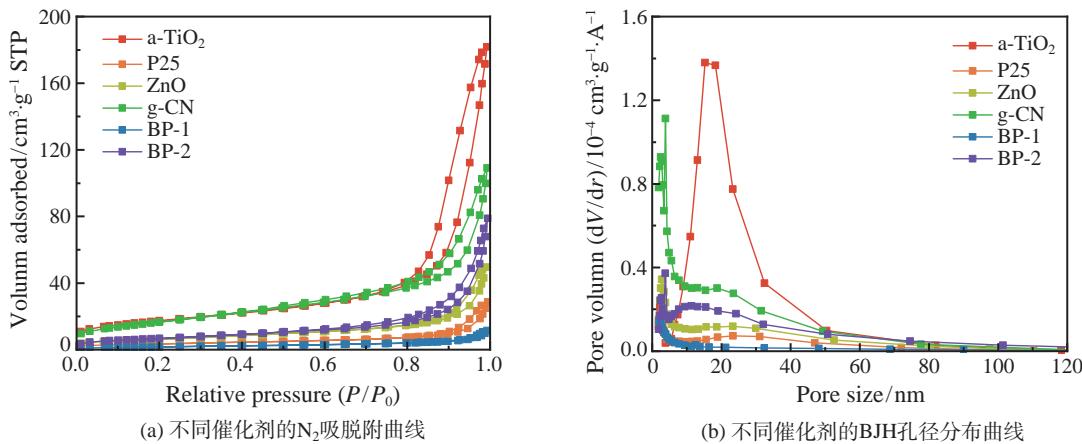


图 5 催化剂的吸附性能表征  
Fig. 5 Adsorption properties characterization of catalysts

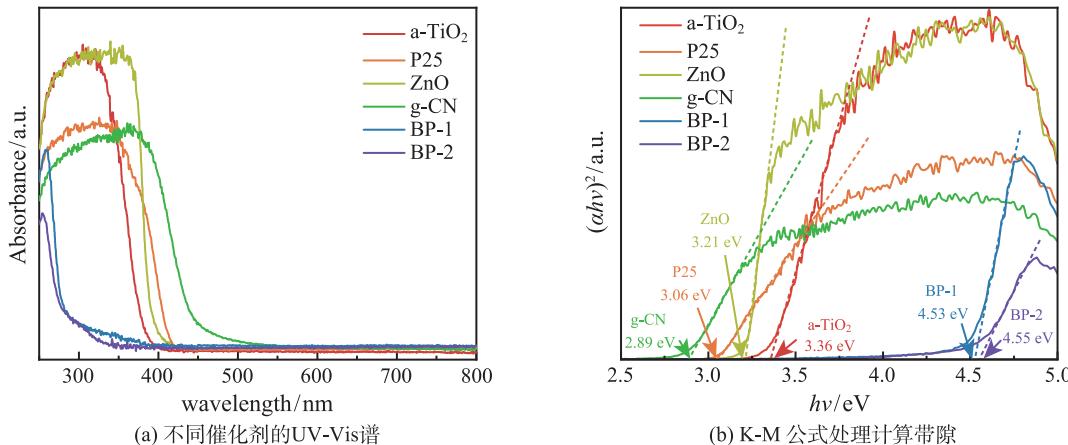


图 6 催化剂的光吸收性能表征  
Fig. 6 Light absorption properties characterization of the catalyst

小, 这与电镜观察的结果相一致; a-TiO<sub>2</sub>、P25、ZnO三种材料的比表面积与活性规律大致相近, 这可能说明比表面积对反应活性有着较为重要的影响。

表 2 催化剂的 BET 比表面积

Table 2 BET specific surface area of catalyst

| 催化剂种类              | 比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> |
|--------------------|--------------------------------------|
| a-TiO <sub>2</sub> | 60.67                                |
| P25                | 12.40                                |
| ZnO                | 22.20                                |
| g-CN               | 60.66                                |
| BP-1               | 6.34                                 |
| BP-2               | 24.88                                |

然而, g-CN 具有接近 a-TiO<sub>2</sub> 的比表面积, 但效率极低; BP-2 的比表面积与 ZnO 接近, 但效率远低于 ZnO, 说明其他因素对活性的制约可能也有更重要的影响。

### 3.2 能带结构表征

#### 3.2.1 UV-Vis

使用 UV-Vis 测试材料对不同光谱的吸收情况, 再使用 K-M 公式处理, 即可得到材料的能带间隙, 测试与分析结果如图 6 所示。可以看出, BP-1、BP-2 带隙接近, 且带隙较大; a-TiO<sub>2</sub>、ZnO、P25 带隙较为接近, 但均大于 3 eV; g-CN 带隙最小, 小于 3 eV。

光催化剂的带隙决定了材料的光吸收性能, 带隙越宽, 需要的激发能量越大, 光吸收带边越接近紫外区, 吸收的光的能量就越小; 反之, 带隙越窄, 吸收光的范围就越宽。因此, 结合活性测试, BP-1、BP-2 效率较低的原因可能源自于较宽的带隙, 使得其光吸收范围窄, 光能利用率低, 也说明带隙对 R134a 的光热协同降解非常重要。

然而, 对于几个带隙较窄的材料, 其活性与带

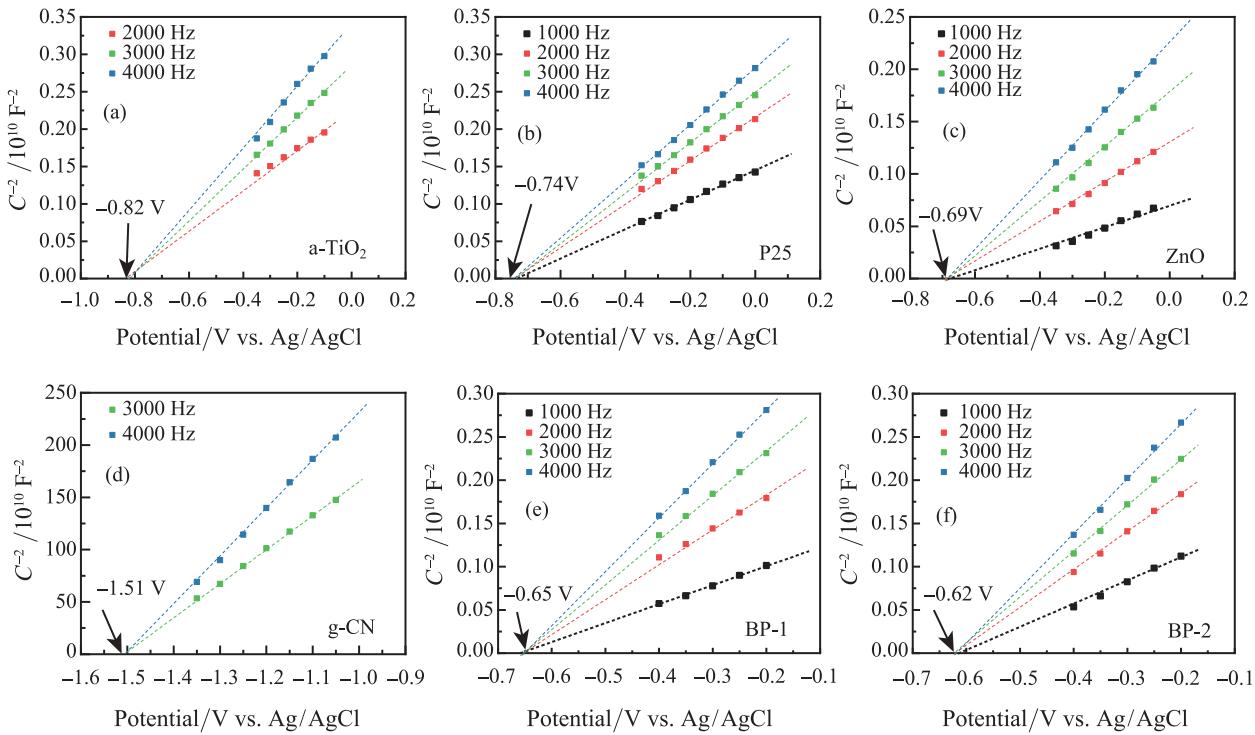


图 7 不同催化剂的 Mott-Schottky 曲线  
Fig. 7 Mott-Schottky curves of catalysts

隙并没有显著的相关性，尤其是 g-CN，理论上可利用的光范围显著超过其余材料，但降解速率仍很低，说明仍有其他因素在起作用。

### 3.2.2 MottSchottky 测试

催化剂带隙反映了对光的利用能力，但其能带位置则可反映出载流子的能量。使用 Mott-Schottky 可以测得材料的导带(底)的电位，进而结合带隙推测价带(顶)的电位。催化剂的 M-S 测试结果如图 7 所示。

由于在对材料施加电势  $E$  时，界面电容平方的倒数与  $E - E_{fb}$  呈正比关系，因此，求出  $C^{-2} - E$  曲线与横轴的交点即可求得平带电势  $E_{fb}$ ，对一般的半导体光催化剂，可近似认为其导带底电势  $E_{CB}$  与平带电势  $E_{fb}$  相近。

由于测试使用的是 Ag/AgCl 参比电极，需要通过式 (1) 将其修正为与标准氢电极 (NHE) 的相对电位<sup>[23]</sup>：

$$E_{NHE}(V) = E_{Ag/AgCl} + E_{Ag/AgCl}^0 + 0.059 \times pH \quad (1)$$

其中， $E_{Ag/AgCl}$  是  $E_{CB}$  与 Ag/AgCl 参比电极的相对电位，由实验得到； $E_{Ag/AgCl}^0$  为 Ag/AgCl 参比电极电位，为 0.1976 eV；实验采用 0.1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液，pH=6.8。

修正得到相对 NHE 的  $E_{CB}$  电位后，通过

式 (2) 可求出价带顶电势  $E_{VB}$ ：

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (2)$$

其中， $E_g$  为催化剂的带隙，由 UV-Vis 实验求得。最终得到的催化剂能带结构如图 8 所示。

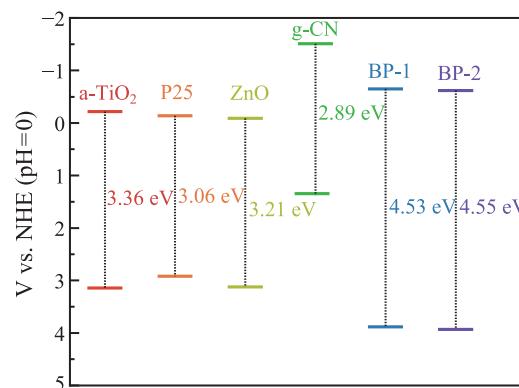


图 8 催化剂的能带结构  
Fig. 8 Band structure of catalysts

可以看出，a-TiO<sub>2</sub>、P25、ZnO 能带位置相近，其中 P25 的价带位置略高；g-CN 的导带位置与价带位置均显著高于其他材料；BP-1 和 BP-2 的能带结构相近，其导带位置略高于 a-TiO<sub>2</sub>、P25、ZnO，而价带位置略低于 a-TiO<sub>2</sub>、P25、ZnO。

一般来说, 导带位置越高, 光生电子的还原性越强; 价带位置越低, 光生空穴的氧化性越强。g-CN 导带与价带位置均较高, 使得其光生电子还原性强、光生空穴氧化性弱, 因此很多使用 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 做光催化分解水的催化剂时需要加入牺牲剂捕获空穴<sup>[19,20]</sup>。而与在 R134a 光热协同降解的实验结果中 g-CN 较低的活性相比, 说明 R134a 的光热协同分解需要材料具有较低的价带电位, 使得产生的空穴具有更大的能量。另外, BP-1、BP-2 的价带位置虽然较低, 但由于其较宽的带隙, 使得其最终活性依旧不高。

### 3.3 光电化学性能表征

使用电化学工作站、荧光光谱仪等对催化剂的光电性能进行了表征, 如图 9 所示。

#### 3.3.1 EIS

图 9(a) 给出了不同催化剂的电化学阻抗谱。可以看出, a-TiO<sub>2</sub> 的阻抗谱曲率半径略小于其他材料, 其余材料阻抗谱关系并不明显, 并没有显著规律性, 这可能意味着阻抗谱对活性的影响不大。

#### 3.3.2 I-t

图 9(b) 给出了不同催化剂的光电流曲线, 可以看出, 光电流强度与大小顺序与活性顺序基本一致, 说明光电流对反应活性有着非常重要的影响, 进一步说明了光热协同催化反应中光催化反应可能占较为重要的主导作用。

#### 3.3.3 PL

图 9(c) 给出了不同催化剂的荧光光谱, 可以看出, g-CN 的荧光强度显著较高, 说明其光生载流

子复合较为严重, 这与文献 [19] 结果也较为一致; a-TiO<sub>2</sub>、P25、ZnO 的荧光强度相近; BP-1、BP-2 荧光强度较低, 说明其载流子复合并不严重。

#### 3.4 材料的表征结果对反应活性的规律探究

将表征中各个关键参数与反应活性的 Pearson 相关性系数计算如下, 如表 3 所示。

可以看出, 与反应活性最为相关的是光电流强度, 进一步说明了光催化作用在 R134a 光热协同催化降解中起到的主要作用。比表面积的相关系数在其余变量中相对较高, 说明材料的多孔性也是 R134a 光热协同催化降解中非常重要的影响因素; 但均未显示出非常显著的相关性, 这可能是由于多种因素交互影响所导致的, 如: g-CN 比表面积较高、带隙较窄, 具有一定优势, 而其较高的价带电位与较强的荧光强度制约了其反应速率, 但这并不意味着比表面积、带隙的影响不重要; BP-1、BP-2 的价带位置低、荧光强度较弱, 而其较宽的带隙、较低的比表面积制约了其反应速率, 同样也不意味着价带位置、荧光强度的影响不重要。

因此, 为了更好地衡量催化剂性能与反应活性之间的关系, 结合上述分析, 综合考虑对反应活性有正向/反向影响的因素, 定义评价参量 *S* 为

$$S = \frac{\text{比表面积} \times \text{价带电位} \times \text{光电流强度}}{\text{带隙} \times \text{荧光强度}} \quad (3)$$

各个催化剂的 *S* 与 200°C 下降解至剩余浓度 50% 时的平均速率的关系如图 10 所示。

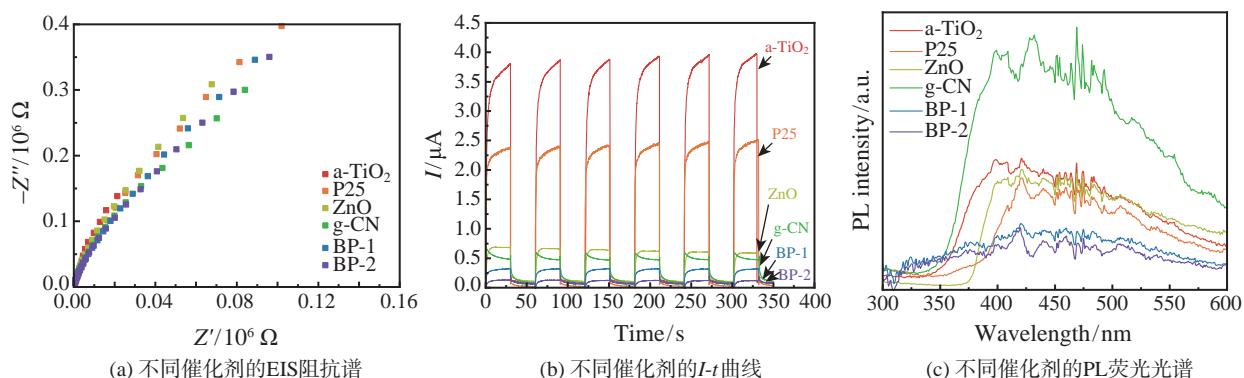


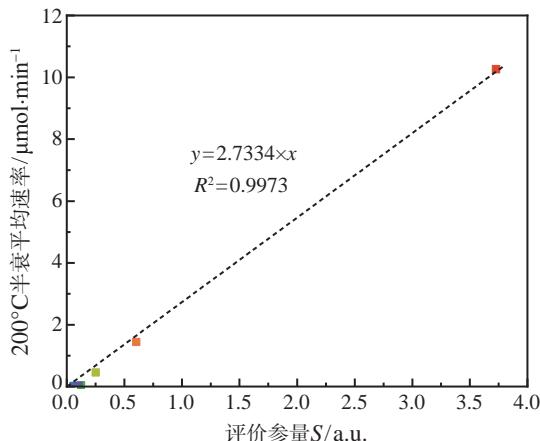
图 9 不同催化剂的光电性能表征

Fig. 9 Photoelectric properties characterization of catalysts

表 3 各表征参数与平均反应速率 (200°C) 的 Pearson 相关性系数

Table 3 Pearson correlation coefficient between the characterization parameters and the average reaction rate

| 表征参数         | 比表面积  | 带隙     | 导带底位置 | 价带顶位置 | EIS 斜率 | 光电流强度 | 荧光强度  |
|--------------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 与反应速率的相关系数   | 0.563 | -0.225 | 0.369 | 0.032 | 0.263  | 0.9   | 0.074 |
| 显著性 <i>P</i> | 0.244 | 0.668  | 0.471 | 0.952 | 0.669  | 0.015 | 0.889 |

图 10 反应速率与评价参量  $S$  的关系Fig. 10 Relationship between parameter  $S$  and reaction rate

可以看出，综合考虑了各种因素的参量  $S$  与反应速率呈现出非常好的线性正相关性，结合前文的分析，进一步说明  $S$  中的各个因素均对反应活性有着重要影响，在材料的筛选与改性中也需要非常注意这些因素。

综合上述，材料的筛选与改性中，需要着重选择在光催化中能表现优异特性的材料，同时要注意选择带隙不能过宽、价带位置不能过低，荧光强度不能过大，g-CN 与 BP-1、BP-2 证明，这几个因素协调不当可能会使材料活性极低；在此基础上，增大材料的比表面积可能会进一步优化反应的活性。

#### 4 催化剂的改性

通过第 2 节的测试与第 3 节的分析，在已有催化剂中，锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  能带结构合适、荧光强度

不高、光电流大，对于 R134a 的光热协同催化降解是一个很有前景的材料；如果对其进行改性，使其具有更高的比表面积，可能有助于其反应活性进一步的提升。

#### 4.1 催化剂的制备

$\text{TiO}_2$  纳米管 ( $\text{TiO}_2$  nanotubes, 以下简称 TNT) 因其较高的比表面积近年来受到了广泛关注。使用参考文献 [24] 的合成方法制备 TNT：将 2.5 g  $\text{TiO}_2$  放置于 70 mL 的 10 mol/L  $\text{NaOH}$  溶液中，150°C 水热 24 h，得到的固体沉淀使用 0.1 mol/L 的  $\text{HCl}$  进行酸洗，后用去离子水离心洗涤至中性，离心后的粉末烘干后于 500°C 煅烧 4 h，得到纳米管状的  $\text{TiO}_2$ ，记作 TNT。

TNT 的晶体结构与形貌如图 11 所示，可以看出，合成的 TNT 依旧是锐钛矿型晶体结构，同时形成了直径约为 10 nm 的纳米管状形貌，这与文献的合成效果一致。

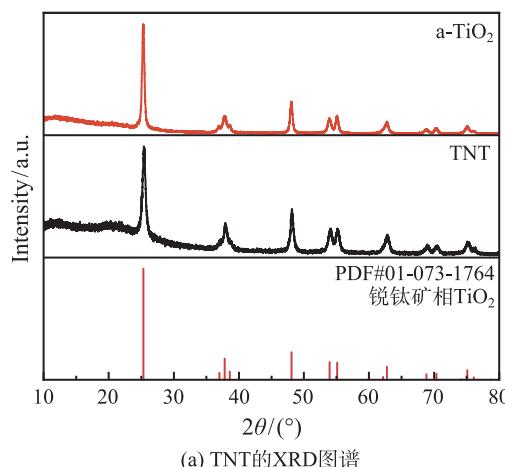
可以看出，合成的 TNT 依旧是锐钛矿型晶体结构，同时形成了直径约为 10 nm 的纳米管状形貌，这与文献的合成效果一致。

#### 4.2 催化剂的性能测试

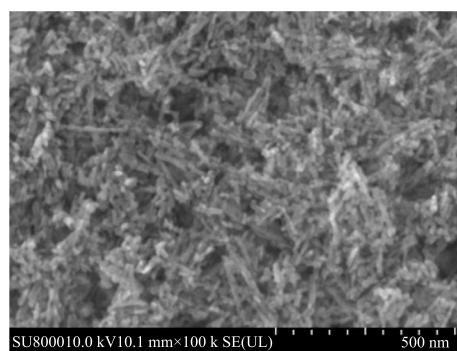
在 120°C 条件下测试了 TNT 的降解特性，如图 12 所示。

可以看出，在 120°C 条件下，TNT 只需 30 min 就可实现 98% 以上的降解，大大加速了降解进程，这也与改性的最初设想保持一致。

TNT 的主要表征参数结果如表 4 所示。可以看出，同样作为锐钛矿  $\text{TiO}_2$ ，TNT 的能带结构没有明显的变化，荧光强度也没有明显改变，但其比表面积、光电流强度有了显著提升。



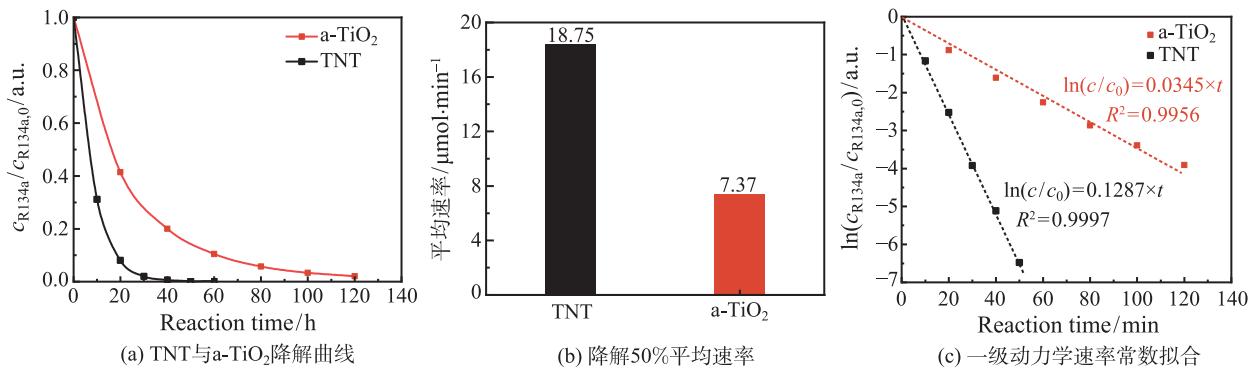
(a) TNT 的 XRD 图谱



(b) TNT 的 SEM 图像

图 11 TNT 的晶体结构与形貌

Fig. 11 Crystal structure and morphology of TNT

图 12 二氧化钛纳米管 (TNT) 与 a-TiO<sub>2</sub> 活性对比 (120°C)Fig. 12 Activity comparison of TiO<sub>2</sub> nanotube (TNT) and a-TiO<sub>2</sub> at 120°C表 4 TNT 与 aTiO<sub>2</sub> 表征参数对比Table 4 Comparison of characterization parameters of TNT and a-TiO<sub>2</sub>

| 催化剂种类              | 比表面积/<br>m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> | 带隙/eV | 价带顶位置/eV | 光电流强度/<br>μA | 荧光强度/<br>a.u. | 200°C 平均反应速率/<br>μmol·min <sup>-1</sup> | 反应速率拟合结果<br>(使用 S)/μmol·min <sup>-1</sup> |
|--------------------|--|-------|----------|--------------|---------------|---|---|
| a-TiO <sub>2</sub> | 60.67                                    | 3.36  | 3.14     | 3.93         | 59.8          | 10.26                                   | 10.19                                     |
| TNT                | 102.08                                   | 3.39  | 3.16     | 6.11         | 62.2          | 26.10                                   | 26.49                                     |

将 TNT 的表征参数带入 3.4 节中以  $S$  为参数的拟合式, 与 200°C 条件下的 TNT 半衰平均速率对比可以发现, 得到的结果基本一致, 进一步说明了分析的准确性。

值得注意的是, 由于锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 为催化剂的 R134a 光热协同降解符合拟一级反应动力学<sup>[16]</sup>, 因此, 比起“半衰平均速率”, 对比动力学模型下的反应速率常数变化更能准确知晓改性催化剂的提升倍数。如图 12(c) 所示, 可以看出, 改性后 TNT 的反应速率常数比改性前提升了 3.8 倍, 说明形貌调控的改性有着非常显著的效果。

## 5 结 论

通过对不同材料的 R134a 光热协同分解活性测试以及表征分析, 发现能带结构、荧光强度对材料在 R134a 光热协同分解反应中的活性有着非常关键且重要的影响, 在此基础上, 较高的光电流强度、较大的比表面积能使材料具有更为优越的活性。因此, 在 R134a 光热协同催化材料的筛选与改性中, 应当特别注意材料的上述特性。

在测试的催化剂中, 锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 能带结构、荧光强度均较为优异, 是一种非常适宜用在 R134a 光热协同催化中的材料, 通过对其进行形貌调控能够大幅提升反应速率。因此, 基于锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 进行包括掺杂、半导体复合等改性, 有望进一步提升 R134a 的光热协同分解效率。

另一方面, BiPO<sub>4</sub> 具有较低的价带电位, 其产生的光生空穴具有较强的氧化性, 但因其较宽的带隙与较低的比表面积使得其反应速率受限。因此, 对 BiPO<sub>4</sub> 进行改性, 拓展其吸收带边, 同时增强其比表面积, 可能能使其在 R134a 的降解中进一步发挥其价带位置较低的优势。

## 参 考 文 献

- [1] Franklin J. The Atmospheric Degradation and Impact of 1,1,2-tetrafluoroethane (Hydrofluorocarbon 134a) [J]. Chemosphere, 1993, 27(8): 1565–1601
- [2] Heath E A. Amendment to the Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer (Kigali Amendment) [J]. International Legal Materials, 2017, 56(1): 193–205
- [3] 马臻, 华伟明, 高滋. 氟里昂催化分解研究进展 [J]. 化学通报, 2001, 68(6): 19–24  
MA Zhen, HUA Weiming, GAO Zi. Recent Progress of Catalytic Decomposition of CFCs [J]. Chemistry Bulletin, 2001, 68(6): 19–24
- [4] 万小春, 胡建信, 张剑波. 氟里昂替代品降解产物 TFA 对生态环境的影响评价 [J]. 环境科学研究, 2001, 14(2): 26–29  
WAN Xiaochun, HU Jianxin, ZHANG Jianbo. Evaluation of Environment Impact of Trifluoroacetates from the Degradation of CFC Substitutes [J]. Research of Environmental Sciences, 2001, 14(2): 26–29
- [5] 毕晓妹, 刘志莲, 张炉青, 等. 含氟有机化合物的转产与降解研究进展 [J]. 有机氟工业, 2011, 39(1): 42–46, 52  
BI Xiaomei, LIU Zhilian, ZHANG Luqing, et al. Degradation Research Progress of Fluorinated Organic Compounds [J]. Organo-Fluorine Industry, 2011, 39(1): 42–46, 52

- [6] 张贺然,于可利,邱金凤,等.美国、欧盟、日本的制冷剂回收处理现状[J].资源再生,2018,17(11):48–51  
ZHANG Heran, YU Keli, QIU Jinfeng, et al. Current Status of Refrigerant Recovery and Disposal in the United States, the European Union and Japan [J]. Resource Recycling, 2018, 17(11): 48–51
- [7] 戴晓业,安青松,许云婷,等.废弃制冷剂降解方法研究现状及思考[J].化工学报,2021,72(S1):1–6  
DAI Xiaoye, AN Qingsong, Xu Yunting, et al. Review of Waste Refrigerant Destruction Methods [J]. CIESC Journal, 2021, 72(S1): 1–6
- [8] REN Guoqing, JIA Lijuan, ZHAO Guangqin, et al. Catalytic Decomposition of Dichlorodifluoromethane (CFC-12) Over MgO/ZrO<sub>2</sub> Solid Base Catalyst [J]. Catalysis Letters, 2019, 149(2): 507–512
- [9] Swamidoss C A, Sheraz M, Anus A, et al. Effect of Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Calcination Temperature on the Catalytic Decomposition of HFC-134a [J]. Catalysts, 2019, 9(3): 270
- [10] Jeong S, Sudibya G L, Jeon J K, et al. The Use of a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO Mixture in the Catalytic Conversion of 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (HFC-134a) [J]. Catalysts, 2019, 9(11): 901
- [11] 许云婷,张凯,戴晓业,等.HFC-134a 氧化热解的机理和实验研究[J].制冷学报,2023,44(3):29–40  
XU Yunting, ZHANG Kai, DAI Xiaoye, et al. Mechanism and Experimental Studies of HFC-134a Oxidative Decomposition Mechanism [J]. Journal of Refrigeration, 2023, 44(3): 29–40
- [12] Tennakone K, Wijayantha K G U. Photocatalysis of CFC Degradation by Titanium Dioxide [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 57(1): 9–12
- [13] Kutsuna S, Takeuchi K, Ibusuki T. Adsorption and Reaction of Trichlorofluoromethane on Various Particles [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1992, 14(1–4): 1–10
- [14] Sangchakr B, Hisanaga T, Tanaka K. Photocatalytic degeneration of 1,1-difluoroethane (HFC-152a) [J]. Chemosphere, 1998, 36(9): 1985–1992
- [15] Wylie D J, Cooney R P, Seakins J M, et al. Spectroscopic Studies of the Adsorption and Reactions of Chlorofluorocarbons (CFC-11 and CFC-12) and Hydrochlorofluorocarbon (HCFC-22) on Oxide Surfaces [J]. Vibrational Spectroscopy, 1995, 9(3): 245–256
- [16] 王天浩,苗红婧,李嘉杰,等.R134a 光热协同分解的实验研究[J].工程热物理学报,2023,44(3): 573–585  
WANG Tianhao, MIAO Hongjing, LI Jiajie, et al. Experimental Study on Photothermal Catalytic Degradation of R134a [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2023, 44(3): 573–585
- [17] ZHANG Li, DAI Li, LI Xueying, et al. 3D Structured TiO<sub>2</sub>-based Aerogel Photocatalyst for the High-efficiency Degradation of Toluene gas [J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(5): 2272–2281
- [18] FENG Qiuyu, LIU Biyuan, JI Jian, et al. Enhanced Photo-degradation of Gaseous Toluene Over MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>/activated Carbon Under a Novel Microwave Discharge Electrodeless Lamps System [J]. Applied Surface Science, 2021, 547: 148955
- [19] ZHANG Yazhou, WANG Tianhao, ZHENG Botong, et al. EDTA-dominated Hollow Tube-like Porous Graphitic Carbon Nitride Towards Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 619: 289–297
- [20] ZHANG Yazhou, SHI Jinwen, HUANG Zhenxiong, et al. Synchronous Construction of CoS<sub>2</sub> In-situ Loading and S Doping for g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub>-evolution Activity and Mechanism Insight [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126135
- [21] PAN Chengsi, ZHU Yongfa. New Type of BiPO<sub>4</sub> Oxy-acid Salt Photocatalyst With High Photocatalytic Activity on Degradation of Dye [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(14): 5570–5574
- [22] LIU Ning, LU Na, YU Hongtao, et al. Enhanced Degradation of Organic Water Pollutants by Photocatalytic In-Situ Activation of Sulfate Based on Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiPO<sub>4</sub> [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 132116
- [23] SONG Xianyin, LI Wenqing, LIU Xiaojing, et al. Oxygen Vacancies Enable the Visible Light Photoactivity of Chromium-implanted TiO<sub>2</sub> Nanowires [J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 55: 154–161
- [24] LIU Nan, CHEN Xiaoyin, ZHANG Jinli, et al. A Review on TiO<sub>2</sub>-based Nanotubes Synthesized via Hydrothermal Method: Formation Mechanism, Structure Modification, and Photocatalytic Applications [J]. Catalysis Today, 2014, 225: 34–51