

文章编号: 1003-7837(2002)02-0090-05

固体超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的制备 及其光催化氧化性能

高 远¹, 徐安武²

(1. 广州有色金属研究院化工冶金研究室, 广东 广州 510651;

2. 中山大学化学学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用沉淀-浸渍法制备固体超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, 并用 XRD, BET, XPS, UV-Vis 漫反射光谱等对其特性进行表征. 以 NO_2^- 为降解目标物, 考察了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化氧化性能. 结果表明, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 在高温下相结构稳定, TiO_2 的超强酸化可增大比表面积, 同时产生较大的氧化还原势. 与 TiO_2 相比, 其光催化氧化活性显著提高. 焙烧温度 600°C , SO_4^{2-} 负载量 8% 时, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的光催化氧化活性最好.

关键词: 二氧化钛; 光催化; 氧化降解; 亚硝酸盐

中图分类号: O643.2/X5 **文献标识码:** A

光催化是纳米半导体的独特性能之一. 这种纳米材料在光的照射下, 通过把光能转化为化学能, 促进有机物的合成或使有机物降解的过程称为光催化^[1~3]. 近年来, 人们在实验室利用纳米半导体微粒的光催化性能进行海水分解提 H_2 , 在 TiO_2 纳米粒子表面对 N_2 和 CO_2 的固化都获得成功^[4], 人们把上述化学反应过程归结为光催化过程. 应用于环境光催化的光催化剂主要是半导体材料, 如 TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS 等.

近年来, 光催化氧化技术在环境污染物治理方面已显示出诱人的应用前景^[5,6]. TiO_2 化学性质稳定、难溶、无毒、成本低, 是理想的半导体氧化物光催化剂. 但 TiO_2 光催化活性不高, 通常需要对其进行表面修饰, 如掺杂金属离子^[7]、染料敏化等, 以进一步提高其光催化活性. 固体超强酸催化剂如 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, $\text{SbF}_6^-/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 等, 是一类新型酸催化剂, 广泛用于酯化反应、烯烃齐聚、苯衍生物烷基化等^[8,9]. 不过, 将固体超强酸用作光催化剂的研究尚少见报道. 本文对制备的固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的光催化氧化性能进行了研究, 利用 XRD, BET, XPS 及 UV-Vis 漫反射光谱对固体超强酸催化剂的结构进行表征, 并对固体超强酸光催化过程的酸性作用机理作了初步探讨.

1 试 验

收稿日期: 2001-12-20

作者简介: 高远 (1970-), 男, 安徽太和人, 工程师, 硕士.

1.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 样品的合成及测试

制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的方法是先制取 H_4TiO_4 , 然后再用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液处理. 具体制备过程如下: 将 100 mL 蒸馏水放入 300 mL 烧杯中, 在搅拌下加入 20 mL 钛酸丁酯, 接着缓慢加入 17 mL 浓硝酸, 搅拌使之溶解. 然后在搅拌下滴加 28% 氨水 20 mL, 继续搅拌 30 min, 室温下放置 24 h, 吸滤, 再用蒸馏水洗涤 2 次, 在 100°C 干燥 24 h. 将上述制得的 H_4TiO_4 干粉粉碎成 0.150 mm 粉末, 放在折叠滤纸上, 滴加 1.0 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 使粉末表面吸附 SO_4^{2-} . 将其风干并在空气中于 300~700°C 下焙烧 3 h, 取出后在室内自然冷却, 研碎备用.

TiO_2 催化剂利用溶胶-凝胶法(sol-gel)制备.

用日本理学 D/max-3A 型 X 射线衍射仪测样品的晶相结构, $\text{CuK}\alpha$ 工作电压/电流为 35 kV/25 mA. 用 BaSO_4 作标准样品, 在 SHIMADZU(Japan)2501PC 型漫反射仪上测 UV-Vis 漫反射光谱. 在 Kratos AXIS-HS 型 ESCA 能谱仪上进行 XPS 分析, $\text{AlK}\alpha$ 为 X 光源, 以 $\text{C}1s$ 能级结合能 285.0 eV 为标准. 用 Carlo Erba 1800 型比表面积分析仪, 采用 BET 法测定样品的比表面积.

1.2 光催化活性的测定

采用电光源圆柱形光化学反应器, 中心光源采用 300 W 高压汞灯, 主波长为 365 nm; 冷阱和反应池均为圆柱形, 用 Pyrex 玻璃制成. 试验条件为: NO_2^- 的初始浓度 1.20×10^{-4} mol/L, 反应温度为 298 K, 电磁搅拌, 催化剂用量 1.0 g/L. 在进行光催化反应之前, 先将悬浮液在暗态下搅拌 30 min, 使 NO_2^- 在催化剂表面达到吸附平衡, 并测定吸附量. NO_2^- 含量采用盐酸萘乙二胺比色法测定. 在光催化反应过程中, 每隔 10 min 取样测定一次, 测前离心分离以除去催化剂. 利用 722 型可见分光光度计在 540 nm 处测定样品的吸光值, 根据样品吸光值变化求得 NO_2^- 降解率, 即降解率 = $(C_0 - C)/C_0 \times 100\% = (A_0 - A)/A_0 \times 100\%$ (C_0 — NO_2^- 初始浓度, C — NO_2^- 平衡浓度, A_0 —初始吸光值, A —降解后的吸光值).

2 结果分析与讨论

2.1 催化剂的光催化氧化活性

2.1.1 不同催化剂的光催化氧化活性

图 1 所示的是三种催化剂对 NO_2^- 光催化氧化的降解效果. 超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 及 P-25(TiO_2 的商品名, 德国产)对 NO_2^- 的光催化氧化活性均比溶胶-凝胶法制得的 TiO_2 的活性要高得多. 尽管 P-25 对 NO_2^- 初始氧化速率高于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, 但是它对 NO_2^- 降解并不彻底, 反应 20 min 后出现明显的失活现象. 而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 对 NO_2^- 降解完全, 反应活性稳定, 反应 60 min, 对 NO_2^- 氧化降解率达到 96%, 而 P-25 对 NO_2^- 降解率只有 77%. 因此, TiO_2 的超强酸化可显著提高催化剂的活性, 并赋予其深度氧化能力.

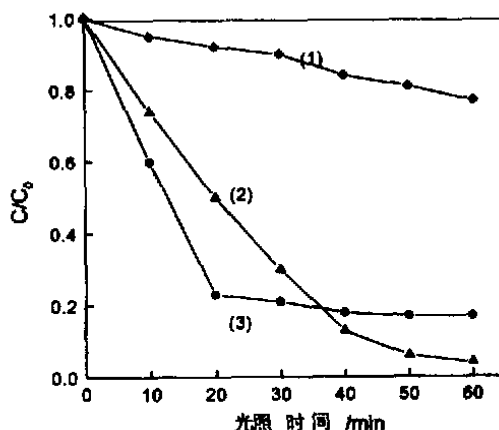


图 1 不同催化剂对 NO_2^- 的降解效果

Fig. 1 Effect of different catalysts degrading NO_2^-
(1) $\text{TiO}_2(\text{sol-gel})$; (2) $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2(600^\circ\text{C})$;
(3) P-25

2.1.2 焙烧温度的影响

制备催化剂的焙烧温度对催化剂的光催化氧化活性影响很大. 在不同焙烧温度下制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的活性如图 2 所示. 对于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂 (SO_4^{2-} 含量为 8%), NO_2^- 降解率随焙烧温度升高而增加, 在 600°C 时达最大值. 但随着焙烧温度进一步升高, 对 NO_2^- 的降解率降低. 其原因可能是高温下催化剂表面 SO_4^{2-} 的流失及金红石晶相的形成. 由此可知, 焙烧温度过高时, 催化剂的含硫量和比表面积减少, 导致活性下降; 而焙烧温度太低时, 则得不到超强酸, 所以焙烧温度一般为 $550\sim 650^\circ\text{C}$, 即在接近于催化剂表面超强酸中心分解的温度下进行焙烧.

2.1.3 SO_4^{2-} 负载量的影响

图 3 为不同 SO_4^{2-} 负载量对固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ (600°C) 催化剂活性的影响. 对 NO_2^- 进行光催化氧化反应时, SO_4^{2-} 最佳负载量为 8%. 若 SO_4^{2-} 负载量进一步增加, 光催化氧化活性逐渐降低, 这是由于过量的 SO_4^{2-} 覆盖在催化剂表面而占据活性位, 并影响紫外线的吸收所致.

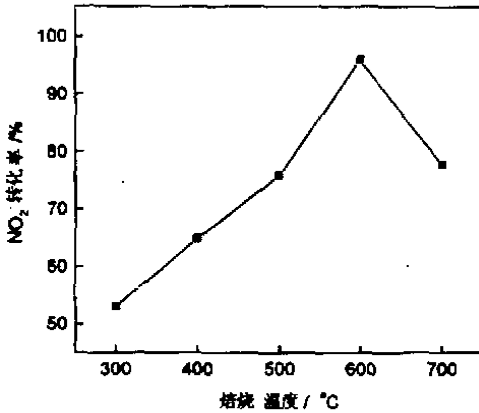


图 2 焙烧温度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化氧化性能的影响
Fig. 2 Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalysts

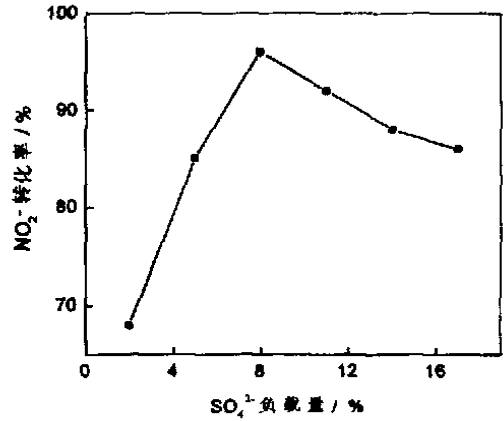


图 3 不同 SO_4^{2-} 负载量的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的光催化氧化活性
Fig. 3 Photocatalytic oxidation of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalysts with different contents of SO_4^{2-}

2.2 超强酸化对催化剂表面结构的影响

表 1 为几种催化剂的性能参数及暗态条件下对 NO_2^- 的平衡吸附量. 从表 1 可以看出, 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 随焙烧温度的升高并未有大量金红石形成, 直到 700°C 才有少量的金红石出现, 这是由于 SO_4^{2-} 的存在抑制了金红石的形成^[4]. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂对 NO_2^- 的吸附量远大于 $\text{TiO}_2(\text{sol-gel})$. 由于光催化反应属于表面反应, 而且, 光生电子和空穴复合速率非常快, 只有反应物预先吸附在催化剂表面才具有竞争性. 因此, 一般来说, 催化剂对反应物吸附量的增加, 光催化活性会有所提高. 表 1 的吸附研究结果显然与其光催化氧化活性是一致的.

山口和 Jin 等人^[5]通过红外光谱研究, 对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的表面酸性中心提出如图 4 的结构示意图. 他们认为, 这种催化剂的活性中心可能由一个充当 L(路易斯)酸中心的金属阳离子, 和一个含有两个 $\text{S}=\text{O}$ 共价键的硫酸根配位构成. 由于 $\text{S}=\text{O}$ 具有很强的吸电子诱导效应, 使金属钛上的电子向氧原子偏移, 从而加强了金属钛的 L 酸性, 变成为超强酸. 为此, 本研究对 TiO_2 及 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂进行了 XPS 测试, 发现 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 结合能可从 458.4 eV (TiO_2) 提高到 460.0 eV 左右.

459.1 eV ($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$), 表明 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂表面钛离子的正电性显著增强, 这种表面化学状态的改变可能使得催化剂表面氧吸附能力增加以及光生电子-空穴复合速率的降低. 此外, 催化剂表面正电性增强, 大大提高了催化剂对阴离子 NO_2^- 的吸附能力(见表1), 从而导致 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的光催化氧化活性提高.

表1 各种 TiO_2 催化剂的结构参数及对 NO_2^- 的吸附量

Table 1 Structural parameters and adsorption amounts of NO_2^- of different TiO_2 catalysts

催化剂	粒径 /nm	比表面积 /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	金红石含量 /%	NO_2^- 吸附量 /%
$\text{TiO}_2(500^\circ\text{C})$	20	45	0	4
P-25 (Degussa)	30	50	20	7
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2(400^\circ\text{C})$	17	78	0	21
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2(500^\circ\text{C})$	21	70	0	25
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2(600^\circ\text{C})$	26	62	0	37
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2(700^\circ\text{C})$	40	28	11	18

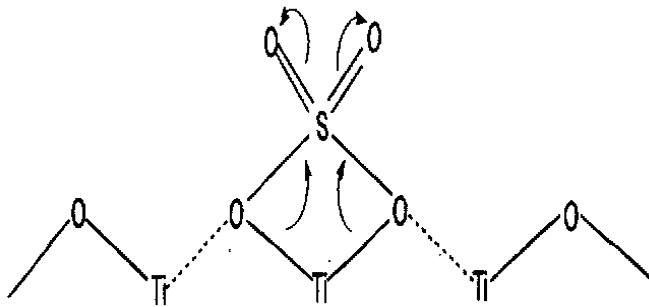


图4 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的表面酸性中心结构示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the acid center structure on the surface of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

从 TiO_2 及 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的 UV-Vis 漫反射光谱(图5)可以看出, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的吸收带边产生蓝移, 带隙能有所增加, 因而产生了较大的氧化还原势, 使 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的光催化氧化效率提高.

3 结论

固体超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 对 NO_2^- 的光催化氧化活性明显高于光催化剂 P-25. TiO_2 表面的超酸性化可有效提高催化剂对 NO_2^- 暗态吸附能力, 及产生较大的氧化还原势. 与 TiO_2 相比, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂对 NO_2^- 光催化氧化活性大大提高. 焙烧温度 600°C , SO_4^{2-} 负载量 8% 时, 固体超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的光催化氧化活性最好.

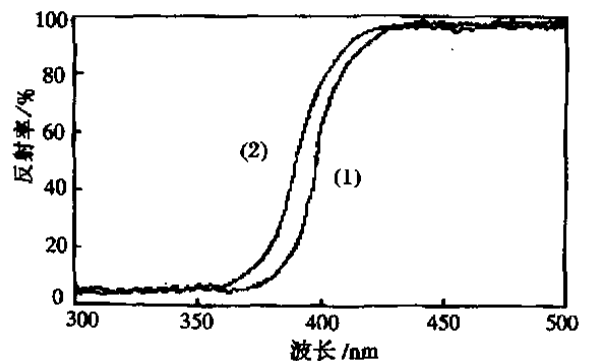


图5 TiO_2 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的 UV-Vis 漫反射光谱
Fig. 5 UV-Vis diffuse reflection spectra of TiO_2 (500°C) and $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ (500°C)

参考文献:

- [1] Andrew M, Stephen L H. An overview of semiconductor photocatalysis[J]. *J of photochem and photobiol A:Chem*,1997,108:1-35.
- [2] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders[J]. *J Phys Chem*,1977,81:1484-1490.
- [3] Leland J K, Bard A J. Photochemistry of Colloidal Semiconducting Iron Oxide Polymorphs[J]. *J Phys Chem*, 1987,91:5076-5084.
- [4] Li Q S, Kazunari Domen, Naito S. Photocatalytic Synthesis and Photocomposition of ammonia over SrTiO₃ and BaTiO₃ based Catalysts[J]. *Chem Lett*, 1983,135:321-330.
- [5] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. *Chem R*, 1995,95:69-96.
- [6] 徐安武,刘汉钦,李玉光. NO₂ 气相光催化氧化降解研究[J]. *高等学校化学学报*, 2000,21 (8):1252-1256.
- [7] 高远,徐安武,祝静艳,刘汉钦. RE/TiO₂ 用于 NO₂ 光催化的研究[J]. *催化学报*,2001,22(1):53-56.
- [8] Hino M, Kobayashi S, Arata K. Reactions of butane and isobutane catalyzed by zirconium oxide treated with sulfate ion solid superacid catalyst[J]. *J Am Chem S*, 1979, 101(21): 6439-6441.
- [9] 李红,杨辉荣,黄承亚. 固体超强酸 TiO₂/SO₄²⁻—沸石分子筛催化合成邻苯二甲酸二辛酯[J]. *石油化工*,1998,27(6):399-402.

Preparation of a solid superacid catalyst SO₄²⁻/TiO₂ and its photocatalytic oxidation activity

GAO Yuan¹, XU An-wu²

(1. *Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China;*

2. *Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)*

Abstract: A solid superacid catalyst SO₄²⁻/TiO₂ has been prepared by the precipitation and wet impregnation method, and characterized with XRD, BET, XPS, and UV-Vis diffuse reflection spectra. The photocatalytic activities have been evaluated by the degradation of nitrite. The results indicate that the photocatalytic activity and the structural properties of TiO₂ are greatly improved by sulfation. The sulfated TiO₂(SO₄²⁻/TiO₂) is possessed of larger specific surface area, and yields higher redox potential, thus leading to the enhanced photocatalytic oxidation activity. The sample calcined at 600°C and containing 8% SO₄²⁻ shows the most effective photocatalytic oxidation on nitrite.

Key words: titanium dioxide; photocatalysis; oxidative degradation; nitrites