

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

杜金菊¹, 徐安武², 祝静艳²

(1. 中山大学测试中心, 广东 广州 510275;

2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用沉淀—浸渍法制备固体超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 纳米粒子, 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, 有利于反应物吸附, 同时产生吸收带边蓝移及禁带宽度增加, 从而, 产生较大的氧化还原势, 与 TiO_2 相比, 光催化氧化活性显著提高. 焙烧温度 600 °C 时催化剂活性最好.

关键词: 固体超强酸; $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$; 光催化氧化; NO_2^-

中图分类号: O643; X5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 03-0048-04

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^[1,2]. 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、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 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, $\text{SbF}_5/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 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^[3,4], 不过, 将固体超强酸用作光催化剂的研究尚少见报道. 本文制备固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 并考察其光催化氧化性能, 利用 XRD、BET、XPS 及 UV—Vis 漫反射光谱对固体超强酸结构进行表征, 并对固体超强酸光催化过程的酸性作用机理作了初步解释.

1 实 验

1.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 样品合成与表征

$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂制法是先制取 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 蒸馏水放于 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 $\varphi=28\%$ 氨水 20 mL, 继续搅拌 30 min, 室温下放置 24 h, 吸滤, 然后用蒸馏水洗涤 2 次, 在 100 °C 干燥 24 h.

将上述制得的 H_4TiO_4 粉碎成 100 目粉末, 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, 使固体表面吸附 SO_4^{2-} , 风干后在空气中于 300~700 °C 下焙烧 3 h, 取出后室内自然冷却, 研碎备用. TiO_2 催化剂利用溶胶—凝胶法 (sol-gel) 法制备.

样品晶相结构在日本理学 D/max 3A 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$. 工作电压/电流为 35 kV/25 mA. UV—Vis 漫反射光谱分析在 SHIMADZU (Japan) 2501PC 型上测定, BaSO_4 作标准样. XPS 分析在 Kratos AXIS HS 型 ESCA 能谱仪上进行, $\text{Al K}\alpha$ 为 X 光源, 以 C1s 能级结合能 285.0 eV 为标准.

利用 Carlo Erba 1800 型比表面积分析仪, BET 法测定样品的比表面积.

标准光催化剂 P-25 是德国 Degussa 公司产品, 粒径为 30 nm, 比表面积为 $50 \text{ m}^2/\text{g}$, 组成为 $w=70\%$ 的锐钛矿、 $w=30\%$ 的金红石. 未经处理直接使用.

1.2 光催化活性测定

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 (上海亚明灯具厂), 主波长为 365 nm; 冷阱和反应池均为圆柱形, Pyrex 玻璃制成. 实验条件为: NO_2^- 的初始浓度 $1.20 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 反应温度为 298 K; 电磁搅拌; 催化剂用量: 1.0 g/L. 进行光催化反应之前, 先

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29973059)

收稿日期: 2000-10-16; 作者简介: 杜金菊 (1972—), 女, 助理工程师, 通讯联系人: 徐安武.

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 = $\Delta c/c_0 \times 100\% = [(\text{初始吸光值 } A_0 - \text{降解后的吸光值 } A) / \text{初始吸光值 } A_0] \times 100\%$ (c_0 : NO_2^- 初始浓度, c : NO_2^- 平衡浓度, $\Delta c = c_0 - c$).

2 结果分析与讨论

2.1 催化剂的光催化氧化活性

图 1 所示的是 3 种催化剂对 NO_2^- 光催化氧化降解效果. 显然, 超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 及 P-25 对 NO_2^- 光催化氧化活性均比溶胶-凝胶法制的 TiO_2 的活性要高得多. 尽管 P-25 对 NO_2^- 初始氧化速率要高于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, 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^- 降解非常完全, 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.

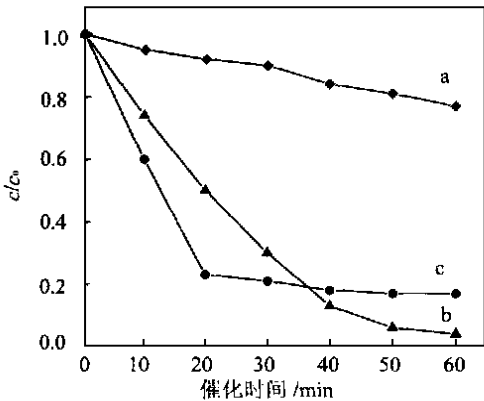


图 1 不同催化剂光催化氧化降解 NO_2^- 的 c/c_0-t 关系图

Fig 1 Normalized concentration vs reaction time for NO_2^- photocatalytic oxidation over three kinds of catalysts a TiO_2 (sol-gel); b $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ (600 °C); c P-25

焙烧温度对催化剂光催化氧化活性影响很大. 不同热处理温度下制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂

活性如图 2 所示. 对于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂 (SO_4^{2-} 的质量分数为 8%), NO_2^- 氧化转化率随热处理温度升高而增加, 在 600 °C 时达最大值. 随着煅烧温度进一步提高, 对 NO_2^- 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, 所以一般是在 550 ~ 650 °C 之间, 即接近于表面超强酸中心分解的温度下进行, 可制得高活性固体超强酸催化剂.

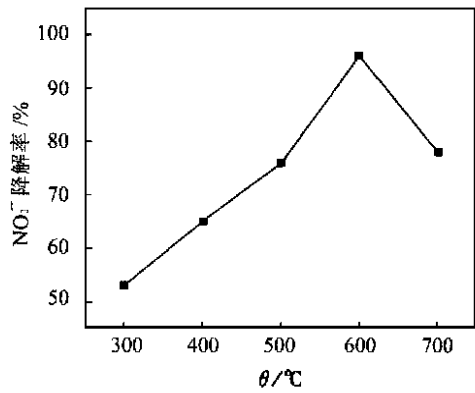


图 2 热处理温度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化氧化性能影响
Fig 2 Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalysts

图 3 考察了不同 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. 对于 NO_2^- 光催化氧化反应, SO_4^{2-} 最佳负载量为 8%. 随着 SO_4^{2-} 质量分数增加, 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.

2.2 超强酸化对催化剂表面结构的影响

表 1 所示的是几种催化剂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 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 随煅烧温度的提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^[5]. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂对 NO_2^- 吸附量远大于 TiO_2 样品, 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

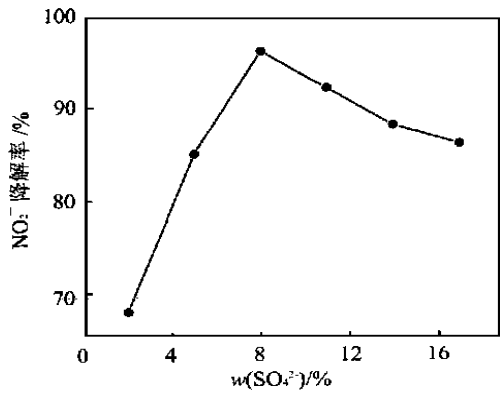


图 3 不同 SO_4^{2-} 质量分数的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的光催化氧化活性

Fig 3 Photocatalytic oxidation of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalysts with different mass fraction of SO_4^{2-} loadings

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.

表 1 不同 TiO_2 催化剂结构参数及对 NO_2^- 吸附量

Tah 1 Characteristics of different TiO_2 catalysts and the amount of NO_2^- adsorption

催化剂	粒径/ nm	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	金红石质 量分数/%	NO_2^- 吸 附量/%
$\text{TiO}_2(500\text{ }^\circ\text{C})$	20	45	0	4
P-25(Degussa)	30	50	20	8
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2(400\text{ }^\circ\text{C})$	17	78	0	21
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2(500\text{ }^\circ\text{C})$	21	70	0	25
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2(600\text{ }^\circ\text{C})$	26	62	0	37
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2(700\text{ }^\circ\text{C})$	40	28	11	18

山口等^[6]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是由一个充当 L 酸中心(路易斯酸中心)的金属阳离子,和一个含有两个 S=O 共价键的硫酸根配位构成的.由于 S=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 $\text{Ti}_2\text{p}_{3/2}$ 结合能从 458.4 eV (TiO_2 样品) 提高到 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.

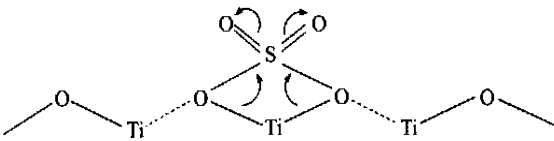


图 4 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的表面酸性中心结构示意图

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

从样品 TiO_2 及样品 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 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,使得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的光催化氧化效率提高.

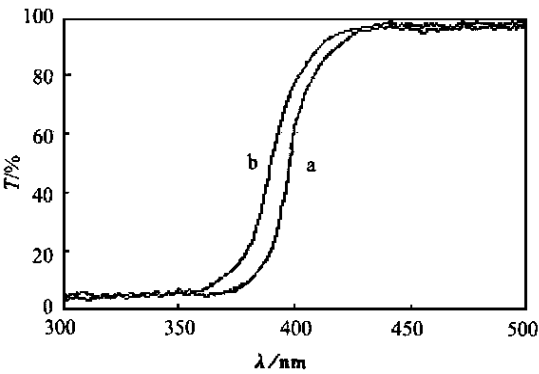


图 5 TiO_2 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 样品的 UV-Vis 漫反射光谱

Fig 5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of catalysts
a $\text{TiO}_2(500\text{ }^\circ\text{C})$; b $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2(500\text{ }^\circ\text{C})$

3 结 论

本文通过对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的制备、表征及光催化氧化活性研究,发现固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 对 NO_2^- 的光催化氧化活性明显高于标准光催化剂 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,吸收边出现蓝移,产生较大的氧化还原势,同时催化剂表面酸性的增强加快了光生电子从 TiO_2 导带向表面酸性的转移,使得界面间电子转移这一速度控制步骤的速度常数增加,同时也抑制了电子与空穴的重新

复合，使得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂对 NO_2^- 光催化氧化活性大大提高。有关固体超强酸催化剂的酸性作用机制的深入研究正在进之中。

参考文献：

[1] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95: 69—96.
[2] 徐安武, 刘汉钦, 李玉光. NO_x 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.

[3] 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 Soc, 1979, 101(21): 6439—6441.
[4] 李红, 杨辉荣, 黄承亚. 固体超强酸 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ —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.
[5] 符春林, 魏锡文. 二氧化钛晶型转变研究进展[J]. 材料导报, 1999, 13(3): 37—38.
[6] 孙履厚. 精细化工新材料与技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998. 269—270.

Preparation of Solid Superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ and Evaluation of Their Photocatalytic Oxidation Activity

DU Jin ju¹, XU An wu², ZHU Jing yan²

(1. Instrumental Analysis and Research Center, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalysts were prepared by the precipitation and wet impregnation, and characterized by XRD, BET, XPS, and UV-Vis diffuse reflection spectra. Their photocatalytic activities were evaluated by the degradation of nitrite. The results indicated that the photocatalytic activity and structural properties of TiO_2 were greatly improved by sulfation. The sulfated TiO_2 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$) possessed higher specific surface area, and the band gap of them increased and the band edge blue shifted, thus yielding a larger redox potential and leading to the enhanced photocatalytic oxidation activity. The sample calcined at 600 °C showed the most effective for the photocatalytic oxidation of nitrite.

Keywords: solid superacid; $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$; photocatalytic oxidation; nitrite