

TiO₂ 基固体超强酸的制备及光催化性能研究

彭少洪^{1,3} 张渊明² 钟 理^{*,1}

(¹ 华南理工大学化工与能源学院, 广州 510640)

(² 暨南大学化学系, 广州 510632)

(³ 广州城市职业学院, 广州 510405)

关键词: 掺杂; SO₄²⁻/TiO₂; 光催化; 邻硝基苯酚

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)12-2258-05

Preparation of TiO₂-based Solid Superacid and Its Photocatalytic Performance

PENG Shao-Hong^{1,3} ZHANG Yuan-Ming² ZHONG Li^{*,1}

(¹ College of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

(² Department of Chemistry, Ji'nan University, Guangzhou 510632)

(³ Guangzhou City Polytechnic, Guangzhou 510405)

Abstract: SO₄²⁻/TiO₂ photocatalysts doped with various ions (W, La, N) were prepared. The prepared catalysts were characterized by XRD, IR and UV-Vis. Their photocatalytic activity for the oxidation of *o*-nitrophenol under light irradiation was also investigated. Results show that photocatalytic activities of the doped samples are improved in the order of N < La < W. The soaking concentration of H₂SO₄ and the calcination temperature has great effect on the activity.

Key words: doped; SO₄²⁻/TiO₂; photocatalysis; *o*-nitrophenol

半导体氧化物 TiO₂ 对很多有机污染物吸附较强、催化氧化活性高, 因此它在环境污染治理方面扮演极其重要的角色, 被广泛用于光催化处理多种有机物, 但常规二氧化钛半导体光催化剂较低的量子效率(约 4%)使其应用受到一定程度的制约^[1]。1979 年 Hino^[2]等首次报道无卤素型 SO₄²⁻/M_xO_y 固体超强酸体系以来, 引起化学工作者极大关注。固体超强酸催化剂如 SO₄²⁻/TiO₂, SbF₅/SiO₂/TiO₂ 等是一类新型酸催化剂, 广泛用于酯化反应、苯衍生物烷基化、烯烃齐聚等。研究发现, 基于 SO₄²⁻改性的 TiO₂ 固体超强酸催化剂对于有机物具有较高的光催化氧化活性^[3,4], 并且具有很好的稳定性和抗湿性能。Muggli

等^[5]也比较了 SO₄²⁻/TiO₂ 和德国

Degussa 公司的 P-25 对庚烷、乙醇、乙醛、甲苯的气相光催化降解活性, 结果发现有机物更容易覆盖在 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂上, SO₄²⁻/TiO₂ 比 P-25 具有更好的光活性, 增加表面酸位的数目和强度是一条行之有效的改进光催化氧化的新途径。为了进一步提高 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂的光催化性能, 本工作通过对 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂分别掺杂阳离子 W、La 和阴离子 N, 制成修饰改性的固体超强酸 SO₄²⁻/TiO₂, 并选取废水中具有代表性的邻硝基苯酚为例, 以可见光和紫外光为光源, 在自制的光催化反应器上研究不同离子掺杂的 SO₄²⁻/TiO₂ 光催化剂对邻硝基苯酚的光

收稿日期: 2006-07-07。收修改稿日期: 2006-09-06。

广东省自然科学基金项目(No.05200555)。

*通讯联系人。E-mail: gzpsh@tom.com

第一作者: 彭少洪, 男, 37 岁, 讲师, 博士研究生; 研究方向: 多相光催化。

催化降解行为。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器:光催化反应器(自制);GGZ-125W 高压汞灯(上海亚明灯泡厂);752 紫外光栅分光光度计(上海精密仪器有限公司)。

主要试剂:邻硝基苯酚(分析纯,上海化学试剂厂)、钛酸丁酯(化学纯,广州化学试剂厂)、无水乙醇(分析纯,广州化学试剂厂)、尿素(分析纯,广州东红化工厂)、钨酸钠(分析纯,上海试剂二厂)、冰醋酸(分析纯,广州东红化工厂)、硝酸镧(化学纯,广州化学试剂厂)。

1.2 光催化剂的制备

1.2.1 掺氮 SO₄²⁻/TiO₂ 光催化剂的制备

称取 28.2 g 尿素溶于 300 mL 无水乙醇中,在不断搅拌下滴加 40 g 钛酸丁酯,滴加完毕后继续搅拌 3 h,然后放入 80 °C 烘箱烘干,得到白色前驱物,研磨成粉末。然后按每克粉末加入 5 mL H₂SO₄ 溶液的配比,分别取纯水和浓度为 0.2、0.5、1.0 mol·L⁻¹ 的硫酸溶液浸渍 6 h,100 °C 干燥,分别在 450、500、550 °C 下于马弗炉中焙烧 3 h,制得相应的掺氮 SO₄²⁻/TiO₂ 光催化剂。

1.2.2 掺钨 SO₄²⁻/TiO₂ 光催化剂的制备

量取 17 mL Ti(OC₄H₉)₄ 溶于 22 mL 无水乙醇中,搅拌下缓慢滴入 5 mL 冰醋酸、2 mL 去离子水和 22 mL 无水乙醇的混合液,不断搅拌,在形成均匀透明的 TiO₂ 溶胶后未形成凝胶前,缓慢滴入 0.058、0.176、0.300 g 钨酸钠水溶液,继续搅拌 3 h,形成凝胶后,静置 48 h,100 °C 干燥,研磨成粉。制得 WO₃ 掺杂量为 1%、3%、5% 的 TiO₂-WO₃ 粉末。按每克 TiO₂-WO₃ 加入 5 mL H₂SO₄ 溶液的配比,分别取纯水和浓度为 0.1、0.2、0.3 mol·L⁻¹ 的硫酸溶液浸渍 TiO₂-WO₃ 6 h,100 °C 干燥,分别在 450、550、650 °C 下于马弗炉中焙烧 3 h,制得相应的 SO₄²⁻/TiO₂-WO₃ 光催化剂。

1.2.3 掺镧 SO₄²⁻/TiO₂ 光催化剂的制备

用硝酸溶解 La₂O₃(纯度为 99.9%)制备 La(NO₃)₃·6H₂O,稀释后定容成标准溶液;室温下,将钛酸丁酯与所需的一半乙醇混合,制成 A 液;将另一半乙醇与定量的水、盐酸、冰醋酸以及不同比例的(NO₃)₃·6H₂O 标准溶液混合制成 B 液。然后在剧烈搅拌下将 B 液缓慢滴入 A 液中,即可形成均匀透明不同掺镧

量的溶胶,形成凝胶后,静置 48 h,100 °C 干燥,研磨成粉。制得一系列不同掺镧量的纳米 TiO₂ 粉末^[6]。然后按每克粉末加入 5 mL H₂SO₄ 溶液的配比,分别取纯水和浓度为 0.2、0.5、1.0 mol·L⁻¹ 的硫酸溶液浸渍 6 h,100 °C 干燥,分别在 450、500、550 °C 下于马弗炉中焙烧 3 h,制得相应的掺镧 SO₄²⁻/TiO₂ 光催化剂。

1.3 催化剂表征

催化剂 XRD 采用日本理学 D/max-III A 型 X 射线衍射仪,辐射源为 Cu K α , $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$,工作电压 30 kV,电流 30 mA,扫描范围为 20°~80°,扫描速度为 2°·min⁻¹。样品的红外(德国 Bruker 公司 EQUINOX55 傅立叶变换红外光谱仪)测试范围 4000~500 cm⁻¹,KBr 压片。样品的紫外-可见漫反射光谱在 Varian Carry 500 型 UV-Vis-NIR 分光光谱仪上测定,采用小积分球附件,以标准 BaSO₄ 粉末为参比,测试样品为粉末,400 目过筛,扫描范围为 190~800 nm。

1.4 光催化反应

采用自制的光催化反应器(容积为 500 mL 的玻璃夹套)。将 0.2 g 光催化剂与 400 mL 浓度为 20 mg·L⁻¹ 的邻硝基苯酚水溶液混合均匀后,倒入反应器内,外层用自来水冷却,可见光催化实验用滤光玻璃滤去 400 nm 以下的紫外光,紫外光催化实验用 125 W 高压汞灯直接光照,液面与光源相距 12 cm,同时以 120 mL·min⁻¹ 的速率向溶液底部通入空气。每隔一段时间用移液管移取约 5 mL 反应液,离心分离光催化剂,用 752 紫外光栅分光光度计测定反应液的吸收光谱,根据吸收波长 278 nm 处的吸光度计算邻硝基苯酚水溶液浓度的变化,实验温度控制在(22 ± 1) °C。试样的光致降解率 $D=[(A_0-A)/A_0] \times 100\%$ 。上式中, A_0 :试样光照前吸光度, A :光照时间为 t 时试样的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

2.1.1 XRD

不同离子掺杂的 SO₄²⁻/TiO₂ 光催化剂的 XRD 图谱示于图 1。由图可以看出,TiO₂ 超强酸化后,除了 TiO₂ 以外,并没有任何含硫及掺杂离子的特征衍射峰,说明掺杂的离子并没有形成新的物种,而是高度分散在 TiO₂ 晶格内部。图中的二氧化钛峰值相对尖锐,强度也高,说明所成晶型很好。样品为锐钛矿

和金红石两种晶形的混晶。通常认为以锐钛矿和金红石两种晶形存在的混晶 TiO_2 光催化剂活性较高。

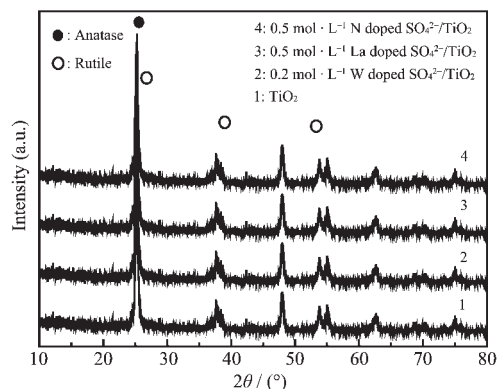


图 1 不同离子掺杂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of different catalysts

2.1.2 IR

从不同离子掺杂的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化剂的红外光谱图可以看到 (图 2), 样品在 1384 、 1131 、 1043 cm^{-1} 处存在吸收峰, 说明催化剂表面有含硫物种存在, 能诱导产生强酸中心, 这与文献^[7]报道的一些 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸在此范围内存在吸收峰的结果相符。一般情况下, $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸的 FTIR 光谱分别在低波数 $900\sim 1300$ cm^{-1} 及高波数 $1300\sim 1400$ cm^{-1} 存在特征吸收峰, 低波数处的吸收表明, $\text{S}=\text{O}$ 键具有部分双键的特性; 高波数处的吸收表明, $\text{S}=\text{O}$ 键具有高度共价双键的特性; 1384 cm^{-1} 处有一尖锐的吸收峰, 这表明催化剂样品表面与 SO_4^{2-} 螯合形成双配位结构, 而且没有形成硫酸盐。根据上述结构, 可以推断, 受 $\text{S}=\text{O}$ 的强吸电子诱导效应, 金属钛上的电子将向氧原子偏移, 导致表面钛离子的正电性显著增强。 Ti^{4+} 的正电性增强有利于 TiO_2 导带上的光生电子向表面迁移, 因而光催化量子效率提高。

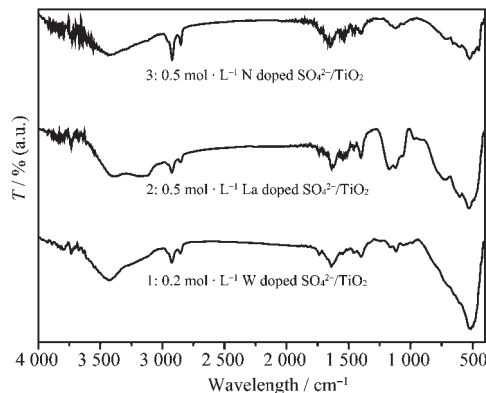


图 2 不同离子掺杂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化剂的 IR 谱图

Fig.2 IR spectra of different ion doped catalysts

2.1.3 UV-Vis

图 3 为 TiO_2 和 N 掺杂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂样品的紫外漫反射光谱, 与 TiO_2 的谱图相比, N 掺杂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 谱图的吸收带边明显发生红移, N 掺杂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 样品在可见光区 ($400\sim 500$ nm) 都有一定的吸收, 至于原因, 目前还没有一个确定的说法, 这可能是 N 的掺杂在 TiO_2 的禁带中引入杂质能级造成的。

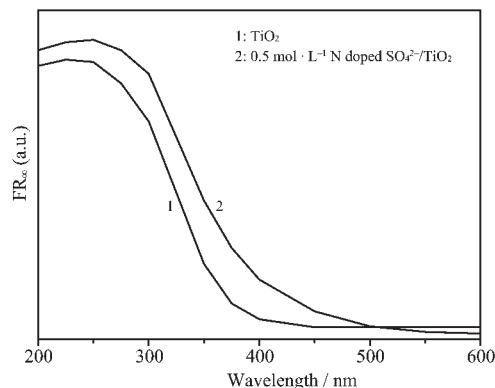


图 3 样品的紫外漫反射图谱

Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of samples

2.2 结果分析

2.2.1 不同掺杂离子催化剂的对光催化性能

表 1 列出了经实验确定的最佳温度焙烧后的最佳硫酸浓度浸渍的各离子掺杂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化剂和国际标准光催化剂 P-25 在反应时间为 15、30、45 min 时对邻硝基苯酚的降解率。

从表中可以看出, 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 掺钨 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化剂对邻硝基苯酚的降解率最高, 30 min 可达 97%, 其次为掺镧 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化剂, 效果最差的掺氮 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化剂也比 P-25 略高。但如果在可见光下进行光催化反应, 掺氮光催化剂的降解率是 P-25 的 3.6 倍 (见表 2), 因为氮的掺杂使 TiO_2 的带隙变小, 吸收带发生红移, 使之具有可见光活性, 从而使掺氮 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的可见光催化活性增强^[8,9]。

2.2.2 掺杂量对光催化活性的影响

图 4 是掺杂不同 WO_3 量的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (550 $^{\circ}\text{C}$) 催化剂对邻硝基苯酚的光催化降解率曲线。可以看出, 当 $w_{\text{WO}_3}=3\%$ 时, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 光催化剂的活性最高, 30 min 降解率达到 97%。有关研究结果表明, 掺入 WO_3 时, TiO_2 导带上光生电子可有效地转移至 WO_3 导带上, 从而还原氧, 并可形成 W(V) 形态。此外, 由于 W^{6+} 离子的半径为 62 pm, 与 Ti^{4+} 离子的

表 1 各掺杂光催化剂对邻硝基苯酚的降解率

Table 1 Effect of degradation ratio of orth-nitrophenol on photocatalysts doped with various ions (UV)

Sample	1#			2#			3#			4#		
Reaction time / min	15	30	45	15	30	45	15	30	45	15	30	45
Degradation ration / %	25	46	60	77	97	—	74	93	—	42	54	68

1#: P-25; 2#: 0.2 mol·L⁻¹ W doped SO₄²⁻/TiO₂; 3#: 0.5 mol·L⁻¹ La doped SO₄²⁻/TiO₂; 4#: 0.5 mol·L⁻¹ N doped SO₄²⁻/TiO₂.

表 2 不同硫酸浓度浸渍掺氮光催化剂对邻硝基苯酚的降解率(可见光)

Table 2 Effect of degradation ratio of orth-nitrophenol on N-photocatalysts with the different SO₄²⁻ quantity (visible-light)

Sample	1#			2#			3#			4#		
Reaction time / h	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4
Degradation ration / %	10	14	19	47	54	57	60	67	70	50	58	61

1#: P-25; 2#: 0.2 mol·L⁻¹ N doped SO₄²⁻/TiO₂; 3#: 0.5 mol·L⁻¹ N doped SO₄²⁻/TiO₂; 4#: 1.0 mol·L⁻¹ N doped SO₄²⁻/TiO₂.

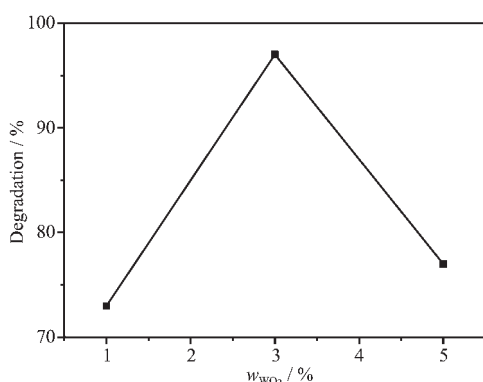


图 4 不同钨掺杂量的 0.2 mol·L⁻¹ SO₄²⁻/TiO₂ 的光催化剂对邻硝基苯酚的降解曲线

Fig.4 Degradation ratio curve of orth-nitrophenol degraded by 0.2 mol·L⁻¹ SO₄²⁻/TiO₂ photocatalyst with different wolfram doping amount

半径 68 pm 相近,可取代晶格位置上的 Ti⁴⁺,从而更容易吸收临近 TiO₂ 产生的光生电子。然而,当钨掺入量过多时,因为 W⁶⁺是 d 轨道空的可变价离子,在一定程度上争夺 TiO₂ 本身的电子,造成 TiO₂ 中的空穴浓度增大,n 型光响应减弱,光催化活性下降。并且,过多 WO₃ 的存在,也可能使其由电子转移中心变成电子复合中心,光生电子与空穴分离的效率下降,同样使催化剂的光催化活性降低^[10]。

实验证明掺杂钨确实能改善 SO₄²⁻/TiO₂ 光催化性能,其中以掺杂钨物质的量的分数为 0.5% 的光催化活性最高,但随着掺杂量的进一步增加,催化活性反而有所降低,这可能是由于 La³⁺ 的离子半径为 115 pm,远大于 Ti⁴⁺ 的 68 pm,在两者界面上,Ti⁴⁺ 进入 La₂O₃ 的晶格代替了 La³⁺,引起电荷的不平衡,为了平衡电荷,更多 OH⁻ 的被吸收到其表面,而这些表面附着 OH⁻ 能够接受光生空穴。这样就降低了光生空

穴和电子重新复合的几率,提高了光生电子和空穴的分离,从而表现出更好的光催化活性。但是当掺杂多的钨时,过量的 La³⁺ 就以 La₂O₃ 的形式沉积在 TiO₂ 晶粒的表面,降低了 SO₄²⁻/TiO₂ 的有效比表面积,而且由于 La₂O₃ 的带隙能较大,在紫外-可见光照射下,不会引起光催化反应,从而引起 SO₄²⁻/TiO₂ 光催化活性降低^[11]。

2.2.3 影响超强酸催化剂的其他因素

不同的硫酸浸渍液浓度影响催化剂的光催化活性。实验证明掺钨 SO₄²⁻/TiO₂ 光催化剂的最佳硫酸浸渍液浓度为 0.2 mol·L⁻¹,掺钨 SO₄²⁻/TiO₂ 光催化剂的最佳硫酸浸渍液浓度为 0.5 mol·L⁻¹,掺氮 SO₄²⁻/TiO₂ 光催化剂的最佳硫酸浸渍液浓度为 0.5 mol·L⁻¹。一般来讲,SO₄²⁻/TiO₂ 固体酸催化剂酸强度随着浸渍液 H₂SO₄ 浓度的升高而增强,当 c_{H₂SO₄}=0.5~1.0 mol·L⁻¹ 时,SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂的酸强度最高,具有超强酸性;随着 H₂SO₄ 浓度的进一步升高,催化剂酸强度反而降低导致催化剂光催化活性降低。这可能是由于过量的 SO₄²⁻ 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。

在不同焙烧温度下制备的掺杂 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂活性差异很大。发现在 550 °C 下焙烧的掺钨 SO₄²⁻/TiO₂、500 °C 下焙烧的掺钨 SO₄²⁻/TiO₂、450 °C 下焙烧的掺氮 SO₄²⁻/TiO₂ 光催化剂活性最高。这可能是由于焙烧温度过高时,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 450~550 °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。

2.3 光催化剂的稳定性

本工作分别对各掺杂离子固体超强酸催化剂的

稳定性能进行了考察。光催化降解反应结束后,将催化剂离心分离出来,用去离子水洗涤烘干后,重复使用 5 次后未见邻硝基苯酚的降解率急剧下降,催化剂的稳定性较好。结果发现,催化剂随着重复使用次数的增加,活性缓慢下降,可能是由于催化剂表面的活性组分发生溶脱损失所致。因此,把重复使用 5 次后的光催化剂重新用硫酸浸渍、焙烧、再使用,发现活性可以恢复到比较接近新制催化剂的水平,说明表面超强酸化对催化剂活性有较大的影响。

3 结 论

用不同浓度硫酸浸渍,制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化剂,分别掺杂不同含量的钨、镧、氮离子,制得掺杂固体超强酸光催化剂;

(1) 掺钨 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化剂最佳处理条件为用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液浸渍, WO_3 掺杂量为 3%, 550°C 焙烧。反应 30 min 可使邻硝基苯酚降解 97%;

(2) 掺镧 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化剂最佳处理条件为用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液浸渍, La_2O_3 掺杂量为 0.5%, 500°C 焙烧。反应 30 min 可使邻硝基苯酚降解 93%。

(3) 掺氮 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化剂最佳处理条件为用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液浸渍, 450°C 焙烧。掺氮 TiO_2 经超强酸化后,可见光催化活性明显增加,掺氮 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化剂在可见光下光催化降解邻硝基苯酚的活性是 P-25 的 3.6 倍。

(4) 各掺杂离子固体超强酸催化剂的稳定性能较好,重复使用 5 次后未见邻硝基苯酚的降解率急

剧下降。

参考文献:

- [1] SU Wen-Yue(苏文悦), FU Xian-Zhi(付贤智), WEI Ke-Mei(魏可镁). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phy.-Chim. Sinica)*, **2001**, **17**(1):28~31
- [2] Hino M, Kobayashi S, Arata K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, **101**(21):6439~6441
- [3] Xie Chao, Xu Zili, Yang Qiujiang, et al. *Journal of Molecular Catalysis A*, **2004**, **217**:193~201
- [4] Colon G, Hidalgo M C, Navio J A. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, **45**:39~50
- [5] Muggli D S, Ding Lefei. *Applied catalysis B: Environmental*, **2001**, **32**:181~194
- [6] ZHENG Huai-Li(郑怀礼), TANG Ming-Fang(唐鸣放), GONG Ying-Kun(龚迎昆), et al. *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi (Spectroscopy and Spectrol Analysis)*, **2003**, **23**(2):246~248
- [7] YANG Shui-Jin(杨水金), LUO Yi(罗 义), BAI Ai-Min(白爱民), et al. *Huaxue Shiji(Chem. Agent)*, **2004**, **26**(5):305~307
- [8] SU Wen-Yue(苏文悦), CHEN Yi-Ling(陈亦琳), FU Xian-Zhi(付贤智), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **2002**, **23**(7):1398~1400
- [9] YANG Shui-Jin(杨水金), LUO Yi(罗 义), BAI Ai-Min(白爱民), et al. *Huaxue Shiji(Chem. Agent)*, **2004**, **26**(5):305~307
- [10] CHEN Ying-Zhi(成英之), ZHANG Yuan-Ming(张渊明), TANG Yu(唐 渝). *Cuihua Xuebao (Chin. J. Catal.)*, **2001**, **22**(2):203~205
- [11] LIU Qi(刘 崎), CHEN Xiao-Qing(陈晓青). *Gongye Cuihua (Industrial Catalysis)*, **2004**, **12**(6):33~35