

溴代甲烷在 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 上的光催化降解

苏文悦,付贤智*,魏可镁(福州大学光催化研究所,福州 350002 E-mail: xzfu@fzu.edu.cn)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂,运用 XRD、BET 比表面测定、FTIR 等技术对催化剂进行了表征,并在微型常压连续反应装置上进行 CH_3Br 光催化反应性能考察.结果表明, SO_4^{2-} 引入 TiO_2 体系使得催化剂的结构和光催化性能得到显著改善. SO_4^{2-} 负载量为 9%,烧结温度为 450℃时, $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂的光催化活性最高; $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂对反应物料中的水汽有很好的耐受性;当反应温度低于 85℃时,提高反应温度,有利于改善对 CH_3Br 的光催化反应活性,表观活化能约为 $19.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应温度在 85℃~105℃区间时, CH_3Br 的光催化降解表观活化能为 0.

关键词: CH_3Br ; $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$; 光催化

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)02-04-0091

Photocatalytic Degradation of Bromomethane on Sol-Gel Derived $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$

Su Wenyue, Fu Xianzhi*, Wei Ke mei (Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002 E-mail: xzfu@fzu.edu.cn)

Abstract: $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ photocatalysts were prepared by sol-gel method and characterized by X-ray diffraction (XRD), FTIR spectroscopy and N_2 sorption analysis applying BET method. Photocatalytic decomposition of CH_3Br in air stream was studied over $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ photocatalysts under the different reaction conditions. The results showed that the addition of SO_4^{2-} to TiO_2 greatly enhanced its structural and photocatalytic properties. The optimum concentration of SO_4^{2-} on TiO_2 was 9% wt and the best calcination temperature was 450℃. Moreover, the sulfated TiO_2 ($\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$) exhibited excellent stability of activity under the moist reaction condition. When the reaction temperature was below 85℃, the reactivity of bromomethane was enhanced with increasing reaction temperatures, and the apparent Arrhenius activation energy was $19.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. In the reaction temperature range of 85℃~105℃, the apparent Arrhenius activation energy was zero.

Key words: bromomethane; $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$; photocatalysis

溴代甲烷是一种毒性大,分布范围广的有机污染物^[1].以常规 TiO_2 光催化降解溴代甲烷,存在稳定性较差,容易失活的缺点.本文用溶胶-凝胶法合成了以 SO_4^{2-} 改性的 TiO_2 光催化剂,考察了光催化剂烧结温度、 SO_4^{2-} 负载量、反应物料中的水分、反应温度等催化剂制备及反应条件对溴代甲烷在 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂上反应性能的影响,并结合 XRD、BET 比表面积测定和 FTIR 等表征结果对 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂的反应行为进行了解释.

1 实验

1.1 催化剂的制备

实验所用的 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂是在室温

基金项目:国家自然科学基金项目(29843003);国家产业化前期关键技术开发项目(98-03);福建省自然科学基金(B9820001)和教育部留学回国人员科研启动基金项目(1999-363)

作者简介:苏文悦(1969~),女,博士生,讲师,主要研究方向为光催化.

收稿日期:2000-04-28

* 联系人.

下将一定量钛的醇盐[$\text{Ti}(\text{OBu})_4(\text{C.P.})$]于剧烈搅拌下缓慢滴加到适量去离子水中,继续搅拌 30 ~ 60 min,加入 $\text{HNO}_3(\text{A.R.})$ 使溶液 pH 等于 1 ~ 2,长时间持续搅拌将得到透明溶胶,将溶胶在 60 °C 下缓慢烘干,得到半透明干凝胶,以 TiO_2 干凝胶为载体,每 g TiO_2 以 1 ml 不同浓度的 H_2SO_4 溶液浸渍,经 100 °C 烘干 5 h,再经不同温度高温烧结 3 h 而成。

1.2 催化剂表征

催化剂样品的比表面积测定在 ZXP-5 型自动吸附仪测定。XRD 分析采用日本理学 D/MAX3C 型 X 射线衍射仪, $\text{CoK}\alpha$ 射线,功率 35 kV × 15 mA,晶粒大小是利用 Scherrer 公式由衍射线宽度求得,晶相百分含量是根据下式求得:

$$\text{rutile} = \frac{1}{\frac{A}{R} \times 0.884 + 1} \times 100\%$$

其中, A 和 R 分别是锐钛矿和金红石的衍射峰面积,常数 0.884 是散射因子^[2]。FT-IR 光谱图是以 KBr 固体压片在 PE Spectrum 2000 FTIR 光谱仪上记录。

1.3 CH_3Br 的光催化反应实验

实验在自制的微型常压连续反应装置上进行。反应器由一根石英玻璃管和 4 支 4 W 荧光紫外灯管(主波长 365 nm)组成。催化剂粒径 14 ~ 24 目,装样量为 0.6 g,流速为 20 ml/min,反应产物由在线色谱(HP6850, Porapak R 填充柱)每隔 30 min 自动取样分析,反应物 CH_3Br 为 0.0500% ± 0.0002% 钢瓶标准气(南京空港特种气体有限公司),稀释气体为零空气。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

(1) BET 和 XRD 不同烧结温度的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂(含 9% SO_4^{2-})的相结构和晶粒大小的 XRD 测试结果及 BET 比表面积列于表 1 中。

从表 1 可知,随着烧结温度从 473 K 升到 723 K, BET 比表面从 177.5 m^2/g 减小到

143.4 m^2/g ,晶粒大小由 5.7 nm 增大到 8.3 nm,表面积的减少和晶粒的增长并不显著,而且晶相为锐钛矿型结构;而烧结温度从 723 K 升高到 873 K 后,晶粒增大及表面积减少明显,并有较多金红石形成,对照 FTIR 谱图(图 1)结果,说明晶粒的增长及表面积的减少与 SO_4^{2-} 的流失相对应,这说明 SO_4^{2-} 修饰的 TiO_2 光催化剂具有较高的结构稳定性。

表 1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂(含 9% SO_4^{2-})的结构参数

催化剂	烧结温度 / K	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	锐钛矿 / %	晶粒大小 / nm
ST200	473	177.5	100	5.7
ST300	573	173.5	100	6.2
ST400	673	150.7	100	6.9
ST450	723	143.4	100	8.3
ST500	773	134.2	91	9.0
ST600	873	52.8	70	13.6

(2) FTIR 图 1 是不同烧结温度的催化剂(SO_4^{2-} 含量为 9%)的 FTIR 谱图,样品 ST300, ST400 的谱图与 ST200 相似。由 1000 ~ 1300 cm^{-1} 的 SO 键反对称伸缩振动区域的图谱可见,当烧结温度小于 500 °C 时,在 1215、1136、1043 cm^{-1} 处有 3 个强度、峰位大致相同的 SO 键吸收带。由于桥式配位吸附的最高 SO 反对称伸缩振动吸收峰应在 1200 cm^{-1} 以下,螯合双配位吸附的最高 SO 反对称伸缩振动吸收峰应在 1200 cm^{-1} 以上,故 1215、1136、1043 cm^{-1} 吸收带可归属于 SO_4^{2-} 在 TiO_2 表面的螯合双配位吸附^[3],且 3 处的吸收带只当烧结温度大于 450 °C 后,随烧结温度提高呈强度下降趋势,但未觉察位置移动。此外,不同 SO_4^{2-} 含量的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂在 450 °C 烧结 3 h 后的 FTIR 谱图,除 SO 键吸收带强度有所区别外,与 ST450 谱图相似。因此, SO_4^{2-} 在 TiO_2 表面的吸附方式不因烧结温度的不同,以及不同 SO_4^{2-} 含量而改变,其表面结构如图 2;当烧结温度大于 450 °C 后,烧结温度的提高使 SO_4^{2-} 逐步脱附,ST600 样品中仅含有微量 SO_4^{2-} 残余。

2.2 光催化性能

(1) 光催化剂的组成与光催化活性的关系

图 3 表示 SO_4^{2-} 负载量不同的 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂(烧结温度 450°C) 活性稳定后(反应 3h), CH_3Br 的光催化降解转化率. 纯 TiO_2 的光催化效果明显低于负载一定量 SO_4^{2-} 的 TiO_2 样品, 负载 9%(重量百分比)的 SO_4^{2-} 时, $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂(表示为 ST450) 的光催化活性最高.

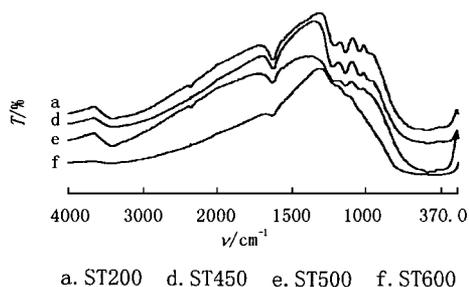


图 1 不同烧结温度的 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂(含 9% SO_4^{2-}) 的 FTIR 谱图

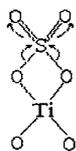


图 2 SO_4^{2-} 在 TiO_2 表面的整合双配位结构

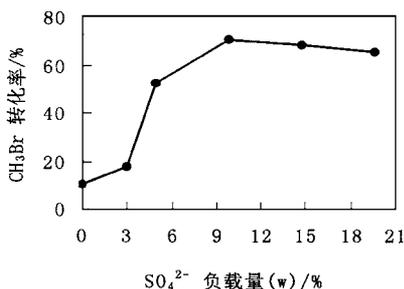


图 3 不同 SO_4^{2-} 含量的 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂的光催化活性

SO_4^{2-} 与 TiO_2 表面形成双齿配位结构(图 2), 由于诱导效应使得表面 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, 使得光生电子与空穴的分离效率提高, 因而光催化量子效率提高. 但当 SO_4^{2-} 负载量过大时, 由于催化剂表面被 SO_4^{2-} 过度覆盖而影响

紫外光的吸收, 从而使得催化剂的光催化活性有所下降.

(2) 烧结温度与光催化活性的关系 烧结温度对 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂(SO_4^{2-} 含量为 9%) 光催化活性的影响如图 4 所示. 催化剂活性稳定后, CH_3Br 的转化率随样品烧结温度升高而增加, 于 450°C 左右达到最大, 烧结温度进一步升高, CH_3Br 的转化率下降. $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂经 450°C 煅烧具有最佳的光催化活性, 这可能与固体超强酸的形成为有关, 本研究的酸性研究结果表明, 经 450°C 煅烧的 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂具有最强的酸性. 当烧结温度大于 450°C 后, 随着 SO_4^{2-} 的流失, 光催化本征活性较低的金红石晶相逐渐增加, 催化剂颗粒变大, 表面积下降, 使得催化剂的光催化活性随之逐渐下降.

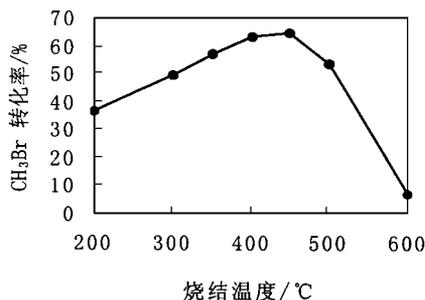


图 4 烧结温度对 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂光催化活性的影响(SO_4^{2-} 含量为 9%)

(3) 反应条件对催化活性的影响 在反应气流中添加一定量(2%(V)) 水蒸气, 考察水蒸气对 ST450 光催化活性的影响, 从图 5 可见, 催化剂活性达到稳定后, 水蒸气对 ST450 催化剂的溴代甲烷光催化降解性能影响不大, $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂良好的抗湿性对于光催化技术的实际应用具有重要意义.

反应温度是影响气相光催化反应的重要因素之一, 在 $35 \sim 105^\circ\text{C}$ 区间考察了反应温度对光催化活性的影响, 测定了不同温度下反应达稳态后, CH_3Br 在 ST450 催化剂上的转化率, 其结果如图 6 所示. 从图 6 中可见, 在 $35 \sim 85^\circ\text{C}$ 区间, 光催化活性随着反应温度的升高而显著增强; 在 $85 \sim 105^\circ\text{C}$ 区间, 反应温度对光催化活性几乎没有影响.

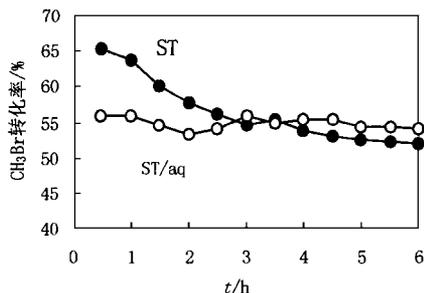


图 5 水分对 ST450 催化剂光催化活性的影响

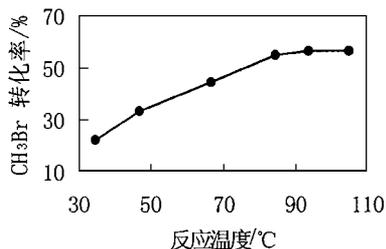


图 6 反应温度对 ST450 催化剂光催化活性的影响

2.3 反应动力学

光催化反应通常遵循一级反应动力学. 溴代甲烷在 ST450 上的光催化降解速度常数与温度的关系如图 7. 表观速率常数 K_{app} 根据下面的方程得到:

$$K_{app} = (v/W) \ln[1/(1-x)]$$

其中, v 是 CH_3Br 的体积流速, W 是催化剂的重量, x 是反应达到稳定后 CH_3Br 的转化率^[5].

从图 7 中可以看出在 $85^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$ 温度区间, 表观速率常数 K_{app} 几乎与温度无关, 其 Arrhenius 表观活化能为 0. 由于半导体的光激发步骤受温度的影响很小, 因此在这个温度区间, CH_3Br 在 ST450 上的光催化降解速率可能仅取决于光生电子和光生空穴的产生, 其表观活化能为零. 而在 $35^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 的温度区间, $\ln K_{app}$ 与 $1/T$ 呈现出较好的线形关系, 其表观活化能 E_{app} 约为 $19.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这表明在 $35^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 区间, CH_3Br 的光催化降解速率可能与反应物分子或中间产物在催化剂表面的扩散和迁移、以及活性中心上反应产物的脱附等步骤有关.

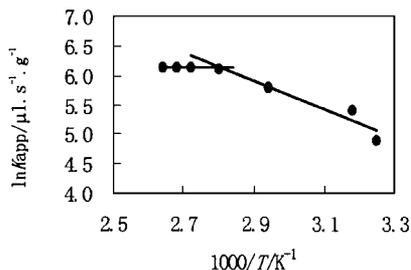


图 7 溴代四烷在 ST450 上的光催化降解速度常数与温度的关系

3 结论

- (1) TiO_2 硫酸化后, 光催化活性增强.
- (2) $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂样品的制备条件对其光催化性能影响显著, 对于 CH_3Br 的光催化氧化反应, SO_4^{2-} 负载质量分数为 9%, 烧结温度为 450°C 的 ST450 催化剂具有最高的光催化活性.
- (3) $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂具有良好的耐湿性, 反应物料中的水蒸气对催化剂稳态活性影响不大.

- (4) 当反应温度低于 85°C 时, 提高反应温度, 有利于改善对 CH_3Br 的光催化反应活性. 反应温度在 $85^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$ 区间时, CH_3Br 在 ST450 上的光催化降解表观活化能为 0, 在 $35^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 的反应温度区间, 表观活化能约为 $19.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

参考文献:

- 1 Blake D M. Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. National Renewal Energy Laboratory, 1997. 13.
- 2 Fu Xianzhi, Clark L A, Yang Qing et al. Enhanced Photocatalytic Performance of Titanian-Based Binary Metal Oxides: $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2 / \text{ZrO}_2$. Environmental Science & Technology, 1996, 30: 647 ~ 653.
- 3 王燕茗, 陈长章, 罗军华等. $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 、 $\text{PO}_4^{3-} / \text{TiO}_2$ 、 $\text{BO}_3^{3-} / \text{TiO}_2$ 系列固体酸的酸性、结构和晶相的研究. 结构化学, 1999, 18(3): 175 ~ 181.
- 4 Hoffmann M R et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chemical Review, 1995, 95(1): 69 ~ 96.
- 5 Katsanos N A, karaiskakis G, Niotis A. Catalytic Hydrodesulfurization of Thiophene Studied by the Reversed-Flow Gas Chromatography Technique. J. Catal., 1985, 94: 376 ~ 384.