文章编号: 1001-3555(2001)01-0047-04

氢还原二氧化钛光催化降解磺基水杨酸的研究

刘 鸿,吴合进,孙福侠,姚永禄,吴 鸣,李文钊 (中国科学院大连化学物理研究所,辽宁大连116023)

摘 要:研究了由偏钛酸在不同温度下焙烧制成的 TD₂,经氢还原后用于光催化降解磺基水杨酸(SSal)以及 TD₂ 的漫反射光谱和荧光光谱特征 结果表明,锐钛型 TD₂ 在经 550 氢还原处理 120 m in 后,光催化活性明 显提高;600 条件下焙烧制得的 TD₂,经氢还原后其光催化降解 SSal 的反应活性最高 漫反射光谱结果表明,800 条件下焙烧制得的 TD₂,开始出现转晶现象,从锐钛型逐渐向金红石型过渡 TD₂ 荧光光谱的荧光峰面积 (*F*)和倍频峰面积(*R*)的比值越大,TD₂ 光催化降解 SSal 的活性越高 提出了氢还原后 TD₂ 的光催化作用机制 关键 词:光催化;二氧化钛;磺基水杨酸;氢还原 中图分类号:O 643 32 文献标识码: A

以 T D₂ 作为催化剂光催化氧化有机污染物, 在近 20 年中得到了广泛的关注^[1~3]. T D₂ 因其价 廉易得、无毒,且稳定性好,是一种广泛使用的光 催化剂 通常可通过物理(浸渍法等)、化学(溶胶-凝胶、电化学沉积法等)方法向 T D₂ 晶格中引入金 属"小岛",以加速光生电子-空穴的转移,提高催化 剂的光催化活性 Harris 等^[4]报道了金红石型 T D₂ 通过氢还原后导电性能明显改善,同时在 T D₂ 的 表面产生了 T i³⁺.在以前的工作中发现,氢还原处 理能显著提高商品 T D₂ 光催化降解苯酚的活性^[5]. 我们将偏钛酸在不同温度下焙烧制得 T D₂,考察 了氢还原前后的 T D₂ 光催化降解磺基水杨酸 (SSal)的活性,还研究了 T D₂ 的漫反射光谱和荧 光光谱特征

1 实验部分

采用主波长为 365 nm 的 6W 紫外线杀菌灯为 光源 光催化反应装置同文献[6]报导,通过鼓入 空气的方法来维持粉末 T O $_2$ 悬浮体系的搅拌状态 温度控制在 22 ± 1 用 H C O $_4$ 和 N a O H 调节溶液 的 pH 值至 5.5 采用 H itach 200-10 U V V is 分光 光度计,在 207 nm 处测量 SSa1 溶液的吸光度, SSa1 浓度分析标准工作曲线的摩尔消光系数为 2 941 × 10^4 (m o l · cm)⁻¹,线性相关系数为0 9996 实验中使用的偏钛酸为自制,制备的 T D 2 为锐钛 型,其它试剂均为分析纯,所用水为蒸馏水

将 T D 2 样品在一定压力下制成圆片,用装有 积分球的 H ITA CH I200-10 型紫外-可见分光光度 计测 300~ 500 nm 的漫反射光谱,用标准氧化镁作 参比 用 H ITA CH M PF-4 型荧光光谱仪测 T D 2 荧光光谱 狭缝宽度 10 nm;倍增电压 700 mV.所 有样品的最大激发波长为 250 nm,扫描范围300~ 600 nm.

XRD 实验采用日本产RigakuD/MAX-rb 型X 射线衍射仪(CuKα, 0 15418 nm).

2 结果与讨论

2 1 氢还原后 TD₂ 的光催化性能

表1列出了不同TD2光催化降解SSal的一级 反应动力学常数 可以看出,在不同温度下焙烧制 得的样品,在氢还原前后的光催化活性顺序不一 样。在500,600和700 焙烧制成的TD2经氢还 原后,其催化活性均有明显的提高,在600 焙烧 制成的TD2活性提高最显著。从图1可以看出, TD2在氢处理后吸附SSal的能力反而下降,说明 光催化活性的提高,不是由于TD2表面吸附能力 的增强,而只能是因其表面态发生了较为明显的 变化

作者简介: 刘 鸿, 男, 30岁, 博士后.

收稿日期: 2000-06-26; 修回日期: 2000-09-12

基金项目:中国科学院重大项目(KJ951-A1-505)和中国国家博士后基金资助项目.

表1不同催化剂降解 SSal 的一级反应动力学 常数(k)和线性相关系数(R)

48

Table 1 First order rate constants (k) and correlated coefficients (R) of SSal degradations over different TD₂ samples

treatment treatment treatment conditions $k (m \text{ in}^{-1})$ R $k (m \text{ in}^{-1})$ R TD ₂ (500 0 0.01695 0.94323 0.02189 0.97861 TD ₂ (600 0 0.01241 0.98685 0.02988 0.9826 TD ₂ (700 0 0.01138 0.97923 0.02668 0.98026	Preparation conditions		Before hydrogen		A fter hydrogen
k (m in ⁻¹) R k (m in ⁻¹) R T $D_2(500)$ 0 0.01695 0.94323 0.02189 0.97861 T $D_2(600)$ 0 0.1241 0.98685 0.02988 0.9826 T $D_2(700)$ 0.01138 0.97923 0.02668 0.98026			treatm ent		treatment
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$k ({\rm m \ in^{-1}})$	R	$k (\text{m in}^{-1}) = R$
$TD_2(600)$) 0 01241 0 98685 0 02988 0 9826 $TD_2(700)$) 0 01138 0 97923 0 02668 0 98026 $TD_2(700)$) 0 01146 0 96262 0 02668 0 98026	T 10 ₂ (500)	0 01695	0 94323	0 02189 0 97861
$TD_{2}(700)$) 0 01138 0 97923 0 02668 0 98026	T 10 ₂ (600)	0 01241	0. 98685	0 02988 0 9826
	T iO 2 (700)	0 01138	0. 97923	0 02668 0 98026
$TD_2(800)$) 0.00146 0.98638 0.00113 0.95114	T 10 ₂ (800)	0 00146	0. 98638	0 00113 0 95114

 TD_2 的光催化活性随着焙烧温度的升高而降低, 焙烧制成的 T D 2, 其光催化性能较差 在 800 从 XRD 结果(图 2 和图 3)可知, 这是因为经 800 焙



图 2 氢处理前 T O_2 的 XRD 谱图

Fig 2 XRD of T D 2 before hydrogen treatment

H-500: prepared at 500

烧制成的 T O_2 中金红石型已占很大比例 XRD 结 果表明. 氢还原过程不能改变 TO_2 的结晶型

2 2 TD2 的漫反射光谱

半导体材料最基本的光吸收是从能带到能带或 到激子态的吸收,也就是一个电子从价带到导带的 跃迁, 基本吸收最显著的特点是吸收系数的快速上 升,并可据此来确定半导体的能隙,即可根据" 吸 收边 '来估计能隙的大小 而能隙的大小与晶型密 切相关, 对锐钛型 T O_2 , 其能隙约为 3 2 eV; 对金 红石型 TD_2 ,其能隙约为 3.0 eV. 锐钛型 TD_2 的 理论吸收边应在 387 nm 附近, 金红石型 T O_2 的理 论吸收带边应在 413 nm 附近

不同温度焙烧制成的 T D 2, 其氢还原前后的 漫反射光谱分别见图 4 和图 5. 由图可见, 所有的 样品都有明显的吸收带边,说明它们都具有半导体



焙烧制成的 T D2 氢处理前后的吸附等温线 图 1 600 Fig 1 A dsorption isotherms of T D 2 prepared at 600



图 3 氢处理后 TO₂ 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD of T D 2 with hydrogen treatment

, then hydrogen treatment T-500: prepared at 500

without hydrogen treatment The others are on the analogy of this

特性 从总体上看,样品的吸收边随焙烧温度的升 高而逐渐红移 经 500~ 700 焙烧制成的催化剂 TO₂, 其晶型应主要为锐钛矿型; 焙烧温度大于



Fig 4 DRS of T D₂ before hydrogen treatment

800 $, TO_2$ 开始转晶, 其晶型应以金红石型为 主、简单的氢还原处理不能改变 TO_2 的晶型特征、

© 1995-2004 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

此与 XRD 分析结果一致

2 3 TD2 的荧光光谱特征

图 6 显示, 经 800 焙烧制成的催化剂的荧光 峰明显减弱且红移, 表明经该焙烧温度所得 T D 2 的禁带宽度较小, 相应产生荧光的能级间隙较小 同时, 焙烧温度在 500, 600, 700 的样品的荧光 峰接近 387 nm, 其晶型为锐钛矿型, 而焙烧温度为 800 的样品的荧光峰在 413 nm 附近, 已表现出 明显的金红石型特征^[7].

通常,半导体样品的荧光峰反映受激发的电荷 分离和表面电子转移的数量,电荷分离越多,则样 品的荧光峰越强,即F值越大;而倍频峰则反映催





图 6 氢还原前(a)、后(b)TD2 的荧光光谱



强,则其倍频峰越弱,即 R 值越小 若一个催化剂 有较好的光催化活性,则其吸收入射光的能力就应 越强,其受激发的电荷分离和表面电子的转移数量 就应越多,即这时物质的特征荧光峰较强而倍频荧 光峰较弱,也就是 F /R 较大 研究发现,荧光光谱 的荧光峰面积(F)和倍频峰面积(R)的比值与 T D 2 光催化降解苯酚的活性之间有很好的对应关系^[8]. 根据图 6 的结果,用荧光峰和倍频峰的面积值之比 F/R对焙烧温度作图(见图 7).由图 7 可知,随着 焙烧温度的升高,氢还原T D 2 的F/R值和k值先



引入 研究表明, TO2 晶格中引入氢后, 其表面态 发生了变化, 产生了一定数量的低价钛, 同时, TO2 导电性能也有所改善, 有利于光生电子空穴 的转移, 减少了复合几率, 因而导致光催化活性的 明显提高

可以认为,表面光生电子空穴的转移主要是通 过表面态进行的 当 T D₂ 晶格中引入氢后,表面 上存在一定数量的表面态,且其在光生电子空穴的 转移中起主要作用 同时,引入的氢以- OH 的形 式存在,也已通过红外光谱得到证明^[4].因此,氢 还原后 T D₂ 的光催化可能的作用机制如下:

$$R ed_{bulk} R ed_{surface}$$
(1)

$$[\text{HOT i}(\mathbf{N} \cdot \boldsymbol{\delta})] + h \overline{\leftarrow} [\text{HOT i}(\mathbf{N} \cdot \boldsymbol{\delta})]^* \qquad (2)$$

$$[\text{HO T i}(\mathbf{N} \cdot \boldsymbol{\delta}]^* + e \overline{\leftarrow} [\text{HO T i}(\mathbf{N} \cdot \boldsymbol{\delta}] \qquad (3)$$

 $[HOTi(N-\delta]^* + Red_{surface} O_x + e$ (4)

式(1)表示反应的有机物(Red)从溶液本体向H-TO₂表面传递,是传质过程;式(2)反映了表面态 的产生过程;式(3)显示光生电子通过表面态进行 传递;式(4)表明有机物通过表面态被氧化 针对 具体情况,还需要进一步的工作以确认其速度控制 步骤

3结 论

7

不同温度下由偏钛酸经焙烧制成的 T D₂,经 氢还原后锐钛型 T D₂ 表面态得到改善,光催化活 性有明显提高 T D₂ 荧光光谱上的 *F*/*R* 值与降解 SSal 的一级反应动力学常数成正比关系 有可能

从TD2荧光光谱上的F/R值来预测其光催化活性

参考文献:

- Hoffmann M R, Martin S T, ChoiW, et al Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis
 [J] Chan Rev, 1995, 95: 69~96
- Byrne JA, Eggins BR, Brown NMD, et al Immobilisation of TD₂ Pow der for the Treatment of Polluted Water[J] Appl CatalB: Environ, 1998, 17: 25~36
- [3] Ollis D F. Contam inant Degradation in Water[J] Environ S ci Technol, 1985, 19(6): 480~ 484
- [4] HarrisL A, Schum acher R. The Influence of Preparation on Semiconductor Rutile (TD₂) [J] J Electrochem Soc: SOL ID -STATE SCITECH, 1980, 27 (5): 1 186~ 1 188
- [5] 孙奉玉,吴 鸣,李文钊,等. 二氧化钛表面光学特
 性与光催化活性的关系[J] 催化学报, 1998, 19(2):
 121~124
- [6] Leng Wenhua, Liu Hong, Cheng Shao 'an, et al Kinetics of Photocatalytic Degradation of Aniline in Water over TD₂ Supported on Porous Nickel[J] J Photochem Photobiol A: Chemistry, 2000, 131: 125
- [7] 孙奉玉,吴 鸣,李文钊,等. 二氧化钛的尺寸与光 催化活性的关系[J] 催化学报, 1998, **19**(3): 229
- [8] 孙福侠, 吴 鸣, 吴合进, 等. 倍频荧光法在研究 TD2光催化活性中的应用[C] 第七届全国青年学术 会议论文集,中国成都, 1999 59~60

Study of Photocatalytic Degradation of Sulfosalicylic Acid on Titanium Dioxided Reduce by Hydrogen

L IU Hong, WU He-jin, SUN Fu-xia, YAO Yong-lu, WU M ing, L IW en-zhao

(D alian Institute of Chemical Physics, The Chinese A cademy of Sciences, D alian 116023, China) **Abstract** The photocatalytic degradation of sulfosalicylic acid (SSal) on TD₂ prepared from H₂TD₃ and reduced by hydrogen was investigated The relationship between their DRS (diffuse reflection spectroscopy) and FS (fluorescence spectroscopy) characteristics, and the first order constants of the degradation reactions have been studied The results show that the photocatalytic activity of TD₂ to degrade SSal is improved after hydrogen reduction. It is found that the TD₂ prepared from H₂TD₃ at 600 and then reduced in hydrogen atmosphere for 120 m in is more active in photocatalytic degradation of SSal than the TD₂ prepared at other temperatures It is suggested that the transition from anatase to rutile TD₂ happens when the preparation temperature is up to 800 . The results of FS indicate that, the larger of the area ratio betw een the fluorescence peak (F) and the second hamonic generation peak (R), the larger the first order constants of the photocatalytic reactions of SSal

Key words: Photocatalysis; Titanium dioxide; Sulfosalicylic acid; Hydrogen reduction

© 1995-2004 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

50