

SO₄²⁻/TiO₂ 光催化还原 Cr(VI) 的研究*

江 芳 郑寿荣 郑 正** 郭照冰 袁守军 帖靖玺 陈立强

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210093)

摘 要 将溶胶-凝胶法制备的 SO₄²⁻/TiO₂ 在不同温度下焙烧得到了具有不同特性的催化剂, 用 X 射线衍射 (XRD)、热重-差热分析 (TG-DTA)、氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD)、静态吸附等手段对催化剂进行了表征. 研究了不同特性的 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂光催化还原 Cr(VI) 的行为, 并对其影响因素进行了分析. 结果表明: SO₄²⁻/TiO₂ 在 300—600℃ 下焙烧均具有较高的催化效率, 而在 700℃ 及 800℃ 下焙烧其催化活性显著降低. SO₄²⁻/TiO₂ 的这种催化特性是由其吸附性能、晶相组成及表面酸量决定的.

关键词 SO₄²⁻/TiO₂, 光催化, Cr(VI), 还原, 焙烧温度.

目前, 处理废水中 Cr(VI) 的方法主要有: 化学还原法、离子交换法、活性炭吸附法等. 其中化学还原法操作复杂, 会消耗大量的还原药剂并产生难以回收的含铬污泥, 而离子交换法和吸附法只是从废水中分离出 Cr(VI), 并未使 Cr(VI) 还原成毒性较小的 Cr(III). SO₄²⁻/TiO₂ 因具有制备工艺简单、热稳定性好、能抑制颗粒随焙烧温度升高快速长大等优势, 有效地提高了 TiO₂ 的催化效率, 已被用于催化降解环境中的有机污染物^[1-4].

本文通过采用不同的焙烧温度, 获得了具有不同特性的 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂, 并将其和 Cr(VI) 的光催化还原行为进行了关联.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

室温下将 40ml 钛酸丁酯 (CP) 溶解在 200ml 异丙醇 (AR) 中, 接着缓慢加入 20ml 异丙醇和 20ml 蒸馏水的混合液, 搅拌 30min 后, 过滤、洗涤、烘干得到 TiO₂ 干凝胶.

将 1g 干凝胶加到 5ml 的 0.2mol·l⁻¹ 稀硫酸中浸渍 24h, 浸渍后的凝胶经 80℃, 12h 烘干后分别在 300—800℃ 下焙烧 4h, 得到不同特性的 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂, 以 SO₄²⁻/TiO₂-x 表示, x 表示焙烧温度.

1.2 催化剂的表征

样品的 XRD 分析使用日本理学 RigaKu 公司 D/max-RA 型 X 射线衍射仪, Cu 靶 (K_{α1}, λ = 1.54056Å). 操作条件: 40kV, 100mA, 扫描范围: 20—75°; TG-DTA 分析在 NETZSCH STA 449C 型热重-差热分析仪上进行; 加热速度: 10℃·min⁻¹, 温度范围: 20—800℃; NH₃-TPD 实验在一个自制的 TPD 装置上进行. 100mg 样品在 N₂ 氛围中于 450℃ 活化 1h, 冷却到 100℃ 后开始吸附 NH₃, 吸附 15min 后于 150℃ 吹扫 1h, 接着以 10℃·min⁻¹ 的加热速度从 150℃ 升温至 450℃, NH₃ 的脱附量采用热导检测器检测.

1.3 吸附实验

将 50ml pH 为 2.5, 初始浓度为 1—70 mg·l⁻¹ 的含 Cr(VI) 溶液置于 100ml 的锥形瓶中, 加入 0.05g 的 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂, 于恒温振荡器上 (20℃) 振荡 24h. 过滤除去催化剂后用分光光度法分析溶液中 Cr(VI) 的浓度. Cr(VI) 在 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂上的吸附量可用方程 (1) 计算:

$$Q_e = (C_0 - C_e) V/M \quad (1)$$

式中, Q_e 为平衡吸附量 (mg·g⁻¹); C₀ 与 C_e 分别为 Cr(VI) 的初始浓度与平衡浓度 (mg·l⁻¹); V 为

溶液的体积 (l); M 为所用的催化剂的质量 (g).

1.4 光催化反应实验

光催化反应实验在自制的 NDC 型光反应器中进行, 用 500W 高压汞灯作为光源. 取 500ml pH 为 2.5, Cr(VI) 浓度为 $40\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的溶液与 0.5g 的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂在反应器中混合, 搅拌 100min, 达到吸附平衡后, 开启汞灯, 每隔一定时间取样一次, 过滤除去催化剂颗粒后用分光光度法分析溶液中 Cr(VI) 的浓度. 总的光反应时间约为 180min.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 和 TG-DTA 分析

图 1 为不同焙烧温度下 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的 XRD 图谱. 其中衍射角 2θ 为 25.4° , 37.8° , 48° 分别归属为锐钛矿相的 (101), (004), (200) 晶面的衍射峰, 27.5° , 36.4° , 41.2° 为金红石相的 (110), (101), (111) 晶面的衍射峰. 从图 1 可以看出: 随着焙烧温度的升高, 样品中的锐钛矿相含量逐渐增加, 结晶愈来愈完全. 到 800°C 时, 锐钛矿全部转变成金红石.

选取 CuO 作为内标物, 以 950°C 焙烧下 TiO_2 中所含金红石的量为 100% 计, 将一定质量比的催化剂和 CuO 粉末充分混合后作 XRD 分析^[5], 通过催化剂与 CuO 最强衍射峰相对二者质量的比较, 可以得到相应的晶相含量 (图 2).

催化剂的平均晶粒尺寸大小可以根据 Scherrer 公式^[6]求得:

$$d = k\lambda / (B \cdot \cos\theta) \quad (2)$$

式中, d 为晶粒的平均直径 (\AA); k 是常数 (0.89); λ 为 X 射线的波长 ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$); B 为最强衍射峰的半峰宽 (弧度); θ 为最强衍射峰对应的角度 (度). 计算结果列于表 1. 从表 1 可以看到: 随着焙烧温度的增加, 催化剂晶粒尺寸逐渐增大, 800°C 焙烧后的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 晶粒的直径是 300°C 下焙烧的 11 倍多. 晶粒尺寸的增大将使颗粒的比表面积减小, 从而影响催化剂的吸附性能.

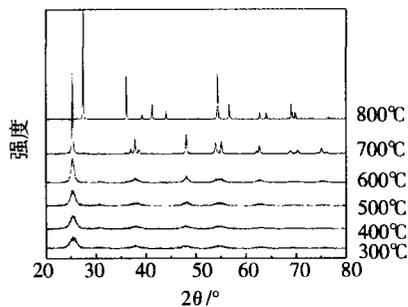


图 1 不同焙烧温度下 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalysts at different calcination temperatures

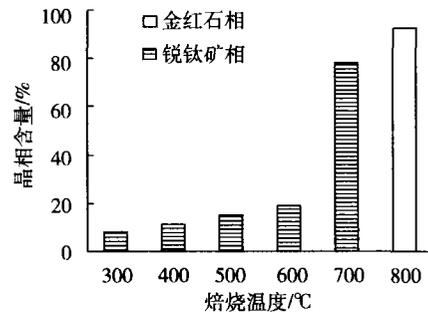


图 2 不同焙烧温度下 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 中的晶相含量

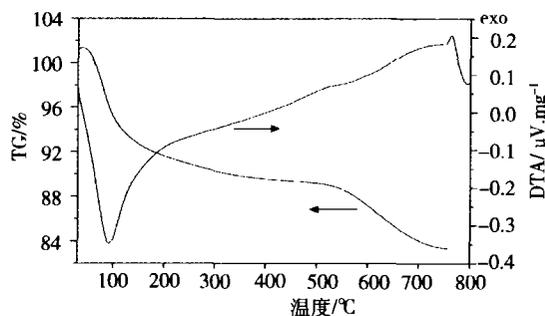
Fig. 2 Crystalline content of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalysts at different calcination temperatures

表 1 不同焙烧温度下 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的平均晶粒尺寸

Table 1 Average crystallite size of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalysts at different calcination temperatures

焙烧温度/ $^\circ\text{C}$	300	400	500	600	700	800
晶粒尺寸/nm	5.7	6.0	6.2	10.3	31.3	67.4

图 3 为催化剂的 TG-DTA 曲线. TG 曲线上有两个失重峰, 从室温到 250°C 附近有一个 13.6% 的重量损失, 这主要是催化剂中吸附水的损失; 此外, 在 $560\text{--}750^\circ\text{C}$ 还有一个 6.64% 的重量损失, 这主要是因为催化剂上的 SO_4^{2-} 的分解或脱附; DTA 曲线显示: 在 760°C 左右有一个尖锐的放热峰, 这是锐钛矿相向金红石相的晶相转变过程中的放热所致^[2].

图3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的 TG-DTAFig. 3 TG-DTA curve of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

2.2 吸附等温线

不同焙烧温度下, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附等温线可按 Langmuir 吸附等温方程拟合, 拟合结果列于表 2. Langmuir 吸附等温方程^[7] 如式 (3) 所示:

$$Q = Q_0 b C / (1 + b C) \quad (3)$$

式中, Q 为平衡浓度为 C 时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); Q_0 为催化剂的最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); b 为吸附常数 ($1 \cdot \text{mg}^{-1}$).

从表 2 可以看出, 随着焙烧温度的升高, 催化剂的吸附能力 (Q_0) 逐渐降低, 这主要是因为随着焙烧温度的升高晶粒逐渐聚集长大, 造成比表面积减少所致.

表 2 Langmuir 吸附等温方程的参数

Table 2 Parameters of Langmuir adsorption isotherms

催化剂	$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2 - 300$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2 - 400$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2 - 500$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2 - 600$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2 - 700$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2 - 800$
$Q_0/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	4.25	4.15	3.93	2.40	0.77	0.24
$b/1 \cdot \text{mg}^{-1}$	0.032	0.0325	0.036	0.051	0.05	0.18

2.3 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的光催化降解

经分析: $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化降解 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的反应符合假一级反应动力学, 这与 Ku 等^[8] 采用 TiO_2 为催化剂获得的结果一致. 速度方程可表示如下:

$$r = dC/dt = K_{\text{app}} C \quad (4)$$

式中, K_{app} 为表观速度常数, C 为光照时间为 t 时 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

两边积分可得:

$$\ln C = \ln C_0 - K_{\text{app}} \cdot t \quad (5)$$

根据直线斜率可以求出表观速度常数 K_{app} , 不同焙烧温度下催化剂的 K_{app} 列于表 3.

表 3 不同焙烧温度下 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的表观速度常数 (K_{app})Table 3 K_{app} of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalysts at different calcination temperatures

焙烧温度/°C	300	400	500	600	700	800
$K_{\text{app}}/\text{min}^{-1}$	0.0063	0.0067	0.0079	0.0073	0.0032	0.002

从表 3 可以看出, 催化剂在 300—600°C 下焙烧, 其 K_{app} 变化不大, 继续升高焙烧温度将使 K_{app} 明显降低, 其中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2 - 500$ 的 K_{app} 值最大 (0.0079 min^{-1}), 这一表观的降解效果可以从以下三个方面进行分析. (1) 吸附量: 一般来说, 催化剂吸附量增大将会提高光催化的效率^[9], 这主要是因为光催化反应都是发生在催化剂的表面, 吸附是光催化反应的前提步骤. 然而从表 2 和表 3 中发现, 吸附量和 K_{app} 并不呈线性关系, 如: $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2 - 500$ 的最大吸附量为 $3.93 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (低于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2 - 300$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2 - 400$), 却具有最大的 K_{app} 值, 因此, 除了吸附量外, 还有其它因素影响光催化效果.

(2) 晶相组成: 通常认为锐钛矿相的催化活性高于金红石相, 为了直观的分析催化剂中锐钛矿晶型对光催化效果的影响, 我们引入了内在速度常数 (K_{in}) 这一概念, 以消除吸附量的影响:

$$K_{in} = K_{app} / (Q_0 \cdot b) \quad (6)$$

不同催化剂的锐钛矿含量与内在速度常数 (K_{in}) 的关系见图 4, 从图 4 可以看出, 随着锐钛矿含量的增加, 内在速度常数逐渐增大, 说明锐钛矿含量的增加有利于光催化活性的提高. 注意到 SO_4^{2-}/TiO_2-700 偏离了该线性增加, 这主要是由于 SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂上的 SO_4^{2-} 的分解或脱附造成了催化剂表面酸性位的减少. (3) 表面酸量的影响: 苏文悦等^[10]用 IR 和 Raman 光谱研究了 SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂表面的酸性, 结果表明: 由于 TiO_2 上的 S=O 键具有很强的诱导效应, 使得表面 Ti^{4+} 的 Lewis 酸性增强, 当催化剂吸附少量水时, 水分子中的 H^+ 极易解离出来而形成 Bronsted 酸中心, 从而使催化剂表面酸度增强. 为了直观的说明 SO_4^{2-}/TiO_2 表面的酸量对光催化还原 Cr(VI) 的影响, 我们采用 Na_2CO_3 溶液将 SO_4^{2-}/TiO_2 表面的 SO_4^{2-} 洗脱下来, 然后在相同晶型条件下 (XRD 结果显示洗脱前后催化剂具有相同的晶型) 分析表面酸性的影响.

图 5 为 SO_4^{2-}/TiO_2-500 用 Na_2CO_3 溶液洗脱前后的 NH_3 -TPD 曲线, 曲线的积分面积代表催化剂表面酸量的大小, 从图 5 可以看出, 用 Na_2CO_3 溶液可以有效的降低 SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂表面的酸量.

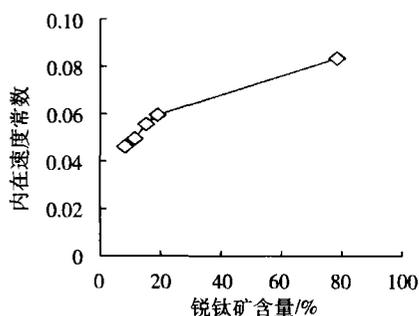


图 4 锐钛矿含量对内在速度常数的影响

Fig. 4 The influence of anatase content on intrinsic rate constants

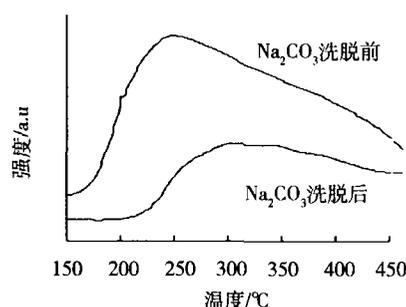


图 5 用 Na_2CO_3 洗脱 SO_4^{2-}/TiO_2-500 前后的 NH_3 -TPD 曲线

Fig. 5 NH_3 -TPD profiles of SO_4^{2-}/TiO_2-500 catalyst before and after washed with Na_2CO_3 solution

图 6 为 SO_4^{2-}/TiO_2-500 用 Na_2CO_3 溶液洗脱前后 Cr(VI) 的吸附等温线和光催化降解曲线. 图 6 (a) 表明, SO_4^{2-}/TiO_2-500 用 Na_2CO_3 溶液洗脱后, Cr(VI) 在催化剂上的吸附量大大增加 (从 $3.93 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $5.51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 这主要是因为洗脱后, SO_4^{2-} 从催化剂表面洗脱下来让出了吸附位的缘故; 然而, 从图 6 (b) 中可以清楚的看出: 虽然洗脱后 SO_4^{2-}/TiO_2-500 对 Cr(VI) 的吸附量增加, 但是去除率却比洗脱前低 (180min 对 Cr(VI) 的去除率从洗脱前的 80% 降到洗脱后的 60%). 因此, SO_4^{2-}/TiO_2 表面酸量的多少直接影响到催化剂活性的高低.

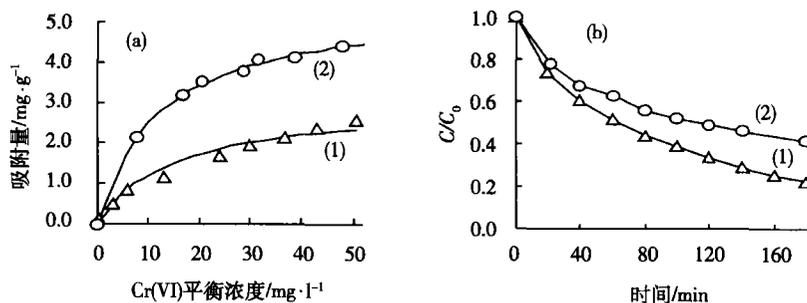


图 6 用 Na_2CO_3 洗脱 SO_4^{2-}/TiO_2-500 前后 Cr(VI) 的吸附等温线和光催化降解曲线

(a) 吸附等温线, (b) 光催化降解曲线; (1) Na_2CO_3 洗脱前, (2) Na_2CO_3 洗脱后

Fig. 6 Adsorption isotherms and photo-reduction efficiency of Cr(VI) on SO_4^{2-}/TiO_2-500 catalyst before and after washed with Na_2CO_3 solution

3 结论

(1) $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 表面的 SO_4^{2-} 从 560°C 开始分解或脱附, 在 750°C 左右分解或脱附完全. 而用 Na_2CO_3 溶液洗脱 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ -500 后将使催化剂还原 Cr(VI) 的效率降低, 表明 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 表面较高的酸量有利于 Cr(VI) 催化还原效率的提高.

(2) $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化还原 Cr(VI) 的效率是由催化剂的吸附量、锐钛矿含量以及表面酸量共同决定的.

参 考 文 献

- [1] 徐自力, 张家骅, 杨秋景等, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 对 $\text{SO}_2 - \text{C}_7\text{H}_{16} - \text{TiO}_2$ 复相光化学反应的影响. 环境化学, 2003, **22** (5): 450—453
- [2] Yamazaki S, Fujinaga N, Araki K, Effect of Sulfate Ions for Sol-gel Synthesis of Titania Photocatalyst. *Appl. Catal. A*, 2001, **210** (3): 97—102
- [3] Colón G, Hidalgo M C, Navio J A, Photocatalytic Behaviour of Sulphated TiO_2 for Phenol Degradation. *Appl. Catal. B*, 2003, **45** (1): 39—50
- [4] Samantaray S K, Mohapatra P, Parida K, Physico-Chemical Characterisation and Photocatalytic Activity of Nanosized $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ towards Degradation of 4-Nitrophenol. *J. Mol. Catal. A*, 2003, **198**: 277—287
- [5] 胡恒亮, 穆祥祺, X 射线衍射技术. 北京: 纺织工业出版社, 1988, 74—77
- [6] Gervais C, Smith M E, Pottier A et al., Solid-State Ti NMR Determination of the Phase Distribution of Titania Nanoparticles. *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 462—467
- [7] Chen H Y, Zahraa O, Bouchy M et al., Adsorption Properties of TiO_2 Related to the Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water. *J. Photochem. Photobiol. A*, 1995, **85**: 179—186
- [8] Ku Y, Jung I, Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Aqueous Solutions by UV Irradiation with the Presence of Titanium Dioxide. *Water Res.*, 2001, **35** (1): 135—142
- [9] Fox M A, Dulay M T, Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 1993, **93** (1): 341—357
- [10] 苏文悦, 傅贤智, 魏可镁, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体酸的红外和拉曼光谱研究. 光谱学与光谱分析, 2000, **20** (6): 840—841

STUDY ON PHOTO-REDUCTION OF Cr(VI) CATALYZED BY $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

JIANG Fang ZHENG Shou-rong ZHENG Zheng GUO Zhao-bing
YUAN Shou-jun TIE Jing-xi CHEN Li-qiang

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing, 210093)

ABSTRACT

In this study, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ photocatalysts were prepared using the sol-gel method followed by calcination at different temperatures. The behavior of Cr(VI) photo-reduction catalyzed by these catalysts was studied. XRD, TG-DTA, NH_3 -TPD and static adsorption were used to characterize $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalysts. Results revealed that $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalysts calcined at 300°C to 600°C showed good photocatalytic efficiency. For catalysts calcined at 700°C to 800°C , a decreased catalytic activity was observed. The catalytic efficiencies of the photocatalysts are related to their Cr(VI) adsorption capacities, crystalline phase content and surface acidity.

Keywords: sulfated titania, photocatalysis, Cr(VI), photo-reduction, calcination temperature.