

TiO₂ 基固体超强酸及其在光催化空气净化中的应用

正新 王绪绪 付贤智

(福州大学光催化研究所, 福州 350002)

摘 要 介绍了光催化空气净化催化剂的制备、性能、结构等。总结了国内外关于固体超强酸光催化剂的研究, 论述了 SO₄²⁻/TiO₂ 超强酸光催化剂的研究结果, 包括其制备、结构和性能之间的关系以及在空气净化方面的实际应用。

关键词 TiO₂, SO₄²⁻/TiO₂, 光催化, 环境污染, 空气净化

中图分类号 O 64 4

文献标识码 A

文章编号 1000-6613(2003-12-1278-06)

固体超强酸在光催化方面的应用, 源于酸性对 TiO₂ 光催化活性影响的研究^[1~6]。本文作者首次报道了 SO₄²⁻/TiO₂ 超强酸光催化剂及其对于 CH₃Br、C₆H₆ 和 C₂H₄ 的光催化氧化性能^[7], 发现经超强酸化后, TiO₂ 的光催化反应活性和选择性大大提高。随后 Muggli 等^[8,9] 也研究对比了 SO₄²⁻/TiO₂ 和国际标准光催化剂 Degussa P-25 对三氯乙烯、丙酮、乙醇、庚烷和乙醛的光催化性能, 发现前者同样优于后者。近年来, 本文作者系统研究了这种固体超强酸光催化剂的制备方法及其对 TiO₂ 结构和性能的影响。提出了 TiO₂ 表面超强酸模型, 探讨了固体超强酸增强光催化活性的本质原因; 还进行了固体超强酸光催化剂的制备工艺研究, 自行设计建立了一条中试生产线, 实现了工业化生产并将其应用于光催化净化器的制造, 为光催化技术的实际应用奠定了基础。

1 固体超强酸光催化剂制备

SO₄²⁻/M_xO_y 型固体超强酸一般是通过用浓氨水沉淀金属盐溶液中的金属组分, 将得到的无定形氢氧化物依次经稀硫酸或硫酸盐溶液浸渍处理、烘干和焙烧制得。本质上, TiO₂ 基固体超强酸与一般固体超强酸在制备方法没有太大差异, 但由于作为光催化剂, 首先要求制备出良好的锐钛矿晶型纳米 TiO₂, 从这个意义上可将其制备方法分为沉淀-浸渍法^[3]和溶胶-凝胶-浸渍法^[10], 其主要差别在超强酸化前固体 TiO₂ 的制备方法。据报道^[11]也可采用一步法制备, 即在制备的 TiO₂ 溶胶的过程中直接加硫酸, 制成浆状液, 经烘干和高温焙烧得到固体超强酸光催化剂。

微波是一种良好的热处理方法。与常规加热比较, 微波加热时, 热量由内向外传递, 十分有利于胶体粒子的成核、生长和均匀分散。作者在干胶制

备过程和硫酸化步骤中采用这种加热法得到了比表面积更大、粒度更小、分布更窄、光催化活性更高的固体超强酸催化剂^[12]。

2 固体超强酸催化剂的光催化性能

2.1 SO₄²⁻/TiO₂ 与 P-25 TiO₂ 的光催化性能比较

P-25 TiO₂ 是德国 Degussa 公司生产的商品光催化剂, 大量文献证实其具有较高的光催化活性, 常被用作不同催化剂光催化性能比较的参考标准。在相同反应条件下, 比较了 SO₄²⁻/TiO₂ 和 P-25 TiO₂ 对空气中典型有机污染物如溴代甲烷、甲醛和乙烯的光催化降解活性, 结果见表 1。

表 1 固体超强酸光催化剂与 P-25 TiO₂ 光催化性能的比较

催化剂	反应物	浓度/(mol·L ⁻¹)		转化率 / %
		反应前	反应后	
SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	溴代甲烷	266.7	146.9	44.9
	甲醛	567.3	22.8	96.0
	乙烯	617.8	396.4	35.8
TiO ₂ (P-25)	溴代甲烷	266.7	237.5	10.9
	甲醛	567.3	301.7	46.8
	乙烯	617.8	538.8	12.8

注: 反应空速如下, 溴代甲烷 2 000 h⁻¹; 甲醛 24 000 h⁻¹; 乙烯 2 000 h⁻¹。

由表 1 可见, SO₄²⁻/TiO₂ 对以上几种有机物的光催化活性是 P-25 TiO₂ 的 2~4 倍。Muggli 等^[8,9]也比较了在 P-25 TiO₂ 和 SO₄²⁻/TiO₂ 对三氯乙烯、丙酮、乙醇、庚烷和乙醛等的光催化性能, 得到了相类似的结果, 而且发现在反应温度高于 373 K 时,

收稿日期 2003-05-13; 修改稿日期 2003-07-31。

基金项目 国家自然科学基金 (No. 20133010, 20073007, 20273014)、福建省重大科技计划 (2002H008)、福建省自然科学基金 (D0210006, E0210008) 及福建省教育厅 (JB010091) 资助项目。

第一作者简介 丁正新 (1970—, 男, 在读博士。联系人 付贤智 (1957—, 男, 博士, 博士生导师, 福州大学副校长, 电话 0591-3738608。

两种样品的差别更加显著。

也有文献[13]报道对液相中 NO_2^- 光催化氧化反应, 同样发现固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的活性明显高于 P-25 TiO_2 , 焙烧温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化剂活性最好。原因是 TiO_2 的表面超强酸化, 提高了催化剂对 NO_2^- 暗态吸附能力。

2.2 超强酸化前后 TiO_2 的光催化性能比较

研究表明^[7], 超强酸化 TiO_2 对苯、溴代甲烷和乙烯的光催化降解转化率相对于未超强酸化样品, 分别提高了 4 倍、6 倍和 0.23 倍。这说明 TiO_2 经过超强酸化后其氧化性能大大增强。另外, 超强酸化还可以显著提高 TiO_2 的活性稳定性和抗湿性^[14]。由图 1 可见, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 与 TiO_2 的初始光催化活性相当, 但前者在 3 h 左右可达到稳态, 后者 6 h 后才能达到稳态, 前者的稳态活性大大高于后者。

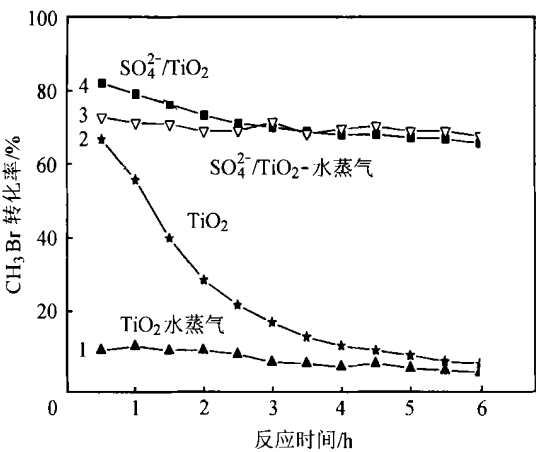


图 1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 与 TiO_2 光催化性能比较

许多研究表明, 在有机污染物的气相光催化降解过程中, 水的存在会强烈导致催化剂活性下降。以溴代甲烷的光催化氧化反应为例, 若给 TiO_2 催化体系中加入水蒸气, 可观察到水对反应的强烈抑制作用(图 1 曲线 1, 这时催化剂的活性很低; 而对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, 无论反应体系是否添加水蒸气, 都维持较高的活性(图 1 曲线 3, 表明固体超强酸催化剂具有优异的抗湿性能。另外, 如果给固体超强酸再添加第三种组分, 如 SiO_2 等, 其活性还会提高^[15], 但其抗湿性能则有所下降。

2.3 微波法所制固体超强酸的光催化性能

以微波法(MW、混合法(MW+H、常规法(H)所制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 样品对乙烯的光催化反应为例^[12]。在微波法制备的催化剂上, 乙烯的转化

率为 80%, 比常规法所制备样品的活性约高一倍。混合法所制样品的活性则介于两者之间。此外, 乙烯的矿化率也以微波法所制样品的为最高, 达 95%; 对常规法和混合法所制样品, 乙烯的矿化率相当, 约为 78%。这说明, 采用微波制备法可以得到性能更优的固体超强酸光催化剂。

3 固体超强酸光催化剂的结构表征

为了阐明超强酸化对 TiO_2 影响的本质原因, 采用 Hamett 指示剂法、 N_2 吸附、X 射线衍射(XRD、傅里叶变换红外光谱(FTIR、X 射线光电子能谱(XPS、紫外可见漫反射光谱(DRS 等多种技术对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 超强酸的物理和化学性质进行了系统的表征研究。

采用 Hamett 指示剂法考察了 TiO_2 超强酸化后表面酸强度的变化。结果表明, 经 H_2SO_4 酸化后, TiO_2 的 Hammett 酸强度函数从 $H_0 \leq -3.0$ 提高到 $H_0 \leq -14.52$, 达到固体超强酸的酸强度。

X 射线衍射及 N_2 吸附测定结果表明^[7], TiO_2 经过高温焙烧后, 晶粒变大, 表面积下降, 晶相也由锐钛矿向金红石转变。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 样品即使经过 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧, 其依然保持着锐钛矿晶型(89.7%, 且晶粒大小与 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的 TiO_2 样品相当, 比表面积是相应 TiO_2 样品的 3.6 倍。这表明, 超强酸化能抑制样品焙烧时的金红石化和晶粒长大, 提高样品的表面积。

从 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的红外光谱图可以看到(图 2, $200\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 样品分别在 1205 cm^{-1} 、 1137 cm^{-1} 、 1043 cm^{-1} 和 981 cm^{-1} 处出现 4 个对应于 $\text{S}=\text{O}$ 和 $\text{S}-\text{O}$ 键的伸缩振动吸收

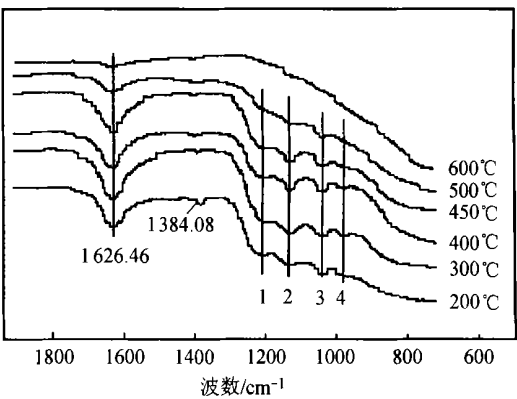


图 2 不同焙烧温度制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的红外光谱
1— 1205 cm^{-1} ; 2— 1137 cm^{-1} ;
3— 1043 cm^{-1} ; 4— 981 cm^{-1}

带。1205 cm^{-1} 处的吸收带是 $\text{S}=\text{O}$ 反对称伸缩振动吸收, 对应于螯合双配位方式与 TiO_2 表面所结合 SO_4^{2-} 的特征吸收^[16]。1384 cm^{-1} 的吸收带是硫酸分子中共价双键 $\text{S}=\text{O}$ 的特征吸收带, 与游离态 H_2SO_4 有关。随着焙烧温度提高, 1384 cm^{-1} 谱带逐渐减弱, 1205 cm^{-1} 谱带变得清晰。到 450 $^{\circ}\text{C}$ 时, 前者消失, 后者仍然存在。只有到 500 $^{\circ}\text{C}$, 后者才大部分消失。这表明在 450 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧可得到具有最佳表面螯合双配位结构的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸。

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。这从 XPS 分析结果得到了证实^[7]。超强酸化后, TiO_2 表面的 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 结合能增加了 0.5 eV, 这意味着表面钛离子的正电性由于硫酸根离子的引入显著增强。这种表面化学状态的改变将导致金属钛 Lewis 酸(L 酸性的增强^[13, 17], 并使之成为超强酸。表面酸性越强, 一方面有利于光生电子的捕获, 另一方面可大大提高催化剂对表面氧和有机污染物的吸附能力。

此外, 超强酸化也导致 TiO_2 的 UV-Vis 漫反射吸收带边发生蓝移。这种现象可能是由于样品的晶粒变小, 量子尺寸效应增强引起的^[18, 19]。吸收边的蓝移说明 TiO_2 的带隙变宽, 电子-空穴对的氧化-还原电位增加, 从而有利于提高其光催化活性。

4 固体超强酸光催化剂的作用机理

半导体表面多相光催化过程的总量子效率由两个关键因素决定^[20], 一是光致电子和空穴的重新结合与被捕获的竞争; 二是被捕获的电子和空穴的重新结合与界面间电荷转移的竞争。延缓电子和空穴重新结合的时间, 提高界面间电子转移速度常数是提高光催化量子效率的两个关键。

吡啶吸附红外光谱(图3表明, TiO_2 样品吸附吡啶后, 仅在 1444 cm^{-1} 和 1608 cm^{-1} 处出现 L 酸特征吸收带, 而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 样品除了在这两个波数出现相应 L 酸吸收带外, 还在 1540 cm^{-1} 、1635 cm^{-1} 出现 Brønsted 酸(B 酸)强特征吸收带。说明 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 表面不仅有 L 酸中心, 而且存在强 B 酸中心, 相对于 TiO_2 其表面酸性大大增强。这与 Hammett 指示剂法测得的实验结果吻合。

综合上述研究结果, 本文作者提出了固体超强酸光催化剂表面酸中心模型。超强酸化后, SO_4^{2-} 以螯合双配位的形式结合在 TiO_2 表面, 在 SO_4^{2-}

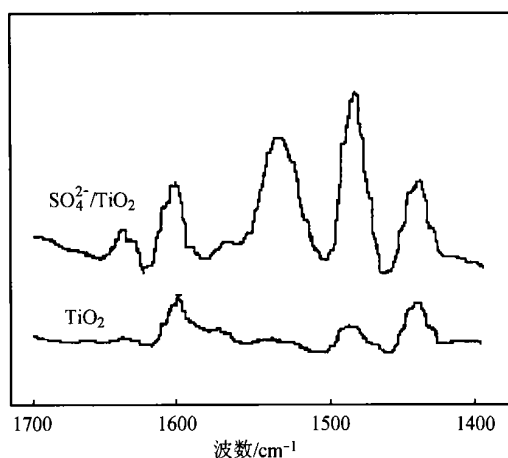


图3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 和 TiO_2 的吡啶吸附红外光谱

的强诱导作用下, 分别形成以 Ti^{4+} 为中心的强 L 酸中心和以表面钛羟基 TiOH 为中心的强 B 酸中心(图4)。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 表面的这两种酸中心具有协同作用, 并可以相互转化^[21], 使得表面酸中心对水具有可逆吸附性能^[22]。这样的结构十分有利于光生电子和空穴的分离及界面电荷转移。强 L 酸中心 Ti^{4+} 有利于捕获光生电子, 而强 B 酸中心 TiOH 则有利于捕获光生空穴。这一点通过 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的对 O_2 的吸附量增加^[23] 和表面光电压增强得到证明。催化剂表面吸附的氧是多相光催化

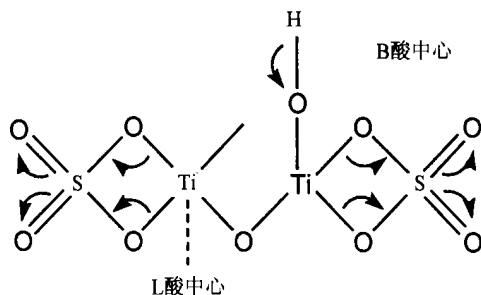


图4 L 酸中心和 B 酸中心组成集团协同作用的超强酸中心^[14]

过程中光生电子的俘获剂, 因此 O_2 吸附量的增加说明光生电子被有效捕获。表面光电压是半导体表面不均匀性和电子结构突变的一种反映, 表面光电压与样品吸光后生成电子-空穴对的效率及它们的寿命相关。一般, 表面光电压越大, 说明光生电荷的分离效率越高。从图5中 TiO_2 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的表面光电压谱可以看出, TiO_2 样品大大低于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的表面光电压, 这表明 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 样品表面的光生电子与空穴分离效果及其向表面的迁

移速率高于 TiO_2 样品^[24]。

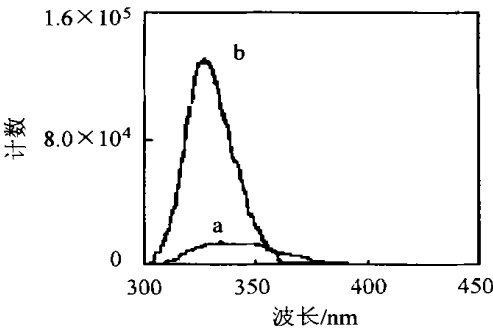


图 5 TiO_2 (a 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ (b 样品的表面光电电压谱

因此, 认为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂光催化效率提高的本质, 原因在于它的特殊表面酸性结构, 这种结构通过电荷诱导效应加速了光致电子从 TiO_2 导带向表面酸性中心转移, 使得界面间电子转移控制步骤的速率常数增大, 抑制了电子-空穴的重新结合。

5 固体超强酸光催化剂在空气净化上的应用

近年来, 空气污染越来越突显。关于室内污染导致人及动物的严重病状, 已引起了全社会的普遍关注。关于室内空气的污染治理方法和措施, 从原理上讲主要包括转移法和消除法。所谓转移法就是将室内的污染物设法转移到外部, 包括通风换气和吸附剂吸附。这是一种消极的方法, 从环境综合治理的角度不可取。消除法指通过化学的方法将挥发性化学污染物转化为固体或者无害的、或者低毒的气态或固体物质而除去, 包括从源头——建筑材料的制造中杜绝各种有害物质和在室内通过普通化学反应、催化氧化和生物化学方法将毒物降解、分解或氧化。除了通风换气这种简单的方法外, 目前在市场上有用上述原理制造的各种产品销售。如有用活性炭、硅胶或其他如分子筛等为吸附剂加吸排风机制造的吸附式空气净化器、有利用多孔载体浸渍活性化学试剂加吸排风机制造的化学反应式空气净化器、有用能与室内毒气发生氧化反应或配位化学反应的化学试剂的溶液制成的喷雾剂等。在这些各种形式的净化方法中, 吸附式或反应式净化器, 由于利用的是吸附剂对有害气体的物理吸附作用或浸渍在吸附剂上的活性化学物质的反应作用, 往往在污染物浓度很高的情况下非常有效, 但前者受吸附容量和可逆性的限制, 有使用寿命很短、已吸附的污染物在室内温度变化时会再次释放出来的缺点。

后者虽然可使污染物通过与反应试剂的作用而消除。但当反应试剂消耗后, 净化器则失效, 因此使用的寿命比较短。目前, 市场上出售的各种喷雾剂, 主要是针对甲醛的污染。它是能与甲醛发生氧化和配位缩合作用的一些非挥发性化学试剂的水溶液, 当它喷洒在室内空间或家具的表面, 可与甲醛反应生成非挥发、有一定热稳定性的化合物。最近这些产品市场上很多, 无论其效果如何, 使消费者不能完全接受的是经常使用会造成室内物品的潮湿腐蚀, 有一定的弊端。由于上述几种化学污染物主要释放于墙壁或家具, 是一个非常缓慢的过程。经验表明装修并入住几年的房间仍然具有“装修气味”。据报道, 存在于室内建筑木料中的甲醛可保持连续释放达 15 年。因此, 解决室内污染不能采用“权宜之计”, 必须寻找一种既能彻底地将它们转变成无害的物质, 又使用方便、性能持久、价格低廉的净化方法。

目前, 光催化氧化技术被认为是所有这些治理技术中最理想的一种。尽管有关用光催化方法净化空气的研究和专利早在几年前已有报道, 但是由于催化剂的光催化效率不高, 一直未见到实用化商品。固体超强酸光催化剂的成功研制, 使光催化技术在空气净化上的应用成为可能。本文作者以固体超强酸为光催化剂开发一种多功能光催化空气净化器^[25], 该净化器已经在福建漳州万利达光催化公司进行大量生产。其性能经中国预防医学科学院环境卫生与卫生工程研究所进行评价, 对有机、无机污染物有良好的净化性能, 对苯、三氯乙烯、甲醛等有机污染物的去除率 $\geq 92\%$, 如图 6 所示。试验表明, 这些反应物都被氧化为二氧化碳、水或其他无机物。说明光催化净化器可达到对空气的真正净

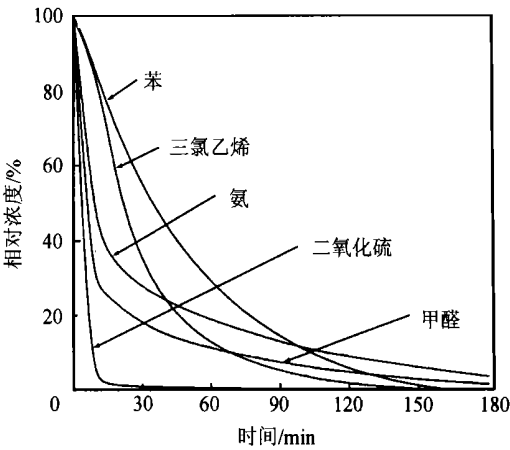


图 6 气态污染物的净化

化效果。

光催化剂的另一个应用是抗菌和灭菌。日本科研人员在这方面做了大量的工作。1997年东京大学的藤岛昭教授等^[26]在玻璃上涂一薄层纳米 TiO_2 ，发现光照射3h可完全杀灭大肠杆菌。进一步实验证明，纳米 TiO_2 对绿脓杆菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、沙门氏菌、芽枝菌和曲霉等多种细菌具有很好的杀灭能力，非常适用于医院病房和手术室、家庭卫生间等细菌密集场所。例如，把光催化剂涂敷在病房手术室的墙面，空气中游离的细菌可降低90%左右。再如，厕所内臭气的产生主要是由于细菌分解尿素产生的氨气，若在陶瓷卫生洁具上镀上光催化剂膜，可大大抑制卫生间里细菌的孳生，降低由细菌繁衍所产生的臭味。目前已经有不少关于光催化抗菌纤维和塑料、抗菌建材、抗菌陶瓷卫生设施开发成功的报道，表明纳米光催化技术在未来将有更广泛的应用。

光催化抗灭细菌与降解有机物的作用机制从原理上没有太大差别。光激发产生的强氧化还原能力的电子-空穴对可使构成细菌的蛋白质变异和脂类氧化分解(多肽链断裂和糖类解聚，导致其生物活性丧失，甚至被完全矿化。由于固体超强酸催化剂与一般 TiO_2 相比，酸性强，氧化还原性能更好，因此表现更强的抗菌性能。若将固体超强酸催化剂负载在瓷砖上，在400℃下热处理40min后可制成自清洁抗菌陶瓷，以耐药性强的金黄色葡萄球菌为模型细菌做接菌实验，结果见图7。

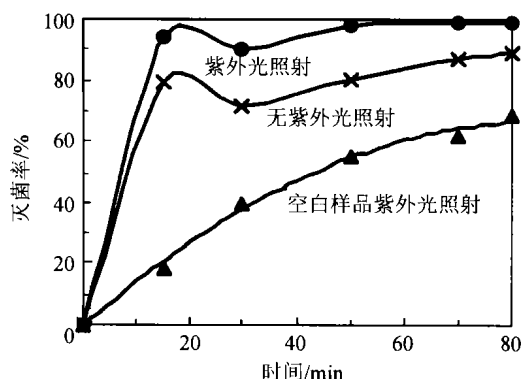


图7 灭菌率随时间的变化

由图7可见，在紫外光灯照射15min，这种自清洁抗菌陶瓷的灭菌率已超过90%，80min后细菌被全部杀灭，表现出优异的杀菌性能。普通瓷砖(无镀膜的瓷砖，在紫外光灯下相同时间，其灭菌率仅20%，这时的灭菌功能实际上是由紫外光所

致。自清洁抗菌陶瓷在无紫外光照射条件下的灭菌效率稍低些，15min内灭菌率仍达80%，仍高于参比瓷砖，说明这种自清洁抗菌陶瓷还具有抑菌性能。用大肠杆菌和金黄色葡萄球菌实验，可得到相似的结果。

另外，多功能光催化空气净化器同样对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌等典型菌类有很强的杀灭能力，经有关部门检测证实，短时间内对空气中自然菌的杀菌率均可达到100%。最近已经提交有关研究单位进行SARS病毒以及流感病毒的杀灭检测，可望通过深入研究进一步改善其功能，为预防病毒的传染做出贡献。

6 结 语

固体超强酸光催化剂有光催化性能强、热稳定性较高、制备方法简单、无腐蚀性不污染环境等优点，具有广阔的应用前景。研究结果表明，给固体超强酸光催化剂添加过渡金属可进一步改善其性能，具有开发潜力。

参 考 文 献

- 1 Fu X Z, Clark L A, Yang Q, et al. [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 647~ 653
- 2 Rapp J, Soled S, Dweight K, et al. [J]. *Chem. Mater.*, 1994, 6: 496~ 500
- 3 Kozlov D V, Paukshtis E A, Savinov E N. [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2000, 24(1 : 7~ 12
- 4 Cui H, Dweight K, Soled S, et al. [J]. *J. Solid State Chem.*, 1995, 115: 187~ 196
- 5 Okazaki S, Okuyama T. [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, 56: 2159~ 2162
- 6 Do Y R, Lee W, Dweight K, et al. [J]. *J. Solid. State Chem.*, 1994, 108: 198~ 201
- 7 付贤智, 丁正新, 苏文悦等. [J]. *催化学报*, 1999, 20 (3 : 321~ 324
- 8 Muggli DS, Ding L. [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2001, 32: 181~ 194
- 9 Muggli DS, Ding L. [J]. *Catal. Lett.*, 2002, 78(1~ 4 : 23~ 31
- 10 苏文悦, 付贤智, 魏可镁. [J]. *环境科学*, 2001, 22(2 : 91~ 94
- 11 Yamazaki S, Fujinaga N, Araki K. [J]. *Appl. Catal. A: General.*, 2001, 210: 97~ 102
- 12 李旦振, 郑宜, 付贤智等. [J]. *物理化学学报*, 2001, 17(3 : 270~ 272
- 13 杜金菊, 徐安武, 祝静艳. [J]. *中山大学学报*, 2001, 40(3 : 48~ 51
- 14 苏文悦, 付贤智, 魏可镁. [J]. *物理化学学报*, 2001, 17(1 : 28~ 31

15 苏文悦, 陈亦琳, 付贤智 等. [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(7): 1398~ 1400

16 苏文悦, 付贤智, 魏可镁. [J]. 催化学报, 2001, 22(2): 175~ 176

17 Jin T, Yamaguchi T, Tanabe K. [J]. J. Phys. Chem., 1986, 90: 4794~ 4796

18 Anpo M, Shima T, Kodama S, et al. [J]. J. Phys. Chem., 1987, 91: 4305~ 4310

19 Hoffmann A J, Yee H, Mills G, et al. [J]. J. Phys. Chem., 1992, 96: 5540~ 5545

20 Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. [J]. Chem. Rev., 1995, 95: 69~ 96

21 唐新硕, 王新平, 金松寿. [J]. 中国科学(B 辑), 1994, 24: 584~ 595

22 Sohn J R, Kim H J. [J]. J. Catal., 1986, 101: 428~ 433

23 苏文悦. 二氧化钛基固体超强酸高效光催化剂的研究 [D]. 福州: 福州大学, 2001

24 Wang X X, Wang X C, Fu X Z, et al. Surface Structure and Properties of the TiO₂ Photocatalyst [C]. Fourth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, Tokyo, 2002

25 付贤智, 刘平, 丁正新等. 固体超强酸光催化剂 [P]. ZL 98115808. 0, 2001

26 Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. [J]. Nature, 1997, 388: 431~ 432

TiO₂- based Solid Superacid and Its Application
for Photocatalytic Air Purification

Ding Zhengxin, Wang Xuxu, Fu Xianzhi
(Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002

Abstract SO₄²⁻/TiO₂, a surperacidic solid, was prepared by impregnation of dried TiO₂ gel in dilute sulfuric acid followed by drying and calcination. The dried gel was prepared by using sol- gel method and tetrabutyl titanate [Ti(OC₄H₉)₄] as Ti precursor. The SO₄²⁻/TiO₂ showed an excellent photocatalytic behavior for decomposition of organic and inorganic compounds. Effect of the surperacidification on the structure and properties of TiO₂ was characterized by XRD, FTIR, XPS, DRS, surface photovoltage spectrum and N₂ adsorption, etc. It has been showed that SO₄²⁻ could restrain transformation of TiO₂ from anatase to rutile phase, decreasing specific surface area and enhancing growth of crystal TiO₂ which occurred in calcination process. From the studies, we proposed a surface photocatalytic model of solid superacid which well explained reason of enhancing photocatalytic activity of the surperacidification. In this paper, we report the main research results on the solid superacids in our lab, including the above- mentioned fundamental studies and practical application of the catalyst for photocatalytic purification of air.

Keywords titanium dioxide, solid superacid, photocatalysis, environmental pollution, air purification
(编辑 王改云

《表面工程资讯》2004 年征订启事

《表面工程资讯》杂志报道现代表面技术(如表面涂层技术、表面改性技术、表面薄膜技术等)的最新进展, 涉及电镀与化学镀、腐蚀与防护、涂料与涂装、热喷涂与热喷焊、摩擦与磨损、激光表面强化、纳米涂层等专业的的高新技术成果、性能评价、工艺和质量控制等, 以及专利、标准、人才交流及市场行情、会展等信息。

该刊为双月刊, 双月 15 日出版, 正文 48 页。国内刊号 CN42- 1695/ T, 国际刊号 ISSN 1672- 3732。每期 10 元, 全年定价 60 元, 邮发代号 38- 34。

主要栏目: 政策走向、成果荟萃、商海航标、牵线搭桥、行业动态、相聚时刻、聚英堂、企业园地、信息大观园、标准化之窗、文献资料库等。

地址: 武汉市宝丰二路 126 号《表面工程资讯》编辑部 邮编: 430030
电话: 027- 83330037, 83638752 传真: 027- 83638752