

## $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在 $\text{TiO}_2$ 表面上的行为研究

李荣生\* 杨桦 张武阳

(吉林大学化学系, 长春 130023)

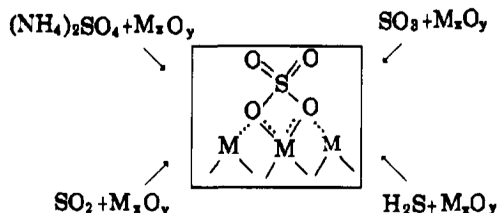
魏淦

(吉林大学测试中心, 长春 130023)

关键词: 硫酸铵 二氧化钛 自发分散 因体酸

硫助金属氧化物 (sulfate promoted metal oxides) 是一类新型固体酸催化剂, 可用于多种酸催化反应<sup>[1,2]</sup>. 用  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{SO}_2$  或  $\text{H}_2\text{S}$  作为助剂, 以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  为底物均可制得硫助金属氧化物 (SPMO).

尽管 Yamaguchi 和 Tanabe 曾提出, SPMO 的酸性和催化活性与一种具有结构 II 的表面 S-Ti 配合物种有关<sup>[2,3]</sup>, 然而对于在制备 SPMO 时发生在金属氧化物表面上的过程所知甚少. 本文以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{TiO}_2$  为模型体系, 以 IR、XPS 和 XPD 研究了热处理过程中, 可能发生在金属氧化物上的表面过程.



### 1 实验

二氧化钛按 [4] 制备, 属锐钛矿型, 比表面  $\sim 180.0\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . 按 [1] 的方法将  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  负载于  $\text{TiO}_2$  上. 负载量以质量分数计为 0.1. 负载  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  后的  $\text{TiO}_2$  在不同温度下处理 2h, 所得样品以 AS- $\text{TiO}_2(\text{K})$  代表, 其中 K 表示处理温度.

AS- $\text{TiO}_2(\text{K})$  与 KBr 以 1:300(质量比) 混合研磨并压片, 在 Nicolet 5DX FT 谱仪上记录红外光谱.

XPS 谱在 VG ESCALAB MK II 谱仪上获得. 记录数据时分析器室真空度为  $5 \times 10^{-6}$  Pa. 以 Scofield 光电子散射截面计算原子百分数. 所用的电子能谱峰, 氧为 1s, 氮为 1s, 硫为 2p, 钛为  $2p_{3/2}$ . 应用  $\text{C}_{1s}$  光电子线为 (284.60eV) 为参考线校正结合能.

### 2 结果与讨论

从 XPS 谱算出的表面组成列于表 1. 在 573K 以下, 随处理温度的升高, S 和 N 的含量逐渐升高, 在 573K 时达最大. 而 Ti 和 O 的含量逐渐下降, 在 573K 时达最小.

XRD 结果显示, 没经热处理的样品给出属于  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的衍射峰. 在 423K 下处理后, 这些峰变弱, 在 473K 下处理则消失.

尽管氧元素的含量变化不象 S、N 和 Ti 那样大, 但其 1s 电子的 XPS 峰的位置与宽度随处理温度发生了明显的规律性的变化. 在 423-573K, 随温度的升高,  $O_{1s}$  峰的 FWHM(full width at half maximum) 先升高, 在 473K 产生极大, 然后下降, 其结合能  $E_b$  从与  $TiO_2$  中的  $O_{1s}$  的  $E_b$  相近的数值变成与  $(NH_4)_2SO_4$  中  $O_{1s}$  的  $E_b$  相近的数值 (表 2).

以上结果说明, 在 573K 以下加热 AS- $TiO_2$  时, 可能发生了  $(NH_4)_2SO_4$  在  $TiO_2$  表面上的分散.

表 1  $(NH_4)_2SO_4$ - $TiO_2$  的表面组成  
Table 1 Surface composition of  $(NH_4)_2SO_4$ - $TiO_2$ (K)

Samples	Atom %				
	S	N	Ti	O	N/S
$(NH_4)_2SO_4$	20.22	25.56	-	54.21	1.26
AS- $TiO_2$ (423)	7.08	5.97	21.63	65.28	0.84
AS- $TiO_2$ (473)	11.48	9.29	14.10	65.13	0.81
AS- $TiO_2$ (523)	14.19	10.57	10.84	64.40	0.75
AS- $TiO_2$ (573)	19.89	12.46	6.27	61.37	0.63
AS- $TiO_2$ (673)	18.20	5.78	9.47	66.56	0.32
AS- $TiO_2$ (773)	13.15	3.28	16.91	66.78	0.25
AS- $TiO_2$ (873)	2.36	0.88	26.30	70.44	0.37

由于升温促进了  $(NH_4)_2SO_4$  的分散, 所以随温度的提高, S 和 N 的表面含量增加, Ti 和 O 的则下降. AS- $TiO_2$ (K) 的 XRD 谱上, 属于  $(NH_4)_2SO_4$  的衍射峰在低于其分解的温度下处理后减弱并消失, 这可能是  $(NH_4)_2SO_4$  从晶态转为单层或亚单层分散相的结果, 而不是由于 XRD 检出极限的限制<sup>[5]</sup>. 样品 XPS 谱  $O_{1s}$  的 FWHM 和  $E_b$  的变化可能更充分地说明这种分散.

为简便计, 假定在整个加热过程中, AS- $TiO_2$  上仅有两类氧: 一类是  $TiO_2$  中的氧  $O_T$ , 一类是  $(NH_4)_2SO_4$  中的氧  $O_A$ . 前者 1s 电子的  $E_b$  低 (529.7eV), 后者的 1s 电子的  $E_b$  高 (531.8eV). 分散前, 即在 AS- $TiO_2$ (423) 上, 表面上的氧以  $O_T$  为主, 所以此时  $O_{1s}$  的  $E_b$  与  $O_T$  的相近. 因为品种的单一性, 所以  $O_{1s}$  的 FWHM 值低. 样品受热  $(NH_4)_2SO_4$  分散后, 表面中的氧渐变为  $O_T$  与  $O_A$  共存的情况. 因此, 一方面导致样品  $O_{1s}$  的  $E_b$  增加, 另一方面, 由于氧品种非单一化, FWHM 也增大, 如 AS- $TiO_2$ (473). 从 473K 到 573K, 样品  $O_{1s}$  的  $E_b$  继续升高到最大, 而 FWHM 反而降低. 这一结果表明, 这时  $(NH_4)_2SO_4$  的分散相当充分, 表面氧主要由  $O_A$  构成. 所以其 1s 的  $E_b$  才与  $O_A$  的相近, 而 FWHM 也最小.

诚然, 表面 N/S 比值随处理温度的升高, 说明  $(NH_4)_2SO_4$  会有一定程度的分解, 尤其是在它的分解温度以上. 但这不排除  $(NH_4)_2SO_4$  在  $TiO_2$  表面上分散的发生. 不可能只有单一的  $(NH_4)_2SO_4$  的分解.

与  $(NH_4)_2SO_4$  相比, AS- $TiO_2$ (473) 的 N/S 降低了 0.45 (表 1). 若降低是由于  $(NH_4)_2SO_4$  的分解引起, 那么从这一数值可以算出 AS- $TiO_2$ (473) 上  $(NH_4)_2SO_4$  的分解率为 36%, 亦即应有质量分数为 6% 的  $(NH_4)_2SO_4$  残存. 这样含量的  $(NH_4)_2SO_4$  存在, 照理应检出它的 XRD 峰. 然而事实相反, 说明它可能以分散形态存在.

如果只有单一的  $(NH_4)_2SO_4$  的分解, N 的表面含量应该随温度升高单调下降, 可实际上, 它一直在增加, 从 423 到 573K, 它的数值增加了 1 倍.

另外, 如果只有  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的分解, 样品中氧元素的  $1s$  电子的  $E_b$  和 FWHM, 要么不变, 要么单方向变化, 不应象观察到的,  $E_b$  呈单调增加, 而 FWHM 却先增加后下降.

表 2 AS-TiO<sub>2</sub> 的 O<sub>1s</sub> 的  $E_b$  和 FWHM  
Table 2  $E_b$  and FWHM of O<sub>1s</sub> of AS-TiO<sub>2</sub>(K)

Samble	$E_b/\text{eV}$	FWHM
TiO <sub>2</sub>	529.7	2.20
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	531.8	2.48
AS-TiO <sub>2</sub> (423)	530.4	3.00
AS-TiO <sub>2</sub> (473)	531.0	3.55
AS-TiO <sub>2</sub> (523)	531.6	3.15
AS-TiO <sub>2</sub> (573)	531.9	2.55
AS-TiO <sub>2</sub> (673)	531.9	2.84
AS-TiO <sub>2</sub> (773)	531.4	3.50
AS-TiO <sub>2</sub> (873)	529.9	2.15

AS-TiO<sub>2</sub>(K) 的 IR 谱示于图 1. AS-TiO<sub>2</sub>(423) 的谱上有两个吸收: 1119 和 1400 $\text{cm}^{-1}$ . 1119 $\text{cm}^{-1}$  归属于游离的  $\text{SO}_4^{2-}$  的 S=O 的伸缩振动, 而 1400 $\text{cm}^{-1}$  归属于  $\text{NH}_4^+$  中  $\text{NH}_2$  的弯曲振动. 在高于 423K 处理的样品上, AS-TiO<sub>2</sub>(473,523,573), 产生了 974、1048、1138 和 1249 $\text{cm}^{-1}$  吸收. 根据 [3,6], 这些峰的出现表明  $\text{SO}_4^{2-}$  从游离状态转换成双齿键合状态, 亦即说有结构 II 表示的表面 S-Ti 配合物生成. 这些峰在 IR 谱上的出现, 以及在 573K 以下, 它们的强度随温度的变化, 与 S、N 的表面含量随温度的变化有平行的关系. 这说明, 分散使游离的  $\text{SO}_4^{2-}$  有较多的机会与 Ti 形成配合物, 致使双齿键合的  $\text{SO}_4^{2-}$  的特征吸收的强度增加. 从这种意义而言,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的分散应是形成多量 S-Ti 表面配合物的前提.

在 573K 以上, 样品的一些参量随温度的变化有不同的规律. 随温度升高, S、N 在表面中的比例下降, 而 Ti 和 O 的上升(表 1). 样品的 O<sub>1s</sub> 的  $E_b$  值从与 O<sub>A</sub> 的相近值向与 O<sub>T</sub> 的相近值靠近. 样品 O<sub>1s</sub> 的 FWHM 先加宽, 在 773K 有一个极大, 然后下降(表 2). 平行地, 双齿键合硫酸根的特征 IR 吸收强度也逐渐下降(图 1).

以上结果表明, 由双齿键合的硫酸根与 Ti 组成的表面配合物, 在 573K 以上时, 随温度升高而逐渐分解.

XPS 结果显示, 样品中 N 元素的价态一直是 +3. 因此, 低于  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的分解温度时,  $\text{NH}_4^+$  可能是作为  $\text{SO}_4^{2-}$  的平衡离子参与在 TiO<sub>2</sub> 表面上的分散, 或在分散后作为 S-Ti 表面配合物的配平离子存在. 在分散的同时或之后,  $\text{NH}_4^+$  有一定程度的分解. 在  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的分解温度以上, 因为样品仍留有一定量的表面 N, 所以可推想 N 可能以吸附态的  $\text{NH}_3$  形式存在于表面上, 比如说吸附在 Ti 的空轨道上, 因为硫酸根双齿配位在 Ti 上后, 它的受电子性质增强.

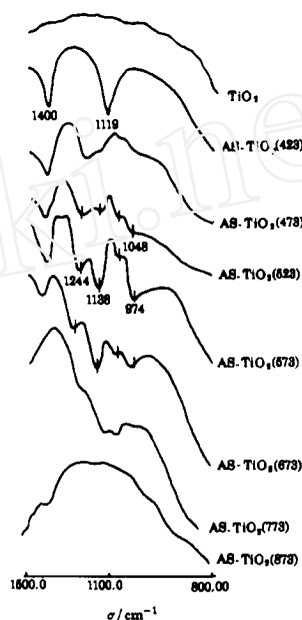


图 1 不同温度下处理的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -TiO<sub>2</sub> 的 IR 光谱

Fig.1 IR spectra of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -TiO<sub>2</sub> treated at different temperatures

### 参 考 文 献

- 1 Tanabe K, in Shapiro B L (Ed.) Proc. Symp. Ind.-Univ. Coop. Chem. Program. Heterog. Catal., Dept. Chem., Texas, A & M Univ. Press, 1984, 71
- 2 Tanabe K, Yamaguchi T, in Inui T (Ed.). Successful Design of Catalyst, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 44, Amsterdam: Elsevier, 1988, 99
- 3 Yamaguchi T. *Appl. Catal.*, **1990**, **61**:1
- 4 Caillat R, Cuer J P, Elston J, et al. *Bull. Soc. Chim. France*, **1959**:152
- 5 Xie Y, Tang Y. *Adv. in Catal.*, **1990**, **37**:1
- 6 Nakamoto K. IR Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2nd Ed. New York: Wiley-Interscience, 1970, 173

## INVESTIGATION OF THE BEHAVIOR OF AMMONIUM SULFATE ON THE SURFACE OF TiO<sub>2</sub>

Li Rongsheng\* Yang Hua Zhang Wuyang

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

Wei Quan

(Testing Center, Jilin University Changchun 130023)

### ABSTRACT

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> have been treated at different temperatures. The samples obtained have been characterized by IR and XPS as well as XRD. The results show that below 573K there exists dispersion of ammonium sulfate on the surface of TiO<sub>2</sub>, and there might be a decomposition of sulfate to some extent. The dispersion the sulfate ion may be favorable for the transformation from the isolated ion to the bidentately bound state. The latter may interact with Ti on the surface to form the surface S-Ti coordination complex. Above 573K the S-Ti complex will decompose gradually as the treatment temperature goes up further.

**Keywords:** Ammonium sulfate, Titanium oxide, Dispersion, Solid acid