

## 臭氧在 SnO<sub>2</sub> 表面吸附的红外光谱研究

曾玉凤<sup>1,3</sup>, 刘自力<sup>1,2\*</sup>, 秦祖赠<sup>1</sup>, 刘宏伟<sup>4</sup>

1. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004
2. 广州大学化学化工学院, 广东 广州 510006
3. 玉林师范学院生化系, 广西 玉林 537000
4. 中化药业有限公司, 天津 300380

**摘要** 以 SnO<sub>2</sub> 催化臭氧降解高浓度糖蜜酒精废水为探针反应, 研究 SnO<sub>2</sub> 催化臭氧降解糖蜜酒精废水的活性, 并采用红外光谱研究臭氧在 SnO<sub>2</sub> 及金属氧化物改性的 SnO<sub>2</sub> 催化剂表面的吸附行为。结果表明: 由纯氧源制得的 O<sub>3</sub> 在 SnO<sub>2</sub> 表面吸附的红外光谱上的 1 027 和 1 055 cm<sup>-1</sup> 及 2 099 和 2 122 cm<sup>-1</sup> 处存在两处明显的吸收双峰, 而空气制备的 O<sub>3</sub> 在 SnO<sub>2</sub> 表面与 CO 及 CO<sub>2</sub> 等存在竞争吸附, 使得 O<sub>3</sub> 的吸附减少, 催化臭氧降解糖蜜废水的降解率下降。催化剂助剂对 SnO<sub>2</sub> 催化臭氧降解糖蜜酒精废水有较大的影响。采用 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CuO, ZnO, MgO, SrO 及 BaO 等金属氧化物为助剂改性的 SnO<sub>2</sub> 在 2 236 和 2 213 cm<sup>-1</sup>, 1 628 和 1 599 cm<sup>-1</sup> 出现强度相似的吸收峰, 但是几种催化剂对 CO<sub>2</sub> 和 CO 的吸附差别较大, 过渡金属改性的 SnO<sub>2</sub> 在 1 580~1 070 cm<sup>-1</sup> 处出现较宽的吸收峰, 碱土金属氧化物改性的 SnO<sub>2</sub> 催化剂在 1 580~1 070 cm<sup>-1</sup> 之间, 出现了 1 298 和 1 274 cm<sup>-1</sup> 两个新的峰, 从而引起了不同助剂催化臭氧氧化的活性差别, 碱土金属改性的 SnO<sub>2</sub> 对糖蜜酒精废水的催化臭氧氧化脱色效果明显优于过渡金属改性的 SnO<sub>2</sub>, 其中 BaO 改性的 SnO<sub>2</sub> 催化剂的活性最好。

**关键词** SnO<sub>2</sub>; 糖蜜酒精废水; 催化臭氧氧化; 红外; 降解

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)05-1035-04

### 引言

臭氧的氧化能力强, 已广泛应用于水处理中, 但单独臭氧氧化具有一定的选择性, 臭氧的利用率和有机物的降解效果都较低, 催化臭氧氧化能够进一步的提高臭氧氧化的效果, 使臭氧氧化的应用更加广阔<sup>[1]</sup>。多相催化过程是通过基元反应步骤的循环将反应物分子转化为产物。催化循环包括扩散、化学吸附、表面反应、脱附和反向扩散 5 个步骤<sup>[2]</sup>。其中, 化学吸附是多相催化过程中的一个必经的重要步骤, 脱附速率有时也会成为一个快速步骤。因此, 对于催化过程而言, 研究吸附与脱附是非常有意义的。

本文用沉淀法制备 SnO<sub>2</sub> 及改性 SnO<sub>2</sub> 催化剂, 并用其催化臭氧氧化降解糖蜜酒精废水, 对 O<sub>3</sub> 在 SnO<sub>2</sub> 及改性 SnO<sub>2</sub> 上吸附的原位红外光谱进行研究, 以探索其催化臭氧氧化反应机理, 为催化臭氧氧化反应提供基础数据。

### 1 实验部分

#### 1.1 催化剂的制备

以 SnCl<sub>4</sub> 为原料, 采用沉淀法制备了 SnO<sub>2</sub> 催化剂, 并采用共沉淀法制备了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>, NiO-SnO<sub>2</sub>, CuO-SnO<sub>2</sub>, ZnO-SnO<sub>2</sub>, MgO-SnO<sub>2</sub>, SrO-SnO<sub>2</sub>, BaO-SnO<sub>2</sub> 等改性催化剂, 助剂与主催化剂的摩尔比为 1:10。

#### 1.2 SnO<sub>2</sub> 催化臭氧氧化降解糖蜜酒精废水

将 200 mL 稀释 10 倍的糖蜜酒精废水放入臭氧发生器(高 35 cm, 直径 8 cm 玻璃反应器)中, 加入催化剂 SnO<sub>2</sub>, 采用广州大环科技生产的 OZ-5G 型臭氧发生器, 通过砂芯曝气方式通入臭氧。反应 60 min 后从取样口取样, 离心分离催化剂后, 用北京普析仪器有限公司生产的 TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计测量糖蜜酒精废水的吸光度, 以波长 475 nm 处的吸光度计算色度降解率<sup>[3,4]</sup>。

收稿日期: 2007-09-03, 修订日期: 2007-12-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(20466001), 广西大学重点科技项目(2004ZD01)和广州市教育局科研项目(62040)资助

作者简介: 曾玉凤, 女, 1968 年生, 广西大学化学化工学院高级工程师 e-mail: ylzyf@tom.com

\* 通讯联系人 e-mail: gzdxlzl@163.com

### 1.3 O<sub>3</sub> 在 SnO<sub>2</sub> 表面吸附情况的研究

实验在 Thermo Nicolet NEXUS 470 红外光谱仪上进行。催化剂样品在压片机(岛津金属工业株式会社)上进行压片,背景样品为 KBr。扫描参数为:分辨率 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数 20;扫描范围 400~4 000 cm<sup>-1</sup>;镜相速度 0.632 9。采用纯氧(99.999%)为氧源,通过臭氧发生器产生臭氧,产生的臭氧导入样品池。常温常压下吸附 15 min 后,记录红外光谱数据。在同等操作条件下,将纯氧转换为空气,以空气为氧源,产生臭氧,吸附 15 min 后,记录相关红外光谱数据。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 氧源对臭氧分子在 SnO<sub>2</sub> 上的吸附的影响

#### 2.1.1 氧源对 SnO<sub>2</sub> 催化臭氧降解糖蜜酒精废水的影响

分别采用纯氧和空气为氧源产生 O<sub>3</sub>, 添加 2.5 g · L<sup>-1</sup> SnO<sub>2</sub> 为催化剂来降解糖蜜酒精废水。反应 60 min 后,采用纯氧为氧源的降解率为 79.2%, 比采用空气为氧源的 SnO<sub>2</sub> 的 46.1% 多 33.1%。

#### 2.1.2 不同氧源产生的臭氧在 SnO<sub>2</sub> 上的吸附情况

SnO<sub>2</sub> 催化臭氧降解糖蜜酒精废水的实验是在室温常压下,以空气为臭氧的氧源,故臭氧在 SnO<sub>2</sub> 表面的吸附机理也在常温常压下进行。

图 1a 为 SnO<sub>2</sub> 本体瓷片的红外透射光谱图,谱图上存在 3 个吸收峰,3 354 cm<sup>-1</sup> 为 Sn—OH 的伸缩振动峰,1 627 cm<sup>-1</sup> 为羟基的弯曲振动峰,及 1 041 cm<sup>-1</sup> 为 Sn—O—Sn 伸缩振动吸收峰<sup>[5]</sup>。

图 1b 为纯氧制得的臭氧在 SnO<sub>2</sub> 表面吸附的 IR 谱图。参照文献<sup>[5-10]</sup>,臭氧在金属氧化物表面的吸附主要有两种方式,一种方式是表面的羟基与臭氧的末端氧原子成键,另一种方式是金属氧化物的 L 酸活性位与臭氧的末端氧原子成键。由吡啶吸附 SnO<sub>2</sub> 的红外光谱实验已证明在催化剂表面上存在 Lewis 酸活性中心。SnO<sub>2</sub> 吸附 O<sub>3</sub> 后,图 1a 中 SnO<sub>2</sub> 的 3 354, 1 627, 1 041 cm<sup>-1</sup> 峰消失,出现了新的 4 个峰,2 122, 2 099, 1 055, 1 027 cm<sup>-1</sup>。2 122 和 2 099 cm<sup>-1</sup> 是 O<sub>3</sub> 与 SnO<sub>2</sub> 表面的 Lewis 酸活性位作用产生的吸收峰,1 055 和 1 027 cm<sup>-1</sup> 是 O<sub>3</sub> 吸附于 SnO<sub>2</sub> 表面羟基形成的氢键产生的吸收峰。

图 1c 是由空气制得的臭氧在 SnO<sub>2</sub> 表面吸附的 IR 谱图,以空气为氧源制备的臭氧中含有 NO<sub>x</sub> 及 CO 等<sup>[11, 12]</sup>,因此表面吸附情况比较复杂,2 236 和 2 213 cm<sup>-1</sup> 是 CO 和 O<sub>3</sub> 与 SnO<sub>2</sub> 的 L 酸活性位作用产生的吸收峰,1 809 及 1 791 cm<sup>-1</sup> 分别为 C=O 的伸缩振动峰,1 628 和 1 599 cm<sup>-1</sup> 分别为吸收水的 H—O—H 的弯曲振动和 C=C 的伸缩振动,这主要是因为其表面还存在一定量的吸附水,形成了 OH 的吸收峰。1 364 cm<sup>-1</sup> 为 O<sub>2</sub> 或 CO 的特征吸收峰,1 300 及 1 273 cm<sup>-1</sup> 处出现的双峰应为 CO<sub>2</sub> 或 O<sub>3</sub> 与表面 OH 作用的特征吸收峰。

从图中可以明显观察到 O<sub>3</sub> 在 2 122 和 2 099 cm<sup>-1</sup> 处特征双峰已不存在,其在 1 054 及 1 027 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰也减

弱到非常小的强度,说明由于 CO 和 CO<sub>2</sub> 等气体的存在,与 O<sub>3</sub> 在 SnO<sub>2</sub> 表面形成竞争吸附。这种竞争吸附的竞争使 O<sub>3</sub> 的吸附量常减少,影响了 SnO<sub>2</sub> 的催化活性,使得在进行 SnO<sub>2</sub> 协同 O<sub>3</sub> 催化降解糖蜜酒精废水时的降解率大大降低。

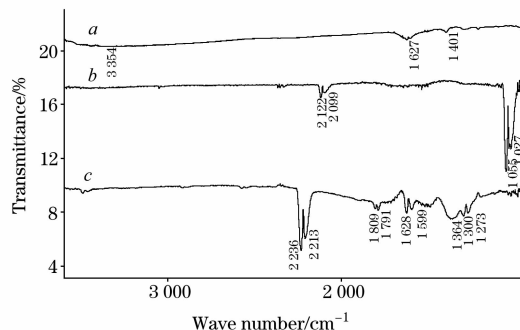


Fig. 1 IR spectra comparison of O<sub>3</sub> adsorption on SnO<sub>2</sub>

a: Without O<sub>3</sub>; b: O<sub>3</sub> generated from O<sub>2</sub>;

c: O<sub>3</sub> generated from air

### 2.2 助剂对臭氧分子在催化剂上吸附与脱附的影响

#### 2.2.1 助剂对 SnO<sub>2</sub> 催化臭氧降解糖蜜酒精废水的影响

单独使用 SnO<sub>2</sub> 催化臭氧降解糖蜜酒精废水可使废水的色度降解率为 46.1%。设想通过对催化剂修饰达到提高糖蜜酒精废水脱色率,即通过提高 SnO<sub>2</sub> 对 O<sub>3</sub> 的选择性或者是分解性,来增加催化剂的活性。前者是指增加催化剂表面的吸附位置或在已有的某个吸附位上提高吸附能力,后者则以提高 O<sub>3</sub> 的分解为活性物质如 ·OH 为目的。在 TiO<sub>2</sub> 催化剂上的 FTIR 研究显示,在 77 K 下 O<sub>3</sub> 通过末端氧原子与催化剂表面羟基基团形成氢键,吸附的臭氧也能够进行液相中进行催化氧化反应,形成的羟基可与其他物质继续反应<sup>[9, 12]</sup>。O<sub>3</sub> 在催化剂表面的吸附、脱附的过程中, O<sub>3</sub> 分解将产生大量的羟基自由基等活性物质,提高 O<sub>3</sub> 分解性实质上是提高催化剂对 O<sub>3</sub> 的吸附、脱附速度。添加 2.5 g · L<sup>-1</sup> 不同的 M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂在催化臭氧反应器中降解糖蜜酒精废水 1 h, 结果如图 2 所示。

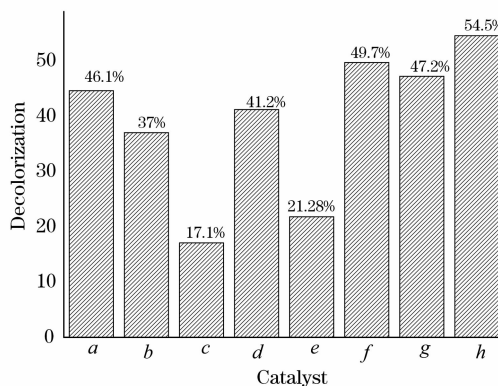


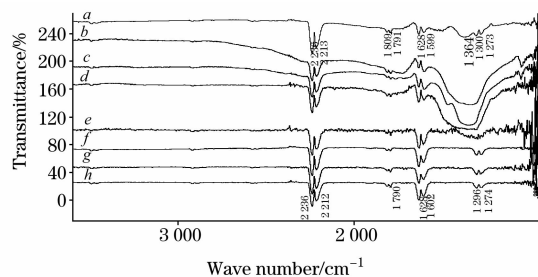
Fig. 2 Influence of modifiers on decolorization of wastewater by SnO<sub>2</sub> catalyzed ozonation

a: SnO<sub>2</sub>; b: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>; c: NiO-SnO<sub>2</sub>; d: CuO-SnO<sub>2</sub>;

e: ZnO-SnO<sub>2</sub>; f: MgO-SnO<sub>2</sub>; g: SrO-SnO<sub>2</sub>; h: BaO-SnO<sub>2</sub>

### 2.2.2 助剂吸附臭氧的比较

添加助剂修饰后的  $\text{SnO}_2$  催化剂吸收臭氧的红外光谱图如图 3 所示。



**Fig. 3 Comparison of IR spectra of ozone adsorption on  $M_xO_y\text{-SnO}_2$**

a:  $\text{SnO}_2$ ; b:  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ; c:  $\text{NiO-SnO}_2$ ; d:  $\text{CuO-SnO}_2$ ;  
e:  $\text{ZnO-SnO}_2$ ; f:  $\text{MgO-SnO}_2$ ; g:  $\text{SrO-SnO}_2$ ; h:  $\text{BaO-SnO}_2$

与未经改性的催化剂  $\text{SnO}_2$  吸附臭氧的红外光谱相比较, 经过改性的  $M_xO_y\text{-SnO}_2$  催化剂吸附臭氧的红外吸收峰位置没有改变, 没有出现新的吸收峰, 但是吸附峰的形状发生很大变化, 在  $2236$  和  $2213\text{ cm}^{-1}$ ,  $1628$  和  $1599\text{ cm}^{-1}$  出现强度相似的吸收峰, 与  $\text{SnO}_2$  催化剂一样,  $2236$  和  $2213\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{CO}$  和  $\text{O}_3$  吸附  $\text{SnO}_2$  的 L 酸活性中心出现的吸收峰,  $1628$  和  $1599\text{ cm}^{-1}$  分别为吸收水的  $\text{H-O-H}$  的弯曲振动和  $\text{C=C}$  的伸缩振动。改性后的催化剂在  $1809$  和  $1790\text{ cm}^{-1}$  处的峰形有少许差异, 在此处的吸附峰呈现了肩峰的特点, 此处为  $\text{C=O}$  的吸收峰, 虽然少量差别, 但差别不是太大。改性后的催化剂在  $1580\sim 1070\text{ cm}^{-1}$  处的峰形完全不同, 此处主要是  $\text{CO}_2$  的吸收峰。过渡金属元素改性的催化剂

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ,  $\text{NiO-SnO}_2$ ,  $\text{CuO-SnO}_2$ ,  $\text{ZnO-SnO}_2$  在此处出现较宽带吸收峰, 表明此处很可能是由数个吸收峰相互叠加而成,  $\text{CO}_2$  的特征不明显。碱土金属改性的催化剂  $\text{MgO-SnO}_2$ ,  $\text{SrO-SnO}_2$ ,  $\text{BaO-SnO}_2$  在此区间出现新的峰  $1298$  和  $1274\text{ cm}^{-1}$ 。

对比催化剂催化臭氧化降解蜂蜜酒精废水的活性数据与臭氧在催化剂上的红外吸收光谱, 发现碱土金属改性的  $\text{SnO}_2$  脱色效果明显优于过渡元素改性的  $\text{SnO}_2$ , 其原因可能与  $\text{CO}_2$  在催化剂表面的竞争吸附有关,  $\text{CO}_2$  与催化剂表面的羟基基团发生作用, 减少了羟基与臭氧分子的末端氧原子作用, 从而减少了表面活性氧和氧化性极强的自由羟基基团的产生, 使催化剂效率降低。碱土金属改性的  $\text{SnO}_2$  脱色效率的提高, 可能与其表面吸附  $\text{CO}_2$  较少, 从而增加了催化剂活性中心对臭氧分子的吸附。

### 3 结 论

(1) 由纯氧源制得的  $\text{O}_3$  在催化剂表面吸附的红外光谱上的  $1027$  和  $1055\text{ cm}^{-1}$  及  $2099$  和  $2122\text{ cm}^{-1}$  处存在两处明显的吸收峰, 而空气制备的  $\text{O}_3$  在  $\text{SnO}_2$  表面与  $\text{N}_2\text{O}$  及  $\text{CO}_2$  等存在竞争吸附, 使得  $\text{O}_3$  的吸附减少, 使得  $\text{SnO}_2$  催化臭氧化降解蜂蜜废水的降解率下降。

(2) 助剂对  $\text{SnO}_2$  催化臭氧化降解蜂蜜酒精废水有较大的影响。采用不同助剂改性的  $\text{SnO}_2$  在  $2236$  和  $2213\text{ cm}^{-1}$ ,  $1628$  和  $1599\text{ cm}^{-1}$  出现强度相似的吸收峰, 但是几种催化剂对  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的吸附差别较大, 而引起了不同助剂催化臭氧化的活性差别。

### 参 考 文 献

- [1] Kasprzyk-Hordern B, Ziolk M, Nawrocki J. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(4): 639.
- [2] LI Xuan-wen, SHE Li-qin(李宣文, 佘励勤). Petrochemical Technology(石油化工), 2000, 29(7): 541.
- [3] Coca M, Pena M, Gonzalez G. Chemosphere, 2005, 60(10): 1408.
- [4] Pena M, Coca M, Gonzalez G, et al. Chemosphere, 2003, 51(9): 893.
- [5] Amalric-Popescu D, Bozon-Verduraz F. Catalysis Today, 2001, 70(1-3): 139.
- [6] Brosset P, Dahoo R, Gauthier-Roy B, et al. Chemical Physics, 1993, 172(2-3): 315.
- [7] Bulanin K M, Lavalley J C, Lamotte J, et al. Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(35): 6809.
- [8] Bulanin K M, Lavalley J C, Tsyganenko A A. Journal of Physical Chemistry B, 1995, 99(25): 10294.
- [9] Bulanin K M, Lavalley J C, Tsyganenko A A. Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(15): 2917.
- [10] Bulanin K M, Lavalley J C, Tsyganenko A A. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1995, 101(2-3): 153.
- [11] Viricelle J P, Pauly A, Mazet L, et al. Materials Science and Engineering: C, 2006, 26(2-3): 186.
- [12] Mehandjiev D, Naydenov A, Ivanov G. Applied Catalysis A: General, 2001, 206(1): 13.

## Infrared Study on Adsorption of O<sub>3</sub> at SnO<sub>2</sub> Surface

ZENG Yu-feng<sup>1,3</sup>, LIU Zi-li<sup>1,2\*</sup>, QIN Zu-zeng<sup>1</sup>, LIU Hong-wei<sup>4</sup>

1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China
2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China
3. Yulin Normal University, Yulin 537000, China
4. Sinochem Pharmaceutical(Tianhin) Co. Ltd., Tianjin 300380, China

**Abstract** SnO<sub>2</sub> was prepared by precipitation method and metal oxides modified SnO<sub>2</sub> catalysts were prepared by coprecipitation method. High concentration molasses fermentation wastewater degradation by SnO<sub>2</sub> catalyzed ozonation was used as a probe reaction and IR spectra were used to study the adsorption of O<sub>3</sub> at SnO<sub>2</sub> and different metal oxides modification SnO<sub>2</sub> surface. The results showed, that in the infrared absorption spectra of adsorption of O<sub>3</sub> prepared by pure O<sub>2</sub> at SnO<sub>2</sub> catalyst surface, two obvious bidentate absorption double peaks were found at 1 027 and 1 055 cm<sup>-1</sup>, and 2 099 and 2 122 cm<sup>-1</sup>, respectively. However, there was competitive adsorption between O<sub>3</sub> prepared by air, and CO and CO<sub>2</sub>. Then the O<sub>3</sub> adsorption decreased, leading to the decrease in the degradation of molasses fermentation wastewater by SnO<sub>2</sub> catalytic ozonation, and after 60 min reaction, the degradation rate by pure oxygen as oxygen source was 79.2%. It was 33.1% more by air as oxygen source. Similar strength adsorption peaks in the infrared spectra were found at 2 236, 2213 cm<sup>-1</sup> and 1 628, 1 599 cm<sup>-1</sup> with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CuO, ZnO, MgO, SrO and BaO modified SnO<sub>2</sub>. But the adsorption of CO<sub>2</sub> and CO was different on modifier-SnO<sub>2</sub>, There was a wide absorption peak at 1 580-1 070 cm<sup>-1</sup> in the infrared spectra of transition metal modified SnO<sub>2</sub>, and two new peaks at 1 298 and 1 274 cm<sup>-1</sup> were found between 1 580 and 1 070 cm<sup>-1</sup> in the infrared spectra of alkaline-earth metals modified SnO<sub>2</sub> catalysts. These changes led to a different catalytic ozonation activity of modifier-SnO<sub>2</sub>, the results of molasses fermentation wastewater degradation by ozone combined with alkaline-earth metal modified SnO<sub>2</sub> was obviously better than ozone combined with transition metal modified SnO<sub>2</sub>. And among them, the ozonation catalytic activity of BaO-SnO<sub>2</sub> was the best.

**Keywords** SnO<sub>2</sub>; Molasses fermentation wastewater; Catalyzed ozonation; IR spectra; Degradation

(Received Sep. 3, 2007; accepted Dec. 6, 2007)

\* Corresponding author