

文章编号: 1000- 6524 (2001) 04- 0445- 04

利用天然矿物承载 TiO_2 制备 光催化功能材料的研究

蒋引珊, 张 军, 方送生, 赵丽颖, 刘见芬
(吉林大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130026)

摘 要: 利用天然沸石、膨润土作载体制备的 TiO_2 / 矿物复合体光催化材料, 在阳光照射下对有机染料罗丹明-B 具分解脱色性能。实验证实未经高温处理的样品光催化性能优于经高温处理的, 沸石的脱色率 6 小时达 100%, 膨润土的脱色率达 94%。晶相分析和热分析证实锐钛矿在沸石、膨润土存在的水相体系中可直接在矿物表面生成, 结合牢固, 同时引起矿物结构的调整。

关键词: 光催化; 沸石; 膨润土; TiO_2

中图分类号: P619. 21⁺ 7; TQ12

文献标识码: A

由于光激活半导体材料具有在光照射下将吸收的光能转化成化学能的特殊性能, 使许多难以实现的反应在常温常压下顺利完成, 近 20 年来得到广泛关注。国内外学者对其反应机理和应用前景进行了研究, 特别是用于有机污染物的分解、水质净化、空气净化等, 它是一种高效、节能、洁净并可循环利用的新材料^[1-3]。但直接采用化学方法制备的光催化材料往往是高分散的微细粉末, 应用过程中分离和回收困难, 因此难以实际应用。自 90 年代末以来, 人们开始研究采用玻璃、不锈钢、硅和有机物等作为载体, 并探讨载体对光催化性能的影响^[4,5], 由光活性二氧化钛粉末或含钛的其他先驱物制成二氧化钛膜或涂层, 以达到实用目的^[6,7]。因此, 固结 TiO_2 已成为目前研究的关键问题。本项研究采用天然矿物沸石、膨润土为载体, 制备出锐钛矿型 TiO_2 / 矿物复合物, 经结构和性能测试证实, 天然矿物是理想的 TiO_2 载体, 不但使光催化剂牢固地与矿物结合, 而且光催化性能稳定、持久。

1 原料与样品制备

矿物原料为吉林省产天然沸石和膨润土。沸石的主要成分为丝光沸石和钙沸石, 阳离子交换量为 96 mmol/100 g; 膨润土为钙基, 含有少量方解石、石英, 蒙脱石含量为 78%。原料均经烘干、粉碎至 100 目备用。取矿物粉各 5 克, 加入 10 倍水搅拌并调整 pH 为 2, 常温下移入 4 mL TiCl_4 分析纯, 继续搅拌, 使 Ti^{4+} 与矿物充分结合, 在 85 °C 保温 30 min 以上, 调节 pH = 7, 使 Ti^{4+} 全部生成 TiO_2 , 分离水洗, 在 100 °C 烘干。部分样品在 500 °C 焙烧 1 小时。

2 样品结构与性能表征实验

配制 7 mg/L 罗丹明-B 溶液, 取 50 mL 溶液于比色管中, 分别加入沸石、膨润土原样或经不同处理的 TiO_2 / 矿物复合物 0.5 g 振荡均匀, 在阳光照射下, 不同时间移取清液, 用 722 型分光光度计测试罗丹明的吸光度, 波长为 450 nm。

收稿日期: 2001- 05- 07; 修订日期: 2001- 10- 09

作者简介: 蒋引珊(1954-), 女, 教授, 从事无机非金属材料研究。

另对天然沸石、膨润土原样、制备的 TiO_2 / 矿物复合物、经高温处理的 TiO_2 / 复合物进行了晶相分析, 并测试了原样和制备样品的 TG- DTA 曲线。

3 实验结果与讨论

3.1 光催化性能讨论

表 1 列出光催化分解脱色罗丹明-B 溶液的结果。由实验结果看出, 1- a 和 2- a 是不与 TiO_2 复合的矿物原样, 光照后溶液颜色变浅, 是由于沸石、膨润土对罗丹明具表面吸附作用。随时间的延长, 脱色率不再升高, 说明吸附已达饱和。经与 TiO_2 复合后, 不经焙烧的 1- b 和 2- b 样品脱色率随时间的延长而升高, 沸石的脱色率 6 小时可达 100%, 优于膨润土并都明显好于经高温处理的 c 号样品。这说明不同结构类型的矿物对锐钛矿型 TiO_2 结构有影响, 导致性能上的差异。虽然低温生成的锐钛矿存在大量缺陷, 矿物表面硅铝氧四面体与 Ti^{4+} 结合生成的 TiO_2 仍可能在界面处发生一定程度的混溶, 形成含有硅的固溶体, 提高了光催化活性。

表 1 脱色率与时间的关系

Table 1 Relationship between discoloration ratio and time

时间/h	脱色率						
	空白	1- a	1- b	1- c	2- a	2- b	2- c
1	0	44	80	62	60	86	66
2	0	44	88	64	67	90	71
3	0	47	92	66	67	91	73
4	0	47	98	69	68	92	75
5	0	47	100	72	67	94	76
6	0	48	100	71	66	94	76

1- a—沸石原样; 1- b— TiO_2 / 沸石复合物不经高温处理的样品; 1- c—制备的沸石样品经 500℃焙烧的; 2- a—膨润土原样; 2- b— TiO_2 / 膨润土复合物不经高温处理的样品; 2- c—制备的膨润土样品经 500℃焙烧。

3.2 结构测试结果与讨论

图 1 是样品的晶相分析结果。由图 1 可以看出, 相对于原样, 沸石、膨润土与钛复合后, 衍射峰均发生变化, 在 25.4 39.8 48.0 度处出现了新的衍射峰, 即锐钛矿型 TiO_2 的衍射峰。矿物的部分峰型发生变化或消失, 说明在矿物表面有锐钛矿生成。经 500℃加热结晶度提高, 锐钛矿晶相更加成熟。分析结果说明, 在 85℃以下的水体系中, 有矿物存在的条件下, 由 TiCl_4 可直接生成锐钛矿型 TiO_2 , 锐钛矿的结晶对载体矿物的结构造成影响, 导致矿物的衍射峰发生变化或消失。

沸石和蒙脱石矿物都由于结构单元中硅或铝被低价阳离子占据而拥有过剩负电荷, 为达到静电平衡, 可吸附一些具有交换性的阳离子。与低价 Ca^{2+} 、 Na^+ 离子相比, Ti^{4+} 具有很强的离子场强, 有强烈的与矿物结合的趋势和离子交换能力。当 Ti^{4+} 进入沸石、膨润土水的酸性溶液中时, 除与水反应外, 还与矿物表面氧结合, 并进入沸石孔洞和蒙脱石层间, 置换出低价阳离子, 形成稳定的氧化物, 这种在矿物表面、孔隙中及层间的高价氧化物对矿物结构又产生影响, 使沸石和蒙脱石结构发生畸变, 因此, 硅铝氧化物与钛氧化物间不是简单的物理吸附, 而是化学结合。在 85℃以下利用具有阳离子交换能力的沸石、蒙脱石作载体可制备出稳定的具光催化活性的锐钛矿。

图 2 为沸石、膨润土原样和制备的复合物样品的 TG- DTA 曲线。沸石原样在 200℃以内有明显的脱水吸热峰, 并伴随失重, 由沸石脱出吸附水造成, 在 449℃又出现沸石分阶段脱水的吸热峰和少量失重。复合后的沸石样品低温失水明显, 但高温至 700℃以内无热效应出现, 说明二氧化钛的形成对矿物结构有影

响,使沸石的第2个脱水吸热峰消失,并不出现二氧化钛由无定型向锐钛矿型转变的放热峰和由锐钛矿向金红石转变的放热峰,说明 Ti^{4+} 与矿物已牢固结合。膨润土原样在 260°C 以内出现吸热双峰并伴随失重,由蒙脱石受热脱出吸附水造成,双峰显示层间以钙离子为主, 760°C 的又一吸热并伴随失重是因为蒙脱石结构破坏,脱出结构水。复合样品 DTA 曲线脱吸附水的峰温低于原样,并且峰型发生变化,说明蒙脱石层间已非钙离子,高温处结构脱水峰仍然存在,但变小,说明蒙脱石与钛复合后,主体结构没变,但层间阳离子种类变化,结构发生微调。

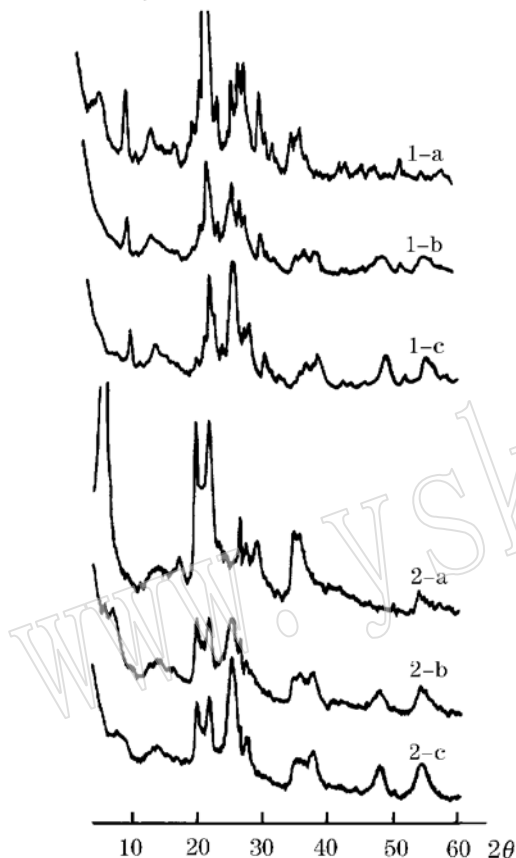


图1 样品X射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the sample
样品说明见表1,测试条件:日本岛津XD-3型衍射仪,管压40 kV,管流30 Ma,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$,时间常数2,计算率2K

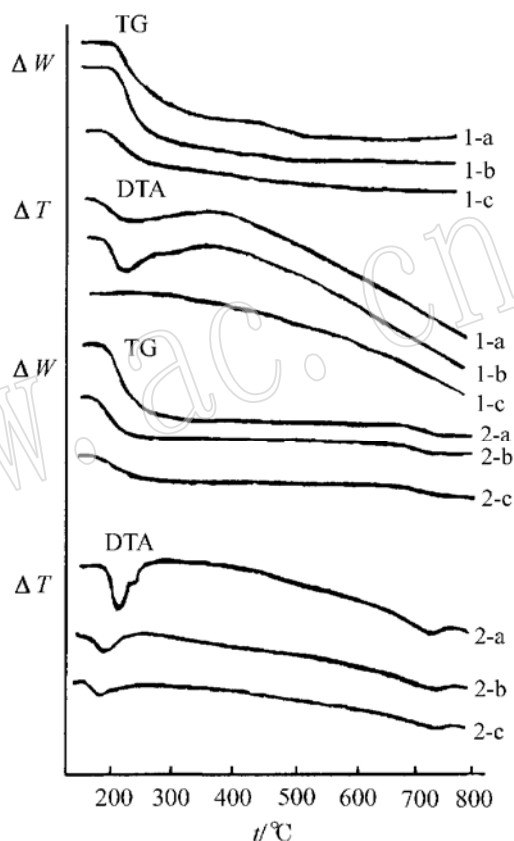


图2 样品差热分析曲线

Fig. 2 TG-DTA curves of the sample
样品说明同表1,测试条件:LCT-2B高温微量差热天平,样品量10 mg,升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,测试单位:吉林大学测试中心

4 结论

(1) 利用天然矿物作载体制备的 TiO_2 /矿物复合物, TiO_2 和矿物之间实现了一定程度的化学结合,性能稳定,易于回收重复利用,发挥了矿物和锐钛矿的双重效应;

(2) 利用天然沸石和膨润土都可获得锐钛矿型结构光催化复合材料,但不同的矿物基体对锐钛矿型 TiO_2 复合性能影响不同,沸石优于膨润土;

(3) 制备 TiO_2 /矿物复合体的最佳反应温度为 85°C ,反应时间为1~2小时, 100°C 烘干。

参考文献:

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. *Chem. Rev.*, 1995, 95, 69.
- [2] Matsunaga T, Okochi M. TiO₂-mediated photochemical disinfection of escherichia coli using optical fibers[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29(2): 501.
- [3] 黄占杰. 无机抗菌剂的发展与应用[J]. *材料导报*, 1999, 13(2): 35.
- [4] Takeda N, Ohtani M, Torimoto T, *et al.* Evaluation of diffusibility of adsorbed propionadehyde on titanium dioxide- loaded adsorbent photocatalyst films from its photodecomposition rate[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 2644.
- [5] 邱健斌, 曹亚安, 马颖, 等. 担载材料对 TiO₂ 薄膜光催化活性的影响[J]. *物理化学学报*, 2000, 16(1): 1.
- [6] 张彭义, 余刚, 蒋展鹏. 光活性二氧化钛膜的制备与应用[J]. *环境科学进展*, 1998, 6(5): 50.
- [7] 余家国, 赵修建. 多孔 TiO₂ 光催化纳米薄膜的制备和微观结构研究[J]. *无机材料学报*, 2000, 15(2): 347- 355.

The Application of TiO₂ Carried by Natural Minerals to the Preparation of Photocatalysis Function Material

JIANG Yin_shan, ZHANG Jun, FANG Song_sheng, ZHAO Li_ying and LIU Jian_fen
(Material Science and Technology College, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: This paper has dealt with TiO₂/minerals compound photocatalysis material carried by natural zeolites and bentonite, and studied their degradation and discoloration characteristics to organic dyes RB under color illumination. The experiment has proved that samples not calcined have better photocatalysis capacity than those disposed at high temperature. The decoloration ratio of RB solution with TiO₂/zeolites is 100 percent and that with bentonite is 94 percent. Both XRD and TG-DTA analytical results show that anatase can be formed directly at the surface of minerals and combined solidly with the minerals, accompanied by the adjustment of mineral structures.

Key words: photocatalysis; zeolites; bentonite; TiO₂