

海泡石吸附纳米 TiO₂ 对·OH 基产生的影响

张连松, 冀志江, 王 静, 王晓燕

(中国建筑材料科学研究院 环境工程研究所, 北京 100024)

摘 要: 用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对海泡石结构和形貌以及吸附纳米二氧化钛的海泡石的形貌进行了观察;采用 BET 法(以氮气为吸附气体)测定海泡石吸附纳米二氧化钛的比表面积的变化,用电子自旋波谱仪 ESR 对海泡石吸附纳米二氧化钛产生羟基自由基(·OH)的能力进行表征。研究结果发现,海泡石对纳米二氧化钛有较好的吸附、分散作用,在自然光条件下可产生·OH,且在 355 nm 波长照射条件下产生·OH 的能力增强。这不仅解决了纳米材料团聚、不易分散的问题,而且增强了纳米材料的光催化性能。

关键词: 海泡石; 纳米 TiO₂; 吸附; 羟基自由基; 光催化

中图分类号: P578; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000- 6524 (2005) 06- 0603- 04

The effects of sepiolite absorbing nano-TiO₂ particles on the formation of hydroxyl free radical

ZHANG Lian_song, JI Zhi_jiang, WANG Jing and WANG Xiao_yan

(Institute of Environment Engineering, China Academy of Building Materials, Beijing 100024, China)

Abstract: The characteristics of sepiolite and sepiolite absorbing nano-TiO₂ particles were studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The changes of the surface area of the sepiolite after absorbing nano-TiO₂ were investigated by BET method. The hydroxyl free radical (·OH) produced by the materials was measured by electron spin resonance (ESR) spectra. It is found that nano-TiO₂ particles can be evenly absorbed on the fibers of the sepiolite which can also disperse the nano-TiO₂ particles, and that the ·OH can be produced under the natural light. The sepiolite absorbing nano-TiO₂ can not only solve the dispersing problem but also increase photocatalysis.

Key words: sepiolite; nano-TiO₂; absorb; hydroxyl free radical; photocatalysis

用具有特殊结构和功能的矿物材料来治理和改善环境已经被广泛应用(鲁安怀, 1999)。已被用作 TiO₂ 载体的多孔性物质有硅胶(Domen *et al.*, 1988; Dibble *et al.*, 1992; Torimoto *et al.*, 1996)、活性炭(Matsumoto *et al.*, 1992; Uchida *et al.*, 1993)、沸石(Samphath *et al.*, 1994; Zhang *et al.*, 1996)等。陆诚等(2003)用活性炭作为载体,在光照条件下催化降解极稀浓度的除草剂 Propyza_mide。Chuan 等(2004)研究在水热条件下通过水解反应,使锐钛型二氧化钛生长在天然多孔材料浮石上。Sambandam Anandan 等(2003)用 Y 型沸石做纳米粒径 TiO₂ 载体光催化活性的研究。Ji 等(2004)研究了利用电气石颗粒的电场提高纳米 TiO₂ 的光催化效率。海泡石是一种纤维形态的多孔镁质硅酸盐[Mg₈Si₁₂O₃₀(OH)₄·12H₂O],具有独特的孔道结构,水分子和可交换的阳离子位

于其中。正是由于这种独特的结构,使其具有大的比表面积和较强的离子交换能力,因而在化学催化、废水、废气的处理等领域有广泛的应用(王继忠等, 2002)。本文试图研究利用海泡石较大的比表面积和很强的吸附性能以及纳米二氧化钛光催化性能解决纳米材料的团聚问题,提高二氧化钛纳米晶的光催化性能,并探讨其机理,旨在促进光催化材料的实际应用。

1 实 验

实验材料为纤维状海泡石(河北灵寿,含量大于 90%)、浙江舟山纳米 TiO₂(平均粒径 40 nm)。实验设备有高速分散机、电子天平 SG32001(Switzerland),电热鼓风干燥箱。

收稿日期: 2005-07-18; 修订日期: 2005-09-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50272062); 国家“十五”攻关项目(2004BA809B0302/03); 北京市自然科学基金资助项目(2042021)

作者简介: 张连松(1966-),男,汉,博士研究生,教授级高级工程师,从事环境材料研究, E-mail: zhanglians@263.net。

1.1 海泡石吸附纳米 TiO₂ 制备

称取纤维状海泡石加入定量水中,高速搅拌,分散均匀后加入纳米 TiO₂,转速为 800 rpm,搅拌 60 min,净置 120 min,过滤,干燥箱中干燥 12 h,温度 100 ± 5 °C,冷却粉碎至 200 目。实验样品见表 1。

表 1 实验样品组成 $w_B/\%$

Table 1 Composition of the experimental samples

样品	1#	2#	3#	4#	5#
海泡石	100	0	30	50	70
纳米 TiO ₂	0	100	70	50	30

1.2 样品的 XRD 和 SEM 分析

利用 Bruker D8 Advance 型 X 射线分析仪和 Quanta 200 (FEI) 型扫描电子显微镜对实验样品(喷金后)进行结构测定和形貌观测。

1.3 BET 和 BJH 法测定比表面积、孔体积及其孔径分布

实验仪器为美国产 Autosorb_1 (Quantachrome Corporation) 自动气体吸附测定仪,吸附气体为氮气,脱附气体温度 110.0 °C,脱附气体时间 12 h,样品质量:1# 0.1476 g,2# 0.9503 g,3# 0.2936 g,4# 0.2759 g,5# 0.2859 g,比表面积采用 BET 物理吸附,多点测定。

1.4 电子自旋捕获实验(ESR)

利用瑞士产 Bruker ESP_300E 型 ESR 波谱仪测试样品的 •OH 自由基。测试条件为:扫描范围 100 高斯,微波功率 20 mW,微波桥 X 波段,增益 1×10^5 ,调制幅度 2 高斯。将粉末样品分别装入 ESR 专用石英毛细管(Φ1.5 mm)中,捕获剂五元环氮酮化合物 DMPO(5,5-dimethyl-1-pyrroline_N-oxide) 溶液浓度 0.1 mol/L,加入 40 μL DMPO 溶液,使被测样品部位充分浸湿。分别在无光照、光波长为 355-532 nm 条件下测试。

2 结果和讨论

2.1 海泡石结构与形貌

图 1 是纤维状海泡石样品的 XRD 谱。图 2a 是纤维状海泡石样品放大 20 000 倍扫描电镜图。从图 1 中看出样品成分以海泡石 $Mg_8(OH)_4Si_{12}O_{30} \cdot 12H_2O$ 为主,并含有少量的 CaCO₃ 杂质。从图 2a 中看出海泡石呈纤维状形貌。

2.2 海泡石吸附纳米 TiO₂ 表征

由图 2b 可以看出,纤维状海泡石比较均匀地吸附了纳米 TiO₂,用能谱仪分析可知颗粒的组成元素主要有 Ti Si Mg 等(图 3),说明颗粒是纳米 TiO₂。纳米 TiO₂ 本身的强极性和巨大的表面能可使 TiO₂ 纳米颗粒极易团聚,在涂料中分散性差,影响纳米 TiO₂ 优异性能的充分发挥。采用纤维状海泡石吸附纳米 TiO₂,不仅解决了纳米材料不易分散的问题,而且

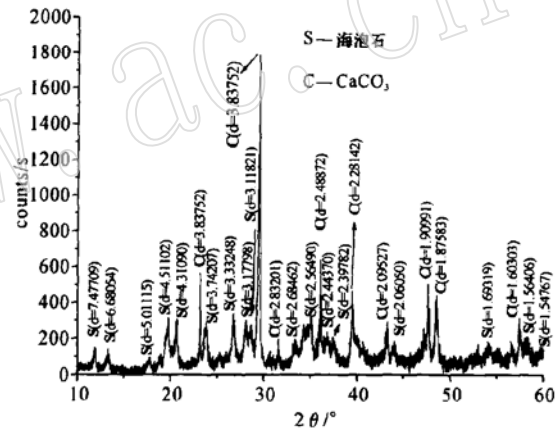


图 1 海泡石样品的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD pattern of sepiolite

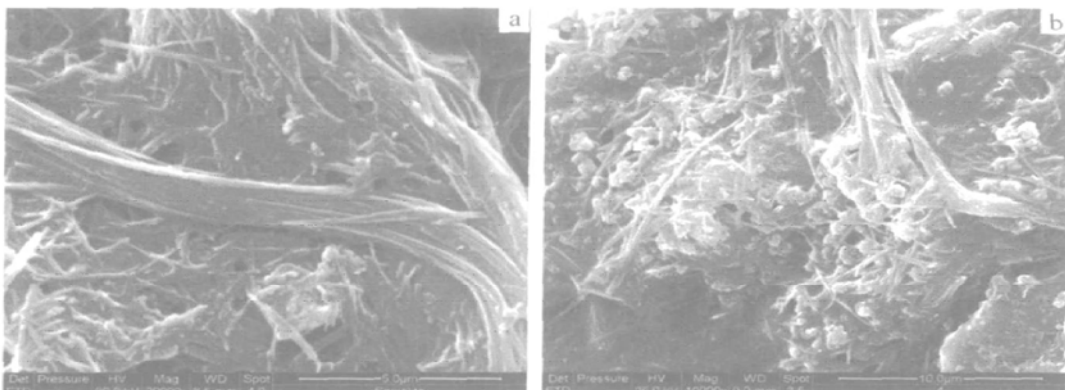


图 2 海泡石样品 SEM 照片

Fig. 2 SEM photos of sepiolite sample

a—海泡石; b—海泡石吸附 TiO₂

a—sepiolite; b—sepiolite absorbed nano-TiO₂

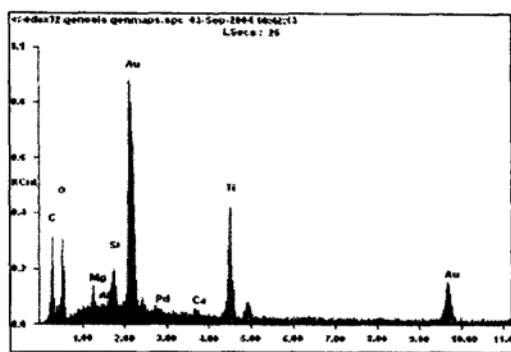


图 3 海泡石吸附纳米 TiO₂ 能谱分析

Fig. 3 Energy spectrum of sepiolite absorbed nano-TiO₂

增加了纳米晶体的催化活性。

2.3 海泡石吸附纳米 TiO₂ 比表面积的变化

海泡石、纳米 TiO₂、海泡石吸附纳米 TiO₂ 粒子粉体的 BET 比表面积和孔结构参数见表 2。由表 2 可知,海泡石的比表面积为 103.88 m²/g,随着吸附纳米 TiO₂ 量的增加,海泡石的比表面积降低,这是由于纳米 TiO₂ 吸附在海泡石的表面,使其表面积降低。控制海泡石和纳米 TiO₂ 的量,进而找到适宜的配比,既可以解决纳米的团聚问题,又可增加纳米 TiO₂ 的比表面积,从而增强其光催化活性。

2.4 海泡石吸附纳米 TiO₂ 对产生·OH 的影响

自旋捕捉剂 DMPO 用于捕获羟基自由基 (Hadjur *et al.*, 1994), DMPO 与·OH 反应生成 ESR 可检测到的稳定加合物

表 2 实验样品的 BET 比表面积和孔结构参数

Table 2 BET specific areas and pore parameters of samples

样品	比表面积/m ² ·g ⁻¹	孔容/cc·g ⁻¹	平均孔径/nm
1#	103.88	0.153 1	5.896
2#	56.77	0.295 1	20.79
3#	80.30	0.204 1	6.257
4#	85.77	0.196 8	6.132
5#	91.56	0.173 4	6.019

信号。加合物反映出的·OH 信号精细分裂常数为 $\alpha^N = \alpha^H = 1.49$ mT, 4 条谱线强度之比为 1:2:2:1 (图 4a)。无光照条件下, 纳米 TiO₂(2#) 没有·OH 存在的信号, 而复合样品 3#、4#、5# 均出现了 DMPO·OH 的 ESR 信号(很强的波浪峰信号为 Mn²⁺ 的 ESR 信号, 说明海泡石中有 Mn²⁺ 存在)。在 532 nm 可见光照射下(图 4b, 自由基信号比图 4a 放大 10 倍), 纳米 TiO₂(2#) 有较弱的羟基自由基信号, 在 Mn²⁺ 信号峰上, 仍然有羟基信号出现。在紫外光(波长 355 nm)的照射下(图 4c), 纳米 TiO₂ 检测到很强的羟基自由基 ESR 信号(2#), 3#、4#、5# 的羟基自由基 ESR 信号都得到增强。由此可以得出, 通过海泡石吸附纳米 TiO₂ 能够促进纳米 TiO₂ 光催化性能, 30% 海泡石吸附 70% 纳米 TiO₂ 得到的样品在无光照和紫外光条件下, 产生羟基自由基的信号最强。

海泡石吸附纳米 TiO₂ 产生羟基自由基的可能机理为: ①海泡石中 SiO₂ 含量一般在 54%~60% 之间, MgO 含量多在 21%~25% 范围内, 并常有少数置换阳离子, 如 Mg²⁺ 可为 Fe²⁺、Fe³⁺、Mn²⁺ 等所置换。这些金属阳离子在样品制备搅拌过程中, 进入了纳米 TiO₂ 晶格内, 造成纳米 TiO₂ 晶格缺陷, 使之形成更多的光催化活性位, 并且由于金属离子是电子受体, 对电子的争夺减少了 TiO₂ 表面光生电子 e⁻ 和光生空穴 h⁺ 的复合, 从而使 TiO₂ 表面产生更多的·OH, 提高催化剂的活性。Choi 等(1994)研究了 31 种金属离子对 TiO₂ 的掺杂效果, 发现 0.1%~0.5% 的 Fe³⁺、Mo⁵⁺、Ru³⁺、Os³⁺、Re⁵⁺、V⁴⁺、Rh³⁺ 等的掺杂能提高 TiO₂ 光催化反应活性; ②海泡石表面可能因其酸性位参与催化反应的中间过程, 增加催化活性。矿物表面酸性位是指具有给出质子 (Brösted 酸) 的活性中心或接受电子配对的位置 (Lewis 酸); ③由于海泡石对极性分子的吸附作用, 解决了纳米材料的团聚问题, 使其粒径变小, 光生电子与空穴从粒子内部扩散到表面越快, 复合的几率越小, 从而提高其量子产率。另一方面, 由于比表面的增大, 表面活性原子增多, 表面能大大增加, 使粒子吸附能力增强, 对催化反应十分有利。综合以上 3 种分析, 得出海泡石吸附纳米 TiO₂ 在无光、可见光照条件下, 均产生羟基自由基。在紫外光的照射下, 产生较强的羟基自由基信号。

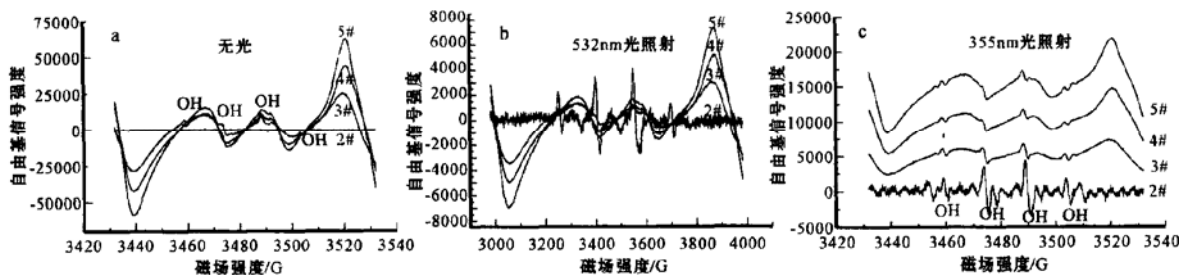


图 4 样品的电子自旋共振谱

Fig. 4 ESR spectrum of samples

3 结论

海泡石吸附纳米 TiO₂ 不仅能解决纳米材料的团聚问题, 而且增加了比表面积; 通过海泡石吸附纳米 TiO₂ 提高了纳米 TiO₂ 的光催化性能, 无光照和可见光条件下, 产生羟基自由基 ESR 信号, 紫外光照射下, 羟基自由基 ESR 信号增强。本实验为提高纳米材料光催化性能提供了一条新的途径, 具有实际应用价值。

References

Choi W, Termin A and Hoffmann M R. 1994. The role of metal ion dopants in quantum sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics[J]. *J. Phys. Chem.*, 98 (51): 13 669~ 13 679.

Dibble L A and Raupp G B. 1992. Fluidize_bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated airstreams[J]. *Environ. Sci. & Technol.*, 26: 492~ 495.

Domen K, Sakata Y, Kudo A. *et al.* 1988. The Photocatalytic Activity of a Platinized Titanium Dioxide Catalyst Supported over Silica[J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61: 359~ 362.

Hadjur C, Jeunet A and Jardon P. 1994. Photosensitization by hypericin: ESR evidence for singlet oxygen and superoxide anion radical formation in an in vitro model[J]. *J. Photochem. Photobiol.*, 26: 67.

Ji Zhijiang, Wang jing, Jin Zongzhe and Yan Xuewu. 2004. Effect of Tourmaline Powder on the Photocatalysis of Nano_TiO₂[J]. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 29(5): 1 887~ 1 900.

Lu Anhuai. 1999. The application of environmental mineral materials to the treatment of contaminated soil, Water and Air[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*[J], 18(4): 292~ 301 (in Chinese with English abstract).

Lu Cheng, Yangping, Du Yukou, *et al.* 2003. Effect of carriers on the photocatalytic properties of TiO₂[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 24

(4): 248~ 252(in Chinese).

Matsumoto A, Tsutsumi K and Kaneko K. 1992. Titania coating of a microporous carbon surface by molecular adsorption deposition[J]. *Langmuir*, 8: 2 515~ 2 520.

Sambandam Anandan and Minjoong Yoon. 2003. Photocatalytic activities of the nano_size TiO₂-supported Y-zeolites[J]. *Journal Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviws* 4: 5~ 18.

Samath S, Uchida H and Yoneyama H. 1994. Photocatalytic Degradation of Gaseous Pyridine over Zeolite Supported Titanium Dioxide[J]. *J. Catal.*, 149: 189~ 194.

Torimoto T, Ito S, Kuwabata S, *et al.* 1996. Effects of Adsorbents Used as Supports for Titanium Dioxide Loading on Photocatalytic Degradation of Propylamide[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1 275 ~ 1 281.

Uchida H, Itoh S and Yoneyama H. 1993. Photocatalytic decomposition of propylamide using TiO₂ supported on activated Carbon[J]. *Chem. Lett.*, 1 995~ 1 998.

Wang Jizhong, Li Jinshan, Liang Bo, *et al.* 2002. Study on the basic properties of sepiolite[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis*, 35(3): 118~ 122 (in Chinese).

Chuan Xiuyun, Masanori Hirano and Michio Inagaki. 2004. Preparation and photocatalytic performance of anatase-mounted natural porous Silica, pumice, by hydrolysis under hydrothermal conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51: 255~ 260.

Zhang S C, Kobayashi T and Nosaka Y. 1996. Photocatalytic property of titanium silicate zeolite[J]. *J. Mol. Catal. A: Chem*, 106(1~ 2): 119~ 123.

附中文参考文献

鲁安怀. 1999. 环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的利用[J]. *岩石矿物学杂志*, 18(4): 292~ 301.

陆诚, 杨平, 杜玉扣, 等. 2003. 载体对负载型 TiO₂ 催化剂性能的影响[J]. *催化学报*, 24(4): 248~ 252.

王继忠, 李金山, 梁波, 等. 2002. 海泡石的基础性能研究[J]. *南开大学学报(自然科学)*, 35(3): 118~ 122.