

掺铂有机-钛柱撑膨润土复合材料的吸附和光催化性能研究

陈嘉鑫^{1,3}, 安太成¹, 袁建梅², 李桂英¹, 丁雪军^{1,3}, 陈慧²,
盛国英¹, 傅家谟¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 西北师范大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730070; 3. 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要: 采用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵对临安膨润土进行改性修饰, 以钛酸丁酯和 K_2PtCl_6 为前驱体, 利用掺有不同量铂的 TiO_2 溶胶对改性膨润土进行反应, 制得一系列掺铂有机-钛柱撑膨润土复合材料。测定了复合材料的 BET 比表面积, 利用 X 射线粉末衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和能量分散光谱 (EDS) 等手段对其微观结构进行了表征。以甲基橙染料为目标污染物, 考察了复合材料的吸附能力和光催化活性。实验结果表明, 掺铂的有机-钛柱撑膨润土复合材料比未掺铂的复合材料具有较好的层状结构, 且对甲基橙的吸附能力较佳。由于铂能够充当捕获载流子的陷阱, 能够有效抑制 TiO_2 光生电子-空穴的复合, 所以掺铂有机-钛柱撑膨润土复合材料具有更好的光催化性能, 其中掺铂量为 0.2% 的复合材料的光催化活性最佳, 对甲基橙的降解效果最好。

关键词: 铂掺杂; 二氧化钛; 柱撑粘土; 甲基橙; 光催化

中图分类号: P578.967; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2006)06-0505-06

The adsorption performance and photocatalytic activity of Pt-TiO₂ pillared clays composite modified by surfactants

CHEN Jia-xin^{1,3}, AN Tai-cheng¹, YUAN Jian-mei², LI Gui-ying¹, DING Xue-jun^{1,3}, Chen Hui²,
SHENG Guo-ying¹ and FU Jia-mo¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China; 2. Chemistry and Chemical Engineering College, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China; 3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Pt-TiO₂ pillared clays were prepared by the Sol-gel method at a certain ratio of $Ti(OC_4H_9)_4$ to CH_3COOH modified by cationic surfactant cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMAB). These composite catalysts were prepared by adding surfactant first, and then pillared with TiO_2 sol solution which was prepared in different Pt contents. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectrometry (EDS) were used to investigate the texture of prepared catalysts, and their BET surface areas were also measured. The adsorption and photocatalytic performance of prepared pillared clays were studied by using methyl orange (MO) as a model organic pollutant. The result indicated that the catalysts obtained layered struc-

收稿日期: 2006-06-16; 修订日期: 2006-10-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40302013); 广东省自然科学基金资助项目 (030466); 广东省“十五”重大科技攻关项目 (2005A30401001)。

作者简介: 陈嘉鑫 (1981-), 男, 硕士研究生, 环境科学专业; 通讯作者: 安太成, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事环境纳米材料的研究, Tel: (020)85291501, E-mail: antc99@gig.ac.cn

tures. And the different adsorptions with different contents of Pt were observed. Moreover, the conclusion is reached that Pt can act as separation centers which capture the photogenerated electrons and make a longer electron-hole pair separation lifetime. So it is found that different photocatalytic properties can be enhanced by preparing the catalyst with different Pt contents. An optimal content of 0.2% Pt can achieve the best photocatalytic performance of MO.

Key word: platinum dopant; titania; pillared clays; photocatalyst; methyl orange

光催化剂二氧化钛 (TiO_2) 由于其光催化活性和化学稳定性高, 无毒且价廉, 所以近年来受到了极大的关注。但由于 TiO_2 的带隙较宽 (3.2 eV), 只能吸收和利用波长较短的紫外线, 故其对太阳能的利用效率较低。近几十年来, 柱撑粘土 (pillared clay) 作为一类新兴的类分子筛催化材料也正逐渐受到广泛关注并得到迅速发展 (Pinnavaia, 1983)。研究发现, 钛柱撑粘土与 TiO_2 光催化剂间存在着界面耦合效应, 柱撑粘土可以降低 TiO_2 的光生电子-空穴复合率, 使其更好地利用光能, 从而提高光催化剂的光催化活性。加之钛柱撑粘土相对于一般的柱撑粘土材料来说具有孔径更大, 更多孔、更高比表面积等特征, 且具有较特殊的氧化还原特性, 所以作为选择吸附剂、催化剂及催化剂载体等在环保领域显示出了广阔的应用潜力 (Zhu *et al.*, 2002; Sun *et al.*, 2002; 丁雪军等, 2005)。利用过渡金属掺杂等手段对 TiO_2 进行改性 (Linsebigler *et al.*, 1995; Vorontsov *et al.*, 1999), 同样可以降低光催化剂的光生电子-空穴的复合率。由于金属存在电子捕获效应, 可以和半导体界面形成 Schottky 势垒, 金属在 Schottky 势垒的作用下成为了光生电子的捕获中心, 而半导体上的空穴将被自由分散, 从而使得电子-空穴的复合被抑制 (Linsebigler *et al.*, 1995), 提高了 TiO_2 的光催化活性。柱撑粘土和过渡金属的这两种效应均可以使纳米 TiO_2 的禁带宽度变得更窄, 而且某些过渡金属离子的掺入还可以扩展 TiO_2 的光吸收波长的范围, 从而进一步提高其对太阳光的利用率。但是, 目前将过渡金属掺杂技术应用于制备有机-无机钛柱撑膨润土复合光催化剂材料以及其在环境应用方面的研究还鲜有报道。因此, 本文拟利用上述两种效应的协同作用, 首次制备掺有过渡金属铂的有机-钛柱撑膨润土复合材料, 研究所制备的复合材料对染料的光催化活性, 并考察铂对所制备的复合材料的光催化性能的提高效果以及不同的掺铂量对复合材料的吸附和光催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

钛酸丁酯 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 为化学纯试剂, 氯铂酸钾 (K_2PtCl_6) 醋酸 (CH_3COOH) 十六烷基三甲基溴化铵 ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, Cetyltrimethyl ammonium bromide, CTMAB) 等试剂均为分析纯试剂。实验中采用的膨润土产自浙江临安 (LA), 研磨过 200 目筛后直接使用, 组成矿物主要为钠基蒙脱石, 化学组成 (质量分数) 为: SiO_2 57.13%, Al_2O_3 17.31%, MgO 3.11%, CaO 1.78%, Fe_2O_3 1.65%, Na_2O 2.32%, K_2O 0.38%, MnO 0.03%, H_2O 6.95%, 烧失量 15.96%, 其晶体化学式为 $[\text{Na}_{0.318}\text{K}_{0.034}\text{Ca}_{0.135}][\text{Al}_{1.441}\text{Fe}_{0.088}\text{Mg}_{0.327}]\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 阳离子交换容量 (CEC) 为 54.47 mmol/100g, BET 比表面积为 18.03 m^2/g 。

本文采用 Thermo Spectronic/HeAios α 型 UV-Vis 分光光度计测定染料溶液的紫外吸收; 采用 D/Max 2200 VPC 型 X 射线粉末衍射仪 (Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线 $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 40 kV, 30mA) 确定所制备的复合材料的物相, 利用德国 LEO-1530 VP 场发射扫描电镜 (SEM) 观察催化剂的形貌和大小, 采用美国 GENESIS-2 000 能谱分析仪测定了样品的能量分散能谱 (EDS); 并利用 NOVA-1 000 比表面及孔径分析仪测定 BET 比表面积。

1.2 掺铂有机-钛柱撑膨润土复合材料的制备

将适量膨润土分别加入蒸馏水中, 使土的质量分数为 1.0%, 室温下搅拌 24 h 使土完全溶胀, 恒温 60~70°C 下向溶液中加入 2CEC 的表面活性剂 CTMAB, 然后在 60~70°C 下搅拌 48 h, 得到有机改性膨润土。将适量的冰醋酸加入蒸馏水中搅拌 30 min, 再将一定量的钛酸丁酯滴加入醋酸溶液中, 使 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$: CH_3COOH : H_2O 的摩尔比为 1:10:40, Ti:CEC 的摩尔比为 40:1, 同时滴入适量的 K_2PtCl_6 , 使铂的含量分别为 0.1%、0.2%、0.5%、

1.0%和 2.0% ,剧烈搅拌 4 h 制得掺铂的 TiO_2 溶胶。将溶胶逐滴加入经 CTMAB 改性的膨润土中,在室温下继续搅拌 48 h,将其离心分离,去掉上清液,恒温 60°C 干燥后于 450°C 下焙烧 4 h,分别制得掺杂了不同含量铂的有机-钛柱撑临安膨润土复合光催化剂。

1.3 光催化实验步骤

由于甲基橙具有特定的紫外可见吸收光谱,所以通过测定降解反应过程中溶液的紫外可见吸收光谱,就可以直观地反映甲基橙的降解程度和速率。本文将一定量的掺铂有机-钛柱撑膨润土复合光催化剂投入到浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液中,暗吸附 60 min 后,开始进行紫外光照射反应。每隔一定时间取样分析,取出的样品经过滤后,测定其在波长 464 nm 处的紫外吸收。

2 结果与讨论

2.1 不同掺铂量的有机-钛柱撑膨润土的结构表征

经柱撑的膨润土在阳离子表面活性剂的离子交换修饰以及无机阳离子的钛柱撑的共同作用下,其比表面积较原土的比表面积明显增加,说明膨润土被表面活性剂和钛成功柱撑了。其中,未掺铂的柱撑膨润土的 BET 比表面积增大最明显,达到了原土 BET 比表面积的 5.22 倍,为 $94.17\text{ m}^2/\text{g}$;掺加了铂

对 BET 比表面积的增大效果则比不掺铂的效果稍差,掺铂量为 0.1% 和 0.2% 的复合材料的 BET 比表面积为 $79.37\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $80.15\text{ m}^2/\text{g}$,而掺铂量为 1.0% 的增大效果最差,仅为 $59.28\text{ m}^2/\text{g}$ 。

图 1 为原土和不同掺铂量的有机-钛柱撑膨润土的扫描电镜图。由图 1 可以看出,临安膨润土具有明显的片状形态,而柱撑膨润土均具有较完整的层状结构。柱撑后的膨润土能够被表面活性剂很好地分散,表面不均匀地分布着由片层之间相互聚集连接形成的孔洞,这可能是 TiO_2 柱体的大小不一及其在蒙脱石矿物层间的分布不均引起的(Karoly *et al.*, 2002)。掺铂的柱撑粘土比不掺铂的柱撑粘土明显具有更好的层状结构,这可能是由于原土具有较多易被表面活性剂交换的阳离子,所以表面活性剂和钛阳离子对其柱撑效果较好。而 K_2PtCl_6 的加入更加有利于表面活性剂与膨润土层间阳离子的离子交换作用,从而进一步地提高了其对原土的柱撑效果。较好的层状结构可能预示着掺铂的柱撑膨润土具有较强吸附性能。

图 2 给出了临安膨润土和不同掺铂量的有机-钛柱撑膨润土的 XRD 图谱。对比柱撑膨润土和原土的图谱可以发现,在 15° 到 80° 之间,柱撑膨润土的特征峰强度比原土的峰强有不同程度的增大,这可能是膨润土与表面活性剂间较强的离子交换作用所引起的。柱撑后的膨润土均具有不同强度的锐钛矿

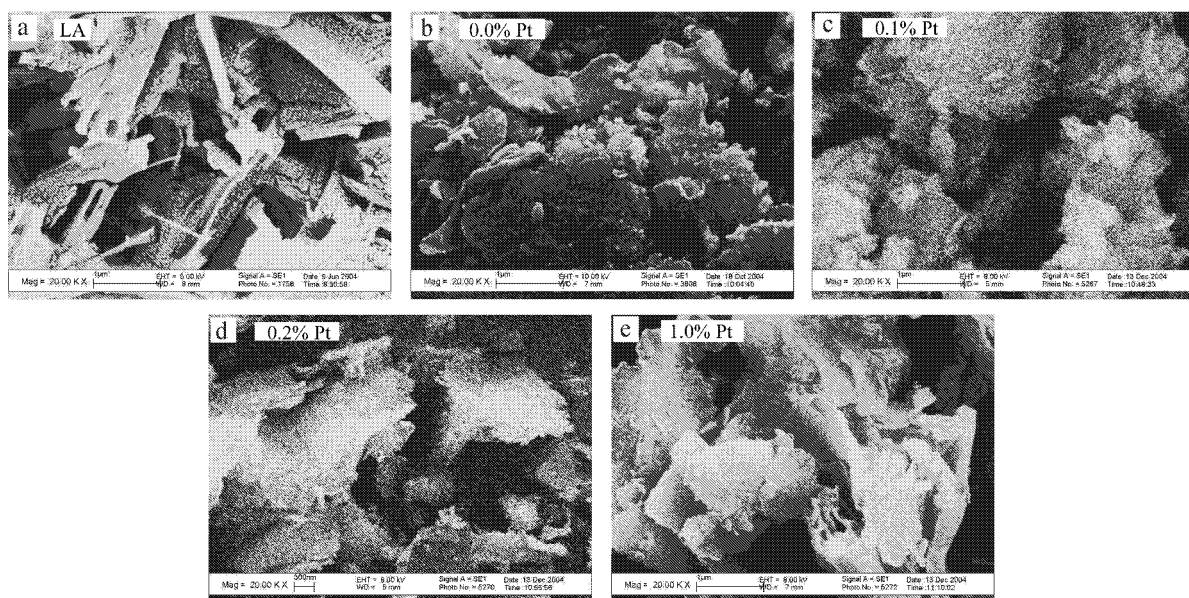


图 1 原土(LA)和不同掺铂量的有机-钛柱撑膨润土的 SEM 图

Fig. 1 SEM micrographs of pillared clays and LA

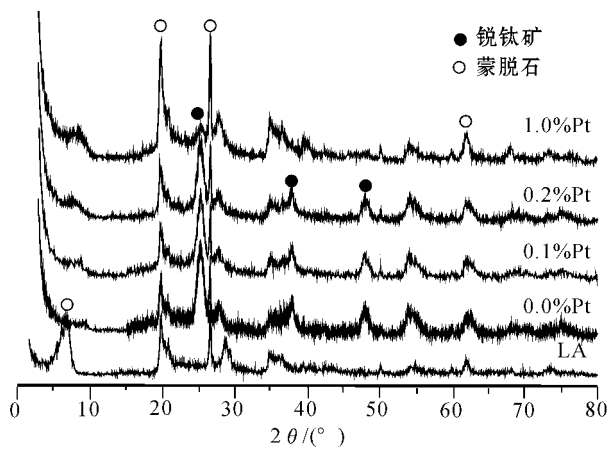


图 2 原土和不同掺铂量的有机-钛柱撑膨润土的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of LA and different pillared clays

特征峰,掺铂量最大的柱撑膨润土的锐钛矿特征峰强度最弱,即其所含的 TiO_2 的晶型相对最差。而根据 Scherrer 公式 $L = 0.89\lambda / \beta \cos(\theta)$ 来估算锐钛矿晶粒的平均大小,掺 1.0% Pt 的柱撑膨润土的 TiO_2 粒径为 12.71 nm, 0.2% Pt 的为 12.51 nm, 0.1% Pt 的为 12.32 nm, 不掺 Pt 的为 11.7 nm。这可能是由于掺杂了的铂离子进入了 TiO_2 的骨架(孙晓君等, 2002)或者铂离子在达到饱和后在 TiO_2 的表面形成了新相(Sakthivel *et al.*, 2004),从而增大了 TiO_2

的粒径。由于掺铂量较高的柱撑膨润土的 TiO_2 粒径较大,晶型较差,一方面可能较多地占去粘土的层间空间,使得柱撑粘土的比表面积下降,另一方面也可能影响到柱撑膨润土的光催化活性。

在作者之前的研究(陈慧, 2005)中发现,铂掺杂量为 1.0% 的 Pt/ TiO_2 纳米粉体的 XPS 图谱只含有钛、氧以及碳元素,但没有明显观察到铂元素。因此对柱撑粘土进行了能量分散光谱(EDS)分析,以证明 Pt 的存在。图 3 给出了掺铂量为 0.1%、0.2% 和 1.0% 的有机-钛柱撑膨润土的能量分散光谱。由图 3 明显可见,仅在掺铂量 1.0% 的柱撑膨润土的能谱图中才可以观察到 Pt(M 线, 2.05keV)经测定该材料的 Pt 含量(质量分数,下同)为 1.33%,而其他柱撑膨润土由于 Pt 含量较低均无法明显观察到 Pt 的存在。通过图 3 还可以发现,掺铂量 0.2% 的柱撑粘土 Ti 含量比其他两种催化剂的含量高, XRD 图谱的分析结果和 BET 测定的结果也与 EDS 的分析结果一致。这可能是因为 Pt 的掺入影响了钛阳离子对粘土的柱撑,且可能存在最佳掺杂量使柱撑粘土达到最佳的柱撑效果。

2.2 不同掺铂量的有机-钛柱撑膨润土的吸附和光催化性能评价

为了评价制备的有机-钛柱撑膨润土复合光催化剂的吸附和催化性能,本文采用了 2g/L 的催化

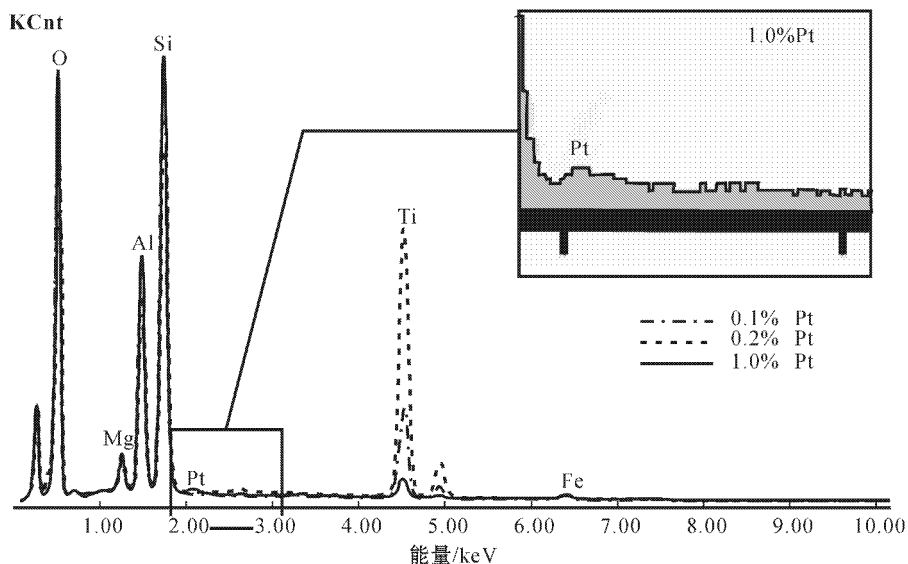


图 3 不同掺铂量的有机-钛柱撑膨润土的 EDS 图谱

Fig. 3 Energy dispersive spectrometry of different pillared clays

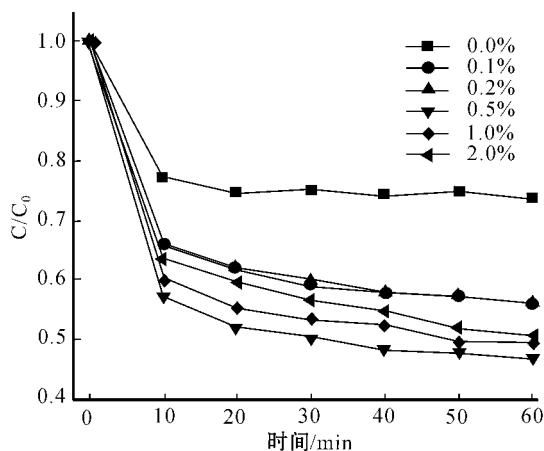


图 4 不同掺铂量的复合材料的吸附曲线

Fig. 4 Adsorption kinetics of MO

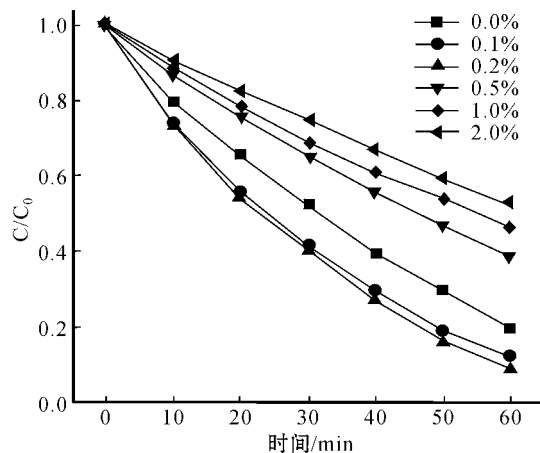


图 5 不同掺铂量的复合材料的降解曲线

Fig. 5 Degradation kinetics of MO

剂浓度来考察所制备的催化剂对目标污染物甲基橙染料的吸附性能和光催化活性。图 4 和图 5 分别给出了不同掺铂量的有机-钛柱撑膨润土对甲基橙的吸附和降解曲线。由图 4 可以观察到吸附反应 60min 时,各种复合光催化剂对甲基橙的吸附率分别在 26.40%~53.32% 之间。掺铂量 0.5% 的柱撑膨润土对甲基橙的吸附率最高,为 53.32%。其次是掺铂量为 1.0% 的复合材料,其吸附率为 50.61%,掺铂量 0.1% 和 0.2% 的复合材料的吸附率分别为 43.99% 和 43.80%,不掺铂的复合材料的吸附率最低,仅为 26.40%。在合适的掺入量范围(0.1%~0.5%)内,复合材料的吸附性能随掺铂量的增加而提高。这一方面可能是由于铂和其他过渡金属相似,与染料电子中心相互之间存在较强的静电作用力,从而提高了催化剂对染料的吸附(Wilke *et al.*, 1999);另一方面可能是由于铂的杂化态使其具有较强的氧化性,使得掺铂量较大的复合材料在暗室条件下已经对染料产生了一定的氧化作用。此外,复合材料层间的 TiO_2 所占去的空间也将对其吸附性能产生影响。详细的研究有待进一步开展。

由图 5 可以看出,在掺铂量为 0~0.2% 的范围内,复合材料的光催化活性随着掺铂量的增加而相应提高。在 60 min 的反应时间内,不掺铂的复合材料的降解率为 80.73%,当掺铂量为 0.2% 时,光催化活性最佳,在反应时间内其对甲基橙的降解率可达 91.30%,能够实现对染料的深度氧化降解。但当掺铂量超过 0.2% 时,催化活性反而下降,掺铂量最高(2.0%)的柱撑膨润土的光催化活性最差,其对甲基橙的降解率仅为 55.78%,其后依次是掺铂量为

1.0% 和 0.5%,降解率分别为 54.0% 和 55.78%。掺铂量为 0.1% 的复合材料对甲基橙的降解率为 88.09%。这可能是由于当掺铂量合适时,铂离子可以充当捕获载流子的陷阱,有效抑制了光生电子-空穴的复合,从而提高了复合材料的光催化性能。当掺铂量较低时,复合材料没有形成足够捕获载流子的陷阱,光生电子-空穴不能被有效分离,因此不能有效地提高复合材料的光催化性能。而当掺铂量较高时,陷阱数量增多,陷阱间的平均距离减小,过渡金属反而成为了光生电子-空穴的复合中心,增大了电子与空穴的复合率,导致复合材料的光催化活性降低。此外,过高的掺铂量还可能使铂在 TiO_2 中达到饱和而产生新相,从而减小 TiO_2 的有效面积(Sakthivel *et al.*, 2004) 含量以及其对光的吸收,降低了 TiO_2 的光利用率。这也可能是过高的掺铂量使得复合材料光催化效率降低的原因之一。

3 结论

(1) 本文在醋酸介质中以阳离子表面活性剂改性制备的掺铂有机-钛柱撑膨润土复合材料具有较好的层状结构。复合柱撑有效提高了柱撑粘土的比表面积,进而提高其对目标污染物的吸附性能。但是未掺铂的复合材料的比表面积最大,掺铂的反而比未掺铂的复合材料的增大效果差。

(2) 实验发现铂的掺杂有利于提高有机-钛柱撑膨润土复合材料吸附性能。在合适的掺铂量范围(0.1~0.5%)内,复合材料对甲基橙的吸附作用随掺铂量的增加而提高,而过高或者过低的掺铂量均

不利于提高复合材料的吸附性能。

(3) 实验发现本文所制备的掺铂有机-钛柱撑膨润土复合材料对甲基橙染料均具有很好的光催化氧化能力。复合材料中 Pt 的最佳掺入量为 0.2% , 在此条件下制备的复合材料的 TiO₂ 晶型较好 , 含量最高 , 吸附性能较好 , 光催化性能最佳。0.1% 等较低的掺铂量的复合材料的光催化活性较差 , 而掺铂量最高的 2.0% 的复合材料的光催化活性则最差。

Reference

- Chen Hui , Yuan Jianmei , Zhang Maolin , *et al.* 2005. Preparation of nanometer Pt/TiO₂ and its photocatalytic activity [J]. *Journal of Safety and Environment* , 3(6) : 1~4 (in Chinese with English abstract).
- Ding Xuejun , An Taicheng , Fu Jiamo , *et al.* 2005. Study situation of pillared clay and its applications in the environmental pollutants treatment [J]. *Geochimica* , 34(6) : 626 ~ 634 (in Chinese with English abstract).
- Karoly M , Andras F , Imre D , *et al.* 2002. TiO₂-based photocatalytic degradation of 2-chlorophenol adsorbed on hydrophobic clay [J]. *Environ Sci Technol* , 36 (16) : 3 618 ~ 3 624.
- Linsebigler A L , LU G Q and Yates J T. 1995. Photocatalysis on TiO_n Surfaces : Principles , Mechanisms , and Selected Results [J]. *Chemical Reviews* 95(3) : 735 ~ 758.
- Pinnavaia T J. 1983. Intercalated clay catalyst [J]. *Science* , 220 (4595) : 365 ~ 371.
- Sakthivel S , Shankar M V , Palanichamy M , *et al.* 2004. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition : characterisation and

photonic efficiency of Pt , Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst [J]. *Water Research* 38 3 001 ~ 3 008.

- Sun Xiaojun , Jing Liqiang , Cai Weimin , *et al.* 2002. Preparation and properties of Pt(IV)/TiO₂ photocatalyst used in visible light [J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society* , 30(6) : 761 ~ 765 (in Chinese with English abstract).
- Sun Z S , Chen Y S , Ke Q , *et al.* 2002. Photocatalytic degradation of cationic azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* , 149(1 ~ 3) : 169 ~ 174.
- Vorontsov A V , Savinov E N and Jin Z S. 1999. Influence of the form of photodeposited platinum on titania upon its photocatalytic activity in CO and acetone oxidation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* , 125(1 ~ 3) : 113 ~ 117.
- Wilke K and Breuer H D. 1999. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* , 121(1) : 49 ~ 53.
- Zhu H Y , Orthman J A , Li J Y , *et al.* 2002. Novel composites of TiO₂ (anatase) and silicate nanoparticles [J]. *Chemistry of Materials* , 14(12) : 5 037 ~ 5 044.

附中文参考文献

- 陈 慧 , 袁建梅 , 张茂林 , 等. 2005. Pt 掺杂 TiO₂ 纳米粉体的制备及其光催化活性研究 [J]. *安全与环境学报* , 3(6) : 1~4.
- 丁雪军 , 安太成 , 傅家谟 , 等. 2005. 柱撑粘土复合材料的研究进展及其在环境有机污染物治理方面的应用 [J]. *地球化学* , 34(6) : 626 ~ 634.
- 孙晓君 , 井立强 , 蔡伟民 , 等. 2002. 用于可见光下 Pt(IV)/TiO₂ 光催化剂的制备和表征 [J]. *硅酸盐学报* , 30(6) : 761 ~ 765.

·更正·

由于作者和编辑疏忽 , 发表于本刊 2006 年 25 卷第 5 期 433 页的《湖南辰溪仙人湾埃洛石型高岭土的矿物学特征与成因简析》(作者 : 张术根 , 刘小胡 , 丁俊) 一文出现错误 , 1.1 成矿地质背景简述小节第 5 行的“以及上石炭统船山组(C₂h)”应改为“以及上石炭统船山组(C₃ch)和中石炭统黄龙组(C₂h)” , 特此更正 , 请读者谅解。