

水解方法对坡缕石负载 TiO_2 光催化性能的影响

陈菊霞, 彭书传, 庆承松, 陈天虎, 龚 潇, 高 薇

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 采用水蒸气水解和直接加水水解方法制备了负载型坡缕石/ TiO_2 , 并以 300 W 高压汞灯为光源, 活性金黄 BES 的降解活性为实验对象, 研究了催化剂的投加量、催化剂煅烧温度以及实验重复次数对活性金黄染料溶液光降解作用的影响, 对制备的催化剂进行了光催化氧化对比实验。结果表明: 催化剂的最佳煅烧温度是 300 $^{\circ}\text{C}$, 最佳投加量为 1 g/L, 并且直接加水水解方法优于蒸气水解法, 直接加水水解方法能得到锐钛矿型 TiO_2 , 而蒸气水解方法只能得到无定形态 TiO_2 。2 h 后, 直接加水水解制备的催化剂对活性金黄 BES 的去除率可达 93%。

关键词: 坡缕石, 水解方法, 光催化, 活性金黄 BES

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)06-0544-05

The effects of different hydrolysable methods on the photocatalytic activity of TiO_2 -coated palygorskite powder

CHEN Ju-xia, PENG Shu-chuan, QING Cheng-song, CHEN Tian-hu, GONG Xiao and GAO Wei
(School of Natural Resource and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: TiO_2 -coated palygorskite powder was prepared by different hydrolysable methods. Photocatalytic activity of TiO_2 -coated palygorskite powder was studied through photo-degrading the golden yellow BES dyestuff solution under a 300 W high-pressure mercury lamp. The amount of catalyst, the calcined temperature of catalyst and times of the repeated experiments on photo-degradation were studied. The experimental results show that 300 $^{\circ}\text{C}$ seems to be the most proper calcined temperature for the catalyst. This kind of catalyst prepared by hydrolysable method watered directly contains anatase TiO_2 . Nevertheless, it can only obtain amorphous TiO_2 after the synthesis of catalyst hydrolyzed with steam. The experimental results show that, when the dosage is 1 g/L, hydrolysable method watered directly has more efficient catalytic activity compared with hydrolyzing with steam through contrast experiments of adsorption, photo-catalysis and repeated experiments. When the TiO_2 -coated palygorskite powder prepared by the hydrolysable method is watered directly, the decoloring rate can reach 93% after 2 h of reaction.

Key words: palygorskite; hydrolysable method; photocatalysis; golden yellow BES

对利用 N 型半导体材料(特别是 TiO_2)的光催化氧化性能处理生物难降解有机废水的研究,已成为当代治理环境污染最为活跃的领域之一(Kim *et al.*, 1992; 贺北平等, 1994; Tang and Huang, 1995)。光催化技术具有常温常压下就可进行、能彻底破坏有机物、没有二次污染且费用不太高等优点(Chu and Ma, 1998)。溶胶凝胶法可以在低温下制备高纯度、粒径分布均匀、化学活性大的单组分分子级纳米催化剂,在制备溶胶时,关键是控制钛酸四丁酯的水解速率和钛酸的

聚合速率(Mennig *et al.*, 1999; 余家国等, 2000; 高春华等, 2002; 陈早明等, 2003; 廖东亮等, 2003; 银董红等, 2004), 要想达到细小均匀的目的, 必须考虑水解方法对催化剂光催化性能的影响。

坡缕石是一种链层状结构的含水镁铝硅酸盐矿物, 坡缕石粘土具有巨大的比表面积, 表现出优异的吸附性能, 作为吸附剂在水处理中的应用受到国内外广泛关注(裘祖楠等, 1995; 胡春等, 2001)。近年来, 坡缕石作为 TiO_2 光催化剂的

收稿日期: 2007-08-20, 修订日期: 2007-09-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40672027)

作者简介: 陈菊霞(1981-), 女, 硕士研究生, 通讯作者, 彭书传, 男, 教授, E-mail: scpeng@vip.sina.com。

载体在国内外已有报道(陈天虎等,2005;彭书传等,2006),本文采用溶胶凝胶法制备负载型催化剂,考察水解方法对催化剂结构和光催化性能的影响,目的是找到一种最佳的制备工艺,制备出具有高效吸附活性和光催化性能的坡缕石/锐钛矿纳米复合材料。

1 实验

1.1 材料

所用坡缕石产自肥东动龙山断层岩中,产出地质背景见陈天虎等(2003),属于与中生代火山活动有关的低温热液成因,钛酸四丁酯(AR上海凌峰化学试剂有限公司出品)作为沉淀纳米钛氧化物的前驱体;乙醇(AR宿州化学试剂厂出品)为溶剂;染料溶液用活性金黄 BES 配制,1 000 mg/L 的活性金黄 BES 溶液作为储备液;冰醋酸(AR上海振企化学试剂有限公司出品)。

1.2 测试

用日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析合成样品的物相成分,铜靶,电压 40 kV,电流 100 mA,扫描速度 4°/min;用 H-800 透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)观察样品的形貌与结构;用 SA3100TM 型 BET 比表面积测试仪(BET surface area analyzer)测定样品的比表面积;用可见分光光度法在最大吸收波长 414 nm 处的吸收值测定活性金黄 BES 的浓度;用分光光度法测定 TiO₂ 的含量。

1.3 复合光催化剂的制备

1.3.1 水蒸气水解

将 3.4 mL 钛酸四丁酯加入到 10.2 mL 无水乙醇中,用膜封好,磁力搅拌数小时,得到浅黄色透明溶液 A。将 2 g 研磨至 200 目的坡缕石粉末浸渍在 A 中,搅拌使其混合均匀后,用无水乙醇洗去没有附着在坡缕石表面上的游离态钛酸四丁酯,直至用蒸馏水检测上清液无白色沉淀析出,静置使乙醇挥发。把吸附有钛酸四丁酯的坡缕石放入坩埚内,再将坩埚放入盛有少量水的烧杯中,并且烧杯中的水不能进入坩埚内,烧杯口用膜封好后放入烘箱中于 60~80 ℃ 加热,使吸附在坡缕石表面的钛酸四丁酯与水蒸气作用水解成钛氢氧化物,待水解反应完全后,干燥,研磨,放入马弗炉中在不同温度下煅烧 2 h 后备用。

1.3.2 直接加水水解

将 3.4 mL 钛酸四丁酯加入到 10.2 mL 无水乙醇中,用膜封好,磁力搅拌数小时,得到浅黄色透明溶液 A。将 2 mL 二次蒸馏水与 2 mL 冰醋酸加入到 5 mL 无水乙醇中,混合均匀后,得到无色透明溶液 B。将 2 g 研磨至 200 目的坡缕石粉末浸渍在 A 中,搅拌使其混合均匀后,用无水乙醇洗去没有附着在坡缕石表面上的游离态钛酸四丁酯,直至用蒸馏水检测上清液无白色沉淀析出,向吸附有钛酸四丁酯的坡缕石缓慢滴加 B 溶液并快速搅拌,待形成凝胶后,静置 1 d 使乙醇挥

发,将其放入烘箱中于 60~80 ℃ 干燥、研磨、放入马弗炉中在不同温度下煅烧 2 h 后备用。

1.3.3 光催化实验

在石英反应器中放入 500 mL 的 200 mg/L 活性金黄 BES 溶液,投加一定量的自制坡缕石/TiO₂ 催化剂,磁力搅拌,使反应液与催化剂混合均匀,开启紫外灯(紫外灯光强为 300 W)进行光催化实验,按一定时间间隔取样,测定反应液中活性金黄 BES 的浓度。活性金黄 BES 的最大吸收波长为 414 nm,按 $D=(1-A/A_0) \times 100\%$ 计算去除率。其中, D 为脱色率(%), A₀、A 为光照前后溶液的吸光度。

为了使实验结果具有可比性,将实验条件保持一致,催化剂的投加量为 1 g/L,每次实验共用 2 h。

2 结果与讨论

2.1 粉体的透射电镜 TEM 与 XRD 分析

直接加水水解法制备的样品 TEM 照片见图 1a,蒸气水解法制备的样品 TEM 照片见图 1b。由图 1 可见:两种水解方法制备的样品都能得到 TiO₂,并且均匀地包覆在坡缕石表面上;直接加水水解法制备的 TiO₂ 的数量多于蒸气水解法,用分光光度法测得催化剂中 TiO₂ 质量分数分别为 25% 和 15%,这与 TEM 结论一致,原因是在蒸气水解过程中,钛酸四丁酯受热会部分挥发及其水解不完全所致。用 SA3100TM 型 BET 比表面积测试仪测定直接加水水解方法和蒸气水解方法制备的催化剂比表面积分别为 123.85 m²/g 和 117.79 m²/g,直接加水水解法制备的催化剂具有更好的吸附性能。

XRD 图谱(图 2)显示,直接加水水解制备的催化剂在 2θ = 25.52°、37.9°、48.02° 出现明显的锐钛矿型 TiO₂ 特征衍射峰,而蒸气水解法只有无定形态钛氧化物。用作光催化剂的 TiO₂ 主要有金红石型和锐钛矿型两种晶型,无定形或非晶的 TiO₂ 对光催化效应是非常不利的,因为当能量大于或等于禁带能隙宽度的光照射到 TiO₂ 纳米粒子上时,激发产生电子-空穴对,电子和空穴分别扩散到微粒的表面,从而产生强烈的氧化还原势,价带的空穴是良好的氧化剂,导带的电子是良好的还原剂。但非晶电阻高,不利于光生载流子的输送,非晶成分往往成为电子和空穴的复合中心,抑制了光催化氧化反应的发生(丁秉钧 2004)。

2.2 水解方法对染料吸附性能的影响

为考察不同水解方法制备的负载型催化剂吸附活性的优劣,于光催化反应器中加入 500 mL 活性金黄 BES(200 mg/L)溶液,固定搅拌速度,分别加入 0.5 g 两种自制的催化剂做暗态吸附实验,实验结果如图 3 所示。从图 3 可见水解方法对催化剂的吸附性能有很大影响,直接加水水解制备的催化剂吸附活性优于蒸气水解制备的催化剂,这是由于蒸气水解方法没有加酸,而直接加水水解制备时向坡缕石-钛酸四丁酯混合溶液中加入冰醋酸,随着溶液酸性增强,部分八面体阳

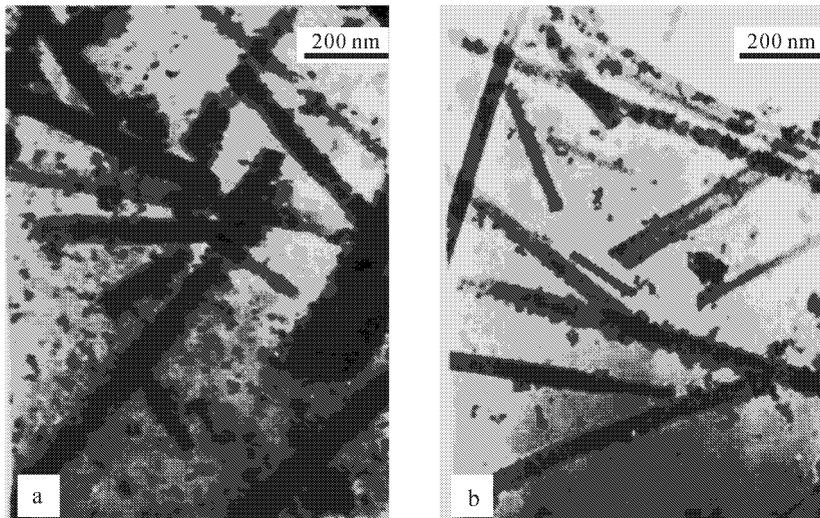


图 1 不同水解方法制备的 TiO_2 /坡缕石催化剂 TEM 照片

Fig. 1 Transmission electron microscope (TEM) photographs of the TiO_2 -coated palygorskite powder prepared by different hydrolysable methods

a—直接加水水解法 ; b—蒸气水解法

a—hydrolysable method watered directly ; b—hydrolysable method steamed directly

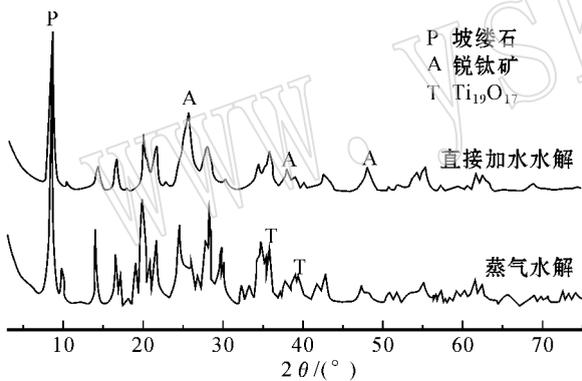


图 2 不同水解方法制备的 TiO_2 /坡缕石催化剂 XRD 谱

Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) patterns of TiO_2 -coated palygorskite powder prepared by different hydrolysable methods

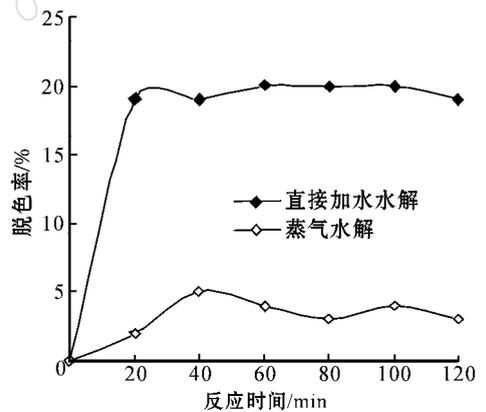


图 3 水解方法对吸附的影响

Fig. 3 Effect of the hydrolytic method on adsorption

子和少量四面体硅的溶解导致坡缕石孔道逐渐对外开放,因而获得较大的比表面积(彭书传等,2004),导致负载型催化剂的吸附性能提高;另外,冰醋酸的存在会抑制钛酸四丁酯的水解速度,有利于生成颗粒细小的 TiO_2 。

2.3 水解方法对染料光催化性能的影响

2.3.1 催化剂煅烧温度对光催化性能的影响

为考察负载型催化剂的煅烧温度对活性金黄 BES 光催化性能的影响,在其他条件相同的情况下,分别取 500 mL 染料溶液(200 mg/L),催化剂投加量 1 g/L,将催化剂-染料溶液加入光催化反应器内,并进行光催化氧化反应,结果见图 4。从图 4 可以看出,催化剂的煅烧温度对光催化活性存在一个最佳值,即催化剂煅烧温度为 300°C 时,两种水解方法制备

的催化剂光催化降解染料达到最优状态,温度高于或低于这个最佳值,催化剂的光催化活性都不好,因为在 300°C 下煅烧可以得到锐钛矿型 TiO_2 ,温度过低得到的是无定形态钛氧化物,温度过高会出现金红石型 TiO_2 ,催化剂易发生团聚,颗粒尺寸增大,比表面积减小,都会降低催化剂的光催化性能。

2.3.2 催化剂投加量对光催化性能的影响

从图 5 可以看出,两种方法制备的光催化剂的投加量对其光催化效率有相似的趋势:在低剂量时,去除率随投加量的增加而增加,但当催化剂投加量过高时,反而使去除率降低。因为在开始体系中随着催化剂投加量的增加,吸收光子的机率增大,产生的电子-空穴对较多,降解率增加,而过高的悬浮态催化剂颗粒阻挡了光的照射,使光的投射深度减小,从而使

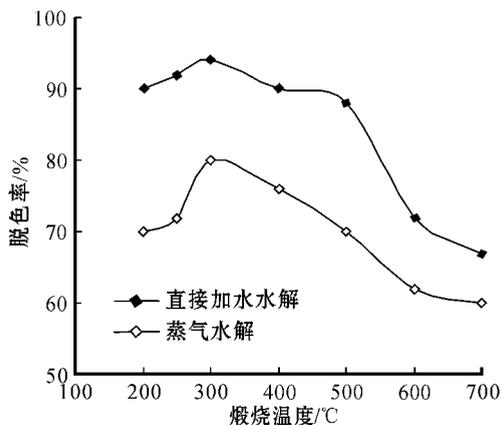


图 4 煅烧温度对光催化的影响

Fig. 4 Effect of calcined temperature on photocatalysis

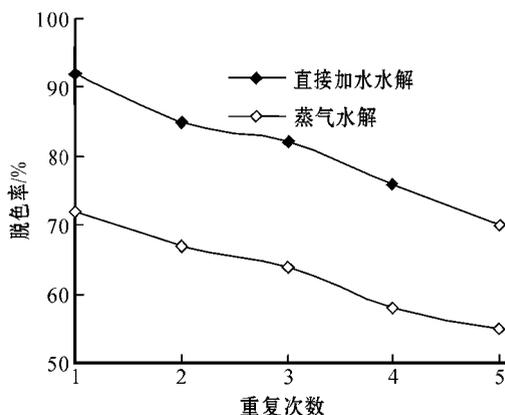


图 6 重复次数对光催化的影响

Fig. 6 Effect of reuse times on photocatalysis

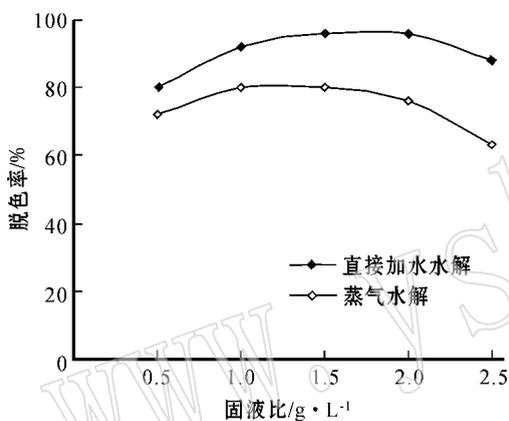


图 5 催化剂投加量对光催化的影响

Fig. 5 Effect of the amount of catalyst on photocatalysis

物质溶液脱色率下降,光催化效率降低。对于 500 mL 染料而言,投加量在 0.5 g 即 1 g/L 时,2 h 光催化氧化反应后两种催化剂对活性金黄 BES 去除率分别为 93% 和 80%,直接加水水解制备的催化剂较蒸气水解制备的催化剂光催化活性高,是由于两种不同的催化剂对染料的吸附活性不同所致;另外,坡缕石表面吸附了大量染料分子和 TiO₂,使得染料分子与 TiO₂ 接触机率增强,导致光催化效率提高。

2.3.3 催化剂重复使用对光催化性能的影响

取两种不同水解方法制备的光催化剂各 0.5 g,分别与 200 mg/L 染料于反应容器内进行反应,2 h 后取样、离心分离、测吸光度,将离心管中剩余催化剂倒入反应器,最后将反应器中的剩余溶液浓度配成初始 200 mg/L,再用紫外光照 2 h 取样,测吸光度,重复实验。实验结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出,两种水解方法制备的负载型 TiO₂/坡缕石光催化剂在重复使用过程中,对染料的去除率呈逐渐下降趋势,但下降趋势不明显,说明催化剂的催化活性并未明显下降,具有良好的可重复性。这主要是因为,在重复实验中,虽然催化剂没有损失,但由于催化剂在重复使用中吸附达到

饱和,而导致催化剂重复使用能力下降。重复实验中,直接加水水解方法制备的催化剂较蒸气水解方法表现出较高的光催化活性,是由于催化剂的吸附能力差异、制备过程中 TiO₂ 的流失量以及催化剂中 TiO₂ 晶型不同导致的。

3 结论

(1) 由 TEM 可看出两种水解方法制备的催化剂中, TiO₂ 能均匀分散在坡缕石表面上,直接加水水解方法制备的 TiO₂ 的数量多于蒸气水解法;从 XRD 图谱中可以看出直接加水水解制备的催化剂能得到锐钛矿型 TiO₂,而蒸气水解法只能得到无定形态 TiO₂;由 BET 结果可知直接加水水解方法制备的催化剂比表面积较大,吸附性能较好。因此,直接加水水解制备方法优于蒸气水解法。

(2) 两种水解方法制得的催化剂在 300 °C 下煅烧,光催化效果最佳,光催化反应中催化剂的最佳投加量为 1 g/L。随着反应时间的增加,光催化效率也随之增加。由于吸附的存在,在很短的时间内就能达到较高的去除率,2 h 后,直接加水水解制备的催化剂对活性金黄 BES 去除率可达 93%。

(3) 所制备的负载型光催化剂重复使用 5 次后未见有明显的催化剂失活现象,催化剂仍保持较好的催化效果。

References

- Chen Tianhu, Shi Xiaoli, Peng Shuchuan *et al.* 2005. Preparation and characterization of palygorskite-TiO₂ composited material[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 23(1): 112~114 (in Chinese with English abstract).
- Chen Tianhu, Zhu Guang, Xu Hui Fang, *et al.* 2003. Mineralogical characteristics of palygorskite fault rock in andesitic welded stuff [J]. Acta Petrologica Sinica, 19(4): 767~774 (in Chinese with English abstract).
- Chen Zaoming and Zheng Dianmo. 2003. The preparation methods for nanosized Titania[J]. Jiangxi Chemical Industry, (1): 7~10 (in

- Chinese with English abstract).
- Chu W and Ma C W. 1998. Reaction kinetics of UV-decolourization for dyematerials [J]. *Chemosphere*, 37(5): 961~974.
- Ding Bingjun. 2004. Nanophase Materials [M]. Beijing : Mechanical Industry Publishing House , 196~198 (in Chinese).
- Gao Chunhua and Huang Xinyou. 2002. Electronic components and materials [J]. *Electronic Components & Materials*, 21(11): 30~33 (in Chinese with English abstract).
- He Beiping , Wang Zhansheng and Zhang Xihui. 1994. Advance in research on the photocatalytic organics oxidation over semiconductor material [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 15(3): 80~83 (in Chinese with English abstract).
- Hu Chun and Wang Yizhong. 2001. TiO₂/attapulgite photocatalyst for solar detoxification of azo dyes and textile wastewater [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 21(1): 123~125 (in Chinese with English abstract).
- Kim D H, Anderson M A, Zelter W A, *et al.* 1992. Effects of firing temperature on photoelectrocatalytic properties of TiO₂ [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 10(8): 590~593.
- Liao Dongliang, Xiao Xinyan, Zhang Huiping, *et al.* 2003. Study on preparation technology of nanoscale TiO₂ with sol-gel method [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 20(5): 256~260 (in Chinese with English abstract).
- Mennig M, Olive P W and Schmidt H. 1999. Interference coatings on glass based on photopolymerizable nanometer material [J]. *Thin Solid Films*, 351(1~2): 99~102.
- Peng Shuchuan, Huang Chuanhui, Chen Tianhu, *et al.* 2004. Study of the properties of adsorption of Cr³⁺ on attapulgite activated with hydrochloric acid [J]. *Journal of Hefei University of Technology (Natural Science)*, 27(6): 611~614 (in Chinese with English abstract).
- Peng Shuchuan, Xie Jingjing, Qing Chengsong, *et al.* 2006. Photocatalysis oxidation process of acid fuchsine dyestuff water by Titani-da coated palygorskite [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 34(10): 1 208~1 212 (in Chinese with English abstract).
- Qiu Zunan, Weng Xingshang, Li Yong, *et al.* 1997. Decolorization of cationic by activated attapulgite and its applicator [J]. *China Environmental Science*, 17(4): 373~376 (in Chinese with English abstract).
- Tang W Z and Huang C P. 1995. Photocatalyzed pathways of 2,4-dichlorophenol by Cds in basic and acidic aqueous solution [J]. *Water Researcher*, 29(2): 745~756.
- Yin Donghong, Deng Dunying, Chen Enwei, *et al.* 2004. Advances in preparation of titanium dioxide thin film by sol-gel method for photocatalytic air purification [J]. *Industrial Catalysis*, 12(1): 1~6 (in Chinese with English abstract).
- Yu Jiaguo, Zhao Xiujian and Zhao Qingnan. 2000. Preparation and characterization of TiO₂ nanometer thin films by sol-gel process [J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 16(9): 792~797 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈天虎, 史晓莉, 彭书传, 等. 2005. 坡缕石-TiO₂ 纳米复合材料制备和表征 [J]. *硅酸盐通报*, 23(1): 112~114.
- 陈天虎, 朱光, 徐惠芳, 等. 2003. 安山质熔结凝灰岩中坡缕石断层面岩矿物学特征 [J]. *岩石学报*, 19(4): 767~774.
- 陈早明, 郑典模. 2003. TiO₂ 纳米二氧化钛制备方法 [J]. *江西化工*, (1): 7~10.
- 丁秉钧. 2004. 纳米材料 [M]. 北京: 机械工业出版社, 196~198.
- 高春华, 黄新友. 2002. TiO₂ 纳米粉体的制备工艺研究进展 [J]. *电子元件与材料*, 21(11): 30~33.
- 贺北平, 王占生, 张锡辉. 1994. 半导体光催化氧化有机物的研究现状及发展趋势 [J]. *环境科学*, 15(3): 80~83.
- 胡春, 王怡中. 2001. 凹凸棒负载 TiO₂ 对偶氮染料和纺织废水光催化脱污 [J]. *环境科学学报*, 21(1): 123~125.
- 廖东亮, 肖新颜, 张会平, 等. 2003. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化钛的工艺研究 [J]. *化学工业与工程*, 20(5): 256~260.
- 彭书传, 黄川徽, 陈天虎, 等. 2004. 盐酸活化纯坡缕石吸附 Cr³⁺ 的性能研究 [J]. *合肥工业大学学报*, 27(6): 611~614.
- 彭书传, 谢晶晶, 庆承松, 等. 2006. 负载 TiO₂ 坡缕石光催化氧化法处理酸性品红染料废水实验研究 [J]. *硅酸盐学报*, 34(10): 1 208~1 212.
- 裘祖楠, 翁行尚, 李勇, 等. 1997. 活化坡缕石对阳离子染料去除及应用研究 [J]. *中国环境科学*, 17(4): 373~376.
- 银董红, 邓吨英, 陈恩伟, 等. 2004. 溶胶-凝胶法制备二氧化钛薄膜的研究进展 [J]. *工业催化*, 12(1): 1~6.
- 余家国, 赵修建, 赵青南. 2000. TiO₂ 纳米薄膜的溶胶-凝胶工艺制备和表征 [J]. *物理化学报*, 16(9): 792~797.