

·环境矿物学·

静电自组装制备斜发沸石负载纳米 TiO₂ 吸附及光催化降解甲基橙染料研究

李艳¹, 王程^{1,2}

(1. 石家庄经济学院 材料科学与工程研究所, 河北 石家庄 050031; 2. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 为了实现纳米 TiO₂ 的固定化负载, 提高材料对污染物的光催化效率, 采用静电自组装方法制备了天然斜发沸石负载纳米 TiO₂ 光催化材料。采用硅烷偶联剂 (OCH₃)₃Si(CH₂)₃SH 干法改性斜发沸石, 采用 30% H₂O₂/HOAc 氧化剂将偶联剂巯基基团 (-SH) 氧化为易电离的磺酸基基团 (-SO₃H), 带负电荷的沸石与钛聚合阳离子在静电引力的作用下自发地组装在一起, 经一定温度的焙烧得到斜发沸石负载纳米 TiO₂ 光催化材料。采用 XRD 和 SEM 对材料进行分析和表征, 采用甲基橙染料评价材料的吸附和光催化性能, 结果表明: 沸石负载纳米 TiO₂ 对甲基橙染料具有吸附与光催化的协同作用, 静电自组装方法制备的材料的光催化性能较传统方法有所提高。

关键词: 静电自组装, 斜发沸石, 纳米 TiO₂, 吸附, 光降解

中图分类号: O643.36; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)02-0286-05

Electrostatically self-assembled preparation, adsorption and photodegradation of clinoptilolite supported-nano titanium dioxide materials

LI Yan¹ and WANG Cheng^{1,2}

(1. Institute of Material Science and Engineering, Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang 050031, China;
2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The electrostatic self-assembly method (ESAM method) was used to prepare natural clinoptilolite supported-nano titanium dioxide photocatalysts with the purpose of immobilizing nano titanium dioxide and improving the photocatalytic efficiency of the photocatalysts. (OCH₃)₃Si(CH₂)₃SH silane was modified on natural clinoptilolite by dry process. Sulfhydryl group (-SH) of the silane was then oxidized to electronegative sulfonic acid group (-SO₃H) by 30% H₂O₂/HOAc oxidant. On the effect of electrostatic interaction, the electronegative clinoptilolite was self-assembled together with titanium polycation to form clinoptilolite-titanium dioxide compound. The natural clinoptilolite supported-nano titanium dioxide photocatalysts were obtained after the calcinations of the above samples at a certain temperature. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Methyl orange (MO) was used to estimate the adsorption and photocatalysis of the materials. The results show that the anatase begin to transform to rutile when the calcination temperature is above 600°C. Nano titanium dioxide is evenly distributed on the surface and in the pores of natural clinoptilolite. The materials exhibit a synergistic effect of adsorption and photocatalysis on methyl orange. The decoloration rate of MO solution catalyzed by samples calcined at 200°C reaches 79.36% after illumination for 1 h. The material prepared by the ESAM method exhibits higher photocatalytic activity than

收稿日期: 2010-04-27; 修订日期: 2010-12-20

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(E2008000537); 河北省科学技术研究与发展指导计划项目(07215156)

作者简介: 李艳(1977-), 女, 博士, 副教授, 主要从事纳米光催化材料研究, E-mail: yanli@issp.ac.cn

that prepared by the traditional method.

Key words: electrostatic self-assembly; clinoptilolite; nano titanium dioxide; adsorption; photodegradation

纳米 TiO₂ 光催化材料在应用过程中存在易团聚、难回收等缺点,限制了其工业化应用,因此目前普遍研究其固定化负载技术。沸石具有特殊的孔道结构和优异的吸附性能,将纳米 TiO₂ 组装到沸石的孔道或表面,不但解决了纳米 TiO₂ 颗粒的易团聚和难回收的问题,同时利用沸石的高比表面、强吸附特性实现水中及空气中污染物的靶向富集,通过 TiO₂ 更有效地进行光降解,因此沸石负载纳米 TiO₂ 具有很好的工业化应用前景。国内外关于沸石负载纳米 TiO₂ 光催化材料的研究已有不少报道(蒋引珊等, 2002; Ichiura H *et al.*, 2003; Shankar *et al.* 2004; Li *et al.*, 2005; 侯天意等, 2006; 牟柏林等, 2006; 周天亮等, 2006; Hidenori Yahiro *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2008; Easir *et al.*, 2009; Mahalakshmi *et al.*, 2009; Seonghyuk Ko *et al.*, 2009; 赵纯等, 2009; Wan *et al.*, 2010),表明沸石的引入不仅使纳米 TiO₂ 易于回收,而且提高了材料对污染物的吸附速率并抑制了 TiO₂ 晶粒的生长,从而提高了材料对污染物的去除效果。沸石负载纳米 TiO₂ 制备的过程中,反应体系一般为酸性条件,此时沸石与钛前驱体表面均带正电,而造成二者之间不能很好地结合、沸石的负载效率不高及材料光催化活性不高等问题。

为了实现纳米 TiO₂ 在沸石表面的均匀负载,进一步提高材料的光催化性能,本研究引入静电自组方法制备沸石负载纳米 TiO₂ 光催化剂,在一定温度条件下,采用巯基硅烷偶联剂对沸石进行干法改性,采用氧化剂将巯基基团氧化为易电离的磺酸基基团,使沸石表面带负电荷,进而使其与带正电荷的 Ti 前驱体在静电引力的作用下自发地组装在一起,经一定温度焙烧即得到沸石负载纳米 TiO₂ 光催化材料,并采用 XRD 和 SEM 对材料进行了分析表征,利用制备的材料处理甲基橙溶液,研究了材料对甲基橙的吸附与光催化降解性能。

1 实验

1.1 材料制备

1.1.1 材料性质

实验采用的沸石为天然斜发沸石,取自灵寿县矿产品加工厂。采用玛瑙研钵对斜发沸石进一步研

磨后,取 44~75 μm(200~325 目)粒级产品备用。巯基硅烷偶联剂采用武大有机硅新材料股份有限公司出品的 γ-巯丙基三甲氧基硅烷 (OCH₃)₃Si(CH₂)₃SH,其他试剂均为分析纯。

1.1.2 实验步骤

采用巯丙基三甲氧基硅烷对沸石进行干法改性(王程等, 2006):称取一定量沸石粉体放入三口烧瓶中,油浴加热至 120℃,在不断搅拌的情况下,加入质量分数 2% 的偶联剂(用乙醇 1:1 稀释),恒温搅拌 30 min。巯基硅烷偶联剂的氧化(王程等, 2006):向一定量的硅烷改性沸石中加入理论用量 10 倍的 30% H₂O₂/HOAc(30% 双氧水/冰醋酸)氧化剂,50℃ 下反应 2 h,样品经过滤、干燥后备用。沸石负载纳米 TiO₂ 的制备:取一定量经氧化的硅烷改性沸石放入三口烧瓶中,加水搅拌(固液比 1:10),水浴加热 70℃。移取用量为 30% 理论负载量的 TiCl₄ 溶液,滴加入矿浆中,采用氨水和盐酸溶液调节体系的 pH 值在 2.0 左右,恒温搅拌 4 h。陈化 12 h,再经过滤、干燥、焙烧即得到沸石负载纳米 TiO₂ 光催化材料。

1.2 分析表征

采用 XRD(D/max2550VB3+/PC 型 X 射线衍射仪,日本)对材料成分和结构进行分析,2θ° 为 3°~70°,衍射条件为铜靶, Kα 射线,扫描电压为 40 kV,电流为 40 mA;采用 SEM(JSM-5610 型扫描电镜,日本)分析材料的微观形貌。

1.3 光催化性能评价

采用甲基橙染料评价材料的光催化性能。配制甲基橙溶液浓度为 10 mg/L,甲基橙最大吸收波长 464 nm。以 1 只 40 W(主波长 253.7 nm)的紫外灯管为照射光源。采用 722S 紫外-可见光分光光度计评价甲基橙溶液的脱色率,计算公式为: $P = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$, 式中 P 为溶液的脱色率; A_0 为未处理原溶液的吸光度; A_t 为经 t 时间处理后溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

采用 XRD 对沸石及不同焙烧温度下沸石负载纳米 TiO₂ 进行分析,结果如图 1 所示。由图 1 可见,沸石负载纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱中斜发沸石特征峰

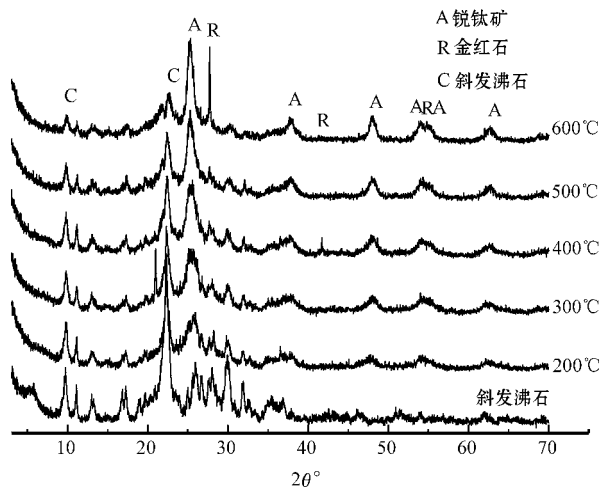


图1 样品的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples

的强度均有不同程度的减弱甚至消失,且图谱中均出现了明显的锐钛矿的特征峰,表明沸石表面被 TiO_2 所覆盖。随着焙烧温度的上升,锐钛矿的特征峰逐渐尖锐,峰强变强,斜发沸石的特征峰随之减弱,

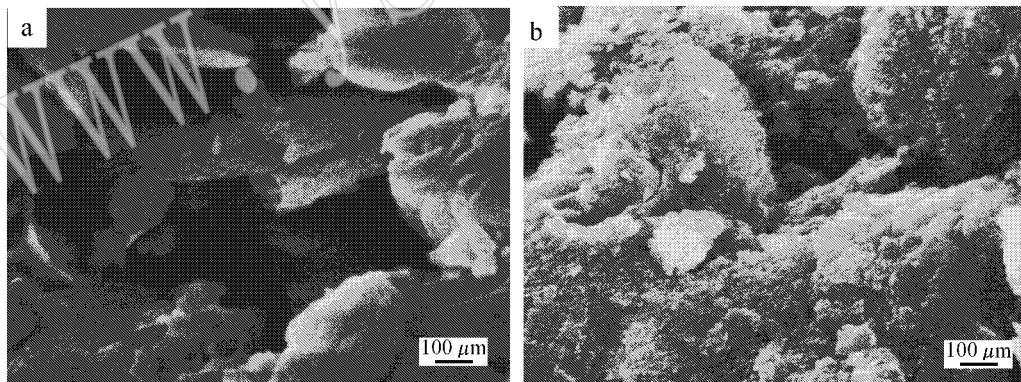


图2 样品的SEM照片

Fig. 2 SEM images of the samples

2.3 材料吸附和光催化性能评价

2.3.1 焙烧温度的影响

固定材料用量 10 g/L, 研究不同焙烧温度的样品对甲基橙溶液的脱色效果, 结果如图 3 所示。图 3 中 200~500°C 焙烧样品对甲基橙溶液均表现出很好的脱色效果。200°C 焙烧样品相对其他焙烧温度样品具有更高的光催化活性, 光照 1 h, 其对甲基橙溶液的脱色率达到了 79.36%。600°C 焙烧样品对甲基橙溶液的脱色效果急剧下降, 这是由于 TiO_2 由锐钛矿

表明 TiO_2 晶体结晶趋于完整, 且晶粒不断长大。200~500°C 焙烧样品的 XRD 图谱中除具有明显的锐钛矿的特征峰外, 伴随有少部分金红石型特征峰的出现; 其中 400°C 焙烧样品在 2θ 为 41.7° 左右处出现了 1 个较强的衍射峰。对比金红石的 PDF 卡片发现, 该峰对应金红石 (111) 特征峰, 其它焙烧温度下样品的 XRD 图谱中均未出现该特征峰, 可能是由于金红石晶体的择优取向导致。600°C 焙烧样品出现明显锐钛矿特征峰的同时, 还出现了很强的金红石型的特征峰, 且沸石矿物特征峰的强度明显降低, 表明锐钛矿向金红石转变, 且 TiO_2 晶粒进一步长大。

2.2 SEM 分析

对沸石原矿和沸石负载纳米 TiO_2 进行 SEM 分析, 结果如图 2 所示。图 2a 为斜发沸石原矿的 SEM 照片, 照片显示沸石具有丰富的孔道, 表面较为光滑; 图 2b 中沸石负载纳米 TiO_2 的 SEM 照片显示, 沸石表面和孔道中均匀地分布了一层纳米 TiO_2 颗粒, 表明纳米 TiO_2 成功负载于沸石表面。

型向金红石型转变且晶粒长大造成的。

为了考察材料对甲基橙的作用机理, 分别在避光和紫外光照射的条件下对比了材料对甲基橙溶液的脱色效果。实验中材料的用量均为 2 g/L, 结果如图 4 所示。图 4 显示在避光和光照条件下处理 30 min 后, 材料对甲基橙溶液脱色效果基本相同, 表现出一定的吸附性能。随着处理时间的延长, 避光条件下, 溶液的脱色率基本保持一致; 光照条件下, 溶液的脱色率缓慢上升, 表现出一定的光催化性能。上述结果

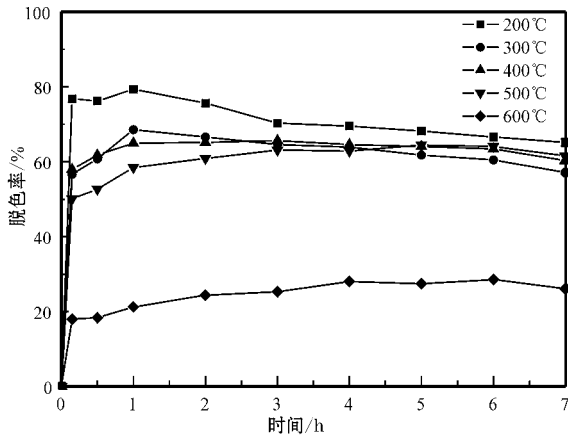


图 3 不同焙烧温度下样品对甲基橙溶液的脱色效果
Fig. 3 Decoloration of MO solution treated by catalysts calcined at different temperatures

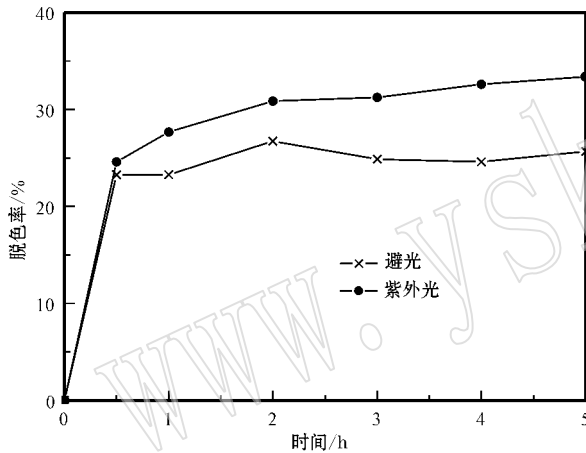


图 4 避光和紫外光照射下样品对甲基橙溶液的脱色效果
Fig. 4 Decoloration of MO solution without and with illumination

表明,材料对甲基橙染料具有吸附和光催化的协同作用。

2.3.2 静电自组装方法与传统方法的对比

保持其他条件不变,不经偶联剂改性直接制备沸石负载纳米 TiO₂。对比静电自组装方法 (electrostatic self-assembly monolayer, ESAM) 与传统方法 (directly load, DL) 制备的沸石负载纳米 TiO₂ 对甲基橙染料的脱色效果,结果如图 5 所示。图 5 显示,200℃焙烧条件下,静电自组装方法制备的沸石负载纳米 TiO₂ 对甲基橙溶液的脱色效果稍高于传统方法;而 400℃焙烧条件下,静电自组装方法制备的沸石负载纳米 TiO₂ 对甲基橙溶液的脱色效果大大高于传统方法。这可能是由于 200℃焙烧条件下,沸石保持较好的吸附性,因此无论静电自组装方法或是

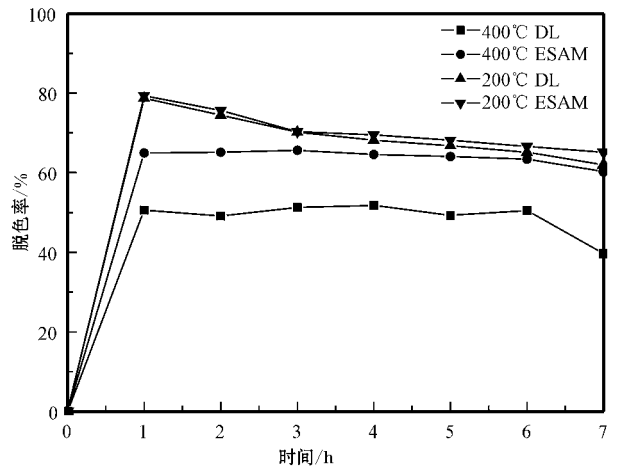


图 5 静电自组装与传统方法的对比

Fig. 5 A comparison between ESAM and DL method

传统方法制备的材料对甲基橙溶液的吸附效果基本一致,从而导致二者对甲基橙溶液表现出的脱色效果相差不大。而 400℃焙烧条件下, TiO₂ 晶体趋于完整,光催化性能增强。由于静电自组装方法具有负载效率高、纳米 TiO₂ 负载均匀等优点,使得制备的材料较传统方法制备的材料表现出更高的光催化性能,进而导致静电自组装方法制备的材料对甲基橙溶液的脱色效果高于传统方法。

3 结论

(1) 采用静电自组装方法成功制备了沸石负载纳米 TiO₂ 光催化材料。200~500℃焙烧样品中 TiO₂ 主要为锐钛矿型,存在少量金红石型;随着焙烧温度的上升, TiO₂ 晶体结晶趋于完整,晶粒不断长大;焙烧温度 600℃,锐钛矿向金红石转变;纳米 TiO₂ 颗粒均匀地分布于沸石表面及孔道中。

(2) 200~500℃焙烧样品对甲基橙溶液表现出很高的脱色效果,其中,200℃焙烧样品对甲基橙溶液经 1 h 处理后的脱色率可达 79.36%;焙烧温度 600℃以上,材料对甲基橙溶液的脱色效果急剧下降;材料对甲基橙染料具有吸附与光催化的协同作用。

(3) 在低温焙烧条件下,由于沸石具有较强的吸附性,静电自组装和传统方法制备的材料对染料溶液的脱色效果相差不大;焙烧温度上升, TiO₂ 结晶趋于完整,光催化性能有所增强,从而静电自组装方法制备的材料对甲基橙溶液表现对更高的脱色效

果。

References

- Easir A K, Hu E P and Lai Z P. 2009. Preparation of metal oxide/zeolite core-shell nanostructures[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118: 210~217.
- Hou Tianyi, Jiang Yinshan, Li Fangfei, *et al.* 2006. Effects of Fe-doping and natural zeolite-support on the photocatalytic activity of TiO₂ [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 27(1): 100~103(in Chinese).
- Hidenori Yahiro, Takaaki Miyamoto, Nobuyoshi Watanabe, *et al.* 2007. Photocatalytic partial oxidation of α -methylstyrene over TiO₂ supported on zeolites[J]. *Catalysis Today*, 120(2): 158~162.
- Huang M L, Xu C F, Wu Z B, *et al.* 2008. Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite[J]. *Dyes and Pigments*, 77(2): 327~334.
- Ichiura H, Kitaoka T and Tanaka H. 2003. Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite TiO₂-zeolite sheet prepared using a papermaking technique[J]. *Chemosphere*, 50(1): 79~83.
- Jiang Yinshan, Jin Weiqun, Zhang Jun, *et al.* 2002. Composite of TiO₂/zeolite structure and photocatalytic reactivity [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 17(6): 1 301~1 305(in Chinese).
- Li F F, Jiang Y S, Yu L X, *et al.* 2005. Surface effect of natural zeolite (clinoptilolite) on the photocatalytic activity of TiO₂[J]. *Applied Surface Science*, 252(5): 1 410~1 416.
- Mu Bolin, Li Fangfei, Hou Tianyi, *et al.* 2006. Effect of natural zeolite supports for photoactive TiO₂ during the photodegradation process [J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 36(4): 668~672(in Chinese).
- Mahalakshmi M, Vishnu Priya S, Arabindoo Banumathi, *et al.* 2009. Photocatalytic degradation of aqueous propoxur solution using TiO₂ and H β zeolite-supported TiO₂[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 336~343.
- Shankar M V, Cheralathan K K, Arabindoo Banumathi, *et al.* 2004. Enhanced photocatalytic activity for the destruction of monocrotophos pesticide by TiO₂/H β [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 223(1~2): 195~200.
- Seonghyuk Ko, Paul D Fleming, Margaret Joyce, *et al.* 2009. High performance nano-titania photocatalytic paper composite. Part II: Preparation and characterization of natural zeolite-based nano-titania composite sheets and study of their photocatalytic activity[J]. *Materials Science and Engineering B*, 164: 135~139.
- Wang Cheng, Gong Wenqi, Lei Shaomin, *et al.* 2006. Study on the preparation and application of self-assembled nanometer titanium dioxide photocatalyst on quartz[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 38(7): 35~38(in Chinese).
- Wan G F, Duan A J, Zhang Y, *et al.* 2010. Zeolite beta synthesized with acid-treated metakaolin and its application in diesel hydrodesulfurization[J]. *Catalysis Today*, 149(1~2): 69~75.
- Zhao Chun and Deng Huiping. 2009. Removal of oxytetracycline in water by UV/hydrophobic zeolite loaded with TiO₂ [J]. *Journal of Tongji University(Natural Science)*, 337(10): 1 360~1 365(in Chinese).
- Zhou Tianliang, Song Mianxin, Jing Xiaofeng, *et al.* 2006. Study of photocatalysis characterization of titanium dioxide immobilized on natural zeolite[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 27(12): 1 270~1 274(in Chinese).

附中文参考文献

- 侯天意, 蒋引珊, 李芳菲, 等. 2006. Fe 掺杂与天然沸石载体对 TiO₂ 光催化活性的影响[J]. *高等学校化学学报*, 27(1): 100~103.
- 蒋引珊, 金为群, 张 军, 等. 2002. TiO₂/沸石复合物结构与光催化性能[J]. *无机材料学报*, 17(6): 1 301~1 305.
- 牟柏林, 李芳菲, 侯天意, 等. 2006. 天然沸石对提高 TiO₂ 光催化活性的作用[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 36(4): 668~672.
- 王 程, 龚文琪, 雷绍民, 等. 2006. 石英表面静电自组装 TiO₂ 光催化材料[J]. *无机盐工业*, 38(7): 35~38.
- 赵 纯, 邓慧萍. 2009. 疏水沸石负载纳米 TiO₂ 光催化去除水中土霉素[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 37(10): 1 360~1 365.
- 周天亮, 宋绵新, 敬晓峰, 等. 2006. TiO₂/沸石光催化性能的研究 [J]. *太阳学报*, 27(12): 1 270~1 274.