

累托石/TiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能

张 静,孙家寿^{*},陈金毅,刘 宇,张文蓉,陈 云

(武汉工程大学环境与城建学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:以钛酸四丁酯为钛源,用溶胶-凝胶法制备了改性累托石/TiO₂ 光催化剂,运用 X 射线衍射和扫描电镜对其进行了表征.结果表明,累托石结构中负载了纳米 TiO₂.以 300 W 紫外灯为光源,以亚甲基蓝为目标降解物,得到制备交联钠化累托石/TiO₂ 复合材料的最佳条件是盐酸浓度为 0.2 mol/L, TiO₂ 与累托石添加比例为 5 mmol/g,复合材料的煅烧温度为 500 ℃.研究了累托石/TiO₂ 光催化剂的光催化性能,当用紫外灯光照 20 min,反应温度为 30 ℃,溶液 pH 为 6 时,亚甲基蓝的去除率达到 90% 以上.

关键词:TiO₂;累托石;光催化;亚甲基蓝

中图分类号:XS05

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.09.016

0 引 言

研究表明,利用半导体多相光催化技术处理污水,具有广阔的应用前景^[1].纳米 TiO₂ 以其理化性能稳定、比表面积大、光生空穴对不同类型污染物的强氧化性等特点,使其在环境治理方面具有广泛的潜在应用价值^[2].但在实际应用中悬浮态 TiO₂ 催化剂存在着易失活、凝聚和难分离等缺点,限制了其在水处理方面的应用.为了解决这一难题人们将光催化技术和吸附技术相结合^[3],使 TiO₂ 负载于具有较大比表面的载体上,如多孔硅胶、多孔氧化铝、粘土矿物、活性炭、分子筛等^[4-8],从而使催化剂易于分离,便于回收,而且可重复使用.

累托石是湖北省独有的一种稀有矿物资源^[8].其晶体结构是由二八面体云母层与二八面体蒙脱石组成的 1:1 规则间层矿物,既具有像蒙脱石一样的阳离子交换吸水膨胀性、制浆性,又具有像云母一样的耐温性、光滑性和较低的收缩性,为其与多核阳离子的交换提供了可能性^[9-10].本实验以钛酸四丁酯为钛源,通过溶胶-凝胶法制备了改性累托石/TiO₂ 复合材料,并对复合材料的吸附及光催化性能进行了探索研究.

1 试验材料与试验方法

1.1 实验材料与仪器

累托石:湖北省钟祥累托石矿,其胶质价一般为 3.3 ~ 4.0 mL/g;极性分子法测得比表面积为 260 m²/g,根据测定^[10-11],其主要化学成分为(*w* %):SiO₂ 44.31, Al₂O₃ 35.60, Fe₂O₃ 1.5, TiO₂ 2.46, MgO 0.35, CaO 4.05, Na₂O 1.24, K₂O 1.12, H₂O 6.34, P₂O₅ 0.41, S 0.54, C 0.21.

主要仪器:721 型光栅分光光度计(上海精密科学仪器有限公司),3-30K 型高速台式冷冻离心机(德国 SIGMA 公司),SH2-D 型循环水式真空泵(河南巩义市英路豫华仪器厂),DZF-6090 真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),85-2 型数显恒温磁力搅拌器(金坛市岸头国瑞实验仪器厂),PHS-3C 型精密 pH 计(上海雷磁仪器厂),HH-S 型恒温水浴箱(江苏东台市电器厂),JA2103N 型电子分析天平(上海民桥精密科学仪器有限公司)等.

主要试剂:钛酸四正丁酯、浓盐酸、无水碳酸钠、氢氧化钠、十六烷基三甲基溴化铵、亚甲基蓝等及常用试剂且均为市售分析纯(AR);试验用水为去离子水.

收稿日期:2009-04-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50804035);湖北省自然科学基金项目(2008CBD375);武汉市青年科技晨光计划(200950431194);武汉工程大学青年基金资助项目(Q0806)

作者简介:张 静(1985-),女,湖北黄冈人,硕士研究生.研究方向:纳米环境材料的研制及应用.

指导老师:孙家寿,男,侗族,湖南通道人,教授.研究方向:矿物材料.*通信联系人.

1.2 试验方法

1.2.1 累托石的预处理

先将累托石原矿磨碎后过 200 目(0.074 mm)筛,加入适量的 Na_2CO_3 进行钠化,再用 CTMAB 交联处理,其质量比为:钙基累托石/ Na_2CO_3 /CTMAB = 1:0.05:0.3,经这样预处理的累托石具有更大的层间距、较大的比表面积和更强的吸附能力^[10-12]。

1.2.2 纳米复合材料的制备

取 400 mL 0.2 mol/L 盐酸于广口瓶中,将其置于预先加热到 70 ℃ 的恒温油浴锅中,待盐酸溶液温度升至 70 ℃ 后边搅拌边加入 16 g(TiO_2 /累托石为 5 mmol/g)交联钠化累托石,另取 27.5 mL 钛酸丁酯缓慢滴加其中。待钛酸丁酯滴加完毕继续搅拌 24 h,12 000 r/min 离心分离 3 min,沉淀物 80 ℃ 烘干后于马弗炉中 500 ℃ 焙烧 2 h,即得累托石/ TiO_2 纳米复合材料,储存备用。

1.2.3 纳米复合材料光催化效果

利用自制的累托石/ TiO_2 纳米复合材料,在紫外线高压汞灯照射下对亚甲基蓝溶液进行了光催化降解,测其吸光度并通过查亚甲基蓝的标准曲线(见图 1)来确定其浓度,计算亚甲基蓝的去除率,计算式为:

$$\eta = \left(1 - \frac{C_n}{C_0}\right) \times 100\%$$

式中: η ——亚甲基蓝的去除率(%);

C_n ——光催化反应后溶液中剩余亚甲基蓝的质量浓度(mg/L);

C_0 ——溶液中亚甲基蓝的初始质量浓度(mg/L)。

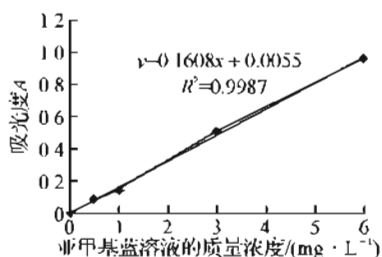


图 1 亚甲基蓝的标准曲线

Fig. 1 The standard curve of methylene blue

2 结果与讨论

2.1 累托石/ TiO_2 纳米复合材料制备的影响因素

2.1.1 盐酸浓度对吸附降解效果的影响

按 1.2.2 节所述制备方法,改变盐酸浓度(mol/L)分别为 0.10、0.15、0.20、0.25、0.30,体积仍为 400 mL 制备复合材料,称取复合材料 0.050 g

于质量浓度为 50 mg/L 的 50 mL 亚甲基蓝溶液中,常温下用 300 W 紫外光照射反应 20 min,试验结果图 2。由图 2 可以看出,在盐酸浓度为 0.2 mol/L 附近时,累托石/ TiO_2 复合材料吸附降解效果最好。因此,本试验采用 0.2 mol/L 为制备复合材料的最佳盐酸浓度。

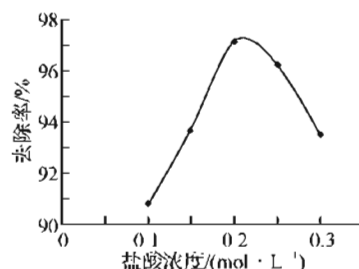


图 2 盐酸浓度对复合材料降解效率的影响

Fig. 2 The effect of hydrochloride concentration on degradation efficiency

2.1.2 TiO_2 与累托石添加比例对吸附降解效果的影响

按 2.1.1 选取的条件,将 TiO_2 与累托石的添加比例(mmol/g)分别改为 3、4、5、6、7,其他条件不变,试验结果如图 3。

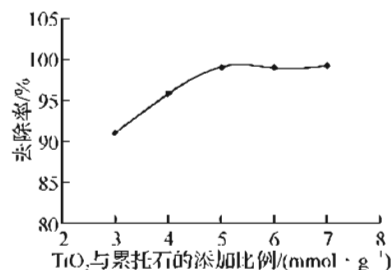


图 3 TiO_2 与累托石的比例对复合材料降解效率的影响

Fig. 3 The effect of the proportion of TiO_2 /rectorite on degradation efficiency

由图 3 可以看出,随着 TiO_2 与累托石比例的增加,复合材料吸附降解效果逐渐提高,但当 TiO_2 增至 5 mmol/g 后,复合材料的吸附降解效果提高已不明显,因此,本试验确定最佳 TiO_2 与累托石添加比例为 5 mmol/g。

2.1.3 焙烧温度对吸附降解效果的影响

按 2.1.2 选取的条件制得的复合材料分别在马弗炉中以 300、400、500、600 ℃ 焙烧 2 h,其他条件不变,试验结果如图 4。由图 4 可知,焙烧温度在 500 ℃ 时的吸附降解效果最好,焙烧温度升高或者降低都使吸附降解效果减小,因此,本试验确定对累托石/ TiO_2 复合材料的焙烧温度为 500 ℃。

2.2 累托石/ TiO_2 纳米复合材料的结构表征

用 Dmax X 射线衍射仪(日本理光)对自制的累托石/ TiO_2 纳米复合材料进行 XRD 表征,工作

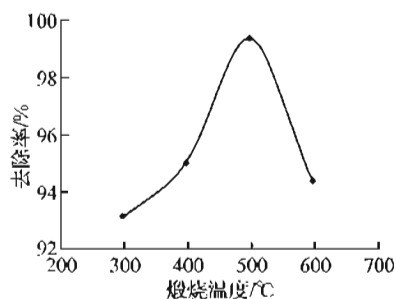


图4 煅烧温度对复合材料降解效率的影响

Fig. 4 The effect of calcining heat on degradation efficiency

条件为:发射源为 Cu 靶($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$),石墨片滤波,管压 30 kV,电流 20 mA,步长 $0.06(^{\circ})/\text{s}$,扫描范围 $10 \sim 80^{\circ}$;SEM 分析采用 JSM-6700F 场发射高倍扫描电镜(日本 JEOL 公司),加速电压为 5.0 kV.

X 射线衍射测试分析结果见图 5,扫描电镜测试分析结果见图 6.

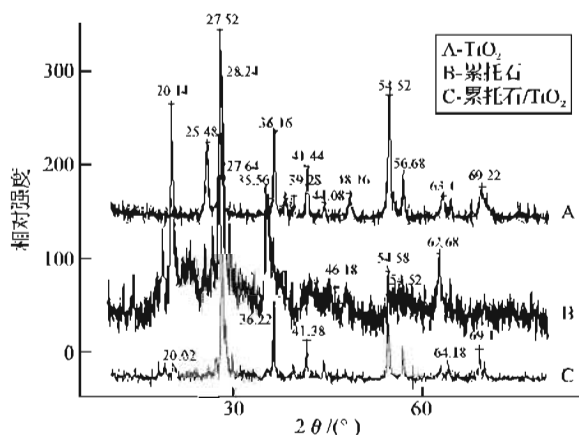


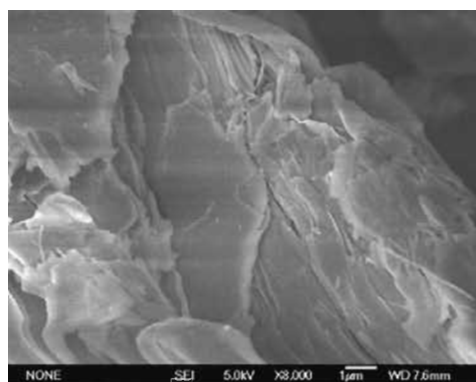
图5 累托石,纳米TiO₂,

累托石/TiO₂ 复合材料 XRD 图

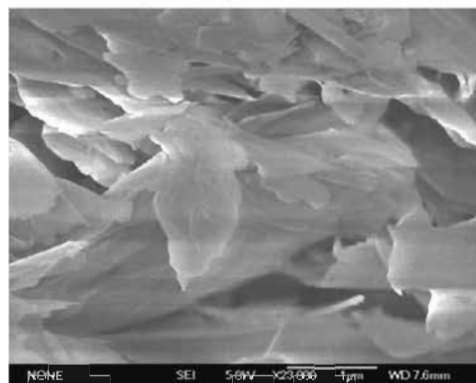
Fig. 5 The XRD patterns of the rectorite, TiO₂ and TiO₂/rectorite composites

图 5 中 5-A 显示在 2θ 为 25.48° 、 36.16° 、 48.16° 、 62.92° 等处出现金红石型 TiO₂ 特征峰,而在 2θ 为 27.52° 、 54.52° 、 69.22° 等处出现锐钛相 TiO₂ 特征峰,表明该法制备的 TiO₂ 为锐钛相和金红石相混晶.图 5-C 与图 5-A 相比,除了有累托石的特征峰以外,还有 27.64° 、 36.22° 、 54.52° 、 69.1° 几个衍射峰出现,该为 TiO₂ 特征峰,说明在累托石的层隙间有 TiO₂ 生成.

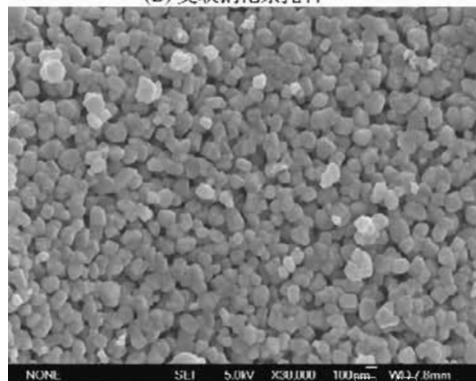
从图 6-A 可观察到,钙基累托石表面并非光滑致密的球形结构,而成一定的片层状结构,未改性累托石团聚成大幅的聚集体,而图 6-B 说明经交联钠化改性后的累托石,呈现出剥离状片层结



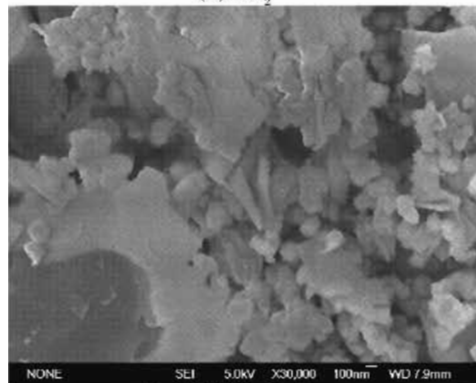
(A) 原(钙基)累托石



(B) 交联钠化累托石



(C) TiO₂



(D) 改性累托石-TiO₂

图6 不同累托石、溶胶-凝胶法制备出的 TiO₂ 及其复合材料的 SEM 图

Fig. 6 The SEM patterns of the different rectorites, TiO₂ and TiO₂/rectorite composites

构或松散聚集,从而增大累托石比表面积及内孔道数目,使其活性及吸附能力增大.累托石经交联插层后,可膨胀间层被交联剂柱撑而获得更大的层间距,因而具有更大的比表面积,从而大大提高吸附能力.由图6-C可知,溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO_2 为颗粒较均匀的球状结构,粒径约为10~50 nm,图6-D显示 TiO_2 颗粒有一部分进入累托石的片层孔隙结构之间,而被累托石吸附负载.

2.3 累托石/ TiO_2 纳米复合材料光催化效果研究

2.3.1 光照时间对光催化效果的影响

按2.1.1节所述试验方法,称取复合材料0.050 g于质量浓度为50 mg/L的50 mL亚甲基蓝溶液中,常温下用300 W紫外光照射,改变照射时间分别为5、10、15、20、40 min进行试验,试验结果见图7.从图7可以看出,随紫外光照射时间的增加,亚甲基蓝去除率增加,但当光照射时间增加到20 min以后,亚甲基蓝去除率已趋于平稳.因此,本试验确定最佳光照射时间为20 min.

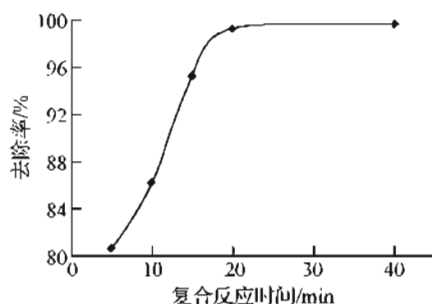


图7 光照时间对复合材料光催化效果的影响

Fig.7 Effect of illumination time on removal of methylene blue

2.3.2 温度对光催化效果的影响

按2.3.1节所述试验方法和选取的条件,改变反应温度,在恒温水浴槽中将温度分别控制为10、25、40、55、70℃进行试验,试验结果见图8.从图8可以看出,随着复合反应温度的增加,亚甲基蓝去除率增加,并在30℃时达到最大,故试验确定最佳复合反应温度为30℃.

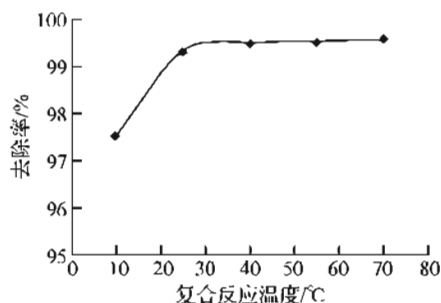


图8 温度对复合材料光催化效果的影响

Fig.8 Effect of temperature on removal of methylene blue

2.3.3 溶液pH对光催化效果的影响

按2.3.1节所述试验方法和2.3.2节选取的

条件,利用NaOH溶液或HCl溶液调整亚甲基蓝溶液的pH值分别为1、3、5、8、11进行试验,试验结果见图9.由图9可知,强酸性环境,明显不利于复合材料的吸附降解作用,累托石/ TiO_2 复合材料对亚甲基蓝溶液的去除率随复合反应pH的增加而增大,但在碱性环境下复合材料的吸附降解作用增加幅度还不到在1%,故试验确定最佳复合反应pH为6.

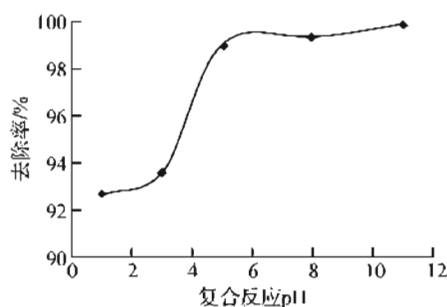


图9 溶液pH对复合材料光催化效果的影响

Fig.9 Effect of pH on removal of methylene blue

3 结 语

a. 采用溶胶——凝胶法制备了锐钛相和金红石相混晶的 TiO_2 ,并均匀地负载在改性后的累托石片层结构中.这种方法工艺较为简单,条件温和,可将 TiO_2 的制备与负载一次完成.

b. 采用单因素试验得到制备交联钠化累托石/ TiO_2 复合材料的最佳条件为:盐酸浓度为0.2 mol/L, TiO_2 与累托石添加比例为5 mmol/g,复合材料的煅烧温度为500℃.

c. 利用自制的累托石/ TiO_2 复合材料处理亚甲基蓝污染物,当用紫外灯光照20 min,反应温度为30℃,溶液pH为6时,亚甲基蓝的去除率达到90%以上.

参考文献:

- [1] 方送生,蒋引珊. TiO_2 改性天然沸石的光催化性能[J].非金属矿,2004,27(1):14-16.
- [2] 程刚,刘静,仝攀瑞. TiO_2 /沸石微粒的制备及其光降解甲基橙的性能研究[J].西安工程大学学报,2008,22(2):175-180.
- [3] 孙举涛.吸附相反应技术制备沸石负载 TiO_2 光催化剂[J].青岛科技大学学报,2007,28(6):486-489.
- [4] 陈茂荣,陈金毅,张文蓉,等.沸石负载 Cu_2O 光催化剂的制备及其性能研究[J].武汉工程大学学报,2009,31(12):28-31.
- [5] 孙振世,陈英旭,柯强,等. TiO_2 /膨润土纳米复合光催化剂降解偶氮染料的研究[J].环境科学,2003,23(1):129-133.

-
- [6] 郑璐,高濂,张青红,等. TiO_2 修饰介孔分子筛 MCM-41 的合成、表征及光催化性能研究[J]. 化学学报, 2000, 58(11): 1403-1408.
- [7] Li Jingyi, Chen Chunheng, Zhao Jinchai, et al. Photodegradation of dye pollutants on TiO_2 nanoparticles dispersed in silicate under UVvis irradiation[J]. Appl Catal B, 2002, 37: 331-338.
- [8] 姚琦,汪昌秀,赵连强. 世界稀有矿物“累托石”介绍[J]. 矿产与地质, 2001, 15(4): 264-266.
- [9] 陈济美,鲁义军,汪昌秀,等. 钙基累托石钠化改性研究[J]. 化学试剂, 2008, 31(2): 12-14.
- [10] 石兆霞,孙家寿. 交联成型累托石研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006, (1): 33-35.
- [11] 孙家寿,张泽强,刘羽,等. CTMAB 交联累托石吸附苯胺废水的研究[J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(3): 223-231.
- [12] 杨连利,梁国正. 累托石的钠化改性及表征[J]. 皮革与化工, 2008, 25(5): 29-33.

Study on preparation and photocatalytic properties of rectorite/ TiO_2 composites

ZHANG Jing, SUN Jia-shou, CHEN Jin-yi, LIU Yu, ZHANG Wen-rong, CHEN Yun

(School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Using tetrabutyl titanate as titanium source, Modified Rectorite/ TiO_2 particle photocatalytic was prepared by Sol-Gel method. X-Ray diffraction and SEM were used to characterize it. The results indicated that nanometer TiO_2 was successfully prepared in the structure of Rectorite. The photocatalytic properties of Modified Rectorite/ TiO_2 photocatalysts were studied by degradation of methylene blue under a 300 W ultraviolet light irradiation. Preparation of sodium rectorite / TiO_2 composite optimal conditions are as follows: the concentration of hydrochloric acid is 0.2 mol/L, TiO_2 added with a ratio of rectorites 5 mmol / g, a calcination temperature of composite material is 500 °C. We also study rectorite/ TiO_2 photocatalytic properties of light, When UV light radiates for 20 minutes, with the reaction temperature and 30 °C the solution pH 6, removal of methylene blue is over 90%.

Key words: TiO_2 ; rectorite; photocatalysis; methylene blue

本文编辑: 龚晓宁