

TiO₂/EP 复合光催化材料的制备及其催化性能研究

曹书勤¹, 刘畅²

(1. 信阳师范学院化学化工学院, 河南 信阳 464000;

2. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:以膨胀珍珠岩(EP)为载体,用微波合成了TiO₂/EP光催化材料。研究结果表明:微波功率240W,加热时间5min,焙烧温度550℃,焙烧时间2h为制备TiO₂/EP复合光催化材料的最佳条件。将制得的催化剂进行光催化降解实验,可使浓度为15mg/L的罗丹明B的去除率达90%以上。

关键词:二氧化钛;膨胀珍珠岩;微波合成;罗丹明B;光催化

中图分类号:TB383 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2008)05-0010-04

复合型催化材料具有较大的层间距、孔径、表面积和高表面活性性能,在光催化氧化、电化学、光学元件等方面显示出广阔的应用潜力,成为近几年光催化材料研究的热点。TiO₂具有化学性能稳定、耐腐蚀、氧化还原电位高、光催化活性高等特点^[1-3],被视为最受欢迎的光催化剂之一。但纯TiO₂多以悬浮态存在于溶液中,接触入射光面较少,对许多重金属、有机污染物处理效果较差,且处理后催化剂难以回收,导致费用偏高,限制了TiO₂催化剂的应用^[4-5]。因此,扩大TiO₂对光的接触面积,开展负载性TiO₂的研究具有十分重要的意义。

珍珠岩是一种火山喷出的酸性玻璃质熔岩,无毒、无味、不腐、不燃、耐酸、耐碱。在快速加热条件下,可膨胀成一种低容重、多孔状材料的膨胀珍珠岩,并具有较强的吸附性^[6],其硅量高(SiO₂含量大于70%),表面常被硅醇基、硅醚基所覆盖,易与TiO₂形成牢固的Ti-O-Si结构,是一种优良的光催化载体材料^[7-8]。本文以膨胀珍珠岩(EP)为载体,采用微波合成法制备了TiO₂/EP复合光催化材料,并借助X-射线衍射(XRD)分析、比表面积测定等对合成的材料进行了表征,探讨了制备该材料的最佳条件及对模拟废水和印染废水进行光催化降解的条件。

1 实验部分

1.1 原料、试剂和仪器

原料:珍珠岩尾砂,采自河南信阳上天梯某非金属矿。

主要试剂:无水乙醇,AR,上海化学试剂六厂;钛酸丁酯,AR,成都科龙化工试剂厂;氢氧化钠,AR,天津市化学试剂三厂;硝酸,AR,上海试剂三厂;罗丹明B,AR,上海试剂三厂。

主要仪器:电热恒温水浴锅,北京泰克仪器有限公司;微波炉,广州惠而浦家电制品有限公司;722型分光光度计,上海第三分析仪器厂;ADVANCE/D8型X射线粉末衍射仪,德国Bruker公司;马弗炉,天津市科学器材设备厂。

1.2 TiO₂/EP 催化材料的制备

将珍珠岩尾砂加热膨胀制成膨胀珍珠岩并放置备用。取烧杯一只,边搅拌边加入一定量的无水乙醇及钛酸丁酯,控制反应温度与时间。当形成透明的淡黄色溶液后滴加到一定浓度的HNO₃溶液中,生成透明TiO₂溶胶。利用NaOH溶液调节pH值并充分搅拌,当溶胶变成透明溶液为止。根据负载量的要求称取一定量膨胀珍珠岩,将上述制备的透明的溶液滴加到膨胀珍珠岩上,充分搅拌后放置于微波炉中加热。采用离心、水洗试样,至上清液接近中性,干燥箱烘干试样,在马弗炉中焙烧2h,冷却后得到TiO₂/EP催化材料。

收稿日期:2008-05-15

基金项目:河南省教育厅科技攻关项目(2002150002)

作者简介:曹书勤(1962-),女,副教授,主要从事非金属材料研究。

1.3 TiO_2/EP 催化材料负载量的测定

称取一定量的 TiO_2/EP 催化剂放置于烧杯中, 用 $\text{H}_2\text{SO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液加热溶解, 以 H_2O_2 为显色剂, 用分光光度计在 410nm 处测定其吸光度, 即可得到 TiO_2 负载量^[8]。

1.4 TiO_2/EP 催化活性的评价

在自制的光化学反应器中, 称取一定量的 TiO_2/EP 催化剂加入到浓度为 15mg/L 的罗丹明 B 中, 在不同的条件(无紫外、有紫外及紫外加空气)下进行催化实验。为考察光催化反应效果, 同时进行催化剂吸附和光照溶液的空白实验。每隔一定的时间用可见分光光度计测其吸光度。为避免自然光的影响, 上述光催化体系均在暗箱中操作。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2/EP 催化材料的 XRD 与 SEM 分析

将制得的 TiO_2/EP 催化剂采用 X 射线衍射(XRD)方法, 在粉晶衍射仪上进行晶相分析, 结果见图 1。从图 1 可以看出, 珍珠岩的 XRD 图谱中没有出现其任何特征衍射峰, 而用微波法制备的 TiO_2/EP 催化材料则于 $2\theta = 25.4^\circ$ 处出现明显的衍射峰。另外, 根据扫描电镜照片可以看出, TiO_2 呈球状颗粒覆盖在膨胀珍珠岩表面, 粒径在 $1 \sim 2\mu\text{m}$, 且分布均匀。这说明利用微波法已成功制得了 TiO_2/EP 催化剂。

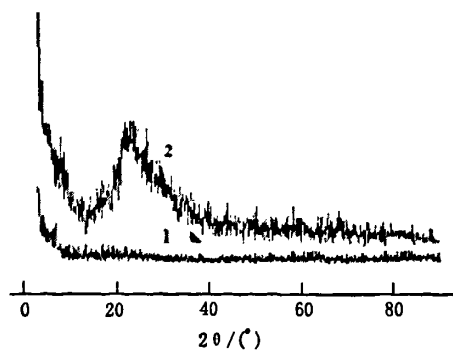


图1 膨胀珍珠岩与 TiO_2/EP 催化材料的 XRD 图谱

(1. 膨胀珍珠岩; 2. TiO_2/EP 催化材料)

2.2 微波功率对 TiO_2/EP 催化性能的影响

微波是一种高频电磁波, 能深入到样品内部使其中心温度迅速升高, 它能在很短的时间内使整个

样品几乎同时被均匀加热, 大大消除反应的温度梯度。从图 2 看出, 随着微波功率的增加, TiO_2/EP 催化剂对罗丹明 B 的脱色率也随之增加。当微波功率为 230 ~ 250W 时, 脱色效果达到最佳, 再继续增加微波功率, 脱色率增加不明显。考虑降低能耗、节省能源, 微波加热功率确定为 240W。

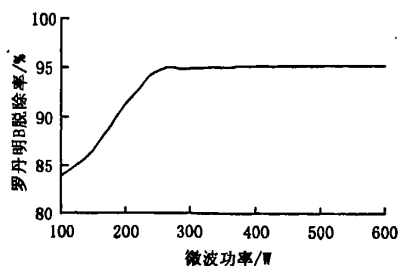


图2 微波加热功率对催化材料性能的影响

2.3 微波加热时间对 TiO_2/EP 催化性能的影响

从图 3 看出, 当微波功率一定时, 复合催化材料的催化效果随着微波加热时间的增加而增大。但超过 5min 后, 复合催化材料对罗丹明 B 的脱除率反而逐渐变小。这可能是微波辐射的时间越长, 整个反应体系的温度越高, 在较高温度下二氧化钛溶胶颗粒可能与膨胀珍珠岩中的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 等金属离子形成钛酸盐, 这些金属离子的钛酸盐是光生电子和空穴的复合中心, 加快了光生电子和空穴的复合, 导致 TiO_2/EP 复合催化材料的催化活性下降。因此确定微波辐射时间不能太长, 以 5min 为佳。

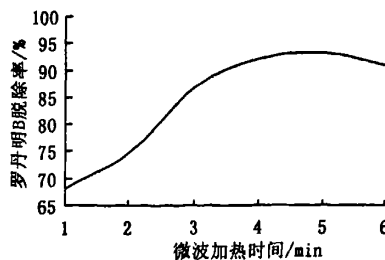


图3 微波加热时间对催化材料性能的影响

2.4 焙烧温度对 TiO_2/EP 催化性能的影响

由图 4 可以看出, TiO_2/EP 催化性能在 200 ~ 600℃ 范围内随着焙烧的温度升高而增强, 对罗丹明 B 的脱除率逐渐增大; 当温度高于 600℃ 以后, 其催化性能随着焙烧温度的升高而减弱。这是因为 TiO_2 主要由金红石型、锐钛矿型二种混晶组成, 当

焙烧温度低于 600℃ 时,微波制成的 TiO_2/EP 催化材料主要以锐钛型 TiO_2 存在,当温度高于 600℃, TiO_2/EP 催化材料由锐钛型转化成金红石型。金红石型 TiO_2 的折射率比锐钛型高,遮盖力和着色力也高,其比表面积小,光催化性能小;而锐钛型 TiO_2 在可见光短波部分的反射率比金红石型高,对紫外线的吸收能力比金红石型低,光氧化催化活性比金红石型高。因此,焙烧温度在 550℃ 为好。

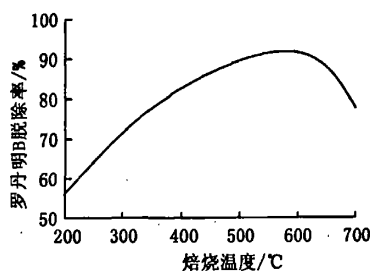


图4 焙烧温度对催化材料性能的影响

2.5 焙烧时间对 TiO_2/EP 催化性能的影响

固定微波辐射功率为 250W,加热时间为 5min,焙烧温度为 550℃,考察不同焙烧时间对催化材料催化性能的影响,结果见图 5。根据图 5 可知,焙烧时间在 0~2h 之间变化时,罗丹明 B 的脱色率增加很明显;当焙烧时间超过 2h 后,其去除率随着时间的延长趋于平稳。这说明,2h 时 TiO_2/EP 催化材料的生成反应基本完成。因此,焙烧时间以 2h 为宜。

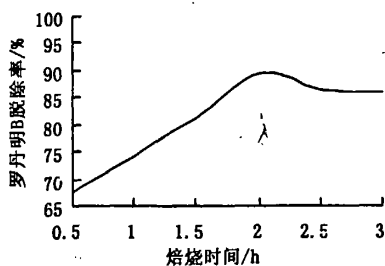


图5 焙烧时间对催化材料性能的影响

3 复合光催化材料的应用

按照上述试验的最佳条件制备 TiO_2/EP 催化剂,对信阳市某印染厂排放的 $\text{pH} = 8.4$ 、COD 值为 1324.16mg/L 的弱碱性废水进行处理,催化剂的加入量为 50g/L,光照 5h。结果表明,COD 降为 183.70mg/L,其去除率达 86.1%。将使用后的催化剂进

行重复光催化降解实验,重复使用四次后,对同样废水进行处理,结果 COD 去除率可保持在 79.8%,这说明所制备的 TiO_2/EP 催化剂 TiO_2 负载牢固。由此可见,应用微波法制备负载型 TiO_2/EP 催化剂,载体孔道畅通,可作为一种优良的废水处理剂,尤其适用于大面积的水面或水体有机污染物的治理。

4 结 论

1. 珍珠岩尾砂膨胀后可作为复合催化材料的载体,应用微波法在膨胀珍珠岩表面能形成牢固的 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键,制备出高度分散、均匀且催化性能良好的 TiO_2/EP 催化材料。

2. 微波加热功率 240W、辐射时间 5min、焙烧温度 550℃、焙烧时间 2h,为微波法制备 TiO_2/EP 催化材料的最佳反应条件。在此条件下制得的催化剂应用于罗丹明 B 的催化脱色试验,其去除率可达 90% 以上。

3. 将制得的催化材料处理工业印染废水,结果表明:催化材料的光催化性能良好,可使印染废水的 COD 值从 1324.16mg/L 降为 183.70mg/L,去除率达 86.1%。

参考文献:

- [1] 符春林,魏锡文. 二氧化钛晶型转变研究进展[J]. 涂料工业,1999(2):28~30.
- [2] 祁巧艳,孙剑辉. 负载型纳米 TiO_2 光催化降解罗丹明 B 动力学与机理研究[J]. 水资源保护,2006,22(2):56~58.
- [3] 朱新峰,杨家宽,肖波,等. 负载型纳米二氧化钛光催化剂制备及其光催化性能研究[J]. 材料科学与工程学报,2004,22(6):863~866.
- [4] 唐玉朝,黄显怀,黄雪峰. TiO_2 光催化染料 4BS 脱色动力学研究[J]. 化学反应工程与工艺,2006,22(2):189~192.
- [5] 崔玉民,韩金霞. 光催化降解水中有机物研究现状与展望[J]. 燃料化学学报,2004,32(1):123~126.
- [6] 陈世富,刘鹏,付桂元. 球形闭孔膨胀珍珠岩的制造方法[J]. 信阳师范学院学报:自然科学版,2000,13(3):346~348.
- [7] 陈爱平,卢冠忠,杨阳,等. TiO_2 /膨胀珍珠岩漂浮光催化剂的成膜和浮油降解机理[J]. 华东理工大学学报,2004,30(1):57~60.
- [8] 杨阳,陈爱平,等. 以膨胀珍珠岩为载体的漂浮型 TiO_2 光催化剂降解水面浮油[J]. 催化学报,2001,22(2):177~180.

坡缕石表面改性的初步探讨

杨宇¹, 何林², 陈春燕²

(1. 贵州省机械工业学校, 贵州 贵阳 550005; 2. 贵州大学, 贵州 贵阳 550003)

摘要:以贵州大方坡缕石为原料,初步探讨了坡缕石的表面改性工艺条件,经过沉降高度法、红外光谱方法检测 and 坡缕石与树脂的二元混合试验,证实用硅烷类偶联剂 KH-550 对坡缕石进行改性可取得一定的增强效果。

关键词:坡缕石; 表面改性; 硅烷类偶联剂;

中图分类号:TB33 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2008)05-0013-04

坡缕石是一种硅酸盐非金属矿物,因具有独特的层链状结构和微孔结构以及耐热性能好、化学稳定性和抗盐性好、比表面积大(达 $195 \sim 315 \text{ m}^2/\text{g}$)、吸附性能强、较低的密度等特点^[1],已经在国民经济的许多方面得到应用,如石油、化工、造纸、医药、农业、环保等领域,但在制动材料中的应用研究却很少。而纤维状坡缕石比粘土状坡缕石具有更高的耐热性^[2],特别是贵州大方纤维状坡缕石,其纤维较长,长径比较大,被认为是一种新型的高温耐摩擦材料^[3]。因此,结合本省资源情况,作者开展了贵州大方纤维状坡缕石在制动器摩擦材料中的应用基础研究。

1 坡缕石的表面改性

1.1 改性方法及评价方法

对坡缕石进行改性的方法^[4-5]已经有相关报道。目前,常用的改性剂有钛酸酯、铝酸酯偶联剂,硬酯酸盐和硅烷类偶联剂等^[6],采用的改性剂不同其改性效果也不同。本文选择硅烷类偶联剂 KH-550 作为表面改性剂,采用水解偶联法改性,改性效果的预评价采用沉降高度法^[7]。试验时,先将坡缕石粉末(40目)在 105°C 下加热 5min 后,用 $\text{pH}=3.5$ 的醋酸将改性剂制成一定浓度的溶液,让其水解后加入到粉末样品中,在水浴锅中加热搅拌改性,晾干得到改性样品。然后称取改性粉体 1g,加入装有

Preparation of TiO_2 /EP Compound Photocatalytic Material and Study of Its Photocatalytic Activity

CAO Shu-qin¹, LIU Chang²

(1. Xinyang Normal College, Xinyang, Henan, China;

2. Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: The TiO_2 /EP compound photocatalytic material was prepared by microwave synthesis using the expanded perlite (EP) as supporter. The research results showed that the optimum conditions for preparation of TiO_2 /EP compound photocatalytic material by microwave synthesis are as follows: the microwave power is 240W, the time of microwave heating is 5min, calcinating temperature is 550°C , and calcinating time is 2h. The photocatalytic degradation experiment of the prepared TiO_2 /EP catalysts was also performed, the removal rate of rhodamine B (15mg/L concentration) can reach over 90%.

Key words: Titanium dioxide (TiO_2); Expanded perlite (EP); Microwave synthesis; Rhodamine B; Photocatalysis

收稿日期:2008-04-01

基金项目:国家自然科学基金项目(50464005)

作者简介:杨宇(1979-),男,助理讲师,从事教学与行政管理工作。