

高效负载型光催化剂制备及其加铂修饰技术

席北斗¹, 刘鸿亮² (1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: xibeidou@263.net; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要: 通过光催化氧化五氯苯酚钠实验, 结合对催化剂晶型结构、比表面积的表面分析, 优化钛酸四丁酯水解制备 TiO_2 负载型催化剂并加铂修饰的制备条件: R 值、烧结温度、粘合剂添加量、空心玻璃珠粒径大小及催化剂中铂含量, 从而制备出高效、实用的负载加铂修饰型半导体光催化剂。实验结果表明, 当 $R=10$, 温度为 650°C 烧结 1 h, TiO_2 : 硅酸钠: 空心玻璃珠 = 10: 2.5: 20 (W), 铂在催化剂中的重量百分比为 1.4% ~ 1.6%, 空心玻璃珠的粒径为 0.5 mm 时, 所制备的加铂修饰负载型催化剂催化活性、使用寿命和牢固度均比较理想。用该催化剂做光催化实验, 当反应液初始五氯苯酚钠浓度为 100 mg/L, pH 值为 6.5, 催化剂投加量为 2 g/L, 通氧量为 1.6 mL/s, 光照强度为 30 k W/m^2 时, 五氯苯酚钠 2 h 光催化氧化率达 92.0%。

关键词: 钛酸四丁酯; R 值; 烧结温度; 硅酸钠; 空心玻璃珠; 加铂修饰; 光催化氧化; 五氯苯酚钠

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)01-04-0066

Tetrabutyl Titanate Hydrolysis Prepared TiO_2 Photocatalysis Loaded with Platinum Technology

Xi Beidou¹, Liu Hongliang² (1. Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: xibeidou@263.net; 2. Chinese Research Academy of Environmental Science Beijing 100084, China)

Abstract: Photocatalysts Pt / TiO_2 coated on hollow glass beads were prepared by tetrabutyl titanate hydrolysis with Sodium silicate on hollow glass beads at various condition and loaded with platinum varying from 0.2% to 2.4% by weight. Sodium pentachlorophenolate (PCP-Na) solution were used to examined for their photoactivity and characterized by X-ray and BET. The results indicated that the optimization condition to prepare photocatalysts: Water to titanium alkoxides was 100, Sintering temperature was 650°C , Diameter of hollow glass beads was 0.5 mm, TiO_2 : sodium silicate: hollow glass beads was 10: 2.5: 20, Platinum content of photocatalysts was about 1.4% ~ 1.6%. When the experiments were carried out in such conditions, the initial concentration of PCP-Na was 100 mg/L, initial pH was 6.5, oxygen flux was 1.6 mL/s, illumination intensity was 30 k W/m^2 , catalysts was 2 g/L, illumination time was 2 hours, respectively. Then the rates removals of PCP-Na could reach 92.0%.

Keywords: tetrabutyl titanate hydrolysis; water to titanium alkoxides; calcinateing temperature; sodium silicate; hollow glass beads; loaded with platinum; photocatalysts; sodium pentachlorophenolate (PCP-Na)

近年来,以 N 型半导体材料为催化剂(特别是 TiO_2)的光催化氧化生物难降解废水的研究已成为治理环境污染最为活跃的领域之一^[1,2]。目前催化剂的固定化和改性是催化剂制备的研究热点,其中利用钛的有机化合物水解,或通过负载贵金属制备高效负载型催化剂已引起世界各国科学家的广泛重视^[3]。

本文将利用钛的有机盐水解制备 TiO_2 并直接负载于空心玻璃珠,然后进行加铂修饰,制备高效负载加铂修饰型催化剂。通过光催化氧化五氯酚钠(PCP-Na)和催化剂表征,优化催化

剂制备条件,主要包括: R 值(水和钛酸四丁酯摩尔比)、烧结温度、载体粒径、粘合剂用量等。从而为催化剂的实际应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

钛酸四丁酯(Tetrabutyl titanate)化学纯;氯铂酸钾化学纯;PCP-Na 化学纯;30 ~ 40 目空心玻璃珠;比表面积测定仪: Quantachrom 型;高

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目(96-909-05-02)
作者简介: 席北斗(1969~),男,安徽砀山人,博士生。
收稿日期: 2001-01-19;修订日期: 2001-06-20

压液相色谱仪:LC10 型;电磁搅拌器:SW-600 型;高温炉:Furnace 30400 型;光源:中压汞灯、400 W.

1.2 催化剂制备

将 68.2 mL 钛酸四丁酯溶于适量的无水乙醇中,配制 0.1 mol/L 的钛酸四丁酯无水乙醇溶液.按不同的 R 值往上述溶液中快速加入去离子水,并加入一定量的空心玻璃珠,磁力搅拌一定时间,用盐酸调节 pH 值控制水解速度,空心玻璃珠表面形成胶体,胶体经稳定、过滤,在高压釜中,采用超临界法干燥制备凝胶,以消除溶剂蒸发过程中由表面张力引起的孔结构塌陷,然后在马弗炉中以 9℃/min 的升温速度至指定温度,烧结一定时间,自然冷却;制得负载型催化剂^[4].

称取一定量用上述方法制备的负载型催化剂,溶于去离子水;按 Pt 在催化剂中的质量分数为 0.2%~2.4%的比例加入氯铂酸钾,混合均匀,然后将上述混合液在 80℃下旋转蒸发 2h,取出放入高温炉中的石英反应器里,在 120℃下干燥 2h.待炉温升到 300℃后,向高温炉中通入 N₂ 气 2h 后,关闭 N₂ 钢瓶,继续升温至 480℃时,以 35cm³/min 的速度向高温炉中通入 H₂ 15h,待炉温降低后,取出样品制得干法加铂修饰型系列催化剂.

水样用 0.45μm 膜过滤,并加入 10% H₂SO₄ 调节 pH 值到 3(防止高压液相色谱拖峰),移取适量已处理好的水样于样品管中,用高压液相色谱仪(HPLC)分析.HPLC 工作条件:柱温 40℃,所用流动相为甲醇和水的混合液,体积比为 60:40,检测波长 270nm、时间 8min,高压泵工作压力 8000~10000kPa.

催化剂比表面积由型号为 Quantasorb 的比表面测定仪采用流动气体法测定,吸附标准气体为高纯 N₂,载气为 N₂-He 混合气,其中 N₂ 占 30%,He 气占 70%,单点法测量.

晶型结构用 X 射线衍射分析,在北京有色金属研究总院完成.

1.3 催化氧化反应实验

光催化反应器主体为密闭石英玻璃容器,

容积为 500 mL,上面悬一 400 W 中压汞灯,特征波长 λ365nm,光强为 30kW·m⁻²;由高压氧气罐供氧,既满足溶解氧的要求又起到一定的搅拌作用.实验装置见文献[1].实验时,在无光照情况下向反应器内加入反应液和催化剂,开启磁力搅拌器 30min,然后打开光源和氧气钢瓶,控制供氧量为 1.6 mL/min,反应温度不超过 40℃,隔 20min 取一次样.

2 结果和讨论

2.1 实验结果

(1) R 烧结温度对催化剂催化活性的影响

表 1 所示为 R 及烧结温度对催化剂催化活性的影响.反应条件为:TiO₂:硅酸钠:铂:空心玻璃珠=10:5:0.15:20;PCP-Na 初始浓度为 100mg/L、初始 pH 值为 6.5,TiO₂ 投加量为 2g/L,供氧量为 1.6 mL/s,光照强度为 30kW/m².

表 1 R 及烧结温度对催化剂催化活性的影响

Table 1 The alternant effects of R and sintering temperature on photocatalytic activity

R	反应速率常数 K/min^{-1}				
	300℃	450℃	650℃	800℃	900℃
20	0.0072	0.0100	0.0106	0.0083	0.0065
100	0.0081	0.0109	0.019	0.0074	0.0050
1000	0.0090	0.0012	0.0055	0.0025	0.0011

(2) 硅酸钠含量及空心玻璃珠粒径大小

硅酸钠含量及空心玻璃珠粒径大小对催化剂催化活性的影响见表 2.所用的催化剂制备条件: $R=100$,烧结温度为 650℃,铂含量为 1.4%,空心玻璃珠粒径 0.5~5.0mm.

表 2 硅酸钠含量及空心玻璃珠粒径对催化剂催化活性的影响

Table 2 The effects of the bonding agent quantity and the size of hollow glass beads granules on photocatalytic activity

TiO ₂ : NaSiO ₃ : Pt: 空心玻璃珠(W)	PCP-Na 2h 降解率/ %			
	0.5 mm	1.0 mm	2.0 mm	5.0 mm
10: 2.5: 1: 20	96.4	95.5	90.4	80.3
10: 5: 1: 20	91.1	90.1	84.5	79.5
10: 10: 1: 20	85.8	86.8	82.1	76.9

为检测硅酸钠含量与催化剂负载的牢固度和比表面积的关系,实验采用观察催化剂在水中磁力搅拌 4h 后 TiO_2 的脱落情况和漂浮性来确定,如表 3 所示.

表 3 硅酸钠含量及空心玻璃珠粒径大小对催化剂牢固度的影响

Table 3 The effects of the bonding agent quantity and the size of hollow glass beads granules on fastness of photocatalysts					
TiO_2 : NaSiO_3 : Pt: 空心玻璃珠 (W)	Na_2SiO_3 质量 分数/ %	比表面 / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	牢固性	漂浮性	
10 : 2.5: 1: 20	7.5	8.5	基本不脱落	漂浮	
10: 5: 1: 20	13.9	7.3	不脱落	漂浮	
10: 10: 1: 20	24.4	5.3	不脱落	部分下沉	

从表 3 可以看出,负载后催化剂的牢固性随 Na_2SiO_3 质量分数增加而增加,漂浮性随 Na_2SiO_3 质量分数增加而减小.负载后催化剂的比表面随 Na_2SiO_3 质量分数增加而减小,当 Na_2SiO_3 质量分数为 7.5 % 时,催化剂的比表面积为 $8.5\text{ m}^2/\text{g}$,当 Na_2SiO_3 质量分数为 24.4 % 时,催化剂的比表面仅为 $5.3\text{ m}^2/\text{g}$.

(3) 铂含量对催化活性的影响 改变加铂修饰型催化剂铂的含量,分别做光催化反应实验,其它实验条件同上,光催化反应时间 2h,实验结果如图 1 所示.在 0 % ~ 1.6 % 时,随着催化剂中 Pt 质量分数的增加,催化效果明显上升.其中在 1.4 % ~ 1.6 % 时,催化活性较高,2h PCP-Na 去除率达 98.0 %.而当 Pt 大于 1.6 % 时光催化活性又开始降低,因为 Pt 质量分数太高时,Pt 又充当电子空穴对复合中心,降低了光子利用率,从而引起光催化活性的降低.

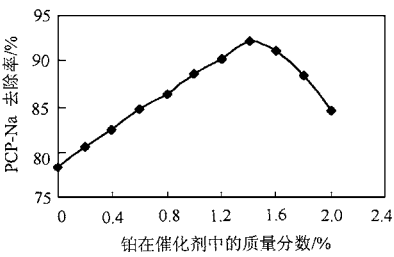


图 1 催化剂中 Pt 含量对催化活性的影响

Fig.1 Effect of the platinum content on photocatalytic degradation rate

(4) 表征结果 为了从本质上了解影响催化剂活性的因素,对催化剂进行了晶型结构和比表面积分析,表征结果如表 4 所示.

表 4 催化剂的晶型结构和比表面积
Table 4 The crystal structures and surface areas of photocatalysts

R 值	烧结温度 / $^{\circ}\text{C}$	比表面积 / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	晶型 (A/ R) ¹⁾
20	300	67.9	无定型
	450	51.8	无定型
	650	13.1	A(100)
	800	5.7	A(50) / R(50)
100	300	76.9	无定型
	450	63.2	A(100)
	650	22.8	A(67) / R(33)
	800	13.0	R(100)
1000	300	132.8	无定型
	450	70.2	A(65) / R(35)
	650	21.3	R(100)
	800	6.6	R(100)

1) A/ R 代表二氧化钛中锐钛矿和金红石的比, A 代表锐钛矿, R 代表金红石.

从表 4 可以看出,同一温度下, R 值增大,比表面积增大,因为 R 值决定成核作用和晶体的成长, R 值大,水解迅速,成核作用速度快,所形成的晶体粒径小,比表面积大;烧结温度越高,比表面积越小,因为随着烧结温度的升高, TiO_2 粒子结构倒塌,孔隙减少,且随着烧结温度的升高,粒子间相互粘合,比表面积减小.

2.2 讨论

催化剂制备各影响因素对催化剂催化活性的影响是相互关联的.如烧结温度和 R 值之间.当 R 值一定时,烧结温度升高, TiO_2 由无定型 → 锐钛矿 → 锐钛矿和金红石的混合体,直到完全转变成金红石.而 R 值越大,晶体的转变速度越快.在锐钛矿向金红石转变过程中,即锐钛矿与金红石以一定比例共存时(本实验锐钛矿与金红石的比约为 2: 1), TiO_2 的光催化活性较好,而纯锐钛矿型或纯金红石型催化效果都

较差.

从催化剂的表征结果可以看出晶型结构是影响催化剂催化活性的主要因素之一,锐钛矿和金红石晶型结构均可由互相连接的 TiO_6 8 面体表示,两者的差别在于 8 面体的畸变程度和 8 面体间相互连接的方式不同.金红石的 8 面体不规则,微显斜方晶;锐钛矿型的 8 面体呈明显的斜方晶畸变,其对称性低于前者.锐钛矿和金红石的晶型结构如图 2 所示.

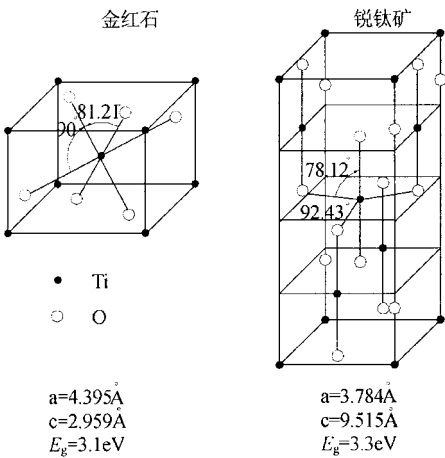


图 2 锐钛矿和金红石晶型结构

Fig.2 Crystal structure of anatase and rutile

这些结构上的不同导致了 2 种晶型有不同的质量密度及电子能带结构.锐钛矿的带隙 (3.3eV) 稍大于金红石 (3.1eV).金红石比锐钛矿较易激发,而锐钛矿比金红石较难复合,且对

电子捕获剂如 O_2 吸附性能好于金红石型.两者互补,使混合晶型的催化活性较单一晶型高,但混合晶型并不是锐钛矿和金红石的简单结合,而是在锐钛矿晶体的表面生长了薄的金红石结晶层,能有效地促进锐钛矿和金红石晶体中光生电子空穴分离,减小了电子-空穴的重新复合率.

3 结语

利用钛酸四丁酯水解直接负载于空心玻璃珠,结合国外先进的加铂修饰工艺,探讨催化剂负载和加铂修饰技术,通过光催化氧化 PCP- Na 对比实验,证明当 $R=100$ 、烧结温度为 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{TiO}_2\cdot\text{NaSiO}_3$: 空心玻璃珠 (W) = $10:2.5:20$ 、铂的质量分数为 $1.4\%\sim1.6\%$ 、空心玻璃珠直径为 0.5 mm 时所制备的催化剂的催化活性较高,负载牢固.经表征可知此时催化剂晶型结构锐钛矿和金红石的比例为 $2:1$.本研究对催化剂迈向实际应用具有一定指导作用.

参考文献:

- 1 席北斗等. 负载型催化剂光催化氧化五氯苯酚钠研究. 环境科学, 2001, 22(1): 41 ~ 44.
- 2 Texier I, Giannotti C, Malato S et al. Solar photodegradation of pesticides water by sodium decatungstate. Journal De Physique, 1998, 9(3): 1155 ~ 4339.
- 3 Negishi Nobuaki, Takeuchi Koji, Ibusuki Takashi. Preparation of the TiO_2 thin film photocatalyst by the dip-coating process. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 13(1 ~ 3): 691 ~ 694.
- 4 席北斗, 刘纯新等. 钛酸四丁酯水解制备 TiO_2 光催化氧化五氯苯酚钠. 中国环境科学, 2000, 20(5): 449 ~ 452.