

天然斜发沸石负载 TiO_2 的光催化性能

方送生,蒋引珊,王玉洁,鲍长利,宋波(吉林大学材料科学与工程学院,长春 130026)

摘要:为了研究以天然斜发沸石负载 TiO_2 制备光催化剂,以对甲基橙溶液的光催化降解为光催化功能检验,太阳光为光源,对催化剂的合成条件及其催化活性的影响因素进行了探讨.用脱色率及 COD 去除率对催化剂进行了性能评价,以 XRD、IR 及比表面积对样品进行了表征.研究结果表明:由钛酸四丁酯与斜发沸石复合制备的催化剂在 120°C 下干燥 6h 后经 200°C 焙烧具有最大的光催化活性;甲基橙溶液的降解率随着 TiO_2 /沸石、外加氧化剂 H_2O_2 的增多而增大,但过量的 H_2O_2 也会抑制沸石载 TiO_2 的光催化活性;甲基橙溶液的 pH 值为 2~5 时具有最大的降解性.

关键词:甲基橙;光催化降解;斜发沸石;二氧化钛

中图分类号:X7031 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)04-04-0113

Photocatalysis Characterization of Titanium Dioxide Supported on Natural Clinopillolite

Fang Songsheng, Jiang Yinshan, Wang Yujie, Bao Changli, Song Bo (College of Material Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: This paper studied preparing photocatalyst supported on natural clinopillolite, photocatalysis degrading to methyl orange solution as photocatalysis function test, solar as light resource, explored the synthesize condition and affect factors of its catalysis activity. The capability of catalyst was evaluated by decolor rate and COD removal rate. The samples was described by XRD, IR and specific surface area. Studied result showed that catalyst prepared by combination of tetrabutyl titanate and natural clinopillolite dried under 120°C for 6 hours then calcined under 200°C had the best photocatalysis activity. Degrading rate of methyl orange solution increased with the quantity of TiO_2 /zeolite and additional oxidant H_2O_2 increasing, but superfluous H_2O_2 can also restrain the photocatalysis activity of titanium dioxide supported on clinopillolite. Methyl orange solution had the best degrading rate as pH value between 2 to 5.

Key words: methyl orange; photocatalysis degrading; clinopillolite; titanium dioxide

1972 年 Fujishima 等发现半导体材料具有光催化分解水制氢的功能^[1]. Legrine 等提出这项新技术的发展和和应用取决于氧化钛的固化和新型光反应器的研制^[2]. 已有一些研究者研究了氧化钛的固定,其载体包括:多孔硅胶^[3],陶瓷^[4],玻璃^[5]等,而利用天然沸石作载体的研究还少见报道.事实上,沸石具有较高的比表面积与离子交换吸附性能,原料来源丰富、价格低廉,是一种高效、高选择性的光催化剂载体^[6]. 本文以甲基橙水溶液的光催化降解为反应模型,探讨了由钛酸四丁酯在沸石表面负载 TiO_2 的最佳合成条件及效能.电子捕获剂 H_2O_2 的加入量,溶液 pH 值等因素对沸石负载的 TiO_2 催化活性的影响.

1 实验部分

1.1 沸石负载 TiO_2 样品的制备

量取 7 mL 浓度为 99.8% 的钛酸四丁酯溶于 28 mL 无水乙醇中,制成钛酸四丁酯/无水乙醇溶液,剧烈恒速搅拌.将称取的 10g, 100 目左右的天然沸石加入其中,恒速剧烈搅拌 3~4h 后,向其中逐滴加入一定浓度的稀 HNO_3 溶液,搅拌 2~3 min,缓慢加入去离子水 1.5 mL 左右,停止搅拌,密闭陈化 48h 后,过滤,用无水乙醇及去离子水冲洗若干次.将制得的样品于 120°C 下干燥 5~6h,而后分别经 200°C 、 300°C 、

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40172020)

作者简介:方送生(1978~),男,江西波阳人,硕士,主要研究方向为无机功能材料.

收稿日期:2002-09-15;修订日期:2002-11-18

400℃、450℃、500℃、600℃焙烧 4h,备用.

1.2 沸石与 TiO₂ 的结构表征

对天然沸石原样和负载的 TiO₂ 沸石复合物进行结构测试. XRD 测试:采用日本岛津 XD3 型衍射仪.扫描速度 4°/min,走纸速度 40 mm/min,狭缝 1.5-0.2-1 mm,衰减(cps) 2 K,靶滤波 Cu-Ni.IR 表征:采用 75-IR 型红外分析仪测试.狭缝 2;增益 2;偏转时间 3;减速 0.3.

比表面积测试:采用 N₂ 吸附法测试.

1.3 TiO₂ 的光催化性能检测

称取一定量的负载 TiO₂ 的沸石复合物及参照样(未经处理的沸石原样)置于盛有 100 mL,浓度为 15~25 mg/L 的甲基橙溶液的烧杯中,在其中滴加 0.16 mL 3%的 H₂O₂ 溶液,在太阳光下照射 5~6h,离心,吸取上层清液测其 COD 值(采用 KMnO₄ 法测定);在 λ=440nm 处测定其吸光度;根据其吸光度值及 COD 值的变化确定甲基橙溶液的降解程度.

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对沸石负载 TiO₂ 催化活性的影响

将合成的样品分别在不同温度下焙烧 4h 后的结构测试由图 1、图 2 给出.图 1 给出沸石原样及经不同温度处理后的样品 XRD 图.由图可知沸石的主要成分是斜发沸石(22.369、25.070、28.170、28.567、30.32.005、32.739),含有少量的丝光沸石(27.856).斜发沸石的热稳定性较差,实验用负载 TiO₂ 的斜发沸石在 300℃时结构开始破坏(32.005 处峰的消失及对应峰相对强度的降低),400℃及以上时其结构已全部破坏(沸石特征峰消失).斜发沸石在 200~300℃附近时,其结构经历了较明显的变化,是结构转化的高活性阶段,必然会对表面负载物结构的形成与调整有较大的影响.图 1 表明锐钛矿(25.80°)在 200℃时结晶状况最好,相对含量最大,到了 400℃及以上其峰消失,此外在 27.445 处还出现一个衍射峰,该峰在 400℃及以上向高角度偏移.以上结果说明在沸石活性最高的较低温度下,从有机钛制备的无定型 TiO₂ 可以转化成锐钛矿结构,并在相对低温下

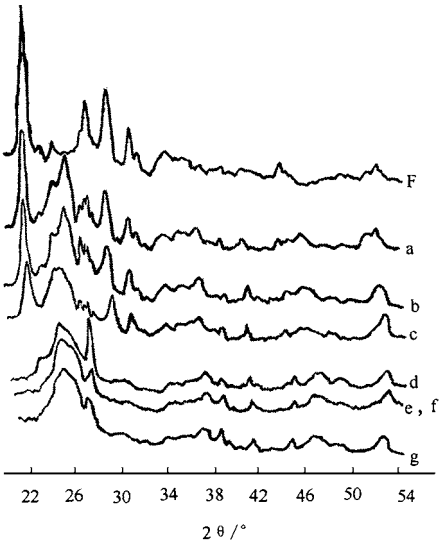


图 1 沸石原样及负载 TiO₂ 样品经不同温度处理的 XRD 图 (F,a,b,c,d,e,f,g 分别表示沸石原样及合成样经 100℃、200℃、300℃、400℃、450℃、500℃、600℃焙烧样)
Fig.1 XRD patterns of original zeolite and of heat treatment zeolite supported titanium dioxide at different temperature

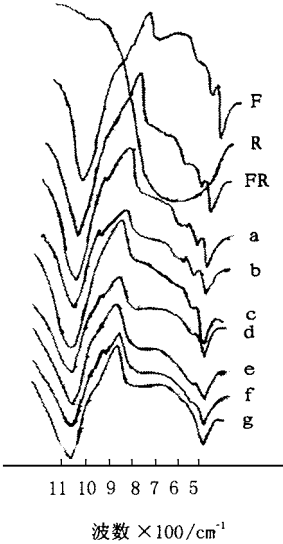


图 2 沸石原样及负载 TiO₂ 沸石样品经不同温度焙烧处理的 IR 图 (F,R,FR,a,b,c,d,e,f,g 分别表示沸石原样,锐钛矿,沸石与锐钛矿的简单混合样及合成样经 100℃、200℃、300℃、400℃、450℃、500℃、600℃焙烧样)
Fig.2 IR patterns of original zeolite,anatase,simple mixture of zeolite and anatase, and of heat treatment zeolite supported titanium dioxide at different temperature

转化成金红石结构,沸石的表面活性起到了重要作用,锐钛矿与金红石结构形成的温度提前,无疑是沸石载体的作用.图 2 给出的是沸石原

样、锐钛矿、沸石原样与锐钛矿的简单混合样及合成样经不同温度处理样品的 IR 图.由图可知合成样品在 300 ℃ 以内出现锐钛矿,与 XRD 图的分析结论一致;此外在 580cm^{-1} 处出现一吸收峰,结合 XRD 图分析可知它是金红石相;在图 2 中还发现经干燥处理的样品及焙烧样品在 960cm^{-1} 附近处出现 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键的振动吸收峰,因而可认为有部分的钛已进入沸石骨架中,实现了 TiO_2 与 SiO_2 的化学结合.至于以有机钛为钛源在如此低的温度下能出现金红石相,沸石的结构及其中的杂质是否降低了锐钛矿与金红石的生成势垒有待进一步论证.

对甲基橙溶液的光降解实验结果如表 1 所示.表 1 中沸石原样指未经任何处理的天然沸石;沸石原样/ H_2O_2 指用未经任何处理的天然沸石在有外加氧化剂 H_2O_2 的参与下进行光照实验的,其余的为经不同温度处理的 TiO_2 /沸石复合样品.表 1 中的脱色率及 COD 去除率均指相对于其它条件相同而仅未加样品时甲基橙溶液的脱色率及 COD 去除率.不同温度下处理样品的比表面积由表 2 给出.

表 1 不同焙烧温度样品的甲基橙的脱色率和 COD 去除率/ %

热处理温度/ ℃	沸石原样	沸石原样/ H_2O_2	100 ℃	200 ℃	300 ℃	400 ℃	450 ℃	500 ℃	600 ℃
脱色率	2.8	58.0	95.2	95.3	87.0	89.4	86.0	84.8	70.6
COD 去除率		nearly no	68.2	76.1	68.5	73.4	70.4	74.8	73.9

表 2 不同温度处理后的样品比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

热处理温度/ ℃	沸石原样	100 ℃	200 ℃	300 ℃	400 ℃	450 ℃	500 ℃	600 ℃
比表面积	157.44	172.31	211.68	217.88	176.03	199.62	175.25	158.49

表 3 给出的是不同 TiO_2 /沸石用量对甲基橙溶液降解的结果,因为采用 H_2O_2 的空白(其它条件均相同仅未加合成样品时甲基橙溶液的脱色率及 COD)为参照样,所以当样量为 0 时,其脱色率及 COD 值均取为 0.由表 3 可以看出:

表 3 不同 TiO_2 /沸石用量时甲基橙溶液的脱色率及 COD 去除率/ %

样品量/ $10^{-2}/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0	4.0
脱色率	0	85.92	92.15	92.56	93.76	95.37	97.79	98.39	99.40
COD 去除率	0	39.30	47.58	54.91	57.33	65.18	71.04	79.32	86.07

2.3 外加氧化剂的影响

分别向盛有甲基橙溶液, TiO_2 /沸石用量为

由表 1 可以看出:单纯的沸石原样对甲基橙的吸附脱色极为有限,而在其中滴加少量的 H_2O_2 后其脱色率明显提高,实验中还发现当只加入 H_2O_2 而不加入沸石原样或合成样品时,甲基橙的脱色率同只用沸石原样而不加 H_2O_2 时的值相当.说明沸石样品与 H_2O_2 的协同作用破坏了甲基橙的发色基团,但并未光解甲基橙,这一点由其 COD 值几乎为 0 可知(因为采用 H_2O_2 的空白为参照值,所以 H_2O_2 对 COD 值的影响被消除).合成样品经 200 ℃ 处理后具有最大的光催化活性.因为随着温度的升高,粒子的尺寸会变大,比表面积减小(如表 2:在 300 ℃ 时最大,200 ℃ 时的值与其相当),光能隙红移,电子/空穴的氧化还原电位变小,催化剂的活性降低.本实验用的斜发沸石在 200 ℃ 时具有最大的吸附活性,更多的甲基橙聚集在 TiO_2 /沸石表面,使降解更快、更完全.此外由结构分析可知 200 ℃ 处理样中骨架钛的吸收峰最明显,而骨架钛与 H_2O_2 的协同作用^[7]将提高甲基橙的降解率.

2.2 TiO_2 /沸石用量对降解率的影响

随着 TiO_2 /沸石用量的增加,其降解率增大,且降解速度明显提高.因为催化剂的量增多,生成的光生电子/空穴对增加,而添加的电子捕获剂能及时地将光生电子导走,从而增加了参与反应的空穴数目,使反应更快进行,降解更完全.

0.4g 的烧杯中滴加不同体积浓度为 3 % 的 H_2O_2 溶液的脱色率由表 4 给出.由表 4 可以看

出:在不加入 H_2O_2 时其脱色率极为有限,这是因为实验时未对所降解的溶液进行搅拌,在未加入任何电子捕获剂时光生电子和空穴很容易发生复合,导致参与反应的空穴数目减少,催化活性降低.随着 H_2O_2 加入量的增加,其脱色率

增大,在 1 mL 时其值较 0.6 mL 略有下降.适量的 H_2O_2 的加入能有效地促进电子/空穴对的分离: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{OH} + \text{OH}^-$,使参与反应的空穴数目增加,催化活性提高,但过量的 H_2O_2 也会对 $\cdot\text{OH}$ 起到消除的作用^[8,9].

表 4 外加氧化剂的量对 $\text{TiO}_2/\text{沸石}$ 催化活性的影响

Table 4 $\text{TiO}_2/\text{zeolite}$ catalysis activity affected by quantity of additional oxidant							
H_2O_2 量 $\times 10^{-2}/\text{mL}\cdot\text{mL}^{-1}$	0	0.08	0.16	0.32	0.4	0.6	1
脱色率/%	2.25	53.70	64.15	88.96	90.01	95.83	94.84

2.4 溶液 pH 值的影响

用稀 HNO_3 或 NaOH 溶液调整待脱色溶液 pH 值后分别加入定量 $\text{TiO}_2/\text{沸石}$ 后甲基橙溶液的脱色结果如图 3.由图 3 可知当溶液的 pH 值为 2~5 时具有最大的脱色率,而当用沸石原样或经 300℃及以上温度焙烧后的样品作同样的实验时,其脱色极为有限.这可以从两方面来解释:① TiO_2 表面等电点在 $\text{pH}=6.8$ 左右,根据 Gouy-Chapman 理论反应组分在 TiO_2 表面的吸附程度依赖于溶液的离子强度、pH 值等,在低 pH 值下,催化剂表面呈正电性,而甲基橙溶液在 $\text{pH}>3.4$ 时显负电性,其与催化剂表面间的静电作用使得甲基橙溶液的降解加强,随

着 pH 值的增大,带负电荷的有机物的光氧化速率降低.②甲基橙的醌式结构较偶氮式结构更易降解,这与王怡中等^[10]报道的相一致.

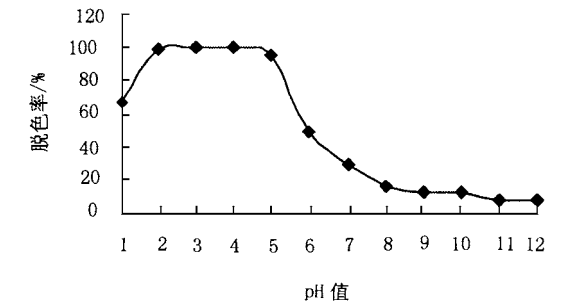
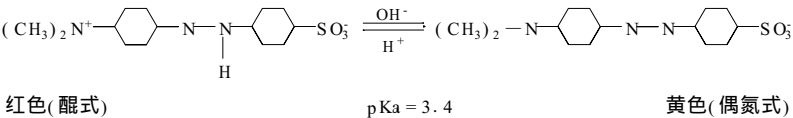


图 3 溶液 pH 值对 $\text{TiO}_2/\text{沸石}$ 催化活性的影响

Fig.3 Catalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{zeolite}$ affected by pH of degraded solution



3 结论

(1) 用沸石为载体由钛酸四丁酯合成的 $\text{TiO}_2/\text{沸石}$ 光催化材料,在经 120℃长时间的干燥后沸石表面形成的无定型 TiO_2 可在较低温度下转化成锐钛矿结构并具有最大的光催化活性,该温度恰恰是不破坏沸石结构而使其具有较高活性的温度.本项研究所用的斜发沸石稳定温度在 200℃~300℃之间.

(2) 甲基橙溶液的降解率随着 $\text{TiO}_2/\text{沸石}$ 量的增多而增大,外加氧化剂 H_2O_2 的加入可以促进甲基橙溶液的降解, H_2O_2 的量在一定范围内时与甲基橙溶液的降解率成正比关系,溶液的 pH 值在 2~5 时,具有最大的降解.

参考文献:

1 Fujishima, Honda H. Electrochemical photocatalysis of Water

at a Semiconductor Electrode. Nature, 1972, 238:38~37.
2 Legrine, Oliveros E, Braun A M. Photochemical processes for water treatment. Chem. Rev., 1993, 93:671~698.
3 王怡中,胡春.有机物多相光催化降解反应中催化剂固定技术研究.环境科学,1998,19(4):40~42.
4 刘平,王心晨,付贤智.光催化自清洁陶瓷的制备及其特性.无机材料学报,2000,15(1):88~92.
5 Hussain AIE, Sercone N. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorophenol Solution over TiO_2 supported on a glass. J. phys. Chem., 1998, 92:5731~5726.
6 黄艳娥, 琚行松. 纳米二氧化钛光催化降解水中有机污染物的研究. 现代化工, 2001, 21(4):45~48.
7 夏清华,高滋,陈国辉. 经过吸附处理的 Ti-Si 沸石的 IR 和 UV-Vis 光谱研究. 高等学校化学学报,1995, 16(3):428~431.
8 陈梅兰,陈金媛,蒋传庆等. TiO_2 光催化降解低浓度溴氰菊酯. 环境污染与防治, 2000, 22(1):13~14.
9 Dionysios D, Dionysiou et al. Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 26:171~173.
10 王怡中,符雁,汤鸿霄. 二氧化钛悬浆体系太阳光催化降解甲基橙研究. 环境科学学报, 1999, 19(1):63~67.