

气相溶胶-凝胶法制备 TiO₂-硅藻土复合光催化材料

毛正楠, 沈淑坤, 茅玉阳, 卢亚幸, 李雪菲, 刘晓邦, 胡道道

(陕西师范大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710119)

摘要: 以硅藻土和钛酸四丁酯(TBOT)为原料, 氨气气氛中, 利用 TBOT 在硅藻土表面及内部的原位水解-缩合反应制备 TiO₂-硅藻土复合光催化材料; 采用 SEM、XRD、EDS、紫外分光光度计等对该复合材料的表面形貌、晶型、催化性能等进行表征, 使用该复合材料对甲基橙进行催化降解。结果表明: TBOT 在硅藻土表面及内部生成纳米 TiO₂ 微粒, 具有硅藻土的孔道结构和纳米 TiO₂ 微球 2 级结构, 具有光催化性能。

关键词: 硅藻土; 二氧化钛; 气相溶胶-凝胶法; 光催化

中图分类号: TB332 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2017)05-0024-04

Preparation of TiO₂-diatomite composite photocatalytic materials by gas sol-gel method

MAO Zhengnan, SHEN Shukun, MAO Yuyang,
LU Yaxing, LI Xuefei, LIU Xiaobang, HU Daodao
(School of Materials Science and Engineering, Shanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

Abstract: Diatomite-TiO₂ composite materials were synthesized by the in-situ hydrolysis-condensation reaction between tetrabutyl titanate (TBOT) and porous diatomite in an ammonia atmosphere. The morphology, composition and catalyst efficiency of the composite materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and UV spectrophotometer, respectively. Meanwhile, the methyl orange was catalyzed by the diatomite-TiO₂ composite materials. The results indicate that the nano-sized TiO₂ particles are generated in-situ on the surface and inner pores of the diatomite by the hydrolysis and condensation of TBOT under aqueous vapor. The prepared material maintains

收稿日期 2016-01-25, 修回日期 2016-12-06。

基金项目 国家自然科学基金项目 编号 21103103 21306111 陕西省自然科学基金项目 编号 2014JM2034 2015JQ2038。

第一作者简介 毛正楠(1990—)男, 硕士研究生, 研究方向为溶胶-凝胶法制备功能材料。E-mail: maozhengnan@snnu.edu.cn。

通信作者简介 沈淑坤(1978—)女, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为溶胶-凝胶过程动力学及功能材料制备。E-mail: shukun_shen@snnu.edu.cn。

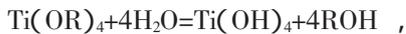
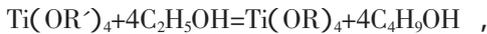
bimodally texture of porous diatomite and nano-spherical TiO₂. The experiment of the degradation of the methyl orange proves that the composite materials possess photocatalytic performance.

Keywords: diatomite; titanium dioxide; gas phase sol-gel method; photocatalysis

进入21世纪, 低碳、节能、环保等问题成为人们的关注焦点。环境污染随经济的快速发展越来越严重, 人们在力图寻找各种方式方法治理或减轻环境污染。自从1972年, 日本学者^[1]报道了在光辐射下 TiO₂ 能催化水的氧化还原反应, TiO₂ 因其优异的物理化学性能, 使其在光催化降解污染物领域受到广泛关注。由于粉末 TiO₂ 的比表面积小, 很难有效接触到目标污染物, 且使用后难以回收, 使具有光催化性能的 TiO₂ 难以广泛应用。为了使 TiO₂ 的光催化性能得到有效的应用, 需要将其固定在一定的载体上。硅藻土具有独特的硅藻壳体, 其表面存在大量孔洞, 具有质轻、比表面积大、吸附能力强、化学稳定性好等优点, 且价格低廉, 因此, 硅藻土被广泛用作 TiO₂ 的载体^[2-5]。目前, 制备 TiO₂-硅藻土复合光催化材料的方法主要有溶胶凝胶法^[6-7]、水解法^[8-9]、机械力活化法^[10]、水解沉淀法^[11]等。TiO₂-硅藻土复合光催化材料一方面可以实现 TiO₂ 的固载, 以解决 TiO₂ 使用后难回收的问题; 另一方面可以利用硅藻土的吸附性能将有机物吸附至载体表面, 增加催化剂与污染物的接触概率, 从而达到提高降解速率的目的^[12-13]。

本课题组曾报道过以 PAM 多孔微球为模板, 通过简便、高效的气相溶胶-凝胶法快速生长出 TiO₂ 微球, 使其负载在 PAM 多孔微球表面及孔道内以制备 PAM-TiO₂ 复合微球的方法^[14]。本研究中将借鉴其制备方法, 以硅藻土为模板, 在氨气气氛催化下, 使钛酸四丁酯(TBOT)在硅藻土内部及表面通过原位水解缩合反应生成纳米 TiO₂ 微粒。采用扫描电镜(SEM)、X射线分析(XRD)、能谱分析(EDS)等对复合材料的形貌、晶型进行了表征, 并通过光催化降解甲基橙实验, 初步测定了复合材料的光催化性能。由于 TBOT 在水中极易水解, 因此, 本实验中添加乙醇抑制其水解反应, 其水解缩合反应过程如下(式中 OR'=OC₄H₉, OR=

OC₂H₅) :



1 实验

1.1 设备仪器与试剂

设备与仪器 :XB220A-SCS 分析天平 (瑞士 Precisa Gravimetrics AG) ;TDL-80-2B 台式离心机 (上海安亭科学仪器厂) ;DZF-6030A 真空干燥箱 (上海一恒科学仪器有限公司) ;移液枪 (大龙兴创实验仪器 (北京) 有限公司) ;Quanta 200 环境扫描电子显微镜 (FEI 公司) ;DX-2700 型 X 射线衍射仪 (丹东浩元) ;ELC-4001 紫外灯 (美国 Electro-lite)。

试剂 :无水乙醇、浓氨水 (均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) ;TBOT (天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯) ;硅藻土 (天津市天力化学试剂有限公司, 化学纯) ;甲基橙 (实验室自制)。

1.2 气相溶胶-凝胶法制备 TiO₂-硅藻土负载型催化剂

图 1 为制备 TiO₂-硅藻土的实验过程示意图。

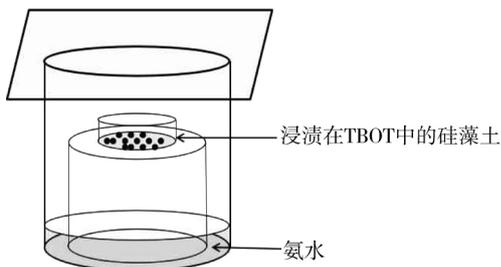


图 1 实验过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experiment

将预处理后的硅藻土平铺在培养皿底部, 向培养皿中缓慢滴入 TBOT 溶液 (TBOT 与乙醇的体积比为 1:20) 至硅藻土被充分浸渍。将培养皿置于大烧杯之中, 向烧杯中加入 pH=14 的浓氨水, 然后将烧杯密封。使浸渍在 TBOT 溶液中的硅藻土在碱性气氛下反应 3 h, 将样品用乙醇淋洗, 干燥即制得 1 次沉积的 TiO₂-硅藻土复合材料。用 1 次沉积后的复合材料代替硅藻土, 重复上述步骤即可得到 2 次沉积的复合材料, 同理得 3、4 次沉积的复合材料。将制得的样品在 400 °C 下焙烧 2 h。

1.3 光催化

TiO₂-硅藻土复合材料光催化分解有机染料效率用紫外分光光度计进行测试。将制备的 TiO₂-硅藻土复合材料与硅藻土分别添加到 5 个 20 mL 试剂瓶中 (均为 0.1 g), 并且每个瓶中加入 10 mL 甲基橙溶液, 用紫外光辐照, 间隔 0.5 h 取样, 离心后取上清液,

用紫外分光光度计测量甲基橙的吸光度的变化判断制备的复合材料是否具有光催化性能。

1.4 样品表征

1.4.1 SEM 和 EDS 分析

将少量的样品置于导电胶上, 喷金处理后, 在扫描电镜下观察其表面形貌、负载的均匀性等, 其电压选择为 20 kV, 同时对样品进行了 EDS 能谱分析。

1.4.2 XRD 分析

采用 XRD 对样品进行测试, 测试条件为 2θ 角的范围为 10~80°, 速率为 5(°)/min, 加速电压为 35 kV, 电流为 40 mA。

1.4.3 UV 测试

通过记录 TiO₂-硅藻土催化剂在紫外光照射下, 甲基橙染料的吸收峰的变化, 比较加入 TiO₂-硅藻土催化剂后与未加入催化剂时甲基橙的分解效率。光降解率 Y(%):

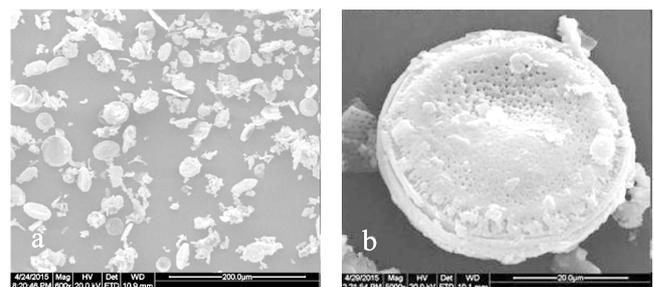
$$Y = [(A_0 - A_1) / A_0] \times 100\% .$$

式中 A₀ 为溶液的起始吸光度, A₁ 为光催化反应一段时间后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 2 为硅藻土的扫描电镜图像。



a 放大 600 倍

b 放大 5 000 倍

图 2 硅藻土的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of diatomite

由图 2a 可以看出, 硅藻土大部分呈圆盘状, 且粒径较大。由图 2b 可以看出, 硅藻土的粒径大约在 30 μm 左右, 表面分布有大量孔洞, 孔洞尺寸均匀, 孔隙直径在 0.5 μm 左右。

图 3 为 TiO₂ 在硅藻土内部及表面沉积的扫描电镜图像。

图 3a—d 分别为 TiO₂ 在硅藻土内部及表面进行 1、2、3、4 次沉积的扫描电镜图像。由图 3a 可以看出, TiO₂-硅藻土复合材料表面有生成的 TiO₂, 且呈团聚状分布, 表面附着的 TiO₂ 数量较少, 推测可能是加入的 TBOT 的含量较少, 大部分的反应发生在硅藻土内部,

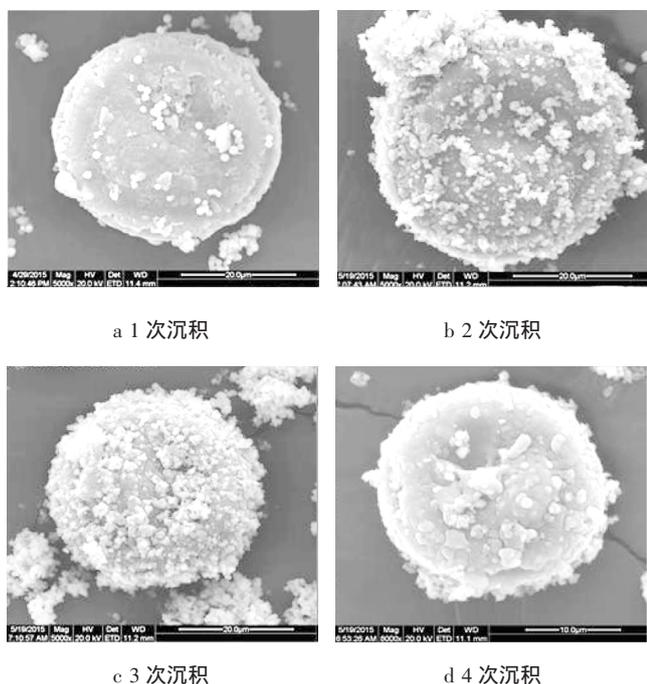


图 3 TiO₂ 在硅藻土内部及表面沉积的 SEM 图像
Fig. 3 SEM images of deposition inside diatomite and on its surface

导致表面 TiO₂ 含量较少,因此,本实验又对硅藻土进

行了 2、3、4 次沉积。随着沉积次数的增加,硅藻土表面的纳米 TiO₂ 微粒逐渐增多,经过 3 次沉积后,硅藻土表面的孔洞大部分被 TiO₂ 微粒所覆盖,硅藻土表面的孔洞基本消失。经过 4 次沉积之后,硅藻土表面孔洞已经完全被 TiO₂ 覆盖,表面形貌改变。曾有文献报道^[15],在保存硅藻土表面孔洞尽可能多的基础上,负载更多的 TiO₂ 所制得的 TiO₂-硅藻土复合材料的光催化性能更好。由图 3 可以看出,经过 3、4 次沉积后,硅藻土表面的孔洞几乎完全被 TiO₂ 覆盖,而 2 次沉积后,虽然硅藻土表面覆盖了较多的 TiO₂,但硅藻土表面还留有较多孔洞。可推断 2 次沉积后的复合材料的光催化性能优于 1、3、4 次沉积所得的复合材料的光催化性能。

2.2 EDS 分析

图 4 为样品的能谱分析图。

通过纯硅藻土的扫描电镜图像与复合材料的对比发现复合材料的扫描电镜照片上负载了白色颗粒,因此,选取了样品中白色颗粒处的一点进行能谱分析。结果表明,其中含有 Ti 元素,而硅藻土本身是不含有 Ti 元素的,由此证明白色颗粒即为 TBOT 水解缩合产生的 TiO₂,即硅藻土上成功负载了 TiO₂。

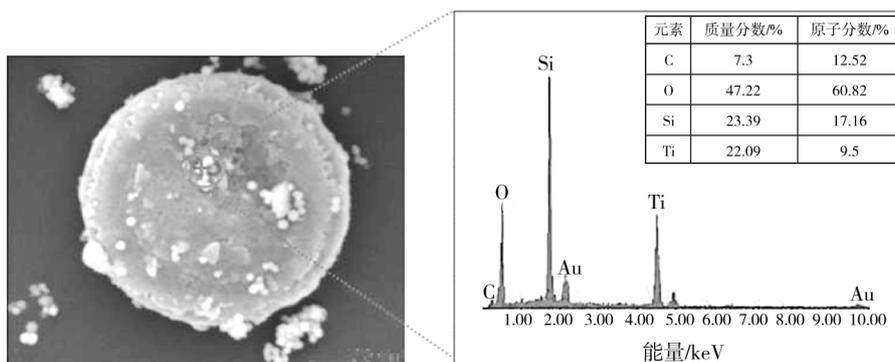


图 4 样品的能谱分析图
Fig. 4 EDS analysis diagram of samples

2.3 XRD 分析

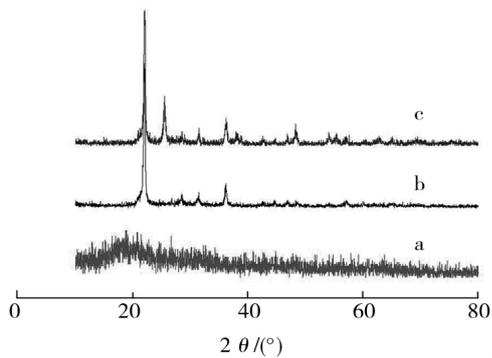
图 5 为样品的 XRD 谱图,其中 a 为将硅藻土上负载的 TiO₂ 分离后的 XRD 谱图, b 为 TiO₂-硅藻土复合材料的, c 为经过 400 °C 焙烧后的 TiO₂-硅藻土复合材料的。

图 5 中, a 曲线在 20 °左右出现了非晶态 TiO₂ 的宽峰,证明 TBOT 通过水解缩合反应后形成的为非晶态的 TiO₂, b 曲线在 2θ=21.8、36 °处出现硅藻土中 SiO₂ 的特征峰^[9],且由于其含量很高,出现在 2θ=21.8 °的石英的特征峰将原本属于非晶态 TiO₂ 的宽峰掩盖,因此,在未经焙烧的复合材料 XRD 曲线中没有出现非晶态 TiO₂ 的宽峰。c 曲线在 2θ=25.3、

37.9、48.4、53.9 °出现了锐钛矿的特征峰,表明经过 400 °C 焙烧后复合材料中非晶态的 TiO₂ 转变为锐钛矿型 TiO₂。

2.4 负载 TiO₂-硅藻土对甲基橙染料的光催化降解作用分析

采用紫外分光光度计,分别对紫外光辐照下,硅藻土、未焙烧的复合材料、焙烧后的复合材料对甲基橙的降解进行跟踪测试;自然状态下,硅藻土对甲基橙染料的吸附作用进行跟踪测试。分别对不同沉积次数的复合材料进行了催化降解甲基橙染料的测试,从中选出了催化性能最佳的样品对甲基橙染料的催化降解效率,结果如图 6 所示。



a—TiO₂; b—TiO₂-硅藻土复合材料;
c—400 °C焙烧后的 TiO₂-硅藻土复合材料。

图 5 样品的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of samples

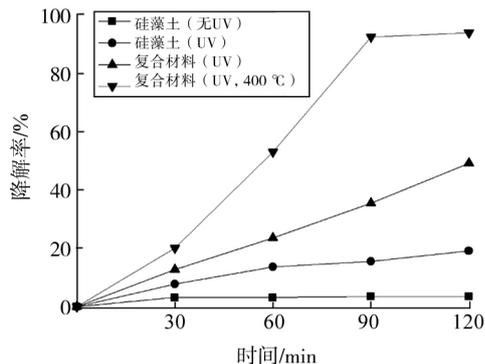


图 6 甲基橙染料的降解率

Fig. 6 Degradation rate of methyl orange

由图可知,硅藻土的吸附作用对甲基橙吸光度变化影响不大。当有紫外光辐照时,甲基橙染料开始降解,只存在硅藻土时,降解率约为 19%,主要是通过紫外光辐照对甲基橙降解。当硅藻土负载非晶态 TiO₂ 后,对甲基橙的降解率增加到 49%左右,表明非晶态 TiO₂ 具有光催化作用,且通过硅藻土的吸附作用,增加了 TiO₂ 与甲基橙染料的接触面积,使得 TiO₂ 更有效地催化了紫外光降解甲基橙染料的过程。当硅藻土负载的 TiO₂ 由非晶态转变为锐钛矿型后,复合材料对甲基橙的降解率增加到 95%左右,可代替纯 TiO₂ 晶体用作污染物降解的光催化材料^[2]。

3 结论

1) 采用气相溶胶-凝胶法制备 TiO₂-硅藻土复合材料,在碱性气氛中,使 TBOT 迅速、可控地在硅藻土内部及表面进行原位水解缩合反应,制得 TiO₂-硅藻土复合光催化材料。

2) 由 SEM、XRD、EDS 分析结果表明,硅藻土内部

及表面均负载了非晶态 TiO₂ 纳米微粒,随着沉积次数增加,TiO₂ 微粒含量增加。

3) 由光分解催化实验得出,TiO₂-硅藻土复合材料因具有硅藻土的吸附性和 TiO₂ 的催化性 2 个方面优势,使得有机染料在复合材料光催化作用下的降解效率高于单纯紫外光照射下的降解效率。非晶态 TiO₂ 也具有一定的催化作用。上述方法制备 TiO₂-硅藻土复合材料,过程简便、环保,成本低廉,具有较为广阔的应用前景。

参考文献(References):

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis water at semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 37(1): 238-245.
- [2] PADMANABHAN S K, PAL S. Nanocrystalline TiO₂ diatomite composite catalysts: effect of crystallization on the photocatalytic degradation of rhodamine B [J]. Appl Catal A: General, 2014, 485: 157-162.
- [3] ZHANG G X, WANG B. A comparative study of different diatomite-supported TiO₂ composites and their photocatalytic performance for dye degradation [J]. Desalin Water Treat, 2015, 57(37): 1-11.
- [4] 俞成林, 权红恩, 康勇. 硅藻土基纳米 TiO₂ 降解甲醛的实验研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(1): 116-122.
- [5] LIN J X, WANG L, SUN C. Influence factors and kinetic study on photocatalytic degradation of Rhodamine B by Fe-doped TiO₂-diatomite composite[J]. Adv Mater Res, 2012, (535-537): 2209-2213.
- [6] 传秀云, 卢先春, 卢先初. 负载 TiO₂ 的硅藻土对亚甲基蓝的光降解性能研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23(4): 657-661.
- [7] 孙冲, 林俊雄, 汪澜. 硅藻土负载 TiO₂ 的制备及对染料的吸附降解性能[J]. 浙江理工大学学报, 2010, 27(1): 36-40.
- [8] 李炜, 张健. 载钛硅藻土功能涂料的制备及性能[J]. 功能材料, 2015, 46(22): 22141-22144.
- [9] SUN Z, BAI C, ZHENG S, et al. A comparative study of different porous amorphous silica minerals supported TiO₂ catalysts[J]. Appl Catal A: General, 2013, 458: 103-110.
- [10] 马玺, 王旭明, 邓雁希. TiO₂-硅藻土复合光催化材料的制备与光催化性能研究[J]. 非金属矿, 2010, 33(4): 72-73.
- [11] SUN Q, LI H. Characterizations of nano-TiO₂-diatomite composites and their photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI)[J]. Appl Sur Sci, 2014, 311: 369-376.
- [12] 唐建君, 许云书. 微孔材料的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(16): 20-23.
- [13] 李忠水, 刘小楼, 吴彦岭. 我国硅藻土矿新应用及资源保障对策[J]. 中国非金属矿业导刊, 2013(5): 1-3.
- [14] WANG X J, HU D D, YANG J X. Synthesis of PAM-TiO₂ composite microspheres with hierarchical surface morphologies[J]. Chem Mater, 2007, 19(10): 2610-2621.
- [15] CHEN Y, LIU Y C. Preparation and characterization of nitrogen-doped TiO₂/diatomite integrated photocatalytic pellet for the adsorption-degradation of tetracycline hydrochloride using visible light[J]. Chem Eng J, 2016, 302: 682-696.