

固相合成钛酸钙的光催化性能*

韩 冲 杨 合** 薛向欣

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳, 110004)

摘 要 采用 CaCO_3 和 TiO_2 作为原料, 在 1400°C 、2h 条件下烧结得到 CaTiO_3 . 应用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 对高温处理后的混合物料进行了表征. 以亚甲基蓝为降解物, 研究了光照时间、pH 值、溶液初始浓度、催化剂投加量对 CaTiO_3 光催化性能的影响. 实验结果表明, 光照时间延长, 亚甲基蓝降解率增加, 但是亚甲基蓝被降解速率降低; 碱性条件有利于 CaTiO_3 对亚甲基蓝的光催化降解; CaTiO_3 对低浓度的亚甲基蓝溶液具有较高的光催化降解率; 随着 CaTiO_3 投加量增加, 亚甲基蓝降解率增大, 但是当 CaTiO_3 投加量大于 0.1g 时, 随着 CaTiO_3 投加量的增加, 亚甲基蓝的降解率几乎不变, 甚至有所降低.

关键词 钛酸钙, 亚甲基蓝, 光催化.

近年来, 大量的研究已经证明: 钙钛矿型复合氧化物在紫外-可见光的照射下具有较高的光催化反应速率, 在较短的反应时间内能达到理想的处理效果, 因此具有广阔的应用前景^[1-8]. 有关钙钛矿型氧化物的光催化的报道已经较多, 但是以钛酸钙为光催化剂的研究还很少见. 我国攀钢含钛高炉渣大量堆积, 未找到合理用途. 课题组研究发现其具有光催化性能, 有望作为光催化材料^[9-11]. 为探明该炉渣的光催化原理, 对其主要矿物钙钛矿及其固溶体进行研究.

本文以碳酸钙和二氧化钛作为原料, 在高温条件下获得钛酸钙; 以亚甲基蓝为降解物研究了钛酸钙的光催化性能, 探讨了光照时间、pH 值、亚甲基蓝浓度、钛酸钙投加量对其光催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 钛酸钙的制备与表征

按物质的量之比 1:1 准确称取 CaCO_3 和 TiO_2 , 置于玛瑙研钵中进行干磨, 待混匀后按质量比 1:3 加入无水乙醇进行湿混, 再次成粉末状时, 应用压片机压成直径为 10mm 的圆片. 将试样放入刚玉坩埚中, 置于高温箱式电炉 (6X_2-8-10 型) 中, 在 1400°C 、2h 条件下进行煅烧, 以合成 CaTiO_3 .

利用 X 射线衍射仪 (XRD, DX-2600 型) 对样品进行分析, 确定光催化剂的相结构; 利用扫描电子显微镜 (SEM, S-3400N 型) 对光催化剂的微观形貌进行分析; 利用紫外-可见分光光度计 (UV-V is UV-2550PC 型) 测量光催化剂的光催化性能.

1.2 钛酸钙的光催化实验

光催化还原实验在流动式光化学反应器中进行, 反应器中心设有一只 500W (主波长为 365nm) 的汞灯, 在灯和反应液之间用石英冷阱隔开, 利用石英冷阱内循环冷却水保持反应液温度基本恒定, 称取一定量催化剂加入 100mL 含有亚甲基蓝溶液的储液槽中, 通过磁力搅拌维持反应器中催化剂处于悬浮状态, 通过蠕动泵使得反应液在储液槽和反应器中循环. 光催化反应前, 避光搅拌, 直到反应液达到吸附-脱附平衡为止. 催化剂的催化活性通过测定亚甲基蓝光催化降解率来评价.

$$q = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (1)$$

式中, C_0 为达到吸附平衡后的浓度作为光催化反应的初始浓度; C_t 为 t 时刻反应液中亚甲基蓝的浓度.

2009 年 9 月 11 日收稿.

* 国家自然科学基金 (50874029), 国家 973 课题 (2007CB613504).

** 通讯联系人, Tel 024-83687719; E-mail yangh@smm.neu.edu.cn

1.3 亚甲基蓝自身紫外光催化降解

在亚甲基蓝自身紫外-可见光光降解实验中,亚甲基蓝的浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,光照时间为 3h 降解结果表明,当光照时间为 1h 亚甲基蓝自身紫外-可见光光降解率为 12.34%,且随着光照时间的延长,亚甲基蓝自身光降解率基本不变。

2 结果与讨论

2.1 钛酸钙的表征

图 1 是在 1400°C 、2h 条件下合成的钛酸钙的 XRD 谱图,主要特征衍射峰都出现在 2θ 为 23.156° 、 33.060° 、 39.052° 、 40.966° 、 47.457° 、 59.274° 处,与钛酸钙的标准谱图 (JCPDS 00-022-0153) 完全吻合,且已经不存在 TiO_2 和 CaO 的衍射峰.说明在 1400°C 、2h 的条件下能够合成较纯的 CaTiO_3 . 图 2 是钛酸钙的 SEM 图,颗粒尺寸在 $5\mu\text{m}$ 左右,外貌呈不规则多边形,颗粒团聚现象比较明显,甚至颗粒之间长在一起而成为更大的颗粒.同时还可以看到,大颗粒表面的小颗粒较多,这为颗粒进一步团聚和长大提供了条件.钛酸钙的紫外-可见漫反射光谱表明,钛酸钙在波长 338 nm 以下的光吸收能力较大,达到 92.66%,之后迅速下降,在波长 $338\text{--}577 \text{ nm}$ 之间,光吸收能力在 50% 左右。

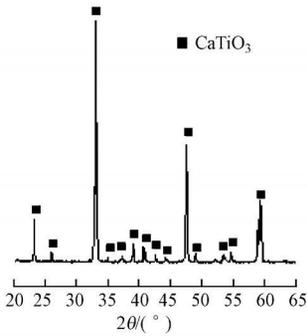


图 1 钛酸钙的 XRD 图

Fig 1 The XRD diagram of CaTiO_3

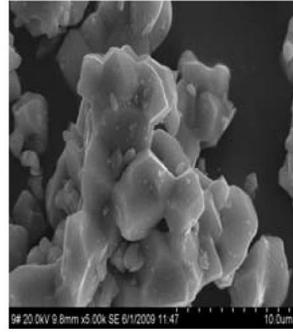


图 2 钛酸钙的 SEM 图

Fig 2 The SEM image of CaTiO_3

2.2 不同因素对钛酸钙光催化的影响

2.2.1 光照时间的影响

在光照时间对钛酸钙光催化降解亚甲基蓝的实验中,亚甲基蓝的浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,钛酸钙投加量为 0.1 g .从图 3 中可以知道,随着光照时间的延长,亚甲基蓝的降解率增加,但是亚甲基蓝被降解速率降低.在光照时间 6h 时,亚甲基蓝降解率达 50%.而亚甲基蓝自身紫外-可见光降解率为 12.34%,这说明钛酸钙具有一定的光催化降解能力.

2.2.2 pH 的影响

选择亚甲基蓝的浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,钛酸钙投加量为 0.1 g ,光照时间为 3h, pH 值分别为 2、7、11.从图 4 中发现,当 pH 值从 2 增加到 11 时,3h 后亚甲基蓝的降解率逐渐增加,在 pH 11 时,降解率达到 35%.实验结果表明在汞灯照射下,从酸性到碱性, CaTiO_3 对亚甲基蓝的光催化降解率逐渐增加.反应液的 pH 值对催化剂粒子在反应液中的颗粒聚集度及表面电荷和有机物在催化剂表面的吸附都有较大的影响.一方面是因为 CaTiO_3 在酸性溶液中不稳定,会转化为 H_2TiO_3 ,另一方面是因为在酸性条件下 CaTiO_3 对亚甲基蓝的吸附能力变弱,亚甲基蓝分子不能有效地被吸附在催化剂的表面,这可能就是 CaTiO_3 在酸性溶液中催化活性不高的原因.而在碱性溶液中,催化剂表面存在一定数量的负电荷,有利于空穴向催化剂表面迁移,与电子供体如 OH^- 、 H_2O 反应产生具有强氧化性的羟基自由基,从而使得亚甲基蓝在碱性条件下有着较高的光催化降解率。

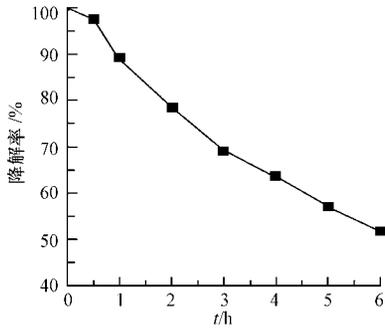


图3 光照时间对光催化降解的影响

Fig 3 The effect of illumination time on the results of photocatalytic degradation

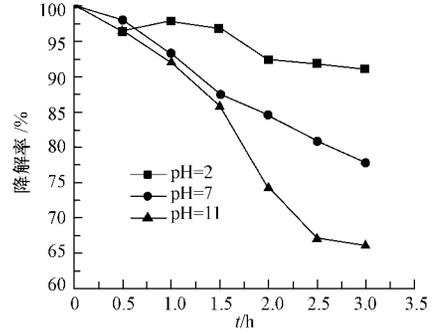


图4 pH值对光催化降解的影响

Fig 4 The effect of pH on the results of photocatalytic degradation

2.2.3 亚甲基蓝初始浓度的影响

CaTiO_3 的投加量为 0.1g , 光照时间为 3h , pH 为 11 , 亚甲基蓝的初始浓度分别为 $1, 5, 10, 15\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. 亚甲基蓝初始浓度对光催化降解率的影响如图 5 所示. 从图 5 可以知道, 当亚甲基蓝初始浓度从 $1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 增加到 $15\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 反应 3h 亚甲基蓝的光降解率有着较大的变化, 降解率从 $1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时的 71.64% , 降低到 $15\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时 17.94% . 这说明随着亚甲基蓝初始浓度的升高, CaTiO_3 对亚甲基蓝的降解率逐渐降低. 初始浓度的增加一方面使得完全矿化或降解亚甲基蓝的时间变得更长, 而相应的降解率也就降低; 另一方面可能是初始浓度增大引起色度增大, 加大了对紫外光的吸收, 光源产生的光穿透溶液的能力减弱, 从而减少了催化剂表面对紫外光的有效利用, 光生电子和空穴也随之减少, 不能产生足够的具有强氧化性的羟基自由基, 也就降低了光催化降解率.

2.2.4 钛酸钙投加量的影响

亚甲基蓝的初始浓度为 $1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 光照时间为 3h , pH 为 11 , CaTiO_3 的投加量对其光催化降解亚甲基蓝的影响如图 6 所示. 从图 6 中可以看出, 随着 CaTiO_3 投加量的增加, 亚甲基蓝的降解率增大, 从 0.05g 时的 51.13% 增大到 0.4g 时的 71.53% . 但是当 CaTiO_3 投加量大于 0.1g 时, 随着 CaTiO_3 投加量的增加, 亚甲基蓝的降解率几乎不变, 甚至有所降低. 这是因为, 催化剂量太少时由光源照射产生的光子能量不能被充分利用, 从而影响反应速率, 而催化剂用量超过一定数量时又会抑制光催化反应的进行. 这是由于对固定的光源而言, 随着光催化降解反应的催化剂颗粒变多, 有利于光能的利用, 因此反应速率加快; 当催化剂的用量过高时会降低反应体系的透光性, 使得催化剂本身不能吸收更多的光子而产生较少的电子-空穴对, 从而降低了催化剂的光催化活性.

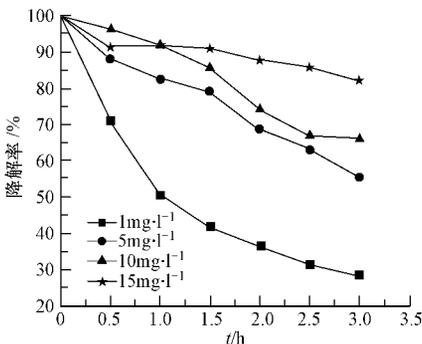


图5 初始浓度对光催化降解的影响

Fig 5 The effect of the methylene blue initial concentration on the results of photocatalytic degradation

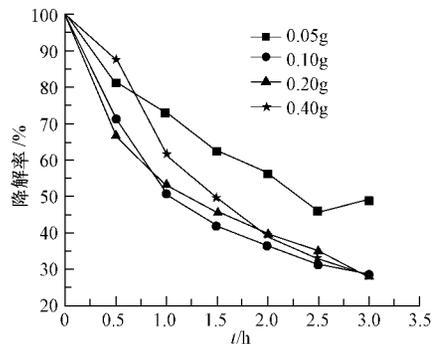


图6 钛酸钙投加量对光催化降解的影响

Fig 6 The effect of the CaTiO_3 dosage on the results of photocatalytic degradation

3 结论

(1)在 1400 °C、2h的条件下能够合成较纯的 CaTiO_3 , 钛酸钙的颗粒尺寸在 5 μm 左右, 外貌呈不规则多边形, 颗粒团聚现象比较明显, 在波长 577 nm 以下具有大于 50%的光吸收能力.

(2)随着光照时间的延长, 亚甲基蓝的降解率增加, 但是亚甲基蓝被降解速率降低; 在 500W 紫外汞灯照射下, 从酸性到碱性, CaTiO_3 对亚甲基蓝的光催化降解率逐渐增加; 随着亚甲基蓝初始浓度的升高, CaTiO_3 对亚甲基蓝的降解率逐渐降低; 随着 CaTiO_3 投加量的增加, 亚甲基蓝的降解率增大, 但是当 CaTiO_3 投加量大于 0.1g时, 随着 CaTiO_3 投加量的增加, 亚甲基蓝的降解率几乎不变, 甚至有所降低.

参 考 文 献

- [1] Lu C H, Hu C Y, Wu C H. Preparation and characterization of new visible-light driven $\text{BaCo}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ photocatalyst characters of perovskite-type LaCoO_3 prepared by reactive grinding[J]. Mater Lett 2007, 61: 3959
- [2] Huang L, Bassir M, Kallaguine S. Characters of perovskite-type LaCoO_3 prepared by reactive grinding[J]. Mater Chem Phys 2007, 101: 259
- [3] Lu X M, Xie J M, Shu H M, et al. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline YFeO_3 and study of its photoactivity[J]. Mater Sci Eng B 2007, 138: 289
- [4] Hur S G, Kim T W, Hwang S J, et al. Influences of A- and B- site cations on the physicochemical properties of perovskite-structured $(\text{In}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{B}_{1/3})\text{O}_3$ (A = Sr, Ba; B = Sn, Pb) photocatalysts[J]. Photochem Photobiol A, 2006, 183: 176
- [5] Yang Y, Cao Z Q, Jiang Y S, et al. Photoinduced structural transformation of SrFeO_3 and $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ during photodegradation of methyl orange[J]. Materials Science and Engineering B, 2006, 132: 311-314
- [6] Yang Y, Jiang Y S, Wang Y W, et al. Photoinduced decomposition of BaFeO_3 during photodegradation of methyl orange[J]. Mol Catal A: Chem, 2007, 270: 56
- [7] 邓积光, 王国志, 张玉娟, 等. 钙钛矿型氧化物的制备与光催化性能研究进展[J]. 中国稀土学报, 2006, 24: 80-93
- [8] 曾佳, 汪浩, 朱满康, 等. 钙钛矿氧化物的化学结构及其催化性能的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(1): 33-36
- [9] 董学文, 薛向欣, 杨合, 等. 攀钢高炉渣作为光催化原料的可行性分析[J]. 工业安全与环保, 2004, 30(9): 10-11
- [10] 杨合, 薛向欣, 左良, 等. 含钛高炉渣催化剂光催化降解亚甲基蓝[J]. 过程工程学报, 2004, 4(3): 265-268
- [11] 杨合, 薛向欣, 左良, 等. 含钛和稀土高炉渣光催化降解活性艳红 X-3B[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(9): 896-899

PHOTOCATALYTIC PROPERTY OF THE SOLID-PHASE SYNTHESIZED TITANATE CALCIUM

HAN Chong YANG He XUE Xiangxin

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

ABSTRACT

CaCO_3 and TiO_2 were sintered at 1400°C for 2h to obtain CaTiO_3 . The product treated under high temperature was characterized by XRD and SEM. Using methylene blue as the degradation target, the effect of illumination time, pH value, initial concentration, dosage on the photocatalytic property of CaTiO_3 was studied. Experimental results showed that the degradation rate of methylene blue increased, but the degradation rate of methylene blue reduced with the illumination time. Alkaline conditions were conducive to the photocatalytic degradation of methylene blue by CaTiO_3 ; CaTiO_3 had high photocatalytic degradation rate for low-concentration methylene blue; the degradation rate increased with the dosage of CaTiO_3 , but the degradation rate was almost unchanged and even reducing with the dosage of CaTiO_3 when it was more than 0.1g.

Keywords titanate calcium, methylene blue, photocatalysis