

乳液浸渍法制备纳米 TiO_2 / 硅藻土复合材料

Preparation of Nano- TiO_2 /Diatomite Composite

by Emulsion Dipping

丁士文¹, 张兴威¹, 王利勇¹, 张永芬²

(1 河北大学 化学与环境科学学院, 河北 保定 071002;

2 河北建材职业技术学院 建筑材料系, 河北 秦皇岛 066004)

DING Shi-wen¹, ZHANG Xing-wei¹, WANG Li-yong¹, ZHANG Yong-fen²

(1 College of Chemistry and Environmental Science, Hebei

University, Baoding 071002, Hebei, China; 2 Department of Building Material,

Hebei Vocational and Technical College of Building Materials, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

摘要: 采用常压液相两步水解法制备了混晶纳米 TiO_2 , 并利用原料 OP 制成了分散良好的乳液, 采用浸渍法制备了一系列固载量不同的纳米 TiO_2 /硅藻土复合材料, 并利用 SEM, XRD, EDS 及吸附和光催化降解酸性大红 3R 实验等对其进行表征。结果表明, 所制备的材料为平均粒径 12nm 的锐钛矿型和金红石型混合晶型的 TiO_2 与多孔硅藻土的复合材料。同时确定了降解酸性大红 3R 染料的最佳固载量为 23%。证明了催化反应发生在催化剂表面, 而非本体溶液中。

关键词: 液相水解; 纳米混晶 TiO_2 ; 乳液浸渍; 复合材料

中图分类号: TB33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0050-03

Abstract: A mixed crystal nano TiO_2 was prepared by two-step hydrolyzing method at atmosphere, and using the simple and easy obtained OP as a well dispersed emulsion. Dipping it into the diatomite, the TiO_2 /diatomite composite was made. SEM, XRD, EDS and the experiment of adsorption and photocatalysis for scarlet 3R were used to characterize the samples. The result showed that it was a composite with mixed crystal TiO_2 with anatase and rutile which diameter is 12nm and diatomite which has a lot of holes. The 23% ratio of TiO_2 to diatomite and pH= 3 was best for photo catalysis experiment proves that the reaction was happened on the surface of catalyzer but not in the water.

Key words: hydrolyzation; mixed crystal nano- TiO_2 ; emulsion dipping; composite material

自从日本学者对 TiO_2 的自清洁用途研究^[1]以来, 纳米 TiO_2 作为一种重要的半导体光催化材料氧化降解污水中各种有机污染物已引起了广泛的关注^[2]。纳米 TiO_2 在光催化降解有机物方面具有活性高、化学性质稳定、耐化学和光化学腐蚀以及无毒等特性, 因而在污水处理及空气净化等方面有着重大的潜在应用价值^[3]。但纳米 TiO_2 存在易团聚, 难回收, 相对处理费用较高等缺点^[4]。而将其固载于载体^[5]上即可克服以上困难。刘勋等对 TiO_2 固载于硅藻土、膨润土、海泡石等不同载体进行了比较^[6]。J A Byrne 等也对 TiO_2 固载于不锈钢、钛合金、金属钛及涂有 ZnO 的玻璃等载体进行了研究^[7]。但是上述文献均是采用纯相锐钛矿纳米 TiO_2 进行复合。所以材料的性能提高并不明显。

硅藻土是古代单细胞硅藻遗骸沉积物, 其化学成份主要为 SiO_2 。其具有质轻、多孔、表面积大、无毒、

中性、具有很好的化学稳定性、不与酸碱反应、吸附性强、悬浮度好、不含砂等特点。另外, 硅藻土其表面具有大量的硅羟基基团, 能很好的捕获光生空穴, 抑制起光催化作用的电子-空穴对的无效复合^[8-10]。

本工作利用廉价的硅藻土与简单无机盐 TiCl_4 为主要原料, 制备了锐钛矿与金红石混晶纳米 TiO_2 /硅藻土的复合光催化剂, 借助该材料的混晶效应和多孔效应, 双向提高了催化剂的光催化性能, 同时也降低了单独使用 TiO_2 光催化剂的成本, 又使得材料易于过滤和回收。

1 实验

1.1 实验仪器及药品

硅藻土(C. R, 天津市福晨化学试剂厂), TiCl_4 (A. R, 天津市福晨化学试剂厂); $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A. R, 25-

28%, 永飞化工厂); OP (C. R. 天津市福晨化学试剂厂); KYKY-2800B 型扫描电子显微镜(美国); Y-2000 型 X 射线衍射仪(丹东); 所用水均为蒸馏水。

1 2 纳米 TiO₂/硅藻土复合材料的制备

1 2 1 纳米 TiO₂及乳液的制备

在通风厨内,用干燥的量筒量取 22mL TiCl₄溶液于干燥的滴液漏斗中,慢慢滴入 200mL 的水中,滴入过程保持溶液澄清。将溶液转移至 500mL 三颈瓶中,在加热套中加热,当溶液混浊时,记下温度及时间。保持沸腾 10min 后,加入 100mL 浓氨水,使其 pH 在 8~9 之间,再保持温度 101~102 间反应 3h。抽滤,洗涤至无 Cl⁻ 离子,于 100 的干燥箱中烘干。将其充分研细,装于小塑料袋中放入干燥器中备用。

称取 TiO₂ 12g 于 400 mL 水中,加入 1.5mL OP 乳化剂,超声搅拌 30 min 后,再乳化 20 min,即可制得分散良好的乳液。

1 2 2 纳米 TiO₂/硅藻土复合材料的制备

硅藻土首先经酸处理^[11],然后分别称取 10.0g 分别放入 25, 50, 100, 150mL 的乳液中,充分搅拌 30min,经抽滤,于 100 中烘干即得产品,分别标记为 a, b, c 和 d。

1 3 吸附及光催化实验

将折合 TiO₂质量为 0.1g 的 a, b, c 和 d 样品分别放入 100mL 水中超声 15min,再与 100 mL 200 mg/L 的酸性大红 3R 混合,配成 4 份 200 mL 的溶液,使酸性大红 3R 的浓度为 100 mg/L,再用 1:1 的 HCl 调

节 pH 值^[12] 为 3~4。4 份样品同时在电磁搅拌器充分搅拌下,先于无光条件下充分吸附 30min,然后于太阳光下催化降解。用 UV-1200 紫外-可见分光光度计测量其降解前后的吸光度及浓度。降解效果以降解率 D (%) 表示: $D = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\%$

其中: A₀ 为染料的初始浓度; A_t 为时刻 t 时染料的浓度

1 4 样品表征

将样品用 KYKY-2800B 型扫描电子显微镜观察其形貌。二氧化钛的物相结构表征采用 Y-2000 型 X 射线衍射仪,其两种晶形的含量可用以下公式计算:

$$X_R = 1 / (1 + 0.8 I_A / I_R)$$

其中, I_A 和 I_R 分别代表锐钛矿型和金红石型的衍射峰强。平均晶粒直径采用 Scherrer 公式 $D_{hkl} = (k) / (\cos \theta)$ 计算,其中, D 为晶粒平均粒径, k 为 Scherrer 常数(0.89), 为 X 射线衍射波长(0.154nm), 为布拉格角, 为最强衍射峰(101) 积分半高峰宽(弧度)。

2 结果与讨论

2 1 复合材料的 SEM 形貌分析

图 1 为纯硅藻土和 TiO₂/硅藻土复合材料的 SEM 照片。由图 1a 可见,硅藻土为圆盘状,大小约几十微米,其上分布有大量的孔,决定了硅藻土具有良好的吸附性能。图 1b 为负载了 TiO₂后的复合材料的电镜照片,由图可见, TiO₂ 分布于硅藻土上面及其孔道周围,分布比较均匀。

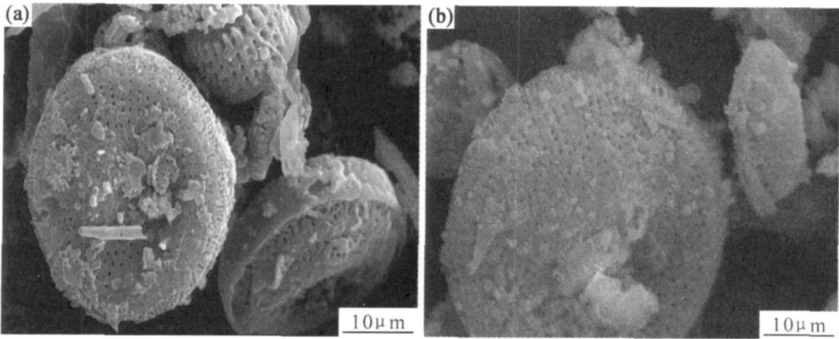


图 1 样品的 SEM 照片 (a) 纯硅藻土; (b) TiO₂/硅藻土
Fig 1 SEM photographs of samples
(a) diatomite; (b) TiO₂/diatomite composite

2 2 复合材料的 EDS 元素分析

图 2 是样品的 EDS 图。从图 2a 可以看出,除了硅藻土中主要元素 Si 的能谱峰外,还有 Fe, Na, K 等一些杂质的能谱峰。而图 2b 除了上述元素的谱峰外,还出现了 Ti 元素的谱峰,说明硅藻土表面已经负载了

纳米 TiO₂的颗粒。

2 3 复合材料的 XRD 晶型分析

图 3 为样品的 XRD 衍射图谱。比较图中 a 和 b 发现, b 中已出现了 TiO₂ 的衍射峰, 25.2 和 27.4 分别代表锐钛矿型和金红石型的衍射峰。根据公式(2)

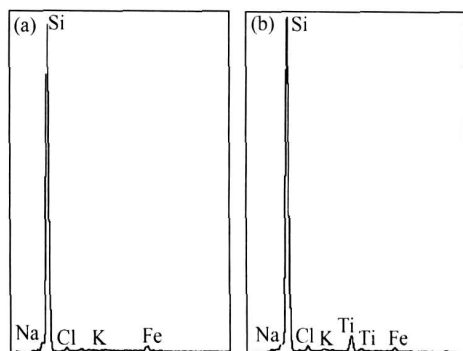


图 2 样品的 EDS 图谱 (a) 纯硅藻土; (b) TiO_2 /硅藻土复合材料

Fig. 2 EDS patterns of samples

(a) diatomite; (b) TiO_2 /diatomite composite

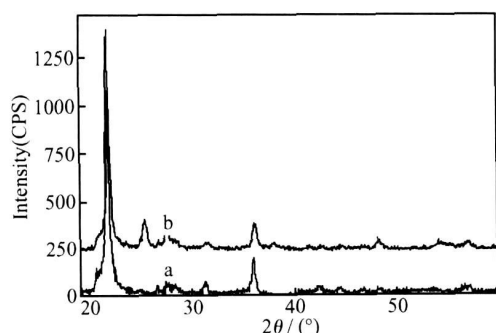


图 3 样品的 XRD 衍射图谱 (a) 纯硅藻土; (b) TiO_2 /硅藻土

Fig. 3 XRD patterns of samples

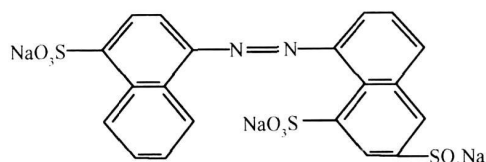
(a) diatomite; (b) TiO_2 /diatomite composite

可求得锐钛性占 73%, 金红石型占 27%, 根据 Scherrer 公式可求得 TiO_2 的粒径大小为 12nm。

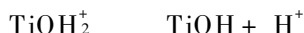
2.4 吸附和光催化结果

图 4 为不同样品的暗吸附及在太阳光下降解酸性大红 3R 的曲线。由图可见, 复合材料对染料的吸附和降解效果均高于纯 TiO_2 样品。同时发现随着 TiO_2 含量的增加, 其暗吸附及光催化降解酸性大红 3R 的能力都是先增大后减小, 并且其趋势一致。说明其光催化性能有赖于其吸附性。

图 5 为样品在不同 pH 值下的吸附及光催化曲线。由图可见材料只有在酸性条件下对染料才有吸附和降解效果, 中性及碱性下没有吸附和降解效果(中性条件下有些微光催化降解)。这与酸性大红 3R 的分子结构有关系:



TiO_2 在水溶液中与水配位形成钛醇键, 在水中存在如下电离平衡:



在酸性条件下, TiO_2 表面主要带正电荷, 能与带负电的酸性红染料静电吸附, 碱性条件下带负电的 TiO_2 表面与染料相斥, 使染料分子不能吸附于样品周围, 从而也就不能降解染料, 这也说明光催化降解过程是发生在催化剂表面, 而非在本体溶液中进行的^[13]。

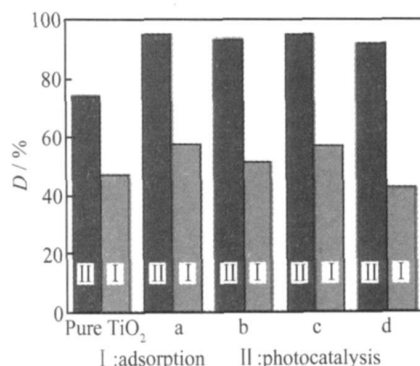


图 4 样品的吸附和光催化降解图

Fig. 4 Adsorption and photocatalysis graph of samples

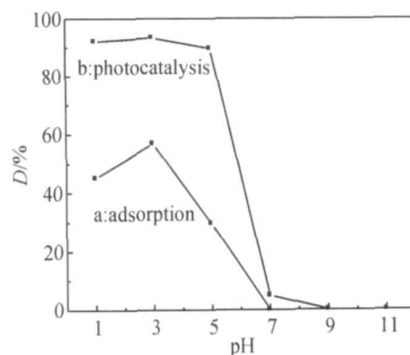


图 5 pH 对样品性能影响

Fig. 5 Effect of pH to samples

3 结论

(1) 制备了平均粒径 12nm 的锐钛矿型和金红石型混晶的纳米 TiO_2 /硅藻土复合材料。

(2) 复合材料具有很好的光催化降解酸性大红 3R 性能, 与其吸附性是相一致的。因此, 提高材料的吸附性将有助于光催化性的提高。

(3) TiO_2 为溶出型光催化剂, 光催化反应发生在催化剂表面, 而非本体溶液中, 也说明了其光催化性对吸附性的依赖。

参考文献

- [1] NAKAJIMA A, HASHIMOTO K, WATANABE T, et al. Transparent superhydrophobic thin films with selfcleaning properties[J]. Langmuir, 2000, 16: 7044- 7047.

参考文献

- [1] ZHANG Xue-jun, LIANG Hong-bo, GAN Fu-xing. Novel anion exchange method for exact antimony doping control of stannic oxide nanocrystal powder[J]. Am Ceram Soc, 2006, 89(3): 792–798.
- [2] YANG Fen, ZHANG Xue-jun, MAO Xu-hui, et al. Synthesis and characterization of highly dispersed antimony-doped stannic hydroxide nanoparticles: effects of the azeotropic solvents to remove water on the properties and microstructures of the nanoparticles[J]. Am Ceram Soc, 2007, 90(4): 1019–1028.
- [3] DIAO Y, WALAWENDER W P, SORENSEN C M, et al. Hydrolysis of magnesium methoxide. effects of toluene on gel structure and gel chemistry[J]. Chem Mater, 2002, 14 (1): 362–368.
- [4] BOUJDAY S, W NCH F, PORTES P, et al. Photocatalytic and electronic properties of TiO₂ powder elaborated by sol-gel route and supercritical drying [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004, 83(4): 421–433.
- [5] PARK CH, BELL A T, TILLEY T T D. Oxidative dehydrogenation of propane over vanadia-magnesia catalysts prepared by thermolysis of OV(OtBu)₃ in the presence of nanocrystalline MgO[J]. Catalysis, 2002, 206(1): 49–59.
- [6] VIDAL K, LEZAMA L, ARRORTUA M I, et al. Magnetic characterization of Nd_{0.8}Sr_{0.2}(Mn_{1-x}Co_x)O₃ perovskites[J]. Magnetism and Magnetic Mater, 2005, 290–291(4): 914–916.
- [7] SHLYAKHTIN O A, OH Y-J, TRETAKOY Y D. Preparation of dense La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ ceramics from freeze-dried precursors[J]. Eur Ceram Soc, 2000, 20(12): 2047–2054.
- [8] HWANG K-T, AUH K-H, KIM G-S, et al. Influence of SiC particle size and drying method on mechanical properties and microstructure of Si₃N₄/SiC nanocomposite[J]. Mater Lett, 1997, 32(4): 251–257.
- [9] HU Z S, DONG J X, CHEN G X. Replacing solvent drying technique for nanometer particle preparation[J]. Colloid and Interface Sci, 1998, 208(2): 367–372.
- [10] FRAZEE J W, HARRIS T. M. Processing of alumina low-density xerogels by ambient pressure drying [J]. Non-Cry Sol, 2001, 285(1–3): 84–89.
- [11] LUAN W-L, GAO L, GUO J-K. Study on drying stage of nanoscale powder preparation[J]. Nanostructured Mater, 1998, 10(7): 1119–1125.
- [12] HOFFMAN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95 (1): 69–96.
- [13] HOUK L, JOHNSON S K, FENG J, et al. Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using a quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte[J]. Appl Electrochem, 1998, 28(11): 1167–1177.
- [14] STEVENSON M, BULLOCK K, LIN W Y, et al. Sonolytic enhancement of the bactericidal activity of irradiated titanium dioxide suspensions in water[J]. Res Chem Intermed, 1997, 23(4): 311–323.
- [15] 刘鹏, 郭志辉, 张学俊, 等. 阴离子交换合成氧化锌纳米晶体粉新方法 & 粉体光催化活性[J]. 纳米科技, 2008, 5(1): 64–69.
- 收稿日期: 2008-06-14; 修订日期: 2008-08-18
- 作者简介: 张学俊(1952), 男, 教授, 主要从事纳米材料合成和纳米材料催化, 以及天然产物、天然生物材料的研究, 联系地址: 贵阳市贵州大学蔡家关校区发酵工程与生物制药重点实验室(550003)。E-mail: xzhang203@yahoo.com.cn
-
- (上接第 52 页)
- [2] 俞英, 顾伯钊, 吴震霄, 等. TiO₂在光照下分解有机污水的研究[J]. 石油大学学报, 1994, 18(2): 90–95.
- [3] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 88–90.
- [4] 何媛媛, 李正山, 范莉, 等. TiO₂硅藻土复合光催化剂研制及光催化氧化水中亚甲基蓝的研究[J]. 染料与染色, 2005, 42(1): 53–54.
- [5] 王玉萍, 彭盘英, 丁海燕, 等. TiO₂/活性炭负载光催化剂的制备与光催化性能[J]. 环境科学学报, 2005, 25(5): 611–617.
- [6] 刘勋, 栾亚兰, 刘恒, 等. 纳米TiO₂/天然矿物复合光催化材料的制备[J]. 矿产综合利用, 2004, (1): 10–14.
- [7] BYME J A, EGGINS B R, BROWN M D, et al. Immobilization of TiO₂ powder for the treatment of polluted water[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, (17): 25–36.
- [8] 赵其仁, 李林蓓. 硅藻土开发应用及其进展[J]. 化工矿产地质, 2005, 27(2): 96–102.
- [9] 刘杰, 刘岗. 硅藻土废滤渣的再生利用[J]. 化工技术经济, 2005, 23(8): 23, 24, 28.
- [10] 徐樟明. 硅藻土在环保、生态中的应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004, (5): 77, 90.
- [11] 曾长庆, 谢木章, 宋玉华, 等. 硅藻土、粉煤灰的活化及其在印染废水处理中的应用[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1975, (1): 117–126.
- [12] MOUNIR B, PONS M N, ZAHRAA O, et al. Discoloration of a red cationic dye by supported TiO₂ photocatalysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148: 513–520.
- [13] 范山湖, 孙振范, 邹泉周, 等. 偶氮染料吸附和光催化氧化动力学[J]. 物理化学学报, 2003, 19(1): 25–29.
- 基金项目: 河北省自然科学基金(B2005000097) 重点资助项目
- 收稿日期: 2008-07-25; 修订日期: 2008-08-20
- 作者简介: 丁士文(1954), 男, 教授, 从事无机合成与纳米材料方面研究, 联系地址: 河北大学化学与环境科学学院(071002)。E-mail: dingsw@hbu.edu.cn