

文章编号: 1000-324X(2002)06-1301-05

TiO₂/沸石复合物结构与光催化性能

蒋引珊, 金为群, 张 军, 方送生

(吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130026)

摘 要: 利用天然沸石作载体制备 TiO₂/沸石复合物光催化材料, 从晶相分析和热分析证实以 TiCl₄ 为钛源, 锐钛矿在水相体系中可直接在沸石表面生成, 并牢固结合, 同时引起沸石矿物结构的调整. 实验研究了在阳光照射下光催化材料对甲基橙和亚甲基蓝的分解脱色效果, 不需高温处理的样品光催化性能优于经高温处理的, 脱色率接近 100%, 结合牢固, 并可重复使用.

关 键 词: 天然沸石; TiO₂; 复合体结构; 脱色率

中图分类号: O 644 **文献标识码:** A

1 引言

锐钛矿型二氧化钛具有在光能激发下降解有机物的性能, 已成为环境领域和无机材料科学最为活跃的一个研究方向, 具有实际应用的广阔前景. 为使 TiO₂ 光催化剂便于回收利用, 固结 TiO₂ 技术已成为关键问题之一, 部分学者研究了 TiO₂ 光催化薄膜的制备技术与微观结构^[1,2], 并通过实验证实基体材料种类对 TiO₂ 光催化性能的影响^[3]. 有的研究已涉及到以玻璃、单晶硅、导电玻璃等为载体制备薄膜催化剂, 探讨载体种类对催化剂性能的关系^[4,5]. 同时多数研究指出, 合成的 TiO₂ 不经热处理前是无定型的, 催化性能较差, 需经一定温度 (400~500°C) 处理才可生成锐钛矿型 TiO₂^[6,7]. 高温处理不仅促进 TiO₂ 晶型转变生成锐钛矿, 还可使 TiO₂ 与基体间烧结, 并产生微孔, 提高性能. 有些学者详细研究了四氯化钛水解制备二氧化钛纳米晶的影响因素^[8], 为二氧化钛光催化材料的制备与应用进行了深入而有意义的探索. 本项研究采用具有架状结构的天然沸石为基体, 负载 TiO₂ 制备的光催化材料不经高温处理就可牢固结合并生成锐钛矿型 TiO₂, 具有优异的催化性能. 通过对甲基橙、亚甲基蓝溶液光解实验证实了这一点, 天然沸石来源丰富, 价格低廉, 比表面积大吸附能力强, 可以与 TiO₂ 牢固结合, 获得性能稳定的光催化材料.

2 实验部分

2.1 原料与样品制备

沸石采用吉林省产天然沸石, 主要成分为丝光沸石和钙沸石, 阳离子交换量为 96mmol/100g. 粉碎至 100 目备用. TiCl₄ 分析纯. 取沸石粉 5g, 加入 10 倍水搅拌并调整 pH 为 2, 常温下移入 4mL TiCl₄ 溶液 (纯度为 99%), 相当于沸石阳离子交换量的 4 倍以上, 继续搅拌, 使 Ti⁴⁺

收稿日期: 2001-10-10, 收到修改稿日期: 2001-12-10

基金项目: 国家自然科学基金 (40172020)

作者简介: 蒋引珊 (1954-), 女, 硕士, 教授. E-mail: Cysgs@public.cc.jl.cn

与沸石充分结合,在 85~90°C 保温 30min,用 NaOH 溶液调节 pH=7,使 Ti^{4+} 全部生成 TiO_2 ,分离水洗,去除漂浮的微细 TiO_2 粉末,在 100°C 下烘干.部分样品在 500°C 焙烧 1h.

2.2 样品物化性能表征

晶相分析:日本岛津 XD-3 型衍射仪,测试条件为:管压 40kV,管流 30mA,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$,时间常数 2,计算率 2K.测试天然沸石原样、制备的 $\text{TiO}_2/\text{沸石}$ 复合物、经高温处理的 $\text{TiO}_2/\text{沸石}$ 复合物.

热分析:采用 LCT-2B 高温微量差热天平,测试条件:样品量 10mg,升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,测试原样和制备样品的 TG-DTA 曲线.

红外光谱分析:德国 IR-75 型,测试条件: 18°C ,湿度 58%,狭缝 2,测试原样和制备样品的 IR 曲线.

沸石阳离子交换量测试 [9].

样品的光催化性能试验:配制 10mg/L 甲基橙溶液、4mg/L 亚甲基蓝溶液.取 50mL 溶液于比色管中,分别加入沸石原样或经不同处理的 $\text{TiO}_2/\text{沸石}$ 复合物 0.5g 振荡均匀,在阳光照射下,不同时间移取清液,用 722 型分光光度计测试吸光度,采用如下公式求脱色率:式中 T 表示脱色率; A_0 为不加样品的吸光度; A 为不同时间经加入样品的吸光度.甲基橙溶液比色波长为 460nm,次甲基蓝溶液比色波长为 665nm.

$$T = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

3 结果和讨论

3.1 晶相分析

图 1 为样品的 XRD 图谱.图中 1 号是沸石原样,2 号是制备的 $\text{TiO}_2/\text{沸石}$ 复合物不经高温处理的样品,3 号是制备样品经 500°C 焙烧的样品.由图 1 可知,天然沸石中主要成分是钙沸石和丝光沸石,同时含有少量粘土.2 号样品与原样比,在 25.4° 、 39.8° 、 48.0° 处出现了新的衍射峰,为锐钛矿型 TiO_2 的衍射峰,沸石的部分峰型发生变化或消失 (16.8° 、 17.3° 、 26.8° 、 27.6°),伴生粘土的衍射峰消失 (5.8),说明在沸石表面有锐钛矿生成;3 号样品在 25.4° 、 39.8° 、 48.0° 处的衍射峰更加尖锐,说明锐钛矿经 500°C 加热结晶度提高,晶相更加成熟,而沸石衍射峰与 2 号样品相比无明显变化.由晶相分析结果说明,在 85°C 以下的水体系中,有沸石存在条件下,锐钛矿型 TiO_2 已在沸石表面生成,锐钛矿的结晶对载体矿物的结构也造成影响,导致沸石的衍射峰发生变化或消失.

Ti^{4+} 在水体系中水解生成 TiO_2 属于均相成核于长大过程,有沸石存在的复相体系时将降低成核自由能,有利于晶体生成,同时,沸石矿物是以 $[(\text{SiAl})\text{O}_4]$ 四面体以顶角相互联接形成的架状硅铝氧骨干的晶体结构,构造中存在宽广的孔洞和孔道,被低价阳离子占据,达成静电平衡,这些低价阳离子具有可交换性.与低价 Ca^{2+} 、 Na^+ 离子相比, Ti^{4+} 具有更强的离子场强,矿物的硅、铝氧四面体表面有过剩负电荷,端面有断键和裸露的氧,因此,钛离子有强烈的与矿物结合的趋势,当 Ti^{4+} 进入沸石水的酸性溶液中时,除与水反应外,将与矿物表面结合,形成稳定的氧化物,这种在矿物表面的高价氧化物对沸石结构又产生影响,使沸石结构发生畸变,硅铝氧化物与钛氧化物间不是简单的物理吸附,而是化学结合.沸石矿物表面的硅氧四面体结构对锐钛矿 $[\text{TiO}_6]$ 八面体存在构成稳定的结合关系,因

此, 可以在 85°C 以下以沸石为载体制备稳定的光催化活性的锐钛矿, 在水中浸泡数月仍不改变.

3.2 热分析

图 2 是沸石原样和制备的复合物样品 TG-DTA 曲线. 1 号样品在 200°C 以内有明显的脱水吸热峰, 并伴随失重, 是沸石脱水吸附水造成, 在 449°C 又出现沸石分阶段脱水的吸热峰和少量失重; 2 号样品低温失水明显, 但高温至 700°C 以内无热效应出现, 说明二氧化钛的形成对矿物结构有影响, 使沸石的第二个脱水吸热峰消失, 并不出现二氧化钛由无定型向锐钛矿型转变的放热峰和由锐钛矿向金红石转变的放热峰, 说明 Ti^{4+} 与矿物已牢固结合; 3 号样品与 2 号样品类似.

3.3 红外光谱分析和沸石阳离子交换量变化

图 3 是沸石原样和制备样品及加热处理样品的 IR 图, 在所测试的 $500\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 内, 在 1080 和 790cm^{-1} 的吸收峰是沸石结构 Si-O-Si 键的伸缩振动, 相对于沸石原样, 2、3 号样品仅在 960cm^{-1} 发生微小变化, 是新的 Si-O-Ti 振动峰. 沸石与 TiCl_4 反应前, 孔道中存在可交换性阳离子, 铵离子交换量为 $96\text{mmol}/100\text{g}$, 负载 TiO_2 后的铵离子交换量仅为 $6.4\text{mmol}/100\text{g}$, 说明高价阳离子 Ti^{4+} 已占据沸石孔道. 高价钛与矿物表面结合, 形成稳定的复合物, 不具有可交换性, 从而导致阳离子交换量显著降低.

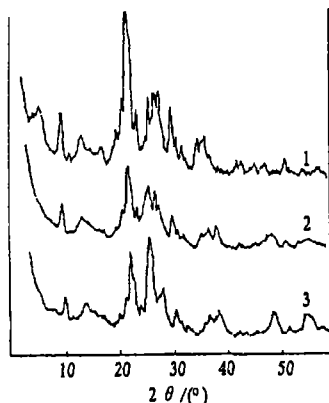


图 1 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of samples

1 Nature zeolite; 2 Composite of TiO_2 /zeolite; 3 Heated composite of TiO_2 /zeolite

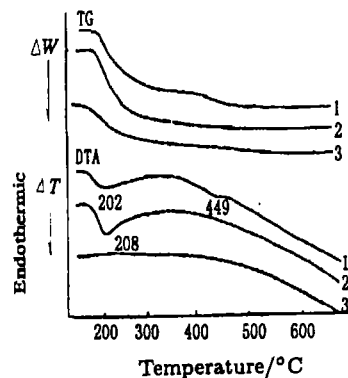


图 2 样品的 TG-DTA 曲线

Fig. 2 TG-DTA curve of samples

1 Nature zeolite; 2 Composite of TiO_2 /zeolite; 3 Heated composite of TiO_2 /zeolite

3.4 光催化性能

图 4、5 分别列出了应用 TiO_2 /沸石复合物作光降解剂对甲基橙、亚甲基蓝在光照 $1\sim 4\text{h}$ 后的脱色率. 图中纵坐标表示脱色率, 横坐标表示阳光照射的时间.

由实验结果看出, TiO_2 /沸石复合物的光催化降解甲基橙、亚甲基蓝水溶液效果显著, 不与 TiO_2 复合的沸石原样光照后溶液颜色几乎无变化, 说明沸石无光催化性能, 对甲基橙、亚甲基蓝的吸附脱色效果不显著. 经与 TiO_2 复合后, 不经焙烧的 2 号样品 4h 脱色率可接近 100% , 催化性能明显好于经高温处理的 3 号样品. 由此可知, 用天然沸石为载体, 在沸石表面直接可生成具有较高光催化活性的锐钛矿型 TiO_2 . 不经加热的效果明显好于经热处理的, 热处理的结果使钛氧化物活性降低, 说明锐钛矿型 TiO_2 结晶程度不同, 活性也不同. 虽然低温生成的锐钛矿存在大量缺陷, 沸石矿物表面硅铝氧四面体的氧与 Ti^{4+} 结

合生成的 TiO_2 还可能在界面处发生一定程度的混溶, 形成含有硅的固溶体, 复合氧化物的形成, 由于两者能级禁带间隔不同, 促进了电子空穴的分离和向表面的迁移, 提高了光催化活性, 因此获得更好的性能^[10].

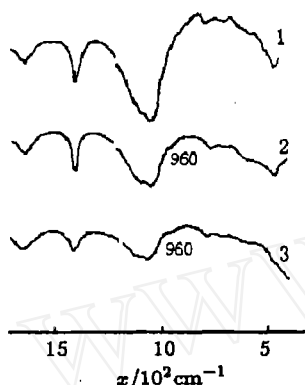


图 3 样品的 IR 谱图

Fig. 3 IR spectra of samples

1 Nature zeolite; 2 Composite of TiO_2 /zeolite; 3 Heated composite of TiO_2 /zeolite

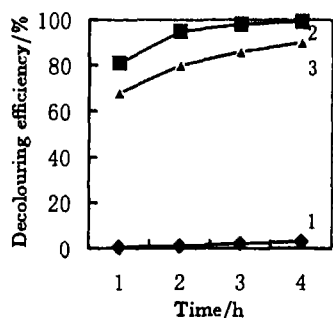


图 5 不同时间光照下样品对亚甲基蓝的脱色率

Fig. 5 Relation curves between decolours efficient of methylene blue solution and time in the sun

1 Nature zeolite; 2 Composite of TiO_2 /zeolite; 3 Heated composite of TiO_2 /zeolite

用的脱色率均为 90% 以上, 如将沸石复合物在阳光照射下干燥后再重复使用, 阳光照射 6h 的脱色率连续 4 次均为 97% 以上. 说明重复使用时, 利用光解反应, 清除沸石表面吸附的有机物, 对进一步发挥其光催化效能更有利.

从 TiO_2 /沸石复合物光催化降解甲基橙、亚甲基蓝脱色性能说明, 天然矿物作为光催化剂载体, 不仅可以使 TiO_2 微粉有稳定的光催化反应场所, 易于回收重复利用, 又不产生二次污染, 提高利用率, 性能上得到保证, 同时, 锐钛矿型 TiO_2 对矿物硅铝氧化物表面结构产生影响, 使两者间结合更加牢固. 低温形成的锐钛矿结构缺陷多, 催化性能却明显好于高温处理的, 说明天然沸石对 TiO_2 不仅仅是载体, 对其性能发挥了协同效应. 但天然矿物

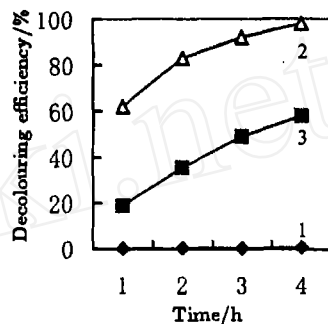


图 4 不同时间光照下样品对甲基橙的脱色率

Fig. 4 Relation curves between decolours efficient of methyl orange solution and time in the sun

1 Nature zeolite; 2 Composite of TiO_2 /zeolite; 3 Heated composite of TiO_2 /zeolite

实验研究还表明, TiO_2 /沸石复合物可在短时间内生成, 同样条件, 85°C 热水体系中搅拌 1~4h 制备的样品, 对甲基橙的脱色率均可达 98% 以上, 故选择 1h 为搅拌反应时间; 反应温度不同制备样品性能不同, 高温有利于水解反应的进行, 50°C 制备样品同样条件光照 4h, 对甲基橙的脱色率为 12.8%, 85°C 制备样品对甲基橙的脱色率为 100%, 故反应温度 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 为宜. 经对制备样品的化学全分析测试得知, 每克沸石表面负载 TiO_2 量是 0.1413g.

TiO_2 /沸石复合物在不经水洗和干燥, 直接重复对同样浓度的甲基橙溶液进行脱色实验时发现, 第一次重复效果略有降低, 6h 脱色率为 80%, 第二次至第五次重复使

是成分和结构多变的复杂体系, 结构差异和杂质种类、数量都将对复合物性能产生影响, 有待进一步研究.

4 结论

1. 利用天然沸石做载体制备的 TiO_2 /沸石复合物光催化性能稳定, 结合牢固, 可以解决 TiO_2 微粉不易回收重复利用的问题, 沸石的高比表面积提高了效率, 并可降低成本, 发挥了沸石和锐钛矿的双重效应.

2. 利用天然沸石做载体制备的 TiO_2 光催化材料不经高温处理就能得到具有良好催化性能的锐钛矿型结构, 证实了矿物晶体与锐钛矿型 TiO_2 复合对性能的促进作用.

3. 制备 TiO_2 /沸石复合物的最佳条件反应温度为 85°C , 反应时间为 1h, 100°C 烘干, 并可重复使用.

参考文献

- [1] 张彭义, 余 刚, 蒋展鹏. 环境科学进展, 1998, **6** (5): 50-56.
- [2] 余家国, 赵修建 (YU Jia-Guo, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials) 2000, **15** (2): 347-355.
- [3] Takeda N, Ohtani M, Torimoto T, *et al*. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**: 2644-2649.
- [4] 邱健斌, 曹亚安, 马 颖, 等. 物理化学学报, 2000, **16** (1): 1-4.
- [5] Yoshida S, Takenaka S, Tanaka T, *et al*. *Journal De Physique. IV:JP*, 1997, **7** (2): 859-861.
- [6] 王连军, 樊 明, 孙秀云, 等. 功能材料, 2000, **31** (3): 301-302.
- [7] 蒋卫中, 曾望珍, 范山湖, 等. 中山大学学报, 1998, **37** (6): 123-124.
- [8] 张青红, 高 濂, 郭景坤 (ZHANG Qing-Hong, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15** (6): 992-998.
- [9] 李连仲主编. 岩石矿物分析, 第三版. 地质出版社, 1991. 1087-1088.
- [10] Vinodgopal K, Prashant V. Kamat. *Environ Sci Technol*, 1995, **29**: 841-845.

Composite of TiO_2 /Zeolite Structure and Photocatalytic Reactivity

JIANG Yin-Shan, JIN Wei-Qun, ZHANG Jun, FANG Song-Sheng

(College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: TiO_2 /zeolite composite photocatalysts were prepared in the water with natural zeolite and TiCl_4 , and the structure characterization was carried out by X-ray, IR and TG-DTA. Their photocatalytic reactivity was studied by the methyl orange and methylene blue solution decomposition effect under the sun. The results confirm that the anatase forms on the zeolite surface, and the mineral structure changes and the photocatalytic effect of low temperature treatment is more excellent than that of higher temperature treatment, the decolouration rate is in the vicinity of 100%, and can be repeatedly used.

Key words natural zeolite, TiO_2 , composite structure, decoloration rate