

文章编号: 1000-324X(2008)04-0657-05

# 负载 $\text{TiO}_2$ 的硅藻土对亚甲基蓝的光降解性能研究

传秀云, 卢先春, 卢先初

(北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

**摘 要:** 硅藻土是一种天然生物成因的  $\text{SiO}_2$ . 采用硅藻土做载体, 用溶胶 - 凝胶法制备  $\text{TiO}_2$ / 硅藻土复合光催化剂,  $\text{TiO}_2$  呈薄膜状负载在硅藻土上, 部分团聚成颗粒状. 在紫外光条件下负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土对亚甲基蓝具有良好的光催化降解性能, 36h 后对亚甲基蓝的脱除率为 90%, 48h 达到 98%, 降解效果好. 纯硅藻土 48h 后对亚甲基蓝的脱除率仅为 35% 左右. 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土对亚甲基蓝的光降解性能受  $\text{TiO}_2$  的同质多像结构影响. 随着锐钛矿含量增加, 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土的光降解性能增强. 但是, 当温度进一步升高,  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿型转化为金红石型, 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土的光降解性能随之降低. 添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  明显提高亚甲基蓝溶液的降解效果.

**关 键 词:** 硅藻土;  $\text{TiO}_2$ ; 光催化剂; 亚甲基蓝

**中图分类号:** TB321, TD985 **文献标识码:** A

## Photodecomposition of Methylene Blue by $\text{TiO}_2$ -mounted Diatomite

CHUAN Xiu-Yun, LU Xian-Chun, LU Xian-Chu

(School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:**  $\text{TiO}_2$ -mounted diatomite photocatalysts were prepared by a sol-gel method with diatomite support, a kind of natural biological diatomaceous silica earth. SEM observation shows that  $\text{TiO}_2$  is well mounted on the surface of diatomite as films and some particles.  $\text{TiO}_2$ -mounted diatomite decomposes efficiently methylene blue (MB) under UV irradiation. Within 36h irradiation, about 90% MB is decomposed by  $\text{TiO}_2$ /diatomite photocatalyst. After 48h irradiation, MB is decomposed almost completely (about 98%). However only 35% MB is decomposed by pure diatomite after 48h irradiation. With the increasing heat-treatment temperatures, the photocatalytic activity of the  $\text{TiO}_2$ /diatomite is increased with the formed anatase type of  $\text{TiO}_2$  increasing, but decreased with rutile type of  $\text{TiO}_2$  formed at 700°C and 900°C. Adding  $\text{H}_2\text{O}_2$  in MB solution can improve the efficiency of the  $\text{TiO}_2$ -mounted diatomite photocatalysts greatly.

**Key words:** diatomite;  $\text{TiO}_2$ ; photocatalyst; methylene blue

## 1 引言

纳米  $\text{TiO}_2$  无毒、光催化活性强, 被广泛用作光催化剂. 大量有机物在光催化氧化作用下可以完全氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等简单无机物<sup>[1,2]</sup>. 在  $\text{TiO}_2$  三种同质多像变体 (金红石、锐钛矿、板钛矿) 中, 以锐钛矿的催化活性最高. 在有机污染物降解等环境治理方面应用前景广阔<sup>[3-6]</sup>. 由于  $\text{TiO}_2$  粉末比表面积低, 很难有效接触到目标污染物, 使  $\text{TiO}_2$  光

催化氧化法难以实际应用. 为了使  $\text{TiO}_2$  光催化性能得到充分的发挥, 需要将  $\text{TiO}_2$  光催化剂固定在载体上<sup>[5-8]</sup>. 大比表面积、多孔的惰性吸附剂 (硅藻土、活性炭) 等有可能成为良好的  $\text{TiO}_2$  光催化剂固定载体. 硅藻土具有独特的硅藻壳体、硅藻土骨骼大多有微孔, 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, 常作为污水处理的吸附剂<sup>[9-12]</sup>. 天然多孔矿物硅藻

收稿日期: 2007-09-06, 收到修改稿日期: 2008-01-17

基金项目: 国家自然科学基金 (50272005); 国家教育部海外留学回国人员科学研究基金; 973 项目 (2007CB815602)

作者简介: 传秀云 (1965-), 女, 博士, 教授. E-mail: xychuan@pku.edu.cn

土作为纳米  $\text{TiO}_2$  的载体,一方面可以实现  $\text{TiO}_2$  固载,另一方面可以利用矿物的吸附性能将有机物吸附至  $\text{TiO}_2$  晶粒表面,增加催化剂与污染物的接触几率,达到提高降解速率的目的<sup>[7,8,13-16]</sup>。

本工作采用电子显微镜、X 射线衍射仪等手段,分析  $\text{TiO}_2$  负载前后硅藻土形貌、结构特征。采用溶胶-凝胶法在天然硅藻土上负载  $\text{TiO}_2$ ,制备  $\text{TiO}_2$ /硅藻土复合材料。在紫外光照射下进行光催化实验,研究  $\text{TiO}_2$ /硅藻土复合材料对亚甲基蓝的光降解性能。

## 2 实验方法

硅藻土原矿产于山东某硅藻土矿。首先将原矿进行提纯,用六偏磷酸钠作为硅藻土矿浆分散剂(分散剂/矿比为 1:200),搅拌并加热至  $80^\circ\text{C}$ ,闷浸 2h 后强力搅拌(转速 1000r/min)0.5h,用去离子水对其进行物理擦洗。矿浆底层沉淀为第一次擦洗精矿,并用鼓风烘干箱在  $105^\circ\text{C}$  烘干,再按以上步骤重复擦洗两次,即得擦洗精矿。然后向精矿中加入浓硫酸(酸/矿比为 1:1),在  $90^\circ\text{C}$  水浴中加热 5h(间歇搅拌),用去离子水反复洗涤至中性,在  $105^\circ\text{C}$  左右干燥 3h,然后  $800^\circ\text{C}$  焙烧 3h,室温冷却后即得提纯硅藻土。采用 FE-SEM、X 射线衍射分析提纯后硅藻土的微结构和成分。将该样品研磨至 160 目(孔径  $97\mu\text{m}$ )作为  $\text{TiO}_2$  的载体。

在室温条件下,利用溶胶-凝胶法通过钛酸丁脂的水解在提纯硅藻土上负载纳米  $\text{TiO}_2$ ,以钛醇盐  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ (R 为  $-\text{C}_4\text{H}_9$ )为原料,无水乙醇为有机溶剂,酸为催化剂(抑制剂)来延缓  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  的强烈水解<sup>[19]</sup>。Samuneva 等研究表明,钛酸丁脂-乙醇-水三组分体系的相图<sup>[20]</sup>存在凝胶区、浸渍区和沉淀区即不混溶区。为了使反应能够直接在硅藻土表面进行,实验选择钛酸丁脂-乙醇-水三组分体系浸渍区配制二氧化钛的溶胶前驱体,合成负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土样品。各成分的重量比为:硅藻土:无水乙醇:钛酸四丁酯:去离子水:浓硝酸 = 5.00:63.20:10.00:10.00:0.14。

首先将 5.00g 提纯硅藻土(Diatomite-purified)溶于 80mL 无水乙醇中,制得硅藻土/无水乙醇矿浆。然后在强力搅拌条件下,将 10mL 钛酸四丁酯滴加到上述矿浆中,再用移液管向其中缓慢滴加 10mL 去离子水,另外加入 0.1mL 浓硝酸( $\text{HNO}_3$ , 65%~68%, A.R.)作催化剂,在强力搅拌下胶溶反应 24h。然后用高速离心机(HITACHI CR22G 日立

工机)离心出硅藻土矿样(9000r/min, 10min),用去离子水漂洗多次,使其至中性,而后在  $110^\circ\text{C}$  下干燥 6h,制成  $110^\circ\text{C}$  焙烧样品( $\text{TiO}_2$ /Diatomite110)。再取四份负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土干燥矿样分别在 300、500、700、 $900^\circ\text{C}$  下焙烧 1h,制成焙烧样,研磨至 160 目(孔径  $97\mu\text{m}$ )作为备用。样品名称分别为  $\text{TiO}_2$ /Diatomite300、 $\text{TiO}_2$ /Diatomite500、 $\text{TiO}_2$ /Diatomite700、 $\text{TiO}_2$ /Diatomite900。

将纯硅藻土和负载  $\text{TiO}_2$ /硅藻土(0.15g)添加到 150mL 浓度为 20mg/L 亚甲基蓝(Methylene Blue, 简称 MB)溶液中,在紫外光照射下进行光催化实验(紫外光强度  $806\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )。采用 HP8453 紫外可见分光光度计检测亚甲基蓝溶液浓度的变化,反应室温度为  $41^\circ\text{C}$ ,实验过程通常持续 48h。

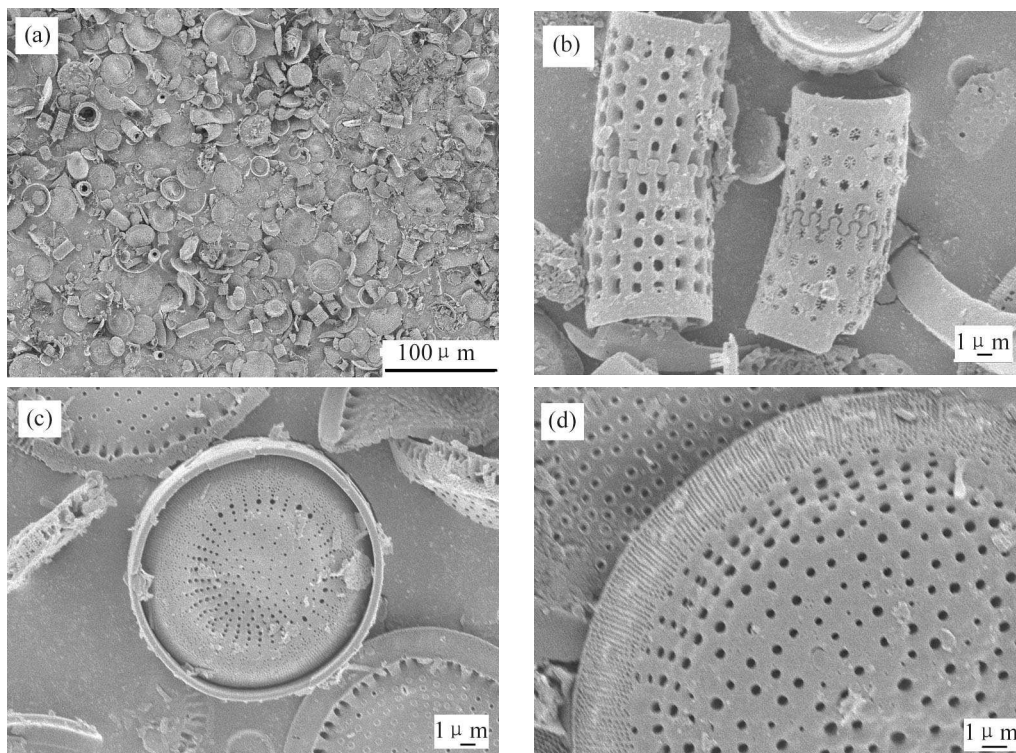
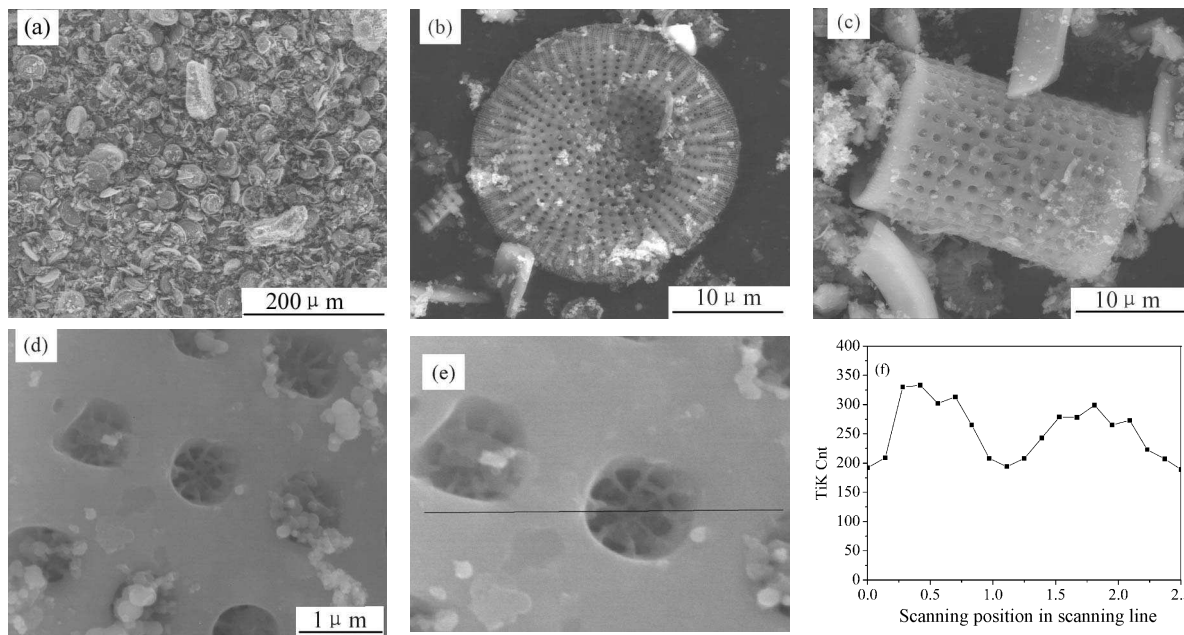
采用场发射扫描电子显微镜(AMARY 公司的 1910 FE-SEM)、全自动 X 射线衍射仪(Rigaku D/max2000,  $\text{CuK}\alpha$ ),分析  $\text{TiO}_2$  负载前后硅藻土形貌、结构特征。采用扫描电子显微镜附件-TN-5500 X 射线能谱仪,对负载  $\text{TiO}_2$ /硅藻土进行成分扫描分析。将天然硅藻土提纯后,采用溶胶-凝胶法制成负载  $\text{TiO}_2$ /硅藻土,在紫外光照射下进行光催化实验。由于氧化剂能够加快有机物的降解<sup>[17,18]</sup>,实验中添加过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%)进行对比试验。

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 硅藻土的微结构分析

硅藻土主要由 80%~90% 的硅藻壳组成(图 1),具有明显的生物结构<sup>[11,12]</sup>。颗粒大小为  $1\sim 500\mu\text{m}$ ,孔半径约为  $0.05\sim 0.80\mu\text{m}$ 。单体硅藻有圆柱形、圆盘形等(图 1(a))。直链藻似圆柱形(图 1(b)),直径  $8\sim 15\mu\text{m}$ ,长  $15\sim 20\mu\text{m}$ ,胞壁厚  $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 。硅藻壳面上的网孔孔洞一般呈规则排列,如圆筛藻(图 1(c),(d))直径约  $20\sim 100\mu\text{m}$ ,中心孔径  $0.3\mu\text{m}$ ,边缘孔径变小( $0.1\mu\text{m}$ )。独特的微孔结构使硅藻土具有孔容大、比表面积大、吸附能力强等特点,孔隙度高达 90%~92%,比表面积达  $20\sim 70\text{m}^2/\text{g}$ 。

负载  $\text{TiO}_2$ /硅藻土形貌见图 2(a)。扫描电镜观察发现,硅藻土颗粒表面、微孔内部均布满了  $\text{TiO}_2$ (图 2(b)、2(c)), $\text{TiO}_2$  呈薄膜状、部分团聚成颗粒状(图 2(c)、2(d))。负载  $\text{TiO}_2$  后硅藻土微孔仍然存在(图 2(d),(e))。根据能谱成分扫描(图 2(f)),无论在硅藻土表面,还是微孔中均有  $\text{TiO}_2$  形成。微孔中  $\text{TiO}_2$  量多于硅藻土表面。负载的  $\text{TiO}_2$  颗粒很小(约  $0.1\mu\text{m}$ )(图 2(d))。

图 1 未负载  $\text{TiO}_2$  的原始硅藻土的 FE-SEM 照片Fig. 1 FE-SEM photographs of purified diatomite without  $\text{TiO}_2$  modification(a) Diatomite; (b) *Melosira granulata*; (c,d) *Coscinodiscus gorbunouii*图 2 负载  $\text{TiO}_2$ / 硅藻土的 SEM 形貌和 Ti 的能谱成分线扫描图Fig. 2 SEM photographs of  $\text{TiO}_2$ -mounted and XPS of Ti line scanning

(a)  $\text{TiO}_2$ -mounted diatomite; (b)  $\text{TiO}_2$ -mounted *coscinodiscus gorbunouii*; (c)  $\text{TiO}_2$ -mounted *Melosira granulata*; (d) Pores in  $\text{TiO}_2$ -mounted *Melosira granulata*; (e) XPS line position of TiK in  $\text{TiO}_2$ -mounted *Melosira granulata*; (f) XPS of TiK line scanning in  $\text{TiO}_2$ -mounted *Melosira granulata*

图 3 为硅藻土和负载  $\text{TiO}_2$ / 硅藻土的 X 射线衍射图谱。硅藻土的矿物成分主要为石英 (图 3(a)). 负载  $\text{TiO}_2$ / 硅藻土样品出现锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ (图

3(b)~(f)). 未经过高温处理的负载  $\text{TiO}_2$ / 硅藻土中锐钛矿的衍射峰不明显. 经高温处理后 (300、500°C), 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土中锐钛矿衍射峰明显, 衍

射峰尖锐、强度增强. 然而, 随着焙烧温度升高, 部分锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  转变为金红石型  $\text{TiO}_2$ .  $700^\circ\text{C}$  时出现少量金红石型  $\text{TiO}_2$  (图 3(d)).  $900^\circ\text{C}$  焙烧样品中金红石衍射峰明显增强 (图 3(f)), 随着焙烧温度升高, 金红石型  $\text{TiO}_2$  逐渐增多.

### 3.2 负载 $\text{TiO}_2$ 硅藻土和纯硅藻土的吸附 - 光催化性能

在不同时间测定亚甲基蓝溶液的浓度. 根据公式:  $R = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%$  (其中  $R$ 、 $C_0$ 、 $C_t$  分别代表脱除率、初始时刻亚甲基蓝浓度和测定时刻亚甲基蓝的浓度) 计算各个时间点亚甲基蓝的脱除率. 由图 4、5 可知, 在反应初期, 脱除率随光催化反应时间的增加而增大, 说明随时间增加, 有机物脱除越多.

负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土脱除亚甲基蓝溶液随时间变化的吸光度曲线见图 4. 反应刚开始时亚甲基蓝溶液的吸光度为 3 左右, 在紫外光下, 添加负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土的亚甲基蓝被脱除, 36h 后亚甲基蓝溶液的吸光度接近为 0, 表现出良好的脱色效果.

在反应约 3h, 纯硅藻土对亚甲基蓝的脱除率达到 28% (图 5), 然而, 随着反应时间加长, 亚甲基蓝的浓度变化不大, 脱除曲线已趋于平缓. 在反应约 3h, 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土对亚甲基蓝的脱除率与纯硅藻土基本相同. 但是, 反应时间加长, 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土对亚甲基蓝的脱除明显, 反应 36h 后, 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土对亚甲基蓝的脱除率达到 90% 以上, 48h 时达到 98% 左右, 亚甲基蓝基本已经全部脱除. 反应 48h 后, 纯硅藻土对亚甲基蓝的脱除率仅仅达到 35% 左右. 纯硅藻土对亚甲基蓝的脱除率比负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土要低近 60%. 由此可见, 纯硅藻土对亚甲基蓝只有吸附作用, 在 3h 时, 纯硅藻土对亚甲基蓝的吸附已经饱和, 因此体现出较弱的脱除性能. 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土不但有良好的吸附性能, 而且具有良好的光催化降解性能. 由此可见, 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土可将吸附作用与光催化作用良好地结合起来.

负载  $\text{TiO}_2$ /硅藻土的 48h 亚甲基蓝溶液脱除率可达 98% 左右, 110、300、500 和  $700^\circ\text{C}$  下焙烧样脱除率分别为 97.93%、98.35%、98.04% 和 95.28%. 焙烧温度对硅藻土的光催化活性影响不大.  $900^\circ\text{C}$  焙烧样 48h 脱除率稍低, 仅为 88.62%. 比较 110、300、500 和  $700^\circ\text{C}$  下焙烧样对亚甲基蓝的降解性能,  $300^\circ\text{C}$  负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土焙烧样  $\text{TiO}_2$ /Diatomite300 对亚甲基蓝的降解性能相对较高 (图 5). 结合 X 射线衍射分析, 认为负载  $\text{TiO}_2$

硅藻土对亚甲基蓝的降解性能受到  $\text{TiO}_2$  硅藻土的同质多像影响. 随着锐钛矿的含量增加, 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土的光降解性能增强. 但是, 当温度升高到  $700^\circ\text{C}$ ,  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿型转化为金红石型, 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土的光降解性能随之降低. 随着金红石型  $\text{TiO}_2$  含量的增加,  $\text{TiO}_2$ /硅藻土光催化活性降低、光催化降解性能降低.

负载  $\text{TiO}_2$  的硅藻土保持了良好的孔结构和吸附能力. 在光催化过程中, 硅藻土将亚甲基蓝吸附在其表面, 使其与  $\text{TiO}_2$  充分接触,  $\text{TiO}_2$  具有良好的光催化降解性能. 因此认为, 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土使得吸附性能和光催化降解性能都得以很好地发挥.

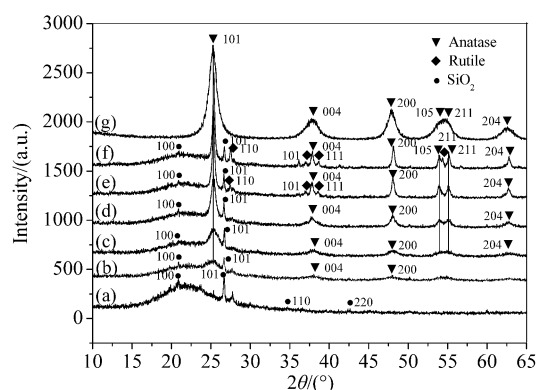


图 3 硅藻土、负载  $\text{TiO}_2$ /硅藻土和标准锐钛矿的 XRD 图谱

Fig. 3 Comparison of XRD patterns for diatomite,  $\text{TiO}_2$ -mounted diatomite and standard anatase

(a) P-Diatomite 105; (b)  $\text{TiO}_2$ /Diatomite 110; (c)  $\text{TiO}_2$ /Diatomite 300; (d)  $\text{TiO}_2$ /Diatomite 500; (e)  $\text{TiO}_2$ /Diatomite 700; (f)  $\text{TiO}_2$ /Diatomite 900; (g) Anatase

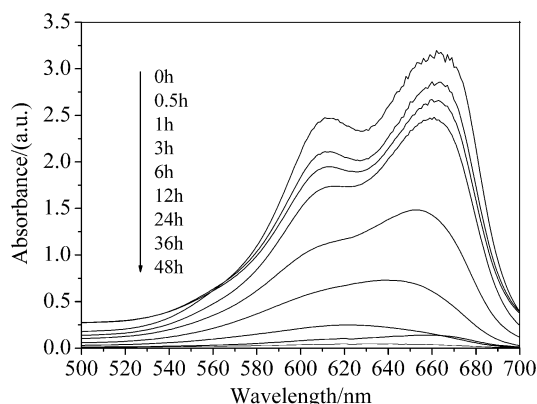


图 4 紫外光下  $300^\circ\text{C}$  负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土脱除亚甲基蓝溶液的吸光度曲线

Fig. 4 UV absorbance spectra of MB solution against irradiation time of  $\text{TiO}_2$ /Diatomite300

### 3.3 加入 $\text{H}_2\text{O}_2$ 对负载 $\text{TiO}_2$ 硅藻土吸附 - 光催化性能的影响

由于氧化剂能够加快有机物的降解, 本实验选用吸附 - 光催化降解性能较好的  $300^\circ\text{C}$  焙烧样进行实验. 分别称量 0.150g 样品放入 150mL 亚甲基蓝 (20mg/L) 溶液的烧杯中, 在紫外光照射下进行光催化实验. 其中一烧杯作避光吸附对比实验 (Dark- $\text{TiO}_2$ /Diatomite300), 另外三个分别加入 (0、1、2mL/L) 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液进行对比实验. 反应室温度为  $38^\circ\text{C}$ , 整个实验过程通常持续 36h.

负载  $\text{TiO}_2$ /硅藻土对亚甲基蓝的避光吸附 1h 即饱和 (图 6), 吸附率仅为 10% 左右. 加入 (1、2mL/L) 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液能明显提高和加速负载  $\text{TiO}_2$ /硅藻土的吸附脱除活性, 12h 后的脱除率分别达到 92% 和 96%, 比相同条件下没有加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液

的脱除率 (73%) 高出近 20%, 明显提高了光催化效率. 这是因为  $\text{H}_2\text{O}_2$  在反应中可作为电子捕获剂, 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. 适量的加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  能有效地促进电子/空穴对的分离, 使催化活性提高<sup>[17,18,21]</sup>. 影响负载  $\text{TiO}_2$ /硅藻土光催化剂的因素很多, 反应机理有待进一步深入研究.

## 4 结论

采用溶胶 - 凝胶法制备了  $\text{TiO}_2$ /硅藻土复合光催化剂. 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土对亚甲基蓝的脱除效率明显高于纯硅藻土. 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土不但具有硅藻土的吸附性能, 而且附加了  $\text{TiO}_2$  的光催化活性. 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土的光催化降解性能受到  $\text{TiO}_2$  的同质多像影响. 随着锐钛矿含量的增加, 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土的光降解性能增强. 但是, 随着温度升高,  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿型转化为金红石型, 负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土的光降解性能随之降低. 添加  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 亚甲基蓝脱除率约提高 20%. 因为良好的光催化效果、较低的成本,  $\text{TiO}_2$ /硅藻土复合材料有可能在有机污染物的环境治理中发挥重要作用.

## 参考文献

- [1] 徐志兵, 孔学军, 余锦龙, 等. 稀有金属, 2007, **31** (1): 92-97.
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev.*, 1995, **95** (1): 69-96.
- [3] Chuan Xiu-Yun, Masanori Hirano, Michio Inagaki. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, **51** (4): 255-260.
- [4] 传秀云, 卢先初, 龚平. 地学前缘, 2005, **12** (1): 188-195.
- [5] Lu Xian-Chu, Chuan Xiu-Yun, Wang Ai-Ping, et al. *Acta Geologica Sinica*, 2006, **80** (2): 278-284.
- [6] Liu Gui-Yang, Kang Fei-Yu, Li Bao-Hua, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, 2006, **67** (5-6): 1186-1189.
- [7] 卢先初. 管状矿物埃洛石/ $\text{TiO}_2$  复合材料降解亚甲基蓝的实验研究. 北京大学硕士论文, 2006.
- [8] Hidalgo M C, Bahnemann D. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2005, **61** (3/4): 259-266.
- [9] 王利剑, 郑水林, 舒锋. 中国建材科技, 2006, **15** (3): 99-102.
- [10] Martirosyan G G, Manukyan A G, Ovsepyan E B, et al. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2003, **76** (4): 531-535.
- [11] 陶维屏. 中国工业矿物和岩石. 北京: 地质出版社, 1987. 406-408.
- [12] ChuanXiu-Yun. The structure, property and application of diatomite, The 5th Conference of Asian Biomedical Material Science and Technology, Hong Kong University of Science & Technology, Hong kong, 2001. 113.

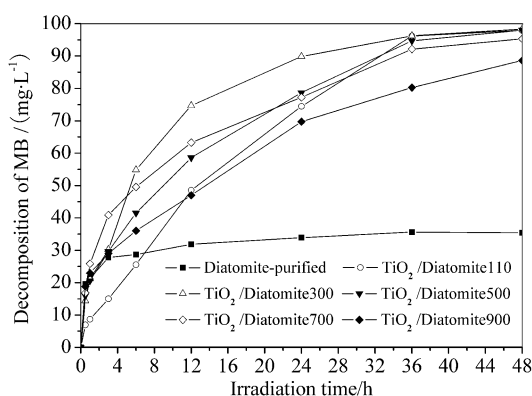


图 5 硅藻土与负载  $\text{TiO}_2$  硅藻土样品在紫外光条件下对亚甲基蓝溶液的脱除率曲线

Fig. 5 Decomposition rate of MB against irradiation time of diatomite and  $\text{TiO}_2$ -mounted diatomite under UV irradiation

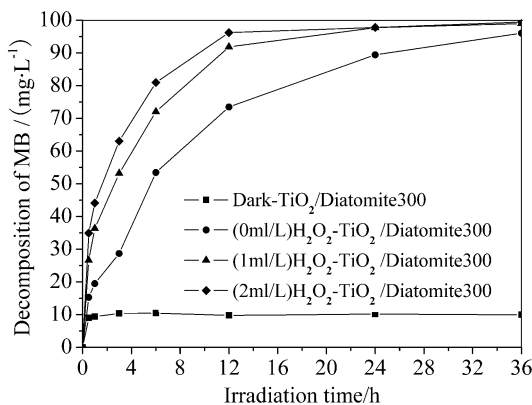


图 6 紫外光下外加  $\text{H}_2\text{O}_2$  时负载  $\text{TiO}_2$ /硅藻土对亚甲基蓝脱除率的影响

Fig. 6 Decomposition rate of MB against irradiation time of  $\text{TiO}_2$ -mounted diatomite by adding  $\text{H}_2\text{O}_2$  under UV irradiation