

纳米 TiO₂/硅藻土复合材料光催化降解作用研究

张广心, 董雄波, 郑水林

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 以硅藻土为载体, 四氯化钛为前驱体, 采用水解沉淀法制备了纳米 TiO₂/硅藻土复合材料。结合 XRD、SEM、氮气吸脱附等表征手段, 探究了复合材料对罗丹明 B 的光催化性能, 对影响复合材料光催化性能的因素进行了研究。结果表明: 锐钛矿型纳米 TiO₂ 以团聚体和分散状负载于硅藻土表面。催化剂用量、染料溶液 pH、无机离子、光照强度等因素都会在不同程度上影响 TiO₂/硅藻土复合材料的光催化性能。在染料初始浓度为 10 mg/L, 催化剂用量 1.0 g/L, 紫外光强度为 300 W, 光照 60 min 的条件下, 罗丹明 B 光催化降解率达到 99.8%。

关键词: TiO₂/硅藻土; XRD; 光催化; 罗丹明 B

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Photocatalytic Performance of Nano-TiO₂/Diatomite Composite

ZHANG Guang-Xin, DONG Xiong-Bo, ZHENG Shui-Lin

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Nano-TiO₂/diatomite composite was synthesized by hydrolysis-deposition method using diatomite as supporter and titanium tetrachloride as precursor. The prepared composite was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and N₂ adsorption-desorption. The photocatalytic property of composite was determined by Rhodamine B as a target pollutant. The effects of various parameters that affect the photocatalytic properties of composite were studied. The results show that anatase TiO₂ loaded on the surface of diatomite in agglomerate and disperse states. The catalyst dosage, dye solution pH, inorganic ions and illumination intensity could affect the photocatalytic activity of TiO₂/diatomite composite in different degrees. The photocatalytic degradation rate of Rhodamine B was up to 99.8% under the conditions as follows: 10 mg/L initial dye concentration, 1.0 g/L catalyst dosage, 300 W UV light intensity, and 60 min illumination time.

Key words: TiO₂/diatomite; XRD; photocatalysis; Rhodamine B

有机染料广泛用于纺织、食品、造纸、印刷等行业, 上述领域产生的废水有毒且难降解^[1-2]。在染料的处理过程中, 经常使用吸附、反渗透、絮凝、离子交换等多种物理和化学方法^[3]。依靠高级氧化技术产生的活性反应组分降解染料是比

较好的处理方法^[4]。纳米二氧化钛具有良好的化学稳定性、无毒和低成本等特性, 广泛应用于空气净化、水处理等领域^[5-6]。硅藻土是一种硅质沉积岩, 主要成分是非晶 SiO₂, 具有多孔、化学稳定性好等特性^[7]。在硅藻土上负载纳米 TiO₂ 既能增

收稿日期: 2015-10-18; 收到修改稿日期: 2015-10-28

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划重点项目(2011BAB03B07)

National Technology R&D Program in the 12th five years plan of China (2011BAB03B07)

作者简介: 张广心(1991-), 男, 博士研究生. E-mail: z111@163.com

通讯作者: 郑水林, 教授. E-mail: 13601339820@163.com

强光催化复合材料的吸附性能,又能提高纳米 TiO₂ 的光催化性能^[8]。本课题组在硅藻土负载 TiO₂ 方面开展了不少研究, Sun 等^[9-10]讨论了 TiO₂/硅藻土降解 Cr(VI)和 Cu²⁺的光催化性能; Wang 等^[11-12]采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂/硅藻土复合材料并制备了钒掺杂 TiO₂/硅藻土; Zhang 等^[13]研究了硅藻土载体对 TiO₂/硅藻土复合材料光催化性能的影响。

半导体光催化是一个过程较复杂的非均相反应,在催化过程中,光催化剂的吸附和光催化性能受多种因素的影响,除了受光催化材料自身性质(TiO₂晶粒大小、比表面积等)的影响外,染料性质(类型、带电性等)、光催化剂用量、染料溶液 pH 等外部环境因素也会对材料的催化性能产生影响。本工作采用水解沉淀法制备了 TiO₂/硅藻土复合材料,探讨了催化剂用量、染料初始浓度、光照强度、pH 等对复合材料光催化过程的影响。

1 实验方法

1.1 原料与试剂

实验所用硅藻土(一级土)产自吉林临江市北峰硅藻土有限公司。四氯化钛(TiCl₄),北京市昌平京香化工厂生产;罗丹明 B(C₂₈H₃₁ClN₂O₃),北京瀛海精细化工厂生产。实验所用化学药剂均为分析纯,所用去离子水为实验室自制。

1.2 纳米 TiO₂/硅藻土的制备

硅藻土在 450℃下煅烧 30 min 后,用 50wt%的硫酸,在 95℃水浴中酸浸 2 h,经过滤洗涤,干燥后即得到提纯硅藻土。冰水浴中,称取一定量的提纯硅藻土和蒸馏水放入三口瓶中,加入少量浓盐酸,用恒流泵缓慢滴加浓度为 0.4 mol/L 的 TiCl₄ 溶液。一段时间后,向上述混合矿浆溶液中滴加一定量的 1.5 mol/L 硫酸铵溶液。水浴锅升温至 40℃,滴入稀氨水调节溶液 pH=5.5,反应一定时间后,过滤洗涤,滤饼先在 105℃下干燥 12 h,然后在 700℃下煅烧 2 h,即得到纳米 TiO₂/硅藻土复合材料。实验工艺流程参考文献[13]。提纯硅藻土和复合材料的化学组成见表 1。

表 1 提纯硅藻土和纳米 TiO₂/硅藻土的化学组成

Table 1 Chemical composition of the purified diatomite and nano-TiO₂/diatomite

Composition/wt%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	L.O.I
Diatomite	92.27	2.21	0.48	0.56	0.21	2.84
Nano-TiO ₂ /Diatomite	68.69	1.93	0.27	0.39	25.96	1.67

1.3 仪器与表征

采用德国布鲁克公司的型号为 D8 Advance X 射线衍射仪(Cu 靶, λ= 0.15406 nm, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA)对复合材料的物相进行表征。采用日本日立公司的型号为 S-4800 的扫描电子显微镜表征样品的形貌。采用北京精微高博公司的 JW-BK 型静态氮吸附仪测定样品的比表面积和孔径分布。光催化反应仪为上海比朗仪器有限公司的型号 BL-GHX-V 的光化学反应仪,测试时通入循环冷却水,使反应溶液的温度始终保持在 25℃,装置示意图可参考文献[9]。采用上海元析仪器有限公司 UV-9000S 紫外可见分光光度计测试染料溶液的吸光度值。

1.4 光催化实验

催化材料和染料的混合溶液先在黑暗条件下磁力搅拌一段时间,使得样品对染料达到吸脱附平衡;然后,打开高压汞灯,每隔一段时间取样,取样后经高速离心分离,用紫外可见分光光度计检测离心后上清液在一定波长下的吸光度。通过标准曲线将吸光度转变为浓度。催化材料的光催化降解率采用下式计算:

$$D = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\%$$

式中, D 为降解率; C₀ 为染料初始浓度(mg/L); C 为反应 t 时刻染料浓度(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

图 1 为提纯硅藻土和纳米 TiO₂/硅藻土复合材料的 XRD 图谱,由图可以看出,在 2θ=21°处的宽峰属于硅藻土非晶 SiO₂,硅藻土衍射峰中还出现了石英和云母的特征峰。TiO₂/硅藻土复合材料在 2θ=25.3°(101)、37.8°(004)、48.1°(200)等处出现了明显的锐钛

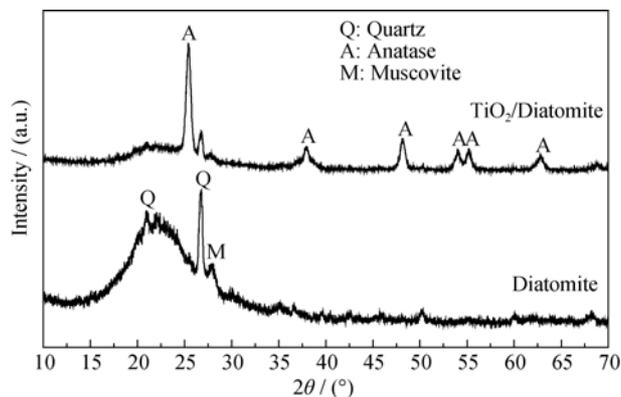


图 1 硅藻土和纳米 TiO₂/硅藻土复合材料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of diatomite and nano-TiO₂/diatomite composite

矿型 TiO₂ 衍射峰, 并没有出现金红石型 TiO₂ 的特征峰。TiO₂ 的晶粒尺寸可用 Scherrer 公式计算:

$$D = K\lambda / B\cos\theta$$

式中, D 为晶粒尺寸(nm); $K=0.89$; 对于 CuK α 靶, 波长 $\lambda=0.15406$ nm; B 为半高宽; θ 为衍射角。计算结果表明复合材料中 TiO₂ 的晶粒尺寸为 15.57 nm, TiO₂ 晶粒较小, 有利于复合材料的光催化性能。

图 2 为硅藻土和纳米 TiO₂/硅藻土复合材料的 SEM 照片。如图 2(a)和(b)所示, 硅藻土为圆筛状硅藻土, 直径在 40 μm 左右, 圆筛上硅藻孔径在 300 nm 左右。由图 2(c)可知, 纳米 TiO₂ 颗粒以团聚体和分散状负载于硅藻土表面。

图 3 为硅藻土和 TiO₂/硅藻土复合材料的吸脱附等温线和孔径分布曲线。孔径分布曲线是根据脱附支数据按照 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)方法计算得到的。由图 3 可知, 硅藻土和复合材料的吸脱附等温

线属于 IV 型等温线, 并带有 H3 型迟滞环。复合材料表面的孔道既包括硅藻土本身的孔道, 也有因纳米 TiO₂ 颗粒在硅藻土表面堆积形成的孔。硅藻土和纳米 TiO₂/硅藻土的比表面积、总孔体积和平均孔径数据见表 2, 由表可知, 纳米 TiO₂/硅藻土的比表面积和总孔体积比硅藻土的大, 这有利于复合材料吸附染料, 从而提高复合材料的光催化性能。

2.2 催化性能的影响因素

以罗丹明 B 为目标污染物, 考察 TiO₂/硅藻土复合材料的光催化性能。染料的类别、结构式和特征波长见表 3。

实验考察了催化剂用量对复合材料光催化性能的影响, 实验条件如下: RhB 初始浓度为 10 mg/L, 紫外光强度为 300 W, 催化剂用量 0.5、1.0、2.0、3.0 g/L。复合材料进行光催化降解 RhB 实验, 实验结果如图 4(a)所示。

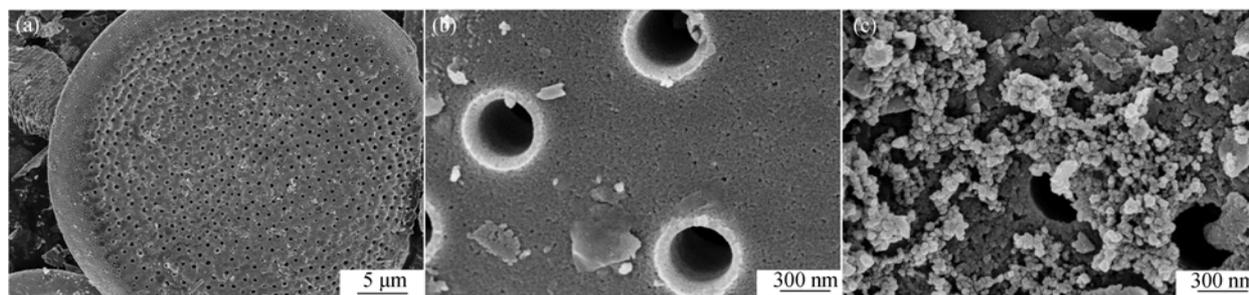


图 2 硅藻土和 TiO₂/硅藻土复合材料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of diatomite (a, b) and nano-TiO₂/diatomite composite (c)

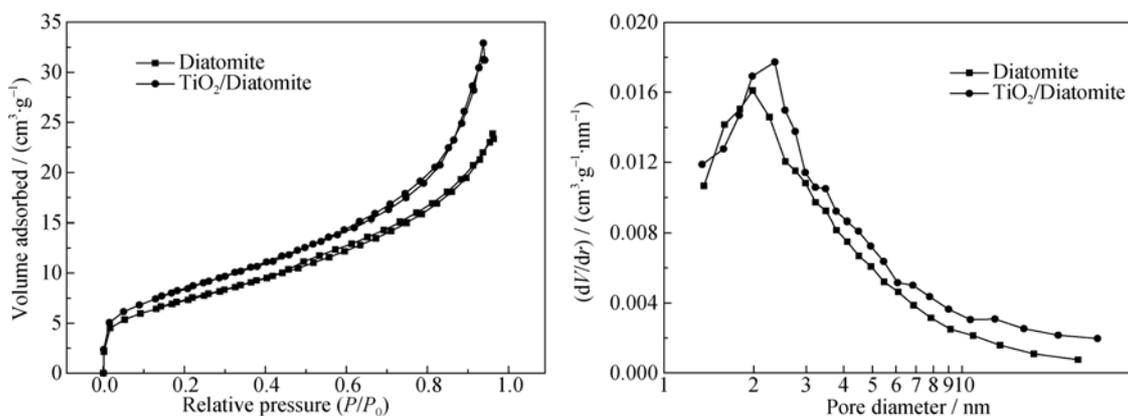


图 3 硅藻土和纳米 TiO₂/硅藻土复合材料的吸脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of diatomite and nano-TiO₂/diatomite composite

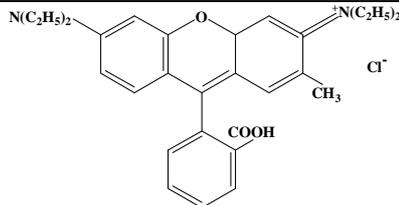
表 2 硅藻土和纳米 TiO₂/硅藻土复合材料的物理性质和晶粒尺寸

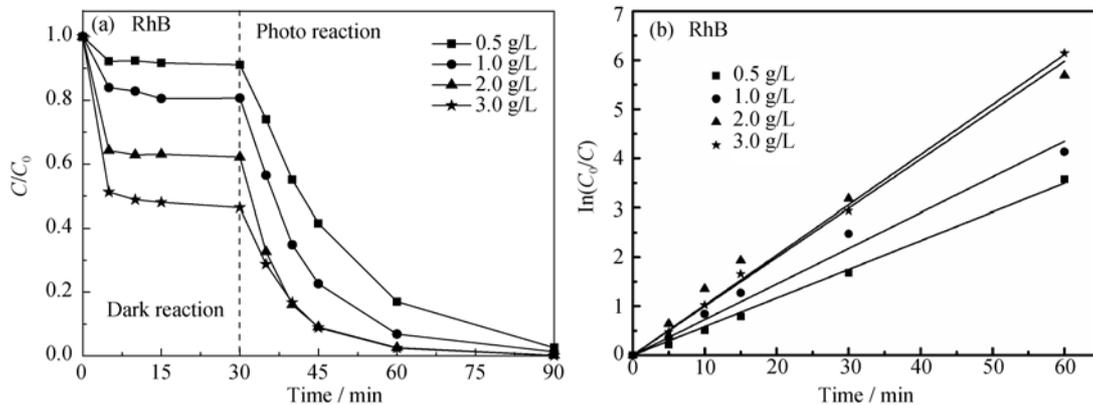
Table 2 Physical characters and crystallite size of diatomite and nano-TiO₂/diatomite composite

Sample	BET surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore diameter / nm	Cryatalline size / nm
Diatomite	26.20	0.04	5.28	—
TiO ₂ /Diatomite	30.80	0.06	5.93	15.57

表 3 染料的主要特征

Table 3 Main characteristics of dye

Dye	Category	Molecular formula	Molecular structure	λ_{\max}/nm
Rhodamine B(RhB)	Xanthene dye	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$		554

图 4 纳米 TiO_2 /硅藻土复合材料用量对罗丹明 B 降解的影响(a)和动力学拟合(b)Fig. 4 Effect of nano- TiO_2 /diatomite composite amount on the degradation of RhB (a) and degradation kinetic plots of RhB (b)

由图 4 可知, 在暗吸附阶段, 30 min 内即可达到吸脱附平衡, 且随着催化剂浓度的升高, RhB 溶液去除率升高。当复合材料的用量从 0.5 g/L 增大到 3.0 g/L 时, 复合材料对 RhB 的吸附率从 8.8% 升至 53.6%。这是因为复合材料用量越多, 相应的吸附点越多, 与染料分子接触的越多, 吸附效果越好。在光催化阶段, 当复合材料用量从 0.5 g/L 增大到 2.0 g/L 时, 降解效率随之提高, 这是因为复合材料用量越大, 吸附效果越好, 产生的活性自由基越多, 有利于提高对染料的光催化降解。但当复合材料用量从 2.0 g/L 增大到 3.0 g/L 时, 尤其是光照 10 min 后的反应阶段, 染料的降解率相似。这是由于复合材料用量过多时, 材料颗粒影响光的透射, 增强了光的散射, 使得实际到达溶液内部的光照强度减弱, 而且过量的掩蔽作用也会导致有效光子产率降低, 这些都不利于复合光催化材料对 RhB 染料溶液的降解。

对于低浓度的罗丹明 B 溶液, 它的光催化降解过程符合准一级反应^[14], 其动力学可用下式表示:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$$

式中, k 是表观速率常数(min^{-1}); t 为反应时间(min); C_0 是罗丹明 B 光照初始浓度(mg/L); C 为 t 时刻罗丹明 B 的浓度(mg/L)。动力学拟合曲线见图 4(b), 拟合曲线的拟合度和速率常数见表 4。由图表可知, 复合材料的光催化降解过程表现为准一级反应动力学规

律, 当催化剂用量过大时, 速率常数几乎不再变化。

由于复合光催化材料用量不同, 用降解率不能完全反映单位质量光催化材料的降解效果。实验在不同催化剂用量下, 以光催化材料对罗丹明 B 光照 15 min 后, 染料溶液的降解率和降解量两个指标来考察复合材料的光催化性能, 结果见图 5。如图 5 所示, 光催化材料用量从 0.5 g/L 逐步增大至 3.0 g/L 时, 罗丹明 B 溶液降解率从 58.41% 先增至 90.97%, 随后趋于平稳; 降解量的变化趋势与前述相反, 从 11.68 mg/g 降至 3.04 mg/g。这是因为随着催化剂用量增多, 单位质量光催化材料接触到染料分子的概率降低, 光催化材料的有效利用率减小。

在不同 pH 下, 纳米 TiO_2 /硅藻土复合材料对 RhB 染料的吸附和降解规律如图 6 所示。RhB 溶液的初始浓度为 10 mg/L, 催化剂用量为 1 g/L, 紫外光强

表 4 纳米 TiO_2 /硅藻土复合材料降解染料的准一级动力学方程参数

Catalyst dosage/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	k/min^{-1}	R^2
0.5	0.058	0.998
1.0	0.072	0.992
2.0	0.100	0.989
3.0	0.102	0.999

Table 4 Model parameters for degradation of dyes by nano- TiO_2 /diatomite composite

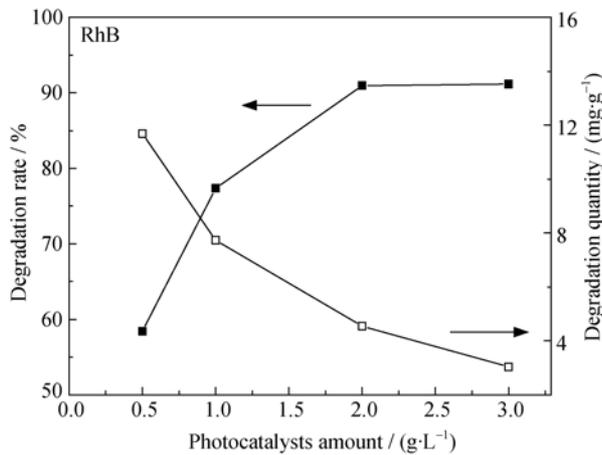


图 5 纳米 TiO₂/硅藻土复合材料用量对 RhB 降解量与降解率的影响

Fig. 5 Effect of nano-TiO₂/diatomite composite amount on the degradation rate and quantity of RhB

度为 300 W, 光照时间 30 min, 用 0.1 mol/L 硝酸和 0.1 mol/L 氢氧化钠在 pH=2~12 范围内调节染料溶液 pH。由图 6 可知, 染料的降解趋势与复合材料对染料的吸附率随 pH 的变化趋势相似。

图 7 为纳米 TiO₂/硅藻土复合材料在不同 pH 下的 Zeta 电位, 由图可知, 复合材料的零电点在 3.33 左右。当 pH<3.33 时, 复合材料表面带正电, 有利于吸附阴离子型染料; 当 pH>3.33 时, 复合材料表面带负电, 有利于吸附阳离子型染料如 RhB。复合材料对罗丹明 B 的吸附在 pH 为酸性和中性条件下没有明显差别, 但是在 pH=11 时, 吸附效果下降, 这是因为罗丹明 B 结构式中的羧基是酸性基团, 强碱条件下, 不仅不利于染料在复合材料表面的吸附, 而且 Na⁺与罗丹明 B 阳离子形成吸附竞争, 导致吸附在复合材料表面的 RhB 减少^[15]。

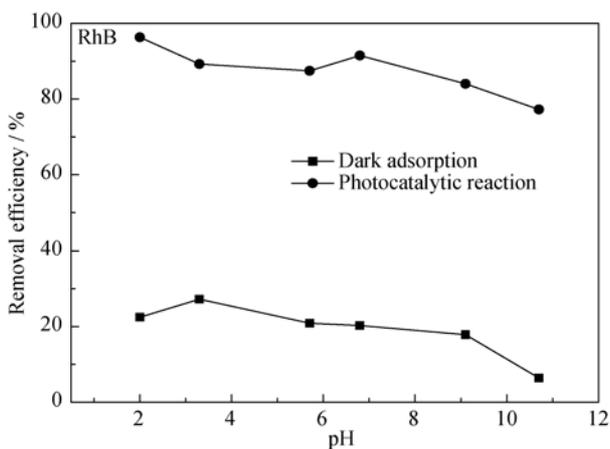


图 6 初始 pH 对纳米 TiO₂/硅藻土复合材料吸附和光催化降解染料效果的影响

Fig. 6 Effect of initial pH on the adsorption and degradation of dyes by nano-TiO₂/diatomite composite

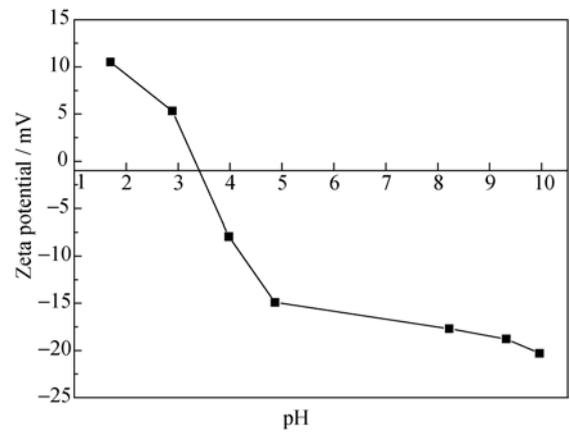


图 7 纳米 TiO₂/硅藻土复合材料的 Zeta 电位

Fig. 7 Zeta potential of TiO₂/diatomite composite

总体而言, 复合材料吸附染料越多越有利于光催化降解, 在酸性和中性条件下复合材料对罗丹明 B 有较好的光催化效果。染料溶液 pH 不仅影响复合材料表面电荷分布, 而且会改变染料结构, 从而影响染料分子在材料表面的吸附行为, 对光催化降解染料产生较大的影响。

废水中通常含有多种离子, 研究常见阳(阴)离子对光催化降解过程的影响具有重要意义。本实验中各种离子浓度为 1 mmol/L, 催化剂用量 1 g/L, RhB 浓度为 10 mg/L。图 8 为不同离子存在下, 复合材料对 RhB 的光催化降解曲线, 由图可知, Na⁺、Ca²⁺和 K⁺阳离子对纳米 TiO₂/硅藻土复合材料的光催化过程有微弱的负面影响, 且各阳离子之间的影响效果相差不大。SO₄²⁻、Cl⁻和 HCO₃⁻阴离子对复合材料的影响有较大差别, 其中, HCO₃⁻对复合材料的光催化有较大影响, 这可能是 HCO₃⁻提供了一个碱性的环境, 根据 pH 对光催化影响的试验结果(图 6)

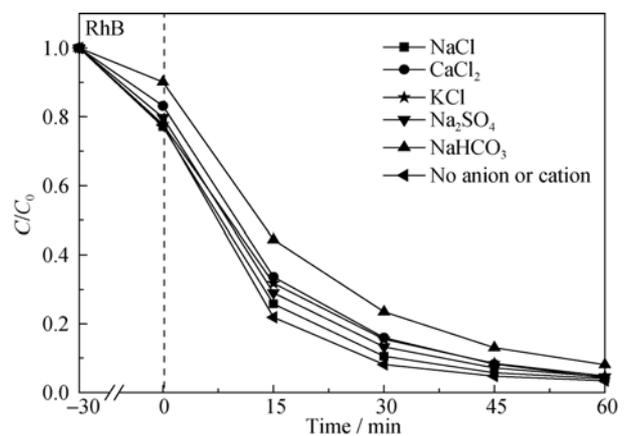


图 8 无机离子对纳米 TiO₂/硅藻土复合材料光催化降解罗丹明 B 的影响

Fig. 8 Effect of inorganic ions on the degradation of RhB by nano-TiO₂/diatomite composite

可知,在碱性环境下,复合材料对罗丹明 B 的降解效果减弱。也有文献认为 HCO_3^- 可以俘获光催化生成的羟基自由基的离子,导致复合材料光催化性能受到影响^[16]。

图 9 为不同光照强度(140、300、400W)下纳米 TiO_2 /硅藻土对 RhB 的降解曲线。RhB 初始浓度为 10 mg/L, 催化剂用量为 1 g/L。由图可知,经 140 W 高压汞灯照射 90 min 后, RhB 的去除率为 77.0%。随着光照强度的增大, RhB 的去除率迅速升高,经光照强度为 400 W 的高压汞灯照射 90 min, RhB 的去除率可以达到 99.0%, 原因在于随着光照强度的增强,复合材料产生了更多的光生电子-空穴对,光催化氧化反应加快。但在 300 和 400 W 光照强度下,降解效果相差不大,这是由于随着光照强度的增加,催化材料产生的空穴和电子增多,空穴与电子复合概率增加,光催化效率减弱。

3 结论

1) 采用水解沉淀法,以硅藻土为载体,四氯化钛为钛源,制备了纳米 TiO_2 /硅藻土复合材料。结果表明锐钛矿型纳米 TiO_2 以团聚体和分散状负载于硅藻土表面。

2) 催化剂用量、染料初始 pH、光照强度等会对纳米 TiO_2 /硅藻土复合材料的光催化效果产生影响。催化剂用量增加,降解率增加,但单位质量降解量减小。复合材料对染料的降解符合准一级动力学模型。酸性条件有利于罗丹明 B 的降解。无机离子对复合材料的降解有一定的影响,其中 HCO_3^- 影响较大。光照强度越大,复合材料对染料的降解速率越快。

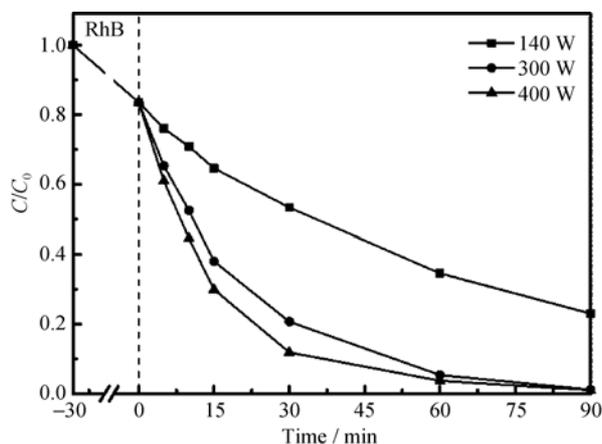


图 9 光照强度对纳米 TiO_2 /硅藻土复合材料光催化降解罗丹明 B 的影响

Fig. 9 Effect of illumination intensity on the degradation of RhB by nano- TiO_2 /diatomite composite

3) 在染料初始浓度为 10 mg/L, 催化剂用量 1.0 g/L, 紫外光强度为 300 W, 光照 60 min 的条件下, 罗丹明 B 的光催化降解率达到 99.8%。

参考文献:

- [1] SELVAM P P, PREETHI S, BASAKARALINGAM P, *et al.* Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **155**(1): 39-44.
- [2] MESSINA P V, SCHULZ P C. Adsorption of reactive dyes on titanium-silica mesoporous materials. *Journal of colloid and interface science*, 2006, **299**(1): 305-320.
- [3] GUO H, LIN K, ZHENG Z, *et al.* Sulfanilic acid-modified P25 TiO_2 nanoparticles with improved photocatalytic degradation on Congo red under visible light. *Dyes and Pigments*, 2012, **92**(3): 1278-1284.
- [4] SCHWEGMANN H, RUPPERT J, FRIMMEL F H. Influence of the pH-value on the photocatalytic disinfection of bacteria with TiO_2 -explanation by DLVO and XDLVO theory. *Water Research*, 2013, **47**(4): 1503-1511.
- [5] YANG X X, CAO C D, ERICKSON L, *et al.* Photo-catalytic degradation of Rhodamine B on C-, S-, N-, and Fe-doped TiO_2 under visible-light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **91**(3): 657-662.
- [6] FUJISHIMA A, RAO T N, TRYK D A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, **1**(1): 1-21.
- [7] SUN Z M, YANG X P, ZHANG G X, *et al.* A novel method for purification of low grade diatomite powders in centrifugal fields. *International Journal of Mineral Processing*, 2013, **125**: 18-26.
- [8] SUN Z M, BAI C H, ZHENG S L, *et al.* A comparative study of different porous amorphous silica minerals supported TiO_2 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2013, **458**: 103-110.
- [9] SUN Q, LI H, ZHENG S L, *et al.* Characterizations of nano- TiO_2 /diatomite composites and their photocatalytic reduction of aqueous Cr (VI). *Applied Surface Science*, 2014, **311**: 369-376.
- [10] SUN Q, LI H, NIU B J, *et al.* Nano- TiO_2 immobilized on diatomite: characterization and photocatalytic reactivity for Cu^{2+} removal from aqueous solution. *Procedia Engineering*, 2015, **102**: 1935-1943.
- [11] WANG B, ZHANG G X, SUN Z M, *et al.* Synthesis of natural porous minerals supported TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic performance towards Rhodamine B degradation. *Powder Technology*, 2014, **262**: 1-8.
- [12] WANG B, ZHANG G X, LENG X, *et al.* Characterization and improved solar light activity of vanadium doped TiO_2 /diatomite hybrid catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **285**: 212-220.
- [13] ZHANG G X, WANG B, SUN Z M, *et al.* A comparative study of different diatomite-supported TiO_2 composites and their photocatalytic performance for dye degradation. *Desalination and Water Treatment*, DOI: 10.1080/19443994.2015.1085449.
- [14] AKBARZADEH R, UMBARKAR S B, SONAWANE R S, *et al.* Vanadia-titania thin films for photocatalytic degradation of formaldehyde in sunlight. *Applied Catalysis A: General*, 2010, **374**(1/2): 103-109.
- [15] WANG S B, ZHU Z H. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes and Pigments*, 2007, **75**(2): 306-314.
- [16] LI G T, SONG H Y, LIU B T. Production and contribution of hydroxyl radicals in photocatalytic oxidation process. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, **6**(10): 3388-3392.