

文章编号: 1000-324X(2005)04-0902-05

铂修饰的 TiO_2 柱撑膨润土复合光催化剂的制备及光催化活性研究

李益民^{1,2}, 鲁越青¹, 裘欢欢¹, 刘颖², 李海洋^{2,3}

(1. 绍兴文理学院化学系, 绍兴 312000; 2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031; 3. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要: 钛酸四异丙酯在醋酸溶液中水解生成的多核钛离子经离子交换反应插入到膨润土层间, 制得钛柱撑膨润土 ($\text{TiO}_2\text{-PILC}$), 再通过光沉积法合成了一系列不同铂量修饰的钛柱撑膨润土 ($\text{Pt-TiO}_2\text{-PILCs}$); 用 XRD、BET 和 TEM 对制得的复合催化剂进行了性能表征; 以五氯酚钠为目标污染物, 考察了它们的催化活性。结果表明: 柱撑膨润土中 TiO_2 主要以锐钛型存在, 含铂的 $\text{Pt-TiO}_2\text{-PILCs}$ 的催化活性明显高于 $\text{TiO}_2\text{-PILC}$ 。此外该复合催化剂还具有回收容易、重复使用性好等特点。

关键词: 钛柱撑膨润土; 铂; 光沉积法; 光催化活性; 五氯酚钠

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

1 引言

TiO_2 作为一种高效、无毒、稳定且使用方便的光催化剂, 可以有效地降解污水和废气中的有机污染物, 是一种最具潜力的光催化剂, 有着广泛的应用前景^[1~4]。然而使用超细粉体 TiO_2 处理废水后, 存在着易凝聚、难回收等缺点。为了解决这一问题, 不少学者试验了将 TiO_2 负载在其他材料上用于实际应用^[5~7]。此外 N 型半导体表面产生的具有高度活性的空穴/电子对极易复合, 会使光催化效率降低, 若体系中存在电子接受体如贵金属, 则可降低空穴与电子的复合率, 提高催化效率。

TiO_2 柱撑粘土 ($\text{TiO}_2\text{-PILC}$) 是将纳米级的 TiO_2 粒子插入到粘土硅酸盐层间得到的一类多孔复合材料。因其比表面积大、微孔量高、耐热量好、表面酸性强等特征, 用作吸附剂、催化剂和催化剂载体在石油化工和废气处理方面显示了良好的应用前景^[8~10]。与用于气相光催化体系比较, 将 $\text{TiO}_2\text{-PILC}$ 用于水相污染物处理的研究报道还很少^[11,12]。本文用钛酸四异丙酯水解产物为柱化剂制得钛柱撑膨润土, 同时为了减少光生电子与空穴的复合几率, 提高光催化性能, 还通过光沉积法制得了不同含铂量修饰的 $\text{TiO}_2\text{-PILC}$, 用 XRD、BET、TEM 等表征手段, 研究了这类复合催化剂的结构性能, 并以五氯酚钠为目标降解物, 考察了不同铂修饰量的 TiO_2 柱撑膨润土作为光催化剂的催化性能。

2 实验部分

2.1 材料与试剂

收稿日期: 2004-07-01 收到修改稿日期: 2004-10-10

基金项目: 国家自然科学基金 (20073042); 浙江省自然科学基金 (202018)

作者简介: 李益民 (1959-), 男, 博士, 副教授。E-mail: liym@zscas.edu.cn

钠基膨润土 (Na-Bentonite) 系内蒙产的钙基膨润土经 NaCl 溶液处理得到, 其阳离子交换用量 (CEC) 为 115mmol/100g. 钛酸四异丙酯为工业品 (安徽天长市有机化工厂), 五氯酚钠、氯铂酸钾及其他实验用试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水.

2.2 催化剂的制备

2.2.1 TiO₂-PILC 的制备^[10]

将所需量的钛酸四异丙酯加入到冰醋酸 /Ti 摩尔比为 24 的 80% 的醋酸溶液中, 在 50°C 水浴中搅拌 40min, 室温下放置 4h 使其老化. 然后按 Ti/土 = 15mmol/g 将该柱撑液慢慢注入到 1% 膨润土浆液中进行离子交换反应, 交换后放置过夜, 离心并用蒸馏水洗涤 4~5 次, 湿饼在 80°C 烘箱中烘干, 研磨过 100 目筛, 最后以 4°C/min 速率升温到 450°C, 并在此温度下保温 3h.

2.2.2 Pt-TiO₂-PILC 的制备

参照 TiO₂ 上修饰 Pt 的方法^[13], 将质量比 Pt/TiO₂ 分别为 0.2%、0.5%、1.0% 和 2.0% 的 K₂PtCl₆ 溶于 500mL 乙醇: 水为 3: 2 的溶液中, 然后投入 1.5g TiO₂-PILC (TiO₂ 约为 0.45g). 将带有石英冷却套管的 125W 高压汞灯插入溶液中, 通 N₂ 并光照搅拌 6h, 离心洗涤, 110°C 烘干, 研磨过 100 目筛. 样品分别被表示为 x%Pt-TiO₂-PILC. 为了验证 Pt 的光沉积效率, 用 ICP Plasma-2000 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (Perkin-Elmer) 测定了 1.0%Pt-TiO₂-PILC 和 2.0%Pt-TiO₂-PILC 滤液中的 Pt 量, 表明两个溶液中 Pt 的去除率均超过 98%, 结果与 TiO₂ 上修饰 Pt^[13] 吻合.

2.3 催化剂的表征

催化剂的 X 射线衍射分析 (XRD) 是在日本理学 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪上进行的 (Cu 靶、K α 线); 比表面积 (BET) 在比表面孔隙分析仪 Omnisorp 100 CX 上测量的 (300°C 脱气, 液 N₂ 77K); 透射电镜分析 (TEM) 是在 JEOL/JEM-1011 型电子显微镜上完成的.

2.4 光催化性能的评价

将一只 125W 高压汞灯 (主波长为 365nm, 上海亚明灯具有限公司), 置于一个圆柱体石英冷凝套管中, 通水冷却. 在 pyrex 瓶中加入 100mL 浓度为 100mg/L 的五氯酚钠溶液 (pH=6.5) 和 0.06g 的催化剂 (除催化剂量对降解率试验外), 暗处通氧气并搅拌 0.5h 使达吸附解析平衡后, 放于离光源 10cm 处进行光照, 以此为计时零点, 在整个实验过程中反应液被搅拌以保证催化剂很好地得到分散, 每隔 20min 取样离心, 在 320nm 处测定五氯酚钠的吸光度 (HP-8453 紫外可见光谱仪), 以测定降解率. 各条件试验均采用 0.5%Pt-TiO₂-PILC 作催化剂.

TiO₂-PILC 中 TiO₂ 含量由 H₂O₂ 显色法测定^[14], 测得 TiO₂-PILC 中含 TiO₂ 29.8%. 化学耗氧量 COD_{Cr} 用重铬酸钾法测定^[15].

3 结果和讨论

3.1 催化剂的性能表征

图 1 给出了钠土、TiO₂-PILC、1.0%Pt-TiO₂-PILC 和 2.0%Pt-TiO₂-PILC 的 XRD 图谱. 可见 TiO₂-PILC 的衍射图中, 在 $2\theta = 25.3^\circ$ 处出现了 TiO₂ 锐钛型的特征峰, 铂修饰后的 Pt-TiO₂-PILC 的 XRD 谱图与 TiO₂-PILC 几乎一致, 说明 Pt 在 TiO₂-PILC 中分散很好, 这种情况与铁修饰 TiO₂-PILC 得到的结果相似^[8]. 根据 Scherrer 公式: $L = R\lambda/\beta\cos\theta$ (式中 R 为 0.89, λ 为 0.1542nm), 计算得到 TiO₂-PILC、1.0%Pt-TiO₂-PILC 和 2.0%Pt-TiO₂-PILC 中 TiO₂ 粒子的平均晶粒度为 5nm, 这与 TEM 图得到的结果一致.

表 1 还给出了几种样品的比表面积, 可见几种柱撑膨润土的比表面积都远大于原钠土, 但在进行光沉积法铂修饰后比表面积有所减小.

3.2 催化剂的光催化活性

3.2.1 铂含量不同的 TiO_2 -PILCs 的催化活性

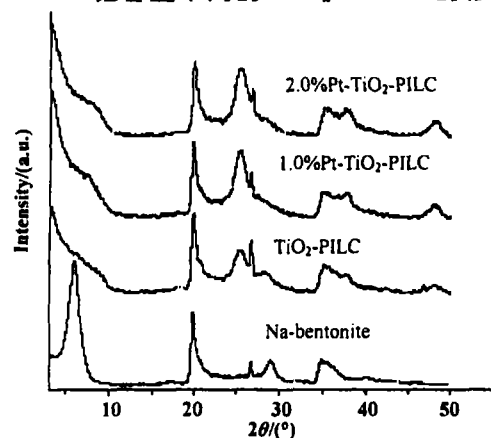


图 1 样品的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of the samples

表 1 样品的 BET 比表面积

Table 1 BET Surface areas of samples

Sample	Na-Bentonite	TiO_2 -PILC	1.0%Pt- TiO_2 -PILC	2.0%Pt- TiO_2 -PILC
SBET/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	31.8	270.9	226.9	224.5

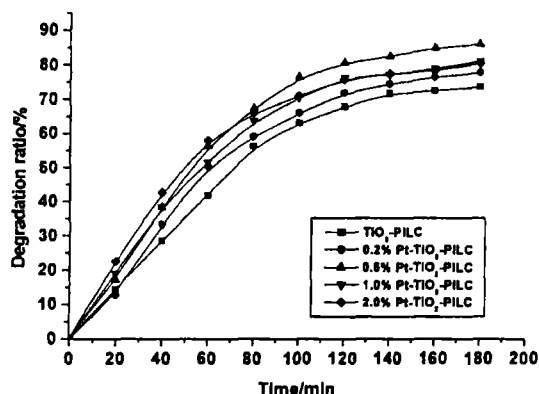


图 2 不同催化剂的催化活性比较

Fig. 2 Comparison of catalytic activities of different catalysts

图 2 为 TiO_2 -PILC 和一系列不同铂量修饰的 Pt- TiO_2 -PILCs 在 UV 光照射下, 五氯酚钠降解率随时间的变化曲线. 由图 2 可见, 尽管铂修饰后催化剂中 TiO_2 的晶型结构不变、且比表面积有所减小, 但铂修饰后 TiO_2 -PILCs 对五氯酚钠的催化效果均优于不含铂的催化剂. 这是因为沉积在 TiO_2 上的贵金属 Pt 在催化剂中作为导带中自由电子的接受体, 加快界面电子的转移过程, 可以促使 TiO_2 上电子-空穴的分离, 减少了电子和空穴的复合, 延长了 $\cdot\text{OH}$ 的寿命, 提高了光子利用率, 从而增加了光催化性能^[16,17]. 图 2 还可见, 在光照 180min 后 Pt/ TiO_2 为 0.5% 的 0.5%Pt- TiO_2 -PILC 对五

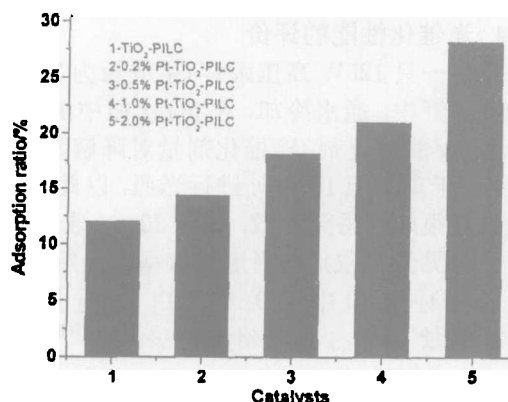


图 3 不同催化剂上的吸附率

Fig. 3 Comparison of adsorption ratios of different catalysts

氯酚钠的降解率最高, 达到 85.9%, 而当 Pt 量继续增大时, 光催化性能又减小, 这是由于当 Pt 百分含量过高时, Pt 又会充当电子空穴对复合中心^[18], 降低了光子利用率, 从而引起光催化活性的降低. 在以下的实验中我们都取 0.5%Pt- TiO_2 -PILC 进行试验. 此外从暗态吸附实验中可见, 虽然铂修饰后催化剂的比表面积减小, 但随着铂修饰量的增加, 对五氯酚钠的吸附率也增大 (图 3), 说明化学吸附在吸附中占了主导地位. 半导体光催化剂表面吸附作用的增加, 也能提高光催化剂的活性. 因为光致空穴和电子的复合是在 ns~ps 的时间内发生的, 所以只有在相关的电子受体和电子供体预先被吸附在催化剂表面上时界面电荷

的传递和被俘获才具有竞争性^[19], 因此污染物在光催化剂表面的界面吸附是其高效降解的一个先决条件^[5,20].

3.2.2 催化剂用量的影响

图 4 显示了催化剂 0.5%Pt- TiO_2 -PILC 投加量对光催化反应的影响. 实验结果表明, 催化剂投加量在 0.6g/L 时使五氯酚钠的降解速率最快. 当催化剂量达到 0.8g/L 时, 由于催化剂用量太高, 使得溶液的透光性变差, 从而造成光催化性能下降.

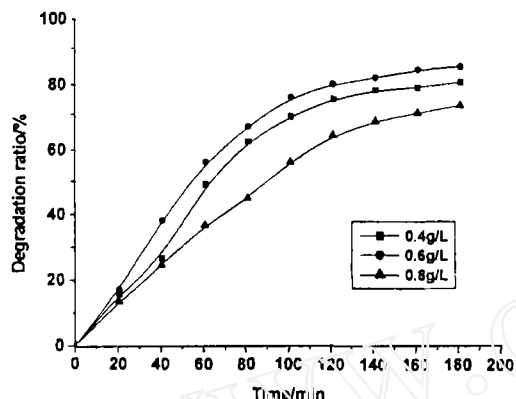


图 4 0.5%Pt- TiO_2 -PILC 催化剂用量对五氯酚钠降解率的影响

Fig. 4 Relationship between amounts of 0.5%Pt- TiO_2 -PILC catalyst and the degradation ratio of sodium pentachlorophenate

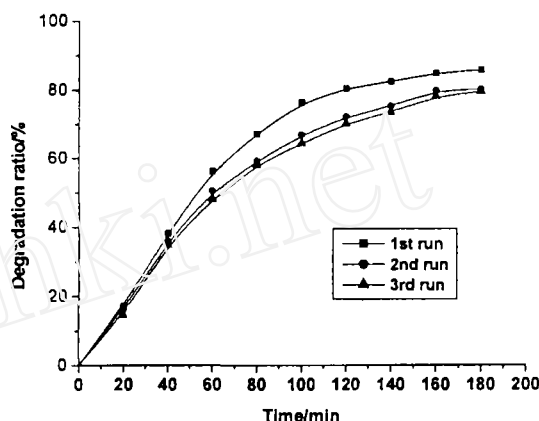


图 5 催化剂的重复使用性

Fig. 5 Reusing of the catalyst

3.3 催化剂的重复使用性

重复使用性与催化活性是催化剂的两个最重要的性能. 我们将使用过的 0.5%Pt- TiO_2 -PILC 按实验方法进行试验, 在光照 180min 后, 催化剂经离心回收, 用 95% 乙醇浸泡、去离子水洗涤、烘干处理后重复使用以考察催化剂的稳定性和重复使用性, 结果见图 5. 对五氯酚钠降解 180min 后, 第一次降解率达 85.9%, 第二次和第三次分别为 80.2% 和 79.5%, 前后三次 COD_{Cr} 去除率分别为: 65.4%、62.3% 和 61.2%, 可见该催化剂回收处理方便, 稳定性好, 具有较好的重复使用性, 这一特征对其实际应用具有重要的意义.

4 结论

1. 将钛酸四异丙酯在醋酸溶液中水解得到的多核钛离子经离子交换反应插入到膨润土层间, 经煅烧制得 TiO_2 -PILC; 再通过光沉积法将贵金属铂修饰在钛柱撑膨润土上, 得到一系列不同含铂量的 Pt- TiO_2 -PILCs. 通过 XRD、BET、TEM 对 TiO_2 -PILC 及 Pt- TiO_2 -PILCs 进行结构和性能表征.

2. 以五氯酚钠作为目标污染物, 比较了不同铂修饰量的 Pt- TiO_2 -PILCs 的光催化活性. 实验表明铂修饰提高了钛柱撑膨润土的光催化性能, 当铂修饰量为 TiO_2 量的 0.5% 时, 其催化剂的光催化性能最佳.

3. 该复合催化剂容易回收、重复使用性较好.

参考文献

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 69–96.
- [2] Fujishima A, Tat N R, Donald A T. *J. Photochem Photobiol C: Photochemistry Reviews*, 2000, **1**: 1–21.
- [3] Liu G, Wu T, Zhao J, *et al.* *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**: 2081–2087.
- [4] 郑珊, 高濂, 郭景坤. 高等学校化学学报 (Chem. J. Chin. Univ.), 2002, **23(6)**: 1129–1133.
- [5] Ding Z, Hu X, Yue P L, *et al.* *Catal. Today*, 2001, **68**: 173–182.
- [6] Kim S B, Hong S C. *Appl. Catal. B*, 2002, **35**, 305–315.
- [7] 赵秀峰, 孟宪峰, 张志红, 等 (Zhao Xiu-Feng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19(1)**: 140–146.
- [8] Long R Q, Yang R T. *J. Catal.*, 1999, **186**: 254–268.
- [9] Ding Z, Zhu H Y, Greenfield P F, *et al.* *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **238**: 267–272.
- [10] Shimizu K-I, KaneKo T, Fujishima T, *et al.* *Appl. Catal. A: Gen.*, 2002, **225**: 185–191.
- [11] OoKa C, Yoshida H, Suzuki K, *et al.* *Micropor. mesopor. mater.*, 2004, **67**: 143–150.
- [12] 李静谊, 陈春城, 赵进才, 等 (Li Jing-Yi, *et al.*). 中国科学 (B 辑) (Science in China, Series B), 2002, **32(3)**: 268–270.
- [13] Einaga H, Harada M, Futamura S, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 9290–9297.
- [14] 胡春, 王怡中, 汤鸿霄. 催化学报 (Chin J Catal), 2001, **22(2)**: 185–188.
- [15] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英, 编. 环境监测, 修订版. 北京: 高等教育出版社, 1995. 389.
- [16] Sclafani A, Herrmann J M. *J. Photochem Photobiol. A*, 1998, **113**: 181–188.
- [17] Chiang K, Lim T M, Tsen L, *et al.* *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, **261**: 225–237.
- [18] Bamwende G R, Tsubota S, Nakamura T, *et al.* *J. Photochem Photobiol. A*, 1995, **89**: 177–189.
- [19] El-Maazawi M, Finken A-N, Nair A-B, *et al.* *J. Catal.*, 2000, **191**: 138–146.
- [20] Matthews R-W. *J. Catal.*, 1988, **113**: 549–555.

Preparation and Photocatalytic Activity of Pt-modified TiO₂ Pillared Bentonite

LI Yi-Min^{1,2}, LU Yue-Qing¹, QIU Huan-Huan¹, LIU Ying², LI Hai-Yang^{2,3}

(1. Department of Chemistry, Shaoxing College of Arts and Sciences, Shaoxing 312000, China; 2. Laboratory of Environment Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 3. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: TiO₂ pillared bentonite (TiO₂-PILC) was prepared with an intercalation of polynuclear titanium complex formed by reaction of Ti(*i*-C₃H₇O)₄ and acetic acid. TiO₂ pillared bentonites modified with platinum (Pt-TiO₂-PILCs) were carried out *via* the photodeposition method. Characteristics of the pillared bentonites were examined by XRD, BET, TEM. TiO₂-PILC and Pt-TiO₂-PILCs were used as composite photocatalysts in photocatalytic degradation of sodium pentachlorophenate(PCP-Na). The results indicate that all the pillared bentonites contain TiO₂ in the anatase phase and with a mean crystallite size of TiO₂ about 5nm. The photocatalytic activities of Pt-TiO₂-PILCs are superior to that of TiO₂-PILC. In addition, the experiments also illustrate that the composite photocatalysts can be easily recovered, regenerated and reused.

Key words TiO₂ pillared bentonite; platinum; photodeposition method; photocatalytic activity, sodium pentachlorophenate