

TiO₂/膨润土复合光催化材料的室温制备及性能研究

吴春丽¹, 申乾宏^{2,3}, 张珺珺¹, 汪 澜¹

(1. 中国建筑材料科学研究总院有限公司 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024)

(2. 浙江大学 硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

(3. 浙江大学 浙江加州国际纳米技术研究院, 浙江 杭州 310058)

摘要: 采用改进的溶胶-凝胶法, 在以水为主要溶剂的反应体系中, 控制钛酸四丁酯充分水解、缓慢聚合, 在常压、低温 (70 °C) 的温和条件下制备出稳定的 TiO₂ 纳米晶溶胶, 并利用 TiO₂ 纳米晶溶胶在膨润土表面负载, 获得 TiO₂/膨润土复合光催化材料。采用 X 射线衍射、扫描电镜、比表面积测定等研究手段对样品的结构形貌进行了表征, 并考察了其光催化活性。结果表明: 较高的水用量有利于 TiO₂ 晶体形成, 当去离子水:钛酸四丁酯摩尔比大于 167:1 时, 在溶胶体系中出现了锐钛矿型 TiO₂ 纳米晶体; TiO₂ 纳米晶主要负载于膨润土表面, 并未嵌入到膨润土层间结构, 但相对于单一膨润土, TiO₂ 负载显著提高了材料比表面积; 当去离子水:钛酸四丁酯摩尔比=192:1 时, 在紫外光照射下, 复合光催化材料表现出最高的光催化活性, 对亚甲基蓝的降解率达到 93.8%。

关键词: 二氧化钛; 膨润土; 吸附; 光催化; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1268-05

负载型光催化材料以其稳定性好、不易团聚、方便回收、光催化效率高等优点, 已成为光催化材料研究的热点^[1-5]。在诸多光催化材料载体中, 膨润土具有典型的层状结构及较大比表面积, 其优良的离子交换性、吸附性和稳定性受到了研究人员的广泛关注^[6-10]。

目前, 在 TiO₂/膨润土复合光催化材料的制备方法、性能研究、材料改性和应用等方面已开展了很多卓有成效的研究, 主要的制备方法有溶胶-凝胶法和水热法两种, 其中溶胶-凝胶法因其制备的材料均匀性好且利于控制 TiO₂ 的纳米尺度, 而被广泛采用^[11-15]。但传统溶胶-凝胶法仍需要后期的晶化热处理, 其工艺稍显复杂、能耗较高, 并且对材料的比表面积也会产生不利影响。在前期的研究工作中^[16-21], 研究团队制备出了稳定的具有锐钛矿晶粒的 TiO₂ 溶胶, 该溶胶烘干后无需热处理就具有较好的光催化活性。这也为室温下制备 TiO₂/膨润土复合光催化材料提供了思路。

本研究在前期研究基础上, 考察了反应体系中的水、醇用量对 TiO₂ 结晶度及其颗粒大小的影响, 并通过溶胶浸渍工艺制备了 TiO₂/膨润土复合光催化材料, 对其结构形貌及光催化性能进行了研究, 为 TiO₂/膨润土复合光催化材料的应用奠定了基础。

1 实验

所用原料有钛酸四丁酯、无水乙醇、去离子水, 均为分析纯, 膨润土为河南郑州天然膨润土, 48~75 μm。

配料比例如表 1 所示。根据配方, 把钛酸四丁酯与无水乙醇混合, 搅拌 20 min; 把钛酸四丁酯的乙醇溶液缓慢滴加到用硝酸调节 pH 为 2 的水中, 70 °C 加热搅拌 6 h, 得到 TiO₂ 溶胶, 取出部分样品在 70 °C 条件下烘干, 待测。在 TiO₂ 溶胶中加入 5 g 膨润土搅拌 3 h; 静置 12 h, 在 70 °C 条件下烘干, 待测。

采用美国 FEI 公司的 Quanta250FEG 型场发射环境扫描电子显微镜对试样的形貌进行分析测试, 加速

表 1 各组样品原料配比

Table 1 Raw material ratio of samples (molar ratio)

Sample	Tetrabutyl titanate	Absolute ethyl alcohol	Deionized water
a	1	196	4
b	1	184	16
c	1	167	33
d	1	100	100
e	1	33	167
f	1	13	187
g	1	8	192

收稿日期: 2019-04-26

项目资助: 国家重点研发计划 (2018YFD1101003)

作者简介: 吴春丽, 男, 1984 年生, 博士生, 中国建筑材料科学研究总院有限公司, 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024, 电话: 010-51167116, E-mail: wcl198406@163.com

电压 20 kV。采用德国布鲁克的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测试了样品的矿物相组成, 工作条件: 一维阵列探测器 Lynxeye, Cu Kα_{1,2} 衍射, 管电压为 30 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围 2θ=5°~80°, 扫描速率 8°/min。采用北京精微高博科学技术有限公司的 JW-BK200 系列高性能比表面积仪测定样品比表面积及孔道结构信息。

用亚甲基蓝溶液的脱色降解来表征材料的光催化活性。将 0.01 g 催化剂加入到 50 mL 浓度为 20 mg/L 的亚甲基蓝溶液中搅拌, 在暗条件下保持 30 min, 而后用 300 W 的氙灯光照并开始计时, 分别在 0、10、20、30、60 和 90 min 时取样 3 mL, 经离心后取上清液, 用上海光谱仪器有限公司 SP-723PC 型可见分光光度计, 在波长为 663 nm 处的吸光度值, 即可计算样品对亚甲基蓝的分解率^[17], 从而评价该材料的光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试分析

图 1 为 7 种 TiO₂ 溶胶的 XRD 图谱。由图可见: a, b, c, d 4 种样品未出现任何衍射峰; e, f, g 3 种样品有衍射峰出现, 并且均在 2θ 角为 25.3° 的位置出现了锐钛矿型的 TiO₂ 衍射峰, 没有金红石型(27.4°)和板钛矿型(30.4°)的 TiO₂ 衍射峰出现, 表明该系列溶胶中 TiO₂ 纳米晶主要是以锐钛矿型存在。随着去离子水与钛酸四丁酯比例的增大, 衍射峰强度逐渐增强, 这说明去离子水的增量有利于 TiO₂ 晶体的形成。

图 2 为膨润土和 7 种 TiO₂/膨润土的 XRD 图谱。由图可见: a, b, c, d, e 5 种样品的 XRD 图谱差异不大, 而 f, g 2 种样品在 2θ 角为 25.3° 的位置出现了锐钛矿型的 TiO₂ 衍射峰, 对照图 1 的结果, 分析 e 样

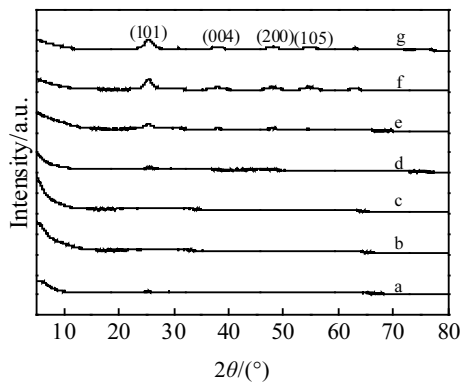


图 1 不同去离子水:钛酸四丁酯摩尔比所制 TiO₂ 的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of TiO₂ prepared with different ratios of deionized water to tetrabutyl titanate

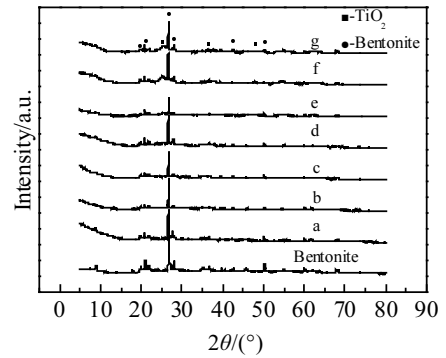


图 2 膨润土、TiO₂/膨润土复合光催化材料 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of bentonite and TiO₂/bentonite samples

品中之所以未出现 TiO₂ 衍射峰, 可能是因为膨润土的存在使得 TiO₂ 相对含量降低, 衍射无法检测到造成的。膨润土和各 TiO₂/膨润土复合光催化材料样品的 (001) 面衍射角均为 8.949°。根据 Bragg 公式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 计算可得出膨润土层间距为 0.982 nm。这意味着在该体系中 TiO₂ 未嵌入到膨润土层间结构中。

2.2 SEM 测试分析

图 3 是 TiO₂ 溶胶的 SEM 照片。由图可见, 溶胶中 TiO₂ 为纳米级颗粒。图 4 是 g 样品的 SEM 照片及 Ti 元素区域扫描图片, 对照 2 张图片可以看出, Ti 元素主要分布在膨润土孔和表面较低的位置, 突起的位置分布较少; 图 5 是 f, g 2 种样品的 SEM 图片, 由图可以看出, 膨润土表面多呈片状和多孔分布, 在结构表面有很多突出的小颗粒出现, 多呈小堆状聚集, 根据 Ti 元素区域扫描图片可知, 该颗粒即为 TiO₂ 晶体颗粒 (这一点与图 3 一致)。对比 2 种样品的图片, 可以得出: f 样品颗粒尺寸较小, 部分颗粒单独存在; g 样品颗粒尺寸较大, 多聚集成堆分布, 也就说明随着去离子水与钛酸四丁酯比

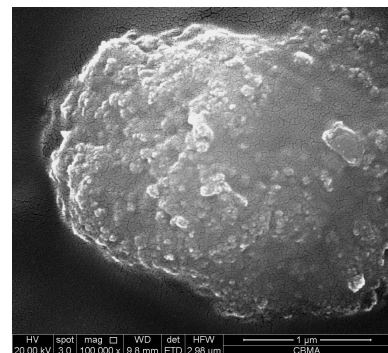


图 3 TiO₂ 溶胶的 SEM 照片
Fig.3 SEM image of TiO₂ sol

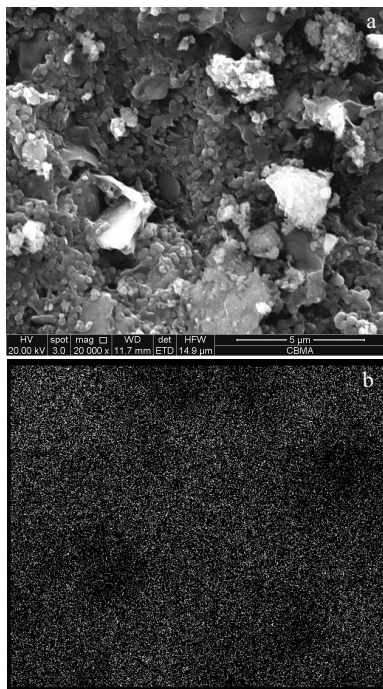


图 4 g 样品 SEM 照片及 Ti 元素区域扫描图片

Fig.4 SEM image (a) and EDS mapping of Ti element (b) for sample g

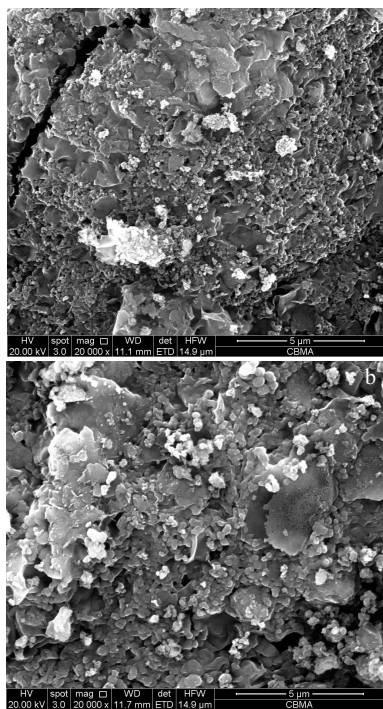


图 5 f 和 g 样品 SEM 照片

Fig.5 SEM images of sample f (a) and g (b)

例的增大, TiO₂ 晶体结晶越来越好, 晶体结构也越完整, 这样的结果也与 XRD 分析结果一致。

2.3 BET 测试分析

图 6 给出了膨润土和 TiO₂/膨润土的氮气吸附-脱附曲线。由图可见: 各样品呈现典型的 IV 型等温线, 这是介孔的特征曲线。在较高的相对压力范围之间(0.4~1.0), 曲线有一个大的滞后环, 表明孔径多在介孔范围内。表 2 列出了各样品的 BET 比表面积、平均孔径和最大孔容数据。由表中数据可以看出: 各种比例的 TiO₂ 负载均增加了膨润土的比表面积, 减小了平均孔径, 增大了最大孔容。因为 TiO₂ 颗粒多分布在膨润土表面, 彼此的搭接形成了很多新的孔道, 这一点可以从 SEM 图片中观察得出。在各 TiO₂/膨润土样品中, g 样品比表面积、平均孔径和最大孔容均最小, 这可能是由于该样品 TiO₂ 晶粒发育较好, 形成颗粒堵住了部分孔的通道, 有些颗粒发生团聚, 尺寸变大形成了较大的孔的缘故, 这一点由图 5 可以得出。

2.4 吸附和光催化性能测试分析

图 7 为膨润土、TiO₂ 溶胶和各 TiO₂/膨润土样品吸附和光催化降解亚甲基蓝溶液效果图。由图 7a 可见, TiO₂ 溶胶的吸附值最低; 各 TiO₂/膨润土样品中: b 样品的吸附值最高, g 样品则最低, 在紫外光照射下, 对质量浓度为 20 mg/L 的亚甲基蓝溶液 90 min 的降解率达到 93.8%, 这一点可以由表 2 的数据来解释, b

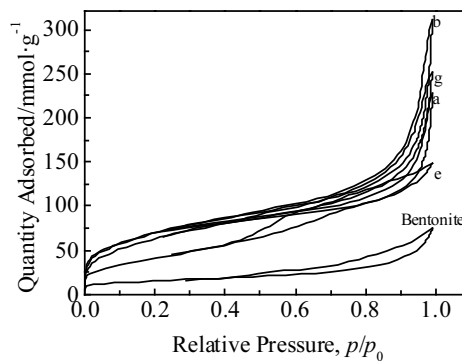


图 6 样品等温吸脱附曲线

Fig.6 Absorption-desorption isotherms of nitrogen on bentonite and TiO₂/bentonite samples

表 2 样品的 BET 比表面积、平均孔径和最大孔容
Table 2 BET surface area, median pore diameter and maximum pore volume of samples

Sample	BET specific surface area/m ² ·g ⁻¹	Median pore diameter/nm	Maximun pore volume/cm ³ ·g ⁻¹
Bentonite	53.064	8.821	0.117
a	246.323	5.707	0.351
b	253.760	7.584	0.481
e	234.589	6.622	0.388
g	153.662	5.972	0.229

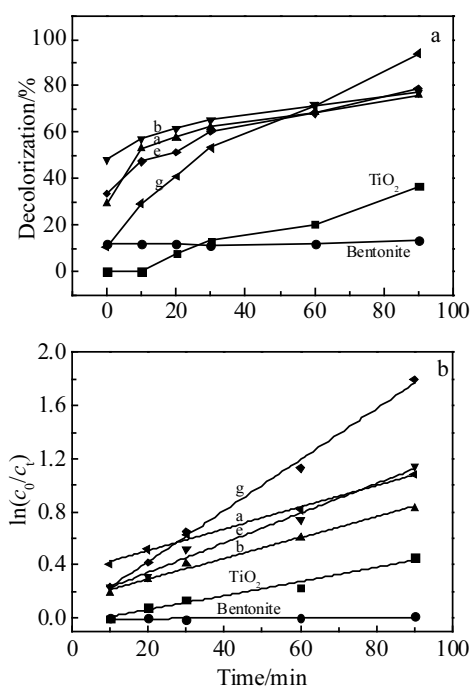


图7 样品的吸附和光催化曲线及对应伪一级动力学曲线

Fig.7 Adsorption and photocatalysis curves of samples (a) and pseudo first-order kinetic plots of MB Degradation (b)

样品的 BET 比表面积、平均孔径和最大孔容数据最大, 而 g 样品这 3 项指标则最小。由图 7b 可以看出, 纯的膨润土基本没有催化活性; 各 TiO₂/膨润土样品均有光催化活性, 其中 g 样品的光催化效果最好, 而图 7a 显示, 该样品吸附效果最差, 这恰恰说明是 TiO₂ 晶体的催化起到了作用, 因为该组样品 TiO₂ 结晶最好, 表现出了较好的催化活性, 这一点也从 XRD 和 SEM 结果得到验证, 其次是 e 样品稍好, a 和 b 样品催化活性相当, 可能是 TiO₂ 晶体形成不够完整导致的; 而纯的 TiO₂ 催化活性比 e 和 g 样品要低, 这是因为该 2 种样品的催化效果是膨润土的吸附和 TiO₂ 催化叠加的结果。

3 结论

1) 采用改进的溶胶-凝胶法常温制备了 TiO₂/膨润土复合光催化材料, TiO₂ 颗粒多生长在膨润土表面, 以锐钛矿型存在; 体系中 TiO₂ 未嵌入到膨润土层间结构中。

2) 随着去离子水与钛酸四丁酯比例的增大, TiO₂ 晶体颗粒结晶越来越好, 由该溶胶制备的 TiO₂/膨润土复合光催化材料光催化性能也越来越好。当去离子水: 钛酸四丁酯=192:1 时, 在紫外光照射下, 对质量浓度为 20 mg/L 的亚甲基蓝溶液 90 min 的降解率达到 93.8%。

参考文献 References

- [1] Shan A Y, Ghazi T I M, Rashid S A. *Applied Catalysis A: General*[J], 2010, 389(1-2): 1
- [2] Gu Kecheng(谷科成), Hu Xianghong(胡相红), Chen Yi(陈逸) et al. *Journal of Logistical Engineering University(后勤工程学院学报)*[J], 2010, 26(1): 66
- [3] Tryba B. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2008, 151(2-3): 623
- [4] Mei Yan(梅燕), Jia Zhenbin(贾振斌), Qiu Li(邱丽) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2003, 32(8): 662
- [5] Wang Leiji(王磊济), Fei Zhaoyang(费兆阳), Chen Xian(陈献) et al. *Journal of Nanjing Tech University, Natural Science Edition(南京工业大学学报, 自然科学版)*[J], 2019, 41(1): 15
- [6] Li Jingping(李静萍), Yang Shihai(杨仕海), Liu Yang(刘洋) et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*[J], 2019, 36(3): 324
- [7] Chen Jinyuan(陈金媛), Peng Tuzhi(彭图治), Xiao Yanfeng(肖燕凤). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*[J], 2003, 61(8): 1311
- [8] Peill N J, Hoffmann M R. *Environ Sci Technol*[J], 1995, 29(12): 2974
- [9] Xue Ni(薛妮). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Jinan: Jinan University, 2018
- [10] Lin Ze(林泽), Ning Jun(宁军), Weng Xiulan(翁秀兰) et al. *Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报)*[J], 2018, 38(7): 2667
- [11] Sun Zhenshi(孙振世), Chen Yingxu(陈英旭), Ke Qiang(柯强) et al. *Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报)*[J], 2003, 23(1): 129
- [12] Bhattacharyya A, Kawi S, Ray M B. *Catalysis Today*[J], 2004, 98(3): 431
- [13] Li Jingyi(李静谊), Ma Junhua(马俊华), Bai Tuya(白图雅) et al. *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*[J], 2007, 23(8): 1213
- [14] Hu Liujiang(胡六江), Li Yimin(李益民), Chai Guoying(柴国英) et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*[J], 2008, 25(5): 569
- [15] Zuo Jian(左坚), Xie Ting(谢婷), Xie Xueming(谢雪明) et al. *Modern Chemical Industry(现代化工)*[J], 2011, 31(6): 47
- [16] Gao Jiwei(高基伟), Yang Hui(杨辉), Shen Qianhong(申乾宏) et al. *Electronic Components and Materials(电子元件与材料)*[J], 2006, 25(8): 39
- [17] Shen Qianhong(申乾宏). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008
- [18] Fang Ming(方明), Gao Jiwei(高基伟), Shen Qianhong(申乾

- 宏) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2006, 34(4): 438
- [19] Yang Hui(杨 辉), Shen Qianhong(申乾宏), Gao Jiwei(高基伟). *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2005, 26(10): 839
- [20] He Kai(何 凯), Zhao Gaoling(赵高凌), Zhang Junjuan(张俊娟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(3): 605
- [21] Chen Fengying(陈凤英). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(8): 34

Preparation and Properties of TiO₂/Bentonite Composite Photocatalytic Materials at Room Temperature

Wu Chunli¹, Shen Qianhong^{2,3}, Zhang Jinjun¹, Wang Lan¹

(1. State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

(2. State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(3. Zhejiang California International Nano Systems Institute, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: In a reaction system using water as the main solvent, the stable TiO₂ nanocrystal sol was synthesized under the mild conditions of atmospheric pressure and low temperature (70 °C) through the improved sol-gel method with controlling tetrabutyl titanate to fully hydrolyze and slowly polymerize. TiO₂/bentonite composite photocatalytic material was further prepared by the loading of TiO₂ nanocrystal sol on the surface of bentonite. XRD, SEM and BET were adopted to analyze the structure and morphology of as-prepared samples, and the photocatalytic activities were also investigated. The results show that the large water addition amount is conducive to the formation of TiO₂ nanocrystals. When the molar ratio of deionized water to tetrabutyl titanate is higher than 167:1, the anatase TiO₂ nanocrystals appear in the sol system. TiO₂ nanocrystals are mainly loaded on the surface of bentonite rather than being embedded into the structure between bentonite layers. However, compared with a pure bentonite, the TiO₂ loading significantly increases the specific surface area of the material. When the molar ratio of deionized water to tetrabutyl titanate is 192:1, the composite photocatalytic material shows the highest photocatalytic activity under UV light, and the degradation rate to methylene blue can reach 93.8%.

Key words: TiO₂; bentonite; adsorption; photocatalysis; sol-gel method

Corresponding author: Wu Chunli, Candidate for Ph.D., State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, P. R. China, Tel: 0086-10-51167116, E-mail: wcl198406@163.com