

静电自组装制备坡缕石负载纳米 TiO_2 光催化材料

王 程^{1,2}, 施惠生¹, 郭晓璐¹, 李 艳²

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 石家庄经济学院 材料科学与工程研究所, 河北 石家庄 050031)

摘要: 为了实现纳米 TiO_2 的固定化负载, 提高材料的光催化性能, 选用1维孔结构的坡缕石矿物为载体, 以 TiCl_4 为钛源, 采用静电自组装方法制备了坡缕石负载纳米 TiO_2 光催化材料. 采用XRD(X射线衍射分析)、FT-IR(傅立叶变换红外谱仪)和SEM(扫描电镜)对材料进行分析和表征, 采用甲基橙染料评价材料的光催化性能. 重点考察了焙烧温度和硅烷偶联剂用量等对材料结构和性能的影响. 研究表明: 坡缕石负载纳米 TiO_2 复合材料对甲基橙染料具有吸附与光催化的协同作用, 采用静电自组装方法可有效提高材料的光催化性能和循环利用性能.

关键词: 静电自组装; 坡缕石; 纳米 TiO_2 ; 光催化材料; 甲基橙

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

Preparation of Palygorskite Supported-nano Titanium Dioxide Photocatalysts by Electrostatic Self-assembly Method

WANG Cheng^{1,2}, SHI Huisheng¹, GUO Xiaolu¹, LI Yan²

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Shanghai 201804, China; 2. Institute of Material Science and Engineering, Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: Electrostatic self-assembly method (ESAM) was used to prepare palygorskite supported-nano titanium dioxide photocatalysts for the sake of improving the recovery and photocatalytic efficiency of TiO_2 with titanium tetrachloride as Ti-precursor. The as-prepared materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). Methyl orange was used to estimate the photocatalytic activity of the materials. The effects of the calcination temperatures and silane dosage on the

microstructure and photocatalytic properties of the samples were investigated. The results show that the palygorskite supported-nano titanium dioxide photocatalysts exhibit a synergistic effect of adsorption and photocatalysis on methyl orange. Photocatalysts prepared by ESAM method exhibit higher photocatalytic activity and recycle ability than that prepared by the traditional method.

Key words: electrostatic self-assembly; palygorskite; nano titanium dioxide; photocatalysts; methyl orange

纳米 TiO_2 粉体在应用过程中存在易团聚、难回收等缺点限制了其工业化应用. 通过将纳米 TiO_2 负载于玻璃^[1]、陶瓷^[2]、多孔吸附剂^[3]等载体上是解决上述问题的有效途径. 将坡缕石作为载体负载纳米 TiO_2 : 一方面可实现纳米 TiO_2 的固定化负载; 另一方面, 具有高比表面积和强吸附特性的坡缕石可实现水及空气中污染物的靶向富集, 使纳米 TiO_2 与污染物更有效地接触, 从而提高材料对污染物的光催化降解效率^[4-7]. 在坡缕石负载纳米 TiO_2 复合材料的制备过程中, pH 值一般控制在酸性条件下, 此时坡缕石和钛前驱体表面均带正电荷, 二者互相排斥, 造成坡缕石与 TiO_2 的负载效率不高及纳米 TiO_2 在坡缕石表面分布不均匀等问题, 进而导致制备的材料光催化性能低下.

采用静电自组装方法为解决这一问题提供了有效途径. 1991年, Decher等^[8]提出一种新的自组装薄膜制备技术, 由于形成薄膜的驱动力是带相反电荷的组分之间的静电引力, 因此这种技术被称为静电自组装薄膜技术 (electrostatic self-assembly, ESAM). 此方法的优点是层间以离子键相互结合, 与LB(Langmuir-Blodgett)膜的范德瓦尔斯相互作用

收稿日期: 2011-03-28

基金项目: 河北省自然科学基金(E2008000537); 河北省科学技术研究与发展指导计划(07215156); 河北省自然科学基金-钢铁联合基金(E2009000946); 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室青年基金(2010412)

第一作者: 王 程(1981—), 男, 助理研究员, 博士生, 主要研究方向为生态环境材料. E-mail: wangchengtj@163.com

通讯作者: 施惠生(1953—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为先进土木工程材料、固体废弃物资源化及环境材料. E-mail: shs@tongji.edu.cn

用和化学吸附法的共价键相比,该方法的作用力强,热学和力学稳定性好。理论上,任何带相反电荷的分子都可以利用该方法进行组装。这种方法制备简单,不需要昂贵的仪器设备,不受基底形状的限制,且能从分子水平上控制膜厚及多层膜的结构,具有广阔的应用前景^[9]。Shin H 等^[10]将带有一SO₃H 官能团的单层组装在硅片上,静电自组装一层致密的纳米 TiO₂ 薄膜。Chen 等^[11]以十二烷基硫酸钠在 SiO₂ 颗粒表面静电自组装生长了 Fe³⁺ 掺杂纳米 TiO₂ 薄膜形成核壳型纳米结构 TiO₂/SiO₂ 复合颗粒,表明纳米 TiO₂ 在 SiO₂ 表面有较好的分布。本课题组^[12]前期初步研究了采用静电自组装方法制备石英负载纳米 TiO₂ 光催化材料,表明制备的材料具有较好的光催化性能。但在影响静电自组装过程因素及相关机理等方面还有待深入研究。

基于上述背景,本研究以具有优异吸附性能的坡缕石矿物为载体,采用静电自组装方法制备坡缕石负载纳米 TiO₂ 光催化材料,重点研究偶联剂用量和焙烧温度等对材料结构及性能等的影响,并探讨了相关机理。

1 实验部分

1.1 材料制备

采用干法进行坡缕石(灵寿县矿产品加工厂,平均粒径 22.35 μm)表面疏丙基三甲氧基硅烷(武大有机硅新材料股份有限公司)的制备^[12]:称取一定量坡缕石粉体放入三口烧瓶中,油浴加热至 120 ℃。在不断搅拌的情况下,加入一定量的偶联剂(用乙醇体积比 1:1 稀释),恒温搅拌 30 min。

坡缕石表面疏基硅烷的氧化^[12]:向一定量的硅烷改性坡缕石中加入理论用量 10 倍的 30% H₂O₂/HOAc(双氧水与冰醋酸的体积比)氧化剂,50 ℃下反应 2 h。样品经过滤、干燥后备用。

坡缕石负载纳米 TiO₂ 的制备:取一定量经氧化的硅烷改性坡缕石放入三口烧瓶中,加水搅拌(固液质量比 1:10),水浴加热 70 ℃。移取质量分数 30% 理论负载量的 TiCl₄ 溶液,滴加入矿浆中,调节 pH 值为 2.0 左右,恒温搅拌 4 h。陈化 12 h,再经过滤、干燥、焙烧即得到坡缕石负载纳米 TiO₂ 光催化材料。

1.2 分析表征

采用 XRD(D/max2550VB3+/PC 型 X 射线衍射仪,日本)(2θ 为 3°~70°,衍射条件为铜靶, kα 射

线,扫描电压为 40 kV,电流为 40 mA)和 FT-IR (Nexus 型傅立叶变换红外光谱仪,美国)对材料成分和结构进行分析;采用 SEM(Quanta 200 FEG 型场发射扫描电镜,美国)分析材料微观形貌。

1.3 光催化性能评价

采用甲基橙染料评价材料的光催化性能。配制甲基橙溶液质量浓度为 10 mg·L⁻¹,甲基橙最大吸收波长 464 nm。以 1 只 40 W(主波长 253.7 nm)的紫外灯管为照射光源。采用 722S 紫外-可见光分光光度计评价甲基橙溶液的脱色效果,计算公式为: $P = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$ 。式中: P 为溶液的脱色率; A_0 为未处理原溶液的吸光度; A_t 为经时间 t 处理后溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 静电自组装机理

坡缕石是一种镁铝硅酸盐矿物,表面可生成 Si—OH(硅醇基),为其表面有机硅烷偶联剂改性奠定了基础。γ-疏丙基三甲氧基硅烷的 Si—OCH₃ 官能团也可水解为 Si—OH(硅醇基)。因此,在一定温度条件下,二者可通过生成 Si—O—Si(硅醚键)而相互结合。

实验采用的氧化剂为 30% H₂O₂/HOAc 溶液,二者体积比为 1:5。醋酸是活性氧载体,它能够在水相中从过氧化氢处获得活性氧而生成过氧醋酸,过氧醋酸使硫氢基氧化为磺酸基后再生成醋酸。

TiCl₄ 水解生成的多核聚阳离子与坡缕石表面的带负电的磺酸基硅烷偶联剂自组装单层在静电引力的作用下自发地发生结合,经一定温度的热处理即得到坡缕石负载纳米 TiO₂ 复合材料。

2.2 XRD 分析

图 1 为坡缕石原矿和 200~600 ℃焙烧 TiO₂/坡缕石 XRD 图谱。坡缕石 XRD 图谱中除出现坡缕石矿物的特征峰外,还出现了明显的方解石、白云石和 α-石英的特征峰,表明坡缕石矿物中存在较多的杂质矿物。TiO₂/坡缕石 XRD 图谱在 2θ 为 25.2°, 37.7°, 48.1°, 54.1°, 55.0°, 62.6° 出现了锐钛矿的特征峰。随着焙烧温度的上升,锐钛矿的特征峰逐渐变窄,峰强变强。这是由于焙烧温度上升,锐钛矿晶体结晶趋于完整,且晶粒不断长大所致。600 ℃焙烧样品的图谱中出现了微弱的金红石的特征峰,表明锐钛矿开始向金红石转变。

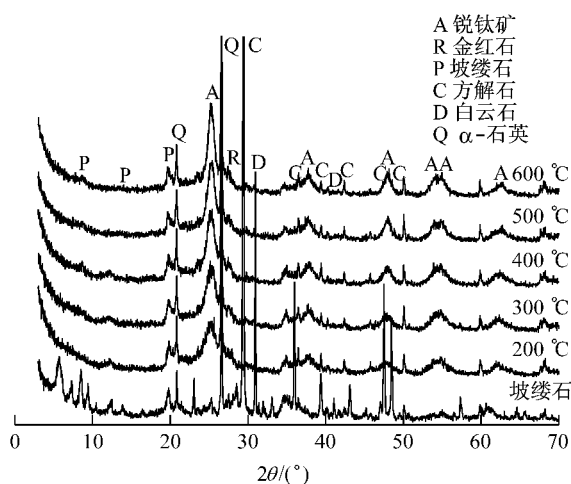


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the samples

2.3 FT-IR 分析

图 2 为坡缕石及 200~400 °C 焙烧 TiO_2 /坡缕石的 FT-IR 图谱. 坡缕石红外图谱在 3420 cm^{-1} 左右为水分子的伸缩振动峰, 1640 cm^{-1} 左右为水分子的弯曲振动峰, 1425 cm^{-1} 左右为 CaCO_3 中 CO_3^{2-} 的弯曲振动峰, 1030 cm^{-1} 左右为 Si-O-Si 的反对称伸缩振动峰, $400\sim900\text{ cm}^{-1}$ 为 Si-O-Si 的对称伸缩振动峰^[13-14]. TiO_2 /坡缕石的红外图谱 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰随着焙烧温度的上升而不断向高频区发生偏移, 分别为 1037 , 1040 和 1042 cm^{-1} , 表明随着焙烧温度的上升, TiO_2 与坡缕石之间的作用逐渐增强, 且在 914 cm^{-1} 左右处均出现了新的特征峰. 表明坡缕石与 TiO_2 之间形成 Si-O-Ti 而发生了键合.

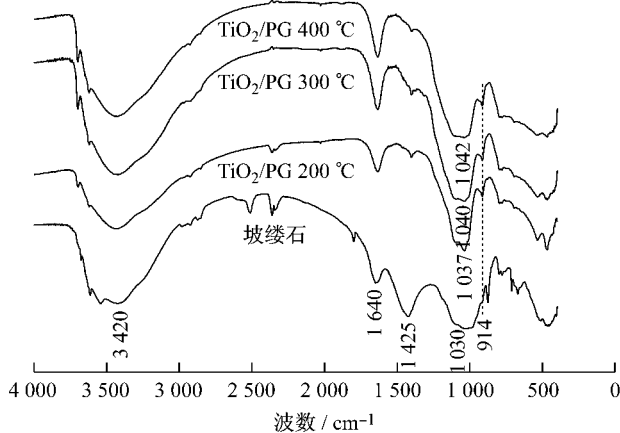


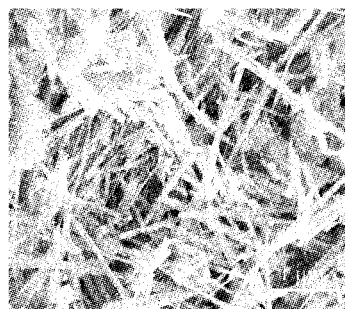
图 2 样品的 FT-IR 图谱

Fig.2 FT-IR spectra of the samples

2.4 SEM 分析

图 3 为坡缕石原矿和 200 °C 焙烧 TiO_2 /坡缕石的 SEM 照片. 图 3a 坡缕石矿物的 SEM 照片显示:

坡缕石矿物以纤维状为主, 纤维直径小于 100 nm , 长度可达几 μm , 另外还存在一些块状颗粒. 图 3b TiO_2 /坡缕石的 SEM 照片显示: 坡缕石矿物纤维及颗粒表面负载了一层纳米 TiO_2 颗粒, 部分纳米 TiO_2 形成团聚状游离在坡缕石之间.



a 坡缕石

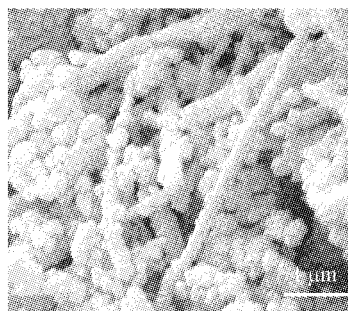
b TiO_2 /坡缕石

图 3 样品的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the samples

2.5 材料光催化性能

2.5.1 焙烧温度的影响

图 4 为 200~600 °C 焙烧样品对甲基橙溶液的光催化降解曲线. 光催化材料的质量浓度为 $10\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 图 4 显示: TiO_2 /坡缕石对甲基橙溶液的脱色效果随着焙烧温度的上升而不断下降. 其中, 200 和 300 °C 焙烧样品对甲基橙溶液表现出更高的脱色效果, 光照 1 h 后, 甲基橙溶液的脱色率分别达到 93.15% 和 89.54%. 400 °C 焙烧样品对溶液的脱色率有所降低. 焙烧 500 °C 以上, 样品对甲基橙溶液的脱色效果迅速降低.

为了进一步考察材料对甲基橙的作用机理, 分别在避光和紫外光照射的条件下对比 300 °C 焙烧样品对甲基橙溶液的脱色效果. 为了减少材料吸附作用的影响, 材料的质量浓度均为 $2\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 结果如图 5 所示. 图 5 显示: 在避光和光照条件下处理 30 min 和 1 h 后, 材料对甲基橙溶液脱色效果基本相同, 表现出一定的吸附性能. 随着处理时间的延长, 避光条件下, 溶液的脱色率缓慢下降; 光照条件下, 溶液的

脱色率缓慢上升,表现出一定的光催化性能。

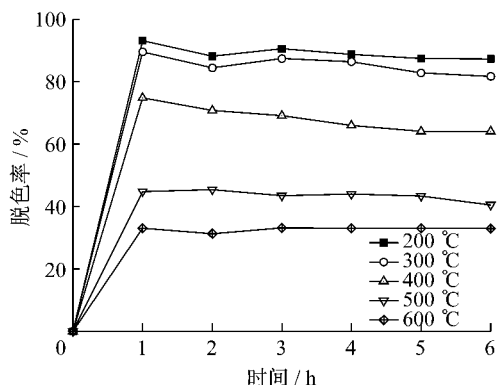


图4 不同焙烧温度下样品对甲基橙溶液的脱色效果

Fig.4 Decoloration effect of the samples calcined at different calcination temperatures

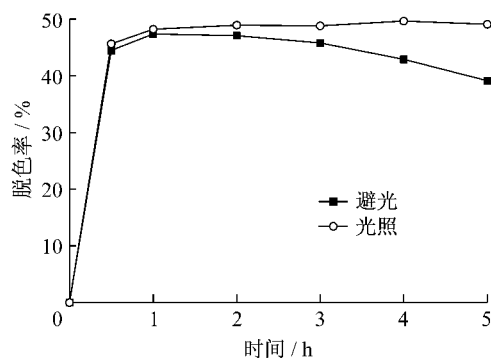


图5 避光和紫外光照射下样品对甲基橙溶液的脱色效果

Fig.5 Decoloration effect of the samples on MO solution with or without illumination

图4和图5表明:由于TiO₂/坡缕石具有较好的吸附性能,在光照初期,溶液中的甲基橙染料分子被TiO₂/坡缕石迅速吸附至其表面,从而甲基橙溶液的脱色率迅速上升。随着光照时间的延长,一方面,吸附至材料表面的甲基橙染料分子被TiO₂分解;另一方面,吸附于材料表面的染料分子发生脱附。这种吸附—脱附—光催化的共同作用导致甲基橙溶液的脱色率先迅速上升后缓慢下降。焙烧温度200和300℃时,TiO₂/坡缕石保持很好的吸附性能,因此材料对甲基橙溶液的脱色效果较好。焙烧温度不断上升,坡缕石的结构可能发生一定的破坏,同时TiO₂晶粒不断长大使得坡缕石的孔道发生堵塞,导致坡缕石的吸附性能不断下降;另一方面,随着焙烧温度的上升,TiO₂晶粒不断长大,其中600℃焙烧样品中,锐钛矿开始向金红石转变,使得材料的光催化性能降低,进而导致材料对甲基橙溶液的脱色效果随焙烧温度的上升而不断下降。

2.5.2 偶联剂改性用量的影响

图6为偶联剂改性质量分数为0~8%的TiO₂/坡缕石对甲基橙染料的光催化降解曲线。样品的焙烧温度均为300℃,光催化材料的质量浓度均为10 g·L⁻¹。结果表明:经硅烷偶联剂改性的样品对甲基橙溶液的脱色效果明显高于未经改性的样品。其中质量分数为8%硅烷偶联剂改性样品对甲基橙溶液表现出更高的脱色效果。光照1 h,经质量分数为8%硅烷偶联剂改性的TiO₂/坡缕石处理后,甲基橙溶液的脱色率达到了93.5%,较未改性样品提高14%以上,表明硅烷偶联剂可有效提高材料的光催化性能。

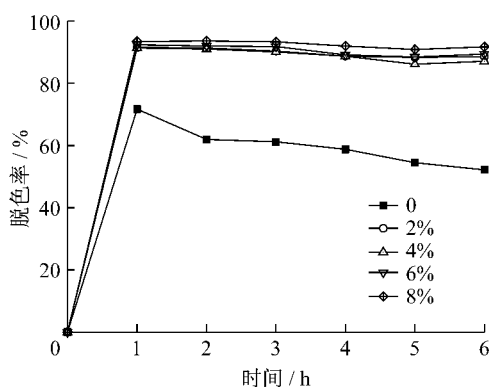


图6 不同偶联剂改性质量分数样品对甲基橙溶液的脱色效果

Fig.6 Effect of dosage of silane on the decoloration effect of the samples

图7对比了经质量分数8%硅烷偶联剂改性和未经改性的TiO₂/坡缕石对甲基橙溶液的循环利用性能。图中可以明显看出:未经偶联剂改性的材料经2次循环后,对甲基橙溶液几乎没有脱色效果;而采用静电自组装方法制备的材料经3次循环后,甲基橙溶液的脱色率仍达到16.14%。表明硅烷偶联剂可有效提高材料的循环利用性能。

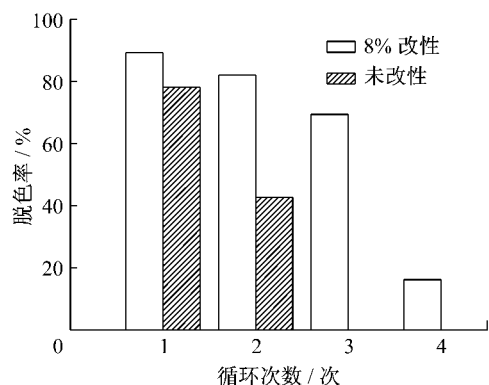


图7 材料的循环利用性能

Fig.7 Recycle properties of the samples

上述结果表明采用静电自组装方法可有效提高材料的光催化性能和循环利用性能。这是由于在材料制备过程中,未经偶联剂改性或改性用量较低时,坡缕石表面与 Ti 前驱体之间均带正电荷,二者之间互相排斥,造成 TiO_2 在坡缕石表面的负载效率不高及负载不均匀,导致材料的光催化性能较低。改性质量分数在 2% 以上,坡缕石表面均匀地被巯基硅烷偶联剂覆盖,巯基基团经氧化剂氧化为易电离的磺酸基基团后使得坡缕石表面在溶液中带负电荷,与带正电荷的 Ti 前驱体之间在静电引力的作用下自发地组装在一起,使 TiO_2 均匀地负载于坡缕石表面并提高二者的复合效率,进而增强了材料的光催化性能和循环利用性能。

3 结论

(1) 坡缕石负载纳米 TiO_2 光催化材料,不同焙烧温度样品中 TiO_2 均为锐钛矿结构,随着焙烧温度的升高,锐钛矿晶体结晶趋于完整,晶粒不断长大。焙烧 $600\text{ }^\circ\text{C}$,锐钛矿开始向金红石转变。坡缕石与 TiO_2 之间形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 而发生了键合。

(2) $200\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧样品对甲基橙溶液表现出更高的脱色效果,光照 1 h 后,溶液的脱色率分别达到了 93.15% 和 89.54%; $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧样品对溶液的脱色率有所降低;焙烧温度 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,材料对溶液的脱色效果迅速降低;制备的材料对甲基橙溶液具有吸附与光催化的协同作用。

(3) 经硅烷偶联剂改性的样品对甲基橙溶液的脱色效果明显高于未经改性的样品。偶联剂改性质量分数为 8% 的样品较未改性样品对甲基橙溶液的脱色效果提高 14% 以上;未经偶联剂改性的材料经 2 次循环后对甲基橙溶液的脱色效果几乎为 0,而静电自组装方法制备的样品经 3 次循环后,甲基橙溶液的脱色率仍达到 16.14%。表明采用静电自组装方法可有效提高材料的光催化性能和循环利用性能。

参考文献:

- [1] Jorge Medina-Valtierre, Claudio Frausto-Reyes, Jorge Ramírez-Ortiz, et al. Self-cleaning test of doped TiO_2 -coated glass plates under solar exposure [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(2): 598.
- [2] Bondioli F, Taurino R, Ferrari A M. Functionalization of ceramic tile surface by sol-gel technique [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 334(2): 195.
- [3] 王程,龚文琪,李艳,等. 矿物负载纳米 TiO_2 光催化材料的制备及其在偶氮染料废水处理中的应用[J]. *材料科学与工程学报*, 2008, 26(1): 129.
- [4] WANG Cheng, GONG Wenqi, LI Yan, et al. Preparation of mineral loading nanometer titanium dioxide photocatalyst and application on treating azo dye wastewater [J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2008, 26(1): 129.
- [5] Zhao D F, Zhou J, Liu N. Characterization of the structure and catalytic activity of copper modified palygorskite/ TiO_2 (Cu^{2+} -PG/ TiO_2) catalysts[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 431(1-2): 256.
- [6] Zhao D F, Zhou J, Liu N. Surface characteristics and photoactivity of silver-modified palygorskite clays coated with nanosized titanium dioxide particles [J]. *Materials Characterization*, 2007, 58(3): 249.
- [7] 陈菊霞,彭书传,庆承松,等. 水解方法对坡缕石负载 TiO_2 光催化性能的影响[J]. *岩石矿物学杂志*, 2007, 26(6): 544.
- [8] CHEN Juxia, PENG Shuchuan, QING Chengsong, et al. The effects of different hydrolysable methods on the photocatalytic activity of TiO_2 -coated palygorskite powder [J]. *Acta Petrologica Et Mineralgica*, 2007, 26(6): 544.
- [9] 赵娣芳,田长安,韩成良,等. Zn 坡缕石负载纳米 TiO_2 复合粉体光催化性能研究[J]. *非金属矿*, 2009, 32(5): 21.
- [10] ZHAO Difang, TIAN Changan, HAN Chengliang. Study on photocatalysis of zinc palygorskite loaded nano- TiO_2 compound powder [J]. *Non-Metallic Mines*, 2009, 32(5): 21.
- [11] Decher G, Hong J D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process 1. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces [J]. *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, 1991, 46(1): 321.
- [12] 郝维昌,潘锋,王天民,等. TiO_2 /PSS 自组装薄膜的光催化性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(1): 63.
- [13] HAO Weichang, PAN Feng, WANG Tianmin, et al. The photocatalytic activity of self-assembled TiO_2 /PSS nanocomposite thin film [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(1): 63.
- [14] Shin H, Agareal M, De Guire M R, et al. Deposition mechanism of oxide thin films on self-assembled organic monolayers[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(3): 801.
- [15] Chen R F, Zhang L, Song X Q, et al. Synthesis of iron(III)-doped nanostructure $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and their photo-catalytic activity[J]. *Rare Metals*, 2007, 26(6): 565.
- [16] 王程,龚文琪,雷绍民,等. 石英表面静电自组装 TiO_2 光催化材料[J]. *无机盐工业*, 2006, 38(7): 35.
- [17] WANG Cheng, GONG Wenqi, LEI Shaomin, et al. Study on the preparation and application of self-assembled nanometer titanium dioxide photocatalyst on quartz [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2006, 38(7): 35.
- [18] 蔡元峰,薛纪越. 安徽官山两种坡缕石黏土的成分与红外吸收谱[J]. *矿物学报*, 2001, 21(3): 323.
- [19] CAI Yuanfeng, XUE Jiyue. Compositions and infrared spectra of two kinds of guanshan palygorskite clay [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2001, 21(3): 323.
- [20] 郝艳玲,范福海. Cd^{2+} 在甘肃靖远坡缕石黏土上的吸附作用研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(6): 567.
- [21] HAO Yanling, FAN Fuhai. Adsorption of cadmium ions from aqueous solution on palygorskite clay from Jingyuan, Gansu Province [J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2008, 27(6): 567.