

超声辅助 La-TiO₂/膨胀珍珠岩的 吸附与光催化性能

井强山^{1,2} 方林霞¹ 王春¹

(1. 信阳师范学院非金属材料研究所, 信阳 464000; 2. 信阳师范学院河南省珍珠岩制品工程技术研究中心, 信阳 464000)

摘要 以膨胀珍珠岩(expanded perlite, EP)为载体,以钛酸正丁酯和硝酸镧为前驱体,采用浸渍法制备出掺杂镧的漂浮型 La-TiO₂/EP 光催化剂,采用 X-射线粉末衍射研究了催化剂的形态结构。以正辛烷为模拟水面烃类污染物,通过超声波辅助对此催化剂的吸附与光催化性能进行了研究。结果表明:以 20~40 目的膨胀珍珠岩为载体制备的 5% La-TiO₂/EP,经 500℃ 焙烧 2 h 后对辛烷的去除效果最好。超声波可促进辛烷在催化剂表面的吸附与迁移,超声辅助下辛烷去除率可提高 11.08%。

关键词 膨胀珍珠岩 二氧化钛 镧 光催化 超声波 辛烷

中图分类号 X781.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)04-1241-04

Adsorption and photocatalytic properties of La-TiO₂/EP with ultrasonic wave assistance

Jing Qiangshan^{1,2} Fang Linxia¹ Wang Chun¹

(1. Institute of Non-metal Materials, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China; 2. Engineering Technology Research Center of Expanded Product, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

Abstract Floating La-TiO₂/EP photocatalyst was prepared by impregnation method with expanded perlite (EP) as support and tetrabutyl titanate as precursor. The crystal phase and morphology of samples were characterized by X-ray diffraction (XRD). Adsorption and photocatalytic performance of the La-TiO₂/EP catalysts were evaluated by degradation of octane on water with the ultrasonic wave assistance. The experimental results indicate that the 5% La-TiO₂/EP catalyst using the expanded perlite of 20~40 mesh as support and calcinated at 500℃ for 2 h has the best activity. The adsorption and migration of octane in catalyst surface is promoted by the ultrasonic wave, 11.08% of octane is additionally removed with the help of ultrasonic wave.

Key words expanded perlite; TiO₂; lanthanum; photocatalysis; ultrasonic; octane

自 20 世纪以来,连续不断的海洋石油污染事故对生态环境和经济发展带来巨大影响,如何治理水体的石油污染已成为世界各国共同关心的问题。目前,利用太阳光通过光催化对水面油层进行吸附和氧化是最有希望实现大规模应用的领域之一,国外尤其是一些临海的产油国家的研究人员已经开始从事相关研究^[1,2]。膨胀珍珠岩(expanded perlite, EP)是一种轻质非金属矿物材料,容重低(50~200 kg/m³),孔隙率高,吸附力强,在各种环境下化学性质稳定,对水溶液中重金属离子^[3]和烃类^[4]或染料^[5]等有机物具有很强的吸附能力。Bastani 等^[4]和 Roulia 等^[6]通过对比实验后认为,室温下,膨胀珍珠岩可以吸附 7 倍于本体重量的重质油,且作为油污吸附剂有环境友好、经济实用等优势。如果将

水面溢油吸附富集的同时经光催化氧化降解,是一种新颖的技术路线。

课题组的前期工作证明膨胀珍珠岩负载光催化剂体系进行光催化降解水面污染物的可行性^[7,8]。但目标降解物在珍珠岩表面与催化活性质点的吸附与迁移机制,是一个需要明确的问题。本研究利用信阳膨胀珍珠岩为载体制备出的负载型 La-TiO₂/EP 光催化剂,考察了催化剂的制备工艺,并在超声波辅助的条件下对其光催化降解正辛烷活性进行了

基金项目:河南省科技攻关重点项目(082102340005);河南省教育厅自然科学研究项目(2010A150019)

收稿日期:2010-10-18; **修订日期:**2011-03-11

作者简介:井强山(1970~),男,博士,教授,主要从事环境修复材料研究。E-mail:jqshan@163.com

研究,以期为光催化降解水面溢油或浅池型污染废水处理提供依据。

1 实验部分

1.1 实验所用试剂及仪器

试剂与仪器:钛酸正丁酯(分析纯,成都科龙化工试剂厂);无水乙醇(分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司);三氯甲烷(分析纯,信阳市化学试剂厂);硝酸镧(分析纯,天津市永大化学试剂开发中心);正辛烷(分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心);膨胀珍珠岩(信阳上天梯珍珠岩厂,工业级),使用前漂洗,200℃焙烧,筛取20~40目的珍珠岩备用。FS-300超声波处理器(上海生析超声波仪器有限公司)。泰仕 TES-1339 照度计(苏州精博仪器有限公司)。

1.2 催化剂的制备

负载型 La-TiO₂/EP 光催化剂采用分步法制备。首先,采用等体积浸渍法将硝酸镧负载于膨胀珍珠岩上,经焙烧后成为 La₂O₃/EP;然后,采用等体积浸渍法将 TiO₂ 负载到 La₂O₃/EP 载体上,经焙烧后形成 La-TiO₂/EP 光催化剂体系,除特别说明,本文催化剂中钛含量均为 30%。

1.3 吸附与光性能评价

取 1 组 50 mL 烧杯加入 20 mL 去离子水,加入 0.5 mL 辛烷,加入两滴表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵)以助油膜分散,再缓慢加入 0.15 g 光催化剂,使其正好在液面均匀的覆盖一层。将超声波探头插入反应液中,进行避光吸附实验。或者将吸附后的烧杯置于氙灯(500 W)下进行光催化降解实验。反应后用三氯甲烷定量萃取,用气相色谱仪(岛津 GC-14B 型, FID 检测器, SE-30 毛细管柱)测定辛烷含量。

1.4 负载催化剂的 XRD 表征

X-射线衍射分析(XRD)是在德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X-射线衍射仪(Cu 靶, Ka 线)上进行的;λ 射线波长为 0.15406 nm;扫描速度为 1°/min。

2 结果与讨论

2.1 样品结构表征

2.1.1 不同掺 La 量 TiO₂/EP 的 XRD 图谱

经 500℃ 焙烧的不同掺 La 量的 La-TiO₂/EP 的 XRD 谱见图 1。由图 1 可知,在 2θ = 25.28° 处的衍射峰是锐钛矿的 101 面特征峰, TiO₂/EP 和掺杂不

同含量 La 的 TiO₂/EP 的谱图都是单一的锐钛矿型。据文献报道^[9],450℃ 焙烧后 TiO₂ 会由锐钛矿结构向金红石型转变,从本文的实验结果看,显然 La₂O₃ 可抑制 TiO₂ 晶型的转变和晶粒的长大,使 TiO₂ 有效比表面积增大,有利于反应物种在催化剂表面吸附。随着 La 掺杂量的增大,样品的峰型并没有明显的变化,也没有出现 La₂O₃ 的特征峰,说明 La₂O₃ 的引入没有改变氧化钛的结构。同时,氧化镧在催化剂表面也是高度分散的。

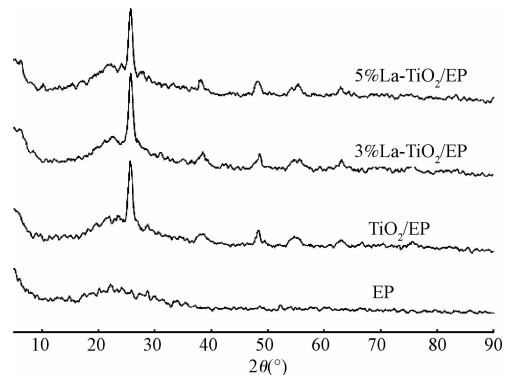


图 1 不同 La 负载量的 La-TiO₂/EP 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of La-TiO₂/EP with different La loading

2.1.2 焙烧温度对催化剂结构的影响

经不同温度焙烧处理后的 5% La-30% TiO₂/EP 光催化剂的 XRD 谱见图 2,焙烧时间为 2 h。由图 2 可知,随着处理温度的提高,晶体的结晶度提高,晶型趋于完整。当热处理温度为 350℃ 时,开始出现锐钛矿相的特征衍射峰,即 TiO₂ 开始在载体表面聚集并晶化,但晶粒尺寸小,颗粒的聚集不足以影响珍珠岩的微孔结构,因此不影响珍珠岩的吸附和催化性能。但此时 TiO₂ 在热作用下与载体生成 Ti—O—Si 键,使其牢固地负载于载体上。当热处理温度为 450℃ 时,出现了锐钛矿的 101 (2θ = 25°), 004 (2θ = 37°) 和 200 (2θ = 48°) 面特征峰。550℃ 焙烧后,金红石相 110 面 (2θ = 27°) 特征峰和 211 (2θ = 55°) 面特征峰已经出现,说明了 TiO₂ 由锐钛矿相向金红石相的转变。

2.2 La 掺杂量对催化活性的影响

稀土离子 La³⁺ 的掺杂可以使 TiO₂ 催化剂中的空穴电子对有效分离,提高光谱响应范围^[10]。掺杂 La³⁺ 离子 TiO₂/EP 前后光催化活性评价结果见图 3。由图可见,氙灯光源下,不同 La 掺杂量导致光催化活性具有较大的差异。La 负载量为 5% 时,催化

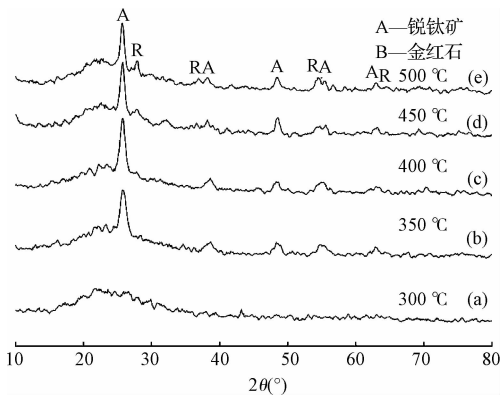


图 2 经不同温度热处理的 La-TiO₂/EP 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of La-TiO₂/EP after calcinations at different temperatures

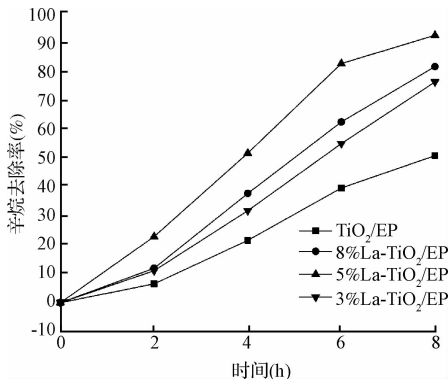


图 3 催化剂掺 La 量对辛烷去除率的影响

Fig. 3 Effect of amount of La in catalysts on removal rate of octane

剂表现出良好的催化活性,6 h 反应后辛烷的降解率达到 84.2%。但继续增加 La 的掺杂量,光催化剂的催化活性没有提高,反而有小幅下降。这是因为,适量的掺杂会使催化剂光生电子和空穴能够有效地分离,而且生成较多具有强氧化性的活性羟基参与光催化氧化反应,从而有效地提高了光催化性能^[10, 11]。掺杂量不足则难以产生足够多的光生电子捕获剂,无法有效抑制光生电子和孔穴的复合。而当 La 掺杂过量时会沉积在 TiO₂ 表面,阻碍了光催化反应的进行,从而降低催化剂的光催化活性。

2.3 催化剂焙烧温度的影响

催化剂的热处理温度直接影响到催化中心的类型和酸性位,从而影响到其光催化性能。将 5% La-TiO₂/EP 催化剂上焙烧温度与催化剂的活性关系见图 4。在低于 500 °C 时,辛烷去除率随着焙烧温度的升高而增加,这是因为随着焙烧温度的升高,锐钛矿相 TiO₂ 开始形成并且结晶度逐渐提高。

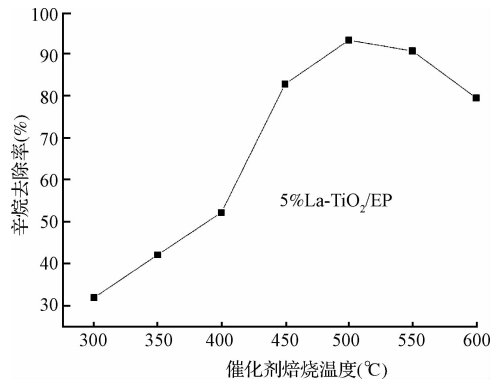


图 4 辛烷的去除率与催化剂焙烧温度的关系

Fig. 4 Influence of calcination temperature on removal rate of octane

500 °C 焙烧后,样品的结晶度高,晶粒尺寸小, TiO₂ 可牢固地负载于载体上,去除效果最好。继续提高焙烧温度,催化活性开始下降。关联 XRD 表征结果, TiO₂ 发生晶型转变导致活性降低。此外,焙烧温度过高, TiO₂ 晶粒烧结,并且还会使膨胀珍珠岩内部孔结构塌陷,影响其漂浮性能,从而导致光催化活性下降。

2.4 超声波辅助光降解反应

负载型光催化降解有机污染物研究中,目标降解物在载体与催化活性质点的吸附与迁移是一个令人关注的问题。本研究初步探索采用超声波与光催化协同作用处理水面污染物,以期在浅池型光催化降解有机废水中得到应用。取 500 °C 焙烧后的 5% La-TiO₂/EP 催化剂按前述实验条件进行光降解实验,降解过程中加超声辅助。结果表明,载体与催化剂经暗吸附后辛烷去除率分别为 34.4% 和 32.2%, 超声辅助下催化剂经暗吸附后辛烷去除率为 35.375%。无超声辅助时光催化 6 h 后辛烷去除率为 84.22%,而在超声辅助下光催化 6 h 后辛烷的去除率为 95.3%。从实验结果可知,与单独超声波处理相比,超声辅助光催化条件下辛烷去除率提高 60%,比单纯光催化作用高出 11.08%,表明超声波与光催化的协同作用,更有利于辛烷在催化剂表面的吸附与光降解。在超声空化过程中产生的微小气泡,当其溃灭时能够对溶液中的固体颗粒产生极微小的喷射^[12],能使光催化剂的表面发生变化,增大光催化剂的作用面积。因而超声波辅助不仅能促进粒子的传送能力,也能提高光催化剂的催化活性。水中的超声波通过空化作用生成活性基团(H·和·OH),这些基团能攻击溶液中的有机物,加快降

解。此外,超声波能去除催化剂表面中吸收物质以防止失活。表面清洗(即利用超声波的微流和微泡的爆裂作用去除在光催化降解反应中催化剂所吸收的有毒物质)对再激活催化剂表面的活性区是相当必要的。因此超声波与光降解联合技术优化了光催化实验的方法,提高了辛烷的去除率。

2.5 催化剂的再生与重复使用

由于本研​​究所述催化效果是催化剂的吸附与光催化综合作用,污染物可能在催化剂表面产生惰性吸附而造成催化剂的失活,因此采用焙烧法对废催化剂进行再生实验。再生条件为空气气氛中 500 °C 焙烧。结果表明,催化剂循环使用 10 次后,同等条件下辛烷的降解率由 95.3% 下降到 86.2%,15 次后下降到 80.5%,所研究的催化剂具备较好的循环使用性能。部分活性质点被覆盖或者 TiO₂ 晶粒聚集烧结是催化剂活性下降的主要原因。

3 结论

(1) La-TiO₂/EP 复合光催化剂体系具有水面漂浮性。TiO₂ 以 Ti—O—Ti 形式牢固地载于催化剂表面,500 °C 焙烧后 TiO₂ 以锐钛矿晶相存在,550 °C 焙烧后以锐钛矿和金红石相混晶共存。

(2) 稀土离子 La³⁺ 掺杂有助于促进光生电子和空穴分离,提高光催化活性。氙灯光源下,6 h 反应后辛烷的降解率达到 84.2%。

(3) 超声波与光催化协同作用表现出很好的去除效果。超声下 5% La-TiO₂/EP 催化剂光降解 6 h,辛烷去除率为 95.3%,比单独光催化作用高出 11.08%。超声波促进粒子的传送与迁移,以及对催化剂表面的清洗作用,是导致有机物去除率高的主要原因。超声波与光催化协同作用处理水面污染物,有望在浅池型光催化降解有机废水中得到应用。

参考文献

[1] Hosseini S. N., Borghei S. M., Vossoughi M. Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**, 74(1-2):53-62

[2] Luiz M. C. R., Charles B. T., Rochel M. L. Floating photocatalysts based on TiO₂ supported on high surface area exfoliated vermiculite. *Catal. Commun.*, **2006**, 7(8):538-541

[3] Ahmet S., Mustafa T., Demirhan C. Adsorption characterization of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 148(1-2):387-391

[4] Bastani D., Safekordi A. A., Alihosseini A. Taghikhani V. Study of oil sorption by expanded perlite at 298.15 K. *Sep. Purif. Technol.*, **2006**, 52(2):295-300

[5] Debabrata C., Shimanti D. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J. Photochem. Photobiol. C: Rev.*, **2005**, 6(2-3):186-205

[6] Roulia M., Chassapis K., Fotinopoulos C. H., et al. Dispersion and sorption of oil spills by emulsified expanded perlite. *Spill. Sci. Technol. Bull.*, **2003**, 8(5-6):425-431

[7] 余晟,井强山,郑艳萍,等.漂浮型 TiO₂/EP 体系光催化降解水面烃类污染物研究. *信阳师范学院学报(自然科学版)*, **2007**, 20(2):210-212
Yu Sheng, Jing Qiangshan, Zheng Yanping, et al. Photocatalytic degradation of oil film by floating TiO₂/EP catalysts. *Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition)*, **2007**, 20(2):210-212 (in Chinese)

[8] 井强山,方林霞,郑艳萍. TiO₂/膨胀珍珠岩漂浮型光催化剂制备、表征及其活性研究. *非金属矿*, **2008**, 31(1):59-61
Jing Qiangshan, Fang Linxia, Zheng Yanping. Preparation & catalytic performance of floatable TiO₂/EP photocatalysts. *Non-Metallic Mines*, **2008**, 31(1):59-61 (in Chinese)

[9] 许天翼,张杨,黄橙,等.负载型混晶相 TiO₂ 光催化剂的低温制备及其光催化活性. *环境工程学报*, **2009**, 3(10):1897-1901
Xu Tianyi, Zhang Yang, Huang Cheng, et al. Preparation of supported mixed-crystal titanium dioxide photocatalyst at low temperature and its photocatalytic activity. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2009**, 3(10):1897-1901 (in Chinese)

[10] Wen C., Deng H., Tian J. Y., et al. Photocatalytic activity enhancing for TiO₂ photocatalyst by doping with La. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **2006**, 16(2):728-731

[11] 程刚,周孝德,李艳,等.天然沸石负载 La₂O₃-ZnO-TiO₂ 光催化降解活性艳红 K-2BP. *环境工程学报*, **2008**, 2(12):1626-1630
Cheng Gang, Zhou Xiaode, Li Yan, et al. Photocatalytic degradation of reactive brilliant red K-2BP by La₂O₃-ZnO-TiO₂ loaded natural zeolite. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2008**, 2(12):1626-1630 (in Chinese)

[12] 王桂华,尹平河,赵玲,等.超声波辅助 TiO₂ 光催化降解印染废水的研究. *工业水处理*, **2004**, 24(4):42-45
Wang Guihua, Yin Pinghe, Zhao Ling, et al. Researches on the application of ultrasonic wave assisting TiO₂ photocatalysis to the degradation of printing and dyeing wastewater. *Industrial Water Treatment*, **2004**, 24(4):42-45 (in Chinese)