

等离子体修饰的 TiO_2 柱撑有机累托石制备及性能研究

杨连利

(咸阳师范学院化学与化工学院, 咸阳 712000)

摘 要 采用溶胶-凝胶法及煅烧技术制备 TiO_2 柱撑有机累托石 (TiO_2/OREC), 利用沉积法将 AgCl 分散到 TiO_2 表面, 再通过钠灯照射使部分 Ag^+ 还原成 Ag^0 , 获得具有等离子体效应的 $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 复合材料。以红外光谱、X 射线衍射仪、扫描电镜、投射电镜及紫外-可见光吸收光谱 (UV-Vis) 等手段分析了所制备材料的结构、相貌及光性能。以甲基橙 (MO) 为模型污染物对材料的吸附/光催化降解性能进行评价。UV-Vis 吸收光谱表明, 经 Ag 等离子体修饰后, 样品对可见光的响应增强。 $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 对 MO 展现了良好的吸附-光催化降解性能, 在光照 180min 后对 MO 的去除率达 94%, 循环使用 3 次后去除率仍达 80%。

关键词 Ag 等离子体, TiO_2 , 有机累托石, 复合材料, 性能

Study on preparation and property of plasma modified TiO_2 pillared OREC

Yang Lianli

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000)

Abstract TiO_2 pillared OREC was prepared by sol-gel method combining calcination technique. Then AgCl nanoparticles were deposited on the surface of TiO_2 and some of Ag^+ were photo-reduced to Ag^0 by sodium lamp, from which $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{organic rectorite}$ photocatalytic material with plasma effect was obtained. The structure, microscopy and optical performance of materials were characterized by FT-IR, XRD, SEM, TEM and UV-Vis. The photocatalytic efficiency of samples was evaluated by the degradation of methylene orange under visible light irradiation. UV-Vis absorbance spectra showed that the visible-light-driven photocatalytic efficiency of materials was greatly improved by the loading of Ag plasma. The $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ presented good adsorption-photocatalytic activities in the removal of methylene orange and 94% MO was removed after irradiation for 180min. After the reaction was consecutively performed three times, the removal rate was still remain at 80%.

Key words Ag plasma, TiO_2 , organic rectorite, composite material, property

污水主要来自工业、农业和日常生活等。污水中含有大量的有机污染物, 如表面活性剂、含氮有机物、有毒金属离子、染料等, 它们会危害人类及牲畜的身体健康^[1-2]。传统有机废水的处理方法有物理吸附法、生物法和化学氧化法。然而, 传统工艺往往不能将难降解且有毒有害的有机废水完全矿化, 且能耗高、易产生二次污染。光催化技术因环境友好、污染物降解彻底等优点而日渐受到关注, TiO_2 以无毒、无害、价廉、催化效率高等优点受到青睐^[1-4]。然而, TiO_2 的光吸收波长主要是在紫外区, 而紫外光仅占太阳光谱的 4%, 因此太阳能的利用率低。另

外, TiO_2 激发产生的电子和空穴复合率很高, 导致量子效率很低。同时 TiO_2 为纳米颗粒, 水中难以回收再利用, 这些弊端限制了它的实际应用^[3-6]。研究人员提出了多种方法进行改善, 如掺杂、敏化、制作缺陷等^[1-4]。Magdalena 等^[3]在纳米 TiO_2 的 001 晶面光沉积了 Pt、Pd、Ag 和 Au 纳米粒子, 拓展 TiO_2 光响应范围。Kong 等^[4]通过超声喷雾热解法获得 Nb 掺杂 TiO_2 多孔微球, 该微球比未掺杂微球表现出更高的可见光光催化活性且易回收再利用。聂龙辉等^[6]采用 $\text{Ag}@\text{AgCl}$ 修饰 TiO_2-xC_x , 并光催化降解甲基橙和苯酚, 结果表明, 表面修饰后的

基金项目: 陕西省自然科学基金 (2014JM2049); 咸阳市科技局项目 (2018k02-21); 咸阳发展研究院项目 (2018XFY006); 咸阳师范学院资助项目 (XSYHGKZ1709)

作者简介: 杨连利 (1968-), 女, 博士, 教授, 主要从事天然高分子改性及有机/无机复合材料的研究。

TiO_2-xC_x 光催化效率明显提高。

累托石是一类由二八面体云母层和二八面体蒙皂石组成的规则层间粘土矿物,层间具有可交换的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} , 其外比表面积为 $86\text{m}^2/\text{g}$, 总比表面积为 $390\text{m}^2/\text{g}$, 因而具有很强的吸附能力和阳离子交换能力, 且耐高温、抗紫外辐射。目前, 累托石已在水处理领域受到广泛关注^[7-9]。Huang 等^[8] 制备了 3 种有机化累托石并用其吸附水溶液中的苯酚, 研究表明, 3 种有机累托石对苯酚的吸附机理不同, 其中, 1831-REC 的吸附效果最好。

本研究通过溶胶-凝胶法结合煅烧技术制备 TiO_2 柱撑有机累托石 (TiO_2/OREC), 再利用沉积光还原法获得等离子体诱导可见光催化材料 $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$, 本实验目的是将累托石对有机污染物的高吸附性与等离子体修饰 TiO_2 的高催化降解活性协同起来, 提高对有机污染物的去除效果, 且以有机累托石作为载体利于光催化剂的回收再利用。以红外光谱、X 射线衍射、扫描电镜、能谱及紫外-可见光对所制备材料的结构、相貌及光性能进行分析, 并测试了该复合物对甲基橙吸附/光催化降解的效果。

1 实验部分

1.1 原材料

累托石 (REC), 湖北钟祥累托石矿产有限公司, 阳离子交换量为 $40\text{meq}/100\text{g}$, 经煅烧及焦磷酸钠钠化处理^[8], 再经十六烷基三甲基溴化铵处理得有机化累托石 (OREC)^[9]; 钛酸异丙酯 (TTIP, 分析纯), 天津博迪化工有限公司; 硝酸银 (AgNO_3 , 分析纯), 南京化学试剂股份有限公司; 甲基橙 (MO, 分析纯), 如皋吴兴化工有限公司; 其他助剂为分析纯。

傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, VECTOR-22 型)、紫外-可见光分光光度计 (UV-Vis, UV-3010 型), 日本岛津株式会社; X-射线衍射仪 (XRD, DPmax23C 型), 日本理学公司; 扫描电镜仪 (SEM, KYKY1000B 型), 中国科学院北京科学仪器研制中心; 高分辨透射电镜 (TEM, H-600 型), 日本日立株式会社。

1.2 复合材料的制备

$\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 的制备: 累托石的钠化处理及有机化处理依照以前工作进行^[7-8]。

TiO_2/OREC 的制备: 首先将 TTIP 与 6mol/L HCl 溶液以 $[\text{Ti}]:[\text{H}^+]=1:4$ 混合搅拌 3h 得柱撑液, OREC 在 60% 乙醇水溶液中配成 1% 悬浮液。柱撑液逐滴加入 OREC 悬浮液且 80°C 下搅拌 3h,

室温陈化 15h, 过滤, 干燥, 600°C 煅烧 3h。

$\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 的制备: 将 TiO_2/OREC 分散在 10mL 乙醇中, 将 50mL 0.05mol/L 硝酸银溶液和 40mL 乙醇加入分散液中搅拌 2h 后用 90W 钠灯照射 30min, 过滤, 干燥。

1.3 性能表征

采用 FT-IR 对试样进行分析, KBr 压片; 采用 XRD 分析试样结构, Cu 靶、Ka 射线、扫描速度 $2^\circ/\text{min}$; 采用 SEM 观察产物的表面形貌, 测试前喷金; 采用 TEM 对试样进行分析; 采用 UV-Vis 测定试样, 测试所用标准样品为 BaSO_4 , 扫描范围 200~600nm。

吸附-光催化降解测试: 称取 0.1g $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$, 在室温下放入 100mL 20mg/L MO 溶液中。黑暗中搅拌 120min 达到吸附平衡后再用高压汞灯光照降解, 每隔一定间隔取 4mL 溶液离心分离后用紫外分光光度计测定 465nm 处的吸光度 A 值, 再根据式(1)计算去除率。

$$\text{去除率}(\%) = \frac{c_0 - c_t}{c_0} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (1)$$

式中, c_0 为初始浓度, mg/L ; c_t 为辐射时间为 t 时的浓度, mg/L ; A_0 为 c_0 浓度时的吸光度值; A_t 为 c_t 浓度时的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 OREC、 $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 的 FT-IR 谱图。由 OREC 的 FT-IR 谱图可看出 3640 和 3375cm^{-1} 处为 SiOH 振动及层间水中羟基伸缩振动峰, 1050cm^{-1} 处为 Si—O—Si 不对称伸缩振动峰, 550cm^{-1} 处为 Si—O 弯曲振动峰, 2927 和 2853cm^{-1} 处分别为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰, 1460 和 1380cm^{-1} 附近也出现了 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 弯曲振动吸收峰。 $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 相对于 OREC 红外吸收带发生了明显偏移, 对应的峰强度也发生了变化, 但在 940cm^{-1} 处出现

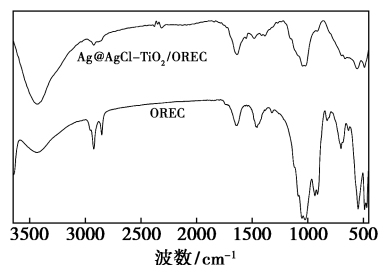


图 1 OREC 及 $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 的 FT-IR 谱图

Ti—O—Si 的特征吸收峰,在 621.5 及 1457.4 cm⁻¹ 处出现 Ti—O—Ti 的特征吸收峰,这表明 TiO₂ 实现了对 OREC 的柱撑。

2.2 XRD 分析

图 2 为 OREC、Ag@AgCl-TiO₂/OREC 复合材料的 XRD 谱图。由图可见,OREC 在 3.64° 出现了 001 峰,对应 d001 为 2.4473 nm。相比于 OREC, Ag@AgCl-TiO₂/OREC 出现了较弱的 001 峰和 002 峰,表明 OREC 的层状结构遭到一定破坏,出现粘土片层剥离,同时在 25.3°、27.4° 和 33.4° 处出现 TiO₂ 的板钛矿、锐钛矿和金红石峰,在 27.4°、33.4°、46.2°、54.6°、57.2°、67.2°、74.1° 及 76.4° 处分别出现了 AgCl 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331) 及 (420) 衍射峰,同时在 8.30° 及 48.22° 处出现了 Ag 的特征峰。因此,通过溶胶-凝胶法、沉淀及光还原法成功获得了 Ag@AgCl-TiO₂/OREC 复合材料。

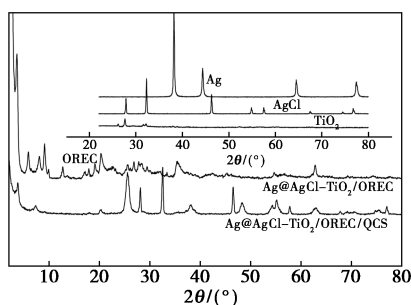


图 2 OREC 和 Ag@AgCl-TiO₂/OREC 的 XRD 谱图
(插图为 Ag、AgCl 和 TiO₂ 的 XRD 谱图)

2.3 SEM 和 TEM 分析

Ag@AgCl-TiO₂/OREC 的 SEM 图和 EDS 谱图见图 3。由图 3(a) 可见,有机累托石成剥离型片层状结构,在层间分散着许多微小颗粒,这可能是

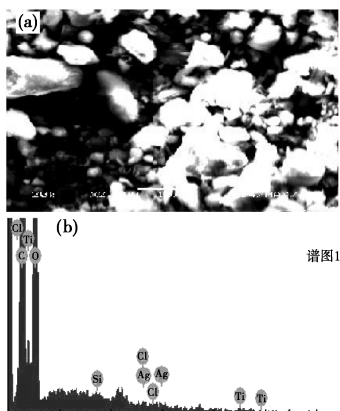


图 3 Ag@AgCl-TiO₂/OREC 的 SEM 图(a)及 EDS 谱图(b)

TiO₂ 聚集体。由图 3(b) 可见, Ag@AgCl-TiO₂/OREC 中含有 Ti、Cl、Ag。其中 Ti 来自于 TiO₂, Cl 来自于 AgCl, Ag 来自于 AgCl 及光还原的 Ag 纳米颗粒。

图 4 为 Ag@AgCl-TiO₂/OREC 复合物的 TEM 图。由图可见,有机累托石成剥离型片层状结构,有机累托石表面及层间分散着许多 TiO₂、AgCl、Ag 纳米粒子及其聚集体,这导致有机累托石具有光催化降解有机污染物的活性。

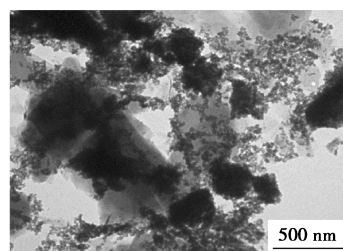


图 4 Ag@AgCl-TiO₂/OREC 的 TEM 图

2.4 UV-Vis 分析

图 5 为 OREC 和 Ag@AgCl-TiO₂/OREC 的 UV-Vis 谱图。由图可见, Ag@AgCl-TiO₂/OREC 相对于 OREC 在波长 250 nm 附近呈现较强而宽的吸收峰,在波长为 320 nm、340 nm 和 380 nm 附近出现新峰,吸收边缘延伸至 450 nm,且在 480~580 nm 范围出现较强的吸收。因此, Ag@AgCl-TiO₂/OREC 在可见光波长范围(390~780 nm)有响应性,其原因在于 AgCl 具有光敏性,光照射下易于部分还原为 Ag⁰,形成表面等离子体 Ag@AgCl,光子能量转移给等离子体,与光谱的电场耦合产生共振,共振的宏观表现为对可见光的吸收。

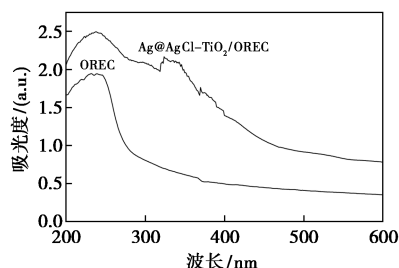


图 5 OREC 和 Ag@AgCl-TiO₂/OREC 的 UV-Vis 谱图

2.5 MO 的吸附/光催化降解分析

OREC、TiO₂/OREC 及 Ag@AgCl-TiO₂/OREC 对 MO 的吸附及光催化降解曲线见图 6。由图可见,OREC 对 MO 去除率最小,为 43.4%,仅由吸附所致。Ag@AgCl-TiO₂/OREC 对 MO 的吸附及光催化降解效果均最好。光照 180 min,其对 MO 去除率达 94%,这是吸附与光催化降解协同效应导致

致的。 $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 具有优异光催化性能的原因在于以下几点: (1) $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 有更多的吸附位点, 良好的吸附性是优异光催化降解性的保证。(2) Ag 表面等离子体可阻止光生电子-空穴的复合, 提高半导体量子率, 拓宽其光谱响应范围。(3) 表面等离子体共振还具有较高的光热转换效率, 提高材料表面局域温度, 活化有机分子, 加快降解反应速率。

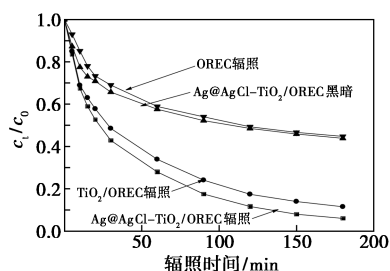


图 6 OREC、 TiO_2/OREC 及 $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 对 MO 的吸附及光催化降解曲线图

使用寿命是考查污水处理剂效能的重要因素之一。图 7 显示了 TiO_2/OREC 及 $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 的重复使用性能。由图可见, $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 第一次和第二次光降解 MO 180min 时的去除率分别高达 92.1% 和 86.9%。循环使用 3 次后去除率仍达 80%, 而 4 次后达可 68.7%, 第 5 次仍达 47.3%, 使用 5 次后去除率下降 49.7%。而 TiO_2/OREC 使用 5 次后去除率下降 54.7%, 表明 $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 相对于 TiO_2/OREC 稳定性好。究其原因在于 Ag 纳米粒子具有较低的 Fermi 能级, 能捕获更多的光子并分离成电子和空穴, 电子更易迁移到 TiO_2 导带上, 空穴传递到 AgCl 表面, 使 Cl^- 被氧化为 $\text{Cl}^\cdot$ 活性物, $\text{Cl}^\cdot$ 氧化甲基橙后又被还原为 Cl^- , 故可重复进行。

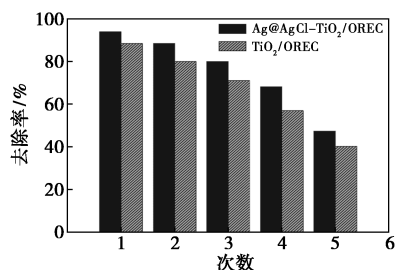


图 7 $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 对 MO 光催化降解的重复性趋势图

2.6 $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 光催化降解 MO 机理初探

$\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 良好的光催化活性取

决于其光催化降解机理。纳米 Ag 和 TiO_2 在光照下易被激发, 尤其是 Ag 纳米粒子表面产生的表面强局域电磁场极大提高了邻近半导体 AgCl 、 TiO_2 对光的吸收, 从而显著提高了半导体中光生载流子的浓度, 生成了更多的电子-空穴对。由于 Ag 纳米粒子具有较低的 Fermi 能级, 使光子分离的电子更易迁移到 TiO_2 导带上, 光生空穴更易向 AgCl 的价带迁移, 从而抑制光生电子-空穴对的再复合, 提高量子率。光生电子被吸附在催化剂表面的 O_2 捕获生成 $\cdot\text{O}_2^-$, 而光生空穴一部分使 Cl^- 氧化为 $\text{Cl}^\cdot$, 另一部分使水氧化为 $\cdot\text{OH}$ 自由基。最终这些活性物 ($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 及 $\text{Cl}^\cdot$) 使污染物分解为 CO_2 、水和矿物酸^[1-4] 如图 8 所示。

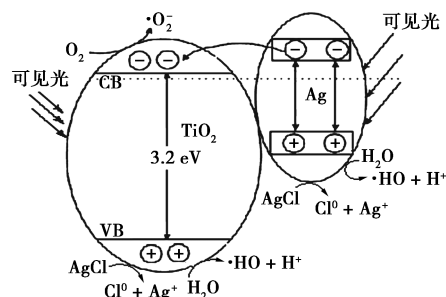


图 8 $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 光催化机理图

3 结语

(1) 通过溶胶-凝胶及煅烧法制备 TiO_2 柱撑有机累托石 (TiO_2/OREC), 进一步利用沉积法及光化学反应获得 $\text{Ag}@\text{AgCl-TiO}_2/\text{OREC}$ 。该复合材料对 MO 在可见光照 180min 时去除率可达 94%, 光催化活性增强原因在于多点吸附位及 $\text{Ag}@\text{AgCl}$ 表面等离子体效应的协同作用。

(2) 制备的复合材料在循环使用 3 次对 MO 去除率仍达 80%。循环使用 4 次可达 68.7%, 循环使用 5 次可达 47.3%, 稳定性高的原因在于 Ag 纳米粒子具有较低的 Fermi 能级, 捕获更多光子并分离成电子和空穴, 电子易到达 TiO_2 导带上, 空穴传递到 AgCl 表面, 使 Cl^- 被氧化为 $\text{Cl}^\cdot$ 活性物, $\text{Cl}^\cdot$ 氧化 MO 后又被还原为 Cl^- , 可重复进行。

参考文献

- [1] 于洪涛, 陈硕, 全燮, 等. 光催化水处理消毒的原理、材料和反应器[J]. 化学进展, 2017, 29(9): 1030-1041.
- [2] 闫世成, 邹志刚. 高效光催化材料最新研究进展及挑战[J]. 中国材料进展, 2015, 34(9): 652-657.

(下转第 120 页)