

蛭石负载 TiO_2 光催化剂的制备与性能

孙 颖 刘 浪 贾殿赠* 刘锦昊

(新疆大学应用化学研究所, 乌鲁木齐 830046)

摘要: 以新疆尉犁工业蛭石为载体, 采用溶胶-凝胶法制备负载型二氧化钛光催化剂, 利用 XRD、TG、SEM、IR 和低温 N_2 吸附-脱附对负载型二氧化钛进行表征, 并以亚甲基蓝为目标降解物对其光催化性能进行研究。讨论了不同 TiO_2 负载量、反应温度和煅烧温度等因素对负载型二氧化钛光催化性能的影响, 结果表明: TiO_2 负载量为 4.0wt%, 反应温度为 40 $^\circ\text{C}$, 煅烧温度为 400 $^\circ\text{C}$ 时, 复合材料光催化效果最好, 经 60 W 紫外灯照射 20 min 后, TiO_2/VMT 复合材料对亚甲基蓝溶液的降解率为 92.08%。

关键词: 蛭石; 二氧化钛; 复合材料; 光催化

中图分类号: O643.36; O641.41+1; TQ426.65

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0040-07

Preparation and Properties of Vermiculite Supported TiO_2 Photocatalyst

SUN Ying LIU Lang JIA Dian-Zeng* LIU Jin-Hao

(Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: Vermiculite supported titania photocatalysts were prepared by sol-gel method. Phase composition, particle morphology, specific surface area of the samples were characterized by XRD, TG, SEM, IR and low temperature nitrogen adsorption-desorption. The photocatalytic performance was evaluated in terms of methylene blue degradation under UV irradiation. The effect of titania content, calcination temperature, reaction temperature on the properties of the photocatalysts was discussed. The results show that Titania/vermiculite composite with 4.0wt% loading of TiO_2 , reaction temperature of 40 $^\circ\text{C}$, calcination temperature of 400 $^\circ\text{C}$ has the highest photocatalytic activity for methylene blue photocatalytic degradation after 60 W UV irradiation for 20 min.

Key words: vermiculite; TiO_2 ; composite; photocatalysis

自 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1]报道在电极上二氧化钛(TiO_2)光催化分解水的现象以来, 以 TiO_2 为代表的半导体光催化材料已得到广泛研究^[2-3]。如今利用二氧化钛半导体材料对有机污染物进行光催化降解正逐渐成为工业化技术, 在土壤、水质和大气的污染治理方面展现出十分光明的应用前景。然而在 TiO_2 半导体光催化剂的实际应用中存在量子效率低, 太阳能的利用率较低, 负载后其光催化活性降低等关键问题, 因而制约其大规模的工业应用。近年来, 许多研究者围绕上述关键问题开展了系列研

究^[4-5], 如在 TiO_2 半导体材料表面沉积贵金属, 与其他金属氧化物、硫化物等半导体复合, 或掺杂无机离子、光敏化剂等方法引入杂质或缺陷、来改善 TiO_2 的光吸收, 提高光降解量子效率及光催化效能。另外, 将 TiO_2 半导体材料纳米化^[6], 也是提高其光催化性能的一个有效途径, 但与之矛盾的是催化剂颗粒越小, 催化剂越难以分离。为了解决这个问题, 通常采用负载的方法, 利用载体(活性炭、多孔硅胶、天然矿物等多孔材料^[7-10])的大比表面积, 强吸附性能; 或具有磁性、便于回收; 或能降低电子和空穴的复合几

收稿日期: 2010-07-05。收修改稿日期: 2010-09-10。

教育部新世纪优秀人才支撑计划(No.NCET-09-0904), 新疆大学自然科学基金(No.BS090116)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jdz0991@gmail.com

率等特性,制备复合催化剂。与单一 TiO_2 悬浮体系相比,这种复合催化剂具有易回收、且能重复使用等优点,成为当前光催化材料研究领域的热点。

蛭石(VMT)是一种天然粘土矿物,属于 2:1 型层状硅酸盐结构,层间含有水分子和可交换性阳离子,结构中还存在大量的活性羟基基团、Lewis 酸等活性中心^[11],因此具有较好的层间阳离子交换能力、膨胀能力、吸附能力等特点。以蛭石为载体,一方面可实现 TiO_2 的固载,有效防止 TiO_2 团聚;另一方面,增强蛭石对有机污染物的吸附,使有机污染物聚集至 TiO_2 的周围,大大提高其光催化降解速率。但目前国内外关于蛭石作为光催化剂 TiO_2 的载体的文章鲜有报道^[12-14]。

本工作以新疆尉犁工业蛭石为载体通过溶胶-凝胶法负载二氧化钛,将前驱物在 400 °C 煅烧 2 h,制备出性能良好的 TiO_2 /VMT 复合材料,以亚甲基蓝为目标降解物对其光催化活性进行研究,初步探讨了负载量、反应温度、煅烧温度等条件因素对复合材料光催化活性的影响,为新疆蛭石的综合利用提供一定的技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪 器

Avanti-25 型高速冷冻离心机(美国贝克曼公司)、HITACHI U-3010 型紫外可见分光光度计、DX-1000 型 X-射线衍射仪(中国丹东方圆仪器有限公司)、STA449C 型热分析仪(德国 NETZSCH 公司)、1430VP 型扫描电子显微镜(德国 LEO 公司)、BRUKER EQUINOX-55 型红外光谱仪(德国布鲁克公司)、JW-BK 静态氮吸附仪(北京精微高博科学技术有限公司)、Z-2000 原子吸收分光光度计(日本日立公司)、自制紫外光照室。

1.2 试 剂

钛酸丁酯(C.P.)、无水乙醇(A.R.)、冰醋酸(A.R.)、亚甲基蓝(浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。蛭石(新疆尉犁,使用前经研细、洗涤、干燥,过 200 目筛,备用),比表面积为 $29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.3 样品制备

采用溶胶-凝胶法^[15],配制一定浓度的钛酸四丁酯/乙醇溶液,冰醋酸(0.2 mL)为抑制剂,加入一定量的干燥蛭石,剧烈搅拌至蛭石充分溶胀后,缓慢滴入乙醇/水溶液,并通过滴加盐酸使 pH 值保持在 3 左右,40 °C 恒温剧烈搅拌得凝胶 ($\text{V}(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4):\text{V}$

($\text{EtOH}):\text{V}(\text{H}_2\text{O})=3:20:1$)。陈化 24 h 后于 80 °C 干燥、研细,400 °C 下煅烧 2 h,得 TiO_2 /VMT 复合材料。原子吸收光谱检测也证明了 TiO_2 在蛭石上的负载量与基于钛酸丁酯与蛭石质量比的计算值基本一致。用同样方法,不加蛭石,可制得 TiO_2 。

1.4 光催化活性测定方法

以亚甲基蓝(MB)为目标降解物,取 10 mL 亚甲基蓝溶液($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)放入石英试管中,加入 10 mg 所制备的光催化剂,于自制的暗室中用 60 W 紫外灯照射一定时间,并伴随振荡,离心分离取上层清液后,测定其吸光度。根据朗伯-比尔定律计算降解率。

2 结果与讨论

2.1 热分析

图 1 分别为 TiO_2 前驱体、蛭石及 TiO_2 /VMT 复合材料前驱体的 TG 和 DTA 曲线。由图可知,从室温到 400 °C, TiO_2 前驱体和 TiO_2 /VMT 复合材料前驱体均发生较大的失重。其中, TiO_2 前驱体在该温度范围内失重率为 34.35%, 在 DTA 曲线上对应一个放热峰,这可能是由于凝胶中的有机物分解所致; 400 °C 以后失重较小, 同时在 400~750 °C 之间有一放热峰,说明 400 °C 则有 TiO_2 生成,这可通过 XRD 得到印证。由蛭石的 TG 曲线可知,从室温到 400 °C,蛭石的失重率为 4.99%,这主要是吸附水和层间与阳离子结合不太紧密的外层水的脱出,400~900 °C 范围内失重主要为脱去与层间阳离子结合较紧密的内层水和结构水所致。 TiO_2 /VMT 复合材料前驱体失重趋势与 TiO_2 前驱体基本一致,从室温到 400 °C 失重率为 10.87%,这可能是由于凝胶中的有

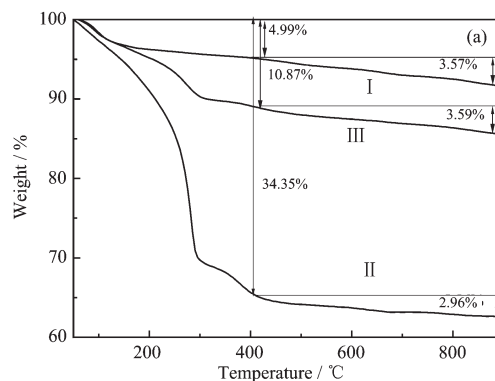


图 1-a TG 曲线(I VMT, II TiO_2 前驱体, III TiO_2 /VMT 复合材料前驱体)

Fig.1-a TG curves of VMT(I), TiO_2 precursor(II), and TiO_2 /VMT composite precursor(III)

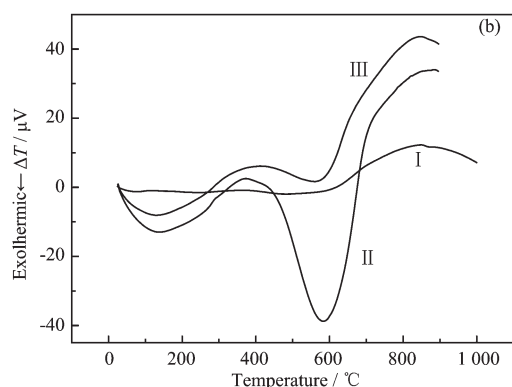


图 1-b DTA 曲线(I VMT, II TiO_2 前驱体, III TiO_2/VMT 复合材料前驱体)

Fig.1-b DTA curves of VMT(I), TiO_2 precursor(II), and TiO_2/VMT composite precursor(III)

机物分解及蛭石中的吸附水、层间与阳离子结合的水分子蒸发所致;400 $^{\circ}\text{C}$ 以后失重较小,这和脱去与蛭石层间阳离子直接接触的强吸附层间水有关。由此我们选择 400 $^{\circ}\text{C}$ 作为制备 TiO_2 和 TiO_2/VMT 复合材料的煅烧温度。

2.2 X-射线衍射分析

图 2 为 TiO_2 、蛭石及 TiO_2/VMT 复合材料的 XRD 图。由 e 可知,商业 TiO_2 具有典型的锐钛矿结构。而自制的 TiO_2 的 XRD(a)上在 2θ 为 25.3° 处也有锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰出现。与商业 TiO_2 (e) 的衍射峰相比,自制的 TiO_2 的所有衍射峰强度减弱,且出现明显的宽化现象,说明采用溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 粒径较小。采用溶胶-凝胶法制备的 TiO_2/VMT (b, 负载量为 13.5wt%)与 VMT(c)的衍射峰相比,在 2θ 为 19.22° 等^[16]处出现蛭石的衍射峰,表明蛭石负载 TiO_2 后,蛭石结构完整。同时还可发现在 25.3° 左右出现了 TiO_2 的特征衍射峰,表明通过溶胶-凝胶法已将 TiO_2 成功负载到蛭石中。此外蛭石负载 TiO_2 后,蛭石在 $2\theta=7.28^{\circ}$ 处的衍射峰消失,且 TiO_2/VMT 复合材料在 8.57° 处出现了一个新的衍射峰,

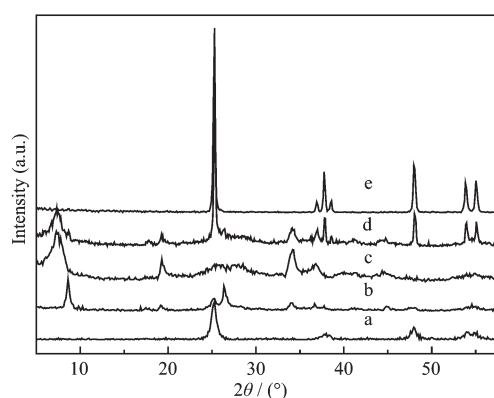


图 2 XRD 图(a: 自制 TiO_2 ; b: TiO_2/VMT 复合材料; c: VMT; d: 商业 TiO_2 与 VMT 物理混合物; e: 商业 TiO_2)

Fig.2 XRD patterns of prepared TiO_2 (a), TiO_2/VMT composite (b), VMT(c), mixture of commercial TiO_2 and VMT (d), and commercial TiO_2 (e)

由这一现象我们可以推测负载的 TiO_2 与蛭石之间存在一定的相互作用,且形成了一种新的复合材料 TiO_2/VMT 。为了证明这一结论,我们又作了下面的实验:将蛭石与商业 TiO_2 物理混合后,测混合物的 XRD。如 d 所示,混合物的 XRD 上所有的衍射峰均为蛭石与商业 TiO_2 的衍射峰的叠加,表明二者只是单纯的物理混合。这进一步说明了通过溶胶-凝胶法制得了一种 TiO_2/VMT 复合材料。

2.3 形貌分析

图 3 为蛭石、 TiO_2 及 TiO_2/VMT 复合材料的 SEM 图。由图 3-a 可知,蛭石呈片状结构,且片层间排布较为紧密。经 TiO_2 负载后,蛭石仍保持片层结构,但表面粗糙,这可能是由于 TiO_2 前驱体均匀地分布在蛭石表面或层间(图 3-c)。将复合材料前驱体于 400 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 2 h 后,形成的 TiO_2/VMT 复合材料的表面或层间出现了一些均匀分布的类球形纳米颗粒(图 3-d),与图 3b 中溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 形貌相似,说明纳米 TiO_2 粒子已嵌入到蛭石层间或负载

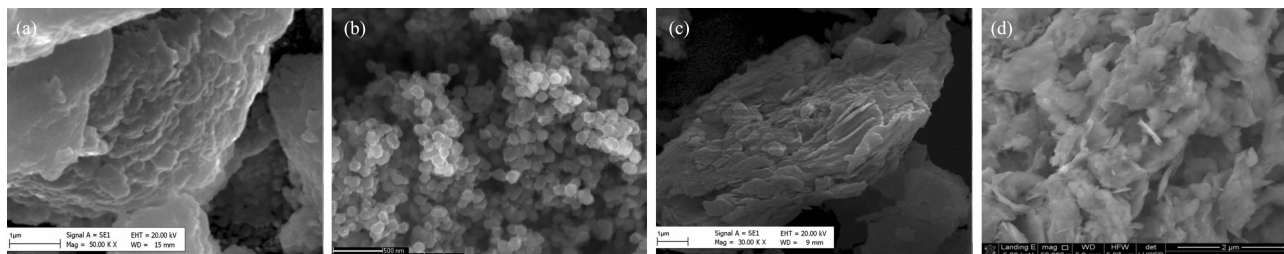


图 3 不同样品的 SEM 图(a: 蛭石; b: 自制 TiO_2 ; c: TiO_2/VMT 复合材料前驱体; d: TiO_2/VMT 复合材料(400 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧))

Fig.3 SEM images of VMT (a), prepared TiO_2 (b), precursor of TiO_2/VMT composite (c), TiO_2/VMT composite calcinated at 400 $^{\circ}\text{C}$ (d)

在蛭石表面。

2.4 红外分析

图 4 为蛭石和 TiO_2/VMT 复合材料的 IR 图谱。比较二者的 IR 图谱可以看出, 蛭石在波数为 995 cm^{-1} 处为 Si-O-Si 和 Si-O-Al 的面内反对称伸缩振动峰, 820 cm^{-1} 处出现 Al-OH 的弯曲振动峰, 465 和 520 cm^{-1} 为 Si-O 弯曲振动和晶格振动的强吸收峰^[17], 表明负载 TiO_2 后蛭石的结构并未发生明显变化。而层间水分子的羟基伸缩振动和弯曲振动峰分别由 3440 和 1642 cm^{-1} 处位移至 3429 和 1637 cm^{-1} , 吸收峰发生红移, 表明 TiO_2 与 VMT 之间存在明显的相互作用, 峰强度降低则是由于在负载过程中的脱水和脱羟基作用引起的。

2.5 比表面积分析

表 1 为不同样品的比表面积, a, b, c 和 d 表示 TiO_2 负载量分别为 $2.5\text{wt}\%$ 、 $4.0\text{wt}\%$ 、 $5.5\text{wt}\%$ 和 $9.0\text{wt}\%$ 时, TiO_2/VMT 复合材料的比表面积。

由表可知, 不同负载量的样品具有不同的比表面积, 且复合材料的比表面积均比蛭石和 TiO_2 大得

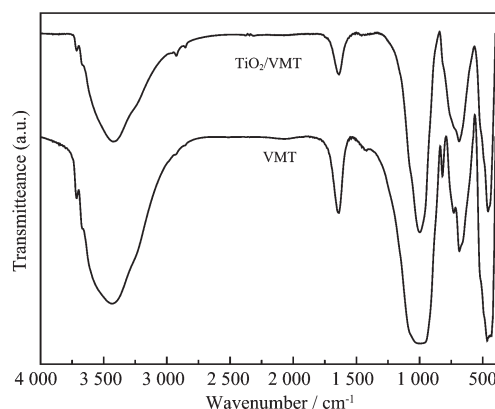


图 4 VMT 及 TiO_2/VMT 复合材料的 IR 图谱

Fig.4 IR spectra of VMT and TiO_2/VMT composite

多, 这说明经负载后, TiO_2 有效的进入到蛭石的层间, 形成所谓的柱撑结构; 同时, 蛭石的比表面积随着 TiO_2 负载量的增加先增大后减小, 说明 TiO_2 的负载量并不是越多越好, 当 TiO_2 负载量为 $4.0\text{wt}\%$ 时, TiO_2/VMT 复合材料的比表面积达到最大, 其比表面积为 $69\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

表 1 不同样品的比表面积($400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧)

Table 1 BET surface area of different samples(calculated at $400\text{ }^\circ\text{C}$)

Sample	a	b	c	d	TiO_2	VMT
BET / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	62	69	62	56	23	29

2.6 光催化活性

2.6.1 不同样品的光催化活性

图 5 为不同样品的光催化活性。对亚甲基蓝溶液进行光照实验, 测得在不加催化剂的情况下, 光照 20 min 后亚甲基蓝的降解率为 5.45% , 光照 40 min 后降解率为 6.71% , 说明亚甲基蓝本身具有一定的光敏性。为检验蛭石本身是否具有光催化活性, 分别在暗室和光照条件下对加入 10 mg 蛭石的亚甲基蓝溶液进行吸光度测试, 并根据朗伯-比尔定律计算降解率, 结果表明蛭石在 60 W 医用紫外杀菌灯下照射 60 min 后对亚甲基蓝溶液的降解率(43.01%)与暗室搅拌下对亚甲基蓝的脱色率 (42.28%) 基本一致, 说明蛭石本身对亚甲基蓝溶液具有一定的吸附能力, 但没有光催化活性。采用溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 ($400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧), 经 60 W 医用紫外杀菌灯照射 60 min 后, 对亚甲基蓝的降解率为 46.22% , 表明制备的 TiO_2 光催化效果不理想, 为了对比, 选用 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的 TiO_2 和商业 TiO_2 (g) 作催化剂, 经紫外光照射 60 min 后, 降解率分别为 67.94% 和 95.45% , 说明制

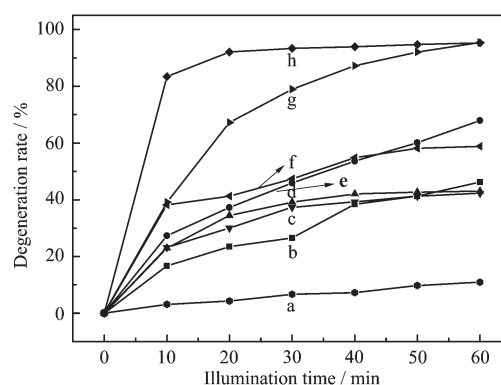


图 5 不同样品的光催化活性(a: 亚甲基蓝(光照); b: TiO_2 ($400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧); c: 蛭石(暗室); d: 蛭石(光照); e: TiO_2 ($500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧); f: TiO_2/VMT 复合材料(暗室); g: TiO_2 (商业); h: TiO_2/VMT 复合材料(光照))

Fig.5 Photocatalytic activity of MB (light, a), TiO_2 calcinated at $400\text{ }^\circ\text{C}$ (b), VMT (dark, c), VMT (light, d), TiO_2 calcinated at $500\text{ }^\circ\text{C}$ (e), TiO_2/VMT composite(dark, f), TiO_2 (commercial, g), TiO_2/VMT composite(light, h)

备的 TiO_2 经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧光催化活性有所提高,但仍明显低于商业 TiO_2 ,这可能是由于制备的 TiO_2 结晶度较低,分散性较差。 TiO_2 经蛭石负载,于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧所得的 TiO_2/VMT 复合材料 (h) 光照时间 20 min 后,降解率已达到 92.08% ,与商业 TiO_2 (67.24% , 20 min) 相比明显提高,一般理论上认为是蛭石对亚甲基蓝的吸附率与 TiO_2 的降解率的加和,但从图中可以看出,光照 20 min 时,蛭石在光照条件下对亚甲基蓝的吸附率为 34.43% , TiO_2 ($400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧) 的降解率为 23.42% ,二者的加和仅达到 57.85% ,明显低于复合材料对亚甲基蓝的降解率。一方面可能是由于蛭石的负载在一定程度上降低 TiO_2 的结晶温度,提高其分散性,使 TiO_2 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时已具有较好的光催化活性,具有一定的工业价值;另一方面,可能是由于蛭石的强吸附能力使亚甲基蓝在 TiO_2 的表面富集,有利于提高 TiO_2 的降解效果。

2.6.2 TiO_2 负载量对光催化性能的影响

图 6 为 TiO_2 负载量对光催化活性的影响。选择煅烧温度分别为 300 和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时所制备的不同 TiO_2 负载量的样品进行比较。由图可见其降解规律一致,即在负载量为 $2.5\text{ wt}\%\sim 5.5\text{ wt}\%$ 的范围内复合光催化剂的催化效果较好,负载量为 $4.0\text{ wt}\%$ 时降解效果最佳,分别达到了 92.08% 和 90.67% 。这可能是由于当 TiO_2 负载量少时,降解不完全;当 TiO_2 负载量过多时,在光照条件下产生的光生电子空穴过多,光生空穴极易与光生电子复合,形成复合带,从而影响了羟基活性基的形成,降低了对紫外光的利用率,造成降解效率下降。对比两条曲线可发现在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧形成的复合材料光催化活性较好。

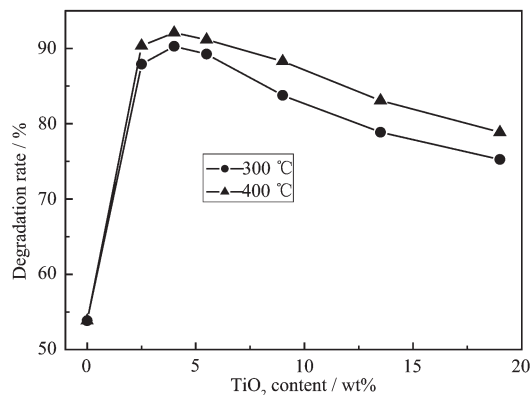


图 6 TiO_2 负载量对光催化活性的影响

Fig.6 Influence of TiO_2 contents for degradation rate

2.6.3 复合反应温度对光催化性能的影响

反应温度是影响 TiO_2 光催化剂性能的重要因

素。选择 TiO_2 负载量为 $4.0\text{ wt}\%$,考察复合反应温度 (30 、 40 和 $50\text{ }^\circ\text{C}$) 对 TiO_2/VMT 复合材料的光催化性能的影响。

如图 7 所示,复合反应温度在 30 、 40 和 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时,制备的 TiO_2/VMT 复合材料对亚甲基蓝的降解率分别为 77.72% 、 92.08% 和 78.92% ,表明该体系复合反应在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时,制备的样品的光催化性能最好。这可能是由于当温度低于 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时, TiO_2 胶粒向硅酸盐层间的插入不充分,残留在蛭石表面的 TiO_2 胶粒和羟基化合物在干燥和高温煅烧过程中容易发生团聚,比表面积减小,光催化活性降低;而当温度高于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时,钛盐中存在的大量羟基化合物与蛭石表面的 SiO_3^{2-} 基团发生交联,溶胶极不稳定,很容易聚沉^[18]。可见温度过高或过低均会导致光催化活性降低。

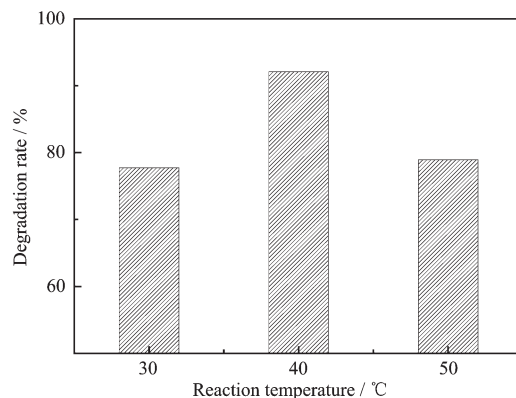


图 7 复合反应温度对光催化活性的影响

Fig.7 Influence of synthesis temperature for degradation rate

2.6.4 煅烧温度对光催化性能的影响

根据样品比表面积的分析结果,发现 TiO_2 负载量为 $4.0\text{ wt}\%$ 时,形成的 TiO_2/VMT 复合材料比表面积最大,故以 TiO_2 负载量为 $4.0\text{ wt}\%$ 的复合材料为例考察了煅烧温度对其光催化性能的影响。

图 8 为不同温度下煅烧 2 h 制备的 TiO_2/VMT 复合材料(TiO_2 负载量为 $4.0\text{ wt}\%$),经 60 W 紫外灯照射 20 min 后对亚甲基蓝溶液的降解率。由上图可知,煅烧温度在 $300\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 范围时, TiO_2/VMT 复合材料的催化效果较好,尤其在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧时所制备的样品的催化效果最好,降解率为 92.08% 。这可能是由于当煅烧温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, TiO_2 的结晶度较好,蛭石结构稳定,且复合材料的比表面积较大;但当煅烧温度低于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时制备的 TiO_2 结晶度差, TiO_2/VMT 复合材料对亚甲基蓝溶液的降解率低;当煅烧温度高于 $400\text{ }^\circ\text{C}$, TiO_2/VMT 复合材料结晶度变好,

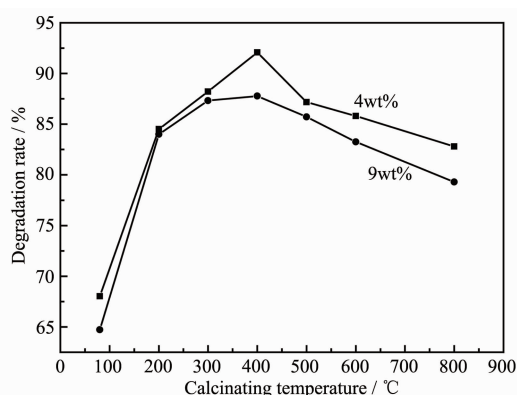


图 8 煅烧温度对光催化活性的影响

Fig.8 Influence of calcination temperature for degradation rate

但随着煅烧温度的进一步升高,一方面可能引起层间塌陷,层间距减小;另一方面当温度高于 400 °C 时, TiO_2 粒子可能与蛭石中的 Na^+ , Mg^{2+} 等金属离子形成钛酸盐^[9],这些金属离子钛酸盐是光生电子和空穴的复合中心,从而导致 TiO_2/VMT 复合催化剂的光催化活性下降。为了对比,我们也考察了 TiO_2 负载量为 9.0wt% 时的复合材料煅烧温度对其光催化性能的影响,由图可知, $\text{TiO}_2(9.0\text{wt}\%)/\text{VMT}$ 复合材料的光催化活性随煅烧温度的变化趋势与 $\text{TiO}_2(4.0\text{wt}\%)/\text{VMT}$ 复合材料一致,但在各个煅烧温度下, $\text{TiO}_2(4.0\text{wt}\%)/\text{VMT}$ 复合材料的催化效果较好。

2.6.5 催化剂用量对光催化性能的影响

选择催化剂的投入量分别为 5、10、15、20、25 mg,光照时间分别选择 20 和 30 min,样品对亚甲基蓝的降解率结果如图 9。从图中可以看出,随着催化剂加入量的增加,对亚甲基蓝的降解率逐渐增加,但当催化剂的用量大于 10 mg 时,降解效果增加幅度

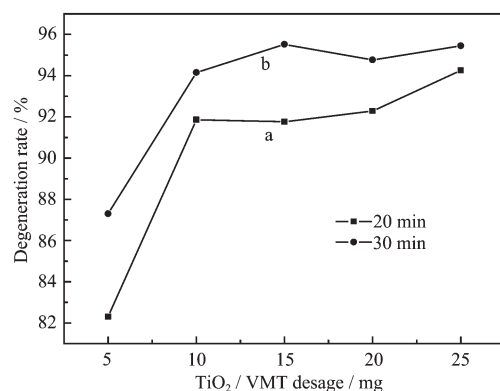


图 9 催化剂用量对光催化活性的影响

Fig.9 Influence of photocatalysis dosage for degradation rate

较小,从经济的角度考虑,因此选择催化剂的用量为 10 mg。

2.6.6 催化剂的可重复利用性

通过对亚甲基蓝降解率的重复测定,检测了 TiO_2/VMT 复合材料的催化活性及其可重复利用率。 TiO_2/VMT 复合材料选择 TiO_2 负载量为 4.0wt%,反应温度为 40 °C,煅烧温度为 400 °C。实验条件为:亚甲基蓝溶液浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,样品用量为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,紫外灯功率 60 W,光照时间 20 min。催化剂每次使用后用蒸馏水和工业酒精反复洗涤,80 °C 快速烘干。实验结果如图 10 所示,催化剂经过 3 次重复使用,对亚甲基蓝溶液降解率仍达 80.22%,可见该催化剂具有较好的光催化活性和可重复利用性。但经过重复使用后,该催化剂对亚甲基蓝溶液的光降解率有所降低,一方面可能是由于催化剂对亚甲基蓝溶液的降解率包括蛭石吸附和光催化降解两部分,虽然负载量为 4.0wt% 时,复合材料的降解效果最好,但是不能保证蛭石吸附的有机物被二氧化钛完全降解。经过洗涤难以彻底清除残留在催化剂表面的中间产物,即催化剂会受到污染;另一方面,负载在蛭石中的 TiO_2 经洗涤后可能部分流失,从而导致催化剂光催化活性降低^[20]。

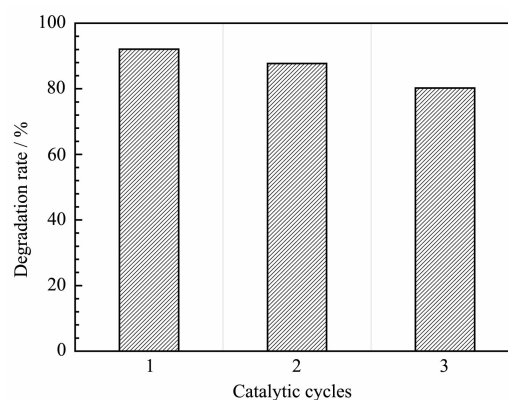


图 10 催化剂的可重复利用性

Fig.10 Catalytic performance after recycling

参考文献:

- [1] Honda K, Fujishima A. *Nature*, **1972**,**238**:37-40
- [2] Li H X, Zhang X Y, Huo Y N, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**,**47**:4410-4414
- [3] Dai K, Peng T Y, Chen H, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**,**43**:1540-1545
- [4] Guijarro N, Lana-Villarreal T, Mora-Sero I, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:4208-4214

- [5] Li H X, Bian Z F, Zhu J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**:4538-4539
- [6] Jin M, Zhang X T, Nishimoto S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:658-665
- [7] Robert D, Piscopo A, Heintz O, et al. *Catal. Today*, **1999**, **54**: 291-296
- [8] Zhu H Y, Orthman J A, Li J Y, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**:5037-5044
- [9] Aranda P, Kun R, Martín-Luengo M A, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**(1):84-91
- [10] Wu Y M, Xing M Y, Zhang J L, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, **97**:182-189
- [11] LI Xue-Mei(李雪梅), LIAO Li-Bing(廖立兵), CENG Qing-Yun(曾青云), et al. *Chin. J. Geochem. (Kuangwu Yansh Diqu Huaxue Tongbao)*, **2007**, **26**:410-418
- [12] WU Zhi-Bao(吴子豹), HUANG Miao-Liang(黄妙良), WANG Wei-Hai(王维海), et al. *Acta Mineralog. Sinica(Kuangwu Xuebao)*, **2007**, **27**:11-17
- [13] Machado L C R, Torchia C B, Lago R M. *Catal. Commun.*, **2006**, **7**:538-541
- [14] Manova E, Aranda P, Martín-Luengo M A, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**, **131**:252-256
- [15] Keshmiri M, Troczynski T, Mohseni M. *J. Hazard. Mater.*, **2006**, **128**:130-137
- [16] Long R Q, Yang R T. *J. Catal.*, **1999**, **186**:254-268
- [17] Kooli F. *Langmuir*, **2009**, **25**(2):724-730
- [18] Wu Z. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **2001**, **3**:231-236
- [19] CHEN Xiao-Quan(陈小泉), LI Fang-Bai(李芳柏), LI Xin-Jun(李新军), et al. *Soil Environ. (Turang Yu Huanjing)*, **2001**, **10**:30-32
- [20] Rao K V S, Subrahmanyam M, Boule P. *Appl. Catal. B*, **2004**, **49**:239-249