维普资讯 http://www.cqvip.com

溶胶-凝胶法制备磁载光催化剂

黄 河 蒋展鹏 杨宏伟 李睿华
(清华大学环境科学与工程系，北京 100084)

摘 要 悬浮态的光催化反应器相比固载的光催化反应器有更高的光催化效率。但是如何在光催化反应完成后使催化剂与水溶液的分离，成为了一个关键的问题。本研究采用溶胶-凝胶法将二氧化钛直接沉积在磁性颗粒的表面，制备出了磁载的光催化剂。这种催化剂在保留了磁性能具有可磁分离的基础上又具有很好的光催化降解效果。

关键词 光催化剂 反应器 复合 磁载

Synthesis of a kind of photocatalyst carried by magnetic particle by sol-gel method

Huang He Jiang Zhanpeng Yang Hongwei Li Ruihua
(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Photocatalysis with suspended photocatalyst is more efficient than that with supported photocatalyst. But the separation of suspended photocatalyst in water solution is a critical problem. In this research, nano-sized photocatalyst carried by magnetic particle is prepared by co-precipitation and sol-gel methods. This mixed catalyst shows good performances in both photocatalytical character and magnetic character.

Key words photocatalyst; reactor; combination; magnetic carry

1 研究背景

目前在水溶液光催化氧化研究中应用的反应器，就催化剂的存在形态而言主要有悬浮态光催化反应器和固载型光催化反应器[1]。由于较好地解决了反应后光催化剂与水分离的问题，固载型的光催化剂受到越来越多的关注。但是很多研究表明，在相同的条件下，由于光催化剂表面积不同，在水中分布状态不同等原因，悬浮态光催化反应器的催化效率要明显高于固载型光催化反应器[2]。因此，只要找到适当的方法，解决光催化剂与水溶液分离的问题，悬浮型的光催化反应器必然会有更为广阔的应用前景。

磁分离技术在选矿工业中已经被广泛运用[3]，采用永磁或电磁的磁选设备也已有定型的产品。磁分离技术还被用于水净化过程的澄清和脱色[4,5]。水溶液中的磁性颗粒可以在一定的磁场条件作用下，从水溶液中分选出来[6]。

为了促进光催化剂在水溶液中的分离，本文对磁性颗粒与光催化剂的结合进行了研究，以磁性颗粒为载体，表面附着二氧化钛形成复合的磁载光催化剂。采用溶胶-凝胶法，使二氧化钛在水解-聚合的过程中直接在磁性颗粒的表面沉积。制备出的复合催化剂具有一定的磁性能而且表现出良好的光催化降解效果。

2 试验方法

复合催化剂的制备过程，主要包括2个步骤：磁性颗粒的制备和复合磁载光催化剂的制备。磁性颗粒除本研究自行制备得到以外，还有直接从北京矿冶研究二院获得的磁粉样品(BMS-4)。

2.1 共沉淀法制备磁性颗粒

自行制备磁性颗粒采用向Xmol的$MeCl_2$与2Xmol的$FeCl_3$的混合溶液中加入沉淀剂的方法。具体步骤如下：

取1 mol/L的$ZnCl_2$溶液25 mL与1 mol/L的$FeCl_3$溶液50 mL混合。充分搅拌均匀，然后在强搅拌的条件下向混合溶液中逐步加入5%的氨水，溶液中逐渐有沉淀析出，最后将混合溶液中的pH值控制在11左右。

将所得的沉淀用去离子水洗涤然后离心分离，去除残余的Cl^-、NH_4^+和氨水。经过反复的洗涤，将上清液的pH值降到8左右。所得的沉淀，在干燥箱

基金项目：国家自然科学基金项目(20177011)
收稿日期：2003-02-29；修订日期：2003-05-11
作者简介：黄河(1978~)，男，硕士，主要从事水处理技术与理论研究工作。

维普资讯 http://www.cqvip.com

中以103—105℃左右的温度经过一定时间的干燥，去除非结晶水分。然后在马弗炉中以550℃煅烧2 h，得到带有磁性的铁氧体颗粒。

2.2 溶胶-凝胶法制备磁载复合光催化剂

利用钛金属的醇盐(钛酸四丁脂)水解制备溶胶进而制备二氧化钛光催化剂的方法在很多文献上已经有详细的研究，其中对于钛酸四丁脂、乙醇和水的混合体系，Samuneva等[7]的研究做出了详细的相图。

本研究先将30 mL的钛酸四丁脂加入到40 mL的乙醇溶液中，混合均匀。然后将一定质量的磁性颗粒加入到上述溶液中，在超声的条件下均匀10 min。所得的混合液再在搅拌的条件下，逐渐加入适量纯水。可以在水中加入少量的醋酸来减缓水解速度，提高沉积效果。所得的溶胶根据磁性颗粒的成分以及用量的不同呈现不同的颜色。

本研究中制备了2种催化剂：一种为加入前述方法制得的铁氧体粉末0.5 g到钛酸四丁脂和乙醇的混合溶液中制得磁载光催化剂A；另一种为加入3 g BMS-4磁粉到钛酸四丁脂和乙醇的混合溶液中制得磁载光催化剂B。

将上述溶胶与颗粒的混合物在70℃的温度下老化一段时间后，变成凝胶再继续保持恒温干燥去除水分，最后得到干燥的粉末。此时沉积在磁性颗粒表面的二氧化钛还属于无定型态，用X射线衍射(XRD)检测没有任何特征峰。所以，还必须将无定型的催化剂粉末放入马弗炉中煅烧。

马弗炉中的煅烧过程对催化剂存在不同方面的影响。一方面，催化剂表面的二氧化钛要转化为催化活性最佳的锐钛矿晶型需要一定的温度，一般研究表明应在400—600℃之间[8]。过高的温度下二氧化钛将转化为金红石晶型。另一方面，高温下固相间的反应，有助于加强二氧化钛与磁性颗粒之间的结合键。此外，煅烧过程中，晶粒尺寸将增长，整个催化剂的有效表面积会变小。

因此，本研究中选择将催化剂在450℃的条件下煅烧3—4 h，即得到转变为锐钛矿晶型的磁载光催化剂。

3 磁载光催化剂的性能

分别采用透射电子显微镜(TEM)、XRD、VSM磁强计以及自制的光催化反应器对上述制得的磁载光催化剂的各项性能进行了测定。

3.1 催化剂的透射电镜照片

通过透射电镜很明显地观测到了二氧化钛在磁性颗粒外表面沉积包覆的效果。磁性颗粒与二氧化钛之间的结合也相当紧密(图1和图2)。

图1 磁载光催化剂A的TEM照片

Fig.1 TEM picture of photocatalyst A carried by magnetic particle

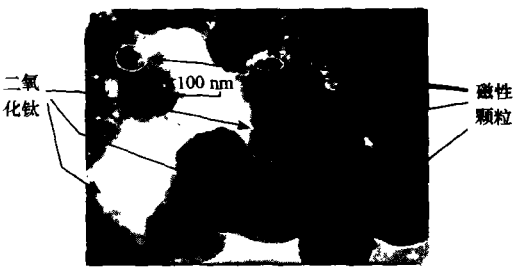

图2 磁载光催化剂B的TEM照片

Fig.2 TEM picture of photocatalyst B carried by magnetic particle

3.2 催化剂的XRD分析

通过X射线衍射，可以测定催化剂表面的晶型。在磁性颗粒所占比重较小的情况下，催化剂A的表面在XRD衍射的精度下已经全部是二氧化钛的锐钛矿晶型，如图3所示。而在磁性颗粒所占比重较大的情况下，催化剂B表面仍有一部分磁性颗粒。从图4中可见，除了锐钛矿的特征峰外还有一些锶铁氧体($SrFe_{12}O_{19}$)的杂峰。

3.3 催化剂的磁性能

经过LDJ 9600 VSM磁强计测定，磁载光催化剂A的比饱和磁化强度为4.201 emu/g，磁载光催化剂B的比饱和磁化强度为17.73 emu/g。

催化剂的比饱和磁化强度随着磁性颗粒所占比重减少而减小，但是磁滞回线的形状保持不变。从磁滞回线的形状对比来看，光催化剂A的抗矫顽力很小，要明显小于催化剂B，如果用在磁分离中将会是比较理想的软磁性物质。

3.4 催化剂的光催化性能

为了检验催化剂的光催化性能，在自制的悬浮态光催化反应器中对模型化合物进行了降解试验，对每种催化剂的测试采用相同的试验条件。并且在条件几乎相同的反应器内，采用固载型的光催化剂进行了对比试验。

维普资讯 http://www.cqvip.com

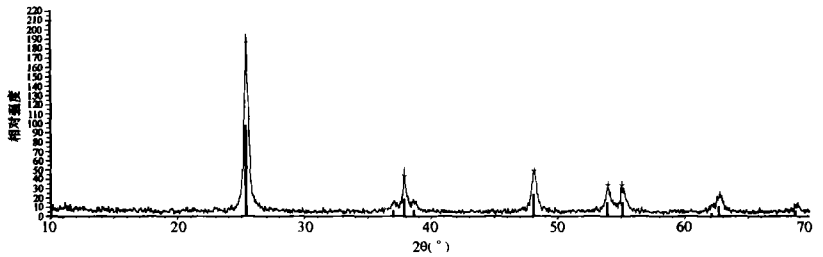

图 3　复合磁载光催化剂 A 的 XRD 图

Fig.3　XRD picture of photocatalyst A carried by magnetic particle

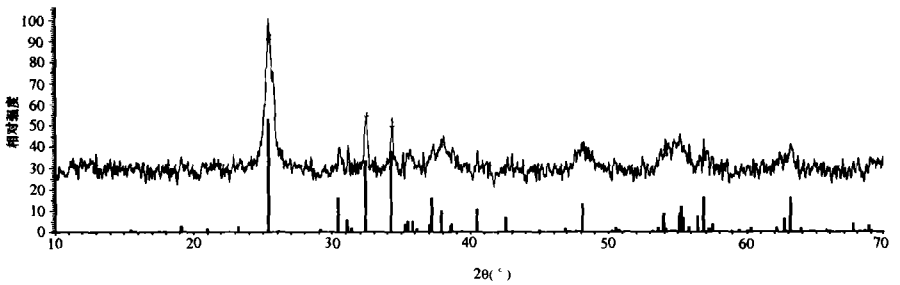

图 4　复合磁载光催化剂 B 的 XRD 图

Fig.4　XRD picture of photocatalyst B carried by magnetic particle

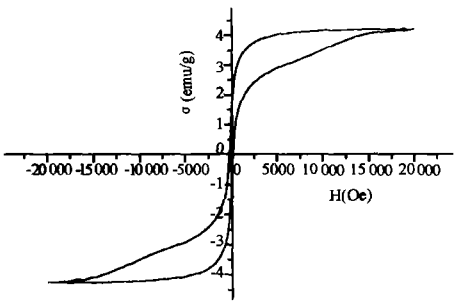

图 5　磁载光催化剂 A 的磁滞回线

Fig.5　Magnetic hysteresis loop of photocatalyst A carried by magnetic particle

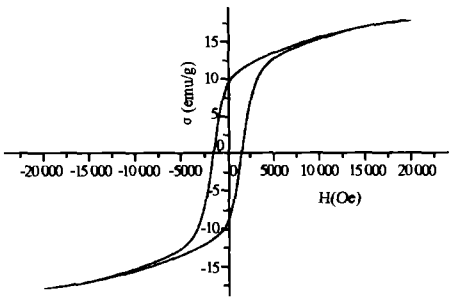

图 6　磁载光催化剂 B 的磁滞回线

Fig.6　Magnetic hysteresis loop of photocatalyst B carried by magnetic particle

试验的条件为:紫外线波长 254 nm,紫外灯功率 16 W;反应温度为室温,反应器内催化剂浓度为 0.6 g/L;模型化合物为活性艳红 X-3B,起始浓度 20 mg/L。

从图 7 中可以看出,催化剂的吸附能力比较差,反应器中的单纯光降解效果也很小。而光催化降解的效果在 120 min 时则可以达到 95% 以上。

图 8 是几种光催化反应对模型化合物降解速率的对比。P25 为 Dugessa 公司生产的纯二氧化钛粉末。从图中可以看出,本研究中制备的磁载光催化剂对比纯二氧化钛粉末催化效果虽略有一定的降低,但是对比固载型的光催化反应器,催化降解效果有显著的提高。更重要的是,出水中纯二氧化钛粉末 P25 难以与水分离,而磁载光催化剂在磁场作用下是容易被分离的。

3.5　磁载光催化剂的稳定性测试

本研究对于分离后的锌铁磁载二氧化钛光催化剂 A 进行了活性艳红 X-3B 的光催化活性的稳定性检测,经过 6 次重复试验,得到催化剂的重复使用效果,如图 9 所示。

其中起始试验的条件为:光催化剂浓度 1 g/L,活性艳红初始浓度 20 mg/L,紫外线波长 254 nm,紫外灯功率 16 W,反应温度为室温。重复试验的光催化剂浓度为上一次试验所分离回收的光催化剂质量

维普资讯 http://www.cqvip.com

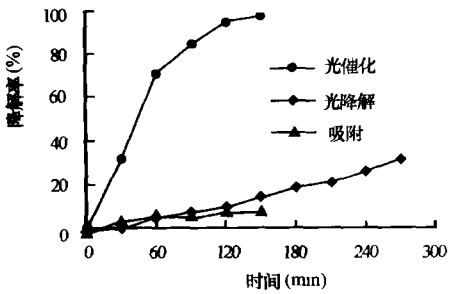

图7 反应器中的光降解以及催化剂A的吸附情况

Fig.7 Photodegradation and adsorption of photocatalyst A in the reactor

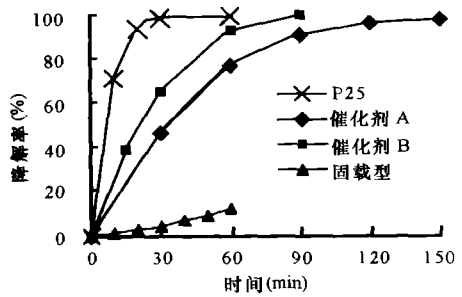

图8 各种催化剂对模型化合物的降解效果对比

Fig.8 Comparison among model compound degradation rates by all photocatalysts

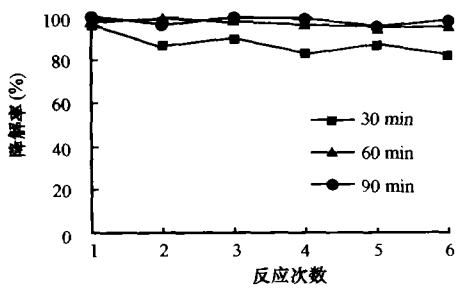

图9 磁载光催化剂A光催化稳定性测试

Fig.9 The photocatalytic stability test of photocatalyst A by magnetic particle

与反应器中水溶液体积(定值2.2 L)的比值,其他条件都与初始试验条件相同。在6次连续重复试验结束以后,将剩余的催化剂抽滤后烘干称重,得到剩余催化剂的质量为1.8 g,催化剂质量损失将近20%。

试验结果表明,本研究中制备的光催化剂的稳定性很好,在连续重复使用多次后光催化反应效果几乎没有变化。根据试验结果分析,在第一次试验时由于反应器和分离过程中各种容器边壁的黏附造成的催化剂质量损失最大。所以30 min时的降解率在第二次反应时降低到87%,后几次一直保持在85%左右。而60 min和90 min的降解率,由于接近了降解终点,所以变化都不大。

虽然经过多次使用,在整个试验过程中,催化剂的悬浮液一直呈现与催化剂粉末形态时相近的颜色,没有杂色出现。从悬浮液中分离出来的催化剂仍保持原来形貌,烘干后在磁场下表现出很好的磁性,说明悬浮的催化剂负载牢固性较好。

4 总 结

本研究中通过溶胶-凝胶过程使二氧化钛粒子在磁性颗粒表面的沉积制备了磁载光催化剂。在溶胶-凝胶过程以前,应先让磁性颗粒在有机溶液中均匀分布,这对于整个沉积的过程有两点有利影响:首先一些反应的前体物可以吸附在磁性颗粒的表面,而使得其水解反应在磁性颗粒的表面发生;其次由于固体磁性颗粒在有机溶液中存在带来的低表面能,使得水解产物易于在催化剂表面沉积。

经过适当温度煅烧处理后的催化剂,二氧化钛与磁性颗粒之间结合紧密。催化剂在保留了一定磁性能的基础上有很好的光催化效果,大大超过固载型光催化反应器的降解效果,是一种值得进一步研究开发的高效光催化剂。

参 考 文 献

[1] 邢核,王怡中. 多相光催化水处理技术发展过程中反应器研究的现状及发展趋势,环境科学,**2001**,22(4):23—27

[2] A. D. Modestov, O. Lev. Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO_2. Journal of Photocchemistry and Photobiology A: Chemistry,**1998**,112:261—270

[3] P. Parsonage. Selective magnetic coating for mineral separation, Trans. Instrum. Miner. Metall. (Sect. C: Miner. Process. Extr. Metall.,**1984**,93:37—44

[4] Dixon D.R., Pristley A.J. The SiroflocTM process for water clarification and decolourisation. CSIRO Division of Chemical and Wood Technology, Research Review,**1985**

[5] N.A. Booker, R.B. Brooks, Scale-up of the rapid sewage treatment Sirofloc (TM) process. Proc. Safety Environ. Protect.,**1994**, 72 (B2): 109—112

[6] G. Moffat, R.A. Williams, C. Webb, R. Stirling. Selective separations in environmental and industrial processes using magnetic carrier technology. Miner. Eng.,**1994**,7:1039—1056

[7] B. Samuneva, V. Kozhukharov, Ch. Trapalis, R. Kranold. Sol-gel processing of titanium-containing thin coatings: part I Preparation and structure. Journal of Material Science, **1993**, 28:2353—2360

[8] 姜鸿基,李彦锋,叶正芳,等. 纳米 TiO_2 光催化剂的制备及在降解有机物方面的研究进展. 功能材料,**2002**, 33(4):360—362

(责任编辑:刘 颖)