

文章编号:1007-6492(1999)01-0039-03

玻璃微球附载复合光催化剂降解有机磷农药

张新荣 杨 平 赵梦月

(郑州工业大学化工学院,河南 郑州 450002)

摘 要: 研究以四异丙醇钛 $[\text{Ti}(\text{iso}-\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$ 异丙醇铝为原料,以空心玻璃微球为载体,用溶胶-凝胶法制备可飘浮附载型 $\text{TiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ /玻璃复合光催化剂的过程,同时利用附载型复合光催化剂降解有机磷农药.结果表明:复合光催化剂 TiO_2 和 Al_2O_3 物质质量比存在最佳值, $n(\text{TiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=97/3$ 时,光催化活性最高,其活性是 Degussa P-25 TiO_2 的 1.5 倍,短时间内,可将低浓度有机磷农药完全降解.另外,焙烧时间和温度也是影响光催化活性的因素,并用 XRD 对其物相进行表征.

关键词: 复合光催化剂; $\text{TiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; 空心玻璃微球; 农药

中图分类号: O 627.51;O 644.19 **文献标识码:** A

近年来,催化剂的固定,制备附载型光催化剂,已越来越引起学者们的关注.我们教研室先后在玻璃纤维^[1,2]、玻璃片^[3,4]、玻璃微珠^[5]上附载 TiO_2 薄膜光催化剂,对附载型光催化剂进行了系统的研究,并用于有机磷农药的降解,取得了满意的结果,在短时间内,将多种有机磷农药降解至 PO_4^{3-} .马颖等^[6]在洁净的玻璃表面上制备透明的 TiO_2 薄膜,用于染料降解,并对其机理进行探讨.近来,学者们对于二元半导体复合也进行了许多研究^[7],这些复合半导体几乎都表现出高于单个半导体的光催化性质.然而,制备附载型复合光催化剂很少见报道.本文利用 Sol-gel 法在空心玻璃微球上附载 $\text{TiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 制成飘浮附载型复合光催化剂,并对其活性评价、表征.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以发电厂粉煤灰中回收得来的空心玻璃微球作载体,先用稀盐酸浸泡 1h,再用清水重复洗涤,然后在 140℃ 烘干,筛出粒径为 120 μm 的微球备用.玻璃微球的主要成份是 SiO_2 56%, Al_2O_3 30%, Fe_2O_3 5%,熔点为 1200℃.

AlOOH 溶胶的制备:将一定量的异丙醇铝,在快速搅拌下,分批加入 90℃ 蒸馏水中,全部加完后,继续搅拌 1h 左右,调至 pH=4,再搅拌一段时间,然后陈化 16h 以上,待浸入玻璃微球.

$\text{Ti}(\text{OH})_4$ 溶胶的制备:稀硝酸溶液与异丙醇组成溶液 I,钛酸异丙酯与异丙醇组成溶液 II,在磁力搅拌器的充分搅拌下,将溶液 I 慢慢加入溶液 II 中.上述操作在室温、无尘、干燥空气下进行,将最后形成的胶体溶液陈化 16h 以上,待浸入玻璃微珠.

溶胶制好后,将一定量的空心玻璃微球分别浸于 AlOOH 溶胶和 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 溶胶,进行一次或多次浸渍.每次浸后,干燥、焙烧,最后在不同温度、时间下焙烧处理.

1.2 催化剂表征

晶相分析采用 $\text{D}/\text{max}-3\text{A}$ 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 40kV×25mA.

1.3 催化活性评价

光降解反应在光反应器中进行,双层夹套石英玻璃管,内层放置光源,中间层为冷凝水,最外层为反应液,以钼兰比色法分析降解生成的 PO_4^{3-} 含量.本实验以敌百虫为例,以光降解率 η 作为活性评价标志

$$\eta = \frac{P_t}{P_0} \times 100\%$$

式中: P_t ——光照 t 时降解液中无机磷含量;
 P_0 ——光照前总有机磷含量.

2 结果与讨论

收稿日期:1998-12-14;修订日期:1999-01-14
基金项目:国家科委重点科技攻关项目(920-05-02)
作者简介:张新荣(1971-),女,河南省太康县人,郑州工业大学硕士研究生.

2.1 复合光催化剂的光催化活性

2.1.1 TiO₂·Al₂O₃ 物质的量比对光催化剂活性的影响

复合半导体各组分的比例对其广催化活性有很大影响,一般存在最佳值.TiO₂·Al₂O₃ 物质的量比对所制复合光催化剂活性影响见表 1.

表 1 复合光催化剂TiO₂·Al₂O₃ 物质的量比对其光催化活性的影响 %

温度/℃	时间/h	TiO ₂ 的摩尔分数/%							
		12	25	50	75	90	94	97	98.5
550	3	12.7	15.3	20.3	26.8	29.2	38.3	43.1	33.4
	5	14.5	16.7	22.4	28.0	32.5	39.8	50.3	36.2
	7	16.2	18.2	23.6	27.1	34.6	42.5	57.8	38.1
600	3	16.5	17.8	24.9	29.2	40.7	50.9	63.0	55.2
	5	18.9	20.2	29.2	32.8	46.1	68.4	77.5	62.4
	7	17.2	18.4	27.8	31.0	41.9	66.0	72.6	60.6
650	3	16.6	20.2	26.8	34.1	37.6	39.5	65.3	39.5
	5	15.6	19.3	25.2	27.4	30.4	38.3	60.1	39.4
	7	13.9	16.7	23.5	25.8	28.1	36.8	53.5	37.2

说明:敌百虫初始浓度 $5\times10^{-5}\text{ mol l}^{-1}$,溶液初始pH=6.5,固定光照时间 $t=30\text{ min}$

从表 1 中可以看出,随着TiO₂ 含量增加,光解率增加,并存在一个最佳值.TiO₂ 含量(摩尔分数)为 97%时,光解率最大值 $\eta=77.5\%$,是同样含量纯Degussa P-25 TiO₂ 活性的 1.5 倍.复合型催化剂活性的增加,一方面是由于Sol-gel 法所制催化剂的比表面大,另外,提高光催化剂活性的一个方法就是增加光致电子和光致空穴向被氧化物种转移的速率以此阻止电子和空穴的重新复合.这可以通过制备复合光催化剂得以实现.通过在光催化剂表面结合一种比TiO₂ 有更强吸附能力的半导体来吸附溶液中被氧化物种,以达到迅速捕俘空穴的目的,这样所产生的空穴氧化剂(如·OH)才能迅速移到吸收位与被氧化物反应.本文所制复合光催化剂中,Al₂O₃ 就是高效吸附半导体.Al₂O₃ 吸附有机磷农药,使TiO₂ 周围有机磷浓度比溶液中要高,有机物迅速吸附,直接或间接地成为h⁺和e⁻的俘获剂,这样,复合光催化剂与同样量的纯Degussa P-25 TiO₂ 相比,复合光催化剂中TiO₂ 的活性位更有效应,且平衡了非光活性Al₂O₃ 所带来的活性损失,相应地提高了光催化剂活性.

2.1.2 活化条件对光催化活性的影响

将所制催化剂在不同温度、时间下焙烧处理,并进行活性评价,以n(TiO₂)/n(Al₂O₃)=97/3 复合光催化剂为例.结果如表 2 所示.

从表 2 中可以看出,焙烧时间和温度存在一个适宜的范围.本实验条件下,在 600℃下焙烧 5h 时复合光催化剂活性好,同时从表 2 中还可以

看出,浸渍次数对光催化活性有影响,在同样的焙烧温度和时间下,浸渍 3 次的催化剂活性明显高于浸 1 次的.

表 2 焙烧时间和温度对光催化活性的影响

温度/℃	时间/h	浸 1 次	浸 3 次
550	3	29.8	43.1
	5	38.3	50.3
	7	42.0	57.8
600	3	44.5	63.0
	5	50.3	77.5
	7	43.2	72.6
650	3	46.5	65.3
	5	41.8	60.1
	7	30.5	53.5

2.2 复合光催化剂的表征

2.2.1 光催化剂的 X 射线衍射分析

对复合型催化剂作 X 射线衍射.分析结果是:玻球的主要成分是 Al₂SiO₅,与JCDPS 卡片 211272(锐钛矿型)和 211276(金红石型)比较发现,在 600℃焙烧时,催化剂中TiO₂ 为锐钛矿型,未发现金红石型.一般情况下,锐钛矿型催化活性优于金红石型,且二者按一定比例共存时,光催化活性更好.所制催化剂 600℃焙烧并未出现金红石型,活性却优于Degussa P-25 TiO₂,一方面是所制催化剂为纳米级,比表面大;另一方面,与具有吸附性的 Al₂O₃ 有关.

2.2.2 玻璃微球表面TiO₂ 附载量

将多次、一次浸渍,不同温度、时间下焙烧处

理的表面负载有 TiO_2 的复合光催化剂 $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 玻球, 粉碎研磨后, 准确称量放入浓 H_2SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 混合液中, 加热至沸溶解 TiO_2 , 经分离和定容后, 用 H_2O_2 显色, 在波长 410 nm 处, 用分光光度法测量 TiO_2 附载量. 按下式计算 TiO_2 附载量:

$$\text{TiO}_2 \text{ 附载量} = \frac{\text{TiO}_2 \text{ 重量}}{(\text{玻球} + \text{TiO}_2) \text{ 重量}} \times 100\%$$

研究表明^[9], 当 TiO_2 附载量在 5% ~ 20% 时有最高的光助氧化量子效应. 本实验条件下所制复合光催化剂, 浸 1 次样催化剂 TiO_2 , 含量为 4.8%, 浸 3 次样为 8.2%. 由表 2 知, 浸 3 次催化剂活性优于浸一次的, 原因是 TiO_2 含量增加, 相应活性增加. 而浸渍次数相同的复合光催化剂 $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ /玻球, 其活性与 TiO_2 含量并不是完全成正比, 这表明复合光催化剂活性除与 TiO_2 含量有关外, Al_2O_3 也有一定作用, 即本文提到的吸附作用.

3 结论

- (1) 用 Sol-gel 法所制复合光催化剂比表面大、活性高, 最高值是纯 Degussa P-25 TiO_2 的 1.5 倍.
- (2) 复合光催化剂中 Al_2O_3 起吸附作用, 可提高光催化剂活性, $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的物质质量比存在

一最佳值 97/3.

参考文献

[1] CHEN Shi-fu, ZHAO Meng-yue, TAO Yue-wu. Photocatalytic degradation of organophosphorous pesticides using TiO_2 supported on fiber glass [J]. Microchem J, 1996, 54(2): 54-58.

[2] 陈士夫, 赵梦月, 陶跃武. 玻璃载体 TiO_2 薄层光催化降解久效磷农药[J]. 环境科学研究, 1996, 9(1): 49-53.

[3] ZHAO Meng-yue, CHEN Shi-fu, TAO Yue-wu. Photocatalytic degradation of organophosphorous pesticides using thin films of TiO_2 [J]. J Chem Tech Biotechnol, 1995, 64(4): 339-344.

[4] 陈士夫, 赵梦月, 陶跃武. 玻璃纤维附载 TiO_2 光催化剂降解有机磷农药[J]. 环境科学, 1996, 17(4): 33-35.

[5] 梁新. 玻璃微球附载 TiO_2 光催化剂的制备与表征[D]. 郑州: 郑州工业大学化工学院, 1996. 20-23.

[6] 马颖, 姚建年. 罗丹明 B 在 TiO_2 薄膜和 P-25 涂层催化下光反应的比较[J]. 感光科学与光化学, 1998, 16(2): 117-121.

[7] SERPONE N J. Elechem Soc [M]. 1996, 135(8): 2760-2764.

[8] HELLER A. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air [M]. Amsterdam: Elsevier, 1993. 139-141.

Photodegradating Organophosphorous Pesticides with $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ Composite Photocatalyst Attached to Hollow Glass Microbead

ZHANG Xin-rong, YANG Ping, ZHAO Mengyue

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China)

Abstract This paper studies the preparation of $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ composite photocatalyst attached to the hollow glass microbeads surface by thermal decomposition and calcination of colloidal solution made from hydrolysis of titanium tetraisopropoxide $[\text{Ti}(\text{isopropoxy})_4]$ and triisopropyl orthoaluminate using sol-gel technique. The results show that composite photocatalyst $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ratios have the best value. A ratio of 97/3 produces a catalyst about 1.5 times more active than Degussa P-25 TiO_2 . Within a short time organophosphorous pesticides can be completely degraded into PO_4^{3-} . In addition, calcination temperature and thermal treatment time are also the primary factors which affect the photocatalytic activity. The phase is determined by XRD.

Key words composite photocatalyst; $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; hollow glass microbead; pesticides