

TiO₂ 负载硅铝陶瓷介孔球对甲基橙吸附和光催化降解的研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.01.004

徐琦¹ 胡伟达^{1,2}
蔡舟³ 陈磊¹
田柳¹ 彭承鑫²

1. 湖南工业大学
材料与先进制造学院
湖南 株洲 412007
2. 湖南工业大学
醴陵陶瓷学院
湖南 株洲 412007
3. 金田铜业(集团)股份有限公司
浙江 宁波 315034

摘要:以自制硅铝陶瓷介孔球为基体,经溶胶凝胶法制备 TiO₂ 溶胶并将其负载于硅铝陶瓷介孔球表面,用于甲基橙溶液的吸附和光催化降解,再利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪和可见分光光度计对样品的表现形貌、晶体结构、吸附和光催化性能等进行表征和测定。研究结果表明:TiO₂ 是以粗糙度较高的多层膜包覆于硅铝陶瓷介孔球表面且 TiO₂ 为锐钛矿晶型;在黑暗条件下,硅铝陶瓷介孔球和 TiO₂ 负载硅铝陶瓷介孔球对甲基橙仅起到吸附作用,且两者的吸附性能较接近;但在紫外光照条件下,TiO₂ 负载硅铝陶瓷介孔球对甲基橙除有吸附作用外还表现出较好的光催化降解活性。

关键词: TiO₂; 介孔; 甲基橙; 吸附; 光催化

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2022)01-0026-06

引文格式: 徐琦,胡伟达,蔡舟,等. TiO₂ 负载硅铝陶瓷介孔球对甲基橙吸附和光催化降解的研究 [J]. 包装学报, 2022, 14(1): 26-31.

1 研究背景

近年来,自然环境中有机污染物所造成的水污染问题引起了人们的高度重视。半导体光催化材料在光能激发条件下具有较强的氧化性能,可对自然环境中大部分有机污染物产生催化降解作用,因而有关半导体光催化材料的水污染治理研究受到广泛关注。在常见半导体光催化材料中,自 S. N. Frank 首次发现 TiO₂ 可以光催化降解水溶液中的有机物以来,研究人员对 TiO₂ 在污水治理方面开展了大量的研究工作。TiO₂ 材料因制备工艺简单、成本较低、

催化性能较高、重复利用率较好及对环境无二次污染等特点,在商业应用中 TiO₂ 成为市场首选的光催化材料^[1-2]。

与传统外加氧化剂(如漂白粉、紫外/臭氧/双氧水等)污水治理方法相比,TiO₂ 在吸收特定光波能量后可对 H₂O 进行催化,从而产生具有强氧化能力的羟基自由基,此类羟基自由基可使水中溶解的有机污染物氧化分解,生成 CO₂、H₂O 或其它离子类物质。反应过程中 TiO₂ 仅起到催化作用,可重复使用,可见 TiO₂ 材料催化降解有机污染物的效果较传统工艺更好^[3-6]。研究发现,TiO₂ 具有优异的光催化性能

收稿日期: 2021-10-22

基金项目: 湖南省教育厅科学研究基金资助项目(19C0605); 湖南省自然科学基金资助项目(2021JJ50036)

作者简介: 徐琦(1996-),女,湖南岳阳人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为功能陶瓷,

E-mail: 546637889@qq.com

通信作者: 胡伟达(1983-),男,湖南岳阳人,湖南工业大学讲师,博士,主要从事陶瓷材料研究,

E-mail: 203huweida@163.com

需要满足两个条件：一方面其晶体结构为锐钛矿型；另一方面要形成纳米级 TiO₂ 颗粒。然而在实际使用过程中，纳米级 TiO₂ 在光催化降解有机污染物时极易团聚，从而导致催化性能降低及不易回收的问题。目前，为解决 TiO₂ 不易分散的问题，常将 TiO₂ 负载于载体表面，如分子筛、多孔陶瓷等，也有直接将 TiO₂ 通过掺杂其他物质制备成介孔球状用于水污染治理^[7-9]。

基于上述研究内容，本研究拟采用溶胶凝胶法制备 TiO₂ 溶胶，再将其与硅铝陶瓷介孔球液相混合，经热处理工艺制备 TiO₂ 负载硅铝陶瓷介孔球光催化材料，并研究其对甲基橙溶液的吸附和光催化降解效应，以期将 TiO₂ 负载硅铝陶瓷介孔球应用于工业生产体系染料废水的光催化净化治理。

2 实验部分

2.1 实验原料、设备及仪器

1) 实验原料

硅铝陶瓷介孔球（以下简称为介孔球），喷雾干燥法自制，平均粒径为 120 μm，比表面积为 438.2 m²/g，平均孔径为 3.752 nm；钛酸丁酯，分析纯，福晨（天津）化学试剂有限公司；三乙醇胺，分析纯，中国医药（集团）上海化学试剂公司；无水乙醇，分析纯，长沙安泰精细化工实业有限公司；甲基橙，分析纯，福晨（天津）化学试剂有限公司。

2) 实验设备与仪器

扫描电子显微镜（scanning electron microscope, SEM），JSM-6510 型，日本电子株式会社；X 射线衍射仪（X-ray diffractometer, XRD），Ultima-IV 型，日本理学株式会社；傅里叶变换红外光谱仪（Fourier transform infrared spectrometer, FTIR spectrometer），Nicolet is10 型，美国赛默飞世尔科技公司；可见分光光度计，722S 型，上海菁华科技仪器有限公司；高速搅拌器，LC-MSH-2L 型，上海力辰仪器科技有限公司；超声波清洗仪，KQ-100E 型，昆山市超声仪器有限公司；鼓风干燥箱，DHG-9030A 型，上海精宏实验设备有限公司；箱式炉，KSL-1400X-A3 型，合肥科晶材料技术有限公司。

2.2 TiO₂ 负载介孔球制备

将钛酸丁酯、三乙醇胺和乙醇按体积比为 34:10:140 混合并搅拌均匀，再逐滴加入 10 mL 乙醇和去离子水的混合溶液（两者体积比为 9:1），高速

搅拌 2 h 后静置 48 h，制得 TiO₂ 溶胶。将所制 TiO₂ 溶胶与介孔球按质量比为 1:10 混合，静置 24 h 后超声分散 30 min，形成一定黏度的浆料，将其放入 120 °C 烘箱干燥 12 h，再经箱式炉 450 °C 热处理，随炉冷却后，即制得所需样品^[10]。

2.3 吸附和光催化降解甲基橙实验

室温条件下，在自制的反应装置（见图 1）中研究不同条件的介孔球对甲基橙的吸附及光催化性能，并测量反应后甲基橙的吸光度值。具体操作步骤如下：称量 5 g 介孔球样品加入自制光催化装置中（20 W 紫外灯），单次量取 5 mL 一定浓度的甲基橙溶液加入反应装置中，收集反应后的溶液进行吸光度检测。

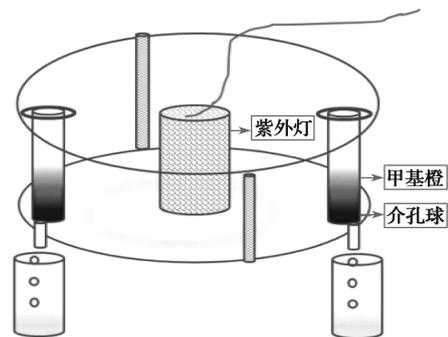


图 1 反应装置图

Fig. 1 Reaction device diagram

2.4 测定与表征

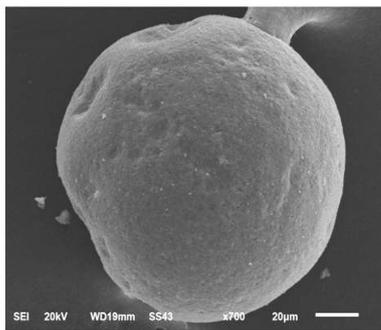
采用扫描电子显微镜分析试样表面形貌，测试前样品需喷金处理。采用 X 射线衍射仪分析样品晶体结构，测试条件为：CuK_α 射线，λ=0.154 18 nm，扫描速度 10 (°)/min，测量范围 20°~90°。采用傅里叶变换红外光谱仪分析样品化学键的变化，检测范围 450~4000 cm⁻¹。采用可见分光光度计检测甲基橙的吸光度值，其中分光光度计测定值固定为 463 nm，分析甲基橙浓度的变化。

3 结果与讨论

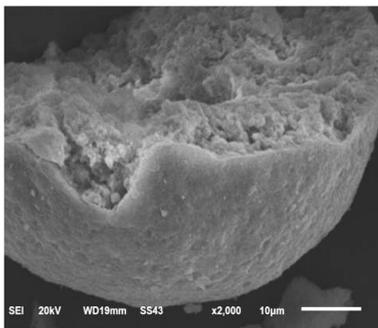
3.1 SEM 形貌

图 2 为介孔球及 TiO₂ 负载介孔球的扫描电镜图。图 2a 为介孔球外部形貌图，介孔球球径为 120 μm 左右，球表面有较多凹坑及微小气孔；图 2b 为介孔球截面图，可以清楚发现球内部为微小孔隙结构，经实验前期比表面测试其平均孔径约为 3.752 nm；图 2c~d 为实验所制 TiO₂ 负载介孔球及其局部放大形貌图，可见负载于介孔球表面的 TiO₂ 物质具有一定孔

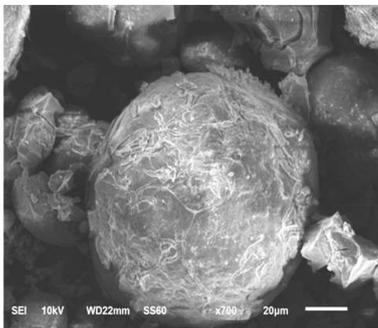
隙的膜层结构,且 TiO₂ 膜断裂层较多,层阶较明显,但整体上对介孔球包覆较完整。



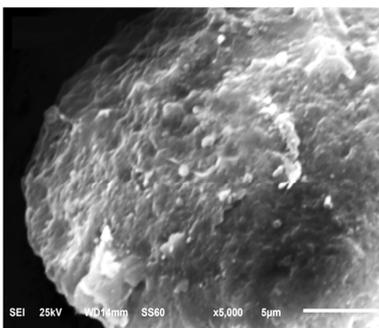
a) 介孔球外部形貌



b) 介孔球内部形貌



c) TiO₂ 负载介孔球形貌



d) TiO₂ 负载介孔球局部放大形貌

图 2 样品 SEM 形貌分析

Fig. 2 SEM morphology analysis of samples

3.2 XRD 晶体结构分析

图 3 为介孔球及 TiO₂ 负载介孔球的 X 射线衍射谱图,其中曲线 a 为原始介孔球的 X 射线衍射谱图,曲线 b 为 TiO₂ 负载介孔球的 X 射线衍射谱图。

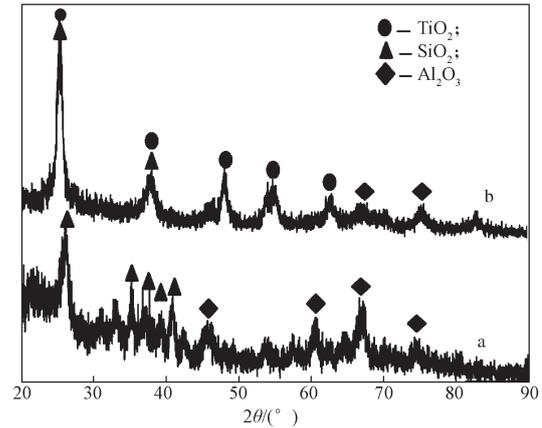


图 3 样品 XRD 晶体结构分析

Fig. 3 XRD crystal structure analysis of samples

图中曲线 a 在 26.18°, 35.44°, 41.10° 等处出现较明显晶体结构峰,查阅相关文献此类峰归属于 SiO₂ 六方晶系衍射峰 (PDF-12-0708)^[11];同时在 45.69°, 60.51°, 67.21°, 75.10° 等处出现 Al₂O₃ 特征衍射峰 (PDF-04-0877)^[12]。曲线 b 中除有 SiO₂、Al₂O₃ 晶型衍射峰型出现外,还在 25.27°, 37.87°, 48.04°, 55.06°, 62.44° 等处出现 TiO₂ 锐钛矿峰型 (PDF-21-1272)^[13]。从上述样品 XRD 晶体结构分析可知,在本实验条件下制备的负载于介孔球表面的 TiO₂ 为锐钛矿晶型。

3.3 吸附和光催化性能

3.3.1 甲基橙吸附和光催化降解

为了较好地分析甲基橙的吸附和光催化降解过程,本研究首先测定不同浓度甲基橙标准溶液的吸光度值,检测数据如表 1 所示。

表 1 甲基橙标准溶液吸光度

Table 1 Absorbance of methyl orange standard solution

甲基橙质量浓度 / (mg·L ⁻¹)	100	80	60	40	20	10	1
吸光度 /%	1.924	1.894	1.763	1.441	0.841	0.288	0.031

再采用对比法分别选用黑暗环境下介孔球、黑暗环境下 TiO₂ 负载介孔球以及紫外灯光照条件下 TiO₂ 负载介孔球 3 种实验条件,在反应装置中 (图 1) 对甲基橙吸附和光催化降解效应进行研究。实验中单次量取 5 mL 甲基橙溶液 (质量浓度为 100 mg/L) 加入

反应装置(图1),共收集10批次反应的溶液进行吸光度检测,检测结果如图4~5所示,其中图4为不同实验条件下所收集反应溶液的吸光度值变化图,图5为对应实验条件所收集溶液的颜色变化图。

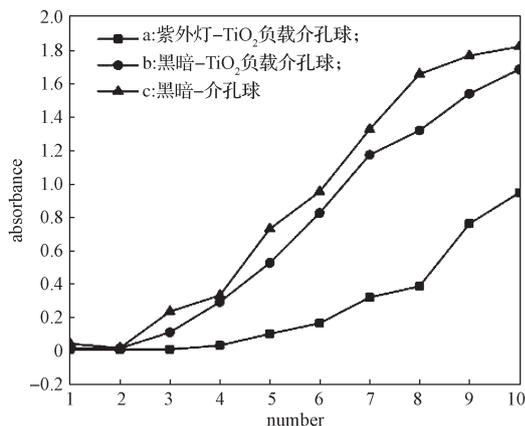


图4 甲基橙吸光度图

Fig. 4 Absorbance value of methyl orange

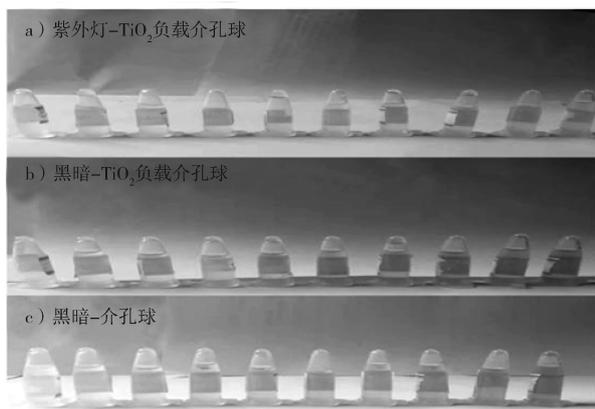


图5 甲基橙颜色变化图

Fig. 5 Color change diagram of methyl orange



彩图

由图4~5可知,3种实验条件下甲基橙溶液经反应装置所收集的第1,2批次溶液的吸光度值接近于0,说明此时介孔球对甲基橙吸附或催化作用较强;但从第3批次开始,随着实验次数的增多,所收集溶液的吸光度逐渐增大,黑暗条件下所得溶液的吸光度较紫外光照条件下的大,且介孔球所得溶液的吸光度比TiO₂负载介孔球的大。分析其原因:当甲基橙溶液在第1,2批次经介孔球过滤后,由于介孔球中孔隙率较大,甲基橙在介孔球中吸附量也相对较多,与水溶液分离较彻底;但随着甲基橙加入实验装置批次的增多,介孔球孔隙吸附甲基橙逐渐达到饱和,在浓度和压力的作用下,水溶液经介孔球流出时会溶

解部分甲基橙,因此,后续随着甲基橙批次的增多,所得溶液的吸光度值逐渐增大。

进一步对比图4中曲线b与c可知,黑暗条件下TiO₂负载介孔球所得溶液的吸光度较未负载介孔球的小,这是因为本实验制备的TiO₂成一定粗糙的膜层包覆介孔球,形成的TiO₂负载介孔球表面粗糙度较大,增大了其对甲基橙的吸附面积,在黑暗条件下TiO₂负载介孔球吸附能力有一定增强。曲线b中,TiO₂负载介孔球经10批次实验后,甲基橙的吸光度值为1.688,对应甲基橙质量浓度约为50 mg/L;曲线c中,介孔球经10批次实验后,所得溶液的吸光度值为1.824,对应甲基橙质量浓度约为80 mg/L。曲线a为在紫外光照条件下TiO₂负载介孔球所得溶液吸光度,经10批次实验后溶液的吸光度值为0.956,对应甲基橙浓度约为30 mg/L左右。与曲线b、c相比,相同条件下曲线a的吸光度大幅降低,分析其原因:本试验制备的TiO₂负载介孔球除具有上述相同的吸附作用外,负载于介孔球表面的TiO₂经XRD检测为锐钛矿晶型,锐钛矿TiO₂在紫外光照射下能表现出良好的光催化性能,可使吸附于其表面的甲基橙进一步发生光催化降解,从而降低整个反应体系中甲基橙的浓度。

3.3.2 红外光谱分析

为了进一步检验TiO₂对甲基橙的光催化降解作用,选取上述实验中经10批次反应后,在黑暗环境下TiO₂负载介孔球、紫外光照条件下TiO₂负载介孔球经室温干燥后进行红外光谱分析,结果如图6所示,其中曲线a为甲基橙红外光谱,曲线b为黑暗环境下TiO₂负载介孔球吸附甲基橙后的红外光谱,曲线c为经紫外光照射后TiO₂负载介孔球的红外光谱。

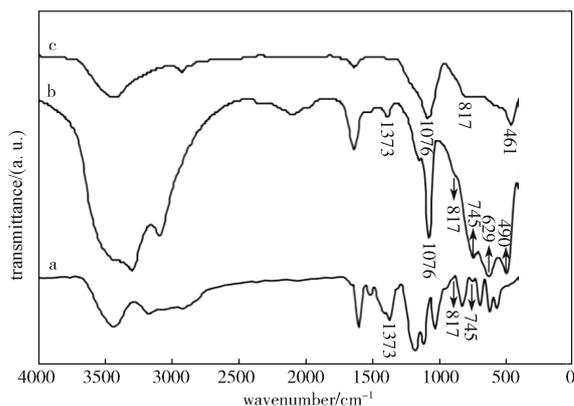


图6 不同样品红外光谱图

Fig. 6 IR spectra of different samples

曲线 a 甲基橙红外光谱中, 1373 cm^{-1} 处对应为甲基橙分子结构中苯环上 C—N 键的伸缩振动峰, $817, 745\text{ cm}^{-1}$ 处对应为甲基橙分子结构中苯环上 C—H 键的伸缩振动峰^[14]。曲线 b 黑暗环境下 TiO_2 负载介孔球吸附甲基橙后的红外光谱中, 1373 cm^{-1} 处同样对应为甲基橙分子结构中苯环上 C—N 键的伸缩振动峰, 1076 cm^{-1} 处则为 Si—O—Al 键的伸缩振动峰, $817, 745\text{ cm}^{-1}$ 对应为甲基橙分子结构中苯环上两处不同的 C—H 键的伸缩振动峰, 629 cm^{-1} 处为 Al—O 键伸缩振动, $450\sim 490\text{ cm}^{-1}$ 为 Si—O、Ti—O 键的伸缩振动。对比曲线 a 与 b 可知, 黑暗环境下 TiO_2 负载介孔球除有 Si(Al,Ti)—O 等硅铝化学键的基本结构外, 还出现了与甲基橙分子结构相似的红外峰。曲线 c 紫外光照射后 TiO_2 负载介孔球的红外光谱中, 1076 cm^{-1} 处对应为 Si—O—Al 键的伸缩振动峰, 817 cm^{-1} 处为甲基橙分子结构中苯环上 C—H 键的伸缩振动峰, 461 cm^{-1} 处为 Ti—O 键的伸缩振动峰^[15-16]。与曲线 a 对比可知, 曲线 c 在 1373 cm^{-1} 处甲基橙分子结构中苯环上 C—N 键的伸缩振动峰没有出现, 同时 $817, 745\text{ cm}^{-1}$ 处甲基橙分子苯环上两种 C—H 键伸缩振动峰仅有 817 cm^{-1} 处峰存在, 这可能是由于在紫外光照实验条件下 TiO_2 对甲基橙起到光催化作用, 促使甲基橙苯环上 C—N 键的断裂, 引起苯环上 C—H 键的改变。从上述红外分析可知, 在紫外光照射条件下 TiO_2 对甲基橙分子结构的改变有一定作用, 促使甲基橙发生光催化降解。

4 结论

以实验室自制硅铝陶瓷介孔球为基体, 以钛酸丁酯为前驱体, 采用溶胶凝胶法制备 TiO_2 溶胶并将其负载于介孔球表面, 用于甲基橙溶液吸附和光催化降解的应用, 得到以下结论。

1) 经 SEM 和 XRD 等表征分析, TiO_2 是以多层粗糙度较高的膜层包覆于介孔球表面, 且 TiO_2 晶体结构为锐钛矿晶型。

2) 在自制反应装置中, 采用对比法考察不同介孔球样品对甲基橙的吸附和光催化降解作用。结果表明, 黑暗条件下介孔球、 TiO_2 负载介孔球经 10 批次实验后甲基橙质量浓度分别从原来的 100 mg/L 降低到 80 mg/L 、 50 mg/L , 两者对甲基橙吸附作用较明显; 在紫外灯光照射条件下, TiO_2 负载介孔球经 10 批次实验后甲基橙质量浓度从 100 mg/L 降低到 30 mg/L ,

表现出更优异的吸附作用。

3) 红外光谱分析表明, 在紫外光照射条件下 TiO_2 对甲基橙有一定的光催化降解作用。

4) 实验制备的 TiO_2 负载介孔球对甲基橙吸附和光催化降解性能良好, 吸附饱和后的介孔球有望通过烧结工艺重复利用, 在染料废水治理中具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] FRANK S N, BARDA J. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Aqueous Solutions at Titanium Dioxide Powder[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, 99(1): 303-304.
- [2] MAOH, ZHANG F F, DU M, et al. Review on Synthesis of Porous TiO_2 -Based Catalysts for Energy Conversion Systems[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(18): 25177-25200.
- [3] RIAZ S, PARK S J. An Overview of TiO_2 -Based Photocatalytic Membrane Reactors for Water and Wastewater Treatments[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 84: 23-41.
- [4] MISHRA A, MEHTA A, BASU S M. Clay Supported TiO_2 Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Environmental Pollutants: A Review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(5): 6088-6107.
- [5] AL-MAMUNMR, KADERS, ISLAM M S. Solar- TiO_2 Immobilized Photocatalytic Reactors Performance Assessment in the Degradation of Methyl Orange Dye in Aqueous Solution[J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2021, 16: 100514.
- [6] 林琳, 肖芳, 盛志华, 等. 溶胶-凝胶法制备 TiO_2 粉体及其光催化性能研究[J]. *包装学报*, 2015, 7(2): 32-37.
LIN Lin, XIAO Fang, SHENG Zhihua, et al. The Synthesis of TiO_2 Powder by Sol-Gel Method and the Study of Its Photocatalytic Activity[J]. *Packaging Journal*, 2015, 7(2): 32-37.
- [7] REN Yuanhang, GU Min, HU Yichen, et al. Preparation and Photocatalytic Activity of Lanthanide Loaded Microporous Titanosilicate ETS-10 Catalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33(1): 2134-2139.
- [8] 崔华楠, 赵振华, 梁业如, 等. 炭气凝胶孔结构对其负载的 TiO_2 光催化降解甲基橙性能的影响[J]. *催化学报*, 2011, 32(2): 321-324.
CUI Huanan, ZHAO Zhenhua, LIANG Yeru, et al. Influence of Carbon Aerogel (CA) Pore Structure on

- Photodegradation of Methyl Orange over TiO₂/CA[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(2): 321-324.
- [9] 郭宜娇, 孙进兴, 刘培生, 等. TiO₂ 负载轻质多孔陶瓷块体的制备及其对甲基橙的光催化降解效能 [J]. 功能材料, 2017, 48(3): 3183-3187.
GUO Yijiao, SUN Jinxing, LIU Peisheng, et al. The Preparation of TiO₂-Loaded Porous Ceramic Composite and Its Photocatalytic Efficiency for Degrading Methyl Orange[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(3): 3183-3187.
- [10] 胡伟达, 邹毓, 高颖, 等. TiO₂/SiO₂ 复合薄膜对玻璃透光和隔热性能的影响 [J]. 包装学报, 2019, 11(3): 52-57.
HU Weida, ZOU Yu, GAO Ying, et al. The Influence of TiO₂/SiO₂ Composite Films on Light Transmission and Thermal Insulation Properties of the Glass[J]. Packaging Journal, 2019, 11(3): 52-57.
- [11] JANG W J, KIM H M, SHIM J O, et al. Deactivation of SiO₂ Supported Ni Catalysts by Structural Change in the Direct Internal Reforming Reaction of Molten Carbonate Fuel Cell[J]. Catalysis Communications, 2017, 101: 44-47.
- [12] FENG Y S, HAO J, LIU W W, et al. Characterization and Reactivity of γ -Al₂O₃ Supported Pd-Ni Bimetallic Nanocatalysts for Selective Hydrogenation of Cyclopentadiene[J]. Chinese Chemical Letters, 2015, 26(6): 709-713.
- [13] JESUS M A M L, FERREIRA A M, LIMA L F S, et al. Micro-Mesoporous TiO₂/SiO₂ Nanocomposites: Sol-Gel Synthesis, Characterization, and Enhanced Photodegradation of Quinoline[J]. Ceramics International, 2021, 47(17): 23844-23850.
- [14] 于宏伟, 解立斌, 顾丹丹, 等. 甲基橙温度效应的红外光谱研究 [J]. 精细石油化工进展, 2015, 16(1): 44-46, 54.
YU Hongwei, XIE Libin, GU Dandan, et al. Temperature Effect on FT-IR Spectrum of Methyl Orange[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2015, 16(1): 44-46, 54.
- [15] MAY K, RIGOLETS, MICHELINL, et al. Facile and Fast Determination of Si/Al Ratio of Zeolites Using FTIR Spectroscopy Technique[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 311: 110683.
- [16] ADAMCZYK A, DŁUGOŃE. The FTIR Studies of Gels and Thin Films of Al₂O₃-TiO₂ and Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ Systems[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, 89: 11-17.

(责任编辑: 李玉华)

Adsorption and Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by TiO₂ Supported Silica-Alumina Ceramic Mesoporous Spheres

XU Qi¹, HU Weida^{1,2}, CAI Zhou³, CHEN Lei¹, TIAN Liu¹, PENG Chengxin²

(1. College of Materials and Advanced Manufacturing, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Liling Ceramic College, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

3. Jintian Copper (Group) Co., Ltd., Ningbo Zhejiang 315034, China)

Abstract: TiO₂ sol was prepared by sol-gel method and supported on the surface of silica-alumina ceramic mesoporous spheres for the adsorption and photocatalytic degradation of methyl orange solution. The apparent morphology, crystal structure, adsorption and photocatalytic properties of the samples were characterized and detected by environmental scanning electron microscopy, X-ray diffractometer, Fourier transform infrared spectrometer and visible spectrophotometer. The results showed that the TiO₂ was coated on the surface of silica-alumina ceramic mesoporous spheres with high roughness coating and the TiO₂ was anatase crystal. In the dark condition, silica-alumina ceramic mesoporous spheres and TiO₂-supported silica-alumina ceramic mesoporous spheres only had adsorption effect on methyl orange, with similar adsorption performance. However, under ultraviolet light condition, TiO₂ supported silica alumina ceramic mesoporous spheres not only had adsorption effect on methyl orange, but also showed good photocatalytic degradation activity.

Keywords: TiO₂; mesoporous; methyl orange; adsorption; photocatalytic