

具有光催化活性的多孔玻璃球的制备

李小娟 左胜利* 刘建军 张敬畅
(北京化工大学现代催化研究所, 北京 100029)

摘 要: 以硅胶、平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的玻璃粉和碳酸氢钠为原料, 通过调整硅胶、玻璃粉和碳酸氢钠的质量比制成直径为 2cm 左右的小球, 焙烧后得到了有一定强度并能浮在水面上的多孔玻璃球。在一定浓度的 TiO_2 溶胶中将此多孔玻璃球浸渍三次, 然后在 500°C 下高温晶化, 将锐钛矿型 TiO_2 成功地固定在多孔玻璃球的表面上。在 1h 内可将浓度为 $2 \times 10^{-5} \text{mol L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液完全降解, 表明该载有 TiO_2 的多孔玻璃球具有很好的光催化活性。

关键词: 多孔玻璃; 二氧化钛; 光催化降解

中图分类号: TQ134111; TQ42618

引 言

近年来, 光催化水处理技术得到了很大发展。在这一研究领域中, 人们把 TiO_2 负载在一定的基质上或制作成悬浮体系, 获得了较理想的催化降解效率^[1]。但 TiO_2 的载体多为无机材料, 光催化剂附着量小, 不能充分利用光源, 所以提高单位质量 TiO_2 的光照量成了人们很感兴趣的研究课题之一。Heller 等^[2]将光催化剂固定在空心玻璃球表面, 使该复合物浮于海水表面并分解漂浮的油污。赵文宽等^[3-4]将光催化剂负载在空心硅铝玻璃球或粉煤漂球上, 此复合物也能浮在水面上, 并有效地降解水面上的石油污染物。

多孔玻璃具有较大的比表面积和较高的强度, 还有一定的透光性, 所以它是一种能使 TiO_2 的光催化作用被充分发挥的载体之一。在有关的文献^[5-6]中用有机物作为铸孔剂制备了多孔玻璃球, 将光催化剂负载在多孔玻璃球表面, 能降解水中的污染物; 然而所制备的多孔玻璃球沉没在水中而且容易碎裂, 不能在实际生活中被应用。所以能浮于水面上的多孔玻璃球的制备及负载光催化剂的研究是一极具挑战性的课题。本文中报道了一种能浮于水面的

多孔玻璃球, 采用浸渍法负载 TiO_2 , 焙烧后得到了具有较好光催化活性的多孔玻璃球, 这种载有 TiO_2 的多孔玻璃球在大规模处理污水的场合中, 能高效率地降解水面层中的有机污染物。

1 实验部分

1.1 多孔玻璃球的制备

将硅酸钠(分析纯, 北京益利精细化学品有限公司)溶于去离子水中, 制成饱和硅酸钠溶液。然后一边搅拌一边滴入 20% 的硫酸, 至溶液的 pH 值为 7 时为止。静置, 溶液中逐渐出现凝胶状物质。抽滤, 洗涤, 直到无 SO_4^{2-} 为止。抽干, 产物为 SiO_2 凝胶。

以制得的硅胶、平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 玻璃粉和碳酸氢钠为原料, 通过调整硅胶、玻璃粉和碳酸氢钠的质量比制成直径为 2cm 左右的小球。在 70°C 恒温放置 48h 后, 将小球在 800°C 恒温焙烧 10min , 冷却至室温, 放入水中浸泡, 滴加稀盐酸溶液, 直到溶液的 pH 值为 $5 \sim 7$ 时为止。最后, 用去离子水洗涤干燥, 得到的多孔玻璃球能浮于水面, 具有丰富的微小孔隙和一定强度。

1.2 TiO_2 胶体的制备

按照文献^[7]中的方法制备 TiO_2 胶体。将 6g 钛酸正丁酯(化学纯, 上海化学试剂二厂)溶于 50mL 无水乙醇中, 边搅拌边缓慢滴加含有 0.5g 水和 3g 乙二胺(分析纯, 北京益利精细化学品有限公司)的混合液, 加完后继续搅拌 2h , 得到透明稳定的 TiO_2 溶胶。

1.3 催化剂的负载

将上述多孔玻璃球浸入 TiO_2 溶胶中, 浸渍 5

收稿日期: 2005-12-20

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金(0-6280)

第一作者: 女, 1979 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: zuoshengli@mail.buct.edu.cn

min。取出多孔玻璃球,在室温下晾干。按同样方法再重复浸渍 2 次。然后,将 TiO_2 溶胶处理过的多孔玻璃球放在 80 的干燥箱中,恒温干燥 12 h。在马弗炉中,温度为 450 ~ 550 ,把干燥后的表面负载了 TiO_2 的多孔玻璃球再恒温焙烧 1 h。最后得到的多孔玻璃球表面的 TiO_2 的晶型属于锐钛矿型。

1.4 分析方法

采用 Cambridge S250 MK3 型扫描电镜 (SEM) 观察多孔玻璃的形貌。用日本 Rigaku D/MAX-2500 VB2 型 X 光衍射仪 (XRD) 分析光催化剂的结晶性。在高压汞灯 (500 W, 主波长 365 nm) 照射下,检测光催化剂的活性。用 721 型分光光度计 (上海第三分析仪器厂) 测定亚甲基蓝的浓度。

2 结果与讨论

2.1 不同原料比对多孔玻璃球的影响

一系列实验的结果表明,硅胶、玻璃粉、碳酸氢钠的不同配比,对成型后多孔玻璃球的各种性能影响比较大,如表 1 所示。

表 1 多孔玻璃球的强度和悬浮性
Table 1 The strength and buoyancy of porous glass balls with different ratios of materials

W 硅胶	W 玻璃粉	W 碳酸氢钠	现象与结果
95	2	3	表面有裂纹,收缩较大,低部有裂纹,不能浮于水面
90	5	5	表面有裂纹,收缩较大,易分裂成块状,不能浮于水面
85	5	10	有较大收缩,有一定强度,不能浮于水面
85	10	5	有一定收缩,具有一定强度,能浮于水面
70	25	5	略有收缩,具有一定机械强度,能浮于水面
70	20	10	表面有裂纹,有一定收缩,具有一定强度,能浮于水面
65	25	10	表面粗糙,略有收缩,具有一定强度,不能浮于水面

在 70 干燥 48 h,然后在 800 焙烧 10 min

从表 1 中的结果可以看出,玻璃粉的添加量对多孔玻璃球有较大影响。玻璃粉添加比例较少时,干燥后多孔玻璃球体积收缩程度比较大,密度增加,并且多孔玻璃球表面容易产生裂纹。随着玻璃粉添加比例的增加,多孔玻璃球体积收缩程度降低,强度却相应增加,但密度也增加。当玻璃粉的质量分数

小于 10 或大于 25 时,多孔玻璃球焙烧后由于密度过大而不能浮于水面。

同样, NaHCO_3 的添加比例对多孔玻璃球的影响也比较大。当 NaHCO_3 的添加比例较少时,分解产生的气体不能阻止硅胶的收缩,形成的孔径相对比较小,使干燥后多孔玻璃球体积收缩程度比较大,焙烧后的多孔玻璃球密度就会增加;反之 NaHCO_3 的添加比例较大时,孔径就会变得太大,强度就会降低,焙烧后很容易造成坍塌而收缩,以致多孔玻璃球的密度增加,同样也不能浮于水面。

结果表明,硅胶、玻璃粉和碳酸氢钠的最佳质量比为 70 25 5。按这个比例制备的多孔玻璃球在 70 干燥 48 h 后具有一定范围的孔径,从图 1 (a) 的 SEM 照片中可以看出,孔径的范围在几十到几百 nm 之间。经 800 焙烧 10 min 后,从图 1 (b) SEM 照片中可以看出得到的多孔玻璃球疏松、无序。

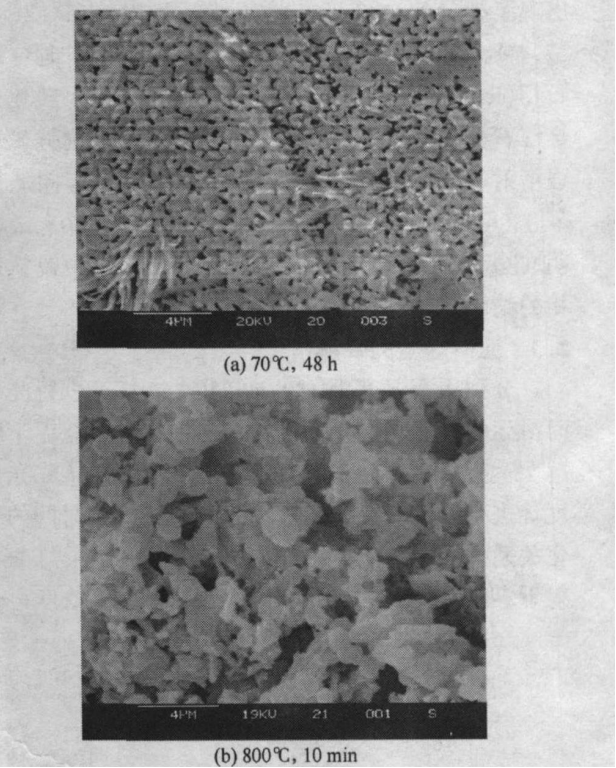


图 1 多孔玻璃球的 SEM 图

Fig. 1 SEM micrographs of the porous glass ball

2.2 TiO_2 的晶化

采用浸渍法在多孔玻璃球表面负载二氧化钛溶胶,然后在不同温度下焙烧 1 h,所得晶化的 TiO_2 的 XRD 如图 2 所示。由图 2 可知,在 450 晶化时,即出现锐钛矿晶相的特征衍射峰 ($2\theta = 25.3^\circ$),

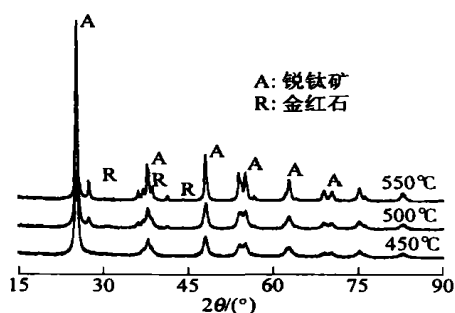
图2 不同温度下晶化的 TiO₂ 的 XRD

Fig. 2 XRD patterns of TiO₂ crystallized at different temperatures

但锐钛矿晶相衍射峰比较宽,这种宽化现象是由粒子的小尺寸效应和非晶态结构引起的。随着晶化温度升高,在 500℃ 时,锐钛矿晶型的特征衍射峰逐渐变得尖锐,半峰宽逐渐减小,表明粒径逐渐增大,并出现了少量的金红石晶相的特征衍射峰($R = 27.4^\circ$)。随着温度的进一步升高,在 550℃ 时金红石相(R)含量逐渐增多,部分锐钛矿型 TiO₂ 转化为金红石型。按照 Scherrer 公式,根据 TiO₂ 锐钛矿最强衍射峰(100)的半峰宽计算平均粒径,不同温度下 TiO₂ 晶粒的平均粒径分别为 19、22 和 30 nm,表明 TiO₂ 浸渍到玻璃中,在球表面的 TiO₂ 中锐钛矿相的纳米晶粒逐渐长大,结晶度增加。

2.3 亚甲基蓝的降解

分别用在温度为 450、500 和 550℃ 下进行晶化而得到的具有光催化活性的多孔玻璃球在室温下降解 2×10^{-5} mol/L 亚甲基蓝溶液,用可见光分光光度计进行评价。亚甲基蓝的降解率随光照时间的变化关系如图 3 所示。由图 3 可知,在高压汞灯的照射下,亚甲基蓝在 30 min 内很快被降解,浓度可达

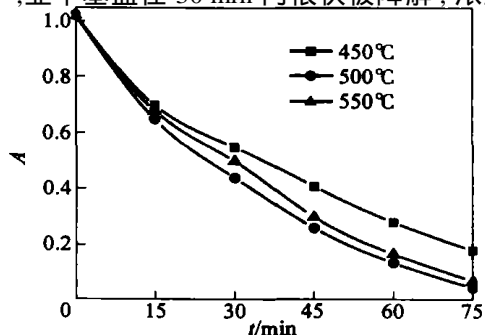


图3 不同催化剂的亚甲基蓝光催化降解曲线

Fig. 3 Plots of photocatalytic degradation of methylene blue using different catalysts

到最初的一半,与文献[8]中报道的结果相比较,该具有光催化活性的多孔玻璃球有很好的降解效果。在 500℃ 结晶的 TiO₂ 比在 450℃ 结晶的 TiO₂ 催化活性要好,但在 550℃ 结晶的 TiO₂ 由于粒径较大,影响了催化活性,其降解效果不如在 500℃ 结晶的 TiO₂ 的效果。继续对样品进行照射 1 h 后,亚甲基蓝完全被降解,溶液变得清澈透明,说明该玻璃球具有良好的光催化活性。

3 结论

开发了一种新型的能浮于水面并具有光催化活性的多孔玻璃球,按 $w(\text{硅胶}) : w(\text{玻璃粉}) : w(\text{碳酸氢钠}) = 70 : 25 : 5$ 的质量比进行制备,得到了具有一定机械强度的多孔玻璃球,在负载 TiO₂ 光催化剂后,能够快速降解水中的亚甲基蓝,显示出很好的光催化活性。这一研究成果对简便、高效和大规模的污水处理,特别是降解水面的漂浮污染物(如油污或其他有机污染物)具有重要的现实意义和应用价值。

参 考 文 献

- [1] 弓晓峰,简敏菲,刘春英. TiO₂ 光催化氧化固定化技术在水处理中的应用[J]. 南昌大学学报, 2003, 25(2): 31 - 34.
- [2] Rosenberg I, Brock J R, Heller A. Collection optics of TiO₂ photocatalyst on hollow glass microbeads floating on oil slicks [J]. J Phys Chem, 1992, 96(16): 3423 - 3428.
- [3] 赵文宽,方佑龄. 光催化降解水面石油污染的研究[J]. 宁夏大学学报, 2001, 22(2): 219 - 220.
- [4] 赵文宽,方佑龄,董庆华. 太阳能光催化降解水面石油的研究[J]. 武汉大学学报, 2000, 46(2): 133 - 136.
- [5] 田博史. 利用二氧化钛光催化的水质净化水壶: JP2001-292902 [P]. 2001-10-23.
- [6] 田博史,杨健. 多孔质光触媒: JP2003-170061 [P]. 2003-06-17.
- [7] 余家国,赵修建,赵青南. TiO₂ 纳米薄膜的溶胶-凝胶工艺制备和表征[J]. 物理化学学报, 2000, 16(9): 792 - 797.
- [8] Yazawa T. Development of glass membrane with photocatalytic ability [J]. Materials Integration, 2001, 14(2): 51 - 55.

(下转第 104 页)

- [4] Miltersen K, Sandmann K, Sondermann D. Closed form solutions for term structure derivatives with log-normal interest rates[J]. The Journal of Finance, 1997, 52: 409 - 430.
- [5] Brace A, Caterek D, Musiela M. The market model of interest rate dynamics[J]. Mathematical Finance, 1997, 7(2): 127 - 155.
- [6] Tang Y, Lange J. A Non-exploding bushy tree technique and its application to the multifactor interest rate market model[J]. The Journal of Computational Finance, 2001 (4): 5 - 31.
- [7] Christiansen C, Charlotte S H. Implied volatility of interest rate options: an empirical investigation of the market model[J]. Review of Derivative Research, 2002(5): 51 - 80.
- [8] Glasserman P, Nicholas M. Cap and swaption approximations in LIBOR market models with jumps[J]. The Journal of Computational Finance, 2003(7): 1 - 36.
- [9] Shively P A. Time-varying risk components in the single-factor market model: an exact most powerful invariant test[J]. Applied Financial Economics, 2004, 14(13): 945 - 952.
- [10] Shin J M, Mikkil S. Efficient control variates and strategies for bermudan swaptions in a LIBOR market model[J]. Journal of Derivatives, 2005, 12(4): 20 - 33.
- [11] 王新哲, 周荣喜, 邱苑华. 具有可变执行利率的利率上限定价研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006(1): 116 - 118.
- [12] 邵宇. 微观金融学及其数学基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 2003, 11: 240 - 243.

Study of pricing interest rate options with changeable exercise interest rates based on BGM model

ZHOU Rong-xi

(College of Economics and Management, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper, under the framework of Brace, Caterek and Musiela (BGM) model for term structure of continuous forward interest rate, the pricing problem of a new kind of interest rate options, namely caps, floors and collars with changeable exercise interest rates are discussed, and analytic solutions of their price are given. The results extend the application of Black-Scholes pricing formulas.

Key words: changeable exercise interest rates; caps; market model; BGM model

(上接第 100 页)

Preparation of porous glass balls with photocatalytic activity

LI Xiao-juan ZUO Sheng-li LIU Jian-jun ZHANG Jing-chang

(Institute of Modern Catalysis Research, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Buoyant porous glass balls loaded with nanocrystalline TiO_2 have been prepared. The effect of varying the preparation conditions on the strength and buoyancy of the porous glass balls was investigated. The optimal ratio of starting materials, calcination temperature and processing conditions were determined. The morphology of the samples was characterized by SEM. The photocatalytic activity was investigated by degradation of methylene blue solution.

Key words: porous glass; titania dioxide; photocatalytic degradation