

含钛高炉渣催化剂的光催化活性*

雷雪飞 薛向欣

(东北大学材料与冶金学院 沈阳 110004)

摘要 以攀钢含钛高炉废渣为原料,在不同温度下煅烧合成了钙钛矿型硫酸掺杂的含钛高炉渣催化剂 (sulfuric acid-modified titanium-bearing blast furnace slag, STBBFS),研究了混晶结构和硫掺杂对含钛高炉渣光催化活性的影响.结果表明,含钛高炉渣催化剂具有钙钛矿/锐钛矿混晶结构,粉体的颗粒形状不规则,煅烧后粒径变大;在紫外区域具有很强的光吸收能力.STBBFS 催化剂的光催化活性由 Cr(VI) 的还原率评价.煅烧温度为 400 °C 时,STBBFS 催化剂的表面存在含量较高的 SO_4^{2-} 和较高的 $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ 晶相比,具有较高的光催化活性.用 500 W 中压汞灯照射 10 h,可将浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的六价铬废水完全降解.

关键词 无机非金属材料,掺杂,光催化还原,含钛高炉渣催化剂

分类号 TB321, TQ032

文章编号 1005-3093(2009)01-0064-05

The photocatalytic activity of titanium-bearing blast furnace slag

LEI Xuefei XUE Xiangxin**

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50274025, the Key Basic Research and Development Program of China No.2007CB613504, and Science and Technology of Education Ministry No.307009. Manuscript received June 3, 2008; in revised form July 9, 2008.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)83687371, E-mail:xuexx@mail.neu.edu.cn

ABSTRACT Perovskite type sulfuric acid-modified titanium-bearing blast furnace slag (STBBFS) photocatalysts were prepared by the high energy ball milling method at different temperatures and characterized. Its photocatalytic activity was checked through the photocatalytic reduction of Cr(VI) as a model compound under UV-Vis light irradiation. The results showed that $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ mixed crystal structure was found in STBBFS photocatalysts; the particle size increased with increasing calcinations temperature; the photocatalytic activities calcined at 400 °C showed a higher catalytic activity than other catalysts; the photocatalytic reduction efficiency of Cr(VI) reached 100% after 10 h.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, doping, photocatalytic reduction, sulfuric acid-modified titanium-bearing blast furnace slag

钙钛矿型复合氧化物在紫外-可见光的照射下具有较高的反应速率,在较短的反应时间内能达到理想的处理效果^[1-8].但是,研究者制备的钙钛矿型氧化物多是使用化学试剂在较严格的实验条件下完成,生产量小,成本高,很难在废水处理中实际应用^[9,10].本文以攀枝花钢铁公司的含钛高炉废渣为原料并掺杂一定比例的硫酸,高能球磨后在高温下煅烧制备钙钛矿型 STBBFS 催化剂,研究混晶结构和硫掺杂对

其光催化活性的影响.

1 实验方法

以含钛高炉渣 ($\text{TiO}_2 \geq 15\%$) 为原料 (表 1),制备含钛高炉渣催化剂.将直径 1 mm 左右的含钛高炉渣微粒与 7.5% 的硫酸湿混成悬浮液,球磨 96 h 后放入 70 °C 干燥箱内干燥 24 h.将干燥后的粉末用玛瑙研钵研磨,使粉末的粒径分布为 0.5-3 μm .将粉末在常压下氧化气氛中煅烧 2 h,煅烧温度分别为 400、500、600、700 °C.煅烧后随炉冷却至室温得到钛高炉渣光催化剂,记作 STBBFS_x,其中 x 表示煅烧温度.

用 ARL Optim'x 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF)

* 国家自然科学基金 50274025、国家重点基础研究计划 2007CB613504 和教育部重大科技 307009 资助项目.
2008 年 6 月 3 日收到初稿;2008 年 7 月 9 日收到修改稿.
本文联系人:薛向欣,教授

表 1 含钛高炉渣的化学成分

Table 1 The composition of TBBFS (mass fraction, %)

\sum Ti	\sum Si	\sum Al	\sum P	\sum Ca	\sum Mg	\sum Fe	\sum Mn
11.32	11.44	7.47	0.007	17.8	3.72	1.78	0.399

(瑞士 SID-Elemental) 分析催化剂的成分; 用 XD-3 型 X 射线衍射仪 (XRD)(日本 Shimadzu) 测定催化剂的相结构; 用 Nicolet-380 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR)(美国 Thermo Nicolet) 测定催化剂光催化反应后的组成; 用 UV-2550 型紫外-可见分光光度计 (日本, Shimadzu) 测定 Cr(VI) 的吸光度; 光催化反应在 XPA-4 型流动式光化学反应器中进行。

在流动式光化学反应器中进行光催化还原实验, 反应器中心有一只 500 W 的汞灯, 用循环冷却水保持反应液温度基本恒定 (25 °C)。称取 0.5 g 催化剂加入 1000 mL 含有六价铬溶液 (20 mg/L) 的储液槽中, 磁力搅拌使催化剂处于悬浮状态, 用蠕动泵使反应液在储液槽和反应器中循环 (流量为 25 mL/min)。进行光催化反应前, 在黑暗中搅拌反应液直到溶液浓度不再变化, 达到吸附/脱附平衡。在光催化反应过程中, 每隔 60 min 取样一次。样品经离心和过滤后, 用 UV-2550 紫外-可见分光光度计测定滤液的吸光度, 并根据标准曲线换算成为相应的浓度。催化剂的催化活性用六价铬光催化还原效率表征, 其中 C'_0 为达到吸附平衡后的浓度作为光催化反应的初始浓度, C_t 为 t 时刻反应液中六价铬离子的浓度。用二苯酰二肼比色法测定六价铬离子的浓度。

2 结果与讨论

2.1 STBBFS 催化剂的晶相结构与形貌

从图 1 可见, 在不同温度煅烧的 STBBFS 催化剂具有相同的晶相组成, 由钙钛矿 (CaTiO₃)、透辉石 (Ca(Mg, Al)(Si, Al)₂O₆)、镁黄长石-钙黄长石 (Ca₂(Mg_{0.5}Al_{0.5})(Si_{1.5}Al_{0.5}O₇))、锐钛矿 (TiO₂) 组成。图 2 表明, 随着煅烧温度的提高 (400-500 °C), 产物中钙钛矿的含量降低; 但是将煅烧温度提高到 600 °C, 钙钛矿的含量又逐渐增加; 而将煅烧温度提高到 700 °C, 则又导致钙钛矿含量降低。过高的煅烧温度导致催化剂中的晶相发生转变和活性颗粒烧结团聚^[10]。从图 2 还可看出, 随着煅烧温度的提高锐钛矿型的含量逐渐增加, CaTiO₃/TiO₂ 晶相比逐渐从 13.3 降低至 4.13。因此, 虽然煅烧温度不影响催化剂晶相的组成, 但是改变了晶相含量和 CaTiO₃/TiO₂ 晶相比。随着煅烧温度的提高, 催化剂的粒径逐渐变大 (图 3), 光滑表面附着的颗粒是未分解的 SO₄²⁻。

2.2 STBBFS 催化剂的光吸收特性

由图 4 可见, 添加硫酸后, 在 100 °C -150 °C 之间的额外失重归因于掺杂的硫酸分解或脱附。随着煅烧温度的升高, STBBFS 催化剂的质量损失逐渐增加, 明显高于未掺杂硫酸的催化剂。这说明, 催化剂中除了含有未脱附的结晶水, 表面还有未分解或未脱附的 SO₄²⁻^[11]; 此外, 对于不同的煅烧温度, STBBFS 催化剂表面未分解的 SO₄²⁻ 含量分别为 4.26%(400 °C)、4.18%(500 °C)、3.52%(600 °C)、3.43%(700 °C)(扣除催化剂中未脱附的水)。

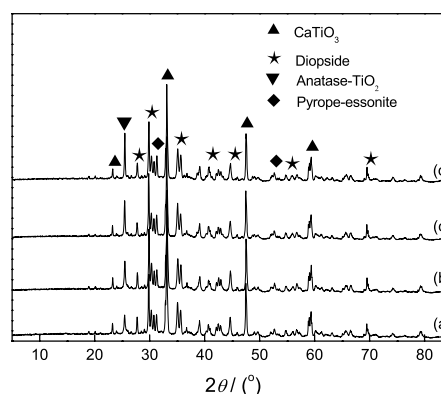


图 1 在不同温度煅烧的 STBBFS 催化剂的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of photocatalysts calcined at different temperatures. (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 700 °C

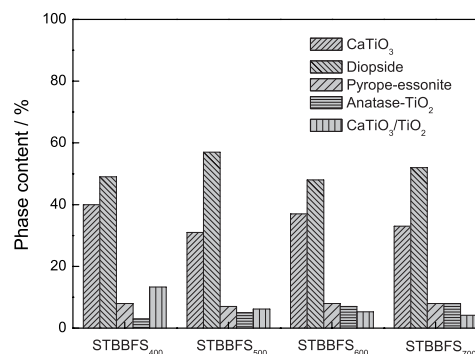


图 2 在不同温度煅烧的 STBBFS 催化剂中各相含量和 CaTiO₃/TiO₂ 晶相比

Fig.2 Phase content and the ratio of CaTiO₃/TiO₂ of STBBFS catalyst calcined at different temperatures

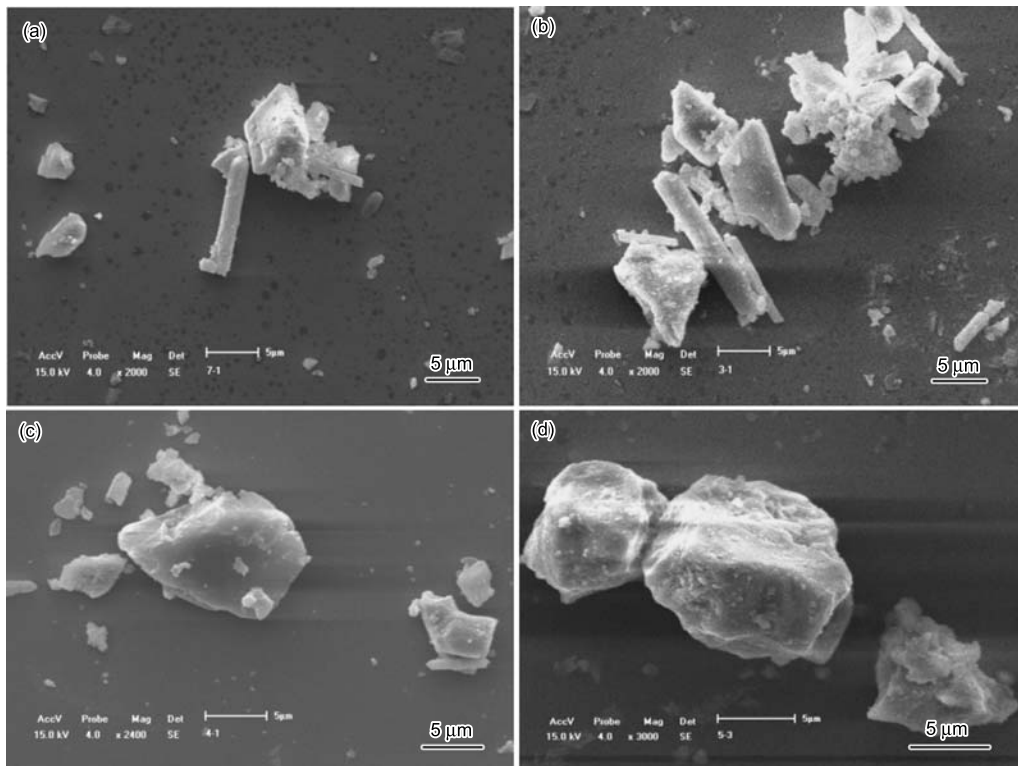


图3 催化剂 STBBFS₄₀₀(a)、STBBFS₅₀₀(b)、STBBFS₆₀₀(c) 和 STBBFS₇₀₀(d) 的 SEM 照片
Fig.3 SEM images of catalyst. (a) STBBFS₄₀₀; (b) STBBFS₅₀₀; (c) STBBFS₆₀₀; (d) STBBFS₇₀₀

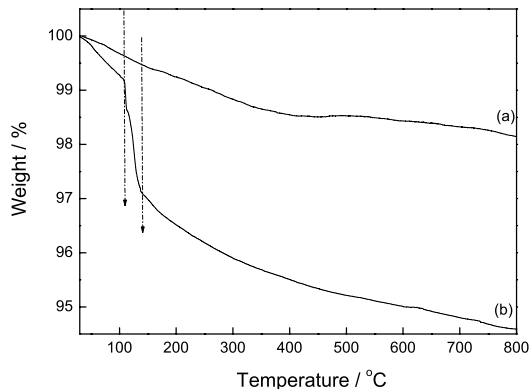


图4 未掺杂硫酸的催化剂和 STBBFS 催化剂的 TG 曲线

Fig.4 TG curves of unmodified titanium-bearing blast furnace slag catalyst (a) and STBBFS catalyst (b)

从图 5 可以看出, 随着煅烧温度的提高, STBBFS 催化剂在紫外区域的光吸收能力按 STBBFS₄₀₀ < STBBFS₅₀₀ < STBBFS₆₀₀ < STBBFS₇₀₀ 逐渐提高, 吸收边并没有随着煅烧温度增加而改变. 而随着煅烧温度增加, STBBFS 催化剂表面存在的 SO_4^{2-} 浓度降低(图 4). 由此可见, 随着煅烧温度的提高, 表面 SO_4^{2-} 浓度的降低促使 STBBFS 催化剂在紫外区域的光吸收能力增强.

图 6 表明, 随着煅烧温度的提高, STBBFS 催化

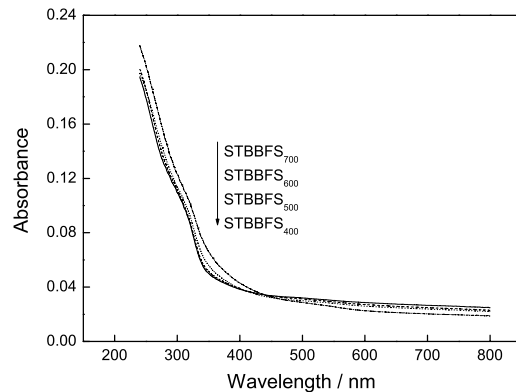


图5 在不同温度煅烧的催化剂的紫外可见吸收光谱

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of catalyst calcined at different temperatures

剂的光催化活性明显降低, 其中 STBBFS₄₀₀ 催化活性最高, 在相同反应条件下, 10 h Cr(VI) 的光催化还原效率达 99%. 从图 6 还可看出, 5 h 时 P25 的光催化活性已经达到最大 (100%), 此时 STBBFS₄₀₀ 催化剂的六价铬光催化还原效率为 85%.

从图 7 可见, 随着 $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ 晶相比的增大, Cr(VI) 的光催化还原效率提高. 从 XRD 和 SEM 分析可知, 煅烧温度对催化剂的晶相组成和表面形貌影响不大, 但是改变了催化剂的晶相含量以及 $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ 晶相比. UV-Vis 漫反射分析显示, 随着煅烧温度的提高, STBBFS 催化剂在紫外区域的光

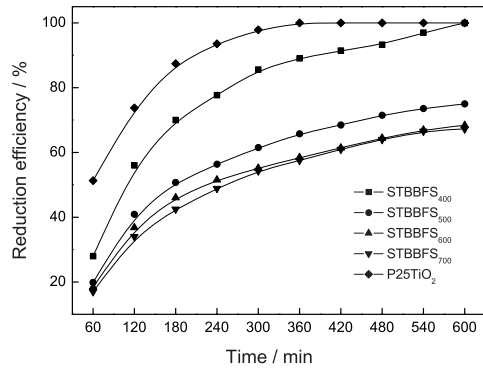


图 6 在不同温度煅烧的 Cr(VI) 光催化还原效率与时间的关系

Fig.6 Photocatalytic reduction efficiency of Cr(VI) by STBBFS catalyst calcined at different temperatures

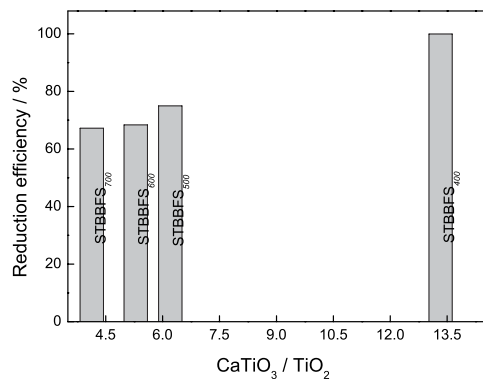


图 7 Cr(VI) 光催化还原效率与 CaTiO₃/TiO₂ 晶相比之间的关系

Fig.7 Relation between the reduction efficiency of Cr(VI) and the ratio of CaTiO₃/TiO₂

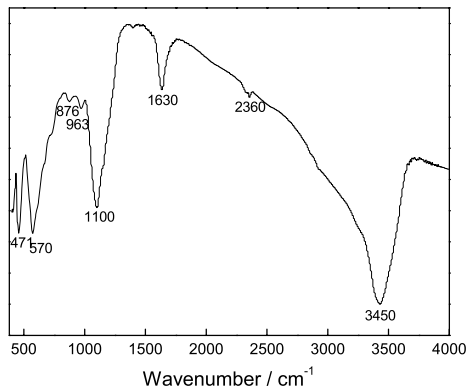


图 8 STBBFS₄₀₀ 催化剂光催化反应后的红外光谱

Fig.8 FTIR spectra of STBBFS₄₀₀ after photocatalysis

吸收能力接着 STBBFS₄₀₀ < STBBFS₅₀₀ < STBBFS₆₀₀ < STBBFS₇₀₀ 逐渐增加; 而 TG 分析结果表明, 煅烧温度影响催化剂表面 SO₄²⁻ 的含量, 在不同温度煅烧的 STBBFS_x 系列催化剂表面未分解或脱附的 SO₄²⁻ 按 STBBFS₄₀₀ > STBBFS₅₀₀ > STBBFS₆₀₀ >

STBBFS₇₀₀ 逐渐减小。

STBBFS₄₀₀ 催化剂具有高催化活性的原因在于: 与在其它煅烧温度的 STBBFS 催化剂相比, 1) STBBFS₄₀₀ 催化剂表面未分解的 SO₄²⁻ 浓度较高, 而表面存在的 SO₄²⁻ 提高了催化剂的活性 [12,13]. 2) STBBFS₄₀₀ 催化剂具有较高的 CaTiO₃/TiO₂ 晶相比, 混晶结构之间的相互作用对催化剂的光催化活性有很大影响 [14,15]. 虽然 STBBFS₅₀₀ 催化剂具有较高的 SO₄²⁻ 含量 (4.18%), 但是较低的 CaTiO₃/TiO₂ 晶相比 (6.2) 以及钙钛矿含量最低 (只有 31%) 而导致 STBBFS₅₀₀ 催化剂的光催化效率比 STBBFS₄₀₀ 催化剂降低很多. STBBFS₆₀₀ 催化剂的钙钛矿含量很高 (仅次于 STBBFS₄₀₀ 催化剂), 但是 CaTiO₃/TiO₂ 晶相比和 SO₄²⁻ 含量比较低 (与 STBBFS₇₀₀ 催化剂相差不多) 导致 STBBFS₆₀₀ 催化剂的光催化效率与 STBBFS₇₀₀ 催化剂相差不多。

由图 8 可见: 光催化反应后的 STBBFS₄₀₀ 催化剂的红外峰中并没有出现六价铬的特征峰 (760 cm⁻¹、949 cm⁻¹ 和 1390 cm⁻¹). 这说明: 六价铬浓度的降低并非 STBBFS₄₀₀ 催化剂物理吸附所致, 而是溶液中悬浮的 STBBFS 催化剂受能量大于其能带宽的光照射产生了光生电子-空穴对, 光生电子-空穴对与吸附在催化剂表面的六价铬物种发生还原反应使之还原. 此外, 图中 570 cm⁻¹ 处的峰对应于钙钛矿; 471, 963, 1100 cm⁻¹ 处的峰对应于硅酸盐中的透辉石; 876 cm⁻¹ 处的峰对应于镁黄长石-钙黄长石 [16-20]. FTIR 谱图得出的结果与 XRD 的分析结果一致, STBBFS₄₀₀ 催化剂是由钙钛矿、透辉石、镁黄长石-钙黄长石组成. 在 FTIR 谱图中没有锐钛矿 (TiO₂) 对应的峰, 可能与扫描的波数范围 (399-4000 cm⁻¹) 有关, 因为锐钛矿 (TiO₂) 对应的特征峰在 350 cm⁻¹ 附近 [15].

3 结 论

将硫酸掺杂的含钛高炉渣在 400-700 °C 煅烧, 可制备出具有不同 SO₄²⁻ 含量和 CaTiO₃/TiO₂ 晶相比的钙钛矿型 STBBFS 催化剂. 这种钙钛矿型 STBBFS 催化剂表面的 SO₄²⁻ 能促进 Cr(VI) 光催化还原, 而 CaTiO₃/TiO₂ 混晶晶相可提高催化剂的光催化活性. 这两个因素的共同作用, 使表面有较高 SO₄²⁻ 含量和 CaTiO₃/TiO₂ 晶相比的 STBBFS₄₀₀ 催化剂光催化活性最高。

参 考 文 献

- 1 C.H.Lu, C.Y.Hu, C.H.Wu, Preparation and characterization of new visible-light-driven BaCo_{0.5}Nb_{0.5}O₃ photocatalyst characters of perovskite-type LaCoO₃ prepared by reactive grinding, Mater. Lett., **61**, 3959(2007)

- 2 L.Huang, M.Bassir, S.Kaliaguine, Characters of perovskite-type LaCoO_3 prepared by reactive grinding, *Mater. Chem. Phys.*, **101**, 259(2007)
- 3 X.M.Lu, J.M.Xie, H.M.Shu, Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline YFeO_3 and study of its photoactivity, *Mater. Sci. Eng. B.*, **138**, 289(2007)
- 4 S.G.Hur, T.W.Kim, S.J.Hwang, Influences of A-and B-site cations on the physicochemical properties of perovskite-structured $\text{A}(\text{In}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{B}_{1/3})\text{O}_3$ (A= Sr, Ba; B= Sn, Pb) photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol. A.*, **183**, 176(2006)
- 5 Y.Yang, Y.B.Sun, Y.S.Jiang, Photoinduced structural transformation of SrFeO_3 and $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ during photodegradation of methyl orange, *Mater. Chem. Phys.*, **96**, 234(2006)
- 6 Y.Yang, Y.S.Jiang, Y.W.Wang, Photoinduced decomposition of BaFeO_3 during photodegradation of methyl orange, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **270**, 56(2007)
- 7 DENG Jiguang, WANG Guozhi, ZHANG Yujuan, DAI Hongxing, HE Hong, QIU Wenge, Advancement of preparation strategies and photocatalytic performance of perovskite-type oxides, *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, **24**, 80(2006)
(邓积光, 王国志, 张玉娟, 戴洪兴, 何洪, 邱文革, 钙钛矿型氧化物的制备与光催化性能研究进展, *中国稀土学报*, **24**, 80(2006))
- 8 WEI Yuelin, HUANG Yunfang, CHEN Haiting, WU Jihuai, Effect of tantalum substitution for titanium in layered perovskite type $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ photocatalytic property, *Chinese Journal of Materials Research*, **22**(1), 93(2008)
(魏月琳, 黄昀昉, 陈海庭, 吴季怀, 钽掺杂对层状钙钛矿钽酸钾光催化性能的影响, *材料研究学报*, **22**(1), 93(2008))
- 9 NIU Xinshu, CAO Zhimin, Progress in photocatalysis of perovskite oxides, *Chemical Research and Application*, **18**, 770(2006)
(牛新书, 曹志民, 钙钛矿型复合氧化物光催化研究进展, *化学研究与应用*, **18**, 770(2006))
- 10 WANG Guiyun, WANG Yanji, QIN Ya, SONG Baojun, The effect of calcination conditions on the photocatalytic performance of CaTiO_3 , *Materials Science & Technology*, **15**(6), 831(2007)
(王桂贇, 王延吉, 秦娅, 宋宝俊, 焙烧条件对 CaTiO_3 光催化性能的影响, *材料科学与工艺*, **15**(6), 831(2007))
- 11 G.Colon, J.M.Sanchez-Espana, M.C.Hidalgo, J.A.Navio, Effect of TiO_2 acidic pre-treatment on the photocatalytic properties for phenol degradation, *J. Photochem. Photobiol. A.*, **179**, 20(2006)
- 12 F.Jiang, Z.Zheng, Z.Y.Xu, Aqueous Cr(VI) photo-reduction catalyzed by TiO_2 and sulfated TiO_2 , *J. Hazard. Mater. B.*, **134**, 94(2006)
- 13 L.K.Noda, R.M.Almeida, N.S.Goncalves, TiO_2 with a high sulfate content-thermogravimetric analysis, determination of acid sites by infrared spectroscopy and catalytic activity, *Catal. Today*, **85**, 69(2003)
- 14 ZHANG Xia, ZHAO Yan, ZHANG Caibei, MENG Hao, The photocatalytic activity of nano- TiO_2 powder with mixed crystal structure, *Chinese Journal of Materials Research*, **20**(5), 454(2005)
(张霞, 赵岩, 张彩碚, 孟皓, 混晶结构纳米 TiO_2 粉的光催化活性, *材料研究学报*, **20**(5), 454(2005))
- 15 A.Bojinova, R.Kralchevska, I.Poulios, C.Dushkin, Anatase/rutile TiO_2 composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of Malachite Green and Orange II in slurry, *Mater. Chem. Phys.*, **106**, 187(2007)
- 16 PENG Wenshi, LIU Gaokui, *Infrared Spectra of Inorganic Compound* (Beijing, Science Press, 1982) p.508
(彭文世, 刘高魁, *矿物红外光谱图集* (北京, 科学出版社, 1982) p.508)
- 17 D.G.Taylor, C.M.Nenadic, J.V.Crable, Infrared spectra for mineral identification, *Am. Ind. Hyg. Ass. J.*, **31**, 100(1970)
- 18 K.Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, third edition (New York, John Wiley and Sons, Inc., 1978) p.448
- 19 J.M.Hunt, M.P.Wisher, L.C.Bonham, Infrared absorption spectra of minerals and other inorganic compounds, *Analyt. Chem.*, **22**, 1478 (1950)
- 20 J.P.Lyon, *Infrared Absorption Spectra*, the front page (London, Academic Press, 1967) p.508