

酵母菌生物模板法组装 Ti-W-Si 三元复合空心微球及其光催化性能

白波,王鹏鹏,王翠芳,杨莉

(长安大学环境科学与工程学院化工系,陕西西安 710054)

摘要:以酵母菌为生物模板制备出了 Ti-W-Si 三元复合空心微球,测试显示其形成机理可以概括为两部包裹-模板脱除过程。产品粒径为 3.5~4.0 μm ,分散较好,壳壁强度高, TiO_2 为锐钛矿, WO_3 为菱形矿。在光催化降解酸性品红染料废水中,此空心微球表现出了较高的光催化活性。

关键词:Ti-W-Si 微球;酵母菌;空心结构;模板;催化

中图分类号:X13

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)06-0037-03

Fabrication of Ti-W-Si ternary component hollow spheres using yeast as bio-templates and their photocatalytic activity

BAI Bo, WANG Peng-peng, WANG Cui-fang, YANG Li

(Environmental Science & Engineering College, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

Abstract: Ti-W-Si ternary component hollow spheres are prepared using yeast as bio-templates, and the formation mechanism of hollow structures is found to be two-step encapsulation and subsequent removal of templates. The tests show that the diameter of Ti-W-Si hollow spheres is about 3.5 - 4.0 μm , with good dispersity and excellent tough shell walls. TiO_2 and WO_3 are attributed to the anatase and rhombohedral phase, respectively. The product also exhibits a high photo-catalytic activity for the degradation of wastewater containing Acid Violet Red dye.

Key words: Ti-W-Si microspheres; yeast; hollow structure; template; catalysis

金属氧化物空心微球型纳米结构材料由于其特殊形貌和独特结构引起了广泛的关注^[1-2]。目前金属氧化物空心微球的制备方法主要有软模板法和硬模板法^[3-4],而生物模板控制合成技术是制备空心微球的一个极具潜力的方向^[5]。含 TiO_2 的二元金属氧化物复合半导体^[6-8]表现出了较高的光催化活性,立体结构的 TiO_2 与普通球形 TiO_2 相比,具有结构独特、性能优异、使用范围广、催化活性高等诸多特点^[9-11]。笔者利用酵母菌生物模板组装了 Ti-W-Si 三元复合型空心微球,对其结构进行了表征,探索了反应机理和光催化活性,并分析了 Ti-W-Si 三元界面的协同作用。

1 实验部分

1.1 主要材料与仪器

酵母菌,湖北安琪酵母公司;钛酸正丁酯、硅钨酸($\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠、无水乙醇等,

分析纯。实验用水为蒸馏水。上海昆山科学仪器厂产 JY98-II 超声波细胞粉碎机,500 W 高压汞灯等;日本理学公司 RAX210 全自动 X 射线衍射仪(XRD),日本 JEOL 公司 JEM-6700F 型透射电子显微镜,Bruker Vector-22 型红外光谱仪(IR),Bruker AXS D8 型 X 射线衍射仪。

1.2 Ti-W-Si 三元复合空心微球样品的制备和表征

称取 1.0 g 的酵母菌(大约 2.8×10^{10} 个酵母细胞)用 0.9% (质量分数)的生理盐水清洗几遍,放入烧杯中,再称取 0.34 mL 的钛酸正丁酯和 2.28 g 的硅钨酸乙醇溶液与酵母菌悬浮液混合,连续搅拌,使两者完全混合,在 80℃ 下陈化 12 h。反应产物用离心机离心,并用蒸馏水和无水乙醇清洗几遍,在 70℃ 下干燥 1 h,最后在 500℃ 下灼烧,并在室温下使其冷却,即可得到所需的 Ti-W-Si 空心球。平行对比样是在加入酵母模板,但未加入硅钨酸,其他条件

收稿日期:2009-03-04

基金项目:长安大学校基金(05Q13);国家高技术产业发展项目([陕]高技[2003]704号、874号)

作者简介:白波(1972-),男,博士,副教授,主要从事纳米材料的研究,029-82339052,baibo@chd.edu.cn。

保持不变的情况下进行。

1.3 Ti-W-Si 三元复合空心微球样品的光催化性能测试

将 1 000 mL 精确配置的 60 mg/L 的酸性品红染料水溶液移到 2 000 mL 的光催化反应器中,向反应器中加入适量的催化剂颗粒。调节空气的流量在 80 mL/min。反应温度采用循环水保温在大约 25℃;开高压汞灯的光源,紫外光照射反应液,隔定时取样;悬浮液样品经高速离心分离,分析上层清液,催化剂返回继续使用。上层清液中的酸性品红浓度的测定采用紫外-可见(UV-Vis)光谱吸收法。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍谱(XRD)和能谱(EDX)分析

Ti-W-Si 三元复合型空心微球的 XRD 如图 1 所示,明确显示锐钛矿相 TiO_2 的特征峰,而无金红石、板钛矿晶相出现;同时显示 WO_3 的衍射特征峰, WO_3 为菱形晶体,利用 Scherrer 公式计算 WO_3 颗粒的尺寸为 13.5 nm, TiO_2 颗粒的尺寸为 17.0 nm。对比实验是在未加入硅钨酸的情况下进行,获得了单一的 TiO_2 为锐钛矿相空心球(图 1 谱线 1 所示)。

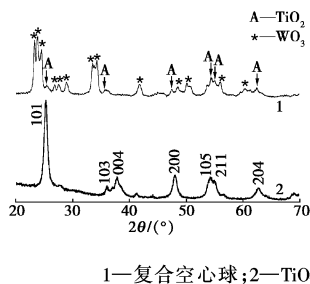


图 1 TiO_2 和 Ti-W-Si 三元复合空心球的 XRD 图谱

对 Ti-W-Si 三元复合空心球的表面进一步进行了能谱分析,结果证实 Ti-W-Si 三元复合空心球的表面成分存在 W、Si、Ti 三种金属元素,且检测到 O 元素,说明 W、Si、Ti 已被氧化,以 WO_3 、 TiO_2 和 SiO_2 形式存在。

2.2 扫描电镜(SEM)照片

图 2(a)为煅烧前的 Ti-W-Si 与酵母复合前驱球,直径大约 4.5~5.0 μm ,仍然保留了酵母菌的球形结构。图 2(b)为去掉模板后的 Ti-W-Si 三元复合空心球,直径在 3.5~4.0 μm ,与原始酵母大小相比直径缩减了约 20%,部分颗粒由于表面破损或者塌陷而呈现出空心结构。外壳的壁厚估计在 300~500 nm,相比其他模板,酵母菌生物模板获得 Ti-

W-Si 三元复合空心球有较高的壳强度。另外 Ti-W-Si 三元复合空心球微球体分散性良好,表面光滑,连续性好,表明 WO_3 、 TiO_2 和 SiO_2 均以纳米级尺寸聚集。

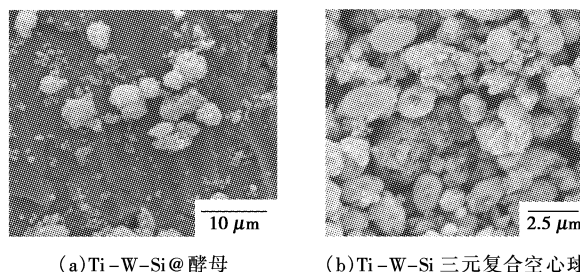
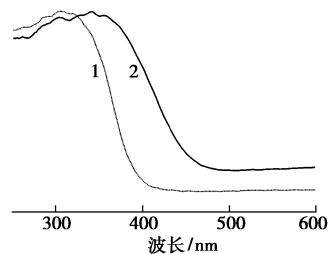


图 2 样品的 SEM 照片

2.3 UV-Vis 图谱测试与分析

图 3 是 Ti-W-Si 三元复合空心球的紫外-可见吸收曲线,300~350 nm 的吸收带是偏析的锐钛矿的特征吸收。 Ti-W-Si 三元复合空心球的可见吸收光谱边延长至 435 nm 附近,可计算出 Ti-W-Si 三元复合空心球的能级大约是 2.85 eV。和锐钛矿相(3.2 eV)比较,其禁带宽度 E_g 明显减少。因而与 TiO_2 的紫外-可见光谱图相比,吸收光谱明显的发生了红移。表明 WO_3 与 TiO_2 在表面的复合后引起吸光带边的改变可提高 TiO_2 单组分对光源主波长光的吸收,进而证实其光响应性能与相应的复合结构(W-O-Ti)相关。一方面,W 原子在 TiO_2 晶格中的掺杂所形成掺杂能级,可使能量较小的光子得以利用,从而缩减了电子跃迁时的能级间距减小;另一方面,由于 W 原子复合在 TiO_2 主体中形成空位,可使得 TiO_2 晶格中原子的平均间距增大,导致晶格强度($D_q \propto R^{-5}$)减弱^[12],从而引起电子跃迁能级间距减小。



1— TiO_2 空心球;2—Ti-W-Si 空心球

图 3 Ti-W-Si 三元复合空心球的 UV-Vis 吸收光谱

2.4 Ti-W-Si 三元复合空心球形成机理分析

Ti-W-Si 三元复合空心球形成可以描述为两部包裹-模板脱除机理,具体示意图见图 4 所示。酵母菌表面有丰富的 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{POH}$ 等功能

团的存在^[13],在化学键连作用、离子交换作用和吸附作用下,溶液中的阳离子 Ti^{4+} 可吸附在酵母菌表面。之外,依照Kozhevnikov的理论^[14],杂多酸(HPAs)硅钨酸也可与酵母表面的羟基结合而稳定存在。红外光谱推断 Ti^{4+} 与HPAs在表面是以化学吸附和物理吸附的共同作用而存在。 $Ti-W-Si$ 三元复合空心球形成过程的第2步是在碱性条件下,酵母菌表面的 Cr^{3+} 和 Ti^{4+} 水解成氢氧化物包裹层,较长时间的陈化过程有利于包裹层的增厚,其主要原因在于颗粒之间的团聚链接。随后, $Ti-W-Si$ 三元复合空心球的完全形成还必须要进行酵母菌核模板的脱除。形成的 $Ti-HPAs@$ 酵母前驱物可在高温煅烧下脱除酵母模板。因此在 $Ti-W-Si$ 三元复合空心球的形成过程中,酵母菌由于表面功能团既作为反应主体参与了HPAs和 Ti^{4+} 的吸附、陈化过程,又提供了制备球体所需要的支撑作用,恰好起到了球形结构的硬模板。

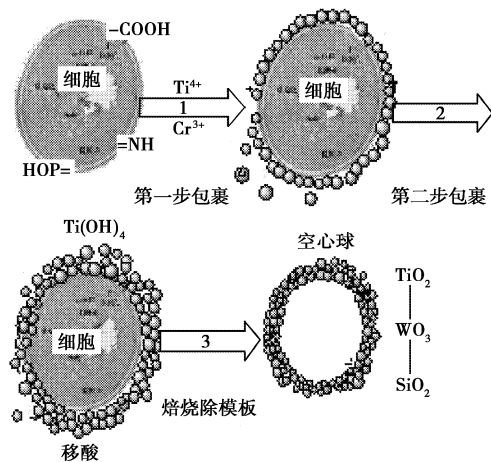
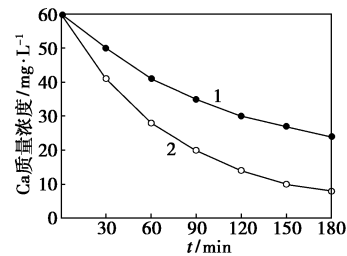


图4 $Ti-W-Si$ 三元复合空心球形成的过程图

2.5 光催化活性测试及 $Ti-W-Si$ 三组分间的协同机理分析

图5为 $Ti-W-Si$ 三元复合空心微球与对比样 TiO_2 的芳香族化合物酸性品红染料的降解曲线,在相同的180 min的反应时间内 $Ti-W-Si$ 三元复合空心微球对于酸性品红染料的降解效率明显的得到提高。这种提高有4个原因:① $Ti-W-Si$ 三元复合空心微球的吸收光谱与 TiO_2 相比带边发生了红移,光谱的响应范围得到了拓宽;②在 $Ti-W-Si$ 三元复合空心微球中存在空心球内的光弥散与反射明显的加强了入射光的利用率^[15-17],光生电子 e^- 和空穴 h^+ 对在空心球催化剂的内表面也能产生;③ WO_3 在光的作用下同样可以诱发电子和空穴^[18],而由于 WO_3 和 TiO_2 各自所处的能带位置差异,二者表面光

诱导的光生电子可以在它们之间传递,该过程可极大的抑制光生电子和空穴对的复合^[19];④ $Ti-W-Si$ 三元复合空心微球中的 SiO_2 具有表面富集作用^[20-21]。



1— TiO_2 ; 2— $Ti-W-Si$ 三元复合空心微球

图5 光催化作用下酸性品红的降解曲线

3 结语

以酵母菌作为生物模板成功的制备出了 $Ti-W-Si$ 三元复合空心微球,产品粒径在 $3.5 \sim 3.7 \mu m$,分散较好,壳壁强度高。X射线衍射表明 TiO_2 为锐钛矿、 WO_3 为六角形矿。 $Ti-W-Si$ 三元复合空心微球形成机理可以概括为两部包裹-模板脱除过程。该复合空心微球对可见光的响应得到加强,表现出了较高的光催化活性。而利用酵母菌作为模板制备金属氧化物空心微球,模板容易去除,产品具有较好的球形结构。该方法可以拓展应用于合成其他相似结构的金属氧化物或其他不同形状的空心材料。

参考文献

- [1] Ibarz G, Dahne L, Donath E. Smart micro and nanocontainers for storage, transport, and release[J]. *Adv Mater*, 2001, 13(17): 1324 - 1329.
- [2] Chen J, Ding H, Wang J. Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application[J]. *Biomaterials*, 2004, 25: 723 - 725.
- [3] 严春美, 罗贻静, 赵晓鹏. 无机材料纳米空心球的制备方法研究进展[J]. *功能材料*, 2006, 21(5): 105 - 108.
- [4] 贺军辉, 陈洪敏, 张林. 无机微/纳空心球[J]. *化学进展*, 2007, 19(10): 1488 - 1493.
- [5] 刘桂霞, 洪广言, 王进贤, 等. 无机中空球壳材料的制备方法[J]. *化学通报*, 2006, 69(10): 749 - 754.
- [6] Zhu Y F, Zhang L. The chemical states and properties of doped TiO_2 film photocatalyst prepared using the sol-gel method with $TiCl_4$ as a precursor[J]. *App Sur Sci*, 2000, 158: 32 - 37.
- [7] Yang P, Lu C, Hua N P. Titanium dioxide nanoparticles codoped with Fe^{3+} and Eu^{3+} ions for photocatalysis[J]. *Mater Let*, 2002, 57: 794 - 801.
- [8] Rampaul A, Parkin I P, Shane A. Titania and tungsten doped titania thin films on glass active photocatalyst[J]. *Polyhed*, 2003, 22: 35244.

(下转第41页)

关键是开发具有良好反应活性和对目标产物 2,6-DMN 具有高选择性的催化剂。ZSM-12 分子筛与其他分子筛催化剂相比,2,6-DMN 在 ZSM-12 分子筛中扩散的能垒显著低于 2,7-DMN (分别为 10.9 kJ/mol 和 102.6 kJ/mol)^[5],更有利于提高萘的烷基化反应产物中 2,6-DMN 的选择性,被认为是合成 2,6-DMN 适宜的分子筛催化剂。通过碱脱硅处理在 ZSM-12 分子筛晶格中产生介孔结构^[6-8],有望在保持其微孔结构特有的择形性的情况下改善产物在孔道内的扩散性能,同时提高其催化活性和对 2,6-DMN 的选择性,相关的工作尚未见文献报道。笔者用水热法合成了 ZSM-12 分子筛(Si 与 Al 原子比为 65),并用 NaOH 水溶液处理,制备了脱硅程度不同的改性 ZSM-12 分子筛样品,对其孔道结构和酸性进行了有效的调变,并研究了脱硅改性前后 ZSM-12 分子筛的结构、酸性对萘和甲醇烷基化的反应活性以及 2,6-DMN 选择性的影响规律。

1 实验部分

1.1 样品的制备和表征

按文献[2]的方法合成 ZSM-12(Si 与 Al 原子比为 65)分子筛,记为样品 Z₀。按 30:1 的液固比将 0.8 mol/L 的 NaOH 水溶液与自制的样品混合,于 65℃下分别搅拌 0.5、1.0、2.5 h,冷却后过滤、洗涤、干燥,在 550℃焙烧 4 h,再用 0.5 mol/L 的 NH₄NO₃ 水溶液于室温下进行 2 次离子交换,干燥后在 550℃下焙烧 3 h,即得到碱脱硅改性的 HZSM-12 沸石分子筛样品,依次记为 Z-t₁、Z-t₂、Z-t₃。

样品的 X 射线粉末衍射分析在日本理学 D/MAX-3B 型 Rigaku X 射线粉末衍射仪上进行(Cu K α);孔容和比表面积分析是在美国 Quantachrom 公司的 Autosorb-1-MP 型全自动比表面及孔隙度分析仪上进行,N₂ 为吸附质;酸性测定在氨吸附的程序升温脱附仪(NH₃-TPD)上进行。

1.2 催化反应性能评价

萘和甲醇的烷基化反应在 HPMR-1522 型固定床微型反应器中进行。取 2 g 制成 20~40 目的分子筛样品置于反应器的恒温区,样品的上下均填装惰性石英砂。反应前样品在 N₂ 保护下于 500℃下活化 1 h 后降温至 350℃,按 $n(\text{萘}):n(\text{甲醇}):n(1,2,4\text{-三甲苯})=1:2:8$ 比例混合的反应原料通过微量计量泵以质量空速(WHSV)为 3 h⁻¹(以原料总量计)进入反应器,产物流出反应体系的时刻记为反应时间 $t=0$ 。利用 Agilent 公司的 GC-6890N 气相色谱分析仪对烷基化产物进行分析,检测器为氢火焰离子检测器(FID),色谱柱为日本 Shinwa 化学公司生产的 WCOT PLC 型毛细管柱(50.0 m \times 250 μm \times 0.25 μm)。用萘的转化率、2,6-DMN 的选择性(2,6-DMN 占 DMN 的摩尔分数, $x_{2,6\text{-DMN}}$)和 2,6-/2,7-DMN 比评价分子筛的催化反应性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

为了考察碱脱硅改性对 ZSM-12 分子筛结构的影响,用 0.8 mol/L 的 NaOH 水溶液在 65℃下处理分子筛,对不同处理时间制备的样品进行 XRD 表征,

(上接第 39 页)

- [9] Turchi C S, Ollis D F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack [J]. J Catal, 1990, 122: 172 - 192.
- [10] Lu Jia G, Chang Paichun, Fan Zhiyong. Quasi-one-dimensional metal oxide materials synthesis, properties and applications [J]. Materials Science and Engineering: R. Reports, 2006, 52(1): 49 - 91.
- [11] 刘敬肖, 杨大智, 蔡英骥. TiO₂ 与 TiO₂-SiO₂ 薄膜的表面性质及生物活性研究 [J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(4): 350 - 354.
- [12] 陈建华, 王晓林, 龚竹青. Cr³⁺ 掺杂对 TiO₂ 薄膜光催化活性的影响 [J]. 环境科学学报, 2005, 25(5): 606 - 610.
- [13] Zhou Han, Fan Tongxiang, Zhang Di. Hydrothermal synthesis of ZnO hollow spheres using *spherobacterium* as biotemplates [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 100: 322 - 327.
- [14] Kozhevnikov I V, Kloestra K R, Sinnema A, et al. Study of catalysts comprising heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀ supported on SiO₂ molecular sieve and amorphous silica [J]. J Mol Catal A: Chem, 1996, 114: 287 - 298.
- [15] 郑红, 汤鸿霄, 王怡中. 有机污染物半导体光催化氧化机理及动力学研究进展 [J]. 环境科学, 1996, 4(3): 1 - 18.
- [16] Alfano O M, Bahnemann D, Cassano A E. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light [J]. Catalysis Today, 2000, 23(5): 199 - 230.
- [17] Kim Hongrok, Eom Yujin, Lee Taigyu. Preparation and photocatalytic properties of Cr/Ti hollow spheres [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 108: 154 - 159.
- [18] 邹丽霞, 钟秦, 刘庆成. 微孔纳米三氧化钨的制备、表征及掺稀土后光催化活性研究 [J]. 中国稀土学报, 2005, 23(5): 602 - 607.
- [19] 廖莉玲, 谌孙文, 郭新丽. WO₃-TiO₂ 纳米复合光催化剂的制备及其对曙红 Y 的光催化降解 [J]. 贵州师范大学学报: 自然科学版, 2008, 16(1): 52 - 54.
- [20] Gao X T, Wachs I E. Titania-silica as catalysts: Molecular structural characteristics and physico-chemical properties [J]. Catal Today, 1999, 51(2): 233 - 254.
- [21] Belhekar A A, Awate S V, Anand R. Photocatalytic activity of titania modified mesoporous silica for pollution control [J]. Catal Commun 2002, 3(10): 453 - 458. ■