

低共熔溶剂条件下 ZnO 掺杂 TiO₂ 微球的制备及性能

徐英晗¹, 闫冰^{2*}

(1. 东北农业大学动物科学技术学院, 黑龙江 哈尔滨 150000;

2. 大连理工大学化工与环境生命学部, 辽宁 大连 116024)

摘要:以钛酸四正丁酯(TBT)为钛源,氧化锌为掺杂物,价格便宜、可生物降解、易于合成的低共熔溶剂(氯化胆碱-尿素)为溶剂,在常温常压下合成了 ZnO 掺杂 TiO₂ 微球,并在 450℃ 下得到掺杂氧化锌的锐钛矿晶型二氧化钛。通过 XRD、EDS、BET、DRS、SEM 等方法对制备的样品进行表征,并研究了制备样品对活性艳蓝 KN-R 染料的光催化降解性能。结果表明,该方法制备的 ZnO 掺杂 TiO₂ 微球的平均尺寸为 40 μm,比表面积为 68.95 m²/g,最可几孔径为 7.62 nm,对活性艳蓝具有明显的光催化降解能力。

关键词:低共熔溶剂;二氧化钛;氧化锌;光催化;常温常压

中图分类号:O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)12-0158-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.12.035

Preparation and photocatalytic activity of ZnO doped TiO₂ microspheres under low eutectic solvent

XU Ying-han¹, YAN Bing^{2*}

(1. Animal Science and Technology College, Northeast Agricultural University, Harbin 150000, China;

2. Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: ZnO doped TiO₂ microspheres are prepared by using tetra-*n*-butyl titanate (TBT) as titanium source, ZnO as doping compound and choline chloride-urea which is a cheap, biodegradable and easily-synthesized low eutectic solvent, as solvent under room temperature and atmospheric pressure. ZnO doped TiO₂ microspheres are then calcined under the 450℃ to form ZnO doped TiO₂ hollow microspheres. The samples are characterized by XRD, EDS, BET, DRS and SEM. Their performances are measured through photocatalysis degradation of RBB KN-R. Results show that the prepared ZnO doped TiO₂ hollow microspheres have an average diameter of 40 μm, a specific surface area of 68.95 m²·g⁻¹ and the most probable pore diameter at 7.62 nm, and shows obvious photocatalytic degradation ability to RBB KN-R.

Key words: low eutectic solvent; titanium dioxide; zinc oxide; photocatalytic; normal pressure and temperature

TiO₂ 具有氧化能力强、稳定性好、无毒、无害、无二次污染、成本低等优点^[1-3],是目前应用较广泛的光催化剂,在环境净化、空气处理等方面有着广阔的应用的前景^[4-7]。低共熔溶剂是近年来快速发展起来的一类离子液体绿色溶剂^[8],不仅具有离子液体的特性,且较便宜、易得、合成简便、无需提纯等,在材料化学等领域得到广泛应用^[9-11]。目前越来越多的专家学者开始对 TiO₂ 进行改性和掺杂,力求在温和的条件下合成性能更高的 TiO₂ 光催化剂^[12-16]。笔者利用最新简单温和的方法,于常温、常压下在低共熔溶剂中制备出粒径均一、形状完好、具有 ZnO 掺杂的 TiO₂ 中空微球,并在 450℃ 下得到

掺杂氧化锌的锐钛矿晶型二氧化钛,利用 XRD、EDS、BET、DRS、SEM 等方法对所得样品微球进行表征,并通过降解模拟染料废水中活性艳蓝 KN-R,研究了氧化锌掺杂的锐钛矿型 TiO₂ 中空微球的光催化活性。

1 实验

1.1 试剂

钛酸正四丁酯(TBT),化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;无水乙醇(EtOH),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;氢氧化锌,分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司生产;氯化胆碱,分析

收稿日期:2018-04-08;修回日期:2018-10-15

作者简介:徐英晗(1997-),女,本科生,研究方向为光催化剂,843478280@qq.com;闫冰(1991-),男,博士研究生,研究方向为光催化剂,通讯联系人,2726252706@qq.com。

纯,国药集团化学试剂有限公司生产;纳米二氧化钛(P25),分析纯,山东西亚化学工业有限公司生产;尿素,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;去离子水,自制。

1.2 样品的制备

1.2.1 尿素-氯化胆碱低共融溶剂(DES)的制备

氯化胆碱、尿素以摩尔比 1:2 混合,90℃ 下恒温搅拌 1.5 h,使其充分溶解并混合均匀,得到无色透明液体,备用。

1.2.2 ZnO 的制备

将 2 g 氢氧化锌溶于 20 mL DES 中,170℃ 下恒温搅拌 2 h,于室温下加入 50 mL 去离子水,过滤得到白色固体,反复冲洗后,烘干备用。

1.2.3 ZnO 掺杂的 TiO₂ 中空微球的制备

将 0.04 g 氧化锌溶于 10 mL DES 中,室温搅拌 15 min 使其充分溶解,加入 0.845 mL 去离子水,然后加入 2 mL TBT 室温搅拌 15 min 使其充分反应,离心后反复冲洗并烘干。

1.2.4 ZnO 掺杂的锐钛矿型 TiO₂ 中空微球的制备

将 1.2.3 中所制得的样品于马弗炉中 450℃ 下煅烧 2 h。

1.3 结构与形貌表征

1.3.1 X 射线衍射(XRD)表征

利用日本岛津生产的 XRD-6100 型 X-射线衍射仪对样品进行物相分析,Cu K α ,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,扫描速度 8°/min,扫描范围为 10~80°。

1.3.2 N₂ 吸附-脱附测试

利用中国北京精微高博科学技术有限公司生产的 JW-BK222 型比表面积分析仪对样品进行表面积测定。

1.3.3 EDS 能谱测试

利用英国牛津仪器公司生产的 X-Max50 型能谱仪分析氧化锌掺杂 TiO₂ 中空微球的元素种类及各元素含量,加速电压为 15 kV。

1.3.4 紫外-可见(DRS)漫反射测试

利用美国 VARIAN 公司生产的 Cary100/UV1007M122 型带有积分球附件的紫外-可见分光光度计对样品进行测试,波长范围:190~900 nm,带宽:0.2~4 nm,光度范围:3.7 Abs,以 BaSO₄ 作参比。

1.3.5 扫描电子显微镜(SEM)表征

利用日本电子株式会社生产的 JSM-7001F 型高速分析热场发射扫描电子显微镜对样品进行

SEM 分析,加速电压:0.2~30 kV,分辨率:1.2~3.0 nm。

1.4 性能测试

分别称取 100 mg 氧化锌掺杂的锐钛矿型 TiO₂ 中空微球粉体、P25 粉体,降解 200 mL 质量浓度为 40 mg/L 的活性艳蓝 KN-R 溶液。采用 350 W 氙灯作为反应光源对样品进行测试,并通过翱艺仪器上海有限公司 UV-1800PC 型紫外-可见分光光度计进行分析。活性艳蓝的特征吸收峰在 594 nm 处,因此,594 nm 处的降解率公式为:

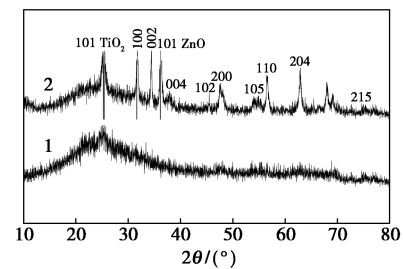
$$\text{降解率} = [(A_0 - A) / A_0] \times 100\%$$

其中:A₀ 和 A 分别为活性艳蓝水溶液的初始吸光度和降解后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

ZnO 掺杂的 TiO₂ 中空微球的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,煅烧前为 ZnO 掺杂的 TiO₂ 无定形型,煅烧后 ZnO 掺杂的 TiO₂ 中空微球与煅烧前相比,出现了明显的 (101)、(004)、(200)、(105)、(204)、(215) 等锐钛矿特征峰和明显的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110) 等氧化锌特征峰。



1—煅烧前;2—煅烧后

图 1 ZnO 掺杂的 TiO₂ 中空微球的 XRD 图

2.2 EDS 分析

对 ZnO 掺杂的 TiO₂ 中空微球进行能谱测试,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,C、O、Zn、Ti 元

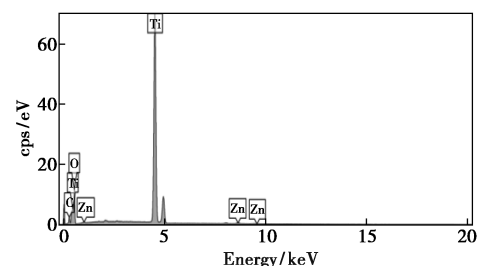
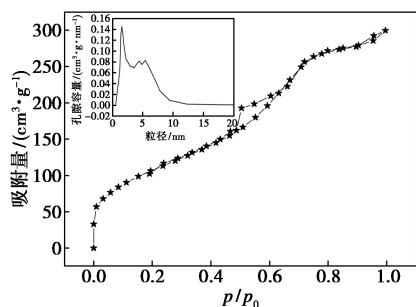


图 2 ZnO 掺杂的 TiO₂ 中空微球的 EDS 图

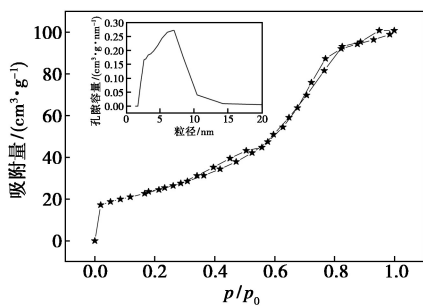
素的出现说明确有氧化锌掺入到二氧化钛微球中。

2.3 BET 分析

样品煅烧前和煅烧后的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图如图 3 所示。从图 3 可以看出,为 IV 型吸附平衡等温线,证明所制得的样品具有微孔结构,BET 得出样品的比表面积分别为 363.74、68.95 m²/g,最可几孔径分别为 1.87、7.62 nm。



(a) 煅烧前

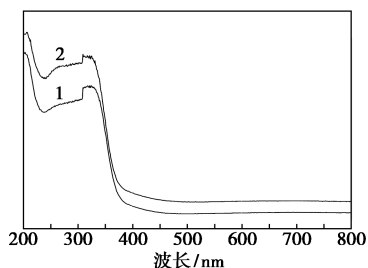


(b) 煅烧后

图 3 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图

2.4 DRS 分析

ZnO 掺杂 TiO₂ 中空微球煅烧前和煅烧后的 DRS 图如图 4 所示。利用外推法进行能带估计后,计算出 ZnO 掺杂 TiO₂ 中空微球煅烧前和煅烧后的禁带宽度分别为 3.3、3.26 eV。



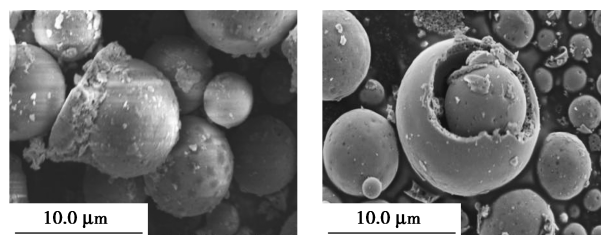
1—煅烧前;2—煅烧后

图 4 样品的紫外漫反射图

2.5 SEM 分析

ZnO 掺杂 TiO₂ 中空微球煅烧前和煅烧后的 SEM 图如图 5 所示。由图 5 可以看出,煅烧前、后样

品均为球形,且破损率低,通过个别破损的微球可以看出所得样品为空心结构。



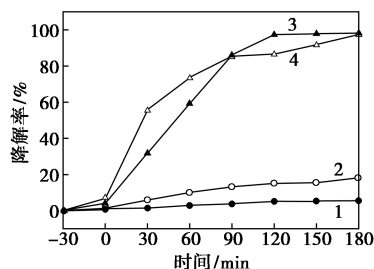
(a) 煅烧前

(b) 煅烧后

图 5 样品的扫描电镜图

2.6 光催化性能测试

活性艳蓝 KN-R 自降解、ZnO 掺杂的 TiO₂ 中空微球煅烧前、ZnO 掺杂 TiO₂ 中空微球煅烧后以及 P25 催化降解活性艳蓝溶液的紫外-可见光谱图如图 6 所示。由图 6 可以看出,3 种催化剂在可见光下降解同浓度活性艳蓝 KN-R 染料废水,煅烧后的 ZnO 掺杂 TiO₂ 中空微球的光催化活性最高且降解速率稳定,降解率达到 98.26%,这是由于合成的 ZnO 掺杂 TiO₂ 中空微球的独特中空三维结构提供了更多活性点,从而有较高的光催化效率。



1—活性艳蓝 KN-R 自降解;2—ZnO 掺杂的 TiO₂ 中空微球煅烧前;3—ZnO 掺杂 TiO₂ 中空微球煅烧后;4—P25 催化降解活性艳蓝溶液

图 6 样品的光催化性能

3 结论

以钛酸正四丁酯(TBT)为钛源,氧化锌为掺杂物,尿素-氯化胆碱低共融溶剂为溶剂,在常温、常压下制备 ZnO 掺杂的 TiO₂ 微球,并在 450℃ 下煅烧得到 ZnO 掺杂的锐钛矿型 TiO₂ 微球。所得 ZnO 掺杂 TiO₂ 中空微球具有独特中空三维结构,提供了更多的活性位点,提高了光催化性能。

参考文献

[1] Monteiro S, Dias A, Mendes A M, et al. Stabilization of nano-TiO₂ aqueous dispersions with poly(ethylene glycol)-b-poly(4-vinyl

- pyridine) block copolymer and their incorporation in photocatalytic acrylic varnishes[J].Prog Org Coat,2014,(77):1741-1749.
- [2] Bao N,Li Y,Wei Z,*et al.* Adsorption of dyes on hierarchical mesoporous TiO₂ fibers and its enhanced photocatalytic properties[J].J Phys Chem C,2011,(115):5708-5719.
- [3] Pu X,Zhang D,Gao Y,*et al.* One-pot microwave-assisted combustion synthesis of graphene oxide-TiO₂ hybrids for photodegradation of methyl orange[J].J Alloys Comp,2013,(551):382-388.
- [4] Bao N,Wu G,Niu J,*et al.* Wide spectral response and enhanced photocatalytic activity of TiO₂ continuous fibers modified with aminosilane coupling agents[J].J Alloys Comp,2014,(599):40-48.
- [5] Liu H,Su Y,Hu H J,*et al.* An ionic liquid route to prepare mesoporous ZrO₂-TiO₂ nanocomposites and study on their photocatalytic activities[J].Adv Powder Tech,2013,(24):683-688.
- [6] Nagaraju G,Ebeling G,Renato V G,*et al.* Controlled growth of TiO₂ and TiO₂-RGO composite nanoparticles in ionic liquids for enhanced photocatalytic H₂ generation[J].J Molecular Catal A: Chem,2013,(378):213-220.
- [7] Krengvirat W,Sreekantan S,Noor AFM,*et al.* Carbon-incorporated TiO₂ photoelectrodes prepared via rapid-anodic oxidation for efficient visible-light hydrogen generation[J].Int J Hydrogen Energy,2012,(37):10046-10056.
- [8] Zhang Q H,Vigier K D O,Royer S,*et al.* Deep eutectic solvents: Syntheses,properties and applications[J].Chem Soc Rev,2012,(41):7108-7146.
- [9] Romero A,Santos A,Tojo J,*et al.* Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids[J].J Hazard Mater,2008,(151):268-273.
- [10] Abbott A P,Boothby D,Capper G,*et al.* Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids:Versatile alternatives to ionic liquids[J].J Am Chem Soc,2004,(126):9142-9147.
- [11] Deetlefs M,Seddon K R,Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations[J].Green Chem,2010,(12):17-30.
- [12] Nishanthi S T,Iyyapushpam S,Sundarakannan B,*et al.* Significance of crystallinity on the photoelectrochemical and photocatalytic activity of TiO₂ nanotube arrays[J].Appl Surf Sci,2014,(313):449-454.
- [13] Bian Z,Zhu J,Wang S,*et al.* Self-assembly of active Bi₂O₃/TiO₂ visible photocatalyst with ordered mesoporous structure and highly crystallized anatase[J].J Phys Chem C,2008,(112):6258-6262.
- [14] Noshir S Pesika,Zeshan Hu,Kathleen J Stebe,*et al.* Quenching of growth of ZnO nanoparticles by adsorption of octanethiol[J].J Phys Chem B,2002,(106):6985-6990.
- [15] Eue Soon Jang,Jung-Hee Won,Seong-Ju Hwang,*et al.* Fine tuning of the face orientation of ZnO crystals to optimize their photocatalytic activity[J].Adv Mater,2006,(18):3309-3312.
- [16] Ahmed F,Arshi N,Anwar M S,*et al.* Quantum-confinement induced enhancement in photocatalytic properties of iron oxide nanoparticles prepared by Ionic liquid[J].Ceramics Inter,2014,(40):15743-15751.■

生物质制乙二醇技术中试在即

中科院大连化学物理研究所(大化所)航天催化与新材料研究中心介绍了利用秸秆等生物质资源催化制备乙二醇的技术,并表示计划近期将进行技术中试,生物质资源丰富的华北及东北地区多家企业对该技术表示出浓厚兴趣。

大化所生物质制乙二醇研究组研究员郑明远介绍,大化所开发的生物质制乙二醇这一新路线,将经过预处理后的秸秆等生物质进行催化转化,目前能够实现约60%~80%的乙二醇产物选择性。“开始时我们尝试用航天催化领域里使用的碳化钨来探索生物质领域,非常意外地发现秸秆催化产物里乙二醇有很高的选择性,能够如此高效地从纤维素一步制成乙二醇,在国际上尚属首次。”郑明远说。

据了解,该生物质制备路线从小试结果来看,反应条件、成本已基本具备产业化的条件,其副产物包括多种短链多元醇,也可带来一定的附加值。“当前我们与青岛生物能源与过程研究所进行合作,以获取秸秆预处理后的反应原料,千克级别的小试已取得成功,接下来

会尝试千吨级的中试。”郑明远说。

据济南一家生物质能源化工企业技术人员透露,他们已计划与大化所合作采用该项技术进行中试,并看好该技术的未来前景。“从目前小试的情况来看,经济和技术指标都可行,目前催化剂寿命等条件良好,加上有其他多元醇的副产品,经济性可能会超过现有的工业化路线。”

业内人士认为,生物质制乙二醇的技术路线相较传统的石油化工与煤化工等依托于化石能源的技术路线来说,具有绿色、可持续发展的优势。而且生物质来源十分广泛,一旦规模化生产成本很可能进一步降低,且能够减少温室气体排放,对企业履行社会责任方面也有一定助益。

乙二醇作为一种重要的大宗能源化工产品,目前主要由石油提炼出的乙烯或煤化工合成生产。与乙烯路线相比,以秸秆等生物质催化制备乙二醇具有较好的原子利用经济性。各国科研人员就生物质制乙二醇这一思路已研究多年,但具有产业化前景的技术路线却寥寥无几。(中国化工报)