

微波辅助纳米二氧化钛的低温负载

翟友存^{2,3}, 宁晓宇², 张欣^{2,4}, 冯炜^{1*}, 刘博^{2,3}

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 国家环境保护恶臭污染控制重点实验室, 天津市环境保护科学研究院, 天津 300191; 3. 天津迪兰奥特环保科技开发有限公司, 天津 300191; 4. 天津工业大学环境与化学工程学院, 天津 300387)

摘要:以半有机质磺化煤为载体, 硫酸钛为钛源, 采用微波-液相水解法制备了 TiO₂/磺化煤光催化剂复合材料, 并通过透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)及能谱分析(EDS)对其形貌和成份等进行表征。结果表明, TiO₂ 成功负载到磺化煤上, 晶型是单一的锐钛矿, 具有很高的结晶度, 粒径在 4.5 nm 左右。考察了一次微波时间、水浴时间、液相水解时的 pH 对晶体生长和成核的影响。光催化实验表明, 样品经 5 次光催化反应后仍具有很高的光催化活性。

关键词:微波; 二氧化钛; 磺化煤; 低温

中图分类号: X131.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0053-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.014

Low temperature load of nano-titanium dioxide assisted by microwave

ZHAI You-cun^{2,3}, NING Xiao-yu², ZHANG Xin^{2,4}, FENG Wei^{1*}, LIU Bo^{2,3}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300191, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Odor Pollution Control, Tianjin Academy of Environmental Sciences, Tianjin 300191, China; 3. Tianjin Sinodour Environmental Protection Science and Technology Development Co., Ltd., Tianjin 300191, China; 4. School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: TiO₂/sulfonated coal photocatalyst composite is prepared by microwave-liquid hydrolysis method using semi-organic sulfonated coal as carrier and titanium sulfate as titanium source. The morphology and composition of TiO₂/sulfonated coal photocatalyst composite are characterized by Transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectrometer (EDS). The results show that anatase TiO₂ with 4.5 nm of particle size is successfully loaded onto sulfonated coal. The effects of microwave time, water bathing time, pH for the liquid hydrolysis on the crystal growth and nucleation are studied. The photocatalysis experiment exhibits that TiO₂/sulfonated coal photocatalyst still has high photocatalytic activity even after five times of photocatalytic reaction.

Key words: microwave; TiO₂; sulfonated coal; low temperature

纳米 TiO₂ 晶体作为一种能带适中的宽禁带半导体材料, 在污水处理、空气净化、自清洁、功能涂料等领域有着广泛的研究应用^[1]。目前, 制备一定晶型的纳米 TiO₂ 常需要高温煅烧, 使原非晶型的 TiO₂ 转化为晶体 TiO₂^[2], 但同时也带来一些问题: ①造成纳米 TiO₂ 严重团聚^[3], 降低了纳米 TiO₂ 的比表面积和光催化活性^[4]; ②限制了对 TiO₂ 的载体选择^[5], 大多数有机物不能承受高温煅烧的温度。从近年的研究来看, TiO₂ 载体绝大多数是无机物, 如 Fe₂O₃^[6]、硅藻土^[7]、海泡石^[8]、沸石^[9]、活性炭^[10-11]等。粉体 TiO₂ 光催化降解污水

时极易与污水形成悬浮液^[12], 给后期固液分离带来麻烦: ①提高了污水净化的成本; ②降低了 TiO₂ 可重复利用率。

为强化 TiO₂ 沉淀的析出, 最早由 Komarnenia 等^[13]提出微波代替传统加热的方法。与传统加热不同, 微波是体相加热^[14], 即加热速度快且加热均匀, 还具有选择性加热的特点, 这使得微波在化学反应中的应用得到快速发展。采用二次微波辅助合成法制备具有锐钛矿晶型的纳米 TiO₂^[15], 可以使载体的选择范围有一定的拓宽。

磺化煤是一种含有磺酸根离子的阳离子交换树

收稿日期: 2015-10-08

基金项目: 天津市科技支撑项目(13TXGCCX06200); 天津市环境保护科学研究院自主创新基金暨院长基金项目(YZJJ-2015-006)

作者简介: 翟友存(1988-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为纳米 TiO₂ 光催化研究, zhaiyoucun@163.com; 冯炜(1973-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为光催化环境净化, 通讯联系人, tjfengwei@yeah.net。

脂,呈黑色不规则细颗粒状,多孔,有很强的吸附能力。选择磺化煤作载体,采用微波-液相水解法,可将纳米 TiO_2 成功地负载于磺化煤,并表现出很好的光催化活性和稳定性。

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

实验仪器:微波实验炉,南京汇研微波系统工程有限公司生产;电热鼓风干燥箱,天津市天宇实验仪器有限公司生产;电动搅拌器,天津市华兴科学仪器厂生产;磁力加热搅拌器,上海君竺仪器制造有限公司生产;超声波清洗机,昆山市超声仪器有限公司生产。

实验试剂:硫酸钛(CP),上海天莲精细化工有限公司生产;氨水(AR),天津大学科威公司生产;硫酸(AR),天津大学科威公司生产;甲基橙(AR),天津市文达稀贵试剂化工厂生产;磺化煤,巩义市嵩鑫滤材工业有限公司生产。

1.2 TiO_2 /磺化煤复合光催化剂的制备

取一定量的磺化煤溶于 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 的稀 H_2SO_4 溶液中,搅拌,滴加氨水,将反应瓶置于带回流装置的微波实验炉中进行首次微波加热,90℃下水浴,抽虑,滤饼微波处理,超声波清洗器振荡约30 min,抽虑,于烘箱中干燥,得到样品。

1.3 光催化实验

光催化实验在自制的石英玻璃双层光催化反应器中进行,反应装置如图1所示,夹层中通冷凝水来保持反应温度恒定。取甲基橙溶液和样品于反应器中,避光搅拌后开启250 W的高压汞灯。隔10 min取样分析,离心分离后取上清液用721N分光光度计测量甲基橙溶液的吸光度 A ,计算甲基橙的降解率 X_A :

$$X_A = (A_0 - A)/A_0 \quad (1)$$

式中, A_0 和 A 分别是反应前后溶液吸光度。

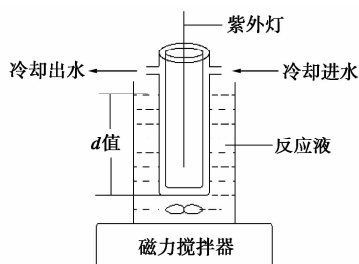


图1 光催化实验装置

1.4 表征方法

利用 Xpert PRO 型 X 射线仪 (Cu 靶, $K\alpha$ 射线)

测定样品的晶体形态和粒径大小,衍射角为 $10^\circ \sim 90^\circ$,工作电压为 40 kV,工作电流为 200 mA;利用 PHILIPS TECNAI G2F20 场发射透射电子显微镜对样品形貌及粒径大小进行表征。

2 结果与讨论

从样品的 TEM 图像可以看出,磺化煤基底上负载有晶格清晰的纳米 TiO_2 ,通过测量相邻晶格间的间距计算出晶粒大小为 4.5 nm 左右。

2.1 首次微波时间的影响

控制样品制备过程中其他条件不变,改变首次微波辐射时间为 45 min 和 75 min,样品的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,在 $2\theta = 25.29^\circ$ 处出现最高衍射峰,通过卡片对比,其为锐钛矿(101)面对应的衍射峰。根据 Scherrer 公式 [$D = K\beta/(\lambda \cos \theta)$],可以计算出图 2 中谱线 1 和谱线 2 所对应的锐钛矿在主峰处的晶粒大小分别为 4.2 nm 和 4.9 nm,与 TEM 图中给出的粒径结果基本一致。根据结晶度的计算公式(结晶度 = 衍射峰强度/总强度 $\times 100\%$),计算 2 样品的结晶度分别为 87.5% 和 88.5%。说明延长首次微波时间有利于纳米晶体 TiO_2 的生长,但对晶体结晶度影响不大。

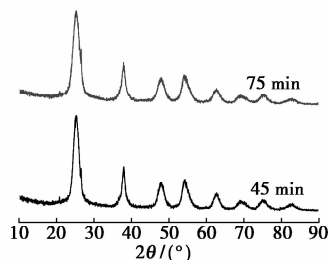


图2 不同首次微波时间下样品的 XRD 图

2.2 水浴时间的影响

控制样品制备过程中其他条件不变,水浴时间为 15 h 和 5 h 对应的红外谱如图 3 所示。由图 3 可以确定,样品均为单一的锐钛矿晶体,晶粒尺寸分别

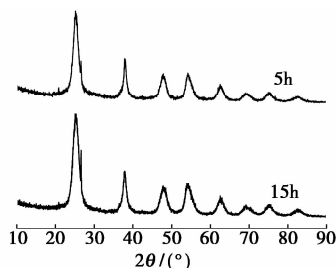


图3 不同水浴时间下样品的 XRD 图

为 4.8 nm 和 5.0 nm, 结晶度分别为 90.96% 和 79.08%。由此可知, 延长水浴时间对晶体生长基本无影响, 但对晶体的成核过程有促进作用。

2.3 pH 的影响

控制样品制备过程中其他条件不变, 调节 pH 值, pH = 6 和 pH = 9 所对应 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 可知, 2 样品均为单一锐钛矿, 晶粒大小分别为 4.2 nm 和 5.1 nm, 结晶度均为 100%, 由此可见, pH 对晶体生长有显著的影响: 增大 pH, 沿 (101) 面生长的晶面变长; pH 在 6~9 时对晶体成核有利。

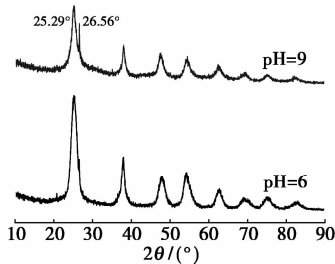


图 4 TiO₂ 沉淀时液相不同 pH 下样品的 XRD 图

另外注意到, XRD 谱图上在 $2\theta = 26.56^\circ$ 处出现很尖锐的峰, 与 PDF 卡片中 79-1906 相对应, 同时, 经 EDS 分析谱线 1 和谱线 2 样品中 Si 原子的质量分数分别为 0.44% 和 1.28%, 证明此衍射峰是由于 SiO₂ 晶体所引起, 而这些微量 SiO₂ 是由于载体中含有少量矿物硅。

2.4 光催化降解甲基橙

TiO₂ 光催化降解反应为一级反应动力学^[16], 即 $\ln(C_0/C) = Kt$ 。通过 $\ln(C_0/C)$ 随 t 的变化关系图进行线性拟合, 即可得出 K 值及相关系数平方值 R^2 。

2.4.1 避光时间对光催化活性的影响

不同避光时间下, $\ln(C_0/C)$ 随 t 的变化关系如图 5 所示, 反应最终降解率 X_A 及拟合所得 K 和 R^2 如表 1 所示。

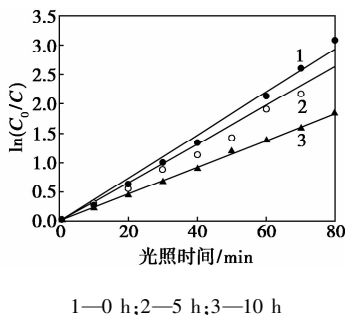


图 5 光催化反应的一级反应动力学拟合曲线

表 1 光降解甲基橙的一级反应动力学拟合结果及最终降解率

避光时间 t/h	$K/(min^{-1})$	R^2	$X_A/\%$
0	0.03666	0.99650	95.455
5	0.03292	0.98308	95.471
10	0.02294	0.99958	84.173

由图 5 及表 1 可知, 随着避光时间增加, 线性拟合度越好, 说明反应越接近一级反应动力学。样品对甲基橙溶液的等温吸附曲线如图 6 所示。由图 5 和图 6 可知, 在吸附未达平衡之前, 由于样品吸附速率远大于样品解吸速率, 因而拟合结果存在较大偏差; 在吸附达到平衡后, 光催化降解反应的线性拟合度较好。从表 1 还可看到, 避光时间延长至吸附平衡之后, K 和 X_A 显著降低, 这是由于样品表面吸附平衡时, 表面大部分被甲基橙分子覆盖, 使样品接收到紫外光照的面积变小, 从而降低了样品光催化效率。

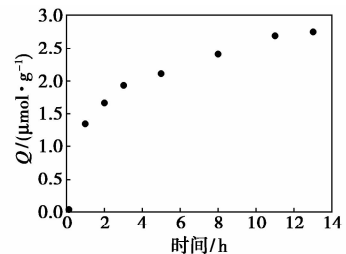
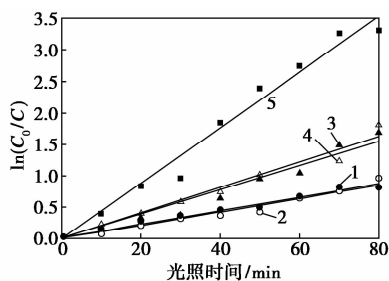


图 6 样品对初始质量浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液的避光等温吸附曲线

2.4.2 多次光催化

取一定量的样品进行多次光催化实验, 每次光催化反应结束后进行如下处理: 将反应液静置约 30 min 后抽虑, 用去离子水洗涤滤饼至无色透明, 烘箱干燥, 称量回收到的样品质量 (回收率均在 85% 以上), 保持样品在甲基橙溶液中的浓度不变, 量取相同初始质量浓度、相应体积的甲基橙溶液, 避光搅拌约 10 h 后, 开始进行光催化实验。5 次光催化实验的一级反应动力学拟合及结果如图 7 和表 2 所示。

由表 2 可知, 避光搅拌 10 h 后, 每次光催化实验对一级反应动力学的拟合均较好, R^2 均在 0.985 以上; 随着样品的重复使用, 表观反应速率常数 K 有明显增大的趋势, 说明样品的光催化效率不但没有降低反而提高了。



1—第 1 次;2—第 2 次;3—第 3 次;4—第 4 次;5—第 5 次

图 7 多次光催化实验的一级反应动力学拟合

表 2 多次光催化实验的一级反应动力学拟合结果及最终降解率

样品	K/min^{-1}	R^2	$X_A/\%$
1	0.01089	0.99574	56.696
2	0.01069	0.98991	62.821
3	0.01935	0.98150	81.696
4	0.02033	0.98826	83.730
5	0.04414	0.99259	96.337

实验中,光源深入到反应液中的长度 d 与反应液中光的强度成正比,而表观反应速率常数 $K = \Phi \cdot I_a \cdot k'$,所以长度 d 与 K 值成正比。考虑长度 d 值对光强的影响后的 K 值如表 3 所示。由表 3 可知,5 次光催化反应的表观反应速率常数 K 均在 0.010 min^{-1} 附近,与反应的重复次数之间不存在单调递减或递增的关系。由于磁力搅拌导致样品分布不均匀性,直接影响有效光子产物转化率 Φ ,从而使 5 次光催化反应的表观反应速率常数 K 出现表 3 所给的实验结果。

表 3 考虑光源深入到反应液中的长度 d 值对光强的影响后的表观反应速率常数 K

样品	1	2	3	4	5
长度 d/cm	1	1	2	2	4
K/min^{-1}	0.01105	0.01021	0.00985	0.01017	0.01106

3 结论

采用微波-液相水解法成功地在 100°C 左右的低温下把纳米 TiO_2 负载到磺化煤上,纳米晶体 TiO_2 的粒径平均为 4.5 nm ,晶型为单一的锐钛矿。一次微波时间、水浴时间、液相水解时的 pH 对晶体的生长和成核有不同程度的影响。经 5 次光催化反应

后,样品仍具有很好的光催化活性,同时说明 TiO_2 已牢固负载于磺化煤上。

参考文献

- [1] Kim D S, Kwak S Y. The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO_2 with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 323: 110 - 118.
- [2] Hart J N, Menzies D, Cheng Y B, et al. A comparison of microwave and conventional heat treatments of nanocrystalline TiO_2 [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007, 91(1): 6 - 16.
- [3] 薛涛, 聂登攀, 张煜. 纳米二氧化钛的低温合成及表征[J]. 材料导报, 2008, S1: 58 - 59, 65.
- [4] 彤建娜, 赵修建, 刘保顺, 等. 锐钛矿型 TiO_2 水溶胶的低温制备及其表征[J]. 无机化学学报, 2006, 22(3): 546 - 550.
- [5] 周学东, 何鑫, 刘保顺, 等. 低温制备锐钛矿 TiO_2 溶胶水溶液[J]. 材料导报, 2005, 19(F05): 65 - 67.
- [6] Zhang X, Lei L. Preparation of photocatalytic $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ coatings in one step by metal organic chemical vapor deposition[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(8): 2406 - 12.
- [7] Ren S, Zhao X, Zhao L, et al. Preparation of porous $\text{TiO}_2/\text{silica}$ composites without any surfactants[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182(2): 312 - 316.
- [8] 王晓燕, 冀志江, 张连松, 等. 海泡石液相原位负载金红石型 TiO_2 研究[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(8): 932 - 936.
- [9] 徐纯芳, 黄妙良, 程应汉. 沸石负载 TiO_2 催化剂降解有机物的研究[J]. 化工新型材料, 2004, 32(5): 29 - 32.
- [10] Kim T W, Lee M J, Shim W G, et al. Adsorption and photocatalytic decomposition of organic molecules on carbon-coated TiO_2 [J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(19): 6486 - 6494.
- [11] Liu S X, Chen X Y, Chen X. A TiO_2/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method[J]. J Hazard Mater, 2007, 143(1/2): 257 - 263.
- [12] Costa L L, Prado A G. TiO_2 nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2009, 201(1): 45 - 49.
- [13] Komarneni S, Rajha R K, Katsuki H. Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide[J]. Materials Chemistry and Physics, 1999, 61(1): 50 - 54.
- [14] Lee J H, Kim C K, Katoh S, et al. Microwave-hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni-and Zn-ferrite powders [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 325(1): 276 - 280.
- [15] 冯炜, 邹克华, 翟增秀, 等. 二次微波法制备纳米晶体 TiO_2 的工艺条件研究[J]. 合成化学, 2009, 5: 615 - 618.
- [16] Guettai N, Ait Amar H. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study[J]. Desalination, 2005, 185(1): 427 - 437. ■