



纳米二氧化钛的制备及其光催化性能

RAJIB M D^{1a}, 胡 能^{1a}, 张家新^{1a}, 谭 军², 王际平³, 钟 齐^{1a,b}

(1. 浙江理工大学, a. 纺织科学与工程学院(国际丝绸学院); b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;
2. 嘉兴学院生物与化学工程学院; 浙江嘉兴 314001; 3. 上海工程技术大学服装学院; 上海 201620)

摘 要: 为解决二氧化钛(TiO_2)粉末在废水处理应用中易团聚的问题和提高 TiO_2 粉末的光催化降解活性, 利用水热合成法制备纳米 TiO_2 (nano- TiO_2), 通过光催化降解测试、SEM、紫外-可见分光光度计(积分球)、XRD、化学需氧量(COD)和生物需氧量(BOD)测试优化和表征纳米 TiO_2 的制备参数、表面形貌、紫外-可见光利用率、相态和水样处理性能。结果表明: 经水热处理 24 h, 并在 140 °C 下经浓度为 0.2 mol/L 的 H_2SO_4 溶液腐蚀 24 h, 此条件下制得的纳米 TiO_2 在 60 min 内对甲基橙染料的光降解效率最高可达 40.8%。水热合成法制备的纳米 TiO_2 的晶粒尺寸范围为 100~300 nm, 相态为金红石型, 其对紫外光的利用率比市售的商品级 TiO_2 粉末更高, 光催化效率可提高 39.7%。在紫外灯光照 2 h 后, 经水热合成法制得的纳米 TiO_2 对自制水样的 COD 去除率可达 64%, BOD 去除率可达 37.5%。该研究中的纳米 TiO_2 制备工艺简单, 可有效解决团聚问题且具备更高效的光催化性能, 可为实现低成本和高效的废水处理应用起到一定的促进作用。

关键词: nano- TiO_2 ; 水热合成法; 光催化; 染料降解; 团聚

中图分类号: O611.62

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2021) 05-0322-06

Preparation of nano- TiO_2 and its photocatalytic performance

RAJIB M D^{1a}, HU Neng^{1a}, ZHANG Jiaxin^{1a}, TAN Jun², WANG Jiping³, ZHONG Qi^{1a,b}

(1a. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk),

1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology,

Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, 310018, China;

2. College of Biological and Chemical Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China;

3. Fashion College, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: In order to solve the problem of easy agglomeration of titanium dioxide (TiO_2) powder in wastewater treatment, and improve the photocatalytic degradation activity of TiO_2 powder, hydrothermal synthesis is adopted to prepare nano- TiO_2 . The synthesis parameters, surface morphology, ultraviolet-visible (UV-VIS) light utilization rate, phase state and water sample treatment performance of nano- TiO_2 are optimized and characterized by photocatalytic degradation test, SEM, UV-VIS spectrophotometer (integrating sphere), XRD, chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD) tests. The results indicate that after hydrothermal treatment for 24 h, and corrosion with H_2SO_4 solution at a concentration of 0.2 mol/L at 140 °C for 24 h, the photodegradation efficiency of the nano- TiO_2 prepared under these conditions for methyl orange dye reach 40.8% in 60 min. The grain size of the nano- TiO_2 prepared by hydrothermal synthesis ranges from 100 nm to 300 nm; its phase state is rutile; its UV light

收稿日期: 2021-01-24 网络出版日期: 2021-03-02

基金项目: 浙江省基础公益研究计划项目(LGG18B060002)

作者简介: RAJIB M D(1993—), 男, 孟加拉国人, 硕士研究生, 主要从事温敏水凝胶和染整废水处理方面的研究。

通信作者: 钟 齐, E-mail: qi.zhong@zstu.edu.cn

utilization rate is higher than that of commercial grade TiO_2 powder on the market. The photocatalytic efficiency can increase by 39.7%. After being exposed to UV light for 2h, the COD removal rate of the nano- TiO_2 prepared by hydrothermal synthesis can reach 64%, and the BOD removal rate can reach 37.5%. The nano- TiO_2 prepared in this study has such advantages as simple process, effective solution to agglomeration and more efficient photocatalytic performance. It plays a certain role in realizing low-cost and high-efficiency wastewater treatment.

Key words: nano- TiO_2 ; hydrothermal synthesis; photocatalysis; dye degradation; agglomeration

0 引言

水是生命之源,是人类赖以生存的基本物质,也是各种工业生产以及人类生活过程中一种不可缺少的物质。随着人类生活水平的提高和工业产能的不断增长,全球的水资源污染问题日趋严重^[1-2]。为满足社会经济、人类健康、生存环境三者之间的可持续性发展的要求^[3],废水治理问题亟待解决。近些年来,基于废水处理和能耗方面的共同考虑,光催化技术吸引着大量科研工作者的关注且在废水处理领域占据了不可小视的地位,已成为当下一种新型、高效的工业废水处理技术^[4]。

纳米光催化剂 TiO_2 在光催化领域和环境治理领域作为一种新兴半导体纳米材料,具有生物无毒性、高催化活性、高物理化学稳定性和无二次污染等特点^[5]。在提供大于或等于其带隙能量的光照条件下,光催化剂不仅能降解环境中的有机污染物还可以通过氧化作用除去大气中的氮氧化物和硫化物^[6]。由于 TiO_2 光催化剂的禁带和导带之间的能隙较大(3.2 eV),所以 TiO_2 光催化剂只有在紫外光照射下才具备高效率的催化活性^[7]。然而,由于 TiO_2 粉末直接作为光催化剂使用时,粉末容易在溶液中团聚,导致其光催化性能降低,这将直接增加光催化剂的使用成本。因此,如何制备光催化性能高效且不易团聚的新型纳米 TiO_2 材料引起了研究者的广泛关注。

制备 TiO_2 纳米材料的方法主要可分为两类:液相法和气相法^[8]。气相法主要包括气相氧化、气相水解、气相分解等方法。液相法包括溶胶-凝胶、 TiCl_4 水解、微乳液、水热合成、溶剂热合成和均匀沉淀等方法^[9]。液相法制备的纳米 TiO_2 材料具有成本低廉、原料来源广泛、设备操作简单、利于大型生产等特点。在液相法中利用高温和高压的实验条件,反应原料在溶剂中具备溶解度增大、离子活度增强和化合物的晶体结构可实现转型等特性。反应介质采用待掺杂离子的水溶液,加热特制的密闭容器

创造一个高温、高压的反应体系,可使难溶或不溶的物质在高温高压的反应条件下溶解并重结晶,从而制得最终的目标产物^[9-10]。在大量的纳米 TiO_2 的制备文献中,液相法中的水热合成法应用较多^[11-12]。堵国军等^[13]利用水热法制备了长度为 200~2000 μm ,宽度为 50~200 nm 的纳米 TiO_2 带;黄在银^[14]以十六烷基三甲基溴化胺为模板剂,采用水热法在 200 $^\circ\text{C}$ 下合成了纳米 TiO_2 带;曹健等^[15]采用水热法合成了纳米 TiO_2 带,并应用表面光电势谱 (SPS) 和电场调制的表面光电势谱 (FISPS) 研究了其光电性能。这些研究的结果都表明,利用水热法制备的产物呈单晶状态,且具有纯度和产量高、粒径分布均匀等优点。

本文对比了一系列 TiO_2 光催化剂的制备方法和优缺点,最终采用水热合成法制备得到光催化剂纳米 TiO_2 。表征和分析纳米 TiO_2 的形貌、结构、光学吸收和相态,并以甲基橙染料溶液作为目标污染物,模拟在紫外光照下光催化剂 TiO_2 对目标污染物的催化降解效率。本文期望解决纳米 TiO_2 的团聚问题,同时提高自身的光催化性能,为实现低成本和高效的废水处理应用起到一定的促进作用。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

TiO_2 (商品级,上海阿拉丁科技有限公司),氢氧化钠(分析纯,上海阿拉丁科技有限公司),浓盐酸(质量分数 36%~38%,浙江汉诺化工科技有限公司),浓硫酸(分析纯,杭州双林化工试剂有限公司),吐温-80(分析纯,上海 Sigma Aldrich 公司),草酸钠(分析纯,上海 Sigma Aldrich 公司),甲基橙(分析纯,上海 Sigma Aldrich 公司),高锰酸钾(分析纯,浙江汉诺化工科技有限公司),碳酸钠(分析纯,杭州高精精细化工有限公司),硫酸钠(分析纯,杭州高精精细化工有限公司),乙酸铵(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

1.1.2 主要仪器

高剪切均质乳化机(FSH-2A,常州市亿能实验仪器厂),电子分析天平(ML104/02,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司),水热合成反应釜(100 mL,河南豫华仪器科技有限公司),烘箱(DZF 6020,康恒仪器有限公司),马弗炉(4-12TP,上海重逢科学仪器有限公司),循环水真空泵(SHZ-Ⅲ,河南卓然仪器设备有限公司),紫外可见分光光度计(Lambda 900,美国 Perkin Elmer 公司),热场发射扫描电子显微镜(Ultra 55,蔡司半导体有限公司),离子溅射仪(JFC-1600,日本电子株式会社),紫外可见分光光度计(积分球)(UV 2600,日本岛津公司),X射线粉末衍射仪(D 8,布鲁克 AXS 有限公司)。

1.2 纳米 TiO_2 的制备

为了区分商品级 TiO_2 粉末(原料)和纳米 TiO_2 (产品),商品级 TiO_2 粉末记为 s- TiO_2 ,纳米 TiO_2 记为 n- TiO_2 。

准确称取 s- TiO_2 粉末 0.5 g,溶解于 100 mL 浓度为 10 mg/L 的氢氧化钠溶液中至溶液冷却;将混合液经电磁搅拌 10 min,超声 20 min 后再经高剪切均质乳化机搅拌 60 min,使其混合均匀;取 80 mL 处理好的溶液装入反应釜中(最大加入量为 80%),将反应釜放入到加热温度为 200 °C 的烘箱中保持 72 h(此处为控制变量,考察不同的反应时间对降解效率的影响,具体内容见表 1)后取出,待其自然冷却后倒入烧杯搅拌数分钟;将搅拌均匀的溶液进行抽滤、水洗直至 pH 值变为 7,然后用 100 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 溶液水洗一次;水洗后的产品放入 400 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中电磁搅拌 24 h 进行离子交换;将离子交换后的溶液水洗至 pH=7,然后放入 60~70 °C 的烘箱中烘干;取出干燥的纳米钛酸带,加入 40 mL 浓度为 0.02 mol/L (此处为控制变量,考察不同浓度的 H_2SO_4 溶液对降解效率的影响,具体内容见表 1)的稀 H_2SO_4 溶液,搅拌 5 min 左右后放入 100 °C (此处为控制变量,考察不同温度对降解效率的影响,具体内容见表 1)烘箱干燥 24 h(此处为控制变量,考察不同的干燥时间对降解效率的影响,具体内容见表 1);反应完成后取出反应液,继续水洗至 pH=7,然后将产品放入 60 °C 的烘箱中烘干 3~4 h;将烘干的产物放入马弗炉中,从室温升温至 600 °C,并在此温度恒温 120 min 后关闭马弗炉;待马弗炉自然冷却后得到制备的产物 n- TiO_2 。

1.3 测试与表征

1.3.1 n- TiO_2 的形貌表征

使用热场发射扫描电子显微镜表征 n- TiO_2 的表面形貌。测试前使用离子溅射仪对 n- TiO_2 进行镀金处理。测试仪器的参数设置:加速电压为 10 kV,工作距离为 16 mm。

1.3.2 n- TiO_2 光催化实验装置及活性测试

本次实验在密闭的空间内进行。功率为 30 W 的紫外灯作为光源,光照距离设置为 5 cm。将一定量的催化剂加入到含甲基橙溶液的玻璃烧杯中,然后将含混合溶液的玻璃烧杯放置于磁力搅拌器上进行搅拌,同时开始光催化反应。搅拌是为了使反应时的溶液始终保持混合均匀。所有的紫外光催化反应都在该装置上进行。

光催化活性测试的实验过程如此:称取 0.02 g 制得的 n- TiO_2 ,加入到 20 mL 浓度为 20 mg/L 的甲基橙水溶液中。将含有光催化剂的甲基橙溶液先超声避光反应 30 min 以确保甲基橙与光催化剂 n- TiO_2 充分接触并达到吸附平衡。同时将紫外灯预先开启 30 min,使其在测试前达到稳定态。然后在紫外灯光照下,电磁搅拌进行光催化反应 60 min。上述紫外光催化反应结束后,将反应液进行离心分离,取上层清液用于下一步检测。采用紫外-可见分光光度计在甲基橙的最大吸收波长处测定其吸光度,根据浓度与吸光度的公式计算甲基橙的降解率。

1.3.3 水样的化学需氧量(COD)测试

配制含 20 mg/L 甲基橙、20 mg/L 吐温-80、5 mg/L Na_2CO_3 、5 mg/L Na_2SO_4 、5 mg/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 的混合水样用于化学需氧量(COD)测试。实验步骤为:取 40 mL 水样于烧杯中,加入 40 mg 制备好的 n- TiO_2 。功率为 30 W 的紫外灯作为光源,光照距离设置为 5 cm。将烧杯放置于磁力搅拌器上进行搅拌,每隔半小时取 5 mL 水样做化学需氧量(COD)测试。测试采用《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.7—2006)中规定的滴定方法。

1.3.4 水样的生物需氧量(BOD)测试

水体样本的生物需氧量(BOD)测试为五日生化需氧量(BOD_5)的测定,稀释与接种法采用《水质五日生化需氧量(BOD_5)的测定》(HJ 505—2009)中规定的方法。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO_2 制备参数的确定

根据设计的实验方案,分别控制的实验变量有:

水热处理时间(反应时间)、硫酸浓度、硫酸腐蚀时间及反应温度。根据以上 4 组变量设计正交实验(见表 1)进行测试,以甄选出降解效率最高的制备参数。根据设计的正交实验,制备出 9 组不同的 n-TiO₂,对这 9 组的 n-TiO₂ 进行光催化活性实验,对比各组的降解率(见图 1),得出最佳实验制备条件。

表 1 制备 n-TiO ₂ 的反应参数				
组别	反应时间/h	硫酸浓度/(mol·L ⁻¹)	反应温度/℃	腐蚀时间/h
1	24	0.02	60	12
2	24	0.10	100	18
3	24	0.20	140	24
4	48	0.02	100	24
5	48	0.10	140	12
6	48	0.20	60	18
7	72	0.02	140	18
8	72	0.10	60	24
9	72	0.20	100	12

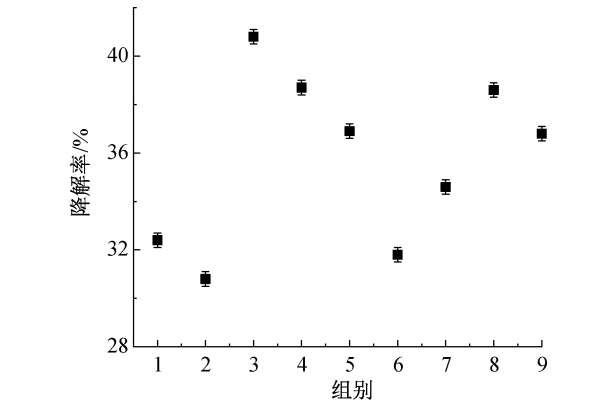


图 1 不同反应参数制得的 n-TiO₂ 的降解率

对比上述 9 组 n-TiO₂ 产品的降解率,第 3 组的 n-TiO₂ 产品经硫酸腐蚀 24 h 后对甲基橙的降解效率最高为 40.8%,其次是第 4 组 and 第 8 组,这两组都是经不同浓度的硫酸腐蚀处理 24 h。因此,通过设计正交实验对比水热处理时间、硫酸浓度、硫酸腐蚀时间及反应温度这 4 组实验变量表明该反应的最大影响因素是硫酸的腐蚀时间,腐蚀时间越长,降解效果最佳。而热处理时间和反应温度对该实验的影响相对而言并不太明显。

2.2 n-TiO₂ 的性能探究

以第 3 组反应参数制得的 n-TiO₂ 为研究对象,对其形貌、光学吸收、光催化降解性能和相态进行表征分析。

2.2.1 形貌分析

图 2 为 n-TiO₂ 的 SEM 图像。如图 2 所示,水

热合成法制备的 n-TiO₂ 粒径分布较宽,晶粒尺寸范围为 100~300 nm。总体来看,制备得到的 n-TiO₂ 的晶粒尺寸较小。

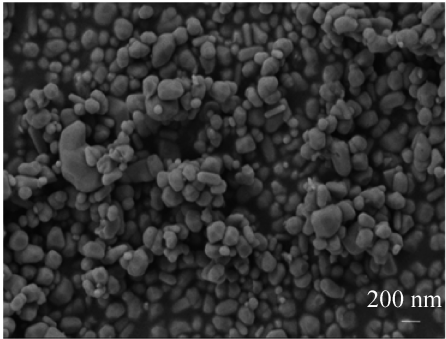


图 2 n-TiO₂ 的 SEM 图像

2.2.2 催化活性分析

图 3 为 s-TiO₂ 和 n-TiO₂ 的紫外-可见吸收光谱图的对比,s-TiO₂ 由于独特的带宽(3.2 eV)只能在波长小于 400 nm 的紫外光范围有吸收,即在紫外光照射下才具备高效的催化活性。通过水热合成法制备的 n-TiO₂ 在波长为 400~800 nm 的可见光范围内的吸光度略微高于 s-TiO₂,但对可见光的利用率同样较低。而在波长范围为 200~400 nm 的紫外光范围内,n-TiO₂ 的吸光度明显高于 s-TiO₂,表明 n-TiO₂ 对波长范围为 200~400 nm 的紫外光的利用率更高。

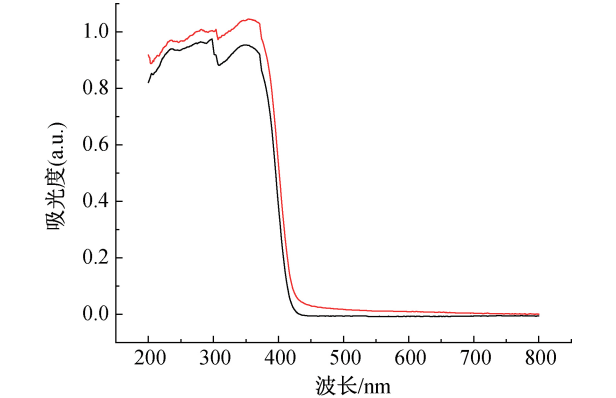


图 3 s-TiO₂ 和 n-TiO₂ 的紫外-可见吸收光谱图

2.2.3 s-TiO₂ 和 n-TiO₂ 的光催化降解性能对比

图 4 为 s-TiO₂ 和 n-TiO₂ 对甲基橙染料的光催化降解效率的对比。实验中分别取 0.02 g 的 s-TiO₂ 和 n-TiO₂ 于 20 mL 浓度为 20 mg/L 的甲基橙水溶液中,在 30 W 的紫外灯光照下进行光催化反应 60 min。结果表明 s-TiO₂ 的降解率为 29.2%,n-TiO₂ 的降解率为 40.8%。n-TiO₂ 的光催化降解效率提高了 39.7%,表明水热合成法制得的 n-TiO₂ 的光催化降解性能更高效。

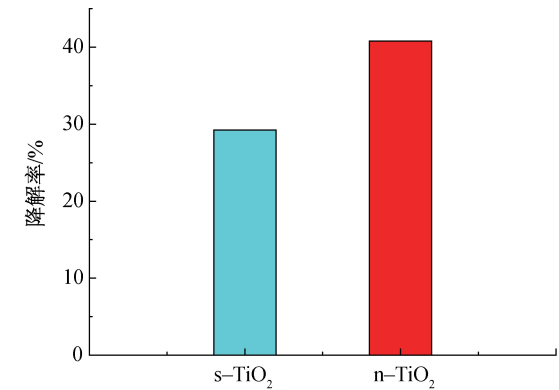


图4 s-TiO₂ 和 n-TiO₂ 的光催化降解效率

2.2.4 相态分析

图5为 n-TiO₂ 的 XRD 图谱。通过比对,XRD 数据中相对较强的峰与金红石相的 TiO₂ 的标准谱(75-1754)高度匹配,没有多余的杂质峰,表明水热合成法制得的 n-TiO₂ 的相态为金红石型且产品纯度较高、晶型较好。

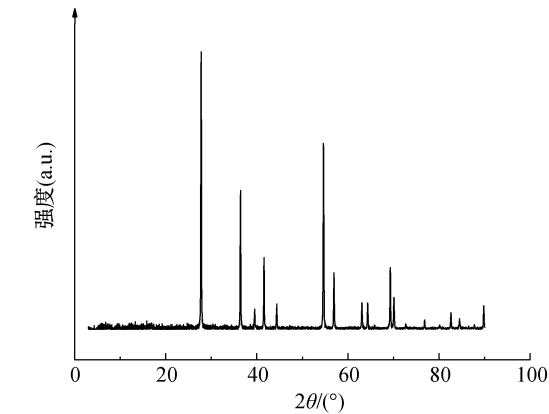


图5 n-TiO₂ 的 XRD 图谱

2.3 n-TiO₂ 对自制水样的 COD 和 BOD 表征

2.3.1 水样经 n-TiO₂ 处理不同时长后的 COD

采用《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.7—2006)当中规定的滴定方法,经紫外灯辐照不同时长后,对水体样本的 COD 进行滴定测试得到对应的 COD 曲线。经 n-TiO₂ 处理不同时长后,水样的 COD 曲线如图6所示。从图6中可以看出:随紫外光辐照时间的增加,水体样本的 COD 值先快速下降而后缓慢下降。经紫外灯光照 2 h 后,COD 去除率可达 64%。

2.3.2 水样经 n-TiO₂ 处理不同时长后的 BOD

将经 n-TiO₂ 处理不同时长后的水样(5 mL)作为测试样品,稀释与接种法参考《水质五日生化需氧量(BOD₅)的测定》(HJ 505—2009)中规定的方法。如图7所示,随紫外光辐照时间的增加,水体样本的

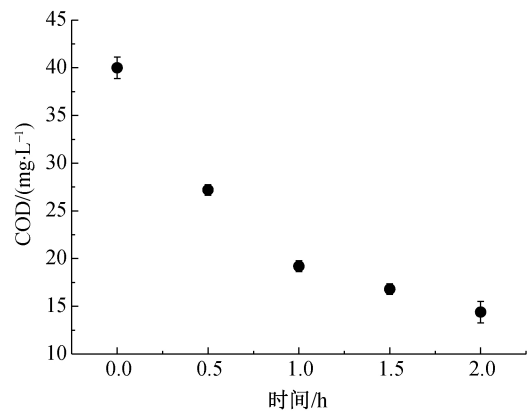


图6 n-TiO₂ 处理不同时长下的水样的 COD 曲线

BOD 值持续下降。在紫外灯光照 2 h 后,BOD 值从 2.4 mg/L 降到 1.5 mg/L,去除率为 37.5%,这表明 n-TiO₂ 在紫外光照下具备高效的光催化性能。

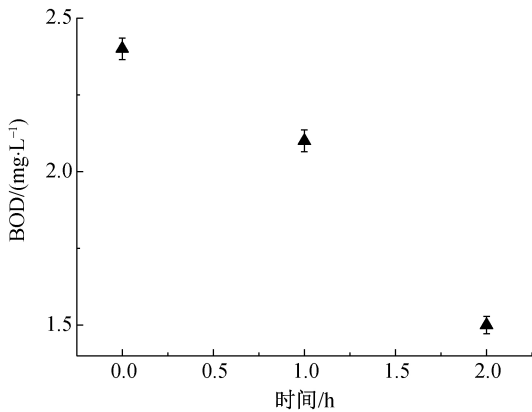


图7 n-TiO₂ 处理不同时长下的水样的 BOD 曲线

3 结 论

本文采用水热合成法成功制备了 n-TiO₂,通过设计系列正交实验研究了 4 组不同的实验条件如水热处理时间、硫酸浓度、硫酸腐蚀时间和反应温度对纳米 TiO₂ 光催化性能的影响,并对其形貌、光学吸收、光催化降解性能、相态、COD 和 BOD 进行表征。得到如下结论:

a) 水热处理 24 h,在 140 ℃ 下经浓度为 0.2 mol/L 的硫酸腐蚀 24 h 后烘干得到的 n-TiO₂ 对甲基橙染料的光催化降解效率最高,在 60 min 内对甲基橙染料的降解效率高达 40.8%。

b) 制得的 n-TiO₂ 晶粒尺寸范围为 100~300 nm,其相态呈金红石型。与 s-TiO₂ 相比,n-TiO₂ 的光催化降解效率提高了 39.7%,表明水热合成法制备的 n-TiO₂ 具备更高效的光催化降解效率。

c) 通过 COD 和 BOD 表征,n-TiO₂ 在紫外光

辐照 2 h 后对自制的水体样本的 COD 去除率为 64%, BOD 去除率为 37.5%。

本文制得的纳米 TiO_2 在紫外光辐照下可实现对废水中染料等有机物的快速光催化降解, 是一种高效稳定、节约能源和环境友好的光催化降解材料。

参考文献:

- [1] 周宁, 宇秉勇, 宋红, 等. 染料工业废水产污情况分析[J]. 染料与染色, 2018, 55(1): 54-61.
- [2] Hu N, Chen C, Tan J, et al. Enhanced adsorption of methylene blue triggered by the phase transition of thermoresponsive polymers in hybrid interpenetrating polymer network hydrogels[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2020, 2: 3674-3684.
- [3] 孙东亚, 董哲仁, 许明华, 等. 河流生态修复技术和实践[J]. 水利水电技术, 2006, 37(12): 4-7.
- [4] 李锡鹏. 光催化处理染料废水研究进展[J]. 广州化工, 2020, 48(1): 46-48.
- [5] 冯胜雷, 刘方华, 付翔, 等. $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化材料的制备及其可见光降解性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(11): 99-102.
- [6] 张健伟, 苑鹏, 王建桥, 等. Ce 掺杂的 CNTs- TiO_2 光催化剂制备及其 NO 氧化性能[J]. 环境工程学报, 2020, 14(7): 1852-1861.
- [7] 王志鸽, 魏晶晶, 王慧春. 二氧化钛光催化技术在水质处理中的应用进展[J]. 广州化工, 2020, 48(6): 27-29.
- [8] 任元文, 王竞, 郭玉, 等. 高效 TiO_2 纳米材料制备及其光催化性能研究进展[J]. 功能材料与器件学报, 2020, 26(1): 24-30.
- [9] Wang J S, Sun J Q, Bian X F. Preparation of oriented TiO_2 nanobelts by microemulsion technique [J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 379(1/2): 7-10.
- [10] 董相廷, 王进贤, 李志国, 等. 一种制备二氧化钛纳米带的方法: 200810050948.2[P]. 2008-11-19.
- [11] 于靖, 谭涓, 王亚飞, 等. 二氧化钛光解水制氢催化材料的晶相调控及复合改性研究[J]. 现代化工, 2020, 40(12): 168-172.
- [12] 刘敏, 王文静. 一种 TiO_2 纳米带的制备方法: 200810239755.1[P]. 2009-07-15.
- [13] 堵国军, 王彦敏, 刘宏, 等. 一种 TiO_2 纳米纸及其制备方法: 200710017081.6[P]. 2008-02-20.
- [14] 黄在银. TiO_2 纳米带的水热合成表征及光催化性能[J]. 广西民族学院学报(自然科学版), 2005, 11(4): 171-120.
- [15] 曹健, 孙景志, 洪剑, 等. TiO_2 纳米带表面光伏特性的研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 12(24): 2288-2289.

(责任编辑: 刘国金)