

醇热法制备球形 TiO_2 及其光催化活性研究

蒋彩云¹ 严卫东¹ 李国玉² 汪 琼² 刘家勋² 王玉萍^{2*}

(1.江苏经贸职业技术学院工程技术系,江苏省食品安全工程技术研发中心,南京 211168;
2.南京师范大学化学与材料科学学院,江苏省物质循环与污染控制重点实验室,南京 210097)

摘 要 以钛酸四丁酯为钛源,乙醇和丙三醇混合液为溶剂,采用醇热法制备球形二氧化钛(TiO_2)。考察了丙三醇的用量对产物结构和性能的影响。以盐酸四环素为目标物,考察了制得的纳米 TiO_2 的光催化活性。研究结果表明:丙三醇与乙醇的体积配合比 1:0.2 制得的球形纳米 TiO_2 对盐酸四环素的光催化降解效果最佳,在纳米 TiO_2 光催化剂投加量为 1g/L,盐酸四环素为 0.1g/L,紫外光或模拟太阳光照 2h 条件下,对盐酸四环素的降解率分别达到 98.58% 和 90.00%。

关键词 醇热法, TiO_2 , 丙三醇, 光催化

Glycol-thermal synthesis and photocatalysis of spherical TiO_2

Jiang Caiyun¹ Yan Weidong¹ Li Guoyu² Wang Qiong² Liu Jiaxun² Wang Yuping²

(1.Department of Engineering and Technology, Jiangsu Vocational Institute of Commerce,
Jiangsu Engineering and Research Center of Food Safety, Nanjing 211168;
2.College of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Abstract The spherical TiO_2 was prepared by the glycol-thermal method, using tetra-butyl titanate as the titanium source, ethanol and glycerol as solvent. The influence of the ratio of glycerol on the structure and performance of products was investigated. The photocatalytic activity of TiO_2 was studied by photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride. The results indicated that the spherical nano TiO_2 , prepared by the volume ratio of glycerol to ethanol 1:0.2 showed the optimal photocatalysis. When the dosage of nano- TiO_2 was 1g/L and the concentration of tetracycline hydrochloride was 0.1g/L, the degradation rate of tetracycline hydrochloride could reach to 98.58% and 90.00% under ultraviolet light or simulated sunlight for 2h, respectively.

Key words glycol-thermal method, TiO_2 , glycerol, photocatalysis

二氧化钛(TiO_2)活性高、化学稳定性好、对人体无害,是理想的环保型光催化剂^[1]。纳米 TiO_2 的合成方法很多,如气相法^[2]、溶胶-凝胶法^[3]、水热法^[4-5]和溶剂法^[6-7]等,其中醇解法在制备纳米 TiO_2 受到广泛关注,该法反应平缓,可以调控钛盐的矿化速度,有利于提高 TiO_2 的结晶度并可控制形貌与结构^[8-9]。由于含醇羟基个数和位置及物化性质的差异,不同类型的醇对产物形貌和性能产生影响较大。朱建等^[10]研究表明,在硫酸氧钛的醇解过程中,混合醇可调控材料的自组装过程,控制 TiO_2 前驱体结构进而获得各种形貌的 TiO_2 。

本研究以钛酸四丁酯为钛源,丙三醇和乙醇的混合液为溶剂,采用混合醇热法制备纳米 TiO_2 。采用 X 射线衍射(XRD)、热重分析(TG-DSC)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)和氮气吸附脱附等手段考察了丙三醇的用量对产物结构、形貌和性能的影响。以盐酸四环素为对象,比较丙三醇的用量对材料的光催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸四丁酯(化学纯)、无水乙醇(分析纯)、丙三

基金项目:国家自然科学基金(51578295);江苏省自然科学基金(BK20161479);江苏省高校自然科学研究项目(16KJB150043);江苏省“青蓝工程”项目(20160001);江苏省高等职业院校教师专业带头人高端研修项目资助(2017GRGDYX007)

作者简介:蒋彩云(1976-),女,博士,副教授,主要研究方向为纳米复合材料的制备及应用研究。

联系人:王玉萍(1963-),女,博士,教授,主要从事光催化材料的制备及应用研究。

醇(分析纯)、盐酸四环素(分析纯),南京晚晴化玻试剂有限公司;二次蒸馏水,实验室自制。

温度数显恒温磁力搅拌器(B11-3 型),上海司乐仪器有限公司;聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型),上海凌科实业发展有限公司;马弗炉(XL-100 型),上海意丰电炉有限公司;数显电热恒温干燥箱(101-1S 型),上海昕仪仪器仪表有限公司;光化学反应仪(XPA-7 型),南京胥江机电厂;高速离心机(CR22G 型),日本日立公司;紫外灯(300W 型),南京胥江机电厂;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Cary50 型),美国 Varian 公司;X 射线粉末衍射仪(XRD,D/max-2500VL/PC 型),日本 Rigaku 公司;热重-差示扫描量热分析仪(TG-DSC,TG8210 型),日本 Rigaku Thermo Plus 公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-5610LV 型),日本 JEOL 公司;吸附仪(Micromeritics ASAP2000 型),美国 Micromeritics 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Tensor 27 型),德国 Bruker 公司。

1.2 纳米 TiO₂ 的制备

称取一定量的乙醇和丙三醇混合均匀后缓慢加入一定量的钛酸四丁酯,采用温度数显恒温磁力搅拌器(B11-3 型,上海司乐仪器有限公司)搅拌 30min 并超声 15min,转移至聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型,上海凌科实业发展有限公司)中,采用数显电热恒温干燥箱(101-1S 型,上海昕仪仪器仪表有限公司)120℃ 反应 24h。反应釜冷却后,将混合液进行抽滤,固体物采用数显电热恒温干燥箱(101-1S 型,上海昕仪仪器仪表有限公司)烘干,即制得前驱体,采用马弗炉(XL-100 型,上海意丰电炉有限公司)程序升温至 500℃ 煅烧 3h,冷却后用玛瑙研钵研磨成细的粉末,即制得纳米 TiO₂ 样品。根据丙三醇与乙醇的体积配合比为 1:0、1:0.1、1:0.2、1:0.3、1:0.4 所合成的样品分别命名为 T-0、T-1、T-2、T-3、T-4。

1.3 光催化性能测试

采用光化学反应仪(XPA-7 型,南京胥江机电厂)对样品进行测试,以自来水为冷却水,室温反应。称取 50mL 的 0.1g/L 盐酸四环素溶液,加入 0.05g 催化剂,采用温度数显恒温磁力搅拌器(B11-3 型,上海司乐仪器有限公司)磁力搅拌与曝气法使溶液与催化剂充分混合,采用紫外灯(300W 型,南京胥江机电厂)为光源进行紫外钢照,每隔 30min 取 1 次样,采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)高速离心分离 15min 后,取上层清液,采用紫外-可

见分光光度计(UV-Vis,Cary50 型,美国 Varian 公司)测定溶液的吸光度,波长为 360nm。

纳米 TiO₂ 对盐酸四环素的去除率计算见式(1)。

$$\text{去除率} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 为初始浓度,mg/L; C_t 为不同反应时间的浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

不同样品的 XRD 谱图见图 1。不同样品的晶格参数见表 1。从图 1 和表 1 可知,丙三醇与乙醇的体积配合比在 1:0~1:0.3 条件下, $2\theta = 25.50^\circ$ 、 34.56° 、 37.76° 的特征峰为锐钛矿相 TiO₂ 衍射峰;在 1:0.4 条件下,纳米 TiO₂ 在 2θ 为 25.30° 出现金红石(110)晶面的衍射峰,这可能是由于多羟基醇有利于形成转变为金红石相结构的多聚体结构,可在较低温度下脱羟基而产生金红石相^[11],根据 XRD 谱图中最强衍射峰的半高宽 β 和 Scherrer 公式 $d = K\lambda / \beta \cos\theta$ 计算催化剂晶粒尺寸,结果显示样品 T-2 的粒径为 25.50nm;样品 T-0、样品 T-1、样品 T-2 和样品 T-3 为 100% 锐钛矿相,样品 T-4 锐钛矿相为 72.8%,随着丙三醇用量的增加,样品沿着 c 轴方向增长。

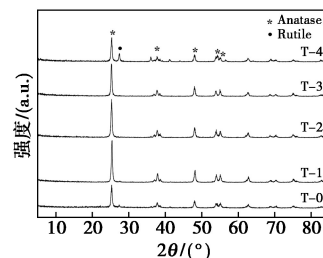


图 1 不同样品的 XRD 谱图

表 1 不同样品的晶格参数

样品	T-0	T-1	T-2	T-3	T-4
相对含量/%	100	100	100	100	72.8
粒径/nm	23.40	27.30	25.50	45.00	30.70
晶格参数					
a/nm	0.3781	0.3772	0.3781	0.3783	0.4189
c/nm	0.9501	0.9447	0.9502	0.9549	0.9975
v/nm^3	0.1358	0.1344	0.1358	0.1367	0.1750

2.2 SEM 分析

丙三醇与乙醇的体积配合比为 1:0.2 条件下,纳米 TiO₂ 的 SEM 图见图 2。从图可以看出,纯乙

醇溶剂中获得的 TiO_2 为小颗粒团聚成的球型粒子,氧化钛粒子增大而团聚体变小。这可能是由于产物的结构与前驱体的形成相关,混合醇热法中钛酸四丁酯的矿化包括醇解和水解,在乙醇和少量丙三醇的体系中,钛盐主要是醇解为主。由于乙醇对钛盐矿化有抑制作用^[12],且由于 $\text{Ti}-\text{OH}$ 单羟基无规则的聚合,容易形成表面能最低的球型结构^[10]。随着丙三醇用量的增加,一方面多羟基的醇解产物通过羟基连接可形成二维结构块状结构;另一方面由于多元醇增加,体系黏度增加,产物团聚增强;再者,随着丙三醇体积的增强,由于乙醇与丙三醇分子间的缩合反应生成少量水^[13-14],而水解作用使钛盐的矿化速度大大提高,这也使得产物的团聚加剧。

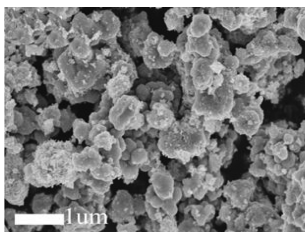


图 2 纳米 TiO_2 的 SEM 图

2.3 FT-IR 分析

不同样品的 FT-IR 谱图见图 3。从图可以看出,与无丙三醇的体系相比,加入丙三醇的前驱体在 1105cm^{-1} 和 1052cm^{-1} 处出现特征峰(它们对应于 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动)^[15];同时,随着丙三醇用量的增加,样品在 3400cm^{-1} 的宽峰表明缔结 $-\text{OH}$ 峰的增强,以及对 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动的 2947cm^{-1} 、 2864cm^{-1} 和 1379cm^{-1} 峰^[16] 增强,这表明丙三醇参与钛溶胶形成过程中,随着丙三醇用量的增加, 470cm^{-1} 和 690cm^{-1} 处的峰(对应于 $\text{Ti}-\text{O}$ 的弯曲振动)^[17] 逐渐增强,表明丙三醇有助于 TiO_2 溶胶前驱体的形成。

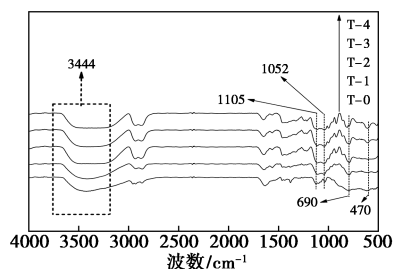


图 3 不同样品的 FT-IR 谱图

2.4 TG-DSC 分析

不同样品的 TG-DSC 曲线见图 4。从图 4(a)可

以看出,不同样品的干凝胶质量损失过程有 3 个阶段:第一阶段从室温至 150°C ,不同样品的质量减少主要是由于干凝胶中所吸附的水和乙醇等的脱附造成的脱附导致的;第二个阶段从 150°C 以上至 240°C ,样品质量减少主要是由于前驱体中化学键合的丙三醇的分解和脱附;第三阶段从 240°C 以上至 380°C ,样品质量损失主要是残留溶剂的分解、前驱体中羟基的分解和氧化钛的晶化;在 400°C 条件下样品 T-2 的失重率为 48%,具有较好的热性能;温度升至 400°C 以后,各样品的质量基本没有变化。从图 4(b)可以看出,样品前驱体有 2 个明显的吸热峰和 1 个放热峰,第一个吸热过程来自前驱体的脱水过程;第二个吸热过程来自前驱体的脱羟基过程;放热峰源于前驱体中羟基钛和氢氧化钛的分解,丙三醇的加入使吸热或放热峰的位置向低温方向移动(291.40°C 移至 200.07°C , 374.18°C 移至 363.27°C),这可能与样品的团聚和紧密程度有关^[18],氧化钛粒子的粒径越大,粒子与粒子间相互作用较小,使得放热或吸热峰的位置向低温方向移动。

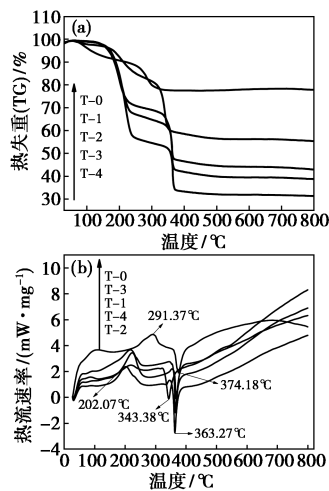


图 4 不同样品的 TG-DSC 曲线图

2.5 光催化性能分析

在样品投加量为 1g/L ,盐酸四环素为 0.1g/L ,紫外光照 2h 条件下,不同样品对盐酸四环素的光降解曲线见图 5。从图可以看出,在紫外光照 2h 条件下,几种样品对盐酸四环素的光降解率大小顺序为样品 T-2>样品 T-1>样品 T-3>样品 T-0>样品 T-4,其中样品 T2 对盐酸四环素的去除率达 98.58%,高于商用二氧化钛(P25),具有较好的降解性能。

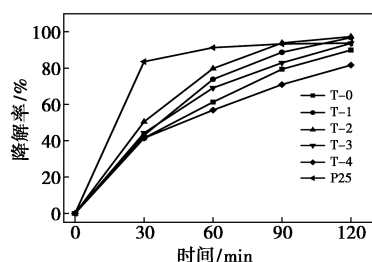


图 5 不同样品对盐酸四环素的光降解曲线图

在样品投加量为 1g/L , 盐酸四环素为 0.1g/L , 紫外光照或模拟太阳光照 2h 条件下, 样品 T-2 对盐酸四环素的光降解曲线见图 6。从图可以看出, 在紫外光或模拟太阳光(金卤灯)作用下, 样品 T-2 不仅具有优良的紫外光催化降解性能, 同时在模拟太阳光照条件下也具备较佳的催化作用, 对盐酸四环素降解率可达 90.00% 。这主要是由于样品 T-2 的比表面积大, 增加了催化反应的活性位点, 同时提高了在催化反应中电子-空穴的分离率, 从而导致样品具有较高的光催化活性。

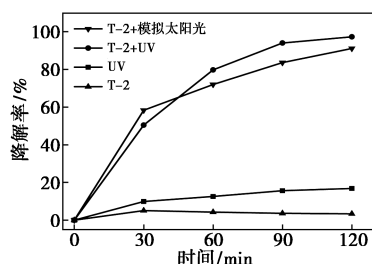


图 6 样品 T-2 对盐酸四环素的光降解曲线图

3 结论

采用混合醇热法成功制得纳米 TiO_2 光催化剂, 混合醇体积配合比对 TiO_2 光催化剂的形貌、粒径、比表面积都有较大的影响, 在丙三醇与乙醇的体积配合比为 $1:0.2$ 条件下, 制得的纳米 TiO_2 光催化剂为粒径小、比表面积大的准球形结构, 在纳米 TiO_2 光催化剂投加量为 1g/L , 盐酸四环素为 0.1g/L , 紫外光或模拟太阳光照 2h 条件下, 对盐酸四环素的降解率分别达到 98.58% 和 90.00% , 具有较好的降解性能。

参考文献

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev 1995, 95(1): 69-96.
- [2] 胡彦杰, 李春忠. 气相燃烧法制备纳米材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2012, 31(3): 44-55.

- [3] 吴腊英, 李长江. 纳米二氧化钛粉末的溶胶-凝胶法合成及晶相转化[J]. 无机化学学报, 2002, 18(4): 139-143.
- [4] 黄旭, 姜小龙, 张刚生, 等. 水热辅助液相合成 TiO_2 及其光催化性能的研究[J]. 广东化工, 2016, 43(12): 12-13.
- [5] Zhang L J, Menendez-Flores V M, Murakami N, et al. Improvement of photocatalytic activity of brookite titanium dioxide nanorods by surface modification using chemical etching [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(15): 5803-5809.
- [6] Chen C, Wang Z Y. Synthesis and crystal growth mechanism of titanium dioxide nanorods[J]. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(1): 45-48.
- [7] Zheng Y H, Zheng L R, Zhan Y Y, et al. Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalysis[J]. Inorg Chem, 2007, 46(17): 6980-6986.
- [8] Niederberger M, Bard M H, Stucky G D. Benzyl alcohol and transition metal chlorides as a versatile reaction system for the nonaqueous and low-temperature synthesis of crystalline nano-objects with controlled dimensionality[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 13642-13643.
- [9] Chen D, Shen G Z, Tang K B, et al. Aligned SnS_2 nanotubes fabricated via a template-assisted solvent-relief process[J]. Appl Phys A, 2003, 77: 747-749.
- [10] 朱建, 曹艳凤, 卞振峰, 等. 双醇诱导自组装制备多级蛋壳结构 TiO_2 材料及其光催化性能研究[J]. 中国科学(化学), 2012, 42(11): 1627-1635.
- [11] 孙静, 高廉. TiCl_4 水解条件对相转变的影响[J]. 无机材料学报, 2003, 18(2): 505-508.
- [12] Golobostanfard M R, Abdizadeh H. Effect of mixed solvent on structural, morphological, and optoelectrical properties of spin-coated TiO_2 thin films[J]. Ceramics International, 2012, 38(7): 5843-5851.
- [13] 马娇娜, 杨国龙, 陈素琴, 等. 几种醇对 Lipozyme RM IM 催化卵磷脂乙醇解的影响及其工艺条件优化[J]. 食品科学, 2014, 35(22): 92-6.
- [14] 段佳才. 乙醇分子间脱水制乙醚[J]. 化学教育, 1992, 13(2): 33-37.
- [15] 姚超, 丁永红, 李为民, 等. 有机表面修饰温度对纳米二氧化钛微结构的影响[J]. 无机材料学报, 2009, 24(3): 438-42.
- [16] Zhao Q, Shao Xing L I, Jiang T S, et al. Synthesis mesoporous titanium dioxide and their photocatalytic activity for decomposition of methyl orange[J]. Chemical Research & Application, 2007, 534(12): 1345-1348.
- [17] 黄文艺, 史智鹏, 程昊, 等. 溶剂热法制备纳米 TiO_2 可见光光催化剂[J]. 广西科技大学学报, 2016, 27(3): 89-94.
- [18] 李珊. 球形化高氯酸铵的制备与表征及其热分解性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.

收稿日期: 2017-09-01

修稿日期: 2018-10-26