



转晶纳米 TiO_2 的制备及其声催化活性的研究

王 君^{*,1} 潘志军¹ 张朝红² 张向东¹ 温福宇¹ 孙 伟¹ 张邯玉¹

(¹ 辽宁大学化学系, 沈阳 110036)

(² 辽宁大学环境科学系, 沈阳 110036)

关键词: TiO_2 ; 转晶; 声催化降解; 酸性红 B

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)10-1566-05

Transition Crystal Nanometer TiO_2 : Preparation and Sonocatalytic Activity

WANG Jun^{*,1} PAN Zhi-Jun¹ ZHANG Zhao-Hong² ZHANG Xiang-Dong¹

WEN Fu-Yu¹ SUN Wei¹ ZHANG Han-Yu¹

(¹Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036)

(²Department of Environmental Science, Liaoning University, Shenyang 110036)

Abstract: The mixed crystal nanometer TiO_2 sonocatalyst was prepared by ultrasonic irradiation in hydrogen peroxide solution. The sonocatalytic activities were validated through the degradation of acid red B solution by ultrasonic irradiation in the presence of the title TiO_2 catalyst. The results show that the sonocatalytic activity of the title TiO_2 catalyst is obviously higher than that of original rutile and anatase nanometer TiO_2 catalysts. The degradation ratio of acid red B in the presence of the title TiO_2 catalyst surpasses 75%, while the degradation ratios are only 54.62% and 35.24% for rutile and anatase nanometer TiO_2 catalysts, respectively.

Key words: TiO_2 ; mixed crystal; sonocatalytic degradation; acid red B

近几年兴起的半导体多相光催化技术在有机废水处理方面受到了人们的普遍关注^[1,2]。众多的半导体光催化剂材料中, TiO_2 因其化学性质稳定和催化效率高而倍受青睐^[3,4]。在紫外光的照射下, TiO_2 与 H_2O 产生具有极强氧化能力的 $\text{HO}\cdot$ 自由基, 最终可使废水中的有机物完全降解生成 CO_2 , H_2O 以及 PO_4^{3-} , NO_3^{3-} 和卤素-等简单无机离子^[5,6]。但是该方法在实际应用中仍然受到很大的制约, 这是因为紫外光对非透明物质的穿透能力是有限的, 用紫外光结合 TiO_2 处理浑浊或透明度很低的污水, 特别是高浓度染料废水, 光的利用率是相当低的^[7]。而超声波则

不存在这样的问题, 一般情况下超声波的洞穿能力都在 15~20 cm。因此, 研究者们首次提出了以超声波代替紫外光激发 TiO_2 的声催化处理污水的方法^[8-11], 并取得了成功。

对于光催化降解反应来说, 锐钛型 TiO_2 的催化活性要比金红石型 TiO_2 高^[12], 研究者们通过煅烧使部分 TiO_2 从亚稳态的锐钛型转化为稳定的金红石型^[13], 达到用混晶的方式来提高 TiO_2 光催化活性的目的。但是, 对于声催化则有所不同。研究发现, 利用声催化降解染料和农药废水, 有时金红石型 TiO_2 的声催化活性要高于锐钛型 TiO_2 。根据同样道理, 我们

收稿日期: 2005-05-15。收修改稿日期: 2005-07-08。

国家自然科学基金资助项目(No.20371023)。

*通讯联系人。E-mail: Wangjun890@sina.com

第一作者: 王 君, 男, 45 岁, 教授, 博士; 研究方向: 无机材料和超声化学。

利用超声结合 H₂O₂ 首次实现了将部分稳定的金红石型 TiO₂ 变为亚稳态锐钛型 TiO₂ 的转晶过程,得到了含有大约三分之一锐钛型 TiO₂ 的混晶催化剂。通过酸性红 B 染料的降解实验证明混晶催化剂具有比单纯金红石型和锐钛型 TiO₂ 更高的声催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:TiO₂(纳米金红石型,哈尔滨化学化工试剂厂)。酸性红 B 和 H₂O₂(30%)均为国产分析纯试剂。全部实验用水为二次蒸馏水。

仪器:UV-Vis 漫反射光谱(DRS)使用 Lambda-17 紫外-可见光谱仪 (美国 Perkin-Elmer 公司) 扫描速度:2.0 nm·s⁻¹;扫描范围:200~800 nm,以 Na₂SiO₃ 为参比测定;D8ADVANCE 型全自动 X-射线衍射仪(XRD)(德国 Bruker axs 公司),Cu K α 射线,石墨单色器,管压 35 kV,管流 15 mA, λ =0.154 05 nm;EM400T 透射电镜(TEM)(荷兰 Philip 公司),加速电压 120 kV,放大 4 万倍;KQ-100 系列超声反应器 (昆山超声仪器有限公司);SRJK-2-13A 石英管式电阻炉 (沈阳市长城工业电炉厂)。

1.2 混晶纳米 TiO₂ 的制备

取 5.0 g 纳米金红石型 TiO₂ 粉末加入到 50 mL 含 30%的 H₂O₂ 水溶液中,放入到超声波装置中照射

30 min,取出白色乳胶状物在空气中 100 ℃下烘干 50 min 除去水分,得到干燥的粉末。然后放入管式炉中,在 673 K 条件下煅烧 1.0 h,最终得到含有部分锐钛型 TiO₂ 的白色粉末,密度为 3.42 g·cm⁻³。

为了确定原纳米金红石型 TiO₂ 的转变和锐钛型 TiO₂ 的生成,测试了制备样品的 XRD,结果如图 1 所示。晶粒尺寸(α)用 Scherrer 方程式计算,金红石型和锐钛型 TiO₂ 比例(β)通过 XRD 用质量方程计算^[14]: $I_R=[1+0.8(I_A/I_R)]^{-1}$ 和 $I_A=[1+1.26(I_R/I_A)]^{-1}$,结果如表 1 所示。制备样品和原纳米金红石型 TiO₂ 的透射电镜如图 2 所示。

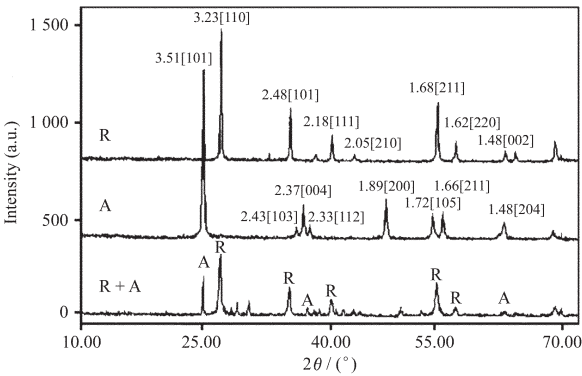


图 1 TiO₂ 粉末的 XRD

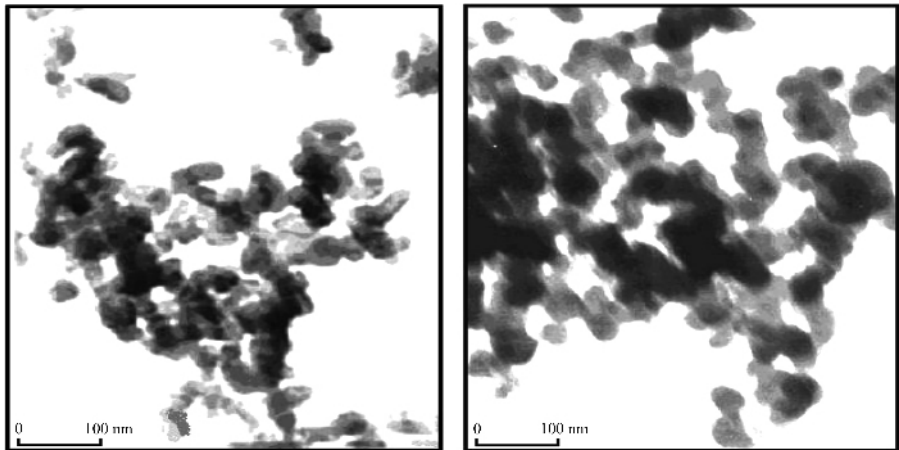
Fig.1 XRD patterns of the TiO₂ powder

R: Rutile TiO₂; A: Anatase TiO₂

表 1 处理前后 TiO₂ 的变化

Table 1 Change of TiO₂ before and after treatment

Sample	Crystallite size (α) / nm	Ratio of rutile and anatase (β)
Original TiO ₂	60 (rutile)	100% (rutile), 0% (anatase)
Title TiO ₂	20 (rutile), 30 (anatase)	66.4% (rutile), 33.4% (anatase)



a: prepared TiO₂

b: rutile TiO₂

图 2 TiO₂ 的透射电镜照片

Fig.2 TEM images of TiO₂

1.3 光吸收性能实验

取适量的制备样品和金红石型纳米 TiO_2 , 按照 1:1 的比例加入 Na_2SiO_3 的水溶液中, 超声分散 20 min, 利用紫外-可见漫散射吸收光谱测定其吸收光谱, 结果如图 3 所示。

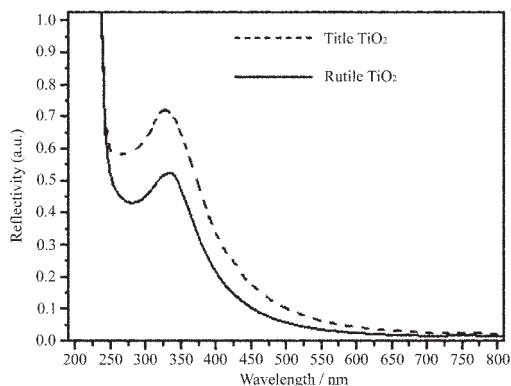


图 3 紫外-可见漫反射光谱

Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of catalysts

1.4 声催化性能实验

根据文献进行声催化实验^[8-11]。酸性红 B 溶液的浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 制备的转晶 TiO_2 的加入量为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=5.00, 反应温度 20°C , 超声波频率 40 kHz, 功率 50 W 时, 改变超声波照射时间, 每隔 20 min 取样, 离心后测定酸性红 B 溶液的紫外光谱, 结果如图 4 所示。作为对比采用金红石型和锐钛型纳米为了为了为了纯超声 TiO_2 结合超声波对酸性红 B 溶液进行同样实验, 结果如图 5 和图 6 所示。

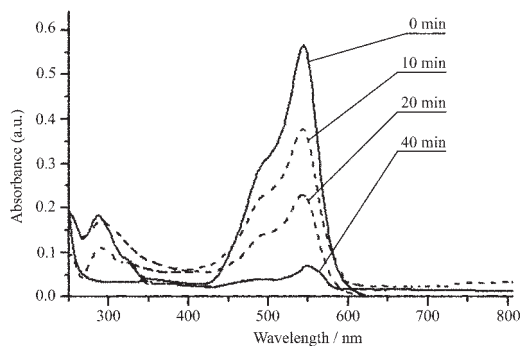


图 4 酸性红 B 的紫外-可见吸收光谱

Fig.4 UV-Vis spectra of acid red B solutions

酸性红 B 的定量分析分别采用紫外-可见分光光度法。对一系列酸性红 B 溶液进行紫外-可见光谱全程扫描, 确定最大吸收峰的波长和吸光度对浓度作标准工作曲线, 待测溶液浓度用内插法确定, 由浓度变化分别计算酸性红 B 的降解率。

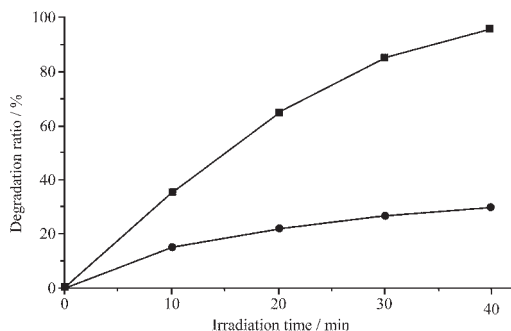


图 5 酸性红 B 的降解率随时间的变化

Fig.5 Change of degradation ratio of acid red B with irradiation time

■: the titile TiO_2 + ultrasound;
●: only ultrasound

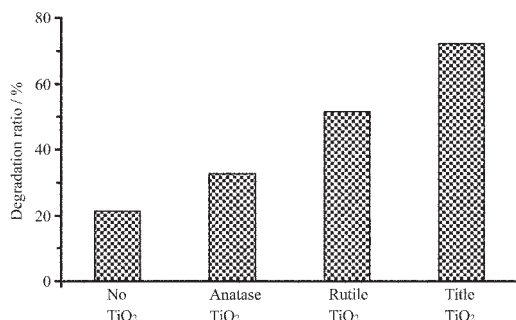


图 6 催化活性比较(超声照射 30 min)

Fig.6 Catalytic activity comparison (30 min ultrasonic irradiation)

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相和 TEM 分析

从图 1 中可以明显地看到锐钛型 TiO_2 衍射峰的出现和金红石型 TiO_2 衍射峰强度的降低, 而且出现了 XRD 衍射峰的宽化现象, 这表明在超声波和 H_2O_2 的共同作用下, 再经过煅烧使部分的金红石型 TiO_2 转变成了锐钛型 TiO_2 。超声波的冲击波具有破碎功能, 使原来的金红石型 TiO_2 细化, 同时有利于大量而均匀的晶核形成, 使进入水相的 TiO_2 重新结晶, 这两个过程都将导致粒子尺寸变小, 而且也提供了金红石型 TiO_2 向锐钛型 TiO_2 转晶的机会。同样条件测试的 TEM 照片(图 2)也显示处理前和处理后 TiO_2 粒度的变化。处理前金红石型 TiO_2 粒度范围为 50~70 nm, 而处理后(制备的) TiO_2 粒度范围为 20~30 nm, 而根据 Scherrer 公式计算的晶粒粒径 (d_{101}) 为 25.0 nm。

2.2 光吸收性能

图 3 显示处理过的纳米 TiO_2 紫外光谱吸收峰

与处理前原金红石型纳米 TiO₂ 相比,其吸收峰有轻微的蓝移现象,由原来的 236.3 nm 移到了 225.3 nm,根据量子尺寸效应理论^[15,16],这种蓝移现象也表明处理过的 TiO₂ 样品的平均尺寸要小于处理前原金红石型纳米 TiO₂。

2.3 声催化性能

图 4 给出了酸性红 B 溶液的吸收光谱在处理后 TiO₂ 存在下随超声波照射时间的变化情况。由图可知在 200~650 nm 范围内,酸性红 B 所有吸收峰的吸光度都随着照射时间的增加快速降低,说明溶液中的酸性红 B 化合物快速降解。

由图 5 和图 6 可知,处理后的 TiO₂ 超声催化降解速度比单纯超声降解,金红石型和锐钛型纳米 TiO₂ 存在下的超声降解的速度快很多,30 min 时的降解率分别为 73.45%,22.58%,54.62%和 35.24%。

2.4 金红石 TiO₂ 转晶机理和催化性能提高的原因

测试结果表明在超声波和 H₂O₂ 的共同作用下,金红石型纳米 TiO₂ 转变成了含有部分锐钛型的混合晶型的纳米 TiO₂。这种转变过程可能是因为 TiO₂ 中的 Ti=O 键在由于超声空化效应产生的高温作用下变的较弱,容易受到同样由于超声空化效应来自于 H₂O₂ 和 H₂O 的 HO· 自由基和氢离子(H⁺)的进攻^[17,18],生成的 O=Ti⁺-O⁻-OH 和 O=Ti⁺-OH 等离子,在超声波的作用下发生缩聚反应后生成了与原金红石型纳米 TiO₂ 结构不同的高聚物-[O-Ti(O)(OH)-O-Ti(O)(OH)]_n,这种高聚物再通过干燥,煅烧和粉碎即可生成混合晶型的高活性纳米 TiO₂。为了维持一定含量的锐钛型纳米 TiO₂,煅烧温度不宜过高,控制在 350~400 ℃。

有两种观点支持有机污染物的 TiO₂ 催化超声降解机理^[19,20],一种是“高热激发”机理,另一种是“声致发光”机理。超声的空化效应使溶液中的局部“热点”温度可达 10⁵~10⁶ K,完全可以使半导体 TiO₂ 的电子激发逃离“势阱”,产生电子-空穴对,提高 H₂O 产生 HO· 的效率。由于是在高温的条件下,起作用的应该是稳定的金红石型 TiO₂。这也是有时超声降解时金红石型 TiO₂ 催化活性要好于锐钛型 TiO₂ 的原因。超声的空化效应也可以产生波长范围很宽的光,其中的紫外光部分可以使锐钛型 TiO₂ 发挥光催化剂的作用。由此可知混合晶型的纳米 TiO₂,特别是来自于金红石型的混合晶型的 TiO₂,其声催化活性应该远远好于单纯的金红石型和锐钛型纳米 TiO₂。

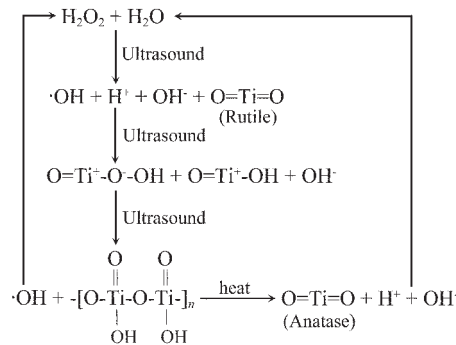


图 7 可能的转晶过程

Fig.7 Possible process of transient crystal

参考文献:

- [1] XING He (邢 核), WANG Yi-Zhong(王宜中). *Huanjing Kexue(Chinese J. Environ Sci.)*, **2001**,**22**(4):123~127
- [2] LENG Wen-Hua (冷文华), CHENG Shao-An (成少安). *Huanjing Kexue Xuebao(Chinese J. Acta Scientiae Circumstantiae)*, **2000**,**20**(6):781~784
- [3] Hager D G. *J. Am. Dyestuff Reporter*, **1998**,**62**(11):69~75
- [4] Karcher S, Kommulter A, Jekel M. *J. Wat. Sci. Tech.*, **1999**, **40**(4~5):425~433
- [5] Youn C O, Yun B, William S J. *J. Photochem and Photobio A: Chem.*, **2003**,**161**:69~77
- [6] DONG R A, CHANG W H. *J. Photochem and Photobio A: Chem.*, **1997**,**107**:239~244
- [7] FU Ming(傅 敏), GAO Yu(高 宇), WANG Xiao-Hua(王孝华), et al. *Huanjing Kexue Xuebao(Chinese J. Acta Scientiae Circumstantiae)*, **2002**,**22**(3):402~404
- [8] WANG Jun(王 君), ZHANG Xiang-Dong(张向东), HAN Jian-Tao(韩健涛), et al. *Yingyong Huaxue(Chinese Journal of Applied Chemistry)*, **2004**,**21**(1):32~35
- [9] WANG Jun(王 君), ZHANG Xiang-Dong(张向东), LI Qi (李 琦), et al. *Huaxue Yanjiu (Chinese Chemical Research)*, **2004**,**15**(1):12~15
- [10] WANG Jun (王 君), ZHANG Xiang-Dong(张向东), TONG Jian(佟 键), et al. *Zhongguo Jishui Paishui(China Water & Wastewater)*, **2003**,**19**(12):19~22
- [11] Wang J, Guo B D, Zhang X D, et al. *Ultrason. Sonochem.*, **2005**,**12**:331~340
- [12] Tanaka K, Capule M, Hisanaga T. *Chem. Phys. Letter*, **1991**, **187**:73~82
- [13] WU La-Ying(吴腊英), LI Chang-Jiang(李长江). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorganic Chemistry)*, **2002**,**18**(4):399~403
- [14] Spurr R A, Myers H. *Anal. Chem.*, **1957**,**29**:760~771

- [15] Sterte J. *Clays & Clay Miner.*, **1986**, **34**:658~664
- [16] Kaneko T, Fujii M, Kodama T, et al. *J. Porous Mater.*, **2001**, **8**:99~106
- [17] Lawess D, Serpone N, Meisel D. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**: 5166~5175
- [18] Amorelli A, Evans J C, Rowlands C C. *J. Chem. Soc.*, **1988**, **84**:1723~1731
- [19] SHEN Ding-Zhong(沈定中), REN Guo-Hao(任国浩), ZHANG Yan-Hang(张雁行), et al. *Rengong Jingti Xuebao(Chinese J. Acta Manual Crystal)*, **2000**, **29**(5):178~185
- [20] QIAN Zu-Wen(钱祖文). *Shengxue Jishu(Chinese J. Acoustics Tech.)*, **2000**, **19**(3):106~107