

酸法纳米纤维素模板剂合成介孔 TiO_2 及光催化活性

陈孝云^{*,1} 陆东芳² 陈彦¹ 谭非¹

(¹ 福建农林大学材料工程学院, 福州 350002)

(² 福建农林大学园林学院, 福州 350002)

摘要: 以生物可再生资源的酸法纳米纤维素为模板剂, 四氯化钛为钛源, 采用液相水解-沉淀法制备了具有介孔结构的 TiO_2 光催化剂。采用低温 N_2 物理吸附-脱附、透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、热重-量热扫描(TG/DSC)、傅里叶变换红外(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)等对介孔 TiO_2 进行了表征, 并以甲基橙为模型物, 考察了介孔 TiO_2 光催化活性。结果表明, 以酸法纳米纤维素为模板剂合成的 TiO_2 光催化活性显著提高, 且具有良好的孔隙结构, 平均孔径 5.03 nm、总孔容积 $0.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、比表面积 $192 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 纤维素模板剂合成的 TiO_2 表面羟基数量降低; 纤维素长链分子结构之间的羟基与 TiO_2 表面羟基的键合, 可有效限制 TiO_2 前驱体的生长和团聚, 并抑制锐钛矿相 TiO_2 向金红石相转变。

关键词: 二氧化钛; 纳米纤维素; 模板剂; 介孔; 光催化

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)03-0528-09

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.055

Synthesis and Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO_2 Using Nano-Cellulose Template Prepared by Acid Method

CHEN Xiao-Yun^{*,1} LU Dong-Fang² CHEN Yan¹ TAN Fei¹

(¹ College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

(² College of Landscape Architecture, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Mesoporous TiO_2 was synthesized by a hydrolysis-precipitation method using a renewable biological resource of nano-cellulose as the template and TiCl_4 as the precursor. The photocatalytic activity of TiO_2 was evaluated using the degradation of methyl orange under ultraviolet light irradiation as a model reaction. N_2 adsorption-desorption, transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry-differential Scanning Calorimetry (TG/DSC), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used for catalyst characterization. The results show that TiO_2 synthesized with acid nano-cellulose template exhibits high activity under UV irradiation. The material exhibits mesoporous structure with specific area of $192 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, average pore size of 5.03 nm, and pore volume of $0.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. The addition of acid nano-cellulose template can reduce the amount of surface OH^- of TiO_2 , hydroxyl groups of long-chain cellulose and surface hydroxyl groups of TiO_2 bonding can inhibit the TiO_2 precursor growth and aggregation, and inhibit the phase transformation from anatase to rutile.

Key words: titania; nano-cellulose; template; mesoporous; photocatalysis

收稿日期: 2012-09-11。收修改稿日期: 2012-11-08。

国家自然科学基金(No.31000269); 福建省高等学校杰出青年科研人才培育计划(No.JA11072); 福建省教育厅基金(No.JA00121)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: fjchenxy@126.com; Tel: 13178389782

介孔 TiO₂ 具有较大的比表面积、较好的表面渗透性、较强的吸附性能和较高的捕光效率等,在降解有机物时具有比普通 TiO₂ 更高的光催化效率^[1-4],因此成为人们研究的热点。但传统制备介孔 TiO₂ 的方法大多都用到各种有机溶剂或模板剂(表面活性剂、嵌段共聚物、非表面活性剂有机小分子、微乳液液滴及聚合物微球形成的胶体晶体等),大多数方法对环境污染较大,合成条件相对苛刻,所制备的材料性能也不甚理想^[5-11]。因此寻找一种合适的方法制备多孔的 TiO₂ 成为研究的热点^[12-15]。

近年来,一些学者以生物可再生资源纤维素为模板剂;同时利用纤维素表面含有的羟基参与反应生成晶核,以引导晶粒自组装成具有一定形貌结构的材料^[16-18]。张志腾等^[19]以甲基纤维素为模板剂,通过调控硅酸四乙酯的水解的速率,制备出孔径在 3~5 nm,颗粒球形度与分散性较好的介孔 SiO₂ 微球。曾威等^[20]以正硅酸乙酯为原料、细菌纤维素为模板制备了高产率、尺寸均匀、超大长径比、具有较稳定宏观形貌的 SiO₂ 纳米管。Zhang 等^[21]以羧甲基纤维素和十六烷基三甲基溴化铵为双模板,制备出了二维六方结构的 MCM-41 介孔分子筛,这种分子筛具有更高稳定性且高度有序。Fryxell 等^[22-23]以硝酸纤维素和一系列阴离子表面活性剂为双模板,合成了孔隙结构可调的介孔 SiO₂,这种材料具有很好的比表面积和孔径分布。李建强等^[24]以羽状网脉的洋槐树叶为模板,采用溶胶-凝胶法制备出呈网状结构、网孔直径约为 2~10 μm 规则球形和直径约 5 μm 管状的 TiO₂,在光催化降解甲基橙反应中表现出较高的活性。Dujardin 等^[25]以具有高长/宽比和窄粒径分布的微晶纤维素为模板剂,制备了孔结构分布统一的陶瓷材料。Zhou 等^[26]利用微晶纤维素作为形貌诱导剂制备出方形纳米 TiO₂。李伟等^[27]以微晶纤维素为模板剂,采用酸催化水解法制得规整球形结构的介孔 TiO₂,并认为纤维素长链结构之间羟基键合所形成的狭小空间构成的微反应器,诱导其晶粒自组装成球形结构。本课题组以碱法纳米纤维为模板剂合成介孔 TiO₂ 光催化剂,该 TiO₂ 具有良好的孔隙结构,在光催化降解苯酚时表现出较高的催化活性^[28]。由此可见,以纤维作为模板剂合成介孔材料展现出良好的效果。但目前研究还只是集中在合成工艺上,而还未见到研究纤维素形态结构差异对合成介孔材料微观结构和性能影响的报道。

本工作以酸法纳米纤维素为模板剂,四氯化钛

为钛源,采用液相水解-沉淀法制得介孔 TiO₂ 光催化剂。采用低温 N₂ 物理吸附-脱附、TEM、XRD、TG/DSC、XPS、FTIR 等技术对光催化剂结构进行表征。系统研究了以酸法纳米纤维素为模板剂合成的 TiO₂ 微观结构及光催化活性;并结合课题组之前报道的碱法纳米纤维素为模板剂合成 TiO₂ 光催化剂的结果^[28],初步探讨纤维素形态结构对合成 TiO₂ 光催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 酸法纳米纤维素的制备^[29]

将 5 g 的微晶纤维素(AR,山东瑞泰化工有限公司)置于 250 mL 质量分数为 50% 的浓硫酸(AR,阿拉丁)溶液中,在 40 ℃ 下超声波处理 2 h,得到乳白色悬浮液,离心洗涤至溶液 pH=6 (滴加 0.1 mol·L⁻¹ 的 BaCl₂ 无白色沉淀产生),再超声数分钟,得到稳定的纤维素胶体,再经真空冷冻干燥 24 h 即得到酸法纳米纤维素粉末。

1.2 介孔 TiO₂ 的制备

在恒温水浴(25 ℃)和搅拌的条件下,将 10 mL 的 TiCl₄(AR,阿拉丁)缓慢滴加到 200 mL 分散均匀的酸法纳米纤维素悬浮液中,反应 30 min 后升温至 80 ℃,并保持 30 min,再以浓 NH₃·H₂O 调节溶液 pH=7,继续反应 30 min。将固相产物于室温下陈化 10 h,然后用蒸馏水洗涤至无 Cl 检出(滴加 0.1 mol·L⁻¹ 的 AgNO₃ 无白色沉淀产生),再用乙醇洗 2 次,85 ℃ 真空干燥,研磨后移入管式石英反应器中,以 10 ℃·min⁻¹ 的升温速率升温至指定温度并恒温煅烧 2 h,制得 TiO₂ 光催化剂。空白对照试样 TiO₂ 在相同条件下不加酸法纳米纤维素模板剂制得;对照试样 P-25 TiO₂ 催化剂为德国 Degussa 公司生产。

1.3 纤维素及介孔 TiO₂ 的结构表征

利用法国 Techpap 公司的 Morfi Compact 纤维形态分析仪分析纤维素的形态结构。利用美国物理电子公司的 PHI5700 型光电子能谱仪测试 TiO₂ 化学态、元素含量及纤维羟基数量,X 射线源采用 Al Kα($h\nu=1486.6$ eV)射线,采用污染碳 C1s($E=284.6$ eV)作能量校正。利用日本理学的 D/max-r B 型 X 射线衍射仪分析 TiO₂ 粉体晶型结构,测定条件:室温,辐射源 Cu Kα 射线($\lambda=0.154\ 18$ nm),靶电压 45 kV,靶电流 40 mA,扫描范围($2\theta=10^\circ\sim90^\circ$),步长 0.02;根据 Scherrer 公式计算晶粒平均尺寸。利用美国尼力高公司的 Nicolet-380 型傅立叶变换红外光谱仪研

究 TiO_2 界面变化情况,采用 KBr 压片法。TG/DSC 分析在德国耐驰仪器公司的 STA-449 综合热分析仪上进行,测定条件:白金坩锅、加盖、空气气氛,升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,测量温度范围 $30\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 。利用荷兰飞利浦公司的 TECANAI 10 透射电子显微镜观察 TiO_2 催化剂粒子形貌,制样方法:将少量样品分散在乙醇中,采用浸涂法将样品涂覆到碳膜铜网上。在北京彼奥德公司的 SSA4300 型孔隙及比表面积分析仪上进行 N_2 吸附-脱附实验,样品测试前在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 脱气 2 h,按照 BET 方程计算 TiO_2 催化剂比表面积(S_{BET});根据 BJH 公式计算孔径分布。

1.4 介孔 TiO_2 的活性评价

光催化反应在自制石英/玻璃夹套式反应器(250 mL)中进行^[30],石英/玻璃管内置 8 W 低压汞灯(主波长 365 nm)为紫外光光源,向反应器外层夹套通入冷却水以使反应温度维持恒定,反应器外层以铝箔包覆以避免其它光干扰。在光催化反应前避光磁力搅拌 30 min,以使浓度为 $0.05\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲基橙水溶液在催化剂表面达到吸附平衡,并以 $80\text{ mL}\cdot$

min^{-1} 速率通入空气,起搅拌和补充溶解氧作用,催化剂用量为 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。每 20 min 取样 5 mL,离心分离,取上层清液以 TU-1901 紫外-可见分光光度计于 463 nm 处测量甲基橙的吸光度,根据郎伯-比尔定律计算甲基橙浓度。光催化反应的表现反应速率常数(k)通过公式 $\lg(c_0/c)=kt$ 进行计算。

2 结果与讨论

2.1 纤维形态结构分析

表 1 为酸法纳米纤维素及碱法纳米纤维素的纤维形态分析结果。可以看出,两种纳米纤维平均长度及宽度相接近,扭结角及扭结率也相近。两种纳米纤维的长度分布及宽度分布基本一致,长度主要分布在 $200\sim 500\text{ nm}$,长度 $250\sim 350\text{ nm}$ 的分别占 91.5% 和 93.2%;宽度主要分布在 $20\sim 30\text{ nm}$,其分别占 98.5% 和 98.1%。从纤维素羟基的 XPS 分析结果,可知酸法纳米纤维素羟基数量明显少于碱纳米纤维素的羟基数量。

表 1 纳米纤维的形态及物理性能

Table 1 Morphology and physical properties of nano-cellulose

Sample	Average length / nm	Average width / nm	Average angle / ($^\circ$)	Average curl / %	Hydroxyl number ratio of alkali / acid
Acid-cellulose	298	27.1	118	9.1	1.00
Alkali-cellulose	305	26.8	121	8.9	1.22

2.2 介孔 TiO_2 的 BET 分析

图 1 为无模板剂合成 TiO_2 及以酸法纳米纤维素为模板剂合成 TiO_2 经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧制得样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布。由图 1(a)可知,两种样品的吸附等温线均呈现 IV 型等温线,且具有滞后环。在相对压力较低时,吸附量随着相对压力升高而逐渐增加,此时 N_2 分子以单层或多层吸附在孔内表

面;当相对压力为 $0.6\sim 0.9$ 时,吸附量产生突跃,这是由于 N_2 在介孔孔道中发生毛细凝结所致,曲线中所形成滞后环证明催化剂存在介孔结构^[31];当 N_2 相对压力大于 0.9 时,吸附量基本不变,说明吸附已达到饱和。用 BJH 方法对吸附-脱附等温线进行计算,得到孔径分布曲线如图 1(b)。由图可知,以酸法纳米纤维素为模板剂合成的 TiO_2 孔径主要分布在 $1.5\sim 9$

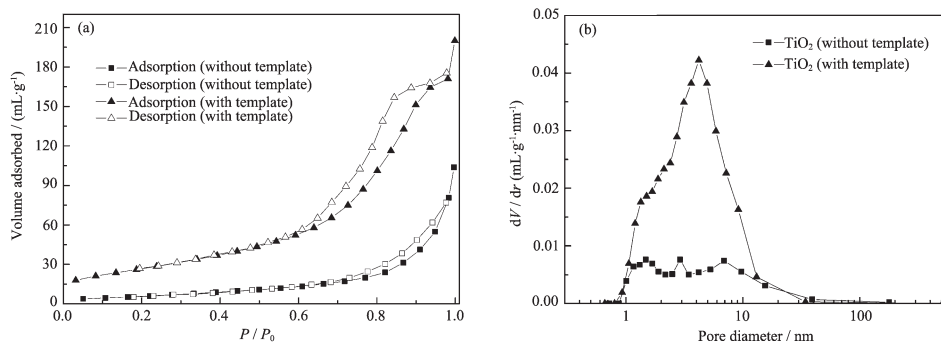


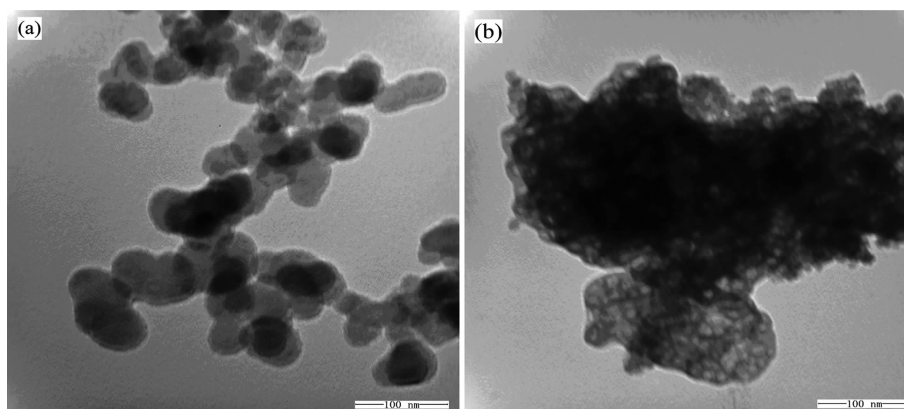
图 1 TiO_2 光催化剂的吸附等温线及孔径分布图

Fig.1 Nitrogen adsorption isotherms (a) and pore size distribution curve (b) for the TiO_2 catalysts

nm 间(平均孔径 5.03 nm),总孔容积 $0.352 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; 无模板剂合成的 TiO_2 孔径主要分布在 1.0~11 nm 之间(平均孔径 6.55 nm),总孔容积 $0.168 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。由 BET 计算结果见表 1,以酸法纳米纤维素为模板剂合成的 TiO_2 比表面积为 $192 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,高于无模板剂合成的 TiO_2 比表面积($44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)及 P-25 TiO_2 比表面积($50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。由此可见,加入模板剂后 TiO_2 的比表面积、孔容积增加。其原因是:纳米纤维素经高温受热分解,在 TiO_2 颗粒中形成了多孔网络结构,而多孔结构的形成有助于提高样品的比表面积。

2.3 介孔 TiO_2 的 TEM 分析

图 2 为无模板剂合成 TiO_2 及以酸法纳米纤维素为模板剂合成 TiO_2 光催化剂的 TEM 照片。从图中可看出,以酸法纳米纤维素为模板剂合成的 TiO_2 颗粒中充满了小孔,且小孔分布较均匀。这一结果进一步证明,酸法纳米纤维素模板剂的加入有利于合成疏松多孔的 TiO_2 光催化剂。丰富的孔隙不仅可以增强表面渗透性、提高吸附性能^[1-3];也有利于电子转移到 TiO_2 颗粒表面,降低了载流子复合几率,提高光催化效率^[12,32-33]。



(a) Without template; (b) With template

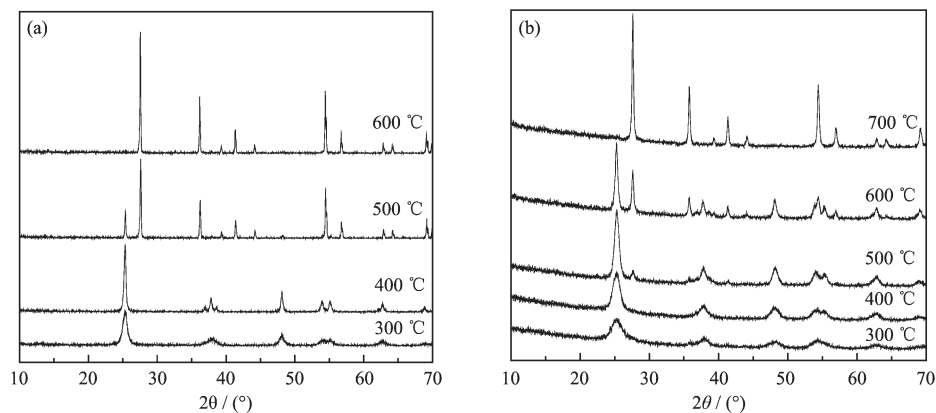
图 2 TiO_2 的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of TiO_2 catalysts

2.4 介孔 TiO_2 的 XRD 分析

图 3 分别为无模板剂合成 TiO_2 及以酸法纳米纤维素为模板剂合成 TiO_2 光催化剂的 XRD 图。对照图 3(a)与(b),可以看出酸法纳米纤维素的加入并未引起锐钛矿或金红石相 TiO_2 特征峰移动现象。焙

烧前 TiO_2 前驱体为无定型结构,经 300°C 焙烧就已基本转变为锐钛矿相;至 400°C 时,锐钛矿晶核生长趋于完善,具有较高的结晶度; 500°C 时开始有少量金红石相(5%)出现; 600°C 时为锐钛矿与金红石相(36%)的混晶结构; 700°C 时已完全转变为金红石相



(a) Without template; (b) With template

图 3 不同焙烧温度制得 TiO_2 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of TiO_2 catalysts calcinated at different temperatures

结构。而相同条件下不加模板剂合成的 TiO_2 开始相变的温度在 400~500 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 600 $^{\circ}\text{C}$ 时已完全转变为金红石相结构^[28]。由此可见, 酸法纳米纤维素模板剂的加入在一定程度上提高了锐钛矿 TiO_2 向金红石相转变的温度, 并且减缓了相转变速率。根据 Scherrer 公式计算出 TiO_2 的晶粒尺寸, 结果见表 2。从表中可以看出, 较低温度焙烧时两种 TiO_2 比表面积和平均晶粒尺寸比较接近; 当焙烧温度高于 500 $^{\circ}\text{C}$ 时, 两种 TiO_2 比表面积和粒径均发生显著变化, 随着焙烧温度的升高, 粒径增大、比表面积降低。但加入酸法纳米纤维素模板剂合成的 TiO_2 粒径的增

长速率和比表面积的下降低率明显小于无模板剂合成的 TiO_2 。由此可见酸法纳米纤维素模板剂对于抑制 TiO_2 晶粒增长和比表面积下降具有一定的作用。其原因可能是, TiCl_4 的水解产物 TiOH^{3+} 附着于纤维素表面, 并进一步水解生成 TiO^{2+} 包覆在纤维素表面形成晶核, 晶核在生长过程中, 受纤维素长链分子结构之间的羟基与 TiO_2 表面羟基键合作用, 限制了 TiO_2 前驱体的生长和团聚, 并抑制锐钛矿相 TiO_2 向金红石相转变^[26,27]。这也是以酸法纳米纤维素模板剂合成的 TiO_2 催化活性高的原因之一。

表 2 样品的晶粒尺寸及比表面积

Table 2 Crystallite size and surface area of samples

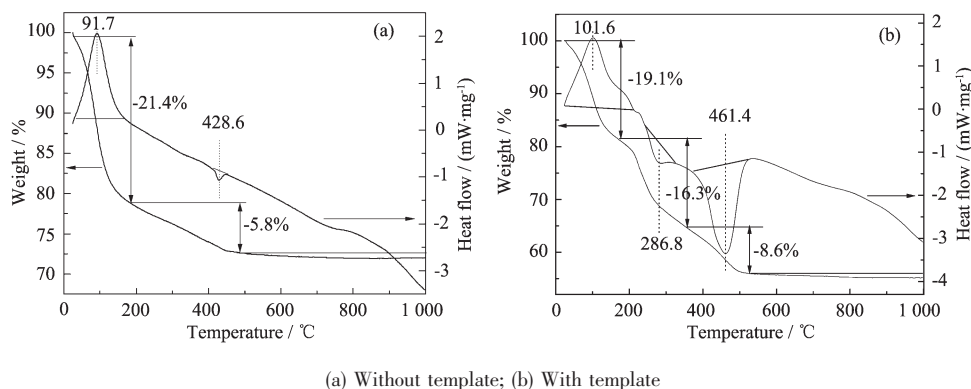
Calcination temperature / $^{\circ}\text{C}$	TiO_2 (without template)		TiO_2 (with template)	
	Crystallite size / nm	Surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Crystallite size / nm	Surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
300	11.3	54	8.7	138
400	13.2	51	9.4	194
500	15.6	44	12.5	192
600	30.4	19	19.5	156
700	52.7	5	32.6	97

2.5 介孔 TiO_2 的 TG/DSC 分析

图 4 为无模板剂合成 TiO_2 粉末及以酸法纳米纤维素为模板剂合成 TiO_2 粉末的 TG/DSC 分析曲线。由图可见: 无模板剂合成的 TiO_2 在 50~140 $^{\circ}\text{C}$ 处吸热峰是由水的蒸发而产生, 峰值为 91.7 $^{\circ}\text{C}$, 在 400~440 $^{\circ}\text{C}$ 处小的放热峰是锐钛矿相 TiO_2 向金红石型转化过程的放热, 峰值为 428.6 $^{\circ}\text{C}$ 。以酸法纤维素为模板剂合成的 TiO_2 在 50~200 $^{\circ}\text{C}$ 处吸热峰是由水和有机物的蒸发而产生, 峰值为 101.6 $^{\circ}\text{C}$; 在 230~310 $^{\circ}\text{C}$ 处放热峰是有机物燃烧所产生, 峰值为 286.8

$^{\circ}\text{C}$; 在 400~520 $^{\circ}\text{C}$ 处的放热峰是锐钛矿相 TiO_2 向金红石型转化过程的放热, 同时还包括残余炭进一步氧化燃烧的放热, 峰值为 461.4 $^{\circ}\text{C}$ 。由此可见, 酸法纳米纤维素模板剂的加入提高了锐钛矿相 TiO_2 向金红石相转变的温度, 这与 XRD 的测试结果相一致。

另外, 无模板剂合成的 TiO_2 失重主要集中在 20~190 和 190~450 $^{\circ}\text{C}$ 两个温度区间, 分别为 TiO_2 催化剂表面物理吸附水和体内结合水^[28,34], 失重率为 21.4% 和 5.8%。以酸法纳米纤维素为模板剂合成的

图 4 TiO_2 粉末 TG/DSC 曲线Fig.4 TG/DSC curves of TiO_2 powders

TiO₂ 失重主要集中在 50~180、180~320 和 320~520 ℃ 3 个温度区间, 分别为催化剂表面物理吸附水蒸发, 有机物燃烧及其残余炭的氧化燃烧和体内结合水^[28,34], 失重率为 19.1%、16.3% 和 8.6%。

2.6 介孔 TiO₂ 的 XPS 分析

图 5(a) 为无模板剂、以酸法纳米纤维素和以碱法纳米纤维素为模板剂合成 TiO₂ 样品 Ti2p 的高分辨率 XPS 谱。可以看出各样品中 Ti2p 的 XPS 峰均较尖锐, 分别位于 458.6 和 464.2 eV, 对应于 Ti⁴⁺(2p_{3/2}) 和 Ti⁴⁺(2p_{1/2}) 谱峰, 图谱中未出现明显的 Ti³⁺ 谱峰。故所制备的 TiO₂ 中 Ti 主要以 +4 价存在。图 5(b) 为无模板剂及以酸法纳米纤维素和碱法纳米纤维素为模板剂合成 TiO₂ 样品 O1s 的高分辨率 XPS 谱。可

以看出 O1s 谱峰形状呈现出不同程度的不对称性, 说明存在不同化学态的氧。以 Gaussian 函数拟合, 按结合能增加的顺序可依次解析为晶格氧 Ti-O (529.9 eV) 和羟基氧 H-O (531.9 eV)。按峰面积大小计算出无模板剂合成 TiO₂、以酸法纳米纤维素为模板剂合成 TiO₂ 和以碱法纳米纤维素为模板剂合成 TiO₂ 中羟基氧的相对含量分别为 43.2%、35.8%、29.2%, 由此可见以纳米纤维素为模板剂合成 TiO₂ 的表面羟基减少。据文献报道^[35-37], 适量的表面羟基有利于光催化反应。其可能也是以酸法纳米纤维素为模板剂合成介孔 TiO₂(acid) 较以碱法纳米纤维素为模板剂合成介孔 TiO₂ (alkali) 活性高的原因之一。

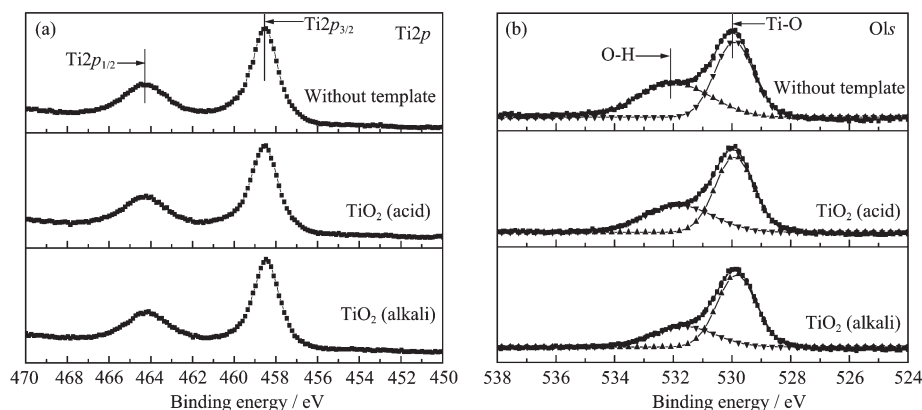


图5 Ti2p(a)和O1s(b)的XPS谱

Fig.5 XPS spectra of (a) Ti2p and (b) O1s

2.7 介孔 TiO₂ 的 FTIR 分析

图 6 为无模板剂及以酸法纳米纤维素和碱法纳米纤维素为模板剂合成 TiO₂ 样品的 FTIR 谱。可以看出, 谱图中主要在 3 410、1 600、490~850 cm⁻¹ 处出现 3 个吸收带。其中 490~850 cm⁻¹ 为 Ti-O 伸缩振

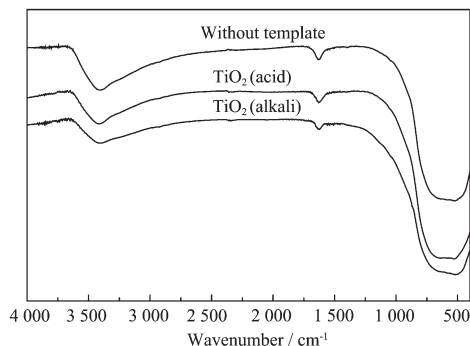


图6 TiO₂ 光催化剂的 FTIR 谱

Fig.6 FTIR spectra of TiO₂ catalysts

动吸收峰, 纤维素的加入对其影响不大; 3 410 和 1 600 cm⁻¹ 分别为表面吸附的水分子或 TiO₂ 催化剂表面 O-H 伸缩和弯曲振动吸收峰, 纳米纤维素的加入使 TiO₂ 表面羟基的吸收峰减弱。这与 XPS 的分析结果相一致, 纳米纤维素为模板剂合成 TiO₂ 的表面羟基减少。其原因可能是 TiCl₄ 水解过程中形成的 TiO₂ 前驱体包覆在纤维素表面, 在高温被烧过程纤维素羟基与 TiO₂ 表面羟基发生键合, 导致所制的 TiO₂ 表面羟基数量减少。

2.8 介孔 TiO₂ 的光催化活性

图 7 为不同方法合成的 TiO₂ 对甲基橙的光催化降解实验。由图可以看出, 以酸法纳米纤维素为模板剂合成的介孔 TiO₂ 光催化活性明显高于无模板剂合成的 TiO₂、P-25 TiO₂ 以及之前报道的^[28]以碱法纤维素为模板剂合成的 TiO₂ 光催化活性。以酸法纳米纤维素为模板剂合成的介孔 TiO₂ 在 120 min 内

实现对甲基橙的完全去除,而相同条件下以碱法纳米纤维素为模板合成的 TiO_2 需要 160 min,无模板剂合成的 TiO_2 及 P-25 TiO_2 在 160 min 内对甲基橙的降解率为 93.5% 和 97.1%。动力学分析表明,甲基橙的光催化降解遵循准一级反应动力学,各催化剂反应速率常数的大小顺序为 $\text{TiO}_2(\text{acid}) > \text{TiO}_2(\text{alkali}) > \text{TiO}_2(\text{P-25}) > \text{TiO}_2(\text{without template})$ 。结合表征结果,认为以纳米纤维素为模板剂合成的 TiO_2 孔隙发达、晶粒小、比表面积大、吸附性能强,是其表现出较高光催化活性的主要原因;而以酸法纳米纤维素为模板剂合成的介孔 $\text{TiO}_2(\text{acid})$ 较以碱法纳米纤维素为模板剂合成的介孔 $\text{TiO}_2(\text{alkali})$ 活性高,其原因可能是前者模板剂合成的 TiO_2 表面羟基氧较适中,有利于光催化反应。

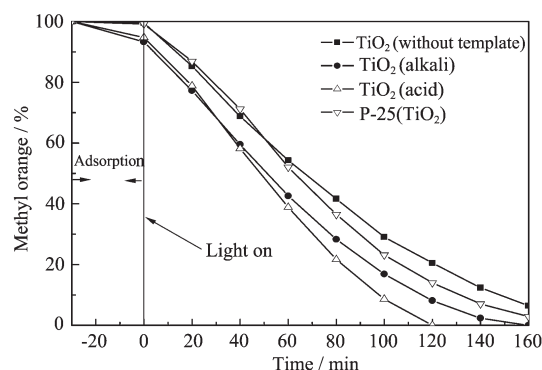


图 7 不同 TiO_2 对甲基橙的光催化降解情况

Fig.7 Methyl orange photocatalytic degradation over different TiO_2 catalysts

表 3 甲基橙光催化降解动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of methyl orange photocatalytic degradation

Sample	Degradation* / %	k / min^{-1}	R
without template	79.47	0.007 73	0.982
with template (alkali)	91.89	0.009 59	0.983
with template (acid)	100	0.011 75	0.976
P-25 (TiO_2)	85.99	0.008 99	0.984

k : reaction constant, * at 120 min

图 8 为无模板剂合成 TiO_2 及以酸法纳米纤维素为模板剂合成介孔 TiO_2 样品上在 120 min 内对苯酚的光催化降解情况。由图可以看出,随着样品焙烧温度的升高,两种 TiO_2 样品活性均先增加后降低,至 500 $^{\circ}\text{C}$ 时达最高。这是由于 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧时所得 TiO_2 晶核生长较完整,具有较高的比表面积及较小的晶粒尺寸。

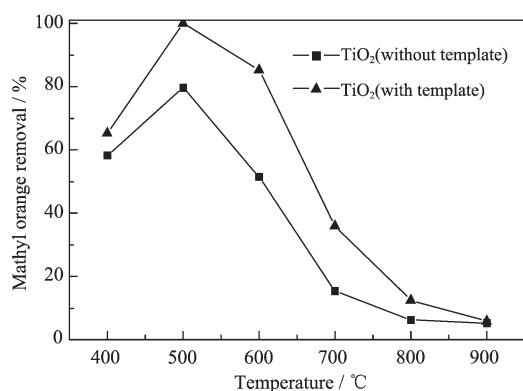
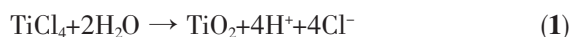


图 8 焙烧温度对 TiO_2 光催化剂活性的影响

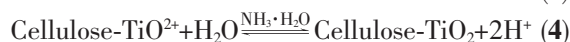
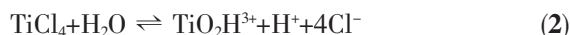
Fig.8 Effect of calcinated temperatures on photocatalytic activity of TiO_2 catalysts

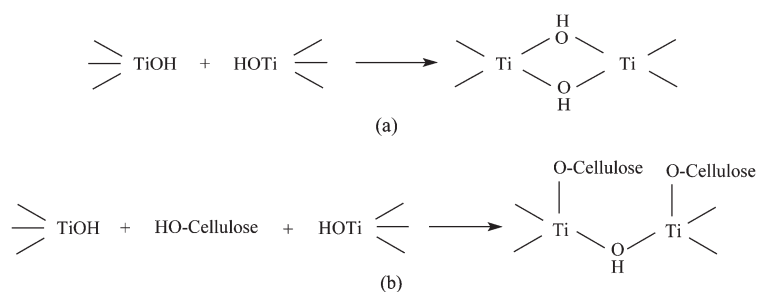
2.9 介孔 TiO_2 的形成机理

由于钛原子具有相当低的电负性,它的四价氧化态小于它们在氧网络体中的配位数,钛原子能与亲核反应介质迅速反应,以获得它们的最佳配位。因此, TiCl_4 在水中水解速度极快,发生(1)式反应^[38-39],生成无定型 TiO_2 。



在本工作实验条件下,当 TiCl_4 滴加到分散均匀的纳米纤维素悬浮液中, TiCl_4 的水解产物 TiOH^{3+} (式 2) 吸附于纳米纤维素表面,并进一步水解生成 TiO^{2+} (式 3)。并与加入的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应生成 TiO_2 前驱体(式 4)。由于纳米纤维素表面存在大量的羟基, TiO_2 前驱体生长过程中,受纳米纤维素长链分子结构之间的羟基与 TiO_2 表面羟基键合作用(图示 9),有效限制了 TiO_2 前驱体的生长和团聚^[27,40]。最后经过高温焙烧除去纳米纤维素模板剂形成多孔结构的 TiO_2 。



图9 纳米纤维素模板剂抑制 TiO₂ 晶核生长和团聚机理图Fig.9 Nano-cellulose templates inhibits of TiO₂ crystal nuclei growth and agglomeration mechanism

3 结 论

以生物可再生资源的酸法纳米纤维素为模板剂,四氯化钛为钛源,采用液相水解-沉淀法制备了具有介孔结构的 TiO₂ 光催化剂。研究表明,以纳米纤维素为模板合成的 TiO₂ 光催化活性显著提高,且具有良好的孔隙结构、较小的晶粒尺寸和适度的表面羟基数量;纤维素长链分子结构之间的羟基与 TiO₂ 表面羟基键合,可有效限制 TiO₂ 前驱体的生长和团聚,并抑制锐钛矿相 TiO₂ 向金红石相转变。

参考文献:

- [1] Ao Y, Xu J, Fu D, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**167**:413-417
- [2] Ao Y, Xu J, Fu D, et al. *Catal. Commun.*, **2008**,**9**:2574-2577
- [3] LI Gang(李纲), LIU Fang(刘昉), YANG Qi-Hua(阳启华), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2011**,**32**(2):286-292
- [4] TONG Xin(佟欣), CHEN Rui(陈睿), CHEN Tie-Hong(陈铁红). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(8):1941-1946
- [5] Yoo K S, Lee T G, Kim J. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**,**84**:211-217
- [6] Nakashima T, Kimizuka N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:6386-6387
- [7] Kuang D B, Brezesinski T, Smarsly B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:10534-10535
- [8] Zhao D Y, Sun J Y, Li Q Z, et al. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**:275-279
- [9] CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LU Dong-Fang(陆东芳), ZHANG Shu-Hui(张淑慧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(2):307-313
- [10] DENG Feng-Ping(邓凤萍), LI Yue(李岳), QI Xing-Hong(岂兴红), et al. *Chin. J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2009**,**24**(1):39-42
- [11] Liu H, Liang Y G, Hu H J, et al. *Solid State Sci.*, **2009**,**11**:1655-1660
- [12] Choi E H, Hong S I, Moon D J. *Catal. Lett.*, **2008**,**123**:84-89
- [13] Alammari T, Birkner A, Shekha O, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2010**,**120**:109-113
- [14] Liu H, Liang Y G, Hu H J, et al. *Solid State Sci.*, **2009**,**11**:1655-1660
- [15] LIU Yu-Liang(刘玉良), YOU Cui-Rong(由翠荣), LI Yang(李杨), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(9):2455-2460
- [16] Marques P A A P, Trindade T, Neto C P. *Compos. Sci. Technol.*, **2006**,**66**:1038-1044
- [17] Lu Q Y, Gao F, Komarneni S. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**:159-163
- [18] Wang H T, Holmberg B A, Yan Y S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:9928-9929
- [19] ZHANG Zhi-Teng(张志腾), YANG Li-Ming(杨立明), WANG Yu-Jun(王玉军), et al. *Chem. Ind. Eng. (Huagong Xuebao)*, **2008**,**59**(10):2638-2643
- [20] ZENG Wei(曾威), WANG Jun-Ying(王俊影), DONG Lin(董琳), et al. *J. Tianjin University Science & Technology (Tianjin Keji Daxue Xuebao)*, **2011**,**26**(1):31-35
- [21] Zhang L, Yan Z F, Qiao S Z, et al. *J. Mol. Catal. China*, **2008**,**22**(4):315-319
- [22] Li X S, Fryxell G E, Wang C M, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**,**9**(1):7-9
- [23] Williford R E, Fryxell G E, Li X S, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**,**84**(1/2/3):201-210
- [24] LI Jian-Qiang(李建强), LI Qiao-Ling(李巧玲), ZHAO Jing-Xian(赵静贤), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2010**,**68**(18):1845-1849
- [25] Dujardin E, Blaseby M, Mann S. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**(4):696-699
- [26] Zhou Y, Ding E Y, Li W D. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**(28):5050-5052
- [27] LI Wei(李伟), ZHAO Ying(赵莹), LIU Shou-Xin(刘守新).

- Chin. J. Catal.*(*Cuihua Xuebao*), **2012**,**33**(2):342-347
- [28]CHEN Xiao-Yun(陈孝云), CHEN Xing(陈星), HONG Shi-Wei(洪时伟), et al. *Chin. J. Catal.* (*Cuihua Xuebao*), **2011**,**32**(11):1762-1767
- [29]LI Guo-Kang(黎国康), DING En-Yong(丁恩勇), LI Xiao-Fang(李小芳). CN1341663. **2002**.
- [30]CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LIU Shou-Xin(刘守新). *Acta Phys.-Chim. Sin.* (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2007**,**23**(5):701-708
- [31]LIU Shi-Rong(刘士荣), GONG Yan(龚雁), NI Zhong-Bin(倪忠斌), et al. *Chin. J. Mater. Res.* (*Cailiao Yanjiu Xuebao*), **2010**,**24**(6):610-614
- [32]Choi H, Sofranko A C, Dionysiou D D. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**,**16**:1067-1074
- [33]Zhang Z, Wang C C, Zakaria R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**:10871-10878
- [34]BAI Bo(白波), ZHAO Jin-Lian(赵景联). *Chemistry (Huaxue Tongbao)*, **2005**,**68**(10):776-780
- [35]Nagaveni K, Hegde M S, Ravishankar N, et al. *Langmuir*, **2004**,**20**:2900-2907
- [36]CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LU Dong-Fang(陆东芳), LIN Shu-Fang(林淑芳). *Chin. J. Catal.*(*Cuihua Xuebao*), **2012**, **33**(6):993-999
- [37]CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LU Dong-Fang(陆东芳), HUANG Jin-Feng(黄锦锋), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2012**,**28**(1):161-169
- [38]GAO Lian(高谦), ZHENG Shan(郑珊), ZHANG Qing-Hong(张青红). *Nanosize TiO₂ Photocatalyst Materials and Application* (纳米氧化钛光催化材料及应用). Beijing: Chem. Ind. Press, **2003**:60-62
- [39]LI Xiao-Hui(李晓辉), CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LIU Shou-Xin(刘守新), et al. *Chin. J. Appl. Chem.* (*Yingyong Huaxue*), **2007**,**24**(11):1279
- [40]Zhou Y, Ding E Y, Li W D. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**:5050-5052