

混晶纳米 TiO_2 的制备及其光催化降解有毒有机污染物

邓安平¹, 杨静¹, 汪淑廉¹, 黄应平^{1*}, 杨勇²

(1. 三峡大学艾伦·麦克德尔米德(Alan G. MacDiarmid)再生能源研究所, 宜昌 443002; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要:以无定形 TiO_2 沉淀为前驱体, 在水热条件下得到了含板钛矿(121)相混晶纳米 TiO_2 , 考察了水热反应的温度和时间等因素对含板钛矿型 TiO_2 光催化活性的影响. 采用 XRD、TEM 对制备的 TiO_2 进行初步表征, 并结合光催化($\lambda \leq 387 \text{ nm}$)降解有机染料的光活性探针反应. 结果表明, 水热温度为 150°C , 时间为 24 h 时, 可制得具有较高光催化活性的纳米 TiO_2 , 其纳米尺寸为 14.20 nm, 板钛矿相含量 63.6%, 锐钛矿含量为 36.4%. 光催化实验中跟踪研究了其对染料酸性桃红(sulfurhodmine B, SRB)的褪色及 2,4-DCP 的降解情况, 并对降解中间产物 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 进行跟踪测定, 实验结果表明板钛矿相混晶 TiO_2 的光催化主要涉及 $\cdot\text{OH}$ 氧化历程, 光照射 9 h 对 SRB 和 2,4-DCP 的矿化氧化分别达到 89% 和 78%, 循环 5 次光催化降解 SRB 实验, 催化剂表现出较好的稳定性, 催化性能无明显变化.

关键词:板钛矿 TiO_2 ; 可控制备; 光催化; 降解

中图分类号: X788 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)12-2965-08

Preparation of Mixed Crystal TiO_2 Nanoparticles and Photocatalytic Degradation of Toxic Organic Pollutants

DENG An-ping¹, YANG Jing¹, WANG Shu-lian¹, HUANG Ying-ping¹, YANG Yong²

(1. Alan G. MacDiarmid Research Institute of Renewable Energy, Three Gorges University, Yichang 443002, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Mixed crystal TiO_2 nanoparticles were prepared from a precursor of TiO_2 by hydrothermal-steam method. The effects of the reaction temperature and the reaction time on the photocatalytic activity of the brookite TiO_2 were studied. The TiO_2 samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Photocatalytic degradation of organic dye sulfurhodamine B (SRB) under UV light ($\lambda \leq 387 \text{ nm}$) was used as probe reaction to evaluate the properties of the TiO_2 . The result showed that TiO_2 prepared under 150°C for 24 h had high photocatalytic activity. The size of the mixed crystal TiO_2 was 14.20 nm. Brookite and anatase phase of the mixed crystal TiO_2 were 63.6% and 36.4%, respectively. The dye discoloration and degradation rates were tracked, and the intermediate products hydrogen peroxide (H_2O_2) and hydrogen radicals ($\cdot\text{OH}$) were determined during the photocatalytic experiments. The results indicated that photocatalytic degradation of brookite TiO_2 mainly referred to the $\cdot\text{OH}$ radical mechanism. After 5 h, the mineralization and oxidation rates of SRB and 2,4-DCP mineralization were 89% and 78%, respectively. The catalyst showed good stability with no significant changes in catalytic properties after 5 cycles of SRB photocatalytic degradation experiments.

Key words: brookite titania; controllable preparation; photocatalytic; degradation

TiO_2 是一种环境污染治理和洁净能源技术中极具潜力的催化材料, 高性能 TiO_2 的制备是全世界研究的热点. TiO_2 是一种多晶型化合物, 在自然界中存在金红石、锐钛矿和板钛矿 3 种物相^[1, 2]. TiO_2 的 3 种晶型结构中金红石相是唯一稳定的晶相, 而锐钛矿相和板钛矿相都为 TiO_2 的低温相, 是亚稳定的, 它们经过高温热处理后都转变为金红石相^[3]. 纳米材料的晶格结构对材料的性能影响较大, 由于用人工方法不易制备单一相的板钛矿型 TiO_2 , 有关其结构和性能及光催化活性和应用研究文献报道很少^[4], 因此有关晶格对板钛矿的影响也将是有待讨论的问题. 过去一般认为 3 种晶相中锐钛矿的光催

化活性最优, 但板钛矿近年来受到了广泛的重视, 有理论研究认为在 3 种晶相中板钛矿在 Femi 能级附近的 DOS(density of states)值最高, 因而板钛矿可能具有最高的光催化效率^[5~7]. 另有研究表明, 板钛矿型 TiO_2 的光催化性质与锐钛矿型 TiO_2 相近, 也可用于光催化和环境治理等领域. 因此, 探索制备板钛矿相 TiO_2 的合成方法及研究其光催化特性具

收稿日期: 2009-12-28; 修订日期: 2010-04-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(20877048, 50701018); 国家重点基础研究发展规划(973)前期研究项目(2008CB417206); 湖北省青年杰出人才基金项目(2005ABB030); 教育部博士点基金新教师项目(20070251031)

作者简介: 邓安平(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为光催化, E-mail: denganping2003@126.com

* 通讯联系人, E-mail: huangyp@ctgu.edu.cn

有重要意义^[4,8]. 本研究以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 和 NaOH 制得的无定型 TiO_2 沉淀为前驱体,在水热条件下得到了含板钛矿型 TiO_2 粉末,考察了水热反应的温度和时间等因素对板钛矿型 TiO_2 光催化活性的影响. 利用 XRD、TEM 对制备的 TiO_2 进行初步表征,以光催化降解有机染料酸性桃红(sulforhodmine B,SRB)为光活性探针反应,筛选制备具有较高光活性的板钛矿型 TiO_2 的反应条件. 光催化实验中跟踪了染料的褪色及降解情况,对中间产物 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 进行了跟踪测定,实验结果表明板钛矿型 TiO_2 的光催化主要涉及 $\cdot\text{OH}$ 氧化历程,其光催化特性与锐钛矿型 TiO_2 相近,也可用于光催化等领域.

1 材料与方法

1.1 主要试剂及仪器

硫酸钛 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ (AR);SRB: 5.00×10^{-4} mol/L 水溶液;辣根过氧化物酶(Horseradish Peroxidase, POD,上海丽珠东风生物技术有限公司):配制质量分数为 0.10% 水溶液于避光处低温($<5^\circ\text{C}$)保存;DPD(*N,N*-diethyl-*p*-Phenylenediamine):质量分数为 0.10% 的水溶液;DCP: 1.00×10^{-3} mol/L 水溶液;苯甲酸(AR):0.01 mol/L 水溶液;实验所用其他试剂为分析纯,水为二次蒸馏水. 用 NaOH 和 HClO_4 调节反应液 pH. 实验还用到 F4500 荧光分析仪(日本,日立);Delta 320 pH 计(上海, Mettler-Toledo);Lambda25 紫外可见分光光度计(美国, PE);D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(德国);TECNAI G² S-TWin 型透射电子显微镜(美国, FEI);360FT 红外分光光度计(美国 Nicolet);ESP 300E 波谱仪(德国, Brucker)等仪器.

1.2 板钛矿基 TiO_2 的制备

1.2.1 前驱体的制备

取 20 mL 1 mol/L 的 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液置于 100 mL 的烧杯中,在室温下将 50 mL 2 mol/L 的 NaOH 溶液缓慢滴加到上述烧杯中,不断搅拌;控制体系中 NaOH 和 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 的摩尔比不小于 4:1,所得沉淀经过滤洗涤(以 BaCl_2 检验无 SO_4^{2-}),得到白色无定形的 TiO_2 .

1.2.2 板钛矿基 TiO_2 的制备

温度对晶型的影响:将白色固体转入到不锈钢聚四氟乙烯反应釜中,反应填充度为 80%,在不同温度(25、120、150、180 $^\circ\text{C}$)下反应 24 h,过滤、干燥、研磨即得白色粉末.

时间对晶型的影响:将白色固体转入到不锈钢

聚四氟乙烯反应釜中,反应填充度为 80%,在 150 $^\circ\text{C}$ 下反应 6、12、24、30 h,过滤、干燥、研磨即得白色粉末 TiO_2 .

1.3 板钛矿基 TiO_2 的表征

所得到的 TiO_2 粉末分别用 X 射线衍射仪(XRD),透射电子显微镜(TEM),紫外-可见分光光度计测定其晶型和大小、形貌及吸收光谱.

1.4 实验过程和分析方法

在 70 mL 圆柱形硬质石英瓶中依次加入 1.5 mL 有机染料,10 mg TiO_2 ,用 NaOH 和 HClO_4 调 pH = 3.0,定容至 50 mL,置于暗室搅拌 30 min 以达到吸附-解吸平衡. 然后光照($\lambda \leq 387$ nm),于不同时间间隔用 Ep 管取样,高速离心,用紫外可见分光光度计在染料最大吸收波长处测量其吸光度值,跟踪测定其吸光度值的变化.

H_2O_2 的测定:按文献[9]方法测定 H_2O_2 浓度,在 10 mL 具塞比色管中依次加入一定时间间隔的反应液 1 mL,30 μL 质量分数为 0.10% 的 POD 溶液、1 mL pH = 6.80 的 KH_2PO_4 - NaOH 缓冲溶液、150 μL 质量分数为 1.00% 的 DPD 溶液,用二次蒸馏水定容至 10 mL. 以空白试剂作参比在 510 nm 处测定吸光度值,根据标准工作曲线计算 H_2O_2 浓度.

$\cdot\text{OH}$ 相对含量的测定:按文献[10]方法利用苯甲酸与 $\cdot\text{OH}$ 作用生成荧光物质这一机制可以测定反应溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的相对量. 在 10 mL 具塞比色管中,加入 1 mL 0.01 mol/L 苯甲酸以及 1 mL 不同时间取样的光催化体系反应液,定容至 5 mL,放置 10 min 后,测定相对荧光强度,比较 $\cdot\text{OH}$ 的相对含量,激发波长为 300 nm,发射波长为 407 nm,激发和发射的狭缝宽度均为 5 nm.

$\cdot\text{OH}$ 的电子自旋共振:用 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(5,5-dimethyl-1-pyrro-line-*N*-oxide, DMPO)自旋捕捉顺磁物质,获得的电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)信号在室温下(298 K)通过波谱仪进行记录,光源为:Quanta-Ray Nd:YAG 脉冲(10 脉冲/s)激光系统($\lambda = 532$ nm; 10 Hz). ESR 仪器的设置为:中心磁场强度 3486.70 G;扫场范围 100.0 G;微波频率 100 kHz,功率 10.02 mW. 实验中所测得的自由基的顺磁参数通过直接测量磁场和微波频率获得.

IR 测定:分别在降解 0、4、8 和 10 h 的反应混合液(已经离心去除催化剂)中加入少量固体溴化钾,在旋转蒸发仪上蒸发至干(温度 50~60 $^\circ\text{C}$),用红外灯干燥,压片,在 360FT 红外分光光度计(美国

Nicolet)上进行 IR 光谱测定.

COD 的测定:有机物的浓度[SRB] = 3 × 10⁻⁵ mol/L与催化剂的用量为 20 mg,用光度法(HJ/T 399-2007)测不同光催化反应时间反应液的 COD 值.

2 结果与讨论

2.1 XRD 晶相及晶粒尺寸分析

图 1 为制备的纳米 TiO₂ 的 X 射线衍射图. 与文献[11, 12]对比可知,当水热反应温度 120℃ 时主要为锐钛矿的特征衍射峰 25.11°(101),37.45°(004),47.52°(200),53.99°(105),63.20°(160);当温度升到 150℃ 时,开始出现板钛矿相特有的特征衍射峰 30.81°(121);而当温度为 180℃ 时,开始现金红石型的特征峰[2θ 为 62.80°(002)、68.91°(301)]. 因此,控制水热温度为 150℃ 时可制得具

有板钛矿基的纳米 TiO₂. TiO₂ 的粒径分析利用 Scherrer 公式^[13]:

$$D_{\text{平均}} = k\lambda / \beta \cos \theta$$

式中,*D* 为晶粒大小,单位为 nm;*λ* 为 X 射线波长(*λ* = 0.1541 nm);*k* 为常数(*k* = 0.89);*θ* 为布拉格衍射角;*β* 为衍射角的半高峰宽,计算粉体的平均晶粒尺寸见表 1. TiO₂ 锐钛矿、板钛矿、金红石的 3 种相稳定与晶粒生长的温度有关^[14]. 由表 1 可知,随着温度的升高,晶粒不断生长,变大,由无定型向锐钛型、板钛矿和锐钛型混晶、锐钛型和金红石混晶转变. 因此 150℃ 可制得含板钛矿的纳米 TiO₂,其含量约为 63.6%,而且通过光催化探针反应发现与 180℃ 制的锐钛型和金红石混晶具有相似的光活性[图 3(A)]. 在 150℃ 下 TiO₂ 随反应时间的延长晶型越稳定,当反应 24 h 后晶粒大小基本没有太大变化.

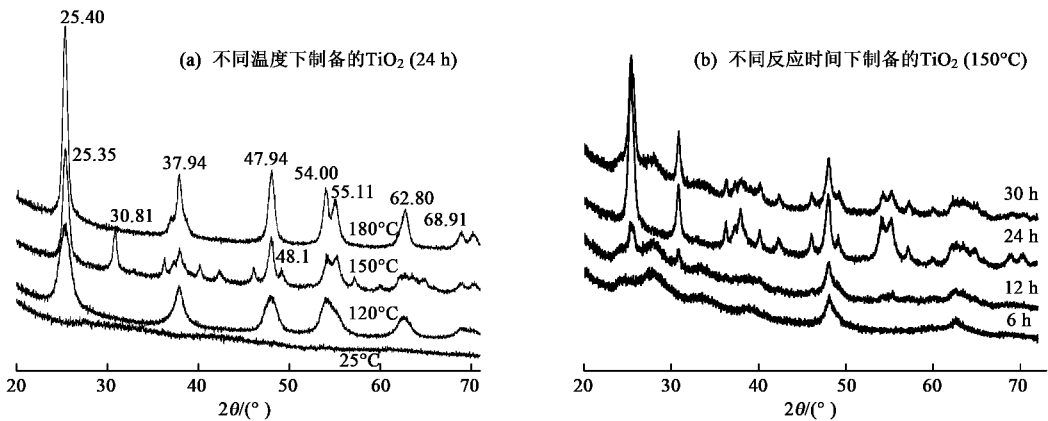


图 1 TiO₂ 的 XRD 相图
Fig. 1 XRD phase diagram of TiO₂

2.2 TiO₂ 的 TEM 图

图 2 为不同反应温度下 24 h 和 150℃ 下不同反应时间的 TiO₂ 的透射电镜图. 可以看出,实验方案制备得到的纳米 TiO₂ 为颗粒状. 120℃ 时颗粒有团聚现象,150℃ 晶粒逐渐长大,晶粒生长完整,得到结晶度高、分散性好的 TiO₂ 纳米颗粒,当温度继续升高,TiO₂ 纳米颗粒已经生长完整,对其没有大的影

响,150℃ 和 180℃ 区别不大;在 150℃ 下,TiO₂ 颗粒随反应时间的延长也是晶粒不断生长完善的过程,当反应 24 h 后,时间再延长已对其没有太大影响,如图 2 中 24 h 和 30 h.

2.3 光催化活性研究实验过程和分析

2.3.1 TiO₂ 对 SRB 光催化降解

图3为光照与不加光照、加催化剂与不加催化

表 1 不同温度和时间对 TiO₂ 晶粒和晶型的影响

Table 1 Effect of different temperatures and time on crystals and crystalline of TiO₂

参数	温度(24 h) /℃				时间(150℃) / h			
	25	120	150	180	6	12	24	30
颗粒大小/nm	—	9.08	14.2	15.51	—	17.81	14.20	13.90
晶相	M ¹⁾	A ²⁾	A、B ³⁾	A、R ⁴⁾	M	M	A、B	A、B
板钛矿含量 /%	0	0	63.6	0	0	0	63.6	64.2

1) M: 无定形二氧化钛;2) A: 锐钛矿;3) B: 板钛矿;4) R: 金红石

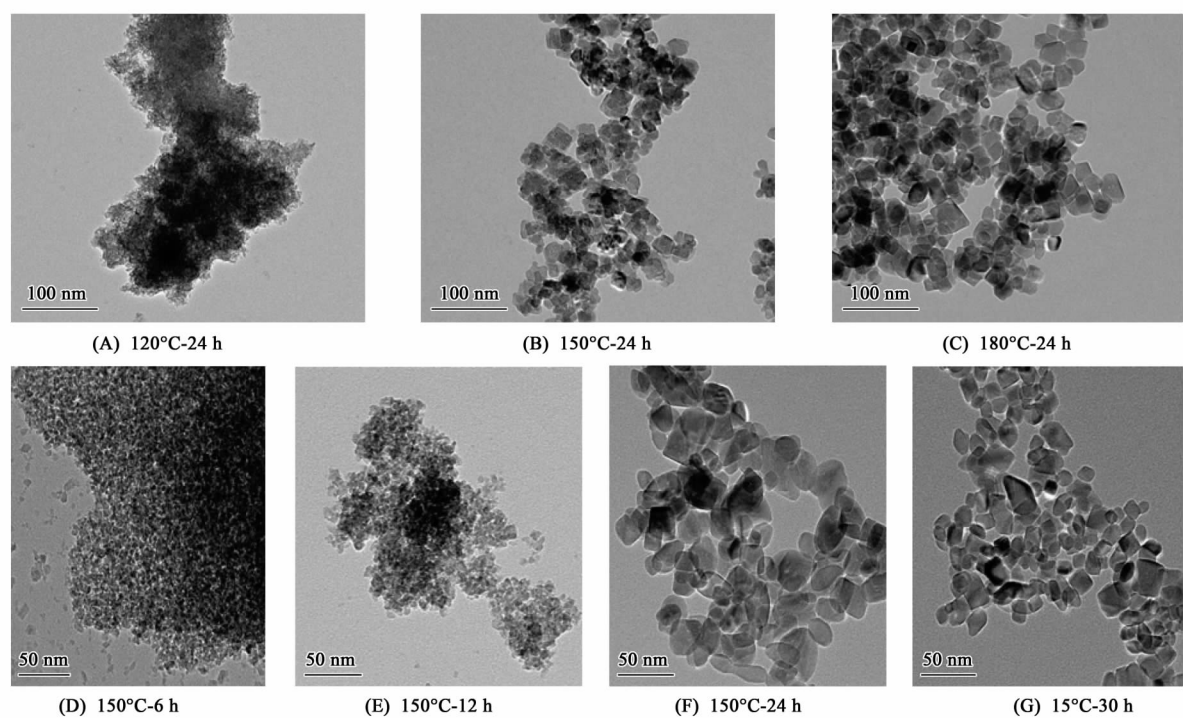
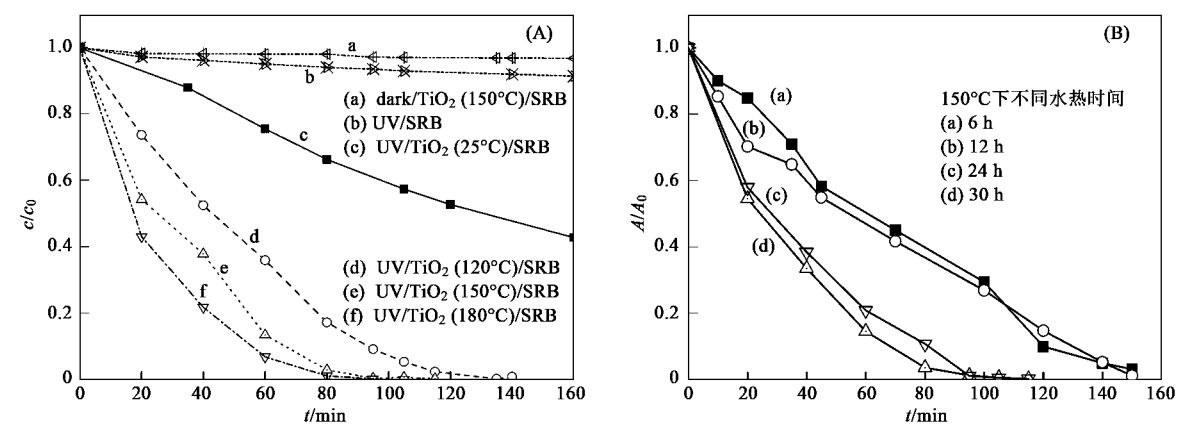


图 2 TiO₂ 的 TEM 图
Fig.2 TEM images of TiO₂

剂对相同浓度的 SRB 的光催化降解效果. TiO₂ (150℃)/SRB 体系在暗反应条件下[图 3(A)曲线 a],SRB 几乎不发生降解反应. SRB 在紫外光照射下,其光解程度较小,160 min 大约仅褪色 8%[图 3(A)曲线 b];UV/TiO₂ (25℃)/SRB 体系,160 min SRB 大约仅褪色 58% [图 3(A)曲线 c];UV/TiO₂ (120℃)/SRB [图 3(A)曲线 d]、UV/TiO₂ (150℃)/ SRB [图 3(A)曲线 e]、UV/TiO₂ (180℃)/SRB[图 3(A)曲线 f]3 个催化

体系对 SRB 的降解较快;而且混晶的光活性明显较单晶好,这主要是由于混晶中使晶体晶格缺陷增加,因此光致电子与空穴对增多,颗粒表面的表面活性点增多.同时,纳米粒子的量子尺寸效应可使能级分离影响带隙,增加了晶体的表面缺陷,具备了更强的氧化还原能力,提高了光催化活性^[15, 16]. 为此,在光激发下,小尺寸的板、锐混晶 TiO₂ 粒子具有和锐、金混晶相似的活性[图 3(A)曲线 e、f]. 水热反应时间对催



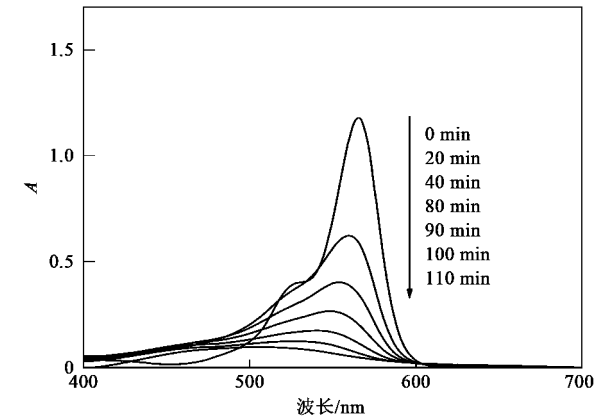
[SRB] = 1.5 × 10⁻⁵ mol/L; TiO₂ = 0.2 g/L; pH = 3.0

图 3 不同条件下 SRB 光催化降解曲线
Fig.3 Degradation curves of SRB in different conditions

化剂的活性影响体现在晶粒完整上,当晶粒生长不完整时,其光活性较差[图 3(B)曲线 a、b];当其生长完整后水热反应时间对其活性基本没有太大的影响[图 3(B)曲线 c、d]. 因此,本实验方案下水热温度和时间都影响 TiO₂ 晶型和晶粒尺寸大小,相比之下,温度对晶型的影响更加明显.

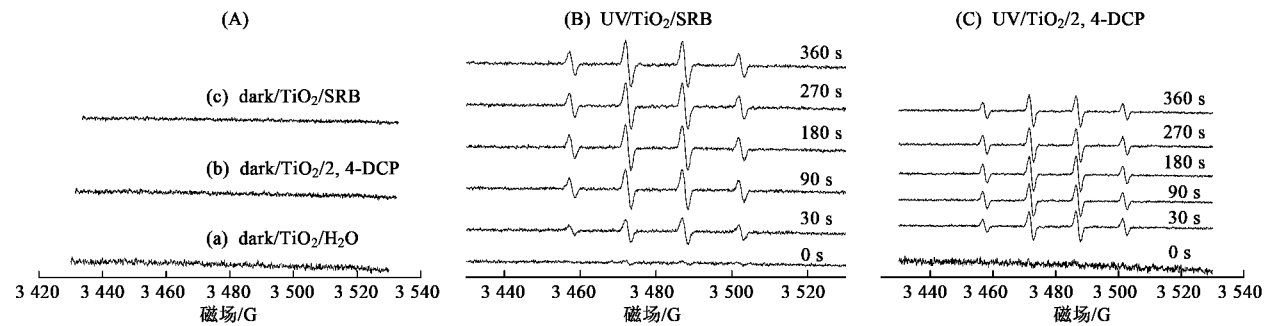
2.3.2 SRB 光催化降解的吸收光谱

图 4 为光催化降解 SRB 吸收光谱变化,从中看出 UV/TiO₂/SRB 体系 110 min 时脱色率已经达到 98%,从光谱曲线可知 SRB 吸收峰不断降低,并出现蓝移,表明 UV 下 TiO₂ 对 SRB 不仅仅是一个褪色的过程,而且是伴随着 SRB 分子的共轭体系破坏的降解过程. 进一步证明含板钛矿 TiO₂ 氧化与锐钛型 TiO₂ 的相似^[17].



[SRB] = 1.5 × 10⁻⁵ mol/L; TiO₂ = 0.2 g/L; pH = 3.0

图 4 光催化降解 SRB 吸收光谱变化
Fig.4 UV-Vis spectra changes of SRB



[SRB] = 2 × 10⁻⁴ mol/L; TiO₂ = 0.4 g/L; [2,4-DCP] = 3.0 × 10⁻⁴ mol/L

图 5 DMPO 自旋捕捉加合物的 ESR 波谱
Fig.5 ESR spectral changes of the DMPO·OH

2.3.4 SRB 降解过程中的 IR 分析

图 7 为降解过程中 SRB 的红外光谱变化. 由图

2.3.3 TiO₂/SRB 体系中中间氧化物的测定

为了研究 TiO₂ 体系光催化降解的机制,实验通过 ESR 波谱、荧光光度和分光光度法检测了体系的中间氧化物种的生成及变化^[18~20]. 测试了 TiO₂/SRB(TiO₂/2,4-DCP)水相体系在暗反应和光催化反应条件下生成的 ESR 波谱的信号,见图 5. 从图 5 可知,TiO₂ 催化剂在光照射条件下[图 5(B)和 5(C)],都有一四重峰生成,其强度比为 1:2:2:1,四重峰为 DMPO·OH 加合物的 ESR 波谱的特征信号峰;而在暗反应条件下[图 5(A)],几乎没有 ESR 信号,表明暗光下没有 ·OH 的产生,证明 TiO₂/SRB[图 5(B)] 和 TiO₂/2,4-DCP [图 5(C)]体系的光催化降解过程涉及到 ·OH 的氧化过程.

图 6 为染料 SRB 降解过程中的 H₂O₂ [图 6(A)]和 ·OH[图 6(B)]的跟踪测定. 由图 6(A)可知,在 UV/TiO₂ 体系中检测到有 H₂O₂ 生成,而没有光照射时则不生成 H₂O₂,而且 H₂O₂ 浓度随着光照时间的延长而逐渐增大,90 min 时 H₂O₂ 浓度达到最大. 表明 TiO₂ 只有在 UV 光照条件下才能产生 H₂O₂^[21,22].

同时采用苯甲酸荧光分光光度法^[23]跟踪在紫外光照射下存在[图 6(B)曲线 a]和不存在[图 6(B)曲线 b]TiO₂ 催化剂,及在暗反应[图 6(B)曲线 c]TiO₂/SRB 体系中 ·OH 的变化,实验结果表明板钛矿 TiO₂ 的光催化机制与文献报道的锐钛型 TiO₂ 相同^[14]. 通过 H₂O₂、·OH 的分析检测,可知 TiO₂ 光催化氧化主要涉及自由基的氧化机制,进一步证实 TiO₂ 是一种高效、环保的污染物处理的催化剂.

7 可知,光降解前 SRB 的 IR 光谱为 1 460、1 500、1 580 和 1 600 cm⁻¹ 归属于 SRB 分子骨架苯环的伸

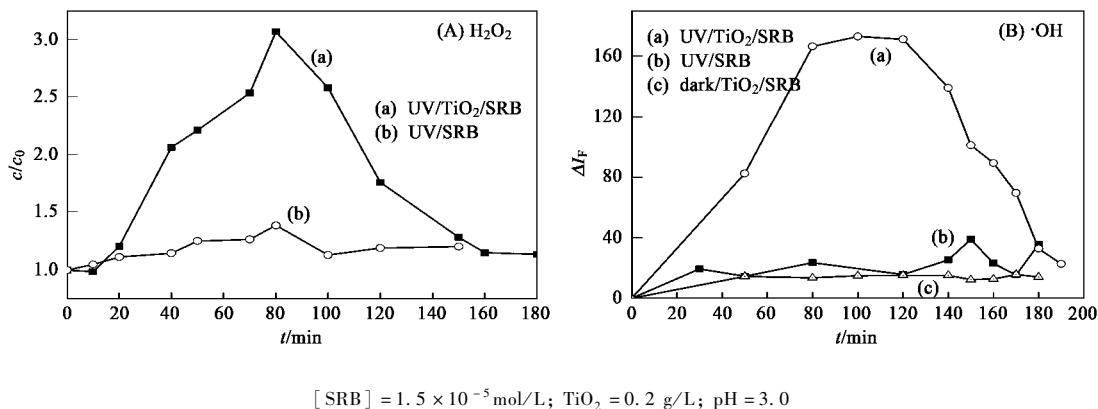
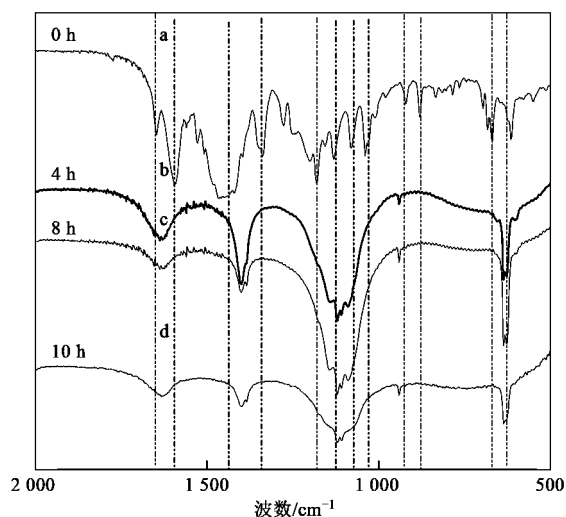
图 6 SRB 降解过程中的 H_2O_2 和 $\cdot OH$ 跟踪测定Fig. 6 Tracking measurement of H_2O_2 and $\cdot OH$ concentration during the degradation of SRB[SRB] = 1.5×10^{-5} mol/L; TiO₂ = 0.2 g/L; pH = 3.0

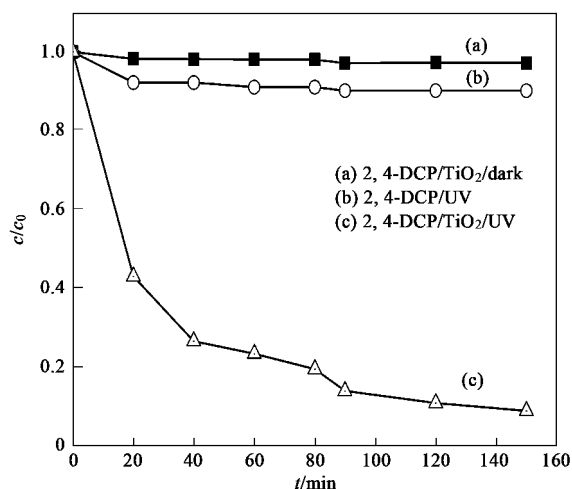
图 7 SRB 降解的红外光谱分析

Fig. 7 IR spectra analysis of SRB during degradation

缩振动; 1649 cm^{-1} 归属于 C—N 键的伸缩振动; $1460 \sim 1508\text{ cm}^{-1}$ 归属于杂环的振动; 1330 cm^{-1} 归属于 C—Ar 键的振动; 1120 cm^{-1} 和 $665 \sim 620\text{ cm}^{-1}$ 分别归属于 $-\text{SO}_3^-$ 官能团的振动. 在光催化降解过程中 SRB 的一些特征峰消失, 逐渐出现一些新的峰: 1710 cm^{-1} 归属于 $\text{C}=\text{O}$ 官能团伸缩振动; 1400 cm^{-1} 归属于二乙胺的 $-\text{CH}_3$ 的振动, IR 分析结果显示 SRB 大的共轭发色结构在 UV/TiO₂ 体系的光催化过程中破坏, 结果与 2.3.2 部分“SRB 光催化降解的吸收光谱”的结论一致, 进一步说明紫外光照射下 TiO₂ 对 SRB 不单是一个简单的脱色过程而且也是一个氧化降解的过程.

2.3.5 板钛矿基 TiO₂ 对 2,4-DCP 的降解

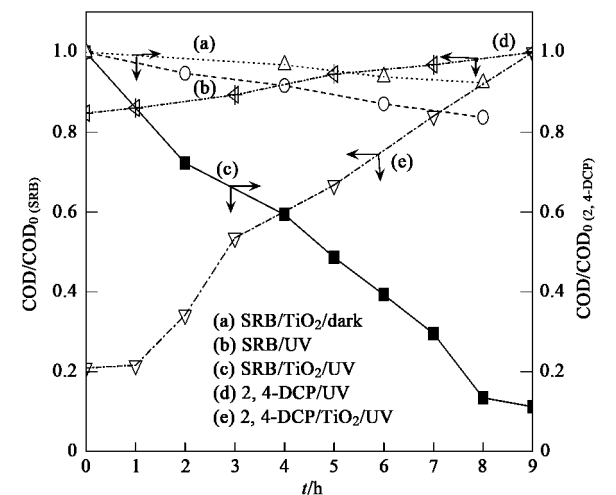
研究板钛矿混晶 TiO₂ 对小分子 2,4-DCP 降解情况可以用于对其催化活性及光催化机制的评价^[24]. 图 8 是在选定体系条件下对小分子 2,4-DCP 的降解动力学, 曲线 a 为暗反应条件下 TiO₂ 对 2,4-DCP 的降解; 曲线 b 为紫外光对 2,4-DCP 的降解; 曲线 c 为 UV 照射下 TiO₂ 对 2,4-DCP 的降解. 由图 8 可知: 暗反应条件下 2,4-DCP 的浓度几乎没有变化, 当引入 UV 照射后, 反应 150 min 时 2,4-DCP 浓度降低 88%; 而单独的 UV 光下 2,4-DCP 的浓度变化较小, 表明单独的 UV 难以使 2,4-DCP 降解. 由此可见反应是由于紫外光激发了催化剂而加速了 2,4-DCP 的氧化降解, 说明板钛矿混晶 TiO₂ 在光的激发下同样能降解有机污染物.

[2,4-DCP] = 1.5×10^{-4} mol/L; [TiO₂] = 0.2 g/L; pH = 3.0图 8 TiO₂ 光催化降解 2,4-DCP 的动力学曲线Fig. 8 Kinetic curves for degradation of 2,4-DCP in TiO₂ system

3 有机物的矿化氧化及催化剂的循环利用

图 9 为板钛矿基 TiO₂ 对有机污染物 (SRB、2,4-

DCP)的矿化氧化曲线。由图 9 可知:在暗反应条件下有机污染物很难被矿化(图 9 曲线 a);而且只有紫外光存在下有机污染物的矿化也很低(图 9 曲线 b 和曲线 d);只有当紫外光和催化剂都存在下有机污染物才能较好地矿化(图 9 曲线 c 和曲线 e);光降解 9 h 后,SRB 和 2,4-DCP 的矿化率分别达到 89% 和 78%。实验结果表明板钛矿基 TiO₂ 也是一种较好的光催化剂。

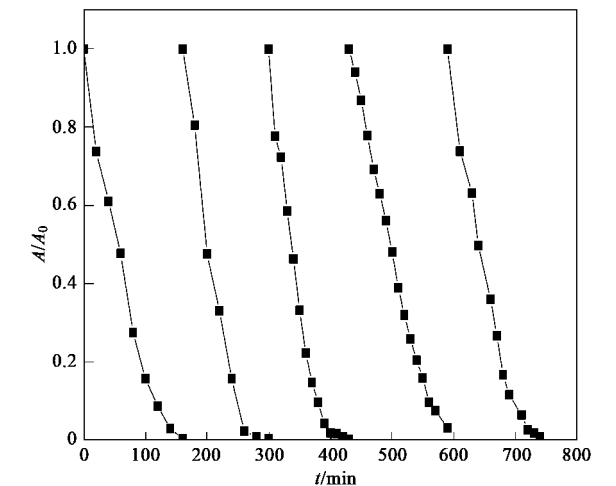


[SRB] = 3 × 10⁻⁵ mol/L; [2,4-DCP] = 5 × 10⁻³ mol/L;
[TiO₂] = 1.2 g/L; pH = 3.0

图 9 TiO₂ 对有机污染物矿化氧化

Fig.9 Mineralization and oxidation of organic pollutants with TiO₂

为了考察含板钛矿的 TiO₂ 混晶的稳定性,进行了光催化循环实验(图10)。在下一循环实验前



[SRB] = 1.5 × 10⁻⁵ mol/L; TiO₂ = 1.0 g/L; pH = 3.0

图 10 催化反应循环

Fig.10 Reuse of the catalyst for SRB degradation

将上次实验的催化剂离心分离,保留催化剂加入同等量的 SRB 染料,吸附平衡后加入光照进行下次循环^[25]。TiO₂ 循环使用 5 次后,催化活性没有明显的变化,表明催化剂的稳定性较好。

4 结论

- (1) 本研究通过水热法制备了板钛矿、锐钛矿混晶 TiO₂,发现温度影响晶相转变,在 150℃,水热 24 h 制得板钛矿相含量为 63.6% 的纳米颗粒,混晶晶粒尺寸为 14.2nm,颗粒均匀,分散性较好。
- (2) 板钛矿、锐钛矿混晶 TiO₂ 具有较高的光催化活性,在紫外光的照射下能较好地氧化有机物为小分子甚至成二氧化碳和水。
- (3) 通过光催化中间氧化物的测定,表明光催化氧化的主要机制是自由基的氧化作用,催化剂循环 5 次使用其催化活性依然很稳定。

参考文献:

[1] Zhang Q H, Gao L, Guo J K. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis [J]. Appl Catal B: Environ, 2000, 26 (3) : 207-215.

[2] 姚超, 杨光, 林西平, 等. 水热条件对板钛矿相二氧化钛微结构的影响 [J]. 无机化学学报, 2005, 21 (12) : 1821-1826.

[3] 夏天, 曹望和, 付姚, 等. 板钛矿相对 TiO₂ 纳米晶相转变的影响研究 [J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23 (1) : 105-108.

[4] 杨少凤, 罗薇, 朱燕超, 等. 单-板钛矿相 TiO₂ 微晶的制备 [J]. 高等学校化学学报, 2003, 24 (11) : 1933-1936.

[5] Murakami N, Kamai T, Tsubota T, et al. Novel hydrothermal preparation of pure brookite-type titanium(IV) oxide nanocrystal under strong acidic conditions [J]. Catalysis Commun, 2009, 10 (6) : 963-966.

[6] Zhao B, Chen F, Huang Q W, et al. Brookite TiO₂ nanoflowers [J]. Chem Commun, 2009, 34 : 5115-5117.

[7] Paola A D, Bellardita M, Ceccato R, et al. Highly active photocatalytic TiO₂ powders obtained by thermohydrolysis of TiCl₄ in water [J]. J Phy Chem C, 2009, 113 (34) : 15166-15174.

[8] Pan H, Qiu X F, Ivanov I N, et al. Fabrication and characterization of brookite-rich, visible light-active TiO₂ films for water splitting [J]. Appl Cata B: Environ, 2009, 93 : 90-95.

[9] 方艳芬, 黄应平, 刘立明, 等. 掺氮 TiO₂ 可见光降解有毒有机污染物的比较研究 [J]. 化学学报, 2007, 65 (23) : 2693-2700.

[10] 姜利荣, 赵超, 黄应平, 等. 可见光下 α-FeOOH 光催化降解有机污染物研究 [J]. 环境化学, 2007, 26 (4) : 434-437.

[11] Znaidi L, Seraphimova R, Bocquet J F. A semi-continuous process for the synthesis of nano size TiO₂ powders and their use as photocatalysts [J]. Mater Res Bull, 2001, 36 (6) : 811-

- 825.
- [12] Zhang H Z, Finnegan M, Banfield J F. Preparing single-phase nanocrystalline anatase from amorphous titania with particle sizes tailored by temperature [J]. *Nano Lett*, 2001, **1**(2): 81-85.
- [13] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 147-150.
- [14] Zhang H Z, Banfield J F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO_2 [J]. *J Phys Chem B*, 2000, **104**: 3481-3485.
- [15] 黄军华, 高廉, 陈锦元, 等. 纳米 TiO_2 粉体制备过程中结晶度的控制 [J]. *无机材料学报*, 1996, **11**(1): 51-57.
- [16] Wang Y W, Zhang L Z, Deng K J, *et al.* Low temperature synthesis and photocatalytic activity of rutile TiO_2 nanorod superstructures [J]. *J Phy Chem C*, 2007, **111**(6): 2709-2714.
- [17] Liu G M, Zhao J C, Hidaka H, *et al.* ESR spin-trapping detection of radical intermeicates in the TiO_2 -assisted photo-oxidation of sulforhodamin B under visible irradiation [J]. *Photochem Photobiol A: Chem*, 2000, **133**: 83-88.
- [18] Cheng M M, Song W J, Ma W H, *et al.* Catalytic activity of iron species in layered clays for photodegradation of organic dyes under visible irradiation [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2007, **77**: 355-363.
- [19] Turchi C S, Ollis D F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack [J]. *J Catal*, 1990, **122**(1): 178-192.
- [20] Sun C Y, Zhao D, Chen C C, *et al.* TiO_2 -mediated photocatalytic debromination of decabromodiphenyl Ether: kinetics and intermediates [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, **43**: 157-162.
- [21] 刘春燕. 纳米光催化及光催化环境净化材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008. 4-10.
- [22] 许宜铭. 环境污染物的光催化降解: 活性物种与反应机理 [J]. *化学进展*, 2009, **21**(2/3): 524-533.
- [23] 瞿鹏, 李贯良, 徐茂田. 催化动力学荧光法测定中草药对羟基自由基的清除率 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, **24**(11): 1407-1409.
- [24] Benitez F, Heredia B, Acero J. Chemical decomposition of 2, 4, 6-trichlo-phenol by ozone, Fenton's reagent, and UV radiation [J]. *Eng Chem Res*, 1999, **38**(4): 1341-1349.
- [25] 梅朋森, 黄应平, 张丽萍, 等. 可见光照射下土壤光催化降解有毒有机污染物 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(6): 1844-1849.