

TiO₂ 纳米管降解罗丹明 B

刘 东,余军霞,黄 彪,朱想明^{*}

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 纳米管前驱体,用 NaOH 溶液对前驱体进行碱水热处理制备 TiO₂ 纳米管,并用 XRD、TEM 等方法对产品进行了表征.以 TiO₂ 纳米管作为催化剂,进行了不同条件下紫外光降解罗丹明 B 的研究.结果表明:合成的 TiO₂ 纳米管具有明显的纳米管状结构特征,其外径为 15~20 nm,壁厚约为 1 nm,管长 100~200 nm,生长良好. TiO₂ 纳米管对罗丹明 B(RhB)有较好的降解作用.在 20 g/L 的罗丹明 B 溶液中加入 2 g/L TiO₂ 纳米管,0.1 g/L H₂O₂,溶液 pH 为 2.5 时,光降解 4 h,降解效率能达到 89.65%.

关键词:溶胶-凝胶法;水热法;罗丹明 B;TiO₂ 纳米管;降解

关键词:TQ085⁺.41

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.01.004

0 引 言

TiO₂ 纳米管是一种重要的无机功能材料,它在环境光催化领域作为催化剂或载体已引起广泛重视.自从 1998 年 Kasauga 等用水热法成功制备出 TiO₂ 纳米管以来,已经有很多学者对 TiO₂ 纳米管的一系列物理、化学性质进行了研究,并取得了一定的进展^[1-4].由于纳米管具有较大的比表面积,因而具有较高的吸附能力,可望提高 TiO₂ 的光催化性能及光电转换效率,特别是若能在管中装入更小的无机、有机、金属、或磁性纳米粒子组装成复合纳米材料,将会大大改善 TiO₂ 的光电、电磁及催化性能.目前的关键问题是找到大规模制备结构可控的 TiO₂ 纳米管的简便方法.对 TiO₂ 纳米管的形成机理和结构细节的研究正在逐步深入,其应用范围也越来越广^[5-7].

TiO₂ 催化剂价廉、无毒、高的稳定性等优点,已作为最有开发前途的绿色环保型催化剂而成为研究的热点.因此,本研究采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂ 纳米管前驱体,用 NaOH 溶液对前驱体进行碱水热处理制备 TiO₂ 纳米管,并以合成的 TiO₂ 纳米管作为光催化剂,进行了不同条件下紫外光降解罗丹明 B 的研究.

1 实验方法

1.1 仪器和试剂

实验用钛酸四丁酯,无水乙醇,冰醋酸, H₂O₂ (质量分数 30%), RhB 均为分析纯,实验用水为超纯水. KQ2100 型系列超声反应器, ZF7 三用紫外分析仪(7W), AVATAR360 型傅里叶变换红外光谱仪, UV-1800PC 紫外可见分光光度计, X'PERT PRO MPD 型 X 射线衍射仪, HitaCM model H-800 透射电子显微镜.

1.2 TiO₂ 纳米管的制备

以钛酸四丁酯为原料,搅拌同时缓慢滴加无水乙醇得透明溶液,继续搅拌,缓慢滴加冰醋酸,调节溶液 pH 值和抑制水解.继续滴加去离子水,溶液逐渐变为溶胶状,待去离子水滴加完毕继续搅拌,变为无色透明溶胶.然后陈化,烘干,碾磨, 500 °C 煅烧 4 h,得到 TiO₂ 粉体.

称取 TiO₂ 粉末加到 NaOH 溶液中, 25 °C 超声分散 20 min,然后转移至高压反应釜中, 150 °C 条件下反应一段时间后,冷却到室温,倒出上清液,得到 TiO₂ 纳米管前驱体.洗至中性,然后将其超声分散于 HCl 溶液中,在室温条件下搅拌(酸交换),然后用蒸馏水洗至 pH 值为中性, 80 °C 烘干

收稿日期:2010-07-06

基金项目:国家自然科学基金青年基金(No. 20906072);武汉工程大学校青年基金(Q201002)

作者简介:刘 东(1980-),男,湖北荆州人,讲师,博士.研究方向:材料学.

通信联系人:朱想明,副教授.

即得 TiO₂ 纳米管. 最后将该 TiO₂ 纳米管在 400 ℃ 条件下焙烧 4 h, 得到具有锐钛矿晶型的 TiO₂ 纳米管.

1.3 催化性能测试

用容积为 100 mL 的烧杯反应容器, 将 TiO₂ 纳米管加入 20 mg/L RhB 溶液中, 溶液体积为 50 mL. 黑暗中搅拌 15 min 后, 将反应体系置于紫外灯下照射光照搅拌反应, 溶液深 5 cm, 溶液液面距离紫外灯 10 cm, 试验中通循环水保持反应体系恒温, 隔一段时间取反应液, 于 4 000 r/min 下离心 10 min, 取上层清液测其最大波长处的吸光度, 以吸光度和 RhB 浓度的关系, 表征 RhB 的降解效果.

$$\eta = (A_0 - A) / A_0$$

式中 η 为降解率, A_0 为未被降解前溶液的吸光度, A 表示加入催化剂降解后溶液的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

不同 TiO₂ 产品的 XRD 测试结果见图 1, 对于 TiO₂ 粉末 XRD, 衍射角 2θ 在 25.22°、37.72°、47.80°、53.50°、54.82°、68.44° 处出现衍射峰, 分别归属于锐钛矿型 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(116) 晶面, 可以判断, 经过 500 ℃ 处理的产品均为单一锐钛矿相. 在经过了水热反应后, TiO₂ 纳米管与普通 TiO₂ 粉末的晶相组成产生了一些差异, TiO₂ 纳米管的 XRD 衍射峰强度明显减弱, 在 53.50°、54.82 处的 (211)、(116) 晶面消失, 不过特征峰 (101) 晶面依然明显, 也没有出现其他物质的特征峰, 可以判断最终产物 TiO₂ 纳米管依然是锐钛矿晶型 TiO₂.

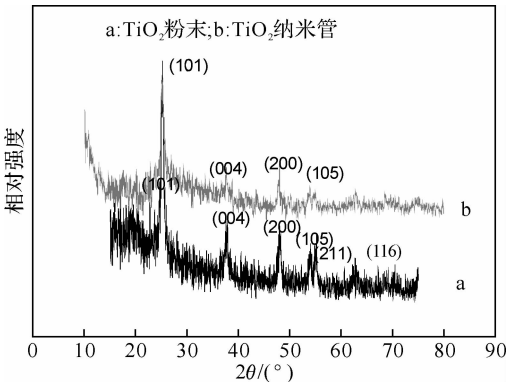


图 1 不同 TiO₂ 产品的 XRD 图

Fig.1 XRD of different TiO₂ product

TiO₂ 纳米管的透射电镜结果见图 2, 从图 2a 可知纳米管的外径为 15~20 nm, 壁厚约为 1 nm; 从图 2b 可知管长 100~200 nm, 生长良好. 在高温

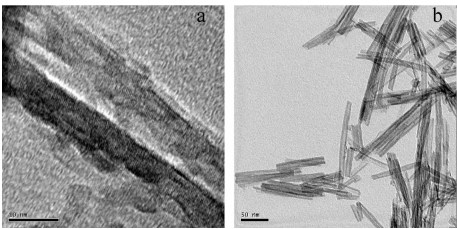


图 2 TiO₂ 纳米管的不同倍数透射电镜图

Fig.2 TEM photographs of TiO₂ nanotubes

水热条件下, TiO₂ 粉末与高浓度的 NaOH 反应形成具有层状结构的碱金属钛盐 (可能为 Na₂TiO₃), 这种钛盐的形貌为长方形片状. 随着水热处理时间的增加, 这种片状物在强碱作用下逐渐卷曲成纳米管, 这种自发的卷曲可能是由于表面静电和弹性形变等多种因素的共同作用以致能量降低, 从而转化为比片状结构稳定性更好的纳米管.

2.2 对照试验

取三份 RhB 溶液, 第一份加入 2 g/L 催化剂, 不加双氧水; 第二份加 0.05 g/L 双氧水, 不加催化剂; 第三份加入 2 g/L 催化剂, 0.05 g/L 双氧水, 结果见图 3. 由图可知, 反应 4 h 后, 只加入催化剂时, 降解率在 5.60% 附近, 降解率比较低; 而只加入双氧水时, 其降解率不到 3%, 降解效果非常差; 当两者都加入到溶液中时, 其降解性能增加, RhB 降解率超过 50%. 因此, TiO₂ 纳米管催化降解时加入双氧水有利于 RhB 的降解.

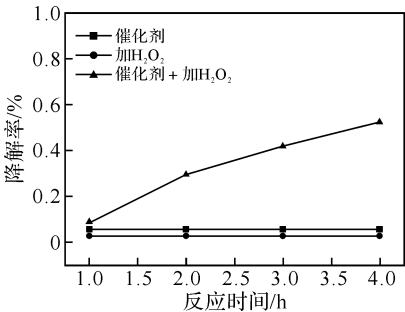


图 3 对照实验

Fig.3 Control experiment for degradation

2.3 反应时间对催化剂降解性能的影响

反应时间对催化剂降解性能的影响结果见图 4, 试验条件为: RhB 溶液中加入 2 g/L TiO₂ 纳米管, H₂O₂ 的质量浓度为 0.1 g/L, 溶液 pH 为 2.5. 由图 4 可知, RhB 的降解效率在一定反应时间内随时间增长而增大, 并且随反应时间的增长, 在 4 h 时达到 89.65%. 由图 4 知, 在相同时间内的 RhB 降解效率达到极值后逐渐变小, 如前 1~2 h, RhB 溶液的降解效率为 25.99%, 而在最后 1 h 内降解效率变化仅为 19.49%, 这是由于当能量

大于或等于带隙能的光照射到 TiO₂ 光催化剂表面时,处于价带上的电子就会被激发到导带上,从而在其表面产生大量的空穴—电子对,由于光生电子与空穴极易发生复合,随着时间的增长,没有被及时利用的空穴—电子对发生了复合,从而影响了催化效果,使降解效率增长变缓。

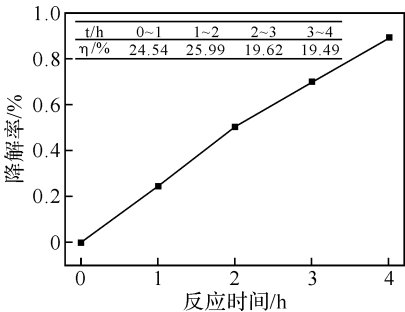


图 4 反应时间对催化剂降解性能的影响

Fig. 4 The effect of react time on the catalytic activity

2.4 溶液 pH 对催化剂降解性能的影响

溶液 pH 对催化剂降解性能的影响结果见图 5,试验条件为:RhB 溶液中加入 2 g/L TiO₂ 纳米管,加入 0.1 g/L H₂O₂,调节溶液 pH 分别为 1、2、2.5、3、4、6、7、9。由图 5 可知,pH 低于 2.5 时,反应 4 h 时 RhB 的降解效率接近 90%。RhB 溶液在碱性条件下降解率不大,4h 后降解率不超过 50%。20 mg/L RhB 溶液初始 pH 值为 4.60~4.70,当不调节 pH 时,降解 4 h 的降解率在 60% 附近。在低 pH 值环境下有利于 RhB 的降解,这可能是低 pH 值时有利于有机物分子以更大的比例分布在气相,在空穴中的高温高压下,发生热分解反应和氢氧自由基反应^[8]。

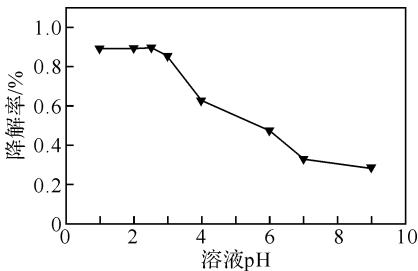


图 5 质量溶液 pH 对催化剂降解性能的影响

Fig. 5 The effect of pH of solution on degradation

2.5 不同 H₂O₂ 质量浓度对催化剂降解性能的影响

H₂O₂ 质量浓度对 RhB 降解的影响结果见图 6,实验条件为:RhB 溶液中加入 2 g/L 的 TiO₂ 纳米管,H₂O₂ 的质量浓度分别为 0.05、0.1、0.25、0.5、1.0 g/L,调节溶液 pH 为 2.5。由图 6 可知,随着 H₂O₂ 质量浓度的增加,RhB 的降解效率增大,但超过 0.1 g/L 时,随着 H₂O₂ 质量浓度的增加,降解效率逐渐降低。当 H₂O₂ 的质量浓度为 0.1 g/

L 时,降解效率最好,在 2 h 时降解率超过 75%,4 h 时达到 90%。同时可以发现当 4 h 后,RhB 的降解率都能到达 80% 以上,此时降解效果差别并不大。

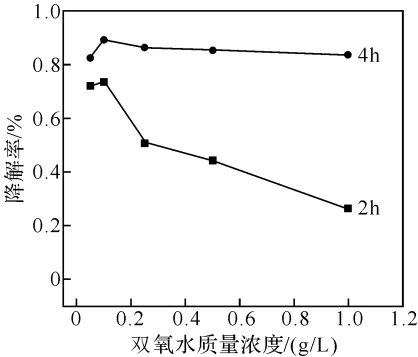


图 6 H₂O₂ 体积分数对催化剂降解性能的影响

Fig. 6 The effect of H₂O₂ concentration on degradation

2.6 催化剂的加入量对降解性能的影响

TiO₂ 加入量对降解效果的影响结果见表 1,试验条件为:RhB 溶液中加入 0.1 g/L H₂O₂,溶液 pH 为 2.5,TiO₂ 纳米管用量分别为 2、4、20 g/L。由表 1 可知,当 TiO₂ 纳米管的用量比较大时,开始的降解效率明显增大,但随着反应时间的进行,降解效率逐渐接近,几乎差别不大,4 h 后,降解效率都在 90% 附近。因此,增加 TiO₂ 纳米管的用量对反应初期影响较大,随着反应的进行,单位时间段内的降解效率逐渐降低。从成本角度考虑,加入较少的催化剂比较合适,因此反应选择加入 2 g/L TiO₂ 纳米管。

表 1 催化剂的加入量对降解性能的影响

Table 1 The effect of TiO₂ dosage on degradation

TiO ₂ 的加 入量/(g·L ⁻¹)	降解率/h				
	0	1	2	3	4
2	0	24.54%	50.53%	70.15%	89.65%
4	0	28.36%	51.55%	70.23%	90.01%
20	0	30.52%	51.82%	70.54%	90.36%

3 结 语

本研究用钛酸四丁酯和无水乙醇为原材料,通过溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 纳米管前驱体,再利用水热法合成 TiO₂ 纳米管;以 TiO₂ 纳米管为催化剂,研究了不同条件下的紫外光降解 RhB 性能,得出以下结论:

a. 水热法制备了 TiO₂ 纳米管,纳米管的外径为 15~20 nm,壁厚约为 1 nm,管长 100~200 nm,生长良好。

b. TiO₂ 纳米管对 RhB 有较好的降解作用,20 g/L 的 RhB 溶液中加入 2 g/L TiO₂ 纳米管,0.1 g/L H₂O₂,溶液 pH 为 2.5 时,光降解 4 h,降解效率能到达 89.65%。

参考文献:

[1] Xie Y B. Photoelectrochemical application of nanotubular ti-tania photoanode[J]. Electrochimica Acta,2006,51:3399.

[2] Jong H P,Sungwook K, Allen J B. Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting [J]. Nano Lett, 2006,6(1):24 – 28.

[3] 王毅,姜炜. TiO₂纳米管的制备及其光催化性能研究 [J]. 纳米加工工艺,2006,3(6):52 – 55.

[4] 张静,孙家寿,陈金毅,等. 累托石/TiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能[J]. 武汉工程大学学报,2010,32(9):58 – 62.

[5] 吴莲苹,万永彪. TiO₂ 纳米管的研究进展[J]. 延边大学学报,2008,34(1):49 – 53.

[6] Grimes C A, Ong K G, Varghese O K, et al. A sentinel sensor network for hydrogen sensing [J]. Sensors,2003,3:69 – 82.

[7] 吴良专,只金芳. 水相一步合成锐钛矿型二氧化钛空心球[J]. 物理化学学报,2007,23(8):1173 – 1177.

[8] Okitsu K,Iwasaki K,Yobiko Y, et al. Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes[J]. Ultrason Sonochem,2005,12(4):255 – 262.

TiO₂ nanotubes degradation of Rhodamine B

LIU Dong , YU Jun-xia , HUANG Biao , ZHU Xiang-ming

(School of Chemical Engineering & Pharmacy; Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: TiO₂ nanotubes precursor were prepared by the sol-gel process, then TiO₂ nanotubes were prepared through precursor in hot NaOH alkaline solution. The TiO₂ nanotubes were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The performance of UV-light degradation of Rhodamine B was studied by TiO₂ nanotubes as catalyst. The results show that the product of TiO₂ nanotubes have obvious characteristics of nano-tube with diameter 15 – 20 nm, wall thickness about 1 nm, tube length 100 – 200 nm, and grow well. TiO₂ nanotubes have a good degradation performance on Rhodamine B, in 20 g/L Rhodamine B solution by adding 2 g/L TiO₂ nanotubes, 0.1 g/L H₂O₂, with pH of solutions 2.5, the degradation efficiency can reach 89.65% in 4 h.

Key words: sol-gel process; hydrothermal; rhodamine B; TiO₂ nanotubes; degradation

本文编辑:张瑞