

棉负载纳米二氧化钛材料的制备及其催化性能

胡校冬^{1,2}, 邓桦^{1,2}

(1.天津工业大学 纺织学院,天津 300387;

2.天津工业大学 先进纺织复合材料教育部重点实验室,天津 300387)

摘要:制备了纳米二氧化钛(TiO_2)溶胶,通过浸轧、烘干、焙烘后在棉织物表面负载形成了 TiO_2 凝胶薄膜。通过X射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对样品结构、形貌进行了分析表征;并以酸性橙 II 和酸性嫩黄 2G 模拟废水进行光催化降解实验,考察了溶液 pH 值、电解质、光照强度对降解率的影响。结果表明,所制备的纳米 TiO_2 属于锐钛矿型,粒径在 50 nm 左右,其凝胶薄膜可较牢固地附着在棉织物纤维表面;酸性橙 II 在初始 pH 值为 3 时降解率最高,酸性嫩黄 2G 初始 pH 值为 5 或 9 时降解率较高; Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 可有效提高降解效果,而 NaCl 则抑制光催化氧化反应; TiO_2 只在短波长的紫外光下有光催化作用,且光照强度越大,越可明显提高染料的降解率。

关键词:纳米二氧化钛;溶胶-凝胶法;光催化降解;酸性橙 II;酸性嫩黄 2G;锐钛矿型

中图分类号:TS 190.3

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2012)09-0035-05

目前我国染料废水污染十分严重,染料废水的排放量占工业废水总量的 10%,每年大约有 6~7 亿吨染料废水排放^[1],造成严重污染。染料废水成分复杂,且水质、水量变化大,色度高,可生化性差,是典型的难处理工业废水。传统的物化处理和生物处理法已难以满足处理要求。自 1976 年 Carey 等人^[2]报道了在紫外光照射下,纳米二氧化钛(TiO_2)可使难生化降解的有机化合物多氯联苯脱氯后,纳米 TiO_2 光催化氧化法作为一种水处理技术引起了各国众多研究者的广泛重视。近年来采用溶胶-凝胶法制备纤维负载 TiO_2 光催化薄膜成为人们的研究热点,用到的纤维材料有活性碳纤维^[3]、玻璃纤维^[4]、胶原纤维^[5]、

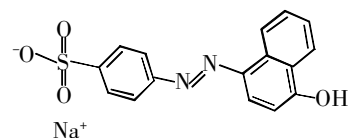
中空纤维^[6]等。为了加快 TiO_2 光催化剂固化,实现工业化进程并满足低成本材料的要求,本课题选用廉价易得的棉织物为基材,棉纤维具有比表面积大、吸附速度快、吸附容量大等优点,经过一系列工艺处理,可以在棉纤维表面形成一层透明的 TiO_2 干凝胶膜,改变织物表面结构,使其具有光催化性能。将此复合材料作为催化剂用于酸性橙 II 和酸性嫩黄 2G 的催化降解中,对比探讨了 pH 值、电解质、光照强度对催化效果的影响。

1 实验

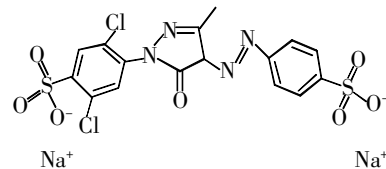
1.1 主要试剂、材料及仪器

试剂:钛酸丁酯、无水乙醇(均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),硝酸、NaOH、 Na_2SO_4 、

Na_2CO_3 (均为分析纯,天津市化学试剂三厂),酸性橙 II、酸性嫩黄 2G(均由 ARGUS 科技有限公司提供),这两种染料的结构如下:



酸性橙 II



酸性嫩黄 2G

材料:纯棉漂白织物。

仪器:DF-101S 型恒温加热磁力搅拌器、NM-450 均匀轧车、DK-5E 焙烘机、125W 紫外灯(波

作者简介:胡校冬(1985—),男,硕士研究生。主要从事纳米材料光催化的研究工作。

长 365 nm)、723C 型可见分光光度计、Rigaku D/max-2500 型 X-射线粉末衍射仪(日本理学公司)、TM-1000 台式扫描电镜(日本株式会社)、UV-2401 PC 紫外-可见分光光度仪。

1.2 纳米 TiO₂ 溶胶及其薄膜的制备

将无水乙醇和钛酸丁酯按体积比 1:15 进行混合得到 A 液,在剧烈搅拌条件下,将溶液 A 缓慢滴入含适量硝酸的蒸馏水 B 液中,继续搅拌 4~5 h,于室温下静置陈化一定时间后即可得到透明、淡黄色 TiO₂ 溶胶。

将纯棉织物在制备的 TiO₂ 溶胶中二浸二轧,浸轧后使织物获得适当均匀的带液率,再经过 80 ℃ 预烘和 100 ℃ 焙烘处理,最终纤维表面形成一层均匀的 TiO₂ 凝胶薄膜,制成了含有 TiO₂ 凝胶薄膜的棉织物复合材料催化剂。

1.3 测试方法

1.3.1 表征

a. 取制备的适量 TiO₂ 溶胶于 50 ℃ 烘箱中烘干,研磨成粉末。采用 Rigaku D/max-2500 型 X-射线粉末衍射仪对 TiO₂ 溶胶粉末的晶型进行 X 射线衍射分析(XRD),实验条件为 Cu 靶、石墨单色器、管压 40 kV、管流 100 mA、扫描速度 6 (°)/min。

b. 采用 TM-1000 台式扫描电镜(分辨率 60 Å;加速电压 0~40 kV;步长 1 kV)对处理前后的棉织物进行测试分析(SEM),观察基布表面的微观形貌。

1.3.2 光催化降解性能测试

通过 UV-2401PC 紫外-可见分光光度计对染液进行紫外可见区域全谱扫描,得到酸性橙 II、酸性嫩黄 2G 分别在 485 nm、403 nm 处有最大吸收波长曲线。

配制染液:酸性橙 II 浓度为

40 mg/L,酸性嫩黄 2G 浓度为 50 mg/L。向规格相同的玻璃皿中分别加入 50 mL 酸性橙 II 和 50 mL 酸性嫩黄 2G 染液,再分别放入 6 cm×6 cm、含有 TiO₂ 凝胶薄膜的具有催化活性的棉织物。

采用 125 W 高压汞灯作为光源照射体系,每隔 60 min 用滴管吸取溶液上清液,在 723 型可见分光光度计上测其在最大吸收波长下的吸光度。降解率 η 按式(1)计算:

$$\eta = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_t 为光照时间 t 后染液的吸光度; A_0 为初始染液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

对 TiO₂ 溶胶干燥研磨后得到的白色粉末进行 XRD 分析,衍射图谱如图 1 所示。

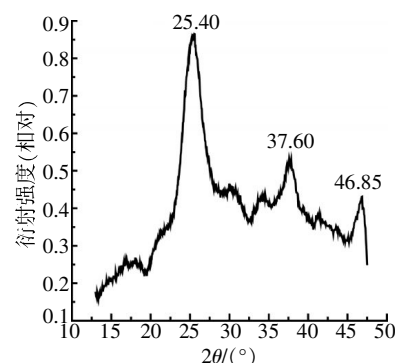


图 1 TiO₂ 溶胶粉末的 XRD 图谱

由图 1 可以看出,XRD 图谱的谱线比较弥散。在衍射角 (2θ) 为 25.40° 时,衍射谱图出现了最高的衍射峰,即为锐钛矿型 TiO₂(101) 晶面对应的衍射峰;而衍射角分别在 37.60° 和 46.85° 处出现的衍射峰对应的锐钛矿的晶面分别为 TiO₂(004) 和 TiO₂(200)。由此可知,所制备的纳米 TiO₂ 均已结晶化,且主要为锐钛矿晶型结构。

根据 XRD 的实验数据,利用 X 射线线宽法即 Scherrer 公式(2)可计算晶粒尺寸:

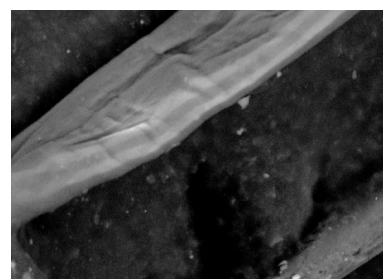
$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

式中: K 为 Scherrer 常数,期值为 0.89; D 为晶粒尺寸,nm; β 为积分半高宽度,在计算过程转化为弧度,rad; θ 为衍射角,(°); λ 为 X 射线波长 0.154 056 nm。

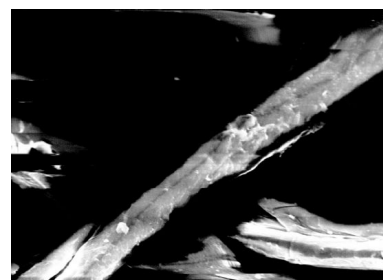
取 TiO₂ (101) 晶面计算得到 TiO₂ 粒径大小为 50 nm。

2.2 SEM 分析

采用 TM-1000 台式扫描电镜观察棉织物纤维表面负载 TiO₂ 凝胶薄膜前后情况,结果如图 2 所示。



(a)处理前



(b)处理后

图 2 棉织物纤维上纳米 TiO₂ 溶胶的 SEM 照片

从图 2(b)中可以看出,在纤维表面明显地形成了一层较为均匀的凝胶膜,并且纤维表面还零星分散着少量的纳米 TiO₂ 团聚颗粒。由于纤维素分子上含有大量的羟基(—OH),亲水性强,因此除了外部浸轧作用力之外,纳米 TiO₂ 还可通过氢键、范德华力与棉纤维结合,在增加与棉纤维结合牢度的同时,有利于纳米 TiO₂ 颗粒的分布,使团聚减少。因此,TiO₂ 不止是简单地附着在纤维表面,这为此负载型催化材料的重复利用提供了理论依据。

2.3 光催化降解性能分析

2.3.1 初始 pH 值的影响

利用浓度均为 1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调制染液初始 pH 值分别为 1、3、5、7、9、10, 在无电解质、光照条件均为距紫外灯垂直距离 25 cm 的条件下, 让含有 TiO₂ 凝胶薄膜的棉织物复合材料降解染料 4 h, 然后分别计算降解率, 结果如图 3 所示。

由图 3a 中可知, 酸性橙 II 最佳降解条件为酸性 pH 值=3, 中性条件降解率最低; 而图 3b 中显示, 酸性嫩黄 2G 在 pH 值分别为 5 和 9 时降解率较高, 中性条件下降解效果也较低, 但在强酸性条件下达到最低。

溶液初始 pH 值对光催化降解的影响比较复杂。一方面, 溶液初始 pH 值直接影响着催化剂表面所带的电荷性质和污染物在催化剂表面的吸附行为; 另一方面, 溶液初始 pH 值还影响了催化剂在水中的聚集颗粒大小和催化剂的能带位置。

当酸性橙 II 在弱酸环境时, TiO₂ 表面质子化, 带正电荷, 有利于光生电子向表面迁移, 抑制光生电子与空穴的复合, 从而提高 TiO₂ 的光催化活性; 当酸性嫩黄 2G 在弱碱环境时, 由于 OH⁻ 的存在, TiO₂ 表面带负电荷, 有利于光生空穴向表面迁移, 从而产生高浓度的强氧化活性的 ·OH 自由基, 提高了 TiO₂ 的光催化活性。

酸性嫩黄 2G 属吡啶酮染料, 分子内氢键使偶氮染料分子处于稳定的近平面结构, 并且分子内氢键及其近平面分子构型有利于染料分子激发态能量的迁移^[7], 染料趋于稳定。酸性橙 II 属含萘环结构的单偶氮染料, 在各自最佳 pH 环境下, 酸性橙 II 更易降解。

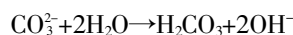
2.3.2 电解质的影响

在两种降解染液中分别加入 150 mg 不同的电解质 (NaCl、Na₂SO₄、Na₂CO₃), 其中酸性橙 II 溶液 pH 值均调为 3, 酸性嫩黄 2G 溶液 pH 值均调为 5, 光照条件均为距紫外灯垂直距离 25 cm, 让含有 TiO₂ 凝胶薄膜棉织物复合材料分别降解染料 4 h, 计算降解率, 结果如图 4 所示。

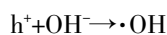
由图 4 中可知, 对于这两种酸性染料, 加入 Na₂CO₃ 和 Na₂SO₄ 均可提高催化效果; 然而 NaCl 会减缓并抑制降解。

加入不同电解质对光催化降解有机物的影响与阴离子的种类可能存在的竞争性吸附和竞争性反应、电子空穴复合中心的增减以及反应条件等有关。加入 Na₂CO₃

后, CO₃²⁻ 和水会发生如下反应:

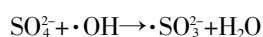


反应生成大量 OH⁻, TiO₂ 价带中产生的光生空穴 h⁺ 可与吸附其表面的 OH⁻ 反应:



产生较多的羟基自由基, 从而加快光催化反应。

而加入 Na₂SO₄ 后, SO₄²⁻ 和 ·OH 会发生如下反应:



·SO₄⁻ 是强氧化剂^[8], 从而会加快光催化反应。

NaCl 抑制了光催化氧化反应, 这是因为 Cl⁻ 通常被看作游离子清除剂, 会起到 ·OH 清除剂的作用, 从而减缓了氧化反应的进行^[9]。

2.3.3 光照强度的影响

采用 723C 型可见光分光光度

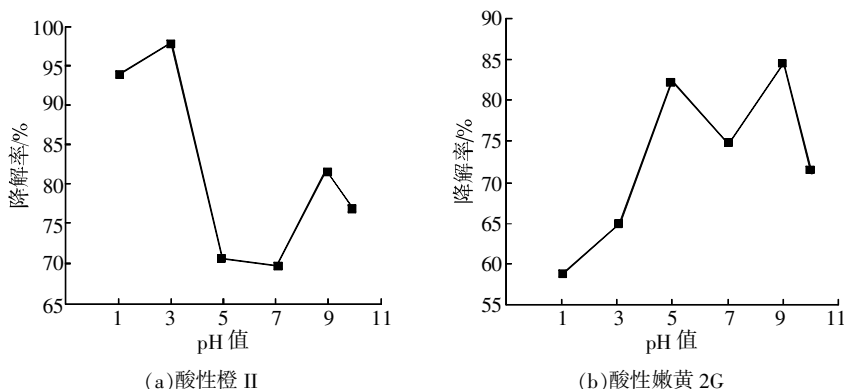


图 3 不同 pH 值对降解率的影响

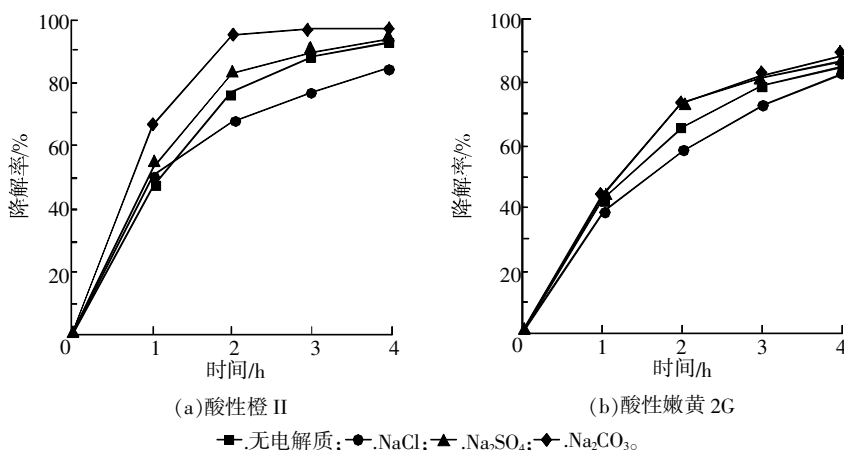


图 4 不同电解质对降解率的影响

计测定染料不同标准浓度溶液的吸光度,得到染料的标准工作曲线。

酸性橙 II 的线性方程为:
 $C=18.089\ 39\times A+0.883\ 18$
 $R=0.998\ 39$ (3)

式中: C 为溶液浓度; A 为吸光度。

酸性嫩黄 2G 线性方程为:
 $C=40.762\ 94\times A+0.231\ 84$
 $R=0.998\ 89$ (4)

式中: C 为溶液浓度; A 为吸光度。

光催化降解反应在表现上呈一级反应动力学规律^[10],由公式(5):

$$-dc/dt=kC$$
 (5)

求得:

$$\ln(C_0/C)=kt$$
 (6)

式中: C_0 为溶液初始浓度,mg/L; C 为反应某时间的溶液浓度,mg/L; k 为表观反应速率常数,min⁻¹; t 为反应时间,min。

将装有 TiO₂ 凝胶薄膜棉织物复合材料的染液玻璃皿分别放于暗室、日光灯以及紫外灯垂直距离 25、35、55 cm(对应光强分别为 410、200、96 μW/cm²)条件下,通过研究降解速率,分析光照强度对降解效果的影响,其中酸性橙 II 溶液 pH 值均调为 3,酸性嫩黄 2G 溶液 pH 值均调为 5,电解质浓度均为 0。

根据实验数据结果计算得到 $\ln(C_0/C)-t$ 关系曲线如图 5 所示。两种染料一级反应速率常数 k 分别如表 1 和表 2 所示。

由图 5 可看出,在较低的光照强度下,降解速率与时间成线性关系;在中等强度的光照强度下,速率与时间呈二次拟合关系。

上述关系可能与自由基的产生有关,低光照强度下,随着光照时间的延长,TiO₂ 产生的高活性自由基逐渐增多,染料的降解速率逐渐变大并与时间线性相关。辐照增强,速率常数也随之变大。当溶液距紫

外灯 25 cm 时,一方面光生电子与空穴复合几率和数量在增加;另一方面 TiO₂ 产生的大量自由基发生反应生成 H₂O₂,而 H₂O₂ 与有机物反应速率比自由基要慢得多。因此,随着时间延长,降解速率与时间不再是线性关系,而呈二次拟合趋势。

另外发现,TiO₂ 只在短波长的紫外光下有光催化作用,在暗室和日光灯下,负载 TiO₂ 凝胶薄膜棉织物复合材料只有简单的吸附色素的作用。

由表 1、2 中速率常数对比可知,棉纤维对酸性橙 II 的吸附性能较酸性嫩黄 2G 强一些,这也是酸

性橙 II 降解率较高的原因。光照强度越强,光催化反应速率越高,TiO₂ 颗粒内的电子吸收的光子数量增多,因而·OH 自由基的浓度增加,光解加快。因此将玻璃皿放在光源近处可以提高降解的效率。

3 结论

3.1 溶胶凝胶法常温制备的纳米二氧化钛属于锐钛矿型,粒径在 50 nm 左右,制备的溶胶薄膜可以较为牢固地附着在纤维表面。

3.2 用含有 TiO₂ 凝胶薄膜的棉织物复合材料作用于光催化降解酸性橙 II 和酸性嫩黄 2G 中,在 pH 值分别为 3 和 9,无电解质,距紫外

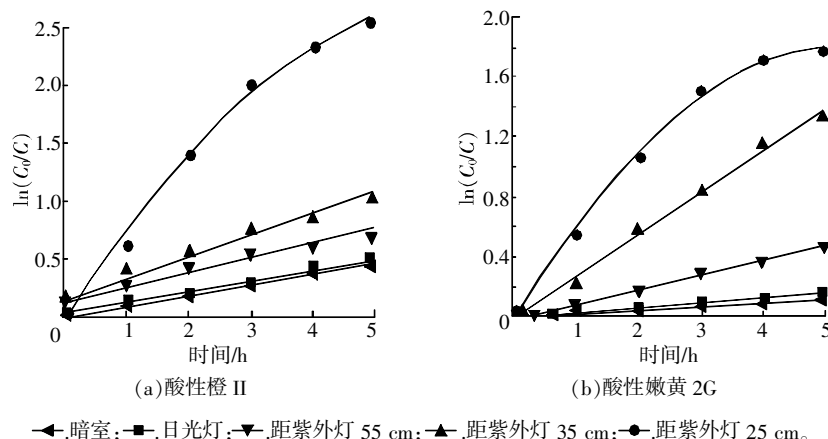


图 5 不同光照强度下 $\ln(C_0/C)-t$ 的关系曲线

表 1 不同光照强度下酸性橙 II 的动力学方程

光源	动力学方程	速率常数 $k/$ (10 ⁻² ·min ⁻¹)	相关系数 R
暗室	$\ln(C_0/C)=0.010\ 73+0.089\ 69t$	8.969	0.993\ 79
日光灯	$\ln(C_0/C)=0.018\ 34+0.093\ 96t$	9.396	0.993\ 29
距紫外灯 55 cm	$\ln(C_0/C)=0.102\ 17+0.132\ 72t$	13.272	0.962\ 01
距紫外灯 35 cm	$\ln(C_0/C)=0.117\ 63+0.192\ 82t$	19.282	0.977\ 93
距紫外灯 25 cm	$\ln(C_0/C)=-0.064\ 69t^2+0.856\ 77t-0.060\ 58$	85.677	0.995\ 75

表 2 不同光照强度下酸性嫩黄 2G 的动力学方程

光源	动力学方程	速率常数 $k/$ (10 ⁻² ·min ⁻¹)	相关系数 R
暗室	$\ln(C_0/C)=0.021\ 49t-0.001\ 71$	2.149	0.993\ 18
日光灯	$\ln(C_0/C)=0.031\ 69t-0.004\ 71$	3.169	0.998\ 42
距紫外灯 55 cm	$\ln(C_0/C)=0.098\ 46t-0.020\ 48$	9.846	0.995\ 98
距紫外灯 35 cm	$\ln(C_0/C)=0.279\ 89t-0.008\ 71$	27.989	0.997\ 62
距紫外灯 25 cm	$\ln(C_0/C)=-0.064\ 54t^2+0.687\ 59t-0.028\ 07$	68.759	0.997\ 75

灯 25 cm 的条件下,4 h 后的降解率分别达到 96.6%和 84.6%。

3.3 两种酸性染料降解对比可知,酸性橙 II 催化环境最佳 pH 值为 3,而酸性嫩黄 2G 为 5 和 9。加入电解质 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 可提高降解效果,加入 NaCl 则抑制了光催化降解的进行。低光强照射下,降解速率与时间成线性关系;中强度的光照下,降解速率与时间呈二次拟合关系。此催化剂对酸性橙 II 降解速率要大于酸性嫩黄 2G,这与两种染料的结构有关。

参考文献

- [1]陈中颖,余刚,张彭义,等.碳黑改性纳米 TiO_2 薄膜光催化降解有机污染物[J].科学通报,2001,46(23):1961-1965.
- [2]CAREY J H,LAWRENCE J,TO-SINE H M.Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J].Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,1976,16(6):697-701.
- [3]员汝胜,郑经堂,关蓉波.活性炭纤维负载 TiO_2 薄膜的制备及对亚甲基蓝的光催化降解[J].精细化工,2005,22(10):748-751.
- [4]陈士夫,赵梦月,陶跃武,等.玻璃纤维负载 TiO_2 光催化降解有机磷农药[J].环境科学,1996,17(4):33-35.
- [5]刘晓虎,唐睿,田鑫.胶原纤维负载铁催化剂在可见光作用下降解染料的催化特性[J].皮革科学与工程,2009,19(3):31-37.
- [6]苏碧桃,王克,胡常林,等. TiO_2 中空纤维的制备及光催化性能[J].化学试剂,2008,30(2):112-114.
- [7]崔志华,唐炳涛,张淑芬.偶氮染料结构与日晒牢度关系研究[J].染料与染色,2007,44(6):25-28.
- [8]ARSLANI L, BALCLOGLUI A, BAHNEMANN D W.Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dye-house effluents using novel TiO_2 -pho-

toeatalysts [J].Appl Catal B:Environ, 2000,26(3):193-206.

[9]ABDULAH M, LOW G K,MATTHEWS R .Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide[J].J Phys Chem,1990,94:6820.

[10]TURCHI C S,OLLIS D F.Photo-catalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack [J]. J Catal,1990,122:178-192.

收稿日期 2012年1月3日

链接

纳米 TiO_2 的功能

1 杀菌功能

实验证明,浓度 0.1 mg/cm^3 的锐钛型纳米 TiO_2 可彻底杀死恶性海拉细胞;其对枯草杆菌黑色变种芽孢、绿脓杆菌、大肠杆菌、金色葡萄球菌、沙门氏菌的杀灭率均达到 98%以上。

2 防紫外线功能

纳米 TiO_2 既能吸收紫外线,又能反射、散射紫外线,还能透过可见光,是性能优越、极有发展前途的物理屏蔽型紫外线防护剂。其对不同波长紫外线的防晒机理不一样,对长波区紫外线的阻隔以散射为主,对中波区紫外线的阻隔以吸收为主。

3 光催化功能

在日光或灯光中紫外线的作用下, TiO_2 会被激活并生成具有高催化活性的游离基,产生很强的光氧化及还原能力,可催化、光解附着于物体表面的各种有机物及部分无机物。

4 防雾功能

TiO_2 薄膜在光照下具有超亲水性和超永久性。在汽车后视镜上涂覆一层氧化钛薄膜,即使空气中的水分或者水蒸汽凝结,其上的冷凝水也不会形成单个水滴,而是形成水膜均匀地铺展在后视镜表面,不分散视线,使后视镜表面保持原有光亮,提高行车安全性。

5 作为锂电池、太阳能电池原料

纳米二氧化钛具有极好的高倍率性能和循环稳定性、快速充放电性能和较高的容量、脱嵌锂可逆性好等特点,在锂电池领域具有很好的应用前景。在化学能太阳能电池中,纳米二氧化钛晶体具有光电转换率高、能很大程度上提高太阳能电池的能量转换率、成本廉价、工艺简单及性能稳定的特点,其光电效率稳定在 10%以上,制作成本仅为硅太阳能电池的 1/5~1/10,寿命能达到 20 年以上。在镍镉电池中,纳米二氧化钛具有良好的导电性、宽温度工作范围的特点。

6 用于替代纺织用 PVA 浆料

纳米二氧化钛(T25F)用在纺织浆料里面,通过与淀粉的完美结合,可提高纱线的综合织造性能,缩短煮浆时间,降低浆料成本,提高浆纱效益,减少 PVA 浆料的用量,解决了 PVA 浆料不易退浆、环境污染等诸多问题。

7 在高档汽车漆中的应用

将纳米级二氧化钛(T20Q)与铝粉混合颜料或将纳米二氧化钛包覆的云母珠光颜料添加于涂料中,其涂层能产生神秘而富有变幻的随角异色效应,粒径为几十纳米的二氧化钛(T20Q)微晶还赋予了涂膜金属光泽效应、珠光效应、闪光效应和增色效应,使得我们看到的汽车表面好像是珍珠片在闪闪发光,给人以深度感与层次感。