

# 二氧化钛纳米粒子和纳米管的合成、表征 及对硝基苯的光催化性能研究

石金娥, 闫吉昌, 尚淑霞, 陈大伟, 王悦宏, 闫福成,  
薛静, 初丽伟, 苏丽敏

(东北师范大学城市与环境科学学院, 长春 130024)

**摘要** 采用水热合成法, 通过改变反应条件, 控制反应参数, 成功地合成了粒径可控的球形  $\text{TiO}_2$  纳米粒子和长径比、比表面积均比较大的纳米管. 用 XRD, TEM, SAED 和 BET 等手段对产物进行了表征. 为了测试产物的光催化性能, 以高浓度的硝基苯(NB)溶液为模拟水样, 进行了一系列提高降解效率的优化实验和光催化降解的对比实验. 通过对硝基苯溶液初始浓度、 $\text{TiO}_2$  加入量和降解体系 pH 值等条件的考察, 得出硝基苯溶液的质量浓度为 300 mg/L,  $\text{TiO}_2$  的加入量为 0.4 g/L, 体系的 pH 值为 6~7 时, 降解效果最好; 通过对比实验发现, 由于纳米管的大比表面积, 使得其光催化性能明显优于球形纳米粒子, 3 h 后的降解率达到 90% 以上, 3.5 h 左右硝基苯几乎被完全降解.

**关键词**  $\text{TiO}_2$  纳米粒子;  $\text{TiO}_2$  纳米管; 硝基苯; 降解

**中图分类号** O643

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2007)07-1325-04

硝基苯(NB)作为芳香族化合物, 是一种重要的化工原料和中间体, 是典型的难化学氧化、难生物降解的有毒污染物<sup>[1,2]</sup>. 因此, 探讨一种高效且快速的硝基苯降解方法是十分必要的. 以  $\text{TiO}_2$  和紫外线为主的高级氧化技术由于具有装置简单、低成本、高效率、无二次污染和能将污染物完全矿化等优点而成为硝基苯降解的首选方法<sup>[3~5]</sup>.

本文通过改变反应条件和控制反应参数, 制备了形貌可控的二氧化钛纳米粒子和纳米管, 并以此两种不同形貌的产物为催化剂, 以高浓度的硝基苯溶液为降解模型, 对硝基苯的降解情况进行了考察和研究.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

钛酸丁酯、三乙醇胺、盐酸、氢氧化钠和丙酮均为分析纯. 实验用水均为二次蒸馏水.

Rigaku D/max-II B X 射线粉末衍射仪(Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ); JEM-2010 分析型高分辨透射电子显微镜(加速电压为 200 kV); NOVA1000 型自动比表面积与孔隙率分析仪(美国康塔仪器公司); 6890 GC/5973 MS 气相色谱-质谱联用仪(Agilent 公司); 圆柱形降解反应器.

### 1.2 不同形貌 $\text{TiO}_2$ 的制备

球形  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的可控制备方法参考文献[6], 体系的酸性越强, 产物的粒径越小.

取上述球形  $\text{TiO}_2$  纳米粒子 0.2 g 溶于 10 mL NaOH(10 mol/L)溶液中, 超声 1 h 后置于聚四氟乙烯水热釜中, 升温至 150  $^\circ\text{C}$ , 并陈化 24 h. 产物经冷却后分别用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液和蒸馏水洗涤至偏酸性, 最后于 40  $^\circ\text{C}$  的真空条件下干燥, 即得纳米管.

### 1.3 $\text{TiO}_2$ 的表征

图 1 为产物的 TEM 图. 由图 1(A)可见, 产物分散均匀, 粒径一致, 平均尺寸为 10 nm, 与用公式

收稿日期: 2006-12-22.

基金项目: 国家科学技术部科技专项研究基金(批准号: 2006BA618A)资助.

联系人简介: 闫吉昌(1943 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事质谱分析研究. E-mail: yanjc012@nenu.edu.cn

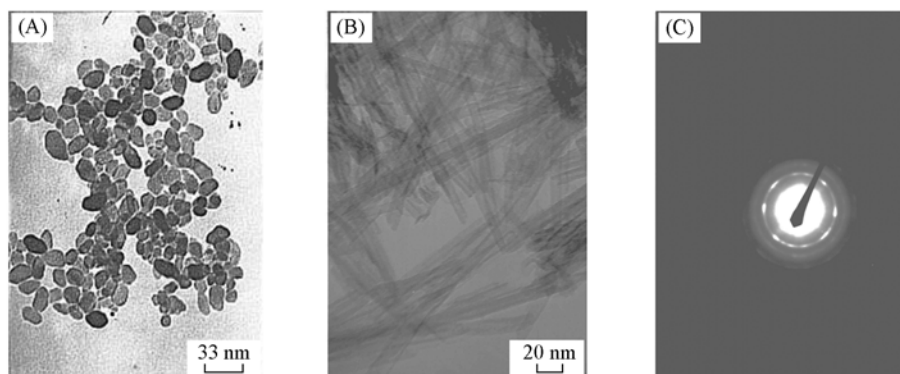


Fig. 1 TEM images of the products

(A) Sphere  $\text{TiO}_2$ ; (B)  $\text{TiO}_2$  nanotubes; (C) SAED of a nanotube.

$L = 0.89\lambda / (\beta \cos\theta)$  计算的结果吻合; 经测试, 其比表面积为  $95.4 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均孔径为  $12 \text{ nm}$ . 由纳米管的 HRTEM 图[图 1(B)]可见, 纳米管的外径约为  $10 \text{ nm}$ , 内径约为  $8 \text{ nm}$ , 管的长度约在  $100 \sim 200 \text{ nm}$  之间, 其比表面积为  $254.6 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均孔径为  $8.2 \text{ nm}$ . 从测试结果可明显看出, 管的比表面积明显高于粒子的比表面积. 图 1(C) 为纳米管的 SAED 图, 由图 1(C) 可知, 纳米管的晶态良好、结构均匀.

图 2 为样品的 XRD 谱图, 由图 2 谱线 *a* 可见, 在  $2\theta = 10^\circ$  处出现 1 个特征峰, 该峰为纳米管的特征峰, 而且图 2 谱线 *a* 中各衍射峰的位置与 JCPDS 标准谱 (No. 47-0124)<sup>[7]</sup> 中  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的衍射峰的位置一一对应, 说明纳米管的成分已脱离了  $\text{TiO}_2$  的所属晶型, 以  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的形式存在<sup>[8]</sup>. 而且, 产物的晶型与其洗涤的酸性条件有关, 不同的酸性条件导致纳米管的结构不同. 当洗涤时体系的酸性较弱时, 纳米管为  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  晶型. 当纳米管被洗至  $\text{pH} = 2$  时, 其晶型则发生转变, 为锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  所属的晶型<sup>[9]</sup>, 但管的形貌无变化.

纳米管在高温 ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 下煅烧时, 晶型发生转变, 出现锐钛矿的特征峰 (图 2 谱线 *b*), 此时管的形貌基本消失, 转化为  $\text{TiO}_2$  粒子, 这可能是由于  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  在高温下脱水所致.

由图 2 谱线 *c* 可见, 产物为锐钛矿型, 在  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧后晶型没有发生转变, 说明  $\text{TiO}_2$  纳米粒子在较高的温度下仍能保持良好的稳定性.

#### 1.4 $\text{TiO}_2$ 的光催化活性测试

分别取  $800 \text{ mL}$  不同浓度的 NB 溶液置于光反应器中, 加入不同形貌的  $\text{TiO}_2$  进行光催化降解的优化实验和对比实验. 以  $125 \text{ W}$  高压汞灯为光源, 其最强辐射波长为  $315 \text{ nm}$ , 光程为  $3 \text{ cm}$ . 反应的过程中需磁力搅拌, 曝气, 循环水冷凝. 定时取样, 萃取, 浓缩后进行 GC/MS 分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 硝基苯溶液浓度的影响

以球形纳米粒子为例, 考察了  $\text{TiO}_2$  对高 NB 含量的工业废水的降解情况. 分别配制质量浓度为  $150, 225, 300$  和  $450 \text{ mg/L}$  的 NB 溶液, 加入等量的球形  $\text{TiO}_2$ , 在紫外光照射、曝气、搅拌的条件下降解相同时间. 结果表明, 质量浓度为  $300 \text{ mg/L}$  的 NB 溶液  $1 \text{ h}$  后的降解率最高 (图 3).

### 2.2 $\text{TiO}_2$ 加入量的影响

分别取质量浓度为  $300 \text{ mg/L}$  的 NB 溶液  $800 \text{ mL}$ , 在其它条件不变的情况下, 加入不同量的球形

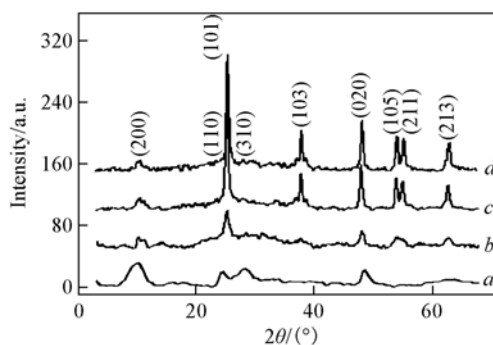


Fig. 2 XRD patterns of the products under different conditions

*a.* Nanotubes; *b.* nanotubes calcined at  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  for  $4 \text{ h}$ ; *c.* nanoparticle; *d.* nanoparticle calcined at  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  for  $4 \text{ h}$ .

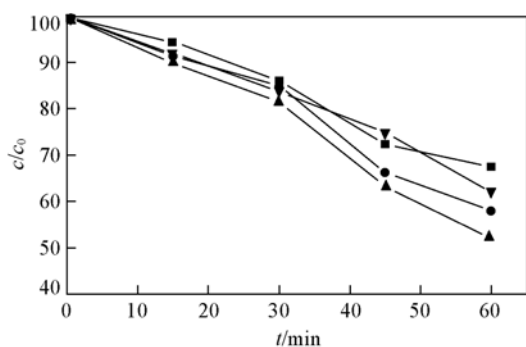


Fig. 3 Rate of degradation during the same time of NB at different concentrations

● 450 mg/L; ▲ 300 mg/L; ▼ 225 mg/L; ■ 150 mg/L.

TiO<sub>2</sub>. 结果表明, 当 TiO<sub>2</sub> 的投加量为 0.4 g/L 时, 1 h 后 NB 的降解率最高, 而并非 TiO<sub>2</sub> 的加入量越多降解率越高(图 4). 这可能因为, 当 TiO<sub>2</sub> 的浓度过高时, 体系的透光性将会减弱, 整个体系对紫外光的利用率也就随之降低, 导致相同时间内的降解率降低; 而当体系中 TiO<sub>2</sub> 的浓度偏低时, TiO<sub>2</sub> 被紫外光激发所产生的光生电子(e<sup>-</sup>)和孔穴(h<sup>+</sup>)的数量则会相对减少, 在相同时间内也很难将 NB 完全氧化.

### 2.3 溶液 pH 的影响

实验选取 pH = 2.2, 3.0, 4.2, 5.0, 6.5, 8.2, 10.2 和 11.2, 考察不同 pH 值对 NB 降解率的影响. 取 300 mg/L 的 NB 溶液, 分别在上述 pH 值条件下对 NB 进行降解. 实验结果表明, NB 在酸性条件下的降解率明显高于碱性, 说明酸性条件有利于 NB 的降解, 而且当体系的 pH = 6.5 时, 1 h 后 NB 的降解效率最高, 可达到 46.28%. 可能的原因是当引入某些对 OH· 有清除作用的阴离子时, 这些阴离子就会与体系中的 OH· 相结合, 致使 OH· 的数量显著减少, 降低了 NB 的降解率<sup>[10]</sup>; 而 pH = 6.5 时, 因未加入酸, 没有引入对 OH· 有清除作用的阴离子, 所以降解效率相对较高.

### 2.4 不同形貌 TiO<sub>2</sub> 纳米材料的光催化活性比较

在搅拌、曝气和紫外光照射下, 对 300 mg/L 的 NB 溶液进行降解并定时取样, 离心, 过膜, 萃取后进行 GC/MS 分析. 图 5 为 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子和纳米管在相同条件下对 NB 的降解情况. 由图 5 可见, 3 h 后球形 TiO<sub>2</sub> 对 NB 的降解率为 72.2%, 5 h 仅达到 82.5%; 而以纳米管为催化剂时, 仅 3 h, NB 的降解率就达 90% 以上, 3.5 h 左右 NB 几乎被完全降解.

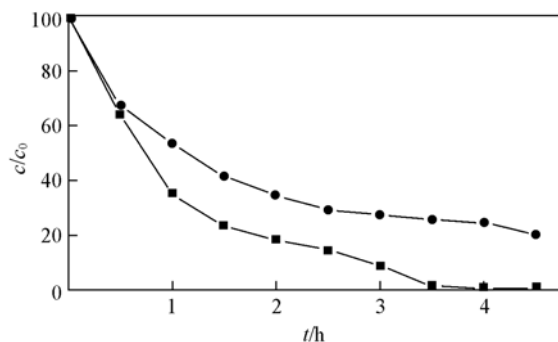


Fig. 5 Influence of TiO<sub>2</sub> with different morphologies on the rate of degradation for NB under the same condition

■ Nanotubes; ● nanoparticles.

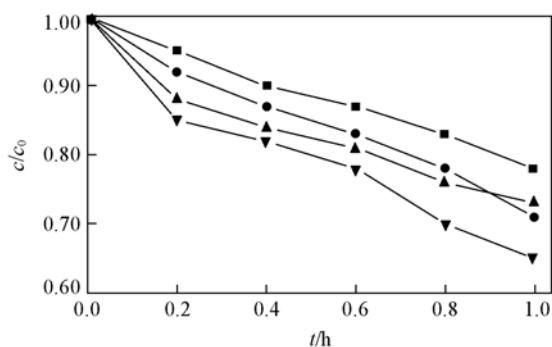


Fig. 4 Influence of TiO<sub>2</sub> loading on the rate of degradation for NB

■ 0.2 g/L; ● 0.3 g/L; ▼ 0.4 g/L; ▲ 0.5 g/L.

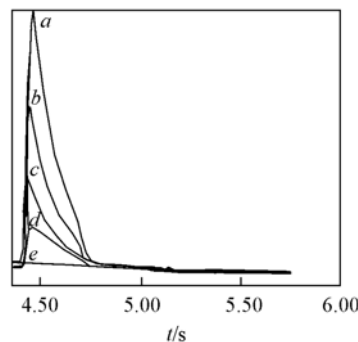


Fig. 6 Overlaid TIC of GC/MS of NB on degradation with nanotubes as the catalyst

Degradation time: a. before degradation; b. 1 h; c. 2 h; d. 3 h; e. 3.5 h.

图 6 为以纳米管为催化剂降解 NB 的 GC/MS 总离子叠加图, 从图 6 也可以看出, 3.5 h 后 NB 几乎被完全降解. 由此可以得出, TiO<sub>2</sub> 的形貌不同, 对 NB 的降解效率也有所不同, 特别是当产物的比表面积增大时, 其降解性能明显增强. 从 BET 数据分析, 也可以得出上述结论.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] SUI Ming-Hao(隋铭皓), MA Jun(马军), SHENG Li(盛力). Modern Chemical Industry(现代化工)[J], 2005, **25**(8): 31—37
- [ 2 ] Imhoff D. W., Simeral L. S., Sangokoya S. A., *et al.*. Organometallics[J], 1998, **17**(10): 1941—1945
- [ 3 ] Bhatkhande D. S., Pangarkar V. G., Beenackers A. A. C. M.. J. Chem. Tech. Biotechnol. [J], 2002, **77**: 102—116
- [ 4 ] Yawalkar A. A., Bhatkhande D. S., Pangarkar V. G., *et al.*. J. Chem. Tech. Biotechnol. [J], 2001, **76**: 363—370
- [ 5 ] Dhananjay S. Bhatkhande, Sanjay P. Kamble, Sudhir B. Sawant. J. Chem. Eng. [J], 2004, **102**: 283—290
- [ 6 ] SHI Jin-E(石金娥), YAN Ji-Chang(闫吉昌), WANG Yue-Hong(王悦红), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(8): 1513—1517
- [ 7 ] Sugita M., Tsuji M., Abe M. B.. Chem. Soc. Jpn. [J], 1990, **63**: 1978—1982
- [ 8 ] Nian J. N., Teng H.. J. Phys. Chem. B[J], 2006, **110**: 4193—4198
- [ 9 ] Tsai C. C., Teng H.. Chem. Mate. [J], 2004, **16**: 4352—4355
- [ 10 ] Dhananjay S. B., Sanjay P. K., Sudhir B. S., *et al.*. Chemical Engineering[J], 2004, **102**: 283—290

## Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Nanotubes and Their Photocatalytic Property for Nitrobenzene Degradation

SHI Jin-E, YAN Ji-Chang\*, SHANG Shu-Xia, CHEN Da-Wei, WANG Yue-Hong,  
YAN Fu-Cheng, XUE Jing, CHU Li-Wei, SU Li-Min

(College of Urban and Environmental Sciences, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

**Abstract** By changing the parameters of reaction and controlling the conditions of reaction, the spheres TiO<sub>2</sub> nanoparticles whose particles size can be controlled and nanotubes whose aspect ratio and surface areas are larger were synthesized *via* the hydrothermal method. The products were characterized with XRD, TEM, SAED and BET. For testing the photocatalysis performance of the products, we took the nitrobenzene solution with a high concentration as the water sample, completed a series of optimizing experiments for enhancing efficiency of the degradation and comparable experiments of photocatalysis degradation. By reviewing these parameters: the original concentration of the nitrobenzene solution, TiO<sub>2</sub> loading, pH of the solution, we found that the effect of degradation was the best when the concentration of the nitrobenzene solution was 300 mg/L, TiO<sub>2</sub> loading was 0.4 g/L, the pH of the solution was 6—7. By comparable experiments, we found that the photocatalysis performance of nanotubes is better than spheres titania nanoparticles because of the specific surface areas of nanotubes is larger. After 3 h irradiation by artificial ultraviolet light, the rate of degradation could reach over 90%, About 3.5 h irradiation by artificial ultraviolet light, nitrobenzene almost could be degraded completely.

**Keywords** TiO<sub>2</sub> nanoparticles; TiO<sub>2</sub> nanotubes; Nitrobenzene; Degradation

(Ed.: V, I)