

光沉积法抑制二氧化钛晶须光活性

文高飞, 杨祝红, 李伟, 冯新, 陆小华

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要:报道了一种 TiO₂ 晶须光活性的钝化方法. 对钝化前后 TiO₂ 晶须的稳定性、分散性进行了考察. 结果表明, TiO₂ 晶须经过光沉积方法钝化后, 光活性仅为初始值的 10% 左右, 而且其稳定性良好, 即使经过超声振荡、有机溶剂清洗及高温煅烧, 都不会影响其钝化效果; 同时通过光学显微镜观察和沉降实验证实, 其分散性也得到了明显提高. 对钝化前后 TiO₂ 晶须进行 XRD, BET 和酸洗液的 ICP 分析, 初步得到钝化机理是碳酸钙沉积在 TiO₂ 晶须的表面, 降低了其光化学活性.

关键词: TiO₂ 晶须; 光活性; 抑制; 稳定性; 分散性

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)06-1159-04

1 前言

TiO₂ 不仅是一种性能优异的光催化材料, 同时也是一种用途十分广泛的无机化工产品, 广泛用于化妆品、纺织、涂料、颜料、造纸等行业^[1]. 作为一种无机材料, 使用时其光活性不但会引起皮肤老化, 而且也会引起材料变质或变色等. 因此, 在以上的实际应用中必须对 TiO₂ 进行表面处理以抑制其光化学活性^[2,3].

近年来, 国内外学者在对 TiO₂ 光活性抑制方面做了大量的工作^[4-7], 主要是通过无机包覆的方法在 TiO₂ 表面包覆 SiO₂, Al₂O₃ 或 SiO₂/Al₂O₃ 等, 使其与周围介质形成一道屏障, 从而抑制 TiO₂ 的光活性, 提高产品的应用性能, 提高分散性、抗粉化性、保色性、耐候性和光学稳定性^[2]. 但目前国内 TiO₂ 无机包覆方法工艺复杂、成本较高, 无法与国外竞争^[8].

TiO₂ 晶须作为一种特殊形态, 其生产工艺简单、投资少, 而其诸多性能与 TiO₂ 相当^[9-12]. 熊英等^[13]通过实验发现, 钛基晶须在作为塑料添加剂时, 可以增强塑料的韧性, 改善塑料的力学性能; 贾巧英等^[14]认为晶须是一种高强度、高模量、耐热、耐磨的高性能新型增强材料, 将其应用于涂料中, 除可以提高涂层强度, 还可增加其厚度, 提高涂层的耐用性. 可见, TiO₂ 晶须不但具有 TiO₂ 的诸多优异性能, 而且还具有晶须的增强韧性、提高材料强度、改善材料耐磨性等功能. 因此 TiO₂ 晶须应用于涂料、陶瓷、塑料等行业有着诱人的前景.

本工作通过光沉积方法对 TiO₂ 晶须进行钝化处理,

并通过对甲基橙的光催化降解能力来评价 TiO₂ 晶须的光活性抑制效果, 同时对钝化 TiO₂ 晶须的稳定性、分散性进行了考察, 最后通过对钝化前后 TiO₂ 晶须的 XRD, BET 及 ICP 表征来分析钝化机理.

2 实验

2.1 主要原料、试剂和仪器

TiO₂ 晶须(通过四钛酸钾晶须和盐酸溶液进行离子交换制得)^[10], 自来水([Ca²⁺]=1.18×10⁻³ mol/L, [Mg²⁺]=3.29×10⁻⁴ mol/L, pH=6.8), 盐酸(分析纯, 上海化学试剂有限公司), 甲基橙(指示剂, 上海化学试剂有限公司).

电感耦合等离子发射光谱仪(ICP, Optima 2000DV, PerkinElmer Instrument, 分析谱线波长 214.423 nm, 检测限 0.03 mg/L), 用于分析溶液中钙、镁离子的浓度; KQ2200 超声波振荡器(昆山市超声仪器有限公司), 用于超声分散 TiO₂ 晶须水溶液; UV-2802S 型紫外-可见分光光度计(上海尤尼科仪器有限公司), 用于表征溶液中甲基橙的浓度及 TiO₂ 晶须水溶液的透光率; 光学显微镜(Cambridge Instruments Galen III 型), 用于观察钝化前后 TiO₂ 晶须在水中的分散情况.

2.2 钝化 TiO₂ 晶须的制备

在 XPA-II 光化学反应器(南京胥江机电厂)中加入 1000 mL 自来水, 加入 1 g TiO₂ 晶须, 随后向其中以 10 mL/min 的速率鼓入 CO₂ 气体并打开中压汞灯(中心光源功率 300 W, 主波长 365 nm), 在磁力搅拌下光照 30 min 后关闭中压汞灯. 溶液过滤, 在 110 °C 条件下烘干得到钝化 TiO₂ 晶须.

收稿日期: 2007-03-20, 修回日期: 2007-05-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20246002, 20236010); 江苏省环保科技发展基金资助项目(编号: 2005001-2); 中石油技术开发基金资助项目(编号: W06-03C-01-03-02)

作者简介: 文高飞(1981-), 男, 江苏省赣榆县人, 硕士研究生, 主要从事材料的合成与应用研究; 陆小华, 通讯联系人, Tel: 025-83588063, E-mail: xhlu@njut.edu.cn.

2.3 钝化 TiO₂ 晶须的表征

2.3.1 X 射线粉末衍射

X 射线粉末衍射(XRD)在 Rigaku D/Max-RA 型 X 射线衍射仪上进行, 采用 Cu K α 射线($\lambda=0.154178$ nm), Ni 滤波片, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 测试范围 $2\theta=5^\circ\sim 60^\circ$.

2.3.2 BET 表征

样品的比表面积和孔径分布用 BELSORP II 型比表面积和孔径测定仪测定, 采用低温液氮吸附/脱附技术, 测量前样品在 150 °C 脱气 4 h. 比表面积(S_{BET})用 BET 法计算, 从氮脱附等温线上相对压力为 0.99 处得到孔容(V_p), 孔径分布从脱附等温线计算, 采用 BJH 法.

2.4 钝化 TiO₂ 晶须的光活性评价及稳定性考察

在光化学反应器中用去离子水配制浓度为 0.01 g/L 的甲基橙溶液, 随后加入 TiO₂ 晶须使其浓度为 0.5 g/L, 打开中压汞灯(中心光源功率 300 W)进行光催化降解, 每 5 min 取样过滤后用紫外-可见分光光度计分析溶液中甲基橙的浓度.

为考察钝化晶须的稳定性, 分别对钝化前后的 TiO₂ 晶须采用超声、高温煅烧、醇洗及酸洗等方法进行处理.

取 0.5 g 钝化 TiO₂ 晶须放于烧杯中, 加入 50 mL 去离子水, 超声清洗 2 h, 备用.

分别取钝化和新鲜 TiO₂ 晶须各 5 g, 450 °C 煅烧 2 h, 升温速率 5 °C/min, 备用.

取 0.5 g 钝化 TiO₂ 晶须放于烧杯中, 加入 50 mL 无水乙醇, 磁力搅拌 2 h 后过滤烘干, 备用.

取钝化和新鲜 TiO₂ 晶须各 1 g, 经 50 mL 1 mol/L 盐酸洗 4 h, 过滤, 滤液经 ICP 分析, 滤饼 110 °C 烘干, 备用.

3 结果与讨论

3.1 钝化前后 TiO₂ 晶须光活性的变化

通过考察钝化前后 TiO₂ 晶须在光化学反应器中降

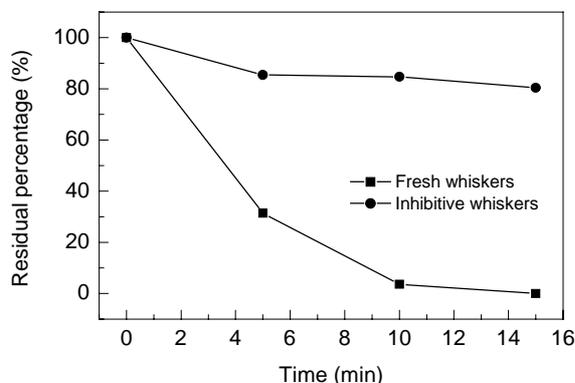


图1 钝化前后二氧化钛晶须光活性的变化
Fig.1 Photocatalytic activity of the titania whiskers under different conditions

解甲基橙的能力来判断其光活性变化情况. 图 1 反映了甲基橙在溶液中的残留率($C/C_0 \times 100\%$)随光照时间的变化情况. 从图可以看出, 新鲜 TiO₂ 晶须经过 10 min 左右可以把初始浓度 C_0 为 0.01 g/L 的甲基橙彻底降解, 而钝化 TiO₂ 晶须在同样的条件下经过 10 min 光催化, 只降解了 10% 左右, 可见本工作抑制 TiO₂ 晶须光活性的方法效果很好.

3.2 钝化前后 TiO₂ 晶须的表征

3.2.1 X 射线粉末衍射

图 2 是 TiO₂ 晶须钝化前后 XRD 晶型的变化情况. 从图可以看出, 钝化前后 TiO₂ 晶须的晶型没有任何变化, 说明光沉积钝化方法并没有破坏 TiO₂ 晶须的晶型结构, 仍然保持原有的锐钛矿结构.

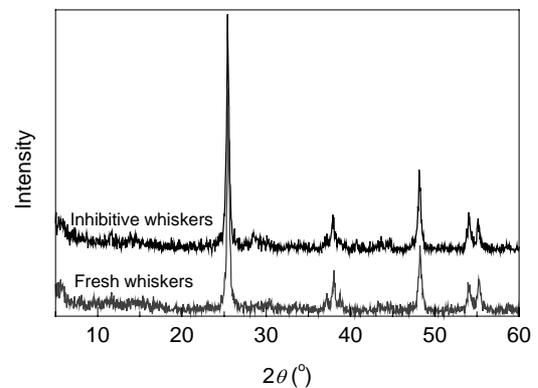


图2 钝化前后二氧化钛晶须 X 射线粉末衍射谱
Fig.2 XRD patterns of titania whiskers before and after passivation

3.2.2 BET

分析了钝化前后 TiO₂ 晶须的比表面积 S_{BET} 、平均孔径 D_{BJH} 及孔容 V_p 的变化, 结果见表 1. 从表可以看出, 钝化前后 TiO₂ 晶须的比表面积、平均孔径及孔容基本没有变化, 说明光沉积方法对 TiO₂ 晶须的钝化并没有改变 TiO₂ 晶须的孔结构.

表 1 TiO₂ 晶须比表面积、平均孔径及孔容的变化

Table 1 Textural properties of the titania whiskers

Sample	S_{BET} (m ² /g)	D_{BJH} (nm)	V_p (cm ³ /g)
Fresh titania whiskers	33.15	20.70	0.172
Inhibitive titania whiskers	37.36	21.71	0.203

3.3 钝化 TiO₂ 晶须的稳定性

丧失光活性的 TiO₂ 可通过水洗、煅烧、有机溶剂清洗或酸洗等方法使其光活性得到恢复^[15-17]. 本工作采用超声清洗、高温煅烧、醇洗及酸洗等方法考察钝化 TiO₂ 晶须的稳定性. 表 2 是钝化 TiO₂ 晶须经以上 4 种方法处理后光催化降解 15 min 时溶液中甲基橙的残留率. 表 2 显示, 超声处理、高温煅烧及醇洗并没有提高钝化

TiO₂ 晶须的光活性, 经过处理后的光活性仍然保持与钝化前一致. 从这点可以看出, 通过光沉积钝化方法所得的 TiO₂ 晶须稳定性良好, 光活性不容易恢复. 但钝化 TiO₂ 晶须经盐酸酸洗后, 光活性又恢复到以前的能力,

即钝化 TiO₂ 晶须并不耐强酸.

3.4 钝化前后 TiO₂ 晶须的分散性考察

在材料成型、涂料制备等工业领域, 产品的性能在很大程度上依赖于 TiO₂ 的分散程度. 而 TiO₂ 本身的强极性和颗粒的微细化使其不易在非极性介质中分散, 在极性介质中易于凝聚, 直接影响 TiO₂ 的工业用途. 因此, 改善 TiO₂ 在水中的分散性具有极其重要的意义.

通过光学显微镜对 TiO₂ 晶须在水中的分散情况进行了分析. 取等量钝化前后的 TiO₂ 晶须分别加入到等体积去离子水中, 超声分散 30 min. 滴 1 滴上层液到载玻片上, 压紧盖玻片, 用滤纸吸干多余水分, 放在光学显微镜上观察. 图 3 是钝化前后 TiO₂ 晶须在水中分散情况的光学显微镜照片.

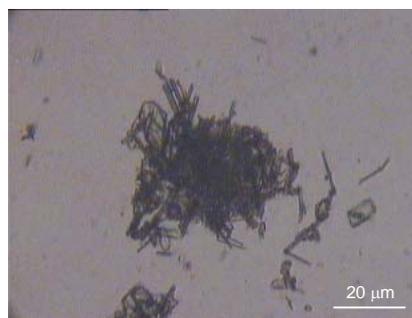
表 2 钝化 TiO₂ 晶须的稳定性

Table 2 Stability of the inhibitive titania whiskers with and without photocatalytic degradation

Sample	Residual chroma of Methyl Orange (%)	
	Without photocatalytic degradation	Photocatalytic degradation 15 min
Titania whiskers	100	0.245
Inhibitive whiskers	100	80.4
Washing with water	100	81.5
Calcination	100	79.8
Washing with ethanol	100	79.6
Washing with HCl	100	1.13



(a) Inhibitive whiskers



(b) Fresh whiskers

图 3 TiO₂ 晶须在水中的分散情况

Fig.3 The dispersion of titania whiskers in the water

从图 3(b)可见, 由于新鲜 TiO₂ 晶须具有较大的比表面积和较高的表面能, 所以在水中很容易发生团聚. 而图 3(a)中钝化 TiO₂ 晶须分散性很好, 没有发生团聚.

酸洗可提高钝化 TiO₂ 晶须光活性及 ICP 分析结果, TiO₂ 晶须光活性降低是因为碳酸钙沉积在 TiO₂ 晶须表面.

TiO₂ 在水中的分散性可以通过沉降实验考察^[18,19]. 本工作用此方法再次考察了钝化前后 TiO₂ 晶须的分散性. 称取等量钝化前后的 TiO₂ 晶须样品分别加入到等体积的去离子水中, 使其浓度均为 0.5 g/L, 超声振荡 15 min, 静置, 分别测量沉降不同时间的上层液的透光率, 结果见图 4.

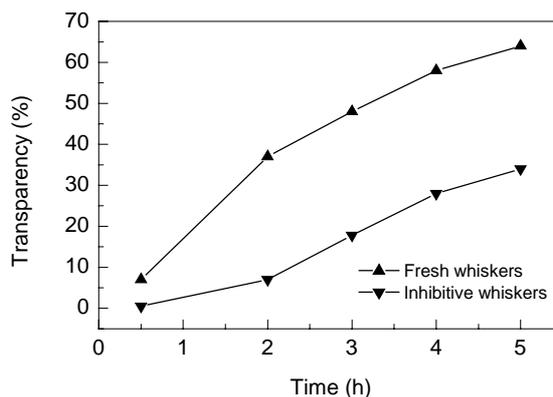


图 4 钝化前后 TiO₂ 晶须悬浮液的透光率随沉降时间的变化
Fig 4 Transparency variation of titania whiskers-water suspensions with time

黄苏萍等^[20]认为, 原始浓度相同时, 透光率越差, 表明悬浮液越稳定、分散性越好. 从图 4 可以看出, 钝化 TiO₂ 晶须在同一沉降时间时的透光率明显比新鲜 TiO₂ 晶须小, 说明钝化 TiO₂ 晶须经充分分散后在水中的再团聚趋势明显减小, 即在水中的稳定性、分散性得到了很大的改善.

表 3 酸洗后溶液的 ICP 分析结果

Table 3 The results of the ICP analysis

Sample	Ca ²⁺ concentration (mol/L)	Mg ²⁺ concentration (mol/L)
Fresh titania whiskers	6.53×10 ⁻⁵	Undetectable
Inhibitive titania whiskers	1.07×10 ⁻³	Undetectable

3.5 钝化原因的分析与讨论

钝化 TiO₂ 晶须经盐酸洗后光活性得到恢复, 对钝化前后 TiO₂ 晶须的酸洗液进行 ICP 分析, 结果见表 3, 表明相对于新鲜 TiO₂ 晶须, 钝化 TiO₂ 晶须经盐酸酸洗后, 洗液中钙离子浓度增加很多. 根据钝化工艺、盐酸

3.6 碳酸钙形成机理探讨

从 ICP 分析结果可以看出,钝化晶须酸洗液中钙离子浓度比新鲜晶须多 1.005×10^{-3} mol/L,多出的部分全由 TiO₂ 晶须表面的碳酸钙产生,即碳酸钙物质的量为 5.025×10^{-5} mol,则 1 g TiO₂ 晶须表面覆盖的碳酸钙质量为 0.5025 mg,由此可以计算出碳酸钙在 TiO₂ 晶须表面的覆盖率为 0.05% 左右。

Iwasawa 等^[21]通过 STM 和 NC-AFM 分析证实,在活性降低的 TiO₂(110)面上有 CO₃²⁻存在;而 Nerlov 等^[22]详细报道了在紫外光照下 CO₂ 在 TiO₂(110)面上形成 CO₃²⁻的过程。所以本工作认为 TiO₂ 晶须表面形成碳酸钙的机理为 TiO₂ 晶须在紫外光照下表面产生光生电子,使表面吸附的 CO₂ 转变成 CO₃²⁻,进而与溶液中的 Ca²⁺ 离子在 TiO₂ 晶须表面产生 CO₃²⁻处形成碳酸钙沉淀。

4 结论

(1) 通过光沉积方法所得的钝化 TiO₂ 晶须光活性大幅降低,下降接近 90%。

(2) 钝化 TiO₂ 晶须分散性得到了很大的提高,而且稳定性很好,光活性不容易恢复,超声处理、高温煅烧及有机溶剂超声处理都不会对其光活性产生影响。

(3) 钝化原因是碳酸钙沉积在 TiO₂ 晶须的表面,从而降低了其光活性。

参考文献:

- [1] 丁延伟,范崇政. 纳米二氧化钛表面包覆的研究 [J]. 现代化工, 2001, 21(7): 18-22.
- [2] 刘华,胡文启. 钛白粉的生产和应用 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1992. 60-86.
- [3] 陈朝华. 钛白粉生产技术问答 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 192-208.
- [4] 崔爱莉,王亭杰,金涌. TiO₂ 表面包覆 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的机理和结构分析 [J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(11): 1727-1729.
- [5] Gesenhues U. Al-doped TiO₂ Pigments: Influence of Doping on the Photocatalytic Degradation of Alkyd Resins [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2001, 139(2/3): 243-251.
- [6] 覃操,王亭杰,金涌. 液相沉积法制备 TiO₂ 颗粒表面包覆 SiO₂ 纳米膜 [J]. 物理化学学报, 2002, 18(10): 884-889.

- [7] Ulrich Gesenhues. Coprecipitation of Hydrated Alumina and Silica with TiO₂ Pigment as Substrate [J]. J. Colloid Interface Sci., 1994, 168(2): 428-436.
- [8] 张淑霞,李建保,张波,等. TiO₂ 颗粒表面无机包覆的研究进展 [J]. 化学通报, 2001, (2): 71-75.
- [9] Bao N Z, Feng X, Yang Z H, et al. Highly Efficient Liquid-phase Photooxidation of an Azo Dye Methyl Orange over Novel Nanostructured Porous Titanate-based Fiber of Self-supported Radially Aligned H₂Ti₈O₁₇·1.5H₂O Nanorods [J]. Environ. Sci. Technol., 2004, 38(9): 2729-2736.
- [10] He M, Lu X H, Feng X, et al. A Simple Approach to Mesoporous Fibrous Titania from Potassium Ditanate [J]. Chem. Commun., 2004, 19: 2203-2204.
- [11] 杨祝红,暴宁钟,刘畅,等. 二氧化钛纤维的制备及其光催化活性研究 [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(7): 1371-1374.
- [12] 杨祝红,暴宁钟,郑仲,等. 用溶剂热处理法制备 TiO₂ 纤维及其光催化降解甲基橙的活性 [J]. 催化学报, 2002, 23(6): 539-542.
- [13] 熊英,陈光顺,郭少云. 聚氯乙烯/钛酸钾晶须复合材料性能的研究 [J]. 塑料工业, 2004, 32(7): 32-35.
- [14] 贾巧英,马晓燕,梁国正,等. 晶须及其在材料中的应用 [J]. 高分子通报, 2002, (6): 71-78.
- [15] Cao L X, Gao Z, Suib S L, et al. Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO₂ Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration [J]. J. Catal., 2000, 196(2): 253-261.
- [16] Shang J, Zhu Y F, Du Y G, et al. Comparative Studies on the Deactivation and Regeneration of TiO₂ Nanoparticle in Three Photocatalytic Oxidation Systems: C₇H₁₆, SO₂ and C₇H₁₆-SO₂ [J]. J. Solid State Chem., 2002, 166: 395-399.
- [17] 王辉,刘仲毅,师瑞娟,等. 用于苯选择加氢制环己烯的非晶态合金 Ru-La-B/ZrO₂ 催化剂的失活与再生 [J]. 催化学报, 2005, 26(5): 407-411.
- [18] 陈云,冯其明,陈运道,等. 超细二氧化钛在水溶液中分散性研究 [J]. 颗粒制备与处理, 2004, (5): 23-25.
- [19] 邹建,高家诚,王勇,等. 纳米 TiO₂ 表面包覆致密 SiO₂ 膜的试验研究 [J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(1): 71-73.
- [20] 黄苏萍,张清岑. 超微 SiO₂ 的分散机理 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 522-526.
- [21] Iwasawa Y, Onishi H, Fukui K, et al. The Selective Adsorption and Kinetic Behavior of Molecules on TiO₂(110) Observed by STM and NC-AFM [J]. Faraday Discuss., 1999, 114: 259-266.
- [22] Nerlov J, Christensen S, Weichel S, et al. A Photoemission Study of the Coadsorption of CO₂ and Na on TiO₂(110)-(1×1) and -(1×2) Surfaces: Adsorption Geometry and Reactivity [J]. Surf. Sci., 1997, 371: 321-336.

Inhibition of Photocatalytic Activity of Titania Whiskers with Ultraviolet Deposition

WEN Gao-fei, YANG Zhu-hong, LI Wei, FENG Xin, LU Xiao-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

Abstract: A method for the inhibition of photocatalytic activity of the titania whiskers was reported in the paper. The stability and dispersion behavior of the passivated titania whiskers were studied. The results show that the photocatalytic activity of the passivated titania whiskers is only 10% of fresh titania whiskers, and the stability and dispersion behavior of the passivated titania whiskers are better than those of fresh titania whiskers. Even if calcined or washed by organic solvent and inorganic solvent in ultrasonic cleaner, the photocatalytic activity of the passivated titania whiskers cannot be changed. XRD, SEM and ICP techniques were used to characterize the passivated titania whiskers. The results suggest that the main reason of the inhibition is calcium carbonate deposition on the surface of titania whiskers.

Key words: titania whiskers; photocatalytic activity; inhibition; stability; dispersion behavior