

文章编号: 1007- 2985(2010) 05- 0093- 03

# TD<sub>2</sub> 纳米纤维的制备及其对刚果红的光催化降解性能\*

蒋剑波<sup>1, 2</sup>, 欧阳玉祝<sup>1</sup>, 田方华<sup>1</sup>, 周志刚<sup>1</sup>

(1 吉首大学化学化工学院, 湖南 吉首 416000 2 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 以 TD<sub>2</sub> 粉体为前驱体, 用水热法制备了 TD<sub>2</sub> 纳米纤维, 用扫描电镜、x- 衍射和红外光谱对产物进行了表征, 考查了合成产物对刚果红溶液的光催化降解性能. 结果表明: 合成产物属锐钛矿相 TD<sub>2</sub>, 产物结晶完好; TD<sub>2</sub> 粉体和纤维对刚果红水溶液的降解率分别为 89. 1% 和 97. 4%.

**关键词:** 二氧化钛; 水热法; 纤维; 光催化

**中图分类号:** TB383

**文献标志码:** B

20 世纪 90 年代以来, 高级氧化技术应用于环境污染治理已引起了人们普遍关注, 其中: TD<sub>2</sub> 作为一种性能稳定、高效无毒的光降解催化剂, 广泛应用于水处理、气体净化、自清洁及光解制氢新材料等环保和能源领域<sup>[1-3]</sup>. TD<sub>2</sub> 纤维的主要制备方法有钛酸盐晶须脱碱法、溶胶- 凝胶法、水热法、溶剂热法等<sup>[4-5]</sup>. 到 20 世纪 90 年代, 水热法作为制备优质纳米陶瓷粉体的技术, 得到了迅速的发展, 很快成为 TD<sub>2</sub> 晶须的主要制备技术之一.

王福平<sup>[6]</sup>等制备了 TD<sub>2</sub> 纤维, 并用于催化剂降解饮用水中的腐殖质, 腐殖质去除率达 97%. 杨祝红<sup>[7]</sup>等研究了 TD<sub>2</sub> 纤维对甲基橙的降解能力, 发现当 TD<sub>2</sub> 纤维质量浓度达到 1. 0 g · L<sup>-1</sup> 时, 对甲基橙的脱色效果最佳. 由此可见, TD<sub>2</sub> 纤维比 TD<sub>2</sub> 粉末具有更高的光催化降解活性, 且回收利用率高. 笔者采用水热法合成 TD<sub>2</sub> 纤维, 考查合成产物对刚果红水溶液的光催化降解性能, 以期对印染废水的治理提供理论依据.

## 1 实验部分

### 1. 1 实验仪器和试剂

1. 1. 1 实验仪器 S- 3400 型扫描电镜 (日本电子公司); Y- 2000 型 X 射线衍射仪 (中国丹东射线仪器有限公司); WGH- 340A 红外分光光度计 (天津市港东科技有限公司); UV- 2450 紫外分光光度计 (日本岛津公司); DF- 101S 集热式恒温磁力搅拌器 (郑州长城工贸有限公司); SRJX- 4- 13 箱式电阻炉 (天津泰斯特有限公司); 光催化反应器 (自制).

1. 1. 2 实验试剂 酞酸丁酯 (分析纯, 天津市化学试剂三厂); 氢氧化钾 (分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心); 无水乙醇 (分析纯, 长沙安泰精细化工实业有限公司); 盐酸 (分析纯, 长沙方华化工有限公司试剂厂); 三乙胺 (分析纯, 天津市光复精细化工研究所); 十六烷基三甲基溴化胺 (分析纯, 天津市博迪化工有限公司); 刚果红 (分析纯, 天津市化学试剂三厂).

### 1. 2 实验方法

1. 2. 1 TD<sub>2</sub> 粉体的制备 将 10. 01 mL 钛酸丁酯在搅拌条件下逐滴加到 18. 5 mL 无水乙醇中, 加 0. 5 mL

\* 收稿日期: 2010- 05- 20

基金项目: 湖南省科技厅科技计划项目 (2007GK3060); 湖南省大学生研究性学习与创新性实验计划项目 (2010)

作者简介: 蒋剑波 (1970- ), 男, 吉首大学化学化工学院副教授, 博士生, 主要从事先进功能材料研究.

盐酸,混合均匀得到透明溶液 A.另取 0.5 g 十六烷基三甲基溴化铵溶于 3.16 mL 去离子水中形成均匀溶液,将溶液逐滴加到 27.7 mL 无水乙醇中得溶液 B.搅拌下将溶液 A 逐滴加到溶液 B 中.搅拌一段时间后得到稳定的黄色溶胶.用三乙胺作沉淀剂,调节溶胶的 pH 值到 7,继续搅拌 2 h 过滤,滤饼用去离子水洗涤 3 次,置于 80 °C 干燥箱中干燥 10 h 得  $\text{TlO}_2$  粉末.最后,将粉末在 200、550、800 °C 下进行煅烧.

1.2.2  $\text{TlO}_2$  纤维的制备 分别将不同煅烧温度下得到的  $\text{TlO}_2$  粉末与浓度为 10 mol/L 的 KOH 溶液以一定比例搅拌混合后装入反应釜内,将反应釜放入加热炉内,150 °C 下处理 72 h 反应后取出沉淀物,先用蒸馏水进行超声洗涤,然后用 0.5 mol/L HCl 酸化,待  $\text{K}^+$  完全被  $\text{H}^+$  置换出来后,再用蒸馏水洗涤至中性 (pH 值为 7).过滤后于 80 °C 下烘干,再经过 200、550、800 °C 煅烧得  $\text{TlO}_2$  纤维.

1.2.3  $\text{TlO}_2$  纤维的表征 样品的物相用 Y-2000 转靶 X-射线衍射仪在 5~80° 范围内扫描测定  $\text{TlO}_2$  晶相结构. Cu 靶的工作管电压为 30 kV,管电流为 20 mA.样品形貌用扫描电镜分析,工作条件为加速电压 100 kV.并测定样品的红外光谱.

1.2.4 光催化降解实验 (1) 刚果红标准曲线的绘制.精确称取刚果红标准样品 6.9868 mg 用水溶解,并定容到 100 mL,制得 69.868 mg/L 刚果红标准溶液,并将其稀释成不同梯度,用紫外可见分光光度计测定 498 nm 处的吸光度,绘制标准曲线.实验结果用计算机进行线性回归得回归方程和相关系数为  $A = 0.0684C (R^2 = 0.9971)$ .

(2) 刚果红溶液的光催化降解实验.如图 1 安装光催化装置,以质量浓度为 4.0 mg/L 刚果红水溶液为反应液,在 358 nm 紫外光照射下,每间隔一定时间测定溶液的吸光度,代入回归方程中,计算刚果红溶液浓度,按

$$\text{刚果红降解率} = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100\%$$

计算降解率.其中:  $C_0$  为反应时间为 0 时刚果红溶液质量浓度 (g/L);  $C_i$  是为反应时间为  $i$  时刚果红溶液质量浓度 (g/L).

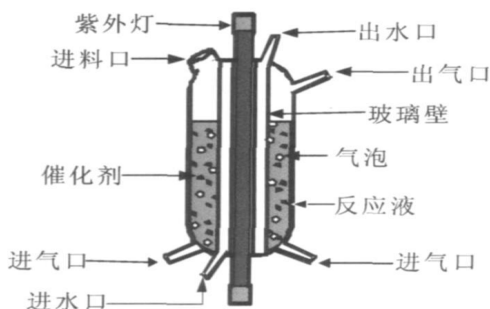


图 1 光催化反应装置示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{TlO}_2$ 纤维的 SEM 形貌分析

对 200、550、800 °C 煅烧制得的  $\text{TlO}_2$  纤维做 SEM 形貌分析,结果如图 2 所示.

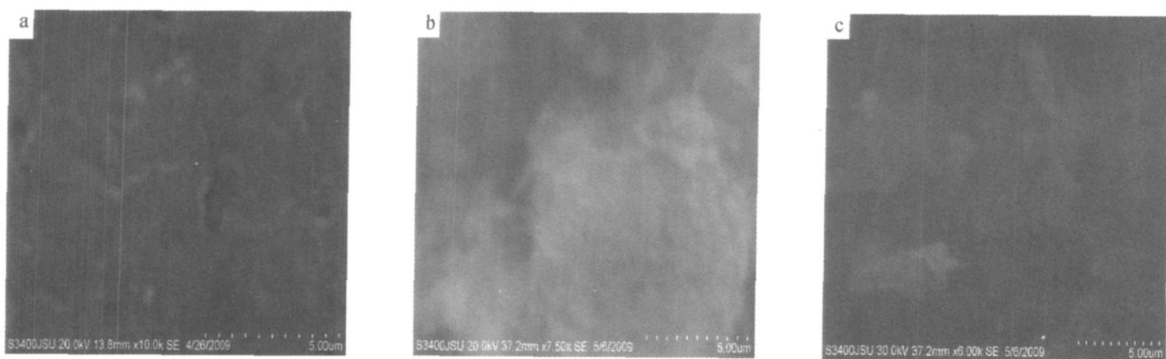


图 2 200 °C (a)、550 °C (b) 和 800 °C (c) 煅烧制得的  $\text{TlO}_2$  纤维的扫描电镜图

扫描电镜图表明: 200 °C 煅烧得到的  $\text{TlO}_2$  纤维的形态不明显.可能是煅烧温度较低导致  $\text{TlO}_2$  粉末活性不高. 550 °C 下煅烧得到的  $\text{TlO}_2$  纤维,其表面有明显的一层毛刺.这表明有  $\text{TlO}_2$  纤维生成. 800 °C 下煅烧得到的  $\text{TlO}_2$  纤维有明显的结块现象,可能是煅烧温度太高导致粉末烧结、团聚,从而影响  $\text{TlO}_2$  纳米纤维的生成.

## 2.2 $\text{TiO}_2$ 纤维的晶型结构和化学组成分析

不同煅烧温度下制得的  $\text{TiO}_2$  纤维的 XRD 图见图 3 从图 3 可看出, 随焙烧温度的升高, XRD 衍射峰强度逐渐增强. 这表明  $\text{TiO}_2$  纤维的结晶度提高, 且随焙烧温度的升高, 晶相的组成经历了从纯锐钛矿型到混合晶型(锐钛矿型 + 金红石型)转化的过程. 当焙烧温度为  $200\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{TiO}_2$  纤维为纯锐钛矿, 焙烧温度为  $550\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{TiO}_2$  纤维转变成混合晶型(锐钛矿型 + 金红石型), 且结晶度较高. 根据 Sherrer 和 Quantitates 公式计算可知, 随着热处理温度的升高, 晶粒尺寸增大, 锐钛矿型含量减小, 而金红石型的含量增大.

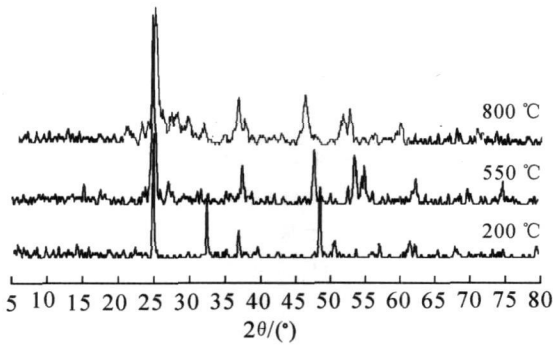


图 3 不同煅烧温度制得的  $\text{TiO}_2$  纤维的 XRD 图

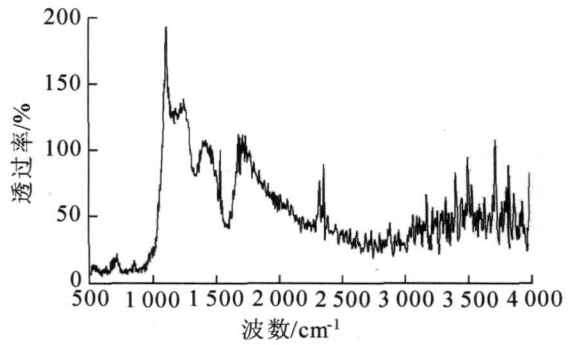


图 4  $\text{TiO}_2$  纤维的 IR 谱图

图 4 为  $550\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧得到的  $\text{TiO}_2$  纤维的 IR 谱图. 由图 4 可以看出,  $3050\text{ cm}^{-1}$  处是游离水的 O—H 伸缩振动峰,  $1650\text{ cm}^{-1}$  是结合水的 O—H 弯曲振动峰,  $1120\text{ cm}^{-1}$  是 Ti—O 键的伸缩振动峰,  $550\text{ cm}^{-1}$  是 Ti—O 键的伸缩振动峰.

## 2.3 $\text{TiO}_2$ 纤维对刚果红溶液的光催化降解活性实验

将  $550\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧得到的  $\text{TiO}_2$  纤维与自制的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  粉体于光催化反应器中进行刚果红溶液的紫外光催化降解实验, 结果如图 5 所示.

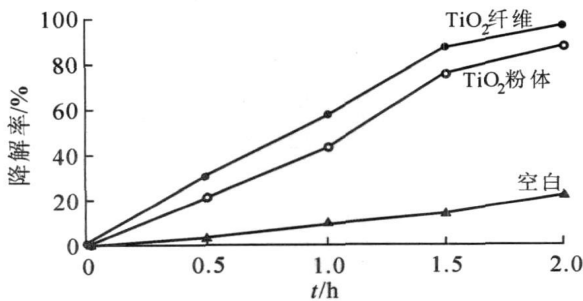


图 5  $\text{TiO}_2$  纤维与粉体对刚果红溶液的光催化活性比较

图 5 表明, 紫外光催化反应 2 h  $\text{TiO}_2$  粉体和纤维以及空白实验对刚果红溶液的降解率分别为 89.08%, 97.38% 和 21.925%.  $\text{TiO}_2$  纤维比粉体高 8.3%, 是空白试样的 4.44 倍. 这是因为纤维的比表面积和粉体相比大大增加, 由 XRD 分析得知,  $\text{TiO}_2$  纤维的粒径比  $\text{TiO}_2$  粉体稍小, 而粒径的降低会使电子和空穴的复合几率降低, 价带电位变得更正, 导带电位变得更负, 提高了氧化还原能力, 从而使得光催化活性增强.

## 3 结论

二氧化钛纤维是一种性能稳定、高效低毒、色度降解率高的环保型光降解催化剂, 具有较高的应用价值. 实验结果表明: 用水热法合成的  $\text{TiO}_2$  纤维, 主要衍射峰属锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ , 晶型良好. 用紫外光照射 2 h  $\text{TiO}_2$  纤维对刚果红水溶液的降解率比  $\text{TiO}_2$  粉体高出 8.3%, 是空白试样的 4.44 倍, 高达 97.39%.

## 参考文献:

- [1] FUJISHI M A, HONDA K. Electrochemical Photocatalysis of Water at a Semiconductor Electrode [J]. Nature, 1972, 238(5): 37-38.
- [2] KAN EK IKAM IYA, KENJITAN MOTO, TOSH NOBU YOKO. Preparation of  $\text{TiO}_2$  Fibres by Hydrolysis and Polycrystallization of  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$  [J]. Journal of Materials Science Letters, 1986, 5(4): 402-404.
- [3] JOHN H CAREY, JOHN LAWRENCE, HELLE M TOSNE. Photodegradation of PCB's in the Presence of Titanium Dioxide in Aqueous Suspensions [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1976, 16(6): 697-701.

(下转第 110 页)

- [8] 李俊, 苏晓红. 当议金融危机下我国服务外包产业的发展机遇 [J]. 对外经贸实务, 2009(10): 83-86
- [9] 周梦榕. 中国服务外包面临产业结构和服务层次升级契机 [EB/OL]. <http://www.hb.xinhuanet.com>, 2009-03-18

## Development Tendency of Service Outsourcing of China in Post-Financial-Crisis Era

LIDeyang YAO Zhirui

(Hunan College of Finance and Economics Changsha 410205, China)

**Abstract** The strong factors which drive the international service outsourcing development after financial crisis have triggered the readjustment and development in the business of service outsourcing. In China, the abundant low-cost human resource, well-developed manufacture, and the favorable policy environment will result in rapid development of service outsourcing business and the transformation of value chain from the low-end to the high-end.

**Key words** post-financial-crisis era; service outsourcing; development tendency

(责任编辑 易必武)

(上接第 95 页)

- [4] ISH KAWA T, YAMAOKA H, HARDA Y, et al. A General Process for in Situ Formation of Functional Surface Layers on Ceramics [J]. *Nature* 2002, 416: 64-67.
- [5] FUJIKI Y, OOTA Y. Production of Titanium Hydrate Fiber, Titanium Glass Fiber and Titanium Fiber. JP, 55-003371 [P]. 1980-01-11.
- [6] 王福平, 孙德智, 王俊辉, 等. 用纤维  $\text{TiO}_2$  作光催化剂降解饮用水中腐殖质 [J]. 高技术通讯, 1998(12): 21-24
- [7] 杨祝红, 暴宁钟, 刘畅, 等.  $\text{TiO}_2$  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

## Preparation of Titanium Dioxide Fiber and Its Photocatalysis Degradation Performance on Congo Red

JIANG Jian-bo<sup>1,2</sup>, OUYANG Yu-zhu<sup>1</sup>, TIAN Fang-hua<sup>1</sup>, ZHOU Zhigang<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou Hunan 416000, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract** Using  $\text{TiO}_2$  powders as precursor, the  $\text{TiO}_2$  nanometer fiber was prepared by hydrothermal reaction. The structure of the product was analyzed by SEM, XRD and IR. photocatalysis. The degradation performance of the synthetic product on Congo red was investigated. The results showed that the product was anatase  $\text{TiO}_2$  with good crystallization, and the degradation rate of Congo red by  $\text{TiO}_2$  powder and fibers were 89.1% and 97.4%, respectively.

**Key words**  $\text{TiO}_2$ ; hydrothermal method; fiber; photocatalysis

(责任编辑 易必武)