

研究论文

TiO₂ 纳米管的制备及对 O₃ 的催化性能

潘留明, 季 民, 王苗苗, 张 昕, 陆 彬

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 用水热法制备了高比表面积的 TiO₂ 纳米管, 通过 TEM、XRD 及 BET 进行物化表征, 试验得到外径 5~7 nm、壁厚 1 nm 左右、长 200~300 nm、比表面积 276 m²·g⁻¹ 的锐钛型 TiO₂ 纳米管。试验考察了 TiO₂ 纳米管的吸附性能及对 O₃ 的催化性能和本征反应动力学, 结果显示: 60 min 时 O₃/UV/TiO₂ 纳米管较 O₃/UV/P25 和 O₃/UV 对垃圾渗滤液的 COD 去除率分别提高了 20.83% 和 32.65%; 293 K 时 0.5 g TiO₂ 纳米管对 COD 的最大吸附量为 P25 的 1.34 倍, 对 COD 去除率贡献为 10.14%; 2 h 内 O₃/UV/TiO₂ 纳米管工艺的总反应表观速率常数 k 分别是 O₃/UV/P25 工艺的 1.19 倍和 O₃/UV 工艺的 1.80 倍; 得出两种催化工艺 $k-T$ 关系方程, 反应表观活化能 $E_{a,\text{nanotube}}$ 比 $E_{a,\text{P25}}$ 降低了 2.925 kJ·mol⁻¹。

关键词: 纳米管; 水热法; 催化臭氧化; 反应动力学; 表观活化能

中图分类号: TQ 426; O 643

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157(2007)11-2787-06

Preparation of titanium dioxide nanotube and its catalytic activity for ozonation

PAN Liuming, JI Min, WANG Miaomiao, ZHANG Xin, LU Bin

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Titanium dioxide nanotubes were prepared by the hydrothermal method, and characterized with TEM, XRD and BET. The anatase products, with an external diameter of 5—7 nm, a wall thickness of about 1 nm and a length of 200—300 nm, had a specific surface area of 276 m²·g⁻¹. Their adsorption of COD, catalytic activity and reaction kinetics for ozonation in landfill leachate solution were studied. The removal rate of COD by using O₃/UV/TiO₂ nanotubes in 60 minutes was 20.83% better than using O₃/UV/P25 (Degussa, Germany), and 32.65% better than using O₃/UV (Yingze Corp., China). In landfill leachate solution, the maximal absorption of COD on 0.5 g TiO₂ nanotubes, contributing 10.14% of the total COD removal rate, was 1.34 times as that on 0.5 g P25 at 293 K. The overall apparent rate constant of O₃/UV/TiO₂ nanotubes was 1.19 times as that of O₃/UV/P25, and 1.80 times as that of O₃/UV in 2 hours. Two equations between k and T were obtained, and the total apparent activation energy of O₃/UV/TiO₂ nanotubes was 2.925 kJ·mol⁻¹ less than that of O₃/UV/P25.

Key words: nanotube; hydrothermal method; catalytic ozonation; reaction kinetics; apparent activation energy

引 言

近年来, 催化臭氧法成为臭氧氧化领域的研究

热点, 它不但能提高臭氧的利用率, 还有助于产生氧化性更强的羟基自由基使处理能力增强。目前, 催化臭氧法常用的催化剂有 Fe²⁺[1]、Mn²⁺[1]、

2006-12-22 收到初稿, 2007-04-12 收到修改稿。

联系人及第一作者: 潘留明(1982—), 男, 博士研究生。

基金项目: 教育部天南大合作项目。

Received date: 2006-12-22.

Corresponding author: PAN Liuming. E-mail: liumingpan@126.com

Foundation item: supported by the Cooperative Item of Ministry of Education by Tianjin University & Nankai University.

Co^{2+} ^[2]、 MnO_2 ^[3]、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[4]、活性炭^[5]、超声波^[6]、 TiO_2 ^[7]等。其中， TiO_2 的研究报道多集中于纳米粉体、薄膜、掺杂的纳米粉体等方面，国内外对 TiO_2 纳米管作为 O_3 催化剂的研究尚无报道。 TiO_2 纳米管比纳米膜具有更大的比表面积，因而具有较高的吸附能力，可望提高 TiO_2 的光电转换效率、光催化性能，特别是如果能在管中装入更小的无机、有机、金属或磁性纳米粒子组成复合纳米材料，将会大大改善其光电、电磁及催化性能。

试验用水热法制备了无毒、高比表面积的 TiO_2 纳米管，将其作为臭氧催化剂进行研究，选择难生化降解的垃圾渗滤液作为目标物，考察了纳米管的吸附性能及其对 O_3 的催化性能、本征反应动力学。

1 试验部分

1.1 TiO_2 纳米管的制备

称取 1.0 g P25 (德国 Degussa)，加入到 16.0 ml 浓度 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中，磁力搅拌 0.5 h，移入聚四氟乙烯内衬的反应釜在 105 下反应 24 h，冷却到室温，蒸馏水洗涤至中性， $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸浸泡 0.5 h 后再次洗涤至中性，在一定温度 (60、105) 下干燥，马弗炉 400 煅烧 1 h，研磨即得^[8,9]。

1.2 试验仪器

JEOL JEM-100CX 型透射电子显微镜 (日本电子)；RD/MAX-RC 转靶 X 射线粉末衍射仪 (日本理学)；NOVA-2000 比表面及孔隙度分析仪 (美国康塔)；TOC-VCPH (日本岛津)；DHX-SS-1G 实验室用臭氧发生器 (哈尔滨久久电化学)；SC-15 数控超级恒温水槽 (上海新芝)。

1.3 试验装置

试验装置为自制圆柱形有机玻璃反应器，如图 1 所示，有效体积 1.63 L (除去紫外灯管)，高 35.0 cm，内柱直径 8.0 cm，保温层厚 1.5 cm。其中保温层由恒温水槽控制以调节反应温度，试验所用紫外灯功率为 11 W，KI 溶液瓶的作用是吸收尾气中的 O_3 。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 纳米管的表征

2.1.1 形貌与结构分析 试验制得的纳米管透射

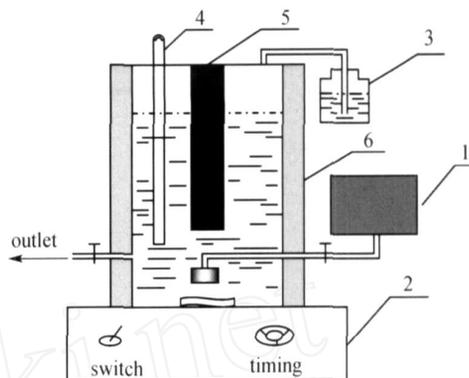


图 1 催化 O_3 处理垃圾渗滤液的试验装置

Fig. 1 Experimental apparatus for treatment of landfill leachate using catalytic ozonation

1—ozoniferous equipment; 2—blender with magnetic force; 3—flask of KI solution; 4—thermometer; 5—UV lamp; 6—layer of heat preservation

电镜 (TEM) 扫描结果如图 2 所示。由图 2 (a) 可以看出，原料 P25 为颗粒状，其粒径为 25 ~ 30 nm，分布较为均匀，有一定程度团聚现象；图 2 (b) 显示经 HCl 浸泡以及二次洗涤后形成外径 5 ~ 7 nm、壁厚 1 nm 左右、长 200 ~ 300 nm 的纳米管，形貌较好，呈中空，管端开口，结果符合 Andersson 等^[10]和 Kong 等^[11]提出的形成机理；图 2 (c) 和图 2 (d) 比较可见，60 干燥产物管径和管长与图 2 (b) 相比基本没有变化，而 105 干燥产物纳米管受到明显破坏，团聚现象较为严重，有向颗粒状转化的趋势，所以选择 60 为干燥温度；图 2 (e)、(f) 为最终产物形貌图，生成了大量形貌相似，管径 5 ~ 7 nm、壁厚 1 nm 左右、长 200 ~ 300 nm 的纳米管，说明 60 干燥所得的纳米管有很好的热稳定性。

2.1.2 XRD 表征 将原料 P25、60 干燥产物和 400 煅烧产物进行 XRD 分析，结果见图 3。图 3 曲线 a 表明原料 P25 为锐钛矿和金红石的混晶，以锐钛矿型晶相为主，有少量金红石相存在；曲线 b 显示 60 干燥产物只有 3 个峰值，其中 2 个为 $2\theta = 24.54$ 和 27.40° ，结合 XRD 的标准谱图， $23^\circ \sim 25^\circ$ 的衍射峰源于 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 结晶相的 (110) 面，而 $27^\circ \sim 30^\circ$ 的衍射峰则由 Na_2TiO_3 结晶相的 (111) 面产生，说明 P25 已经基本转化成 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 和少量 Na_2TiO_3 ；曲线 c 中的峰值均为 TiO_2 锐钛型晶相峰，得出 400 煅烧产物为锐钛型 TiO_2 纳米管。这与 Andersson 等^[10]和 Du 等^[12]研究结果及形成机理相一致。

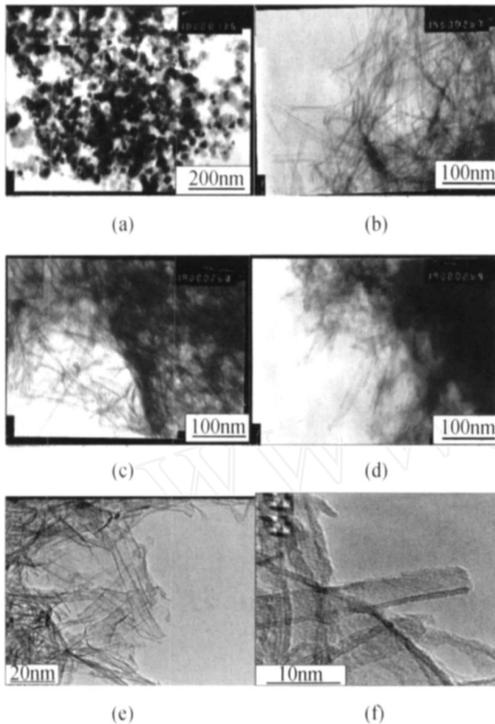


图 2 原料及不同阶段产物的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of raw material and different products in process

(a) P25; (b) dipped in HCl for 0.5 h; (c) dried at 60 °C; (d) dried at 105 °C; (e), (f) calcined at 400 °C

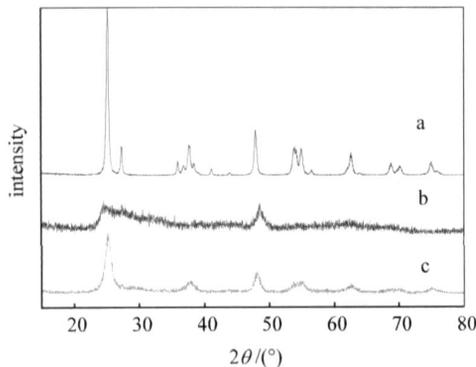


图 3 原料及不同阶段产物的 XRD 分析

Fig. 3 XRD analysis of raw material and different products in process

a—P25; b—dried at 60 °C; c—calcined at 400 °C

2. 1. 3 BET 表征 对原料 P25 和纳米管最终产物进行比表面积测定, 结果见表 1。

从表中可以看出, 纳米管的比表面积从原料 P25 的 50 m² · g⁻¹ 升高到了 276 m² · g⁻¹, 相关系数均在 0.9999 左右。原料 P25 为粒径 25 ~ 30 nm 的颗粒物, 而最终产物具有特殊的管状结构, 且管径仅 5 ~ 7 nm, 这是导致比表面积增加

表 1 比表面积测定结果

Table 1 Results of special surface areas

Sample	Special surface area/ m ² · g ⁻¹	R ²
P25	50	0.999895
nanotube	276	0.999970

200 m² · g⁻¹ 以上的主要原因。

2. 2 TiO₂ 纳米管对 O₃ 的催化性能

试验用水取自天津市双口垃圾填埋场厌氧出水, 稀释 4 倍后水质为: COD 320 ~ 410 mg · L⁻¹、TOC 83 ~ 140 mg · L⁻¹、色度 1100 倍左右。分别考察了 293 K 时 O₃/UV、O₃/UV/P25、O₃/UV/TiO₂ 纳米管对其的处理效果, 3 次试验取平均值, 结果见图 4。

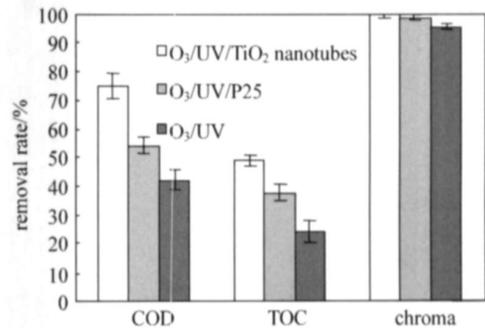


图 4 3 种工艺处理结果

Fig. 4 Results of three technics

(COD: 320—410 mg · L⁻¹; TOC: 83—140 mg · L⁻¹; chroma: about 1100; T: 293 K; TiO₂ nanotubes, P25: 0.5 g · L⁻¹; UV: 11 W; O₃: 6.704 mg · min⁻¹; t: 60 min)

由图 4 中可以看出, 3 种工艺出水色度基本为零, 均有很好的去除率, 主要是因为臭氧氧化工艺本身有很强的去色效果; O₃/UV、O₃/UV/P25、O₃/UV/TiO₂ 纳米管 3 种工艺对 TOC 和 COD 两个指标的去除率分别呈增大趋势, 分别为 24.12% 和 42.35%、38.04% 和 54.17%、48.77% 和 75.00%, 第三种工艺相对前两种工艺 TOC 和 COD 去除率分别增加了 24.65% 和 32.65%、10.73% 和 20.83%。说明 TiO₂ 纳米管对 O₃ 有很强的催化性能, 较 P25 催化性能更好, 而 COD 相对 TOC 得到更多的去除, 表明 TiO₂ 纳米管对 O₃ 的催化作用更多的是将大分子有机物断键、开环降解为小分子, 各工艺因素的优化使有机物更大程度的矿化将是下一阶段工作重点。

投加 P25 后, 催化剂本身有一定的吸附能力,

且其表面在紫外照射下形成了电子-空穴对, O_3 有很强的亲电性, 捕捉电子后, 与氢离子结合生成氧化性更强且无选择性的 $\cdot OH$, 并降低了催化剂表面电子与空穴的复合概率^[13], COD 去除率得到增加, 同时提高了 O_3 的利用率降低了成本; 而 TiO_2 纳米管因其比表面积大和特殊的管状结构, 具有了较高的吸附能力, 另一方面增大了与 O_3 的接触面积, 表面生成的 $\cdot OH$ 量增加, 提高去除率的同时也使催化剂本身吸附的有机物得到降解, 降低了催化剂自身的污染, 有助于保持催化活性。

2.3 TiO_2 纳米管对垃圾渗滤液的吸附性能

293 K 条件下, 分别称取 0.1 g TiO_2 纳米管于 4 个烧杯中, 加入不同浓度的垃圾渗滤液, 磁力搅拌 2 h, 用 0.45 μm 滤膜抽滤后用重铬酸钾法测得溶液中 COD 量 (mg)^[14], 催化剂表面吸附 COD 量为原水 COD 量减去溶液中剩余 COD 量。以溶液中 COD 量记 L_{COD} 为横坐标, 催化剂表面吸附 COD 量记 S_{COD} 为纵坐标, 作吸附等温线, 如图 5。

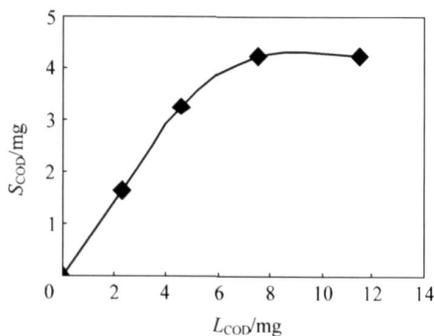


图 5 TiO_2 纳米管对垃圾渗滤液的吸附等温线

Fig. 5 Adsorptive isotherm of landfill leachate on titanium dioxide nanotubes
(293 K, 0.1 g TiO_2 nanotubes, 120 min)

从图 5 中可以发现曲线很好地符合了 Langmuir 等温方程

$$S_{COD} = \frac{KL_{COD}S_{COD,max}}{1 + KL_{COD}} \quad (1)$$

式 (1) 经转换得

$$\frac{L_{COD}}{S_{COD}} = \frac{1}{S_{COD,max}}L_{COD} + \frac{1}{KS_{COD,max}} \quad (2)$$

因此, 以 L_{COD} 为横坐标, L_{COD}/S_{COD} 为纵坐标作图, 拟合直线, 斜率为 $S_{COD,max}$ 的倒数, 可求出 0.1 g TiO_2 纳米管对 COD 的最大吸附量。同理, 求出 0.1 g P25 该温度下对 COD 的最大吸附量, 结果见表 2。

表 2 两种催化剂的最大吸附量

Sample	Maximal adsorption/mg	R^2
P25	4.7847	0.9315
nanotube	7.2886	0.9227

由表 2 可看出, 两直线的相关性均很强, 0.1 g TiO_2 纳米管对垃圾渗滤液 COD 的最大吸附量是同等条件下 P25 的 1.34 倍左右。忽略其他因素影响, 可认为此前工艺条件下 0.5 g TiO_2 纳米管和 P25 对垃圾渗滤液 COD 的去除率贡献分别约为 10.14% 和 6.66%。

2.4 本征反应动力学

2.4.1 表观反应速率常数的测定 由于试验过程中保持 O_3 大量过量^[15], 在忽略传质基础上, 可认为其液相浓度不变, 并假设相对有机物 M 来说总反应为一级反应, 基于此 M 的衰减速率为

$$\begin{aligned} -dC/dt &= kC \\ -\ln(C/C_0) &= kt \end{aligned} \quad (3)$$

上述工艺条件下, 298 K 时对各工艺 2 h 处理垃圾渗滤液结果作 $t \ln(C/C_0)$ 曲线, 如图 6 所示。

从图中可以看出, 3 种工艺处理垃圾渗滤液的反应过程均为一级反应, 有较强的相关性, 相关系数分别为 0.8826、0.8877、0.9979。通过计算直线的斜率可得各工艺 2 h 内总的反应表观速率常数分别为 0.0124、0.0104、0.0069 min^{-1} , $O_3/UV/TiO_2$ 纳米管工艺的总反应表观速率常数是 $O_3/UV/P25$ 工艺的 1.19 倍、 O_3/UV 工艺的 1.80 倍。

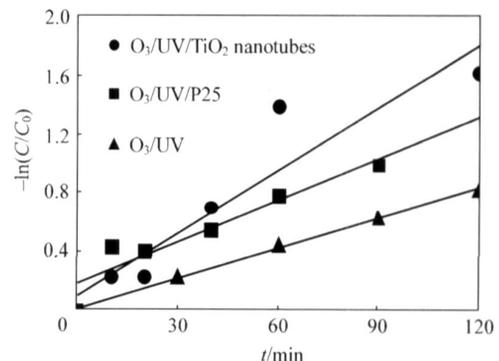


图 6 3 种工艺的反应动力学

Fig. 6 Kinetic study of three technics
(COD: 320—410 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; TOC: 83—140 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; chorma: about 1100; T : 298 K; TiO_2 nanotubes, P25: 0.5 g $\cdot \text{L}^{-1}$; UV: 11 W; O_3 : 6.704 $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$; t : 120 min)

2.4.2 催化工艺总表观活化能的测定 Arrhenius 公式表明很多反应速率常数和温度之间呈指数关系

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \text{ 或 } \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4)$$

本次试验考察了不同温度 (283、293、303、313 K) 条件下, P25 和 TiO₂ 纳米管催化臭氧处理垃圾渗滤液的效果, 求出相应温度下的 k , 结果见表 3。

表 3 不同温度下的表观速率常数

Table 3 Apparent rate constants at different temperatures

T/K	$k_{\text{nanotube}}/\text{min}^{-1}$	R_{nanotube}^2	$k_{\text{P25}}/\text{min}^{-1}$	R_{P25}^2
283	0.0107	0.8633	0.0083	0.8595
293	0.0115	0.9657	0.0106	0.8744
303	0.0133	0.9405	0.0113	0.8747
313	0.0135	0.9339	0.0117	0.9485

按表 3 得到的 k 值作 $-1/T \cdot \ln k$ 关系图, 拟合直线斜率即为 $E_a/(8.314 \times 10^{-3})$, 截距即为 $\ln A$, 得到两工艺 $k-T$ 的关系方程分别为

$$k_{\text{nanotube}} = 0.151 \exp(-749.3/T), R^2 = 0.8521 \quad (5)$$

$$k_{\text{P25}} = 0.281 \exp(-980.9/T), R^2 = 0.9319 \quad (6)$$

计算可得总表观活化能 $E_{a,\text{nanotube}} = 6.230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $E_{a,\text{P25}} = 8.155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{a,\text{nanotube}}$ 比 $E_{a,\text{P25}}$ 降低了 $2.925 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3 结 论

(1) 通过水热法成功制备了形貌较好、呈中空、管端开口的锐钛型 TiO₂ 纳米管, 其外径 5~7 nm、壁厚 1 nm 左右、长 200~300 nm, 比表面积 $276 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) 相同条件下以垃圾渗滤液为目标物, 60 min 时 O₃/UV/TiO₂ 纳米管较 O₃/UV/P25 和 O₃/UV 的 COD 去除率分别提高了 20.83% 和 32.65%; 0.5 g TiO₂ 纳米管对 COD 的最大吸附量为 P25 的 1.34 倍, 对 COD 去除率贡献为 10.14%; 2 h 内 O₃/UV/TiO₂ 纳米管工艺的总反应表观速率常数是 O₃/UV/P25 工艺的 1.19 倍和 O₃/UV 工艺的 1.80 倍。

(3) 两种催化工艺的 $k-T$ 关系方程和总表观活化能分别为 $k_{\text{nanotube}} = 0.151 \exp(-749.3/T)$ 和 $E_{a,\text{nanotube}} = 6.230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $k_{\text{P25}} = 0.281 \times \exp(-980.9/T)$ 和 $E_{a,\text{P25}} = 8.155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{a,\text{nanotube}}$ 比 $E_{a,\text{P25}}$ 降低了 $2.925 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

符 号 说 明

A ——指前因子, min^{-1}

C_0, C ——分别为 COD 初始及结束浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

$E_a, E_{a,\text{nanotube}}, E_{a,\text{P25}}$ ——分别为表观活化能, TiO₂ 纳米管、P25 催化工艺总表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

K ——吸附平衡常数, mg^{-1}

k ——表观速率常数, min^{-1}

$L_{\text{COD}}, S_{\text{COD}}, S_{\text{COD,max}}$ ——分别为溶液中剩余 COD 的量, 催化剂表面吸附 COD 的量和最大吸附量, mg

R ——气体常数 ($R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T ——热力学温度, K

References

- [1] Cortés S, Sarasa J, Ormad P. Comparative efficiency of the systems O₃/high pH and O₃/catalyst for the oxidation of chlorobenzenes in water. *Ozone Science & Engineering*, 2000, 22 (4): 415-426
- [2] Pines D S, Reckhow D A. Effect of dissolved Co () on the ozonation of oxalic acid. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36 (19): 4046-4051
- [3] Andreozzi R, Insola A, Caprio V. The use of manganese dioxide as a heterogeneous treatment for oxalic acid ozonation in aqueous solution. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 138 (1): 75-81
- [4] Hayek N Al, Gombert B, Legube B. Impact of catalytic ozonation on the removal of a chelating agent and surfactants in aqueous solution. *Water Science & Technology*, 1998, 38 (4/5): 203-209
- [5] Lin S H, Lai C L. Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in a fluidized or fixed activated carbon bed. *Water Research*, 2000, 34 (3): 763-772
- [6] Shi Huixiang (史惠祥), Xu Xianwen (徐献文), Wang Dahui (汪大翊). Influencing factors and mechanism of decomposition of 4-nitrophenol by US/O₃. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, 57 (2): 390-396
- [7] Gracia R, Cortes S, Sarasa J. TiO₂-catalysed ozonation of raw Ebro river water. *Water Research*, 2000, 34 (5): 1525-1532
- [8] Tomoko Kasuga. Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. *Thin Solid Films*, 2006, 496 (1): 141-145
- [9] Lan Y, Gao X P, Zhu H Y, Zheng Z F, Yan T Y, Wu F, Ringer S P, Song D Y. Titanate nanotubes and nanorods prepared from rutile powder. *Advanced*

- Functional Materials*, 2005, 15 (8): 1310-1318
- [10] Andersson S, Wadsley A D. The structure of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and the alkali metal titanates. *Acta Cryst.*, 1962, 15 (3): 194-201
- [11] Kong X Y, Ding Y, Yang R S, Wang Z L. Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar nanobelts. *Science*, 2004, 303 (5662): 1348-1351
- [12] Du G H, Chen Q, Che R C, Yuan Z Y, Peng L M. Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79 (22): 3702-3704
- [13] Zhang P Y, Liang F Y, Yu G, Chen Q, Zhu W P. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O_3/UV , TiO_2/UV and $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 156 (1): 189-194
- [14] Wei Fusheng (魏复盛). *Methods of Inspecting and Analyzing for Water and Wastewater (水和废水监测分析方法)*. Beijing: Chinese Publishing Company for Environmental Science, 1997
- [15] Dong Li (董里), Li Zhiguo (李治国), Shi Huixiang (史惠祥), Zhou Weiming (周威明). Kinetic study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation. *Journal of Environmental Pollution and Control (环境污染与防治)*, 2004, 26 (4): 247-249