

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2016.03.013

锐钛矿型TiO₂的低温制备及其光催化还原六价铀活性研究

郭亚丹^{1,2}, 江海鸿², 卜显忠³, 付显婷², 高 柏², 马文杰²

(1. 东华理工大学省部共建核资源与环境国家重点实验室培育基地, 江西 南昌 330013; 2. 东华理工大学水资源与环境工程学院, 江西 南昌 330013; 3. 西安建筑科技大学材料与矿业学院, 陕西 西安 710055)

摘 要: 以TiCl₄为钛源, 采用简单易行的溶胶凝胶法低温制备锐钛矿型TiO₂光催化剂。采用XRD、SEM、DRS和LRS等手段对所制备的锐钛矿型TiO₂催化剂的结构进行了表征。通过光催化还原U(VI)效果研究了锐钛矿型TiO₂光催化剂的光催化还原活性。结果表明, 催化剂在紫外光区有较强的吸收, 纳米锐钛矿型TiO₂的吸收带边分别为398 nm, 纳米TiO₂样品的禁带宽度为3.14 eV。锐钛矿型TiO₂对U(VI)的光催化还原活性可达到99%。为高效光催化还原技术处理低浓度含铀废水提供实验依据。

关键词: 锐钛矿TiO₂; 低温; 光催化还原; U(VI)

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2016)03-0283-06

Low-temperature Synthesis and Photocatalytic Reduction of U(VI) of Anatase TiO₂

GUO Yadan^{1,2}, JIANG Haihong², BU Xianzhong³, FU Xianting², GAO Bai², MA Wenjie²

(1. State Key Laboratory Breeding Base of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China; 2. School of Water Resources & Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China; 3. School of Materials and Mineral Resource, Xi'an University of Architecture Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

Abstract: In this paper, the anatase TiO₂ was successfully synthesized using titanium tetrachloride as raw material by hydrolyzing titania sol. The TiO₂ catalyst was characterized by XRD, SEM, DRS and LRS. The photocatalytic activity of TiO₂ was studied by reduction of U(VI). The results showed that the band gap absorption edge of TiO₂ was 398 nm, which corresponded to the band gap energy of 3.14 eV. The reduction rate (120 min) of the U(VI) by anatase TiO₂ reached 99% under UV irradiation. It provides an experimental basis to deal with low concentration uranium by photocatalytic reduction technology.

Key words: anatase TiO₂; low-temperature; photocatalytic reduction; U(VI)

0 引 言

21世纪以来, 核工业和核电站得到了迅速的发展。然而, 铀矿山、铀冶厂、地质勘探及放射医疗等在加工提纯或使用过程中一般会产生放射性含低浓度铀废水^[1, 2]。放射性铀核素能通过各种途径(如人类直接饮用含铀废水, 食用被铀污染的农作物及水生生物等或者由人体伤口渗透进入血液等)进入人体, 当铀累积超过一定含量时, 其内照射作

用将使人体组织和器官受到损伤发生病变, 诱发皮肤病、癌症、畸形一系列疾病甚至导致死亡^[3]。因此, 低浓度含铀废水的处理引起了世界范围里环保研究学者的重视。

一般自然环境中, 放射性含铀废水中的铀通常以四价铀U(IV)及六价铀U(VI)两种价态形式存在, 其中, 四价铀U(IV)能与无机碳构成稳定络合物后产生沉淀物, 且低pH值情况下, 六价铀一般表现为铀酰离子(UO₂²⁺)的形态。在水溶液中, 六价铀溶

收稿日期: 2015-07-28。 修订日期: 2015-12-24。

基金项目: 核资源与环境重点实验室开放基金(NRE1322); 东华理工大学博士科研启动基金(DHBK2013206); 国家自然科学基金(21407022)(41362011); 核技术应用教育部工程研究中心开放基金(HJSJYB 2011-16); 中国博士后科学基金项目(2015M182746XB)。

通信联系人: 郭亚丹(1985-), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2015-07-28.

Revised date: 2015-12-24.

Correspondent author: GUO Yadan(1985-), male, Ph. D., Associate professor.

E-mail: 1311253600@qq.com

解性较好,易于迁移,不易去除;因此去除放射性废水中的铀一般是指去除其中的六价铀及其化合物^[4-5]。目前,各国学者对含铀废水的处理进行过大量研究,处理方法主要包括化学沉淀、离子交换、蒸发浓缩、吸附、膜分离、生物处理、零价铁渗透反应墙及离子浮选等^[2,6]。上述方法均能在一定程度上净化含铀核素等放射性废水,但需消耗大量试剂及能源,且用于处理低浓度含铀废水其净化效果不够好。另外,传统放射性废水处理工艺其原理大都是将待去除污染物从一相转移至另一相使废水得到净化的普通物理分离过程,会导致二次污染。

光催化还原法是一种利用光能去除污染物的新型水处理技术,该技术的优点在于工艺简单,成本低廉,在常温常压下就能还原低浓度、结构稳定、难生物降解的有机物。近年来, TiO_2 由于具有化学性质稳定、氧化性强、难溶无毒、成本低的优点,重金属在光催化作用下可以被它还原为无毒低价态,因此越来越受到研究人员的重视^[7,8]。由 TiO_2 电化学原理可知,具有低还原电极电势物质对中的还原态物质,可还原具有高还原电极电势物质对中的氧化态物质。因此,对于水溶液中所含的某种金属离子,只要其具有比半导体光催化剂的导带电位ECB更正的还原电位,则该金属离子得到导带上的受光激发电子而被还原。但是目前为止,关于锐钛矿型 TiO_2 对废水中U(VI)光催化还原性能缺乏系统的研究报道。本文以 TiCl_4 为钛源,采用简单易行的溶胶凝胶法低温制备锐钛矿型 TiO_2 光催化剂。采用XRD、SEM、DRS和LRS等手段对所制备的锐钛矿型 TiO_2 催化剂的结构进行了表征。通过光催化还原U(VI)效果研究锐钛矿型 TiO_2 光催化剂的光催化还原活性。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

四氯化钛(TiCl_4);盐酸(HCl);氢氧化钠(NaOH);八氧化三铀(U_3O_8);偶氮胂III;2,4-二硝基酚;氩气;FA1604型电子分析天平、BL-GHX-V型光化学反应仪、BLLON-T-1000S型低温冷却水循环装置;H1650型台式高速离心机;722型分光光度计;pHs3c型pH计;SHZ-82型恒温气浴振荡器;PH6-9070型电热恒温鼓风干燥箱;NovaNanoSEM450场发射扫描电子显微镜(FESEM);D8-A25多晶XRD;英国InVia型显微激

光拉曼光谱仪;紫外-可见漫反射光谱在UV2550型UV-Vis分光光度计(日本岛津公司)。

1.2 材料制备

本文制备纳米 TiO_2 方法见图1。在磁力搅拌下,逐滴将 TiCl_4 溶液滴入配置好的浓度为6 mol/L的 HCl 溶液中, $\text{HCl}/\text{Ti}=1.5$,液体颜色变成淡黄色粘稠状,然后其中缓慢加入蒸馏水,颜色逐渐由黄色变为淡黄色最后变为无色透明状,将此溶液放置老化6 h,得到胶体。将所得的溶胶在70 °C烘箱里烘干得到纳米 TiO_2 。

1.3 材料表征与性能评价

X射线衍射(XRD)分析在日本理学D8-A25多晶型X射线衍射仪上进行,采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线($\lambda=0.1540558\text{ nm}$),功率为40 kV×50 mA,步长0.02°,扫描2Theta范围为2.5°-65°,扫描速度为15°/min;采用日本日立所产的场发射扫描电子显微镜(NovaNano-SEM450)分析催化剂样品的形貌,其操作电压为20 V;采用日本日立所产的JEM-2100F型号的透射电子显微镜(TEM);采用英国InVia型显微激光拉曼光谱仪测定激光拉曼光谱(LRS);采用紫外-可见漫反射光谱(DRS)分析纳米 TiO_2 光催化剂的吸收边带。

铀(U)溶液:用化学纯 U_3O_8 配制浓度为0.5 g/L的U(VI)标准溶液,将该溶液稀释后进行实验:准确称取 U_3O_8 (优级纯,在850 °C下灼烧0.5 h)0.1179 g到50 mL烧杯内,然后加入5 mL浓硝酸,在电炉上加热,待黑色固体全部溶解。冷却后,定容到1000 mL容量瓶,摇匀,配得浓度为500 mg/L的铀标准溶液。

光催化还原实验:将500 mg/L铀标准溶液稀释配成2 mg/L铀溶液储备液,取100 mL储备液模拟

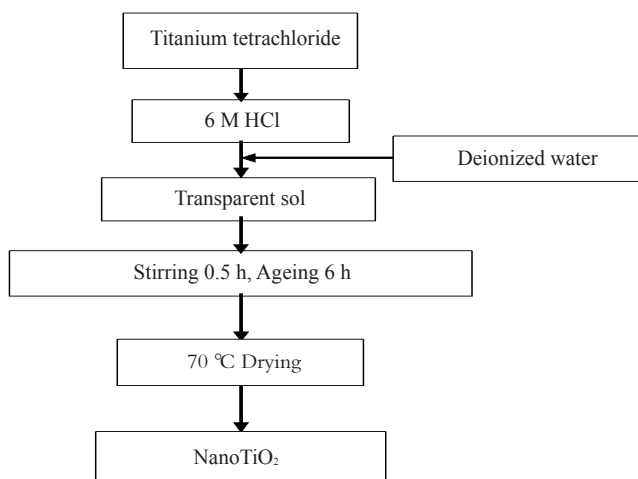


图1 纳米 TiO_2 制备流程图

Fig.1 Flowchart for the synthesis of the TiO_2

铀废水, 用0.1 mol/L HCl或0.1 mol/L NaOH调节溶液的pH为7, 然后倒入反应器配套反应试管中, 向反应试管中加入一定量的纳米TiO₂光催化剂, 将反应试管置于反应器中暗反应20 min后, 开启循环冷却水装置和高压汞灯, 每隔一定时间取样, 在超速离心机(转速为5000 r/min)离心10 min后, 取上层清液测定反应后的铀废液的残留铀浓度。

铀浓度测定: 取1 mL铀溶液水样于10 mL比色管中, 再取一个空白比色管作为对照, 往所有的比色管中加入少量蒸馏水, 然后滴加两滴0.1% 2,4-二硝基酚指示剂, 边摇边加入1:3盐酸调至溶液呈无色, 再过量两滴, 然后加入1 mL pH为2.5的氯乙酸缓冲溶液, 1 mL 0.05% 的偶氮胂Ⅲ, 加蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 静置5分钟, 用722分光光度计在660 nm处测其吸光度。计算铀的去除率, 其计算公式如下(式1):

$$\text{去除率}(\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

其中, C_0 为U(VI)溶液的初始浓度, mg/L; C_t 为溶液中U(VI)的浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图2为纳米TiO₂的X射线衍射图。对照标准PDF卡, 得知在 $2\theta=25.3^\circ$ 左右有一个锐钛矿型衍射峰; 在 $2\theta=30.7^\circ$ 左右有一明显的锐钛矿相衍射峰, 在 $2\theta=47.8^\circ$ 左右有一明显的锐钛矿相衍射峰。此结果与标准PDF卡片JCPDS (89-4921)对比后, XRD图谱中三个强峰所对应的晶面间距值d的实测值与标准锐钛矿型TiO₂基本一致, 最强峰 $2\theta=25.3^\circ$ 处的衍射峰是锐钛矿相(101)的特征峰^[9], 表明制备的纳米TiO₂粉末为锐钛矿型TiO₂。此外, 其它衍射峰出

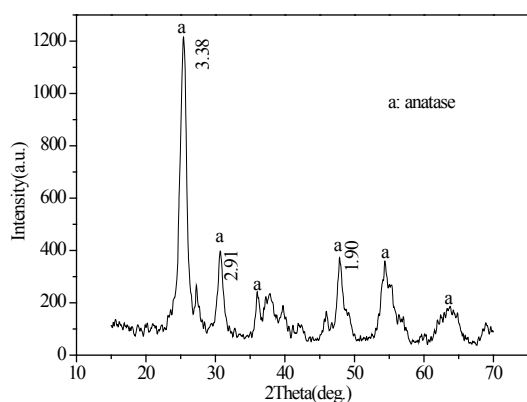


图2 纳米TiO₂的X射线衍射(XRD)图谱
Fig.2 XRD patterns of the TiO₂

现可能是残留的盐酸。

晶体尺寸通过谢乐公式计算得出:

$$D_c = K\lambda / \beta \cos\theta$$

式中, D_c 为平均晶粒度, K 为Scherrer常数0.89, λ 为0.15406 nm, β 为衍射峰的半峰宽(FWHM), θ 为计算对象的衍射角。

纳米TiO₂在 25.3° 峰被用作计算晶体粒径, 因为这个峰强度较高并且没有其他衍射峰重叠。通过计算得出所合成的纳米TiO₂的平均粒径大约为8 nm。

2.2 SEM和TEM分析

光催化剂的颗粒尺寸、催化剂颗粒表面特征是影响其性能的重要因素, 它会直接影响催化剂的光催化活性。图3为纳米TiO₂的SEM图和TEM图。由图3中SEM图可知, 本方法制备的TiO₂尺寸为纳米尺寸, TiO₂团聚颗粒状结构大小为20–30 nm。从图3中TEM图看到, 0.35 nm的格栅距离对应于锐钛矿。TiO₂纳米颗粒的粒径大约是5–10 nm。TEM图分析和XRD图结果是一致的。TiO₂具备的这种纳米

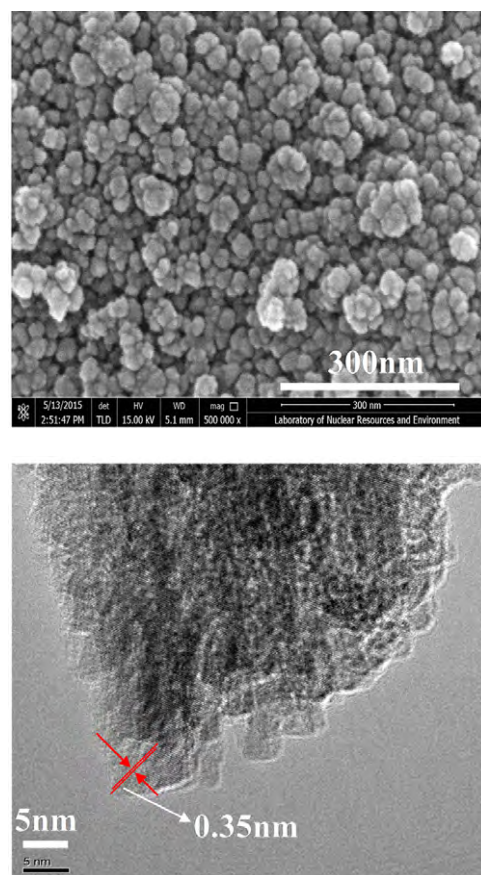


图3 纳米TiO₂的SEM图和TEM图
Fig.3 SEM and TEM images of the TiO₂

尺寸和颗粒结构能够把一些离子吸附在表面,有利于促进TiO₂光催化活性。

2.3 激光拉曼光谱(LRS)分析

拉曼峰按其波数的位置一般分为四种区域^[10]。(1)在低频率区域($\leq 100\text{cm}^{-1}$)的为音频拉曼峰。(2)在70–160 cm^{-1} 区域的是重金属拉曼峰的响应区域。(3)在300–600 cm^{-1} 的中间区域是阴离子过渡峰的响应范围。(4)在高频率区域是非阴离子桥键的响应区域。图4为纳米TiO₂的拉曼(LRS)光谱图。从图4中看出,在410.2 cm^{-1} 处存在个强峰,245.0、320.8、410.2、629.2 cm^{-1} 处存在几个中等强度的振动峰。其中,410.2 cm^{-1} 和629.2 cm^{-1} 分别是锐钛矿型二氧化钛E_g和A_{1g}振动模式引起的拉曼散射^[10],拉曼(LRS)光谱分析结果也说明制备的纳米TiO₂粉末为锐钛矿型TiO₂。

2.4 紫外-可见漫反射光谱(DRS)分析

样品的紫外-可见漫反射光谱在UV2550型UV-Vis分光光度计(日本岛津公司)上测定,采用小积分球附件,以标准BaSO₄粉末为参比,测试样品为粉末,扫描范围为900–200 nm。

物质受光照射时,通常发生两种不同的反射现象,分别为镜面反射和漫反射。镜面反射光线不能被物体吸收,反射角等于入射角,对于粒径比较小的粉体,主要发生的是漫反射。漫反射满足Kubelka–Munk方程式:

$$(1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} = K/S \quad (2)$$

式中, K为吸收系数; S为散射系数; R_{∞} 为无限厚样品的反射系数R的极限值。

图5为纳米TiO₂样品的紫外-可见漫反射光谱图。从图中可以看到样品均对紫外光响应,在波长200 nm–350 nm的紫外光区出现强的吸收带吸收带。

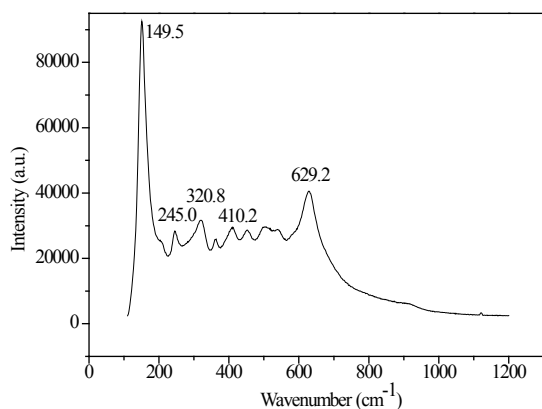


图4 纳米TiO₂的拉曼(LRS)光谱图
Fig.4 Raman spectra of the TiO₂

纳米TiO₂样品吸收带边为398 nm,根据方程式:

$$E_g(\text{eV}) = 1240/\lambda_g(\text{nm})$$

式中, E_g 为禁带宽度; λ_g 为半导体的光吸收阈值。可以得纳米TiO₂样品的禁带宽度为3.14 eV。

2.5 光催化性能评价

选用U(VI)溶液为目标污染物来评价锐钛矿型TiO₂光催化剂的光催化还原活性, U(VI)的浓度为2.0 mg/L, U(VI)溶液体积为100 mL, TiO₂催化剂的投加量为0.05 g、0.10 g、0.15 g、0.20 g, pH为7。实验结果如图6所示。在有光无催化剂搅拌120 min后, U(VI)浓度几乎没有改变,说明光照对U(VI)的还原效果可以忽略不计。无光下情况下TiO₂光催化剂表现出了一定的吸附性,吸附率达到20%,良好的吸附性是高催化活性的前提和基础。暗示了TiO₂光催化剂对于U(VI)的还原主要归因于光催化的还原而非物理吸附。在既有光照又有TiO₂催化剂的条件下搅拌120 min后, TiO₂催化剂对U(VI)呈现出优

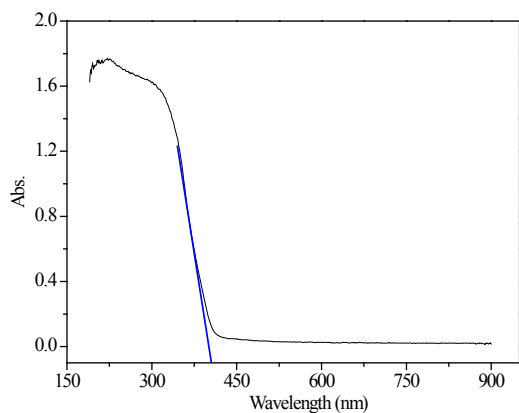


图5 纳米TiO₂的紫外-可见漫反射(DRS)光谱
Fig.5 UV-vis diffuse reflectance spectra of the TiO₂

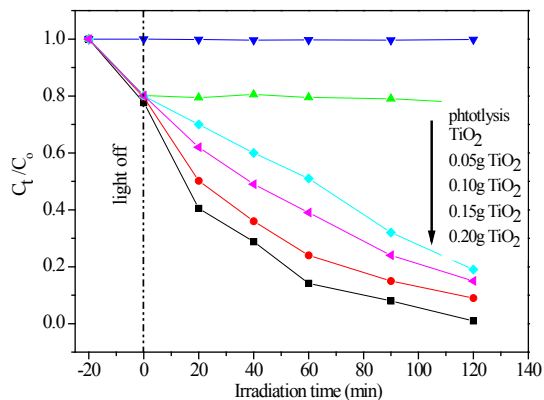
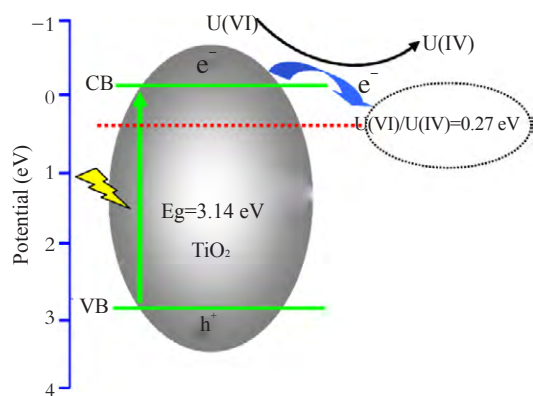


图6 不同条件下还原U(VI)的效果图
Fig.6 The photocatalytic reduction of U(VI) solution under different condition

图7 TiO₂光催化剂在紫外光下的催化还原机理Fig.7 Proposed schematic illustration of the TiO₂ photocatalytic reaction under the UV irradiation

异的光催化还原活性, 还原率最高可达到99.0%。随着TiO₂催化剂投加量的增加, 还原效果增强。

为了光催化还原U(VI)的有效进行, 半导体光催化剂必须具备合适的能级位置, 导带底应该比U(VI)的电势更负。TiO₂的ECB和EVB分别为-0.28 eV和2.86 eV^[11]; TiO₂的导带位置比U(VI)/U(IV)(+0.27, 25°C^[12-13])的电势位置更负。这表明在能量足够的光激发下, TiO₂的导带产生的光生电子可以将U(VI)还原为U(IV)。基于以上分析, TiO₂光催化剂光催化还原U(VI)的机理图如图7所示。TiO₂光催化剂对水中U(VI)的还原包括以下两个步骤:

(1)在静电引力和U(VI)离子初始浓度驱动力下, U(VI)在TiO₂光催化剂颗粒表面大量富集, U(VI)离子吸附在TiO₂光催化剂颗粒表面;

(2)在紫外光激发下, TiO₂产生光生电子-空穴对(式2)。由于TiO₂比U(VI)/U(IV)具有更负的导带位置, 迁移到TiO₂光催化剂颗粒表面的光生电子与被吸附在颗粒的表面的U(VI)离子发生氧化还原反应, 将U(VI)离子还原为U(IV), 而U(IV)可能会以氧化物或者氢氧化物的形式沉积在复合光催化剂表面(式3)。



3 结论

以TiCl₄为钛源, 采用简单易行的溶胶凝胶法低温制备锐钛矿型TiO₂光催化剂。通过XRD、SEM、DRS和LRS等手段对所制备的锐钛矿型TiO₂催化剂的微观结构进行了表征。通过光催化还原U(VI)效果研究了锐钛矿型TiO₂光催化剂的光催化还原活性。得出如下结论:

(1)所制备的TiO₂为锐钛矿型, 催化剂在紫外光区有较强的吸收, 纳米锐钛矿型TiO₂的吸收带边分别为398 nm, 纳米TiO₂样品的禁带宽度为3.14 eV。

(2)锐钛矿型TiO₂催化剂对U(VI)离子呈现出优异的光催化还原活性, 还原率最高可达到99.0%。

(3)由于TiO₂比U(VI)/U(IV)具有更负的导带位置, 迁移到TiO₂光催化剂颗粒表面的光生电子与被吸附在颗粒的表面的U(VI)离子发生氧化还原反应。

参考文献:

- [1] 蔡璇, 刘燕, 张云, 等. 核事故产生的放射性废水处理方法研究进展[J]. 化学通报, 2012, 75(6): 483-488.
CAI X, LIU Y, ZHANG Y, et al. Chemistry Online, 2012, 75(6): 483-488.
- [2] 魏广芝, 徐乐昌. 低浓度含铀废水的处理技术及其研究进展[J]. 铀矿冶, 2007, 26(2): 90-95.
WEI G Z, XU L C. Uranium Mining and Metallurgy, 2007, 26(2): 90-95.
- [3] 蔺素琴, 李爱筠, 茹雪, 等. 1例急性铀中毒案例的33年医学随访[J]. 辐射防护通讯, 2009, 29(1): 18-25.
LIN S Q, LI A J, RU X, et al. Radiation Protection Bulletin, 2009, 29(1): 18-25.
- [4] MOON H S, KOMLOS J, JAFFE P R. Uranium reoxidation in previously bioreduced sediment by dissolved oxygen and nitrate[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41: 4587-4592.
- [5] 林莹, 高柏, 李元锋. 核工业低浓度含铀废水处理技术进展[J]. 山东化工, 2009, 38(3): 35-38.
LIN Y, GAO B, LI Y F, et al. Shandong Chemical Industry, 2009, 38(3): 35-38.
- [6] 李小燕, 张叶. 放射性废水处理技术研究进展[J]. 铀矿冶, 2010, 29(3): 153-156.
LI X Y, ZHANG Y. Uranium Mining and Metallurgy, 2010, 29(3): 153-156.
- [7] 张万忠, 乔学亮, 邱小林, 等. 纳米二氧化钛的光催化机理及其在有机废水处理中的应用[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(5): 1274-1278.
ZHANG W Z, QIAO X L, QIU X L, et al. Journal of Synthetic Crystals, 2006, 35(5): 1274-1278.
- [8] 张媛, 蒋文伟, 杨琴. 锐钛矿TiO₂薄膜的低温制备及其光催化性能研究[J]. 陶瓷学报, 2014, 50(2): 34-36.
ZHANG Y, JIANG W W, YANG Q, et al. Journal of Ceramics, 2014, 50(2): 34-36.

- [9]徐晓虹, 叶芬, 徐笑阳, 等. Y^{3+} 掺杂纳米 TiO_2 光催化机理研究[J]. 陶瓷学报, 2015, 36(2): 127–131.
- XU X H, YE F, XU X Y, et al. Journal of Ceramics, 2015, 36(2): 127–131.
- [10]胡学香. 纳米二氧化钛及复合材料的光催化机理研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2003.
- [11]HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem. Rev., 1995, 95(1): 69–96.
- [12]GUILLAUMOUNT R, FANGHANEL T, NECK V, et al. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium [M]. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier B.V., 2003.
- [13]DONG W, BROOKS S C. Determination of the formation constants of ternary complexes of Uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and balt) using anion exchange method [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40 (15): 4689–4695.
- [14]WANG G H, ZHEN J, ZHOU L M, et al. Adsorption and photocatalytic reduction of U(VI) in aqueous TiO_2 suspensions enhanced with sodium formate [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 304.