

工业硫酸氧钛溶液制备高比表面积 二氧化钛及其性能研究

蒲 洪, 张 桓

(攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:以工业硫酸氧钛溶液为钛源, 利用水热法制备高比表面积二氧化钛, 考察了水热反应时间、煅烧温度对比表面积影响。采用 BET、XRD、XPS、SEM、TEM、紫外可见漫反射等对样品进行表征, 并以罗丹明 B 对二氧化钛可见光催化性能进行评价。研究表明, 恰当的水热反应时间和较低的煅烧温度有利于制备出高比表面积二氧化钛。水热反应 3 h、煅烧温度 300 °C 所得二氧化钛具有最高的比表面积, 达 214.3 m²/g, 其在可见光降解罗丹明 B 时表现出明显优于商品二氧化钛 P25 的活性, 2 h 降解率达 90.3%, 这是因为所制二氧化钛具有更高的比表面积和较优的可见光吸收。

关键词:二氧化钛; 比表面积; 工业硫酸氧钛; 水热法; 光催化

中图分类号: TF823, TQ621

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)03-0033-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.03.005

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Preparation of titania with high surface area by industrial titanyl sulfate solution and its properties study

Pu Hong, Zhang Huan

(College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan China)

Abstract: Titania with high surface area was prepared by hydrothermal method using industrial titanyl sulfate solution as raw material. The influence of hydrothermal reaction time and calcination temperature on the specific surface area of titania were investigated. The samples were characterized by BET, XRD, XPS, SEM, TEM, FT-IR, UV-Vis DRS and the visible photocatalytic activity was evaluated by the degradation of model compound Rhodamine B. The results show that the proper hydrothermal reaction time and low calcination temperature are beneficial to the preparation of titania with high specific surface area. The titania obtained by hydrothermal reaction for 3 h and calcination temperature at 300 °C has the highest specific surface area, up to 214.3 m²/g. And the visible light degradation activity of Rhodamine B is significantly better than that of commercial titanium dioxide P25, which is because the prepared titania has a higher specific surface area and better visible light absorption, its degradation rate reached 90.3% in 2 h.

Key words: titania, surface area, industrial titanyl sulfate solution, hydrothermal method, photocatalytic

收稿日期: 2022-12-16

基金项目: 四川省自然科学基金(2022NSFSC0307); 攀枝花市指导性科技计划项目(2020ZD-G-9); 四川省高校重点实验室开发基金项目(LYJ2103)。

作者简介: 蒲洪, 1986 年出生, 男, 四川南充人, 硕士研究生, 主要从事功能材料及制备技术的研究, E-mail: puhongyongde@126.com。

0 引言

基于半导体的光催化技术作为一种新兴的替代技术受到人们的广泛关注,并在污染物降解^[1-2]、光解水制氢^[3-4]、杀菌^[5-6]、二氧化碳还原^[7-8]等诸多应用中显示出独特的优势。目前,广泛研究的半导体化合物有 SnO_2 、 ZnO 、 CdS 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 PbS 等,其中,二氧化钛因其具有无毒,化学性质稳定等特点而受到研究者的广泛关注,被视为最具应用潜力的一种半导体氧化物^[9]。研究表明,比表面积是决定二氧化钛理化性能的关键因数,尤其是在光催化降解有机污染物时。通常较高的比表面积有利于提高二氧化钛对污染物的吸附,并且能提供更多活性中心,从而提高光催化效果。因此,研究高比表面积二氧化钛制备具有较大意义。莫章超等^[10]以钛酸正丁酯和丙酮为原料,采用溶剂热法合成了比表面积 $172.94 \text{ m}^2/\text{g}$ 的二氧化钛纳米微球。龙彩燕等^[11]以钛酸四丁酯和异丙醇钛为钛源,CTAB 和 Brij56 为表面活性剂,水热法制备出比表面积高达 $233 \text{ m}^2/\text{g}$ 的二氧化钛,并应用于费-托合成反应。陈孝云等^[12]以四氯化钛为钛源,离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐/水为混合溶剂,制备出比表面积为 $138 \text{ m}^2/\text{g}$ 的二氧化钛,其在紫外光降解苯酚中表现出较高的催化活性。杨焕平等^[13]以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 为钛源,十二烷基胺为模板剂,水热合成了蠕虫状 TiO_2 粉体,其比表面积达 $138 \text{ m}^2/\text{g}$ 。杨玉娇等^[14]以钛酸四丁酯为钛源, SiO_2 为模板,合成出比表面积达 $185.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 TiO_2 空心微球。

目前所报道的高比表面积二氧化钛大多以高纯有机钛或无机钛为原料,并引入模板剂,制备成本相对较高,过程复杂。笔者以廉价工业硫酸氧钛溶液为原料,利用水热法制备高比表面积二氧化钛,并对其性能进行研究,有利于丰富高比表面积二氧化钛的制备方法。

1 试验部分

1.1 试验原料

工业硫酸氧钛溶液(工业级,攀枝花某钛白粉公司,钛含量以 TiO_2 计为 189 g/L ,酸度系数 $F=1.87$),Degussa P25,罗丹明 B(分析纯),去离子水。

1.2 高比表面积二氧化钛的制备

取 92 mL 工业硫酸氧钛溶液于烧杯中,在三口烧瓶中加入 50 mL 去离子水作底水,分别将底水和

钛液预热至 $96 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$,然后用蠕动泵在 17 min 内将钛液加入底水中。加料完毕充分搅拌后将混合液转入聚四氟乙烯水热反应釜中,填充量为 80% ,将水热反应釜置于事先调到 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中进行反应,反应一定时间后取出反应釜,用自来水进行快速冷却,反应沉淀经过滤、水洗、干燥等到偏钛酸,偏钛酸进一步煅烧得到高比表面积二氧化钛。该制备方法成本较低,通过控制条件先制备高比表面积偏钛酸,再进一步制备高比表面积二氧化钛。

1.3 样品表征

X 射线衍射仪分析(XRD)采用 X'Pert3 Powder (马尔文),测试条件为: $\text{CuK}\alpha$ 辐射线,管电压 40 kV ,管电流 40 mA 。样品比表面积采用 ASAP 2 460(麦克默瑞提克)进行测试。扫描电镜照片(SEM)从德国 Zeiss Merlin Compact 得到。红外光谱图采用美国热电公司生产的 Nicolet 380 型傅立叶红外光谱仪进行测试,以溴化钾进行压片,测定区域为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。样品的透射电子显微镜(TEM)测试采用的是美国 FEI Tecnai F20。X 射线光电子能谱分析(XPS)利用美国 Thermo Scientific K-Alpha 进行。样品的紫外可见漫反射从日本 Shimadzu UV-3600i Plus 中获得。

1.4 光催化性能测试

光催化测试采用 HSX-F300(300 W ,北京纽比特)氙光灯源,在室温下进行可见光催化反应,测试波长 $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ 。用量筒量取 100 mL 罗丹明 B 水溶液(10 mg/L)并转入反应器中,打开磁力搅拌器,称取 0.1 g 高比表面积二氧化钛加入反应器,通光前先在黑暗条件搅拌 30 min 达到吸附平衡。打开氙灯光源进行光催化反应,每隔一定时间取少量液体进行离心,并用 723 型可见分光光度计在 554 nm 测上层清液吸光度,通过吸光度变化,判定样品对罗丹明 B 水溶液降解情况。

2 结果与讨论

2.1 水热反应时间对偏钛酸比表面积影响

为了制备高比表面积二氧化钛,首先考察了水热反应时间对偏钛酸比表面积的影响。以工业硫酸氧钛为钛源,在 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 分别水热反应 1.5 、 3 、 5 、 7 h 和 8 h 得到产品,经过滤、洗涤、干燥得偏钛酸。

偏钛酸的比表面积随水热时间变化曲线如图 1 所示。从图 1 可见,试验条件下偏钛酸的比表面随水热时间的延长呈现先增后降的趋势,其中,水热反

应 3 h 所得偏钛酸具有最高的比表面积, 达 $245.21 \text{ m}^2/\text{g}$ 。较短时间生成的样品晶粒较小, 颗粒间形成的孔道结构比较松散, 比表面积较低。随着反应时间的增加, 样品晶粒逐渐长大, 晶粒相互堆积而形成较大孔道, 有利于比表面积增加; 而当水热时间继续延长时(超过 3 h), 样品的孔道结构变化不大, 但偏钛酸颗粒尺寸会增大, 孔径减小, 这可能是偏钛酸比表面积降低的原因。

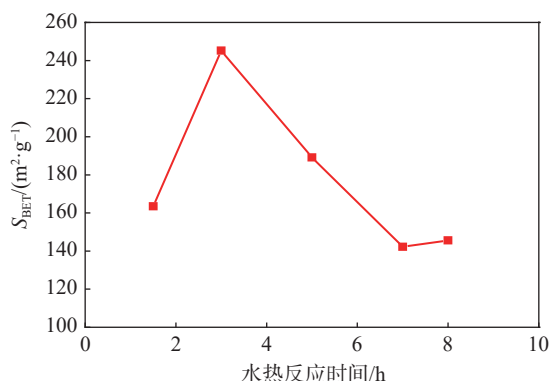


图1 不同偏钛酸比表面积

Fig. 1 Specific surface area of titanic acid at different hydrothermal time

2.2 煅烧温度对二氧化钛比表面积的影响

以 2.1 所得比表面积最高的偏钛酸(水热反应 3 h)进一步考察煅烧温度对二氧化钛比表面积的影响。将偏钛酸分别在 300、500、700 °C 煅烧 2 h 得二氧化钛, 并对其比表面积进行了测试, 结果分别为 214.3、107.1、41.9 m^2/g 。因此, 二氧化钛的比表面积随着煅烧温度升高呈现减小的趋势, 其中 300 °C 所得样品比表面积最高。在较低的温度下煅烧, 样品主要是脱水, 晶粒的生长较慢, 颗粒尺寸较低, 孔道结构变化不大; 而当温度较高时, 样品颗粒尺寸增大明显, 并且孔道会产生一定的坍塌, 这些将会导致比表面积降低。

2.3 X 射线衍射分析

利用 X 射线衍射仪对样品的物相进行分析。图 2 为不同煅烧温度所得二氧化钛的 XRD 谱。通过与标准谱图(JCPDS 21~1 272)进行对比可知, 所有样品均为锐钛型二氧化钛^[15], 包括 700 °C 煅烧样品, 表明样品具有较高的热稳定性。随着煅烧温度升高, 样品的峰型变窄, 结晶度逐渐增大, 通过计算可知 300、500 °C 和 700 °C 所得二氧化钛的晶体尺寸分别为 5.6、10.3、24.1 nm。结晶度是影响二氧化钛光催化活性的一个重要因素。通常较高的比表面积和适当的结晶度有利于提高光催化活性。

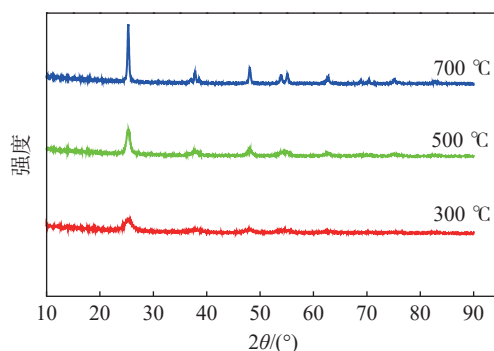


图2 不同煅烧温度所得二氧化钛的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of titania obtained at different calcination temperature

2.4 红外光谱分析

不同温度煅烧所得二氧化钛的红外光谱如图 3 所示。从图 3 可观察到所得二氧化钛在 550 cm^{-1} 至 800 cm^{-1} 均存在宽峰, 这属于 Ti-O 和 Ti-O-Ti 键的拉伸振动峰^[16]。 3400 cm^{-1} 特征峰是由 O-H 伸缩振动引起的宽谱带, 在 1636 cm^{-1} 附近出现的光谱带为结合水的 H-O 弯曲振动峰^[17], 随着温度的升高, O-H 伸缩振动峰逐渐降低。从图 3 还可知, 不同样品在 1380 cm^{-1} 和 1124 cm^{-1} 附近存在明显峰, 这应该属于硫酸根的峰^[18], 其来源于原料中的硫酸。

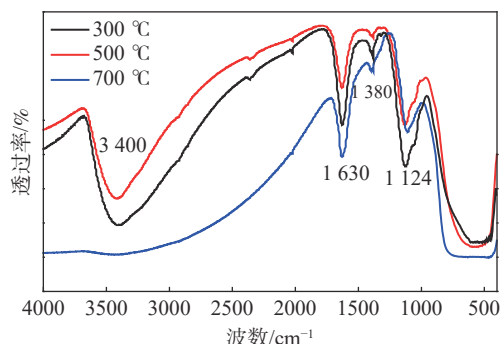


图3 不同温度煅烧二氧化钛红外光谱

Fig. 3 FT-IR patterns of titania obtained at different calcination temperature

2.5 形貌和元素组成分析

利用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)分析比表面积最高的二氧化钛(300 °C 煅烧二氧化钛)的形貌和颗粒尺寸, 结果如图 4 所示。从图 4(a)可看出样品呈类球形, 并存在明显团聚, XRD 分析可知, 300 °C 煅烧二氧化钛晶粒尺寸仅仅为 5.6 nm, 如此低的尺寸使样品具有较高的表面能, 易发生团聚。从 TEM 照片(图 4(b))可以看出样品颗粒尺寸约 6 nm, 该结果与 XRD 结果相似。相比与 SEM, TEM 照片中样品分散较好, 这是因为 TEM 测试前经过了超声分散处理。

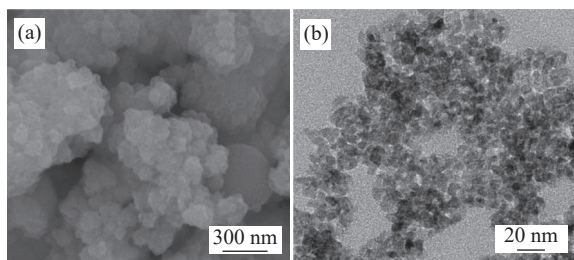
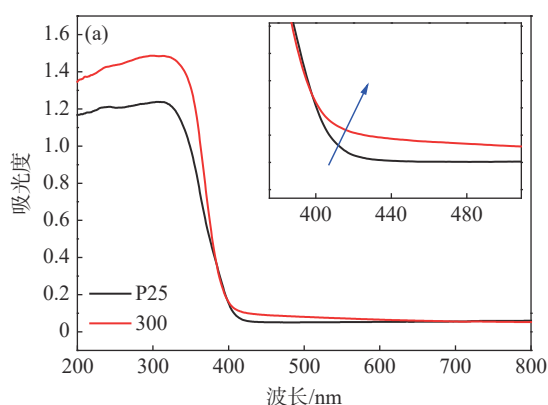


图 4 300 °C 煅烧所得二氧化钛的 SEM 形貌(a)和 TEM 形貌(b)

Fig. 4 Scanning electron microscopy image (a) and transmission electron microscopy image (b) of titania calcined at 300 °C



2.6 紫外可见漫反射分析

紫外可见漫反射分析可以掌握样品在紫外-可见光区域的吸光性能,试验对 300 °C 煅烧二氧化钛进行了测试,并以商品二氧化钛 P25 进行对比,结果如图 5 所示。从图 5(a)可知,相比于 P25,试验所得二氧化钛在紫外光和可见光区域吸光性均更高。较高的吸光性能通常是高光催化活性的前提。图 5(b)是利用 $(Ah\nu)^2 = h\nu - E_g$ 方程计算出来的样品禁带宽度, P25 为 2.94 eV, 而试验所得二氧化钛为 2.89 eV。

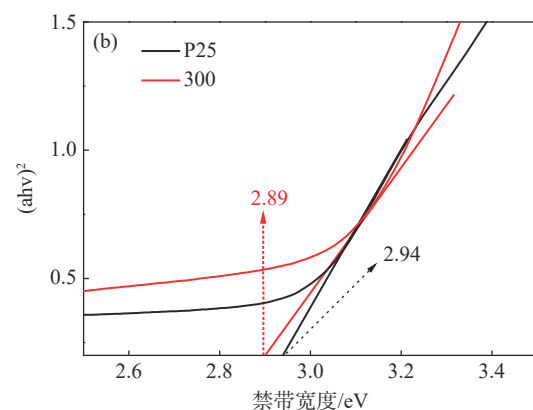


图 5 (a) 300 °C 煅烧温度所得二氧化钛和 P25 的紫外可见漫反射,插图为放大图片, (b) 样品禁带宽度

Fig. 5 (a) UV-vis spectra of titania calcined at 300 °C and P25, enlarged image(inset), (b) their corresponding estimated band gaps

2.7 X 射线光电子能谱分析

为了分析样品的化学组成及各元素存在的身份,对二氧化钛作了 XPS 分析。图 6 为 300 °C 煅烧二氧化钛的 XPS 测试结果。从全谱图(图 6(a))可以看出,样品中含有 Ti、O、C 几种元素,其中 C 元素来自于仪器测试环境。氧高分辨图(图 6(b))拟合

出三个峰,其中 529.98 eV 属于 Ti-O 键, 531.09 eV 属于 S-O, 而 531.99 eV 处的峰属于表面吸附的羟基键^[19]。Ti 高分辨图(图 6(c))有两个峰, 464.45 eV 和 458.83 eV, 分别属于 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2}^[20]。

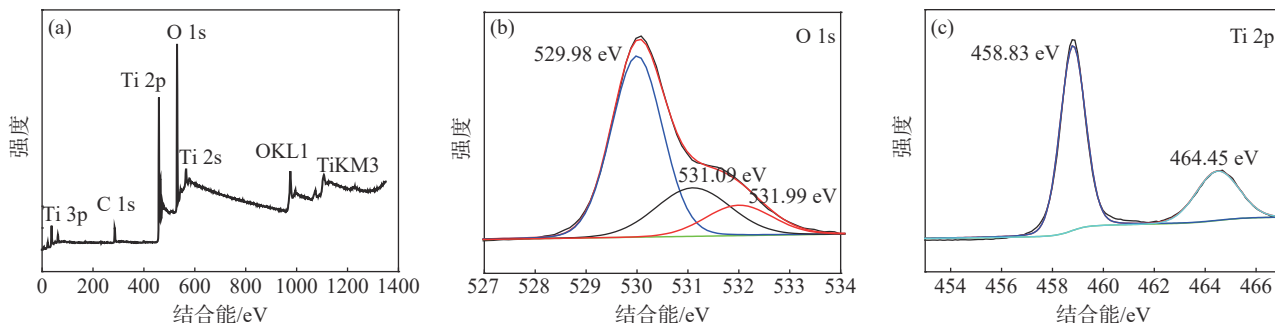


图 6 300 °C 煅烧二氧化钛的 XPS 分析:(a)全谱; (b)O 高分辨图; (c)Ti 高分辨图

Fig. 6 XPS analysis of titania calcined at 300 °C: (a) Complete spectra of sample, (b)Deconvoluted peak of O 1s, (c) Deconvoluted Ti 2p peak

2.8 光催化性能测试

为了评价样品催化性能,以罗丹明 B 作为降

解对象考察了样品可见光催化活性,结果如图 7 所示。

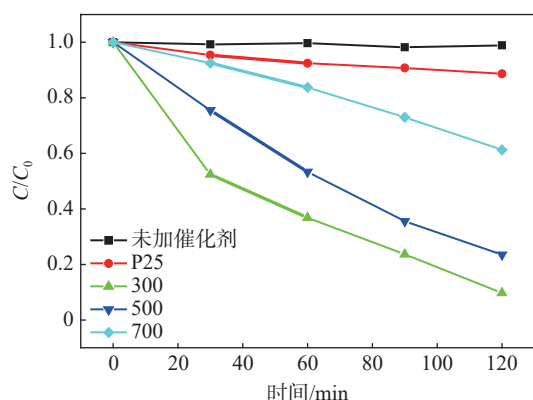


图7 不同煅烧温度所得二氧化钛可见光($\lambda \geq 420$ nm)降解罗丹明 B

Fig. 7 Comparison of photocatalytic activity ($\lambda \geq 420$ nm) of RhB by titania obtained at different calcination temperature

从图 7(a)可知,在未加催化剂时,基本没有降解,表明罗丹明 B 具有良好的稳定性。商品二氧化钛 P25 也表现出极低的降解率,这是因为其在可见光区域基本没有吸收,且比表面积较低(通常约 $50 \text{ m}^2/\text{g}$)。试验所制二氧化钛表现出较好的催化活

性,随着煅烧温度升高,光催化活性呈现降低的趋势,其中 300°C 煅烧样品的光催化效果最佳,2 h 降解率达 90.3%。 300°C 煅烧二氧化钛的比表面积最高,能够有效吸附污染物,提供更多活性中心。

3 结论

研究以廉价工业硫酸氧钛溶液为原料,利用水热法制备高比表面积二氧化钛。考察了水热反应时间对偏钛酸比表面积的影响,并以最佳偏钛酸进一步研究了煅烧温度对二氧化钛比表面积影响。恰当的水热反应时间有利于得到高比表面积偏钛酸,而较低的煅烧温度有利于形成高比表面积二氧化钛。试验条件下,水热反应 3 h,煅烧温度 300°C 所得二氧化钛具有最高的比表面积,达到 $214.3 \text{ m}^2/\text{g}$,该二氧化钛晶粒尺寸较小,仅 5.6 nm,其在可见光下吸光性能优于商品二氧化钛 P25,可见光降解罗丹明 B 水溶液时表现出明显优于 P25 的催化活性,2 h 降解率达 90.3%。

参考文献

- [1] Zhang H, Zhang H, Zhu P, *et al.* Morphological effect in photocatalytic degradation of direct blue over mesoporous TiO_2 catalysts[J]. *Chemistry Select*, 2017, (2): 3282–3288.
- [2] Ali A M, Emanuelsson E A C. Conventional versus lattice photocatalysed reactions: Implications of the lattice oxygen participation in the liquid phase photocatalytic oxidation with nanostructured ZnO thin films on reaction products and mechanism at both 254 nm and 340 nm[J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2011, 106: 323–336.
- [3] Kurnaravel V, Mathew S, Bartlett J, *et al.* Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO_2 : A review of recent advances[J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2019, 244: 1021–1064.
- [4] Do H H, Nguyen D L T, Nguyen X C, *et al.* Recent progress in TiO_2 -based photocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review[J]. *Arab. J. Chem.*, 2020, 13: 3653–3671.
- [5] Malato S, Blanco J, Alarcón D C, *et al.* Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors[J]. *Catal. Today*, 2007, 122: 137–149.
- [6] Wang X, Wang X J, Zhao J F, *et al.* Solar light-driven photocatalytic destruction of cyanobacteria by F-Ce- TiO_2 /expanded perlite floating composites[J]. *Chem. Eng. J.*, 2017, 320: 253–263.
- [7] Wang X, Hu R, Lei Y, *et al.* Highly efficient and selective photocatalytic CO_2 reduction based on water-soluble CdS QDs modified by the mixed ligands in one pot[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(9): 2821–2829.
- [8] Li H, Gao Y, Xiong Z, *et al.* Enhanced selective photocatalytic reduction of CO_2 to CH_4 over plasmonic Au modified g- C_3N_4 photocatalyst under UV-vis light irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 552–559.
- [9] Chen Dongjie, Cheng Yanling, Zhou Nan, *et al.* Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO_2 -based photocatalysts: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 268: 121725.
- [10] Mo Zhangchao, Zhu Fang, Fu Mengyu, *et al.* Preparation and characterization of a high surface area titanium dioxide nanomicrospheres[J]. *Journal of Anhui University of Technology (Natural Science)*, 2020, 37(3): 236–240.
(莫章超, 朱芳, 付梦雨, 等. 一种高比表面积二氧化钛纳米微球的制备与表征[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2020, 37(3): 236–240.)
- [11] Long Caiyan, Liu Chengchao, Zhao Yanxi, *et al.* Preparation of mesoporous TiO_2 with high surface area and study on the performance of Fischer-Tropsch synthesis of supported cobalt catalyst[J]. *Journal of Molecular Science*, 2020, 36(3):

- 205–211.
(龙彩燕, 刘成超, 赵燕喜, 等. 高比表面积介孔TiO₂的制备及负载钴基催化剂费-托合成反应性能研究[J]. 分子科学学报, 2020, 36(3): 205–211.)
- [12] Chen Xiaoyun, Lu Dongfang, Tan Fei, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ from ionic liquid-water solvent mixture[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(10): 17–24.
(陈孝云, 陆东芳, 谭非, 等. 离子液体-水混合介质中合成介孔TiO₂及光催化活性[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(10): 17–24.)
- [13] Yang Huanping, Peng Tianyou, Xiao Jiangrong, *et al.* Synthesis and characterization of porous anatase titania with high thermal stability[J]. Journal of Wuhan University (Natural Science Edition), 2006, 52(4): 415–420.
(杨焕平, 彭天右, 肖江蓉, 等. 高热稳定的多孔锐钛矿二氧化钛的制备及表征[J]. 武汉大学学报(理学版), 2006, 52(4): 415–420.)
- [14] Yang Yujiao, Wang Xiao, Wang Gang, *et al.* Preparation of hollow microspheres of titania with nanosheets by alkaline hydrothermal method[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, 42(10): 1219–1224.
(杨玉娇, 王啸, 王刚, 等. 水热法制备大比表面积二氧化钛纳米片空心微球[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(10): 1219–1224.)
- [15] Yu J, Xiang Q, Zhou M. Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures[J]. Appl. Catal. B: Environ., 2009, 90: 595–602.
- [16] Tayade R J, Surlia P K, Lazar M A, *et al.* Enhanced photocatalytic activity by silver metal ion exchanged NaY zeolite photocatalysts for the degradation of organic contaminants and dyes in aqueous medium[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47: 7545–7551.
- [17] Krishnan P, Alexander J D, Butler B J, *et al.* Reflectance technique for predicting soil organic matter[J]. Soil Science Society of America Journal, 1980, 44(6): 1282–1285.
- [18] Tian Congxue. Study on synthesis of mesoporous titania and its formation mechanism from industrial titanyl sulfate solution[D]. Chengdu: Sichuan University, 2007.
(田从学. 从工业TiOSO₄液合成介孔二氧化钛分子筛的工艺及机理研究[D]. 成都: 四川大学, 2007.)
- [19] Hao R, Wang G, Jiang C, *et al.* In situ hydrothermal synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction photocatalysts with high specific surface area for Rhodamine B degradation[J]. Appl. Surf. Sci., 2017, 411: 400–410.
- [20] Guo X, Zhang G, Cui H, *et al.* Porous TiB₂-TiC/TiO₂ heterostructures: Synthesis and enhanced photocatalytic properties from nanosheets to sweetened rolls[J]. Appl. Catal. B: Environ., 2017, 217: 12–20.

编辑 杨冬梅

星辰新能发布全球首款大功率高效率全钒液流电堆

2023 年 5 月 25 日, 北京星辰新能科技有限公司在 CIES 第十三届中国国际储能大会上发布全球首款大功率高效率全钒液流电堆—星辰 1 号。该电堆采用开创性结构和颠覆性材料设计, 能效超过 85%, 25 000 次循环后无衰减。星辰 1 号电堆结构方面采用了多级变径均衡流道设计, 降低了阻力, 提高了效率。同时, 自主设计的高效电堆结构使得单堆高电压输出, 进一步提升了效率。此外, 自主研制的嵌入式复合密封结构确保了电堆无内外泄风险, 正负压耐受力更强。材料结构形变的一致性设计可适应更大的温宽范围和复杂的使用场景。

在材料设计方面, 星辰新能自研全球领先的流体低阻力一体化双极板, 颠覆行业成本和工艺。同时, 研发了独家新型高能量密度电解液配方, 采用电解液活化专利技术, 大幅提升了利用率, 拓宽了工作温度区间。此外, 星辰新能还携手合作伙伴共同开发非氟离子传导膜, 打破国外技术壁垒, 实现国产离子膜替代, 电导率更高, 使用寿命更长, 重塑国内供应链。全新研发的电极则运用了专利创新材料, 提高了电流密度, 提升了能量效率。

摘自 <http://caijing.chinadaily.com.cn/a/202305/25/WS646f2a6ca310537989375f99.html>