

# 碳基二氧化钛的制备及性能研究

安 召 丁志平 兰木全 胡建玲 侯森山 (西北民族大学化工学院, 甘肃 兰州 730030)

**摘要:**  $\text{TiO}_2$  纳米材料与碳纳米材料是用于降解的绿色光催化剂, 本项目取葡萄糖作为碳源, 钛酸丁酯为钛源, 浓硫酸为抑制剂, 通过简便的凝胶水热法合成了易分离回收混晶相  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料; 以甲基橙溶液为降解目标, 研究了合成过程中酸含量、加水量、乙醇量、碳含量对  $\text{TiO}_2/\text{C}$  光催化活性的影响, 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 等表征所制备材料的结构和光学性质, 结果表明:  $\text{TiO}_2/\text{C}$  纳米材料的最优制备条件: 酸含量 0.1mL、加水量 10mL、碳含量 0.2g。

**关键词:** 纳米碳材料; 凝胶水热法; 混晶相

当前, 全球水污染已对人类健康和生态造成了负面影响, 为此是为人类的高度关注<sup>[1]</sup>。怎样快速高效的去除污染物, 用很多治理方法手段。1972 年 Fujishima 和 Honda<sup>[2]</sup> 发现  $\text{TiO}_2$  在受辐射时电极表面能与水发生持续的氧化还原反应, 且产生氢气, 开辟光催化技术降解污染物的新征途。目前, 能有效治理水中有机污染物的方法有: 高级氧化法<sup>[3]</sup>: 如湿式氧化法、电化学法、光催化氧化法等; 生物修复技术<sup>[4]</sup>, 热破坏法<sup>[5]</sup>: 如为催化燃烧和接燃烧法等。其中光催化氧化法因其能利用光能将污染物降解成无污染的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和其他无害物质, 达到了由能源危机引起的在环保光催化材料的要求: 成本低廉、操作方便、无二次污染的特点<sup>[4]</sup>。

光催化技术研发使用领域, 混晶相  $\text{TiO}_2$  由于有着高活性、强氧化电位以及高化学稳定性, 耐腐蚀性<sup>[5]</sup>。然而, 目前世界上所制得的  $\text{TiO}_2$  禁带宽度公认为 3.0~3.2eV, 在带隙较宽范围内, 仅吸收紫外光源或仅太阳光谱中 3%~5% 的紫外光; 又其空穴-电子对复合率高<sup>[6]</sup>, 纳米级的  $\text{TiO}_2$  不利于分离和回收。为推进  $\text{TiO}_2$  的实用性, 通过结合新方法、改性来实现; 纳米碳刚好适宜其改性目的, 纳米碳的结构, 具有广阔的可调的荧光发射和高量子产量<sup>[7]</sup>。在保证纳米  $\text{TiO}_2-\text{C}$  的光催化性能且绿色无污染的前提下, 结合多种方法无疑是较好的选择。

如何将二氧化钛与纳米碳材料有效复合, 有效增加催化剂比表面积、增强电子界面效应、增加催化剂稳定性, 从而显著提高光催化效应, 因此此类材料研发便也逐渐吸引了科学界的注重。纳米碳材料一般采用颗粒活性炭 C, 或者采用活性炭纤维 (ACF) 球形炭, 其复合方式有: 机械混合、负载、炭包覆等。结合 Mahmoud<sup>[8]</sup> 等人的研究, 因此本文使用钛酸丁酯为钛源, 结合其他方法改变构成水热条件的一些因素。通过水解的方法合成了纳米  $\text{TiO}_2$ , 以葡萄糖为碳源, 通过凝胶水热法合成材料 ( $\text{TiO}_2-\text{C}$ ), 并以甲基橙溶液为目标污染物, 对  $\text{TiO}_2-\text{C}$  光催化性能进行评价。

## 1 实验试剂与仪器

实验中使用的试剂有: 葡萄糖、无水乙醇、钛酸丁酯、甲基橙、浓硫酸。仪器有: 电子天平 (CP114)、循环水式真空泵 (SHZ-D(III)、集热式恒温磁力搅拌器 (DF-101S)、管式炉 (OTF-1200X-S)、电热恒温鼓风干燥箱 (DGG-9023A)、紫外-可见分光光度计 (TU-1900)、光化学分析仪 (BL-GHX-V)、台式高速离心机 (H/T16M) 等。

## 2 材料制备

### 2.1 混晶相 $\text{TiO}_2$ 的制备

取 5mL 钛酸丁酯, 在室温下, 以搅拌的方式, 将 TBOT 缓慢的滴加在 30mL 无水乙醇中, 搅拌均匀至溶解。用移液管依次移取 0.1mL 浓硫酸和 10mL 去离子水伴随着搅拌分别逐滴入后, 快速搅拌, 持续搅拌 10min, 将混合溶液倒入聚四氟乙烯高压反应釜中, 在 180℃ 下恒温加热, 水热反应 4h。取出去除上层清液, 分别用无水乙醇和去离子水各离心洗涤 3 次后, 放在电热恒温鼓风干燥箱中 60℃ 烘干 24h。

### 2.2 混晶相 $\text{TiO}_2-\text{C}$ 的制备

参考文献 [8-9] 的研究, 改进方法合成  $\text{TiO}_2-\text{C}$  纳米材料, 将 TBOT 加入到 30mL 无水乙醇中; 进行搅拌, 搅拌均匀至溶解。用移液管逐滴入 0.1mL 浓硫酸, 得到溶液 A。将 0.2g 葡萄糖融入 10mL 去离子水得到溶液 B; 将溶液 B 滴入溶液 A, 快速搅拌, 继续搅拌 10min 后, 将 AB 混合溶液倒入聚四氟乙烯高压反应釜中, 在 180℃ 加热, 水热反应 4h。反应结束后, 去除上层清液, 分别用无水乙醇和去离子水各离心洗涤 3 次, 在电热恒温鼓风干燥箱中 60℃ 烘干 24h。

## 3 吸附和光催化实验

为了得到光催化性能良好的混晶相  $\text{TiO}_2-\text{C}$ , 以 15mg/L 的甲基橙溶液作为目标降解物。15mg 甲基橙与 1L 的去离子水混合, 配置成 15mg/L 的甲基橙溶液, 准确称量 0.05g  $\text{TiO}_2$  加入石英瓶中, 然后加入 50mL 浓度为 15mg/L 的甲基橙溶液, 混合后放入光催化反应器中, 磁力搅拌, 暗反应 30min 使其达到吸附平衡, 然后以紫外光源进行光催化反应, 间隔 30min 取一次样, 每次取样 5mL, 用台式高速离心机离心分离, 使样品离心沉降。移取上清液用紫外-可见分光光度计测定吸光度 A。通过在特征波长 464nm 处的吸光度的变化, 确定浓度变化, 反应光催化性能的好坏, 考察不同条件下  $\text{TiO}_2$  光催化活性变化;  $\text{TiO}_2-\text{C}$  的光催化性能。

## 4 形貌结构表征

### 4.1 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

如图 1 是扫描透射电子显微镜对  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2-\text{C}$  进行形貌表征, 解析纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒与纳米碳材料的复合情况。将制备的  $\text{TiO}_2$  或  $\text{TiO}_2-\text{C}$  光催化剂直接粘于双面胶上, 固定在铝制金属基座, 喷金后进行电镜扫描, 观察其表现形貌如图 1 (a)、(b)、(c) 所示。由图可以看出,  $\text{TiO}_2$

粉体的表面较为光滑,是由许多的晶体  $\text{TiO}_2$  颗粒杂乱堆积,这些颗粒是不均匀的分布的、呈现致密状。研磨后的二氧化钛晶体呈现不规则形状,似正方块状晶体的形式的结构;同时具有少量的絮状结构。而碳基二氧化钛,晶体表面变得粗糙,有形状各异的网孔,由于有碳骨架的存在  $\text{TiO}_2\text{-C}$  整体的是絮状结构,并且絮状的  $\text{TiO}_2\text{-C}$  杂乱堆积,呈现的是棉织物似的团聚现象。

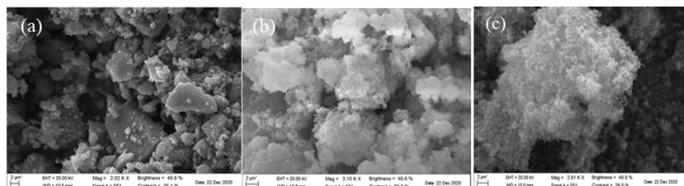


图1 扫描透射电子显微镜下  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-C}$  形貌表征

## 4.2 X射线衍射 (XRD) 分析

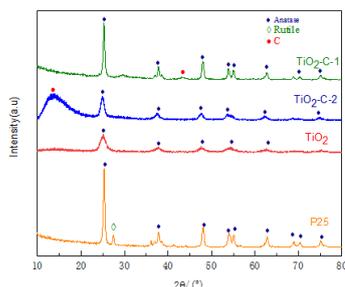


图2 锐钛矿  $\text{TiO}_2\text{-C}$ 、 $\text{TiO}_2$  和 P25 的 XRD 图谱

如图2为实验制备的  $\text{TiO}_2\text{-C}$ 、 $\text{TiO}_2$  和 P25 的 XRD 图谱,由图2可知 P25 出现的衍射峰对应的是锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  衍射峰,且在  $27.44^\circ$  附近发现了金红石型  $\text{TiO}_2$  的晶面衍射峰,则 P25 是由 87% 的锐钛矿和 13% 的金红石矿组成,具有优良的光催化活性<sup>[10]</sup>。在强酸性条件下,由图知凝胶水热法制得混晶相  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-C-1}$  和  $\text{TiO}_2\text{-C-2}$  均在  $2\theta = 25.14^\circ$ 、 $37.72^\circ$ 、 $48.19^\circ$ 、 $54.04^\circ$ 、 $62.79^\circ$ 、 $70.40^\circ$ 、 $75.10^\circ$  附近均有明显衍射峰,基于 JCPDS21-1272 分别对应为混晶相中锐钛矿的 (101) 面、(004) 面、(200) 面、(105) 面、(211) 晶面、(220) 面、(215) 面; (220) 面、(215) 面对应的是纯正四方晶系锐钛矿晶面衍射峰<sup>[8]</sup>。由 Hatem A Mahmoud 等人的研究,用硫酸胶溶的样品中有次要 (5%) 和主要 (67%) 的金红石相,而  $\text{TiO}_2\text{-C-2}$  中出现了金红石型  $\text{TiO}_2$  的晶面衍射峰,相对于 P25 衍射峰有减弱,说明以 TBOT 为钛源,得到的金红石相  $\text{TiO}_2$  占比减少。样品  $\text{TiO}_2\text{-C-2}$  和  $\text{TiO}_2\text{-C-1}$  分别在  $44^\circ$  附近和  $10^\circ - 20^\circ$  内<sup>[11]</sup> 出现了纳米碳材料较宽的衍射宽峰,表明样品中存在有无定型碳;因此得出,所得  $\text{TiO}_2\text{-C}$  有没有定型的碳结构,同时含有大量微晶结构和网状结构。样品中微晶结构和网状结构的有利于絮状的样品的充分形成与生成,使比表面积增加,增强了产品的吸附性能。比较  $\text{TiO}_2$ 、P25、 $\text{TiO}_2\text{-C-1}$  和说明 C 在一定程度上可以抑制 Anatase  $\text{TiO}_2$  向 Rutile  $\text{TiO}_2$  转变。这是由于 C 的强吸附性能对  $\text{TiO}_2$  晶粒的生长起阻抑作用,使其相变活化能增大,相变温度升高。

## 5 结果和讨论

### 5.1 酸含量对 $\text{TiO}_2$ 光催化活性的影响

取 5mL TBOT 溶入 30mL 无水乙醇中,搅拌均匀至溶

解;控制自变量浓硫酸,进行实验,反应结束后,去上层清液,分别用乙醇和去离子水离心洗涤各 3 次,烘干。由图可知,暗反应 30min,在暗反应阶段酸的加入量会对样品的吸附性有一定的影响,过多的酸在抑制 TBOT 水解时也破坏样品的结构。当加入的浓硫酸为 0.1mL 时,纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂对甲基橙降解 96.7%。随着浓硫酸的量的增加,  $\text{TiO}_2$  降解甲基橙时降解趋势整体上呈现逐渐降低的,这是由于浓硫酸用量过高导致水解速率过慢,晶体的形成与发育不完整,从而影响了  $\text{TiO}_2$  的光催化降解性能。

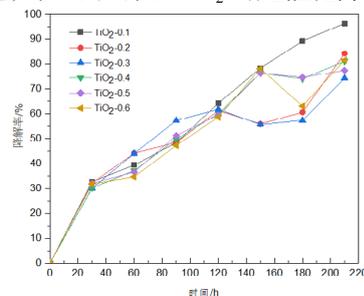


图3 酸含量对纳米混合相  $\text{TiO}_2$  光催化降解曲线

### 5.2 水量对纳米 $\text{TiO}_2$ 光催化活性的影响

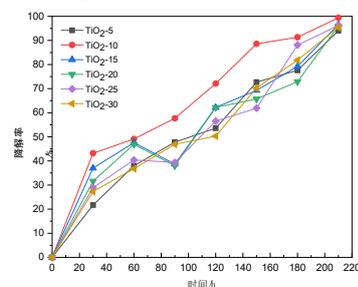


图4 水量对纳米混合相  $\text{TiO}_2$  光催化降解曲线

如图为水量对  $\text{TiO}_2$  光催化活性结果,在上述实验的基础上,控制自变量去离子水。由图中看出,在选取的范围内,随着加水量的增大,  $\text{TiO}_2$  的光催化活性先增大后减小,水量为 10mL 时,纳米  $\text{TiO}_2$  的光催化活性达到最值。这可能是由于凝胶的制备过程中,水量影响了水解产物的结构,但当水量过少,醇盐水解很慢或醇盐不水解,水解得到烷氧基团少;加水量太多,水解速度过快,得到晶体颗粒径大,表面积小,与污染物的接触面积减少,影响催化剂的活性。

### 5.3 碳含量对 $\text{TiO}_2$ 光催化活性的影响

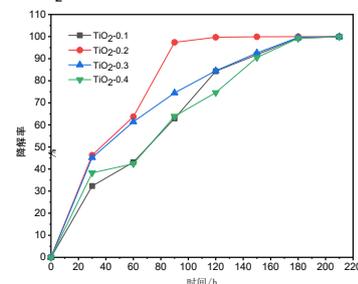


图6 碳含量对纳米混合相  $\text{TiO}_2\text{-C}$  光催化降解曲线

基于上述实验,得到混合相  $\text{TiO}_2$ 。为制得  $\text{TiO}_2\text{-C}$ ,探究了碳含量对于  $\text{TiO}_2\text{-C}$  光催化性能的影响;由图可知随着碳含量的增加,  $\text{TiO}_2\text{-C}$  光催化活性逐渐增大。当碳量过量时,  $\text{TiO}_2\text{-C}$  对甲基橙的降解减弱,填充了  $\text{TiO}_2\text{-C}$  的电子空穴,减少了  $\text{TiO}_2$  与甲基橙的接触面积,(下转第 221 页)

对于目标层的权重。想要提高评价层次排列的有效性，则需要对判断矩阵的评定结果一致性进行全面的检验。所采用的检验公式为：

$C_R < 0.1$  的情况下，则说明具有一致性，当  $C_R \geq 0.1$  的情况下，则说明不具有一致性，则需要对判断矩阵进行进一步的调整和修改。根据上表中的数值计算出判断矩阵  $S$  的最大特征根为 5.1847， $C_R$  为  $0.0412 < 0.1$ ，说明该判断矩阵具有一致性。经过对操作失误、设备故障、缺乏科学管理、固井质量和油气井自身结构存在问题五个可控诱因的计算结果显示，该五项可控诱因的计算结果分比为  $C_{R1}=0.0771 < 0.1$ 、 $C_{R2}=0.0642 < 0.1$ 、 $C_{R3}=0.0532 < 0.1$ 、 $C_{R4}=1$ 、 $C_{R5}=0.0145 < 0.1$ ，其中  $C_{R4}=1$  是因为在本次统计数据中固井质量只要一个指标，所以权重为 1<sup>[4]</sup>。

#### 4 方案层权重计算

上文计算所得出的结果是一组元素对其上层中某元素的权重向量，而本文最终要计算得出各层元素，尤其是底层元素对于最高层的权重，也就是合成权重。合成权重的计算需要按照层级递减的方式进行计算。本文对各层次指标权重的计算权重都是归一化后的计算，所以计算得出的因素合成权重之和为 1，从而可以对合成群众进行排序。下表为本次各层次指标权重计算的具体信息。

根据表 2 可以看出不同可控诱因的重要程度，也就是导致近些年来我国井控风险出现大小的主要因素。根据该

表格，可以为我国井控风险可控诱因分析提供一定的帮助，帮助技术人员更好的掌握影响井控风险可控诱因因素的大小和中小程度。随着我国社会钻井技术的不断提高，表格中的排序会有一些的变化，需要根据井控风险控制工作的实际开展情况进行调整，从而能够有效提高井控风险控制工作质量，降低意外事故发生概率，提高油气井勘探工作的安全性。

#### 5 结束语

综上所述，本文对层次分析法进行了详细的阐述，并结合近些年来我国井控风险控制的实际资料，采用层次分析法进行了建模和结构设计，从而得出具有科学性的排序，希望可以对我国井控风险分析工作提供一定的借鉴作用。

#### 参考文献：

- [1] 汪迎瑞, 邹云, 吴昊, 等. 层次分析法在建筑施工安全管理评价中的应用 [J]. 湖南工业职业技术学院学报, 2019, 019(005):19-23,41.
- [2] 戴春兰, 赵春锋, 张茵茵. 探讨层次分析法在安全评价准则中的应用 [J]. 化工安全与环境, 2019(28):5-9.
- [3] 王羽, 郭忠林. 层次分析法和密切值法在采矿方法优选中的应用 [J]. 矿冶, 2019, 28(002):10-14.
- [4] 王旭贤. 层次分析法在井控风险可控诱因分析中的应用 [J]. 化工管理, 2019, 000(015):68-68.

(上接第 219 页) 光催化反应慢; 当掺入少量碳时,  $TiO_2-C$  没有足够的电子-空穴陷阱的表面缺陷, 从而使催化活性降低; 当加入碳的量为 0.2g 时,  $TiO_2-C$  捕获了更多的光生电子或空穴, 因此光催化活性最好。

#### 6 结语

以钛酸丁酯为钛源, 无水乙醇作为溶剂, 浓硫酸为抑制剂, 通过以水热法为主的凝胶水热法相制备得到了高带隙能量和高表面积较小的粒径的混合相  $TiO_2$  粉体。优化的制备条件为: 以 5mL 的 TBOT 为例, 最佳浓硫酸 0.1mL、去离子水 10mL, 在优化工艺下制备的  $TiO_2$  光催化剂在 1.5h 之内对甲基橙的降解可达到 99.7%, 光催化降解性能较好, 比于商业的 P25, 对污染物降解后不相容, 易回收不形成浑浊溶液, 形成沉淀。

#### 参考文献：

- [1] Cui, L. and J. Wang, Persistent Halogenated Organic Pollutants in Surface Water in a Megacity: Distribution Characteristics and Ecological Risks in Wuhan, China. Arch Environ Contam Toxicol, 2019, 77(1):98-114.
- [2] Fujishima, A. and K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature, 1972. 238(5358): 37-38.
- [3] 李凤娟. 高级氧化技术在难降解工业废水处理中的应用研究进展 [J]. 环保科技, 2017:55-57.
- [4] 文晨, 方维海.  $TiO_2$  光催化剂在污水处理中的应用 [J]. 环

境工程学报, 2003.4(3):68-71.

- [5] He, J., et al., Facile Formation of Anatase/Rutile  $TiO_2$  Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. Molecules, 2019; 24(16).
- [6] 杨传奎, et al. 新型纳米材料聚 2-氨基苯磺酸改性  $TiO_2$  的制备及光催化性能 [J]. 复合材料学报, 2015.
- [7] Malfatti, L. and P. Innocenzi, Sol-Gel Chemistry for Carbon Dots. Chem Rec, 2018, 18(7-8):1192-1202.
- [8] Mahmoud, H.A., et al., Acidic Peptizing Agent Effect on Anatase-Rutile Ratio and Photocatalytic Performance of  $TiO_2$  Nanoparticles. Nanoscale Res Lett, 2018, 13(1):48.
- [9] 刘健梅. C 及稀土金属 (Y、Pr) 掺杂纳米  $TiO_2$  光催化剂的研究 [D]. 昆明: 云南大学, 2015.
- [10] Luo, Z., et al., Crystalline mixed phase (anatase/rutile) mesoporous titanium dioxides for visible light photocatalytic activity. Chemistry of Materials, 2015, 27(1):6-17.
- [11] 张国志. 二氧化钛/碳纳米复合材料的制备及其光催化性能研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2014.

#### 作者简介：

安召 (1997-)，男，土家族，贵州铜仁人，本科生，西北民族大学，研究方向：光催化。

基金项目：西北民族大学大学生创新创业训练计划项目，项目编号：202010742096。