

纳米碳酸钙负载二氧化钛的光催化性能

王金奎¹²³ 白雪¹³ 梁颖¹³ 王爱民¹²³ 卢翠英¹³ 马亚军¹³ 樊玉光⁴

(1. 榆林学院 化学与化工学院 陕西榆林 719000; 2. 中国矿业大学 化工学院 江苏徐州 221116; 3. 榆林学院 陕西省低变质煤洁净利用重点实验室 陕西榆林 719000; 4. 西安石油大学 机械工程学院 陕西西安 710065)

摘要: 二氧化钛是一种具有光催化性能的氧化物,但直接将其当作催化剂使用不便于回收,因此,可以将纳米碳酸钙作为载体,形成纳米碳酸钙负载二氧化钛物质。本文主要通过分析纳米碳酸钙和二氧化钛的性质,进一步分析了纳米碳酸钙负载二氧化钛的光催化性能。

关键词: 二氧化钛; 负载; 光催化性能

引言: 文章中主要围绕着纳米碳酸钙和二氧化钛的性质,探讨了制备纳米碳酸钙负载二氧化钛光催化物质的主要方法,同时也分析了该光催化物质的主要应用方向。

1. 二氧化钛

二氧化钛所属于无机物类别,其也是两性氧化物,具有强氧化性和还原性,呈白色粉末或固体形状。二氧化钛还具有无毒、光亮度佳以及不透明等性质,因此也经常作为颜料。该物质具有较好的光化学性能,主要表现为光催化,对紫外线较为敏感,因此也被使用在水和空气的净化领域,被制作作为对应的光催化剂,结合了纳米科技技术,具有着良好效益,其具体应用优点包括降解有机废水、降解有害气体、回收金属离子等。近年来还有许多学者研究了利用二氧化钛制作太阳能电池^[1]。

2. 纳米碳酸钙

纳米碳酸钙是一种超微细的碳酸钙物质,其常常被用在塑料工业当中,作用是可以提高塑料的成型性能,改善其流变性,纳米碳酸钙也能够适当增韧补强。该物质相较于普通碳酸钙来说,晶体结构及表面电子结构发生了一定改变,其粒度更小,约为 0.01 到 0.1 μm ,具有一定的表面效应、量子尺寸效应以及宏观量子效应,主要呈固体粉末状,其制作工艺通常为炭化法,可作为二氧化钛的载体。

3. 纳米碳酸钙负载二氧化钛的相关制备方法

二氧化钛具有着无污染、稳定性强以及成本较低的特点,其具有着光催化性质,能够用于控制多种类型污染问题。但直接使用纳米级二氧化钛时会出现催化剂难以回收情况,因此,相关研究人员开始将二氧化钛负载在其他载体物质上,制作成一种方便使用的光催化材料,在多种领域都能获得较好的应用效果。而碳酸钙具有着价格低廉、表面积大、分散性较强以及耐高温等特征,是一种较为优良的载体材料,纳米级碳酸钙是制取获得的超细碳酸钙物质,利用其表面来负载二氧化钛,可以更好地发挥出催化活性,也能够提高二氧化钛的应用价值。纳米碳酸钙负载二氧化钛的相关制备方法主要包括两种,其一是高速混合法,其二是溶胶凝胶法。

3.1 高速混合法

高速混合法制备纳米碳酸钙负载二氧化钛物质,使用的药品包括:纳米碳酸钙,规格为 XF-6018,直径为 11-12nm;钛酸正丁酯,化学纯;无水乙醇,分析纯;盐酸,分析纯;盐酸四环素,分析纯;蒸馏水。使用的仪器主要包括电子天平、紫外灯、卤钨灯、电热鼓风干燥箱、高速混合机、高速离心机、冷场扫描电镜、紫外分光光度计、超声波清洗机、电子能谱 EDS、X 射线粉末衍射仪、X 射线光电子能谱、傅里叶变换红外光谱仪等。在正式制备实验中,先是取一定量的碳酸钙物质加入到高速混合机中进行充分搅拌,再分几次向高速混合机中加入一定量钛酸正丁酯,设置高速搅拌时间为 10 分钟,保持负载的均匀性,负载后的物质去除,可以放置约 10 小

时,让其进行水解,水解完成后再将其放进恒温干燥箱中干燥烘烤,设置温度为 80℃,时间为 8 小时,处理好之后再导入马弗炉内进一步煅烧,就可获得纳米碳酸钙负载二氧化钛的光催化剂。在整个实验过程中,需要将相应样品做好标注,格式为 X%TiO₂-CaCO₃-T-H,其中 X 代表的是对应负载量数值,T 则表示煅烧处理温度参数,H 为煅烧处理时间参数,比如说在 2kg 碳酸钙中加入约 171ml 的钛酸四丁酯(可换算为 40g 二氧化钛),通过高速搅拌、水解以及烘干处理后,放置在 500℃条件下煅烧处理 5 小时,最后获得的样本需标注为 2%TiO₂-CaCO₃-500℃-5h。在制备完成后,还需使用对应设备开展表征与测试,并进一步评价其光催化性能情况。通过分析后可以发现,纳米碳酸钙负载二氧化钛的光催化剂,在紫外线或是其他见光条件响应下,能够有效降解盐酸四环素,且不同煅烧温度条件和时间条件下,负载二氧化钛的效果也存在差异,通过电子光谱及扫描电镜的分析,可判断碳酸钙和二氧化钛粒子之间构成了价键结构,这也是完全负载的表现^[2]。

3.2 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法制备纳米碳酸钙负载二氧化钛物质,使用的药品包括:纳米碳酸钙,规格为 XF-6018,直径为 11-12nm;钛胶物质;盐酸物质,分析纯;无水乙醇,分析纯;盐酸四环素,分析纯;蒸馏水。主要实验仪器包括微波电器、多功能搅拌机、电子天平、紫外灯、卤钨灯、马弗炉、紫外分光光度计、高速离心机、冷场扫描电镜、超声波清洗机、X 射线粉末衍射仪、X 射线电子能谱、傅里叶变换红外光谱仪、电子能谱 EDS 等。正式进行光催化剂制备时,需选择质量不一致的几个碳酸钙样品(分别为 18.22g、22.8g、30.3g、45.55g、91.1g),再将其与 100ml 钛胶进行混合(100ml 钛胶通过煅烧处理可以获得 2.733g 的二氧化钛),放置在常温条件下充分搅拌 2 小时,保证混合均匀后可以将溶液放入到微波炉中做烘干处理,得到一定凝胶物质放入马弗炉内进行升温煅烧,温度提升速率为每分钟 5℃,最后会得到纳米碳酸钙负载二氧化钛的光催化剂,可进一步分析不同煅烧时间及温度对物质光催化性能产生的影响。在实验过程中,也要将相应样品做好标注,格式为 X%TiO₂-CaCO₃-T-H,其中 X 代表的是相应负载量数值,T 表示为煅烧处理温度值,H 为煅烧处理时间,比如说将 45.55g 碳酸钙中加入约 100ml 的钛胶物质,通过搅拌、烘干处理等程序后,放置在 500℃条件下煅烧处理 5 小时,最后获得的样本则标注为 6%TiO₂-CaCO₃-500℃-5h。制备完成后,用和高速搅拌法相同的方式进行表征与测试,同时分析其光催化性能。通过分析可知,溶胶凝胶法制备的碳酸钙负载二氧化钛光催化物质,可以在紫外光及其他可见光的响应下通过催化降解盐酸四环素。

4. 纳米碳酸钙负载二氧化钛的光催化性能应用方向

纳米碳酸钙负载二氧化钛所产生的光催化性能较好,其应用前景可以涉及到空气净化、处理污水以及除臭抗菌等多个领域,再加

上这种物质属于金属氧化物类型,氧化性较强、稳定性较好,同时还具有无毒特点,对环境来说属于绿色友好型材料,可以被制作成具有相同性质且通过可见光来激发的催化剂物质。纳米碳酸钙负载二氧化钛在受到光的催化之后,其价带上的电子能够吸收对应光能,再被激发到导带上,随后会产生一种高活性且带有负电荷的电子,而价带上则是产生一空穴,其带有正电荷,这就是一个氧化还原反复进行的机制,通过这种机制可以对多种有机物及无机物(也包括微生物)进行氧化处理或是还原处理,也能处理金属离子。纳米碳酸钙负载二氧化钛光催化性能的具体应用方向包括以下几点。

4.1 用作环保型材料的制备

一方面,这种物质的光催化性能有利于制作抗菌类环保材料,纳米碳酸钙负载二氧化钛的物质本身就能够杀死一定细菌,同时其也能对细菌释放的有毒化合物实现降解,彻底做到除菌,可见其抗菌能力也必然很强,对于结合纳米碳酸钙负载二氧化钛物质制作抗菌材料的领域,国外属日本的相关研究颇多,比如说日本某制钢企业制造了具有抗菌性质和防污染性质的钛建材。在国内也有相关制造工艺的研究,例如,有学者将其与苯丙乳液结合,研发出了一种抗菌性质的涂料,可以有效杀死大部分大肠杆菌、金黄色葡萄球菌以及枯草芽孢菌等,在有光照的条件下,抗菌效果也会更佳,相关涂料可以在装饰领域得到应用。另一方面,可以将这种物质制作为自洁类环保材料,纳米碳酸钙负载二氧化钛物质还具有亲水性,因此,若是该物质形成的薄膜表面出现油污或灰尘,则污染物容易滑落,不宜附着停留在表面,且受到紫外线照射之后,这种物质的亲水性还会被进一步维持,形成长期自洁的效应,因而可以做相应功能的环保材料,国内有学者利用该物质制作了光催化模型自洁陶瓷物质,其去污效果极强^[9]。

4.2 可应用在污水处理工程中

纳米碳酸钙负载二氧化钛的光催化性质也有利于降解有机污染物,因此可应用在污水处理工程当中。比如说,其可以用作处理印染废水,这类废水中含有了氨基、芳香烃以及偶氮基等物质,若是运用传统生物化学方法实施降解,其降解率通常不高,通过实践研究发现,纳米 TiO₂ 的光催化性能能够提高染料降解效果,主要是破坏染料中的各种芳香烃、氨基,进而达到有效降解作用,有学者尝试将该物质制作为催化剂对甲基蓝染料实施了降解处理,通过对应实验后发现,光照条件保持 30 分钟左右后,二氧化钛实际用量约为 5.4mg/ml,其降解率可以高达 94.7%。

纳米碳酸钙负载二氧化钛可以对农业废水进行处理,其可以降解其中的农药有机物残留。有学者研究了利用该物质降解有机磷农药的实验,结果表明,这种处理方式能够使有机磷完全实现无机化,还会根据定量而产生一定的 PO₄³⁻,也有学者利用该物质降解了阿特拉津除草剂农药,调节到溶解氧的条件之下,可以大幅度提高实际降解率,研究最高降解率约为 98%。

利用纳米碳酸钙负载二氧化钛也可处理水面的石油类污染物,石油污染物一般不会与水相溶,而是会在水面上保持漂浮状态,而二氧化钛要比水的密度更大,在水中加入后会沉入底部,但纳米碳酸钙的密度要比水小,因此,将二氧化钛负载之后,就能使其漂浮在水面上,与石油有机污染物充分接触,实现降解处理的目的^[4]。

日常生活污水处理也可运用纳米碳酸钙负载二氧化钛,生活污水本身就含有很多表面活性剂,因此很容易出现泡沫以及异味情况,水质还可能发生生化反应,表面活性剂的降解较为困难,其还可能转化为不溶解型中间体,或是产生有毒物质。而相关研究表明,利用纳米碳酸钙负载二氧化钛的光催化性能,可以较好地分解生活污水中的表面活性剂,破坏其中的芳环结构,避免其出现毒性,降低对环境的危害,保证排放生活污水更加安全。

利用纳米碳酸钙负载二氧化钛能够对垃圾填埋场的渗滤液进

一步实施处理,垃圾填埋场常常会排放出一些渗滤液,这些物质若直接排放渗入到地下,会严重污染地下水,因此,其也会进行一定处理再排放,有学者尝试将纳米碳酸钙负载二氧化钛应用在渗滤液中做深度处理,发现其处理效果更佳,可以达到国家的一级污水排放标准。

污水中的重金属污染物也可被纳米二氧化钛降解,使用碳酸钙来进行负载,有效发挥出二氧化钛的强氧化性和还原性,处理这类无机污染物,其原理是将重金属 Hg²⁺、Pb²⁺还原成 Hg 与 Pb,相应的物质会沉淀在二氧化钛表面,其中含有的 Cr₂O₇²⁻也可在还原反应下转换为 Cr₂O₃,避免其产生毒性。

4.3 可以用作空气净化处理

一方面,可以将其运用到净化室内空气有害气体当中,住宅建筑的室内常常会具有很多装饰材料,这些材料容易排放出有害气体,最典型的就是甲醛气体,在生活过程中,空气环境中也会产生一定的氨气、甲醇以及硫化氢等气体,这些气体可以通过纳米碳酸钙负载二氧化钛来进行降解净化,主要是将这些气体附着在二氧化钛表面,再通过氧化、分解等过程来除去。比如说若甲醛气体浓度小于 1ppm,那么其可以完全被二氧化钛的光催化性能进一步分解为水和二氧化碳,若是浓度偏高,则可以被氧化处理生成甲酸物质,但一般生活中,室内的甲醛浓度都不会太高,只需要将相应物质制作为光催化剂,涂抹在室内的玻璃或陶瓷等建材位置上,就可以实现对甲醛气体的净化,同时还要保证具有光催化设备,使其降解效果更佳。

另一方面,可以将其运用到处理大气污染气体当中,大气中存在的污染气体一般是由于人类生产活动燃烧矿物质产生的,其主要由硫化物、氮氧化物以及硫氧化物组成,而纳米碳酸钙负载二氧化钛做光催化剂,可以将大气中这类气体物质氧化处理,其会转变为蒸汽压较低的硫酸物质或硝酸物质,这些物质可以在降雨时完全除去,而雨水再和大气中的粉尘物质进行结合,就能够达到无酸性,进而净化了空气。

结论:综上所述,纳米碳酸钙可以作为二氧化钛的载体,使二氧化钛的光催化性能更好地发挥出来,制造为催化剂物质并应用在多个领域中,具有良好的效益。由本文分析可知,纳米碳酸钙负载二氧化钛的光催化性能应用方向包括:用作环保型材料的制备、可应用在污水处理工程中、可以用作空气净化处理。

参考文献:

- [1]魏亚辉,李慧,何晶.水热法制备β-CD-金纳米星@TiO₂用于可见光催化降解双酚A[J].分子科学学报,2022,38(04):361-368.
 - [2]罗海南,张宝营,李凤丽.二氧化钛光催化剂改性及制氢的研究进展[J].化工技术与开发,2022,51(08):44-51.
 - [3]李义博,林坤华.无砒轨道嵌缝用硅烷改性聚醚密封胶的制备与研究[J].中国胶粘剂,2022,31(07):47-51.
 - [4]谢敏.木质素基碳纳米纤维的制备及其光催化性能研究[D].东华大学,2022.
- 作者简介:王金奎,(1985.1-),性别男,民族汉,籍贯陕西省绥德县,榆林学院化学与化工学院,高级实验师职称,硕士,主要从事固废处理及新能源研究。
- 基金课题(须有编号):兰炭废水与城市污泥资源化耦合兰炭末制备型焦及燃烧污染控制研究(CXY-2020-005-04)
- 碳中和下脱硫石膏制备纳米碳酸钙及CaCO₃/TiO₂复合粉体的催化性能研究(Grant No. 2022SF-456)
- 石墨烯负载TiO₂复合材料的制备及其光催化降解兰炭废水的研究(Grant No. CXY-2020-006-03)