

文章编号: 1008-1542(2007)03-0202-04

溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 及其 光催化活性的研究

王彦红, 王德松, 李雪艳, 罗青枝, 岳建霞

(河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备纳米二氧化钛, 以甲基橙为模型污染物, 考察了影响纳米二氧化钛光催化活性的主要因素, 并采用 TEM, XRD 等方法对样品进行了表征。结果表明: 具有较高光催化活性的纳米二氧化钛的制备条件是钛酸酯、无水乙醇、冰乙酸、水的比例(体积比)为 10: 19: 8: 4, 500 °C 下煅烧 2 h; 纳米二氧化钛质量浓度为 1 g/L 时光催化效果最佳; 纳米 TiO_2 具有锐钛矿型晶体结构, 平均粒径为 10~20 nm。

关键词: 溶胶-凝胶法; 纳米二氧化钛; 甲基橙; 光催化活性

中图分类号: O649.4 文献标识码: A

Study on photocatalytic activity of nano- TiO_2 prepared by sol-gel method

WANG Yan hong, WANG De song, LI Xue yan, LUO Qing zhi, YUE Jian xia

(College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: Nano TiO_2 particles was prepared by sol-gel method. A lot of factors that affect the photocatalytic activity of nano TiO_2 were studied by the degradation of methyl orange. The obtained TiO_2 are characterized by TEM, XRD, etc. Results show that TiO_2 shows optimal photocatalytic activity when the volume ratio of TNB, ethanol, acetic acid and distilled water is 10: 19: 8: 4, baked at 500 °C for 2 hours, and the proper dosage of TiO_2 is 1 g/L; the as prepared TiO_2 is anatase phase, and the mean size is 10~20 nm.

Key words: sol-gel method; nano TiO_2 ; methyl orange; photocatalytic activity

随着印染工业的发展, 染料废水的排放量逐渐增加, 各种染料废水直接或间接地影响着人类的健康, 所以对染料废水进行降解或脱色处理非常必要。近年来, 半导体光催化处理废水方法受到环境科学工作者的关注, 并已有用其对印染废水进行处理的研究。目前, 用于光催化降解环境污染物的催化剂多为 N 型半导体, 如纳米 TiO_2 , ZnO , CdS , SnO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 等。其中纳米 TiO_2 具有催化活性高、氧化能力强、稳定性好、降解速度快、降解无选择性、氧化反应条件温和、投资少、能耗低、无二次污染等优点, 在工业废水处理方面有着很好的应用前景^[1~6]。在众多染料化合物中, 甲基橙是较难降解的, 因此以其作为染料模型化合物具有一定的代表性^[7]。笔者采用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 , 考察了影响纳米 TiO_2 光催化活性的主要因素。

1 实验

收稿日期: 2007-01-21; 责任编辑: 冯 民

作者简介: 王彦红(1982), 女, 河北保定人, 硕士研究生, 主要从事纳米复合材料方面的研究。

联系人: 王德松, 男, 教授, 博士, 主要从事功能高分子材料、纳米复合材料、混凝土添加剂等方面的研究。

1.1 试剂与仪器

钛酸丁酯(天津市科密欧化学试剂开发中心提供,分析纯);无水乙醇(天津市大茂化学试剂厂提供,分析纯);冰乙酸(北京化学试剂公司提供,分析纯);二次蒸馏水;甲基橙(天津市科密欧化学试剂开发中心提供,分析纯)。马弗炉(北京金北德工贸有限公司提供);KQ-100A型超声波清洗器(江苏昆山市超声仪器有限公司提供);自制光催化反应装置;离心机(深圳天南海北实业有限公司提供);723型可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司提供);Tecnai G2F20场发射透射电子显微镜(荷兰菲利普公司提供);D/MAX-2500X射线衍射仪(日本理学公司提供)。

1.2 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂

将钛酸丁酯(TNB)、无水乙醇以及少量冰乙酸放入碘量瓶中混合均匀,此液体为A液。另将无水乙醇、冰乙酸及二次蒸馏水混合均匀,此混合液为B液。在剧烈搅拌下,将B液缓慢滴入A液中。滴加完毕,继续搅拌3h,陈化,待液体失去流动性,在100℃下烘12h得黄色凝胶块,研磨得到无定型纳米TiO₂。然后将其放入马弗炉中煅烧,研磨得纳米TiO₂晶体。

1.3 光催化活性研究

在10 mg/L甲基橙溶液中加入纳米TiO₂粉体,超声分散30min后将此溶液放入光催化反应装置中,通入O₂30min后在20W紫外灯照射下进行降解反应。每隔30min取样,离心分离,取上层清液用分光光度计在464 nm处^[8]测其吸光度。对照甲基橙标准曲线即可得不同降解时间的甲基橙质量浓度。降解率

$$w = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%$$

其中: c_0 为甲基橙初始质量浓度,mg/L; c_t 为 t 时刻甲基橙质量浓度,mg/L。

1.4 纳米 TiO₂ 的表征

用荷兰菲利普公司的Tecnai G2F20场发射透射电子显微镜观测样品的形貌及粒径。用日本理学公司的D/MAX-2500X射线衍射仪分析产物的晶型结构并计算粒径大小,试验条件为Cu靶,K α 线,操作电压为40 kV。

2 结果与讨论

2.1 催化剂质量浓度对 TiO₂ 光催化活性的影响

图1为纳米TiO₂的质量浓度分别为0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 g/L时,甲基橙的降解率(w)与时间(t)的关系图。由图1可以看出,加入纳米TiO₂光催化剂,甲基橙的降解率明显增加,而且随着纳米TiO₂质量浓度的增加,甲基橙的降解率首先增大,当纳米TiO₂质量浓度超过1 g/L后开始减小。这是因为随着纳米TiO₂质量浓度的增加,纳米TiO₂吸收光子的几率增加,其产生的电子空穴对数目增多,降解甲基橙的能力增大,导致甲基橙降解率的增大。当TiO₂质量浓度达到一定值时再增加,由于较多的纳米TiO₂对入射光产生一定的遮蔽作用,使光不能充分透射到溶液中,影响了光能的充分利用,导致光催化效率下降。故纳米TiO₂最佳质量浓度为1 g/L。

2.2 制备条件对纳米 TiO₂ 光催化活性的影响

2.2.1 水量对纳米 TiO₂ 光催化活性的影响

图2为加水量对纳米TiO₂光催化活性影响的实验结果,其制备条件:TNB为10 mL,无水乙醇为19 mL,冰乙酸为8 mL。可以看出,在考察的范围内,随着加水量的增大,纳米TiO₂的光催化活性先增大后减小,用水量为4 mL时,纳米TiO₂的光催化活性达到峰值。这可能是由于在溶胶-凝胶的制备过程中,加水量的多少影响到水解缩聚产物的结构:加水量太少,醇盐的水解速度很慢,醇盐分子水解出来的烷氧基团少;加水量太多,水解速度太快,生成沉淀,影响催化剂的活性。

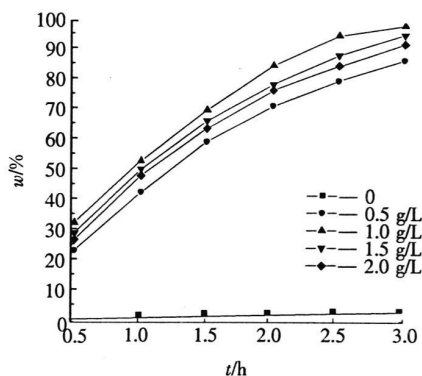


图1 催化剂质量浓度对甲基橙降解率的影响

Fig. 1 Effect of catalyzer amount on methyl orange photodegradation efficiency

2.2.2 抑制剂用量对纳米 TiO₂ 光催化活性的影响

由于 TNB 水解速度极快, 故加入冰乙酸为抑制剂, 其作用机理为 CH₃COOH 与 TNB 中的 Ti 形成一定的配位键, 从而阻止 TNB 水解时大量晶核的突然出现, 防止晶核间的团聚。当制备条件中 TNB 为 10 mL, 无水乙醇为 19 mL, 水为 4 mL 时, 由图 3 可以看出抑制剂用量对纳米 TiO₂ 光催化活性有影响。加酸量太少, 不能有效地抑制水解, 导致水解速度太快, 局部沉淀生成团聚体, 使纳米 TiO₂ 光催化活性较低; 加酸量太多, 水解速度太慢, 同样影响光催化活性。实验结果表明, 抑制剂用量为 8 mL 时, 纳米 TiO₂ 光催化活性最高。

2.2.3 分散剂用量对纳米 TiO₂ 光催化活性的影响

由于 TNB 黏度较大, 水解速度极快, 故加入无水乙醇起分散作用, 它的量直接影响到水和抑制剂的浓度, 从而影响纳米 TiO₂ 的光催化活性(见图 4, 制备条件: TNB 为 10 mL, 冰乙酸为 8 mL, 水为 4 mL)。由实验结果可以看出, 分散剂用量为 19 mL 时, 纳米 TiO₂ 光催化活性最高。

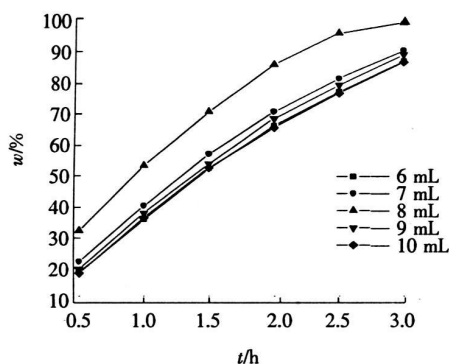


图 3 抑制剂用量对纳米 TiO₂ 光催化活性的影响

Fig. 3 Effect of depressor amount on photocatalytic activity

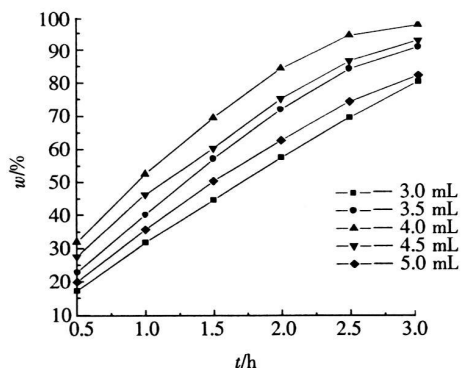


图 2 水量对 TiO₂ 光催化活性的影响

Fig. 2 Effect of water on photocatalytic activity

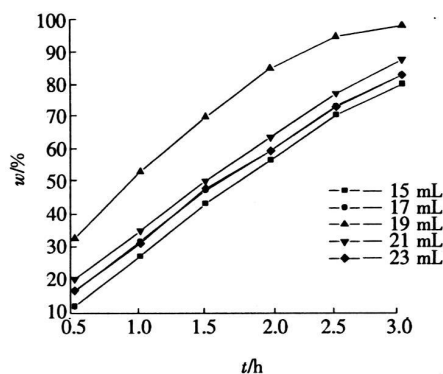


图 4 分散剂用量对纳米 TiO₂ 光催化活性的影响

Fig. 4 Effect of dispersant amount on photocatalytic activity

2.2.4 煅烧温度对纳米 TiO₂ 光催化活性的影响(见图 5)

由图 5 可以看出, 随着煅烧温度的升高, 甲基橙降解率先增大, 达到 500 °C 后又开始下降。这是因为纳米 TiO₂ 有 4 种形态: 无定型、板钛矿型、锐钛矿型和金红石型。其中无定型和板钛矿型纳米 TiO₂ 没有光催化活性, 锐钛矿型 TiO₂ 催化活性最高, 金红石型纳米 TiO₂ 有较低的催化活性。锐钛矿型纳米 TiO₂ 晶格中含有较多的缺陷和错位, 从而产生较多的氧空位来捕获电子; 而金红石型纳米 TiO₂ 具有较好的晶化态, 缺陷少, 光生电子和空穴容易复合, 催化活性受到影响。在温度较低的时候, 无定型纳米 TiO₂ 居多, 使得纳米 TiO₂ 光催化活性低。随着煅烧温度的增加, 锐钛矿型纳米 TiO₂ 逐渐增加, 晶粒尺寸减小, 光催化活性逐渐增加。500 °C 以后, 金红石型纳米 TiO₂ 增多, 催化活性降低。

2.2.5 煅烧时间对纳米 TiO₂ 光催化活性的影响

随着煅烧时间的增加, 纳米 TiO₂ 光催化活性呈现先增大后减小的趋势, 500 °C 煅烧 2 h 纳米 TiO₂ 光催化活性最高, 见图 6。这是因为随着煅烧时间的增加, 纳米 TiO₂ 由无定型态向锐钛矿型过渡, 接着向金红石

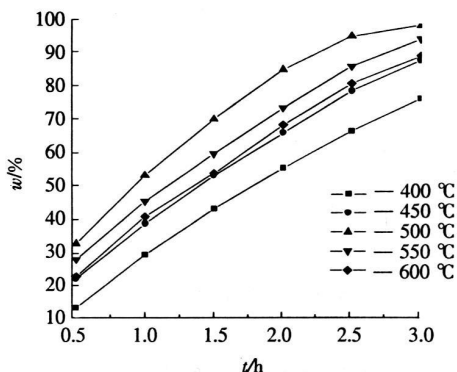


图 5 煅烧温度对 TiO₂ 光催化活性的影响

Fig. 5 Effect of calcine temperature on photocatalytic activity

型过渡。

2.3 纳米 TiO₂ 的透射电镜分析(见图 7)

由图 7 可以看出, 纳米 TiO₂ 微粒基本呈球形, 粒径约为 10~ 20 nm, 且微粒之间有明显团聚。

2.4 纳米 TiO₂ 的 X 射线衍射分析(见图 8)

由图 8 对照 JCPDS 卡, 可以看出此样品为锐钛矿型。样品的平均粒径 d 可由最强衍射峰(101) 面的半高宽 β 运用 Scherrer 公式求得: $d = K \lambda / (\beta \cos \theta)$ 。式中: K 为 Scherrer 常数, 当 β 为半高宽时, $K = 0.89$; θ 为衍射 Bragg 角, $\lambda = 0.15406$ nm, 为 X 射线波长。根据该式计算得到纳米 TiO₂ 的平均粒径为 12 nm, 与透射电镜得到的粒径基本一致。

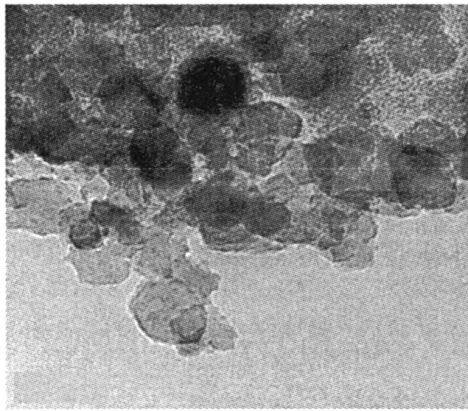


图 7 纳米 TiO₂ 微粒的透射电镜图像
Fig. 7 TEM image of nano TiO₂ particles

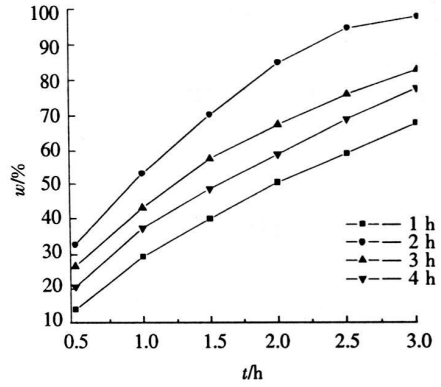


图 6 煅烧时间对 TiO₂ 光催化活性的影响
Fig. 6 Effect of calcine time on photocatalytic activity

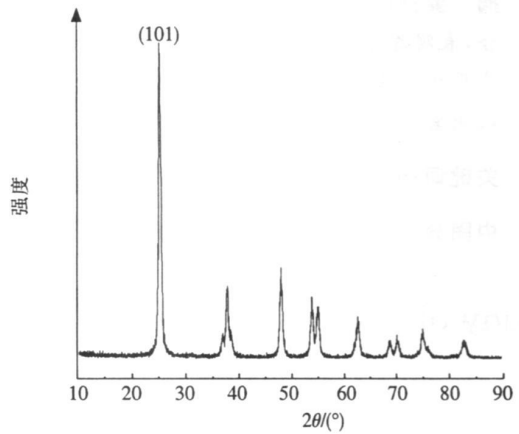


图 8 纳米 TiO₂ 微粒的 X 射线衍射图
Fig. 8 XRD pattern of nano TiO₂ particles

3 结 论

采用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂, 考察了催化剂质量浓度、加水量、抑制剂用量、分散剂用量、煅烧温度、煅烧时间对纳米 TiO₂ 光催化活性的影响。结果表明: 钛酸丁酯、无水乙醇、冰乙酸、水的比例(体积比)为 10: 19: 8: 4, 500 °C 下煅烧 2 h, 这种条件下制备的纳米 TiO₂ 光催化活性最高; 催化剂质量浓度为 1 g/L 时光催化效果最佳, 纳米 TiO₂ 的 TEM 及 XRD 均表明制得的纳米 TiO₂ 为锐钛矿型, 平均粒径为 10~ 20 nm。

参考文献:

- [1] WONG C C, CHU W. The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources[J]. *Chemosphere*, 2003, 50 (8): 981-987.
- [2] DOLL T E, FRIMME F H. Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO₂ materials: determination of intermediates and reaction pathways[J]. *Water Research*, 2004, 38(4): 955-964.
- [3] 管盘铭. 掺杂 TiO₂ 纳米粉的合成、表征及催化性能研究[J]. *催化学报*, 2001, 22(2): 161-164.
- [4] MARIA S, DIMITRIS K I, XENOPHON E. Visible light induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 47(3): 189-201.
- [5] MUNEEER M, BAHNEMANN D, QAMAR M, et al. Photocatalysed reaction of few selected organic systems in presence of titanium dioxide[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 289(2): 224-230.
- [6] MURUGANANDHAM M, SWAMINATHAN M. TiO₂ UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 135(1-3): 78-86.
- [7] FAISAL M, ABU T M, MUNEEER M. Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of titania[J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 72(2): 233-239.
- [8] 张元广, 陈友存. 纳米 TiO₂ 微球的制备及光催化性能研究[J]. *材料科学与工程学报*, 2003, 21(1): 60-63.