



锐钛矿型纳米 TiO_2 的制备及其对甲基红的光催化降解

严 安, 刘泽华, 黄 静

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘 要: 利用溶胶-凝胶法制备纳米级锐钛矿二氧化钛粉末,并用 XRD、FTIR、SEM、AFM 等手段对粉体的尺寸、微观形貌、结构和性能进行表征,考察该粉体对甲基红的催化氧化能力. 结果表明:产物为锐钛矿型 TiO_2 纳米粉末,其直径约为 20 nm;当甲基红的初始质量浓度为 20 mg/L,纳米 TiO_2 投加量为 0.7 g/L 时,经功率为 8 W、波长 365 nm 的紫外灯照射 30 min 后,甲基红降解率达到 95.58%.

关键词: 溶胶-凝胶法; 二氧化钛; 甲基红; 光催化性能

中图分类号: O64 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2009)04-0045-04

Preparation of Anatase-Phase Nano- TiO_2 and Photocatalytic Degradation of Methyl Red

YAN An, LIU Ze-hua, HUANG Jing

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The anatase TiO_2 nano-powder was prepared by the sol-gel method. The size, appearance, structure and property of TiO_2 were analyzed by XRD, SEM, FTIR and AFM. The photocatalytic oxidation properties were examined by the degradation of methyl red. The results show that the samples are anatase TiO_2 particles with diameter of 20 nm. When the concentration of methyl red is 20 mg/L and the dosage of the powders is 0.7 g/L, the degradation rate of methyl red is up to 95.58% after irradiated half an hour with the 8 W ultraviolet lamp with $\lambda=365$ nm.

Keywords: sol-gel method; titanium dioxide; methyl red; photocatalytic capability

21 世纪特别引人注目的将是纳米半导体材料等在高技术领域中的应用研究,纳米材料因为具有表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应以及介电限域效应等,已经成为许多行业的研究热点^[1]. 在光的照射下,纳米半导体材料促进化合物分解或合成的过程称为光催化. 具有光催化性能的材料多为 Z 型半导体,如: TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdS 、 WO_3 、 MoO_3 、 FeO_3 等. 其中 TiO_2 以其催化活性高、稳定性好、对人体无毒害、连续光照能持续保持活性等优点而成为光催化技术的研究焦点^[2-3]. TiO_2 的光催化性能几乎对所有的有机污染物具有净化能力. 美国环保局公布的 114 种有机污染物在光照下用 TiO_2 作催

化剂均可以逐步降解,最终完全氧化为 CO_2 、 H_2O ^[4-5] 以及其他无毒的无机物^[6]. 因此, TiO_2 光催化技术有着广阔的应用前景.

以甲基红废水为代表的有机染料废水是非常难降解的工业废水之一,有关无机纳米材料对甲基红的光催化降解研究相对较少^[7-8], TiO_2 纳米材料对甲基红的光催化降解更是少有报道. 本研究采用溶胶-凝胶技术^[9-12]制备出光催化剂纳米 TiO_2 ,用 XRD、TEM、AFM、FTIR 等不同手段对其进行表征,并研究其对甲基红无水乙醇溶液的光催化降解性能,为纳米 TiO_2 光催化剂在废水处理^[13]中的应用提供科学依据.

收稿日期: 2008-12-11; 修回日期: 2009-05-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50503016)

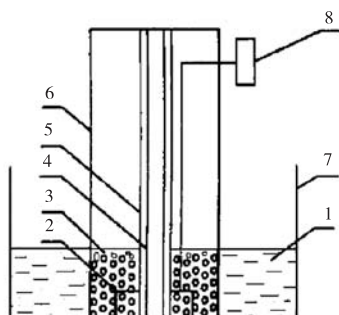
作者简介: 严 安 (1984—), 男, 湖南岳阳人, 硕士研究生; 通信作者: 刘泽华, 副研究员, zehual@tust.edu.cn.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸丁酯, CP, 天津基准化学试剂有限公司; 无水乙醇、冰乙酸, AR, 天津市北方天医化学试剂厂; 浓硝酸, AR, 新光化工试剂厂。

自制光催化反应装置(如图 1 所示), 用石英玻璃管与甲基红无水乙醇溶液隔离, 反应器底部装有环形氧气冒泡管供氧以加快反应速率; 8 W 石英紫外线杀菌灯, 波长 365 nm; RigakuD/Max2500PC 全自动 X 射线衍射仪, 日本理学; Vector22 傅里叶红外光谱仪, 日本岛津; JSM-6380LV 扫描电子显微镜、JSPM-5200 原子力显微镜, 日本电子; UV-1600 紫外分光光度计, 北京瑞利分析仪器有限公司。



1.水; 2.环形冒泡管; 3.催化剂载体; 4.紫光灯;
5.石英管; 6.玻璃容器; 7.超声波清洗器; 8.供氧器

图 1 催化装置简图

Fig.1 Illustration of violet photocatalytic reactor

1.2 光催化剂 TiO₂ 的制备

1.2.1 溶胶的制备

量取 40 mL 无水乙醇于 500 mL 的烧杯中, 将烧杯放在磁力搅拌器上, 低速搅拌, 缓慢加入 10 mL 钛酸丁酯, 提高搅拌转速. 在恒速剧烈搅拌的情况下, 快速移取 0.5 mL 冰乙酸加入到混合溶液中, 得到 A 混合液. 量取 20 mL 无水乙醇于 250 mL 的烧杯中, 加入 3 mL 蒸馏水, 快速加入 1~2 滴浓 HNO₃ (质量分数为 65.0%~68.0%), 得到 B 混合液. 将混合液 B 以每秒 1~2 滴的速度加到 A 混合液中, 保持恒速剧烈搅拌 30 min 后, 静置 6 h, 形成淡黄色半透明凝胶。

1.2.2 热处理

将 TiO₂ 湿凝胶于 80~90 °C 真空干燥 8 h, 凝胶变成黄色晶体. 取出, 置于研钵中研磨, 将所得白色粉末在 550 °C 下焙烧 6 h, 进行活化. 焙烧后研磨, 得到白色纳米级 TiO₂ 粉末。

1.3 纳米 TiO₂ 表征

利用 RigakuD/Max2500PC 全自动 X 射线衍射仪

测试样品粉末的晶相和晶粒大小, Cu 靶 K α 线, 波长为 0.154 056 nm, 扫描范围 20~80°, 扫描步长为 0.02 °/s; 采用 Vector22 傅里叶红外光谱仪进行样品粉末的红外光谱分析, 采用 KBr 压片法; 采用 JSM-6380LV 扫描电子显微镜对纳米粉末的形貌和稳定性进行分析; 利用 JSPM-5200 原子力显微镜测定样品粉末的形貌与尺寸。

1.4 光催化降解实验

在有效容积为 500 mL 的反应器中加入自制的纳米 TiO₂ 粉末 0.105 g, 然后加入质量浓度为 20 mg/L 的甲基红无水乙醇溶液 150 mL, 使纳米 TiO₂ 粉末投加量为 0.7 g/L, 经超声波分散 10 min 后, 打开紫外线杀菌灯 (波长为 365 nm). 超声分散^[14], 以防止纳米 TiO₂ 团聚. 每隔 30 min, 将样品取出经离心分离 10 min (转速为 5 000 r/min) 后, 取上清液, 在 510 nm 处测定甲基红无水乙醇溶液的吸光度, 同时以不加催化剂的相同质量浓度的甲基红无水乙醇溶液为空白参比试样。

利用下式计算甲基红的降解率:

$$\text{降解率} = \frac{A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中: A_0 为目标降解物溶液未反应时的吸光度; A_t 为目标降解物溶液反应 t 时间后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 2 为所制备 TiO₂ 的 X 射线衍射图谱, 从图中可以看到主衍射峰 ($2\theta = 25.280^\circ$) 和其他衍射峰位置及相对强度与 JCPDS 卡中 4-477 号的锐钛型 TiO₂ 标准谱图的位置和相对强度完全一致, 这说明样品为锐钛矿型 TiO₂ 结构. 根据 $2\theta = 25.280^\circ$ 处的衍射峰, 利用 Scherrer 公式计算得出的产品晶粒平均粒径为 20 nm。

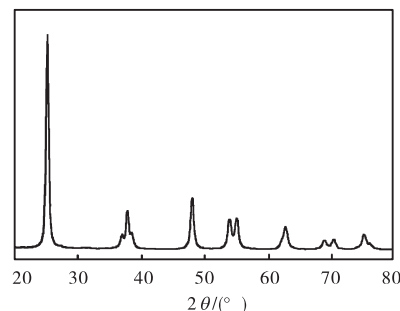


图 2 纳米 TiO₂ 粉末的 X 射线谱图

Fig.2 XRD pattern of as-prepared TiO₂ nano-powder

2.2 红外光谱(FTIR)分析

图3是溶胶-凝胶法制得的TiO₂干凝胶的红外光谱图. 3450~3150cm⁻¹处的宽峰为水和醇分子中O-H键的伸缩振动吸收峰; 2960cm⁻¹和2930cm⁻¹处为-CH₃、-CH₂-中C-H键伸缩振动吸收; 1465cm⁻¹和1385cm⁻¹处为-CH₃、-CH₂-中C-H键弯曲振动吸收; 1610cm⁻¹处为水分子中H-O-H的弯曲振动吸收; 1465cm⁻¹、1065cm⁻¹和960cm⁻¹处为Ti-O-C基团的特征吸收; 695~470cm⁻¹处的宽强峰为Ti-O的伸缩振动和变角振动峰,是TiO₂的特征吸收. 红外光谱结果表明湿粉体中含有较多的水和醇类.

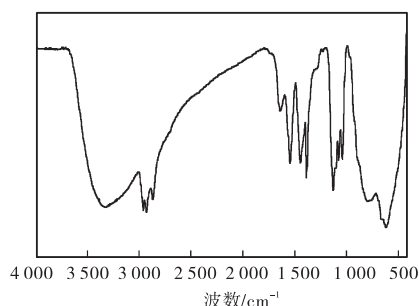


图3 纳米TiO₂红外光谱图

Fig.3 FTIR spectrogram of as-prepared TiO₂ nano-powder

2.3 扫描电镜(SEM)分析

所制备产品的SEM图片如图4所示. 从该图可以看出所制备的粉体产物基本为球形状, 颗粒大小不一、团聚现象比较严重. 这时因为纳米粒子具有很大的比表面能和表面活性, 很容易发生相互自聚集, 形成聚集体(二次粒子)和附聚体(三次粒子).

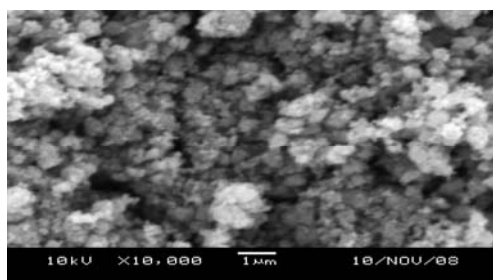


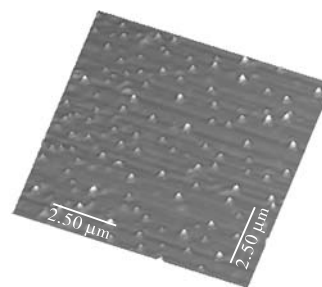
图4 纳米TiO₂扫描电镜图像

Fig.4 SEM image of as-prepared TiO₂ nano-powder

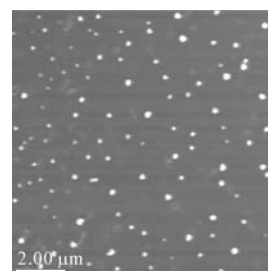
2.4 原子力显微镜(AFM)分析

原子力显微镜可以直观地了解这种纳米颗粒的形貌、几何形态和粒度分布等, 从而辅助证明粉体颗粒外观特性. 图5为所制备产品的AFM图片, 图5(a)为TiO₂粒子的立体分布图(图中粒子的最大高度为52nm), 图5(b)为TiO₂粒子的平面分布图. 从图中可以看出所制备的粉体产物基本上呈球型, 颗粒均

匀、分散性很好. 粒子的平均粒径为20nm. 这一结论与X射线粉末衍射分析得出的结论是统一的, 说明550℃条件下煅烧6h得到的自制样品是一个外形较为规整的纳米球体.



(a) TiO₂粒子的立体分布图



(b) TiO₂粒子的平面分布图

图5 纳米TiO₂原子力显微镜图像

Fig.5 AFM surface images of as-prepared TiO₂ nano-powder

2.5 甲基红光催化降解

2.5.1 空白试验

取初始质量浓度为20mg/L的甲基红无水乙醇溶液, 不加纳米TiO₂光催化剂, 在其他条件均相同的情况下紫外光照射, 并超声波振荡, 每隔0.5h取样一次, 测试甲基红的浓度. 结果显示, 甲基红浓度只有极小的变化(3h后, 甲基红质量浓度为19.98mg/L), 可以认为在不加入TiO₂光催化剂时, 甲基红不会被紫外光直接降解.

在初始质量浓度为20mg/L的甲基红无水乙醇溶液中加入纳米TiO₂光催化剂, 投加量为0.7g/L. 在其他条件均相同的情况下不进行紫外光照射, 超声波振荡, 每隔10min取样一次, 测甲基红的浓度. 结果显示, 在该条件下, 甲基红质量浓度基本不变, 60min后为19.90mg/L, 这说明无紫外光照射条件下TiO₂吸附对甲基红浓度的影响很小.

2.5.2 纳米二氧化钛光催化剂投加量对光催化降解率的影响

当温度25℃, 甲基红初始浓度20mg/L, 用8W紫外杀菌灯光照, 供氧量1L/min, 加入不同投加量的TiO₂进行反应, 结果如图6所示. 由图6中可以看

出,在甲基红无水乙醇溶液中,不同投加量的 TiO_2 催化剂对甲基红的降解率不同,其降解优劣顺序为: $0.7 \text{ g/L} > 0.9 \text{ g/L} > 1.2 \text{ g/L} > 0.5 \text{ g/L}$. 可见,在光催化过程中,催化剂的投加量是影响催化效率的重要因素之一. 当催化剂用量较小时,降解液中催化剂浓度较小,对被降解物甲基红的吸附较弱,并且系统的紫外灯光源也得不到充分的利用,因此,光催化活性较差,甲基红的降解率低;但随着催化剂用量的增加,对被降解物的吸附能力加强,光催化活性得到提高,甲基红的降解率上升,但由于粒子间的遮蔽作用以及系统灯光是一定的,如果继续增加催化剂用量,纳米粒子可能相互团聚,同时也会加重催化剂之间的遮蔽,导致有些纳米粒子会因为得不到光照而失去光催化活性,无法发挥其催化作用,造成催化剂的浪费. 因此,应选择适宜的催化剂用量,以使紫外光和催化剂都得到充分的利用. 在本文实验条件下,适宜的纳米 TiO_2 光催化剂的投加量为 0.7 g/L .

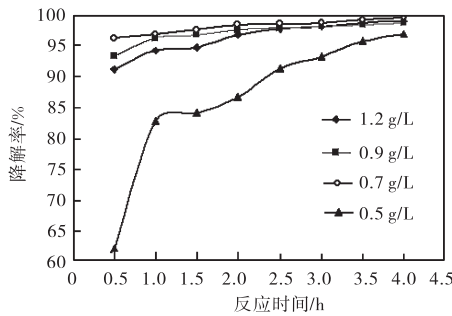


图 6 催化剂投加量对降解率的影响
Fig.6 Effect of catalyst amount on the photocatalytic efficiency

表 1 甲基红在不同时间的降解率

Tab.1 Degradation rate of Methyl Red in different times

t/h	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
降解率/%	95.58	96.38	97.12	98.12	98.31	98.46	99.06	99.40

由表 1 可知,经 30 min 紫外光照射后,甲基红的降解率为 95.58%,当照射 4 h 后,其降解率达到 99.40%. 数据表明,随着光照时间的加长甲基红降解率逐渐增大. 当催化时间达 30 min 时,光催化降解效果就很明显,再增大时间,降解率的增加则很小.

3 结 论

(1) 溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO_2 粉体,在

2.5.3 甲基红初始质量浓度对光催化降解率的影响

为了确定在反应体系中甲基红的最佳初始浓度,实验中其他反应条件相同,只改变甲基红无水乙醇溶液初始浓度来考察其降解率. 在不同浓度的甲基红无水乙醇溶液中,加入 0.35 g TiO_2 在紫外光照射下,在 120 min 内光催化降解. 结果如图 7 所示.

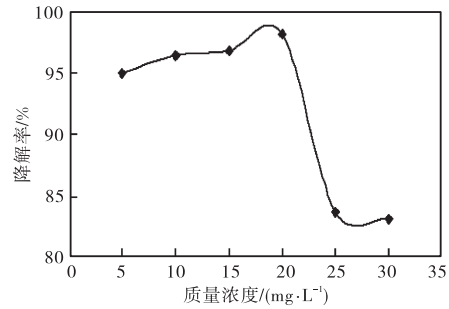


图 7 甲基红初始质量浓度与降解率关系图

Fig.7 Beginning concentration effecting decomposition rate of methyl red

从图中可以看出,甲基红初始浓度不同,其降解率不同. 当甲基红无水乙醇初始溶液与 TiO_2 的投放量达到一定的比例时,对甲基红的降解达到最大. 当甲基红初始浓度低时,尽管纳米 TiO_2 催化剂对其降解率高,但甲基红去除总量低,因此根据以上实验结果,本文选择的甲基红无水乙醇溶液的初始质量浓度为 20 mg/L .

2.5.4 光催化反应时间对光催化降解率的影响

当温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,甲基红质量浓度为 20 mg/L ,光催化剂浓度为 0.7 g/L 时,光催化反应时间对降解率的影响如表 1 所示.

$550 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的粉体晶粒尺寸为 20 nm ,晶型为锐钛矿型. 高温煅烧后,由于传热不均导致偏钛酸絮凝以及纳米粒子具有很大的比表面能和表面活性,使得纳米 TiO_2 粒子都有较强的团聚和烧结.

(2) 利用溶胶-凝胶法制备的光催化剂处理甲基红无水乙醇溶液时,当甲基红的初始质量浓度为 20 mg/L ,纳米 TiO_2 投加量为 0.7 g/L 时,经功率为 8 W 、波长 365 nm 的紫外灯照射 30 min 后,甲基红降解率达到 95.58%.

(下转第 53 页)