

纳米二氧化钛光催化剂的研制

Development of Nano- TiO_2 Photocatalyst

李亚男, 林永波

(东北林业大学林学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 采用溶胶-凝胶法以钛酸四丁酯为钛源、无水乙醇为溶剂、冰醋酸为抑制剂来制备纳米 TiO_2 光催化剂, 通过光催化降解甲基橙水溶液评价体系, 根据需要改变实验所用的原料、制备方法和工艺过程, 考察蒸馏水、冰醋酸、无水乙醇各因素量对制备的纳米 TiO_2 催化活性的影响。结果表明当 V(钛酸四丁酯):V(冰醋酸):V(蒸馏水):V(无水乙醇)=2:1.2:8:36, 脱出率可达到 95% 以上, 为实验条件下纳米 TiO_2 的最佳制备工艺条件。

关键词: 纳米二氧化钛; 溶胶-凝胶; 光催化

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

Abstract: This study adopts sol-gel method, with tetrabutyl titanate as the titanium source, anhydrous ethanol as the solvent, glacial acetic acid as inhibitor, to prepare nano- TiO_2 photocatalyst. The effects of distilled water, glacial acetic acid and anhydrous ethanol on the nano- TiO_2 photocatalyst activity are investigated through the evaluation system of photocatalytic degradation of methyl orange solution, according to the raw materials of the different experiments and the preparation methods as well as the process. The results show that the emergence rate can reach more than 95% with V(tetrabutyl titanate):V(glacial acetic acid):V(distilled water):V(anhydrous ethanol)=2:1.2:8:36, and it is the best preparation condition of nano- TiO_2 under the experimental conditions.

Key words: Nano- TiO_2 ; Sol-Gel; Photocatalysis

CLC number: O643.36

自1972年日本学者Fujishima和Honda^[1]报道用 TiO_2 作光催化剂分解水制备氢气以来, TiO_2 因其无毒、性能稳定, 光催化活性高、吸收紫外线等特点被应用在废水废气净化、灭菌除臭^[2], 光催化^[3]、太阳能电池^[4]、精细陶瓷^[5]、传感器^[6]、多孔材料^[7]、薄膜^[8]等领域。如日本开发并应用了在汽车反射镜和车体材料上镀有光催化活性和超亲水性的 TiO_2 膜的技术, 在西班牙PSA进行的 TiO_2 光催化工业试验中, 也证明了用 TiO_2 粉末作催化剂来处理各种低浓度工业和生活废水是最经济的方法^[9]。

由于纳米 TiO_2 的粒度、组成、晶体结构都会影响其光催化性能, 因此根据需要改变原料配比、制备方法和工艺过程, 对制备具有高催化活性的纳米 TiO_2 极其重要。目前纳米 TiO_2 的制备方法有气相法和液相法, 气相法主要有钛醇盐气相分解法, 液相法有强制水解法、溶胶-凝胶法、沉淀法及微乳液法。通过实验对比, 溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO_2 纯度高、均匀度好、烧成温度较低、工艺简单、不易结晶, 而且从同一原料出发通过改变工艺过程可获得不同的制品, 如纤维、粉末或薄膜等, 因此成为纳米 TiO_2 主要的制

收稿日期: 2012-11-06

作者简介: 李亚男(1985-), 女, 硕士研究生。研究方向: 应用环境学。E-mail: 574652287@qq.com

通讯作者: 林永波(1966-), 男, 副教授。

备方法。本课题利用溶胶-凝胶法以钛酸四丁酯为钛源、无水乙醇为溶剂、冰醋酸为抑制剂来制备纳米 TiO_2 光催化剂,通过改变各因素的用量来考察对所制备的纳米 TiO_2 催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器:722型可见分光光度计、S101-2ABNR干燥箱、SX₂-4-10马弗炉、Precisa电子天平、25 W紫外灯等。

主要试剂:钛酸四丁酯 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、无水乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、冰醋酸 CH_3COOH 、蒸馏水 H_2O 、甲基橙 $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{SO}_3$

1.2 实验材料制备

在室温20℃条件下,将钛酸四丁酯、无水乙醇、冰醋酸、蒸馏水各溶液取一定量在搅拌状态下逐一滴加,搅拌一段时间,静置8 h,即可得到 TiO_2 凝胶。把得到凝胶放在120℃的干燥箱中2.5 h,取出用研钵研细。然后再将其盛在瓷坩埚中并放到马弗炉中,在450℃下煅烧2 h^[10],燃烧后取出,研磨成粉末。

1.3 实验方法

将原料分散在溶剂中,经过水解反应生成活性单体,活性单体进行聚合,开始成为溶胶,进而生成具有一定空间结构的凝胶,经过干燥和热处理制备出纳米粒子和所需材料。然后取二氧化钛1 g放入5 mL的10 mg/L的甲基橙溶液,在上方距离10 cm处放置25 W的紫外灯,在照射2 h之后,取出上清液,用分光光度计测出其吸光度,并根据拟合曲线算出相应的脱除率。

2 结果与讨论

2.1 甲基橙溶液的标准曲线的确定

配制浓度为2、4、6、8、10、12、14、16 mg/L的甲基橙溶液,用分光光度计测得不同甲基橙浓度的吸光度($\lambda=435\text{ nm}$ 处)。不同浓度甲基橙溶液的吸光度见图1。

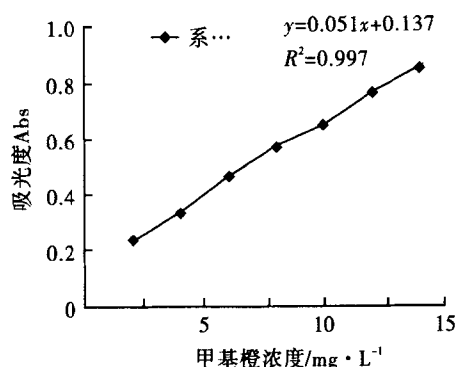


图1 甲基橙标准曲线图

经线性拟合得到的甲基橙浓度与吸光度的标准曲线方程为: $Y=0.051X+0.137$, 其中相关系数 $R^2=0.997$ 。

2.2 蒸馏水的影响

在室温20℃取钛酸四丁酯2 mL、无水乙醇30 mL的条件下,滴加蒸馏水和冰醋酸,静止得到凝胶后放在120℃干燥箱中2.5 h,再放到马弗炉中煅烧2 h,得到 TiO_2 催化剂。再将其放入甲基橙溶液中,在紫外灯的照射2 h,测出相应的吸光度,并计算出相应的脱除率,见图2。

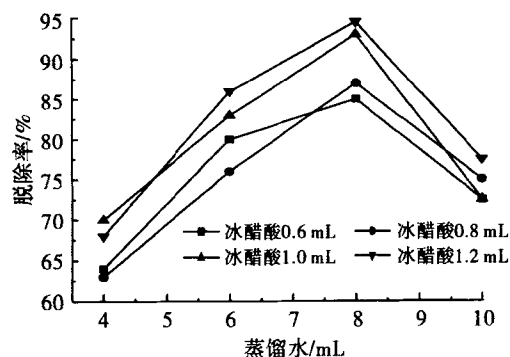


图2 钛酸四丁酯、无水乙醇一定量,冰醋酸、蒸馏水不同量的相应的脱除率曲线

由图2可知,当 $V(\text{冰醋酸}):V(\text{蒸馏水})$ 为1.2:4~1.2:8时随着蒸馏水的增加脱除率增大,当 $V(\text{冰醋酸}):V(\text{蒸馏水})$ 为1.2:8时脱除率达到最大值94.51%,继续增加蒸馏水用量脱除率减小。当 $V(\text{钛酸四丁酯}):V(\text{蒸馏水})$ 为2:8时随着无水乙醇用量的增加,胶凝时间延长,因为无水乙醇会发生酯的醇解反应、抑制水解反应。当 $V(\text{钛酸四丁酯}):V(\text{蒸馏水}) <$

1:3时,随水量的增加交联键生成愈少,生成的 TiO_2 催化活性不佳。醇盐水解速度较慢,醇盐分子被水解的烷氧基团较少,即水解形成的OH基团较少,难以形成凝胶。当 $V(\text{钛酸四丁酯}):V(\text{蒸馏水})$ 为1:4时,水解反应加快,从而带动缩聚反应速度加大,水解缩聚物的交联度和聚合度增大。加入的水量较多,稀释了聚合物的浓度,减少了胶体颗粒之间的碰撞几率,光催化活性增加。

2.3 冰醋酸的影响

在室温 20°C 取钛酸四丁酯2 mL、蒸馏水4 mL的条件下,滴加无水乙醇和冰醋酸,在得到凝胶后放在 120°C 干燥箱中2.5 h,再放到马弗炉中煅烧2 h,得到 TiO_2 催化剂。将其放入甲基橙溶液中,在紫外灯的照射2 h,测出相应的吸光度,最后计算出相应的脱除率见图3。

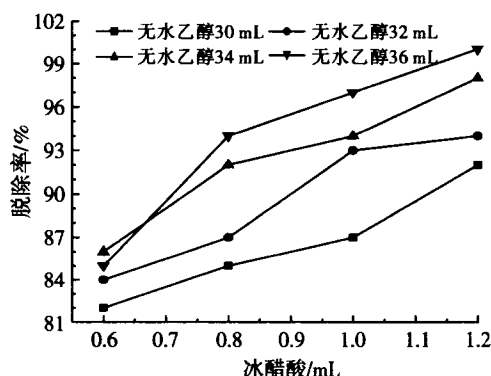


图3 钛酸四丁酯、蒸馏水一定量,无水乙醇、冰醋酸不同量的相应的脱除率曲线

由图3可知,当 $V(\text{冰醋酸}):V(\text{无水乙醇})$ 在0.6:36~1.2:36时随着冰醋酸的增加脱除率逐渐增大, TiO_2 催化活性增加,且影响比较明显。当 $V(\text{钛酸四丁酯}):V(\text{冰醋酸})$ 在2:0.6~2:1.2时,随着冰醋酸用量增加,光催化活性越好。冰醋酸在溶胶凝胶法制备中起抑制钛酸四丁酯进一步水解的作用,当冰醋酸用量增加时,制备的 TiO_2 脱除率增加。根据光催化机理说明,溶胶粒子分散的越好,受紫外线照射的面积越大,产生的电子空穴越多,同时空穴迁移到 TiO_2 表面越多,光催化活性就越高。溶液中冰醋酸用量的多少能改变表面的电荷,从而改变颗粒在溶液中的分散情况。

2.4 无水乙醇的影响

在室温 20°C 取钛酸四丁酯2 mL、冰醋酸1.0 mL的条件下,滴加无水乙醇和蒸馏水。静止得到凝胶后放在 120°C 干燥箱中2.5 h,再放到马弗炉中煅烧2 h,得到 TiO_2 催化剂。将其放入甲基橙溶液中,再紫外灯照射2 h,测出相应的吸光度,最后计算出相应的脱除率见图4。

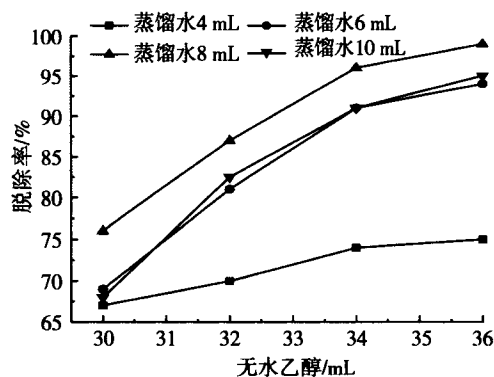


图4 钛酸四丁酯、冰醋酸一定量,无水乙醇、蒸馏水不同量的相应的脱除率曲线

由图4可知,当 $V(\text{蒸馏水}):V(\text{无水乙醇})$ 为8:30~8:36时随着无水乙醇增加脱除率增大。当 $V(\text{无水乙醇}):V(\text{蒸馏水})$ 小于30:4时,无水乙醇用量太少,会导致钛酸四丁酯分散不均,局部浓度过大,容易发生团聚,随着无水乙醇量的增加制备的 TiO_2 催化活性不断增大。乙醇作为溶剂,主要起稀释分散钛酸四丁酯的作用,减少其和水分子触碰的机会。它能使前驱物分散均匀,并增大其流动性。当 $V(\text{钛酸四丁酯}):V(\text{无水乙醇})$ 大于2:30时由于蒸馏水用量少,无水乙醇的增加可以使水解反应进行完全,随着无水乙醇用量的继续增加,无水乙醇对水解反应的作用已不太明显,多余的无水乙醇溶剂冲淡了钛醇的浓度,相反地在一定程度上抑制了水解反应,使溶胶变稀。

2.5 样品的XPD分析

峰形与样品是晶体还是非晶体有很大关系,如果是馒头峰则为标准的非晶体,如果是明锐的尖峰则为晶体,峰越尖锐,半高宽越小,则表明结晶越好。当然峰强的大小也能看出物质的含量多少,峰越强,物质含量越多。同样晶粒大小,晶格畸变,内应力的影响也会导致峰形的变化

(如宽化、不对称变化等)和峰位的偏移。蒸馏水用量不同的XRD图谱比较见图5,冰醋酸用量不同的XRD图谱比较见图6,无水乙醇用量不同的XRD图谱比较见图7。

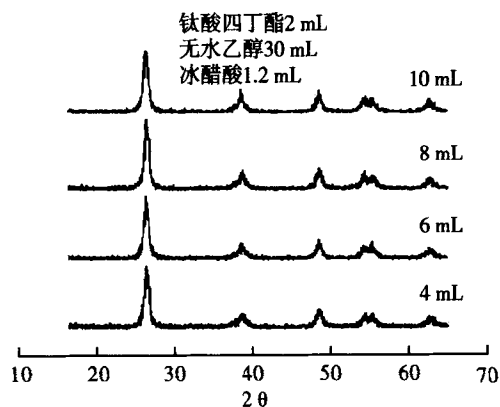


图5 蒸馏水用量不同的XRD图谱比较

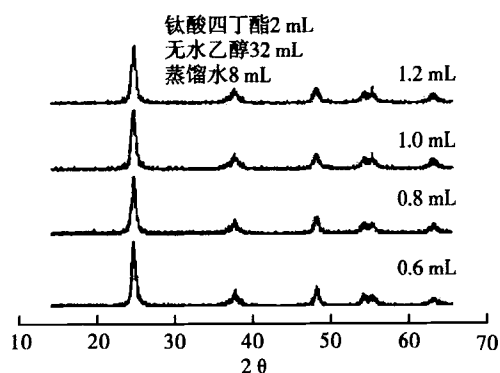


图6 冰醋酸用量不同的XRD图谱比较

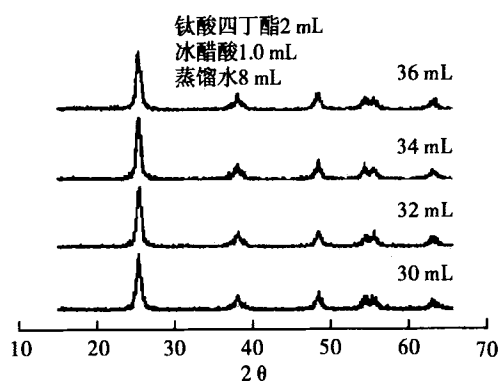


图7 无水乙醇用量不同的XRD图谱比较

由图5、图6、图7可见催化剂的X射线粉末衍射分析(XRD)采用Bruker D8 Advance 衍射仪,铜靶, $k\alpha_1 = 0.15406$ nm, 电压40 kV, 电流40 mA, $2\theta = 25.303^\circ$ 。可见101等衍射卡片完全一致,没有其他杂质峰出现,表明生成的二氧化钛产品为高纯的锐钛矿相,衍射峰的宽化现象

表明晶粒的平均粒径为纳米级。同时在冰醋酸1.2 mL蒸馏水8 mL时得到的 TiO_2 为最小粒子。随着各试剂用量的改变,粒子大小都在10~20 nm之间所改变,证明均为锐钛矿型纳米 TiO_2 。

3 结论

通过光催化降解甲基橙水溶液评价体系,考察了无水乙醇、冰醋酸、蒸馏水等各因素量对所制备的纳米 TiO_2 光催化活性的影响,得出以下结论。

(1)在钛酸四丁酯、无水乙醇和冰醋酸的用量一定时,随着蒸馏水的增加脱除率增加,在 $V(\text{钛酸四丁酯}):V(\text{蒸馏水})$ 为2:8时脱除率达到最高,继续增加蒸馏水脱除率减少。

(2)在钛酸四丁酯、蒸馏水的用量一定时,随着冰醋酸的增加脱除率缓慢增加,当无水乙醇为36 mL时,脱除率尤为明显。

(3)在钛酸四丁酯、冰醋酸的用量一定时,随着无水乙醇的增加脱除率增加,其中当蒸馏水为8 mL时,脱除率尤为明显。随着无水乙醇量的增加,制备的 TiO_2 催化活性不断增大。同时无水乙醇起抑制钛酸四丁酯进一步水解的作用,使溶胶变稀。

(4)本实验条件得出当 $V(\text{钛酸四丁酯}):V(\text{冰醋酸}):V(\text{蒸馏水}):V(\text{无水乙醇}) = 2:1.2:8:36$,脱出率可达到95%以上,为实验条件下制备 TiO_2 的最佳工艺条件。

参考文献

- [1]Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972,233(3):37-38.
- [2]郝晶玉,刘宗怀.纳米二氧化钛光催化剂的研究进展[J]. 2007,24(1):36.
- [3]孙怀宇,于立富.纳米二氧化钛制备的研究进展[J].2012,41(3):295.
- [4]周晓谦,周文淮.纳米二氧化钛的光催化特性及应用进展[J].2002,3(10):448-449.
- [5]韩世同,习海玲.半导体催化研究进展与展望[J].化学物理学报,2001,17(3):265.
- [6]Michael G. Photoelectrochemical cells[J]. Nature, 2001,414(15):338.
- [7]Peng T, Zhao D, Dai K. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity[J]. J Phys Chem B, 2005,109:4947.
- [8]黄东升,曾人杰,陈朝凤.铁、氮共掺杂二氧化钛薄膜的亲水性[J].物理化学学报,2007,23(7):1037.
- [9]杨南如,余桂郁.溶胶-凝胶的基本原理与过程[J].硅酸盐学报,1992,11(2):56-63.
- [10]张青红,高谦,孙静.煅烧温度对二氧化钛纳米晶性能的影响[J].无机材料学报,2001,16(5):833-837.