

溶胶制备工艺对 TiO_2 光催化剂活性的影响*

史载锋^{1,2,*} 任学昌¹ 孔令仁¹

(1 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210093; 2 海南师范学院化学系, 海口, 571158)

摘 要 考察了不同酸、溶剂以及不同比例水制备的溶胶对 TiO_2 光催化剂活性的影响进行了分析. 结果表明, 在盐酸、醋酸、草酸和甲基丙烯酸中, 采用醋酸所得催化剂活性最好; 在乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇 4 种溶剂中, 采用正丁醇作溶剂所得催化剂活性最好; 最佳溶胶制备条件为钛酸丁酯:水:冰醋酸:正丁醇 = 1:3:8:10 (摩尔比); 最优条件下制备的 TiO_2 催化剂平均粒径为 15.19nm, 晶型为锐钛矿, 对小于 320nm 的紫外光有良好的吸收; 利用研制的 TiO_2 光催化剂降解多菌灵废水, 反应 1h, COD 去除率在 35% 左右; 对 $9.606\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液光降解半衰期为 4.6min.

关键词 溶胶, 二氧化钛, 光催化活性

在制备 TiO_2 溶胶时, 关键是要控制钛酸丁酯的水解速率和钛酸的聚合速率. 要想达到细小均匀的目的, 溶剂和酸的种类与比例, 以及水的比例均会对胶粒均匀性和最后催化剂粒径大小产生影响^[1-6].

本文选择乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇为溶剂, 选择盐酸、草酸、醋酸、甲基丙烯酸进行对比. 醇、酸与水以不同的比例与钛酸丁酯制备溶胶. 溶胶转变为凝胶再经热处理后, 制备不同的 TiO_2 粉末催化剂. 以苯酚的降解作参照, 确定最佳溶胶制备条件. 并以 TiO_2 粉末催化剂对多菌灵废水进行降解实验.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、盐酸、草酸、醋酸、甲基丙烯酸、苯酚均为化学纯.

XTA-2 型光催化反应仪 (南京胥江机电厂), 300W 中压汞灯 (南京胥江机电厂), CTL-12 型 COD 快速测定仪 (承德华通环保仪器厂), 722 型分光光度计 (上海精密科学仪器有限公司), SX2-25-10 型箱式电阻炉 (上海实验电炉厂), DMax-RA 型 X 射线衍射仪 (日本 Rigaku 公司).

1.2 实验步骤

正交试验共设计 5 个因素, 每个因素设计 4 个水平, 如表 1, 利用 $L_{16}(4^5)$ 正交试验制备 16 种溶胶, 溶胶经 3—4d 陈化后, 在 90°C 下使溶剂挥发制成凝胶. 凝胶在 500°C 下焙烧 1h, 自然冷却, 过 120 目筛, 得到 16 种白色的 TiO_2 催化剂粉末.

分别称取 1g 样品用于 $1\text{L}9.606\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚溶液进行光降解, 在酸碱度为中性、温度为室温的条件下测定半衰期 (重复三次测量).

表 1 正交实验表
Table 1 Orthogonal table

酸类	酸量	溶剂	溶剂量	水量	酸类	酸量	溶剂	溶剂量	水量
醋酸	5	乙醇	10	2	甲基丙烯	7	正丙醇	20	4
草酸	6	异丙醇	15	3	盐酸	8	正丁醇	25	5

注: 表中各剂量值为摩尔数, 钛酸丁酯以 1 摩尔为基准.

2004 年 12 月 12 日收稿.

* 国家 863 计划项目 (2002AA601250); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20020284044); 海南省自然科学基金 (20201). ** 联系人.

2 结果与讨论

从催化剂产率的分析结果可见,除酸类对结果有比较显著的影响外,其它4种因素均无显著影响.酸类因素中,盐酸与醋酸之间无显著差异,但它们与另外两种酸存在显著差异.4种酸所对应的产率大小顺序为:草酸 < 盐酸 = 醋酸 < 甲基丙烯酸.采用草酸制备溶胶易发生沉淀,这可能是水解速率过快所致;甲基丙烯酸对应的催化剂产率高于100%,说明产物中仍残存有甲基丙烯酸等有机物.

对苯酚半衰期进行分析采用醋酸的效果最好,这主要是由于醋酸不仅能释放质子还能起到螯合剂的作用.在4种溶剂中,采用正丁醇的效果最好,这主要是由于正丁醇在反应中的空间位阻更大;方差分析结果证实各因素的各个水平对半衰期的影响均有显著差异,所以,最佳工艺条件为醋酸和正丁醇,它们与钛酸丁酯和水的摩尔比为:钛酸丁酯:水:醋酸:正丁醇 = 1:3:8:10

假设第一个反应的活化能为 Q 平均反应温度为293K,其它反应的活化能则可以该反应为参考计算出各自的相对值.由表1可知,酸的种类是影响活化能最主要的因素,在4种酸中,采用醋酸制备溶胶所对应的催化剂进行光解反应的活化能最低;其次,在4种醇中,采用正丁醇制备溶胶所得催化剂进行光解反应的活化能最低.由此可见,酸和溶剂的结构差异会显著影响催化剂的活性.

图1为最佳条件制备的催化剂的X射线衍射(XRD)图.图1显示,在 25.3° , 38.6° , 48.0° , 53.8° 等处出现明显的衍射峰.按Spurr和Meyers方法^[7],通过计算晶型含量, TiO_2 为锐钛矿型.根据Scherrer公式^[7]算出其平均粒径约为15.19nm.图2为该催化剂的电子扫描电镜(SEM)图,催化剂的粒径与计算结果基本一致.纳米级锐钛矿 TiO_2 在光催化反应中可以表现出较高的光催化活性.

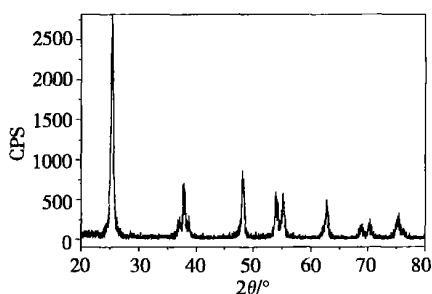


图1 TiO_2 催化剂的X衍射图

Fig 1 XRD pattern of TiO_2 catalyst

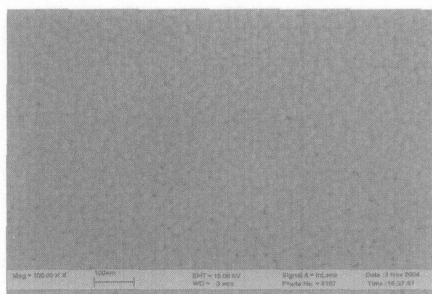


图2 TiO_2 催化剂的电子扫描电镜图

Fig 2 SEM pattern of TiO_2 catalyst

图3为 TiO_2 催化剂的吸光度扫描.由图3可见,催化剂在320nm处出现最大吸收,对小于320nm的光也有良好的吸收,但对于大于320nm的光尤其是可见光基本没有吸收.这说明该催化剂可以很好的利用紫外光激发光催化反应的进行,但是还不能够很好的响应可见光.

不同催化剂对苯酚溶液的光降解结果如图4所示.

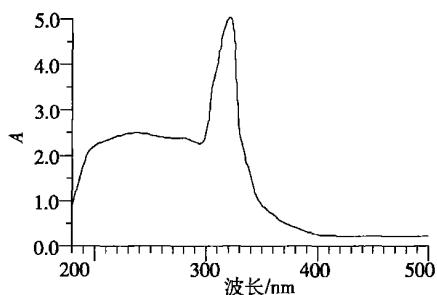


图3 催化剂在紫外-可见区域的吸光度扫描

Fig 3 Absorbance spectrum of TiO_2 catalyst

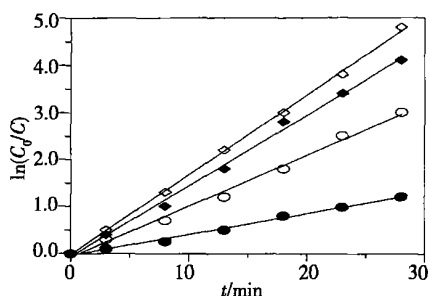


图4 不同催化剂对苯酚溶液的光降解结果

Fig 4 Photodegradation of phenol with different catalysts

使用最佳配方制得的催化剂降解 $9.606\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的苯酚溶液, 对实验数据进行线性回归: $\ln(C_0/C) = 0.14935t$, 相关系数为 0.996, 说明该反应遵循一级反应动力学, 速率常数 k 为 0.14935min^{-1} , 降解半衰期 $t_{1/2}$ 为 4.6min , 比不用催化剂时的 11.58min 有了很大的提高, 由图 4 还可以看出, 该催化剂的催化效果与 P25 型 TiO_2 相比稍差, 但是要优于不添加酸和醇所制备的催化剂. 应用研制的催化剂处理来自江阴凯江农药厂的多菌灵废水, COD_c 初始值为 $3700\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 反应 1h 后去除率为 35% 左右, 表现出了良好的光催化活性.

3 结论

(1) 在盐酸、醋酸、草酸和甲基丙烯酸中, 采用醋酸所得 TiO_2 催化剂活性最好; 在乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇 4 种溶剂中, 采用正丁醇作溶剂制备溶胶所得 TiO_2 催化剂活性最好.

(2) 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 光催化剂的最佳溶胶制备条件: 钛酸丁酯:水:冰醋酸:正丁醇 = 1:3:8:10 (摩尔比).

(3) 最优条件下制备的 TiO_2 催化剂平均粒径为 15.19nm , 晶型为锐钛矿, 对小于 320nm 的紫外光有良好的吸收.

(4) 利用研制的 TiO_2 光催化剂降解多菌灵废水, 反应 1h, COD 去除率在 35% 左右; 对 $9.606\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的苯酚溶液光降解半衰期为 4.6min .

参 考 文 献

- [1] 银董红, 邓吨英, 陈恩伟等, 溶胶-凝胶法制备二氧化钛薄膜的研究进展. 工业催化, 2004, 12 (1): 1-6
- [2] 廖东亮, 肖新颜, 张会平等, 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化钛的工艺研究. 化学工业与工程, 2003, 20 (5): 256-260
- [3] 高春华, TiO_2 纳米粉体的制备工艺研究进展. 电子元件与材料, 2002, 21 (9): 24-27
- [4] 余家国, 赵修建, 赵青南, TiO_2 纳米薄膜的溶胶-凝胶工艺制备和表征. 物理化学学报, 2000, 16 (9): 792-797
- [5] 陈早明, 郑典模, 纳米二氧化钛制备方法. 江西化工, 2003 (1): 7-10
- [6] Mennig M, Oliveira PW, Schmitt H, Interference Coatings on Glass Based on Photopolymerizable Nanometer Material. Thin Solid Films, 1999, 351 (1-2): 99-102
- [7] 陈琦丽, 唐超群, 肖循, TiO_2 纳米微粒的溶胶-凝胶法制备及 XRD 分析. 材料科学与工程, 2002, 20 (2): 224-226

EFFECTS OF PREPARATION METHOD OF SOL ON THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO_2

SHI Zai-feng^{1,2} REN Xue-chang¹ KONG Ling-ren¹

(1) State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093

2 Department of Chemistry, Hainan Normal University, Haikou 571158)

ABSTRACT

Effects of acids, dissolvent and their loading as well as water in preparation of sol on the photocatalytic activity of TiO_2 were studied. Results indicate that the acetic acid is the optimal acid compared with hydrochloric acid, ethanedioic acid and methacrylic acid, and *n*-butanol is the optimal dissolvent compared with ethanol, normal propyl alcohol and isopropanol. For the preparation of sol, the optimal molar scale of tetrabutyl orthotitanate, water, acetic acid and *n*-butanol are 1, 3, 8 and 10. When the sol is heated for 1h at 500°C , the resulting crystalline form of TiO_2 is anatase with a mean particle size of 15.19nm , and its absorbance is good for the light with wave length less than or equal to 320nm . Photo-degradation experiments with the optimal TiO_2 show that the half-life time of phenol ($9.606\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) is 4.6min and COD removal of carbendazol is 35% from initial content of $3700\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Keywords sol, titanium dioxide, photocatalytic activity