

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.03.021

溶胶-凝胶法制备锐钛矿型 TiO_2 光催化剂 及其光催化性能研究

刘 冷, 杜意恩, 牛宪军

(晋中学院化学化工学院, 晋中 030619)

摘要: 本文以钛酸四丁酯为前驱体, 通过调节溶胶至不同的 pH, 采用溶胶-凝胶法合成了锐钛矿型 TiO_2 。通过 X-射线粉末衍射仪(XRD)表征了其结构和组成, 并在光照条件下, 对所合成的典型的锐钛矿型 TiO_2 样品, 进行了光催化降解甲基橙性能研究。研究结果表明, 在 pH = 5.0 条件下制备的锐钛矿型 TiO_2 光催化剂展示了较高的光催化性能。

关键词: 钛酸四丁酯; 二氧化钛; 溶胶-凝胶法; 光催化

中图分类号: O657.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2019)03-0507-06

Synthesis of anatase-type TiO_2 photocatalysts by using sol-gel method and their photocatalytic performances

LIU Leng, DU Yi-En, NIU Xian-Jun

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Jinzhong University, Jinzhong 030619, China)

Abstract: The anatase TiO_2 photocatalysts were synthesized by using the sol-gel method with the tetrabutyl titanate as a precursor after the sol was adjusted to a desired pH value. And the structures of the obtained TiO_2 photocatalysts were investigated by using X-ray diffraction (XRD). The photocatalytic activities of the typical anatase-type TiO_2 photocatalysts were investigated by degrading the methyl orange. The experimental results show that the anatase-type TiO_2 photocatalyst obtained at the value of pH = 5.0 exhibit the higher photocatalytic activity.

Keywords: Tetrabutyl titanate; Titanium dioxide; Sol-gel method; Photocatalysis

1 引言

二氧化钛(TiO_2)是各种氧化物和非氧化物光催化剂中最通用的一种功能材料, 不仅是因其具有高催化活性和长期稳定性, 而且还由于其具有低成本和无毒性等优点。 TiO_2 纳米颗粒具有较大的表面积, 可以在其表面吸附更多的有机染料, 使反应速率加快, 这一特性使其广泛应用于各种太阳能驱动的清洁能源和环境技术中。同时 TiO_2 也是一种

宽带隙半导体光催化剂^[1], 属于一种 n 型半导体材料, 受太阳光照射后其电子由基态跃迁至激发态, 使其在染料敏化太阳能电池、光电变色、光催化剂、锂离子电池、智能表面涂层和传感器等领域具有巨大的潜在应用^[2-4]。

自然界中, TiO_2 主要有锐钛矿型、金红石型和板钛矿型三种晶型(如图 1 所示), 它们的基本组成结构单元都是 $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 配位八面体(钛氧八面体), Ti^{4+} 位于八面体的中心, 被 6 个 O^{2-} 包围, 其

投稿日期: 2018-01-05

基金项目: 晋中学院博士科研经费资助; 晋中学院“1331”工程固态材料制备与应用创新团队经费资助

作者简介: 刘冷(1972—), 男, 讲师, 主要研究方向为无机多功能材料。E-mail: ycll66@126.com

通讯作者: 杜意恩。E-mail: duyien124@163.com

中(a)为锐钛矿型,每个 Ti^{4+} 被6个 O^{2-} 包围,形成一个畸变的 $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 八面体。图(b)为金红石型,是具有典型的 MX_2 型晶体,属于四方晶系,其中 Ti^{4+} 的配位数为6, O^{2-} 的配位数为2,金红石型的八面体的畸变程度最小,自然界中的金红石型一般含有微量的Fe、Nb、Ta、Sn、Cr和V等元素,呈现

红色或者桃红色。图(c)为板钛矿型,板钛矿结构比较复杂,但 $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 八面体仍然是以共边和共顶点的方式连接,形成三维立体结构。锐钛矿型、金红石型和板钛矿型 TiO_2 的热稳定性不同,一般情况下,锐钛矿型、板钛矿型晶型受热能够转化为金红石型。

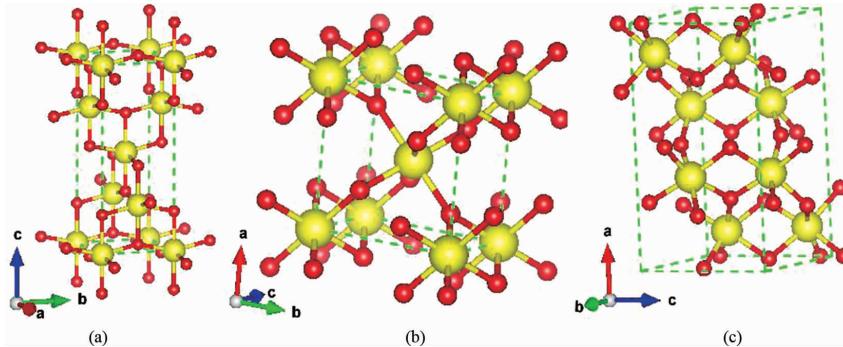


图 1 (a) 锐钛矿型、(b) 金红石型、(c) 板钛矿型三种晶体的模拟结构

Fig. 1 Crystal structures of three polymorphs (a) anatase, (b) rutile, and (c) brookite of TiO_2

TiO_2 材料的制备方法通常主要有溶胶-凝胶法^[5],水热合成法/溶剂热合成法^[6],超声分散法等^[7]。与其他合成方法相比,溶胶-凝胶合成法可以更方便地控制反应溶液的浓度、pH、温度和反应时间,从而控制生成物的晶相,粒径和形貌,成为最广泛使用的合成方法。光催化是指纳米半导体材料在可见光或紫外光照射下,发生光生载流子的分离,使光能转化为化学能,从而促进有机物污染物降解的过程。 TiO_2 是一种n型半导体氧化物,其禁带宽度为3.2 eV,对应的光吸收波长阈值为387.5 nm^[8]。光催化反应是发生在半导体表面的,当光照能量E大于3.2 eV时, TiO_2 价带中的电子被激发跃迁到导带,在价带中留有带正电的空穴,而在导带中存在带负电荷的电子,即形成电子-空穴对(electron-hole pairs)。吸附在催化剂表面的 OH^- 和 O_2 能被光生空穴和光生电子分别氧化成活性很强的·OH和还原成 O_2^- 等活性氧。鉴于此,本研究采用溶胶-凝胶法合成 TiO_2 并对其进行改性,以提高其光催化性能。

本研究以钛酸四丁酯为前驱体,通过溶解、水解等工序制备出含 TiO_2 颗粒的胶态悬浮液,并调节该胶态悬浮液为设定的pH,然后加入氟化铵和双氧水做为形貌控制剂,制备出了锐钛矿型 TiO_2 光催化剂,并用XRD表征了其结构。最后通过光催化降解甲基橙溶液,测定了不同pH条件下合成的锐钛矿型 TiO_2 光催化剂的光催化性能。研究结果表明,在pH=5.0条件下所合成的锐钛矿型

TiO_2 展现出了优越的光催化活性,其在90 min时,对甲基橙的降解率为32.7%。尽管前人已采用了多种方法制备锐钛矿型 TiO_2 以提高其光催化性能,然而以钛酸四丁酯为前驱体并加入氟化铵和双氧水为形貌控制剂制备锐钛矿型 TiO_2 光催化剂却很少研究。本文的研究工作为合锐钛矿型 TiO_2 催化剂提供了一种新的研究思路,有望解决当代工业水体污染问题。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

试剂:钛酸四丁酯(AR, 广东翁江化学试剂有限公司)、无水乙醇、双氧水、甲基橙(均为AR, 北京化工厂)、氢氧化钠、盐酸、氟化铵(均为AR, 天津市永大化学试剂有限公司)。

仪器:电子天平(EJ2004型, 沈阳龙腾电子有限公司)、箱式高温烧结炉(KSL-1400X-A1型, 合肥科晶材料技术有限公司)、磁力搅拌器(85-2型, 上海天达仪器有限公司)、雷磁pH计(PHS-3E型, 上海仪电科学仪器股份有限公司)、恒温鼓风干燥箱(GZX-GF101-2-BS型, 上海跃进医疗器械有限公司)、循环水式多用真空泵(SHZ-D(Ⅲ)型, 巩义市科瑞有限公司)、砂芯过滤装置(津腾科技)、紫外线UV固化灯(A-250型, 上海铭耀玻璃五金工具厂)、X射线粉末衍射仪(Rigaku MiniFlex II型, 日本理学株式会社)、紫外-可见分光光度计(TU-1901型, 北京普析通用仪器责任有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 锐钛型TiO₂的制备 将50 mL钛酸四丁酯溶于100 mL无水乙醇溶液中,搅拌均匀后,转移到分液漏斗中,并逐滴加入到300 mL蒸馏水中,并持续搅拌,制备溶胶,分别取50 mL制备的溶胶置于100 mL聚四氟乙烯反应釜中,且分别加入2 mL H₂O₂和0.2 g氟化铵(NH₄F),并用氢氧化钠溶液和盐酸溶液调节其pH分别为0.5、1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、11.0、13.0、14.0,将反应釜密封后,放于恒温鼓风干燥箱中,于180 °C下保温24 h,冷却至室温后,将反应釜中的混合液转移到烧杯中,然后抽滤,干燥,将制备的凝胶放置于高温箱式炉中于450 °C灼烧1 h,制得锐钛矿型TiO₂样品,将得到的锐钛矿型TiO₂研磨后,进行XRD表征和形貌分析。

2.2.2 样品表征 采用Rigaku MiniFlexII型衍射仪进行X-射线衍射(XRD)分析,Cu-K α 靶, $\lambda=0.15406\text{ nm}$,扫描管压和管流分别为30 kV和15 mA,扫描范围5~80°,扫描速度,为8°/min,步长为0.02°。

2.2.3 光催化实验 用电子天平称取0.0103 g甲基橙,加入到100 mL的小烧杯中,加入蒸馏水使其完全溶解,将所得溶液转移到1000 mL的容量瓶中,加入蒸馏水稀释到刻度线,配制甲基橙溶液。称取0.050 g制备的典型的锐钛矿型TiO₂纳米晶样品,分批次加入到3个250 mL烧杯中,向其分别加入上述配制的甲基橙溶液150 mL,放于磁力搅拌器上混合均匀后密封,静置于黑暗处48 h,使其达到吸附-去吸附平衡,然后取上清液4 mL于10 mL离心试管中,将剩余液体放于磁力搅拌器上搅拌,搅拌均匀后,置于125 W紫外线UV固化灯下光照(主发射波长为365 nm),并持续搅拌,每隔15 min,取4 mL的悬浮液,离心以除去TiO₂纳米晶,甲基橙的降解速率通过使用紫外分光光度(TU-1901型)计测定紫外灯照射前后甲基橙溶液的浓度变化来确定。光降解效率根据下列公式计算:

$$D = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

D是甲基橙的降解百分数,C₀和C_t分别是甲基橙溶液的起始浓度和光照时间为t时刻的浓度。

3 结果与讨论

3.1 XRD表征

图2(a~g)是将制备的溶胶调节至不同的pH

时,在水热条件下所合成样品的XRD图谱。从图3(a~b)可以看出,当pH较低时所得到的产品为锐钛矿、金红石和板钛矿型TiO₂的混合相,其中锐钛矿型为主相,金红石型和板钛矿型为副相。在2θ值为25.34°、38.04°、48.10°、54.32°、55.34°、62.90°、68.94°、70.24°和75.14°处的衍射峰分别对应于锐钛矿型TiO₂的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)和(215)晶面,在2θ值为27.48°、36.10°、41.33°和56.60°处的衍射峰分别对应于金红石型TiO₂的(110)、(101)、(111)和(220)晶面。在2θ值为25.24°、25.52°和30.98°处的衍射峰对应于板钛矿型TiO₂的(120)、(111)和(121)晶面。在pH=0.5时,锐钛矿型、金红石型和板钛矿型TiO₂所占的比例分别为24.28%、9.51%和66.21%,其计算公式为: $w_A = 0.886 I_A / (0.886 I_A + I_R + 2.721 I_B)$, $w_R = I_R / (0.886 I_A + I_R + 2.721 I_B)$, $w_B = 2.721 I_B / (0.886 I_A + I_R + 2.721 I_B)$,其中I_A、I_R和I_B分别为锐钛矿型(101)、金红石型(110)和板钛矿型(121)晶面衍射峰的积分强度^[10],其值分别为98%、34%和87%。当pH=1.0时,对应的衍射峰仍然是金红石型、板钛矿型和锐钛矿型的混合相,但两相的比例与pH 0.5时相比明显不同。pH为1.0时,锐钛矿型、金红石型和板钛矿型TiO₂所占的比例分别为20.61%、16.76%和62.63%,其中锐钛矿型(101)、金红石型(110)和板钛矿型(121)晶面衍射峰的积分强度的值分别为93%、67%和92%。由此可以看出当pH由0.5增大到1.0时,锐钛矿型和板钛矿型TiO₂所占比例减少,而金红石型TiO₂所占的比例增加。在酸强度较高时,所合成的样品中含有金红石型TiO₂,这与文献报道的一致的。如图2(c~f)所示pH在3.0~9.0时所合成的产物都是纯的锐钛矿型TiO₂,在2θ值为25.50°、38.10°、48.36°、54.18°、55.20°、63.02°、69.28°、70.49°和75.58°处的衍射峰分别对应于锐钛矿型的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)和(215)晶面。衍射峰的强度随着pH的升高变窄变强,表明其结晶性增强,颗粒尺度增大。晶体的粒径大小,可以用谢乐公式(Scherrer equation)估算^[11],其计算公式为 $d = 0.89\lambda / \beta \cos\theta$,式中λ为X-射线的波长,β为衍射峰的半峰宽。根据谢乐公式计算的pH 3.0-TiO₂、pH 5.0-TiO₂、pH 7.0-TiO₂和pH 9.0-TiO₂的颗粒尺寸分别为9.6、13.0、10.8和22.7 nm,表明随着pH的升高,晶体结晶性增加,颗粒尺寸增大。计算

发现 pH 7.0-TiO₂ 的尺寸小于 pH 5.0-TiO₂ 的颗粒尺寸, 这可能是由于在测量 pH 7.0-TiO₂ 的 XRD 时, 样品未研磨均匀或样品厚度太薄造成的。但 pH 增加到 11.0 时, 所合成的样品为板钛矿型 TiO₂, 在 2θ 值为 25.64°、25.92°、31.10°、36.62°、37.70°、40.44°、42.64°、46.40°、48.36°、49.56°、54.60°、55.68°、57.50°、62.44°、65.33°、69.22°、70.67° 和 77.42° 处的衍射峰分别对应于板钛矿型的 (120)、(111)、(121)、(012)、(201)、(022)、

(221)、(032)、(231)、(132)、(320)、(241)、(113)、(052)、(213)、(400)、(332) 和 (024) 晶面, 与板钛矿型 TiO₂ 的标准卡 29-1360 相一致。当 pH 增加到 13.0 时, 除在 2θ 值为 25.70°(120)、26.06°(111)、31.18°(121) 和 48.30°(231) 处出现板钛矿型 TiO₂ 的特征衍射峰外, 还在 2θ 值为 11.16° 处出现了层状相的衍射峰。继续增加 pH 到 14.0, 板钛矿型 TiO₂ 的特征衍射峰消失, 表明在高 pH 时, 前驱体的反应速率减慢, 合成纯相 TiO₂ 所需的反应温度升高。

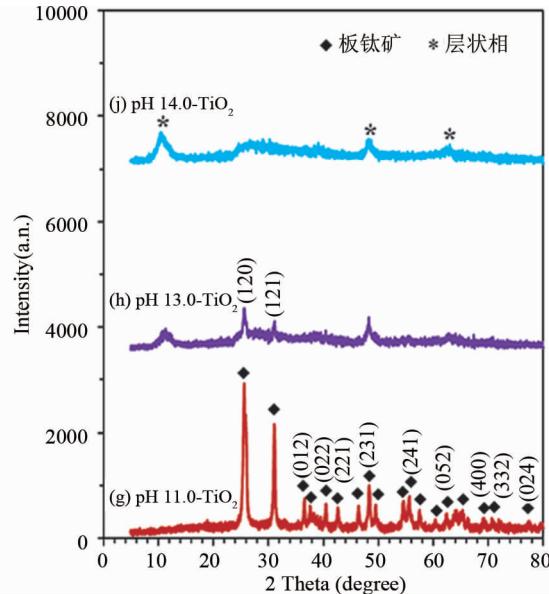
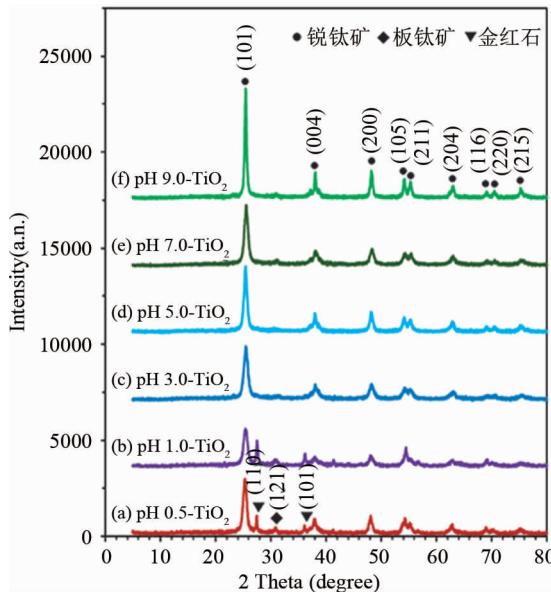


图 2 不同 pH 条件下所合成产品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the TiO₂ photocatalysts obtained at different conditions

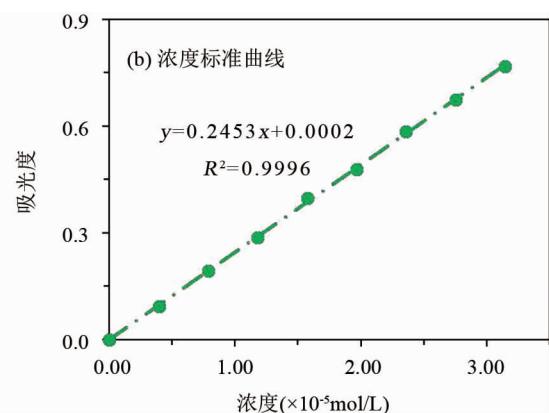
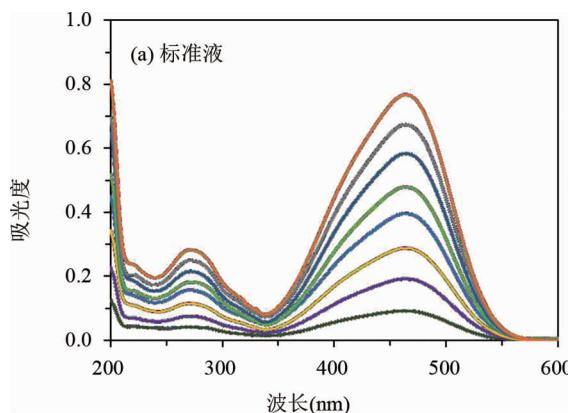


图 3 不同浓度下甲基橙的吸收光谱曲线(a)和标准曲线(b)

Fig. 3 UV visible absorption spectra changes (a) and the standard curve (b) of methyl orange solution at various concentrations

表 1 不同浓度下甲基橙的吸光度和波长参数

Tab. 1 The absorbance and wavelength parameters of methyl orange at different concentrations

浓度($\times 10^{-5}$ mol/L)	0	0.39	0.79	1.18	1.57	1.97	2.36	2.75	3.15
吸光度(Abs)	0	0.093	0.193	0.287	0.397	0.478	0.585	0.675	0.767
波长(nm)	464	464	466	465	462	465	465	464	465

3.2 不同锐钛矿型TiO₂的光催化性能

图3(a)为在不同浓度下甲基橙的吸收光谱变化曲线,从图中可以看出不同浓度下甲基橙溶液在波长为464 nm左右处有特征吸收峰,且吸收峰随浓度的减小而变弱变宽,即吸光度随浓度的减小而减小。吸光度随浓度的变化如图6(b)标准曲线所示,该曲线为直线,其标准方程为 $y = 0.2453x + 0.0002$, $R^2 = 0.9996$,表明该曲线具有可行度和线性关系,其相关数据列入表中。

从图4(a)中可以看出对于空白样品随光照时间的延长,其吸光度几乎没有变化,表明其降解率较小。而位于464 nm处其他样品的吸光度随着光

照时间的延长逐渐降低,表明了甲基橙溶液发生了光降解。在光催化降解过程中,位于464 nm处的吸收峰发生了蓝移,表明甲基橙发生了去甲基作用^[4]。

如图4(e)所示甲基橙溶液的降解符合准一级反应动力学,其对应的准一级反应速率常数(k_{app})以及线性相关系数列于表2中。线性相关系数 $R^2 > 95\%$,表明甲基橙的光催化符合L-H准一级反应动力学模型。从表2中可以看出pH5.0-TiO₂样品的 k_{app} 的值最大,显示了最高的光催化活性值,分别是空白、pH3.0-TiO₂和pH7.0-TiO₂的14.33、1.43和1.87倍。

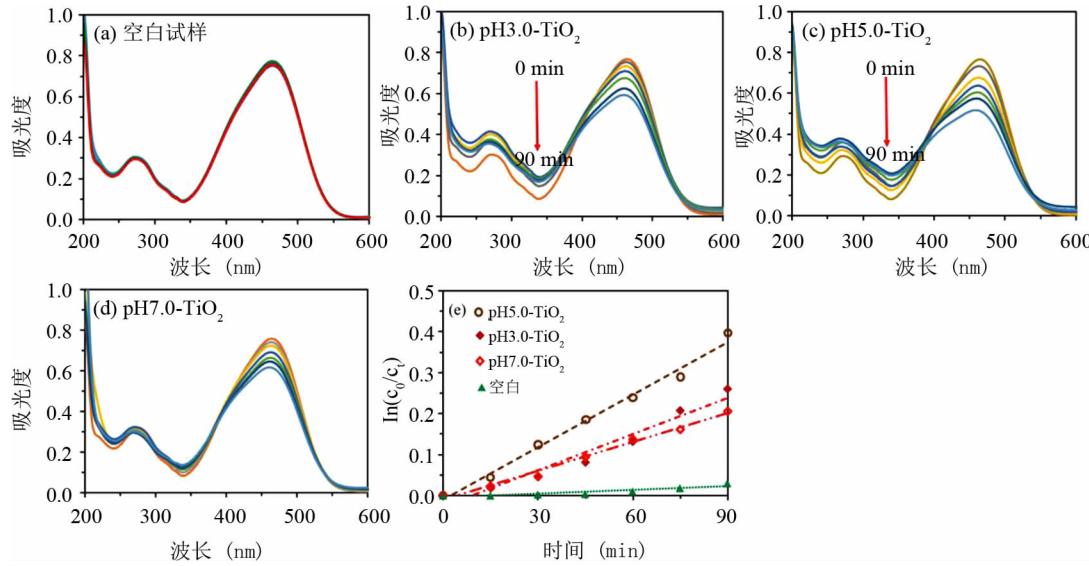


图4 (a~d)以不同纳米晶为催化剂时甲基橙溶液的紫外-可见光光谱随光照时间的变化曲线和(e)在紫外光照射下降解甲基橙溶液的准一级反应动力学曲线

Fig. 4 (a~d) UV visible absorption spectra of methylene orange solution as a function of irradiation time in the presence of anatase TiO₂ catalysts, and (e) Kinetic plots of photocatalytic degradation of methylene orange solution using different TiO₂ catalysts under UV irradiation

表2 不同TiO₂样品的光催化降解速率常数和线性相关系数

Tab. 2 Photocatalytic degradation rate constant and linear correlation coefficient of the different TiO₂ samples.

样品	空白	pH3.0-TiO ₂	pH5.0-TiO ₂	pH7.0-TiO ₂
表观速率常数 $k_{app}(\times 10^{-2}\text{min}^{-1})$	0.03	0.3	0.43	0.23
线性相关系数 R^2	0.8494	0.9557	0.9896	0.9987

从图5(a)可以看出,在90 min时,甲基橙降解效率的顺序为:空白(2.96%)<pH 7.0-TiO₂(18.6%)<pH 3.0-TiO₂(22.8%)<pH 5.0-TiO₂(32.7%)。众所周知,光催化是在催化剂的表面进行的,催化剂的颗粒大小、比表面积和结晶性都对催化剂的催化活性具有重要的影响。对于同样为锐钛矿型的pH 7.0-TiO₂、pH 3.0-TiO₂和pH 5.0-TiO₂,尽管pH 3.0-TiO₂颗粒尺寸最小(45

nm),但其降解效率却低于具有较大颗粒尺寸的pH 5.0-TiO₂(50 nm),可能是由于pH 5.0-TiO₂结晶性比pH 3.0-TiO₂的高。pH 7.0-TiO₂的降解效率较低,是由于其颗粒尺寸较大(120 nm),致使比表面积大幅度减小。图8(b)是每克催化剂使甲基橙的降解量(mg),从图中可以看出,每克甲基橙降解量增加的顺序为空白(0.62 mg)<pH 7.0-TiO₂(3.76 mg)<pH 3.0-TiO₂(4.67 mg)<pH

5.0-TiO₂(6.67 mg).

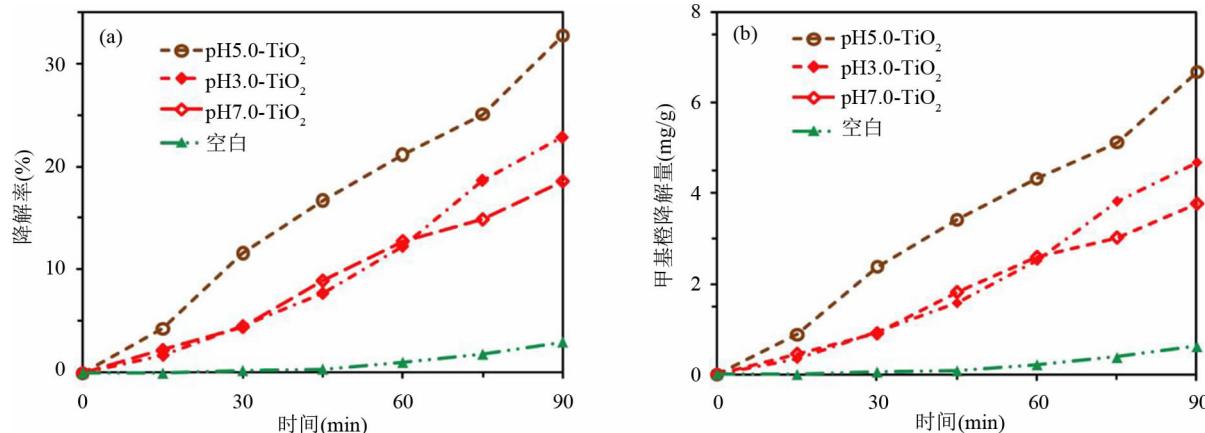


图 5 (a) 在存在催化剂和无催化剂时甲基橙溶液的降解曲线和(b)甲基橙的降解量

Fig. 5 Degradation amounts of methyl orange in the presence and absence of anatase TiO₂ photocatalysts.

4 结 论

以钛酸四丁酯为原料采用溶胶-凝胶法合成了锐钛矿型 TiO₂光催化材料。将不同 pH 条件下获得的样品进行光催化降解甲基橙研究,结果表明,甲基橙降解效率的顺序为:空白(2.96%)<pH 7.0-TiO₂(18.6%)<pH 3.0-TiO₂(22.8%)<pH 5.0-TiO₂(32.7%)。对于所合成的锐钛矿型 TiO₂材料,pH 5.0-TiO₂对于甲基橙的降解效率最大,具有一定的研究价值。

参考文献:

- [1] Zuleta M, Yu S, Ahmadi S, et al. Monitoring N719 dye configurations on (1 n)-reconstructed anatase (100) by means of STM: reversible configurational changes upon illumination [J]. Langmuir, 2010, 26: 13236.
- [2] Chen C D, Xu L F, Sewvandi G A, et al. Micro-wave-assisted topochemical conversion of layered titanate nanosheets to {010}-faceted anatase nanocrystals for high performance photocatalysts and dye-sensitized solar cells [J]. Cryst Growth Des,
- [3] Du Y E, Feng Q, Chen C D, et al. Photocatalytic and dye-sensitized solar cell performances of {010}-faceted and [111]-faceted anatase TiO₂ nanocrystals synthesized from tetratitanate nanoribbons [J]. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6: 16007.
- [4] Du Y E, Du D J, Feng Q, et al. Delithiation, exfoliation and transformation of rock-salt-structured Li₂TiO₃ to highly exposed {010}-faceted anatase [J]. ACS Appl Mater Inter, 2015, 7: 7995.
- [5] 丁永萍, 刘文芳, 郭玉玮. Er³⁺: Y₃Al₅O₁₂/ZnO 复合物的制备及其光催化性能的研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 141.
- [6] Du Y E, Bai Y, Liu Y F, et al. One-pot synthesis of [111]-/{010} facets coexisting anatase nanocrystals with enhanced dye-sensitized solar cell performance [J]. ChemistrySelect, 2016, 1: 6632.
- [7] 杜恩, 白杨, 刘毓芳. 超声分散法制备 WS₂/TiO₂复合光催化剂及其光催化性能 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 829.
- [8] 韩乾. 氢基钛酸盐纳米管的制备、改性及光催化性能研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.

引用本文格式:

- 中 文: 刘冷, 杜恩, 牛宪军. 溶胶-凝胶法制备锐钛矿型 TiO₂光催化剂及其光催化性能研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2019, 56: 507.
- 英 文: Liu L, Du Y E, Niu X J. Synthesis of anatase-type TiO₂ photocatalysts by using sol-gel method and their photocatalytic performances [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2019, 56: 507.