

功能材料二氧化钛光催化降解酸性黑染料

崔玉民 范少华 苏凌浩

阜阳师范学院化学系, 阜阳 236032

摘要 采用溶胶-凝胶法制备纳米粉末 TiO_2 , 运用 XRD 技术对样品进行了表征. 以中压汞灯为光源, 在圆柱型石英光催化反应器上进行了酸性黑染料光催化反应性能考察. 讨论了煅烧温度、空气流量、试液的 pH 值、光照时间与酸性黑染料光催化降解率的关系. 实验结果表明, 煅烧温度使 TiO_2 光催化性能得到显著改善. TiO_2 在 400°C 煅烧 3 h, XRD 曲线上出现宽化锐钛矿型衍射峰; 到 500°C , 所有晶粒均为锐钛矿型结构, 随着煅烧温度升高, 晶粒中金红石型含量相应增加; 到 750°C , 粉末中的所有晶粒均为金红石型结构. 但是对于同一煅烧温度, 煅烧时间不同, 晶型不发生变化. 煅烧温度为 600°C 时, TiO_2 光催化活性最高. 在优化实验条件下, 光照 140 min, 酸性黑染料光催化降解率达到 100%.

关键词 二氧化钛; 溶胶-凝胶法; 酸性黑染料; 光催化降解; 晶型

分类号 O 643.3

纳米 TiO_2 以其无毒、光催化活性高、稳定性高、氧化能力强、能耗低、可重复使用等优点而应用在低浓度废水处理、贵金属回收、空气净化、涂料表面自洁等领域^[1-2]. 但是 TiO_2 的禁带宽度 ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) 较大, 对太阳能的利用率仅为 4% 左右. 为了提高对太阳能的利用率, 近几年来, 各国学者围绕高活性纳米 TiO_2 的制备、多相光催化反应机理及提高光催化反应效率途径等方面做了许多探索研究工作, 为纳米 TiO_2 光催化技术的广泛应用奠定基础^[3-4]. 本文以钛酸丁酯为主要原料, 采用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 纳米微粒, 采用 XRD 技术对样品进行了表征, 并测定其对酸性黑染料的光催化降解效率的影响.

1 实验

1.1 催化剂 TiO_2 的制备及表征

量取 200 mL 稀硝酸(20%)放入 400 mL 烧杯内为 A; 量取 100 mL 钛酸丁酯及 50 mL 异丙醇放入另一烧杯中, 并搅拌均匀得 B. 将 A 烧杯放在磁力搅拌器上, 边升温边搅拌, 当 A 的温度在 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 时, 将 B 缓慢地滴加到 A 中, 再搅拌 20 min 得 TiO_2 溶胶 C; 将 TiO_2 溶胶 C 于 60°C 干燥 4 h 后, 分成 6 份, 在马弗炉中分别于 $400, 500,$

$600, 700, 750^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h 及 750°C 煅烧 5 h 得 TiO_2 粉末状 6 种样品.

催化剂的 XRD 在日本理学电机公司 D/Max γ A 型转靶 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶, 管电流 100 mA, 管电压 30 kV, 扫描速度 $0.06^\circ \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描角度: $20^\circ \sim 80^\circ$.

1.2 光催化降解实验

实验装置如图 1. 光催化反应器是密闭圆柱型石英玻璃容器(容积 1 000 mL), 将质量浓度 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 酸性黑染料(体积 500 mL)、定量催化剂从阀门 9 进入反应器, 开动磁力搅拌器, 打开阀门 2 及 8, 用 250 W 中压汞灯 7 进行光照(主波长 360 nm, 辐照度为 $0.6 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$). 由压缩空气钢瓶供氧, 既满足溶解氧的要求又起到搅拌作用. 气体检测瓶里的氢氧化钙溶液检测 CO_2 气体. 每间隔一定时间取样分析化验.

酸性黑染料溶液的分析直接采用分光光度法. 酸性黑染料的最大吸收波长位于 608.0 nm, 较稀溶液的酸性黑染料的吸光度(A)与其质量浓度(c)成正比, $A = \epsilon lc$, 其中 ϵ 为消光系数, l 为比色皿厚度. 光催化降解率 Y:

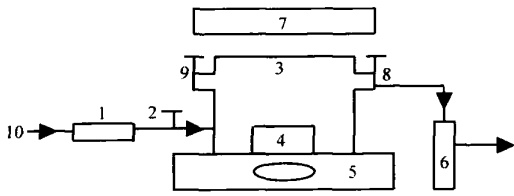
$$Y = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_0, c 分别为酸性黑染料的起始质量浓度、反应终点质量浓度; A_0, A 分别为酸性黑染料质量浓度为 c_0, c 时的吸光度.

收稿日期: 2005-07-07 修回日期: 2006-09-20

基金项目: 安徽省自然科学基金资助项目(No. 050450301)

作者简介: 崔玉民(1964-), 男, 教授, 硕士



1—气体流量计; 2—进气阀门; 3—玻璃反应器; 4—搅拌磁子; 5—磁力搅拌器; 6—气体检测瓶; 7—中压汞灯(250 W, 距离反应器 10 cm); 8—出气阀门; 9—进样、取样阀门; 10—空气

图1 光催化反应装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of an apparatus for photocatalytic reaction

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度对 TiO₂ 光催化活性的影响

固定催化剂用量 2.00 g, 酸性黑染料的起始质量浓度 50 mg·L⁻¹, pH=6.0, 空气流量为 2.5 L·min⁻¹, 光照 2 h, 分别测定不同煅烧温度下的 TiO₂ 光催化降解酸性黑染料的降解率, 其结果见表 1.

表 1 不同煅烧温度的 TiO₂ 对光催化活性的影响

Table 1 Effect of calcining temperature on the photocatalytic active property

煅烧温度/°C	400	500	600	700	750
Y/%	78.5	85.6	89.7	84.6	75.6

从表 1 可知, 随着 TiO₂ 煅烧温度升高, 酸性黑染料的降解率先升高后降低, 600 °C 左右煅烧的 TiO₂ 光催化活性最高. 这可从催化剂的 XRD 图表征得到解释.

图 2 为不同煅烧温度下纳米 TiO₂ 的 X 射线衍射曲线, 400 °C 保温 3 h 后, XRD 曲线上出现宽化锐钛矿型衍射峰; 到 500 °C, 所有晶粒子均为锐钛矿型结构, 随着煅烧温度升高, 粉末中金红石型含量相应增加; 到 750 °C, 粉末中的所有晶粒均为金红石型结构. 比较图 2 中曲线 5 和 6 可知, 对于同一煅烧温度, 保温时间越长, 衍射峰越尖锐, 但没有新的衍射峰出现, 也就是说晶粒随保温时间的延长, 晶型没有发生变化.

由 TiO₂ 粉末的 X 射线衍射曲线(101) 衍射峰的半高宽, 根据 Scherrer 公式^[5], 晶相质量分数 W_R 由下式计算:

$$W_R = \frac{1}{(S_A/S_R) \times 0.884 + 1} \times 100\% \quad (2)$$

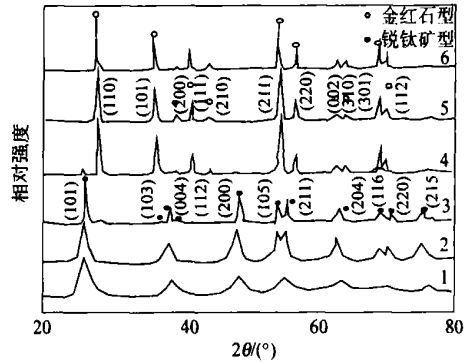
式中, S_A 和 S_R 分别是锐钛矿相和金红石相的衍

射峰面积, 0.884 是散射因子.

TiO₂ 粉末粒径 *d* 计算公式:

$$d = 0.89 \lambda / \beta \cos \theta \quad (3)$$

式中, λ 为 X 射线的波长, β 为 XRD 衍射峰的半高宽, θ 为布拉格角.



1—400 °C, 3 h; 2—500 °C, 3 h; 3—600 °C, 3 h; 4—700 °C, 3 h; 5—750 °C, 3 h; 6—750 °C, 5 h

图 2 不同煅烧温度下 TiO₂ 粉末的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of TiO₂ powders calcined at different temperatures

根据粉末粒径 *d* 计算比表面积^[6]:

$$S = 6 \times 10^3 / (\rho d) \quad (4)$$

式中, *d* 为粒径, nm; ρ 为晶粒理论密度, g·cm⁻³; 对于锐钛矿相和金红石相分别为 3.84 和 4.26 g·cm⁻³; S 为比表面积, m²·g⁻¹. 不同温度下 TiO₂ 粉末的结构参数见表 2.

表 2 不同温度下 TiO₂ 粉末的结构参数

Table 2 Structural parameters of TiO₂ at different calcining temperatures

煅烧温度/°C	平均粒径/nm	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
400	14.0	112
500	16.9	92
600	33.4	63
700	61.7	48
750	82.8	17

从表 2 可知, 随着煅烧温度的升高, TiO₂ 粉末的平均粒径增大, 低温煅烧对生成 TiO₂ 超细粉末有利, 但温度的变化对粉末中金红石相的含量影响较大. 另外, TiO₂ 粉末的比表面积在 17~112 m²·g⁻¹, 表明粉末的活性较大, 这也是较低温度有利于生成锐钛矿相的原因. 因为溶胶—凝胶工艺以分子或离子态分散的均匀溶液通过水解聚合反应而凝胶化, 反应是在分子级上进行的, 这不仅保证了系统的均匀性, 而且由于聚合反应形成

了三维空间网络结构,随着煅烧温度的升高,有机物不断挥发、分解,得到多孔结构的氧化物,因而与其他粉末制备方法相比,溶胶-凝胶法制备的氧化物粉末比表面积较大,合成温度较低^[7]。

一般而言,锐钛矿型 TiO₂ 的光催化活性大于金红石型 TiO₂^[8],其原因在于:(1)金红石型 TiO₂ 有较小的禁带宽度(锐钛矿型 TiO₂ 的 $E_g = 3.2\text{eV}$,金红石型 TiO₂ 的 $E_g = 3.0\text{eV}$),其较正的导带阻碍了氧气的还原反应^[9];(2)锐钛矿型 TiO₂ 晶格中含有较多的缺陷和位错,从而产生较多的氧空位来捕获电子,而金红石型 TiO₂ 是 TiO₂ 最稳定的晶型结构形式,具有较好的晶化态,缺陷少,光生电子-空穴容易复合,催化活性受到一定影响;(3)金红石型 TiO₂ 光催化活性低,还可能与高温处理过程中粒子大量烧结引起表面积的急剧下降有关。目前,对不同晶型 TiO₂ 的光催化活性还存在一些争论。Bickley 等^[9]认为单一锐钛相和金红石相的光催化活性均较差,而其混晶有更高的催化活性。高伟等^[10]研究了 TiO₂ 晶型与光催化活性关系,结果表明: m (锐钛矿): m (金红石)=9:1 时,样品的光催化活性最佳。这与本研究结果相符合。因为,随着样品煅烧温度的升高,粒子表面由于其较高的表面能,一部分锐钛矿型转变成金红石型,该转变过程相当缓慢,在短时间内不易达到平衡,而是易于形成表面金红石型薄层而内部为锐钛矿型的这种包覆结构,金红石型薄层并不阻挡锐钛矿型激发价带电子所需的光线,故并不影响锐钛矿型 TiO₂ 价带电子的激发。由于两种晶型 TiO₂ 费米能级不同^[11],在两相界面间能产生 Schottky 势垒,可促进电子和空穴的转移、分离并迁移到催化剂表面。由于两相接触紧密,使得这种粒子内部的电子-空穴的分离效率较高。随着金红石型比例的逐渐增加,膜的厚度增大,电子-空穴向粒子表面的迁移路程增长,其复合的几率增大,并逐渐趋于纯金红石型 TiO₂ 的性质,故其催化效率下降。因此,选择 600 °C 煅烧的 TiO₂ 为光催化剂进行以下实验。

2.2 空气流量 Q 对酸性黑染料光降解率的影响

选择 600 °C 煅烧的 TiO₂ 为光催化剂,催化剂量为 2.00 g,试液质量浓度 50 mg·L⁻¹(体积 500 mL),pH=6.0,光照时间 2 h,用流量计调节空气的通入速度,分别测定不同空气流量 Q 下酸性黑染料的光降解率列于表 3。

表 3 空气流量 Q 对酸性黑染料光降解率的影响

Table 3 Effect of the flow rate of air on the photodegradation rate of acid black dyes

空气流量, Q / (L·min ⁻¹)	0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5
酸性黑染料的光降解率/%	73.6	89.7	93.6	95.2	96.4	93.8

由表 3 可知,附加供 O₂ 能明显提高酸性黑染料的光降解率,增加单位时间内空气的通入量加快酸性黑染料的去除;但是,空气流量 $Q > 10.0\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 后,酸性黑染料的光降解率反而下降。根据半导体光催化反应机理^[12],光照射在半导体表面时产生具有氧化性的空穴及具有还原性的电子,氧化反应继续进行的关键在于抑制电子与空穴的复合。掺入金属或离子可影响其复合^[13],但通入氧气效果更好,O₂ 在其中作为光生电子的俘获剂,其另一个特点 O₂ 不会产生二次污染。当空气流量 Q 超过一定值时,溶液中小气泡聚集形成大气泡,导致气体与液体间接触面积减少,大气泡在溶液中停留时间较小气泡短,因此酸性黑染料光降解率反而下降。

2.3 试液的 pH 对酸性黑染料的光降解率的影响

选择 600 °C 煅烧的 TiO₂ 为光催化剂,催化剂量为 2.00 g,试液质量浓度 50 mg·L⁻¹(体积 500 mL),空气流量为 10.0 L·min⁻¹,光照时间 2 h,不同 pH 下酸性黑染料的光降解率见表 4。

由表 4 可知,随着试液 pH 值增大,酸性黑染料(R-ArOH)的光降解率逐渐增大,当 pH=7.0 时光降解率最大, $Y = 98.2\%$,之后随着 pH 值增大光降解率下降,这可根据下式加以解释。



根据半导体光催化反应机理^[14],所生成高活性自由基·OH 是由空穴(h^+)与 TiO₂ 表面所吸附的 OH⁻ 反应生成的,也就是说 OH⁻ 在 TiO₂ 表面吸附位置对产生·OH 来说是活性部位,若这些部位被酚氧负离子 R-ArO⁻ 所取代(如式(5)),因活性部位减少导致·OH 生成量降低,因此 pH 值对酸性黑染料的光降解率影响可归结为酚离解、OH⁻ 吸附、酚氧负离子吸附等各因素之间的竞争。当 pH 值在 2.0 左右时, TiO₂ 粒子表面被 H⁺ 所占据,较难以产生·OH;随着 pH 升高, TiO₂ 粒子表面 OH⁻ 质量浓度增加,·OH 生成加

快,酸性黑染料降解率也随之加快, pH=7.0 时酸性黑染料降解率达到最大值;当 pH>7.0 时较高的 pH 值有利于酚的离解,即酚氧负离子随着

pH 升高而增大,这时 TiO₂ 表面将部分吸附酚氧负离子取代 OH⁻,导致·OH 生成量下降,酸性黑染料降解率也随之降低。

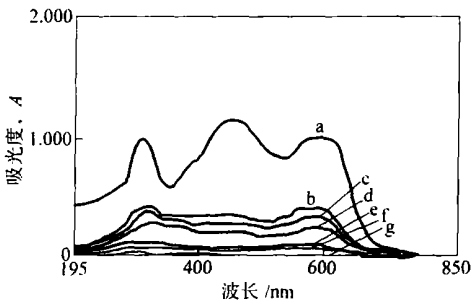
表 4 试液的 pH 对酸性黑染料光降解率的影响

Table 4 Effect of pH value on the photodegradation rate of acid black dyes

pH	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
酸性黑染料的光降解率/%	78.8	86.6	90.2	93.2	96.4	98.2	92.6	86.2

2.4 光照时间对酸性黑染料光降解率的影响

选择 600 °C 煅烧的 TiO₂ 为光催化剂,催化剂量为 2.00 g,试液质量浓度 50 mg·L⁻¹(体积 500 mL),pH=7.0,空气流量为 10.0 L·min⁻¹,改变光照时间,分别测定不同光照时间下酸性黑染料的光降解率如图 3 所示。



光照时间:a 为 0 min;b 为 40 min;c 为 60 min;d 为 80 min;e 为 100 min;f 为 120 min;g 为 140 min.

图 3 光照时间对酸性黑染料光催化降解率影响

Fig.3 Effect of illumination time on the photodegradation rate of acid black dyes

由图 3 可知,随着光照时间的延长,酸性黑染料吸光度快速下降,而酸性黑染料光催化降解率逐渐升高,当光照 140 min 时,酸性黑染料光催化降解率达到 100%。

通过实验还发现:(1) 所制备纳米微粒 TiO₂ 的光催化稳定性很高,经过回收连续套用 8 次,其光催化活性并未降低。(2) 附加供氧(通入空气)条件下酸性黑染料光降解率大于无附加供氧(关闭阀门 2)时酸性黑染料光降解率。(3) 同样条件下(附加供氧)暗反应及空白实验的酸性黑染料光降解率都很低,证明光催化降解反应占绝对优势。之所以发生暗反应及空白反应,是因为 O₂ 把酸性黑染料部分氧化的结果,且暗反应与空白实验二者数据基本相吻合,这说明暗反应与空白实验的氧化反应都是由于附加空气中的 O₂ 起作用而进行的。由此可见,单纯的催化剂(只加催化剂,不光照)或单纯的光照(只光照,不加催化剂)都不能进行光催化氧化降解反应。因此光催化反

应必须在光催化剂存在下进行光照才能发生^[13]。

3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法制备纳米粉末 TiO₂, 所制备纳米 TiO₂ 粒径较小,比表面积较大,光催化性能稳定,光催化活性高。

(2) 通过实验发现煅烧温度使 TiO₂ 光催化性能得到显著改善,煅烧温度为 600 °C 时, TiO₂ 光催化活性最高。

(3) 影响酸性黑染料光催化降解率的优化条件为:以 600 °C 煅烧活化 3 h 制得 TiO₂ 为光催化剂,其用量为 2.00 g,通入空气的流量为 10.0 L·min⁻¹,试液的起始质量浓度为 50 mg·L⁻¹,pH=7.0,光照 140 min。在优化实验条件下,酸性黑染料的光催化降解率达到 100%。

(4) 该法具有结构简单、操作条件容易控制、催化剂稳定性高、光催化活性高、无二次污染等优点,具有一定的工业化应用前景。

参 考 文 献

- [1] Erik P, Chang Y W, Danielle L, et al. Immobilisation of TiO₂ power for the treatment of polluted water. *J Nanopart Res.* 2003, 5: 281
- [2] 崔玉民,范少华. 复合纳米微粒 Rh³⁺/TiO₂/SnO₂ 的合成、表征及光催化降解 4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚研究. *感光科学与光化学*, 2003, 21(3): 161
- [3] Dhananjeyan M R, Kandavelu V, Renganathan R. A study on photocatalytic reaction of TiO₂ with certain pyrimidine bases: effects of dopants (Fe³⁺) and calcination. *J Molec Catal A*, 2000, 151(3): 217
- [4] 崔玉民. 光催化技术在降解有机染料污染物方面的应用. *感光科学与光化学*, 2004, 22(6): 434
- [5] Fu X Z, Clark L A, Yang Q, et al. Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 647
- [6] 张立德, 季季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001: 148
- [7] 周歧发. 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂ 的胶凝过程机理研究. *功能材料*, 1999, (4): 193
- [8] Tanaka K, Capule M F V, Hisanaga T. Effect of crystallinity

- of TiO₂ on its photocatalytic action. *Chem Phys Lett*, 1991, 187(1/2): 73
- [9] Bickley I B, Gonzaler-Carreno T, Lees J S, et al. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *J Solid State Chem*, 1991, 92: 178
- [10] 高伟, 吴凤清, 罗臻, 等. TiO₂ 晶型与光催化活性的研究. *高等学校化学学报*, 2001, 22(4): 660
- [11] 孙静, 高濂, 张青红. 制备具有光催化活性的金红石相纳米氧化钛粉体. *化学学报*, 2003, 61(1): 74
- [12] 崔玉民, 朱亦仁, 何东宝. 用复相光催化剂 WO₃/α-Fe₂O₃/W 深度处理造纸的研究. *感光科学与光化学*, 2001, 19(2): 131
- [13] 崔玉民, 朱亦仁. 光催化氧化脱除硫化物. *燃料化学学报*, 2000, 28(5): 468
- [14] Matthews R W. Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide. *J Phys Chem*, 1987, 91: 3328

Photocatalytic degradation of acid black dyes by the functional material of titanium oxide

CUI Yumin, FAN Shaohua, SU Linghao

Department of Chemistry, Fuyang Teachers College, Fuyang 236032, China

ABSTRACT TiO₂ nanometer particles were prepared by the sol-gel process and characterized by X-ray diffraction (XRD). Photocatalytic decomposition of acid black dyes was investigated in a cylinder type photoreactor made of quartz glass using a middle-pressure Hg lamp as the light source. The effects of the calcination temperature, flow rate of air, pH of solution and illumination time on the photodegradation rate of acid black dyes were discussed. The results showed that the calcination temperature greatly enhanced the photocatalytic property of TiO₂. Calcining the powders in air at 400 °C for 3 h, the broad peaks of anatase type on the curves of XRD patterns of TiO₂ appeared. Calcining the powders in air at 500 °C for 3 h, all crystal particles in TiO₂ changed the structure of anatase type, and the content of rutile type increased gradually along with the calcination temperature rising. Calcining the powders in air at 750 °C for 3 h, all crystal particles in TiO₂ turned into the structure of rutile type. However, the crystal type of TiO₂ did not change along with the calcination time prolonging at the same temperature. The photocatalytic activity of TiO₂ was the highest while calcining TiO₂ at 600 °C for 3 h. Under the optimum conditions, the photocatalytic degradation rate of acid black dyes reached 100% with the illumination time of 140 min.

KEY WORDS titanium oxide; sol-gel process; acid black dyes; photocatalytic degradation; crystal type