

文章编号: 1002-1124(2006)12-0001-03

科研与开发

# 利用 Sol-Gel法与水热合成法制备 纳米 $\text{TiO}_2$ 及其光催化活性研究<sup>\*</sup>

张文皓, 杨武<sup>\*</sup>, 郭昊, 薄丽丽, 薛再兰, 高锦章

(西北师范大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070)

**摘要:**以 Sol-Gel法及水热合成方法制备了纳米  $\text{TiO}_2$ , 利用 XRD 进行了表征, 以太阳光为光源, 通过对亚甲基蓝溶液的降解反应, 考察了两种方法所得样品的光催化活性。结果表明, 利用水热合成法制备的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  具有更小的粒径, 而通过溶胶-凝胶制得的样品为混晶型  $\text{TiO}_2$ , 对亚甲基蓝降解具有较高的光催化活性。

**关键词:**  $\text{TiO}_2$ ; Sol-Gel法; 水热合成法; 光催化; 亚甲基蓝

**中图分类号:** TQ032

**文献标识码:** A

Preparation and photocatalytic activities of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles with sol-gel method and hydrothermal synthesis<sup>\*</sup>

ZHANG Wen-hao, YANG Wu<sup>\*</sup>, GUO Hao, BO Li-li, XUE Zai-lan, GAO Jin-zhang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:**  $\text{TiO}_2$  nanoparticles were prepared respectively by sol-gel method and hydrothermal synthesis technique. The structure characterization was performed by means of X-ray diffraction (XRD). Based on the degradation on methylene blue under sunlight, the activities of two kinds of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles were tested. The results showed that the titania prepared by sol-gel method was a mixture of anatase and rutile, and the other was only of the anatase type by hydrothermal synthesis. The grain size of anatase  $\text{TiO}_2$  was smaller than the mixed crystal, but the photocatalytic efficiency was less than the mixed type. It can be concluded that the activity of the mixed crystal  $\text{TiO}_2$  particles was higher.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$  particles; sol-gel method; hydrothermal synthesis; photocatalysis; methylene blue

光催化降解有机污染物是近年来发展起来的一种节能、高效的高级氧化技术。在诸多作为光催化剂的半导体材料中, 纳米  $\text{TiO}_2$  粉末具有稳定性好、成本低和光催化活性高等优点, 在空气净化、废水处理、防污清洁等方面备受关注<sup>[1-4]</sup>。制备  $\text{TiO}_2$  的方法有 Sol-Gel法、均相沉淀法、微乳法和水热法等多种, 其中 Sol-Gel法工艺简单、产品纯度高、易大量制备, 是目前研究最多的制备纳米  $\text{TiO}_2$  的方法; 而水热法以其环境友好、产物纯度高、分散性好、粒度分布窄、晶型好、易工业化等优点而成为制备纳米  $\text{TiO}_2$  最具有前途的方法之一<sup>[5]</sup>。本文以廉价的  $\text{TiCl}_4$  为原料, 以 Sol-Gel和水热法分别合成

纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂, 并通过降解亚甲基蓝模拟废水作为模型反应考察了其光催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

本实验所用  $\text{TiCl}_4$ 、无水乙醇、聚乙二醇、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  均为分析纯; 实验用水为二次蒸馏去离子水。

超声清洗器(昆山市超声清洗器有限公司); 80-2型离心机(江苏金坛环保仪器厂); XRD-6000型 X射线衍射仪(日本, 岛津); UV-3400紫外分光光度计(日本, 岛津); 多功能高压反应釜(山东威海自控反应釜公司); 722型分光光度计(上海冷光光学仪器厂)。

### 1.2 催化剂的制备

1.2.1 溶胶-凝胶法(Sol-Gel) 在冰水浴冷却条件下, 将 8mL  $\text{TiCl}_4$  缓慢滴加到 50mL二次蒸馏水、乙醇、聚乙二醇的混合液中, 超声振荡 15 min, 密封静置 3d后, 水浴蒸除溶剂, 放入烘箱中于 80℃ 下烘干, 碾碎得淡黄色粉末, 置于马弗炉中于 550℃

收稿日期: 2006-09-06

**基金项目:** 教育部重点科技基金(00250); 教育部优秀青年教师资助计划, 甘肃省自然科学基金(3ZS041-A25-028); 西北师大知识与科技创新工程(NWNU-KJXCXG-01); 省部共建生态环境相关高分子材料重点实验室资助项目

**作者简介:** 张文皓(1980-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向: 材料化学。

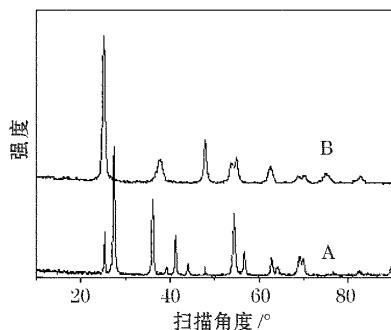
**导师简介:** 杨武(1966-), 博士生导师, 主要研究方向: 材料科学。

灼烧 3 h 得样品 A。

1.2.2 水热合成法 在剧烈搅拌下,将二次蒸馏水、乙醇、聚乙二醇、尿素按适当比例缓慢加入到 10 mL TiCl<sub>4</sub> 中,得白色悬浊液,后将 40 mL 浓 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 缓慢加入其中,继续搅拌 10 min,得白色糊状溶液,80℃下烘干,研磨得白色粉末。取白色粉末加入 100 mL 浓 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O,超声振荡均匀后放入水热反应釜,180℃下恒温 8 h 后取出。取下层悬浊液,真空抽滤后用二次蒸馏水洗涤,烘干,得样品 B。

### 1.3 催化剂的表征

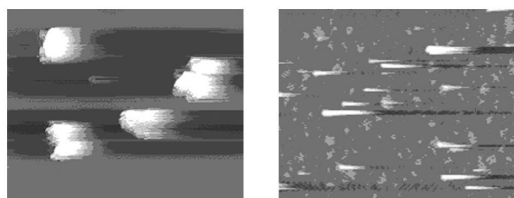
利用 XRD 测定两种方法制备的 TiO<sub>2</sub> 催化剂晶型,选用 Cu 靶,工作电压 40V,工作电流 30mA,扫描速率为 8°·min<sup>-1</sup>,扫描范围为 2θ = 10°~90°。样品 XRD 分析见图 1。



A. 溶胶-凝胶法 B. 水热合成法

图 1 两种方法制备 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱

利用 AFM 对两种样品进行表面形貌分析,见图 2。



(A) Sol-Gel法 (B) 水热法

图 2 两种方法制备 TiO<sub>2</sub> 样品的 AFM 图

### 1.4 催化降解实验

在两个烧杯中分别加入 200 mL 浓度为 25 mg·L<sup>-1</sup> 亚甲基蓝水溶液,称取 0.20 g TiO<sub>2</sub> 催化剂 A 和 B,分别加入上述溶液中,超声处理 10 min,使催化剂完全悬浮于水溶液中,置于太阳光下(光照时间为 10:00~17:00),磁力搅拌,每隔 1 h 取样 4 mL,分别按标记顺序排放,以 3500 r·min<sup>-1</sup> 离心分离 15 min,用 722 型分光光度计于 665 nm 处测定反应溶液吸光度。当日天气状况见表 1。

表 1 降解的外部条件

|       |      |
|-------|------|
| 气温 /℃ | 4~20 |
| 天气    | 晴    |
| 污染状况  | 轻微污染 |
| 紫外线强度 | 较强   |

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 催化剂的 X 射线衍射特征

图 1 为 Sol-Gel 法制备 (A) 与水热法制备 (B) 样品的 XRD 分析谱图,可以看出曲线 A 在 2θ = 27.51° 处出现尖锐衍射峰,其它谱峰分别位于 25.41、36.17、41.33、47.98 和 54.42° 等位置;曲线 B 在 25.23° 处出现尖锐峰,其它峰出现在 37.80、47.96、53.68 和 54.92° 等位置。经查对 JCPDS 标准卡,各峰归属见表 2。

表 2 XRD 衍射峰归属结果

| hkl | 样品 A        | 样品 B  | 锐钛矿型  | 金红石型  |
|-----|-------------|-------|-------|-------|
| 101 | 25.41、36.17 | 25.23 | 25.28 | 36.08 |
| 110 | 27.51       | —     | —     | 27.45 |
| 004 | —           | 37.80 | 37.80 | —     |
| 111 | 41.33       | —     | —     | 41.23 |

从表 2 可以看出, B 样品的 XRD 谱图与锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的标准 XRD 谱图中特征谱线相吻合,且衍射峰峰型尖锐,表明所得粉体为结晶完整的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>;而 A 样品同时具有锐钛矿型以及金红石型 TiO<sub>2</sub> 特征峰,表明 A 为以金红石型为主要晶相的复合晶型纳米 TiO<sub>2</sub> 晶体。产物中锐钛型 TiO<sub>2</sub> 含量 (X) 根据下式计算<sup>[6]</sup>:

$$X = 1 / (1 + 1.26 I_A / I_R)$$

式中 I<sub>A</sub>、I<sub>R</sub> 分别为锐钛矿 (101) 衍射面 (2θ = 25.4°) 的衍射强度和金红石型 (110) 衍射面 (2θ = 27.4°) 的衍射强度。

经计算,样品 A 中锐钛型 TiO<sub>2</sub> 与金红石型 TiO<sub>2</sub> 含量比约为 1:5。

根据 Scherrer 公式计算产品粒径。

$$L_{(hkl)} = K_1 \cdot \lambda / (\beta_{1/2} \cos\theta)$$

式中 L<sub>(hkl)</sub>: 粒径; K<sub>1</sub>: 晶体的形状因子,取 0.89,对于 CuKα 辐射,波长 λ = 0.15418 nm; θ: 衍射角; β<sub>1/2</sub>: 半峰宽 (弧度)<sup>[7]</sup>。

计算出溶胶-凝胶法制得的 TiO<sub>2</sub> 粒径为 16.8 nm,水热反应法制得的 TiO<sub>2</sub> 粒径为 13.0 nm。

### 2.2 AFM 表面形貌分析

图 2 即 Sol-Gel 法制备 (A) 与水热法制备 (B) 样品的 AFM 图,由图 2 可见, A 样品有团聚现象,粒

径略大。B样品分散较为均匀,粒径较小。团聚现象是由于纳米 TiO<sub>2</sub> 比表面积大,表面活性高,离子之间受库仑力或范德华力的影响而造成的。

### 2.3 亚甲基蓝的降解

亚甲基蓝是一种常见的阳离子型染料,其分子结构中含有与苯环相连的、带有孤对电子的 N、S 生色基团,这些基团易于与氧化剂反应,破坏这些生色基团,从而达到降解脱色的效果。图 3 为 TiO<sub>2</sub> 光催化降解亚甲基蓝的紫外吸收光谱图。

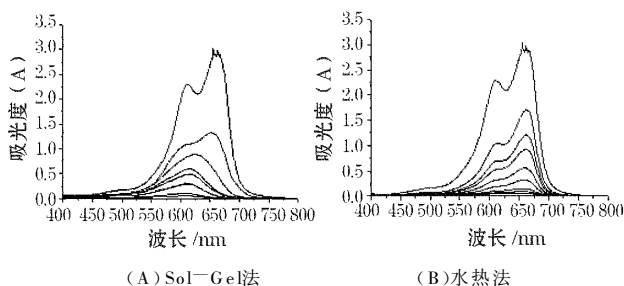


图 3 亚甲基蓝降解过程中紫外吸收光谱的变化

由图 3 可知,反应前,亚甲基蓝溶液在 665 nm 及 612 nm 两处有强吸收峰,随着反应的不进行,原液吸收峰明显降低,表明 TiO<sub>2</sub> 对亚甲基蓝的降解有明显的催化作用。A 样品与 B 样品对亚甲基蓝的降解最终效果基本一致。A 样品在反应初始阶段具有更高的降解速率,这可能与它具有锐钛矿和金红石两种不同晶型有关。根据 Bickley 等<sup>[8]</sup>研究发现,具有高光催化活性的 TiO<sub>2</sub> 多数为锐钛矿型和金红石型的混合物,即混晶效应。这种混晶并不是锐钛型与金红石型 TiO<sub>2</sub> 的简单混合,而是锐钛型晶体的表面生长了薄金红石型结晶层,当光照射在两种相态紧密毗邻的 TiO<sub>2</sub> 粒子上时,由于两种晶型的 TiO<sub>2</sub> 导带和价带能级的差异(锐钛矿的带隙能为 3.2 eV,而金红石为 3.0 eV),在两种晶型 TiO<sub>2</sub> 之间存在类似半导体-半导体耦合,导致载流子的扩散长度增加,能有效地促进纳米 TiO<sub>2</sub> 晶体中光生电子-空穴电荷分离。光生电子从金红石型 TiO<sub>2</sub> 向锐钛相 TiO<sub>2</sub> 扩散,而空穴则由锐钛相向金红石相扩散,由此减少了电子和空穴的复合几率,粒子光催化活性提高<sup>[9]</sup>。最终导致样品 A 的太阳能利用率提高,光催化性能比纯锐钛型 TiO<sub>2</sub> 效果显著。

### 2.4 两种催化剂的比较

图 4 为亚甲基蓝的降解率随光照时间的变化关系。

图 4 中曲线 (1) 表示无催化剂存在时,亚甲基蓝随光照时间有一定程度的降解,但降解率很低;曲线 (2) 为 A 样品对亚甲基蓝降解率的影响,在反

应初期能够快速的降解亚甲基蓝分子,3h 后降解率为 85%,4h 后降解率达到 95%,7h 后降解率趋于 100%。反应后期降解速率趋于平缓,可能与亚甲基蓝浓度的过低有关;曲线 (3) 为 B 样品对亚甲基蓝降解率的影响,降解率随时间的增加而逐步升高,3h 后降解率为 68%,6h 后降解率达到 95%,上升趋势较 (2) 平缓。

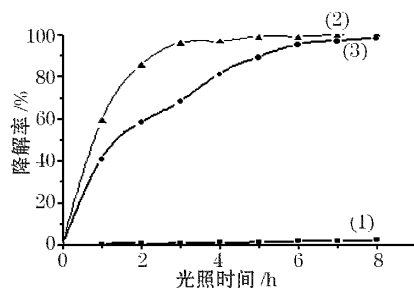


图 4 日光照射对亚甲基蓝降解率的影响

## 3 结论

(1) 水热法制备的 TiO<sub>2</sub> 粉体较 Sol-Gel 法粒径更小,晶体结构更为单一,无团聚现象。

(2) 用溶胶-凝胶方法可以制备出混晶型 TiO<sub>2</sub>, 与水热合成法制得的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 相比较,虽然前者所得到的粒径更小,但前者在可见光降解有机物反应初期降解效率更为显著。

(3) 适宜的粒子大小及晶型结构是纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂表现出高催化活性的重要原因。

### 参考文献

- [1] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-induced amphiphilic surface [J]. *Nature*, 1997, 388: 431-432.
- [2] Yoneyama H, Torimoto T. Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysts for photodestruction of organic substances of dilute concentrations [J]. *Catal Today*, 2000, 58(2-3): 133-140.
- [3] Akira F, Tata N R, Donald A T. Titanium dioxide photocatalysis [J]. *J Photochem Photobiol C*, 2000, 1(1): 1-21.
- [4] 刘国光, 丁雪军, 张治学, 等. 光催化氧化技术的研究现状及发展趋势 [J]. *污染治理技术与设备*, 2003, 4(8): 65-69.
- [5] 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 等. 水热法的应用与发展 [J]. *无机材料学报*, 1996, 11(2): 193-206.
- [6] 尹荔松, 周歧发, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 粉晶的晶粒长大动力学及相转变动力学 [J]. *功能材料*, 2000, 31(2): 186-188.
- [7] 陈志军, 方少明. 近代测试技术——在分子研究中的应用 [M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1998.
- [8] Bickley R, Gonzalez-Carreo T, Less J A. Structural investigation of titanium dioxide photocatalysts [J]. *Solid State Chem.*, 1991, 92: 178-190.
- [9] 施利毅, 李春中, 等. TiCl<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> 体系高温反应制备超细光催化剂材料的研究 [J]. *无机材料学报*, 1991, 14(5): 717-725.