

## BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒的聚丙烯酰胺凝胶法合成及光催化降解甲基红性能

王伟鹏<sup>1,2</sup>, 杨 华<sup>1,2,\*</sup>, 县 涛<sup>1,2</sup>, 魏智强<sup>2</sup>, 马金元<sup>2</sup>, 李瑞山<sup>2</sup>, 冯旺军<sup>2</sup>

<sup>1</sup>兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃兰州 730050

<sup>2</sup>兰州理工大学理学院, 甘肃兰州 730050

**摘要:** 采用聚丙烯酰胺凝胶法合成了 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒, 利用 X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱、透射电镜和紫外-可见漫反射光谱对样品进行了表征. 结果表明, 以柠檬酸为络合剂、pH = 2 且在 700 °C 焙烧时可制备出单相 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒, 其形状较为规整, 近似呈球形, 平均粒径约为 55 nm, 光学带隙值为 3.25 eV. 以偶氮染料甲基红为目标降解物, 研究了 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒的光催化性能. 结果表明, 在紫外光照射下该纳米颗粒表现出较高的催化活性, 光催化机理主要为光生空穴的直接氧化.

**关键词:** 钛酸钡; 纳米颗粒; 聚丙烯酰胺凝胶法; 光催化; 甲基红

**中图分类号:** O643/X7      **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-08-30. 接受日期: 2011-10-25.

\*通讯联系人. 电话: (0931)2973783; 传真: (0931)2976040; 电子信箱: hyang@lut.cn

基金来源: 国家自然科学基金(50962009); 教育部科学技术研究重点项目(209130); 甘肃省自然科学基金(1010RJZA041); 兰州理工大学优秀青年基金(Q200902).

## Polyacrylamide Gel Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles and Its Photocatalytic Properties for Methyl Red Degradation

WANG Weipeng<sup>1,2</sup>, YANG Hua<sup>1,2,\*</sup>, XIAN Tao<sup>1,2</sup>, WEI Zhiqiang<sup>2</sup>, MA Jinyuan<sup>2</sup>,  
LI Ruishan<sup>2</sup>, FENG Wangjun<sup>2</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China

<sup>2</sup>School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China

**Abstract:** A polyacrylamide gel method was used to synthesize BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles. X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, transmission electron microscopy, and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy were adopted to characterize the sample. The results demonstrate that single-phase BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles can be prepared at a calcination temperature of 700 °C when using citric acid as the chelating agent at pH = 2. The prepared particles are regularly shaped like spheres with an average particle size of ~55 nm and have an optical bandgap energy of 3.25 eV. The photocatalytic properties of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles were investigated using the degradation of the azo dye methyl red. The experimental results reveal that the nanoparticles exhibit a pronounced photocatalytic activity for the methyl red degradation under ultraviolet light irradiation, and the direct oxidation by the hole is suggested to be the main mechanism responsible for the dye decomposition.

**Key words:** barium titanate; nanoparticle; polyacrylamide gel method; photocatalysis; methyl red

Received 30 August 2011. Accepted 25 October 2011.

\*Corresponding author. Tel: +86-931-2973783; Fax: +86-931-2976040; E-mail: hyang@lut.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (50962009), the Key Project of the Chinese Ministry of Education (209130), the Natural Science Foundation of Gansu Province (1010RJZA041), and the Excellent Young Scholars Foundation of Lanzhou University of Technology (Q200902).

ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿氧化物是重要的多功能材料, 具有优异的磁学、电学、光学和热学性能, 是材料科学

和凝聚态物理研究领域的热点. 近年来, 随着环境污染和能源短缺日益加剧, 钙钛矿型氧化物的光催

化活性引起人们广泛关注,在光催化降解有机污染物和分解水制氢等领域表现出重要的应用前景<sup>[1~5]</sup>。

钛酸钡 (BaTiO<sub>3</sub>) 是典型的钙钛矿型氧化物,具有高的介电常数、低的介电损耗,以及优良的铁电、压电、热释电等性质,是制备多层陶瓷电容器、非易失性铁电随机存储器、压力传感器、热敏电阻器等各种器件的重要功能材料<sup>[6~9]</sup>。同时,它还具有与 TiO<sub>2</sub> 类似的带隙 (~3.2 eV),也是一种重要的半导体光催化剂,在紫外光照下能有效光催化降解盐基性红色染料、亚甲基蓝、罗丹明 B、以及各种氯代有机污染物<sup>[10~14]</sup>。影响半导体光催化活性的因素较多,除了本身的物化性质外,其微观结构的影响也很大,尤其是纳米尺度的光催化剂通常表现出更为优异的催化性能。这是因为纳米结构可以提供更多的表面活性位,而且光生电子-空穴 (e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>) 对在体相内复合的几率较小,使其更易转移到催化剂表面。

近年来,各种纳米材料制备技术被广泛应用于制备 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒,如溶胶-凝胶法、化学沉淀法、水热法、微乳液法、熔盐法、喷雾热解法等<sup>[15~20]</sup>。其中,溶胶-凝胶法能够在分子水平将反应物均匀混合,在化学成分控制方面有重要优势。但传统溶胶-凝胶法主要通过水解、缩合化学反应使溶液成胶,制备的颗粒形貌通常不甚规整,颗粒间易出现粘连团聚现象。聚丙烯酰胺凝胶法<sup>[3,4,21]</sup>在制备钙钛矿氧化物纳米颗粒时显示出独特的优势,它通过加入丙烯酰胺使溶液成胶。在溶液成胶过程中,丙烯酰胺聚合形成高分子三维网络骨架,为粒子提供生长空间。所制颗粒均匀细小、形貌规整呈类球形,而且工艺简单方便、可重复性好、易于扩大生产,已成为制备各种氧化物纳米颗粒的一种重要方法。因此,本文采用聚丙烯酰胺凝胶法制备了 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒,并在紫外光照射下研究其光催化降解甲基红的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

称取一定量的柠檬酸溶于蒸馏水中,然后按 Ba<sup>2+</sup>/Ti<sup>4+</sup> 摩尔比为 1 加入一定量的硝酸钡 (Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 和钛酸四丁酯 (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti)。柠檬酸主要用来与金属离子发生络合反应,其摩尔用量为金属离子的 2 倍。待溶液澄清后,加入葡萄糖 (约 20 g/100 ml)、丙烯酰胺单体 (摩尔用量为金属离子的 9

倍)。以上每一步都伴随着磁力搅拌,以使添加物充分溶解。待溶液混合均匀、澄清后,用硝酸和氨水调节溶液至不同的 pH 值。最后将所得的混合溶液加热至 80 °C 并恒温,使之发生热聚合反应。数分钟后,溶液缓慢成胶,转变为凝胶体。将获得的凝胶置入恒温干燥箱中,于 120 °C 干燥 24 h,形成干凝胶。将干凝胶用研钵研碎成细粉,置入管式炉中于 700 °C 焙烧 5 h,然后随炉温降至室温,即得到 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒。

### 1.2 样品的表征

利用德国 Bruker 公司 D8 Advanced 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对烧结产物的物相进行分析。采用美国 Nicolet 公司傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 仪对样品进行红外光谱分析。采用 JEM-2010 射透电子显微镜 (TEM) 观测样品的颗粒形貌。采用配置积分球的紫外-可见 (UV-Vis) 分光光度计测试分析样品的光吸收特性。

### 1.3 光催化实验

以甲基红为目标降解物,考察 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒的光催化活性。分别以不同浓度的乙醇水溶液为溶剂 (H<sub>2</sub>O 含量分别为 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 30%, 40% 和 60%), 配置一组浓度为 10 mg/L 的甲基红溶液。将 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒加入到甲基红溶液中 (加载量为 1 g/L), 于暗室中超声处理 15 min, 以使颗粒均匀分散。采用 15 W 的低压汞灯 ( $\lambda = 254$  nm, 无臭氧型) 为辐射源, 进行甲基红的光催化降解脱色实验。在光照过程中, 持续施予磁力搅拌, 以防止 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒团聚。光催化后的甲基红溶液高速离心分离 10 min (转速 4000 r/min)。取上层清液, 用分光光度计测试甲基红的浓度 (测试波长  $\lambda = 520$  nm), 从而获得甲基红降解率:  $(C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%$ 。其中,  $C_0$  和  $C_t$  分别为光照前和光照  $t$  时甲基红溶液浓度。

BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒对甲基红吸附率的测试方法如下: 向甲基红溶液中加入 1 g/L 的 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒, 于暗室中超声分散并放置; 每间隔 0.5 h 取出部分混合溶液, 离心分离取清液测试甲基红浓度, 从而获得甲基红的吸附率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 结果

图 1 为不同 pH 值下制备的 BaTiO<sub>3</sub> 样品的

XRD 谱 (各样品均为 700 °C 焙烧 5 h 所得). 可以看出, 在 pH = 1 时, 所得样品除含有四方相 BaTiO<sub>3</sub> 外, 还存在大量的 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 BaCO<sub>3</sub> 等杂质相; 当 pH 值提高至 2 时, 所有杂质相消失, 形成了单相的 BaTiO<sub>3</sub> 样品; 继续提高 pH 值时, 样品中又开始出现 BaCO<sub>3</sub> 等其它杂质相. 由此可见, 前驱体溶液的 pH 值对所制 BaTiO<sub>3</sub> 样品性质的影响很大, 适宜的 pH 值约为 2.

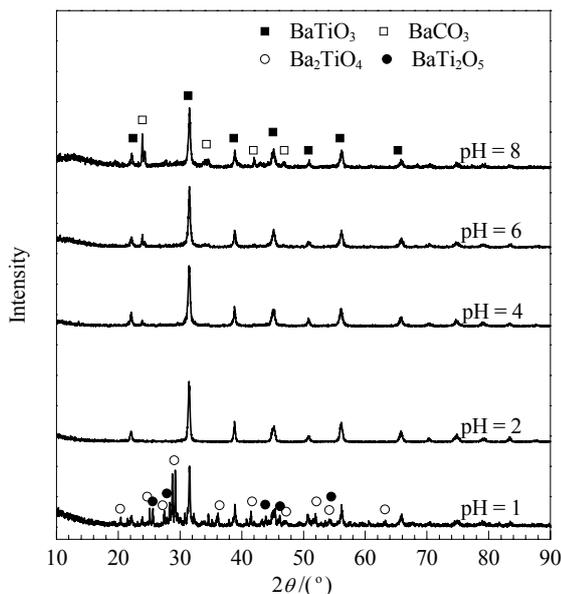


图 1 不同 pH 值下制备的 BaTiO<sub>3</sub> 样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of BaTiO<sub>3</sub> samples prepared at different pH values (using citric acid as the chelating agent).

根据 Brønsted-Lowry 酸碱质子理论, 所有络合剂都可以看作是一种碱. 在 H<sup>+</sup> 离子浓度较高时, 络合剂易与 H<sup>+</sup> 结合形成弱酸, 在一定程度上滞碍了络合剂与金属离子的络合反应, 从而导致金属离子络合不完全而影响它们在前驱体溶液中的均匀分散. 因此, pH 值过小时易产生杂质相. 另一方面, 金属离子在水中通常会有不同程度的水解作用, 溶液的 pH 值愈高, 水解作用愈明显, 这也会影响前驱体溶液的均匀性. 因此, 在较高 pH 值下同样不利于单相 BaTiO<sub>3</sub> 的形成.

本文还尝试了采用 EDTA、草酸、酒石酸、乙酸等其它有机酸为络合剂制备 BaTiO<sub>3</sub> 颗粒. 但均未制备出单相样品. 其主要原因是使用这些络合剂时都不易获得均匀的凝胶前驱体; 但是, 通过提高焙烧温度可在一定程度上消除杂质相. 图 2 给出了

以 EDTA 为络合剂 (pH = 2) 时在不同温度焙烧制得的 BaTiO<sub>3</sub> 样品的 XRD 谱. 可以看出, 在 700 °C 焙烧时, 所得样品中含有大量的 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaCO<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 等杂质相. 随着烧结温度的提高, 这些杂质相显著减少; 至 1050 °C 时, 仅有少量的杂相 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 和 BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 存在. 因此, 下文均以柠檬酸作为络合剂, pH = 2, 并于 700 °C 焙烧而制得的单相 BaTiO<sub>3</sub> 样品为实验对象.

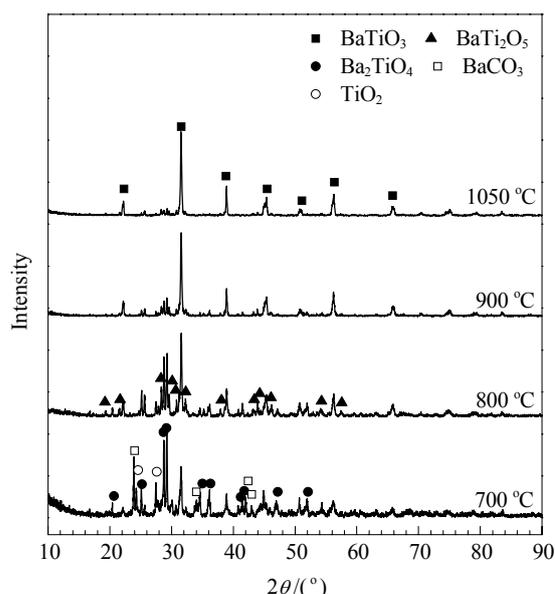


图 2 以 EDTA 为络合剂在不同温度下焙烧制备的 BaTiO<sub>3</sub> 样品的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of BaTiO<sub>3</sub> samples prepared by using EDTA as the chelating agent (pH = 2) at different calcination temperatures.

## 2.2 FT-IR 结果

图 3 是 BaTiO<sub>3</sub> 颗粒的 FT-IR 谱. 由图可见, 样品在 407 和 437 cm<sup>-1</sup> 处出现 BaTiO<sub>3</sub> 钙钛矿结构中 TiO<sub>6</sub> 八面体的弯曲振动; 在 580 cm<sup>-1</sup> 附近出现 TiO<sub>6</sub> 八面体的伸缩振动<sup>[22]</sup>. 这表明制备的样品具有

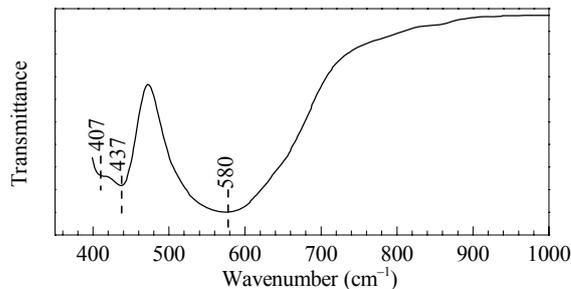


图 3 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒的 FT-IR 谱

Fig. 3. FT-IR spectrum of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles.

典型的 BaTiO<sub>3</sub> 钙钛矿结构. 此外, 样品中未观察到其它非钙钛矿杂质相的振动吸收峰.

### 2.3 TEM 结果

图 4(a) 是 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒的 TEM 照片. 可以看出, 颗粒形貌较为规整, 基本呈球形, 颗粒大小主要分布在 45~70 nm 间, 平均粒径为 55 nm 左右. 图 4(b) 是 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒的选区电子衍射花样. 显示出清晰的多晶衍射环, 这些环均可按照 BaTiO<sub>3</sub> 四方结构标定, 多晶环外无其它衍射斑点出现. 这进一步表明, 制备样品为单相的 BaTiO<sub>3</sub> 钙钛矿结构.

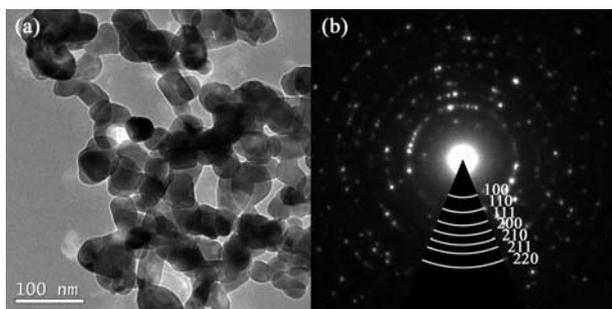
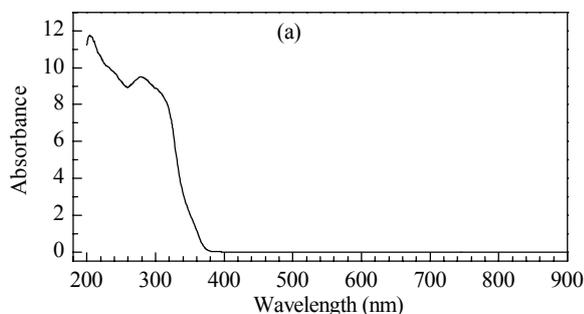


图 4 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒的 TEM 照片和选区电子衍射花样  
Fig. 4. TEM image (a) and selected-area electron diffraction pattern (b) of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles.

### 2.4 UV-Vis 结果

图 5(a) 是 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒的 UV-Vis 吸收光谱. 该图谱根据 Kubelka-Munk (K-M) 理论<sup>[23]</sup>转换实验测得的 UV-Vis 反射光谱而得到. 可以看出, BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒的截止吸收边在 380 nm 附近, 其精确的光学带隙值可进一步通过 Tauc 法则<sup>[24]</sup>求得. 图 5(b) 是根据 Tauc 法则获得的  $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$  关系曲线. 其中,  $\alpha$  为 K-M 吸收系数,  $h\nu$  为入射光子的能量. 将 Tauc 曲线的线性部分外延至与横坐标轴相交, 其交点的横坐标即为 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒的光学带



隙  $E_g$ . 其值约为 3.25 eV.

### 2.5 BaTiO<sub>3</sub> 光催化性能

图 6(a) 是 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒对不同 H<sub>2</sub>O 含量溶液中甲基红的吸附率随时间的变化. 可以看出, BaTiO<sub>3</sub> 吸附甲基红 0.5 h 左右即达到平衡, 进一步延长吸附率基本无变化. 还可以看出, 溶液中 H<sub>2</sub>O 含量对催化剂吸附甲基红性能的影响很大. 在暗室中放置 2.5 h 后, BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒对甲基红的吸附率随 H<sub>2</sub>O 含量的变化示于图 6(c). 可以看出, 不加 H<sub>2</sub>O 时, 甲基红吸附率为 19% 左右; 随着少量 H<sub>2</sub>O 的加入, 甲基红吸附率显著下降 (在 5%~10% 的 H<sub>2</sub>O 含量范围内不足 1%); 随着 H<sub>2</sub>O 含量的进一步增加, 甲基红吸附率开始急剧升高 (至 40% 时, 甲基红的吸附率高达 90%); 当 H<sub>2</sub>O 含量高于 40% 时, 甲基红吸附率基本维持在 90% 左右.

BaTiO<sub>3</sub> 是一种强极性氧化物, 而甲基红是一种极性分子. 因此, 在甲基红的无水乙醇溶液中, BaTiO<sub>3</sub> 颗粒对甲基红具有一定吸附作用. 当加入 H<sub>2</sub>O 时, 甲基红开始电离, 电离出的 H<sup>+</sup> 离子使溶液的 pH 值降低, 随着 H<sub>2</sub>O 含量的增加, pH 值从 6.2 逐渐降至 4.0 (从甲基红的颜色变化可以看出). 另一方面, BaTiO<sub>3</sub> 颗粒在溶液中的带电情况与溶液的 pH 值紧密相关, 其等电点的 pH = 4.8 左右: pH > 4.8 时带负电, pH < 4.8 时带正电<sup>[25]</sup>. 因此, 当 H<sub>2</sub>O 含量较少, 即 pH 较高时 (pH > 4.8), BaTiO<sub>3</sub> 颗粒带负电, 对甲基红阴离子产生排斥作用, 使其吸附率减小; 当 H<sub>2</sub>O 含量增加到使 pH < 4.8 时, BaTiO<sub>3</sub> 颗粒带正电, 对甲基红阴离子产生吸引作用, 使其吸附率开始增大. 正是由于 H<sub>2</sub>O 的加入使得甲基红溶液的 pH 值和 BaTiO<sub>3</sub> 颗粒的带电情况发生改变, 从而导致 BaTiO<sub>3</sub> 颗粒对甲基红的吸附发生显著变化.

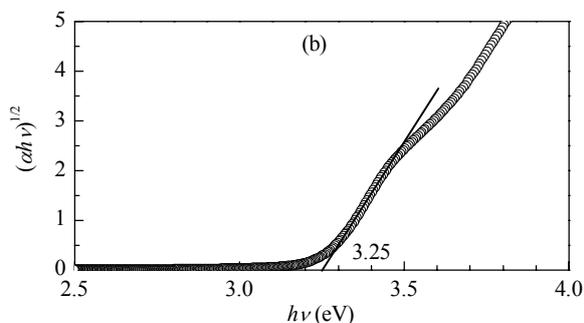


图 5 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒的 UV-Vis 吸收光谱和  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  与  $h\nu$  的关系曲线

Fig. 5. UV-Vis absorption spectrum (a) and Tauc plot of  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $h\nu$  (b) of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles.

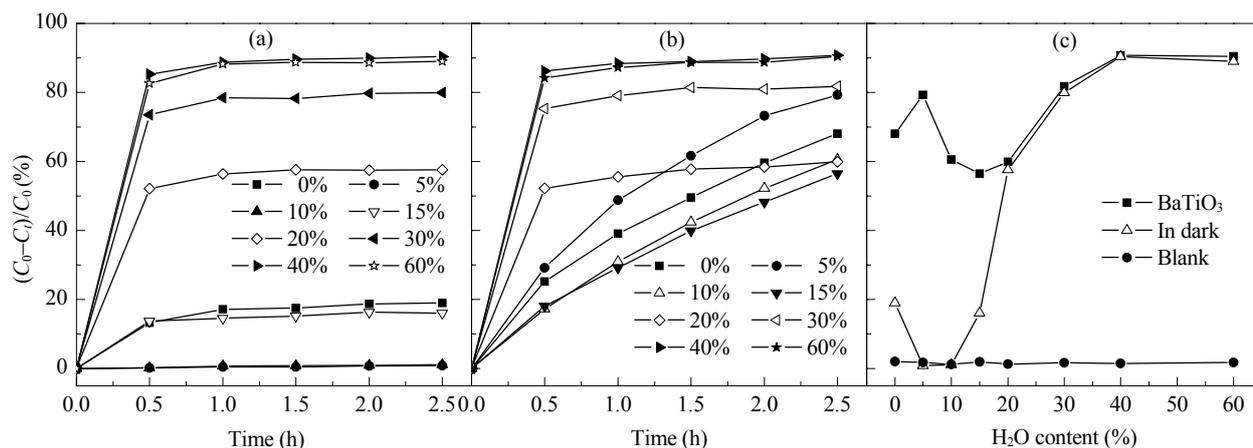


图 6 不同  $\text{H}_2\text{O}$  含量时  $\text{BaTiO}_3$  纳米颗粒对甲基红的吸附率 (a) 和光催化降解率 (b) 以及 2.5 h 后甲基红的光催化降解率、吸附率和空白降解率随  $\text{H}_2\text{O}$  含量的变化关系 (c)

Fig. 6. Absorption (a) and photocatalytic degradation (b) of methyl red of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles as a function of time at different  $\text{H}_2\text{O}$  contents and photocatalytic degradation rate, absorption rate and blank degradation rate of methyl red after 2.5 h irradiation as a function of  $\text{H}_2\text{O}$  content (c).

图 6(b) 是不同  $\text{H}_2\text{O}$  含量时  $\text{BaTiO}_3$  纳米颗粒光催化降解甲基红的效率随时间的变化。当  $w(\text{H}_2\text{O}) < 20\%$  时, 甲基红降解率随着时间的延长而不断升高, 显示出光催化降解的动力学特征; 当  $\text{H}_2\text{O} \geq 20\%$  时, 光催化降解曲线与吸附曲线相似, 光照 0.5 h 左右降解率基本达到最大值, 继续延长光照时间降解率变化不大。

由图 6(c) 还可以看出, 未加催化剂颗粒时, 甲基红在紫外光照下表现得比较稳定, 在不同  $\text{H}_2\text{O}$  含量下其降解率均不足 2%。因此, 甲基红脱色主要与催化剂颗粒的吸附和光催化降解有关。排除吸附的影响之后, 可以近似得到甲基红净光催化降解率随  $\text{H}_2\text{O}$  含量的变化关系。可以看出: (1) 随着少量  $\text{H}_2\text{O}$  的加入 ( $w(\text{H}_2\text{O}) \leq 5\%$ ), 甲基红的净降解率有所提高, 其主要原因与甲基红吸附的减少有关。通常催化剂颗粒对染料少量的吸附有助于提高光催化效率<sup>[26]</sup>, 但吸附较多时会阻碍催化剂对光子的吸收, 反而导致催化效率下降。(2) 当  $\text{H}_2\text{O}$  含量为 5%~20% 时, 甲基红净降解率随  $\text{H}_2\text{O}$  含量的增加而不断下降。这与光催化反应活性物种的减少(下面将对光催化机理进行进一步讨论)和甲基红吸附的增加有关。(3) 当  $w(\text{H}_2\text{O}) \geq 20\%$  时, 甲基红净降解率近似为零。这是因为甲基红的吸附量过多, 完全阻止了  $\text{BaTiO}_3$  颗粒对光子的吸收。

图 7 是  $\text{H}_2\text{O}$  含量为 10% 的甲基红溶液光催化反应前和反应 2.5 h 后的 UV-Vis 吸收谱。440 和

520 nm 附近的吸收峰对应于甲基红的偶氮发色基团 ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), 其强度在光催化后明显减弱, 表明甲基红的基本骨架发生裂解。300~350 nm 间的吸收峰在光催化后有所增强, 其原因可能是光催化过程中生成的中间产物所致<sup>[27]</sup>。

## 2.6 光催化机理分析

在钙钛矿型氧化物  $\text{BaTiO}_3$  中, O 2p 轨道位于低能级构成价带, Ti 3d 轨道位于费米能级附近构成导带, 价带与导带之间的能量差形成带隙 ( $E_g$ )<sup>[28]</sup>。当受到光子能量大于  $E_g$  的光照射时, 价带电子被激发跃迁到导带, 产生电子-空穴 ( $e^- \cdot h^+$ ) 对 (式 (1))。光生  $h^+$  具有氧化性, 它可直接氧化分解染料有机

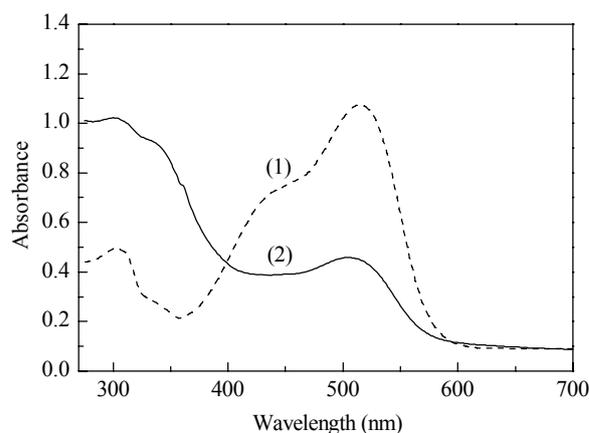
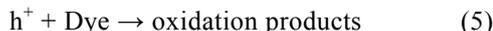
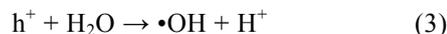
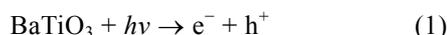


图 7  $\text{H}_2\text{O}$  含量为 10% 的甲基红溶液光催化前 (1) 和光催化 2.5 h 后 (2) 的 UV-Vis 吸收谱

Fig. 7. UV-Vis absorption spectra of methyl red solution before (1) and after 2.5 h irradiation (2).

物,还可与吸附在催化剂颗粒表面的 OH<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O 发生反应,生成有强氧化能力的羟基自由基 (•OH, 式 (2), (3)). 这是光催化降解染料有机物的两种主要机制.



在本文中,当甲基红的乙醇溶液不加 H<sub>2</sub>O 时, BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒对甲基红表现出显著的光催化降解效率. 这表明其光催化机理主要以空穴直接氧化为主,由于当溶液中不存在 H<sub>2</sub>O 分子或 OH<sup>-</sup> 离子时,无法通过式 (2) 和 (3) 反应生成 •OH; 而且乙醇是一种优良的 •OH 俘获剂<sup>[29]</sup>,即便有少许 •OH 生成,也将被其俘获而消耗掉. 因此,通过 •OH 氧化降解甲基红的可能性基本可以排除. 由图 6(c) 可知,溶液 H<sub>2</sub>O 含量为 5%~10% 时,甲基红吸附率保持在 1% 左右,但其降解率随 H<sub>2</sub>O 含量的增加而显著降低. 这是因为随着 H<sub>2</sub>O 含量的增加,更多的光生 h<sup>+</sup> 与其发生反应生成 •OH,从而导致参与氧化降解甲基红的 h<sup>+</sup> 减少. 这进一步表明光催化降解甲基红的主要机制是光生 h<sup>+</sup> 直接氧化,而不是 •OH 进攻.

### 3 结论

采用聚丙烯酰胺凝胶路线,以柠檬酸为络合剂, pH = 2 并在 700 °C 焙烧制备了高纯的四方相 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒. 其形貌较为规整,基本呈球形,平均粒径为 55 nm 左右,其光学带隙为 3.25 eV. 在紫外光照射下, BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒对甲基红表现出良好的光催化降解性能,其光催化机理主要为光生空穴直接氧化. 甲基红乙醇溶液中 H<sub>2</sub>O 含量对甲基红的吸附及降解的影响很大.

### 参 考 文 献

- Puangpetch T, Sommakettarin P, Chavadej S, Sreethawong T. *Int J Hydrogen Energ*, 2010, **35**: 12428
- Sulaeman U, Yin S, Sato T. *Appl Catal B*, 2011, **102**: 286
- 县涛, 杨华, 戴剑锋, 魏智强, 马金元, 冯旺军. 催化学报 (Xian T, Yang H, Dai J F, Wei Zh Q, Ma J Y, Feng W J. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 618
- 王仕发, 杨华, 县涛. 催化学报 (Wang Sh F, Yang H, Xiao T. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 1199
- Dong B, Li Z C, Li Z Y, Xu X R, Song M X, Zheng W, Wang C, Al-Deyab S S, El-Newehy M. *J Am Ceram Soc*, 2010, **93**: 3587
- Karaki T, Yan K, Miyamoto T, Adach M. *Jpn J Appl Phys*, 2007, **46**: L97
- Sharma H B, Sarma H N K, Mansingh A. *J Mater Sci*, 1999, **34**: 1385
- Lang S B, Rice L H, Shaw S A. *J Appl Phys*, 1969, **40**: 4335
- Simon-Seveyrat L, Hajjaji A, Emziane Y, Guiffard B, Guyomar D. *Ceram Inter*, 2007, **33**: 35
- Sydorchuk V, Khalameida S, Zazhigalov V. *Annales UMCS*, 2009, **11**: 159
- Chen Y H, Chen Y D. *J Hazard Mater*, 2011, **185**: 168
- 牛新书, 陈晓丽, 李华, 茹祥莉, 李自强. 化学研究与应用 (Niu X Sh, Chen X L, Li H, Ru X L, Li Z Q. *Chem Res Appl*), 2009, **21**: 1296
- GomathiDevi L, Krishnamurthy G. *J Hazard Mater*, 2009, **162**: 899
- GomathiDevi L, Krishnamurthy G. *J Phys Chem A*, 2011, **115**: 460
- Kavian R, Saidi A. *J Alloys Compd*, 2009, **468**: 528
- 陈妍妍, 张云, 王晓燕. 化学学报 (Chen Y Y, Zhang Y, Wang X Y. *Acta Chim Sin*), 2010, **68**: 2409
- Xue L H, Yan Y W. *J Nanosci Nanotechnol*, 2010, **10**: 973
- Suzuki K, Tanaka N, Kageyama K, Takagi H. *J Mater Res*, 2009, **24**: 1543
- 丁西亚, 沈波, 翟继卫, 付芳, 张景基, 姚熹. 硅酸盐学报 (Ding X Y, Shen B, Zhai J W, Fu F, Zhang J J, Yao X. *J Chin Ceram Soc*), 2009, **37**: 1282
- Terashi Y, Purwanto A, Wang W N, Iskandar F, Okuyama K. *J Eur Ceram Soc*, 2008, **28**: 2573
- Yang H, Cao Z E, Shen X, Jiang J L, Wei Zh Q, Dai J F, Feng W J. *Mater Lett*, 2009, **63**: 655
- Zhang Y C, Wang G L, Li K W, Zhang M, Hu X Y, Wang H. *J Cryst Growth*, 2006, **290**: 513
- Kubelka P, Munk F. *Z Tech Phys*, 1931, **12**: 593
- Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. *Phys Stat Sol*, 1966, **15**: 627
- 崔爱莉, 陈仁政, 尉京志, 李龙土. 无机化学学报 (Cui A L, Chen R Zh, Wei J Zh, Li L T. *Chin J Inorg Chem*), 2001, **17**: 627
- 郭鹏, 刘春燕, 高敏, 王祥生, 郭洪臣. 催化学报 (Guo P, Liu Ch Y, Gao M, Wang X Sh, Guo H Ch. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 573
- Ayed L, Mandhi A, Cheref A, Bakhrouf A. *Desalination*, 2011, **274**: 272
- Cuong D D, Lee J. *Integr Ferroelectr*, 2006, **84**: 23
- Behnajady M A, Modirshahla N, Shokri M. *Chemosphere*, 2004, **55**: 129