

氧化硅对金红石相纳米 TiO_2 微结构的影响姚超^{*,1,2} 吴凤芹² 林西平² 汪信¹⁽¹⁾ 南京理工大学化工学院, 南京 210094)⁽²⁾ 江苏工业学院化工系, 常州 213016)

通过硅酸钠水解生成的无定形氧化硅对金红石相纳米 TiO_2 进行修饰, 利用红外光谱、紫外-可见漫反射光谱、X 射线衍射、透射电镜和比表面仪对纳米 TiO_2 进行了表征。结果表明, 氧化硅沉积在纳米 TiO_2 的表面和颗粒之间形成一个空间网络体系, 有效地抑制了 TiO_2 晶粒尺寸和原始粒径的长大。当热处理温度低于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 经氧化硅处理的纳米 TiO_2 的晶粒尺寸、原始粒径和比表面积几乎不变; 当热处理温度高于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 经氧化硅处理的纳米 TiO_2 的晶粒尺寸和原始粒径开始缓慢变大, 比表面积快速下降, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h, 经氧化硅处理的纳米 TiO_2 原始粒径仍为 $20\sim 40\text{ nm}$ 。氧化硅的存在使纳米 TiO_2 吸收紫外线的能力增强并使其平均孔径变小。

关键词: 纳米 TiO_2 金红石 晶粒尺寸 原始粒径 微结构 比表面积 孔径
分类号: O614.41*1 TB383

纳米 TiO_2 作为一种理想的光催化材料, 在净化空气、水处理、抗菌、除臭等领域有广泛的运用^[1-4]。一般认为锐钛矿相 TiO_2 具有更高的光催化活性^[5,6], 但最近的研究表明, 金红石相纳米 TiO_2 同样具有极强的光催化活性^[7,8]。纳米 TiO_2 的晶粒尺寸、结晶度和表面羟基含量是影响其光催化活性的重要因素。为改善纳米 TiO_2 的结晶度和微结构, 热处理是一种简单而有效的方法。但高温煅烧常造成纳米 TiO_2 晶粒尺寸、原始粒径的快速长大, 甚至造成纳米 TiO_2 粒子间的烧结。本文首先低温合成出金红石相纳米 TiO_2 , 然后利用无定形的氧化硅对纳米 TiO_2 进行表面处理, 研究了氧化硅的存在对纳米 TiO_2 光学性质和微结构的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

四氯化钛 (工业级, 天津化工厂), 碳酸钠 (A. R.), 浓盐酸 (A. R.), 浓氨水 (A. R.), 硅酸钠 (A. R.)。

1.2 金红石相纳米 TiO_2 的制备和表面处理

在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 向 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳酸钠水溶液中

滴加 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四氯化钛水溶液, 到 $\text{pH}=8.0$ 时停止滴加, 反应生成非晶状 TiO_2 水合物, 将 TiO_2 水合物过滤, 洗涤。用 $0.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀盐酸 100 mL 对 30 g 滤饼在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温晶化 6 h , 制得金红石相纳米 TiO_2 透明溶胶。维持 $\text{pH}=1.5$, 反应温度 $85\text{ }^\circ\text{C}$, 向纳米 TiO_2 溶胶中并流滴加 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硅酸钠水溶液和 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀硫酸水溶液, 硅酸钠的加入量取 $m(\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}):m(\text{TiO}_2)=1:2$, $m(\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}):m(\text{TiO}_2)$ 的选择主要考虑产品的分散性和耐光性, 关于 $m(\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}):m(\text{TiO}_2)$ 的影响另有专文论述。硅酸钠水溶液滴完后继续搅拌 0.5 h , 用 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀氨水中和至 $\text{pH}=7.0$, 过滤, 用去离子水洗涤除去可溶性盐, 再用无水乙醇充分置换滤饼中的水分, 然后在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 10 h , 得到经氧化硅表面处理的纳米 TiO_2 粉体。

1.3 分析表征

红外光谱由美国 Nicolet460 型傅立叶红外光谱仪表征, 纳米 TiO_2 的晶型用 D/Max-RA 型旋转阳极 X 射线衍射仪 (日本 Rigaku 公司) 测定, 晶粒尺寸由 Scherrer 公式计算。颗粒的原始粒径和形貌由 H-800

收稿日期: 2003-07-10。收修改稿日期: 2003-09-26。

江苏省“九五”科技攻关资助项目 (No. BG98010-1)。

* 通讯联系人。E-mail: yc518@263.net

第一作者: 姚超, 男, 35 岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米材料的制备及表面处理。

透射电子显微镜(日本 Hitachi 公司)观察。比表面积在 ASAP2010MC 氮吸附仪上(美国 Micromeritics 公司)测试。紫外漫反射光谱(UV-DRS)是用 Carry500 紫外/可见/近红外分光光度计(美国 Vraian 公司)测定。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为纳米 TiO_2 的红外光谱, 其中 a~d 为经氧化硅处理的纳米 TiO_2 , e 为纯纳米 TiO_2 。硅酸钠酸化时, 生成正硅酸($\text{Si}(\text{OH})_4$), 单体形式的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 具有很强的反应活性。有的研究者认为, 正硅酸与 TiO_2 表面的 $\text{Ti}-\text{OH}$ 反应, 形成 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键^[9]。 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键对应的吸收峰在 950 cm^{-1} 处^[10]。图 1 的红外谱图中并未发现 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键的振动吸收峰, 一方面是形成的 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键少, 另一种可能是 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 首先自身缩聚形成氧化硅, 然后沉积在纳米 TiO_2 粒子的表面。从图 1 还可以看出, 经氧化硅处理后, 纳米 TiO_2 在 3400 cm^{-1} 和 1633.4 cm^{-1} 的 $-\text{OH}$ 吸收峰明显增强, 这是由于 SiO_2 比 TiO_2 具有更强的亲水性。200 $^\circ\text{C}$ 时, 经氧化硅修饰的纳米 TiO_2 在 1000 cm^{-1} 附近出现分裂峰, 1009.2 cm^{-1} 和 962 cm^{-1} 分别为 $\text{Si}-\text{O}$ 和 $\text{Si}-\text{OH}$ 的吸收峰。随着煅烧温度的升高, 两峰合并为一个峰, 因为纳米 TiO_2 表面的 $\text{Si}-\text{OH}$ 在高温下相互缩聚脱水转化成 $\text{Si}-\text{O}$ 键。对照无定形氧化硅的红外谱图, 发现 $\text{Si}-\text{O}$ 的吸收峰发生了红移, 原因有待进一步研究。当煅烧温度达到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $1400\sim 2100$

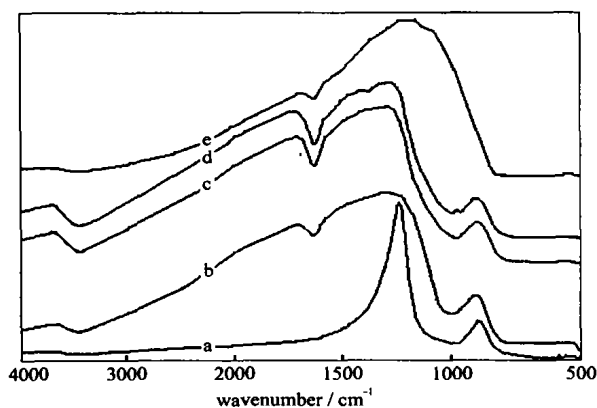


图 1 纳米 TiO_2 的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectra of the nanosized TiO_2 powder
a: $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h; b: $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h; c: $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h; d: $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h; e: $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h (pure TiO_2 powder)

cm^{-1} 的透过率急剧下降, 说明 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时 TiO_2 粉体的微结构发生了大的变化, 由于高温造成微结构的坍塌(见 TEM 分析), 粒子间聚结紧密, 对红外光散射能力增加, 造成了透光率下降。

2.2 紫外-可见漫反射光谱

金红石相 TiO_2 是一种 n 型半导体, 其禁带宽度 $E_g = 3.0\text{ eV}$ 。由图 2 可以看出, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 后, 纯 TiO_2 的吸收边界约 410 nm , 对应的禁带宽度 $E_g = 3.03\text{ eV}$, 表明纯纳米 TiO_2 的粒子较大与普通钛白的粒径相近; 经氧化硅处理的纳米 TiO_2 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 后的吸收光边界约为 400 nm , 对应的禁带宽度 $E_g = 3.11\text{ eV}$, 经氧化硅处理的纳米 TiO_2 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 后的吸收光边界约为 395 nm , 吸收边界比纯 TiO_2 蓝移 15 nm 左右, 对应的禁带宽度 $E_g = 3.15\text{ eV}$ 。由于已被电子占据分子轨道能级之间的宽度(能隙)随颗粒直径减小而增大, 这说明经氧化硅处理的纳米 TiO_2 粒子更小, 具有明显的尺寸效应, 导致光吸收带移向短波方向。从图 2 还可以看出经氧化硅处理的纳米 TiO_2 对 $200\sim 360\text{ nm}$ 之间的紫外线比纯 TiO_2 有更强的吸收能力。

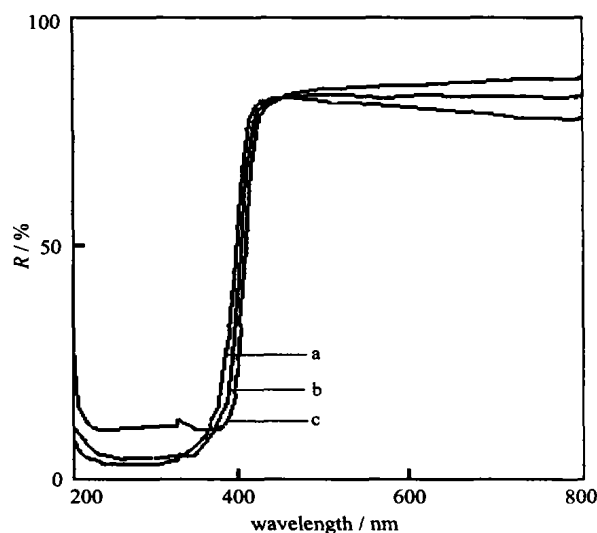


图 2 纳米 TiO_2 的紫外-可见漫反射光谱

Fig. 2 UV-Visible diffuse reflection spectra of the nanosized TiO_2 powder
a: SiO_2 -treated nanosized TiO_2 powder calcined at $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h; b: SiO_2 -treated nanosized TiO_2 powder calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h; c: pure nanosized TiO_2 powder calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h

2.3 XRD 分析

由图 3 和图 4 可见, 热处理前纳米 TiO_2 已为金

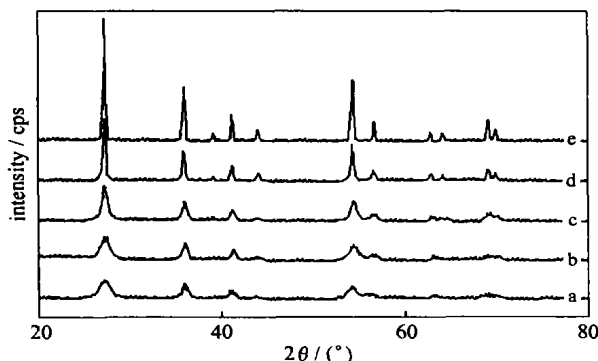
图 3 不同热处理温度下纯纳米 TiO₂ 的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of the pure nanosized TiO₂ powder calcined at different temperatures

a: before calcination; b: 300 °C for 2 h; c: 500 °C for 2 h; d: 700 °C for 2 h; e: 900 °C for 2 h

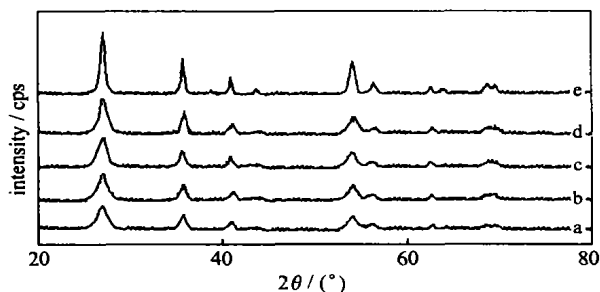
图 4 不同热处理温度下经氧化硅处理的纳米 TiO₂ X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD patterns of the SiO₂-treated nanosized TiO₂ powder calcined at different temperatures

a: before calcination; b: 300 °C for 2 h; c: 500 °C for 2 h; d: 700 °C for 2 h; e: 900 °C for 2 h

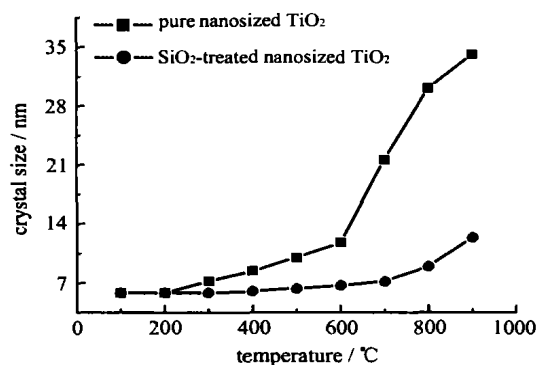


图 5 晶粒尺寸与热处理温度的关系

Fig. 5 Relationship between crystal size of the nanosized TiO₂ powders and calcining temperature

红石相结构,随着热处理温度的升高,金红石相纳米 TiO₂ 的衍射峰开始变得尖锐,说明晶粒逐渐长大;经

过同样的热处理温度,含有氧化硅的纳米 TiO₂ 的衍射峰明显宽化,说明其晶粒较小。图 4 中并未出现氧化硅的衍射峰,说明氧化硅是以非晶态形式存在。利用 Scherrer 公式展宽法估算出不同热处理温度下纳米 TiO₂ 的 110 面晶粒尺寸,其结果如图 5 所示。

由图 5 可知,当热处理温度大于 200 °C 时,纯纳米 TiO₂ 晶粒开始缓慢长大;当温度高于 600 °C 时,晶粒迅速长大。而经氧化硅处理的纳米 TiO₂ 在 700 °C 以下晶粒尺寸几乎不变,当热处理温度高于 700 °C 时,晶粒才缓慢长大,说明氧化硅对纳米 TiO₂ 的晶粒生长有显著的抑制作用。

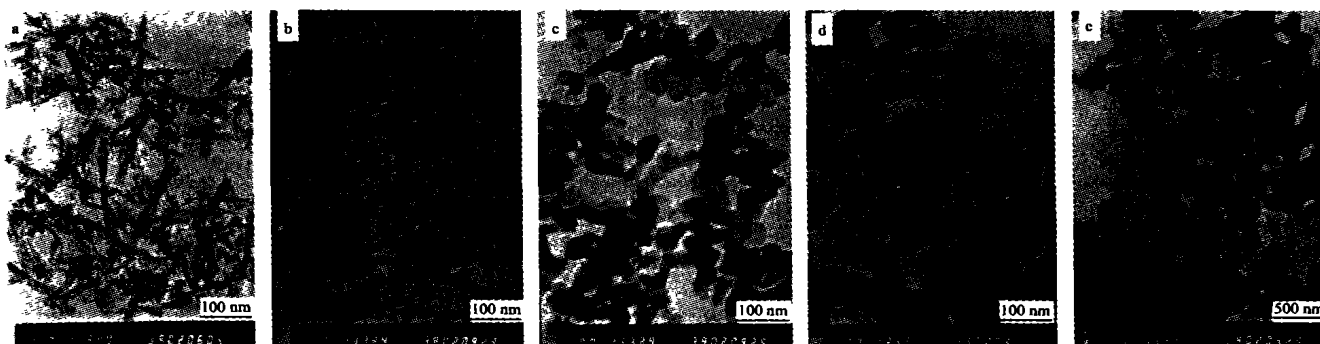
2.4 纳米 TiO₂ 的 TEM 分析

由图 6 可见,未经热处理的纳米 TiO₂ 呈长条状或纺锤状,长 60 ~ 80 nm,宽 10 ~ 15 nm 左右,远大于 XRD 的计算结果,可以判断这是由更细的 TiO₂ 微晶形成的聚集体。随着热处理温度的升高,纯纳米 TiO₂ 的原始粒径逐渐增大,当温度高于 700 °C 时,纳米 TiO₂ 粒子的长大速度明显加快。800 °C 下 2 h,颗粒尺寸已超过 100 nm,900 °C 下 2 h, TiO₂ 粒径已达 300 ~ 500 nm。

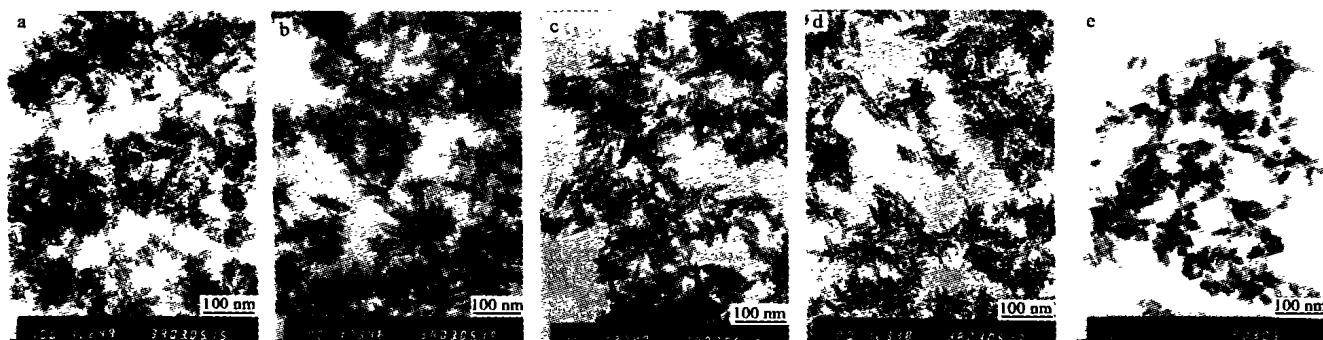
经氧化硅处理的纳米 TiO₂ 在 800 °C 以下,颗粒形态、大小基本不变(见图 7),说明氧化硅可有效阻止纳米 TiO₂ 原始粒径的长大。从图 7 还可以看出,纳米 TiO₂ 粒子表面和颗粒间含有大量絮状无定形的氧化硅,形成一个大的空间网络体系,使得纳米 TiO₂ 粒子无法相互接触,从而有效避免了高温造成的纳米 TiO₂ 粒子的扩散生长和团聚。900 °C 下的 TEM 照片显示,原始粒径仍在 20 ~ 40 nm,纳米 TiO₂ 颗粒表面光滑,颗粒之间界面明显,含有絮状氧化硅的纳米 TiO₂ 的空间网络体系已完全消失,氧化硅在纳米 TiO₂ 表面形成了光滑连续的包膜层。此间氧化硅在 TiO₂ 上的沉积状态发生了根本性的变化,即由随机沉积的多孔状态变成连续均匀的致密膜。

2.5 比表面积和孔分布的分析

由表 1 可见,随着热处理温度的升高,纯纳米 TiO₂ 的比表面积逐渐下降;而经氧化硅处理的纳米 TiO₂ 的比表面积在 100 ~ 600 °C 之间基本不变,说明其具有较好的热稳定性,当热处理温度大于 700 °C 时,比表面积急速下降。结合 TEM 结果,可以认为,700 °C 时纳米 TiO₂ 的空间网络体系开始坍塌。另外,经氧化硅处理的纳米 TiO₂ 的比表面积明显变大,一方面由于氧化硅的密度小于 TiO₂,另一方面说明含

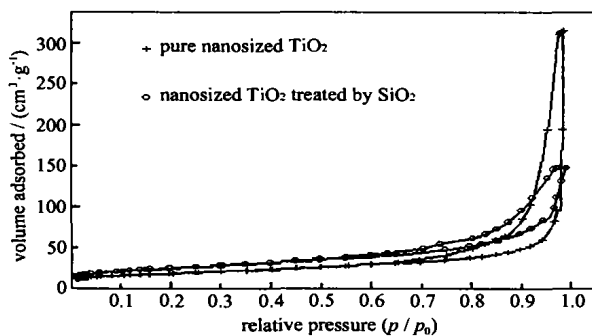
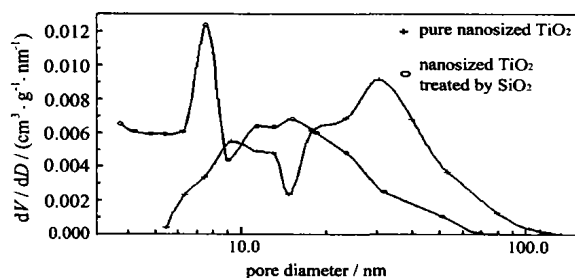
图 6 不同热处理温度下纯纳米 TiO_2 的 TEM 照片Fig. 6 TEM images of the pure nanosized TiO_2 powder calcined at different temperatures

a: before calcination; b: 500 °C for 2 h; c: 700 °C for 2 h; d: 800 °C for 2 h; e: 900 °C for 2 h

图 7 不同热处理温度下经氧化硅处理的纳米 TiO_2 的 TEM 照片Fig. 7 TEM images of the SiO_2 -treated nanosized TiO_2 powder calcined at different temperatures

a: before calcination; b: 500 °C for 2 h; c: 700 °C for 2 h; d: 800 °C for 2 h; e: 900 °C for 2 h

硅纳米 TiO_2 具有更发达的孔结构。从图 8 可以看出, 吸附等温线按 BDDT 分类属于 IV 等温线, 是具有完好发达中孔物质的特性吸附曲线, 其脱附曲线按照 IUPAC 分类属于 H1 型, 表明样品具有两端开放的管状毛细孔。在 $p/p_0 \leq 0.95$ 的范围, 经氧化硅处理的纳米 TiO_2 的吸附量均高于纯纳米 TiO_2 , 说明含氧化硅的纳米 TiO_2 的毛细凝结现象明显, 孔径更

图 8 纳米 TiO_2 的吸附 - 脱附等温线Fig. 8 Adsorption-desorption isotherm of nanosized TiO_2 powder (calcined at 500 °C)图 9 纳米 TiO_2 的孔径分布Fig. 9 Pore size distribution of nanosized TiO_2 powder (calcined at 500 °C)

小, 这一点在孔分布曲线上可更直观地体现出来 (见图 9)。纳米 TiO_2 经氧化硅处理后平均孔径变小, 20 nm 以下的孔量明显增多, 而且孔分布较宽, 这是氧化硅沉积方式的多样性造成的, 如果沉积于纳米 TiO_2 粒子之间或氧化硅粒子自身互相堆积则造成大孔数目减少, 如果沉积在纳米 TiO_2 颗粒表面, 则孔径变大, 孔分布与 TEM 的观察是一致的。

表 1 处理温度与纳米 TiO₂ 的比表面积的关系Table 1 Relationship between BET Surface Areas of the Nanosized TiO₂ Powder and Calcining Temperature

calcining temperature / °C	BET surface area / (m ² · g ⁻¹)	
	pure nanosized TiO ₂ powder	SiO ₂ -treated nanosized TiO ₂ powder
100	85.28	105.35
200	84.05	106.04
300	77.45	102.94
400	72.56	103.57
500	66.25	101.71
600	49.97	95.83
700	24.59	76.16
800	17.13	46.96
900	7.634	23.12

3 结 论

(1) 氧化硅可以有效抑制纳米 TiO₂ 的晶粒和原始粒径的长大, 并使纳米 TiO₂ 的热稳定性增加。当热处理温度低于 700 °C 时, 经氧化硅处理的纳米 TiO₂ 的微结构几乎不变; 当热处理温度高于 700 °C 时, 经氧化硅处理的纳米 TiO₂ 的晶粒尺寸和原始粒径开始缓慢变大, 纳米 TiO₂ 空间网络体系开始坍塌; 900 °C 2 h, 空间网络体系完全消失, 纳米 TiO₂ 的原始粒径仍在 20 ~ 40 nm, 此间氧化硅在纳米 TiO₂ 上的沉积状态由随机沉积的多孔状态变成连续均匀的致密膜。

(2) 氧化硅的存在使纳米 TiO₂ 呈现明显的量子尺寸效应, 紫外 - 可见漫反射光谱出现蓝移现象。

(3) 氧化硅在纳米 TiO₂ 上的沉积方式多样, 经氧化硅处理以后, 纳米 TiO₂ 的比表面积增大, 平均孔径变小。

参 考 文 献

- [1] Skubal L. R., Meshkov N. K., Rajh T. et al *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **2002**, **148** (1-3), 393.
- [2] Traversa E., Di Vona M. L., Licoccia S. et al *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2001**, **22**(1-2), 167.
- [3] Jung K. Y., Park S. B. *Applied. Catalysis. B: Environmenta.*, **2000**, **25**(4), 249.
- [4] Hoffmann M. R., Martin S. T., Bahnemann D. W. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**(1), 69.
- [5] Sclafani A., Palmosano L., Schiavello M. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**, 829.
- [6] Keiichi T., Mario F. V. C., Teruaki H. A. *Chemical. Physics. Letters.*, **1991**, **187**(1, 2), 73.
- [7] Zhang Qing-Hong(张青红), Gao Lian(高 濂), Guo Jing-Kun(郭景坤) *Wuji Cailiao Xuebao (Chinese J. Inorg. Mater.)*, **2000**, **15**(3), 556.
- [8] Sun Jing(孙 静), Gao Lian(高 濂), Zhang Qing-Hong(张青红) *Huaxue Xuebao (Acta Chim sinica)*, **2003**, **61** (1), 74.
- [9] Qin Cao(覃 操), Wang Ting-Jie(王亭杰), Jin Yong(金 涌) *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys. -Chim. Sinica)*, **2002**, **18**(10), 884.
- [10] Zhang Qing-Hong(张青红), Gao Lian(高 濂), Sun Jing(孙 静) *Wuji Cailiao Xuebao (Chinese J. Inorg. Mater.)*, **2002**, **17**(3), 415.

The Effect of Silica on the Microstructure of Nanosized TiO₂ in the Rutile Phase

YAO Chao^{*·1,2} WU Feng-Qin² LIN Xi-Ping² WANG Xin¹

(¹ School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

(² Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016)

The nanosized TiO₂ in the rutile phase was modified by amorphous silica using sodium silicate as source material to hydrolysis. The nanosized TiO₂ was characterized by FT-IR, UV-DRS, XRD, TEM and BET techniques. The results show that silica deposits on surface and to gap of nanosized TiO₂. Growing of the crystal grains and primary particles are suppressed. When the temperature of heat treatment is lower than 700 °C, the crystal grain, primary particle and microstructure of nanosized TiO₂ are almost unchanged. While the temperature of heat treatment is higher than 700 °C, crystal grain and primary particle grow slowly, specific surface area drops quickly. With calcining at 900 °C for 2h, the primary particle size of nanosized TiO₂ treated by silica is 20 ~ 40 nm. The ultraviolet absorbing capacity of nanosized titanium dioxide is enhanced due to the presence of silica, and its average pore diameter becomes small.

Keywords: nanosized TiO₂ rutile crystal size primary particle size microstructure
specific surface area pore diameter