



高分散纳米二氧化钛混合晶体的合成、结构与光催化性能

王振兴 丁士文* 张美红

(河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002)

关键词: 高分散纳米二氧化钛; 混晶; 制备; 光催化性能

中图分类号: O611.4; O614.41+1; O644.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)03-0437-04

Synthesis, Structure and Photocatalysis of Nano-TiO₂ Mixed Crystals

WANG Zhen-Xing DING Shi-Wen* ZHANG Mei-Hong

(College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002)

Abstract: Using TiCl₄ and urea as the raw materials and nanometric carbon black as plate, nanometric mix-crystals of rutile and anatase TiO₂ were prepared at 100 °C for 10~180 min by homogeneous precipitation method. The effects of pH on the ratio of nanometer TiO₂ mix-crystals were also discussed. TEM measurement indicates that the TiO₂ is spherical particles, and the average diameter of the particles is 20 nm. XRD and TG-DTA were also used to characterize the nanometer mix-crystal materials. The photocatalytic experiment show that the mix-crystal material has the best photocatalytic reactivity. After being irradiated under the sunlight for 40 min, the compound can completely degrade the acid-red 3R.

Key words: nano-TiO₂; mix-crystal; preparation; photocatalysis

0 引言

纳米二氧化钛是一种重要的半导体光催化材料,它具有光催化降解有机物活性高、化学性质稳定、耐化学和光化学腐蚀以及无毒等特性,因而在污水处理及空气净化等方面有着重大的潜在应用价值^[1-4]。然而 TiO₂ 是宽禁带材料,仅能吸收太阳光谱的紫外光部分,太阳能利用效率低,通常需要用紫外光源来激发,这限制了其实际的应用。为了提高 TiO₂ 对太阳光的利用率,人们进行了许多有益的尝试,比如 Ross 等人报道用有机染料敏化 TiO₂ 可提高其对太阳光谱的利用率^[5]。但敏化剂与污染物之间存在着吸附竞争,同时敏化后的 TiO₂ 光稳定性也不理

想。Falconer 等人采用 Pt 贵金属掺杂对 TiO₂ 进行了改性^[6],但贵金属的昂贵价格是众所周知的。中科院物理所的袁志好、张立德等人报道他们采用溶胶-凝胶法制备出了 TiO₂ 与 ZnFe₂O₄ 的纳米复合材料,并对苯酚废水进行了处理实验,效果不错^[7]。但是由于溶胶-凝胶法的生产成本太高,很难实现大规模生产。本文尝试以普通廉价无机盐为原料,将具有不同晶型、不同带隙的锐钛矿型和金红石型纳米 TiO₂ 进行复合,使之形成掺杂能级,以提高其光谱响应,从而提高太阳光的利用率。为此,我们开展了一系列的研究,摸索出了可以控制锐钛矿型和金红石型纳米 TiO₂ 比例的条件,并进行了相应的光催化实验,得到了较好的效果。

收稿日期:2004-08-23。收修改稿日期:2004-10-19。

河北省自然科学基金重点资助项目(No.202104)。

*通讯联系人。E-mail:dingsw@mail.hbu.edu.cn

第一作者:王振兴,男,21岁,2002级本科生,研究方向:无机合成与纳米材料。

1 实验部分

1.1 实验仪器和药品

采用的原料 TiCl_4 、尿素、碳黑等均为国产分析纯试剂;酸性红 3R 染料为市售产品;全部实验用水为二次蒸馏水。主要仪器有:Y-2000 型 X 射线衍射仪, JEM-1000SX 透射电子显微镜, WCT-2 热分析仪, UV-1200 紫外可见分光光度计等。

1.2 纳米 TiO_2 混晶的合成

取 100 mL 水, 放入 500 mL 的三颈瓶中, 加入适量 HCl 和适量纳米级碳黑(粒度 25 nm), 在通风橱中用干燥量筒量取 22 mL TiCl_4 (0.1 mol), 缓缓加入到上述溶液中。将上述溶液快速加热到 100 $^{\circ}\text{C}$, 恒温反应 10~60 min 后, 再将溶有一定量尿素的水溶液快速加入上述溶液中, 在碱性条件下于 100 $^{\circ}\text{C}$ 回流反应 2 h, 减压抽滤、洗涤, 然后在 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥, 最后放入马弗炉 650 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 30 min, 取出样品, 用 XRD、TEM 等对其进行表征。

1.3 光催化性能实验

(1) 配制 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的酸性红 3R 染料溶液(呈深红色), 分别取 150 mL 置于 250 mL 的锥形瓶中, 分别加入 75 mg 一系列不同比例(金红石含量为 5%, 9.8%, 10.2%..., 60.5%等)的纳米混晶样品, 8 份样品同时放在室外平台上, 磁力搅拌, 在太阳光照射下进行催化反应, 40 min 后取样测试, 在 UV-1200 紫外分光光度计上将其 $A-\lambda$ 曲线进行全波段(195~850 nm)扫描, 进行分析。降解效果以降解率 $D(\%)$ 表示:

$$D = [(A_0 - A) / A_0] \times 100\%$$

A_0 : 染料溶液最大吸收峰的初始吸光度; A : 染料溶液最大吸收峰的最终吸光度。

(2) 分别取 150 mL 酸性红 3R 染料溶液置于 250 mL 的锥形瓶中, 分别加入 75 mg 金红石型 TiO_2 、锐钛矿 TiO_2 和金红石含量 15% 的纳米混晶样品, 3 份样品同时放在室外平台上, 磁力搅拌, 在太阳光照射下进行催化反应, 每隔 10 min 取样测试, 在 UV-1200 紫外分光光度计上将其 $A-\lambda$ 曲线进行全波段(195~850 nm)扫描, 进行分析。降解效果的计算公式与上同。

2 结果与讨论

2.1 脱碳温度的选择

为了有效防止纳米粒子在烘干过程中发生硬团聚, 为此加入适量纳米级碳黑作为阻聚剂。样品烘干

后, 经适当温度灼烧, 以将碳黑完全除去。利用热分析仪测定了金红石含量为 15% 样品反应中间体随温度的变化情况, 结果如图 1 所示。

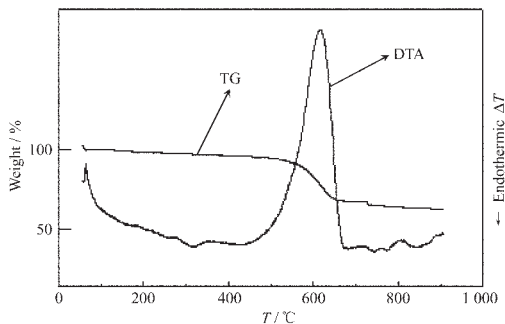


图 1 样品灼烧前的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curve of precursor

由图 1 可以看出, 在 DTA 曲线上, 样品在 600 $^{\circ}\text{C}$ 有一个很强的放热峰, 同时在 TG 曲线上有明显失重变化, 可以断定此放热峰为碳黑的燃烧所致, 所以除碳温度定为 650 $^{\circ}\text{C}$ 。在 DTA 曲线上于 850 $^{\circ}\text{C}$ 还有一放热峰, 但是 TG 曲线无变化, 可以推论此峰为锐钛矿型向金红石型的转变峰。为了验证这一点, 将含金红石相 50% 的混晶样品在 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧后, 再作 XRD 物相分析, 发现样品全部转变为金红石相。

2.2 反应介质酸碱度对晶型的影响

TiCl_4 水解生成 TiO_2 的晶体结构受体系酸碱度影响很大, 一般来讲, 在酸性条件下生成金红石型, 在碱性条件下则是锐钛矿结构。所以在制备过程中, 首先保持溶液在酸性条件下反应若干分钟, 使之生成一定量的金红石相后, 再快速加入尿素溶液。由于尿素在 100 $^{\circ}\text{C}$ 能快速分解出 OH^- 构晶离子, 使体系保持在碱性环境, 从而使生成的 TiO_2 为锐钛矿结构。这样, 通过控制反应体系在不同酸碱度反应的时间, 就可以任意调整混晶中两种不同晶型的比例, 根据定量分析公式^[8]:

$$x = 1 / (1 + 0.8 I_A / I_R)$$

可以计算出金红石相在混晶中的含量。其中 I_A 和 I_R 分别为锐钛矿和金红石相的(101)衍射面($2\theta = 25.4^{\circ}$)和(110)衍射面($2\theta = 27.4^{\circ}$)的衍射强度。

2.3 样品的 XRD 分析

对在酸性介质中反应不同时间所得到的样品分别进行 XRD 物相分析, 结果如图 2 所示。

图 2a 是将 TiCl_4 与尿素完全混合后, 快速加热到 100 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h, 经过滤、洗涤和烘干, 再于 650 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 30 min 后所得样品的 XRD 图谱, 由于反应是

在碱性条件下进行的,所以样品为纯锐钛矿结构。图2f是将 TiCl_4 完全在酸性条件下反应所得样品的XRD图谱,结果证实为金红石型。图2b~2e是 TiCl_4 水溶液在酸性条件下分别反应10 min、20 min、40 min、60 min后,再快速加入尿素于100℃反应2 h后所得样品的XRD图谱,可以发现,随着在酸性介质中反应时间的延长,混晶中金红石相逐渐增加。所以说,可以通过控制反应体系的酸碱度,尤其是控制在酸性介质中的反应时间,来实现混晶中二者比例的任意调控。

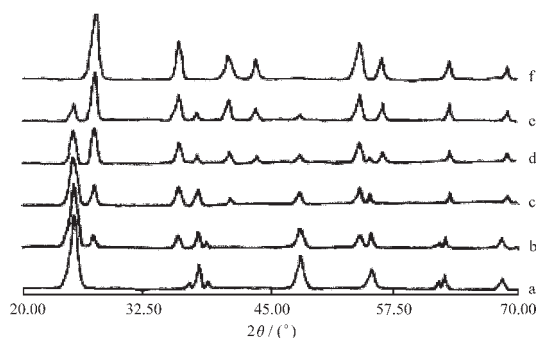


图2 在酸性介质中反应不同时间样品的XRD图

Fig.2 XRD patterns of at vary time sample for acidity medium

a: 0 min(anatase); b: 10 min; c: 20 min;
d: 40 min; e: 60 min; f: rutile

2.4 样品的TEM分析

图3是金红石含量为15%时样品的TEM照片。从图中可以看出,粒子基本为球形,约为20 nm,且粒度分布很均匀。同时利用X-射线衍射数据,根据Scherrer公式: $D = K\lambda / \beta \cos\theta$ 可计算出晶粒的粒径为18.5 nm,与TEM基本吻合。式中 D 为晶粒尺寸, K 为常数($=0.89$), λ 为射线波长($=0.154178$ nm), θ 为布拉格衍射角, β 为测量的积分峰宽(弧度)。

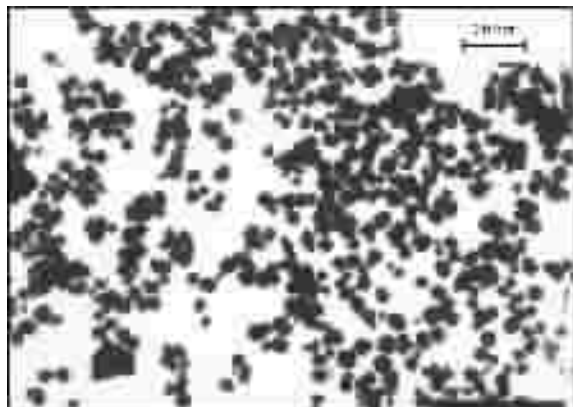


图3 样品的TEM照片($\times 10$ 万倍)

Fig.3 TEM photograph of sample

2.5 光催化性能

实验研究了不同含量混晶样品对酸性红3R有机染料在太阳光照射下的降解效果,并与纯的金红石和纯锐钛矿样品进行了对比,结果如图4、图5所示。

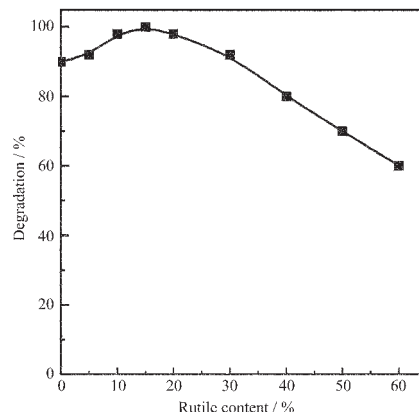


图4 不同金红石含量样品对酸性红3R的降解率

Fig.4 Degradation of acid red 3R on various rutile content

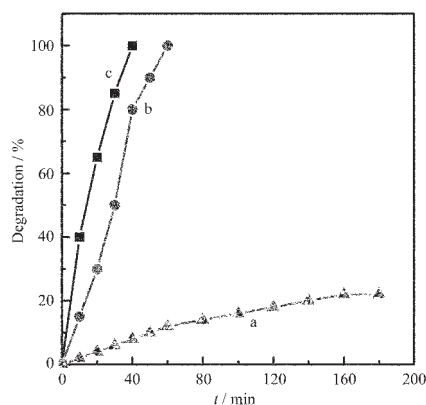


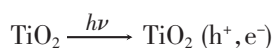
图5 不同晶型 TiO_2 样品对酸性红3R的降解率

Fig.5 Degradation of acid red 3R on different TiO_2 system

图4是不同比例的混晶样品在太阳光下照射40 min后对酸性红3R的降解曲线。从图中可以看出,随着样品中金红石相含量的增加,样品对酸性红3R染料的降解率出现了先增大而后由减小的趋势,当混晶中金红石相为15%左右时,催化效果最好。图5显示了纯金红石型(a)、纯锐钛矿型(b)和金红石含量为15%混晶样品(c)降解酸性红3R随时间变化的关系。实验发现,金红石型纳米 TiO_2 的光催化效果最差;锐钛矿结构纳米 TiO_2 作为光催化剂时,在太阳光照射60 min后,对酸性红3R的降解率接近100%;而含金红石相15%混晶样品的光催化效果最

好,光照 40 min 后对酸性红 3R 的降解率可达 100%。用重铬酸钾法测定其相应的 COD_{Cr} 去除率亦接近 100%。说明采用混晶纳米 TiO_2 光降解染料溶液不仅能迅速破坏染料中的发色基团,而且能有效地破坏染料分子中的芳香基团。

其基本原理是,纳米微粒由于尺寸小,表面所占的体积百分数大,表面的键态和电子态与颗粒内部不同,表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加,且随着粒径的减小,表面光滑程度变差,形成了凸凹不平的原子台阶,这就增加了纳米材料的吸附性和化学反应的接触面^[1]。另外,纳米 TiO_2 由于量子尺寸效应使其导带和价带能级变成分裂能级。因此当纳米 TiO_2 受到太阳能的辐射后,处于价带的电子就被激发到导带,价带便生成空穴(h^+):



空穴 h^+ 本身是强氧化剂将吸附在 TiO_2 颗粒表面的 $-\text{OH}$ 和 H_2O 分子氧化生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基,缔合在 TiO_2 表面的 $\cdot\text{OH}$ 为强氧化剂,可以氧化相邻的有机物,而且可以扩散到液相中氧化有机物,把各种有机物通过一系列的氧化过程,最终氧化成 CO_2 和 H_2O ,从而完成对有机物的降解。另外最主要的是,两种不同晶型的 TiO_2 混合类似于半导体-半导体耦合^[8],两种不同结构的纳米粒子由于能带宽度的不同,可形成类似的掺杂能级,导致载流子的扩散长度增大,从

而延长了电子和空穴的寿命,抑制了 e^-/h^+ 复合,最终导致复合材料的太阳能利用率的提高,光催化效果显著。

参考文献:

- [1] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美). *Nano-Material and Nano-Structure*(纳米材料和纳米结构). Beijing: Science Press, **2001**.59,88,90
- [2] HE Bei-Ping(贺北平), WANG Zhan-Sheng(王占生), et al. *Huanjing Kexue(Chinese Environ. Sci.)*, **1994**,**15**(3):80~84
- [3] Yoneyama H. *Cryt. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **1993**,**18**: 69~74
- [4] HU Chun(胡 春), WANG Yi-Zhong(王怡中). *Huanjing Kexue(Chinese Environ. Sci.)*, **2000**,**21**(3):71~75
- [5] Ross H, Bending J, Hecht S. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **1994**,**33**:475~479
- [6] Kim K K, Lee E H. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2003**,**161**:11~20
- [7] Yuan Z H, Jia J H, Zhang L D. *Materials Chemistry and Physics*, **2002**,**73**:323~326
- [8] ZHANG Qing-Hong(张青红), GAO Lian(高 濂), GUO Jing-Kun(郭景坤). *Wuji Cailiao Xuebao(Chinese J. of Inorg. Mater.)*, **2000**,**15**:992~997
- [9] DING Shi-Wen(丁士文), ZHANG Shao-Yan(张绍岩), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(10): 1015~1019