

高比表面 TiO_2 光催化剂的制备及产氢性能研究

汪 浩^{*1} 王小毛¹ 孙 巍² 毛宗强² 严 辉¹ 谢晓峰²

(¹ 北京工业大学材料学院教育部功能薄膜材料重点实验室, 北京 100022)

(² 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 以钛酸四丁酯为前驱体, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂合成了高比表面的 TiO_2 超细纳米粉体。采用 XRD、TEM、BET 分析方法对催化剂的物相、颗粒粒径及比表面积进行了表征, 结果显示 TiO_2 的晶粒尺寸和比表面积与 CTAB 添加量和焙烧温度有关。重点考察了不同条件下制备的 TiO_2 系列光催化剂无氧条件下的光催化分解水产氢性能。实验结果表明, 当 CTAB 与 Ti 的投料的物质的量之比为 0.15, 焙烧温度为 450 °C 时, 获得的晶粒尺寸为 5.73 nm、比表面为 $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 TiO_2 粉体具有最好的光催化产氢活性, 测得的 3h 内平均产氢速率为 $12.5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

关键词: 光催化; CTAB; TiO_2 ; 产氢

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

中图分类号: 1001-4861(2006)03-0464-05

TiO_2 Photocatalyst with High Specific Surface Area: Preparation and Hydrogen Evolution Performance

WANG Hao^{*1} WANG Xiao-Mao¹ SUN Wei² MAO Zong-Qiang² YAN Hui¹ XIE Xiao-Feng²

(¹Key Lab of Functional film Materials Ministry of Education China, Beijing University of Technology, Beijing 100022)

(²Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: Nanometer sized TiO_2 powder with large surface area was synthesized by sol-gel method using tetra-butyl titanate as precursor and hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) as template. The photocatalyst is characterized on particle size, crystal structure, and surface area by XRD, TEM, BET. The results show that the molar ratio of CTAB to Ti and temperature of calcination have great effect on their particle size and surface area. The photocatalytic activities of hydrogen evolution were compared on samples with different preparation conditions. The results indicate that CTAB obviously improves the hydrogen evolution performance of photocatalytic water splitting, the 0.15-450 sample that the molar ratio of CTAB to Ti is about 0.15 and calcination temperature is 450 °C with particle size of 5.73 nm and the specific surface area of $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ is the best with an average hydrogen evolution rate of $12.5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ in 3 hours.

Key words: photocatalysis; CTAB; TiO_2 ; hydrogen evolution

化石能源对当今世界经济的影响是举足轻重的, 而油价不断刷新历史记录, 更进一步加剧了人们对能源的担忧, 能源短缺的确已成为世界经济发展的最大障碍。因此, 对新能源的开发就显得极为迫

切。把太阳能转化为可储存的氢能源是开发新能源的主要途径之一, 半导体光催化分解水制氢是实现这一目标的最佳方法。

近年来主要针对光催化剂对太阳光的利用率太

收稿日期: 2005-10-17。收修稿日期: 2005-12-31。

国家 973 项目“利用太阳能规模制氢的基础研究”(2003CB214500)资助。

*通讯联系人。E-mail: haowang@bjut.edu.cn

第一作者: 汪 浩, 男, 36 岁, 教授; 研究方向: 光电功能材料。

低,光生载流子复合几率较大,以及光学稳定性的问题,国内外学者在半导体光催化剂方面的做了很多研究,并已取得了一些研究成果^[1-5]。TiO₂ 由于其良好的化学稳定性,抗磨损性,低成本,无毒等特点,成为半导体光催化剂领域的主要研究对象之一^[6]。但是常规制备的 TiO₂ 存在着晶粒尺寸不够小,比表面积不大以及分散性不好等问题。有研究表明,催化剂晶粒尺寸和比表面积与光催化活性有密切的关系^[6-7]。因此怎样减小 TiO₂ 晶粒尺寸和增大比表面积来提高 TiO₂ 光催化制氢的效率就显得十分重要。

国内外在采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)控制 TiO₂ 晶粒尺寸,制备用于降解型 TiO₂ 光催化剂的工作已取得了一定进展。Peng 等报道了添加 CTAB 制备高比表面的介孔 TiO₂ 材料^[8], Zhang 等研究了以 CTAB 为有机改性剂制备介孔 TiO₂-SiO₂ 复合物^[9]。但用 CTAB 为模板剂合成 TiO₂ 纳米粉体用于光催化产氢方面的工作未见报道。本工作利用 CTAB 制备高比表面的超细 TiO₂ 粉体,并通过无氧条件下光催化分解水产氢反应对其光催化活性进行评价,分析了 CTAB 含量及焙烧温度对 TiO₂ 结晶情

况和光催化产氢活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

所用试剂均为分析纯,使用时未经过任何处理。

TiO₂ 的制备:取 20 mL 钛酸四丁酯(天津乐泰化工有限公司产品)溶于 6 mL 乙酰丙酮,搅拌使其完全溶解,溶液记为 A。按照 CTAB 与上述 A 溶液中 Ti 的物质的量之比为 0.0、0.01、0.05、0.15、0.25,分别取一定质量的 CTAB 溶解于 20 mL 去离子水中,加热搅拌使其完全溶解,溶液记为 B。分别将 B 缓慢加入对应的 A 中,混合溶液在 40 ℃水浴中搅拌反应 2 h。反应后的溶液在 70 ℃烘干得到超细无定型的 TiO₂ 粉体。将比例为 0.15 的样品分成六等份分别在 350 ℃、400 ℃、450 ℃、500 ℃、550 ℃、600 ℃空气气氛中焙烧,其他不同比例的 CTAB 的样品分别在 450 ℃空气气氛中焙烧。样品标记为 CTAB 的物质的量之比-焙烧温度(如 0.15-450,指 CTAB/Ti 物质的量之比为 0.15,焙烧温度为 450 ℃的样品)样品的编号和制备条件见表 1。

表 1 样品的编号和制备条件

Table 1 Serial number and preparation condition of samples

Sample	0.0-450	0.01-450	0.05-450	0.15-450	0.25-450
CTAB / Ti molar ratio	0.0	0.01	0.05	0.15	0.25
calcination temperature / ℃	450	450	450	450	450

1.2 催化剂表征

XRD 测试采用 BRUKER D-8X 射线衍射仪(Cu K α 辐射), $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,管压 40 kV,管流 20 mA,步长 $0.02^\circ(2\theta)$,扫描速度 $12^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。微观结构采用 Hitachi S-4500 型透射电子显微镜 (TEM) 放大 1800000 倍观察。N₂ 吸附-脱附等温线在美国康塔公司生产的 NOVA 3200e 型吸附仪上测定,以 N₂ 为吸附介质,在液氮沸点(77 K)下测得,由 BET 方法计算催化剂的比表面积。

1.3 光催化产氢活性的评价

光催化产氢实验在一自制的石英反应器中进行,整个体系处于气密的循环回路中。准确称取 0.5 g 催化剂装入 400 mL 石英反应器中,加入体积比 1:5 的乙醇/水溶液 120 mL。实验所用光源为 500 W 高压汞灯,采用顶部照射,光源离反应器顶面的距离为 20 cm,反应前通氮气 30 min 置换体系中的空气以保证无氧环境。光照连续反应 3h,每隔 20 min 通

过六通阀在线进样,由 GC-14B 色谱检测系统中氢气浓度。光催化产氢活性的对比样品为德国 Degussa 公司生产的 P25 型 TiO₂。

本实验采用排水法收集反应中生成的气体和温度升高引起膨胀的气体,从而使反应体系中的压强始终保持一致。通过排水量的多少计算出体系中气体的总体积,从而由测得的氢气的浓度计算得到氢气的产量。重复实验 10 次发现,本系统测试催化剂的活性精密度较高,相对偏差低于 2%,而且是在线检测氢的浓度操作非常简单,最大的优点是计算氢的产量不需要考虑温度是否变化和反应中是否产生副产物气等因素。

2 结果与讨论

半导体晶粒尺寸与光催化活性有着密切的关系。粒子尺寸在 1~100 nm 范围内,存在着明显的量子尺寸效应,随着粒径的减小,半导体的有效禁带宽

度增大,促使谱带蓝移,提高了光生电子空穴对的氧化还原能力,从而增强光催化活性。另一方面,催化剂的粒子越小,溶液中分散的单位质量粒子数目就多,体系的反应表面积就大,从而有助于提高光吸附效率和促进有机物在催化剂表面的预吸附,使反应速率和效率提高。粒径越小,电子从体内向表面的扩散时间越少,使电子和空穴的简单复合几率变小,也就有利于 TiO_2 催化剂活性的提高。所以提高半导体颗粒光催化活性的主要方法之一就是减少半导体晶粒尺寸,提高催化剂的比表面积。本文探讨了焙烧温度和模板剂 CTAB 对样品晶粒尺寸及光催化活性的影响。

2.1 模板剂 CTAB 对 TiO_2 晶粒尺寸及光催化活性的影响

为了考察 CTAB 对 TiO_2 晶粒尺寸的影响,我们分别制备了 CTAB 与 Ti 的物质的量比为 0.0、0.01、0.05、0.15、0.25 的催化剂,对这一系列样品进行 XRD、TEM、BET 的表征。XRD 图见图 1,所有自制样品均在 2θ 为 25.307° 、 36.951° 、 37.792° 、 48.043° 、 53.89° 、 55.068° 、 62.689° 的位置出现了锐钛矿相的特征峰,表明为纯锐钛矿相。然而,不同 CTAB 比例样品得到的主峰的半峰宽有显著差别,0.15-450 样品的峰最宽,0.0-450 样品的峰最窄。以锐钛矿的 101 晶面为准,利用 Scherrer 公式计算出样品的晶粒尺寸见表 2。该系列催化剂的晶粒大小的比较结果为 $0.15-450 < 0.25-450 < 0.05-450 < 0.01-450 < 0.0-450 < \text{P25}$ 。图 2 是 0.15-450 样品的 TEM 照片,从图中也可以看出粒子的大小为 6 nm 左右。

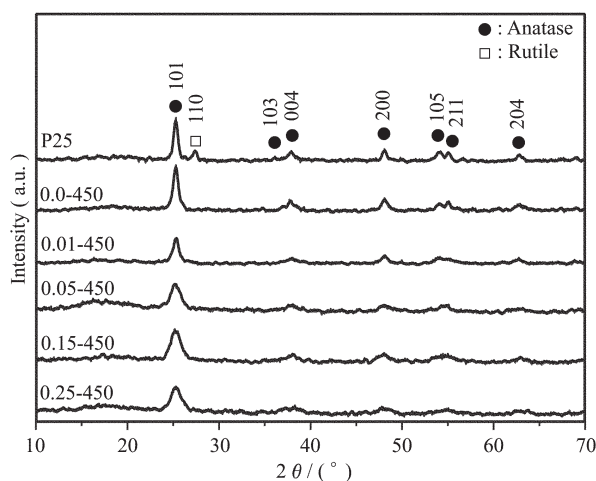


图 1 不同 CTAB/Ti 比的 TiO_2 XRD 图

Fig.1 X-ray Diffraction patterns of TiO_2 with different CTAB/Ti molar ratios

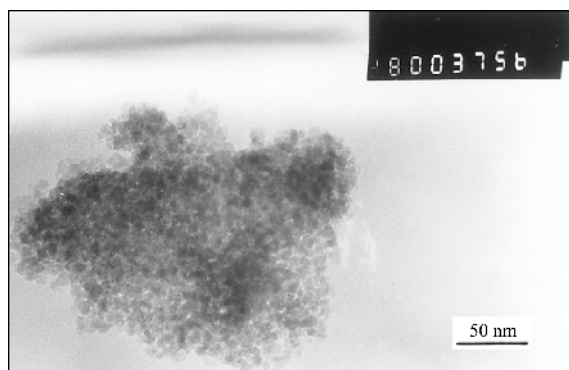


图 2 0.15-450 光催化剂的 TEM 照片

Fig.2 TEM photograph of 0.15-450 photocatalysts

表 2 不同 CTAB/Ti 比的 TiO_2 晶粒尺寸

Table 2 Crystal size of TiO_2 with different CTAB/Ti molar ratios

Sample	P25	0.0-450	0.01-450	0.05-450	0.15-450	0.25-450
Crystal size / nm	6.85	6.69	6.16	5.89	5.73	5.77

图 3 显示,0.0-450、0.15-450 及 0.25-450 样品的 N_2 吸附-脱附等温线均属于第 4 类吸附,存在很明显的滞后回环,是典型的中孔多孔物质的吸附类型。根据发生毛细管凝聚现象 p/p_0 值,可以推测 0.15-450 样品的微粒孔径略大于 0.25-450 和 0.0-450 样品。0.15-450 样品的总孔体积也明显大于其他两样品。可见在制备 TiO_2 光催化剂中添加适量的 CTAB 有助于形成微孔结构,而添加过量的 CTAB 在焙烧时不能完全气化从而结碳,堵塞了大孔使孔径变小,从而不利于制备疏松多孔的 TiO_2 光催化剂。表 3 是用 BET 方法计算的样品比表面积,可以看出 0.15-450

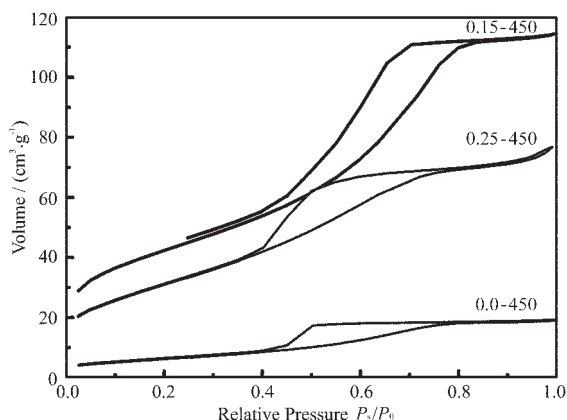


图 3 0.0-450、0.15-450 和 0.25-450 样品的 N_2 吸附等温曲线

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms for 0.0-450, 0.15-450 and 0.25-450 samples

样品的比表面积最大,达到 150 m²·g⁻¹,远超出未添加 CTAB 的 0.0-450 样品。

表 3 不同 CTAB/Ti 比的 TiO₂ 的比表面积
Table 3 Surface area of TiO₂ with different CTAB/Ti molar ratios

Sample	0.0-450	0.15-450	0.25-450
BET surface area / (m ² ·g ⁻¹)	24	150	115

综合 XRD、TEM 和 BET 测试结果,可以发现,CTAB 对减少粒子的粒径和增大粉体的比表面有很大的帮助。由于 CTAB 吸附在纳米微粒的表面形成双电层,降低了粒子表面自由能和粒子间表面张力,并利用表面活性剂的空间位阻稳定作用,防止纳米微粒的团聚和长大,对胶粒起到很好的分散作用。同时我们也注意到,添加 CTAB 量的不同效果也不同。当添加比例不高的时候,效果随着比例的增加而变好,当添加的比例达到 0.25 时效果较 0.15-450 的样品差。说明添加 CTAB 的比例过高或者过低都不利于合成高比表面,晶粒粒度小的 TiO₂ 的光催化剂。

图 4 是不同 CTAB 比例的光催化剂的产氢曲线。从图中看出,用本文所述方法制备的 TiO₂ 的光催化活性优于 P25 型(Degussa 公司)TiO₂,其中 0.15-450 催化剂的光催化活性最高,3 h 总产氢量为 37.5 mL,平均产氢速率为 12.5 mL·h⁻¹。其次为 0.25-450 催化剂,未添加表面活性剂的 0.0-450 样品的光催化活性明显较低。这表明在制备光催化剂 TiO₂ 的工艺中添加适量的表面活性剂能够很好地控制晶粒的生长,增大催化剂的比表面积,同时也能很好的提高催化剂的光催化产氢活性。

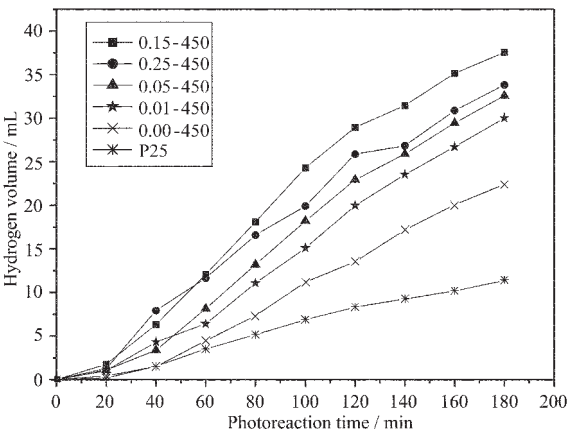


图 4 不同 CTAB/Ti 比的光催化剂分解水产氢特征曲线

Fig.4 Characteristic curves of hydrogen generation over TiO₂ photocatalyst with different CTAB/Ti molar ratios

2.2 焙烧温度对 TiO₂ 晶粒尺寸及光催化活性的影响

图 5 显示了不同焙烧温度 TiO₂ 的 XRD 图, TiO₂ 在 350℃焙烧 1 h 没有结晶,400 ℃焙烧 TiO₂ 开始晶化。400~600 ℃范围内其晶体结构都是锐钛矿相,未出现金红石相。从表 4 中可以看出,随着焙烧温度的升高晶粒尺寸逐渐变大,这是由于高温焙烧引起催化剂粒子间的物理团聚。图 6 是不同焙烧温度样品的产氢曲线,实验中发现当焙烧温度为 450 ℃时催化剂具有较好的结晶度和最佳光催化活性。焙烧温度高于或低于 450 ℃光催化活性都有不同程度的下降,不同焙烧温度光催化活性的比较为: 0.15-450 > 0.15-400 > 0.15-350 > 0.15-500 > 0.15-550 > 0.15-600。所以在制备 TiO₂ 过程中焙烧温度不能过低或过高,温度过低粉体没有结晶,催化活性弱;温

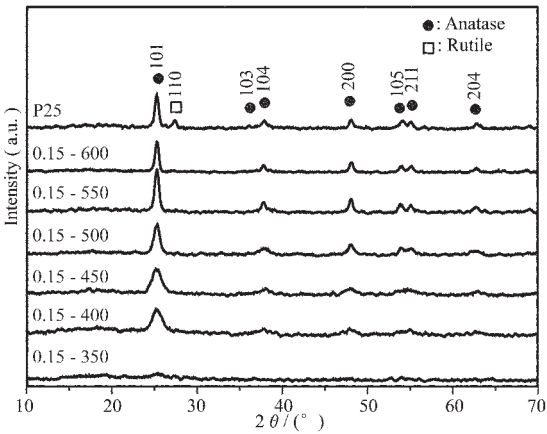


图 5 不同焙烧温度 TiO₂ 的 XRD 图

Fig.5 X-ray Diffraction patterns of TiO₂ with different calcination temperature

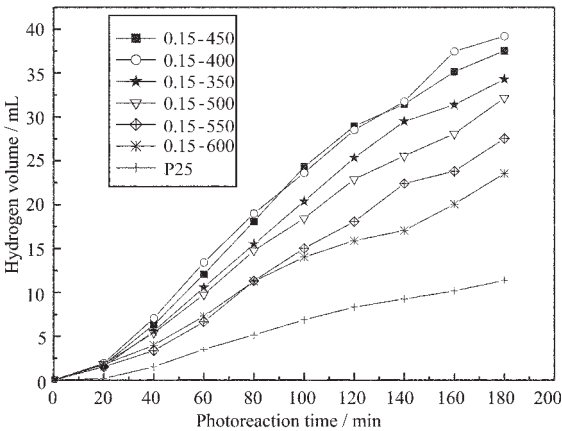


图 6 不同焙烧温度 TiO₂ 分解水产氢特征曲线

Fig.6 Characteristic curves of hydrogen generation over TiO₂ photocatalyst with different calcination temperature

度过高会引起催化剂粒子间的物理团聚,晶粒尺寸变大,光催化活性也会降低。

表 4 不同焙烧温度 TiO_2 的晶粒尺寸

Table 4 Crystal size of TiO_2 with different calcination temperature

Sample	P25	0.15-600	0.15-550	0.15-500	0.15-450	0.15-400
Crystal size /nm	6.05	7.05	6.98	6.68	5.73	5.68

3 结 论

综上所述,可以得出以下几点结论:(1)用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 的工艺成熟操作简单,通过添加适量的模板剂 CTAB 能够很好地控制晶粒的生长,成功制备出粒径在 5.73 nm 的 TiO_2 超细粉体;(2)通过添加适量 CTAB 可以获得高比表面积的 TiO_2 纳米粉体,其比表面积可达到 $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;(3)添加模板剂 CTAB 制取的 TiO_2 纳米粉体其催化活性得到显著提高,当 CTAB 与 Ti 的投料物质的量之比为 0.15,焙烧温度为 450°C 时,获得的晶粒尺寸为 5.73 nm、比表面为 $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 TiO_2 粉体具有最好的光催化产氢活性,测得的 3 h 内平均产氢速率为 $12.5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$;(4)在制备 TiO_2 过程中焙烧温度不能过低或过高,温度过低粉体没有结晶,催化活性弱;温度过高会引起催化剂粒子间的物理团聚,晶粒尺寸变大,光催化活

性也会降低。

参考文献:

- [1] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**,**293**: 269~271
- [2] Zou Z G, Ye J H, Sayama K, et al. *Nature*, **2001**,**414**:625~627
- [3] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B. *Science*, **2002**,**297**: 243~2245
- [4] Bessekhoud Y, Trari M, Doumerc J P. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2003**,**28**(1):43~48
- [5] Ishii T, Kato H, Kudo A. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2004**,**163**:181~186
- [6] GAO Lian(高 濂), ZHEN Shan(郑 珊), ZHANG Qing-Hong(张青红). *The Application and Preparation of Photocatalytic Nano-meter Sized Titanium Oxides*(纳米氧化钛光催化材料及应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2002**: 14~15
- [7] LI Xiang-Yue(李越湘), LV Gong-Xuan(吕功煊), LI Shu-Ben(李树本). *Fenzi Cuihua*(Chinese J. Molecular Catalysis), **2001**,**15**(1):72~79
- [8] Peng Tianyou, Zhao De, Dai Ke, et al. *Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(11):4947~4952
- [9] Zhang Xin, Zhang Feng, Kwong-Yu Chan. *Applied Catalysis A*, **2005**,**284**:193~198