

锐钛矿型 TiO_2 水溶胶的低温制备及其表征

彤建娜 赵修建* 刘保顺 何 鑫

(武汉理工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 武汉 430070)

关键词: TiO_2 水溶胶; 锐钛矿(晶型); 比表面积; 光催化

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)03-0546-05

Anatase TiO_2 Hydrosol: Synthesis at Low temperature and Characterization

RONG Jian-Na ZHAO Xiu-Jian* LIU Bao-Shun HE Xin

(Key Laboratory of Silicate Materials Science and Engineering, Wuhan University of

Technology, Ministry of Education, Wuhan 430070)

Abstract: Anatase titanium dioxide hydrosol was prepared at low temperature by a simple method. The title material was characterized by TEM, XRD, FTIR and BET, respectively. The photocatalytic activity of the as-prepared TiO_2 was evaluated by the degradation of methyl orange solution under sunlight and the photocatalytic oxidation of acetone in air. The results showed that the titanium dioxide hydrosol was composed of anatase phase with average grain size of about 7 nm, and the crystallinity became more perfect with the increase of temperature. The BET surface areas were more than $220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for these samples. It is found that the photocatalytic activity was much better for the higher heat processing temperature. Especially, the photocatalytic activity of the sample with a heat treatment of 110°C was better than that of P25. In addition, TiO_2 hydrosol also possessed good photocatalytic activity under the sunlight illumination.

Key words: TiO_2 hydrosol; anatase; BET surface area; photocatalytic activity

0 引言

自从 1972 年 Fujishima^[1]等发现受紫外光辐照的二氧化钛表面能发生水的持续氧化还原反应以来,半导体光催化材料已得到了广泛的研究。作为其代表材料, TiO_2 光催化特性已为许多研究所证实。在辐照紫外光能量大于其带隙能的条件下, TiO_2 光催化剂不仅能完全降解环境中的有害有机物生成 CO_2 和 H_2O , 它还能分解许多的毒性物质^[2-4], 大规模污水处理试验也说明 TiO_2 降解效率较高^[5]。众所周知,增大 TiO_2 的表面面积和表面羟基化程度,有助于光生

电子空穴对的有效分离,同时有利于有机物分子在表面的吸附,从而提高其光催化性能。但在 TiO_2 的制备过程中,为使其晶型转变为锐钛矿相,热处理需要在 400°C 左右的高温,在此温度烧结时由于晶粒长大和表面脱羟基过程常引起表面面积和羟基化程度的显著降低。因此,采用低温制备技术制备锐钛矿相 TiO_2 是提高其光催化活性的有效途径,同时也有利于生产成本(可以降低能耗)的降低。文献^[6]在低温 (373 K) 液相合成锐钛矿相的纳米粒子,讨论了在液相中 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 的值对 TiO_2 晶型的影响,并对低温所得到的纳米粒子经过 873 K 的高温处理,以形成

收稿日期:2005-09-12。收修稿日期:2005-12-22。

国家“863”计划资助项目(No.2002AA335030)。

*通讯联系人。E-mail: opluse@mail.whut.edu.cn

第一作者: 彤建娜, 女, 27 岁, 硕士研究生; 研究方向: 光电功能薄膜与材料。

更好的锐钛矿结晶度,认为完善的锐钛矿晶型有利于光催化活性的提高。文献^[7]在低温合成锐钛矿-板钛矿的纳米混合晶粒子,认为 TiO₂ 表面电子的转移通过锐钛矿和板钛矿形成的异质结而达到载流子分离,从而光催化活性得到了提高。文献^[8]在低温下制备了多孔渗水锐钛矿型纳米粒子,认为随着热处理时间的增加,二氧化钛的晶粒长大、晶型完善、比表面积下降,但单位比表面积的光催化活性上升。本工作注重在低温油浴中加热制备 TiO₂ 水溶胶,二氧化钛晶粒主要以锐钛矿晶型存在,并以纳米数量级的微粒均匀分散在中性水溶液中,溶胶稳定且不发生团聚。利用此水溶胶在基片表面成膜,不经过高温处理,即可拥有较好的光催化活性。

1 实验部分

1.1 样品制备

所用化学试剂均为分析纯,购自上海化学试剂公司。首先把 6 mL TiCl₄ 在磁力搅拌下缓慢滴入 500 mL 温度为 4 ℃ 的冰水中,滴加氨水调节 pH 值到 7 左右得到白色浑浊液,过滤水洗此水解产物,洗去大部分的 NH₄⁺ 和 Cl⁻;然后用蒸馏水 150 mL 来分散过滤后的白色沉淀得到 Ti(OH)₄ 的浑浊液,用碱式滴定管加 H₂O₂(30%) 约 45 mL 至清亮的桔黄色溶液,将此桔黄色溶液通过自制的阴阳离子交换树脂柱,洗去残留的 NH₄⁺ 和 Cl⁻;最后将离子交换后得到的溶液在油浴中加热,加热方式为 50 ℃ 保温 3 h,再升高温度到 65 ℃、80 ℃、90 ℃、100 ℃、110 ℃,得到 TiO₂ 水溶胶,5 h 后关闭加热装置,缓慢冷却。每个试样各取 20 mL 密封保存,观察其稳定性。用于 X 射线衍射、红外光谱、BET 比表面积以及光催化活性测试的样品为以上水溶胶置于干燥箱中于 40 ℃ 下干燥成的淡黄色粉末。

1.2 表征

用 JEOL 公司的 JEM2010FEF 型透射电镜,加速电压为 200 kV 分析 TiO₂ 水溶胶的形貌和晶粒大小。利用日本生产的 D/MAX-rA 型 X 射线衍射(XRD)仪(Cu Kα λ=0.154 06 nm)测试粉末的晶型结构。用 60SXB 型 Fourier 变换红外(FTIR)光谱仪(KBr 压片 波数范围为 400~4 000 cm⁻¹)研究样品的基团结构。用 GEMINI-2360 型氮气吸附全自动比表面积分析仪测试了粉末的 BET 比表面积(样品测试前在 100 ℃ 真空脱气 2 h)。用丹麦生产的 1312A 型气体分析仪检测光催化降解丙酮的浓度变化(粉体用量

为 0.3 g,反应器的紫外灯功率为 15 W,中心波长为 365 nm,距样品 2 cm,气体反应器为密封有机玻璃容器,规格为 50 cm × 7 cm × 6 cm)。为了提高粉末的受光面积,将粉末分散在水中,分别置于 3 个直径为 7.0 cm 的培养皿中,在干燥箱中于 40 ℃ 下干燥至水分全部蒸发为止,从而使粉末均匀分布于培养皿表面。将培养皿置于 1312A 型光催化气体分析仪中,注入少量丙酮,使丙酮的初始平衡浓度保持在 400 mg·L⁻¹ 左右,待丙酮气体浓度稳定后开紫外灯开始光催化反应,反应时间为 1.0 h。TiO₂ 粉末在紫外光的作用下,可将丙酮氧化为二氧化碳和水,通过测定二氧化碳的变化量,可以得出被降解的丙酮量。水溶胶的光催化性能通过下述方法检测:将水溶胶与甲基橙溶液(浓度为 10 mg·L⁻¹)的混合溶液(1:3)共 8 mL 放入规格为 2 cm × 2 cm × 2.5 cm 的敞口容器,上方由 2 cm × 2 cm 的石英玻璃板盖严,太阳光照射 0.5 h,采用日本生产的 UV-1601 紫外可见光谱仪测试吸光度的变化(试验是在武汉 7 月中旬午后的阳光下进行,太阳光的紫外光的辐照度采用北京师范大学光电仪器厂生产的 UV-A 型紫外辐照计检测,平均为 2 500 μW·cm⁻²)。

2 结果与讨论

图 1 为不同温度热处理后的水溶胶在 40 ℃ 干燥成 TiO₂ 粉末的 XRD 图。由于干燥温度很低,可认为没有破坏 TiO₂ 溶胶水溶液的晶型。由图可见,在 65 ℃ 的低温处理下,二氧化钛还是无定型结构;但当温度到 80 ℃ 时,已经形成了很好的锐钛矿结构,且随着热处理温度的升高,由 80 ℃ 到 110 ℃,晶型

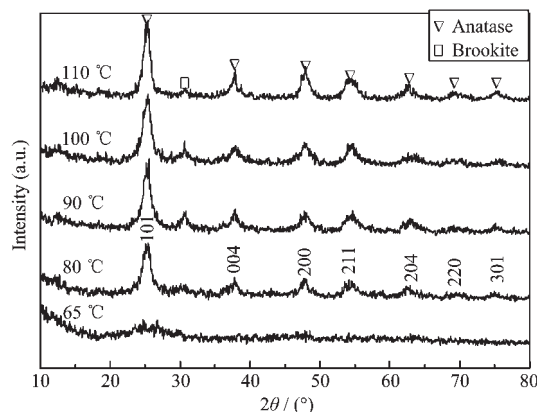


图 1 不同温度热处理水溶胶在 40 ℃ 干燥所得粉末的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of powders dried at 40 ℃ for the TiO₂ hydrosols heat-treated at different temperature

锐钛矿的峰值增强,并出现(101)面择优取向。根据(101)面衍射峰的半高宽,由谢乐公式^[9]计算 TiO₂ 的晶粒大小。结果表明,各样品的晶粒大小相差不大,都在 7 nm 左右。可见在热处理过程中,晶粒没有长大,但晶型趋于完善。锐钛矿的密度为 3.83 g·cm⁻³,假设所得晶粒为球形,可以估算出粉体的比表面积为 224 m²·g⁻¹。由图也知,XRD 图中出现了一个板钛矿小峰,又趋向消失。由此可见,无定型 Ti-O 交联结构中的能量是不稳定的,双氧水的加入和长时间的水热处理,可使其再一次聚合,从而形成较为稳定的晶体排列方式,这与文献^[10]所得到的结果相吻合。

图 2 为 80 °C 热处理 TiO₂ 水溶胶的 TEM 照片。二氧化钛颗粒的尺寸在 7 nm 到 10 nm 之间,颗粒呈椭球体,并非规则的圆球,其中每一个分离的颗粒都是单晶体,由于电子斑的尺寸大于晶粒的尺寸,电子衍射束打在了多个晶粒上,且各个单晶体的晶面取向不一致,所以得到了不连续的多晶衍射环。对透射电镜衍射环的分析结果如表 1 所示,可见二氧化钛以锐钛矿晶型存在,衍射环由里向外

分别对应锐钛矿晶型的 (101)(004)(200)(211)(204)(301)(312)晶面,并沿(101)面择优取向。分析中没有发现板钛矿的衍射峰,这可能是因为板钛矿含量太少。TEM 与 XRD 的分析相吻合,也说明了 40 °C 的低温干燥对 TiO₂ 溶胶水溶液的晶型没有影响。

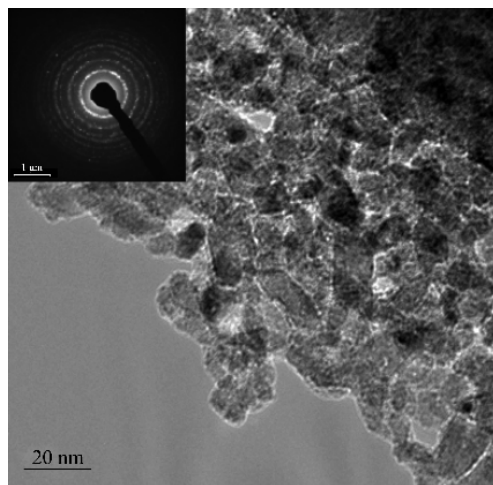


图 2 80 °C 热处理 TiO₂ 水溶胶的 TEM 照片

Fig.2 TEM image of TiO₂ hydrosol heat-treated at 80 °C

表 1 80 °C 热处理 TiO₂ 水溶胶的电子衍射数据分析

Table 1 Results of the electronic diffraction of TiO₂ hydrosol heat-treated at 80 °C

$d_{\text{sample}} / \text{nm}$	0.352 0	0.235 0	0.189 5	0.166 8	0.147 6	0.125 6	0.118 0
$d_{\text{rutile}} / \text{nm}$	0.351 0	0.237 9	0.189 0	0.166 4	0.148 0	0.125 0	0.116 7
hkl	101	004	200	211	204	301	312

图 3 给出了 80 °C 和 110 °C 热处理样品的傅立叶变换红外光谱(FTIR)的测试图谱。文献^[8]认为:谱图中在 3 400 cm⁻¹ 左右的吸收峰为 TiO₂ 表面吸附水的 O-H 伸缩振动,在 1 630 cm⁻¹ 左右的吸收峰为 TiO₂ 表面吸附水的 O-H 弯曲振动。在 80 °C 的图谱中出现了 544 cm⁻¹ 的吸收峰,在 110 °C 的图谱中出

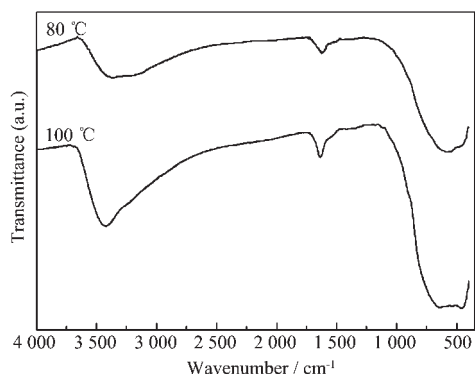


图 3 在 80 °C 和 100 °C 制备的 TiO₂ 水溶胶的 FTIR 曲线

Fig.3 FTIR spectra of TiO₂ hydrosols prepared at 80 °C and 100 °C

现了 655 cm⁻¹、539 cm⁻¹ 的吸收峰。查无机材料标准红外图谱手册可知,锐钛矿型二氧化钛的特征波数为 660 cm⁻¹、540 cm⁻¹、350 cm⁻¹,结合 XRD 和 TEM 分析可知,TiO₂ 水溶胶以锐钛矿晶型存在,并且在制备过程中没有引入杂质。

图 4 给出了 80 °C 和 100 °C 热处理 TiO₂ 水溶胶干燥后所得粉末的 N₂ 气的吸附脱附等温线。由仪器所附带的软件程序,得出了 80 °C 热处理样品的比表面积为 223 m²·g⁻¹,孔体积为 0.16 cm³·g⁻¹,平均孔径为 29 nm,100 °C 热处理样品的比表面积为 225 m²·g⁻¹,孔体积为 0.30 cm³·g⁻¹,平均孔径为 53 nm。由此可见 TiO₂ 粉末具有很大的比表面积,比 P25(54 m²·g⁻¹)要高出很多。随着溶液热处理温度的升高,粉末的比表面积并没有发生很大变化,孔体积和平均孔径却显著增加,这可能是因为较高温度热处理的 TiO₂ 水溶胶,晶型更加完善,棱角更多,因而晶粒间的间隙更大所引起的。

图 5 给出了 4 种混和液的吸光度曲线。A 为 80

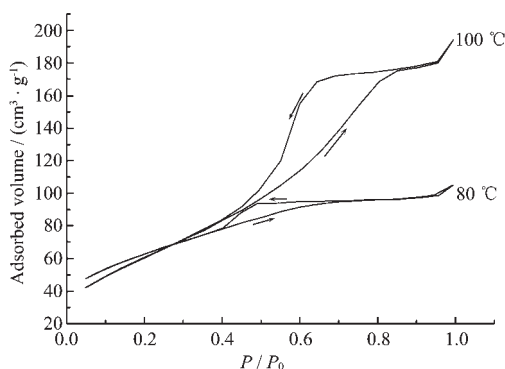


图4 80 °C和100 °C制备的 TiO_2 水溶胶在40 °C干燥后样品的 N_2 气等温吸附脱附曲线

Fig.4 Nitrogen adsorption and desorption isotherms of TiO_2 powders dried at 40 °C for the hydrosols prepared at 80 °C and 100 °C

°C处理水溶胶 2 mL + 蒸馏水 6 mL 的混合液太阳光照后,B 为该水溶胶 2 mL + 甲基橙溶液 (浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)6 mL 的混合液太阳光照 0.5h 后,C 为 B 混合液放置在阴暗处 0.5 h 后,D 为蒸馏水 2 mL + 甲基橙溶液 6 mL 太阳光照后的吸光度曲线。图中,波长 970 nm 所对应的波峰是水的吸收峰;波长 268 nm 和 460 nm 所对应的波峰是甲基橙溶液的吸收峰。由 A 可知, TiO_2 水溶胶的稀释液在 460 nm 处不吸收,所以 460 nm 处的吸收峰可作为甲基橙含量检测的依据。实验表明:甲基橙溶液中加入 TiO_2 水溶胶放置在阴暗处(混和液 C),或者将不加 TiO_2 水溶胶的甲基橙溶液进行光照(混和液 D),都没有发现甲基橙溶液被脱色。但当甲基橙溶液与 TiO_2 水溶胶混合(混和液 B)太阳光照 0.5 h 后,用肉眼已观察不到甲基橙溶液的颜色,吸光度曲线中 460 nm 的吸

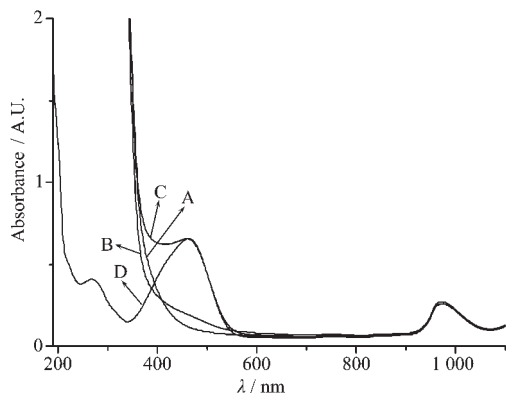


图5 TiO_2 水溶胶降解甲基橙溶液及其对比混合液的吸光度曲线

Fig.5 Absorbance curves of methyl orange degraded by the TiO_2 hydrosol compared with the blank samples

收峰也几乎消失,这表明 TiO_2 水溶胶具有很好的光催化活性。与 A 对比可知, TiO_2 水溶胶在降解甲基橙后,紫外吸收边略有蓝移,可能是在光解过程中,二氧化钛表面的 OH 基与少量的甲基橙溶液发生了络合效应造成的。

图 6 为不同处理温度获得的水溶胶干燥粉末的光照时间与丙酮降解量的对应关系,可以看出,随着热处理温度的升高,样品的的光催化活性也在升高,在 110 °C 时,其光催化活性可以超过 P25,就本工作所得到的结果来看,热处理温度的提高,对提高光催化性能是有利的。但是在本试验的操作中,因为要采用冷凝回流装置,受试验条件所限,无法进行更高温度的热处理。

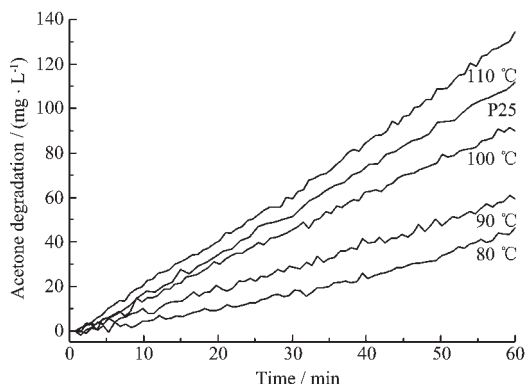


图6 TiO_2 粉末的光催化时间与丙酮降解量的对应关系
Fig.6 Acetone degradation as a function of photocatalytic time by TiO_2 powders

由 XRD 和 FTIR 的分析可知,加热温度的升高可提高锐钛矿的结晶度,而锐钛矿结晶度的提高对氧化钛的光催化活性有着明显的作用,由透射电镜图谱和 XRD 的分析知道,我们所制得的颗粒尺寸很小,根据微粒的量子尺寸效应^[1],微粒的导带电位比大粒子的偏负,价带电位比大粒子的偏正,所以更容易进行光诱导氧化还原反应。由 BET 测试知,对溶液的加热温度升高,所得干燥后的粉体,棱角增加,孔体积和平均孔径显著增加,从而粉末将会更好的吸附所要降解的物质,具有更好的光催化活性。

3 结 论

以 TiCl_4 为原料,通过加 H_2O_2 溶液、采用油浴加热合成的方式低温制备纳米级的 TiO_2 粒子,粒子在水溶液中分散相对均匀,主要以锐钛矿晶型存在,随着热处理温度的升高,锐钛矿晶型的峰度增强,结晶更加完善,在制备过程中没有引入杂质。此水溶胶在

常温下保留 1 年,没发生聚沉或分层现象,稳定性良好。这种水溶胶在低温干燥所得到的 TiO_2 粉末具有较大的比表面积,比表面积随着溶胶热处理温度的变化不大,孔体积和平均孔径却趋向增大。所制得的溶液具有良好的直接降解甲基橙的光催化性能。水溶胶干燥后所得 TiO_2 粉末降解丙酮的试验表明,随着溶液热处理温度的升高,其光催化活性增强,在 110 $^{\circ}\text{C}$ 时,其粉体的光催化活性可超过 P25。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda A. *Nature*, **1972**,**238**:37~38
- [2] Saito K, Raloff J, Lamminm K. *Solid State Sciences*, **2004**,**5**: 1159~1166
- [3] Ding Z, Lu G Q, Greenfield P F. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**,**232**:1~9
- [4] Ammar H, Hinda L, Mohamed K, et al. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, **2004**,**31**:145~157
- [5] Siham Al Q, Slman R S. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2002**,**148**:161~168
- [6] Seishiro I, Shigeto I, Hiromi K, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**,**216**:59~64
- [7] Toshiaki O, Mitsunobu I, Hiroaki T, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**,**281**(2):510~513
- [8] Naofumi U, Jyunichi K, Kazuyuki K, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2002**,**250**:285~290
- [9] Cheng H M, Ma J M, Zhao Z, et al. *Chem. Mater.*, **1995**,**7**: 663~671
- [10] BAO Xing-Wang (鲍兴旺), ZHANG Jin-Long (张金龙), LIANG Xue-Hai (梁学海), et al. *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2005**,**21**(1):69~73
- [11] JIANG Yue-Shun (姜月顺), LI Tie-Jin (李铁津), et al. *Photochemistry (光化学)*. Beijing: Chemistry Industrial Press, **2005**.