

磷酸对 TiO₂ 纳米粒子光催化剂的改性

秦 旭 井立强* 薛连鹏 栾云博 付宏刚*

(黑龙江大学化学化工与材料学院物理化学实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 通过浸渍过程实现了磷酸对溶胶水热法合成的锐钛矿相 TiO₂ 纳米粒子的改性。重点研究了磷酸修饰对纳米锐钛矿相 TiO₂ 的热稳定性及光催化活性的影响。结果表明, 磷酸修饰显著地提高了纳米锐钛矿相 TiO₂ 热稳定性, 甚至经过 800 °C 热处理后仍然具有以锐钛矿相为主的相组成。在光催化降解罗丹明 B(RhB)过程中经过 700 °C 热处理的磷酸修饰的样品表现出了优于商品 P25-TiO₂ 的活性。

关键词: TiO₂; 纳米粒子; 磷酸改性; 光催化

中图分类号: O613.62; O614.41+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1108-05

Phosphorous Acid Modified TiO₂ Nanoparticle Photocatalysts

QIN Xu JING Li-Qiang* XUE Lian-Peng LUAN Yun-Bo FU Hong-Gang*

(Laboratory of Physical Chemistry, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: TiO₂ nanoparticles synthesized by a sol-hydrothermal process were modified with phosphorous acid by an impregnation method. The effects of phosphorous acid modification on the thermal stability and photocatalytic activity of anatase TiO₂ were mainly investigated. The results show that the phosphorous acid modification obviously enhances the thermal stability of nanosized anatase TiO₂, a principal anatase phase was maintained even after thermal treatment at 800 °C. During the processes of photocatalytic degradation RhB, the as-prepared phosphorous acid modified TiO₂ by thermal treatment at 700 °C exhibits higher activity than P25-TiO₂.

Key words: TiO₂; nanoparticle; phosphorous acid modification; photocatalysis

在众多的半导体光催化氧化降解有机污染物的催化剂中, 锐钛矿 TiO₂ 因具有稳定的化学性质、无毒、成本低等优点而被普遍认为是比较理想的光催化剂之一^[1-3]。为了进一步提高其光催化活性, 强酸酸化是经常被采用的一种改性方法, 其通过细化晶粒或者改善结构和表面性质使 TiO₂ 光催化活性得到提高^[4-8], 如经过硫酸等酸化后, 光催化剂表面的酸性位增加从而导致活性提高^[9]。Yu 等^[9]利用磷酸调制的溶胶-凝胶法合成了高活性的介孔 TiO₂ 光催化剂, 活性提高与其大比表面积有关。蔡邦宏等^[7]

认为磷酸可以影响 TiO₂ 光催化剂的比表面积、酸性、吸光能力等从而提高其活性。但是至今很少从结晶度角度来讨论磷酸对 TiO₂ 光催化剂活性的提高机制^[9]。

在研发高活性的 TiO₂ 光催化剂过程中, 设计合成小尺寸、大比表面积和高结晶度的纳米锐钛矿相 TiO₂ 是比较理想的。既然 TiO₂ 的相转变开始发生在团聚的锐钛矿相粒子相接触的界面处, 并且相变发生往往伴随着颗粒的显著长大^[10,11], 因此可以通过抑制 TiO₂ 纳米粒子的团聚而阻碍粒子之间的接触

收稿日期: 2008-03-17。收修改稿日期: 2008-05-18。

国家自然科学基金(No.20501007)、教育部新世纪优秀人才支持计划(No.NCET-070259)、教育部科学技术研究重点项目(No.207027), 黑龙江省杰出青年科学基金(No.JC200701)和哈尔滨市科学基金(No.2005AFQXJ060)资助。

*通讯联系人。E-mail: jinglq@hlju.edu.cn; Tel: 0451-86608616

第一作者: 秦 旭, 男, 23 岁, 硕士研究生; 研究方向: 环境光催化。

从而提高相变温度,同时保持小粒子尺寸和大比表面积。

由于磷酸根的热稳定性较高以至于较好地抑制了锐钛矿相纳米粒子的团聚,进而提高锐钛矿相的热稳定性。本工作所获得的高结晶样品表现出了优于P25-TiO₂的活性。

1 实验部分

实验中所用的试剂均为分析纯,使用前没有进一步提纯。磷酸(85%,天津市天河化学试剂厂),无水乙醇(天津市恒兴化学试剂制造有限公司),钛酸四丁酯(北京市中联特化工有限公司),浓硝酸(莱阳双双化工有限公司),P25-TiO₂(德国Degussa公司)。所用的水均为二次蒸馏水。

1.1 材料合成

首先,通过溶胶-水热法合成了二氧化钛纳米粒子^[12]。在剧烈搅拌下将5 mL钛酸四丁酯和5 mL无水乙醇的均匀混合液缓慢地滴加到20 mL无水乙醇、5 mL水和1 mL浓硝酸的混合液中,再继续搅拌1 h后,可得到淡黄色的二氧化钛溶胶。将30 mL溶胶转移至聚四氟乙烯内衬的一个高压反应釜中,在160℃下水热6 h,自然冷却至室温,倾去上清液即得到淡黄色的膏状二氧化钛。将所得膏状二氧化钛于100℃下干燥后在550℃下焙烧2 h,研磨后得到分别标记为T100和T550未改性的纳米TiO₂。

然后,通过浸渍过程实现磷酸对二氧化钛纳米粒子的改性。将1 mL密度为0.01 g·mL⁻¹的磷酸(与TiO₂的质量百分比为1%)加入到一个反应釜的膏状TiO₂中,搅拌1 h后,在恒温80℃下蒸干水分,然后在100℃下干燥,最后分别在600、700、800和900℃温度下焙烧2 h,研磨后得到分别标记为PT600、PT700、PT800和PT900的磷酸改性的纳米TiO₂。

1.2 材料表征

用日本理学公司的D/max-III B型X射线衍射仪(XRD)测试样品的晶型结构和结晶度等,测试条件为:Cu K α ($\lambda=0.15418$ nm),管电压40 kV、管电流30 mA,扫描范围($2\theta=20^\circ\sim65^\circ$),扫描步长为 $0.02^\circ\cdot s^{-1}$ 。用美国Perkin Elmer的Spectrum One FTIR Spectrometer记录了样品的红外(IR)光谱,采用KBr压片法;用日本岛津UV-2550紫外光谱仪测试样品的漫反射(DRS)光学性能;用自己搭建的表面光伏光谱仪(SPS)对样品的表面光伏性质进行测试^[13,14];利用ST-2000比表面积孔径测定仪对样品的比表

面积进行测试。

1.3 光催化性能测试

在光催化性能测试过程中,是以100 mL的玻璃烧杯为反应器,用150 W氙灯为光源,其距离反应器约12 cm。在40 mL浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的罗丹明B水溶液中加入0.1 g TiO₂样品,在不断搅拌条件下,首先遮光15 min,然后开始光照。光催化反应1 h后,取一定量的样液离心分离。然后取清夜用日本HITACHI公司的U-2000紫外可见分光光度计通过测定在553 nm处的特征吸收值来检测罗丹明B的浓度,降解率可根据公式 $(C_0-C_t)/C_0$ 来计算,其中 C_0 和 C_t 分别为原始的和光催化1 h后的罗丹明B水溶液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 XRD、BET和IR测试

在 $2\theta=25.2^\circ$ 和 27.5° 处的XRD衍射峰通常被认为是锐钛矿型(A)101晶面和金红石型(R)110晶面的特征衍射峰^[15]。利用锐钛矿和金红石相的质量因子比值(1.265)和Scherrer(谢乐)公式以及特征衍射峰强度,可估算晶相组成和微晶尺寸^[16]。图1是不同TiO₂样品的XRD图,相应的晶相组成和微晶尺寸列于表1。

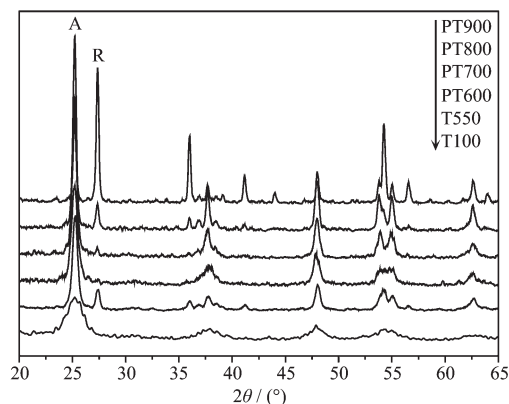


图1 不同TiO₂样品的XRD图

Fig.1 XRD patterns of different TiO₂ samples

从图1可以看出,T100样品在 $2\theta=25.2^\circ$ 处出现衍射峰,并且衍射峰较宽,表明其具有锐钛矿的相组成,且结晶度很低,微晶尺寸约为5 nm。但是T550样品却在 $2\theta=27.5^\circ$ 处出现新的衍射峰,表明此时样品具有锐钛矿相和金红石相的混晶相组成,锐钛矿相的含量约占86.7%。与未改性的TiO₂相比,磷酸改性的TiO₂具有较高的锐钛矿相热稳定性和结晶度。随着热处理温度升高,样品结晶度升高。

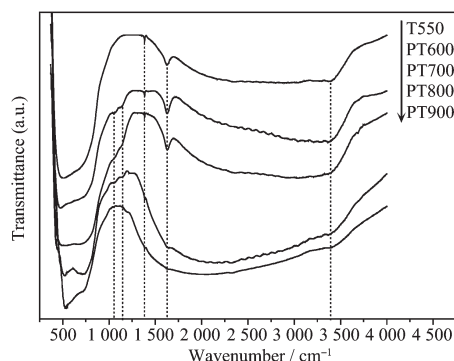
表 1 不同 TiO_2 样品的晶相组成,微晶尺寸和比表面积Table 1 Phase composition, crystallite size and specific surface area of different TiO_2 samples

TiO_2 sample	Crystal phase		Crystallite size / nm	BET specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
	A / %	R / %		
T100	100.0	0	5	145
T550	86.7	14.3	15	69
PT600	100.0	0	11	96
PT700	97.8	2.2	12	64
PT800	88.7	11.3	16	36
PT900	37.4	62.6	24	11

600 $^{\circ}\text{C}$ 时磷酸改性 TiO_2 全部由锐钛矿相组成,700 $^{\circ}\text{C}$ 时仅仅出现了极其少量的金红石相(2.2%),甚至经过 800 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后仍然具有以锐钛矿相为主(88.7%)的相组成。充分说明磷酸改性可以显著地抑制 TiO_2 由锐钛矿相向金红石相的转变,进而提高锐钛矿相 TiO_2 的热稳定性。但是,900 $^{\circ}\text{C}$ 时已有一定量的金红石相生成(62.6%)。

由表 1 可见,随着热处理温度升高,磷酸改性 TiO_2 的微晶尺寸逐渐变大,但是在 600、700 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 温度下变化不显著,说明磷酸修饰有效地抑制了微晶生长。小的微晶尺寸有利于保持较大的比表面积。但是 900 $^{\circ}\text{C}$ 时微晶尺寸明显增大,且有一定量的金红石相生成,以至于比表面积显著下降。

图 2 是不同 TiO_2 样品的红外光谱谱图。在 500~850 cm^{-1} 范围内的红外吸收带归属于 TiO_2 中 Ti-O 的伸缩振动^[6]。约在 1 630 和 3 400 cm^{-1} 处的红外吸收峰通常被认为分别是由羟基和表面吸附水引起的^[17]。对于磷酸改性的样品,随着热处理温度升高,Ti-O 的伸缩振动峰逐渐变强,同时羟基的吸收峰逐渐变小,甚至 800 $^{\circ}\text{C}$ 以上羟基几乎完全消失,这些均是由结晶度升高而引起的。与 T550 相比,在磷酸改性的样品中均约在 1 058~1 150 cm^{-1} 范围内

图 2 不同 TiO_2 样品的 FTIR 图Fig.2 FTIR spectra of different TiO_2 samples

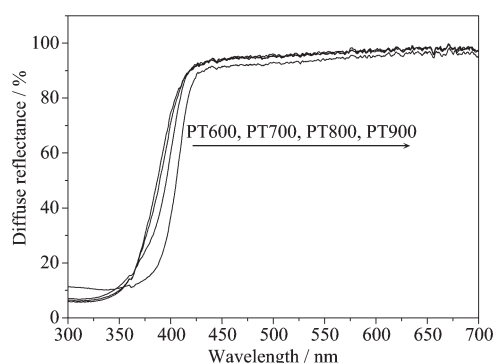
出现新的 IR 吸收带, 其是 PO_4^{3-} 的特征吸收峰^[18,19]。值得注意的是,即使在 800 $^{\circ}\text{C}$ 以上, PO_4^{3-} 仍然能够稳定存在,这可能与它能够在表面形成磷酸钛盐有关。另外,在所有的被测样品中,均在 1 394 cm^{-1} 处出现吸收峰,该峰是由稀释剂溴化钾所引起的。

二氧化钛相转变开始发生在锐钛矿纳米微晶相接处的界面处,随着热处理温度升高,金红石相逐渐增多,进而逐渐趋向表面,而未与其他粒子接触的表面最后完成金红石相转变^[20]。从 XRD 表征结果可知,与未改性的 TiO_2 相比,磷酸改性的 TiO_2 具有较高的锐钛矿相热稳定性。这主要是由于磷酸根的热稳定性较高以及表面修饰作用,其有效地阻碍了二氧化钛纳米粒子之间的接触,以至于在热处理过程中不仅抑制了粒子长大和团聚,同时也提高了其相转变温度,进而提高了热稳定性。为了进一步验证磷酸抑制相变的机制,采用类似的实验过程也初步开展了利用盐酸和硝酸对纳米 TiO_2 的表面改性研究。结果表明,盐酸和硝酸的改性对纳米锐钛矿 TiO_2 的热稳定性几乎没有影响,这可能与它们的热稳定性较差和易挥发等因素有关。

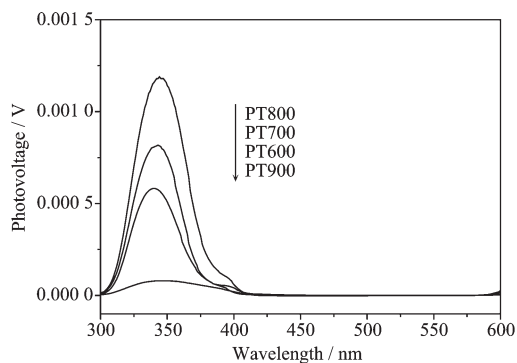
2.2 DRS 和 SPS 测试

图 3 是不同 TiO_2 样品的紫外-可见漫反射光谱图。由图可知, TiO_2 样品在小于 400 nm 范围内发生了显著吸收,这是由 TiO_2 的带带电子跃迁引起的^[21]。随着热处理温度升高,光谱吸收带边发生红移,这主要是与粒子逐渐长大和金红石相含量增加有关。但是 600、700 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 热处理样品的光谱红移较小,表明粒子尺寸变化较小,这与 XRD 的结果是相符的。

表面光电电压谱是一种光作用光谱,其信号响应基础是光吸收,所以能够反映样品的光学吸收特性。表面光电电压(SPV)源于半导体材料表面和本体之间(或空间电荷区)的光致电荷载流子在自建电场作

图3 磷酸改性的TiO₂样品的UV-Vis DRS谱图Fig.3 UV-Vis DRS spectra of phosphorous acid modified TiO₂ samples

用下的有效分离,因此也能够反映样品激发状态光生载流子的分离、复合等信息^[11,22]。图4反映了磷酸改性的TiO₂样品的表面光伏响应特性。

图4 磷酸改性的TiO₂样品的SPS谱图Fig.4 SPS responses of phosphorous acid modified TiO₂ samples

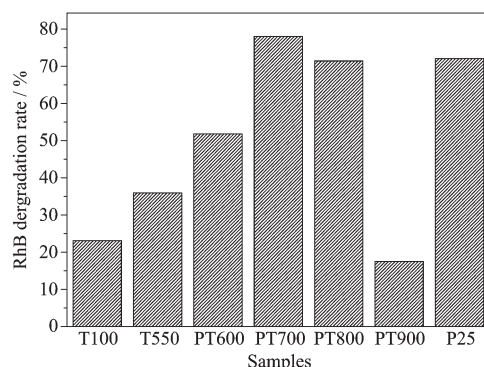
从图4可知,样品的SPS信号响应峰均约在345 nm,此信号对应于TiO₂带带跃迁(O2p → Ti3d的电荷迁移跃迁)^[23]。随着热处理温度升高,样品的SPS信号响应峰位置发生红移,这主要与粒子尺寸变大有关,这与XRD和DRS的结论是相符的。并且,样品的SPS信号强度逐渐增加,800℃时达到了最大,这与锐钛矿相的结晶度增加有关。

结晶度增加,能带结构完整,能带弯曲显著,自建电场较强,以至于有利于光生电荷分离。同时结晶度增加,表面缺陷会减少,这可能减少了光生载流子复合中心的数量^[22,24,25]。另外,含有少量金红石相的混晶相结构也是有利于光生电荷分离的。但是900℃时光伏响应显著下降,这主要与此样品为金红石相为主的晶相组成有关。

2.3 光催化活性

图5反映了RhB在不同TiO₂样品上光催化反

应1 h后的降解率。实验结果表明:与光催化降解相比,吸附降解可以忽略。从图5可见,T100表现出一定的光催化活性,而经过550℃热处理后样品活性升高,这与其锐钛矿结晶度提高和含有少量金红石的相组成有关。对于800℃以下磷酸修饰过的样品,其活性不仅显著地超过了T550的,甚至PT700样品的活性超过了P25的,这主要与锐钛矿结晶度提高而有利于光生电荷分离有关。基于表面光电压谱的原理可知,光伏信号越强,其光生电子-空穴对分离效率越高^[21]。与PT700相比,PT800有着强的光伏响应,意味着其电荷分离状况要好于PT700的,但是其活性却略低于PT700的,这可能与其比表面积低有关。而PT900有着较低的光催化活性,这主要是由低的电荷分离效率和小的比表面积共同引起的。因此,TiO₂的锐钛矿相结晶度和比表面积能够强烈影响光催化活性。

图5 RhB在不同TiO₂样品上的光催化降解率Fig.5 Photocatalytic degradation rate of RhB on different TiO₂ samples

3 结论

通过浸渍过程实现了磷酸对二氧化钛纳米粒子的改性。由于热稳定性较高的磷酸根修饰作用而抑制了纳米粒子的长大和提高了锐钛矿的热稳定性。高的热稳定性有利于提高纳米锐钛矿的结晶度,进而促进光生电荷分离。适量磷酸的改性显著地提高了二氧化钛纳米粒子的光催化活性,甚至超过了国际商品P25-TiO₂的。高的光催化活性与其具有较高的锐钛矿相结晶度和大的比表面积有关。说明了纳米TiO₂的光催化活性主要是相组成、光生电荷分离状况和比表面积综合影响的结果。

参考文献:

- [1] Coulter L E, Sault A G. *J. Catal.*, **1995**,**154**:56~64

- [2] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiolo. C*, **2000**,**1**:1~21
- [3] Foger K, Anderson J R. *Appl. Catal.*, **1986**,**23**(1):139~155
- [4] Wang X C, Yu J C, Liu P, et al. *J. Photochem. Photobiolo. A*, **2006**,**179**:339~347
- [5] Wang Z C, Shui H F. *J. Mol. Catal. A*, **2007**,**263**:20~25
- [6] Yu J C, Zhang L Z, Zheng Z, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**: 2280~2286
- [7] CAI Bang-Hong(蔡邦宏), YE Xing-Nan(叶兴南), YUE Ying-Hong(乐英红), et al. *J. Mole. Catal.(Fenzi Cuihua)*, **2004**,**18** (2):136~139
- [8] CHANG Huai-Qiu(常怀秋), YANG Qing-Lin(杨青林), GUO Lin(郭林), et al. *Rare Metals(Xiyou Jinshu)*, **2005**,**29**(5): 680~684
- [9] Yu H F. *J. Phys. Chem. Solids*, **2007**,**68**:600~607
- [10] Reidy D J, Holmes D J, Morris M A. *Ceramics International*, **2006**,**32**:235~239
- [11] Jing L Q, Sun X J, Shang J, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2003**,**79**(2):133~151
- [12] Jing L Q, Sun X J, Xin B F, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**,**177**:3375~3382
- [13] Li K Y, Wang D J, Wu F Q, et al. *J. Mater. Chem. Phys.*, **2000**,**64**(3):269~273
- [14] Qian X M, Qin D Q, Song Q, et al. *Thin Solid Films*, **2001**, **38**(1~2):152~158
- [15] Sreethawong T, Suzuki Y, Yoshikawa S. *J. Solid State Chem.*, **2005**,**178**:329~338
- [16] Zhang Q H, Gao L, Guo J K. *Appl. Catal. B*, **2000**,**26**:207~215
- [17] Ding Z, Lu G Q, Greenfield P F. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**(19):4815~4820
- [18] Laszlo K, Szilvia P, Imre B, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**: 4811~4819
- [19] Ciesla U, Schacht S, Stucky G D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**,**35**:541~547
- [20] Zhang J, Li M J, Feng Z C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:927~935
- [21] JING Li-Qiang(井立强), WANG De-Jun(王德军), XIN Bai-Fu(辛柏福), et al. *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2005**, **63**(11):1008~1012
- [22] Kronik L, Shapira Y. *Surf. Sci. Rep.*, **1999**,**37**(1~5):1~206
- [23] Wang B Q, Jing L Q, Qu Y C, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, **252**:2817~2825
- [24] JING Li-Qiang(井立强), SUN Xiao-JUN(孙晓君), CAI Wei-Min(蔡伟民), et al. *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2002**, **60**(10):1778~1783
- [25] Sadeghi M, Liu W, Zhang T G, et al. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**(50):19466~19474