

用高温热水解法制备高活性 TiO_2 纳米微晶光催化剂*

赵文宽 方佑龄 董庆华

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

王怡中

(中国科学院生态环境研究中心, 环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要 采用钛酸四丁酯在有机溶剂中高温热水解与结晶同时进行的方法, 制备了二氧化钛纳米微晶光催化剂. 以 XRD、BET、TEM、TG 和 DTA 等方法对获得的微晶进行了表征. 所制得的 TiO_2 纳米微晶平均粒径约为 12 nm, 比表面积在 $100\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以上, 并能在很宽的煅烧温度范围内保持锐钛矿型晶体结构. 将它应用于光分解甲基橙, 具有高的光催化活性.

关键词: 二氧化钛, 光催化剂, 制备和表征

近年来, 光催化剂在环境污染物降解中的应用已受到人们的广泛注意. 在已研究的多种半导体中, 锐钛矿型 TiO_2 因兼有好的化学稳定性和高的光催化效率而被认为是一种很有应用前景的光催化剂. 然而, 已有的研究表明对同样的光化学反应, 因原料、制备方法和热处理温度等的不同, 会明显影响 TiO_2 光催化剂的活性^[1,2]. 用作光催化的 TiO_2 , 一般由硫酸氧钛, 硫酸钛或四氯化钛通过沉淀(或水解)法制得. 然而, 原料钛盐的阴离子残留在生成物中会影响产物的性能. 为避免阴离子的污染, 选用钛的醇盐为原料. 水解钛的醇盐能得到有大比表面积的无定型水合二氧化钛, 但在约 400 °C 时转变成锐钛矿型结构的晶化过程中, 其表面积会急剧减小^[3]. 另外, 用水热法能制得高纯度的二氧化钛, 但产物的晶粒较大. 本工作采用在有机溶剂中高温热水解与结晶同时进行的方法, 成功地制得了热稳定性好的锐钛矿型二氧化钛纳米微晶光催化剂. 通过对甲基橙溶液光催化脱色速率和降解产物生成速率的测定, 评价了 TiO_2 光催化剂的光化学活性. 实验结果表明, 它与德国 Degussa P-25 TiO_2 具有相近的光催化活性.

1 实验方法

1.1 TiO_2 纳米微晶光催化剂的制备

取一定量用甲苯稀释的钛酸四丁酯 (TNB) 溶液于石英容器内, 将此盛有溶液的容器放入高压釜中, 在釜的内壁与石英容器间加入钛酸四丁酯水解所需量的水, 逐步升温到所定温度 (200 ~ 300 °C) 水解并保温结晶, 反应完成后取出的白色沉淀, 经丙酮洗涤、干燥得 TiO_2 纳米微晶光催化剂 (1#).

1997-08-01 收到初稿, 1997-12-08 收到修改稿. 联系人: 赵文宽. * 国家自然科学基金资助项目, 环境水化学国家重点实验室开放基金资助项目

1.2 光催化反应实验

实验在 NDC-3 型光化学反应仪 (南京长宁无线电厂) 中进行. 反应器容积为 500mL, 中心用 500W 高压汞灯作为光源, 通过石英夹套用水冷却之后, 可利用的光源波长为 200-450nm. 光催化剂投入量为 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 甲基橙初始浓度为 $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 以 $240\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速通入空气, 反应过程中定时取样测定甲基橙溶液脱色速率和降解产物 SO_4^{2-} 的生成速率.

1.3 表征和测试

分别用 TAS-100 型综合热分析仪测定光催化剂的差热及热失重曲线; JEM-100XII 型透射电镜观察光催化剂的形貌并测量其粒径; D/MAX-rA 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$) 测定光催化剂的物相组成, 并通过 Scherrer 公式计算纳米微晶的晶粒尺寸; 用 ASAP-2000 吸附仪, BET 法测定光催化剂的比表面积. 用 Colorimeter 色度计测定甲基橙脱色反应的速率. 用 Waters CIA 毛细管分析仪测定甲基橙降解产物 SO_4^{2-} 的生成速率.

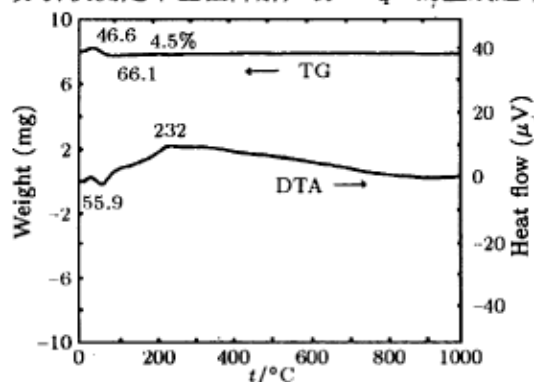


图 1 在 200 °C 制得产物的 DTA-TG 曲线

Fig.1 DTA-TG curves of the product obtained at 200 °C

出现一个失重台阶, 它对应于丙酮的挥发过程, 失重率为 4.5%. 此后, 升温到 1000 °C 无失重现象出现, 这与醇盐水解法制备 TiO_2 光催化剂不同^[4], 后者在加热过程中因有机物燃烧及由无定型向锐钛矿型的相转变, 在 TG 曲线上有很大的失重, 并在 DTA 曲线上有两个明显的放热峰. 300 °C 反应所得产物的 TG-DTA 曲线与图 1 相似, 但在 DTA 曲线上 232 °C 的放热峰已消失.

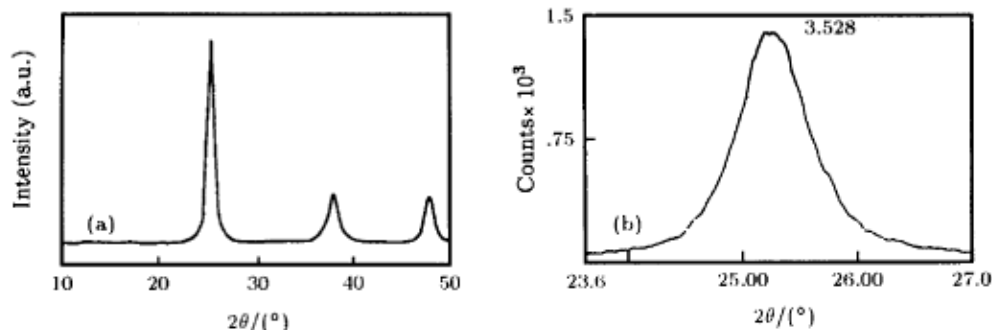


图 2 在 300 °C 制得产物的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the product obtained at 300 °C

2.2 XRD 和 BET 分析

2 结果与讨论

2.1 DTA 和 TG 分析

图 1 是钛酸四丁酯溶在甲苯中 200 °C 反应所得产物的 TG-DTA 曲线. 在空气气氛中测量, 以 $15\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率, 从室温升到 1000 °C. 由 DTA 曲线可见, 在 55.9 °C 左右有一吸热峰, 它表示被吸附的丙酮挥发. 随着温度升高, 在 232 °C 附近有一缓变的放热峰, 它对应反应产物无定型 TiO_2 向锐钛矿型 TiO_2 相转变 (晶化) 过程的热效应. 此后, 没有明显的放热峰出现, 表示锐钛矿相向金红石相的转变是一个逐步转变的过程. 在相应的 TG 曲线上, 从 46.6 °C 到 66.1 °C 间仅出现

图 2 是钛酸四丁酯溶在甲苯中 300 °C 反应所得产物的 X 射线衍射图. 由图 2(a) 可见, 生成物 TiO_2 光催化剂的衍射峰比较宽, 呈现单一的锐钛矿相结构. 其晶粒尺寸大小, 由 TiO_2 的最强衍射 (101) 面 [图 2(b)] 的半高宽, 以 Si 标样的衍射峰为参照, 通过 Scherrer 公式 [5] 计算, 得出平均粒径为 12nm.

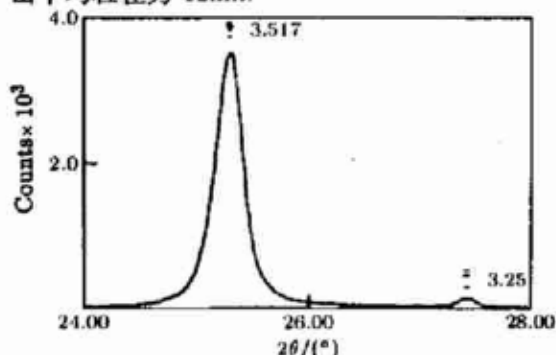


图 3 在 800 °C 煅烧 1 小时后所得 TiO_2 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the sample obtained after calcination at 800 °C

为了考查本方法制得的锐钛矿型 TiO_2 纳米微晶光催化剂的热稳定性, 表 1 中列出了不同温度煅烧后产物的典型性质. 为了便于比较, 表中也列出了 Degussa P-25 的典型性质 [6]. 由表 1 可以看出, 经 550 °C 1 h 煅烧后的 TiO_2 纳米微晶, 仍保留了单一的锐钛矿型结构. 由煅烧引起的晶粒长大也很小, 晶粒尺寸仅由 12nm 增长到 14 nm 并保留有很大的比表面积 ($105\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 比 P-25 的比表面积大 1 倍. 经 700 °C 1 h 高温煅烧, 未发现向金红石型转变, 仍保留有 $37\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的比表面积. 经 800 °C 1 h 煅烧, TiO_2 纳米微晶的比表面积为 $26.6\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 开始有金红石相出

现 (图 3), 通过 TiO_2 锐钛矿相最强衍射线 (101) 面的强度 I_A 和金红石相最强衍射线 (110) 面的强度 I_R 计算 [7], 在此条件下已转变成金红石型的量为 3%. 由此可见它与以醇盐为原料的另外两种方法 (醇盐水解法 [3,6] 及溶胶-凝胶法 [9,10]) 相比, 本方法制得的 TiO_2 光催化剂, 在很宽的温度范围 (200 ~ 800 °C) 内能保持锐钛矿型结构, 经高温煅烧后, 仍具有小的粒径和大的比表面.

2.3 TEM 分析

图 4(A) 和 (B) 分别是钛酸四丁酯在甲苯中 300 °C 反应所得的 TiO_2 光催化剂 (1[#]) 和将它经 550 °C 1 h 煅烧所得光催化剂 (2[#]) 的 TEM 照片, 放大倍数为 1.0×10^5 .

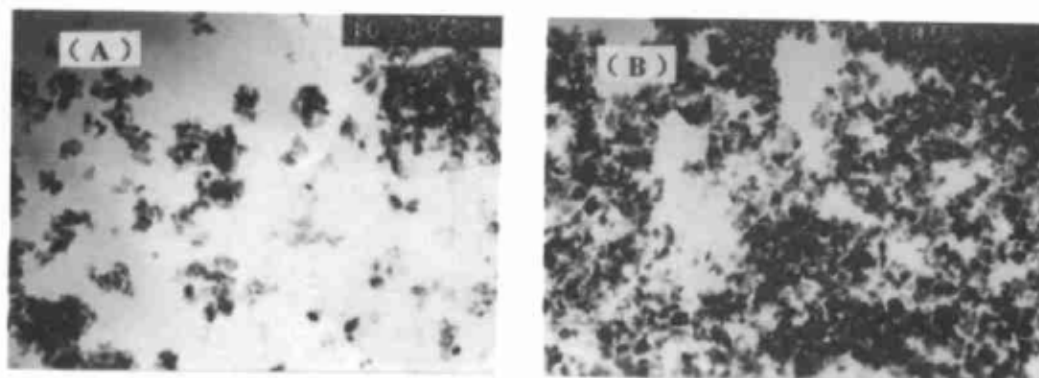


图 4 TiO_2 光催化剂的 TEM 图 (放大倍数 1.0×10^5)

Fig.4 TEM photograph of (A)the TiO_2 photocatalyst (1[#])(1.0×10^5) and (B)the TiO_2 photocatalyst (2[#])(1.0×10^5)

通过微粒图相的观测, 表明光催化剂是平均粒径分别为 11.5nm 和 13.8nm 的一级微晶集合

体, 该值与表 1 所列, 通过 Scherre 公式计算得出的晶体尺寸十分吻合, 这表明由 TEM 观察的每一个一级微晶是一个纳米级锐钛矿型 TiO_2 单晶。

2.4 TiO_2 光催化剂活性的评价

为评价制得的 TiO_2 光催化剂的活性, 测定了甲基橙溶液的光催化脱色反应速率和降解产物 SO_4^{2-} 的生成速率。甲基橙是一种有机指示剂, 随 pH 值不同, 具有多种染料化合物的主体结构, 即偶氮和蒽醌结构。与已研究的多种染料光催化降解相比, 属于较难降解的化合物, 因此具有代表性。

用光度计测定甲基橙溶液光催化脱色反应速率, 测量反应过程中溶液浓度的变化选用了 490nm 处的吸光值。甲基橙溶液浓度在 $0 \sim 45\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内吸光值与浓度有很好的线性关系, 根据浓度与速度的关系得出一级动力学方程式 $\ln(c_0/c)=kt$, 采用线性回归分析法, 求出使用两种催化剂时甲基橙溶液脱色反应表观速率常数 k , 实验结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, 本方法制得的光催化剂 (2#) 与 P-25 光催化剂 k 值分别为 2.12×10^{-1} 和 1.63×10^{-1} , 表明它们的催化活性相近。

表 1 经不同温度煅烧后制得 TiO_2 的典型性质

Samples	$T_R/^\circ\text{C}$	$T_C/^\circ\text{C}$	Phase	d_{101}/nm	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	d/nm
1#	300		A	12	113	0.498	17.6
2#		550	A	14	105	0.492	18.7
3#		700	A	20	37		
4#		800	A/R(97/3)	45	26.6	0.156	23.4
P-25			A/R(80/20)	20(TEM)	50		

V: Pore volume d: Mode-pore diameter A: anatase R: rutile

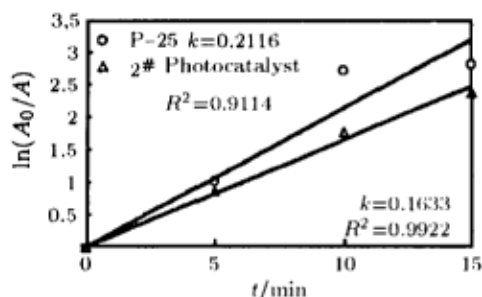


图 5 两种不同催化剂对甲基橙溶液脱色速率的影响
Fig.5 The effect of two kinds photocatalysts on the rate of decomposition of methyl orange

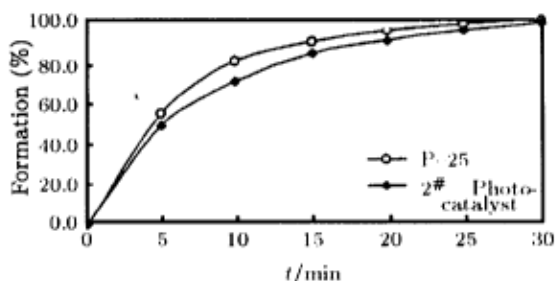


图 6 在甲基橙光催化降解过程中产物 SO_4^{2-} 的生成
Fig.6 Formation of product SO_4^{2-} in the photodegradation of methyl orange

用毛细管离子分析仪测定光降解产物 SO_4^{2-} 的生成速率 (以分析纯硫酸钠配制标准溶液与样品对照), 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 本方法合成的光催化剂 (2#) 光催化活性与 P-25 相近, 反应 0.5h 后, 溶液中 SO_4^{2-} 的生成率都已达到 100%。

3 结论

本工作用高温热水解法制得的纳米微晶 TiO_2 光催化剂具有两个特点: (1) 光催化活性高。(2) 热稳定性好。它能在很宽的温度范围 ($200 \sim 800^\circ\text{C}$) 内保持锐钛矿型晶体结构、小的粒度和

大的比表面积。因此，在相当宽的温度范围内使用时，具有高的光催化活性，尤其适于光催化剂需要经高温热处理的场合。

参 考 文 献

- 1 Hiroyukin N, Kazuo O, Tateaki O, et al. *The Chemical Society of Japan*, 1986, (8):1084
- 2 Lee W, Gao Y M, Dwight K, et al. *Mat. Res. Bull.*, 1992, 27:685
- 3 Kazumi K. *Bull. Chem. Soc. Jpa.*, 1992, 65:34
- 4 Douglas C H, Merrilea J M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77:1957
- 5 Klug H, Alexander L E, X-ray Diffraction Procedures 2nd Ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1974. p.618
- 6 Roger I B, Teresita G C, John S L, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, 92:178
- 7 Robert A S, Howard M. *Analytical Chemistry*, 1957, 29:760
- 8 Nishimoto S I, Ohtani B, Kajiwara H, et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1985, 81:6
- 9 Ranjit K T, Viwanathan B, Varadarajan T K. *Journal of Materials Science Letters*, 1996, 15:874
- 10 Poniatoski E H, Talavera R R, Heredia M, et al. *J. Mater. Res.*, 1994, 9:2102

Preparation of High Photocatalytic Activity Nano-crystalline Titanium Dioxide by High Temperature Thermo-Hydrolysis Method*

Zhao Wenkuan Fang Youling Dong Qinghua

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Wang Yizhong

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract Nano-crystalline titanium oxide(TiO_2) was prepared by the high-temperature thermo-hydrolysis method and crystallized in organic media. Microcrystalline was characterized by TG-DTA, XRD, BET and TEM methods, the average diameter of this titanium dioxide is 12nm with the surface area greater than $100\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, and the crystal is of anatase structure over a relative wide temperature range. The photocatalytic activity of this titanium oxide was determined by measuring the rate of degradation of methyl orange and the rate of formation of degradation product. The results showed that this titanium oxide has much higher photocatalytic activity.

Keywords: Titanium dioxide, Photocatalysts, Preparation and characterization

Received 1997-08-01, revised 1997-12-08. Correspondent: Zhao Wenkuan. * The Project Supported by the NSFC