

混晶结构纳米 TiO₂ 粉的光催化活性*

张霞¹ 赵岩² 张彩碚¹ 孟皓¹

1. 东北大学理学院 沈阳 110004

2. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘 要 以钛酸四丁酯为钛源制备混晶结构纳米 TiO₂ 粉,研究了纳米 TiO₂ 的光催化活性与颗粒晶相结构之间的关系. 结果表明,当金红石相的质量分数少于 18.53%,光催化活性随着金红石相的增多而降低;当金红石相的质量分数为 18.53%~28.2% 时,随着金红石相的增多,光催化活性逐渐增强,在 28.2% 附近具有最高的光催化活性,与纯锐钛矿结构纳米 TiO₂ 粉的光催化活性相当;金红石相含量继续增加,则光催化活性逐渐降低. 适量金红石相的存在有利于锐钛矿相中的电荷分离,使光催化活性提高.

关键词 无机非金属材料, 二氧化钛, 锐钛矿, 金红石, 光催化

分类号 TF122

文章编号 1005-3093(2006)05-0454-05

The photocatalytic activity of nano-TiO₂ powder with mixed crystal structure

ZHANG Xia¹ ZHAO Yan² ZHANG Caibei^{1**} MENG Hao¹

1. School of Science, Northeastern University, Shenyang 110004

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016

* Supported by National Science Foundation of China No.50202014.

Manuscript received May 15, 2006; in revised form July 27, 2006.

** To Whom correspondence should be addressed, Tel:(024)23971128, E-mail: cbzhang4616@yahoo.com.cn

ABSTRACT The nano-TiO₂ powders of mixed crystal structure were prepared and characterized. The relationship between the crystal structure and its photocatalytic activity was investigated. The results show that photocatalytic activity of TiO₂ was reduced firstly, when the mass percent of rutile phase was less 18.53%. When the mass fraction of rutile phase was in the range from 18.53% to 28.2%, the activity of TiO₂ was promoted. The TiO₂ powder contained 28.2% rutile phase was most active and degraded 97% Rhodamine B in 60 min. When the mass percent of rutile phase exceeded 28.2%, the catalytic activity reduced renewedly. The existence of rutile phase in definite quantity favors the charge separation and promote the photocatalytic activity.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, titanium dioxide, anatase, rutile, photocatalysis

Degussa P25 TiO₂ 粉具有混晶结构, 其中的锐钛矿与金红石两相之比为 3~4 : 1. 大量的研究表明, 在 Degussa P25 中, 锐钛矿相和金红石相之间的相互作用有利于电子-空穴的分离, 从而提高其光催化活性. 这种现象称作锐钛矿与金红石之间的“增效”作用^[1]. 对于其它具有混晶结构的 TiO₂, 也存在锐钛矿相和金红石相之间的增效作用^[2~4]. 尽管锐钛矿与金红石以及 TiO₂ 与其它物质之间的“增效”作用已有文献报道^[5,6], 但是出现“增效”作用的确切条

件却不很清楚. Bo Sun 等^[7]将不同粒径、不同纯度的锐钛矿与金红石结构的 TiO₂ 混合, 用来催化降解苯酚和甲酸水溶液, 研究其锐钛矿和金红石之间的相互作用对光催化活性的影响. 结果表明, 锐钛矿与金红石之间可能存在三种作用关系: 一种是相互作用有利于光催化活性的提高; 一种使光催化活性降低; 另一种对光催化活性不产生影响. 为了揭示锐钛矿与金红石之间相互作用的机理, 本文制备具有锐钛矿和金红石混晶结构的纳米 TiO₂, 研究 TiO₂ 的光催化活性与晶相结构之间的关系.

* 国家自然科学基金 50202014 资助项目.

2006 年 5 月 15 日收到初稿; 2006 年 7 月 27 日收到修改稿.

本文联系人: 张彩碚, 教授

1 实验方法

将一定量的 AOT(sodium bis(2-ethylhexyl)

表 1 纳米 TiO₂ 粉的热处理条件Table 1 Heat treatment conditions of nano-TiO₂ powders

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8
Annealing temperature/°C	500	575	550	625	640	600	700	800
Annealing time/h	4	3	4	3	3	4	3	4

sulfosuccinate, A.R. 级) 溶于水, 将钛酸四丁酯 (TBOT, C.R. 级) 溶于无水乙醇 (A.R. 级) 形成均匀溶液, 然后将 AOT/水溶液与 TBOT/乙醇溶液混合, 并不断搅拌以控制混合速度, TBOT 迅速水解后得到白色 TiO₂ 悬浮液. 将 TiO₂ 粉离心、洗涤和干燥. 为了得到不同混晶结构的纳米 TiO₂ 粉, 将干燥后的 TiO₂ 粉在箱式电阻炉中程序控制升温, 升温速度为 2.5 °C/min, 并在所控温度下保温 3~4 h 得到样品 1~8(表 1).

用 Philips EM420 分析电子显微镜观察 TiO₂ 纳米粉的表面形貌和结构特征; 用日本理学 (Rigaku) D/max-rA 型 X 射线衍射仪测定 TiO₂ 纳米粉的 X-射线衍射谱, CuK_α 源, λ=0.15405 nm, 管电压 50 kV, 管电流 100 mA, 石墨单色器衍射束单色化; 用 TU-1900 双光束紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司) 测定紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱.

以浓度为 8 mg·L⁻¹ 的罗丹明 B 水溶液作为光催化对象, 催化剂的浓度为 0.5 g·L⁻¹, 测定 TiO₂ 的室温光催化活性. 功率为 400 W 的高压汞灯光垂直照射在反应液上, 光源与溶液的垂直距离为 20 cm. 磁力搅拌保证溶液浓度的均一性. 每隔 10 min 取少量溶液, 离心分离后, 取清液用紫外可见分光光度计测定其吸收光谱, 扫描范围为 200~500 nm.

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 粉的晶相结构和形貌

在不同热处理条件下得到的纳米 TiO₂ 粉的 XRD 图谱如图 1 所示. 对衍射峰的标识结果表明, 样品 1 为纯锐钛矿结构, 样品 8 为纯金红石结构, 样品 2~7 为不同金红石含量的锐钛矿和金红石的混晶结构. 根据 Scherrer 公式 $D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$ 可计算各样品的

晶粒大小, 其中 D 为晶粒的直径, β 为衍射峰的半高宽, θ 为衍射角, λ (=0.15405 nm) 为 X 射线波长. 根据 X-衍射谱中的锐钛矿 (101) 峰和金红石 (110) 峰的半高宽, 可计算出各样品的粒度 (表 2). 从表 2 可见, 所制备的 TiO₂ 粉的晶粒度为 19~45 nm, 且随着热处理温度的升高或热处理时间的延长, TiO₂ 粉的晶粒逐渐变大.

根据图 1 中锐钛矿相和金红石相的特征衍射峰, 由 Quantitative^[8] 公式

$$x_R = \frac{1}{1 + 0.8I_A/I_R}$$

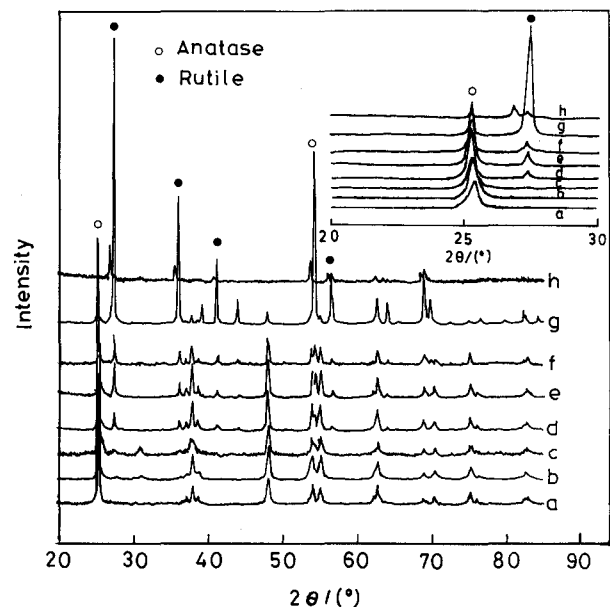


图 1 纳米 TiO₂ 粉的 X 射线衍射谱 (a~h 依次为样品 1~ 样品 8)

Fig.1 XRD patterns of nano-TiO₂ powders (a~h correspond to sample 1~8 in turn)

表 2 在不同热处理条件下得到的 TiO₂ 粉的粒径和金红石相的含量

Table 2 Crystalline sizes and mass percent of rutile phase in TiO₂ powders annealed at different conditions

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8
Crystalline-sizes/nm	19	21	21	34	33	28	41	45
IA:IR	Pure anatase	100 : 3.18	100 : 6.56	100 : 13.5	100 : 22.7	100 : 39.3	13.8 : 100	Pure rutile
X_R	0	3.08	6.16	11.9	18.53	28.2	87.9	100

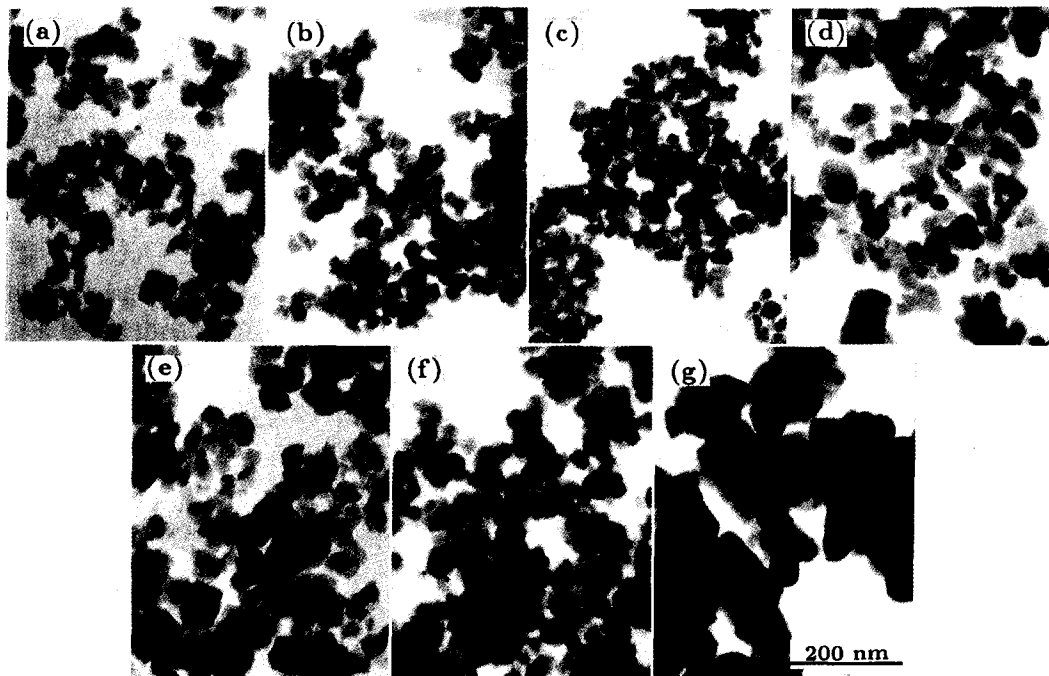


图2 不同条件下制备的 TiO_2 粉的透射电镜照片 (a~f 依次为样品 1~ 样品 7)

Fig.2 TEM images of TiO_2 powders prepared under different conditions (a~f correspond to sample 1~7 in turn)

可计算金红石相的质量分数, 其中 I_A 、 I_R 分别为锐钛矿相和金红石相特征衍射峰的强度 (表 2). 样品中金红石相的质量分数与热处理温度和热处理时间有关. 当热处理温度达到 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 锐钛矿的 TiO_2 开始向金红石结构转变. 在 $550\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$, 随着热处理温度的升高或时间的延长, 金红石相所占的质量分数逐渐增大, 得到金红石相质量分数为 $3.08\%\sim 87.9\%$ 的具有混晶结构的纳米 TiO_2 粉.

图 2 为在相同放大倍数下 TiO_2 粉的透射电镜观察结果. 随着热处理温度的升高和时间的延长, TiO_2 颗粒的尺寸逐渐增加. 当热处理温度升高到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时 (图 2g), 小尺寸颗粒消失. 由 TEM 照片计算出的颗粒平均大小, 从样品 1 (图 2a) 的 20 nm 逐渐增大到 41 nm , 与根据 XRD 谱计算出的晶粒尺寸基本相当, 说明颗粒基本上呈分散状态.

2.2 纳米 TiO_2 粉的光吸收特性和光催化活性

图 3 给出了纯锐钛矿结构的纳米 TiO_2 (样品 1) 和金红石相质量含量为 28.2% 混晶 TiO_2 (样品 6) 的 UV-Vis 光谱. 纯锐钛矿 TiO_2 在 330 nm 出现宽吸收峰 (曲线 a), 对应了锐钛矿 TiO_2 的禁带跃迁 ($E_g=3.2\text{ eV}$). 金红石相的能带宽度 ($E_g=3.0\text{ eV}$) 略窄于锐钛矿相, 对应吸收峰的波长略长. 混晶 TiO_2 的吸收峰发生分裂, 在 327 nm 和 333 nm 分别产生吸收峰 (曲线 b), 分别对应了锐钛矿和金红石 TiO_2 的禁带跃迁.

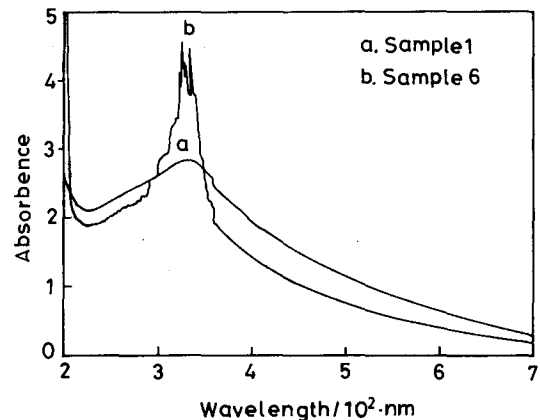


图3 纳米 TiO_2 样品 1 和样品 6 的紫外 - 可见吸收光谱

Fig.3 UV-Vis spectrum of TiO_2 with different crystalline structure for sample 1 and 6

以罗丹明 B 为有机污染物, 观察了混晶结构的 TiO_2 对罗丹明 B 的光催化降解反应, 其降解过程的动力学曲线在图 4 中给出. 可以看出, 不同组成混晶结构的 TiO_2 的光催化活性差异较大, 金红石相含量少于 28.2% 的混晶 TiO_2 (样品 1~6) 在 60 min . 内对罗丹明 B 的降解率达到 90% 以上; 其中样品 6 (金红石相的质量分数为 28.2%) 的光催化活性与纯锐钛矿

结构的 TiO₂ 粉相当, 在 60 min 内降解了 97% 罗丹明 B; 样品 7 的光催化活性较低, 在 60 min 内仅降解了 55% 的罗丹明 B.

从图 5 可见, 随着样品中金红石相含量的提高, 其光催化活性先是呈现降低的趋势, 而后迅速升高; 当金红石相质量百分比为 28.2% 附近时, 上升到最高点, 60 min 内对罗丹明 B 的光催化降解率达到 97%; 越过最高点后, 金红石相含量继续增多, 光催化活性又逐渐降低.

锐钛矿型和金红石型 TiO₂ 晶体都具有光催化活性, 其光催化能力在很大程度上取决于光生电子-空穴对的分离程度. 根据 TiO₂ 的光催化机理, 在光催化过程中 TiO₂ 颗粒表面吸附的氧能俘获光生电子生成氧负离子, 氧负离子再与 H⁺ 作用生成活性基

团 ·OOH, 基团 ·OOH 直接参与氧化分解有机物. 同时, 有机物在 TiO₂ 颗粒表面的预吸附是完成光催化反应的关键步骤^[9]. 与锐钛矿 TiO₂ 相比, 金红石型 TiO₂ 表面由于对 O₂ 及有机物的吸附能力较差, 而表现出光催化惰性^[9~11].

TiO₂ 从锐钛矿相向金红石相转变是个较为缓慢的过程, 是一种一级反应^[7] $C_a = C_a^0 e^{-kt}$, 其中 C_a 为 t 时刻时锐钛矿的含量, C_a^0 是零时刻时锐钛矿的含量, k 为反应速率常数, t 为保温时间. 由此式可见, 随着保温时间的延长, 锐钛矿含量减少, 金红石相含量增多. 当两相共存时, 在势能梯度的作用下, 锐钛矿相产生的空穴流向金红石, 但是电子不能. 所以锐钛矿结构中的电子与空穴复合的几率下降^[7]. 同时, 在锐钛矿向金红石相变的过程中, 随着相变的进行, 金红石相的含量逐渐提高, 锐钛矿结构 TiO₂ 粉结构缺陷的浓度逐渐增大. 这导致 TiO₂ 的费米能级降低, 锐钛矿结构费米能级的降低更有利于锐钛矿结构中的空穴向金红石方向流动, 有利于锐钛矿结构中的电荷分离, 从而使光催化活性提高^[12]. 但是随着金红石相含量的提高, 锐钛矿的表面活性位减少以及有机物在金红石表面的吸附能力大大降低使光催化效率降低. 这二个具有不同影响的因素竞争的结果使混晶结构的 TiO₂ 的光催化活性随着金红石相的增加呈现图 5 所示的变化趋势. 在本实验中, 出现增效作用的金红石相最佳含量为 28.2%.

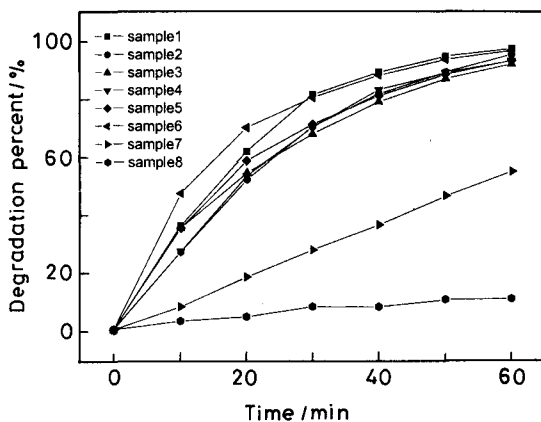


图 4 混晶结构 TiO₂ 对罗丹明 B 光催化降解的动力学曲线

Fig.4 Degradation kinetics of Rhodamine B by nano-TiO₂ with mixed anatase and rutile structure

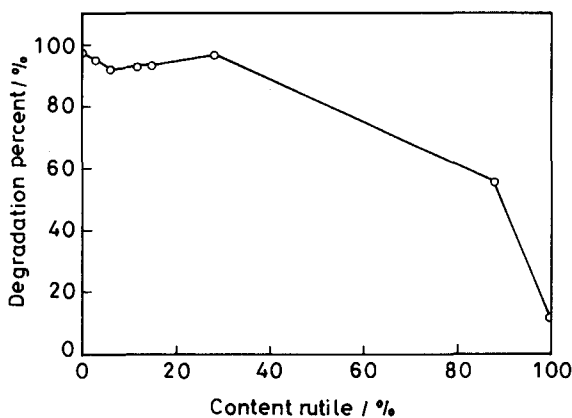


图 5 金红石相的质量百分比与罗丹明 B 的降解率之间的关系

Fig.5 Relationship between the content of rutile and the degradation percent of Rhodamine B

3 结 论

将钛酸四丁酯水解产物在 550~700 °C 温度范围内进行热处理, 可以得到一系列具有不同金红石含量的混晶结构的 TiO₂, 其紫外-可见吸收光谱表现出锐钛矿和金红石相的禁带跃迁. 这种混晶 TiO₂ 对罗丹明 B 的光催化降解活性与其晶相组成有关. 在混晶 TiO₂ 中, 金红石结构的存在有利于锐钛矿结构中的电荷分离, 使光催化活性提高; 但是随着金红石相含量增多, 金红石的光催化惰性使得光催化活性降低. 这两个因素共同作用的结果是, 金红石质量分数 28.2% 的混晶 TiO₂ 其光催化活性最高.

参 考 文 献

- 1 A.K.Datye, G.Riegel, J.R.Bolton, M.Huang, M.R.Prairie, *J. Solid State Chem.*, **115**, 236(1995)
- 2 T.Ohno, K.Sarukawa, K.Tokieda, M.Matsumura, *J. Catal.*, **203**, 82(2001)
- 3 R.R.Bacsa, J.Kiwi, *Appl. Catal. B Environ.*, **16**, 19(1998)
- 4 K.Tanaka, M.F.V.Capule, T.Hisanaga, *Chem. Phys. Lett.*, **187**, 73(1991)
- 5 G.Blondel, A.Harriman, D.Williams, *Solar Energy Mater.*, **9**, 217(1983)
- 6 F.X.Ye, A.Ohmori, *Surf. Coat. Technol.*, **160**, 62(2002)

- 7 B.Sun, P.G.Smirniotis, *Catalysis Today*, **88**, 49(2003)
- 8 R.A.Spurr, H.Myers, *Anal. Chem.*, **29**, 760(1957)
- 9 A.Fujishima, T.N.Rao, D.A.Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **1**, 1(2000)
- 10 A.Fujishima, T.N.Rao, *Pure. Appl. Chem.*, **70**, 2177 (1998)
- 11 A.L.Linsebigler, G.Q.Lu, J.T.Yates, *Chem. Rev.*, **95**, 735 (1995)
- 12 H.P.Maruska, A.K.Ghosh, *Solar Energy*, **20**, 443(1978)