

高分子网络凝胶法制备 TiO_2 复合粉体及光催化性能

管秀荣^{1,2}, 邵忠财², 田彦文¹, 孙 扬³

- (1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004;
2. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110168;
3. 辽宁省教育厅, 沈阳 110000)

摘要: 以 TiCl_3 为原料、过硫酸铵为引发剂, 采用高分子网络凝胶法制备 TiO_2 复合粉体, 利用 TEM 和 XRD 对纳米粉体表征。研究表明: 纯 TiO_2 和掺 Sn^{4+} 纳米粉体基本没发生团聚; La^{3+} 掺杂改性的催化剂为锐钛矿型 TiO_2 , 掺杂稀土镧会抑制 TiO_2 晶型的转变, 使晶型转变温度滞后。掺杂 Sn^{4+} 和 La^{3+} 能够有效抑制光生电子和空穴的复合, 从而提高催化剂活性。

关键词: 高分子网络凝胶; 二氧化钛; 光催化

中图分类号: TB 383 文献标识码: A

Preparation of TiO_2 composite powder by polymer network gel method and their photocatalysis performance

GUAN Xiu-rong^{1,2}, SHAO Zhong-cai², TIAN Yan-wen¹, SUN Yang³

- (1. School of Materials and Metallurgy, Northeast University, Shenyang 110004, China;
2. School of Environmental and Chemical Engineering; Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China;
3. Department of Education of Liaoning Province, Shenyang 110000, China)

Abstract: With TiCl_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ as original material, TiO_2 was produced with polymer network gel method. The characteristics of nanopowder were measured by XRD and TEM. The results show that pure TiO_2 and composite powder with Sn^{4+} can not unite, and the TiO_2 catalyzer doped with La^{3+} belongs to anatase type. Doping La^{3+} depresses the crystallographic transformation of TiO_2 and postpones the transformation temperature. Doping with Sn^{4+} and La^{3+} metal ions can improve the activity, because ions restrain the combination of photoelectron and cavity.

Key words: polymer network gel; titanium dioxide; photocatalysis

水污染已成为环境污染的一个重要来源, 而纳米粒子如 TiO_2 , ZnO 和 SnO_2 在光照下产生强烈的氧化作用, 可把染料废水中许多难分解有毒、有害污染物氧化成 CO_2 和 H_2O 等无机物, 分解速度快, 除净度高, 应用前景广阔。其中 TiO_2 化学性质稳定、难溶、无毒、成本低, 被广泛用于光催化处理多种有机废水^[1-4]。纯 TiO_2 的光催化反应对光的利用率较低。研究表明, 在

TiO_2 中掺杂适量的不同金属离子, 可以降低电子-空穴对的复合几率, 同时提高表面羟基位的数量, 改善光催化效率。纳米 TiO_2 的液相制备方法主要有硫酸钛水解法、溶胶-凝胶法^[5]、微乳液法^[6]、水热法和沉淀法^[7]等。邵忠宝等^[8]用高分子网络凝胶法制备 ZnO 粉料, 粉料的粒度为 5~15 nm。在此, 本文作者采用高分子网络凝胶法制备 TiO_2 复合光催化剂, 并考察其性能。

1 实验

1.1 实验仪器与样品

实验仪器为：电子恒温水浴锅，DK-98-1型；真空干燥箱，876-型；紫外灯，功率10W；721型分光光度计。

实验样品为：三氯化钛，化学纯；丙烯酸胺，分析纯；N-N'-亚甲基双丙烯酰胺，化学纯；过硫酸铵，分析纯。

1.2 催化剂的制备

以体积比 $V(\text{TiCl}_3):V(\text{H}_2\text{O})=1:5$ 配成 Ti^{3+} 溶液，放入烧杯中，边搅拌边慢慢滴加浓硝酸，直至溶液呈无色透明溶液为止。称取一定质量配比的单体和网络剂，加入到上述溶液中，加热搅拌至全溶后，再将适量的不同金属离子(Sn^{4+} 和 La^{3+})单一或复合加入其中，制配成掺6% Sn(摩尔分数，下同)、掺1% La和共掺1% Sn与1% La的溶液，在引发剂(过硫酸铵)的作用下，于75℃聚合1.5h呈乳白色凝胶。焙烧后研磨，得复合光催化剂。

1.3 光催化实验

光催化实验在自行设计的光反应器中进行，使用紫外灯作为激发光源，以大红染料的脱色率评价复合光催化剂的光催化活性，染料浓度为40mg/L。复合光催化剂经研磨后放入染料溶液中，超声分散10min，使催化剂分散均匀。在室温下，控制搅拌速度使催化剂悬浮于反应溶液中，紫外灯照射10min开始计时，以后每10min取1次样品，离心分离后取上清液过滤。利用721分光光度计在最大波长下测其吸光度(A)，脱色率 η 按下式计算：

$$\eta = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中 A_0 为起始溶液的吸光度； A_t 为 t 时刻溶液的吸光度。

1.4 复合光催化剂的表征

采用日本 JEM-2000EX 型透射电镜表征复合粉体的形态和晶粒粒径，扫描加速电压为160kV。物相分析采用 D/max-RBX 型 X 射线衍射仪检测，晶粒粒径用 Scherrer 公式计算，计算公式为：

$$D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$$

式中 K 取 0.89， $\lambda=0.1541 \text{ nm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 纳米粉体的表征

2.1.1 纳米粉体的 TEM 分析

图1(a)和1(b)所示分别为纯 TiO_2 和掺6% Sn^{4+} 的 TiO_2 复合材料的透射电镜照片。由图1可见，所制得纯 TiO_2 和 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂粒径均匀且较小，近似球形，分散性好，粒径分布范围为10~20nm，粒子基本没有发生团聚。

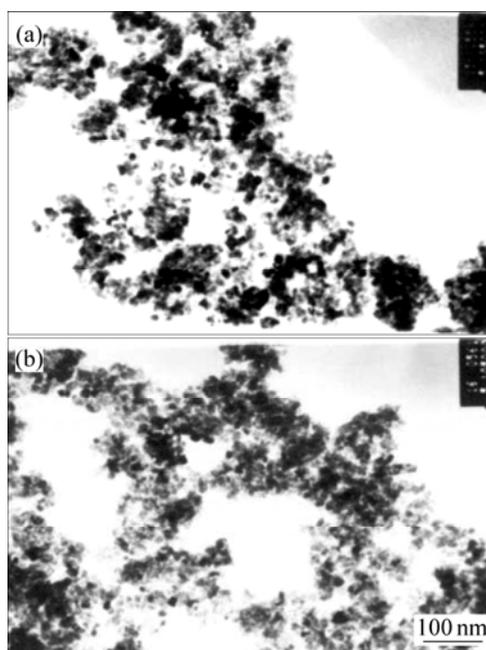


图1 TiO_2 和 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 的 TEM 像

Fig.1 TEM micrographs of TiO_2 and $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$: (a) Pure TiO_2 ; (b) $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$

2.1.2 纳米粉体的 XRD 分析

图2和图3所示分别为于500℃焙烧所得纯 TiO_2 和掺6% Sn^{4+} TiO_2 的 XRD 衍射谱。由图2和图3可以看出，XRD 特征峰比较尖锐，说明其结晶性能好。图3中有金红石型 TiO_2 衍射峰出现，而在图2中没有金红石型 TiO_2 衍射峰，表明锡的掺杂使 TiO_2 晶型转变温度提前。由于 Sn^{4+} 进入 TiO_2 晶格，致使在复合粉体中检测不到 SnO_2 晶体结构的 XRD 征峰。

图4~6所示分别为300，500和700℃时焙烧掺1% La^{3+} 所得复合粉体的 XRD 曲线。

由图4可见，在300℃以下，已经有锐钛矿型 TiO_2 微晶生成，但晶体发育程度较低，尚有无定型态 TiO_2 存在。比较图4~6可见，衍射峰宽度随着焙烧温度升

高而减小, 衍射峰逐渐尖锐, 表明晶型越来越完整; 各衍射峰的位置与锐钛矿型基本吻合, 可知在 300, 500 和 700 °C 焙烧所得粉体均为锐钛矿型晶体。

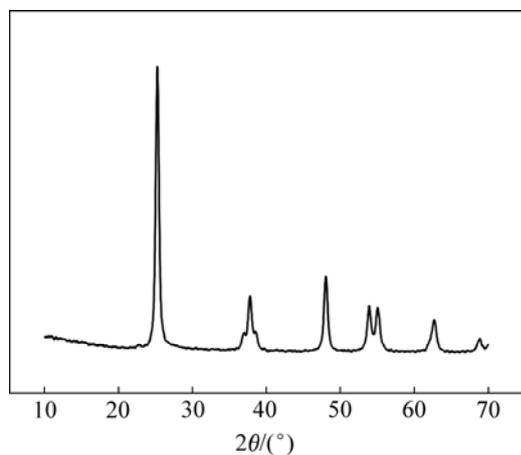


图 2 纯 TiO₂ 的 XRD 谱

Fig.2 XRD pattern of pure TiO₂

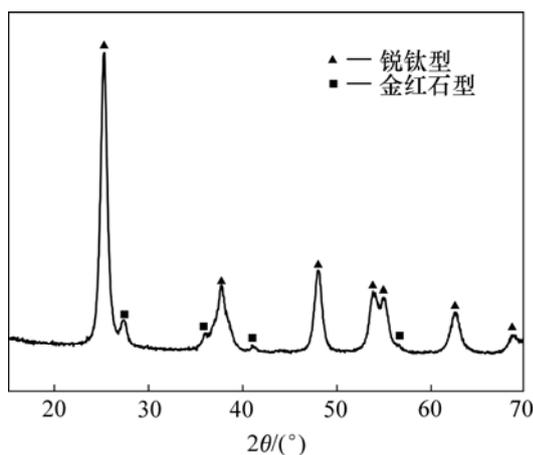


图 3 掺 6% Sn⁴⁺ TiO₂ 的 XRD 谱

Fig.3 XRD pattern of TiO₂ doped with 6% Sn⁴⁺

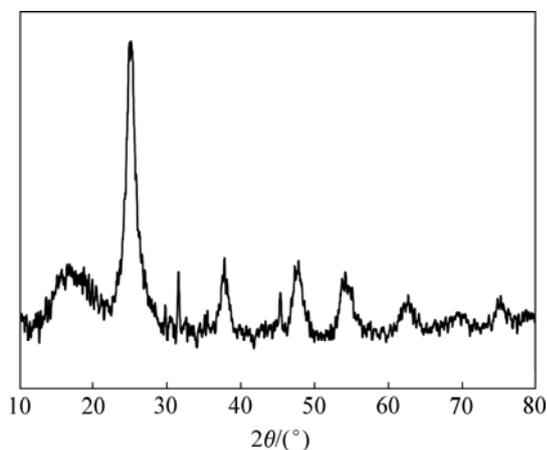


图 4 于 300 °C 焙烧所得复合粉体的 XRD 谱

Fig.4 XRD pattern of TiO₂ composite powder sintered at 300 °C

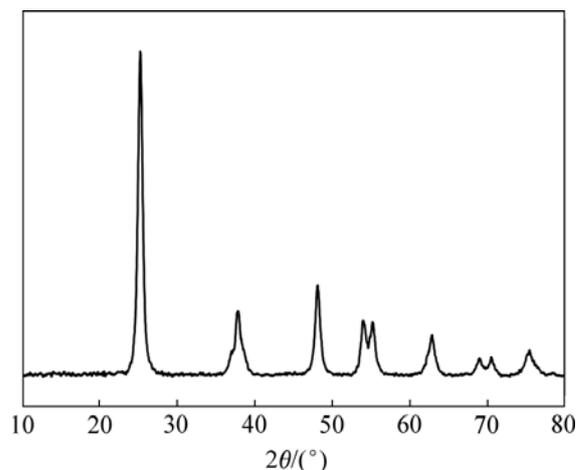


图 5 于 500 °C 焙烧所得复合粉体的 XRD 谱

Fig.5 XRD pattern of TiO₂ composite powder sintered at 500 °C

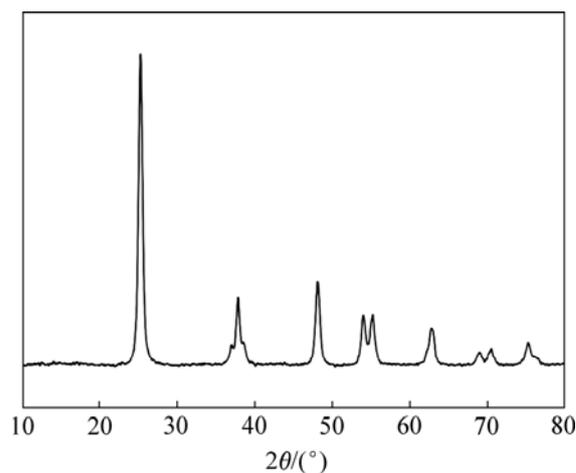


图 6 于 700 °C 焙烧所得复合粉体的 XRD 谱

Fig.6 XRD pattern of TiO₂ composite powder sintered at 700 °C

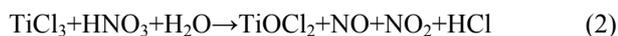
由图 6 可见, 于 700 °C 焙烧后 TiO₂ 仍然没有金红石型晶体出现。说明 La 掺杂大大抑制了锐钛矿型向金红石型的结构相变, 使相变温度显著提高。La 抑制 TiO₂ 晶型转变作用是由于 La³⁺ 部分取代锐钛矿晶格上 Ti⁴⁺, 提高了锐钛矿型转变为金红石型的温度。在实验掺杂范围内, La 的引入并没有形成新的物相。

由 Scherrer 公式估算纯 TiO₂、掺 Sn⁴⁺ 的 TiO₂ 的平均粒径分别为 16 nm 和 11 nm。掺 La³⁺ 的 TiO₂ 于 300, 500 和 700 °C 焙烧后粉体平均粒径分别为 7, 12 和 14 nm。可见, 掺杂 Sn⁴⁺ 和 La³⁺ 可以使粉体平均粒径变小。随着焙烧温度升高, 掺 La³⁺ TiO₂ 的平均粒径逐渐增大。这是因为温度升高, 晶粒长大。

2.2 制备条件对 TiO₂ 光催化性能的影响

2.2.1 不同氧化剂的影响

分别选浓硝酸和双氧水作氧化剂氧化 Ti³⁺, 所得粉体催化活性如图 7 所示。可以看出, 在相同时间内, 使用硝酸作氧化剂所得粉体催化活性明显高于使用双氧水作氧化剂所得粉体的催化活性。硝酸氧化 Ti³⁺ 为 TiO²⁺, 反应方程式为:



TiO²⁺ 在加热时水解生成 TiO₂。控制合适的酸度, 形成致密的高分子网络, 得到分散性好的 TiO₂ 粉体, 具有大的比表面积, 因而具有较高的催化活性。双氧水氧化 Ti³⁺ 为 TiO²⁺, 离子反应方程式为:



在反应过程中有 H⁺ 生成, 溶液酸度增加, 形成的凝胶干燥后很容易生成红色硬结, 分散性不好, 比表面积小, 导致催化活性低。

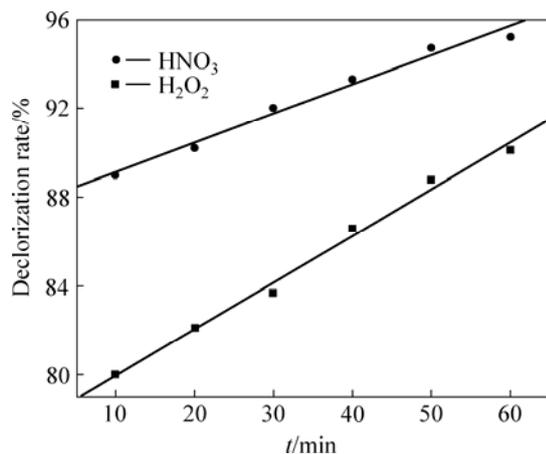


图 7 不同氧化剂下粉体的脱色率曲线

Fig.7 Decolorization rate of catalysts prepared by different oxidants

2.2.2 焙烧时间的影响

由热重-差热分析确定干凝胶的烧结温度为 500 °C, 将 5 份同质量的干凝胶在 500 °C 分别焙烧 1, 2, 3, 4 和 5 h, 用焙烧后的粉体进行光催化实验, 光催化时间为 30 min, 焙烧时间对催化剂活性的影响如图 8 所示。由图 8 可见, 随焙烧时间延长, 粉体催化活性提高, 焙烧 3 h 时, 粉体催化活性最高, 当焙烧时间超过 3 h, 所得粉体催化活性反而下降。这是因为焙烧时间不足, 部分前驱体仍然以无定型态存在, 另有部分前驱体即使形成锐钛矿型晶体, 晶体发育也不完整, 所以, 光催化效果不好; 延长焙烧时间, 晶体发育越来越完整, 其脱色率也随之提高; 继续延长焙烧

时间, 粉体的平均粒径逐渐增大, 导致脱色率下降。这里取焙烧时间为 2~3 h, 具体时间要根据前驱体的量来确定。

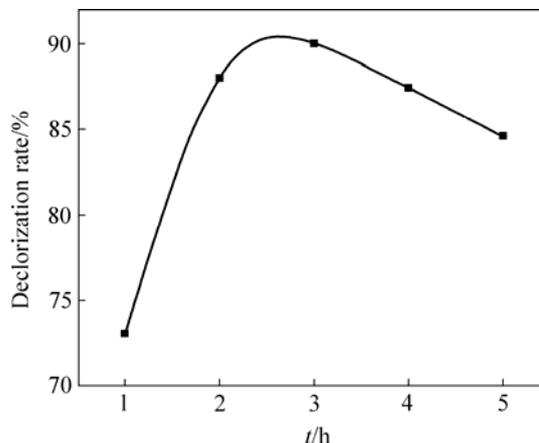


图 8 焙烧时间对催化剂脱色率的影响

Fig.8 Effect of heat treatment time on decolorization rate of catalysts

2.3 掺杂对光催化活性的影响

单掺 Sn 的最佳掺杂量为 6%, 单掺 La 的最佳掺杂量为 1%, 根据前人实验经验, 本文选择单掺 6% Sn、单掺 1% La 和共掺 1% Sn 与 1% La 制备纳米粉体^[9], 并考察其光催化活性。图 9 所示为纯 TiO₂、掺杂过渡金属 Sn、稀土元素 La 和共掺杂的催化剂对光催化性能的影响。

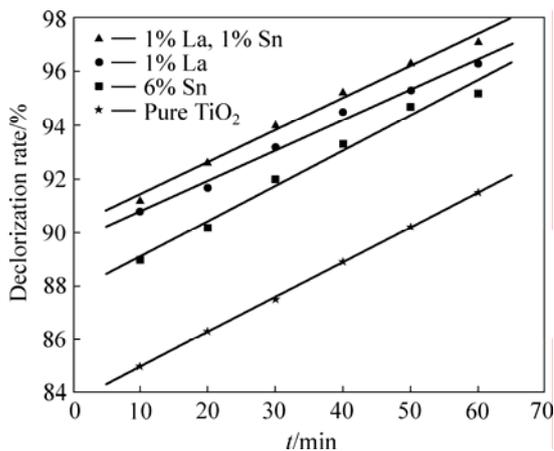


图 9 双元素掺杂 TiO₂ 对染料的脱色率的影响

Fig.9 Effect of TiO₂ doped with double elements on decolorization rate

紫外光激发 TiO₂ 产生的光生电子从其较高的导带迁移至 SnO₂ 的较低的导带; 空穴的运动方向与电子的运动方向相反, 光生空穴则从 SnO₂ 的价带迁移至

TiO₂ 的价带, 实现了电子和空穴的良好分离, 提高了反应速率。由于 La³⁺和 Ti⁴⁺电荷不等, La³⁺替代 Ti⁴⁺引起电荷不平衡。为保持电中性, 氢氧根将替代氧离子。氢氧根可以与光生空穴反应, 生成活性羟基。可见, 掺 Sn 可以增加光生电子和空穴, 掺 La 能够减少光生电子和光生空穴复合, 提高电子和空穴向界面的迁移数量, 提高催化剂的催化活性。

3 结论

1) La³⁺能抑制 TiO₂ 由锐钛矿型向金红石型转变, 而 Sn⁴⁺能促进 TiO₂ 由锐钛矿型向金红石型转变。

2) 硝酸作氧化剂比双氧水更能提高催化剂活性; 前驱体的焙烧时间为 2~3 h, 可制得粒径在 20 nm 以内的 TiO₂ 粉体。

3) 掺杂过渡金属 Sn 和稀土元素 La 均能提高催化剂活性。

REFERENCES

- [1] MAHMOUD M G, WANG Rong-guang. Influence of ultraviolet light irradiation on corrosion behavior of weathering steel with and without TiO₂-coating in 3 mass% NaCl solution[J]. Scripta Materialia, 2005, 53(11): 1303-1308.
- [2] GUPTA A K, PAL A, SAHOO C. Photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspensions using Ag⁺ doped TiO₂[J]. Dyes and Pigments, 2006, 69(3): 224-232.
- [3] RUIZ A M, CORNET A, MORANTE J R. Performances of La-TiO₂ nanoparticles as gas sensing material[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 111/112(11): 7.
- [4] NGUYEN V N H, AMAL R, BEYDOUN D. Photocatalytic reduction of selenium ions using different TiO₂ photocatalysts[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(21): 5759-5769.
- [5] LEE J H, YANG Y S. Effect of HCl concentration and reaction time on the change in the crystalline state of TiO₂ prepared from aqueous TiCl₄ solution by precipitation[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(16): 3573-3574.
- [6] 施利毅, 李春忠, 房鼎业. 二氧化钛超细粒子的制备及其光催化降解含酚溶液[J]. 华东理工大学学报, 1998, 24(3): 292-294.
- SHI Li-yi, LI Chun-zhong, FANG Ding-ye. Photocatalytic destruction of phenol with ultrafine titania particles photocatalytic destruction of phenol with ultrafine titania particles[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1998, 24(3): 292-294.
- [7] 曹爱红, 蓝心仁, 袁启明. 沉淀法制备 TiO₂ 纳米粉体的研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(增刊): 83-85.
- CAO Ai-hong, LAN Xin-ren, YUAN Qi-ming. Preparation of TITANIA nano-powder by precipitation[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(Suppl): 83-85.
- [8] 邵忠宝, 李国荣. 高分子网络凝胶法制备纳米 ZnO 粉料[J]. 材料研究学报, 2001, 15(6): 681-685.
- SHAO Zhong-bao, LI Guo-rong. Preparation of nanometer-sized zinc oxide powder by polyacrylamide gel method[J]. Chinese Journal of Material Research, 2001, 15(6): 681-685.
- [9] 管秀荣. 纳米 TiO₂ 高分子网络凝胶法的制备及应用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2007: 24, 35.
- GUAN Xiu-rong. Research of preparation and application of nano-TiO₂ by polymer network gel method[D]. Shenyang: Northeastern University, 2007: 24, 35.

(编辑 陈灿华)