

文章编号: 1004 - 0609(2004)05 - 0831 - 05

## 纳米 TiO<sub>2</sub> 的燃烧合成及其光催化性能<sup>①</sup>

于永丽<sup>1</sup>, 翟秀静<sup>2</sup>, 符岩<sup>2</sup>, 姚广春<sup>2</sup>

(1. 东北大学 理学院, 沈阳 110004; 2. 东北大学 材料冶金学院, 沈阳 110004)

**摘要:** 以 TiOSO<sub>4</sub> 为原料, 加入燃烧剂, 采用燃烧合成法制备了纳米 TiO<sub>2</sub>; 考察了燃烧剂的种类、燃烧剂的加入量、pH 值、点火温度、煅烧时间等对产物的影响; 以甲基橙溶液为实验对象, 研究了该 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能。结果表明: 以柠檬酸为燃烧剂, 当 TiO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和柠檬酸的摩尔比为 9: 15, 溶液 pH > 5, 点火温度为 550 °C 时合成 TiO<sub>2</sub>。XRD 测试表明, 合成产物为单一锐钛矿型, 晶体粒度为 14.8 nm; TEM 测试表明, 产品粒度分布均匀; 当用高压汞灯照射 2 h 时, 甲基橙的降解率为 91%。

**关键词:** 二氧化钛; 光催化; 燃烧合成; 纳米

中图分类号: O 643; X 5

文献标识码: A

## Combustion synthesis of nanosized titania and its photocatalytic activity

YU Yong-li<sup>1</sup>, ZHAI Xiur-jing<sup>2</sup>, FU Yan<sup>2</sup>, YAO Guang-chun<sup>2</sup>

(1. Science School, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** Nanosized titania was synthesized by combustion process by using TiOSO<sub>4</sub> as raw material and citric acid as fuel. Preparing conditions were studied, such as fuels, amount of fuels, pH value, ignition temperature, calcinations time, etc. The results show that when molar ratio of Ti to citrate is 9: 15 then pH > 5 and ignition temperature is 550 °C, TiO<sub>2</sub> is prepared. XRD tests show that the products are anatase and the crystallite size is 14.8 nm, and TEM tests indicate that the powders are uniform. Photocatalytic activity was carried out. After the solution of cymene orange is illuminated for 2 h with UV lamp as light source, degradation efficiency of the solution is 91%.

**Key words:** titania; photocatalytic; combustion synthesis; nanosized

目前, 纳米 TiO<sub>2</sub> 被广泛地用于化工、环保、医药卫生、电子工业等领域<sup>[1, 2]</sup>。由于纳米 TiO<sub>2</sub> 具有无毒、化学稳定性高、可吸收紫外线等特点, 作为光催化剂可以降解大气和水中的有毒有害物质, 因此被广泛应用于环保领域, 近几年来尤为引人注目<sup>[3, 4]</sup>。TiO<sub>2</sub> 的光催化性能和 TiO<sub>2</sub> 的制备方法有很大关系, 目前, TiO<sub>2</sub> 的制备方法主要有气相法<sup>[5]</sup>、液相法<sup>[6, 7]</sup>和溶胶凝胶法<sup>[8, 9]</sup>等。以上方法

各有特点, 可用于制备不同性质和用途的 TiO<sub>2</sub>。在此, 本文作者采用了一种新的合成方法—燃烧合成法制备纳米 TiO<sub>2</sub>。

燃烧合成是利用化学反应自身放热制备材料的新技术<sup>[10-13]</sup>。自 20 世纪 90 年代以来, 人们用有机物燃烧合成氧化物粉末。该方法基本过程为: 在金属硝酸盐的水溶液中加入适量有机物, 加热, 溶液发生沸腾、浓缩、冒烟、起火迅速燃烧, 最后得到

① 收稿日期: 2003 - 08 - 07; 修订日期: 2003 - 12 - 18

作者简介: 于永丽(1962 -), 女, 副教授。

通讯作者: 于永丽, 副教授; 电话: 024 - 83678296; E-mail: YU Yongli@163.com

氧化物粉末。在此过程中，作为氧化剂的硝酸盐和作为还原剂的有机物发生强烈的氧化还原反应，燃烧产生大量的气体，可获得颗粒细小、高比表面积 的粉体。在此，本文作者以  $TiOSO_4$  为原料，有机酸为燃烧剂，成功地合成了纳米  $TiO_2$ 。对于合成的  $TiO_2$ ，以甲基橙为研究体系，进行了光降解性能实验。

## 1 实验

### 1.1 纳米 $TiO_2$ 的合成与表征

称取一定量  $TiOSO_4$  固体，加水加热溶解，向溶液中滴加浓氨水，溶液中出现白色絮状沉淀，调溶液  $pH=7$ ，此时溶液呈现糊状。将沉淀反复洗涤过滤，直至滤液中无  $SO_4^{2-}$  为止。用稀  $HNO_3$  溶解该沉淀，得到  $TiO(NO_3)_2$  溶液。

向  $TiO(NO_3)_2$  溶液中加入一定量柠檬酸溶液，调节溶液  $pH>5$ ，将溶液加热至一定温度，溶液发生燃烧反应，得到蓬松的  $TiO_2$  粉体。

采用日本理学 D/MAX-RB X 射线衍射仪研究合成粉体的物相，按 Scherrer 公式用半高宽化法计算平均晶粒尺寸。用 EM400T 透射电子显微镜观察颗粒形貌，其样品制备为：将  $TiO_2$  粉体放于乙醇溶剂中，超声震荡分散，然后用铜网捞出。用 Nicolet 510P 红外光谱仪表征其红外透射性。

### 1.2 $TiO_2$ 的光催化性能实验

配制 20 mg/L 的甲基橙溶液，加入  $TiO_2$  粉体，使其浓度为 0.5 g/L，调整溶液的 pH 值，将该混合溶液放于烧杯中，烧杯置于流动自来水浴中，保持反应溶液温度，用磁力搅拌器搅拌。用 250 W 高压汞灯在溶液上部 15 cm 处照射，每隔一定时间取样，样品经离心分离，取上层清液测定甲基橙溶液的吸光度。吸光度用 6010 紫外可见分光光度计在  $\lambda=480$  nm 处测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 燃烧剂的选择

选择尿素、柠檬酸、三乙醇胺、甘氨酸进行实验，各种燃烧剂的加入量为按所发生化学反应理论计算应加入量的 2 倍。当选用柠檬酸为燃烧剂时，所得产物外观最为蓬松，颜色均匀。以尿素和柠檬酸为燃烧剂所得的产物，结果如图 1 所示。从图 1

可以看出：用尿素作燃烧剂，所得  $TiO_2$  主要为金红石型，晶粒尺寸为 40 nm；以柠檬酸为燃烧剂时， $TiO_2$  主要以锐钛型存在，晶粒尺寸为 20 nm。据报道，作为光催化剂，锐钛型  $TiO_2$  的反应活性高于金红石型<sup>[14, 15]</sup>。因此，选择柠檬酸作为燃烧剂。

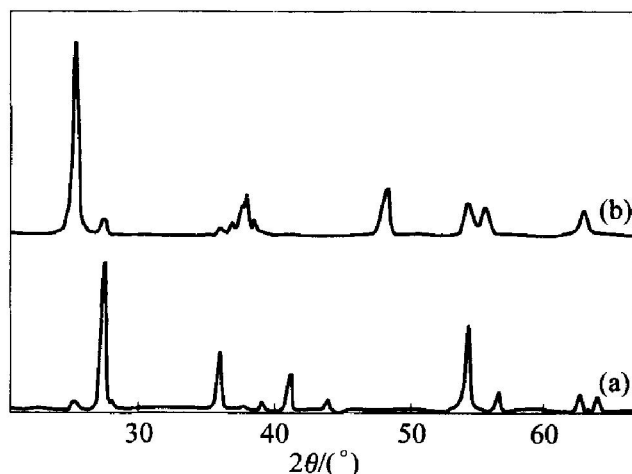


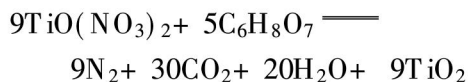
图 1 不同燃烧剂时产物的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of products with different fuels  
(a) —Urea; (b) —Citric acid

$TiO_2$  的金红石型比锐钛型稳定，将锐钛型  $TiO_2$  在高温下处理，可转变为金红石型。当以柠檬酸作燃烧剂时， $TiO_2$  主要是锐钛型，以尿素作燃烧剂时， $TiO_2$  主要是金红石型，说明以柠檬酸作燃烧剂时燃烧合成的温度低于以尿素作燃烧剂时的温度。同时，由于以柠檬酸作燃烧剂时产生的气体量大于以尿素作燃烧剂时产生的气体量，所以产物更加蓬松，颗粒更加细小。

### 2.2 燃烧剂加入量

按照推进剂热化学理论，以柠檬酸为燃料， $TiO(NO_3)_2$  为氧化剂时，合成  $TiO_2$  的反应如下：



即  $TiO(NO_3)_2$  和柠檬酸的反应摩尔比为 9: 5。据此，改变反应摩尔比为 9: 1, 9: 2.5, 9: 5, 9: 10, 9: 15, 9: 20 进行实验。当反应摩尔比为 9: 1, 9: 2.5 和 9: 5 时，产物外观不蓬松，颜色不均匀。当反应摩尔比大于 9: 5 时，外观蓬松，颜色均匀。对后 3 个样品进行 X 射线衍射分析，产物晶粒尺寸结果见表 2。从表 2 可以看出，增加柠檬酸加入量可使产品  $TiO_2$  的粒度减小。其减小的原因可认为是由于随着柠檬酸加入量的增多，生成了更多的气体，这有利于粉体粒度更加细小。但是，当增

加柠檬酸加入量时,一方面会由于富燃料使体系的燃烧温度升高,不利于锐钛型 TiO<sub>2</sub> 的生成;另一方面,会使最后 TiO<sub>2</sub> 产品中有更多的有机物残留,为除去有机物,需煅烧更长时间。该实验选择 TiO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和柠檬酸的摩尔比为 9:15。

表 1 柠檬酸加入量对 TiO<sub>2</sub> 粒度的影响

Table 1 Effect of citric acid amount on crystallite size

$n(\text{TiO}(\text{NO}_3)_2) / n(\text{citric acid})$	TiO <sub>2</sub> crystallite size/nm
9:10	20.2
9:15	14.8
9:20	11.8

### 2.3 pH 的影响

TiO<sup>2+</sup> 在水中极易水解,生成 TiO(OH)<sub>2</sub> 沉淀。TiO(OH)<sub>2</sub> 的  $K_{sp} = 1 \times 10^{-29}$ , 为防止 TiO<sup>2+</sup> 的水解,溶液中[H<sup>+</sup>]应大于 1 mol/L。因此,当以尿素等作为燃烧剂时,溶液中[H<sup>+</sup>]均需大于 1 mol/L,即溶液保持强酸介质。但是,当以柠檬酸作燃烧剂时,由于柠檬酸可以和 TiO<sup>2+</sup> 络合,因此,增大溶液的 pH 值,不会有 TiO(OH)<sub>2</sub> 沉淀产生,溶液的 pH 值可任意调节。

向 TiO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中加入柠檬酸后,用氨水调节溶液的 pH 分别为 1、3、5、7、10。当 pH ≥ 5 时,燃烧所得产物外观好, X 射线衍射检测结果表明样品均为单一锐钛型,粒度为 14.8 nm。pH = 7 时, TiO<sub>2</sub> 的 TEM 像如图 2 所示。由图 2 可见,样品粒度为 10~20 nm, 分布均匀,和 XRD 的检测结果相符合。样品选区电子衍射谱如图 3 所示,计算各衍射环对应晶面的面间距  $d$  值,和锐钛型 TiO<sub>2</sub> 的标准  $d$  值相同,证明所制样品是锐钛型 TiO<sub>2</sub>。

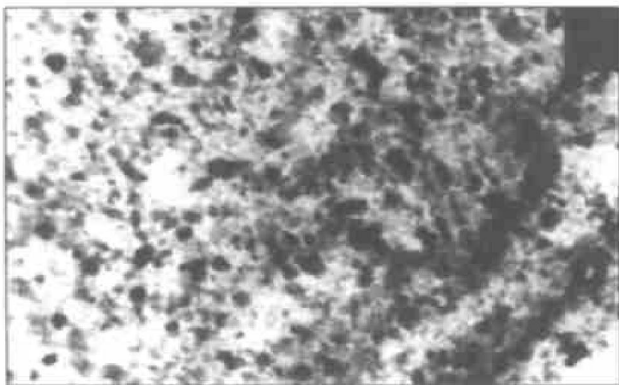


图 2 产物的 TEM 像(放大 10 万倍)

Fig. 2 TEM photograph of product

### 2.4 点火温度的选择

对于 TiO<sub>2</sub> 粉体,点火温度高,有可能使其发生由锐钛型向金红石型的转变。分别控制点火温度为 550、600、650 °C,样品的 XRD 谱如图 4 所示。提高点火温度,有金红石型产品生成。实验中控制温度为 550 °C。

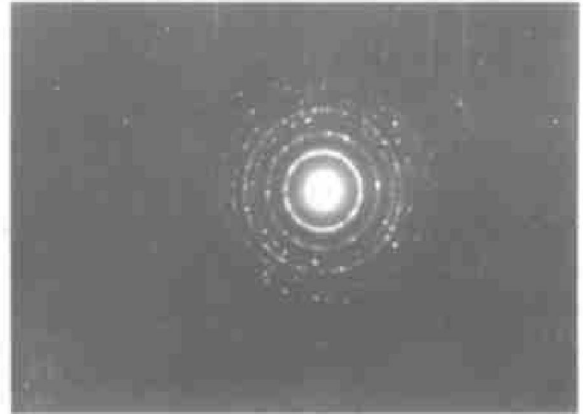


图 3 产物的电子衍射谱

Fig. 3 Selected area electron diffraction of product

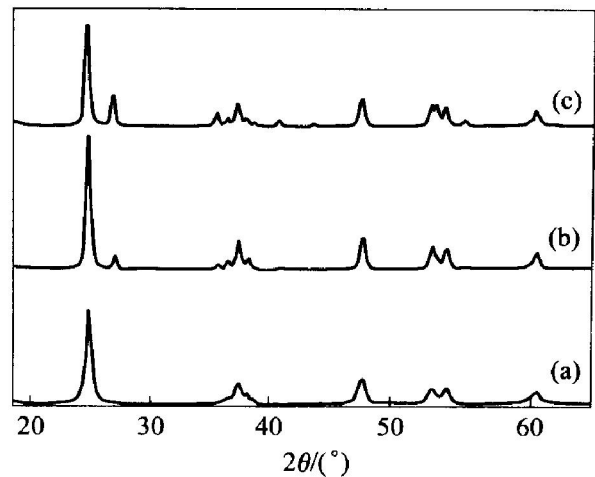


图 4 不同点火温度时产物的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of products at different ignition temperatures (a) —550 °C; (b) —600 °C; (c) —650 °C

### 2.5 煅烧温度和煅烧时间的选择

一般来讲,提高煅烧温度及延长煅烧时间会使粉体晶型更好,结晶度更高。同时,煅烧会使过量的燃烧剂分解、氧化而除去。但是,对于 TiO<sub>2</sub> 粉体,高温煅烧有可能使其发生锐钛型向金红石型的转变,所以必须选择适当的温度。选择在 600 °C 时分别煅烧 1、2、3 h,从样品的 XRD 谱可以看出,3 个样品中 TiO<sub>2</sub> 都是锐钛型,没有金红石型出现。

对以上 3 个样品,还进行了红外分析,红外谱如图 5 所示,谱图中 3 400 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是有机

物中—OH的吸收峰, 1 650 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是> C = O的吸收峰, 450 cm<sup>-1</sup>处的吸收由TiO<sub>2</sub>引起, 2 350 cm<sup>-1</sup>处的峰是杂峰, 由空气中CO<sub>2</sub>引起。由图5可见, 延长煅烧时间, 有机物的吸收峰逐渐减弱, 表明煅烧有利于有机物的除去。

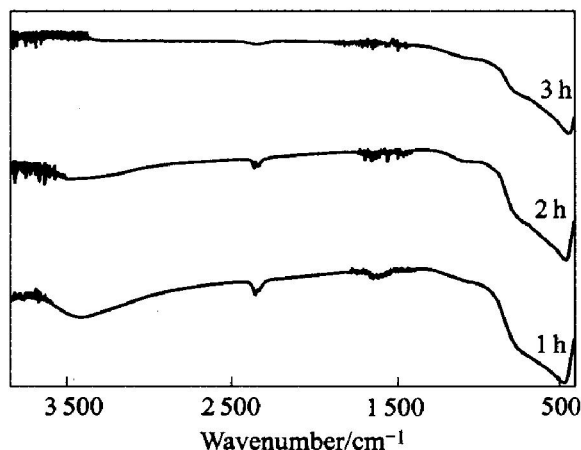


图5 不同煅烧时间产物的红外谱

Fig. 5 IR spectra of products at different calcination durations

### 2.6 TiO<sub>2</sub> 光催化性能实验

配制 20 mg/L 甲基橙溶液, 以高压汞灯照射, 测量不同时间甲基橙溶液的吸光度, 考察在未加入TiO<sub>2</sub>时, 紫外光对甲基橙的降解情况。另配一份 20 mg/L 甲基橙溶液, 加入 TiO<sub>2</sub> 使其浓度为 0.5 g/L, 以高压汞灯照射进行光降解实验。以降解率对降解时间作图, 结果如图 6 所示。降解率  $D = (A_0 - A) / A_0$  ( $A_0$  为未加入 TiO<sub>2</sub> 时任一时间甲基橙溶液的吸光度;  $A$  为加入 TiO<sub>2</sub> 时同一时间甲基橙溶液的吸光度)。由图 6 可见, 当降解 2 h 时, 降

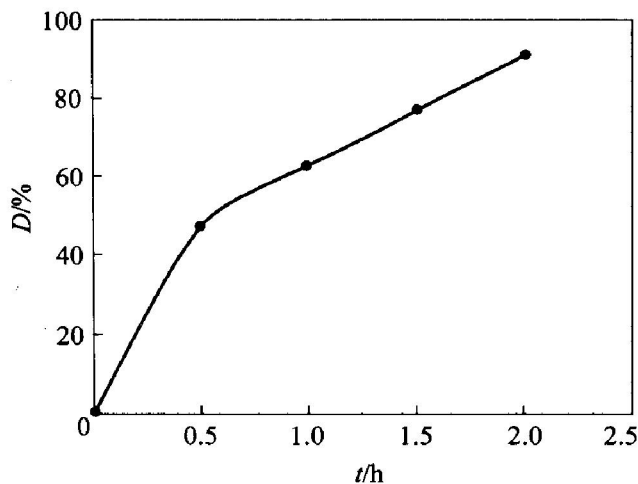


图6 甲基橙降解率与时间的关系

Fig. 6 Curve of cymene orange degradation vs time

解率为 91%, 降解基本完成。考察甲基橙降解的动力学曲线, 以  $-\ln A$  对  $t$  作图(见图 7), 曲线方程为:  $-\ln A = -1.17t + 0.315$ , 相关系数  $r = 0.9897$ , 表明降解速率符合一级动力学方程。

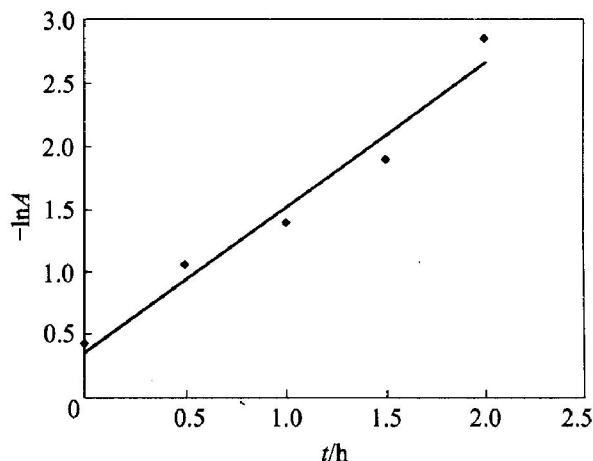


图7 甲基橙降解动力学曲线

Fig. 7 Degradation rate of cymene orange

### 3 结论

1) 以柠檬酸为燃烧剂, 当 TiO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和柠檬酸的摩尔比为 9: 15, 溶液 pH > 5, 控制点火温度为 550 °C 时, 燃烧合成, 得到的 TiO<sub>2</sub> 为单一锐钛矿型, 粒度 14.8 nm, TEM 像显示产品粒度分布均匀。

2) 以合成 TiO<sub>2</sub> 为光催化剂, 以高压汞灯为光源, 降解甲基橙溶液, 光照 2 h, 甲基橙的降解率达 91%, 降解速率符合 langmuir 一级动力学方程, 反应速率常数为 0.019 5 min<sup>-1</sup>。

3) 实验原料价廉易得, 工艺设备简单, 实验条件容易控制, 为 TiO<sub>2</sub> 的工业化生产进行了有益的探索。

### REFERENCES

[1] 钱丽萍, 刘奎仁, 魏绪钧. 半导体光解水制氢的研究 [J]. 材料与冶金学报, 2003, 2(1): 10-15.  
 QIAN Li-ping, LIU Kui-ren, WEI Xu-jun. Research progress of hydrogen production from water by photodecomposition [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2003, 2(1): 10-15.

[2] 黄琮, 王良焱, 徐悦华, 等. 表面光催化还原铁对 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 光催化活性的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 794-796.  
 HUANG Cong, WANG Liang-yan, XU Yue-hua, et al. Influence of Fe deposition on photocatalytic activity of

- TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composition photocatalyst [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(6): 794 - 796.
- [3] 梁园园, 李新军, 王良焱, 等. 不同掺铁方式对薄膜光催化活性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(6): 1304 - 1308.
- LIANG Yuan-yuan, LI Xin-jun, WANG Liang-yan, et al. Effects of iron impurities on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(6): 1304 - 1308.
- [4] Maria C C, Rosana M A, Raguel C R S, et al. Destruction of malodorous compounds using heterogeneous photocatalysis[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(16): 2788 - 2792.
- [5] 施利毅, 李春中, 房鼎业, 等. TiCl<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> 体系高温反应制备超细 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的研究[J]. *无机材料学报*, 1999, 14(5): 717 - 725.
- SHI Li-yi, LI Chun-zhong, FANG Ding-ye, et al. Ultrafine titania photocatalytic materials synthesized by high temperature reaction in TiCl<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> system[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1999, 14(5): 717 - 725.
- [6] 陈 猛. TiO<sub>2</sub> 纳米粉的制备及其表征[J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2001, 22(3): 79 - 81.
- CHEN Meng. Preparation and characterization of Titanium dioxide nanosized powders[J]. *Journal of Harbin Engineering University*, 2001, 22(3): 79 - 81.
- [7] 阎建辉, 黄可龙, 司士辉, 等. 单分散纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的水解[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(3): 788 - 792.
- YAN Jian-hui, HUANG Ke-long, SI Shi-hui, et al. Preparation of photocatalytic activity nanosized TiO<sub>2</sub> by hydrolysis-sol method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(3): 788 - 792.
- [8] Bersani D, Antonioli G, Lottici P P, et al. Raman study of nanosized titania prepared by Sol-Gel route[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 232 - 234: 175 - 181.
- [9] 陈建军, 陈晓春, 李庆军, 等. Sol-Gel 法制备纳米二氧化钛工艺的优化[J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(增刊 1): 84 - 87.
- CHENG Jian-jun, CHENG Xiao-chun, LI Qing-jun, et al. Optimization of nanometer TiO<sub>2</sub> powder preparation by Sol-Gel[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(S1): 84 - 87.
- [10] 李 飞, 胡克鳌, 李建林, 等. 凝胶燃烧合成 LiCoO<sub>2</sub> 超细粉体[J]. *金属学报*, 2002, 38(2): 140 - 144.
- LI Fei, HU Ke'ao, LI Jian-lin, et al. Synthesis of ultrafine LiCoO<sub>2</sub> powders by citrate-nitrate gel combustion process[J]. *Acta Metall Sinica*, 2002, 38(2): 140 - 144.
- [11] FAN Qun-cheng, CHAI Hui-fen, JIN Zhi-hao. Effect of particle size of iron on reaction velocity of synthesis of Ti-C-Fe system[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2002, 12(2): 266 - 268.
- [12] YANG Juan, LI Dan, WANG Xin, et al. Rapid synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> binary oxides and their photoinduced decomposition of methyl orange[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, 165(1): 193 - 198.
- [13] Nersisyan H H, Lee J H, Won C W. Combustion of TiO<sub>2</sub>-Mg and TiO<sub>2</sub>-Mg-C systems in the presence of NaCl to synthesize nanocrystalline Ti and TiC powders [J]. *Materials Research Bulletin*, 2003, 38(7): 1135 - 1146.
- [14] Ding Z, Lu G Q, Greenfield P F, et al. Role of the crystallite phase of TiO<sub>2</sub> in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water[J]. *J Phys Chem B*, 2000, B104: 4815 - 4820.
- [15] 孙晓君, 蔡伟民, 井立强, 等. 二氧化钛半导体光催化技术研究进展[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2001, 33(4): 534 - 541.
- SHUN Xiao-jun, CAI Wei-min, JING Li-qiang, et al. Titanium dioxide photocatalytic technique at home and abroad[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2001, 33(4): 534 - 541.

(编辑 李向群)