

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0788 - 05

单分散纳米 TiO₂ 光催化剂的水解-溶胶制备法^①

阎建辉^{1, 2}, 黄可龙¹, 司士辉¹, 刘素琴¹

(1. 中南大学 功能材料化学研究所, 长沙 410083; 2. 岳阳师范学院 化学化工系, 岳阳 414000)

摘 要: 以 Ti(SO₄)₂ 为原料, 在一定温度下直接水解、胶溶、加入晶种、熟化, 制备出单分散性、热稳定性良好、平均粒径在 22 nm 左右、比表面积在 80 m²/g 以上的 TiO₂ 纳米微粒。研究了 Ti(SO₄)₂ 浓度、水解时间及晶种对纳米微粒粒径的影响。对样品进行了 TG-DTA, XRD 和 SEM 分析。结果表明: 样品经真空冷冻干燥后, TiO₂ 粉体主要为锐钛矿型, 且随焙烧时间增加和温度升高, 其金红石型含量显著增多, 粉体粒径也有一定增大, 但在不同的温度区间粒径增长速率有较大的区别。

关键词: 水解-溶胶法; 纳米 TiO₂; 光催化剂

中图分类号: TQ 134.1

文献标识码: A

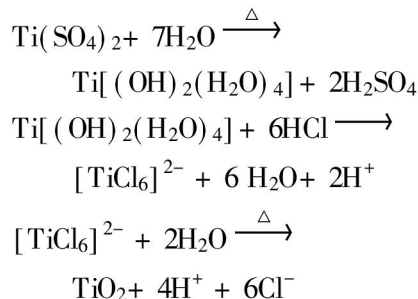
在环境保护过程中, 人类面临的有机污染物处理是一大难题, 因为这类物质难以用普通化学、生物的方法去除, 为此, 人们一直在寻求新的有效方法。用光催化降解环境有机污染物的方法, 由于具有选择性好, 可在常温常压下进行, 转化率高, 适用范围广泛等优点而受到普遍重视^[1, 2]。众多的研究表明^[3, 4]: 在锐钛矿和金红石混晶状态下, TiO₂ 具有较高的化学稳定性和光催化效率而被认为是一种很有应用前景的光催化剂。国内外合成纳米 TiO₂ 的化学方法主要有溶胶-凝胶法、气相法、水热法、微乳法等。溶胶-凝胶法成本较高, 气相法要求设备复杂、投资大, 水热法粒径较大、均匀性差, 微乳法成本高、环境污染严重。本文作者采用溶胶的方法, 以 Ti(SO₄)₂ 为原料, 通过水解、胶溶、加入晶种、熟化等过程, 制备了热稳定性好、粒度均匀的混晶型 TiO₂ 纳米催化剂。

1 实验

1.1 TiO₂ 光催化剂的制备

将一定浓度的 Ti(SO₄)₂ 置于 500 mL 的烧瓶中, 在不断搅拌下于 80 °C 恒温水浴槽中水解 3~4 h。水解后生成的 TiO₂ 溶胶体用一定浓度的氢氧化钾凝聚(pH ≈ 2), 离心分离, 用去离子水多次洗涤, 以除去 SO₄²⁻、K⁺ 等可溶性离子, 提高光催化活性^[5]。再用 1 mol/L 的盐酸进行胶溶, 搅拌 2 h, 得透明溶

胶。在胶体中加入一定量的晶种, 于 100~110 °C 下熟化 10~20 min, 离心分离, 洗涤除 Cl⁻, 盐酸可重复使用。纳米 TiO₂ 水分散体系存放时应加入几滴高氯酸, 以防止纳米粒子的聚集。将浆状纳米 TiO₂ 进行真空冷冻干燥, 得浅黄色纳米 TiO₂ 粉末。并在一定温度下焙烧 1~2 h, 得所需样品。其过程的化学方程式如下:



1.2 TiO₂ 微粒的表征

将不同条件下制得的经真空冷冻干燥 TiO₂ 样品, 用去离子水分散, 进行粒度分析, 所用仪器为英国产 MS-2000 马尔文激光粒度分析仪。TG-DTA 分析用梅特勒-托利多公司(美国-瑞士)生产的 TGA/SDTA851° 分析仪, 氩气气氛, 温度范围 25~1000 °C, 升温速率 10 °C/min。样品的 XRD 分析用北大科学仪器厂的 XD-98 型 X 射线衍射仪。工作电压 36 kV, 工作电流 30 mA, 实验扫描范围(2θ)为 20°~80°。样品的形貌和粒径用扫描电镜(SEM)分析, 所用仪器为日本产 JEOL JSM-5600LV 扫描电

① 基金项目: 国家“八六三”计划资助项目(编号: 2001AA2180041)

收稿日期: 2002-10-10; 修订日期: 2003-02-21

作者简介: 阎建辉(1958-), 男, 博士研究生, 副教授。

通讯联系人: 黄可龙, 教授, 中南大学 化学化工学院, 电话: 0731-8879850; E-mail: huangkelong@yahoo.com.cn

子显微镜。

1.3 光催化性能测试

光催化性能的测试在自制的装有两支 10 W 紫外灯(波长为 354 nm)的反应器内进行。取一定量的样品加入到一定浓度的甲基橙溶液中,在室温、磁力搅拌下通入空气。将反应一定时间的悬浊液离心分离除去 TiO_2 粒子,用 722 型分光光度计(上海分析仪器厂)测定其吸光度($\lambda_{\max} = 460 \text{ nm}$),再根据标准曲线换算成相应浓度。

2 结果与讨论

2.1 实验条件对 TiO_2 微粒的粒径分布影响

实验过程中,通过改变 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 的浓度、熟化时间、晶种的加入等实验条件,可以制备出不同粒径、比表面积 TiO_2 纳米粒子。图 1 所示为未经过焙烧各种样品的粒度分析结果,由图可知,溶液浓度、熟化时间、晶种加入是影响纳米粒子粒径的重要因素。浓度大和熟化时间长,粒子间碰撞几

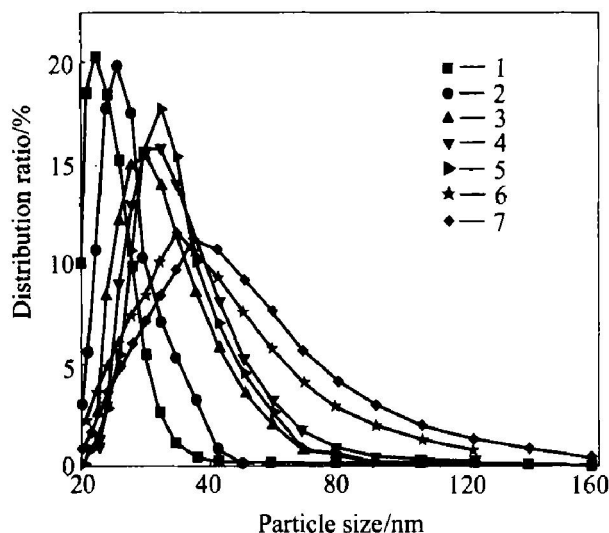


图 1 实验参数对 TiO_2 微粒粒径分布的影响

Fig. 1 Effect of experimental parameters on distribution of TiO_2 particle size

1— $c(\text{Ti}(\text{SO}_4)_2) = 0.05 \text{ mol/L}$, ageing for 10 min, adding crystal seeds; 2— $c(\text{Ti}(\text{SO}_4)_2) = 0.10 \text{ mol/L}$, ageing for 10 min, adding crystal seeds; 3— $c(\text{Ti}(\text{SO}_4)_2) = 0.10 \text{ mol/L}$, ageing for 10 min; 4— $c(\text{Ti}(\text{SO}_4)_2) = 0.10 \text{ mol/L}$, ageing for 30 min; 5— $c(\text{Ti}(\text{SO}_4)_2) = 0.60 \text{ mol/L}$, ageing for 10 min, adding crystal seeds; 6— $c(\text{Ti}(\text{SO}_4)_2) = 0.60 \text{ mol/L}$, ageing for 10 min; 7— $c(\text{Ti}(\text{SO}_4)_2) = 0.60 \text{ mol/L}$, ageing for 30 min

率增多,聚集机会增大,粒径也就不断长大。晶种的加入在这里是至关重要,因为它一方面能保证制得的粒子大小均匀适当,另一方面它能加速水解,促使晶型转化速度更快。

加入 KOH 溶液的目的主要是尽快地使水解后的二氧化钛胶体聚集而沉降下来,同时也减少钛离子的损失, KOH 浓度应在 0.1 mol/L 左右。如果溶液碱性太强,硫酸钛的水解产物二羟四水合钛(IV)将会在高浓度的 OH^- 作用下,生成二氧化钛并聚集而沉聚下来,从而影响盐酸胶溶的效果。

2.2 分散体系中阴离子的作用

在纳米 TiO_2 粉体的制备过程中,阴离子起着重要作用,这里最重要的是 Cl^- 的作用。在酸性条件下,大量的 Cl^- 能使水合二氧化钛中钛离子络合变为胶体。一定量的 Cl^- 能促使水分散体系的二氧化钛发生晶相转变。实验发现,陈放一定时间含 Cl^- 水合二氧化钛,再进行胶溶就相当困难。已经证明这是因为 Cl^- 的作用,体系中无定型的二氧化钛向锐钛矿型发生了转变。XRD 分析结果也表明未经焙烧的样品主要是锐钛矿型。 Cl^- 还表现在焙烧过程中对晶型转变的影响:一方面它能在粉体表面形成吸附层,减弱了晶体颗粒之间的结构强度,有利于形成结晶度相对较高的金红石相;另一方面, Cl^- 在焙烧过程中易挥发,减弱了形成高结晶度的阻力。

Cl^- 还对 TiO_2 超细粒子的水分散体系起着稳定作用。 TiO_2 超细粉体在水中的分散主要依赖于粒子表面电荷层的形成。有研究表明^[6]:二氧化钛表面离子因具有不饱和化学键而倾向于与水中离子配位,除了溶液中的 Cl^- 外,最易发生的过程是表面羟基化,也就是表面金属原子以 $\text{M}-\text{OH}$ 的形式存在,且随着周围环境 pH 值的变化或倾向于与水中的 H^+ 结合成为 $\text{M}-\text{OH}_2^+$,而使二氧化钛表面带正电荷,或倾向于释放出 H^+ 转化为 MO^- 而使二氧化钛表面带负电荷。在 TiO_2 的水分散体系陈放时,分别在水分散体系加入盐酸、硫酸、高氯酸^[7],经过一个月的陈化比较实验,结果发现:加入高氯酸的体系中微粒几乎未见长大,而加入硫酸的体系粒子有显著的聚集,盐酸居中。也就是说在水分散 TiO_2 的体系中,高氯酸的分散效果最佳,盐酸次之,硫酸最差。其主要原因是因为酸根离子不同,取代表面钛离子上的 OH^- 并与其形成配位络合物倾向不同,这种倾向越大,酸根离子越易在 TiO_2 粒子表面紧密吸附并减少表面净正电荷,其粒子的分散性也

越差。高氯酸根离子吸附趋势最小,硫酸根离子的最大,因此高氯酸分散效果最好。

2.3 TiO₂ 的 TG-DTA 分析

图2所示为干燥样品(1[#])的TG-DTA曲线,由曲线可知,在80℃左右有吸热峰,这表示被吸附水分的蒸发;在210℃附近有一缓变的放热峰,它对应于少量无定型TiO₂向锐钛矿型相转变过程的热效应,同时也证明了干燥样品主要为锐钛矿结构;此后,没有明显的放热峰出现,表明锐钛矿向金红石的晶型转变是一个逐步进行的过程,这一点与其它研究情况完全相同。

2.4 XRD 分析

图3所示为样品(1[#])在不同温度、时间下焙烧后的XRD曲线。测试结果表明,在真空冷冻干燥的初始样品显示出结晶度较好的锐钛矿结构。由不同温度下焙烧1h的粉末样品的XRD谱线图可知,随着烧结温度的升高,样品中各峰逐渐敏锐,锐钛矿型衍射峰强度渐弱,金红石型衍射峰强度渐强。图3(a)~(d)中晶体衍射峰存在明显宽化现象,而温度的影响不大,证明晶粒在500℃以内焙烧有较好的热稳定性,但700℃煅烧的粉体,其晶体衍射峰明显变锐。通过Scherrer公式^[8]估算,真空冷冻干燥的粉体尺寸仍为22nm左右,而500℃煅烧后粉体粒径约为30nm,晶粒增长缓慢,这表明锐钛矿晶粒随温度上升而增长的过程受扩散作用控制,符合五次方程^[9]:

$$D_A^5 - D_{AO}^5 = k_A t^\varphi \quad (1)$$

式中 D_{AO} , D_A 分别为锐钛矿初始晶粒和 t 时刻晶粒的直径, k_A 为晶粒生长速度, φ 为晶粒长大相对于时间的级数。

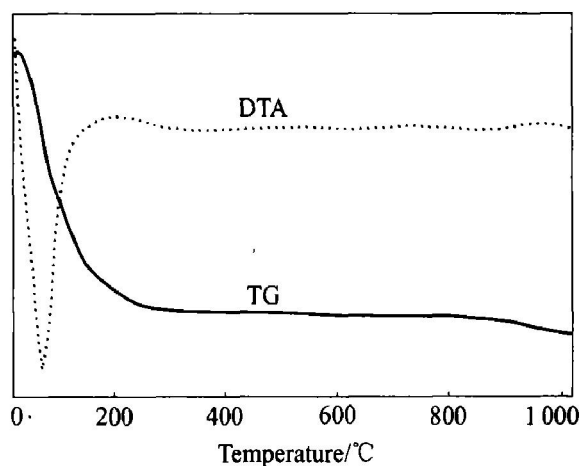


图2 样品TiO₂的TG-DTA曲线

Fig. 2 TG-DTA curves of TiO₂ sample

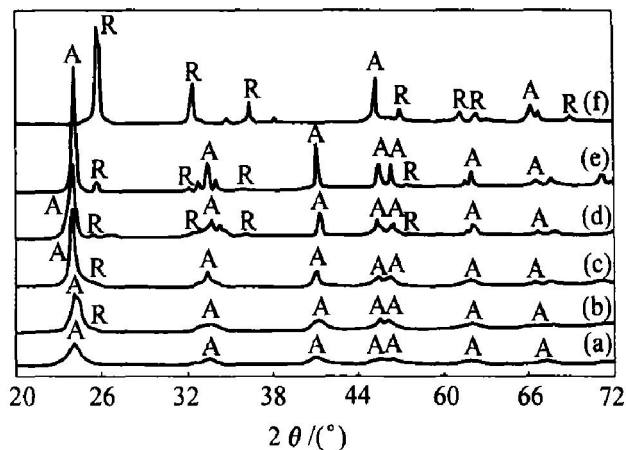


图3 经不同温度和时间焙烧后TiO₂的XRD谱线

Fig. 3 XRD patterns of TiO₂ samples calcined at different temperature and time

- (a) —Before calcinations; (b) —300℃, 1 h;
(c) —500℃, 1 h; (d) —500℃, 2 h;
(e) —700℃, 1 h; (f) —700℃, 2 h
A —Anatase; R —Rutile

在700℃焙烧2h后,粉体粒径已近200nm,也就是说,500℃以后煅烧时,晶粒生长迅速,此时金红石型含量显著增加。用晶型体积相对含量公式 $X = 1/(1 + 0.8I_A/I_R)^{1/10}$ (I_A , I_R 分别为锐钛矿型和金红石型的{101}和{110}衍射面的衍射强度)可计算出700℃煅烧1h后粉体中金红石型体积相对含量为5%左右,煅烧2h后粉体中金红石型占95%以上。金红石晶粒生长符合二次方程^[9]:

$$D_R^2 - D_{RO}^2 = k_R t^\varphi \quad (2)$$

式中 D_{RO} , D_R 分别为金红石初始晶粒和 t 时刻晶粒直径。显然,在相同时间、不同温度区间内焙烧,晶粒增长速度有较大的差别。

2.5 SEM 分析

图4所示为TiO₂试样的SEM照片。由图4(a)可见,粉体稍有团聚,但能明显看出粉体颗粒分布范围狭窄,单分散性良好,平均粒径在22nm左右;由图4(b)可见,粉体团聚严重,但仍能看出粉体颗粒形状良好,粒径分布范围狭窄,平均粒径在30nm左右。

2.6 光催化剂活性评价

将真空冷冻干燥样品和在300, 500和700℃焙烧1h样品及分析纯二氧化钛粉各0.5g加入到200mL质量浓度为8mg·L⁻¹的甲基橙溶液中,置于光反应器中进行光降解实验3h,结果见表1。

由表1可知,所制备的样品都有较高的光降解

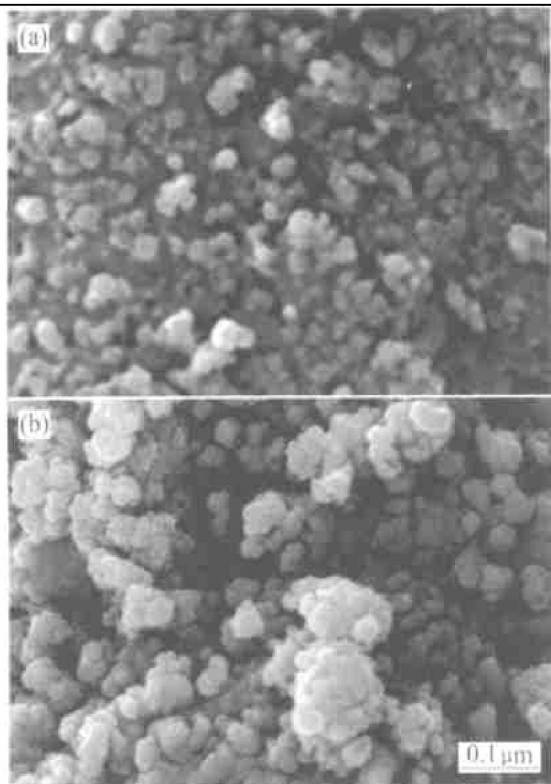
图 4 TiO₂ 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of TiO₂ samples
(a) —300 °C, 1 h; (b) —500 °C, 1 h

表 1 样品的光催化活性

Table 1 Photocatalytic activity of samples

Sample	$\rho_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_t / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\Delta \rho / \rho_0$
Dried under vacuum	8	4.5	0.438
300 °C	8	3.0	0.625
500 °C	8	2.5	0.688
700 °C	8	3.5	0.563
ARTiO ₂	8	7.2	0.100

活性, 而在 500 °C 焙烧 1 h 的样品活性最大。

3 结论

用水解-溶胶法制得的 TiO₂ 纳米粉体光催化剂具有如下特点: ①制备工艺简单, 实验条件易控制, 产品性能稳定; ②产品粒径均匀, 单分散性良好, 颗粒形状呈圆球状; ③干燥后样品有一定的光催化活性, 经 500 °C 焙烧时活性最大, 在 300~500 °C 温度范围内焙烧, 样品有相当的热稳定性, 粉体活性不断增加, 粒径不会有太多的增大。因此, 本制备方法是一种较有应用前景, 适宜于大规模工业生产的方法。

REFERENCES

- [1] Hoffman M R, Martin S T, Choi W. Environmental application of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 69-96.
- [2] Jung K Y, Park S B. Enhanced photocatalytic activity of silica-embedded titania prepared by sol-gel process for the decomposition of trichloroethylene [J]. Appl Catal B: Environ, 2000, 25(4): 249-256.
- [3] Bacsa R R, Kiwi J. Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid [J]. Appl Catal B: Environ, 1998, 16: 19-29.
- [4] Deo G, Turek A M, Wachs I E, et al. Physical and chemical characterization of surface vanadium oxide supported on titania: influence of the titania phase (anatase, rutile, brookite and B) [J]. Appl Catal A: General, 1992, 91: 27-42.
- [5] 张汝冰, 高 濂. 以正钛酸为原料制备纳米 TiO₂ 光催化剂 [J]. 无机材料学报, 2002, 17(2): 253-258.
ZHANG Ru-bing, GAO Lian. Preparation of photocatalytic activity nanosized TiO₂ from metatitanic acid [J]. Journal of Inorganic Materials, 2002, 17(2): 253-258.
- [6] Anderson M A, Rubin A J. 水溶液吸附化学 [M]. 刘莲生译. 北京: 科学出版社, 1989. 89-90.
Anderson M A, Rubin A J. Adsorbed Chemistry of Aqueous Solutions [M]. Liu Lian-sheng Trans. Beijing: Science Press, 1989. 89-90.
- [7] 刘 颖, 王长葆, 王建华. 超细 Fe₃O₄ 粉分散体系的制备 [J]. 功能材料, 1999, 30(1): 24-28.
LIU Ying, WANG Chang-bao, WANG Jian-hua. Preparation of dispersed ultrafine Fe₃O₄ power [J]. Functional Materials, 1999, 30(1): 24-28.
- [8] Ogawa H, Abe A. Preparation of tin oxide films from ultrafine particle [J]. J Electrochem Soc, 1981, 128(3): 685-689.
- [9] 刘河洲, 胡文彬, 顾明元, 等. 纳米 TiO₂ 晶体生长动力学研究 [J]. 无机材料学报, 2002, 17(3): 429-436.
LIN He-zhou, HU Wen-bin, GU Ming-yuan, et al. Kinetic study on the growth of titania nanocrystallites [J]. Journal of Inorganic Materials, 2002, 17(3): 429-436.
- [10] Fu X Z, Zeltner W A, Yang Q. Catalytic hydrolysis of dichlorodifluoromethane (CFC-12) on sol-gel derived titania unmodified and modified with H₂SO₄ [J]. J Catal, 1997, 168(2): 482-490.

Preparation of photocatalytic activity nanosized TiO_2 by hydrolysis-sol method

YAN Jiar-hui^{1, 2}, HUANG Ke-long¹, SI Shi-hui¹, LIU Su-qin¹

(1. The Chemical Institute of Functional Material,
Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering,
Yueyang Normal University, Yueyang 414000, China)

Abstract: Nanosized TiO_2 particle was prepared by direct hydrolysis of $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ at a certain temperature, colloidal sol, addition of crystal seeds and ageing. The particle is of good single dispersion and thermal stability, and its diameter is about 22 nm, specific surface is above $80 \text{ m}^2/\text{g}$. The concentration of $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, hydrolysis time and addition of crystal seeds have a large influence on particle diameter. The particle was investigated by DTA-TG, XRD and SEM analysis. The results show that the TiO_2 particle is mainly anatase after being dried by refrigeration under vacuum. With the increase of calcining time and the rise of temperature the content of rutile increases and the diameter of the particle also becomes big. The TiO_2 particle calcined at 700°C for 2 h is mainly rutile, and the diameter is enlarged observably.

Key words: hydrolysis-sol; nanosized TiO_2 ; photocatalyst

(编辑 吴家泉)