

低温合成纳米 TiO_2 及其气相光催化氧化性能^{*}

祝静艳, 杜金菊, 欧晃栋, 匡代彬, 徐安武
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 以 TiCl_4 为前驱体, 采用控制水解法, 在常温下合成出平均粒径为 2.5 nm 的锐钛型纳米 TiO_2 , 并在不同温度下进行热处理. 利用 XRD、BET、DRS、TEM 等手段对纳米 TiO_2 进行了表征, 以丙酮作为目标降解物, 考察其气相光催化氧化性能. 结果表明, 常温下制备的纳米 TiO_2 具有明显的量子尺寸效应. 经过 600 °C 热处理的样品活性最好. 比表面积与晶化度的适当平衡导致光催化活性的提高.

关键词: TiCl_4 ; TiO_2 ; 丙酮; 纳米粒子; 气相光催化氧化

中图分类号: O643; X5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 02-0053-04

光催化技术在环境治理领域已显示出良好的应用前景^[1,2]. TiO_2 化学性质稳定、难溶、无毒、成本低, 是目前研究最多的光催化剂. 至今, 该技术之所以没有得到大规模应用, 电荷载流子复合速率快而导致光催化活性不高是其主要原因之一^[3]. 研究表明, 纳米 TiO_2 光催化剂的活性与其制备方法有很大关系. 比表面积、粒径、表面缺陷、晶型等将影响 TiO_2 活性, 而这些特征参数显然与合成方法有关^[3,4]. 为适应光催化技术发展的需要, 有必要进一步提高其催化活性. 制备高活性光催化剂的关键是如何减少光生电子与空穴的复合几率(如降低表面及体相的缺陷等) 以及提高比表面积等^[4].

本文以廉价的 TiCl_4 为前驱体, 用酯化反应产生水的速度来控制 TiCl_4 的水解速度, 在常温下制备出晶化较好的锐钛型具有量子尺寸效应的纳米 TiO_2 粒子, 考察了不同热处理温度下纳米 TiO_2 粒子对气相光催化氧化降解丙酮速率的影响, 并进行了讨论.

1 实验部分

1.1 纳米 TiO_2 粒子制备

以 TiCl_4 为主要原料, 采用控制水解法制得纳米 TiO_2 光催化剂(为避免 TiCl_4 在空气中水解, 实验在手套箱中进行). 具体方法: 量取 100 mL 无水乙醇和 100 mL 冰醋酸并混合, 在剧烈搅拌下缓慢滴加 10 mL 的 TiCl_4 (AR), 形成淡黄色的均相透明溶液. 在连续搅拌下, 缓慢向上述溶液中滴加浓 H_2SO_4 . TiCl_4 的水解速度受 H_2SO_4 滴加速度及加入量控制, 即受酯化反应速度控制. 水解反应在常温

下进行. 为了获得活性高的光催化剂, 酯化反应控制在最佳条件下进行. 当加入 4 mL 浓 H_2SO_4 时, 产生大量的白色沉淀 ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). 分离出沉淀, 并加入 200 mL 水, 白色沉淀由于胶溶而形成透明溶胶, 将溶胶在 70 °C 下加热 20 min, 重新析出白色沉淀. 将此悬浮液置于室内(常温下) 陈化 5 d, 得到锐钛矿纳米 TiO_2 , 记为 as grown TiO_2 , 产率为 99%. 将原样在不同温度下进行 3 h 热处理, 得到晶化程度不同的纳米 TiO_2 样品.

1.2 催化剂表征

粉末样品晶相结构、晶粒尺寸在 Rigaku D_{max}-3A 型 X 射线衍射仪上测定, $\text{CuK}\alpha$; UV-Vis 漫反射分析在 SHIMADZU (日本) 2501PC 型上进行; 利用动态比表面积分析仪 (Carlo Erba Model 1800) 在 77 K 通过 N_2 吸附测定样品比表面积. 用透射电镜 JEOL 100CX II (日本电子) 观察样品的形貌及粒径大小与分布. 纳米 TiO_2 样品与 KCl 混合物 (KCl 作为内标, $m(\text{TiO}_2) : m(\text{KCl}) = 9 : 1$) 用于 XRD 分析, 晶化度 (X) 以锐钛矿 (101) 晶面 ($2\theta = 25.3^\circ$) 衍射强度与 KCl 的 (200) 晶面 ($2\theta = 28.4^\circ$) 衍射强度的比值来表示^[3]. 样品中金红石的质量分数通过公式: $w_R = [1 + 0.8 (I_A/I_R)]^{-1}$ 来计算^[9], 这里, w_R 表示样品中金红石的质量分数, I_A 和 I_R 分别为锐钛矿 (101) 晶面及金红石 (110) 晶面的衍射强度.

1.3 光催化实验

利用 5 000 mL 静态光反应器进行气相光催化氧化降解丙酮实验. 每种催化剂用量保持不变, 为 0.30 g. 将催化剂用去离子水制成悬浮液, 分装在 3 个直径为 3 cm 玻璃圆盘中, 放入烘箱在 100 °C 下

* 收稿日期: 2001-09-17

基金项目: 广东省“十五”重点科技资助项目 (A3040302)

作者简介: 祝静艳 (1976-), 女, 硕士研究生; 通讯联系人: 徐安武; E-mail: cedc17@zsu.edu.cn

干燥 2 h, 然后放入反应器中。用微型进样器将定量的丙酮注进反应器, 在暗态条件下, 让反应物与催化剂达到吸附平衡, 暗态吸附平衡时间约为 30 min。丙酮、CO₂ 及 H₂O 的质量分数用光声红外多气体检测仪 (INNOVA Air Tech Instruments Model 1312) 来自动测定。达到吸附平衡后, 丙酮的初始质量分数为 4.0×10^{-4} , 水气的初始体积分数控制在 $(1.20 \pm 0.01) \%$, 每次实验均保持不变。光源采用一个 15 W 主波长为 365 nm 紫外灯 (Cole Pamer 仪器公司)。反应温度为室温。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂物相分析

图 1 所示的是 3 个样品的 XRD 分析结果。可以看出, 常温下, 样品已晶化成锐钛矿 TiO₂, 并且具有一定的晶化度。随着热处理温度的提高, 衍射强度逐渐提高, 在 700 °C 下, 已有少量金红石型 TiO₂ 产生。

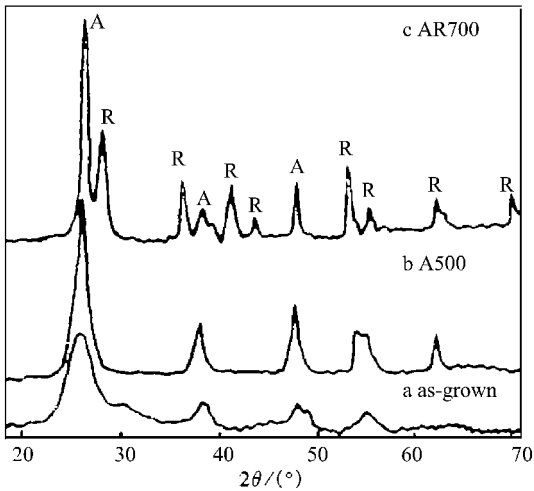


图 1 3 个样品的 XRD 谱图
Fig 1 XRD patterns of TiO₂ nanoparticles
a as-grown; b A500; c AR700;
A anatase; R rutile

表 1 所示的是纳米 TiO₂ 特征参数。颗粒平均尺寸 $\bar{d}$ 由 XRD 谱图最强衍射峰 (101) 面的半高宽 β , 运用 Scherrer 公式求得^[7], 即晶体尺寸 $\bar{d} = k\lambda / \beta (\cos \theta)$, 式中, β 是样品的半高宽 (FWHM), λ 是 X 射线的波长, θ 是晶体衍射角, k 为 Scherrer 常数, $k=0.89$ 。由表 1 可知, 常温下制得的 TiO₂ 平均粒径为 2.5 nm, 比表面积达 325 m²/g。随着煅烧温度的提高, 粒径增大, 比表面积逐渐降低。XRD 粒径分析与 TEM 结果一致。

2.2 热处理温度对锐钛矿晶化度的影响

随着热处理温度的提高, X 值 (晶化度) 逐渐增大 (图 2)。在 973 K 时达到最大值, 随后又逐渐

表 1 纳米 TiO₂ 样品特征参数

Tab 1 Characteristics of nanostructured TiO ₂ samples				
样品 ¹⁾	T/K	$\bar{d}/nm$	$s/(m^2 \cdot g^{-1})$	$w/\%$
As grown	室温	2.5	325	0
A200	473	3.4	308	0
A300	573	4.5	226	0
A400	673	7.6	164	0
A500	773	13.5	105	0
A600	873	21.0	73	0
AR700	973	33.7	32	11
AR800	1073	45.3	15	32

1) A-anatase, R-rutile, the digits following A and AR denote the calcination temperature(°C)

降低。常温下制得的样品晶化程度有限, 并含有无定型的 TiO₂ 粒子。由 XRD 分析结果可知, 在 973 K 煅烧时, 已开始产生相变, 并有少量金红石型 TiO₂, 导致 X 值降低。

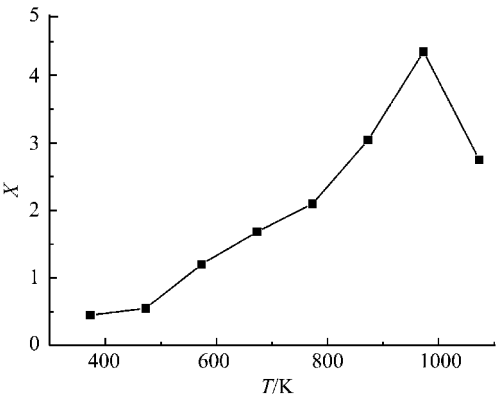


图 2 煅烧温度对样品晶化度的影响
Fig 2 Effect of calcination temperature on the degree of anatase crystallinity

2.3 UV-Vis 漫反射分析

3 个样品的紫外-可见漫反射光谱分析结果见图 3。

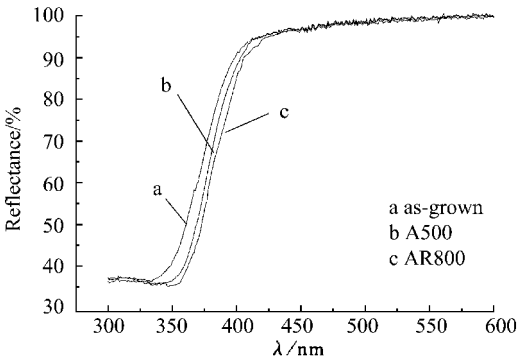


图 3 不同样品的紫外-可见漫反射谱图
Fig 3 Diffuse reflectance spectra of (a) as-grown, (b) A500, and (c) AR800 nanometer-sized TiO₂ samples

常温下合成的样品 as grown 与样品 A500 相比, 其对光的吸收明显移向短波长方向, 即产生蓝移, 这是由于样品 as grown 的粒径只有 2.5 nm, 因此产生量子尺寸效应而呈现出蓝移^[8]。样品 AR800 对光的吸收则明显移向长波长方向, 产生红移。这是由于样品中含有 32% 的金红石, 而金红石的带隙能为 3.0 eV, 比锐钛矿的要小 (3.2 eV), 因而产生红移。另外, 纳米 TiO₂ 颗粒增大也是产生红移的一个因素。

2.4 光催化活性

不同热处理温度下, 纳米 TiO₂ 样品对丙酮气相光催化氧化降解速率如图 4 所示。

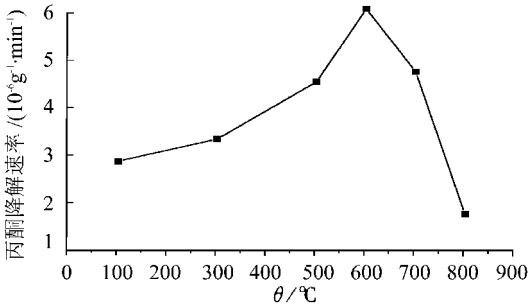


图 4 煅烧温度对丙酮气相光催化降解速率的影响

Fig 4 The effect of calcination temperature on the photocatalytic degradation rate of acetone

显然, 随着热处理温度的提高, 样品的光催化氧化活性增大, 在 600 °C 时, 光催化活性达到最高。当热处理温度进一步提高, 光催化氧化活性随之逐渐降低。在热处理温度 $\theta \geq 600$ °C 时, 锐钛矿纳米 TiO₂ 的晶化度逐渐提高导致光催化剂的活性提高。常温下得到的样品, 虽然已有锐钛矿产生, 但晶化不好, 并含有无定型的 TiO₂ 粒子。Ohtani 等^[9]曾用无定型的 TiO₂ 来研究其光催化活性, 结果表明, 无定型的 TiO₂ 基本没有活性, 原因是无定型 TiO₂ 颗粒的表面及体相存在大量的缺陷, 导致光生电子和空穴复合速率加快, 因而无定型的 TiO₂ 基本没有活性。经过热处理后, 无定型的 TiO₂ 转化成锐钛矿, 并且晶化程度明显提高, 表面缺陷减少, 光催化氧化活性显著提高。当热处理温度 $\theta \geq 600$ °C 时, 开始出现由锐钛矿到金红石的相转变, 而金红石的活性低于锐钛矿的活性^[10], 因此, 当 $\theta = 600$ °C 时, 样品对丙酮的光催化氧化降解活性随之降低。

尽管样品 as grown、A300、A500 的比表面积均大于样品 A600 的比表面积 (见表 1), 但是 A600 的光催化氧化活性最高。因此, 影响光催化活性的不仅在于比表面积, 纳米 TiO₂ 粒子表面的缺陷、晶

化度等对光催化剂活性影响也非常重要。比表面积大、晶化好、表面缺陷少是提高光催化剂活性的主要因素。显然, 增大比表面积与提高晶化度是一对矛盾体, 提高晶化度必然会减小比表面积, 而要获得很大的比表面积, 晶化程度不可能很高, 如样品 as grown 的比表面积很大, 但晶化不好, 表现为光催化活性不高, 对于样品 A600, 虽然比表面积比样品 as grown 比表面积小得多, 但其晶化程度高, 表面缺陷少, 光催化活性最好。因此, 比表面积与晶化度的适当平衡, 可获得高光催化活性的催化剂^[3]。

制备的纳米 TiO₂ 样品 A600 与 P-25 (Degussa) 对丙酮光催化氧化降解活性比较见图 5。显然, 样品 A600 的活性要高于 P-25, 主要原因可能是样品 A600 的比表面积比 P-25 大。

样品 as grown 的活性明显低于 P-25, 上文已作讨论。

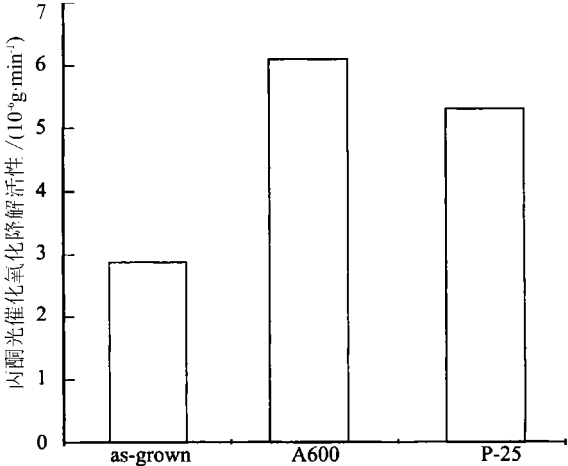


图 5 3 个不同样品的光催化氧化活性比较

Fig 5 The comparison of the photocatalytic activity of three different kinds of the catalysts

3 结 论

以 TiCl₄ 为前驱体, 采用控制水解法, 在常温下合成出平均粒径为 2.5 nm 的锐钛型纳米 TiO₂, 并在不同温度下进行热处理。利用 XRD、BET、DRS、TEM 等手段对纳米 TiO₂ 进行了表征, 以丙酮作为目标降解物, 考察其气相光催化氧化性能。结果表明, 常温下制备的纳米 TiO₂ 具有明显的量子尺寸效应。经过 600 °C 热处理的样品光催化活性最好。比表面积与晶化度的适当平衡导致光催化活性的提高。

参考文献:

[1] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem

[2] 徐安武, 刘汉钦, 李玉光. NO_x 气相光催化氧化降解研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(8): 1252—1256.

[3] ITO S, INOUE S, KAWADA H, et al. Low temperature synthesis of nanometer-sized crystalline TiO₂ particles and their photoinduced decomposition of formic acid[J]. J Colloid and interface Sci, 1999, 216: 59—64.

[4] KOMINAMI H, KATO J I, MURAKAMI S, et al. Synthesis of titanium (IV) oxide of ultra-high photocatalytic activity: high-temperature hydrolysis of titanium alkoxides with water liberated homogeneously from solvent alcohols[J]. J Mol Catal A: Chem, 1999, 144: 165—171.

[5] TADA H, TANAKA M. Dependence of TiO₂ photocatalytic activity upon its film thickness[J]. Langmuir, 1997, 13: 360—365.

[6] SPURR R A, MAYERS H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer[J]. Anal Chem, 1957, 29: 760—762.

[7] KLUG H P, ALEXANDER L E. X-ray diffraction procedures [M]. New York: Wiley, 1967.

[8] ANPO M, SHIMA T, KODAMA S, et al. Photocatalytic hydrogenation of CH₃CCH with H₂O on small-particle TiO₂: size quantization effects and reaction intermediates[J]. J Phys Chem, 1987, 91: 4305—4310.

[9] OHTANI B, OGAWA Y, NISHIMOTO S. Photocatalytic activity of amorphous—anatase mixture of titanium (IV) oxide particles suspended in aqueous solutions[J]. J Phys, Chem B, 1997, 101: 3746—3750.

[10] MILLS A, DAVIES R H, WORSLEY D. Water purification by semiconductor photocatalysis[J]. Chem Soc Rev, 1993, 22: 417—425.

Low-Temperature Synthesis of Nanostructured TiO₂ Particles and Their Photocatalytic Oxidation Activity

ZHU Jing yan, DU Jin ju, OU Huang dong, KUANG Dai bin, XU An wu
(School of Chemistry and Chemical Engineering,
Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: TiCl₄ was controllably hydrolyzed by water liberated by an esterification reaction. Anatase TiO₂ nanoparticles with an average size of 2.5 nm in an as grown state were obtained at room temperature, which were calcined at different temperatures. The catalysts were characterized by XRD, BET, TEM and UV-Vis diffuse reflection techniques. Their gas-phase photocatalytic activities were tested using acetone as objective decomposition substance. As a result, the quantum-size effect is notable for the as grown sample. The nanostructured TiO₂ particles calcined at 600 °C shows the highest catalytic activity among all concerned samples. An appropriate balance of crystallinity and specific surface area resulted in the highest reactivity of the sample calcined at 600 °C.

Key words: TiCl₄; titania; acetone; nanostructured particles; gas phase photocatalytic oxidation