

表面活性剂对纳米 TiO₂ 制备及其光催化活性的影响 (I)^{*}

蒋卫中¹, 范山湖¹, 湛社霞¹, 李玉光¹, 石宗炳²

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;
2. 广州市环境保护科学研究所, 广东 广州 510300)

摘 要: 用醇盐水解法制备了 TiO₂ 光催化剂, 以 TG-DTA、XRD、BET 和 SEM 等方法研究了 TiO₂ 光催化剂物理化学特性, 考察了添加聚乙烯醇对催化剂粒度大小及其催化活性的影响. 结果表明, 添加聚乙烯醇能显著降低团聚度, 加入 $\varphi=0.5\% \sim 1.0\%$ 聚乙烯醇制备的样品平均颗粒尺寸约 50 nm, 具有较高的光催化活性.

关键词: 醇盐; 水解; TiO₂; 光催化剂

中图分类号: S667.148 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 02-0058-04

纳米尺寸的锐钛矿型 TiO₂ 具有很好的光催化活性, 是理想的光催化剂. 研究表明^[1,2], 不同原料、方法和处理条件, 所得 TiO₂ 的形态、尺寸和晶相显著不同. 液相法制取过程, 纳米级一次粒子比表面大, 表面能高, 热力学上不稳定, 易于凝并、聚集, 导致粒子团聚、增大, 影响了产物的光催化活性^[3]. 本工作以苯为溶剂, 用醇盐水解法, 加入聚乙烯醇 (PVA) 溶液控制团聚发生, 成功地制备出纳米级锐钛矿型 TiO₂ 光催化剂, 对苯酚降解反应表明, 这些催化剂样品具有良好的光催化活性.

1 实验方法

1.1 催化剂制备

用钛酸丁酯为前驱体, 苯为溶剂, 制备工艺如下图所示. 为控制水解速度, 减少团聚, 先将需要量的苯分成两份, 一份与钛酸丁酯混合配成 A 液, 另一份与水、聚乙烯醇、乙酸混合配成 B 液, 在强烈搅拌下, B 液以 5 mL/min 的速度滴入 A 液中, 室温下搅拌 30 ~ 60 min, 形成均匀、稳定的胶状物, 陈化、干燥, 再在不同温度下焙烧制得催化剂.

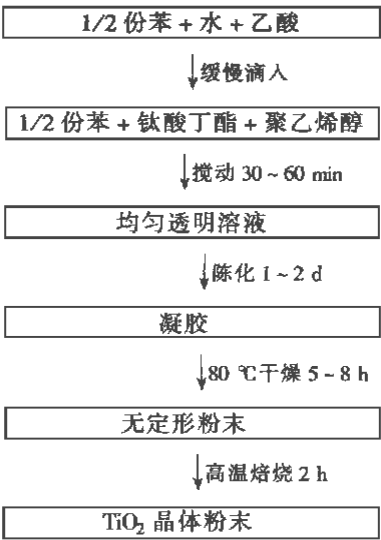
1.2 催化剂表征

TAS-100 型综合热分析仪观察升温过程伴随重量改变的物理、化学变化. Rigaku D/max-3A 型 X 射线衍射仪用于测定样品晶相及相组成.

HITACHI S-520 型扫描电镜 (SEM) 仪观测 TiO₂ 颗粒形貌及粒径分布用.

1.3 催化剂光催化活性考察

以苯酚光催化降解为探针反应, 实验在悬浮反应器进行. 反应溶液 2 000 mL, 苯酚浓度为 1.0×10^{-3} mol/L, TiO₂ 用量 1.5 g, 光源是 300 W 高压汞灯. 反应时通入氧气流量为 100 mL/min, 每 30 min 取样 1 次, 以溶液 TOC 随时间变化表示光催化转化效率.



2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 分析

图 1 分别是加入 $\varphi=1\%$ PVA 制备的凝胶粉

^{*} 基金项目: 广州市环境保护局研究基金资助项目

收稿日期: 2000-06-23; 作者简介: 蒋卫中 (1975-), 男, 硕士; 通讯联系人: 李玉光.

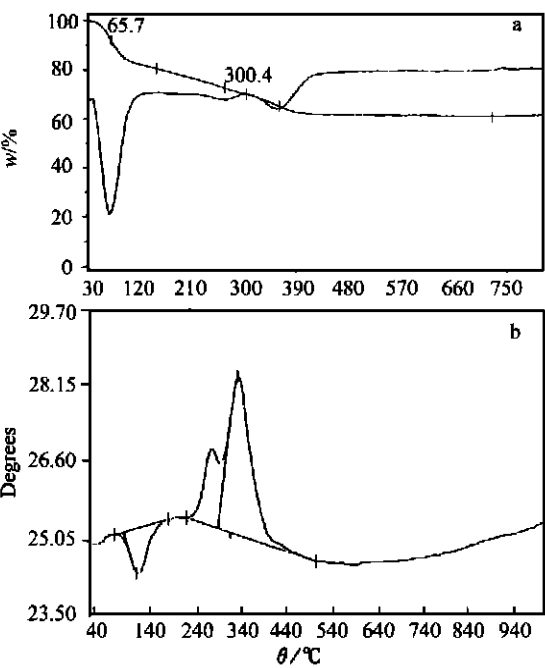


图 1 样品 TG (a) 和 DTA (b) 曲线
Fig. 1 TG (a) and DTA (b) curves of a sample

未 TG 和 DTA 曲线。

从 DTA 曲线可见，在 97.2 °C 附近有一个吸热峰，对应温区 TG 曲线上有明显失重台阶，很显然，这是样品中的水分挥发所致。值得注意的是，这一区间失重曲线很陡，失重率达 18% 左右， dG/dT 曲线很尖锐，说明脱水速度很快，表明 TiO₂ 样品粒度较小。随着温度升高，TG 曲线缓慢下降，但 DTA 曲线没有明显吸热峰，说明有机物缓慢挥发；但在 280 °C 和 344.5 °C 分别出现一小一大的放热峰，这是不同有机物氧化放热所致，估计分别是乙酸和苯（包括钛源的丁基酯）；温度超过 400 °C 以后，TG 曲线趋于平直，失重率达 38% 左右。无定形 TiO₂ 在 300 °C 转变为锐钛矿（看 XRD 图谱），本应观察到放热峰，但热效应较小，被有机物氧化放热峰所掩盖；温度超过 600 °C 以后，DTA 曲线缓慢上升，这是 TiO₂ 锐钛矿晶相转变为金红石过程的热效应，该相变过程缓慢，温度范围较宽，但是随着温度升高，过程有加快趋势。

2.2 XRD 结果

图 2 是加入 $\varphi=1\%$ PVA 制备的样品焙烧前后的 XRD 图谱。未焙烧的样品没有任何衍射峰，300 °C 焙烧的样品出现锐钛矿 (101) 特征峰，并且焙烧温度升高，峰形显著增高。焙烧温度超

过 600 °C 以后，样品出现金红石 (110) 特征峰。这些观察和 TG-DTA 结果是一致的。值得一提的是，通常锐钛矿晶相转变为金红石在 700 °C 开始，但与纳米粒子大小密切相关，粒子小，相变温度降低。我们的样品相变温度较低，说明样品颗粒度较小。

2.3 SEM 观察 图 3 是经 500 °C 焙烧 2 h 的样品 SEM 照片，图 3a 是未加 PVA 制备的样品，图 3b 是加入 $\varphi=1\%$ PVA 制备的样品。很明显，前者颗粒粗细不均，形状各异，后者颗粒大小较均一，尺寸大约 50 nm，仅为前者的 1/10。这种显著的差别表明，制备样品时加入 PVA 大大地改善了样品的聚集状态。

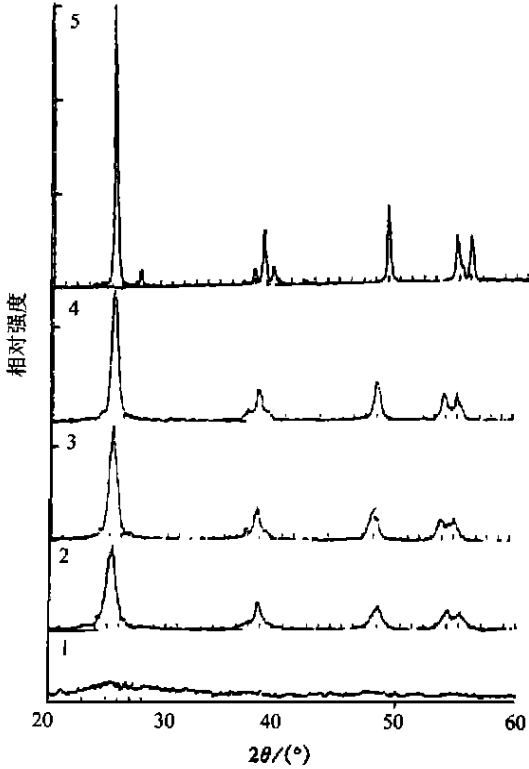


图 2 不同温度焙烧的样品 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of the samples calcined at different temperatures

1 焙烧前；2 300 °C，2 h；3 400 °C，2 h；4 500 °C，2 h；5 600 °C，2 h

Roosen 等^[4]认为团聚主要源于溶胶反应过程。溶胶形成时，胶体粒子表面有大量自由羟基，粒子之间通过氢键的桥联作用聚集在一起，形成相互交联链状或网状结构的 2 次粒子，这种 2 次粒子大小和反应物浓度、体系 pH 值、混合速度等因素有关。PVC 是良好的表面活性剂，有

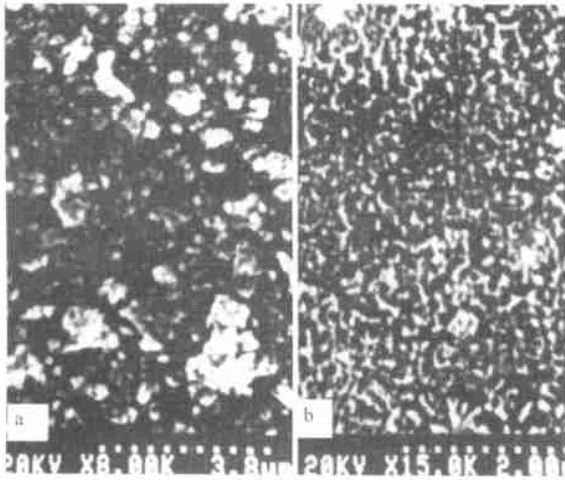


图 3 样品的 SEM 照片

Fig 3 SEM micrographs of the samples

(a) 无 PVA; (b) 加入 φ 1% PVA

很好的水溶性和化学稳定性，当加入到制备 TiO_2 的溶液中，它在粒子的周围，一端吸附在胶体粒子表面，另一端伸向溶液中，将粒子架桥羟基“遮蔽”，使粒子间的吸引力大大降低，形成微胞状态，溶胶微粒处于高分散状态，固相成核、生长、聚结等过程局限在微小的微胞中，生成球形颗粒，避免了粒子团聚。

2.4 比表面积

表 1 列出样品比表面测定结果。这些样品的表面积都比较小，均在 $65\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以下，说明这些样品是非多孔性的，所测得的表面积主要是小颗粒的外表面。加入 PVA 制备的 TiO_2 外表面明显增大，表明所制备的 TiO_2 颗粒尺寸较小。此外，样品在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧超过 10 h，表面积大幅度下降，说明发生烧结。Hagure 等^[3] 对于纳米 TiO_2 相变和晶体生长曾提出一种模型，认为样品在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧时，聚集体内部的锐钛矿晶体会发生

表 1 两种方法制备的样品表面积比较

Tab 1 Comparison of specific surface area of the samples prepared by two methods

焙烧温度/ $^\circ\text{C}$	焙烧时间/h	样品比表面/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	
		无 PVA	加入 PVA
300	2	44	
350	2		65
400	2	42	58
500	2	38	55
500	10		9
500	15		3

烧结而生长成单个锐钛矿晶相颗粒。而且，聚集体内部致密化和生长比颗粒间致密化要快得多。现在的结果和这些模型是很一致的。同时也表明，在焙烧阶段，条件选择不当，也会得到大颗粒产物，因为超小粒子表面能大，热力学上有降低表面能的倾向，即使在不很高的温度下，焙烧时间过长，粒子也因烧结而增大。

2.5 光催化活性评价

作为催化剂，其催化反应活性是最直接的表征。表 2 是各种催化剂对苯酚光催化降解的结果。

表 2 各种催化剂光催化活性比较¹⁾

Tab 2 Comparison of photocatalytic reactivity of TiO_2 catalysts

样品	加入 φ (PVC)/%	苯酚降解率/%
A	—	27.5
B	0.1	91.5
C	0.5	96.7
D	1.0	93.2
E	1.5	90.0
F	2.0	14.6
P-25	—	98.1

1) 样品 A~F 的焙烧温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ ，焙烧时间为 2 h

从表 2 可以看到，加入 PVA 制备的样品光催化活性显著提高。但是加入量不同，样品的光催化活性也不同。PVA 加入量为溶液总体积的 $0.5\% \sim 1.0\%$ ，得到的 TiO_2 光催化活性最好，苯酚转化率达 $93\% \sim 96\%$ ，几乎达到 P-25 中的 TiO_2 的活性水平。这显然是和这些样品具有颗粒度小、比表面积大的特性相关。但是，加入量 φ 为 2.0% 时，活性却陡然下降，这可能是随着 PVA 增加，水分相应增加，导致钛酸丁酯水解加快而形成沉积，颗粒增大。此外，表面活性剂加入量过大，粒子表面形成过饱和吸附，伸向溶液中的长链大分子互相缠在一起，也会使粒子团聚而沉降。图 4 进一步显示这种现象，加入相同体积但不同浓度的 PVA，得到的样品显示了不同的催化活性，用质量浓度为 5% 的 PVA，得到的 TiO_2 光催化活性显著下降。对于这种现象的更详细解释有待进一步考察研究。

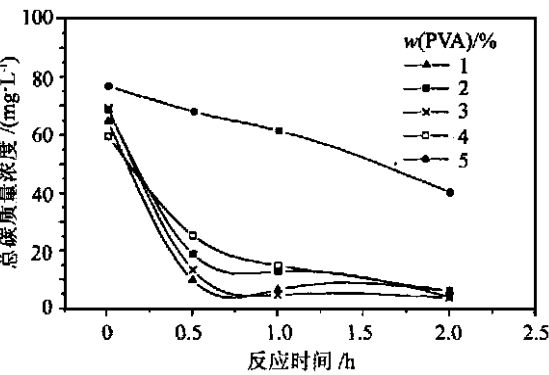


图 4 不同 PVA 浓度制备的样品光催化活性
Fig 4 Photoreactivity of the samples prepared with different concentrations of PVA

参考文献:

[1] AKHTAR M K, YUN X, PRATSINIS S E. Vapor synthesis of titania powder by titanium tetrachloride oxidation[J] . AICHE J, 1991, 37(10) : 1561—1570.
[2] LEE W, GAO Y M, DWIGHT. Preparation and characterization of titanium IV. oxide photocatalysis[J] . Mat Res Bull, 1992, 27(6) : 685—692.
[3] ZARZYCKI J, PRASSAA M, PHALIPPOU J. Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels[J] . J Mater Sci, 1982, 17: 3371.
[4] ROOSEN A, HAUSNER H. Techniques for agglomeration control during wet-chemical powder synthesis[J] . Adv Ceram Mater, 1988, 3(2) : 131—136.
[5] HAHURE D C, MAYO M J. The effect of crystallization and a phase transformation on the grain growth of nanocrystalline titania [J] . Nanostructured Materials, 1993, 3: 61—67.

Effect of Surfactant on Preparation and Photoreactivity of Nanocrystalline TiO₂ (I)

JIANG Wei-zhong¹, FAN Shan-hu¹, ZHAN She-xia¹, LI Yu-guang¹, SHI Zong-bing²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;
2. Guangzhou Environmental Protection Institute, Guangzhou 510300, China)

Abstract: Titanium dioxide photocatalysts were prepared by hydrolysis of titanium alkoxide. Their physicochemical characters were studied by using TG-DTA, XRD, BET and SEM, and their photocatalytic reactivity was also determined with the degradation of phenol as a probe reaction. The results indicated that the presence of surfactant PVA at the synthesis solution of TiO₂ reduced significantly its agglomeration, and resulted in homogeneous nanometer TiO₂ particles. In the case of addition of 0. 5% ~ 1% of PVA, the resultant TiO₂ particles were about 30 nm insize and exhibited the best photoreactivity.

Keywords: alcoholic salt; hydrolysis; titanium dioxide; photocatalyst