

文章编号: 1000-324X(2007)05-0931-06

不同晶型纳米 TiO_2 的溶剂热合成及其光催化活性研究

秦 伟¹, 刘建军¹, 左胜利¹, 于迎春¹, 郝郑平²

(1. 北京化工大学 理学院, 北京 100029; 2. 中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085)

摘 要: 采用不同的醇溶剂, 以六亚甲基四胺为沉淀剂, 以 TiCl_3 为前驱体, 通过溶剂热的方法控制合成出纳米级的锐钛矿型、金红石型和板钛矿型的二氧化钛. 通过 XRD、TEM、UV-Vis 光谱和 XPS 能谱对其进行了表征, 研究了醇的种类、六亚甲基四胺的量对二氧化钛相组成及光催化性能的影响. 结果发现, 以甲醇为溶剂, 酸性条件有利于生成锐钛矿相, 碱性条件有利于生成金红石相和板钛矿相. 溶剂热条件下可以得到氮掺杂的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$. 光催化降解甲基橙活性结果表明锐钛矿和板钛矿混晶具有最好的光催化活性.

关 键 词: 溶剂热; 二氧化钛; 相组成; 光催化

中图分类号: O611; O614 **文献标识码:** A

Solvothermal Synthesis of Nanosized TiO_2 particles with Different Crystal Structures and Their Photocatalytic Activities

QIN Wei¹, LIU Jian-Jun¹, ZUO Sheng-Li¹, YU Ying-Chun¹, HAO Zheng-Ping²

(1. Faculty of Sciences, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Nanosized titania particles consisting of anatase, rutile and brookite phases were synthesized under solvothermal conditions with different alcohols as solvents, hexamethylene tetramine (HMT) as precipitant as well as precursor of titanium trichloride. XRD, TEM, UV-Vis and XPS spectra were employed to characterize these samples. The effect of treatment solvent and HMT amount on the phase composition and photocatalytic activity of titania were investigated. It is found that anatase is easier to form at acidic condition, but rutile and brookite at basic condition, using methanol as solvent. The $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ with nitrogen doping in TiO_2 is obtained under solvothermal conditions. The results of photocatalytic degradation to methyl orange show that the mixed crystallite of anatase and brookite has the best photocatalytic activity.

Key words: solvothermal synthesis; titania; phase composition; photocatalysis

1 引言

TiO_2 作为一种多相光催化剂, 具有价廉、无毒、稳定、光催化活性高等优点, 在化工、环保领域有着广阔的应用前景, 吸引了众多研究者的关注. TiO_2 具有的三种晶型是: 锐钛矿型、金红石型和板钛矿型. 锐钛矿和板钛矿都是亚稳相, 经焙烧后都可以转化为稳定的金红石相^[1]. 有关纳米锐钛矿相和金红石相 TiO_2 的合成与研究报道的文献

很多, 但对于亚稳态的板钛矿晶型 TiO_2 , 通常认为其不易合成而对其研究较少. 目前通过水热或溶剂热的方法可以制得纯板钛矿相或含部分板钛矿相的混晶 TiO_2 ^[2-4], 但其光催化性能研究的报道还很少. 对于 TiO_2 光催化剂, 影响其光催化活性的因素有很多, 如粒子的大小和形貌, 比表面积, 能带宽度, 晶相组成等, 其中晶相组成是其中一个重要的因素, 如具有很高光催化活性的商用 Degussa P25 纳米 TiO_2 就是由约 80% 的锐钛矿相和 20% 的

收稿日期: 2006-09-18, 收到修改稿日期: 2006-11-17

作者简介: 秦 伟 (1981-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 刘建军. E-mail: lj-717@163.com

金红石相组成的混晶结构, 因此研究不同制备条件下 TiO_2 的晶型控制及其光催化活性具有重要的意义. 利用一些无机添加剂, 如 Al_2O_3 ^[5,6] 和 ZrO_2 ^[7], 能成功地控制合成出不同晶型的 TiO_2 , 但却很难将这些无机添加剂从产物中除去, 而这些添加剂对 TiO_2 的光催化活性有负面的影响. 目前, 也报道了一些不使用无机添加剂对 TiO_2 的晶型进行控制的合成方法, Luo 等人^[8] 以 TiCl_4 为前驱体, 以一种三嵌段共聚物为模板剂, 通过改变不同的溶剂和共溶剂合成出包含双晶 (锐钛矿和金红石) 和三晶 (锐钛矿、金红石和板钛矿) 的介孔结构 TiO_2 . Wang 等人以 TiCl_4 为前驱体^[9], 在醇溶剂热条件下合成出纯锐钛矿相、纯金红石相 TiO_2 及其混晶. Yin 等人以 TiCl_3 为前驱体^[10], 在水热条件下, 通过改变沉淀剂的种类, 控制合成出不同晶型的 TiO_2 . 本工作以 TiCl_3 为前驱体, 六亚甲基四胺为沉淀剂, 研究了不同溶剂、不同 pH 值制备条件对合成纳米 TiO_2 晶型和光催化活性的影响.

2 实验部分

2.1 不同晶型纳米 TiO_2 的溶剂热合成

以 TiCl_3 (北京中联试剂精细化学品有限公司, 分析纯) 为钛源, 六亚甲基四胺 (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯) (以下简称 HMT) 为沉淀剂. 将一定量的 (从 2~18g 不等) HMT 与 50mL 20wt% 的 TiCl_3 水溶液和 50mL 的醇溶剂 (包括甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇) 混合, 置于容积为 200mL 的内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中进行溶剂热反应. 反应前测试体系的 pH 值, 记为表 1 中的初始 pH. 加热至 90°C, 保温 1h, 再加热至 190°C, 保温 2h. 溶剂热反应结束后, 自然冷却至室温, 打开后测

试反应后体系的 pH 值, 记为表 1 中的最终 pH. 溶剂热产物经过滤和去离子水及乙醇洗涤至溶液中无 Cl^- (1% 的 AgNO_3 溶液检测). 置于烘箱中 60°C 真空干燥, 过夜. 所得样品经研磨均呈黄色或浅黄色.

溶剂热前后体系溶液的 pH 值变化采用雷磁 PHS-3C 型精密 pH 计测定.

2.2 催化剂的表征

采用日本理学 D/MAX-2500 型 X 光衍射仪 (XRD) 进行 TiO_2 的相组成分析, 铜转靶 ($\lambda=1.54056\text{\AA}$), 工作电压 40kV, 工作电流 200mA. 采用日立 H-800 型透射电子显微镜 (TEM) 进行产物的形貌分析, 加速电压 200kV. 采用岛津 UV-Vis 250 IPC 分光光度计进行催化剂样品的紫外-可见漫反射光谱的吸光度测定. 采用 Thermo 公司的 ESCALAB250 型 XPS 能谱仪测定 TiO_2 中的 N 掺杂.

2.3 光催化活性评价

光催化降解反应光源为高压汞灯 (500W, ~365nm), 悬挂于暗箱中, 保持与反应液面距离为 15cm, 称取 50mg 催化剂 (催化剂的总量) 分散于浓度为 30mg/L (C_0) 的 100mL 甲基橙水溶液中, 暗中磁力搅拌 10min 后, 接通光源启动反应, 每隔一定时间取样, 离心分离, 上层清液用 721 型可见光分光光度计 (上海第三分析仪器厂) 测定溶液中甲基橙吸光度随时间的变化, 按吸光度-浓度工作曲线换算成甲基橙的浓度 (C), 然后绘制相对浓度 (C/C_0)-时间曲线, 用以表征催化剂的光催化活性.

2.4 TiO_2 相组成的计算

根据样品的 XRD 衍射数据, 可由下式^[8] 分别计算出三种 TiO_2 相的相对含量, 相组成结果如表 1 所示.

表 1 TiO_2 样品的合成条件和相组成

Table 1 Synthetic conditions and phase compositions of TiO_2 samples

Sample No.	Treatment solvent	HMT amount/g	Initial pH	Final pH	Phase composition of TiO_2		
					Anatase/%	Rutile/%	Brookite/%
1	Methanol	10	9.15	10.05	80.5	19.5	0
2	Ethanol	10	9.11	10.03	46.6	53.4	0
3	1-propanol	10	9.08	10.07	22.8	77.2	0
4	1-butanol	10	9.01	9.97	0	100	0
5	Methanol	2	1.03	2.88	100	0	0
6	Methanol	6	7.24	9.52	47.0	53.0	0
7	Methanol	14	10.21	10.31	50.4	0	49.6
8	Methanol	18	10.27	10.30	26.9	0	73.1

$$W_A = k_A A_A / (k_A A_A + A_R + k_B A_B)$$

$$W_R = A_R / (k_A A_A + A_R + k_B A_B)$$

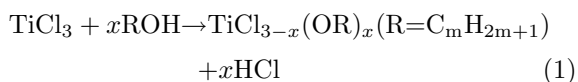
$$W_B = k_B A_B / (k_A A_A + A_R + k_B A_B)$$

其中 W_A 、 W_R 、 W_B , 分别为样品中锐钛矿, 金红石, 板钛矿相的质量分数; A_A 、 A_R 、 A_B 分别为锐钛矿 (101) 晶面, 金红石 (110) 晶面, 板钛矿 (121) 晶面的衍射峰积分强度; $k_A=0.886$ 、 $k_B=2.721$.

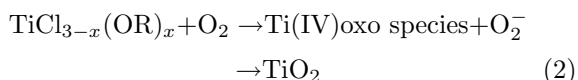
3 结果和讨论

3.1 不同溶剂热对合成 TiO₂ 晶型和光催化活性的影响

图 1 为使用不同碳链长度的醇 ($C_mH_{2m+1}OH$, $m=1\sim4$) 为溶剂在相同溶剂热处理条件下合成的 TiO₂ 的 XRD 图谱. 由图 1 的 XRD 衍射数据, 根据 2.4 节中的 TiO₂ 相组成计算公式得到如表 1 所示的不同溶剂热条件下合成的 TiO₂ 的相组成. 可以看到, 在醇溶剂热条件下, 随着醇碳链数的增加, 发生了由锐钛矿相到金红石相逐渐增多的规律性转变, 如表 1 所示的相组成变化, 当溶剂变为丁醇时, 形成了纯金红石相. 由表 1 中样品 1、2、3、4 反应前体系的初始 pH 值变化看到, 随着由甲醇、乙醇、丙醇、丁醇的序列变化, 体系 pH 值逐渐减小, 即相对酸性增强. 按其反应机理^[11], 在 $TiCl_3$ 醇解生成 TiO₂ 的反应过程中, 首先会形成氯化醇盐络合物和盐酸, 即



结果使体系显酸性, 然后氯化醇盐络合物通过体系中的溶解氧先氧化成四价钛的含氧络合物中间体, 最后形成 TiO₂, 即



该合成体系中, 由于存在碱性的六亚甲基四胺沉淀剂, 使体系呈弱碱性, 但仍可以看出随醇碳链数的增加, 体系的 pH 值减小. 这是因为随着醇中碳数的增加, 具有更多碳数的烷氧基 ($-OR$) 取代 $TiCl_3$ 中的 Cl^- 形成 $TiCl_{3-x}(OR)_x$ 络合物的位阻会增大, 使更多的 Cl^- 存在于体系中形成 HCl, 导致体系相对酸性增强. 这与表 1 中体系的初始 pH 值的变化规律一致. 而由于 pH 值的变化, 可能会影响水解中间络合物的存在形态, 进而影响最终产物 TiO₂ 的相组成. 由于原料 $TiCl_3$ 溶液中含有较多的水, 实际反应为醇-水介质热合成过程. 由表 1 看到, 反应后体系的 pH 值均有所增大, 这是因

为在醇-水介质热条件下, 当温度超过 70°C 时, HMT($C_6H_{12}N_4$) 会按下式分解产生 $NH_3^{[12]}$,



而放出的 NH_3 可溶于水, 使体系 pH 值增大. 但反应后的最终 pH 值随醇碳数的变化并无规律, 这是因为在反应后体系中的 Ti^{3+} 醇解过程已经完成, 体系的 pH 值主要取决于 HMT 在不同醇-水介质体系中产生氨的量及其溶解度.

由图 2 光催化活性评价得到的不同溶剂制备出的 TiO₂ 催化剂的降解甲基橙活性及相应的空白实验看到, 甲基橙在没有催化剂的空白光照条件下只有微弱的降解 (如图 2e), 由甲醇 (如图 2a) 和正丙醇 (如图 2b) 为溶剂制备出的 TiO₂ 催化剂具有较高的光催化活性, 分析其相组成发现, 二者均

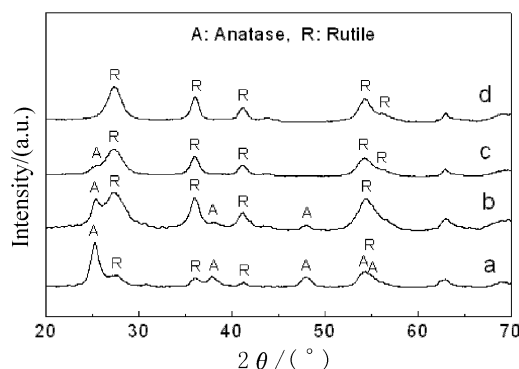


图 1 不同溶剂热条件下合成的 TiO₂ 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of TiO₂ synthesized under different solvothermal conditions
a. Methanol-No.1; b. Ethanol-No.2; c. 1-propanol-No.3; d. 1-butanol-No.4

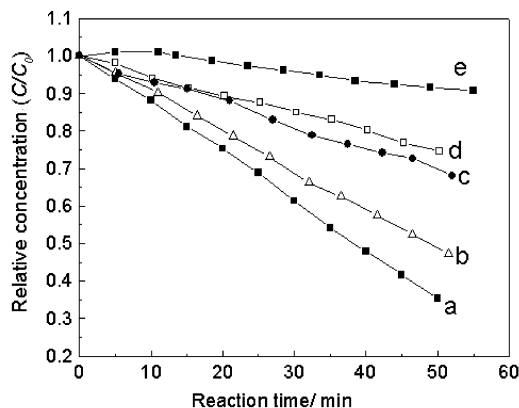


图 2 不同溶剂热条件下合成的 TiO₂ 的光催化活性曲线
Fig. 2 Curves of photocatalytic activity of TiO₂ synthesized under different solvothermal conditions
a. Methanol-No.1; b. 1-propanol-No.3; c. Ethanol-No.2; d. 1-butanol-No.4; e. Blank

为锐钛矿和金红石的混晶结构. 其中用甲醇做溶剂制备出的混晶 (锐钛矿 80.5%, 金红石 19.5%) TiO_2 (表 1 中样品 1) 具有最好的光催化活性. 一般认为^[13,14], TiO_2 混晶结构具有的协同效应可以减少光生电子和空穴的复合而有利于光催化活性的提高. 众所周知, 具有很高光催化活性的商用 Degussa P25 纳米 TiO_2 就是由 80% 锐钛矿相和 20% 金红石相组成的混晶结构. 因此在下面的研究中, 都采用甲醇溶剂热的方法来合成 TiO_2 , 通过进一步改变反应条件, 得到了具有更好光催化活性的混晶 TiO_2 .

3.2 HMT 的加入量对 TiO_2 晶型和光催化活性的影响

图 3 是以甲醇为溶剂, 不同的 HMT 加入量制备出的样品的 XRD 图谱, 由表 1 看出, 随着碱性 HMT 加入量的逐渐增加, 在反应前后体系的 pH 值都逐渐增大, 由酸性变为碱性, TiO_2 逐渐由纯锐钛矿相转变为金红石相; 当反应前 pH 值达到 10 时, 金红石相消失出现板钛矿相, 随着 HMT 加入量的继续增多, 板钛矿相也逐渐增多. 由此看出, 酸性条件有利于生成锐钛矿相, 碱性条件有利于生成金红石相, 这与 Yin 等人^[10] 的结论吻合. 由表 1 中样品 1、7、8 的相组成看出, 从板钛矿相的出现到逐渐增多, 体系的 pH 值都在 10 左右, 变化不大. 由于反应前后体系的 pH 值测试是在常压下, 样品 1、7、8 体系中 HMT 释放的 NH_3 已达到在水中的平衡溶解度, 因此相应的 pH 值不再增大. 但制备反应过程中, 随着 HMT 加入量的增多, 其分解释放出的 NH_3 也增多, 在加热的密闭条件下, 会使体系的压力增大导致 NH_3 在醇-水溶液中的溶解度增大, 而使体系实际反应的 pH 值

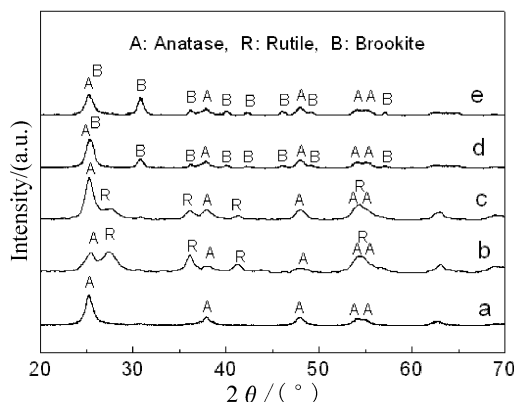


图 3 不同 HMT 的加入量合成的 TiO_2 的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of TiO_2 synthesized by adding different amount of HMT

a. 2g-No.5; b. 6g-No.6; c. 10g-No.1; d. 14g-No.7; e. 18g-No.8

增大, 进一步促进了板钛矿相的形成, 即更强的碱性有利于板钛矿相的形成. 这一观点符合姚超等人^[15] 对水热合成板钛矿相的研究结果, 他们发现利用 TiCl_4 和 NaOH 为原料, 在 $\text{pH}_{\text{initial}}=10\sim12$ 的水热条件下, 可以获得纯的板钛矿相. 因此随着体系 pH 值逐渐增大, 发生了锐钛矿 \rightarrow 金红石 \rightarrow 板钛矿的连续相变过程.

图 4 为以甲醇为溶剂合成出的纳米 TiO_2 样品 6(图 4(a)) 和样品 7(图 4(b)) 的 TEM 照片, 可以看出, 不同相组成条件下得到的纳米 TiO_2 样品的形貌各不相同. 图 4(a) 中的 TiO_2 由较多长度在 40~50nm 之间, 宽度在 6~8nm 间的针状颗粒团聚体和粒径为 10~20nm 的球形粒子组成; 图 4(b) 中的 TiO_2 由粒径为 5~15nm 的球形粒子和粒径为 10~30nm 的片状或板条状的纳米粒子团聚体组成.

由图 5 的光催化活性评价结果可以看出, 甲基橙在没有催化剂的空白光照条件下只有微弱的降解 (如图 5f), 而具有适当比例相组成的混晶样品具有较好的光催化活性, 其中活性最好的是由板钛矿相和锐钛矿相组成的混晶样品 (如图 5d、e). 其中由较多板钛矿相 (73.1%) 和较少锐钛矿相 (26.9%) 组成的混晶样品 8 具有最好的光催化活性. 分析

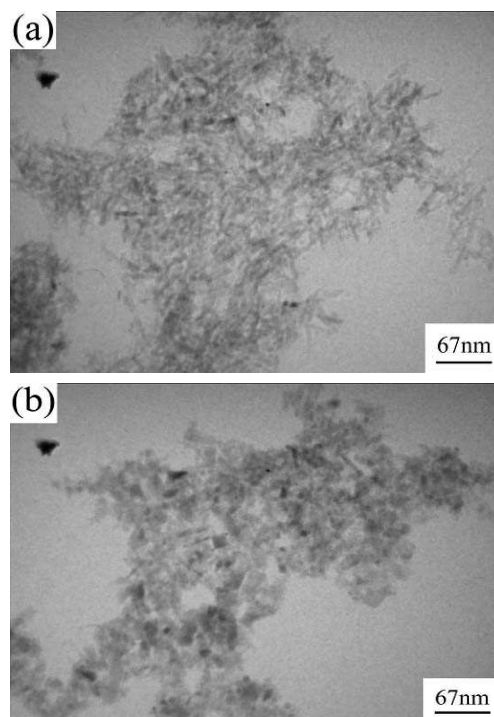


图 4 不同 HMT 加入量合成的 TiO_2 的 TEM 照片
Fig. 4 TEM photos of TiO_2 synthesized by adding different amount of HMT

(1) 6g-No.6; (b) 14g-No.7

认为是一方面由于混晶的协同效应可以减少光生电子和空穴的复合而有利于光催化活性的提高^[13,14]; 另一方面由于具有更好光催化活性板钛矿相的增加而使混晶 TiO₂ 具有更好的光催化活性^[16,17].

图 6 为不同 HMT 加入量合成出的 TiO₂ 样品的紫外可见光谱. 与 P25TiO₂ 标样的吸收谱 (如图 6f) 相比, 溶剂热合成样品的吸收谱 (如图 6a~e) 都发生了不同程度的红移. 对于同样相组成的混晶, 由锐钛矿与金红石相组成的样品, 如图 6a、b、c; 和由锐钛矿和板钛矿相组成的样品, 如图 6d、e, 随着体系中含氮 HMT 加入量的逐渐增加, 样品的红移也更显著, 表明 N 的掺杂对 TiO₂ 带宽的影响更重要, 为此给出了红移最显著的样品 1 (图 6c)

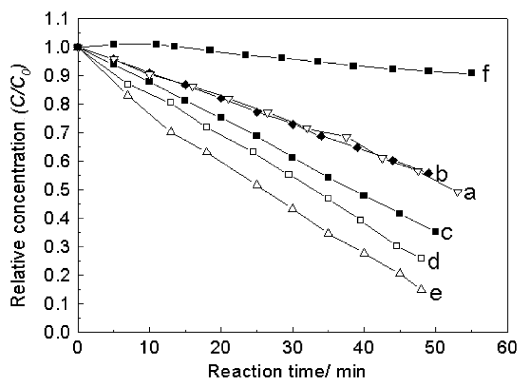


图 5 不同 HMT 加入量合成的 TiO₂ 样品的光催化活性曲线

Fig. 5 Curves of photocatalytic activity of TiO₂ samples synthesized by adding different amount of HMT
a. 2g-No.5; b. 6g-No.6; c. 10g-No.1; d. 14g-No.7; e. 18g-No.8; f. Blank

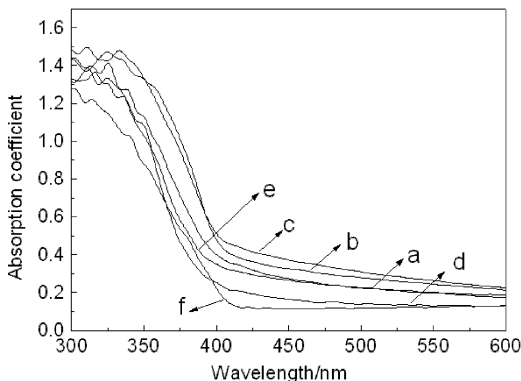


图 6 不同 HMT 加入量合成的 TiO₂ 样品的 UV-Vis 光谱

Fig. 6 UV-Vis spectra of TiO₂ synthesized by adding different amount of HMT

a. 2g-No.5; b. 6g-No.6; c. 10g-No.1; d. 14g-No.7; e. 18g-No.8; f. P25

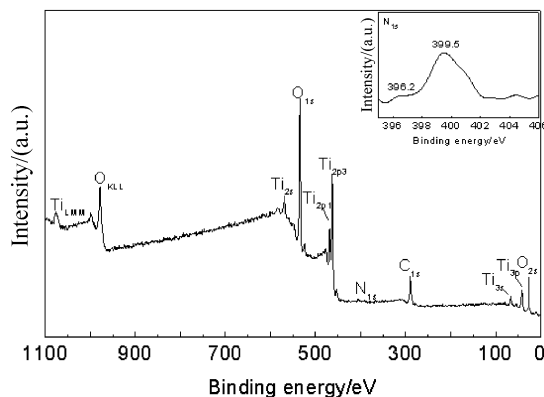


图 7 样品 1 的 XPS 谱

Fig. 7 X-ray photoelectron spectra of the sample No.1

Inset shows the high-resolution XPS spectra for the N_{1s} region

的 XPS 能谱的表征. 如图 7 所示, XPS 全谱表明样品 1 具有 TiO₂ 特征的各种不同结合能 O、Ti 原子的谱峰^[18], 除污染碳 C_{1s} 的谱峰外, 在 400eV 左右还出现了很小的 N_{1s} 的谱峰, 表明在 TiO₂ 样品中确有少量 N 的掺杂, 其含量为 2.35(at%). 图 7 右上角的插图为 N_{1s} 区域的高分辨 XPS 谱峰, 可以看到, 掺氮二氧化钛的 N_{1s} 结合能峰较宽, 在 399.5eV 有一个较强的峰, 可归属为 TiO₂ 表面吸附的 N₂ 或 NH 等含氮物种^[18,19], 而在 396.2eV 还有一个较弱的峰, 按 Asahi 等人^[20] 的报道, 这一峰被归属为由 N 原子取代 TiO₂ 中的 O 原子形成的典型的 N-Ti 键的 XPS 峰, 由此可以确认, 在合成样品 1 的溶剂热条件下 HMT 中的 N 掺杂到了 TiO₂ 样品的晶格中, 形成了 TiO_{2-x}N_x, 减小了 TiO₂ 的能带宽度, 使其紫外可见光谱红移.

4 结论

1. 在以甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇为溶剂的溶剂热条件下, 随着醇碳链数的增加, 锐钛矿相逐渐转变为金红石相. 甲醇溶剂热制备出的混晶 (锐钛矿 80.5%, 金红石 19.5%)TiO₂ 具有最好的光催化活性.

2. 以甲醇为溶剂, 酸性条件下有利于生成锐钛矿相, 碱性条件下有利于生成金红石相和板钛矿相. 在所有样品中, 光催化活性最好的是由板钛矿相和锐钛矿相 TiO₂ 组成的混晶样品.

参考文献

[1] Bokhimi X, Morales A, Aguilar M, *et al.* *Int. J. Hydrogen*

- Ener.*, 2001, **26 (12)**: 1279–1287.
- [2] Zheng Y, Shi E, Cui S, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83 (10)**: 2634–2636.
- [3] Kominami H, Kohno M, Kera Y. *J. Mater. Chem.*, 2000, **10 (5)**: 1151–1156.
- [4] 冉凡勇, 曹文斌, 李艳红, 等 (RAN Fan-Yong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21 (3)**: 553–557.
- [5] Yang J, Huang Y X, Ferreira J M. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, **16 (23)**: 1933–1935.
- [6] 王志义, 崔作林 (WANG Zhi-Yi, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21 (1)**: 46–52.
- [7] Yang J, Ferreira J M. *Mater. Res. Bull.*, 1998, **33 (3)**: 389–394.
- [8] Luo H M, Wang C, Yan Y S. *Chem. Mater.*, 2003, **15 (20)**: 3841–3846.
- [9] Wang C, Deng Z, Zhang G, *et al.* *Powder Technol.*, 2002, **125 (1)**: 39–44.
- [10] Yin S, Ihara K, Aita Y, *et al.* *J. Photochem. Photobio. A*, 2006, **179 (1-2)**: 105–114.
- [11] Hosono E, Fujihara S, Kakiuchi K, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126 (8)**: 7790–7791.
- [12] Sato T, Aita Y, Komatsu M, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 2006, **41 (5)**: 1433–1438.
- [13] Yu J C, Yu J, Ho W, *et al.* *Chem. Commun.*, 2001, **1 (19)**: 1942–1943.
- [14] Ohno T, Tokieda K, Higashida S, *et al.* *Appl. Catal. A*, 2003, **244 (2)**: 383–391.
- [15] 姚超, 杨光, 林西平, 等. 无机化学学报, 2005, **21 (12)**: 1821–1826.
- [16] Kominami H, Ishii Y, Kohno M, *et al.* *Catal. Lett.*, 2003, **91 (1-2)**: 41–47.
- [17] Li J G, Tang C, Li D, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87 (7)**: 1358–1361.
- [18] Burda C, Lou Y, Chen X, *et al.* *Nano Lett.*, 2003, **3 (8)**: 1049–1051.
- [19] Irie H, Wanatabe Y, Hashimoto K. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107 (23)**: 5483–5486.
- [20] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* *Science*, 2001, **293 (5528)**: 269–271.