

文章编号: 1000-324X(2002)02-0253-06

以正钛酸为原料制备纳米 TiO_2 光催化剂

张汝冰, 高 濂

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 以正钛酸为原料, 通过直接水解法制备纳米 TiO_2 , 并对样品分别进行了差热分析、X 射线衍射分析和透射电子显微镜分析. 结果表明, 样品粒子为混晶型纳米 TiO_2 , 单分散性良好, 粒径分布范围狭窄. 当它应用于阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠的光催化降解时, 与 P-25 光催化剂相比, 具有较好的催化活性. 同时, 我们用 Al_2O_3 陶瓷膜回收纳米 TiO_2 循环再利用, 这为纳米 TiO_2 在环保方面的大规模应用创造了条件.

关 键 词: 纳米 TiO_2 ; 正钛酸; 光催化

中图分类号: TF 123 **文献标识码:** A

1 引言

TiO_2 纳米粉作为一种重要的无机功能材料, 不仅可以作为吸附剂和催化剂载体^[1]、传感器^[2](TiO_2 对 CO 、 H_2 极为敏感), 而且还可以和二氧化硅形成 TiO_2 - SiO_2 纤维, 同时纳米 TiO_2 又是许多电子器件的重要组成部分. 晶型结构是影响材料应用性能的关键因素之一, 由于混晶型 TiO_2 比单一晶型 TiO_2 具有更高的光催化活性^[3~7], 因此研究混晶型 TiO_2 纳米粉体的工业制备方法, 具有重要的实际意义.

近年来, 光催化剂在环境污染物降解中的应用已受到人们的广泛注意. 在研究的多种半导体中, 混晶型 TiO_2 因兼有好的化学稳定性和高的光催化效率而被认为是一种很有应用前景的光催化剂. 1989 年, 通用汽车公司的 Donald Beck 研究过纳米二氧化钛从模拟汽车废气(含有硫化氢气流)中除去硫的能力, 它在 500°C 经 7h 后从模拟废气中除去的总硫量比所有供试验的常规二氧化钛除去的量约大 5 倍. 更为重要的是, 在暴露 19h 后, 纳米相二氧化钛除去硫的速度仍然相当高, 而其它所有的样品均已变得无用了. 然而, 已有的研究表明对同样的光化学反应, 因原料、制备方法和热处理温度等的不同, 会明显影响 TiO_2 光催化剂的活性. 国内外合成纳米 TiO_2 的方法主要有利用金属醇盐的水解和缩聚作用的溶胶-凝胶法(S-G 方法)、气相法(CVD)、水热法和胶溶法^[8]. 人们利用这些方法, 已经合成了均匀性好的 TiO_2 凝胶及纳米 TiO_2 粒子. 但溶胶-凝胶法成本较高, CVD 法则在技术和材质方面要求高, 工艺复杂, 投资大. 相比较而言, 胶溶法工艺简单得多, 但缺点是原料为试剂级 TiOSO_4 或 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, 来源少且价格不菲. 用水热法能制得高纯度的二氧化钛, 但产物

收稿日期: 2001-02-19. 收到修改稿日期: 2001-05-16

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064506)

作者简介: 张汝冰(1968-), 男, 博士后. 通讯联系人: 高 濂. E-mail: liangaoc@online.sh.cn

的晶粒较大. 本文以正钛酸为原料, 成功地制得了热稳定性好、粒度均匀、分散性好的混晶型二氧化钛纳米催化剂. 此法不仅大大降低生产纳米 TiO_2 的成本, 而且使生产工艺更为简单, 便于工业化生产. 通过对十二烷基苯磺酸钠光催化降解率的测定, 评价了 TiO_2 光催化剂的光化学活性, 与国外同类光催化剂相比, 具有较好的催化活性.

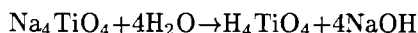
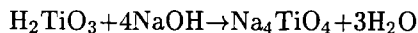
2 实验过程

2.1 粉体性能测试方法及仪器

用透射电镜 (JEM-200 CX 型透射电镜) 观察样品的形貌并测估颗粒大小, 初值粒径表示为 d_{tem} . 单一粉体和复合粉体的热分解特性由 Shimadzu 公司的 50 型热分析仪测得. X 射线衍射仪为日本理学 2038 型.

2.2 用正钛酸制备纳米 TiO_2

将偏钛酸溶液 (由南京油脂化工厂提供) 加入碱液中, 反应成为正钛酸钠, 正钛酸钠与水反应, 水解生成正钛酸和氢氧化钠, 其反应的化学方程式如下:



正钛酸用二次去离子水反复漂洗后, 溶于浓硫酸中生成硫酸钛, 然后把含有 0.2% 氧化锌、0.2% 氧化镁等多种金属氧化物的晶型转化剂作为晶种, 保持温度在 $70\sim 100^\circ\text{C}$ 下水解 3h, 水解后生成的纳米 TiO_2 溶胶用氢氧化钾液 ($\text{pH}=12$) 凝聚, 凝聚后的凝胶用去离子水洗净硫酸根离子, 用水洗去硫酸根和钠离子, 可以提高光催化活性; 再用盐酸胶溶, 在氯离子的作用下使纳米 TiO_2 的晶型转换更加完全. 但是制备过程不能在搪瓷一类的含硅容器中进行, 因为碱溶时硅会溶入物料中, 使制得的晶种含有杂质硅, 将使纳米 TiO_2 的透明性显著下降, 因而只能在铁制容器内进行. 胶体溶液在 110°C 下加热熟化, 经离心机分离后, 将浆状纳米 TiO_2 前驱体送至马福炉煅烧, 煅烧的目的就是使其脱水、脱硫, 并且形成混晶型纳米 TiO_2 .

因为晶种是决定水解产物粒子形状、大小和最终产品性能的关键, 是诱导热水解正确进行的“向导”. 所以在正钛酸的直接水解中需要加晶种. 加晶种有两方面的作用: ①保证制得的粒子大小适当和均匀, 并且用以消除原来可能存在的无规则晶核所产生的影响, 以诱导热水解反应的正确进行. 若没有结晶中心所诱导出来的水解产物, 其粒子和组成都不规则, 特别是由于晶核数量不足而生成无定型的纳米二氧化钛; ②能使水解速度加快, 从而使晶型转化速度更快、效率更高.

3 结果和讨论

3.1 TEM 分析

样品的 TEM 照片如图 1, 可看出其颗粒形貌. 其形态大部分为长柱状, 同时可见一些很小的菱形或平行四边形, 也可看出柱状晶, 粒度分布范围狭窄, 分散性良好. 柱状纳米混晶型 TiO_2 的出现与晶型转换剂有关, 转换剂的存在使溶液中的颗粒胶团化不对称, 常呈柱状, 这种胶团有很好的稳定性. 在随后的反应过程中, 保留了胶团结构, 由于非对称性而导致柱状形貌.

3.2 纳米 TiO_2 TG-DTA 曲线分析

图 2 是纳米 TiO_2 前驱体的 TG-DTA 曲线. 在空气气氛中测量, 以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率, 从室温升到 750°C . 由 DTA 曲线可见, 在 100°C 左右有一吸热峰, 它表示被吸附的水蒸发, 随着温度升高, 在 220°C 附近有一缓变的放热峰, 它对应于锐钛矿向金红石的相变. 在整个过程中, 没有明显的放热峰出现, 表明晶型转换是一个逐步转变的过程. 在相应的 TG 曲线上, 从室温到 100°C 间, 也出现一个失重台阶, 此后, 升温到 700°C , 样品仍包含锐钛矿型结构.

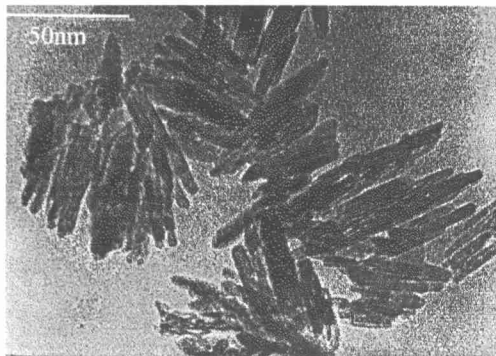


图 1 纳米 TiO_2 的 TEM 照片

Fig. 1 TEM photograph of nanosized TiO_2

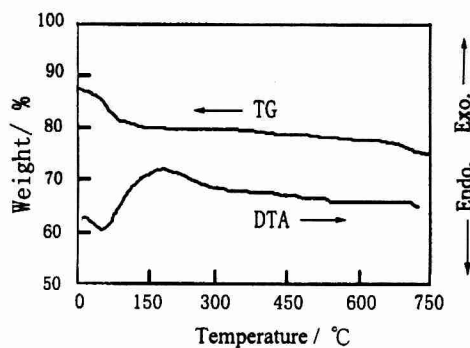


图 2 样品 TiO_2 的 DTA-TG 曲线

Fig. 2 DTA-TG curves of titanium dioxide

3.3 XRD 分析

不同温度烧结 1h 的粉末样品的 XRD 谱线见图 3. 在 70°C 下粉末的衍射峰就已经明显了. 图 3(a) 几个峰相应于锐钛矿的 (110)、(101)、(111)、(210)、(211) 等晶面, 而金红石型的特征峰太弱不能被 X 射线衍射仪检测. 但仔细分析, 还可见金红石型最强峰 (101) 位置有些凸起, 只是量少强度太弱罢了. 随着烧结温度的升高, 样品中金红石和锐钛矿的衍射峰都逐渐敏锐, 但衍射强度对比越来越大. 根据锐钛矿和金红石型的最强衍射 (101)_R 和 (101)_A 的积分强度对比, 可以计算出在 $70\sim 100^\circ\text{C}$ 之间, 两者的体积比约为 95 : 5(图 3(b)). 但在 100°C 以上烧结后, 晶型已全部转化为金红石型(图 3(c)). 用 scherrer 公式法计算了不同烧结温度 and 不同保温时间下的粉末颗粒尺寸. 50°C 下, 保温 1~5h, 尺寸都在 11nm 左右, 70°C 保温 1h, 尺寸为 13~14nm, 600°C 以下也仅为 34nm, 这表明粉体具有很好的热稳定性. 而无晶型转换剂时, 在 400°C 下煅烧 1h, TiO_2 仍为无定型及板钛矿型, 尺寸达 50nm, 在 600°C 下煅烧 1h, TiO_2 才转化为锐钛矿型, 粒径已达 120nm. 由此可知, 特殊晶种作为晶型转换剂促进了形核. 因为: ①晶型转换剂增加了原始溶液中颗粒的分散性, 增大了比表面积, 因而使氧化更剧烈, 氧化的提前使晶化温度大大提前, 在低温就能形成核胚; ②晶型转换剂是完全润湿的基底, 故改善了晶胚的接触角, 减小了临界形核功; ③晶型转换剂在溶液中形成胶团, 有利于减小晶体临界形核尺寸, 并增大了非均匀形核速率. 同时, 晶型转换剂又阻碍了颗粒长大, 使颗粒分散性增加, 粒径减小, 粒径分布狭窄, 在这一粒径范围内, 加热温度、煅烧时间对其影响较小, 晶粒保持深度准稳定状态.

3.4 粒子生长及动力学

粒子在制备初期, 粒径很小, 随着处理温度的升高和处理时间的增加, 粒子的粒径逐渐增大: 实验结果表明, 温度一定, 随热处理时间增加, TiO_2 粒子长大, 热处理温度在 600°C

以下, 粒子粒径增长缓慢, 温度高于 600°C, 粒子粒径迅速增大, 由此可以说明, 粒子的生长速度主要受温度控制, 与热处理时间关系不大, 粒子生长符合下式^[9]

$$D_t^2 - D_0^2 = kt^n \exp(-E/RT)$$

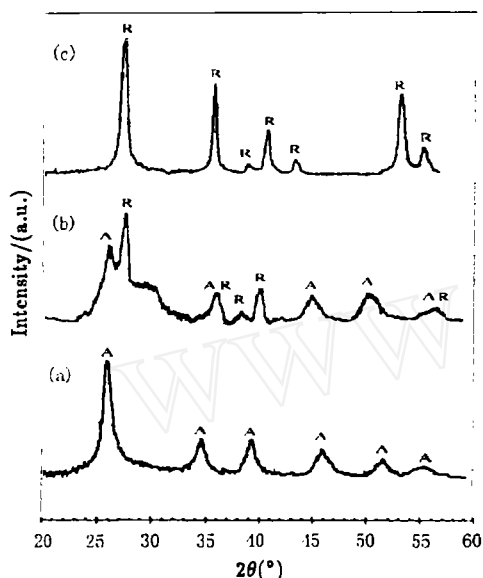


图 3 TiO₂ 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of laboratory-prepared TiO₂(A:anatase ; R:rutile)

其中: D_t - 粒子在时间 t 时的粒径 (nm), D_0 - 粒子在初始时间时的粒径 (nm), k - 性质常数, t - 处理时间, n - 反应指数, E - 表观活化能 (kJ/mol), R - 气体常数, T - 反应温度. 在固定的热处理时间下, 式中 t^n 可以当作常数处理, 粒子在制备初期, 粒径很小, 因此:

$$D_t^2 = k \exp(-E/RT)$$

$$\text{即 } 2 \ln D_t = -E/RT + C$$

选取在不同热处理时间下的数据, 以 $2 \ln D - 1/T$ 作图, 根据斜率, 即可以求出反应表观活化能. 以 600°C 为分界点, 数据各自呈现出线性关系, 对高于和低于 600°C(包括 600°C) 各段, 分别进行线性回归, 结果如图 4 所示.

结果表明: 粒子的生长表观活化能在 600°C 分为两段, 温度低于 600°C 时的活化能, 仅为 600°C 以上表观活化能的 1/7 大小, 即粒子的生长表观活化能在低温时很小, 随热处理温度的不断升高, 活化能也不断增加. 这是因为粒子在制备初期粒径很小, 粒子的活性很高, 晶格缺陷很大, 粒子的生长几乎是自发的, 只需要很小的能量; 但是随着热处理温度的提高和时间的延长, 粒子不断长大, 晶格发育趋于完整, 缺陷浓度减小, 粒子本身的活性降低, 造成粒子生长比较困难, 需要更多的能量.

3.5 纳米 TiO₂ 在环保方面的应用

英国伦敦和安大略核子技术环境公司, 开发了一种新颖的常温光催化技术, 采用人工采光和纳米二氧化钛催化剂, 可将工业废液和污染地下水的多氯联苯类化合物分解掉. 当污水通过二氧化钛涂层网络时, 只要受到低剂量紫外光的照射后, 便会发生反应, 生成活性

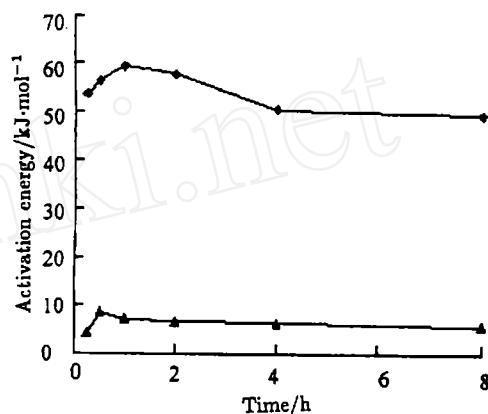


图 4 时间与表观活化能的关系

Fig. 4 Irradiation time as a function of activation energy

极强的氢氧自由基, 迅速将有机毒物分解为二氧化碳和水^[10~12]. 在这种光化学反应中, 太阳光中的紫外线起着决定性的作用. 迄今已知, 光解反应能处理的有毒化合物达 80 多种, 其中包括工业有毒溶剂, 化学杀虫剂、木材防腐剂、染料及燃料油等.

为评价用本法制得的 TiO₂ 光催化剂的活性, 测定了含十二烷基苯磺酸钠溶液的光催化降解率. 在十二烷基苯磺酸钠分子中含有芳香环、烷基和磺酸基等多种较难降解的基团, 因而具有一定的代表性. 实验反应装置如图 5 所示, 包括光化学反应器和 Al₂O₃ 陶瓷膜回收循环系统. 十二烷基苯磺酸钠溶液的初始浓度为 0.1mol/m³, 二氧化钛投入量为 0.5g/L, 将此悬浮液装入一个 1L 的玻璃反应器中, 然后在空气气氛中光照. 300W 中压汞灯作为光源, 通过石英夹套用水冷却之后进行反应. 反应过程中定时取样, 过滤膜除去二氧化钛粉末. 吸取上层滤液, 以蒸馏水作参比, 用紫外分光光度法测得最大吸收波长下的吸光度, 测量反应过程中溶液浓度的变化选用了 224nm 处 (苯环的最大吸收峰) 的吸光值, 由图 6 可以看出, 在前 30min 内, 本方法制得的纳米 TiO₂ 的 k 值与 P-25 纳米 TiO₂ 的光降解率相近, 表明它们的催化活性相近; 在后 120min 内, 样品 TiO₂ 的催化活性明显优于 P-25.

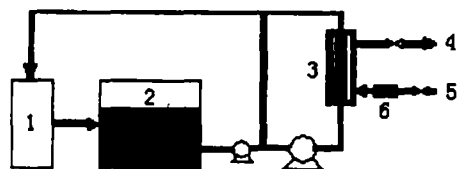


图 5 纳米 TiO₂ 回收工艺流程图

Fig. 5 Technological flow chart of restored nano-TiO₂

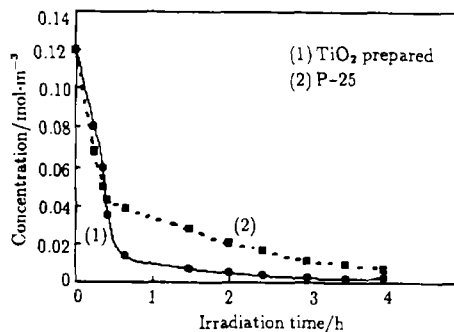
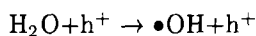
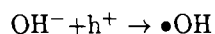
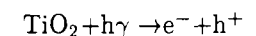


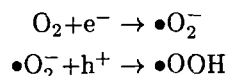
图 6 纳米 TiO₂ 样品与 P-25 的比较

Fig. 6 Comparison between as-prepared nano-TiO₂ and P-25

在这种光化学反应中, 十二烷基苯磺酸钠分子首先吸附在 TiO₂ 纳米粒子的表面, 随后在 TiO₂ 表面发生降解反应. 中压汞灯发射的紫外光激发纳米 TiO₂ 以产生 e⁻/h⁺ 对, 从而引发分子的降解反应. 我们认为光辅助降解反应的发生是通过激发吸附在 TiO₂ 颗粒表面的十二烷基苯磺酸钠分子, 分子中的电子注入到 TiO₂ 的导带, 随后由于产生的正离子与溶解在水中的氧分子进行复杂氧化反应而被降解.

根据 Langmuir-Hinshelwood 动力学原理, 十二烷基苯磺酸钠分子在 TiO₂ 表面的光催化降解分为三个阶段: (1) 分子在 TiO₂ 表面的吸附过程; (2) 快速的光诱导过程, 包括电子-空穴对、•OH、•OOH 或阳离子基团的形成; (3) 慢的动力学步骤 (芳香环的打开, 过氧化物、醛、羧酸的形成, 以及最后 CO₂ 的放出. 纳米 TiO₂ 吸收带隙能 >3.2eV 的紫外光后产生电子-空穴对, 这些空穴对被 TiO₂ 表面的羟基或水分子吸附并产生 •OH 自由基, 被吸附的 O₂ 首先产生 •O₂ 自由基, 然后与质子结合形成 •OOH, 其反应历程如下:





4 结论

通过直接水解法制得的混晶型纳米光催化剂 TiO_2 具有以下特点: 1) 以正钛酸为原料, 成本低. 2) 所制得的纳米微晶平均粒径约为 30nm, 并且团聚度低. 3) 将它应用于含十二烷基苯磺酸钠溶液时具有高的光催化活性. 因此, TiO_2 纳米粒子被认为是一种很有应用前景的新型光催化剂.

参考文献

- [1] Haro-Panatiowski E, et al. *J. Mater. Res.*, 1994, **9** (8): 2102-2108.
- [2] Gamboa J A, Pasquevich D M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75** (11): 2934-2938.
- [3] Deo G, Turek A M, Wachs I E, et al. *Appl. Catal. A*: 1992, **91**: 27-42.
- [4] Matthews R W. *J. Catal.*, 1988, **113**: 549-555.
- [5] Turchi C S, Ollis D P. *J. Catal.*, 1990, **122**: 187-192.
- [6] Hidaka H, Nohara K, Serpone J, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1992, **64**, 247-254.
- [7] Hidaka H, Nakamura T, Ishizaka A, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1992, **66**: 367-374.
- [8] 高荣杰, 等. 金属学报, 1996, **32** (10): 1097-1101.
- [9] Eastman J A. *Appl. Phys.*, 1994, **75** (2): 770-779.
- [10] Hidaka H, Zhao J, Pelizzetti E, et al. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 2226-2230.
- [11] Takamura A, Pelizzetti E, Hidaka H, et al. *Langmuir*, 1993, **9** (7): 1646-1650.
- [12] Hoffmann M R, Martin S T, Bahnemann D W. *Chem. Rev.*, 1995, **95** (1): 69-95.

Preparation of Photocatalytic Activity Nanosized TiO_2 from Metatitanic Acid

ZHANG Ru-Bing, GAO Lian

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Nanosized TiO_2 particles were prepared by using the direct hydrolysis means from metatitanic acid. The specimens were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffractometry, differential thermal analysis. Nanosized TiO_2 of mixing anatase and rutile prepared was found to show good photocatalytic properties in the photodegradation of anionic sodium dodecylbenzenesulfonate surfactant, compared with P-25.

Key words nanosized TiO_2 ; photodegradation; metatitanic acid