

文章编号: 1000-324X(2007)06-1075-04

BaTi_nO_{2n+1} 光催化性能和结构关系的研究

邢精成^{1,2}, 王文邓¹, 卞建江², 杨建华¹, 黄富强¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘 要: 光催化剂 BaTi_nO_{2n+1} ($n=1, 2$ 和 4) 粉末是通过 sol-gel 法制得的聚合物前驱体在 800°C 下烧制而成. 利用 XRD 粉末衍射和 UV-Vis 吸收光谱表征样品的物相和吸收光谱特性. 在样品的光催化活性测试中, 采取甲基橙作为染料光降解的模型, 研究了 BaTiO₃、BaTi₂O₅ 和 BaTi₄O₉ 在各种酸性条件下对甲基橙溶液的降解效率, 并初步探讨了其光催化性能差异的影响机制. 实验表明, 在相同的酸性条件下, 三种钛酸钡 BaTi_nO_{2n+1} ($n=1, 2$ 和 4) 的光催化活性都随 n 的增大而增强, 即 BaTiO₃ < BaTi₂O₅ < BaTi₄O₉. 引入堆积率 (定义为单位晶胞内所有组成离子的体积占整个晶胞体积的百分比) 的概念, 堆积率越小, 则表明材料晶体结构越开放. 利用结构开放度的概念模型可以很好地解释光催化活性的差异, 即在这三种材料中, 结构越开放, 光催化性能越好.

关 键 词: BaTi_nO_{2n+1} ($n=1, 2$ 和 4); 光催化; 甲基橙; Sol-Gel; pH 值; 堆积率

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Structure-dependent Photocatalytic Activities of BaTi_nO_{2n+1} ($n=1, 2$ and 4)

XING Jing-Cheng^{1,2}, WANG Wen-Deng¹, BIAN Jian-Jiang², YANG Jian-Hua¹, HUANG Fu-Qiang¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Department of Material Science and Technology, Shanghai University, Shanghai 210009, China)

Abstract: The BaTiO₃, BaTi₂O₅ and BaTi₄O₉ photocatalysts were prepared by a sol-gel method calcined at 800°C. The prepared powders were characterized by X-ray powder diffraction and UV-Vis absorbance spectra. Their UV-induced photocatalytic activities were evaluated on the degradation of methyl orange at different pH values. The results show that the photocatalytic activities of BaTi_nO_{2n+1} are improved as n increases from 1 to 2 and 4. The crystal packing factor ($P.F.$) is introduced to explain this phenomenon, in which $P.F.$ is defined as the proportion of the total volume of all the ions in a cell to the volume of a cell. The smaller the $P.F.$ is, the looser-packing the structure has, the better photocatalytic activity will be achieved. The experimental fact that BaTi₄O₉ has the best photocatalytic performance among the three compounds is ascribed to its highest structure-openness degree.

Key words: BaTi_nO_{2n+1} ($n=1, 2$ and 4); photocatalytic; methyl orange; sol-gel; pH value; packing factor

1 引言

钛酸钡 BaTiO₃、BaTi₂O₅ 和 BaTi₄O₉ 在陶瓷领域中是很好的铁电压电材料^[1-4]. 近年来, 文献报道负载 RuO₂ 的 BaTi₂O₅ 和 BaTi₄O₉ 可以被用于在紫外光下分解水^[5]. 自此, 钛酸钡在光催化领域

的应用引起了人们广泛的兴趣. 然而, 目前还没有从结构与性能的关系角度研究 BaTiO₃、BaTi₂O₅ 和 BaTi₄O₉ 三种材料光催化性能的差异. 无论是铁电还是光催化材料, 它们在工作时都具有同样重要的物理变化, 即极化问题. 对于铁电性的钛酸

收稿日期: 2006-10-26, 收到修改稿日期: 2006-12-05

基金项目: 国家自然科学基金 (20471068); 上海市基础重点项目 (05JC14079)

作者简介: 邢精成 (1982-), 男, 硕士研究生. E-mail: jcxing@shu.edu.cn.

通讯联系人: 黄富强, 研究员. E-mail: huangfq@mail.sic.ac.cn

钡, $[\text{TiO}_6]$ 八面体发生形变导致材料内部产生定向的内置电场 (电偶或多极距), 这种内置电场有利于光催化中光生电子 - 空穴的分离. 要发生这种形变, 材料的晶体结构必须有一定的空间许可某些原子核的移动, 显然材料的宏观结构开放度参量, 堆积率, 可以在一定程度上反映材料结构内部的微观形变. 材料的开放度或堆积率和光催化性能之间的内在关联性是我们研究的目标之一^[6]. 我们选择了 $\text{BaTi}_n\text{O}_{2n+1}$ 体系试图了解它们的结构 (堆积) 和性能 (光催化) 的关系.

本工作利用 Sol-gel 法制备了 BaTiO_3 、 BaTi_2O_5 和 BaTi_4O_9 , 利用紫外光降解甲基橙作为探讨光催化性能的染料模型, 研究了各酸性条件对其光催化性能的影响, 并定义了堆积率的概念来解释这三种材料光催化性能和晶体结构的关系.

2 实验

2.1 $\text{BaTi}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=1, 2$ 和 4) 光催化剂的制备及表征

$\text{BaTi}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=1, 2$ 和 4) 粉体通过 sol-Gel 法制备. 主要起始原料为硝酸钡 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、柠檬酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、钛酸四丁脂 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、氨水、乙二醇. 以上起始原料均为分析纯, 购自上海化学试剂公司. 预制浓度为 50% 的柠檬酸溶液, 经滴加氨水调节 pH 值为 6, 然后溶入钛酸四丁脂, 使柠檬酸和钛酸四丁脂的质量比为 1:1. 首先混合液出现片状的沉淀, 进而沉淀开始溶解, 在 70°C 水浴中使沉淀完全溶解. 静置片刻, 溶液分为上下两层, 上层为丁醇, 下层即是柠檬酸钛溶液, 下层溶液经分液漏斗分离以备后用. 经过感应偶合电浆原子发射光谱仪 (ICP-AES) 进行成分分析, 柠檬酸钛的浓度为 0.5g/mL , 将该溶液作为钛源. 在 50% 柠檬酸溶液中加入硝酸钡, 将柠檬酸和硝酸钡的摩尔比设置为 2:1, 制成的柠檬酸钡溶液作为钡源. 在制备 BaTiO_3 、 BaTi_2O_5 和 BaTi_4O_9 三种化合物时, 按化学计量比分别抽取相应体积的柠檬酸钡和柠檬酸钛溶液混合, 用氨水调节混合溶液的 pH 值为 6~7 之间, 加入分散剂乙二醇以防止后续凝胶化过程中粉体的团聚, 乙二醇加入量与 Ti 元素摩尔比为 2.5:1.0. 混合好的溶液放入 120°C 恒温烘箱, 待其水分蒸发完全和烘干后, 取出样品进行研磨, 将研磨好的粉料放入氧化铝坩埚在 800°C 下煅烧 2h. 样品的 X 射线粉末衍射实验是在日本理学公司的 RAX-10 全自动 X 射线衍射仪上进行, 衍射源为铜靶 ($\text{Cu K}\alpha$ $\lambda=0.15418\text{nm}$), 接收狭缝为 0.30nm , 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$. 紫外 - 可见吸收光谱的测试是在日

本 HITACHI 公司的 U3010 紫外 - 可见分光光度计上进行的.

2.2 $\text{BaTi}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=1, 2$ 和 4) 光催化降解实验

实验选用甲基橙作为光催化活性研究的染料模型. 取配制好的浓度为 10mg/L 的甲基橙溶液 300mL , 将其和 0.6g 催化剂粉体一起加入反应器中, 用稀硫酸来调节溶液的 pH 值, 用精密酸度计来精确测量溶液的 pH 值. 光催化降解甲基橙所用的光源为 500W 的紫外高压汞灯, 置于反应器中间. 在每次开始光照之前, 先要用磁力搅拌器搅拌 50min 达到吸附 - 解吸附的平衡, 然后抽取一个 $t=0\text{min}$ 的样本作为之后数据的对照参考. 在紫外灯光源起始工作时, 反应器通冷却水以保持恒定温度. 在间隔一定的光照时间后抽取混合液样品, 所有取样通过高速离心机分离, 得到上层清液, 在紫外 - 可见分光光度计上分析清液, 得到其吸收曲线. 其特征吸收峰 ($\lambda=464\text{nm}$) 强度会随时间的迁移而慢慢降低, 各时间取样的吸收峰峰值与母液峰值的比值被定义为剩余率.

3 实验结果和讨论

图 1(a)、1(b) 和 1(c) 分别为合成的 BaTiO_3 、 BaTi_2O_5 和 BaTi_4O_9 的 XRD 图谱. 图中仅将强峰标识出, 三个样品各自的峰值分别与 ICSD 标准卡片 BaTiO_3 (31-0174)、 BaTi_2O_5 (34-0133) 和 BaTi_4O_9 (34-0070) 符合, 表明样品为纯相.

图 2 是各样品的紫外 - 可见光吸收光谱. 从图中可以看出随着 Ti 含量的增加, 其吸收边不断蓝移. 依据 Khan^[7] 报道的方法, 在吸收光谱最陡的位置作切线, 切线与吸收光谱长波段的平滑线延长线交点的横坐标, 即为吸收的起始波长. 按照此方法可以得到 BaTiO_3 、 BaTi_2O_5 和 BaTi_4O_9 的吸收边分别在 395 、 390 和 356nm 处. 根据公式 $E_g(\text{eV})=1240/\lambda_g(\text{nm})$ ^[8] 换算得到 BaTiO_3 、 BaTi_2O_5 和 BaTi_4O_9 的能隙分别为 3.14 、 3.18 和 3.49eV .

pH 值是影响光催化氧化反应的一个重要因素. 在酸性条件下, 半导体粒子表面因富集 H^+ 而带正电, 从而影响有机物质在催化剂表面的吸附, 而吸附过程是催化氧化过程中必不可少的. 在酸性条件下, 甲基橙由偶氮式结构变为了酮式结构, 使其共轭性降低, 从而影响甲基橙的催化氧化. 为了观察样品在不同 pH 值下的催化氧化效率, 设置了 3 个不同的 pH 值测试点, 分别为 $\text{pH}=1.9$ 、 3.1 和 4.5 . 通过不同酸度条件下的数据, 对比了各催化剂对甲基橙的降解性能.

图 3 为 pH 分别为 1.9 、 3.1 和 4.5 时甲基橙的

降解曲线. 从图 3 可知, 当 $\text{pH}=4.5$ 时, BaTi_4O_9 的降解效果最好, BaTi_2O_5 次之, BaTiO_3 最差. 经紫外光照射 90min 后, BaTiO_3 降解了 10% 的甲基橙, BaTi_2O_5 降解了 23%, 而 BaTi_4O_9 降解了 77%. 当 $\text{pH}=3.1$ 时, 各催化剂的降解效率呈现相同的规律, 即 $\text{BaTi}_4\text{O}_9 > \text{BaTi}_2\text{O}_5 > \text{BaTiO}_3$. 经过紫外光照射 90min 后, BaTiO_3 降解了 5% 的甲基橙, BaTi_2O_5 降解了 90%, 而 BaTi_4O_9 照射 60min 后就已经完全降解甲基橙了. 当 $\text{pH}=1.9$ 时, 经过紫外

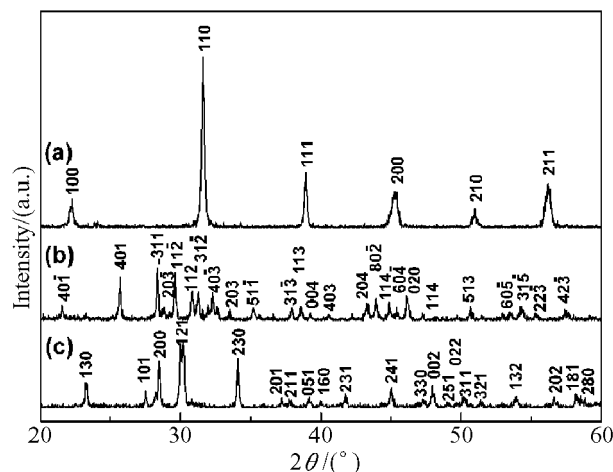


图 1 (a) BaTiO_3 、(b) BaTi_2O_5 和 (c) BaTi_4O_9 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of prepared powders (a) BaTiO_3 , (b) BaTi_2O_5 and (c) BaTi_4O_9

光照射 90min 后, BaTiO_3 降解了 85% 的甲基橙,

BaTi_2O_5 则完全降解甲基橙, 而 BaTi_4O_9 在反应 45min 的时候就已经完全降解甲基橙了.

在各个相同的 pH 值下, 催化剂的催化活性总是 $\text{BaTi}_4\text{O}_9 > \text{BaTi}_2\text{O}_5 > \text{BaTiO}_3$. 合成的三种物质颗粒的平均粒径大小均在 $5\sim 7\mu\text{m}$, 因此可以排除由于粒径大小而造成的催化剂有效反应面积的误差. 从能带组成看, BaTi_4O_9 、 BaTi_2O_5 和 BaTiO_3 三种材料具有相似的能带结构. 其中, Ti^{4+} 离子是光催化活性中心, 而 Ba^{2+} 则为光催化惰性中心; 导带皆由 $\text{Ti } 3d$ 轨道构成, 价带主要由 $\text{O } 2p$ 轨道组成. 根据前期的研究成果^[6], 对于这类能带结构相似的不同半导体, 其光催化活性差异可以从催化剂

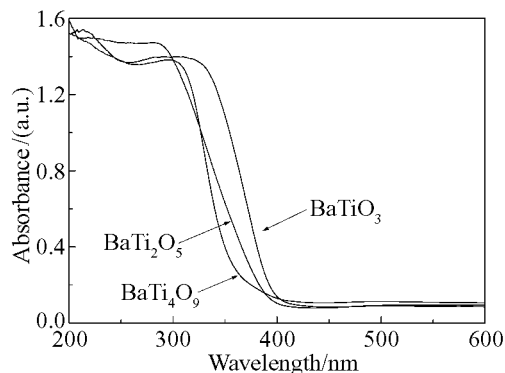


图 2 BaTiO_3 、 BaTi_2O_5 和 BaTi_4O_9 的紫外 - 可见光吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis absorbance spectra of BaTiO_3 , BaTi_2O_5 and BaTi_4O_9

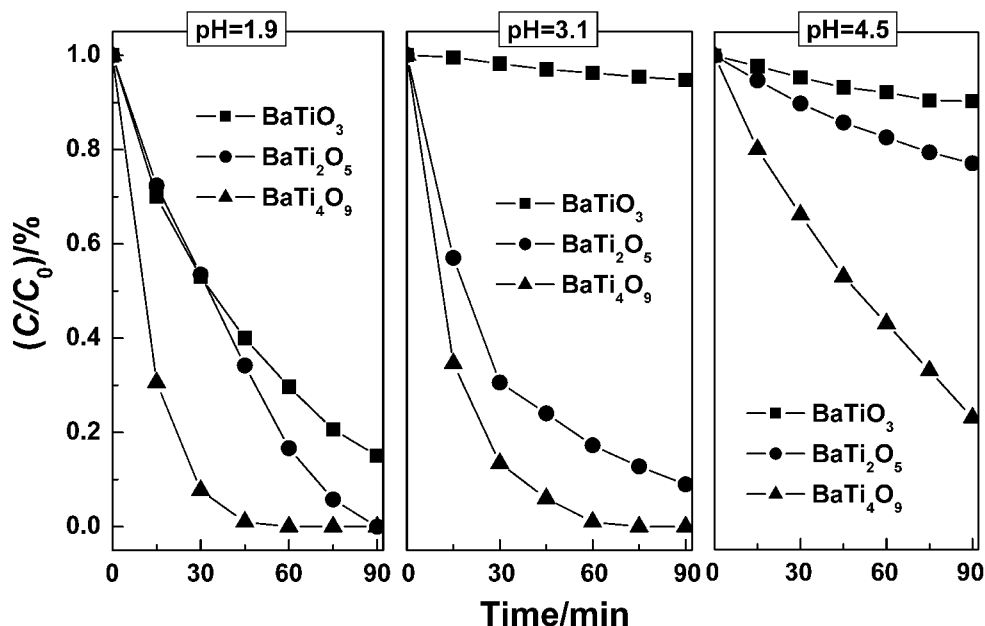


图 3 不同 pH 值时甲基橙的降解曲线

Fig. 3 Degradation of methyl orange at various pH values

的内在结构特征来解释. 图 4 为 BaTiO_3 、 BaTi_2O_5 和 BaTi_4O_9 的晶体结构图. BaTiO_3 为四方相钙钛矿结构, 其空间群为 $P4mm$, 单位晶胞化学式数 (Z) 为 1, 晶胞常数 $a=3.9945\text{\AA}$ 、 $c=4.0335\text{\AA}$ 和 $V=64.36\text{\AA}^3$. 其晶体结构由共顶点的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体组成, Ba^{2+} 位于八个相邻的八面体堆积而成的空隙中. BaTi_2O_5 属于单斜晶相, 空间群为 $C12/m1$, $Z=6$, $a=9.4090\text{\AA}$, $b=3.9320\text{\AA}$, $c=16.9071\text{\AA}$, $\beta=103.50^\circ$ 和 $V=608.21\text{\AA}^3$. 其晶体结构为共棱和共点的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体组成的隧道结构, Ba^{2+} 位于两种孔洞中. 而 BaTi_4O_9 属于正交晶系, 其空间群为 $Pmmn$, $Z=2$, 晶胞常数 $a=14.5300\text{\AA}$, $b=3.7500\text{\AA}$, $c=6.3000\text{\AA}$ 和 $V=343.27\text{\AA}^3$. 其晶体结构由共棱和共点的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体连接而成的隧道结构, 结构中含有两种隧道, 大孔径隧道除接纳 Ba^{2+} 外还有空隙, 小隧道没有填充任何离子. 比较三种结构的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体堆积的规整性, BaTiO_3 最好, BaTi_2O_5 次之, BaTi_4O_9 最差.

$\text{BaTi}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=1, 2$ 和 4) 是典型的铁电材料, 很多种扰动 (压力、电场等) 可以导致晶体结构中的八面体 $[\text{TiO}_6]$ 的形变. 其中 BaTiO_3 为规整的三维结构, 而 BaTi_2O_5 和 BaTi_4O_9 则是具有隧道的三维结构, 光生电子和空穴经由开放的结构传输到颗粒表面参与光催化反应, 可以有效地降低电子空穴复合几率. 而 BaTiO_3 的钙钛矿结构则不存在特别适合电子传输的途径, 光生电子传输到颗粒表面的几率就较前两者低. 为了定性地讨论电子传输的难易度, 我们定义了堆积率 (packing factor, P.F.) 的概念, 已经在文献 [6] 中提到, 它定义为单位晶胞内所有组成离子的体积占整个晶胞体积的

百分比. 堆积率是标志在单胞中各种原子堆积的致密度, 堆积率数值的大小和堆积规则 (即晶体结构) 有关. 堆积率实际上和材料的电子结构以及物理性能等有直接的关系. 材料的堆积率越小表明材料越开放, 原子核的可移动性就可能越大, 从而有利于原子轨道的极化、电子-空穴对的产生、电子-空穴对的有效分离, 导致光催化反应更易发生.

利用如下公式可以计算堆积率:

$$P.F. = Z(aV_{\text{Ba}^{2+}} + bV_{\text{Ti}^{4+}} + cV_{\text{O}^{2-}})/V_{\text{cell}}$$

其中 Z 是单一晶胞中含有化学式的数目, a 、 b 和 c 是每一化学式中各原子的数目, V_{cell} 是晶胞体积, $V_{\text{Ba}^{2+}}$ 、 $V_{\text{Ti}^{4+}}$ 和 $V_{\text{O}^{2-}}$ 是离子体积, 可以从相关数据手册中查出或换算得到. 根据计算, BaTiO_3 的堆积因子为 62.58%, BaTi_2O_5 的堆积因子为 60.03%, 而 BaTi_4O_9 的堆积因子为 59.43%, 即 $P.F.(\text{BaTiO}_3) > P.F.(\text{BaTi}_2\text{O}_5) > P.F.(\text{BaTi}_4\text{O}_9)$. 计算结果和试验结果吻合, 堆积率低, 材料结构空旷度高, 容易实现 Ti 3d 电子轨道的极化, 有利于光生电子-空穴的传输和分离, 提高光催化活性.

4 结论

研究了 $\text{BaTi}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=1, 2$ 和 4) 在各种酸性条件下紫外响应光催化降解甲基橙的规律, 实验表明, 在各个 pH 值下, 催化剂的光催化性能都呈现相同的规律, 即 $\text{BaTi}_4\text{O}_9 > \text{BaTi}_2\text{O}_5 > \text{BaTiO}_3$. 通过考察光催化活性和内在结构的关系, 引入堆积率的概念, 发现材料的光催化性能和堆积率具有相关性, 即堆积率越低则结构越开放, 越有利于光生电子-空穴的传输和分离, 光催化性能越好.

参考文献

- [1] 白玉霞, 王淑兰, 厉英 (BAI Yu-Xia, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (3): 610-612.
- [2] 王升, 张树人, 周晓华, 等 (WANG Sheng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (2): 369-374.
- [3] 黄海, 顾豪爽, 杨向荣, 等. 湖北大学学报 (自然科学版), 2005, **27**: 246-253.
- [4] 吴顺华, 陈力颖, 陈晓娟, 等. 硅酸盐学报, 2001, **29**: 80-83.
- [5] Yohichi Yamashita, Masaru Tada, Masato Kakihana, *et al.* J. Mater. Chem., 2002, **12** (6): 1782-1786.
- [6] Lin Xiping, Huang Fuqiang, Wang Wendeng, *et al.* Appl. Catal. A, 2006, **313**: 218-223.
- [7] Shahed U. M. Khan, Mofareh Al-Shahry, William B. Inger. Science, 2002, **297** (2): 2243-2245.
- [8] Papp J, Soled S, Dwight K. Chem. Mater., 1994, **6** (4): 496-500.

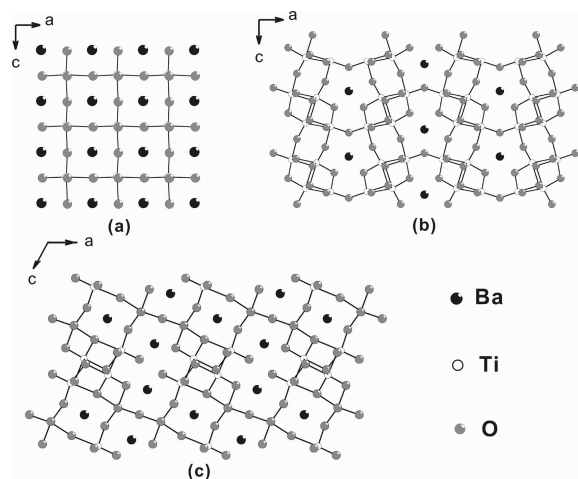


图 4 (a) BaTiO_3 , (b) BaTi_2O_5 和 (c) BaTi_4O_9 的晶体结构图

Fig. 4 Crystal structures of (a) BaTiO_3 , (b) BaTi_2O_5 and (c) BaTi_4O_9