

文章编号:1673-5005(2011)06-0174-05

纳米 TiO₂ 的合成与光催化性能

刘欣梅¹, 张新功¹, 耿春香¹, 胡春华²

(1. 中国石油大学 重质油加工国家重点实验室 CNPC 催化重点实验室, 山东 青岛 266555;
2. 青岛中油华东院安全环保有限公司, 山东 青岛 266071)

摘要: 利用固态反应耦合焙烧或稀酸处理过程制备纳米二氧化钛, 考察其催化反应性能。结果表明: 在合成过程中碱度控制着二氧化钛的结晶形态, 低碱度得到纯的锐钛矿, 而高碱度则呈现出板钛矿和锐钛矿的混晶结构; 酸处理过程中硝酸起到调变中间产物晶相转化的功能; 银的修饰尽管降低了 TiO₂ 的比表面, 但银与 TiO₂ 之间较强的相互作用, 使二氧化钛的还原温度明显降低, 光催化活性显著提高。

关键词: 纳米二氧化钛; 固相反应; 相态转化; 光催化

中图分类号: O 643.42 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1673-5005.2011.06.031

Synthesis of nano-TiO₂ and its photocatalytic properties

LIU Xin-mei¹, ZHANG Xin-gong¹, GENG Chun-xiang¹, HU Chun-hua²

(1. State key Laboratory of Heavy Oil Processing, Key Laboratory of Catalysis of CNPC, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China;
2. Qingdao CNPC East China Institute HSE Company Limited, Qingdao 266071, China)

Abstract: Nano-TiO₂ was synthesized via solid state reaction coupled with calcination or diluted acid treatment method respectively. The catalytic properties were investigated. The results show that the crystal phase is controlled by alkali quantity. The anatase titania was obtained at low OH⁻/Ti⁴⁺ ratio and the mixture between anatase and brookite was shown at high OH⁻/Ti⁴⁺ ratio. The phase transformation was controlled by nitric acid. The loading of silver results in the decrease of specific surface area. While the interaction between the titania and silver can inhibit the sintering of titania during the calcination process and decrease the reduction temperature of titania. Thus, the photocatalysis activity is dramatically increased.

Key words: nano-titania; solid state reaction; phase transformation; photocatalysis

二氧化钛被广泛应用于化工和精细化工生产中,特别是催化领域^[1-6]。二氧化钛具有特殊的电子结构,能完全或部分分解各类有机物,常被用作生物降解的光催化剂。纳米二氧化钛比表面积大、吸光范围宽、电子—孔穴的复合率低、氧化还原电势较高,具有更高的量子产率,比常规尺度 TiO₂ 有更高的光催化活性^[7-11]。用贵金属修饰表面^[12-13]是合成高活性的二氧化钛纳米晶比较有效的方法。笔者以硫酸氧钛为前驱物,通过适宜的合成路径和修饰手段,赋予其发达的孔隙结构、较小的晶粒度和特殊的表面性质,同时考察其催化反应性能。

1 实验

1.1 二氧化钛的合成

用固态反应合成纳米二氧化钛:将摩尔比为1:2和1:4的钛源(TiOSO₄·H₂O)和碱(NaOH)分别研成细粉,在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作用下将二者混合发生反应,所得产物转入带聚四氟乙烯衬里的高压反应釜中,并在383 K下晶化;将所得产物用蒸馏水洗至不含SO₄²⁻,并在383 K下真空干燥24 h,最后将样品在773 K下焙烧6 h,得焙烧产物。将上述晶化好的产物用蒸馏水洗至不含SO₄²⁻,

收稿日期:2011-04-10

基金项目:中央高校基本科研业务费专项课题(27R10040S0A);青岛市科技计划项目

作者简介:刘欣梅(1968-),女(汉族),山东寿光人,教授,博士,研究方向为新型催化剂与催化新材料、吸附材料等。

然后在 80 ℃ 的稀硝酸(0.05 mol/L)溶液中加热并搅拌 48 h,最后洗涤至中性并真空干燥,即得酸处理后产物。

1.2 TiO₂ 表面改性

用过量浸渍法在酸处理所得 TiO₂ 表面沉积一定量的 AgNO₃,使之均匀负载后在 80 ℃ 下真空干燥,干燥好的样品在 450 ℃ 下焙烧即得银修饰后的 TiO₂。

1.3 样品表征

样品的晶体结构参数用 X 射线衍射(XRD)技术获取,所用仪器为 Philips 公司生产的 Xpert Pro Alphas 衍射仪,采用 Cu K α 射线, $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$,操作电压 40 kV,操作电流 40 mA,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 75^\circ$,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。

采用 N₂ 静态吸附容量法测比表面和孔结构。所用仪器为美国麦克公司生产的 Tristar 3000 多功能吸附仪,吸附质为 N₂,吸附温度为液氮温度,用 BJH 法计算介孔分布,用 BET 法计算比表面。

采用程序升温还原法(TPR)考察催化剂的还原性质,所用仪器为 CHEMBET-3000 TPR/TPD 化学吸附仪。吸附介质为 H₂/Ar 混合气(H₂ 体积分数为 10.3%),Ar 为载气,混合气流量为 130 mL/min,升温速率为 10 ℃/min,电流 140 mA。样品还原前用 N₂ 在 350 ℃ 下处理 1 h。

1.4 化学需氧量测试

所用仪器为汕头市环海工程总公司生产的微波密封消解化学需氧量(COD)快速测定仪。用直吹式移液管取大庆腈纶厂 ABS 废水 5.00 mL 置于消解管中,准确加入 5.00 mL 消解液和 5.00 mL 催化剂,消解 2 h。计算 COD 含量:

$$\rho(\text{COD}_{\text{Cr}}) = [(V_0 - V_1)CE \times 1000] / V_2 \quad (1)$$

式中, $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 为化学需氧量,mg/L; V_0 为空白消耗硫酸亚铁铵量,mL; V_1 为水样消耗硫酸亚铁铵量,mL; V_2 为水样体积,mL; C 为硫酸亚铁铵溶液的浓度,mol/L; E 为氧的摩尔质量,g/mol,取 8 g/mol。

2 结果分析

2.1 晶体结构

在合成过程中碱与钛摩尔比影响着最终产物的结构。图 1 表明:在不同碱度下通过酸处理过程都能得到纳米 TiO₂,但低碱度下形成纯锐钛矿,而高碱度下得到锐钛矿和板钛矿的混晶结构;晶化产物经焙烧仅在低碱度下得到纯的锐钛矿纳米晶,高碱度下却得到钛酸盐(Na_{0.23}Ti₃O₈);稀酸处理所得 TiO₂ 的晶粒较小(由 Scherrer 方程计算得到晶粒度仅为 7.4 nm,而焙烧产物的为 13.7 nm),意味着固态反应耦合稀酸处理过程可以获得较小纳米尺度的 TiO₂。

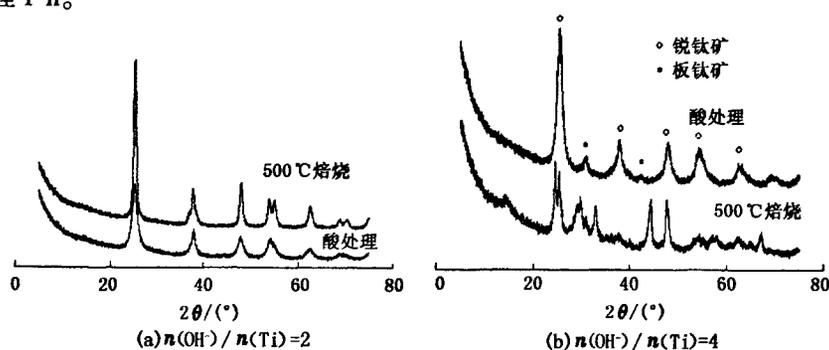


图 1 不同处理过程所得产物的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of products prepared with different methods

上述结果表明,在合成过程中硝酸具有离子交换和促进二氧化钛前驱物相态转化的功能^[14-16]。由于在固态反应体系过量的 NaOH 参与反应,使晶化后的样品大部分以钠的钛酸盐形式存在。在酸处理过程中,钠的钛酸盐与硝酸发生离子交换后形成 H 型钛酸盐,由于硝酸的氧化性能,随后与 H-钛酸盐发生脱氢反应,但在脱氢过程中前驱物大的结构单元如共用四条边的八面体单元保持不变,其发生结构重排而形成锐钛矿晶格。板钛矿的晶格与锐钛矿相似,是由共用六个顶点三条边的 TiO₆ 八面体组

成,是一种亚稳相,根据晶体结构的共生原理,板钛矿在晶相转化的过程中也可能出现,但是板钛矿存在与否可通过碱度控制。

TiO₂ 纳米晶的尺度还可以通过调变合成因素控制。晶粒随晶化温度的升高和晶化时间的延长而缓慢长大,而随表面活性剂加量的增加而减小。碱钛摩尔比为 4 时表面活性剂加量对 TiO₂ 结构的影响见图 2。图 2 表明,表面活性剂加量大所得产物的晶粒度较小,且板钛矿的特征峰强度减小更加明显。由此意味着表面活性剂有抑制二氧化钛晶粒生

长和板钛矿生成的作用。表面活性剂在合成过程中一方面用以降低二氧化钛前驱物种的表面张力,减小微晶的聚集长大,另一方面还起到部分分散剂的作用,在无机和有机合成体系中,存在着无机物种在有机界面的聚合和沉积过程,表面活性剂用量的增加减小了反应体系中反应物的浓度,进而降低了无机物种的聚合长大的速度,这为获得低聚合度的无机前驱物种提供了可能,也为最终获得小尺度的TiO₂纳米晶提供了条件。由 Scherrer 方程计算得到,CTAB 与 Ti⁴⁺摩尔比为 0.01 时的晶粒度为 11.4 nm,而 CTAB 与 Ti⁴⁺摩尔比为 0.1 时的为 8.9 nm。

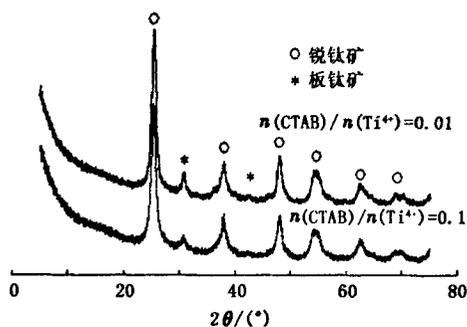


图2 表面活性剂加量对二氧化钛结构的影响
Fig.2 Effects of addition amount of surfactant on structure of titania

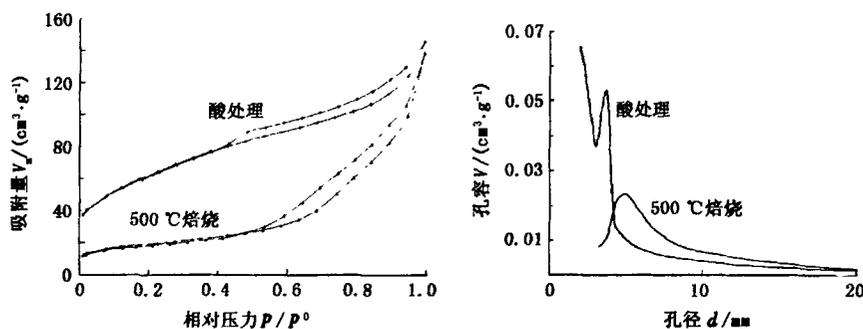


图3 不同处理过程所得产物的吸附等温线和孔分布

Fig.3 Adsorption isotherms and pore distribution of products prepared with different methods

如同各合成因素对 TiO₂ 晶粒度的影响,纳米 TiO₂ 的孔结构也可以通过各合成因素方便地调变。晶化时间和碱钛摩尔比对纳米二氧化钛介孔分布的影响见图4。图4表明:随着碱钛比的增加和晶化时间的延长,TiO₂ 的孔径增大,孔分布变宽,孔容增加。碱钛摩尔比对孔结构的影响与其对晶相的影响密切相关。随着碱钛摩尔比的增加,纳米晶由纯的锐钛矿转化成锐钛矿和板钛矿的混晶结构,且板钛矿的含量逐渐增加。从晶胞常数来看,板钛矿的晶胞常数大于锐钛矿的,不同的晶胞尺度使得晶化后形成的晶粒尺度不同,进而造成晶粒之间的间隙孔不等,孔分布变宽,而较大的孔径是由板钛矿较大的

2.2 比表面和孔结构

图3显示了晶化温度 80 °C、晶化时间 48 h、碱钛摩尔比为 2 的晶化产物经硝酸处理和焙烧过程所得 TiO₂ 的吸附—脱附等温线和孔径分布。图3表明,硝酸处理前后所得样品都具有介孔结构,但二者孔结构存在较大差异,经硝酸处理的样品孔径较小,且孔分布集中。二者孔结构的差异归因于晶相转化过程的作用机制不同。硝酸处理过程发生的晶相转化过程借助于稀硝酸的氧化脱氢作用,使由八面体组成的空旷结构发生缓慢脱氢,结构进行重构,由处理前的无定型状态转化成处理后的锐钛矿晶格。而焙烧过程是一个强的热作用过程,在这一过程中也发生八面体结构单元的重排,并与此同时伴随着较强的骨架脱羟基反应。由于较高的转化温度使得晶体的生长速度较快,较快的晶体的生长速度和骨架脱羟基反应共同作用,使得所得晶体的晶粒和孔径都要比酸处理过程大。此外,两种处理方法所得纳米 TiO₂ 的比表面差别也较大,500 °C 焙烧产物的比表面为 65.2 m²/g,而稀酸处理的高达 185.3 m²/g。由此说明无论是合成小晶粒度 TiO₂ 还是合成高比表面的 TiO₂,稀酸处理过程都优于焙烧过程。

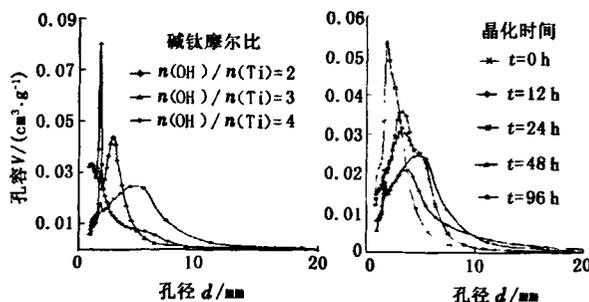


图4 二氧化钛的孔径分布随碱钛比和晶化时间的变化
Fig.4 Pore size distribution of titania with ratio of alkali to titania and crystallization time

粒度贡献的。晶化时间对孔结构的影响主要是由于

随着晶化时间的延长晶体逐渐长大造成的。

2.3 表面修饰

光生电子和空穴复合的有效控制与添加贵金属的量密切相关。过多将造成金属在二氧化钛表面分散不均匀,形成较大的金属簇,这样不仅造成二氧化钛孔道堵塞,比表面下降,使催化反应性能降低,而且势必造成催化剂成本的提高;过低则不足以控制光生电子和空穴复合。因此,在对二氧化钛的结构修饰过程中详细考察了硝酸银加入量对二氧化钛晶体结构的影响,结果见图 5。图 5 表明,随银加入量的增加二氧化钛 25.2° 处的特征衍射峰强度逐渐减弱,表明银能够延迟二氧化钛高温烧结与晶化的功能,使得高负载量的样品拥有更小的纳米尺度。即使银加入量达到 8%,仍没有出现银的任何信号峰,表明银在 TiO₂ 的表面分散性较好。

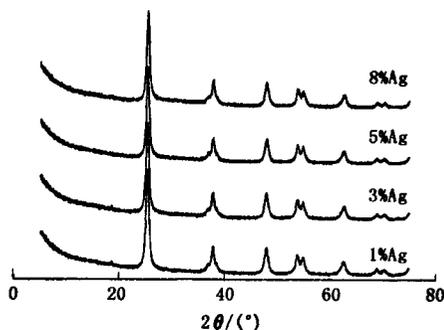


图 5 加入银后催化剂的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD spectra of catalyst after Ag introduced

银修饰后 TiO₂ 比表面积和孔结构的变化用低温 N₂ 吸附手段进行了测试,样品经酸处理后,发现银负载量对 TiO₂ 的物理结构有重要影响,结果见表 1。随银加入量的增加,TiO₂ 的比表面积明显降低,孔容减小,最可几孔径增大。表明银沉积在 TiO₂ 的内表面,堵塞了部分孔道,这种现象在 AgNO₃ 加入量大于 8% 时表现得更为显著。此外,TiO₂ 比表面的损失也部分归因于焙烧对孔结构的破坏。

表 1 银负载量对 TiO₂ 比表面和 COD 去除率的影响

Table 1 Effects of Ag loadings on titania specific surface area and COD removal rate

银质量分数 w/%	比表面积 S/(m ² ·g ⁻¹)	孔径 d/nm	孔容 V/(cm ³ ·g ⁻¹)	催化剂粒径 d _c /nm	COD 去除率 f/%
0*	185.3	3.6	0.215	7.4	35.67
1	63.8	5.0	0.232	12.2	44.73
3	65.0	5.8	0.194	11.9	47.43
5	67.9	6.9	0.191	11.0	51.90
8	37.7	6.5	0.165	9.8	58.82

由 COD 去除率来看,银的加入尽管大幅度减小了比表面,但 COD 去除率明显提高。表明银能够有

效地抑制纳米 TiO₂ 中光生电子和空穴的复合,使总的光催化活性提高。在考察范围内 COD 去除率随银加入量的增加基本线性增加,但考虑到催化剂结构和生产成本,较优的银加入量为 5%。

为研究银负载后催化剂的作用本质,考察了银加入前后催化剂的还原性质,结果见图 6。

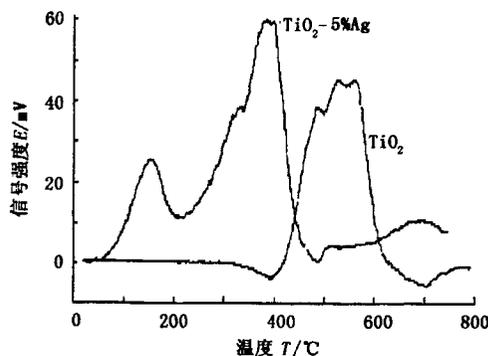


图 6 Ag 修饰前后 TiO₂ 的 TPR 谱

Fig. 6 TPR spectrogram of titania before and after Ag modification

图 6 表明,负载 5% 银的催化剂在 150 °C 的还原峰是 AgO 的,330 和 390 °C 分别对应表面钛物种和体相钛物种的还原峰,而相应纯纳米 TiO₂ 的两个还原峰皆出现在 400 °C 以上,说明银与 TiO₂ 间存在较强的相互作用,银的加入不但能有效抑制高温下 TiO₂ 晶体的生长,而且使其还原温度明显下降,即意味着二氧化钛表面空穴增加,使其氧化性能增强,这也正是银修饰的目的。

3 结论

(1) 用固态反应耦合焙烧或稀酸处理过程均可得到纳米二氧化钛,但稀酸处理法所得产物拥有较高的比表面和集中的孔径分布。

(2) 在合成过程中碱度显著影响着所得产物的晶体结构,在高碱度下得到的是锐钛矿和板钛矿的混晶,而低碱度下获得纯锐钛矿。

(3) 银能够在 TiO₂ 表面均匀分散,并调控着其比表面和孔结构。经银修饰后,TiO₂ 的还原温度明显降低,光催化活性显著提高。

参考文献:

[1] 何杰,刘娟,李莉.有机硫化物在 Ag⁺ 改性钛钨酸盐上的吸附和光催化氧化[J].石油学报:石油加工,2010,26(2):305-308.

HE Jie, LIU Juan, LI Li. Adsorption and photocatalytic oxidation of organic sulfides on Ag⁺-modified titanoniobate

- [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2010, 26(2): 305-308.
- [2] 吴春雷, 李翔, 王安杰. TiO_2 对 Ni-Mo/MCM-41 催化剂加氢脱硫性能的影响[J]. *石油学报: 石油加工*, 2010, 26(2): 171-176.
WU Chun-lei, LI Xiang, WANG An-jie. Effects of TiO_2 on hydrodesulfurization performance of Ni-Mo/MCM-41 [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2010, 26(2): 171-176.
- [3] 程萍, 顾明元, 金燕苹. TiO_2 光催化剂可见光化研究进展[J]. *化学进展*, 2005, 17(1): 8-14.
CHENG Ping, GU Ming-yuan, JIN Yan-ping. Recent progress in titania photocatalyst operating under visible light[J]. *Progress in Chemistry*, 2005, 17(1): 8-14.
- [4] 张艳玲, 李翔, 王安杰, 等. TiO_2 改性的 Ni_2P 催化剂对选择加氢脱除芳烃中烯烃反应的催化性能[J]. *石油学报: 石油加工*, 2010, 26(3): 346-350.
ZHANG Yan-ling, LI Xiang, WANG An-jie, et al. Catalytic performances of TiO_2 -promoted Ni_2P catalysts in selective hydrogenation of olefins in aromatics[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2010, 26(3): 346-350.
- [5] 陈宋璇, 赵景联, 苏慈. 超声协同 TiO_2 光催化脱除燃油中有机硫的研究[J]. *燃料化学学报*, 2010, 38(4): 428-433.
CHEN Song-xuan, ZHAO Jing-lian, SU Ci. Photocatalytic desulfurization of gasoline by TiO_2 coupling with ultrasonic[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2010, 38(4): 428-433.
- [6] 王艳秋, 周立雪, 魏贤勇, 等. 大港减压渣油的光催化氧化[J]. *中国石油大学学报: 自然科学版*, 2010, 34(6): 141-146.
WANG Yan-qi, ZHOU Li-xue, WEI Xian-yong, et al. Photo-catalysis oxidation of Dagang vacuum residue[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2010, 34(6): 141-146.
- [7] 竹涛, 万艳东, 方岩, 等. 低温等离子体自光催化技术降解燃油尾气中的苯系物[J]. *石油学报: 石油加工*, 2010, 26(6): 922-927.
ZHU Tao, WAN Yan-dong, FANG Yan, et al. Benzene hydrocarbon removal from fuel exhaust by self-support ray polarization of non-thermal plasma[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2010, 26(6): 922-927.
- [8] 姜瑞雨, 王青宁, 宗绪伟, 等. 改性凹凸棒用于 FCC 汽油的吸附脱硫[J]. *石油学报: 石油加工*, 2010, 26(4): 594-599.
JIANG Rui-yu, WANG Qing-ning, ZONG Xu-wei, et al. Adsorptive desulfurization of FCC gasoline by modified attapulgite[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2010, 26(4): 594-599.
- [9] 胡晓云, 樊君, 常娜, 等. TiO_2 纳米薄膜微结构及光催化性能研究[J]. *化学工程*, 2006, 35(5): 41-45.
HU Xiao-yun, FAN Jun, CHANG Na, et al. Microstructure and photocatalytic performance of the nano- TiO_2 film [J]. *Chemical Engineering*, 2006, 35(5): 41-45.
- [10] 林玉龙, 魏雨, 贾振斌. 纳米二氧化钛的液相合成[J]. *微纳电子技术*, 2003, 40(3): 14-22.
LIN Yu-long, WEI Yu, JIA Zhen-bin. Synthesis of nanoscaled titania powders by liquid phase methods[J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2003, 40(3): 14-22.
- [11] 姜鸿基, 叶正芳, 李彦锋, 等. 纳米 TiO_2 光催化剂的制备及在降解有机物方面的研究进展[J]. *功能材料*, 2002, 33(4): 360-363.
JIANG Hong-ji, YE Zheng-fang, LI Yan-feng, et al. The study progress of synthesis of TiO_2 nanoparticle and its photocatalytic degradation of organic compounds[J]. *Journal of Functional Materials*, 2002, 33(4): 360-363.
- [12] 魏子栋, 殷菲, 谭军, 等. TiO_2 光催化氧化研究进展[J]. *化学通报*, 2001, 64(2): 76-80.
WEI Zi-dong, YIN Fei, TAN Jun, et al. Advances of photocatalytic oxidation techniques based on TiO_2 catalysts[J]. *Chemistry*, 2001, 64(2): 76-80.
- [13] 刘畅, 暴宁钟, 杨祝红, 等. 过渡金属离子掺杂改性 TiO_2 的光催化性能研究进展[J]. *催化学报*, 2001, 22(2): 215-218.
LIU Chang, BAO Ning-zhong, YANG Zhu-hong, et al. Photocatalytic performance of TiO_2 modified by doped transition metal ions[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2001, 22(2): 215-218.
- [14] ZHU H Y, LAN Y, GAO X P, et al. Phase transition between nanostructures of titanate and titanium dioxides via simple wet-chemical reactions [J]. *J AM CHEM SOC*, 2005, 127: 6730-6736.
- [15] TSAI T C C, TENG Hsisheng. Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment [J]. *Chem Mater*, 2004, 16: 4352-4358.
- [16] ZHANG M, JIN Z S, ZHANG J W, et al. Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ [J]. *Mol Catal A: Chem*, 2004, 217(1): 203-210.

(编辑 刘为清)