

作者简介:戴智铭,男,30岁,博士后。

TiOSO₄ 热水解法制备超细 TiO₂ 粉末光催化剂

戴智铭^{1,2}, 陈爱平², 杨 阳², 古宏晨², 顾明元¹

(1.上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室,上海 200030;

2.华东理工大学教育部超细材料制备与应用国家重点实验室,上海 200237)

摘 要:采用 TiOSO₄ 热水解法制备超细 TiO₂ 粉末光催化剂,探讨了不同制备条件对光催化性能的影响,采用 XRD、TEM、BET、TG-DTG-DTA 对催化剂进行表征,初步说明 TiO₂ 光催化活性与其晶型、粒径大小、比表面等微结构的关系。实验结果表明,在 160℃ 热处理下制备的 TiO₂ 粉末是球形和多孔型结构,比表面积约为 170 m²/g,只有锐钛型单一晶相和无定型组成,颗粒平均粒径为 20 nm,其光催化活性与商业化 Degussa P25 TiO₂ 超细粉末相近。

关键词 热水解法;光催化剂;二氧化钛

中图分类号: TQ034

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2001)02-0014-04

高活性和稳定性的光催化剂是光催化技术实用的关键因素之一^[1~4]。由于 TiO₂ 的性质稳定,在已有的报道中,用作光催化剂的大多为超细微粒 TiO₂。TiO₂ 纳米光催化剂的制备技术可以分为气相合成法和液相合成法。气相法是通过四氯化钛与氧气反应或在氢氧焰中气相水解获得纳米级 TiO₂,目前德国 Degussa 公司 P25 粉末光催化剂是通过该法生产的^[5]。液相法又有硫酸法、溶胶-凝胶法。其它光催化剂的制备方法有化学气相沉积法、等离子体气相沉积法、超声雾化-热解法等多种制备方法^[6~8]。本文采用 TiOSO₄ 热水解法,对超细 TiO₂ 粉末光催化剂的制备进行研究。

1 实验部分

1.1 制备方法

控制钛液中 TiO₂ 浓度在 190~230 g/L,加热使其维持沸腾发生水解反应,生成白色水合二氧化钛(俗名偏钛酸)沉淀。待偏钛酸沉淀完全后过滤,并用水多次洗涤至沉淀中不再检出 SO₄²⁻ 离子,与氨

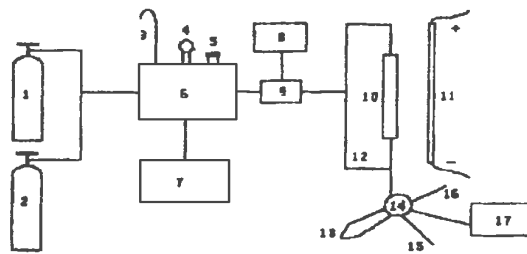
水或去离子水混合打浆,调节 pH=8,过滤,然后陈化一段时间后,滤饼与去离子水混合打浆,多次漂洗,然后取出烘干,最后在不同温度下煅烧,经研磨和气流粉碎制备出超细光催化剂粉末。

1.2 催化剂评价装置

连续流动光催化反应装置示意图见图 1。连续流动光催化反应器为平板式玻璃反应器,宽为 10 mm,厚为 4 mm,示意图见图 2,采用此评价反应器的目的是紫外光可均匀辐照在催化剂的表面,使得评价结果真实可信。反应器中催化剂装填高度约为 15 mm,光源为 8 W 线形蓝黑灯管(上海金光灯具厂生产),波长为 365 nm。评价实验采用三氯乙烯为模拟污染物。

1.3 分析方法

TCE、CO、CO₂ 的浓度采用上海科创色谱分析仪器厂生产的 8810 型气相色谱仪分析。TCE 的浓度分析采用一根 1 m 长高分子小球(H12)色谱柱,在 210℃ 柱温下,由 FID 检测器检测。CO、CO₂ 的浓度采用另一根 1 m 长高分子小球(E5)色谱柱,柱温为室温,CO 和 CO₂ 分离后,经镍转化炉加氢转化为甲



1—氮气钢瓶,2—氧气钢瓶,3—放空,4—精密压力表,5—取样口,
6—气体贮罐,7—真空泵,8—流量计控制器,9—质量流量计探头
10—反应器,11—线光源,12—反应器旁路,13—定量管,14—六通阀,
15—气相色谱载气(高纯氮气),16—放空,17—气相色谱

图 1 连续流动气固相光化学反应系统

收稿日期:2000-11-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(编号:29636010);上海

市重大创新项目(编号:995211001)

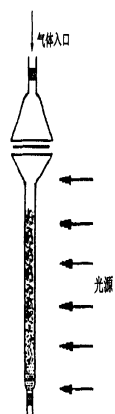


图2 平板式玻璃反应器示意图

烷,再进入FID检测器检测,分析测定 CO_2 和 CO 。

紫外光部分(320~400nm)的辐射强度,采用UV-A型紫外辐照计(北京师范大学光电仪器厂生产)测定。

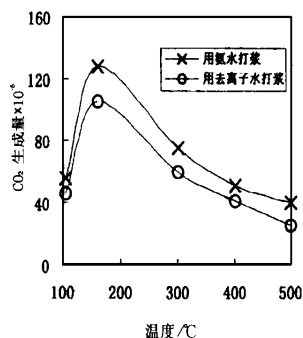
1.4 表征方法

X射线衍射仪,日本产RIGAKU DmaxRB型X射线衍射仪;透射电镜,日立-300型透射电镜;热重分析,上海天平厂CPR-1型热分析仪;比表面积,美国MicroMetrics AsAp 2400比表面仪。

2 结果与讨论

2.1 不同温度热处理的催化剂活性

不同温度下进行热处理,得到的 TiO_2 粉末光催化活性如图3所示。从图3中可以看到,偏钛酸经不同温度处理而得的 TiO_2 粉末的光催化活性随着温度的升高先升高,然后缓慢下降,出现一峰值,在 160°C 时处理而得的 TiO_2 的光催化活性最高。商业化Degussa P25 TiO_2 超细粉末(简称P25)在相同条

图3 焙烧温度对 TiO_2 光催化活性的影响

件下测得 CO_2 的生成量约为 130×10^{-6} ,本实验在 160°C 时制得的 TiO_2 粉末的活性与P25粉末性能相近。

对 TiO_2 粉末光催化剂样品进行了比表面积和XRD分析,期望探讨光催化剂活性与其结构之间的关系。

2.2 TiO_2 的TEM分析

图4为制备出的二氧化钛在去离子水中分散后的TEM照片。由图4可见,二氧化钛分散成接近单分散的初级粒径为20~40nm的 TiO_2 -水浆料,二氧化钛粒子的形状为球形。

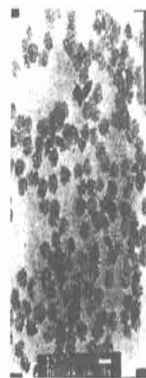


图4 二氧化钛光催化剂的TEM照片

2.3 TiO_2 的DTG、TG、DTA分析

将偏钛酸在室温下凉干后进行了差热分析(DTA)和热重分析(TG-DTG),其结果如图5所示。图5中DTA曲线表明,从 30°C 到 180°C 左右间出现一信号峰,这是 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 失水的过程,峰顶温度为 105°C ;在TG-DTG曲线中, $54.3 \sim 129^\circ\text{C}$ 间为 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的主要失重段,DTG曲线进一步说明在 92.2°C 时, $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的失重速率最快; $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的总失重率为32.94%,与理论失重率31.1%相当,说明水合二氧化钛在热处理过程主要的变化是失水生成 TiO_2 。

2.4 BET法比表面积

图6中, TiO_2 的比表面积随着温度的升高,先增大后减小,在 $160 \sim 300^\circ\text{C}$ 间出现一峰值。从所测定的比表面积值可知,所制得的 TiO_2 粉末是多孔型的,开始时比表面积升高应归因于脱水所引起的颗粒内部微孔的增加,进一步升高温度,二氧化钛超细粉末粒子与粒子之间会发生烧结,导致晶粒变大,比表面积下降。商品P25的比表面积为 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2.5 TiO_2 的晶相分析(XRD)

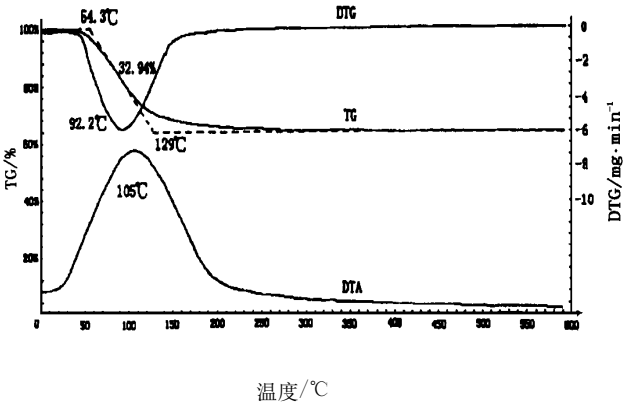


图5 DTA、TG-DTG 分析

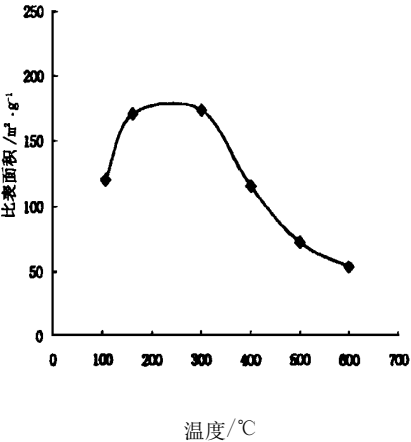


图6 TiO₂ 的比表面与热处理温度的关系

图7 是不同温度处理得到的二氧化钛粉末的 X 射线衍射图(XRD)。从图7 可以看到:(1)从峰高来看,随着热处理温度的升高,结晶度越来越高,在低温处理时,可能还会含有较多的无定型相;(2)从峰宽分析,随着热处理温度升高,衍射峰越来越尖锐,即峰宽越来越窄,表明温度升高,晶粒变大,这与比表面积测定的结果是一样的。

图8 是经 600℃ 热处理的样品与 P25 样品的 XRD 谱图的对照。图中标有 r 记号的峰是金红石相的衍射峰,未标记的是锐钛矿的衍射峰。P25 是典型商品 TiO₂ 光催化剂样品,它是锐钛矿和金红石两种晶相的混合物。金红石相的含量约为 20%。我们所制备的 TiO₂ 样品没有检出金红石相,只有锐钛矿单一晶相。

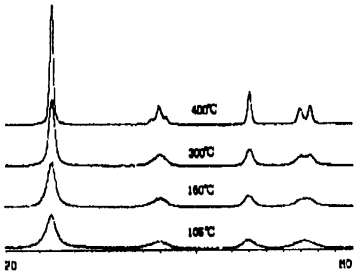


图7 不同温度处理制得的 TiO₂ 的 XRD 图

2.6 讨论

图5 DTA、TG-DTG 和 XRD 分析表明,偏钛酸在热处理过程中,主要发生脱水、结晶成锐钛型矿晶体和晶粒长大这 3 个过程。图7、8 的 XRD 分析表明,随着温度的升高,结晶越来越完全,晶粒尺寸也越来越大,虽然没有对表面羟基和含水量进行测定,从 DTA 和 TG-DTG 分析可以推知,随着热处

理温度的升高,表面羟基和含水量将越来越少。图5 中 DTA 曲线显示,在高达 600℃ 下,图中没有通常从无定型到锐钛型晶型转变的放热峰,结合图7、图8 的 XRD 分析结果可知,本文制得的水合二氧化钛在热处理过程中,从无定型向锐钛型晶型转变过程是从低温(105℃)到高温(600℃)的连续转变过程。

图 8 600℃处理制得的 TiO₂ 和商品 P25 的 XRD 图

商业化 Degussa P25 TiO₂ 超细粉末(简称 P25)是由 Degussa 公司^[5]采用高温气相水解法制成的,它主要含有大量的锐钛型、金红石型和少量的无定型组成,晶型部分约由 80%的锐钛型和 20%的金红石型组成;平均粒径为 20~30nm,比表面积为(50±15)m²/g。P25 颗粒是球形和无孔型,TiO₂ 含量大于 99.5%,含有的杂质为 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 0.3\%$, $w(\text{HCl}) < 0.3\%$, $w(\text{SiO}_2) < 0.2\%$, $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) < 0.01\%$ 。本文按方法二在 160℃热处理下制备的 TiO₂ 粉末是多孔型的,比表面积约为 170m²/g,只有锐钛型单一晶相和无定型组成,颗粒平均粒径小于 20nm,其光催化活性与 P25 相近。本文制备结果与 P25 比较说明晶粒越小,光生载流子越易迁移到粒子的外表面;一定的表面羟基对空穴的捕获极其重要;较大的比表面积和锐钛型晶相 TiO₂ 均能促进光催化反应。

3 结 论

本文采用 TiOSO₄ 热水解法,在 160℃热处理下制备的 TiO₂ 粉末是多孔型结构,比表面积约为 170m²/g,只有锐钛型单一晶相和无定型组成,颗粒平均粒径小于 20nm,其光催化活性与商业化 Degussa P25 TiO₂ 超细粉末相近。

[参考文献]

- [1] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A A. Light-induced amphiphilic surfaces [J]. *Nature*, 1997, 388(7): 431—432.
- [2] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results [J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 735—758.
- [3] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chem*

Rev, 1995, 95: 69.

- [4] 戴智铭,朱中南,古宏晨.半导体气固相光催化氧化反应介绍[J]. *化学反应工程与工艺*, 2000, 16(2): 185—192.
- [5] Nargiello M, Herz T. Physical—chemical characteristics of P—25 making it extremely suited as the catalyst in photodegradation of organic compounds [A]. In: Ollis D F, Al—Ekabi H eds. *Proceedings of the First International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* [C]. Elsevier, Amsterdam New York, 1993. 741.
- [6] 裴润.硫酸法钛白生产 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1982.
- [7] Sauer M L, Hale M A, Kikkawa H, et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of dilute toluene—chlorocarbon mixtures in air [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1995, 88: 169.
- [8] Muggli D S, Lowery K H, Falconer J L. Identification of adsorbed species during steady—state photocatalytic oxidation of ethanol on TiO₂ [J]. *J Catal*, 1998, 180: 111.

Photocatalyst of TiO₂ Ultrafine Powders Prepared by Thermohydrolysis of TiOSO₄ Solution

DAI Zhi-ming^{1,2}, CHEN Ai-Ping², YANG Yang²,
GU Hong-chen², GU Ming-yuan¹

(1. State Key Laboratory of MMCs, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200030; 2. State Key Laboratory of Ultrafine Materials Preparation and Application, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The photocatalyst of TiO₂ ultrafine powders were prepared by the means of thermohydrolysis of the TiOSO₄ solution. The influences of synthetic conditions for TiO₂ were investigated. The behaviors of TiO₂ photocatalyst was characterized by X—ray diffraction, TEM, BET methods and TG—DTG—DTA methods. The product of photocatalyst which is heated at 160℃ for four hours can be obtained, with a primary particle diameter of 20nm and a specific surface area of 170m²/g. The photocatalyst particles were spherical and porous, with anatase crystal TiO₂ and amorphous structure. The catalyst activity is as good as Degussa P25 TiO₂.

Key words: thermohydrolysis; photocatalyst; titanium dioxide