

# 纳米 TiO<sub>2</sub> 的溶剂热制备及光催化降解气相苯

吴忠标 顾卓良 赵伟荣\* 王海强

(浙江大学环境工程系, 杭州 310027. \*联系人, E-mail: weirong@mail.hz.zj.cn)

**摘要** 以钛酸正丁酯为前驱体、乙醇和水为主要溶剂, 采用溶剂热法合成了纳米 TiO<sub>2</sub>, 并形成一种溶剂热负载工艺. 利用热重分析(TG-DSC)、X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM和HRTEM)以及比表面积测定(BET)等手段表征了有/无溶剂热处理、有/无灼烧处理等 4 个纳米 TiO<sub>2</sub> 样品. 结果表明, 经过溶剂热处理的 TiO<sub>2</sub> 颗粒呈立方体状, 有良好的(101)晶面结晶度、较高的热稳定性和比表面积; SEM 表征负载 TiO<sub>2</sub> 薄膜结果显示, 溶剂热负载工艺制得的 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有均匀且牢固的特点. 以气相苯的光催化氧化为探针考察 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化活性发现, 溶剂热后的灼烧处理会降低催化剂的比表面积, 进而导致催化剂活性的下降; 溶剂热后未灼烧和灼烧的催化剂降解 400 mg/m<sup>3</sup> 苯的活性分别为未经溶剂热处理的 4.1 倍和 3.7 倍.

**关键词** 溶剂热 光催化 TiO<sub>2</sub> 气相苯

纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化在环境治理领域中有广泛的应用前景<sup>[1-5]</sup>, 进一步提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性是其应用的关键. TiO<sub>2</sub> 光催化传质-反应动力学的研究结果<sup>[6-8]</sup>表明, 高光催化活性需要大比表面积和高结晶度, 传统的溶胶-凝胶法制备工艺由于采用高温灼烧工艺, 大大降低了 TiO<sub>2</sub> 的比表面积, 限制了催化剂活性的提高. 溶剂热法是一种在较低的温度下制备纳米 TiO<sub>2</sub> 的新方法, 非常有利于催化剂比表面积和结晶度的控制. Kolen'ko 等人<sup>[9]</sup>以 TiOSO<sub>4</sub> 为前驱体, 采用溶剂热制得光催化活性接近于 Degussa P25 的纳米 TiO<sub>2</sub>, 而 Ovenstone<sup>[10]</sup>以水为溶剂制得比 P25 光催化活性高 3 倍的 TiO<sub>2</sub>.

此外, Inagaki 等人<sup>[11]</sup>以 TiOSO<sub>4</sub> 为前驱体, 研究溶剂热法制备的 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性后发现, 用低温溶剂热法制备的纳米 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性不高, 后续的灼烧处理能够显著提高其光催化活性. Kim 等<sup>[12]</sup>认为这是由于后续的灼烧处理提高了晶体的结晶度所致, 但是 Kominami 等人<sup>[13]</sup>在研究溶剂热制备的 TiO<sub>2</sub> 经 400~1200 °C 灼烧后的光催化活性时发现, 灼烧处理会显著降低催化剂的活性. 至今, 灼烧工艺的必要性尚无定论.

溶剂热法制得的纳米 TiO<sub>2</sub> 的负载主要采用传统的粉末拌浆负载工艺. Kontos 等人<sup>[14]</sup>采用该负载工艺制备了均匀薄膜, 但是由于研磨及超声等分散能力

的限制, 通常以钛盐等为前驱体经溶剂热制备得到的粉体粒径及分散度均远不如 P25, 负载的 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面常常分布不均且易脱落. Yu 等人<sup>[15]</sup>以氢氧化四乙胺为溶胶剂, 将钛溶胶负载在硅片上, 经溶剂热反应制备得到 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 但该工艺对载体表面性能等有较高的要求.

本文以钛酸正丁酯为前驱体、乙醇和水的混合液为主要溶剂, 研究了溶剂热制备 TiO<sub>2</sub> 的粒径、结晶度及其光催化活性, 并探讨了灼烧工艺对溶剂热制备的必要性, 形成了一种简单有效的纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜溶剂热负载工艺.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

钛酸正丁酯 (Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>, 98%)、无水乙醇 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 99.7%) 购自国药集团化学试剂有限公司; 玻璃纤维布购自杭州玻璃厂; 以聚四氟乙烯为内衬的 100 mL 高压釜.

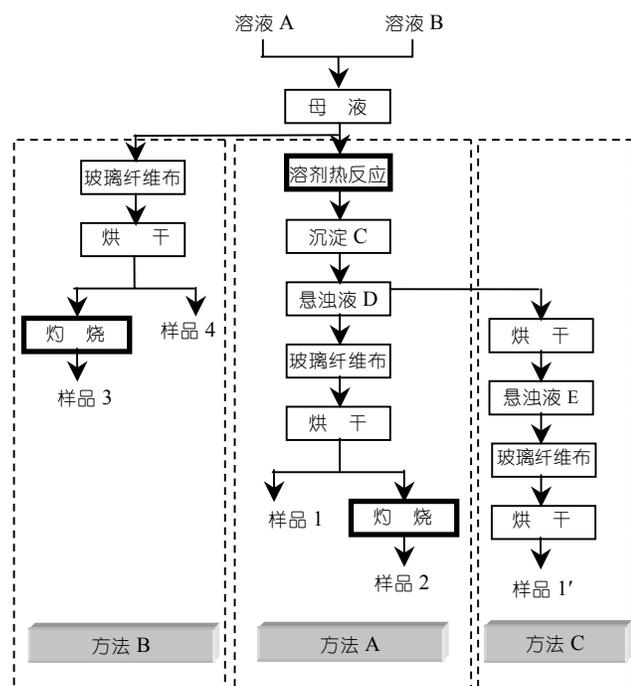
### 1.2 催化剂制备及负载

图 1 为纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备及负载工艺流程. 具体实验步骤如下:

( ) 母液配制. 将 17 mL 钛酸正丁酯逐滴加入到不断搅拌的 44 mL 无水乙醇中形成溶液 A, 再将溶液 A 用蠕动泵 (1 mL/min) 逐滴加入到醇水混合溶液 B

2007-04-13 收稿, 2007-06-12 接受

“十一五”国家科技支撑计划(批准号: 2006BAJ02A08-2)、浙江省自然科学基金(批准号: Y505096)和杭州市科技发展计划(批准号: 20061133B27)资助项目

图1 纳米TiO<sub>2</sub>光催化剂的制备及负载工艺流程

中,形成白色的悬浊液(即母液),并搅拌 20 min,实验中控制钛、醇、水三者的摩尔比为 1:25:50。

( ) 溶剂热负载工艺(方法 A). 取 135 mL 母液置于高压釜中(控制填充度约 67%),置高压釜于马福炉中 200 °C 下溶剂热反应 12 h;将反应所得的底部沉淀物用乙醇和水各洗涤两次后得约 4 g 白色沉淀物 C,并与 135 mL 无水乙醇配成悬浊液 D;用玻璃纤维布(4 cm × 100 cm)在悬浊液 D 中浸渍 5 min,以 1 cm/s 的速度缓慢向上提拉成膜后于 60 °C 烘干,浸渍-提拉-烘干过程重复 5 遍得样品 1;将样品 1 于马福炉中 450 °C 灼烧 3 h 后得样品 2。

( ) 无溶剂热制备负载工艺(方法 B). 类似于步骤 2,用玻璃纤维布在母液中制得样品 3。

( ) 传统工艺(方法 C). 将沉淀物 C 于 60 °C 烘干并研磨成粉后,与 135 mL 乙醇配成悬浊液 E;类似于步骤 2,用玻璃纤维布在悬浊液 E 中制得样品 1'。

### 1.3 样品表征

用 X 射线衍射仪(Rigaku D/max-III B, 日本)分析 TiO<sub>2</sub> 的晶粒结构和晶粒尺寸;用热重分析仪(NETZSCH STA409, 德国)分析其相变温度;用透射电子显微镜(JEM-2010, 日本)观察其表面结构;用物理吸附仪(Micromeritics ASAP 2020, 美国)测定并计

算其比表面积;用扫描电子显微镜(Philip XL30 ESEM, 荷兰)观察负载后的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面结构。

### 1.4 分析方法

采用气相色谱仪(福立 9790 型)分析气相苯浓度。检测条件: AT OV-225 型毛细管色谱柱(30 m × 0.53 mm × 1.5 μm), FID 检测器, 柱温 85 °C, 检测器 130 °C, 注样器 120 °C。

### 1.5 光催化剂性能评价

采用如图 2 所示的 340 mL 连续流光反应器来评价光催化剂的性能。实验中用一支 125 W 的高压汞灯(主波长为 365 nm)为光源。通过调节压缩空气和氮气的流量获得实验所需的氧气浓度;调节压缩空气在去离子水和苯溶液中的流量来控制相对湿度和气相苯浓度。控制玻璃纤维布表面负载的 TiO<sub>2</sub> 量为 (0.5±0.05) g, 折叠装入光催化反应器, 以保证最大的反应接触面积和光照面积。用微量注射器分别在进气口和出气口取样进行气相色谱分析, 并以气相苯的光催化降解效率为光催化活性评价指标。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热重(TG-DSC)分析

溶剂热处理前后的 TG-DSC 分析结果见图 3。由图 3(a)中样品 4 的失重曲线可知, TiO<sub>2</sub> 的失重过程主要分为三个阶段: 第一个阶段(从室温到 100 °C), 失重达 15% 左右, 失重主要是水和乙醇发生脱附<sup>[15]</sup>, 与之相对应的热流曲线表现为一个明显的吸热过程; 第二个阶段(100~320 °C), 失重约 12%, 是由于部分有机物的挥发和分解所致<sup>[16]</sup>, 与之相对应的热流曲线表现为一个明显的放热过程; 第三个阶段(320~1000 °C), 失重约 1%, 主要是由于催化剂中残存有机碳的氧化分解和化学吸附水的脱附所引起的<sup>[17]</sup>, 与之相对应的热流曲线在 440 °C 出现一尖锐的放热峰, 这是由于 TiO<sub>2</sub> 从无定形向锐钛矿转变以及锐钛矿的结晶化引起的<sup>[18]</sup>。

由图 3(b)中样品 1 的失重曲线可知, 曲线的第一、二阶段失重要小得多(共约 6%), 这是由于酒精和水数次洗涤、烘干后, 吸附的水、乙醇以及其他有机物量大为减少; 在第三阶段失重与样品 4 差别不大(约为 1.5%)。值得注意的是, 图 3(b)的热流曲线中并没有出现 TiO<sub>2</sub> 从无定形向锐钛矿转变的放热峰, 说明在溶剂热过程中已经形成了锐钛矿相。

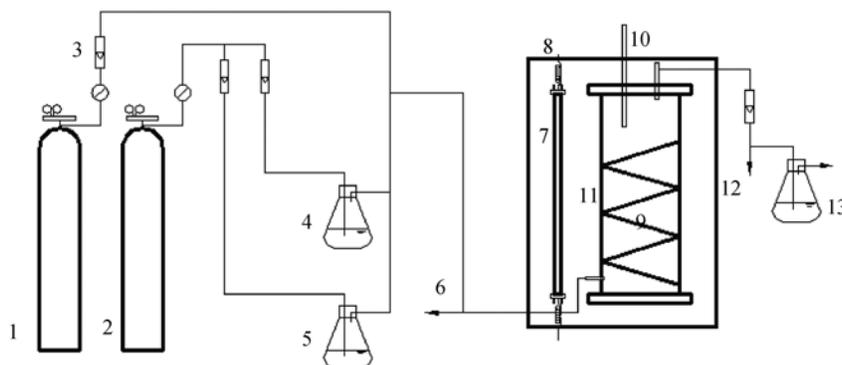


图 2 光催化性能评价装置示意图

1, 氮气; 2, 空气; 3, 转子流量计; 4, 水; 5, 苯; 6, 进气取样口; 7, 紫外灯; 8, 恒温箱; 9, 催化剂; 10, 温度计; 11, 光催化反应器; 12, 出气取样口; 13, 吸收液

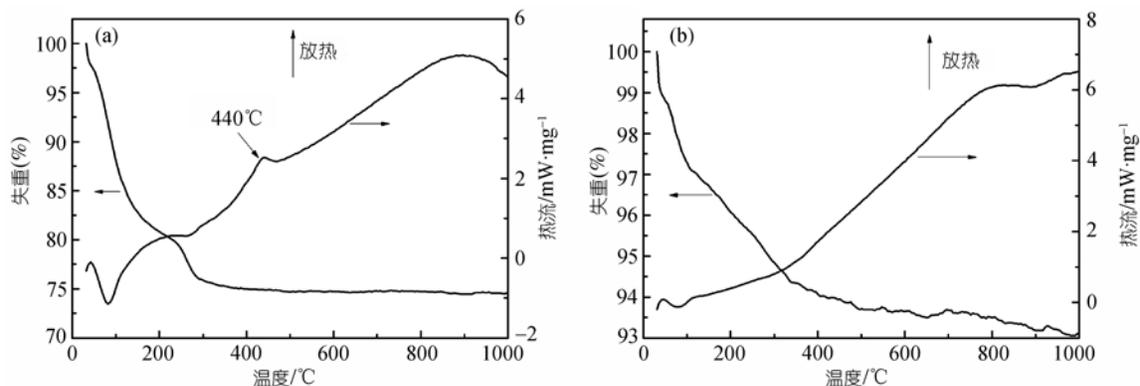


图 3 样品的 TG-DSC 图

(a) 样品 4; (b) 样品 1

## 2.2 X 射线衍射(XRD)及比表面积(BET)分析

图 4 是 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱. 由图可知, 样品 1, 2, 3 的 XRD 衍射峰均为锐钛矿的特征峰, 且衍射峰的强度依次为样品 3>样品 2>样品 1; 样品 4 并未出现明显的衍射峰, 验证了之前 TG-DSC 中关于样品 4 为无定形 TiO<sub>2</sub> 的判断.

表 1 列出了 TiO<sub>2</sub> 的晶型、粒径以及比表面积, 颗粒利用(1)式的 Scherrer 公式计算得到:

$$L = K\lambda / (\beta \cos \theta), \quad (1)$$

式中  $L$  为粒径; 谢乐常数  $K = 0.89$ ; 入射线波长  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ;  $\beta$  为衍射峰半高宽;  $\theta$  为掠射角.

由表 1 可知, 高温灼烧过程对溶剂热处理后的催化剂的影响要小于没有经过溶剂热处理的催化剂, 这个结果与 Fujihara 等人 [19] 和 Testino 等人 [20] 的研究结果一致. 这是由于溶剂热过程中反应条件相对比较温和, 且是一个均相结晶的过程, 因此经过溶剂热处理后的 TiO<sub>2</sub> 颗粒大小比较均匀, 粒径分布较窄; 而

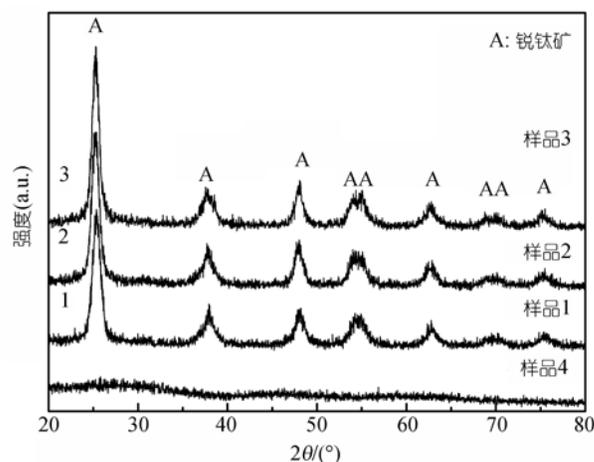


图 4 样品的 XRD 谱图

在直接灼烧过程中, 在结晶初期, 由于温度过高, 且是一个非均相的结晶过程, 容易造成局部受热不均而导致颗粒大小不均, 粒径分布较宽(详见 TEM 分析结果), 而在热处理过程中, 由于重结晶, 粒径分布较

表1 样品的晶型、粒径和比表面积

样品	晶型	粒径/nm	比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
1	锐钛	7.2	148
2	锐钛	8.0	131
3	锐钛	9.8	115
4	无定形	-	-

宽的颗粒生长速度要比粒径分布较窄的颗粒快得多<sup>[21]</sup>, 因此, 经过溶剂热处理的TiO<sub>2</sub>的热稳定性显著增强, 能有效地阻止高温灼烧过程中出现的颗粒团聚现象。

### 2.3 透射电子显微镜(TEM 及 HRTEM)形貌分析

图5示出了TiO<sub>2</sub>样品的TEM和HRTEM图。由图5(a), (c)和(e)的TEM照片可知, 三个样品粒径的大小顺序依次为样品1 < 样品2 < 样品3, 且样品3相对于样品1和2粒径分布较宽, 颗粒团聚现象明显。此外, 由图5(a)和(c)可知, 样品1和2的颗粒大多呈现出规则的立方体形(图中以L表示), 少量呈现出球体形(图中以Q表示), 而与之相对应的图5(e)中, 样品3的颗粒主要表现为不规则的形状, 说明经过溶剂热处理的TiO<sub>2</sub>晶体发育程度要高得多。

由图5(b)(样品1)和(d)(样品2)中的HRTEM图可知, 经过溶剂热处理的TiO<sub>2</sub>晶格排列清晰整齐, 晶面和晶棱清晰可见, 这再次证明了经过溶剂热处理的TiO<sub>2</sub>催化剂的结晶度高。比较而言, 由图5(f)(样品3)示出的未经溶剂热处理的TiO<sub>2</sub>的HRTEM图可知, 该TiO<sub>2</sub>的晶面凹凸不平, 晶体发育极不完整, 这是由于样品3的相变结晶过程和团聚过程均发生在高温灼烧阶段<sup>[22]</sup>, 从而导致晶体在未发育完整之时就已经发生了颗粒团聚, 阻止了部分晶体的发育。根据样品1, 2, 3的电子衍射像计算得到的这三个催化剂(101)晶面的晶格宽度分别为0.348, 0.354和0.334 nm, 而具有完整结晶度的锐钛矿相的(101)晶面的晶格宽度为0.352 nm, 即样品1和2的晶格宽度基本与具有完整结晶度的锐钛矿相的晶格宽度一致。这表明经过溶剂热处理的样品1已经具有了很高的结晶度, 后续的灼烧处理对于提高结晶度, 尤其是(101)晶面的结晶度, 效果并不明显。此外, 样品2与3的对比结果也表明, 经过溶剂热处理的TiO<sub>2</sub>的(101)晶面的结晶度要更加完整, 溶剂热处理可极大地提高晶体(101)晶面的结晶度。

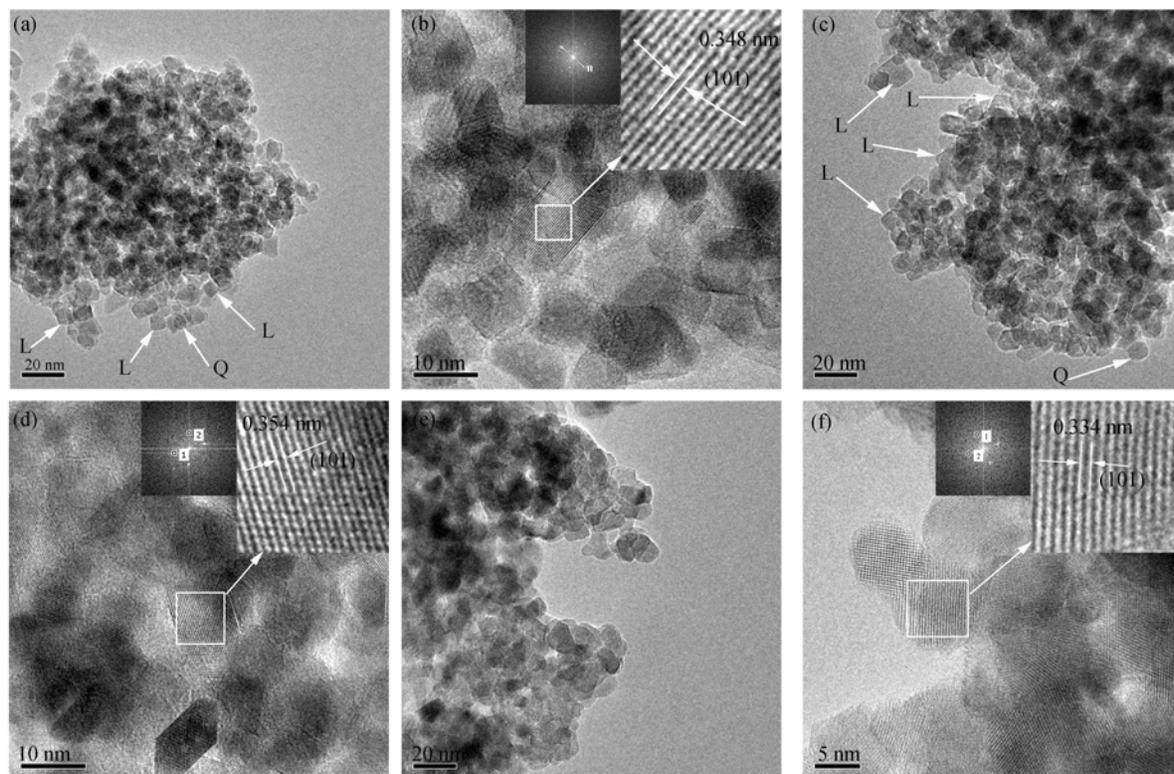


图5 样品的TEM, HRTEM及电子衍射像  
(a), (b) 样品1; (c), (d) 样品2; (e), (f) 样品3

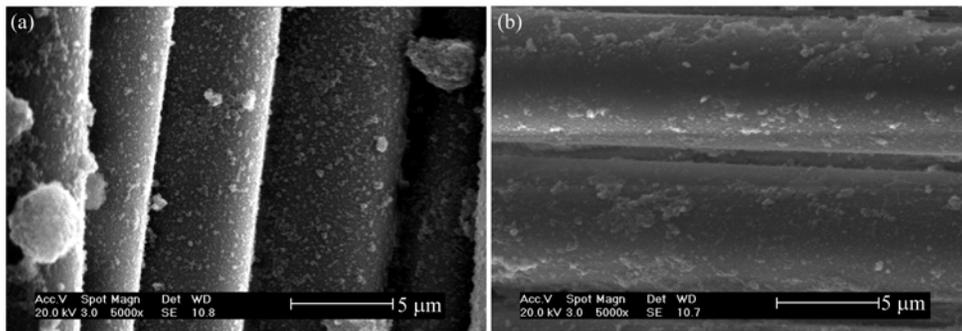


图 6 不同负载工艺得到的 TiO<sub>2</sub> 薄膜 SEM 图比较  
(a) 样品 1'; (b) 样品 1

### 2.4 扫描电子显微镜(SEM)薄膜表面分析

图 6 示出了传统负载工艺得到的样品 1' 与溶剂热负载工艺得到的样品 1 的 SEM 图. 显然样品 1' 表面多见颗粒状, 且颗粒大小分布不均匀, 大的颗粒粒径甚至达到了数微米. 由于较大的催化剂颗粒与载体表面接触面积很小, 因此其与载体的结合力较弱, 极易脱落; 而样品 1 则未有明显的颗粒出现, 且主要为分布均匀的薄膜, TiO<sub>2</sub> 与载体表面的接触面积很大, 结合牢固, 未见颗粒脱落的现象. 这一结果说明, 本实验中形成的溶剂热负载工艺制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜较好地克服了传统工艺中的一些缺陷, 是一种有效的 TiO<sub>2</sub> 溶剂热负载工艺.

### 2.5 光催化活性测试

分别以进口浓度为 100, 200, 300 和 400 mg/m<sup>3</sup> 的气相苯为探针, 利用制备的负载 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 考察样品的的光催化活性(其中样品 4 为无定形 TiO<sub>2</sub>, 初步实验表明其没有光催化活性), 光催化活性比较见图 7. 由图可知, 经溶剂热处理的样品 1 的光催化活性略高于样品 2, 且二者均远高于直接灼烧得到的样品 3, 并随着进口浓度的不断增加, 差距越来越大, 当进口浓度达到 400 mg/m<sup>3</sup> 时, 样品 1 和 2 的光催化活性分别是样品 3 的 4.1 倍和 3.7 倍.

造成催化剂光催化活性差异的原因可能是由于比表面积的差异(见表 1). 但是值得注意的是, 经过后续灼烧处理的样品 2 的光催化活性不仅没有得到提高, 反而略微有所下降, 这个结果与 Inagaki 等 [11] 和 Kim 等 [12] 的结果不一致, 这可能与制备工艺以及控制条件的差异有关. 在本实验中仅经过溶剂热处理的样品 1 已经具备了很高的结晶度, 后续灼烧处理对提高结晶度影响不大.

TEM 研究结果显示, 样品 1 和 2 多为立方体形, 样品 3 为无规则形. Liao 等 [23] 研究发现, 光催化活性随 TiO<sub>2</sub> 形状的变化顺序为: 立方体形 > 球形 > 棒形 > 无规则形, 这与本实验的结论一致. 此外, 催化剂活性位的数量也将直接影响催化剂的光催化性能 [23], 由于锐钛矿相的(101)晶面上 Ti 原子的数目及其配位特性使其具有对羟基的高吸附性能 [24], 故该晶面结晶度是 TiO<sub>2</sub> 活性位多少的一个重要标志. 前已证明采用溶剂热获得的催化剂具有更高的(101)晶面结晶度, 这一结果也导致了其光催化活性高于直接灼烧得到的 TiO<sub>2</sub>.

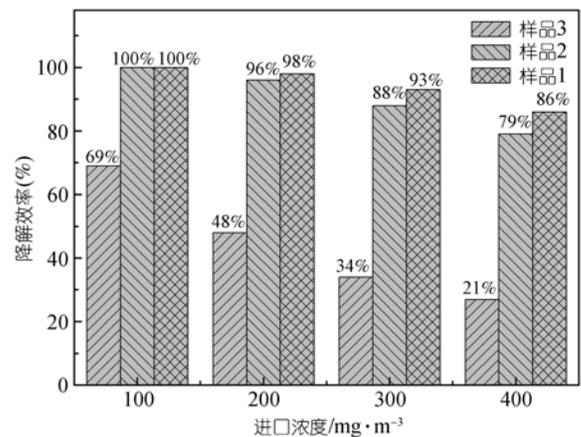


图 7 样品的光催化活性比较

实验条件: 温度(80 ± 5), 相对湿度 60%, 空气流速 120 L/h, 停留时间 10.2 s

### 3 结论

本文采用溶剂热法制备纳米 TiO<sub>2</sub>, 并形成了一种溶剂热负载工艺. 对有/无溶剂热处理和有/无灼烧处理的 4 种纳米 TiO<sub>2</sub> 样品, 采用 TG-DSC, XRD, TEM(HRTEM), BET 和 SEM 等手段进行表征, 结合

降解气相苯的光催化活性, 得到以下结论:

( ) 经过溶剂热处理的催化剂呈立方体状, 具有良好的(101)晶面结晶度、较高的热稳定性和比表面积的特点, 溶剂热后未灼烧和灼烧的催化剂降解  $400 \text{ mg/m}^3$  的苯的活性分别是未经溶剂热处理的 4.1 倍和 3.7 倍。

( ) 溶剂热后的灼烧处理对于提高  $\text{TiO}_2$  的结晶度效果不明显, 相反会降低催化剂的比表面积及光催化活性。

( ) 利用溶剂热负载工艺可得到分布均匀、负载牢固的  $\text{TiO}_2$  薄膜。

### 参 考 文 献

- 1 Tayade R J, Kulkarni R G, Jasra R V. Photocatalytic degradation of aqueous nitrobenzene by nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ . *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 922—927[DOI]
- 2 胡艳, 徐晶晶, 袁春伟, 等. 负载纳米二氧化钛的弥散光纤在光催化废水处理中的应用. *科学通报*, 2005, 50(19): 2169—2173
- 3 冯小刚, 戎非, 付德刚, 等. 纳米 $\text{TiO}_2$ 膜对水中微量微囊藻毒素的光催化降解. *科学通报*, 2006, 51(5): 532—538
- 4 Zuo G, Cheng Z, Chen H, et al. Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds. *J Hazard Mater*, 2006, 128: 158—163[DOI]
- 5 Lillo-Ródenas M A, Bouazza N, Berenguer-Murcia A, et al. Photocatalytic oxidation of propene at low concentration. *Appl Catal B*, 2006, 71: 298—309[DOI]
- 6 Mo J H, Zhang Y P, Yang R. Novel insight into VOC removal performance of photocatalytic oxidation reactors. *Indoor Air*, 2005, 15(4): 291—300[DOI]
- 7 Yang R, Zhang Y P, Zhao R Y. An improved model for analyzing the performance of photocatalytic oxidation reactors in removing volatile organic compounds and its applications. *J Air Waste Manage*, 2004, 54: 1516—1524
- 8 Zhang Y P, Yang R, Zhao R Y. A model for analyzing the performance of photocatalytic air cleaner in removing volatile organic compounds. *Atmos Environ*, 2003, 37: 3395—3399[DOI]
- 9 Kolen'ko Y U, Churagulov B R, Kunst M, et al. Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method. *Appl Catal B*, 2004, 54: 51—58
- 10 Ovenstone J. Preparation of novel titania photocatalysts with high activity. *J Mater Sci*, 2001, 36: 1325—1329[DOI]
- 11 Inagaki M, Nakazawa Y, Hirano M, et al. Preparation of stable anatase-type  $\text{TiO}_2$  and its photocatalytic performance. *Int J Inorg Mater*, 2001, 3: 809—811[DOI]
- 12 Kim D S, Kwak S Y. The hydrothermal synthesis of mesoporous  $\text{TiO}_2$  with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity. *Appl Catal A*, 2007, 323: 110—118[DOI]
- 13 Kominami H, Kato J, Murakami S, et al. Solvothermal syntheses of semiconductor photocatalysts of ultra-high activity. *Catal Today*, 2003, 84: 181—189[DOI]
- 14 Kontos A I, Arabatzis I M, Tsoukleris D S, et al. Efficient photocatalysts by hydrothermal treatment of  $\text{TiO}_2$ . *Catal Today*, 2005, 11: 275—281[DOI]
- 15 Yu J G, Zhao X J, Zhao Q N. Effect of surface structure on photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 2000, 379: 7—14[DOI]
- 16 Yang J, Mei S, Ferreira J M F. Hydrothermal processing of nanocrystalline anatase films from tetraethylammonium hydroxide peptized titania sols. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24: 335—339[DOI]
- 17 Yu J C, Yu J, Ho W, et al. Effect of  $\text{F}^-$  doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  powders. *Chem Mater*, 2002, 14: 3808—3816[DOI]
- 18 Alapi T, Sipos P, Ilisz I, et al. Synthesis and characterization of titania photocatalysts: The influence of pretreatment on the activity. *Appl Catal A*, 2006, 303: 1—8[DOI]
- 19 Fujihara S, Maedo T, Ohgi H, et al. Hydrothermal routes to prepare nanocrystalline mesoporous  $\text{SnO}_2$  having high thermal stability. *Langmuir*, 2004, 20: 6476—6481[DOI]
- 20 Testino A, Bellobono I R, Buscaglia V, et al. Optimizing the photocatalytic properties of hydrothermal  $\text{TiO}_2$  by the control of phase composition and particle morphology. A systematic approach. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 3564—3575[DOI]
- 21 Kudryavtseva S M, Vertegel A A, Kalinin S V, et al. Effect of microstructure on the stability of nanocrystalline tin dioxide ceramics. *J Mater Chem*, 1997, 7 (11): 2269—2272[DOI]
- 22 Zhang J, Li M J, Feng Z C, et al. UV Raman spectroscopic study on  $\text{TiO}_2$ . I. Phase transformation at the surface and in the bulk. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 927—935[DOI]
- 23 Liao D L, Liao B Q. Shape, size and photocatalytic activity control of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles with surfactants. *J Photochem Photobio A*, 2007, 187: 363—369[DOI]
- 24 Cho C H, Han M H, Kim D H, et al. Morphology evolution of anatase  $\text{TiO}_2$  nanocrystals under a hydrothermal condition (pH=9.5) and their ultra-high photo-catalytic activity. *Mater Chem Phys*, 2005, 92: 104—111[DOI]