

不同形貌纳米 TiO₂ 对甲基橙的光催化活性

Photocatalytic Activity of Different Shape-controlled TiO₂
Nanoparticles Toward Methyl Orange

周利民^{1,2}, 罗太安¹, 黄群武², 刘峙嵘¹

(1 东华理工大学 核资源与环境教育部重点实验室,

江西 抚州 344000; 2 天津大学化工学院, 天津 300072)

ZHOU Li-min^{1,2}, LUO Tai-an¹, HUANG Qun-wu², LIU Zhi-rong¹

(1 Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment of

Ministry of Education, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, Jiangxi, China;

2 School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

摘要: 分别以钛酸正丁酯和四氯化钛为前驱体, 采用溶胶-凝胶法制备不同形貌的纳米 TiO₂。利用十二烷基苯磺酸钠 (DBS)、十二烷基磺酸钠 (SDS)、羟丙基甲基纤维素 (HPMCS) 控制纳米 TiO₂ 形貌, 考察了纳米 TiO₂ 对甲基橙的光催化活性。XRD 分析表明焙烧温度 500℃ 时所得纳米 TiO₂ 为锐钛型晶相。UV-vis 分析表明加表面活性剂时所制备纳米 TiO₂ 吸收发生红移, 带隙能下降。不同形貌纳米 TiO₂ 具有不同的光催化活性, 加 SDS 时所得立方形纳米 TiO₂ 的光催化活性高于其它样品。焙烧温度 600℃ 时纳米 TiO₂ 对甲基橙的光催化活性最强。

关键词: TiO₂; 形貌控制; 光催化; 甲基橙

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)02-0029-05

Abstract: Different morphologies of TiO₂ nanoparticles were prepared through the sol-gel method using titanium butoxide and titanium chloride as precursors. The shapes of TiO₂ nanoparticles were controlled by using sodium dodecyl benzene sulfonate (DBS), sodium dodecyl sulfate (SDS) and hydroxypropyl methyl cellulose (HPMCS) as shape-controlled agent. The photocatalytic activity of the TiO₂ nanoparticles was evaluated using methyl orange as model compound. The XRD results indicated that the TiO₂ nanoparticles calcined at 500℃ had the anatase phase. The UV-vis absorption spectra suggested that the TiO₂ nanoparticles shaped by surfactants showed a red shift and lower band gap energy. TiO₂ nanoparticles with different shapes showed different photocatalytic activities. The cubic TiO₂ nanoparticles shaped by DBS had a higher photocatalytic activity than other samples. TiO₂ nanoparticles calcined at 600℃ had a highest photocatalytic activity toward methyl orange.

Key words: TiO₂; shape control; photocatalysis; methyl orange

形貌可控无机粒子的合成方法有溶胶-凝胶法、水热法、聚合物模板法、低温焙烧法、金属-有机物化学气相沉积法等^[1, 2], 可通过不同的化学方法合成棒状、管状、粒状 TiO₂ 晶体。外加形状控制剂可控制无机晶体形貌^[3-5]。比如, Cl⁻ 易吸附在 α-Fe₂O₃ 的{012} 晶面, 从而可得到立方状 α-Fe₂O₃ 晶体^[3]; 以谷氨酸为形状控制剂, 可制备椭圆形 TiO₂^[4]; 以 SO₄²⁻ 或 PO₄³⁻ 为添加剂, 可在 pH < 2 条件下制备椭圆形 TiO₂ 晶体^[5]。

TiO₂ 具有较高的比表面积、优良的光催化性能和化学稳定性。TiO₂ 的形状和粒径影响其比表面积、对反应物的吸附能力以及带隙能, 从而影响其光催化活性^[6, 7]。近年来有关 TiO₂ 制备以及光催化降解有机

污染物的研究较多^[4-9], 但有关 TiO₂ 的晶形控制机理, 以及晶形对 TiO₂ 光催化活性的影响规律尚不清楚。本工作利用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂, 通过外加表面活性剂控制 TiO₂ 形貌, 期望通过形貌控制提高 TiO₂ 的光催化活性。

1 实验

1.1 纳米 TiO₂ 的制备

以钛酸正丁酯 (Ti[OBu]₄, 97%, 质量分数, 下同) 为前驱体制备 TiO₂ 时, 将 Ti[OBu]₄: 乙醇按摩尔比 1:10 混合; 以四氯化钛 (TiCl₄, 97%) 为前驱体时, 将

TiCl_4 : 水按摩尔比 1: 10 混合。表面活性剂溶于乙醇, 再缓慢滴加至 TiO_2 前驱体溶液中 (Ti : 表面活性剂: 乙醇摩尔比 1: 1: 10), 再将溶有表面活性剂的前驱体溶液滴加至水/乙醇混合液中 (Ti : 水: 乙醇摩尔比 1: 4: 10)。控制溶液中 Ti^{4+} 浓度为 0.25 mol/L 。水解形成 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 凝胶, 陈化 24h, 凝胶于 70°C 下真空干燥后, 再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 下焙烧 2h, 得产物纳米 TiO_2 。选用的表面活性剂包括十二烷基苯磺酸钠 (DBS)、十二烷基磺酸钠 (SDS)、羟丙基甲基纤维素 (HPMCS)。样品标记: DBS- TiO_2 - $\text{Ti}[\text{OBu}]_4$ 表示加 DBS, 以 $\text{Ti}[\text{OBu}]_4$ 为前驱体时所制备的 TiO_2 , 其他样品类似。

1.2 产物表征

产物的 SEM 形貌由 JEOL 5900/OXFORD SEM/EDX 型扫描电子显微镜表征; XRD 由日本 XRD-2000 型 X 射线衍射仪测定 (Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 石墨滤波, $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$)。UV-vis 漫反射光谱采用北京

Jasco-550 型固体紫外可见光谱仪测定。

1.3 TiO_2 光催化活性表征

TiO_2 光催化活性通过甲基橙水溶液降解脱色表征。在 $80 \text{ mL } 5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲基橙水溶液中, 加入 $120 \text{ mg } \text{TiO}_2$ (用量 1.5 g/L), 用气泵鼓入空气 30min 后, 移入光解箱。光源距液面 20 cm , 水浴恒温并磁力搅拌。开启汞灯 (365 nm , 40 W) 并计时, 间隔一定时间取出少量混合物, 离心分离后, 用 Cary 50 UV-vis-NIR 分光光度计测定溶液的吸光度, 波长为 465 nm 。甲基橙降解脱色率由下式计算: 降解率 = $[(C_0 - C)/C_0] \times 100\%$, 式中 C_0 和 C 分别为甲基橙初始及光照后的摩尔浓度。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 中所有样品的焙烧温度均为 500°C 。图 1a, b

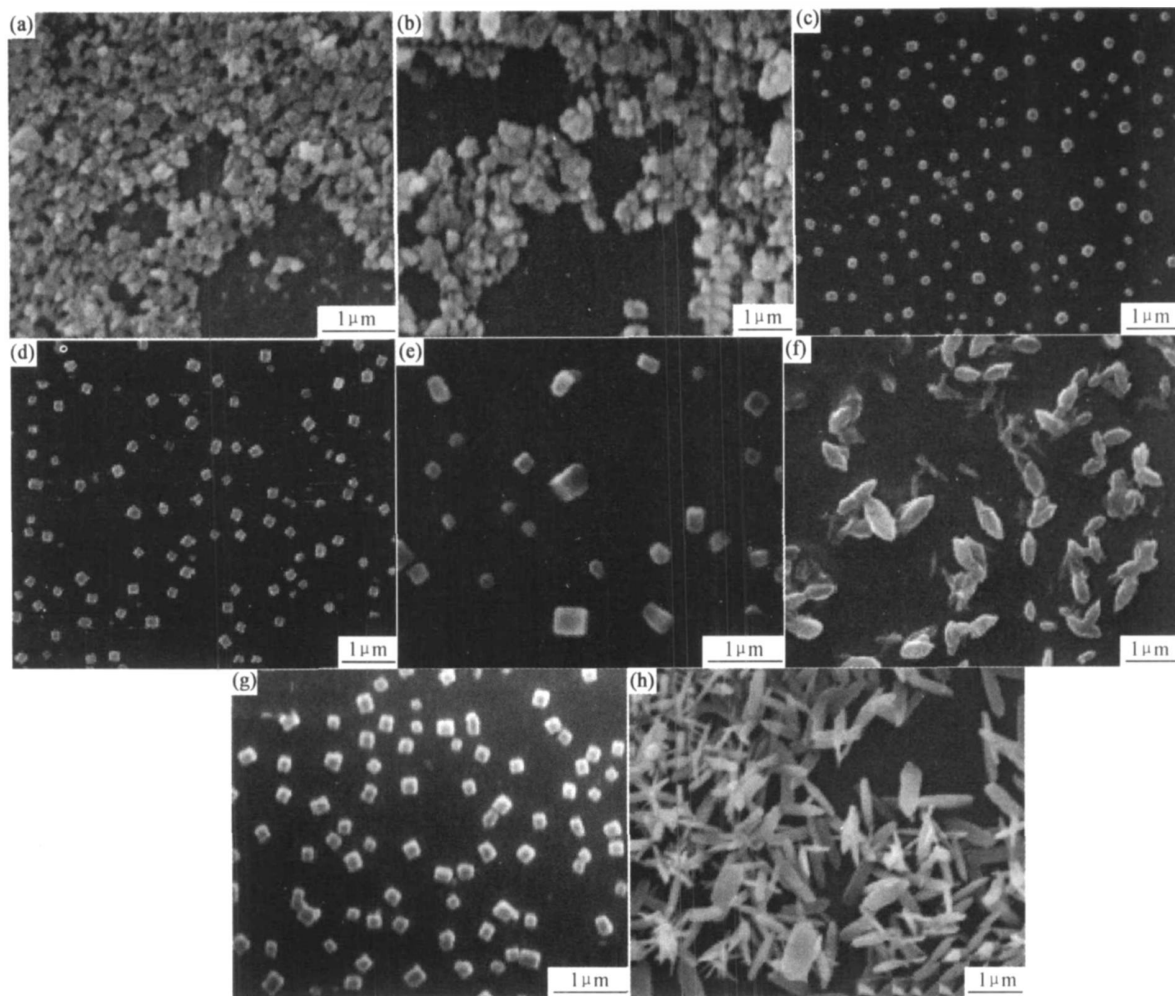


图 1 TiO_2 的 SEM 形貌 (a) $\text{Ti}[\text{OBu}]_4\text{-TiO}_2$; (b) $\text{TiCl}_4\text{-TiO}_2$; (c) DBS- $\text{Ti}[\text{OBu}]_4\text{-TiO}_2$; (d) SDS- $\text{Ti}[\text{OBu}]_4\text{-TiO}_2$; (e) HPMCS- $\text{Ti}[\text{OBu}]_4\text{-TiO}_2$; (f) DBS- $\text{TiCl}_4\text{-TiO}_2$; (g) SDS- $\text{TiCl}_4\text{-TiO}_2$; (h) HPMCS- $\text{TiCl}_4\text{-TiO}_2$

Fig 1 SEM of TiO_2 (a) $\text{Ti}[\text{OBu}]_4\text{-TiO}_2$; (b) $\text{TiCl}_4\text{-TiO}_2$; (c) DBS- $\text{Ti}[\text{OBu}]_4\text{-TiO}_2$; (d) SDS- $\text{Ti}[\text{OBu}]_4\text{-TiO}_2$; (e) HPMCS- $\text{Ti}[\text{OBu}]_4\text{-TiO}_2$; (f) DBS- $\text{TiCl}_4\text{-TiO}_2$; (g) SDS- $\text{TiCl}_4\text{-TiO}_2$; (h) HPMCS- $\text{TiCl}_4\text{-TiO}_2$

分别为未加表面活性剂时,以 Ti[OBu]₄ 和 TiCl₄ 为前驱体所制备 TiO₂ 的 SEM 形貌。可以看出, TiO₂ 粒径 100~200nm, 形状不规则, 并发生部分团聚。图 1c, d, e 分别为以 Ti[OBu]₄ 为前驱体, 加不同表面活性剂 (DBS, SDS 和 HPMCS) 时, 所制备 TiO₂ 的 SEM 形貌。DBS-TiO₂ 接近球形, 粒径约 100~150nm; SDS-TiO₂ 和 HPMCS-TiO₂ 均为立方形, SDS-TiO₂ 粒径约 100~150nm, HPMCS-TiO₂ 粒径最大, 约 150~300nm。HPMCS 使前驱体溶液粘度较高, 使溶胶微团增大, 并最终导致 TiO₂ 粒径较大。图 1f, g, h 分别为以 TiCl₄ 为前驱体, 加 DBS, SDS 和 HPMCS 时, 所制备纳米 TiO₂ 的 SEM 形貌。DBS-TiO₂ 为椭球形, 粒径约 250nm; SDS-TiO₂ 为立方形, 粒径约 200nm; HPMCS-TiO₂ 为短棒, 粒径 100~300nm, 长 500~1000nm。

研究表明^[4,10], 纳米 TiO₂ 的形貌取决于 TiO₂ 的 [001] 和 [101] 晶面的生长竞争。纳米粒子的形成包括晶核生成和晶体生长两个过程。不同形状的纳米晶核的不同晶面具有不同的表面能。在溶胶体系中, 优先形成具有低表面能的纳米粒子。加表面活性剂时, 表面活性剂在 TiO₂ 晶核不同晶面发生单分子层吸附, 通过抑制高能晶面 [001] 的生长, 促进低能晶面 [101] 的生长, 从而使总表面能最低^[4]。图 1 中纳米 TiO₂ 形貌和粒径的差别, 是由于表面活性剂在 TiO₂ 不同晶面的选择性吸附, 从而使 [001] 和 [101] 两个晶面方向的晶体生长速率存在差别, 最终形成不同形状的纳米 TiO₂。不同表面活性剂对 TiO₂ 晶形的影响不同, 可能与分子链长以及在 TiO₂ 表面吸附覆盖程度不同有关。

2.2 XRD 分析

图 2 为以 Ti[OBu]₄ 为前驱体, 焙烧温度 400℃, 加不同表面活性剂时所得纳米 TiO₂ 样品的 XRD 图。表明所有样品的 XRD 图相似, 均为锐钛型晶相 (特征峰 2θ=25.5°, 对应 [110] 晶面), 并且晶体沿 [001] 方向生长。加表面活性剂并不影响 TiO₂ 的晶相结构, 这是

由于 TiO₂ 晶相结构主要取决于样品的焙烧温度。随焙烧温度进一步升高, TiO₂ 结晶度提高, 至 500℃ 时开始出现金红石相 (特征峰 2θ=27.4°, 对应 [110] 晶面, XRD 图未列出), 衍射峰强度随温度升高有所增加。TiCl₄ 和 Ti[OBu]₄ 为前驱体所得样品的 XRD 图相似。

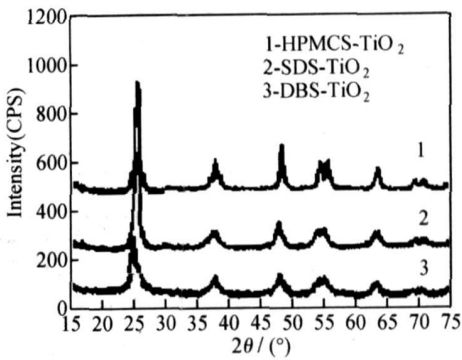


图 2 纳米 TiO₂ 的 XRD 图

Fig 2 XRD patterns of nano-TiO₂

2.3 UV-vis 谱分析

纳米 TiO₂ 的形状和粒径对其光电特性有重要影响。不同纳米 TiO₂ 的 UV-vis 谱如图 3 所示。与 P25 和未加表面活性剂所制备的 TiO₂ 比较, 加表面活性剂时, TiO₂ 的 UV-vis 吸收带边出现了不同程度的红移, 这是由于加表面活性剂控制形貌的 TiO₂ 有大量的表面缺陷, 使之具有较强的捕获电子/空穴对的能力。未加表面活性剂时 TiO₂ 强吸收波长范围较窄 (<350nm), 而加表面活性剂时 TiO₂ 强吸收波长范围拓宽至 380nm。带隙宽度 (E_g) 计算式为: E_g = 1239.8/λ^[11], 式中 λ 为激发波长 (nm); 表明加表面活性剂控制形貌的纳米 TiO₂ 的带隙能下降 (2.7~2.9 eV), 低于纯 TiO₂ (锐钛型: 3.0 eV; 金红石型: 3.2 eV) 和 P25 (3.0~3.2 eV), 因此激发电子-空穴对所需能量降低, 从而提高光催化活性。

Brus^[12] 的研究表明, 当 TiO₂ 粒径超过 100nm 时, 粒径对吸光特性影响很小。本实验中所制备的纳

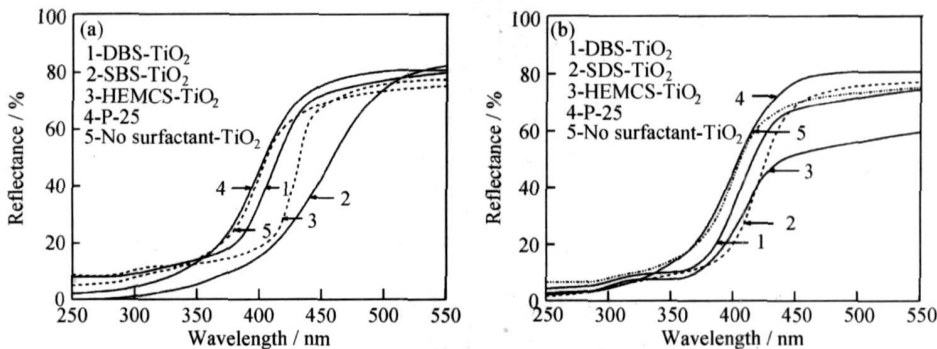


图 3 TiO₂ 的 UV-vis 谱图 (a) 以 Ti(OBu)₄ 为前驱体制备的 TiO₂; (b) 以 TiCl₄ 为前驱体制备的 TiO₂

Fig 3 UV-vis reflectance spectra of TiO₂ (a) TiO₂ prepared from Ti(OBu)₄; (b) TiO₂ prepared from TiCl₄

米 TiO_2 粒径 $> 100\text{nm}$, 因此不同形貌的 TiO_2 纳米粒子吸光特性的差别不是由粒径引起的, 而是由于带隙宽度下降所致。

2.4 光催化活性评价

图 4a, b 分别为以 $\text{Ti}[\text{O}(\text{Bu})_4]$ 和 TiCl_4 为前驱体所制备纳米 TiO_2 对甲基橙的降解率随时间变化曲线。与 P25 和未加表面活性剂所制纳米 TiO_2 比较, 加表面活性剂时所制纳米 TiO_2 具有相对较高的光催化活性。以 $\text{Ti}[\text{O}(\text{Bu})_4]$ 和 TiCl_4 为前驱体时, 均以 SDS 所得立方形纳米 TiO_2 的光催化活性最强, 是由于其粒径最

小, 尺寸均一(图 1d 和图 1g), 比表面积高。

与纯 TiO_2 和 P25 比较, 加表面活性剂控制形貌的 TiO_2 具有较高的光催化活性, 是由于其带隙能相对较小。Mele 等^[6]的研究结果表明, TiO_2 强吸收带边红移有利于提高其光催化活性, 这与本研究结果相符。纳米 TiO_2 的形貌和粒径影响其比表面积、表面活性位数量、表面缺陷以及带隙能, 从而对光电特性和催化活性产生影响。本研究结果表明, 通过控制纳米 TiO_2 的形貌和粒径, 可以调节 TiO_2 的光催化活性, 这与 Wang 等^[7]的研究结论相符。

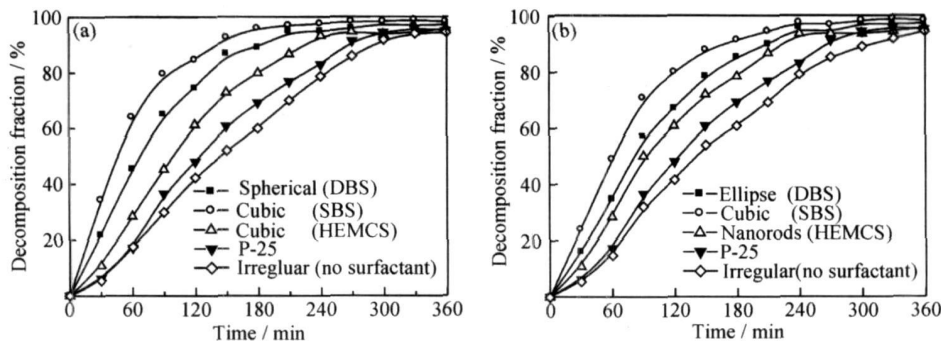


图 4 不同形貌的纳米 TiO_2 的光催化活性 ($[\text{MO}] = 0.5\text{mg/L}$)

(a) 以 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 为前驱体制备的 TiO_2 ; (b) 以 TiCl_4 为前驱体制备的 TiO_2

Fig 4 Photocatalytic activities of various shape-controlled nanotitanium dioxide ($[\text{MO}] = 0.5\text{mg/L}$)

(a) TiO_2 prepared from $\text{Ti}(\text{OBu})_4$; (b) TiO_2 prepared from TiCl_4

以 $\text{Ti}[\text{O}(\text{Bu})_4]$ 和 TiCl_4 为前驱体时, 焙烧温度对 SDS- TiO_2 催化甲基橙活性的影响分别如图 5a 和 5b 所示, 表明焙烧温度 600°C 催化活性最强。研究表明, 金红石型 TiO_2 的光催化活性低于锐钛型 TiO_2 。XRD 分析显示 600°C 热处理的 TiO_2 以锐钛型和金红石型共存。锐钛型和金红石型 TiO_2 以合适比例共存时, 可形成异质结^[9]。在势能梯度的作用下, 锐钛矿相产生的空穴流向金红石, 但电子不能, 所以锐钛矿结构中的电子与空穴复合的几率下降。同时, 在锐钛矿向金红

石相变的过程中, 锐钛矿结构 TiO_2 结构缺陷的浓度逐渐增大, 这导致 TiO_2 的费米能级降低, 更有利于锐钛矿结构中的空穴向金红石方向流动, 促进锐钛矿结构中的电荷分离, 从而使光催化活性提高。但随着金红石相含量进一步提高, 锐钛矿的表面活性位减少以及反应物在金红石表面的吸附能力下降导致光催化效率降低。张霞等^[13]的研究表明, 出现增效作用的金红石相最佳含量为 28%, 本实验中 SDS- TiO_2 - 600°C 中金红石相含量约 26% (XRD 分析结果), 二者基本接近。

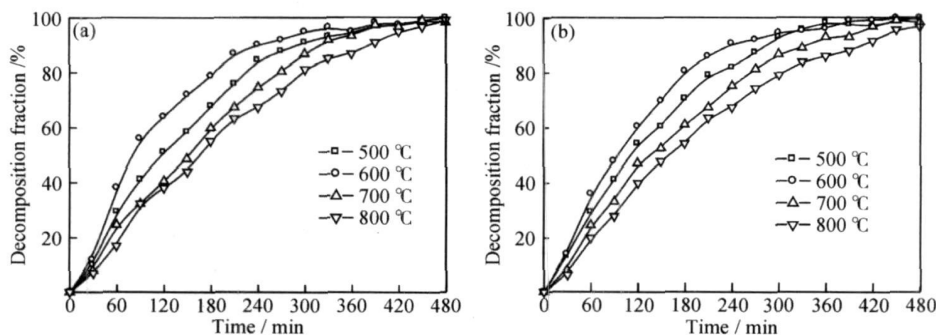


图 5 不同焙烧温度下制备的 SDS- TiO_2 的光催化活性 ($[\text{MO}] = 5\text{mg/L}$)

(a) 以 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 为前驱体制备的 TiO_2 ; (b) 以 TiCl_4 为前驱体制备的 TiO_2

Fig 5 Photocatalytic activities of cubic SDS- TiO_2 nanoparticles (initial $[\text{MO}] = 1\text{mg/L}$)

with different annealing temperature (a) TiO_2 prepared from $\text{Ti}(\text{OBu})_4$; (b) TiO_2 prepared from TiCl_4

3 结论

(1) 利用溶胶凝胶法, 加不同表面活性剂可分别制备球形、立方形及椭球形的纳米 TiO₂。表面活性剂对 TiO₂ 的形貌控制是由于它在 TiO₂ 不同晶面的选择性吸附, 从而使[001] 和[101] 两个晶面方向的晶体生长速率存在差别, 最终形成不同形状的纳米 TiO₂。

(2) 不同形貌的纳米 TiO₂ 光催化活性不同, 以加 SDS 时所制备的立方形纳米 TiO₂ 光催化活性最高。焙烧温度 600℃所制 TiO₂ 催化活性最强, 是由于锐钛型和金红石型 TiO₂ 共存, 可形成异质结, 有利于电子/空穴对分离, 因此可提高光催化活性。

参考文献

- [1] WU L, YU J C, WANG X C, et al. Characterization of mesoporous nanocrystalline TiO₂ photocatalysts synthesized via a sol-solothermal process at a low temperature [J]. J Solid State Chem, 2005, 178 (1): 321– 328.
- [2] SMARSLY B, GROSSO D, BREZESINSKI T, et al. Highly crystalline cubic mesoporous TiO₂ with 10nm pore diameter made with a new block copolymer template[J]. Chem Mater, 2004, 16 (15): 2948– 2952.
- [3] BARATON M, MERHARI L. Surface chemistry of TiO₂ nanoparticles: influence on electrical and gas sensing properties[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(6): 1399– 1404.
- [4] KANIE K, SUGIMOTO T. Shape control of anatase TiO₂ nanoparticles by amino acids in a gel sol system[J]. Chem Commun, 2004, 14(7): 1584– 1585.
- [5] HUANG D, LUO G S, WANG Y J. Using phosphoric acid as a catalyst to control the structures of mesoporous titanium dioxide materials[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 84 (1– 3): 27– 33.

- [6] MELE G, SOLE R D, VASAPOLL G. Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by using polycrystalline TiO₂ impregnated with functionalized Cu(II)-porphyrin or Cu(II)-phthalocyanine[J]. J Catal, 2003, 217(2): 334– 342.
- [7] WANG X, YU J C, HO C. Photocatalytic activity of a hierarchically macro/mesoporous titania[J]. Langmuir, 2005, 21(6): 2552– 2559.
- [8] NAGAVENI K, HEGDE M S, RAVISHANKAR N, et al. Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity[J]. Langmuir, 2004, 20(7): 2900– 2907.
- [9] JUNG KY, PARK S B, ANPO M. Photoluminescence and photoactivity of titania particles prepared by the sol-gel technique: effect of calcination temperature[J]. J Photochem Photobiol A, 2005, 170(3): 247– 252.
- [10] LIU H T, ALIVISATOS A P. Preparation of Asymmetric Nanostructures through site selective modification of tetrapods [J]. Nano Lett, 2004, 4 (12): 2397– 2401.
- [11] MANESS P C, SMOLINSKI S, BLAKE D M, et al. Photocatalytic disinfection of indoor air [J]. Appl Environ Microbiol, 1999, 65(9): 4094– 4098.
- [12] BRUS L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory[J]. J Phys Chem, 1986, 90(12): 2555 – 2560.
- [13] 张霞, 赵岩, 张彩磊, 等. 混晶结构 TiO₂ 微晶粉的光催化活性. 材料研究学报, 2006, 20(5): 454– 457.

基金项目: 江西省教育厅科技项目(CJJ08302); 东华理工大学核资源与环境开放基金(070710)

收稿日期: 2007-09-24; 修订日期: 2008-04-01

作者简介: 周利民(1970—), 男, 天津大学在读博士生, 东华理工大学应化系副教授, 主要从事环境纳米材料领域的研究, 联系地址: 江西省抚州市东华理工大学应化系(344000), E-mail: minglzh@sohu.com

2008 中国材料研讨会在广州召开

材料是人类文明的重要基石, 新材料是充分利用现代科学技术, 支撑当今世界先进制造业、高技术产业和现代社会活动的重要物质基础, 广泛影响人类的生活和生产质量。新材料是 21 世纪人类发展新能源、信息通讯以及生命科学和生物技术、改善生存环境的物质基础, 新材料的研究水平和产业发展规模, 已经成为衡量一个国家综合实力的重要标志。相互渗透、相互结合, 多学科交叉是材料科学技术发展的重要特征。为了促进我国材料研究、技术开发、制造装备、材料产业化和人才教育等方面的发展, 为广大材料科技工作者和生产者提供相互交流和合作的平台, 中国材料研究学会(C-MRS) 第五届理事会决定, 从 2008 年起每年举行一次大型的综合性学会研讨会暨展览会。

为纪念中国科协成立 50 周年, 2008 年中国材料研讨会于 11 月 20~ 24 日在广州大学城举行, 大会由华南理工大学承办。

本次会议按大会特邀报告、分会学术交流的方式进行, 并设立了材料教育论坛、材料产业论坛、第二届海峡两岸新材料发展论坛。大会颁发了 2008 中国材料研究学会青年优秀论文奖。同时, 会议期间还举办了小型展览活动。

(熊继春)