

不同晶型TiO₂的可控合成与光催化性能研究

黄剑锋 刘军民

(中山大学材料科学与工程学院 广东 510275)

摘要: 利用简单易行的方法合成高效的TiO₂材料用于光催化降解污染物,是具有较高使用价值和广阔应用前景的技术。本综合实验通过简单的溶胶-凝胶法制备TiO₂凝胶,通过控制不同的煅烧温度得到不同晶型的TiO₂粉体,然后通过粉晶X-射线衍射(XRD)手段对TiO₂粉体的结构进行表征,最后以氙灯为光源,亚甲基蓝为污染物进行光催化性能测试,研究TiO₂的催化特性。本综合实验的步骤及相关测试较为简易,在本科阶段开展具有良好的可行性。本实验设计纳入了半导体光催化剂的制备、表征以及光催化性能研究与评价,使学生能通过实验系统地了解 and 掌握纳米材料的设计、合成、改性和性能评价等方面的思路、方法与技能。

关键词: TiO₂粉体; 锐钛矿型; 金红石型; 混晶效应; 光催化性能

中图分类号: TQ **文献标识码:** A

Study on Controllable Synthesis and Photocatalytic Performances of Different Crystalline TiO₂

Huang Jianfeng, Liu Junmin*

(School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangdong, 510275)

Abstract: It is a promising technique with high application value and broad application prospect to synthesize effective TiO₂ materials by facile methods for photocatalytic degradation of pollutants. In this comprehensive experiment, TiO₂ are prepared by a simple sol-gel method, and different crystalline TiO₂ powders are obtained by controlling different calcination temperatures. Then, the structures of TiO₂ are characterized by X-ray diffraction (XRD) technique. Finally, the photocatalytic performances of TiO₂ samples are tested with xenon lamp as the light source and methylene blue as the pollutant to study the catalytic activity of TiO₂. The involved operation steps and tests are facile, which are feasible to be performed at the undergraduate stage. Meanwhile, this comprehensive experiment includes the preparation, characterization and photocatalytic performance evaluation of semiconductor photocatalysts, which enables students to learn the knowledge and master the skills about the design, synthesis, modification and performances of nano-materials.

Key words: TiO₂ powder; anatase type; rutile type; mixed crystal effect; photocatalytic performance

研究制备环境友好、廉价易得的光催化剂,并发展简单易行的光催化降解技术是解决当下环境污染问题的有效手段之一。TiO₂是一种无毒环保、安全稳定、氧化能力强、成本低廉、催化活性高的半导体材料。自1972年Fujiishima和Honda将其用于光电催化分解水以来^[1],TiO₂及其衍生材料在光催化领域中的应用得到了广泛的关注和研究^[2]。水和空气中各种有毒有害的污染物,化工生产中排放的各种烷烃、芳烃及其衍生物、卤代物、多环芳烃和杂环化合物等大都能被以TiO₂为主的光催化材料降解。

TiO₂有三种晶型——金红石、锐钛矿和板钛矿,其中前两者在光催化中的应用较多。不同的处理温度会产生不同的晶型,500℃以下以锐钛矿为主,随着温度升至600℃以上,锐钛矿会开始不可逆地转变为金红石^[3]。通常认为锐钛矿的光催化活性更高,而金红石的光化学稳定性更好^[4]。此外,锐钛矿和金红石按合适比例结合的材料又具有比纯锐钛矿更高的光催化活性,原因很可能是金红石能够捕获电子,从而提高了载流子分离效率^[5],如广泛使用的商品P25-TiO₂即为混晶催化剂。然而,制备该产品使用的是气相法,具有耗能大、成本高的缺点^[6]。因此,寻求工艺简单、低成本并且晶型与晶粒形貌可控的合成TiO₂光催化剂的方法是有探索价值的研究课题。

溶胶-凝胶法是用含高化学活性组分的化合物作前驱体,原料在溶液状态下均匀混合,随后进行水解、缩合化学反应形成三维网络结构的凝胶,再经干燥、烧结制备出纳米

尺度的材料。具有操作简单、反应温度低、所制备材料具有分子水平的均匀性等优点^[7]。本实验通过简单的溶胶-凝胶法制备TiO₂凝胶,通过控制不同的煅烧温度得到不同晶型的TiO₂粉体,然后通过XRD手段对TiO₂粉体的结构进行表征,最后以氙灯为光源,亚甲基蓝为污染物进行光催化性能测试,研究对比不同晶型TiO₂的光催化性能。

1. 实验部分

(1) 试剂与仪器

试剂:冰醋酸、钛酸四丁酯、无水乙醇、乙二醇乙醚、氨水、亚甲基蓝。

仪器:DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,河南省予华仪器有限公司;BLK II冷却循环水系统,北京众创创业科技发展有限公司;X射线粉末衍射仪MiniFlex 600,理学电企仪器(北京)有限公司;电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;水浴锅;马弗炉、紫外光可见吸收光谱仪;电炉;紫外灯。

其他:坩埚、石棉网、研钵、蒸发皿、1000mL容量瓶、烧杯、药勺、称量纸、一次性滴管、玻璃棒、pH试纸、搅拌磁子、量筒、5mL移液管、擦镜纸、玻璃皿。

以上试剂与仪器均由中山大学(东校区)实验教学中心提供。

(2) 实验方法

①TiO₂粉体的制备

A. 室温下取10mL钛酸丁酯,缓慢滴入到35mL无水乙醇

中,用磁力搅拌器强力搅拌10min,混合均匀,形成黄色澄清溶液A。

B. 4mL冰醋酸和10mL蒸馏水加到另35mL无水乙醇中,剧烈搅拌,得到溶液B。加入1-2滴盐酸,调节pH,使pH≤3。

C. 室温水浴下,在剧烈搅拌下将溶液A缓慢滴入溶液B中,滴速约为3mL/min。

D. 滴加完毕后得到浅黄色溶液,继续搅拌0.5h后,45℃水浴加热,0.5h后得到白色凝胶。

E. 将凝胶放入蒸发皿中烘干,直至颜色变成黄色粉末,分别在500℃和800℃下煅烧2h,得到不同晶型的TiO₂粉体。

②TiO₂粉体结构的表征

利用X射线衍射研究500℃及800℃两种温度处理得到的TiO₂的晶型:取一定质量TiO₂粉体于XRD样品台,放入仪器进行测试,扫描角度:20°-80°。

③光催化性能分析

以光源为氙灯,以亚甲基蓝为模拟污染物,研究TiO₂的催化特性。将0.1g TiO₂粉体加入到70mL浓度为11mg/L亚甲基蓝溶液中,将混合液放入光催化反应器中。每隔20min用紫外-可见分光光度计测吸光度,并用下式计算亚甲基蓝的降解率D:

$$D = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

其中:D为降解率;C_t为亚甲基蓝降解后t时刻的浓度;C₀为亚甲基蓝的初始浓度;A_t为亚甲基蓝溶液光降解后t时刻的吸光度;A₀为亚甲基蓝溶液的初始吸光度。

2. 结果与分析

(1) XRD表征

为了研究不同温度热处理后得到的TiO₂的晶型,利用X射线衍射技术对500℃和800℃热处理后的粉体进行分析表征,结果如下(图1)。

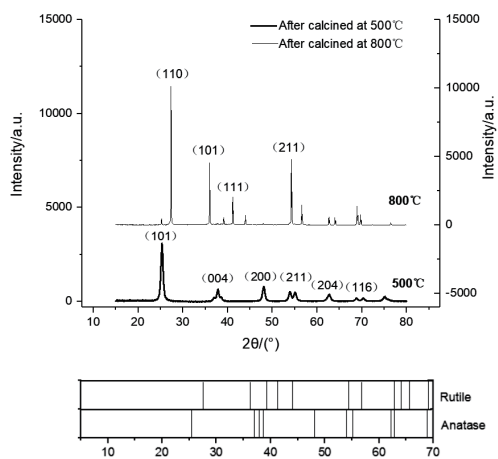


图1 不同热处理温度合成的TiO₂粉体的XRD图

利用Scherrer公式可计算出在不同温度下煅烧得到的TiO₂的晶粒尺寸。

$$d = \frac{0.89 \lambda_{ka1}}{B \cos \theta} \quad (2)$$

其中,d:晶粒尺寸;λ_{ka1}:Cu靶k_{a1}入射波长=1.54056Å;B:测定晶面的半峰宽,单位为弧度;θ:测定晶面的最大衍射角。

对500℃下得到的TiO₂粉体,采用(101)面衍射峰进行计算,用Jade软件量得半峰高为0.554,2θ=25.357。

代入数据得:

$$d_{500^\circ\text{C}} = \frac{0.89 \times 1.54056 \text{ \AA}}{0.554\pi + 180 \times \cos(25.357 + 2)} = 14.5 \text{ nm}$$

对800℃下得到的TiO₂粉体,采用(110)面衍射峰进行计算,用Jade软件量得半峰高为0.117,2θ=27.399。

代入数据得:

$$d_{800^\circ\text{C}} = \frac{0.89 \times 1.54056 \text{ \AA}}{0.117\pi + 180 \times \cos(27.399 + 2)} = 69.1 \text{ nm}$$

在TiO₂粉体的XRD图中(图1),将500℃处理的样品的衍射图谱与参考文献的XRD标准图对比^[8],可知只存在锐钛矿型;而800℃处理的样品除了很强的金红石相(110)面衍射峰外,还存在微弱的锐钛矿相(101)面的衍射峰,证明800℃处理得到的TiO₂粉体以金红石相为主,夹杂少量锐钛矿相。结合TiO₂晶型转变的热力学特征可知:随着热处理温度不断升高,锐钛矿相TiO₂的Ti-O键会更易被打断,使原子重新排列并向金红石相转变。

(2) 光催化性能分析

以不同晶型的TiO₂粉体作为光催化剂,并以亚甲基蓝模拟污染物探究不同晶型的TiO₂对光催化性能的影响。为扣除亚甲基蓝自降解的影响,实验中设置了不含TiO₂的纯亚甲基蓝溶液作为对照组,实验数据记录如下(表1)。根据朗伯-比尔定律(A=εbc)可知,溶液的浓度与吸光度成正比,即:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{A_t}{A_0} \quad (3)$$

已知亚甲基蓝溶液的起始浓度C₀=11.0mg/L,将测得的吸光度数据代入上式可算出各组不同反应时间后的溶液浓度C_t(表1)。

表1 不同组别的光催化性能测试数据记录

样品	亚甲基蓝溶液吸光度/浓度 (mg/L)				
	0min	20min	40min	60min	80min
纯亚甲基蓝		2.057/ 10.548	2.035/ 10.434	2.013/ 10.321	2.011/ 10.315
加入锐钛矿	2.145/11	0.603/ 3.090	0.149/ 0.762	0.045/ 0.231	0.024/ 0.123
加入金红石		1.952/ 10.010	1.757/ 9.008	1.542/ 7.908	1.394/ 7.149

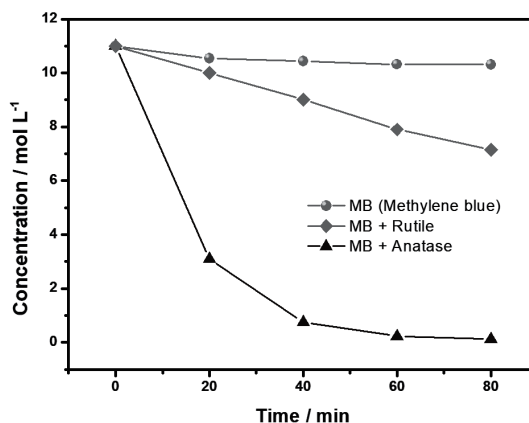


图2 不同晶型TiO₂催化的亚甲基蓝浓度c-反应时间t曲线
根据上表绘出不同晶型TiO₂催化的亚甲基蓝浓度c-反应

时间 t 曲线如图2。

不同晶型的亚甲基蓝溶液的降解率 D 可用上文提及的公式(1)进行计算,将测得的吸光度数据代入上式可得不同反应时间的降解率,并将计算结果绘成降解率-时间表如下(表2)。

表2 不同反应时间的亚甲基蓝降解率-时间表

样品	亚甲基蓝降解率(%)				
	0min	20min	40min	60min	80min
纯亚甲基蓝		4.109	5.145	6.173	6.227
加入锐钛矿	0	71.909	93.073	97.900	98.882
加入金红石		9.000	18.109	28.109	35.009

①反应动力学分析

用作图法确定亚甲基蓝降解的反应级数和反应动力学方程式,假设该反应为一级反应,做 $\ln \frac{C_t}{C_0} - t$ 的曲线并用Origin对之进行线性拟合,结果如下图(图3)。

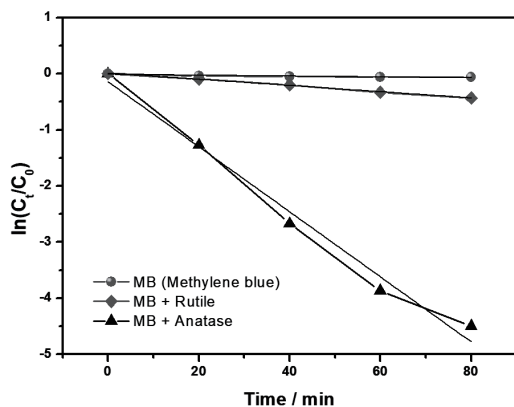


图3 $\ln \frac{C_t}{C_0} - t$ 曲线及线性拟合结果

由线性拟合结果可知,该降解反应符合一级反应动力学规律,三组反应的速率方程分别如下。

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -7.52 \times 10^{-4}t, \quad k_1 = -7.52 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -5.79 \times 10^{-2}t, \quad k_2 = -5.79 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -5.49 \times 10^{-3}t, \quad k_3 = -5.49 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

因此,亚甲基蓝降解的反应为一级反应,三组溶液降解速率的反应速率大小为:加入锐钛矿>加入金红石>纯亚甲基蓝。

②催化性能分析

从反应动力学分析可知,锐钛矿的催化活性比金红石(含少量锐钛矿)的催化活性高。这是因为相比于金红石,锐钛矿中局域态密度较高使得表面有较多的羟基自由基并降低了载流子复合率;同时锐钛矿有较小的晶粒尺寸,较大的比表面积,吸附反应底物的能力较强。而800℃处理的 TiO_2 粉体虽然是混晶,但是晶粒尺寸大,金红石的含量很高,增加了电子与空穴向 TiO_2 表面迁移的路程,增大了电子和空穴的复合率,削弱了 TiO_2 的光催化活性,从而使亚甲基蓝溶液的降解率降低。

3. 结语

本实验设计通过简单的溶胶-凝胶法制备 TiO_2 凝胶,通过控制热处理温度得到不同晶型的 TiO_2 粉体,然后通过XRD手段对 TiO_2 粉体的结构进行表征,最后以氙灯为光源,亚甲基蓝为污染物进行光催化性能测试,研究 TiO_2 的催化性能。该实验可使材料化学专业的学生熟悉了解纳米功能材料的制备、表征、性质调控再到性能研究的完整流程,在该过程中深化对纳米功能材料设计、分析和应用的认知,并结合实践巩固所学理论知识。强化学生在科研实验中的动手能力和思辨能力,为后续的学习深造或工作奠定更好的基础。

【参考文献】

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238 (5358): 37-38.
- [2] BAKBOLAT B, DAULBAYEV C, SULTANOV F, et al. Recent developments of TiO_2 -based photocatalysis in the hydrogen evolution and photodegradation: A review[J]. Nanomaterials, 2020, 10 (9): 1790 (1-16).
- [3] LI G, LI L, BOERIO-GOATES J, WOODFIELD B F. High Purity anatase TiO_2 nanocrystals: Near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127 (24): 8659-8666.
- [4] HANAOR D A H, SORRELL C C. Review of the anatase to rutile phase transformation[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46: 855-874.
- [5] OHNO T, TOKIEDA K, HIGASHIDA S, MATSUMURA M. Synergism between rutile and anatase TiO_2 particles in photocatalytic oxidation of naphthalene[J]. Applied Catalysis A-General, 2003, 244 (15): 383-391.
- [6] SHI L Y, LI C Z, FANG D Y, et al. Ultrafine titania photo-catalytic materials synthesized by high temperature reaction in $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ system[J]. Journal OF Inorganic Materials, 1999, 14 (5): 717-725.
- [7] PIERRE A C, PAJONK G M. Chemistry of aerogels and their applications[J]. Chemical Review, 2002, 102 (11): 42-66.
- [8] 杜娟, 杜慧玲. TiO_2 的混晶效应与光催化性能综合实验研究[J]. 实验技术与管理, 2016, 33 (1): 58-61.

【作者简介】

黄剑锋(1989-),男,广东揭阳人,副研究员,中山大学材料科学与工程学院;研究方向:功能材料。

【通讯作者】

刘军民(1976-),女,江西南康人,教授,中山大学材料科学与工程学院;研究方向:材料化学。