

溶胶-凝胶自蔓燃合成二氧化钛光催化剂 的研究进展

史载锋, 孙振范

(海南师范大学化学系, 海南海口 571158)

摘要:对溶胶-凝胶自蔓燃合成(SAS)的机理、影响因素以及在 TiO₂ 制备方面的研究现状进行了综述。认为利用溶胶-凝胶自蔓燃工艺制备高纯纳米 TiO₂ 粉具有广阔的应用前景, 并可为钛铁矿深加工生产钛白粉提供技术支持。

关键词:二氧化钛; 光催化剂; 自蔓燃; 钛铁矿

中图分类号: TQ134.11; O612.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)08-0025-04

Progress in preparation of TiO₂ photocatalysts with sol-gel auto igniting synthesis

SHI Zai-feng, SUN Zhen-fan

(Department of Chemistry, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

Abstract: In this article, the kinetics, influencing factors in the process of Sol-gel Auto igniting Synthesis (SAS) which is an advanced technology for preparing nanometer particles of inorganic material are reviewed. The current studies help further understand the preparing of nanometer TiO₂ photocatalyst with SAS. It is concluded that SAS will play an important role in practical preparing of high-pure nanometer TiO₂ powder, and give a technical support for the production of titania from titanite iron ore.

Key words: TiO₂; photocatalyst; SAS; titanite iron ore

随着光催化技术的深入研究, TiO₂ 光催化剂日益受到人们的重视。纳米 TiO₂ 的制备方法很多, 有 TiCl₄ 气相氧化法^[1-3]、水热法^[4]和溶胶-凝胶(Sol-gel)法^[5-7]等。Sol-gel 法因反应温度低、粒度分布均匀、操作简单等优点而受到关注。但是该方法通常以有机钛盐为原料, 在有机介质中水解、凝胶化、干燥、煅烧后得到产品, 原料成本高, 工艺时间长, 干燥、煅烧时凝胶体积收缩大, 易造成颗粒间的团聚^[8], 而且制备成本高, 不利于在工业废水处理中推广使用。所以, 研究开发工艺简单的 TiO₂ 制备方法已成为当今光催化技术的主要目标之一。

溶胶-凝胶自蔓燃合成(Sol-gel Auto-igniting Synthesis, SAS)也称低温燃烧合成(Low-temperature Combustion Synthesis, LCS), 是以有机物为反应物的燃烧合成, 发展于 20 世纪 90 年代。有机盐凝胶或有机盐与金属硝酸盐的凝胶在加热时发生强烈的氧化还原反应, 燃烧产生大量气体, 可自我维持反应, 并合成出氧化物粉末^[9-10]。这种燃烧反应的特点是点火温度低(300~500℃), 点燃后利用原料自身的燃烧放热即可达到化合反应所需的高温; 产生气

体形成的粉末不易团聚生长, 能够合成均匀、比表面积高的粉体^[11]。由于该法在极短时间内发生氧化还原反应, 反应极为剧烈, 可在较低温度下合成高温固相反应中才能合成的超细粒子, 克服了高温固相合成半导体光催化剂中高能耗、长时间高温烧造成颗粒较大等缺点^[12]。目前已有采用该法制备纳米钛酸钡粉体^[13]、PSZ 陶瓷微粉^[11]等的研究, 但是国内外对于制备纳米 TiO₂ 光催化剂的研究报道仍然很少^[14]。

1 机理

低温燃烧合成一般对于原料的要求是硝酸盐或其他可溶性盐, 以利于各种金属离子在水溶液中均匀混合或能与络合剂络合。燃烧反应常在 573~773 K 或更低的温度下于热板上或马弗炉中进行, 这样反应在比目标产物相转变温度低的温度下进行^[15]。其工艺的基本原理是: 所用的氧化剂和燃料混合物具有放热特性, 在一定温度诱发下能自发发生氧化还原反应, 最终得到所需产品。氧化剂和燃料的配比是根据推进化学理论进行计算, 主要是原

收稿日期: 2008-04-28

基金项目: 海南省自然科学基金资助项目(80684); 海南省教育厅科研基金资助项目(HJKJ200739); 海南省重点科技项目(070601)资助

作者简介: 史载锋(1969-), 男, 博士, 教授, 主要从事光催化水处理技术研究, zaifengshi@163.com。

料的总还原价和总氧化价,以这 2 个数据作为氧化剂和燃料的化学计量配比系数。当化学计量比为整数时,燃料反应释放的能量最大,燃烧反应机理很复杂。

Mckittrick^[16]认为,影响反应的因素包括:燃料种类、燃料与氧化剂的比率、过量氧化剂的使用、着火点温度、前驱体混合物的含水量。燃烧火焰温度 T_f 受燃料种类、燃料与氧化剂的比率以及在着火点附近前驱溶液残余水分含量的影响。

$$T_f = T_0 + (\Delta H_r - \Delta H_p) / C_p \quad (1)$$

其中, ΔH_r 和 ΔH_p 分别是反应物和产物的生成焓, T_0 为 298 K, C_p 为产物在通常状况下的热容。实际测得的火焰温度要比计算值低,研究认为这是由于反应中热量损失的缘故。

Jain 等^[17]利用推进剂和爆炸场的热化学概念,用一种简单的方法计算混合物体系的氧化还原剂的比例,即分别计算两者的总还原价和总氧化价,以此来确定它们的比例。Ringuede^[18]认为,可以根据反应物和产物的生成焓和热能来计算燃烧反应的焓。

2 影响因素

燃烧合成中燃料类型和组成强烈影响燃烧反应的程度和成相情况。如果前驱体溶液只用硝酸盐而不加燃料,则加热过程中不会发生燃烧。燃烧反应的程度取决于前驱体中燃料或络合剂的类型、用量以及燃料与硝酸盐的比例。

Li 等^[19]研究了不同燃料或络合剂对 γ -LiAlO₂ 的影响,实验分别采用了柠檬酸、甘氨酸、丙氨酸、尿素和卡巴肼。实验结果表明,所有的硝酸盐-燃料体系可以在 450℃ 点燃,同时产生明显的火焰和大量的烟。虽然燃烧现象类似,但是却得到不同的产物。他们认为,柠檬酸在燃烧体系中并不是一种有效的燃料,其他 4 种燃料与柠檬酸不同的是都含有氨基,使得它们不仅能够络合金属离子,而且能够在相当低的温度下产生氨气。氨气与硝酸盐分解放出的 NO_x 反应生成水和氮气,该氧化还原反应释放的能量加速了 γ -LiAlO₂ 相的形成。Pedro^[20]分别用聚乙烯乙二醇(PEG)、聚乙烯醇(PVA)及柠檬酸法制备 CeO₂,研究发现,不同燃料得到的粉体粒径不同。PEG 和柠檬酸法得到的粉体基本无团聚现象,粉体粒径在 10~20 nm,而 PVA 法则有很严重的团聚现象。Mckittrick^[16]认为,使用不同燃料在燃烧过程中释放出的气体量与粉体粒径的大小紧密相关。产生的气体越多,粉体团聚现象越少,系统中热量的释放

也阻止了粉体颗粒长大。

燃料与金属硝酸盐的比例是影响产物相形成的重要因素之一。Jung 等^[21]分别用甘氨酸和柠檬酸与尿素混合作燃料,成功地合成了平均粒径为 30 nm 的 Li₂TiO₃ 粉体,他们认为只有化学计量比的燃料才能反应最充分。而 Santiago^[22]在研究尿素燃烧合成 LiCoO₂ 时发现,当使用小于或等于 100% 的化学计量比的尿素时,燃料不充分;选择 200% 和 400% 时,产物均达到目标晶型,故作者认为选择 200% 即可。Li 等^[19]在实验中采用了 50%、100%、200%、300% 的理论化学计量比的尿素合成 γ -LiAlO₂,结果表明计量比为 100%、200% 的样品均得到了纯 γ -LiAlO₂,而 50%、300% 的理论化学计量比的尿素得到了弱的 γ -LiAlO₂ 相。

前驱体溶液的 pH 对合成粉体的形貌也有很大影响。Pathak 等^[23]在用柠檬酸盐法合成氧化铝时发现,在低的 pH 条件下(pH = 2、4、6)所得的前驱体分解缓慢,且得到的是片状粉体;而 pH = 10 时得到的前驱体迅速分解,而且蓬松,分散性好。罗绍华等^[24]在合成 BaTiO₃ 时发现,在实验中需要不断加入氨水,使溶液在蒸发过程中保持在中性附近,才能得到性能良好的粉体。吴晶等^[25]在合成 YBCO 时也发现了同样的问题,也认为保持溶液的 pH 在中性附近可以避免沉淀析出。

总之,影响 LCS 的工艺因素很多。因为燃烧过程受控于燃料和络合剂的种类、用量、加热速率、燃料与氧化剂的比例以及容器的容积等重要因素。燃烧火焰温度和点火温度也是影响粉末合成的重要因素,同时控制反应释放气体的量也是调节粉体性能的方法之一。

3 研究现状

李灵芝和李建渠^[26-28]以 TiOSO₄ 为原料,先将 TiOSO₄ 转化为 TiO(NO₃)₂,以柠檬酸为有机物相,采用化学络合溶胶-凝胶法,结合自蔓燃工艺,制备了纳米 TiO₂ 粉体以及掺杂铁和银的光催化剂。结果表明,以甲基橙为模拟水样,掺铁的光催化剂比纯纳米 TiO₂ 的光催化活性高,在 pH = 3、催化剂质量浓度 1 g/L、掺铁质量分数为 0.5%、溶液质量浓度为 40 mg/L 的条件下降解率高达 80%。在质量浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液(pH = 3)中,投加质量浓度为 6.0 g/L、掺银质量分数为 5% 的光催化剂时降解率为 78.1%。对某制药废水(COD 质量浓度为 1 309 mg/L),在 700℃ 下制备的 TiO₂ 在紫外光和太阳光下

的降解率分别为 77% 和 70%, 掺铁比例为 0.5% 的 TiO_2 对废水的降解率为 81%, pH = 2 的废水降解率为 82%, 附加曝气对废水的 1 h 降解率比超声和磁力搅拌的高 10% 和 12%。

燕青芝等^[8]以 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 为原料、柠檬酸为有机物相, 采用化学络合溶胶-凝胶法, 结合自蔓燃合成工艺制备了结构可控、分散性良好的 TiO_2 纳米粉体。结果表明, 将原料中氧化剂与还原剂的摩尔比从 2 增加到 7, 在 600℃ 的煅烧温度下可以得到质量分数为 25.0% ~ 68.2% 的金红石相 TiO_2 , 这些结构不同的粉体粒度为 30 nm 左右, 凝胶前驱体经过 150℃ 充分膨胀炭化, 能有效阻止胶粒间氢键的形成, 并且能够防止因毛细管作用而导致的凝胶网络坍塌, 从而得到单分散无团聚粉体; 提高煅烧温度, 金红石相 TiO_2 含量增多, 颗粒粒度增大, 800℃ 时出现团聚体; 用该工艺制备的粉体的光吸收范围发生明显红移, 与市售的金红石型 TiO_2 相比, 反光率下降 10% 以上; 金红石型质量分数为 55.5% 的混晶型粉体显示出最好的光吸收性能。在制备 TiO_2 的过程中通过添加 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ 制备了掺杂 Ce 的 TiO_2 ^[29-30], 结果表明, 微量的 Ce 离子可以进入 TiO_2 晶格内部, 过量时则有一部分沉积在 TiO_2 晶体的表面。当 Ce 掺杂量为 5% (摩尔分数) 时, 锐钛型 TiO_2 对波长为 400 ~ 500 nm 的可见光有明显的吸收。

刘中清等^[31-32]以 TiCl_4 为前驱体、柠檬酸为有机物还原相, 加入适量的 NH_4NO_3 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以及金属硝酸盐, 采用低温燃烧合成工艺制备了掺杂 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Ag^+ 、 La^{3+} 以及 N 的纳米 TiO_2 粉体, 结果表明, 以上催化剂平均粒径大于 10 nm, 紫外-可见吸收光谱均出现了红移, 通过改变合成条件可实现对掺杂二氧化钛粉体光吸收带隙的有效调节, 最大红移使光吸收波长拓展至 494 nm; 光吸收带隙与光催化活性并没有直接的对应关系, 只有适当的带隙宽度和带隙结构才具有较好的光催化活性。刘超等^[14]以三氯化钛(氯化亚钛)为原料, 在柠檬酸-硝酸镍-水体系中, 采用低温燃烧合成法制备了 Ni 掺杂 TiO_2 光催化剂, 结果表明, 相对于 P25 而言, Ni 掺杂 TiO_2 的光吸收带边红移, 当 Ni/Ti 原子比为 0.4 时, 催化剂的带隙宽度为 2.3 eV, 对应的吸收带边为 564 nm。催化剂晶型以锐钛矿 TiO_2 为主, 随 Ni 掺杂量增大, NiTiO_3 比例升高。催化剂粒径主要分布在 50 ~ 150 nm, 占总量的 96.9%。升温过程中催化剂在 445.2℃ 时发生晶型转化, 出现锐钛矿和 NiTiO_3 晶体。催化剂显示出较高的催化活性, 在可

见光作用 150 min 后最高可使 93.9% 的亚甲基蓝分解, 活性高于 P25。Xiao 等^[33]采用低温燃烧法制备了掺杂钐(Sm)的 TiO_2 粉体, 结果表明, 当 Sm 掺杂量为 0.5% (摩尔分数)、煅烧温度为 600℃、金红石相质量分数为 51.61% 时, 催化剂用于降解亚甲基蓝的催化活性最高。

显然, 由于低温燃烧的影响因素很多^[34-35], 可以认为, 在现有的文献报道中, 对于采用低温燃烧法制备 TiO_2 光催化剂的研究工作还远远不够深入, 有必要对各主要影响因素进行系统深入的研究。

4 钛铁矿自蔓燃合成 TiO_2 的可行性

目前我国 90% 以上的钛白是以硫酸法生产。该工艺虽然已经成熟, 但是存在环境污染和能耗高的问题, 煅烧温度高达 900 ~ 1 000℃, 煅烧时间长, 晶相和粒度较难控制。李峰和邹建新等^[36-37]分别对现有的锐钛型和金红石型钛白煅烧工艺参数进行了改进, 但并未从根本上解决以上问题。

根据低温燃烧的特点, 采用低温燃烧法制备 TiO_2 可以在较低温度下晶型转化和粒径的控制, 从而避免现有生产工艺中煅烧温度高、时间长、晶型和粒径难以控制的问题。李灵芝和李建渠等^[27,38]以钛铁矿为原料, 采用 Sol-gel 自蔓燃法制备了 TiO_2 及掺杂型 TiO_2 , 均表现出良好的催化活性, 表明采用该工艺生产 TiO_2 是可行的。此外, 未见其他以钛铁矿为原料采用低温燃烧法制备 TiO_2 光催化剂的报道。但是, 在李灵芝和李建渠等的报道中未见对燃烧过程中影响因素的研究。

因此, 通过深入研究低温燃烧技术, 并将其应用于钛铁矿的深加工, 可为钛铁矿深加工业提供技术支持。

5 展望

低温燃烧合成技术以其独特的优越性已越来越引起材料科学家的重视。虽然 LCS 法原料成本较高, 但它的诱人之处在于与固相反应法、水热合成法等其他工艺相比具有合成工艺简单, 不需复杂设备等优点, 最重要的一点是很容易合成多组分化合物, 得到的纳米级产物具有优良性能。所以, LCS 法在一些传统方法难以合成的多组分材料方面具有很好的应用前景。LCS 技术要求金属离子可溶或可以络合。然而由于体系的多样化, 有些金属离子难溶, 或与络合剂的结合能力较弱, 部分金属离子在水分蒸发过程中容易发生沉淀析出, 这些出现在其他无机

材料合成中的问题在 TiO₂ 的合成中仍需要深入研究。如何控制燃烧合成产物粒径大小,降低粉体团聚也是研究的重要目标。

总之,溶胶-凝胶自蔓延燃烧合成工艺制备高纯纳米 TiO₂ 粉具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Hee D J, Seong K K. Controlled synthesis of titanium dioxide nanoparticles in a modified diffusion flame reactor[J]. *Materials Research Bulletin*, 2001, 36(3/4): 627 - 637.
- [2] Yang G X, Zhuang H R, Biswas P. Characterization and sinterability of nanophase titania particles processed in flame reactors[J]. *Nanostructured Materials*, 1996, 7(6): 675 - 689.
- [3] Gurav A S, Kodas T T, Hampden-Smith M J. Multicomponent nanophase materials formation by gas-phase reactions of volatile precursors[J]. *J Aerosol Sci*, 1994, 25(S1): 35 - 36.
- [4] 丘永樑, 陈洪龄, 徐南平. 水热法制备掺铈纳米 TiO₂ 及其光活性抑制研究[J]. *无机材料学报*, 2005, 20(3): 580 - 586.
- [5] Ivanova T, Harizanova A, Surchev M. Investigation of sol-gel derived thin films of titanium dioxide doped with vanadium oxide[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 76(4): 591 - 598.
- [6] Ranjit K T, Willner I, Bossmann S H. Lanthanide oxide doped titanium dioxide photocatalysts: Effective photocatalysts for the enhanced degradation of salicylic acid and *t*-cinnamic acid[J]. *J Catalysis*, 2001, 204(2): 305 - 313.
- [7] 李文兵, 段岳. 纳米钛白的制备与应用研究进展[J]. *中国涂料*, 2005, 20(1): 21 - 23.
- [8] 燕青芝, 宿新泰, 周艳, 等. Sol-gel 自蔓延法控制合成二氧化钛纳米粉体及性能[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(1): 57 - 62.
- [9] 程永亮, 宋武林, 谢长生. 燃烧法制备氧化物纳米材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2003, 17(7): 70 - 72.
- [10] 季惠明. 无机材料化学[M]. 天津: 天津大学出版社, 2007.
- [11] 李文霞, 殷声, 王辉. 低温燃烧合成复相 PSZ 陶瓷微粉[J]. *硅酸盐学报*, 2000, 28(6): 534 - 537.
- [12] Yan Q G, Weng W Z, Wan H L, *et al.* Activation of methane to syngas over a Ni/TiO₂ catalyst[J]. *Appl Catal A*, 2003, 239(1/2): 43 - 58.
- [13] Luo S H, Tang W H, Zhang Z T. Low-temperature combustion synthesis and characterization of nanosized tetragonal barium titanate powders[J]. *Microelectron Eng*, 2003, 66(1/2/3/4): 147 - 152.
- [14] 刘超, 汤心虎, 莫测辉, 等. 低温燃烧合成纳米 Ni 掺杂 TiO₂ 光催化剂的表征及活性研究[J]. *环境科学*, 2006, 27(11): 2150 - 2153.
- [15] 李岳, 米晓云, 季洪雷, 等. 低温燃烧合成无机化合物的研究进展[J]. *长春理工大学学报*, 2007, 30(2): 90 - 93.
- [16] McKittrick J, Shea L E, Bacalski C F, *et al.* The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis[J]. *Displays*, 1999, 19(4): 169 - 172.
- [17] Jain S R, Adiga K C, Vrnek V R P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures[J]. *Combustion Flame*, 1981, 40: 71 - 79.
- [18] Ringuede A, Labrincha J A, Frade J R. A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 141/142: 549 - 557.
- [19] Li F, Hu K, Li J, *et al.* Combustion synthesis of γ -lithium aluminate by using various fuels[J]. *Nuclear Materials*, 2002, 300: 82 - 88.
- [20] Pedro D, Francisco C, Dionisio G, *et al.* Cerium(IV) oxide synthesis and sinterable powders prepared by the polymeric organic complex solution method[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2002, 22: 1711 - 1721.
- [21] Jung C H, Park J Y, Oh S J J. Synthesis of Li₂TiO₃ ceramic breeder powders by the combustion process[J]. *Nucl Mater*, 1998, 253: 203 - 212.
- [22] Santiago E I, Andrade A V C. Structural and electrochemical properties of LiCoO₂ prepared by combustion synthesis[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 158: 91 - 102.
- [23] Pathak L C, Singh T B, Das S, *et al.* Effect of pH on the combustion synthesis of nano-crystalline alumina powder[J]. *Mater Lett*, 2002, 57: 380 - 385.
- [24] 罗绍华, 唐子龙, 张中太. 工艺参数对低温燃烧合成钛酸钡粉体的影响[J]. *功能材料*, 2003, 34(5): 564 - 566.
- [25] 吴晶, 魏乐汉, 康玉专, 等. 柠檬酸盐热解法合成 YBa₂Cu₃O(7-x) 超导粉料[J]. *低温与超导*, 1997, 25(2): 21 - 26.
- [26] 李灵芝, 李建渠. 自制纳米 TiO₂ 光催化剂对水中甲基橙的降解[J]. *韶关学院学报: 自然科学版*, 2006, 27(3): 54 - 56.
- [27] 李灵芝, 李建渠. 自制 TiO₂ 光催化剂降解制药废水的研究[J]. *环境科学与技术*, 2007, 30(6): 91 - 95.
- [28] 李灵芝, 李建渠. SAS 法制备纳米 TiO₂ 光催化剂与光催化性能研究[J]. *应用化工*, 2006, 35(8): 613 - 614.
- [29] Yan Qingzhi, Su Xintai, Zhou Yanping, *et al.* Influence of cerium ions on the anatase-rutile phase transition of TiO₂ prepared by sol-gel auto-igniting synthesis[J]. *Rare Metals*, 2005, 24(2): 125 - 130.
- [30] Yan Qingzhi, Su Xintai, Huang Zhenying, *et al.* Sol-gel auto-igniting synthesis and structural property of cerium-doped titanium dioxide nanosized powders[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(6): 915 - 921.
- [31] 刘中清, 周艳平, 葛昌纯. 低温燃烧合成掺杂纳米 TiO₂ 的光吸收和光催化性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(增 2): 104 - 108.
- [32] Liu Zhongqing, Zhou Yanping, Li Zhenhua, *et al.* Preparation and characterization of (metal, nitrogen) co-doped TiO₂ by TiCl₄ sol-gel auto-igniting synthesis[J]. *Rare Metals*, 2007, 26(3): 263 - 270.
- [33] Xiao Qi, Si Zhichun, Yu Zhiming, *et al.* Characterization and photocatalytic activity of Sm³⁺-doped TiO₂ nanocrystalline prepared by low temperature combustion method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 450(1/2): 426 - 431.
- [34] 李金富, 李康, 王拥军, 等. 工艺参数对自蔓延制备氮化硅粉体的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2007, 26(2): 252 - 256.
- [35] 李文霞, 殷声. 燃烧合成中的有机物[J]. *材料导报*, 2000, 14(5): 45 - 48.
- [36] 李峰. 金红石钛白煨烧晶种制备新工艺[J]. *湖南化工*, 2000, 30(4): 38 - 41.
- [37] 邹建新, 王军. 锐钛型钛白粉白段制备工艺参数优化研究[J]. *化工进展*, 2004, 23(2): 185 - 187.
- [38] 李建渠, 李灵芝. 钛铁矿制备 TiO₂ 及其光催化性能的研究[J]. *广东化工*, 2003, 33(163): 12 - 14. ■