

低温下水热法合成锐钛矿型二氧化钛微米球

张一兵^{1,2}, 江 雷^{2,3}

(1. 上饶师范学院, 江西 上饶 334001; 2. 国家纳米科学中心, 北京 100080;
3. 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要:以硫酸钛的水溶液为原料, 加尿素作添加剂(尿素与 Ti^{4+} 摩尔比 1:5), 较低温度下水热法在玻璃基板上制备了 TiO_2 微米球, 结果显示生成的 TiO_2 晶体为锐钛矿型。并讨论了形成微米球的机理。

关键词:锐钛矿型 TiO_2 ; 微米球; 水热法; 添加剂; 机理

中图分类号: O611.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)01-0043-02

Low-temperature synthesis of anatase TiO_2 microspheres via hydrothermal reaction

ZHANG Yi-bing^{1,2}, JIANG Lei^{2,3}

(1. Shangrao Normal College, Shangrao 334001, China; 2. National Center for Nanoscience and Nanotechnology, Beijing 100080, China; 3. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Anatase TiO_2 microspheres are fabricated from 0.15 mol/L $Ti(SO_4)_2$ aqueous solution by adding urea (molar ratio of urea to Ti^{4+} is 1:5) as additive at low temperature (i.e. $90^\circ C$) via hydrothermal treatment and then characterized. The mechanism of forming microspheres is discussed too.

Key words: anatase TiO_2 ; microspheres; hydrothermal treatment; additive; mechanism

TiO_2 晶体存在 3 种型态: 锐钛矿型、板钛矿型和金红石型, 但只有锐钛矿型的 TiO_2 具有较好的光催化活性。由于具有高氧化能力使得它被广泛用于光催化剂(如环境净化、杀菌和有机物降解)^[1]、光化学太阳能电池^[2]等。因为锐钛型 TiO_2 容易转化为最稳定的金红石型, 所以制备高产量的纯净锐钛型 TiO_2 相对困难。目前有关制备锐钛型 TiO_2 的方法主要有溶胶-凝胶法^[3]、水解法^[4]、水热法^[5]、化学共沉淀法^[6]、电子束蒸发法^[7]、脉冲激光沉积法^[8]等, 但大多数反应温度近 $200^\circ C$ 。笔者以硫酸钛为原料, 在外加配位剂尿素的技术下, 通过优化反应条件(时间、浓度及配位剂用量等), 于低温下($90^\circ C$)用水热法在玻璃基板简易地制备了锐钛型 TiO_2 微米球。

1 实验部分

1.1 主要试剂、材料与仪器

$Ti(SO_4)_2$ 固体、尿素、NaOH、 $BaSO_4$ 、无水乙醇、无水丙酮, 均为分析纯; 玻璃基片为帆船牌载玻片($25.4\text{ mm} \times 76.2\text{ mm}$, 厚 $0.08 \sim 0.1\text{ mm}$)。实验用水为去离子水。

不锈钢高压反应釜(内衬聚四氟乙烯内杯), RD-100 型, 中国石油化工科学研究院; Rigaku

Dmax/2500 X 射线衍射(XRD); Jeol JMS-6700F 扫描电镜(SEM); Jeol TEM-100CX 透射电镜(TEM)。

1.2 实验方法

在一定量的 $Ti(SO_4)_2$ 固体溶于水形成溶液后加入一定量的配位剂尿素固体(尿素/ Ti^{4+} 摩尔比 1:5), 形成 0.15 mol/L 的 $Ti(SO_4)_2$ 溶液, 磁力搅拌 10 min, 溶液稍静置后倒入 100 mL 不锈钢(内杯为聚四氟乙烯)的洁净的高压釜, 溶液的最大体积不超过高压釜体积的 75%, 将经清洁处理(洗涤剂超声波洗—无水丙酮超声波洗—无水乙醇超声波洗—NaOH 饱和和无水乙醇溶液超声波洗—无水乙醇洗—去离子水洗)的玻璃基片插入溶液斜靠在反应釜的内壁, 拧紧高压釜盖, 置入烘箱中, 从环境温度开始升温到达 $90^\circ C$ 时加热反应所需要的时间, 反应完毕后切断电源使烘箱自然降温, 冷却至室温后取出玻璃基板经去离子水洗(硝酸钡检验 SO_4^{2-} 的存在)、无水乙醇洗后, 自然干燥后进行 SEM、XRD、TEM 等表征。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

图 1 显示, $2\theta = 25.41^\circ, 38.01^\circ, 48.01^\circ, 54.71^\circ, 63.11^\circ$ 的吸收峰是锐钛矿型 TiO_2 的特征峰, 其中

收稿日期: 2008-09-27

基金项目: 国家“973”计划项目(2003CB716902); 国家“863”计划项目(2003AA302780)资助

作者简介: 张一兵(1963-), 男, 硕士, 教授, 主要从事无机化学与无机材料的研究, srxh@sina.com。

(101)峰最强,说明合成的 TiO_2 为锐钛矿型。分析图 1 可知,除了(101)吸收峰最强外,还存在较弱的(004)、(200)、(105)、(211)和(204)吸收峰,这些都符合锐钛矿型 TiO_2 晶体标准 XRD 图。

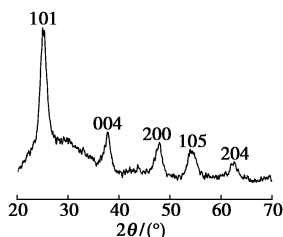


图 1 90°C下反应 8 h 所得 TiO_2 微米球的 XRD 图

2.2 SEM 照片

从图中 2 可发现大面积锐钛矿型的 TiO_2 微米球,球的直径为 1~3 μm ,它由 TiO_2 纳米晶体组成。

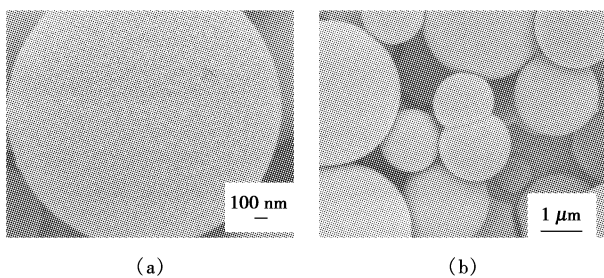


图 2 90°C下反应 8 h 所得 TiO_2 微米球的 SEM 图

用 0.15 mol/L 的 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液在不加尿素的情况下做对照实验,见图 3。结果表明不加添加剂所生成的 TiO_2 产量低,说明尿素起着很大的作用:一是尿素与钛离子配位降低了水解反应速度并在特殊表面(如玻璃基板)上诱导异相成核反应,因此 TiO_2 纳米棒就在基面上自组装生成微米球而不是发生均相沉淀;二是尿素逐渐分解成氨气提高了溶液 pH,促进 TiO_2 晶体生长,且尿素不会带来杂质^[9]。

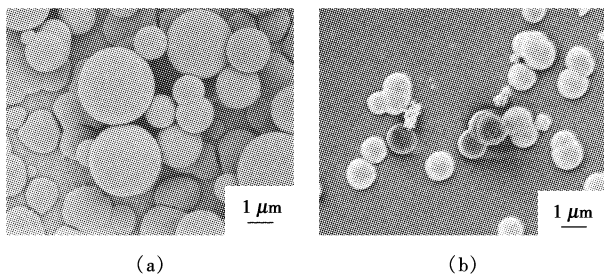
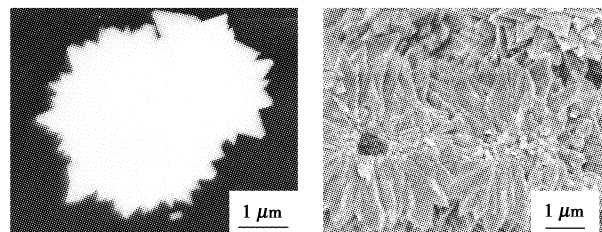


图 3 所制备的 TiO_2 微米球的 SEM 图

图 4 是将上述条件反应 48 h 后所生成的 TiO_2 晶体试样经超声波粉碎 0.5 min 后的 TEM 图,可发现 TiO_2 微米球的形成机理可能是: TiO_2 的成核反应

开始发生在基板或体相溶液中的某点,然后沿着一定方向不断生长,然后沿着某些方向不断生长形成 TiO_2 纳米棒,继而大规模自组装成锐钛矿型 TiO_2 晶体微米球沉积在玻璃基板上。



(a)TEM 图

(b)SEM 侧面图

图 4 90°C下反应 48 h 所得 TiO_2 微米球

2.3 生长机理

笔者提出以下 TiO_2 纳米棒自组装生成微米球的形成机理:由于 Ti^{4+} 有较大的电荷体积比,呈酸性,在碱性条件下易水解形成钛酸根^[10],在水热反应初期生成的 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 微粒进行团聚和联结,随后遭到破坏形成 $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ 溶液,当达到过饱和时, $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ 相互作用形成更稳定的锐钛矿 TiO_2 晶核,晶核吸附周围的生长单元延续晶体的生长。 $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ 的生长单元均为 $[\text{TiO}_6]$ 八面体,若以顶角相联结则形成金红石型 TiO_2 ,以棱边相联结则形成锐钛矿型 TiO_2 。据文献^[11]报道,在水热环境下,只有 pH 小于 2 时才能形成金红石相,而形成钛矿型的溶液的 pH 范围较宽,故在水热环境中锐钛矿晶粒生成的机率最高。实验中加入尿素后使溶液呈中性到偏碱性间,水热处理下每个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体以四条棱分别与其他 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共用,最后形成锐钛矿型 TiO_2 微米球。

参考文献

- [1] Mattsson A, Leideborg M, Larsson K, *et al.* Adsorption and solar light decomposition of acetone on anatase TiO_2 and niobium doped TiO_2 thin films[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 1210 - 1220.
- [2] Alarcon H, Boschloo G, Mendoza P, *et al.* Dye-sensitized solar cells based on nanocrystalline TiO_2 films surface treated with Al^{3+} ions: Photovoltage and electron transport studies[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 18483 - 18490.
- [3] Li G S, Li L P, Goates J B, *et al.* High purity anatase TiO_2 nanocrystals: Near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 8659 - 8666.
- [4] Hu Y, Yuan C. Low-temperature preparation of photocatalytic TiO_2 thin films from anatase sols[J]. *J Cryst Grow*, 2005, 274: 563 - 568.

(下转第 46 页)

1.2 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 图谱使用日本 Rigaku 公司 D/MAX-RB 型转靶 X 射线粉末衍射仪测定 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 管压 40 kV, 管流 50 mA; 透射电镜使用荷兰 FEI 公司 Tecnai G² 20 型高分辨透射电镜, 加速电压为 200 kV, 点分辨率为 0.248 nm, 试样的制备是将粉末试样超声分散于乙醇中, 以铜网捞取试样, 干燥后直接用于观察; N_2 吸/脱附等温线采用 Quantachrome Autosorb-1 吸附仪于 77 K 条件下获得, 测试前试样在真空条件下于 200 °C 至少脱气 3 h, 比表面积以 Barrett-Emmett-Teller (BET) 方法进行计算, 孔径分布以等温线吸附分支通过 Barrett-Joyner-Halanda (BJH) 方法计算; 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 用 Nicolet Model 205 分光仪测定, 采用 KBr 压片技术。

1.3 催化性能测试

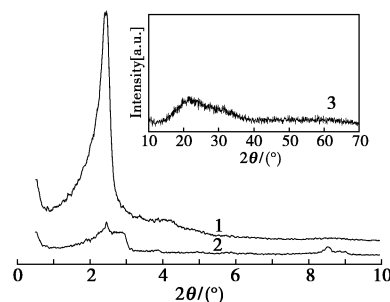
DBT 的氧化脱硫过程在一个带水浴的单口烧瓶中进行。将 0.2 g 催化剂加入到 20 mL 含有 500 $\mu\text{g/g}$ 硫的 DBT 石油醚溶液中, 再加入 20 mL 乙腈作为萃取相, 最后加入 230 μL 30% 双氧水, 使得 O/S 比为 10:1。将最终的混合物在 60 °C 恒温搅拌 3 h。催化剂通过过滤的方法除去, 并将上层的样品用于液相色谱 (Agilent 6998N) 分析测定所剩的硫含量。回收后的催化剂用乙腈洗涤后烘干用于下一次反应。

2 结果与讨论

2.1 样品的组成和结构

HPMo 质量分数为 20% 和 30% 的样品的小角 XRD 及 20% 装载量样品的广角 XRD 结果如图 1 所示。可看出当 HPMo 的装载量为 20% 时, 样品具有明显的二维六方结构的 (100) 和 (110) 晶面衍射峰, (200) 衍射峰相对较弱, 相应的六方晶胞参数为 $a = 4.30 \text{ nm}$ 。而装载量为 30% 时, 样品为无序结构。当

HPMo 的装载量为 20% 时, 样品的广角 XRD 没有 HPMo 的晶体衍射峰, 这说明所得的磷钼酸催化剂在介孔氧化硅载体上具有高度的分散性。图 2 为 20% HPMo 装载量样品的 TEM 图片, 很明显样品具有有序的二维六方结构, 其晶面间距大约 4 nm, 这一结果与 XRD 结果具有很好的一致性, 这些结果表明在装载 HPMo 的过程中, 样品介观结构的有序性没有遭到破坏。



1—20% HPMo 的小角 XRD; 2—30% HPMo 的小角 XRD;
3—20% HPMo 的广角 XRD

图 1 不同介孔 HPMo/SiO₂ 样品的 XRD 结果

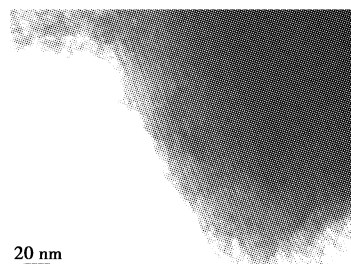


图 2 20% HPMo 含量的介孔 HPMo/SiO₂ 样品的 TEM 图

图 3 为 20% HPMo 装载量复合介孔材料的 N_2 吸/脱附结果, 可见试样具有 Langmuir IV 型 N_2 吸/脱附等温线, 为介孔材料的吸附特征。在 $0.18 \leq P/P_0 \leq 0.25$ 压力段, 吸附量随压力的增加迅速增加, 这是由于毛细凝聚引起的, 毛细凝聚发生的压力越低

(上接第 44 页)

[5] Yang Y, Wu Q Y, Guo Y H. Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxotungstate-anatase composite under visible-light irradiation[J]. J Molecular Catal A: Chem, 2005, 225: 203 - 212.

[6] Xie Y B, Yuan C W, Li X Z. Photocatalytic degradation of X-3B dye by visible light using lanthanide ion modified titanium dioxide hydrosol system[J]. Colloids and Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2005, 252: 87 - 94.

[7] Yang M C, Yang T S, Wong M S. Nitrogen-doped titanium oxide films as visible light photocatalyst by vapor deposition[J]. Thin Solid Films,

2004, 469/470: 1 - 5.

[8] Suda Y, Kawasaki H, Ueda T. Preparation of high quality nitrogen doped TiO₂ thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method[J]. Thin Solid Films, 2004, 453/454: 162 - 166.

[9] Song K C, Kang Y. Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method[J]. Mater Lett, 2000, 42 (5): 283 - 289.

[10] Fox G R, Adair J H, Newnham R E. Effects of pH and H₂O up on coprecipitated PbTO₂ powder[J]. J Mater Sci, 1990, 25: 3636 - 3640.

[11] 吴孟强, 陈艾, 周旺, 等. 水热晶化法合成 TiO₂ 晶须[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(6): 587 - 591. ■