

溶剂热法制备纳米二氧化钛及光催化活性研究

李华丽, 刘海霞, 张庆, 李天铎

(齐鲁工业大学 山东省轻工助剂重点实验室, 山东 济南 250353)

摘要: 以钛酸四丁酯为钛源, 氨水为溶剂, 氢氟酸为氟源, 利用溶剂热法制备二氧化钛粉体。利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、氮气吸附脱附 (BET)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 等技术对其进行了系统的表征, 以亚甲基蓝 (MB) 溶液为染料, 考察了氟离子修饰的 TiO₂ 对光催化性能的影响。结果表明: 用氨水为溶剂, 氢氟酸为氟源制得的样品 TiO₂ 均为锐钛矿相, 氟离子以化学吸附态存在于 TiO₂ 表面, 并且氟离子的修饰增加了其晶化度, 抑制了晶粒的生长, 增大了晶粒的比表面积, 促进了羟基自由基 (•OH) 的形成, 从而提高了 TiO₂ 粉体的光催化活性。

关键词: 二氧化钛; 氟修饰; 亚甲基蓝; 光催化

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0533-05

随着社会的进步和工业的发展, 水资源污染越来越严重, 人们逐步认识到保护水资源的重要性, 逐渐开始探索新的能源^[1-3]。自从 1972 年日本的 Fujishima 和 Honda 教授发现了 TiO₂ 粉体能在光照下使水发生持续的氧化还原反应以来, TiO₂ 光催化作为探索社会可持续发展的环境友好新技术引起了各界人士的关注^[4]。纳米二氧化钛 (TiO₂) 能在常温下利用紫外光氧化分解污染物, 且具有无毒无二次污染等优点, 因此在环境污染治理和能源开发等方面具有广阔的应用前景^[5,6]。一直以来, 科学家们为了进一步提高 TiO₂ 的光催化活性, 尝试了许多种方法, 从形貌控制^[7-8]到金属及非金属掺杂^[9-15], 从负载贵金属^[16]到做成异质结等特殊结构^[17-18]。近年来, 自从 Minero 第 1 次提出氟离子的修饰能够提高 TiO₂ 对苯酚的光催化活性以来, 引起了人们对氟修饰 TiO₂ 的大量研究^[19]。氟离子的修饰能够抑制二氧化钛晶粒的生长、提高结晶度、促进羟基自由基的生成, 从而提高了 TiO₂ 的光催化活性^[20]。同时, 人们对氟离子来修饰调控 TiO₂ 形貌也做了大量研究, 可以通过改变氢氟酸的量来制备出不同形貌的 TiO₂^[21]。然而利用简单易操作的方法制备出光催化活性较高的 TiO₂ 还需要进一步研究。

本实验以钛酸四丁酯为钛源, 氨水为溶剂, 氢氟酸为氟源, 在碱性条件下采用溶剂热法制备出了 TiO₂ 纳米颗粒。采用 XRD、SEM、BET 以及 FT-IR 等技术对其晶型、晶粒大小以及其比表面积进行测试。并通过紫外照射光催化降解亚甲基蓝 (MB) 实验, 研究它

的光催化性能。

1 实验

普通 TiO₂ 的制备: 采用溶剂热法制备 TiO₂, 将 5 mL 钛酸四丁酯匀速滴加到 10 mL 去离子水中, 在搅拌的条件下匀速滴入 35 mL 氨水继续搅拌 30 min。搅拌完成后将其混合溶液转移到反应釜中, 放入干燥箱中 180 °C, 6 h。冷却至室温后, 对产物进行抽滤, 并用无水乙醇和去离子水洗涤数次, 将其放入干燥箱 80 °C 干燥 6 h, 收集产品, 即得 TiO₂。实验所用试剂均为分析纯, 实验用水均为去离子水。

F-TiO₂ 的制备: 在上述基础上, 向滴加氨水完成后的溶液中加入 1 mL 氢氟酸, 搅拌 30 min, 按上述方法进行处理, 即得 F-TiO₂。

利用 X 射线衍射仪 (Bruker AXS D8 advance X-ray powder diffractometer with Cu K α -radiation, $\lambda=0.154$ nm; 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA) 测定 TiO₂ 的结晶度和晶型, 扫描范围 (2θ) 从 20°~80°, 并根据谢乐公式计算晶粒的平均尺寸; 利用扫描电子显微镜 (Hitachi S-4800, Japan) 来观察粒子的形貌; 用氮气吸附脱附仪 (TriStar II 3020 instrument) 来测定样品的比表面积以及相应的孔径大小; 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Nexus 670 型) 分析样品结构; 紫外分光光度计 (UV-2600, Shimadzu) 测定其光降解速率。

采用 PLS-SXE 300/UV300 氙灯作为光源, 取不同条件下制备的样品 0.1 g, 加入到 100 mL 浓度为

收稿日期: 2016-01-02

基金项目: 国家自然科学基金 (21176147, 51402157, 21376125); 山东省高校优秀科研创新团队计划资助项目

作者简介: 李华丽, 女, 1990 年生, 硕士生, 齐鲁工业大学化学与制药工程学院, 山东 济南 250353, 电话: 0531-89631208, E-mail: lihuali0705@163.com

20 mg/L 的亚甲基蓝溶液中。光照前，样品在黑暗条件下搅拌 1 h，以达到吸附平衡。吸附后将样品放在氙灯下进行照射，每隔 2 min 取一定量的溶液，将其溶液离心处理收集上层清液，用紫外分光光度计对亚甲基蓝溶液进行测试。可知最大吸收波长为 664 nm。通过计算亚甲基蓝溶液的吸光度来测其降解率 η ，

$$\eta = \frac{C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中， C_0 -亚甲基蓝的光照前的浓度， C -光照一定时间后的浓度。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为上述不同条件下制备催化剂的 XRD 图谱。由图可知，两者均有明显的锐钛矿 ($2\theta=25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ, 54.0^\circ, 55.1^\circ, 62.6^\circ$) 的衍射峰，与标准锐钛矿相 TiO_2 (JCPDS 卡 NO. 21-1272) 的(101), (004), (200), (105), (211), (204)等晶面的衍射峰相对应，没有任何杂质峰。随着氢氟酸的加入，衍射峰的强度比未加入氢氟酸时样品峰更为尖锐，而且峰的宽度变窄，说明氢氟酸的修饰提高了样品的结晶度；并且从图中衍射峰可以看出：没有 F 的特征衍射峰，从而得出氟的修饰并没有影响锐钛矿晶相的形成，由谢乐公式计算得氢氟酸加入后制得的 TiO_2 粒径尺寸大约在 20 nm。

2.2 形貌分析

图 2 为所得催化剂的 SEM 照片。两图对比可得：未加氢氟酸时得到了棒状结构的 TiO_2 ，其长度为 100~150 nm，直径在 30 nm 左右；加入氢氟酸之后得到了粒径尺寸为 20~30 nm 的均匀小颗粒。由此可以看出氟离子的修饰抑制了 TiO_2 颗粒的生长，从原来长径比约为 4 的棒状结构变为尺寸大小约为 20 nm 的小颗粒，减小了粒径之间的孔隙度。

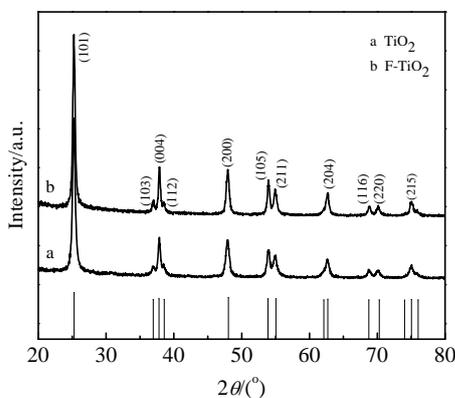


图 1 不同样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of different samples: (a) TiO_2 and (b) F- TiO_2

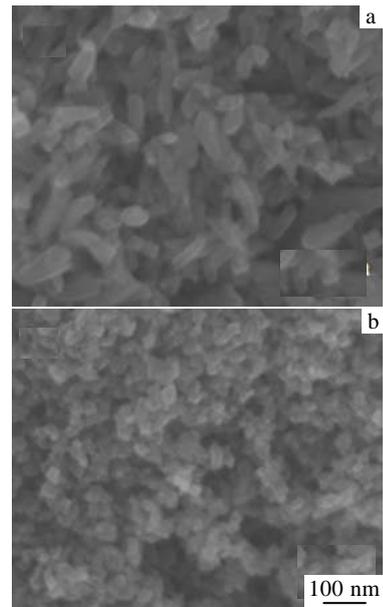


图 2 不同 TiO_2 样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of different samples: (a) TiO_2 and (b) F- TiO_2

2.3 比表面积和孔径分析

图 3 为样品的氮气吸附-脱附等温线以及相应的孔径分布曲线，此等温线属 IUPAC 分类中的 IV 型，H2 滞后环。上图孔径分布是通过吸附数据，经 BJH 模型计算得到的双峰分布，大约在 5 和 25 nm，表明孔径是有均匀粒子堆积孔形成的^[22]。样品的比表面积分别为 $a=69.23 \text{ m}^2/\text{g}$, $b=72.28 \text{ m}^2/\text{g}$ ，这说明随着氢氟酸的加入，样品的比表面积增加，孔径变小。

2.4 红外光谱分析

图 4 是制备的普通 TiO_2 和氟离子修饰的 TiO_2 催化剂的红外光谱。从图中可以看出：中心波长在 3409 cm^{-1}

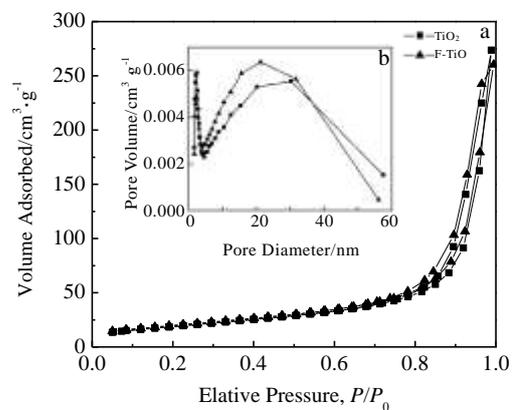


图 3 不同样品的 N_2 吸脱附图和孔径分布

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and the corresponding pore size distribution curves (b) of samples

处的宽吸收带与 1621 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 TiO_2 表面水分子和羟基基团中 O-H 键的伸缩振动和弯曲振动^[23,24]; 1387 cm^{-1} 处是干燥过程中部分有机物和溶剂中 C-H 键的弯曲振动峰。并且从图中可以看到氟离子修饰后制得的样品在 887 cm^{-1} 出现了 1 个微弱的吸收峰, 可归属于 Ti-F 键的伸缩振动, 这可以说明 F 以一定方式与 Ti^{+} 发生了化学键合。而位于 637 cm^{-1} 的吸收带是由 $[\text{TiO}_6]$ 八面配位振动引起的^[25]。并且从上图中可以看出 2 个样品在这段波长范围没有明显的差别, 结合 XRD 分析可知, 经氟离子修饰后制得的 TiO_2 未出现 TiOF_2 的特征峰; 结合红外吸收峰的特点可知, 溶剂热法条件下制备 F- TiO_2 中, Ti-F 键主要分布在 TiO_2 表面, 而对 TiO_2 内部的晶格结构影响甚微。

2.5 光催化活性

图 5 为氟修饰后制备的 TiO_2 在不同时间下光降解亚甲基蓝溶液的吸光度谱图。由图得知, 随着光照时间的增加, 664 nm 波峰处的吸光度逐渐降低, 能够很明显的看出随着时间的延长, 亚甲基蓝溶液逐步降解。

图 6 研究了氟修饰制备的 TiO_2 和普通 TiO_2 的光催化活性。作为对比实验, 用 Degussa P25 作为催化剂及不加催化剂时的光降解亚甲基蓝实验也在相同光照条件下开展。由图可以看出亚甲基蓝在无催化剂条件下光照 12 min 后, 降解率仅为 10%, 而氟离子修饰后的 TiO_2 在紫外光照射 12 min 降解率接近 95%, 高于 P25 的降解率, 相比之下普通 TiO_2 降解率为 70%。由此可以看出, 氟离子修饰后制得的 TiO_2 , 其光催化活性有了明显的提高, 加快了光降解速率。由前人报道可知, 氟离子的修饰不仅增强锐钛矿相的结晶度^[26], 而且能够吸附到 TiO_2 表面形成的 F-Ti 配位基,

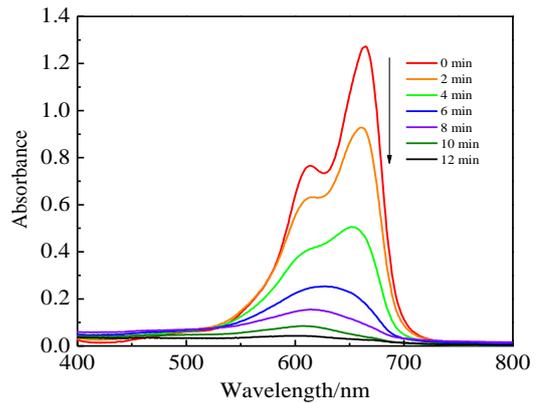


图 5 F- TiO_2 不同光照下对亚甲基蓝的降解曲线

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of methylene blue by F- TiO_2 with the change of time

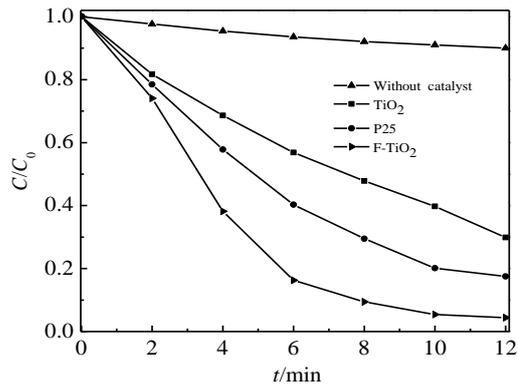


图 6 不同样品催化下的降解曲线

Fig.6 Photocatalytic degradation of different samples

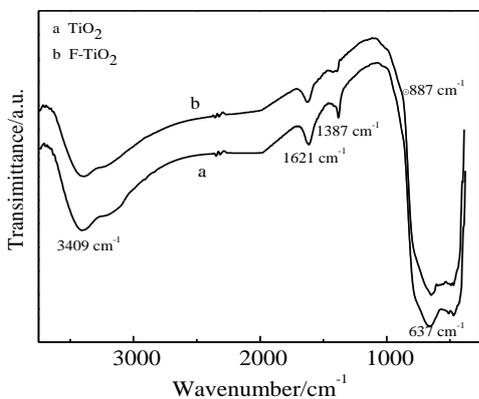


图 4 不同催化剂的红外光谱

Fig.4 FT-IR spectra of different samples: (a) TiO_2 and (b) F- TiO_2

在紫外光下促进羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的生成^[27,28], 氟化过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基更容易从 TiO_2 表面转移, 使得氟化 TiO_2 的光催化活性有很大的提高, 并且能够防止向金红石相的转化^[29]。

3 结 论

1) 以氨水为溶剂, 氢氟酸为氟源, 采用溶剂热法制备出的 TiO_2 均为锐钛矿相, 且氟修饰之后的 TiO_2 结晶度增加, 氟离子的修饰抑制了晶粒的生长, 颗粒尺寸变小。

2) 氟离子的修饰改变了 TiO_2 的微观形貌。由原来长径比大约为 4 的棒状结构变为粒径尺寸在 20~30 nm; 增加了其比表面积。

3) 氟离子主要以表面吸附的形式存在于 TiO_2 表面, 对 TiO_2 内部的晶格结构影响甚微。

4) 氟离子修饰后制备出的 TiO_2 具有较高的光催化活性, 12 min 内就能够将亚甲基蓝溶液降解到 95%, 其光催化性能优于 P25。

参考文献 References

- [1] Chen Lin(陈琳), Yang Sudong(杨苏东), Ma Pengcheng(马鹏程) *et al.* *Ion Exchange and Adsorption*(离子交换与吸附)[J], 2013, 29(1): 86
- [2] Lin Hong(林红), Li Xin(李鑫), Liu Yizhu(刘亿翥) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(2): 722
- [3] Zhang Qiao, Lima D Q, Lee I *et al.* *Angew Chem Int Ed*[J], 2011, 123(31): 7226
- [4] Fujishima A, Honda K. *Nature*[J], 1972, 238(5358): 37
- [5] Li Xiaohong(李小红), Zheng Xuxi(郑旭熙), Yin Zhongyi(殷钟意) *et al.* *Chemical Research and Application*(化学研究与应用)[J] 2013, 25(3): 281
- [6] Dong K T, Yu L Q, Zhang Y P *et al.* *Science of Advanced Materials*[J], 2014, 6(8): 1828
- [7] Zhao B, Chen F, Huang Q W *et al.* *Chemical Communications*[J], 2009, 14(34): 5115
- [8] Liang Jian(梁建), Ma Shufang(马淑芳), Han Peide(韩培德) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(2): 287
- [9] Yin S, Komatsu M, Zhang Q W *et al.* *J Mater Sci*[J], 2007, 42(7): 2399
- [10] Venkatachalam N, Palanichamy M, Murugesan V *et al.* *Catalysis Communications*[J], 2007, 7(8): 1088
- [11] Shen Yuesong(沈岳松), Wang Jialei(王家雷), Zhu Dumin(祝杜民) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 814
- [12] Yan G Y, Zheng L P, Lin S *et al.* *Chinese J Struct Chem*[J], 2008, 27(11): 1353
- [13] Zhang M, Wu J, Hou J *et al.* *Science of Advanced Materials*[J], 2013, 5(6): 535
- [14] Yu L Q, Zhang Y P, Zhi Q Q *et al.* *Sensors & Actuators: B. Chemical*[J], 2015, 211: 111
- [15] Yu L Q, Liu R S, Zhang Y P *et al.* *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*[J], 2014, 16(5-6): 519
- [16] Lim B, Jiang M J, Tao J *et al.* *Science*[J], 2009, 324(5932): 1302
- [17] Zhang Lulu(张露露), Yang Hui(杨辉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 218
- [18] Yu L Q, Dong K T, Zhang Y P *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2014, 148(15): 803
- [19] Zhong Jiahui(钟家辉), Zhou Qi(周琪), Liu Jiaqin(刘家琴) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic chemistry*(无机化学学报)[J], 2013, 10(29): 2133
- [20] Yu J G, Wang W G, Cheng B *et al.* *J Phys Chem C*[J], 2009, 113(16): 6743
- [21] Wang Z Y, Lv K L, Wang G H *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2010, 100(1-2): 378
- [22] Zhao Y, Zhao Q D, Li X Y *et al.* *Materials Letters*[J], 2012, 66(1): 308
- [23] Bezrodna T, Puchkovska G, Shimanovska V *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2003, 214(1-4): 222
- [24] Hung WC, Fu S H, Tseng J J *et al.* *Chemosphere*[J], 2007, 66(11): 2142
- [25] Jiang Jingjing(蒋晶晶), Long Mingce(龙明策), Wu Deyong(吴德勇) *et al.* *Acta Phys Chirn Sin*(物理化学学报)[J], 2011, 27(5): 1149
- [26] Lv K L, Xiang Q J, Yu J G. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2011, 104(3-4): 275
- [27] Park Jong Sung, Choi Wonyong. *Langmuir*[J], 2005, 20(26): 11523
- [28] Park A H, Choi Wonyong. *J Phys Chem B*[J], 2004, 108(13): 4086
- [29] Yu J C, Yu J G, Ho W K *et al.* *Chemical Materials*[J], 2002, 14(9): 3808

Preparation and Photocatalytic Properties of TiO₂ by Solvothermal Synthesis

Li Huali, Liu Haixia, Zhang Qing, Li Tianduo

(Shandong Provincial Key Laboratory of Fine Chemicals, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

Abstract: F-doped TiO₂ has been prepared using tetrabutyl titanate, ammonia and hydrofluoric acid by a solvothermal method. The obtained powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), N₂ adsorption-desorption isotherms (BET) and Fourier transform infrared (FT-IR). The photodegradation of methylene blue (MB) solution was used to evaluate the photocatalytic activity of the catalyst under UV light irradiation. The results show that the TiO₂ is of the pure anatase phase, and the fluorine atoms are mainly distributed on the surface of TiO₂. The photocatalytic activity is increased by adding hydrofluoric acid, since it can increase the surface area, improve the crystallinity of the anatase phase and enhance the formation of free OH radicals.

Key words: titania; F-modified; MB; photocatalysis

Corresponding author: Li Tianduo, Ph. D., Professor, Shandong Provincial Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, P. R. China, Tel: 0086-531-89631208, E-mail: litianduo@163.com