

介孔 TiO_2 的合成及光催化性能研究

刘红霞, 杨 春

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏南京 210097)

[摘要] 采用 P123 为模板剂, TiCl_4 和钛酸异丙酯为混合钛源, 合成了介孔 TiO_2 材料, 并用焙烧和乙醇回流的方法进行脱模. 用 BET、TEM、XRD、TG-DTA 等手段对 TiO_2 材料进行了表征, 考察了它们对水溶性偶氮染料甲基橙的光催化降解性能. 结果表明, 高温焙烧脱模的样品能形成介孔结构, 且 380°C 焙烧 6 h 的样品能晶化为锐钛矿相. 而乙醇回流 48 h 脱模的样品, 模板剂脱除不彻底, 且没有锐钛矿相和介孔结构形成. 在对甲基橙的光催化降解中, 起关键作用的不是催化剂的孔结构特征, 而是其晶态. 具有锐钛矿相的介孔 TiO_2 有很高的光催化活性, 可与市售的 P25 光催化剂相媲美.

[关键词] 介孔二氧化钛, 模板剂脱除, 光催化性能

[中图分类号] O643.3 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2009)01-0062-06

Synthesis and Photocatalytic Performance of Mesoporous TiO_2

Liu Hongxia, Yang Chun

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract The mesoporous TiO_2 was synthesized by using TiCl_4 and titanium isopropoxide as the Ti precursors and P123 as a template, followed by calcination or reflux with ethanol to remove template. The samples were characterized by BET, TEM, XRD and TG-DTA techniques. The photocatalytic degradation of methyl orange, a water-soluble azo dye, catalyzed by these TiO_2 samples was also investigated. The results indicate that mesostructure can be formed upon the calcination and anatase crystal phase is obtained when the sample is calcined at 380°C for 6 h. However the mesostructure and the anatase crystal phase cannot be formed on the refluxed sample, in which the template cannot be removed thoroughly. In the photodegradation of methyl orange, the crystalline state rather than the mesostructure of TiO_2 plays a vital role for the catalysis activity. Mesoporous TiO_2 with anatase crystal phase possesses very high photocatalysis activity, which is comparable with P25 photocatalyst.

Key words mesoporous TiO_2 ; removal of template; photocatalysis

水溶性偶氮染料是印染工业中污染治理的主要对象, 由于它们大多含有苯环, 目前所使用的化学和生物等降解方法难以取得较好效果^[1]. 光催化氧化法在 20 世纪 80 年代后期开始应用于环境污染控制领域, 由于该技术能有效地破坏许多结构稳定的生物难降解污染物, 与传统的处理方法相比, 具有明显的高效、污染物降解彻底等优点, 所以日益受到重视. 多相光催化反应所使用的半导体催化剂中, TiO_2 以其无毒、催化活性高、氧化能力强、稳定性好, 在废水处理中的应用潜力已有许多文献报道^[2-3], 有关对 TiO_2 进行组成和结构改性以优化其结构形态进而提高光催化活性的工作也在进行中^[4-7]. 介孔 TiO_2 就是一种具有纳米结构形态的新型半导体材料. 由于它具有较大的比表面积, 均匀的孔径, 有利于表面吸附的活性物种的产生, 并利于反应物和产物的扩散, 因此具有普通纳米 TiO_2 无法比拟的优势. 对介孔 TiO_2 的光催化性能研究表明, 介孔结构可以明显提高 TiO_2 的光催化性能, 对有害气体、液体等的光催化降解, 效率明显高于纳米 TiO_2 颗粒, 并且在特定情况下已经超过高效光催化剂 P25^[8-9].

介孔材料的合成, 一般都是以表面活性剂形成的有序聚集体作为模板, 与无机源进行界面反应, 以某

收稿日期: 2008-01-18

基金项目: 国家自然科学基金(20473037)、江苏省教育厅自然科学基金(04KJB150069)、国家人事部留学人员科技活动基金

(2005103SB9BH51)资助项目.

通讯联系人: 杨 春, 研究员, 研究方向: 多相催化研究. E-mail: yangchun@njnu.edu.cn

种协同或自组装方式形成有机-无机杂化材料, 最后脱除有机模板得到无机介孔结构. 模板的脱除方法一般有高温煅烧法和溶剂萃取法, 各有其优缺点. 本文以嵌段共聚物 P123 作模板, 以乙醇为溶剂, 以廉价的工业级钛酸异丙酯和化学纯 TiCl_4 为无机 Ti 源, 合成了介孔 TiO_2 光催化剂. 探讨了不同模板脱除方法对 TiO_2 结构和晶态的影响, 考察了这些具有不同结构和晶态的 TiO_2 样品对水溶性偶氮染料甲基橙的光催化降解性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

嵌段共聚物 P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$), A Hrich 公司生产; 无水乙醇、盐酸, 分析纯; 四氯化钛, 化学纯; 钛酸异丙酯, 工业品.

氮气吸附-脱附实验采用美国 Micromeritics ASAP 2020 型比表面及孔隙率分析仪进行, 样品在测定前于 120°C 预脱气 6 h. TEM 在 JEOL JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜上进行, 加速电压 200 kV. 广角 XRD 在日本理学公司 D/max- γC 型转靶 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 管电压 40 kV; 管电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$. 热重 (TG) 和差热分析 (DTA) 在 Pyris 型微机差热天平 (美国 Perkin-Elmer 公司) 上进行, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 终温 700°C .

1.2 样品的合成

将 1 g 模板剂 P123 溶于 20 g 乙醇中, 分别加入 0.35 mL TiCl_4 和 2 mL 钛酸异丙酯 ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$), 使体系中各物质的摩尔配比为 $\text{P123}:\text{TiCl}_4:\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4:\text{EtOH} = 1.7 \times 10^{-4}:3.15 \times 10^{-3}:6.7 \times 10^{-3}:0.43$. 搅拌 2 h 将溶液转入培养皿中, 在烘箱中 40°C 进行溶剂挥发、老化至形成干燥的浅黄色软膜 (4 d). 将软膜分成 3 份用不同方法脱除模板. P123 1 份于 380°C 焙烧 6 h 得到的样品记为 TiO_2-1 . 另 1 份于 130°C 老化 10 h 后再 350°C 焙烧 2 h 记为 TiO_2-2 (130°C 的老化处理是为了让无机物种之间的缩合更充分, 形成的网络结构更加牢固). 第三份于 130°C 老化 10 h 后, 水洗、过滤, 80°C 烘干, 乙醇回流 48 h 脱除模板, 记为 TiO_2-3 .

1.3 光催化反应

本实验采用常用的偶氮染料甲基橙作为目标降解物, 研究紫外灯 (18W, 波长 254 nm) 下介孔 TiO_2 对甲基橙染料溶液的光催化降解活性. 光催化反应直接在比色皿中进行, 取 3.5 mL 浓度为 30 mg/L 的甲基橙溶液置于比色皿中, 加入 0.0059 g (1.68 g/L) 催化剂, 用 1M HCl 调节体系的 pH 至一定值, 避光搅拌 10 min 后, 离心, 取上层清液测其吸光度. 然后在紫外灯照射下 (光解实验前先开灯 30 min 以获得恒定光输出, 灯与样品之间的距离为 1 cm) 搅拌, 间隔 10 min 取样, 离心, 取上层清液测其吸光度. 分析后的溶液与催化剂超声混合, 再于比色皿中继续光照反应. 甲基橙的降解率由其脱色率 ($D\%$) 表示.

$$\text{脱色率 } D\% = [(I_0 - I_t) / I_0] \times 100\%,$$

其中, I_0 是紫外光照射前甲基橙溶液最大吸收峰的强度; I_t 是光照 t 时刻甲基橙溶液同一吸收峰的强度.

2 结果与讨论

2.1 不同脱模方法对 TiO_2 催化剂结构和晶态的影响

采用不同方法脱除 P123 模板对介孔 TiO_2 样品的孔结构和晶态可能产生影响. 我们合成样品的脱模条件以及它们的孔结构参数示于表 1. 图 1 则显示了它们的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布. 从图 1A a b 可以看出, 焙烧样品显示典型的 IV 型吸附曲线, 其中 TiO_2-1 具有 H2 型滞后环, 而 TiO_2-2 的滞后环介于 H1 和 H2 型之间, 表明这两个焙烧脱模样品均具有介孔结构, 这在它们的孔径分布图 (图 1B a b) 上也可看出. 表 1 所示的孔结构参数则显示, 焙烧温度较低、时间较短的 TiO_2-2 具有较大的孔径、孔容和表面积, 而 TiO_2-1 的孔径、孔容和表面积却较小, 显然这是长时间焙烧导致样品烧结的缘故.

乙醇回流脱模样品的 N_2 吸-脱附等温曲线 (图 1A c) 形状非常不同于焙烧样品, 吸附线上几乎看不到由毛细管凝聚引起的突跃, 曲线一直平缓上升, 而脱附曲线在相对压力 0.4~0.5 处呈现一突跃, 并构成接近 H2 型的小的滞后环, 这种现象称为 TSE 现象 (tensile strength effect)^[10], 这里脱附线上的突跃只与吸附质 (N_2) 有关, 与固体吸附剂无关, 因此不表示在此压力下出现介孔充填. 这些现象表明, 该样品上没有

介孔存在, 与其孔径分布 (图 1Bc) 显示的在介孔区几乎无孔的事实是一致的。

表 1 不同方法脱模的样品的孔结构参数

Table 1 Pore structure data of samples obtained from different methods of removing template

样品	脱模方法	S_{BET} (m^2/g)	V_t (ml/g)	D_x (nm)
TiO ₂ -1	380°C 焙烧 6 h	158.9	0.26	6.1
TiO ₂ -2	350°C 焙烧 2 h	234	0.38	7.2
TiO ₂ -3	乙醇回流 48 h	433	0.26	-

S_{BET} : specific surface area; V_t : total pore volume at signal point; D_x : BJH pore size calculated with absorption curve

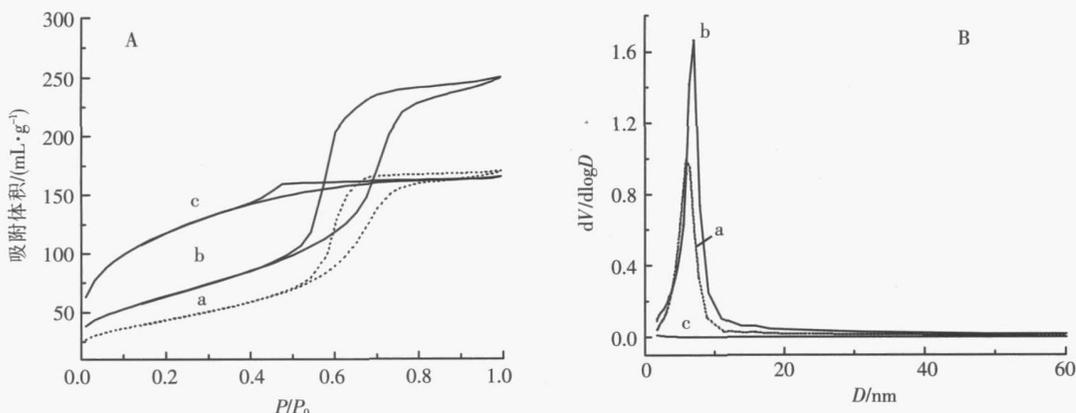


图 1 样品 TiO₂-1(a), TiO₂-2(b) 和 TiO₂-3(c) 的 N₂ 吸附-脱附等温线(A)及孔径分布(B)

Fig.1 N₂ adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distribution plot (B) for TiO₂-1(a), TiO₂-2(b) and TiO₂-3(c)

图 2 示出了样品的 TEM 照片. 由图 2a 可见, 焙烧样品呈不规则的球形粒子状, 粒子尺寸约 10 nm. 样品上的介孔并非有序孔道, 而是由纳米 TiO₂ 粒子堆积形成的粒子间堆积孔. 而乙醇回流脱模的样品 (图 2b) 呈大的块状, 其上分布着致密的无序蠕虫状孔道, 孔径很小, 约 1 nm, 显然这是由于体系中 P123 形成了小尺寸的蠕虫状胶束的缘故. 由此可见, 焙烧前的样品上除小的蠕虫状孔道外, 没有介孔形成, 故样品的表面积较大 (见表 1). 焙烧后, 由于 Ti 物种的进一步缩合以及高温造成的孔壁烧结, 样品收缩为不规则的球形粒子, 粒子间的堆积缝隙构成了粒子间介孔.

样品的广角 XRD 示于图 3 可见, 380°C 焙烧 6 h 的样品 (TiO₂-1, 图 3a) 在 2θ 为 25.2, 37.9, 48.1, 54.1, 62.6 处有 5 个明显的衍射峰, 分别归属于锐钛矿相的 (101)、(004)、(200)、(105) 和 (204) 晶面的衍射, 表明样品已部分晶化为锐钛矿相; 而焙烧时间较短的样品 (TiO₂-2, 图 3b) 或不焙烧的样品 (TiO₂-3, 图 3c) 只有很弱的弥散的衍射峰, 几乎没有锐钛矿相出现, 说明只有高温下较长时间的焙烧才能使样品晶化.

图 4 为乙醇回流脱模的 TiO₂-3 样品的 TG-DTA 曲线. 从 TG 曲线可以看到, 样品经历了 2 次明显的失重过程后达到恒重状态, 至 500°C 时样品的总失重量为 24% 左右. 在 150°C 以下的第一次失重是物理吸附水的移除造成的, 失重量在 11~12% 左右. 在 200~500°C 还有一次失重, 失重量在 11% 左右. 已有文献^{[11][12]}指出, P123 的分解失重在 200~350°C, 并在 DTA 上伴有 2 个放热峰: 1 个在 270°C 左右, 对应于有机物的热分解, 另一个小的放热峰在 340°C 附近, 对应于有机物的进一步分解去除. 350~500°C 的失重为表面羟基脱除的过程, 在 DTA 曲线上表现为 1 吸热峰. 这 3 个峰在我们的 DTA 曲线上均有反映 (* 标出). DTA 曲线上于 440°C 还有 1 放热峰 (× 标出), 是无定形 TiO₂ 向锐钛矿相转变所发生的热效应^[12]. 因此 TiO₂-3 在 200~500°C 的失重和热效应是由于有机物 P123 的分解移除、TiO₂ 表面脱羟基和 TiO₂ 的相变造成的. 这一结果也说明乙醇回流不能将模板剂完全去除, 还有部分 P123 残留在样品的孔道中. 如果能将模板剂去除干净, TiO₂-3 的表面积和孔容应比表 1 中所列的值更大些.

2.2 光催化性能研究

2.2.1 溶液酸度的影响

我们发现甲基橙溶液的酸度对其降解有很大影响. 图 5 图 6 分别为 TiO₂-1 和 TiO₂-3 在不同 pH 下对甲基橙的降解活性. 由图可见, 不论对哪个样品, 在中性条件下甲基橙的降解活性都不是最高的, 增加体

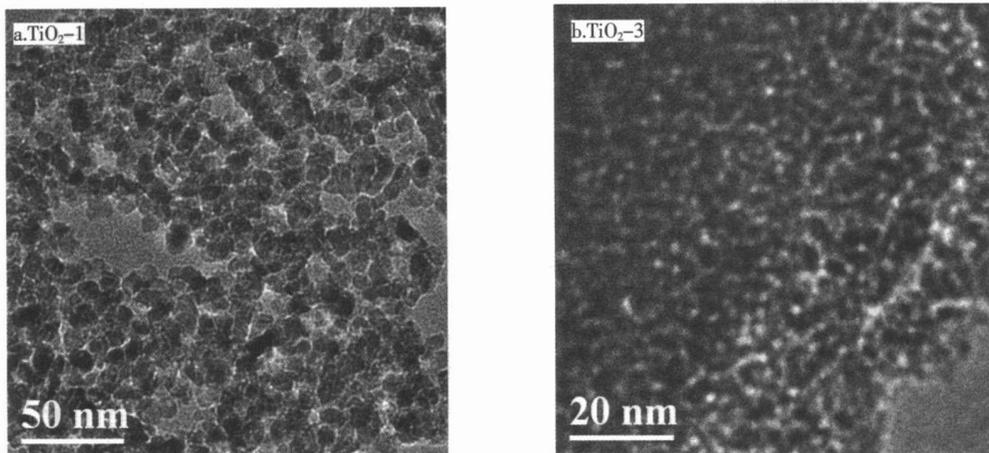


图 2 样品 TiO₂-1(a), TiO₂-3(b) 的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of TiO₂-1(a) and TiO₂-3(b)

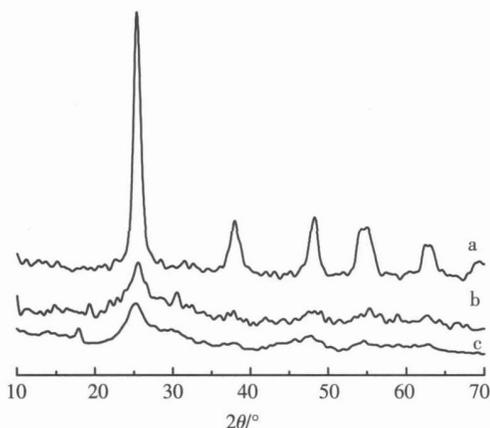


图 3 样品 TiO₂-1(a), TiO₂-2(b) 和 TiO₂-3(c) 的广角 XRD 谱

Fig.3 Broad-angle XRD of TiO₂-1(a), TiO₂-2(b) and TiO₂-3(c)

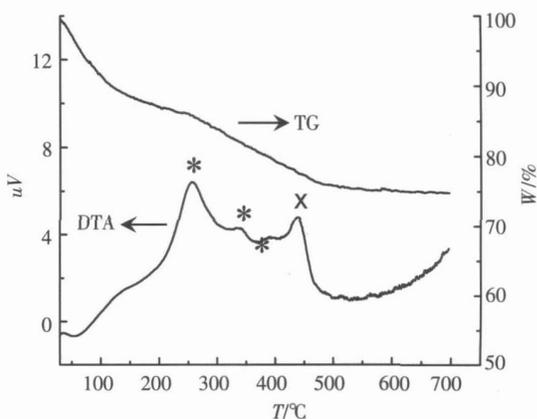
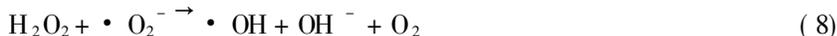


图 4 TiO₂-3 的 TG-DTA 曲线

Fig.4 TG-DTA curves of TiO₂-3

系的酸度, 有利于甲基橙的降解. 但酸度太高活性又下降, 只有在 pH = 3 时, 活性最高. 这可从光催化反应机理中得到解释. 当紫外光照射到 TiO₂ 表面时, 其导带和价带上分别产生光生电子 (e⁻) 和空穴 (h⁺), 光生电子被吸附于表面的 O₂ 俘获, 引发一系列自由基反应, 生成 H₂O₂, 并进而形成具有强氧化能力的活性物种 ·OH^[13, 14]:



羟基自由基 (·OH) 是光催化氧化反应中的主要氧化质点. 从上述反应式可见, 溶液酸度的提高有利于 H₂O₂ 及 ·OH 的形成. 另一方面, 在酸性条件下 TiO₂ 表面的 TiOH 被质子化形成 TiOH₂⁺, 从而具有表面酸性, 可以吸附碱性的偶氮结构的甲基橙, 使其以醌式结构 (显红色) 被吸附在催化剂表面上, 与表面的 ·OH 反应. 酸性条件下 TiO₂ 在反应溶液中表面呈红色的现象说明了这一点. 而中性条件既不利于上述游离基反应生成 ·OH, 也不利于甲基橙的表面吸附, 所以在中性条件下甲基橙的降解率较低. 但是溶液酸度

太高对甲基橙的降解也不利,这可能是由于在甲基橙被·OH 氧化的一系列反应中有一些去质子化反应,酸度太高会抑制这些反应的进行,因此,溶液的 pH 值必须适当。

比较图 5 图 6 还可看出,与 TiO_2-1 不同,在中性条件下 TiO_2-3 几乎没有催化活性,这是由于前者具有锐钛矿相,而后者为无定形结构的缘故。无定型 TiO_2 与锐钛矿相 TiO_2 相比,较难被紫外光激发,表面产生的·OH 少,且在中性条件下表面又难以吸附甲基橙,因而活性很低。

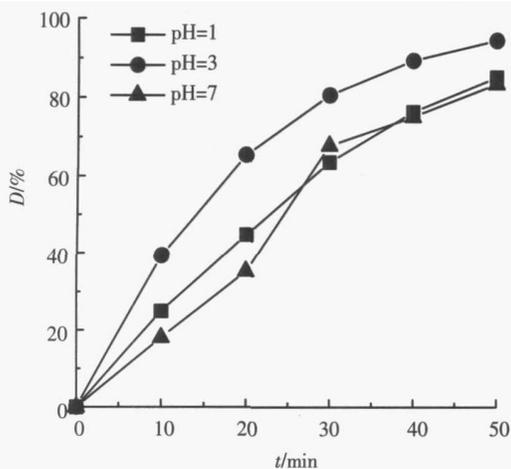


图 5 TiO_2-1 催化剂上溶液 pH 对甲基橙降解的影响
Fig.5 Effect of pH in solution on degradation of methyl orange on TiO_2-1 catalyst

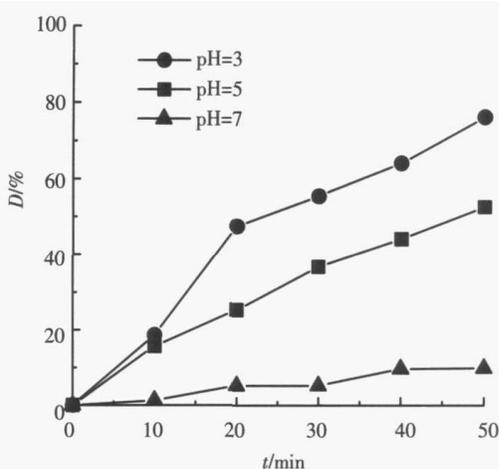


图 6 TiO_2-3 催化剂上溶液 pH 对甲基橙降解的影响
Fig.6 Effect of pH in solution on degradation of methyl orange on TiO_2-3 catalyst

2.2.2 不同 TiO_2 样品的光催化活性比较

图 7 示出了几个在相同实验条件下(溶液 pH 均为 3)测得的 TiO_2 样品及空白实验的光催化活性。可见,焙烧脱模并有锐钛矿相生成的 TiO_2-1 上,甲基橙降解活性很高,与市售纳米 TiO_2 粉末 P25 的活性相仿。P25 是国际上公认的催化活性最高的二氧化钛产品,由于 P25 特有的混晶(锐钛矿和金红石两相以一定比例共存)结构,使得它具有比其他纯相氧化钛更高的光催化活性。我们的 TiO_2-1 虽只有锐钛矿相,但光催化活性仍很高,可能是由于其具有更高的表面积和介孔孔道的缘故。

对焙烧时间较短和未焙烧从而几乎无锐钛矿相的 TiO_2-2 和 TiO_2-3 甲基橙降解活性较低,尽管 TiO_2-2 也具有介孔结构,且表面积比 TiO_2-1 更大,但活性仍比后者低。如此看来,影响光催化活性的关键因素不是孔结构特征,而是晶态。而 TiO_2-3 的活性略高于 TiO_2-2 可能是其表面积较大的缘故。

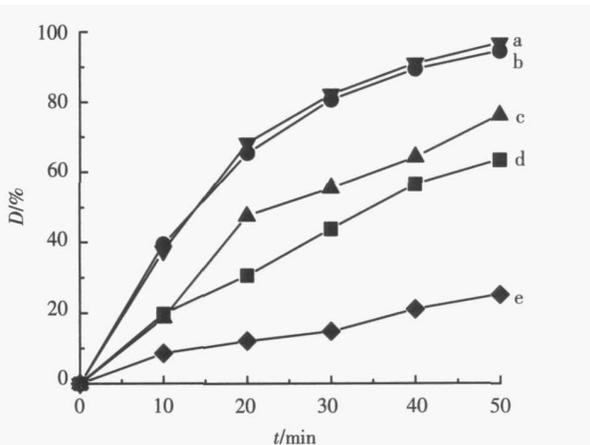


图 7 不同催化剂上的甲基橙降解活性
Fig.7 Degradation of methyl orange catalyzed by P25(a), TiO_2-1 (b), TiO_2-3 (c), TiO_2-2 (d), and blank (e)

3 结 论

(1) TiO_2 样品脱模方法的不同对其孔结构和晶态有很大影响。高温焙烧脱模的样品能形成介孔结构(粒子间堆积孔);且焙烧时间较短的样品由于烧结程度低,孔径、孔容、表面积等较大。而乙醇回流脱模的样品,不仅模板剂不能完全除净,而且没有介孔形成;小的蠕虫状微孔导致其具有较大的表面积。

(2) 影响光催化活性的关键因素不是催化剂的孔结构特征,而是其晶态。较长时间的焙烧可使样品晶化为锐钛矿相。具有锐钛矿相的介孔 TiO_2 有很高的光降解甲基橙活性,可与市售 P25 粉体的光降解能力媲美。另外,溶液酸度对光催化活性也有明显影响, $pH = 3$ 时光催化活性最高。

[参考文献]

- [1] 王怡中, 符雁, 汤鸿霄. 甲基橙溶液多相光催化降解研究 [J]. 环境科学, 1998, 19(1): 1-4
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 69-96
- [3] Komann C, Bahnemann D W, Hoffmann M R. Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide [J]. J Phys Chem, 1988, 92(18): 5196-5201
- [4] Kraeutler B, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic decomposition of saturated carboxylic acids on TiO_2 powder. Decarboxylative route to alkanes [J]. J Am Chem Soc, 1978, 100(19): 5985-5992
- [5] Ohtani B, Adzumi S, Nishimoto S, et al. Photocatalytic degradation of polyethylene film by incorporated extra-fine particles of titanium dioxide [J]. Polymer Degradation and Stability, 1992, 35(1): 53-60
- [6] Schifano A, Palmisano L, Schiavello M. Influence of the preparation methods of TiO_2 on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion [J]. J Phys Chem, 1990, 94(2): 829-832
- [7] Ohtani B, Okugawa Y, Nishimoto S, et al. Photocatalytic activity of TiO_2 powders suspended in aqueous silver nitrate solution: correlation with pH-dependent surface structures [J]. J Phys Chem, 1987, 91(13): 3350-3355
- [8] 张雪红, 罗来涛. 室温水解法制备介孔二氧化钛的表征及应用 [J]. 感光科学与光化学, 2005, 23(1): 14-20
- [9] 林会亮, 周国伟, 刘颖, 等. 介孔 TiO_2 的制备及其对漂白废水中对氯苯酚的降解研究 [J]. 纳米科技, 2006, 3(3): 27-30
- [10] Ball P C, Evans R. Temperature dependence of gas adsorption on a mesoporous solid: capillary criticality and hysteresis [J]. Langmuir, 1989, 5(3): 714-723
- [11] Choi S Y, Manark M, Coombs N, et al. Thermally stable two-dimensional hexagonal mesoporous nanocrystalline anatase mesoporous- TiO_2 : bulk and crack-free thin film morphologies [J]. Adv Funct Mater, 2004, 14(4): 335-344
- [12] Zhao L L, Yu Y, Song L X, et al. Preparation of mesoporous titania film using non-ionic triblock copolymer as surfactant template [J]. Appl Catal A: Gen, 2004, 263(2): 171-177
- [13] 谭小萍, 王国生, 汤克敏. 光催化氧化法用于垃圾渗滤液深度处理主要影响因素的试验研究 [J]. 环境科学动态, 1999(1): 28-30
- [14] 方世杰, 徐明霞, 黄卫友, 等. 纳米 TiO_2 光催化降解甲基橙 [J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(5): 439-442

[责任编辑: 顾晓天]