

## Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 水解-水热法制备锐钛型纳米 TiO<sub>2</sub> 及其光催化性能

李海龙<sup>1</sup>, 朱地<sup>1</sup>, 刘冉冉<sup>1</sup>, 陈涛<sup>1</sup>, 田文宇<sup>1</sup>, 孙茂<sup>1</sup>, 黎春<sup>1</sup>, 赵宇亮<sup>2</sup>, 刘春立<sup>1\*</sup>

1. 北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871
2. 中国科学院高能物理研究所多学科研究中心, 核分析技术开放重点实验室及国家纳米中心-高能所纳米生物效应联合实验室, 北京 100049

**摘要** 以 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 水溶液为原料, 在水热条件下直接水解合成了锐钛型纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒。利用透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、BET 低温吸附和紫外-可见光谱(UV-Vis)等方法对产物进行了表征, 并研究了样品光催化降解甲基橙(MO)的性能。结果表明所制得纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒为锐钛矿型, 晶型良好, 平均粒径为 24 nm, BET 比表面积约为 56.20 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。光催化活性与商品纳米 TiO<sub>2</sub> (P25) 相近, 具有良好的工业应用前景。

**关键词** 二氧化钛; 锐钛矿; 水热法; 光催化

**中图分类号**: O644 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)03-0767-03

### 引言

在众多的纳米材料中, 纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒由于具有较高的化学稳定性、热稳定性以及优良的光学、力学和电学特性, 被应用于诸多工业领域<sup>[1-4]</sup>。二氧化钛有 3 种晶形: 板钛矿型(brookite)、锐钛型(anatase)和金红石型(rutile)。其中金红石型和锐钛型是最普遍的两种晶型。锐钛型具有良好的光催化活性, 尤其是当颗粒尺寸降到纳米级别时, 催化能力更好, 在催化降解环境有机污染物方面具有广泛的应用<sup>[4-6]</sup>。

纳米 TiO<sub>2</sub> 的化学合成方法已有大量文献报道, 主要有溶胶法<sup>[7]</sup>、胶束与反向胶束法<sup>[8]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[9]</sup>、水热法<sup>[10]</sup>等。水热法简单易行, 且水热条件下制得的纳米 TiO<sub>2</sub> 具有晶粒发育完整、粒径小、团聚少等特点。以往文献中多采用钛醇盐、TiOSO<sub>4</sub> 和 TiCl<sub>4</sub> 等作为水热法的前驱体<sup>[11-13]</sup>, 而以 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 做前驱体的研究还较少, 所以对于 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 为原料的水热制备法还缺乏深入的研究。

本文选择 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 作原料, 结合水解法和水热法的特点, 在简单条件下制备出了锐钛型纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒。该方法在反应过程中除了 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 原料外, 不添加其他任何物质, 产品不经过煅烧, 就能直接得到晶型良好, 催化能力强的锐钛型纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒。该方法简便易行, 制备过程不引入其

他杂质, 具有良好的工业应用前景。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与实验仪器

Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (CP, 国药集团化学试剂有限公司), 甲基橙(指示剂, 北京化学试剂公司)。实验用水为二次去离子水, 其他所有试剂均为分析纯。

CR 21G 型高速冷冻离心机 (HITACHI 公司), DZF-6020 型真空干燥箱 (上海一恒科技有限公司), 250 W 高压汞灯 (北京天脉恒辉光源电器有限公司), U3010 型紫外-可见分光光度计 (HITACHI 公司), PHILIPS 公司 TECNAI F30 型场发射透射电子显微镜, MSAL XD2 型 X 射线衍射仪, MICROMETE 公司 ASAP2010 型的表面孔径分布测定仪, SHIMADZU 公司生产的 UV-3100 型紫外-可见分光光度计。

#### 1.2 样品的制备及表征

将 0.5 g Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶于 100 mL 二次去离子水, 配成浓度为 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液。取此溶液 80 mL 移入带聚四氟乙烯内衬的 100 mL 的高压反应釜中, 密封后置于烘箱内, 在 200 °C 下加热 16 h, 然后在室温下自然冷却, 用二次去离子水将产物洗至中性, 高速离心分离后, 置于真空干燥箱中 60 °C 下真空干燥, 产物置于干燥器中密封保存。

收稿日期: 2009-05-02, 修订日期: 2009-08-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(104901802, 10471005, 10775008), 教育部博士点基金项目(20060001032), 国防科工委军工遗留专项基金(科工计[2007]840)项目和国家大学生创新训练计划项目资助

作者简介: 李海龙, 1976 年生, 北京大学化学与分子工程学院博士后 e-mail: lihl@pku.edu.cn

\*通讯联系人 e-mail: liucl@pku.edu.cn

### 1.3 样品的表征方法

用 TEM 观察样品的形貌特征, XRD 分析样品的晶型结构, 比表面孔径分布测定仪表征样品的 BET 比表面积, 紫外-可见分光光度计测量样品的光学吸收性能。

### 1.4 样品的光催化性能评价

在 250 mL 的石英反应器中加入 0.1 g 锐钛型  $\text{TiO}_2$  样品和 200 mL 甲基橙溶液 ( $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 在黑暗条件下充分搅拌 15 min, 使甲基橙达到饱和吸附 (标记为  $C_0$ ), 然后置于 250 W 高压汞灯下持续光照 (主发射波长为 365 nm), 每隔一段时间取出样品, 用 HITACHI 公司 U3010 紫外-可见分光光度计在 464 nm 处测定甲基橙的浓度 (标记为  $C_t$ )。根据结果计算被降解物的百分率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征分析

图 1 为制得的  $\text{TiO}_2$  样品的 XRD 图谱。经物相检索, 图谱上出现的衍射峰为锐钛型  $\text{TiO}_2$  的特征衍射峰 (JCPDS 21-1272), 并没有发现其他杂质峰的存在, 说明反应产物晶型为纯的锐钛矿型。其形成机理可能是在水热条件下,  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  发生水解反应, 生成硫酸根, 而在硫酸根离子存在下, 反应有利于锐钛矿型产物的生成。根据 XRD 图谱中的数据, 采用 Scherrer 公式计算得到的所制备的纳米颗粒平均晶粒大小为约 24 nm。

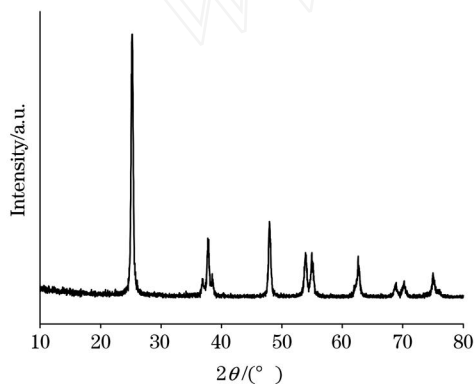


Fig 1 XRD pattern of samples

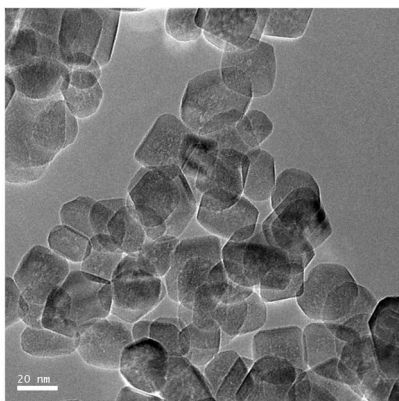


Fig 2 TEM images of as-prepared samples

图 2 是所制得  $\text{TiO}_2$  样品的透射电镜 (TEM) 照片, 可以观察到  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  溶液经水热反应后, 所得到的锐钛型纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒的晶型轮廓清晰, 大部分颗粒呈方形或近椭圆形, 分散性较好。经测量, 样品的平均粒径约为 25 nm, 这与 XRD 测量结果也基本一致。

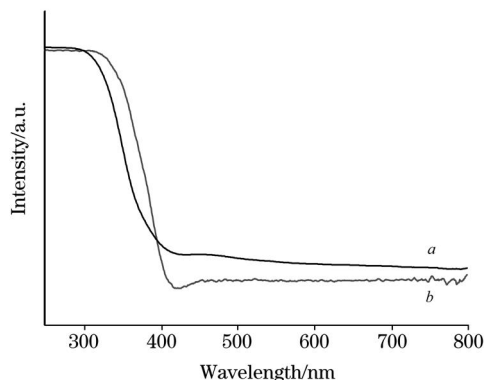


Fig 3 UV-Vis spectra of samples

a: As-prepared sample; b: Degussa P25

图 3a 为所制得的锐钛型纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒在 250 ~ 800 nm 的紫外-可见吸收光谱。通过对比 Degussa P25 的光学吸收曲线 (图 3b), 可以看出, 所制得样品的光学吸收阈值与 Degussa P25 的相似。

测得样品的 BET 比表面积为约为  $56.20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 这与商品纳米  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) 的 BET 比表面的典型值  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  很相近。

### 2.2 样品的光催化性能测试

图 4 给出了所制得的锐钛型纳米  $\text{TiO}_2$  样品在高压汞灯照射下对  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  甲基橙水溶液的光催化降解曲线。为了对比, 在同等实验条件下同时进行了 Degussa P25 的光催化降解实验。实验结果表明光催化降解 20 min 后, 所制得的样品和 Degussa P25 对甲基橙溶液的降解率都接近 100%。尽管二者具有相似的粒径、光吸收阈值和相近的比表面积, 表现出相似的光催化性能, 但是, 由于我们的制备过程除了  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  原料外, 没有添加其他任何试剂, 且在较低温度下就能直接制得晶型良好、催化能力强的锐钛型纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒, 因此具有潜在的大规模工业生产的可能性。

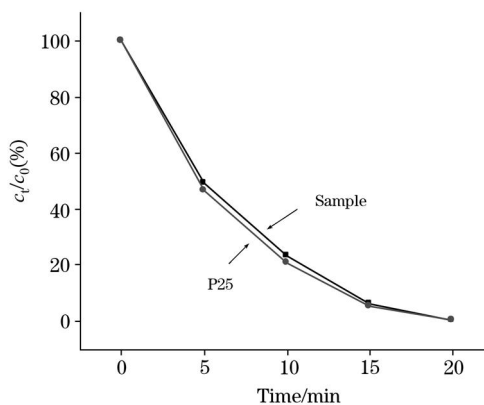


Fig 4 Photocatalytic activities of samples

### 3 结 论

本文以  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  水溶液为原料, 在水热条件下直接水

解合成了平均粒径约为 24 nm 的锐钛型纳米  $\text{TiO}_2$  粉体。样品的晶型良好, 分散均匀, 比表面积较大。光催化降解甲基橙溶液结果表明, 所制得样品的光催化性能与 Degussa P25 相近。该制备方法简便易行, 具有潜在的工业应用前景。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Armelao L, Barreca D, Bottaro G, et al. *Nanotechnology*, 2007, 18(37) : 7.
- [ 2 ] Braun J H, Baidins A, Marganski R E. *Progress in Organic Coatings*, 1992, 20(2) : 105.
- [ 3 ] Wang Z S, Kawauchi H, Kashima T, et al. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248(13-14) : 1381.
- [ 4 ] Zhang Q H, Gao L, Guo J K. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, 15(3) : 556.
- [ 5 ] Ding Y W, Wu Y, Fan C Z. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2002, 15(6) : 465.
- [ 6 ] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. *Chemical Reviews*, 1995, 95(3) : 735.
- [ 7 ] Tang J, Redl F, Zhu Y M, et al. *Nano Letters*, 2005, 5(3) : 543.
- [ 8 ] Lim K T, Hwang H S, Ryoo W, et al. *Langmuir*, 2004, 20(6) : 2466.
- [ 9 ] Pierre A C, Pajonk G M. *Chemical Reviews*, 2002, 102(11) : 4243.
- [ 10 ] Andersson M, Osterlund L, Ljungstrom S, et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(41) : 10674.
- [ 11 ] Kolen'ko Y V, Churagulov B R, Kunst M, et al. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2004, 54(1) : 51.
- [ 12 ] Pottier A, Chanec C, Tronc E, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(4) : 1116.
- [ 13 ] Wu M M, Long J B, Huang A H, et al. *Langmuir*, 1999, 15(26) : 8822.

## Preparation of Anatase-Type $\text{TiO}_2$ Nanoparticals from $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ Solution under Hydrothermal Conditions and Its Photocatalytic Performance

LI Hai-long<sup>1</sup>, ZHU Di<sup>1</sup>, LIU Ran-ran<sup>1</sup>, CHEN Tao<sup>1</sup>, TIAN Wen-yu<sup>1</sup>, SUN Mao<sup>1</sup>, LI Chun<sup>1</sup>, ZHAO Yu-liang<sup>2</sup>, LIU Chur-li<sup>1\*</sup>

1. Beijing National Laboratory for Molecular Science, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China
2. Laboratory for Bio-Environmental Health Sciences of Nanoscale Materials and Nanosafety and Key Laboratory of Nuclear Analytical Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** Anatase-type  $\text{TiO}_2$  fine powders were synthesized under hydrothermal condition. The precursor was obtained *via* precipitation route using  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ . The characterization of the as-prepared sample was confirmed by TEM, XRD, UV-Vis and low temperature  $\text{N}_2$  adsorption measurements (BET). The photocatalytic activity was also investigated by the degradation of methyl orange solutions. The particles of the as-synthesized sample with narrow size distribution had an average diameter of about 24 nm. The specific BET surface area of the as-synthesized sample was about  $56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , which is similar to the commercial  $\text{TiO}_2$  (P25). The prepared materials showed the similar photocatalytic activity when compared with the performance of commercial  $\text{TiO}_2$  (P25).

**Keywords**  $\text{TiO}_2$ ; Anatase; Hydrothermal method; Photocatalysis

(Received May 2, 2009; accepted Aug. 6, 2009)

\* Corresponding author