

低温苯甲醇醇解法制备高活性锐钛矿型纳米晶 TiO_2 光催化剂

朱 建, 杨 俊, 陈 麟, 曹 勇, 戴维林, 范康年

(复旦大学化学系, 上海市分子催化与创新材料重点实验室, 上海 200433)

摘要: 以 TiCl_4 为钛源, 采用低温苯甲醇醇解法制备了不同粒径及晶相组成的大表面 TiO_2 纳米晶, 利用 X 射线衍射、热重-差热分析、透射电子显微镜、拉曼光谱、紫外-可见漫反射光谱和 N_2 物理吸附等方法考察了焙烧温度和焙烧时间对其晶相组成、晶粒尺寸、比表面积及孔体积等微结构性质的影响, 并以苯酚的光催化降解为模型反应评价了样品的光催化活性。结果表明, 未经任何热处理的 TiO_2 样品即为锐钛矿晶相, 控制焙烧温度及焙烧时间可进一步调控样品的粒径、比表面积、晶相结构及表面氧缺位浓度。经 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 制备的纳米晶 TiO_2 具有最佳的光催化活性, 其活性比商用 Degussa P-25 TiO_2 更高。

关键词: 氧化钛; 四氯化钛; 低温; 苯甲醇; 醇解; 锐钛矿; 苯酚

中图分类号: O643/X7 文献标识码: A

Preparation of Highly Photoactive Nanocrystalline Anatase TiO_2 by Low-Temperature Benzyl Alcohol Alcoholysis

ZHU Jian, YANG Jun, CHEN Lin, CAO Yong, DAI Weilin, FAN Kangnian*

(Department of Chemistry and Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: A novel low-temperature approach based on benzyl alcohol alcoholysis has been developed to synthesize the nanocrystalline anatase TiO_2 photocatalyst with a high surface area. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, thermal gravimetric-differential thermal analysis, transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy, and N_2 adsorption. The results showed that calcination temperature and calcination time had a profound influence on the microstructural properties as well as the activity of the nanocrystalline TiO_2 for photocatalytic degradation of phenol. The as-prepared fresh TiO_2 sample was consisted of well-crystallized anatase nanoparticles, and both the calcination temperature and time were the key parameters in determining the final microstructure and the resulting photocatalytic properties of the nanocrystalline TiO_2 . The TiO_2 photocatalyst calcined at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h had the highest activity and exhibited photocatalytic performance superior to that of commercial Degussa P-25.

Key words: titania; titanium tetrachloride; low temperature; benzyl alcohol; alcoholysis; anatase; phenol

作为一种较理想的半导体光催化材料, TiO_2 在太阳能储存与利用、光化学转换及有机污染物处理等方面具有广阔的应用前景^[1]。研究表明, TiO_2 的光催化活性与其合成方法、比表面积、粒径、表面缺陷、结晶度和晶相结构等诸多微结构性质密切相

关^[2,3]。目前, 普遍采用的 TiO_2 光催化剂制备方法主要有溶胶-凝胶法、液相沉淀法、微乳法、水热法和醇盐水解法等^[4~6], 这些方法本质上大都是水参与下钛(IV)离子的水解-沉积反应。采用上述方法通常可以直接获得比表面积较大的 TiO_2 样品, 但由于

收稿日期: 2005-07-25. 第一作者: 朱 建, 男, 1977 年生, 博士研究生。

联系人: 范康年. Tel: (021)65643977; Fax: (021)65642978; E-mail: knfan@fudan.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金(20473021, 20203003), 国家基金委优秀创新群体基金(20421303), 国家重点基础研究发展计划(2003CB615807)和上海市科技启明星计划(02QA14006)资助项目。

结晶度较低, 样品基本无光催化活性, 因此需要在较高温度($> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$)下进一步热处理才能获得结晶度较高及光催化性能显著的 TiO_2 样品。

在非水体系中合成纳米氧化物材料通常以弱极性有机溶剂为反应介质, 该方法具有制备条件温和、产物比表面积大及形态与结构易于调控等特点^[7]。本文以 TiCl_4 为钛源, 通过低温苯甲醇醇解法合成了具有高光催化活性和大比表面积的锐钛矿型纳米晶 TiO_2 , 并将其用于光催化降解有毒有机物苯酚。同时, 利用热重-差热分析(TG-DTA)、X 射线衍射(XRD)、 N_2 物理吸附、透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis)和拉曼(Raman)光谱等技术对催化剂进行了表征。研究结果对于进一步认识纳米晶 TiO_2 光催化剂的制备方法、结构性质、催化活性和构效关系等问题具有积极意义。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

四氯化钛(TiCl_4)、苯甲醇(PhCH_2OH)及其他试剂均为分析纯, 购自上海化学试剂公司。所有试剂不作任何预处理, 直接使用。商用 P-25 型氧化钛为德国 Degussa 公司产品, 80% 锐钛矿, 平均粒径 30 nm, 比表面积为 $55\text{ m}^2/\text{g}$ 。

量取 80 ml 苯甲醇置于冰水浴冷却下的 150 ml 三颈瓶中, 在磁力搅拌下缓慢滴入 4 ml TiCl_4 , 产生少量淡黄色絮状沉淀物, 室温条件下搅拌 1 h, 然后在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下继续搅拌 6~8 h, 直至形成淡黄色均相透明溶液。将该溶液移入一密闭的聚四氟乙烯容器中并置于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中老化 24 h, 生成大量白色乳状沉淀。将沉淀离心分离, 依次用乙醇和四氢呋喃洗涤, 最后于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干 12 h 即得到锐钛矿型纳米晶 TiO_2 (以 TiCl_4 为原料计, TiO_2 产率约为 98%)。将上述样品在不同温度($300\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$)下焙烧不同时间(1~8 h), 制得具有不同物相组成及晶粒尺寸的 TiO_2 样品, 标记为 BAA- θ - t , 其中 BAA 表示苯甲醇醇解法, θ 为焙烧温度, t 为焙烧时间。

1.2 催化剂的活性评价

用自行设计加工的光催化反应器评价催化剂对苯酚的光催化降解性能^[8]。光反应器为圆筒形石英容器, 光源为 32 W 高压汞灯(发射光的波长集中在 365 nm 附近)。苯酚反应液体积为 100 ml, 浓度为 6.00 mmol/L。催化剂用量 1 g/L, 反应前先用超声波分散 20 min, 使其均匀分散于反应液中, 控制反

应器温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时由反应液底部通入空气(流速 80 ml/min), 电磁搅拌, 保持催化剂均匀分散于反应液中。在光催化反应一定时间间隔内取样, 样品在分析前先离心分离 10 min (离心速率 8000 r/min), 上层清液用两层 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤。用 Shimadzu UV-2450 型紫外-可见分光光度计测定苯酚在 270 nm 处的吸收, 用苯酚降解率表征催化剂的光催化活性, 最终活性结果为 3 次试验结果的平均值。空白试验表明, 不加催化剂时, 紫外辐照 2 h 后苯酚的降解率约为 4%。

1.3 催化剂的表征

采用 Micromeritics TriStar 3000 型气体吸附分析仪在液氮温度下测定氮气的物理吸附得到催化剂的比表面积和孔体积。采用 Bruker D8 Advance 型多晶 X 射线衍射仪进行 XRD 测试, 室温, $\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda=0.15406\text{ nm}$ 。用日本电子公司 JEM 2010 型透射电子显微镜观察催化剂的颗粒尺寸和结晶形态。用美国 Perkin Elmer 公司 7-Series 型热分析仪进行 TG-DTA 测试, 参比样品为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。用法国 SuperLabRam 型拉曼光谱仪(分辨率小于 1 cm^{-1} , He-Ne 激光器, 激光能量为 15 mW, 激光波长为 632.817 nm)测定催化剂的 Raman 光谱。用 Shimadzu UV-2450 型紫外-可见分光光度计测量固体 TiO_2 样品的紫外-可见吸收性能。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物化性质

表 1 列出了不同焙烧条件下所制纳米晶 TiO_2 样品的物化性质。可以看出, 未焙烧的 TiO_2 样品具有较大的比表面积($244\text{ m}^2/\text{g}$)和孔体积($0.33\text{ cm}^3/\text{g}$)。随着焙烧温度升高, 除了纳米晶 TiO_2 样品的物相发生变化外, 样品的烧结程度也明显增大, 各物相(表 1 中仅列出锐钛矿相)的晶粒尺寸及样品的平均孔径相应增大, 比表面积减小, 孔体积减小。焙烧温度低于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 锐钛矿型 TiO_2 纳米晶样品晶粒相对较小, 其比表面积及孔体积均显著高于商用 Degussa P-25 光催化剂。随着焙烧温度进一步升高, 样品的烧结程度迅速增大, 导致比表面积和孔体积明显减小。在相同的焙烧温度下, 延长焙烧时间对样品的比表面积、孔径和孔体积的影响较小, 但样品的晶格微应变发生明显改变, 同时晶粒也略有增加, 表明焙烧时间对氧化钛晶粒的微结构具有一定的调控作用。

表 1 不同焙烧条件下制备的 TiO₂ 光催化剂的物化性质

Table 1 Physicochemical properties of TiO₂ photocatalysts calcined under different conditions

BAA- θ - t ^a	A_{BET} / (m ² /g)	Pore size (nm)	V_V / (cm ³ /g)	d^b / nm	X_A / %	Microstrain ^d (10 ⁻³)
TiO ₂	244	5.4	0.33	5	100	ND
BA A-300-3	87	7.8	0.26	8	100	ND
BA A-400-1	70	9.5	0.22	11	100	1.627
BA A-400-3	72	10	0.24	12	100	1.562
BA A-400-6	69	9.8	0.23	12	100	1.548
BA A-400-12	67	9.9	0.21	13	100	1.521
BA A-500-1	64	12	0.20	18	100	1.278
BA A-500-3	63	13	0.23	18	100	1.215
BA A-500-8	62	13	0.23	20	100	1.146
BA A-600-1	48	16	0.18	25	100	1.027
BA A-600-3	47	17	0.18	26	100	0.997
BA A-600-8	44	17	0.17	27	99	0.973
BA A-700-3	12	20	0.06	30	54	ND
BA A-800-3	2	40	0.01	32	6	ND
Degussa P-25	55	19	0.21	30	75	ND

^a BAA refers to nanocrystalline anatase TiO₂ prepared by the benzyl alcohol alcoholysis method. θ is the calcination temperature and t is the calcination time.

^b Average size of anatase titania nanoparticles estimated from the Scherrer equation.

^c Content of anatase based on $X_A = 1/[1 + 1.265 I_R / I_A] \times 100\%$, where I_A is the (101) peak intensity of anatase, I_R is the (110) peak intensity of rutile, and 1.265 is the scattering coefficient.

^d The microstrain of the anatase crystals obtained from the broadening of X-ray diffraction lines^[9].

在不同温度下焙烧 3 h 制得的 TiO₂ 纳米晶样品的 XRD 谱如图 1 所示。未焙烧的 TiO₂ 样品具有单一锐钛矿相结构, 由于该样品中锐钛矿相的特征衍射峰强度相对较弱且明显宽化, 可以认为组成该样品的晶粒十分细小或结晶度较低。随着焙烧温度升高, 样品的粒径及锐钛矿相的结晶度逐渐增大。当在 600 °C 焙烧 3 h 时, 样品的 XRD 谱仍为单一锐钛矿相的特征衍射峰(图 1(5)), 但焙烧时间延长至

8 h 时, 样品开始出现少量金红石相的特征衍射峰, 表明此时样品开始由锐钛矿相向金红石相转变。焙烧温度升高至 700 °C 时, 样品中金红石相所占比例已达 46% 左右。800 °C 下焙烧 3 h 时, 混晶样品已经完全转变为单一的金红石相。此外, 由 Scherrer 公式计算得到的样品晶粒尺寸数据(表 1)表明, 通过升高焙烧温度或延长焙烧时间可对样品的晶粒尺寸实现较大或较精细的调变。

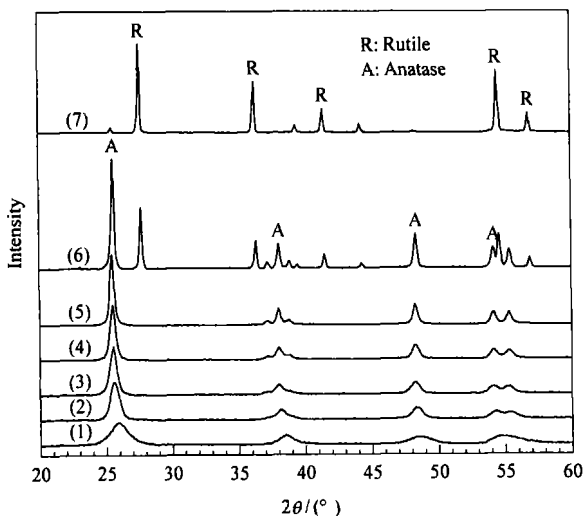


图 1 不同催化剂的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of different catalysts

(1) TiO₂, (2) BAA-300-3, (3) BAA-400-3, (4) BAA-500-3,

(5) BAA-600-3, (6) BAA-700-3, (7) BAA-800-3

图 2 是未经焙烧的 TiO₂ 纳米晶样品的 TG-DTA 热分析曲线, 测量时加热速率为 5 °C/min, 20 ml/min 动态空气。可以看出, 样品从室温到 800 °C

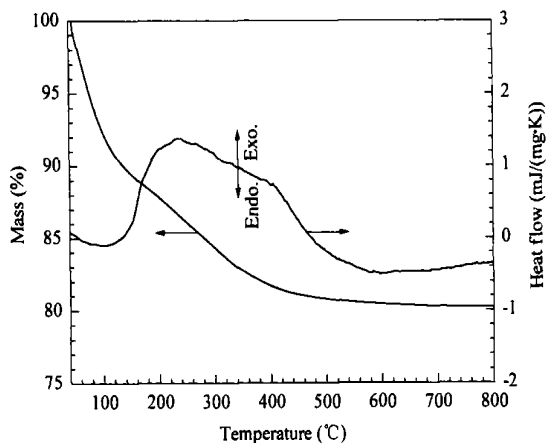


图 2 未焙烧 TiO₂ 样品的 TG-DTA 曲线

Fig 2 TG-DTA profiles of TiO₂ catalyst without calcination

经历了两个失重过程,其中从室温到 140 °C 为表面物理吸附物的挥发,失重率为 10%,140~400 °C 间的失重峰为键合有机基团的热分解,失重约 8%。伴随着失重,样品发生了三个热交换过程:100 °C 左右的吸热峰为物理吸附水或乙醇等溶剂的挥发;在 230 °C 附近出现的宽化放热峰应为表面残余的有机基团氧化分解所致;400 °C 附近出现的强度较弱的放热肩峰可归属于部分未晶化的 TiO₂ 形成锐钛矿相晶体。需要指出的是,这一晶相转变的放热峰要明显低于一般无定形向锐钛矿转变时的放热峰^[10]。结合 XRD 表征结果可以认为,由于低温苯甲醇醇解法直接制备的样品已形成较完好的锐钛矿晶相结构,在热处理温度达到其相变温度时,仅有少量未晶化的 TiO₂ 转变为锐钛矿相,因而在 DTA 曲线上表现出较弱的放热峰。同时,这一成晶温度也低于文献报道值 434 °C^[11],这可能是由于未焙烧的 TiO₂ 样品中存在类似于锐钛矿的成晶结构单元的钛氧多

聚结构,从而降低了成晶活化能,使晶相形成温度降低^[12]。温度升至 600 °C 时,样品开始由锐钛矿相向金红石相转变(XRD 结果),但在 DTA 曲线上未表现出明显的放热峰,这主要是由于锐钛矿相向金红石相的转变是一个渐变的弱放热过程,这与赵文宽等^[13]报道的结果相一致。

图 3 是 TiO₂ 及 BAA-400-3 纳米晶样品的 TEM 照片。从 TiO₂ 样品的高分辨 TEM 结果可以看出,样品晶粒尺寸约为 2~5 nm,并且样品表面清晰的晶格指纹及相应的电子衍射结果进一步证实锐钛矿晶相结构的存在,同时这也表明未经焙烧的 TiO₂ 样品已具有较完好的锐钛矿型晶相结构。但需要指出的是,图 3(a) 中未能观察到清晰的晶粒边界,这可能与 TiO₂ 样品中仍存在少量无定形的 TiO₂ 有关。当样品在 400 °C 焙烧 3 h 后,样品的晶粒尺寸明显增大(图 3(b)),晶粒间略有团聚,但仍保持较好的分散性。

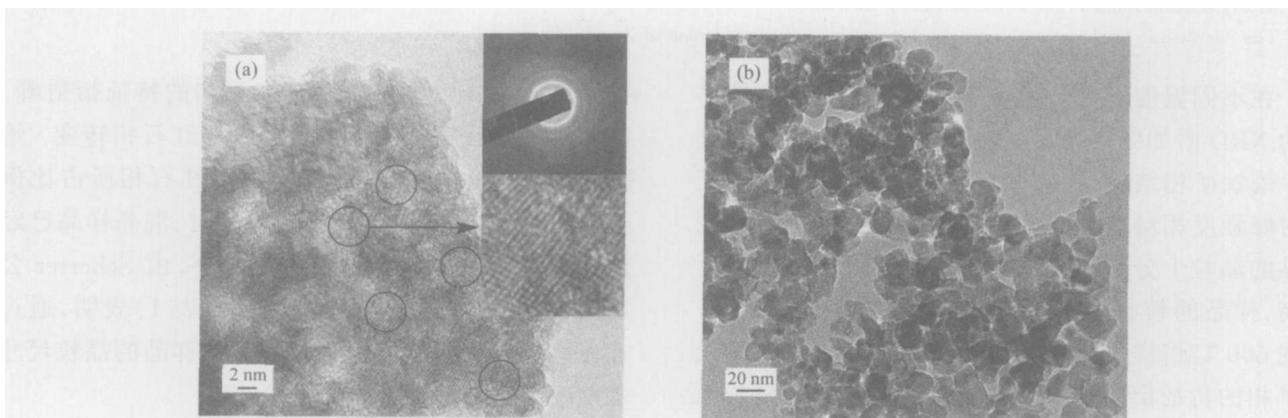


图 3 TiO₂ 和 BAA-400-3 催化剂的 TEM 照片

Fig 3 TEM images of catalysts TiO₂ (a) and BAA-400-3 (b)

2.2 催化剂的激光拉曼光谱

拉曼光谱是研究纳米 TiO₂ 近表面区结构的最有效工具之一^[14]。就 TiO₂ 而言,拉曼主峰的位置可有效确定样品的晶相组成(锐钛矿、金红石或板钛矿),而不同晶相拉曼特征峰的位移和半峰宽的变化则能反映样品表面氧缺位的变化^[14,15]。锐钛矿相 TiO₂ 每个晶胞中含有两个 TiO₂ 单元,属于 D_{4h}¹⁹ (I4₁/amd) 空间群,光学振动模的不可约表示为 $\Gamma_{\text{opt}} = A_{1g}(\text{R}) + 2B_{1g}(\text{R}) + 3E_g(\text{R}) + B_{2u}(\text{ia}) + A_{2u}(\text{IR}) + 2E_u(\text{IR})$, 表明锐钛矿相 TiO₂ 应有六个拉曼活性振动模。但在实际测得的标准锐钛矿相 TiO₂ 拉曼光谱中,一般只观察到其中 5 个,分别是 144 (E_g), 198 (E_g), 398 (B_{1g}), 515 (A_{1g}) 和 640 (E_g)

cm⁻¹, 这主要是由于 519 (B_{1g}) 与 515 (A_{1g}) cm⁻¹ 相互重叠,较难分辨^[16]。图 4 是不同温度下焙烧 3 h 所得样品的拉曼光谱。可以看出,各样品均呈现锐钛矿相拉曼特征峰,并且未出现金红石相拉曼峰,表明样品由单一锐钛矿相组成,与 XRD 结果相吻合。谱图中 144~149 cm⁻¹ 处的拉曼峰为对称类型的 O—Ti—O 变角振动峰,强度最大。对 120 到 180 cm⁻¹ 范围进行放大(图 4 附图)可以发现,焙烧温度从 400 升高到 600 °C 时,催化剂的拉曼主峰位置发生明显位移,从 148.3 cm⁻¹ 红移至 144.9 cm⁻¹。对锐钛矿相 TiO₂ 而言,主峰红移说明样品表面氧缺位数量减少^[14]。由此可见,随着焙烧温度升高,样品表面氧缺位浓度迅速降低。

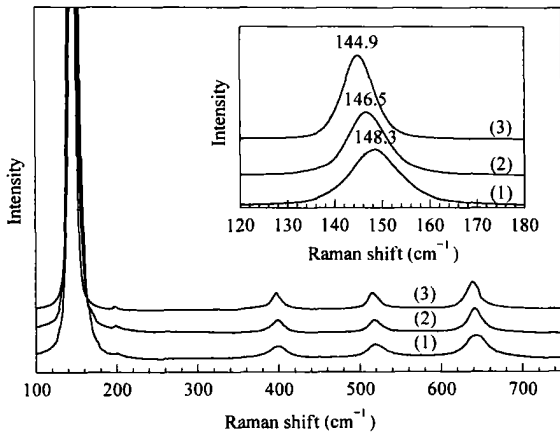


图 4 不同催化剂的拉曼光谱

Fig 4 Raman spectra of different catalysts

(1) BAA-400-3, (2) BAA-500-3, (3) BAA-600-3

为进一步说明焙烧条件对样品表面氧缺位的影响,研究了不同焙烧条件下样品拉曼主峰 (~145 cm⁻¹)半峰宽(FWHM)的变化情况(图 5)。可以看出,焙烧时间相同时,焙烧温度越高则半峰宽越小,表明样品表面氧缺位浓度越低^[15],这与主峰位移动出的结论一致;随着焙烧时间的延长,半峰宽先减小再趋于不变。此外,不同焙烧温度对半峰宽变化的影响程度略有所不同。400 °C时半峰宽从 12.5 cm⁻¹减小到 10.0 cm⁻¹,减小了 2.5 cm⁻¹。而 500 和 600 °C时,分别减小了 1.8 和 0.9 cm⁻¹,明显小于 400 °C的变化值。这表明 400 °C时,焙烧时间对样品氧缺位的影响要高于 500 和 600 °C。由此可见,无论是焙烧温度还是焙烧时间均对样品表面氧缺位的含量有较大影响。

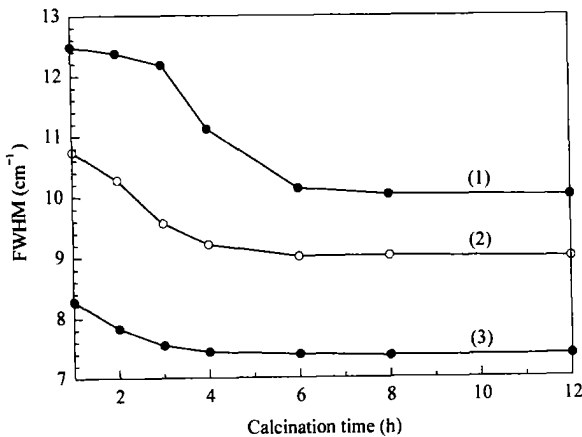


图 5 焙烧条件对催化剂拉曼主峰半峰宽的影响

Fig 5 Effect of calcination conditions on the full width at half maximum (FWHM) of the main Raman peak (~145 cm⁻¹) of the photocatalysts

Calcination temperature, (1) 400 °C, (2) 500 °C, (3) 600 °C

2.3 催化剂的光催化活性及焙烧条件对光催化活性的影响

根据 Ohtani 等^[17]的研究结果,苯酚光催化降解的反应速率可近似表示为 $r = I\Phi[\text{phenol}]_{\text{ad}}k_h/k_r$, 其中 I 表示光照强度(在同一反应器中为固定值), Φ 为光吸收效率, $[\text{phenol}]_{\text{ad}}$ 为苯酚的吸附浓度, k_h 为光生空穴(h^+)的反应速率常数, k_r 为光生空穴(h^+)与光生电子(e^-)的复合速率常数。改变制备条件可以得到不同结构的催化剂,而结构的不同会影响公式中的 Φ , $[\text{phenol}]_{\text{ad}}$, k_h 和 k_r , 进而影响光催化剂的催化性能。文献^[18]表明, Φ 和 $[\text{phenol}]_{\text{ad}}$ 主要受催化剂光吸收性能和比表面积的影响,而 k_h 和 k_r 则分别与催化剂的表面结构和体相结构有密切关系。

图 6 为 BAA-400-3 降解苯酚过程的紫外-可见吸收光谱。随着光照时间的延长,位于 270 nm 处的苯酚特征吸收峰逐渐减弱,光照时间为 2 h 时苯酚降解率为 91%,到 3 h 时已完全降解,这与高效液相色谱测得的结果一致。图 7 表明在仅有光照或仅有催化剂的条件下,苯酚均不能被有效降解,反应 2 h 时苯酚降解率均小于 4%,因而本实验中苯酚光催化降解效率主要由光催化剂的本征特性决定。

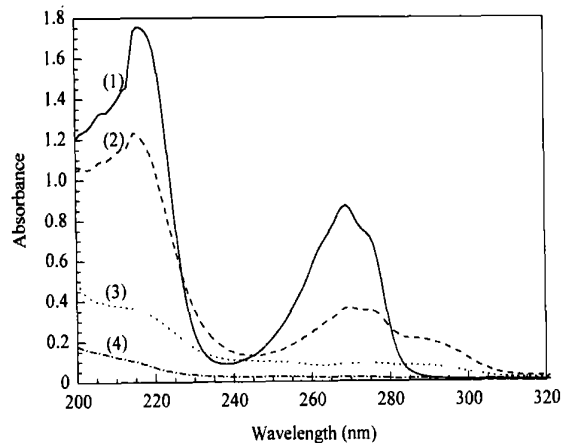


图 6 BAA-400-3 光催化降解苯酚过程的紫外-可见吸收光谱

Fig 6 UV-Vis absorption spectra of the phenol solution as a function of irradiation time in the BAA-400-3 system

(1) Before irradiation, (2) Irradiation for 1 h, (3) Irradiation for 2 h, (4) Irradiation for 3 h

图 8 为不同焙烧温度所制催化剂的活性(光照反应 2 h)。随着焙烧温度的升高,样品的光催化活性逐渐增加,到 400 °C 时达到最高。继续升高焙烧温度则活性逐渐下降,800 °C 时样品的苯酚去除率仅为 25%。紫外-可见漫反射光谱(未示出)表明,除

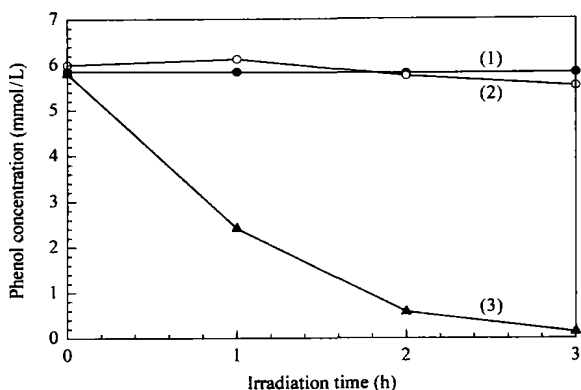


图7 不同条件下苯酚浓度随光照时间的变化曲线

Fig 7 The variations in concentration of phenol under different conditions

- (1) In the presence of BAA-400-3 in the dark
 (2) In the absence of BAA-400-3 under UV irradiation
 (3) In the presence of BAA-400-3 under UV irradiation

700 和 800 °C 焙烧的样品光吸收强度较低外, 其余样品在 254 nm 处的光吸收强度相差不大. 因此可以认为, 焙烧温度低于 700 °C 时各样品的 Φ 基本不变, 可从 $[\text{phenol}]_{\text{ad}}$, k_h 和 k_r 的变化来考虑焙烧条件对催化活性的影响. 焙烧温度较低时 (小于 400 °C), 样品的比表面积较大, 具有较大的 $[\text{phenol}]_{\text{ad}}$ 值, 但其结晶度相对较差, 具有较多的体相缺陷, 使电子-空穴对的复合几率增加, 因而导致 k_r 较大; 同时表面有机物在低温下也很难完全去除, 使得 k_h 也相对不高, 因此光催化活性较低. 焙烧温度高于 400 °C 时, 催化活性明显下降, 究其原因, 一方面是由于比表面积的下使得 $[\text{phenol}]_{\text{ad}}$ 减少, 另一方面应与表面氧缺陷数量的迅速减少而导致 k_h 的减小有关. 焙烧温度高于 700 °C 时, Φ , $[\text{phenol}]_{\text{ad}}$ 和 k_h 同时减小, 从而使催化活性进一步迅速降低.

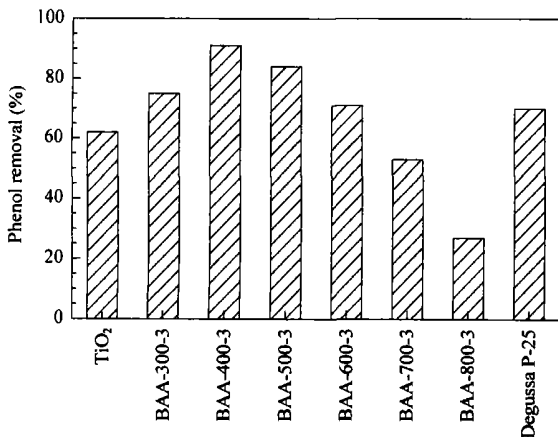


图8 不同催化剂样品的光催化活性

Fig 8 Photocatalytic activity of different catalysts

低温苯甲醇醇解法制备的催化剂经 300, 400 和 500 °C 处理 3 h 后, 其光催化降解苯酚的活性均高于商业 P-25, 显示出较好的光催化性能. 这归结于其较小的晶粒尺寸和极高的比表面积 (影响 $[\text{phenol}]_{\text{ad}}$). 值得说明的是, 一般水溶液体系经水解-沉积法制备的传统 TiO₂ 光催化剂, 在 300 °C 左右的低温焙烧后其光催化活性仍然很低^[9]. 而低温苯甲醇醇解法制备的光催化剂, 未经焙烧时即表现出较高的催化活性, 经 300 °C 低温焙烧后, 其催化活性已基本趋于最佳活性. 这主要是由于该制备方法得到的催化剂, 在未经焙烧时就已经具有较好的锐钛矿型晶相结构, 经 300 °C 焙烧后, 催化剂表面的有机物种已基本去除, 样品结晶度进一步提高, 光催化活性明显增加.

图9 为不同焙烧时间所制备的催化剂的活性 (光照反应 2 h). 焙烧温度为 400 和 500 °C 时, 随着焙烧时间的延长, 样品的光催化活性先升高再降低, 并分别在焙烧 3 和 2 h 时出现最佳值. 而 600 °C 焙烧的样品在开始时即出现活性的最佳值 (1 h 时), 焙烧时间延长则活性迅速下降, 但相对 400 和 500 °C 焙烧的样品而言, 其下降幅度减小. 这表明随焙烧温度增加, 焙烧时间对样品光催化活性的影响逐渐减弱.

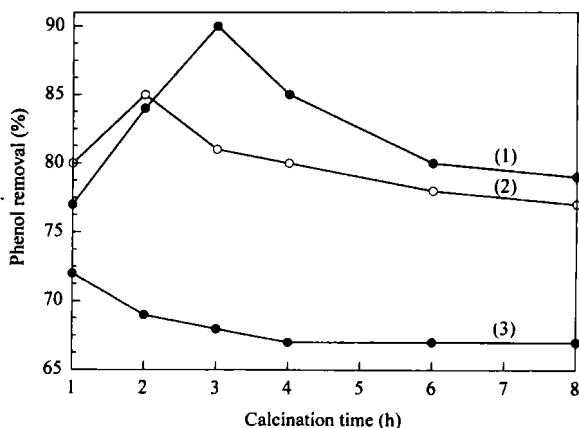


图9 焙烧条件对催化剂光催化活性的影响

Fig 9 Effect of calcination conditions on the photocatalytic activity of the catalysts (reaction for 2 h)

Calcination temperature: (1) 400 °C, (2) 500 °C, (3) 600 °C

从表征结果可以发现, 同一焙烧温度下, 延长焙烧时间对催化剂孔结构和比表面积等结构性影响很小, 各样品的紫外-可见漫反射光谱也基本相似 (未示出), 因而可以认为 $I\Phi[\text{phenol}]_{\text{ad}}$ 的值基本相似, 同样可以从 k_h/k_r 的变化来分析焙烧时间对催

化活性的影响. 对同一温度而言, 随焙烧时间延长, 表面氧缺位浓度逐渐下降, 使得 k_h 逐渐减小, 从而对光催化活性产生负面影响. 但另一方面, 晶体内部的微结构也会因焙烧时间的延长而发生变化, 主要表现在内部微应变的改变. 晶体内部微应变越大则体相缺陷位越多, 光生电子-空穴对的复合几率增加^[8], 即 k_r 增大, 这是造成 TiO₂ 光催化剂活性不高的主要原因. 因而较小的微应变将有利于光催化活性的提高. 从表 1 可以发现, 随焙烧时间延长, 样品晶格微应变逐渐减小, 有利于光催化活性的增加. 由此可见, 焙烧时间同时影响样品的氧缺位和晶格微应变等表面及微结构性质, 而两者对样品光催化活性的影响作用效果相反, 从而使所制备的催化剂随焙烧时间的变化出现活性最佳值.

3 结论

以四氯化钛为前驱体, 采用低温苯甲醇醇解法可直接制备出高活性的纳米晶 TiO₂ 光催化剂, 其平均粒径为 6 nm, 比表面积高达 216 m²/g. 样品经进一步焙烧处理后其光催化活性显著提高. 对不同焙烧温度而言, 晶相结构、比表面积和表面氧缺位的改变是导致样品光催化活性变化的主要因素; 而延长焙烧时间则主要是通过调变样品表面氧缺位和晶体微结构影响其光催化活性. 经 400 °C 焙烧 3 h 的样品具有较高的锐钛矿相结晶度、较大的比表面积和较多的表面氧缺位, 因而具有最佳的光催化活性.

参 考 文 献

- Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J Photochem Photobiol C*, 2000, **1**(1): 1
- 李静谊, 陈春城, 赵进才, 朱怀勇, 丁哲. 中国科学(B 辑)(Li J Y, Chen Ch Ch, Zhao J C, Zhu H Y, Ding Zh. *Sci China (Ser B)*), 2002, **32**(3): 268
- 杨儒, 李敏, 张敬畅, 曹维良, 胡天斗, 张静. 催化学报 (Yang R, Li M, Zhang J Ch, Cao W L, Hu T D, Zhang J. *Chin J Catal*), 2003, **24**(8): 629
- 郑宜, 李旦振, 付贤智. 高等学校化学学报(Zheng Y, Li D Zh, Fu X Zh. *Chem J Chin Univ*), 2001, **22**(3): 443
- 孙静, 高濂, 张青红. 化学学报(Sun J, Gao L, Zhang Q H. *Acta Chim Sin*), 2003, **61**(1): 74
- Kumar K N P, Keizer K, Burggraaf A J, Okubo T, Nagamoto H, Morooka S. *Nature*, 1992, **358**(6381): 48
- Niederberger M, Bard M H, Stucky G D. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(46): 13642
- Li H X, Li G S, Zhu J, Wan Y. *J Mol Catal A*, 2005, **226**(1): 93
- Gunter M M, Ressler T, Bems B, Buscher C, Genger T, Hinrichsen O, Muhler M. *Catal Lett*, 2001, **71**(1-2): 37
- 毛立群, 杨建军, 李庆霖, 党鸿辛, 张治军. 催化学报 (Mao L Q, Yang J J, Li Q L, Dang H X, Zhang Zh J. *Chin J Catal*), 2003, **24**(7): 553
- Yu J G, Yu J C, Ho W K, Jiang Z T. *New J Chem*, 2002, **26**(5): 607
- Yu J C, Yu J G, Ho W K, Zhang L Z. *Chem Commun*, 2001, (19): 1942
- 赵文宽, 方佑龄, 张开诚, 王怡中. 无机材料学报(Zhao W K, Fang Y L, Zhang K Ch, Wang Y Zh. *J Inorg Mater*), 1998, **13**(4): 608
- Trentler T J, Denler T E, Bertone J F, Agrawal A, Colvin V L. *J Am Chem Soc*, 1999, **121**(7): 1613
- Parker J C, Siegel R W. *Appl Phys Lett*, 1990, **57**(9): 943
- Zhang Y H, Chan C K, Porter J F, Guo W. *J Mater Res*, 1998, **13**(9): 2602
- Ohtani B, Kakimoto M, Miyadzu H, Nishimoto S, Kagiya T. *J Phys Chem*, 1988, **92**(20): 5773
- Ohtani B, Ogawa Y, Nishimoto S. *J Phys Chem B*, 1997, **101**(19): 3746
- Li H X, Zhu J, Li G S, Wan Y. *Chem Lett*, 2004, **33**(5): 574

(Ed ChRH)