

# 热液法低温制备锐钛矿型 二氧化钛纳米粉体

张 炜, 王书亮, 张锦彬, 马云庆, 王翠萍, 刘兴军  
( 厦门大学 材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

摘 要: 以钛酸四丁酯为前驱体, 采用热液法在低于 100 的条件下制备了纳米晶  $\text{TiO}_2$  粉体。运用 DSC、XRD 和 HRTEM 对所获得的  $\text{TiO}_2$  粉体进行表征。XRD 结果表明: 所得到的  $\text{TiO}_2$  粉体都是锐钛矿相, 颗粒大小随着热液处理温度 (60~100 ) 的升高而增大, 由 Scherrer 公式计算, 其粒径介于 4.8~6.9 nm。同时, 研究了所获  $\text{TiO}_2$  粉体在紫外光下降解亚甲基蓝的性质。

关键词:  $\text{TiO}_2$ ; 光催化; 亚甲基蓝; 低温; 热液法

## Low- temperature Preparation of Anatase $\text{TiO}_2$ Powders by Hydrothermal Method

ZHANG Wei, WANG Shu- liang, ZHANG Jin- bin, MA Yun- qing,  
WANG Cui- ping, LIU Xing- jun

(Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University,  
Xiamen 361005, China)

Abstract: Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  in the anatase phase has been obtained by hydrothermal method with tetrabutyl titanate below 100 . The synthesized powders were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), X- ray diffraction (XRD), and high resolution transmission electron microscope (HRTEM). XRD results show that the synthesized powders are all anatase. The grain size of the powders increases with the increment of the hydrothermal temperature from 60 degrees to 100 degrees, calculated grain size is from 4.8 to 6.9 nm by Scherrer method. The samples were investigated for the photodegradation properties of methylene blue (MB) solutions exposed to UV light illumination.

Keywords:  $\text{TiO}_2$ ; photocatalysis; methylene blue; low temperature; hydrothermal method

中图分类号: TB34 文献标识码: B 文章编号: 1812- 1918(2007) 05- 0049- 04

## 0 引言

$\text{TiO}_2$  是一种重要的宽禁带半导体光电转换材料, 它有三种晶型, 即金红石、锐钛矿和板钛矿结构, 其中金红石和锐钛矿属四方晶系, 板钛矿属正交晶系。随着纳米粒子的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等特性的发现,

纳米  $\text{TiO}_2$  的一些新奇性能也被揭示出来。纳米  $\text{TiO}_2$  吸收和散射紫外线能力强, 使其成为优良的紫外线屏蔽剂, 可用于防晒护肤品、纤维和涂料等领域; 纳米  $\text{TiO}_2$  的光催化活性高, 在污水处理和抗菌等领域具有重要应用价值; 纳米  $\text{TiO}_2$  还具备光电转换性能, 可作为光电电池材料, 在太阳能转换方面显示巨大的应用潜力; 纳米  $\text{TiO}_2$  与铝粉或云母珠光颜料拼合使用时所产生的奇特颜色效

收稿日期: 2006- 08- 03

应,使其成为新一代高档次的效应颜料,倍受汽车配漆专家的青睐。1993年东京大学教授 Fujishima 和 Honda 提出将 TiO<sub>2</sub> 光催化剂应用于环境净化的建议。同时,由于日本实施了净化空气中的恶臭管理办法,兴起了大气净化、除臭、抗菌、防雾和开发无机抗菌剂的热潮<sup>[1]</sup>。在这样的背景下,TiO<sub>2</sub> 光催化环境净化技术作为高新环保技术,其实用化的研究开发受到广泛重视。

由于纳米 TiO<sub>2</sub> 制备有很多方法,以制备时物质的状态分,有气相法、液相法、固相法(球磨法)。由于固相法本身的局限性(粒径难以小于100nm),所以一般以气相法<sup>[2,3]</sup>和液相法<sup>[4-6]</sup>为主。气相法生产的纳米 TiO<sub>2</sub> 具有化学活性高、单分散性好及可见光透过性好等优点,但利用气相法生产纳米粉体时,需解决粉体的收集和存放问题,其成本非常昂贵,目前仍无法大规模生产。液相法主要是通过溶液之间的反应,然后提纯分离制备纳米粉体,液相法具有粉体粒径大小可控,特别适合制备多组分物质的粉体,成本相对便宜,因此使用范围广泛。热液法是一种简单便捷的低温制备方法,它可以用于非密闭体系,在温度为 100 或低于 100 的常压条件下进行,适合于大面积制备和规模化生产<sup>[7]</sup>。一般来说,热液法不需要额外的热处理来获取所需材料的晶型,它可以通过调节溶液组分、反应温度、压力、溶剂性质、添加剂和老化时间来有效地控制晶粒大小、粒子形态、结晶相和表面化学成分<sup>[8]</sup>。因此,开发工艺易于实现、低温制备 TiO<sub>2</sub> 光催化剂对光催化技术的产业化具有重要的意义。本文报道了钛酸四丁酯在硝酸水溶液中,低于 100 反应合成锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 纳米晶的新方法,并且研究了不同温度下制备的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 纳米晶的光催化性质。

## 1 实验部分

### 1.1 纳米晶TiO<sub>2</sub>的制备方法

通过改进TiO<sub>2</sub>溶胶<sup>[9]</sup>的制备方法,在450 mL去离子水中加入3.3 mL 68%的浓硝酸 AR,广东汕头市西陇化工厂),在强烈搅拌下缓慢滴加37.5mL 钛酸四丁酯 CP,上海试剂公司),水解得到白色悬浮液,分别在60、70、80、90、

100 下继续搅拌,热液处理4 h,然后用去离子水洗,离心分离,将所得的粉体在该热液处理温度下干燥即可以得到纳米晶 TiO<sub>2</sub> 粉体。

### 1.2 表征测试方法

采用德国 Netzsch 公司生产的 DSC 404 C 差示扫描量热分析仪,以 20mL/min 的 Ar 为载气,15 /min 的升温速率,在 30 ~1000 范围内对所制备的粉体进行测试。采用 Philips 公司生产的 Panalytical X'pert 转靶 X-射线衍射仪(CuK 靶,为 0.15406 nm)测试 TiO<sub>2</sub> 粉体样品的晶体结构。采用 Philips 公司制造的 TECNAI F-30 场发射高分辨透射电子显微镜(HRTEM)来测试粉体的颗粒形貌和大小,加速电压为 300 kV。用日本岛津公司制造的 UV-2100 型紫外-可见光光度计测定光催化过程中亚甲基蓝的吸光度变化。

### 1.3 光催化性能的测试

准确称量 0.200 g 80 热液处理的 TiO<sub>2</sub> 粉体,加入到 200 mL(5×10<sup>-5</sup>mol/L)亚甲基蓝溶液中,光照前在暗处搅拌 2 h,使之达到吸附平衡。然后放入自行设计的光催化装置中,液面距离紫外光灯(20 W,特征波长为 253.7 nm)10 cm,用日本 KIMMON 公司 PT-3000 紫外辐照计测得此处的平均紫外辐照强度为 3.0 mW/cm<sup>2</sup>,持续通入纯净空气,以提供光催化反应所需用的氧。光照时搅拌,使 TiO<sub>2</sub> 悬浮,定时取样,离心分离。在波长 665nm 处测定溶液的吸光度,以此计算亚甲基蓝溶液的残余浓度。根据反应物浓度与降解率的关系: $d(\text{降解率}) = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%$  其中 C<sub>0</sub> 为亚甲基蓝初始浓度,就可以直观地反映亚甲基蓝的降解程度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DSC 表征结果

将热液处理 80 的 TiO<sub>2</sub> 粉体样品进行 DSC 分析,所得的结果如图 1。由图 1 可知,对于纯 TiO<sub>2</sub>,112.5 对应一个明显的吸热峰,这是由于样品脱去有机吸附物和吸附水吸热所致<sup>[10]</sup>。243.6 处有一个小的放热峰,这峰对应着有机基团的

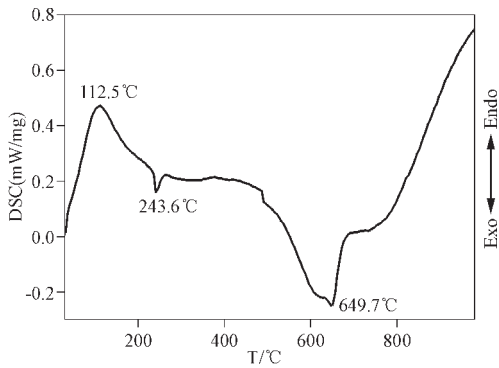
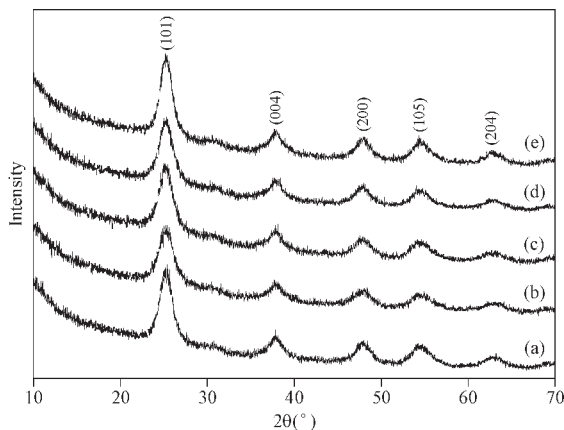


图1 热液处理 80 条件下的 TiO<sub>2</sub> 粉体的 DSC 图

氧化和分解，且此过程伴随着还未结晶的无定形 TiO<sub>2</sub> 转变为锐钛矿型的过程，有一定的热量放出<sup>[11]</sup>。649.7 的放热峰表明了 TiO<sub>2</sub> 从锐钛型向金红石型的转变<sup>[12]</sup>。

### 2.2 XRD 和 HRTEM 分析

图 2 分别列出了不同的热液处理温度下纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体的 XRD 谱图，图 3 是热液处理 80 条件下 TiO<sub>2</sub> 颗粒的高分辨 TEM。从图 2 中可以看出，在温度为 60 ~100 的条件下，TiO<sub>2</sub> 粉体为锐钛矿晶相，衍射峰比较弱，出现明显的宽化现象，结晶度都不高，晶体生长不完整，也可以从图 3 a) TiO<sub>2</sub> 颗粒的高分辨晶格像中得到验证，含有一定的非晶成分，利用液相法制备 TiO<sub>2</sub> 经常含有非晶的 TiO<sub>2</sub> 粒子，这些粒子可能是 Ti(OH)<sub>4</sub>、Ti(OH)<sub>2</sub> 或者 TiO<sub>2</sub> 的水合物（如 TiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O）组成的<sup>[13]</sup>。随着温度的提高，TiO<sub>2</sub> 粒子的衍射峰逐渐锐化，晶化度增大，同时晶粒粒径变大。它们的平



( a ) 60 ( b ) 70 ( c ) 80 ( d ) 90 ; ( e ) 100

图2 不同热液处理温度下的 TiO<sub>2</sub> 粉体 XRD 图谱

均粒径 D 可由锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 最强衍射 (101) 面峰的半高宽 计算得出，应用 Scherrer 公式<sup>[14]</sup>:  $D = k / \cos$ 。式中, k 为比例常数, 等于 0.9;  $\lambda$  为 X 射线波长;  $\Delta 2\theta$  为峰的半高宽 (扣除仪器宽化);  $\theta$  为半衍射角。根据该式可计算得到: 经 60, 70, 80, 90 和 100 热液处理后, 它们的平均粒径分别为 4.8nm, 5.4nm, 5.7nm, 6.4nm 和 6.9nm, 从图 3 b) 中可以估算出 TiO<sub>2</sub> 颗粒大小与 Scherrer 公式计算出来的基本一致。

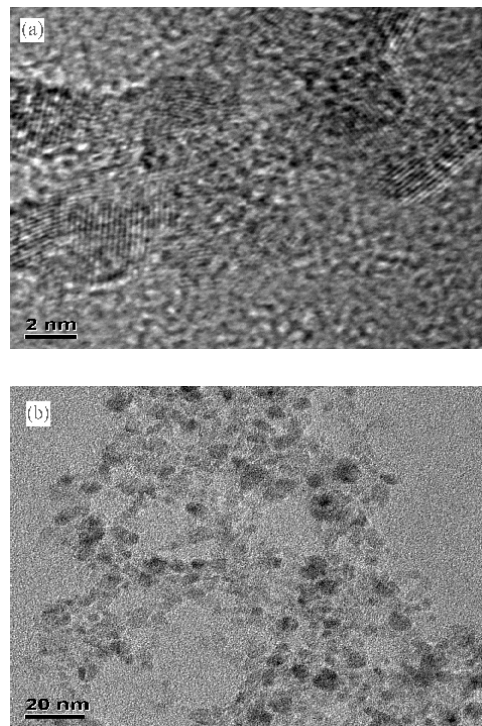


图3 热液处理 80 条件下 TiO<sub>2</sub> 颗粒的高分辨 TEM

### 2.3 TiO<sub>2</sub> 粉体的光催化性能测试

影响纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化降解有机物活性的因素很多, 如光源、有机物的初始浓度、晶粒大小、比表面积、表面吸附及表面态 (如表面羟基、氧空缺) 等<sup>[15]</sup>。亚甲基蓝水溶液在没有催化剂的情况下, 其自身存在一定程度的光分解, 这是因为亚甲基蓝本身是一种光敏化染料, 部分可见光和绝大部分紫外光特别是短紫外光能激发亚甲基蓝的分解<sup>[16][17]</sup>。图 4 中曲线 B 为光氧化过程中亚甲基蓝水溶液吸光度的变化, 在 120 min 内, 亚甲基蓝在紫外光的作用下的自身光分解率到达 21.05%。图 4 中曲线 C 为热液处理 80 条件下所得 TiO<sub>2</sub> 粉体

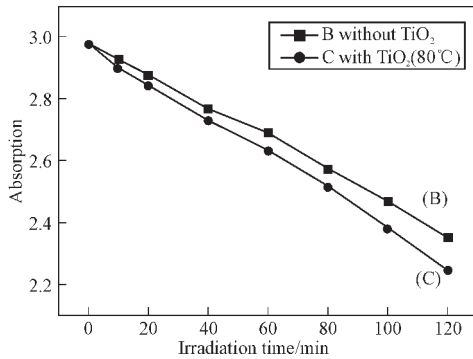


图4 光降解过程中亚甲基蓝水溶液吸光度的变化

光催化过程中亚甲基蓝水溶液吸光度随时间的变化, 在光催化作用 120min 后, 亚甲基蓝溶液在 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的降解率为 24.53%。可以看出, 随着光催化时间的增加, 亚甲基蓝水溶液吸光度都明显地减少, 但加有 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的降解效果较好。

### 3 结语

钛酸四丁酯在硝酸水溶液中, 于 60 ~100 热液处理, 成功合成了锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 纳米晶。所得到的 TiO<sub>2</sub> 粉体都是锐钛矿相, 颗粒大小随着热液处理温度 (60 ~100 ) 的升高而增大, 其粒径介于 4.8~6.9 nm。同时, 所制备 TiO<sub>2</sub> 粉体在紫外光下对亚甲基蓝具有一定的降解能力。

#### 参考文献

[1] 黄汉生. 日本二氧化钛光催化剂环境净化技术开发动向[J]. 现代化工, 1998, 12: 39- 42.  
[2] Kim J S, Kiminori I, Masayuki M, et al. Pretreatment of the Photocatalyst and the Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in the Gas-Phase [J]. Chemosphere, 1999, 38:2969- 2978.  
[3] Rafael M R, Nelson C M. Relationship Between the Formation of Surface Species and Catalyst Deactivation During the Gas -Phase Photo - catalytic Oxidation of Toluene[J]. Catalysis Today, 1998, 40: 353- 365.  
[4] Zhang Y H, Xiong G X, Yao N. Preparation of Titania-based Catalysts for Formaldehyde Photocatalytic Oxidation from TiCl<sub>4</sub> by the Sol- gel Method[J]. Catalysis Today, 2001, 68: 89- 95.  
[5] Zheng Y Q, Shi E W, Cui S X, et al. Hydrothermal

Preparation and Characterization of Brookite- Type TiO<sub>2</sub> Nanocrystallites[J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19: 1445- 1448.  
[6] YU J G, Zhao X J, Du J C, et al. Preparation, Microstructure and Photocatalytic Activity of the Porous TiO<sub>2</sub> Anatase Coating by Sol- gel Processing [J]. Journal of Sol- Gel Science and Technology, 2000, 17: 163- 171.  
[7] 李成玉, 林原, 李学萍, 等.热液法低温制备纳晶 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜电极[J]. 科学通报, 2005 , 50(6):527- 530.  
[8] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2004, 32: 45- 46.  
[9] Xu Q, Anderson M. A. [J]. J. Mater. Res., 1991,6,1073.  
[10] J.G. Yu, X.L. Zhao, Q.N. Zhao. [J]. Thin Solid Films, 2000, 7: 379.  
[11] 邓晓燕, 崔作林, 杜芳林, 等. 纳米二氧化钛的热分析表征[J]. 无机材料学报, 2001, 16(6): 1089- 1093.  
[12] Kaifeng Yu, Jingzhe Zhao, Yumei Tian, et al. Preparation of Nanosized Titanium Dioxide from Titanium N- butoxide Modified with Tartaric Acid and its Influence on the Phase Transformation [J]. Materials Letters, 2005, 59, 3563 - 3566.  
[13] Ohtani B, Ogawa Y, Nishimoto S. Photocatalytic Activity of Amorphous- anatase Mixture of Titanium Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions [J]. J. Phys. Chem B., 1997, 101:3746- 3752.  
[14] Sanjay R. Dhage, Vandana D. Choube, et al. Synthesis of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> at 100 [J]. Materials Letters, 2004,58 :2310- 2313.  
[15] 陈小泉, 古国榜. 以钛氧有机物为前驱物制备具有高光催化活性的纳米二氧化钛晶体[J].催化学报, 2002, 23 (4):312 - 316.  
[16] S.Jain, G.Dangi, J.Vardia, S.C.Ameta. Photocatalytic Reduction of Some Alkali Carbonates in the Presence of Methylene Blue [J]. Int.J.Energy Res.,1999,23:71- 77.  
[17] W.Skuo, P.H.Ho. Solar Photocatalytic Decolorization of Methylene Blue in Water [J]. Chemosphere, 2001,45: 77- 83.

#### 作者简介

张 炜,男,硕士,研究方向为材料物理化学。  
刘兴军 (1962-), 男,教授,从事材料设计系统的研发, 并在此基础上开展金属材料及其复合材料的物理化学、机械和光电性能的研究。