

以硫酸钛为前驱体的简单溶胶-凝胶法合成纳米多孔二氧化钛粉末

张新¹, 吴俊升², 肖葵², 周建龙², 杨仁春³, 李晓刚²

1. 环境保护部核与辐射安全中心, 北京 100082
2. 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083
3. 安徽工程大学生物与化学工程学院, 安徽芜湖 241000

摘要 以无机硫酸钛溶液为前驱体, 甲酰胺为 pH 值调节剂, 本文采用简单溶胶-凝胶法合成纳米多孔的 TiO₂ 粉末。运用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 和氮吸附脱附 (N₂ Adsorption/Desorption) 等方法对合成的 TiO₂ 粉末进行了表征。结果表明, 合成的 TiO₂ 粉末具有高的热稳定性, 450—750℃ 的温度范围内焙烧后为单一的锐钛矿相结构, 且 850℃ 焙烧后主要为锐钛矿相。随着焙烧温度的升高, TiO₂ 粉末的晶粒长大, 比表面积减少。550℃ 焙烧后的 TiO₂ 粉末是由平均晶粒尺寸约为 10nm 的颗粒聚集而成, 其比表面积约为 219.70m²·g⁻¹, 并且具有独特的双孔结构。

关键词 TiO₂; 多孔; 溶胶-凝胶; 无机前驱体

中图分类号 TQ426

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.27.009

Simple Sol-Gel Route for Preparation of Nanosized Porous TiO₂ Powders Using Inorganic Precursor

ZHANG Xin¹, WU Junsheng², XIAO Kui², ZHOU Jianlong², YANG Renchun³, LI Xiaogang²

1. Nuclear and Radiation Safety Center, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100082, China
2. Advanced Materials and Technology Institute, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
3. College of Biological and Chemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China

Abstract The nanosized porous TiO₂ powders were synthesized by using the titanium sulfate solution through a simple sol-gel route, where the formamide was used as the pH adjusting agent. The X-ray diffraction, the scanning electron microscopy, the transmission electron microscopy and the N₂ Adsorption/Desorption were used to analyze the prepared samples. The results show that the prepared TiO₂ powders have a high thermal stability and maintain as a monophasic anatase in cases of calcination from 450°C to 750°C, furthermore, the main crystalline phase remains as that of anatase even at 850°C. The crystalline grains of TiO₂ powders grow larger and the specific surface area is reduced with enhancing the calcination temperature. The microstructure of TiO₂ powders is that of aggregation of nanocrystalline with diameter of approximately 10 nm in case of calcination at 550°C. The specific surface area of the prepared samples is approximately 219.70m²·g⁻¹ after calcinating at 550°C and there is a specific bimodal pore structure in the prepared samples.

Keywords TiO₂; porous; sol-gel; inorganic precursor

0 引言

锐钛矿相和金红石相的 TiO₂ 被广泛的应用在工业上。多孔锐钛矿相的 TiO₂ 由于具有很高的光催化活性在光催化领域广泛使用, 金红石相的 TiO₂ 由于良好的遮光性而作为白色

颜料。作为光催化剂和催化剂载体的 TiO₂ 须具有多孔道和高的比表面积, 并且锐钛矿结构具有更高的催化活性。以往研究中, 采用改性溶胶-凝胶法^[1-2]、水热处理法^[3-4]、超声波诱导法^[5-6]和超临界干燥法^[7-8]等方法成功的合成了多孔高比表面

收稿日期: 2012-07-25; 修回日期: 2012-08-18

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (2006AA05Z306)

作者简介: 张新, 工程师, 研究方向为催化材料、材料腐蚀与防护, 电子信箱: zhang_xina@163.com

积的二氧化钛。Wu 等^[9]用钛酸四异丙酯(TTIP)为前驱体采用超声波诱导法结合超临界干燥法的综合方法成功合成了纳米多孔 TiO₂。Chen 等^[10]结合溶胶-凝胶法、超临界干燥法和热处理法成功合成了具有很高光催化活性的纳米晶 TiO₂ 气溶胶。

在以上成功合成的纳米多孔 TiO₂ 粉末中, 合成原料昂贵、合成条件苛刻且合成过程复杂。例如, 原料为有机钛如钛酸四异丙酯(TTIP)、钛酸丁酯等, 同时如超临界干燥等合成方法要求高温高压。TiO₂ 只有在保持单一的锐钛矿相情况下才能具有很高的催化活性, 而且通过以上方法合成的 TiO₂ 容易向金红石相转变。

本研究运用简单的溶胶-凝胶法合成纳米多孔 TiO₂。合成条件很温和且原料是较廉价的硫酸钛, 甲酰胺作为溶胶体系的 pH 调节剂。合成的 TiO₂ 具有很高的热稳定性、很大的比表面积, 并且在较高的温度焙烧后仍为锐钛矿结构, 可作为光催化剂和催化剂载体。

1 实验

典型的合成流程为将 0.10g 聚乙二醇 400 作为模板剂加入 30mL 0.5mol·L⁻¹ 硫酸钛溶液中, 搅拌 30min。然后, 将 2.00g 甲酰胺加入溶胶体系, 继续搅拌 5min。所得溶胶装入聚四氟密封盒中, 在 40℃ 水浴中老化 72h, 再在 60℃ 干燥箱中干燥 72h, 把所得干胶体在不同温度下焙烧 2h, 焙烧炉升温速度为 1℃·min⁻¹。

X 射线衍射分析在 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶。Supra™ 55 型场发射扫描电镜和 Jeol JEM-2100 型透射电镜研究 TiO₂ 的微观结构。Autosorb 1C 型自动物理/化学吸附仪在 -196℃ 进行液态氮吸附脱附计算比表面积, 用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 方法计算脱附的孔尺寸分布。

2 结果与讨论

图 1 为不同温度焙烧后 TiO₂ 的 XRD 图。在 450—850℃ 焙烧后, 从 XRD 图谱中发现在 2θ=25.32—37.86—48.06 和 53.98° 有很强的特征衍射峰, 根据 JCPDS 卡 86—1157 分析这

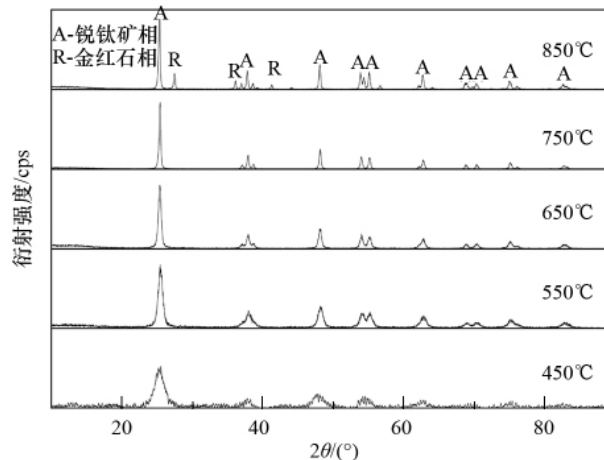


图 1 不同温度焙烧后 TiO₂ 的 XRD 图
Fig. 1 XRD pattern for TiO₂ powders calcinated at different temperatures

些特征衍射峰为锐钛矿相的 TiO₂。在 750℃ 焙烧后, TiO₂ 主要为单一的锐钛矿相, 在 850℃ 焙烧后, 主要还是为锐钛矿相。测试样品中的相组成计算式^[11]为

$$A = \frac{1}{1 + (1.4I(110)_R / I(101)_A)}$$

式中, $I(110)_R$ 为 (110) 面金红石相的衍射强度, $I(101)_A$ 为 (101) 面锐钛矿相的衍射强度。经过计算, 850℃ 焙烧后, 锐钛矿相在整个测试样品中所占比例约为 76.6%。根据 Scherrer 公式计算 450、550、650、750 和 850℃ 焙烧后 TiO₂(101) 面的平均晶粒尺寸分为 7.0、11.4、17.5、29.6 和 32.3nm。从计算结果看, 通过本文路线合成的 TiO₂ 具有很细的晶粒, 具有很高的热稳定性。随着焙烧温度升温, TiO₂ 平均晶粒尺寸变大。

图 2 是 550℃ 焙烧后 TiO₂ 样品的扫描电镜与透射电镜微观形貌。其中, (a) 图为高分辨率场发射扫描电镜微观形貌, 可以看到 TiO₂ 由更细小的颗粒聚集而成同时由于烧结形成多孔结构; (b) 图为透射电镜微观形貌, 可以看出 550℃ 焙烧后 TiO₂ 由平均晶粒尺寸为 10nm 的细小颗粒组成, 其与采用 X 射线衍射的 Scherrer 公式计算结果一致; (c) 图为 TiO₂ 高分辨条纹相, 经测量其条纹间距为 0.357nm, 这与锐钛矿相 TiO₂

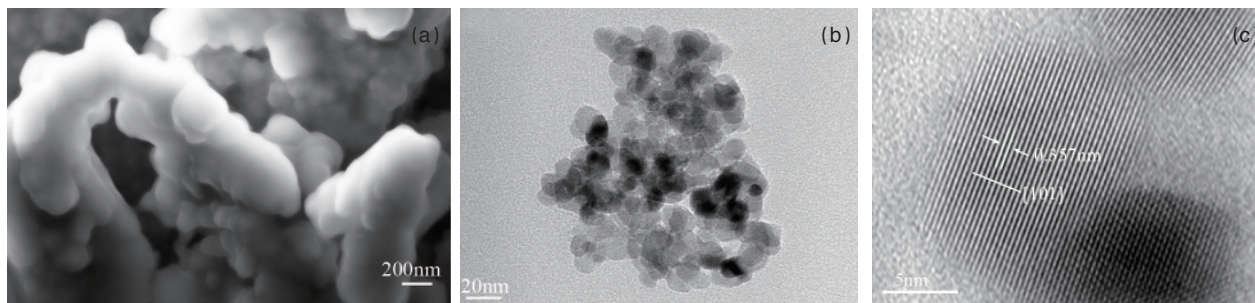


图 2 550℃ 焙烧 TiO₂ 的扫描电镜(a)、透射电镜(b)和高分辨率透射电镜(c)微观形貌
Fig. 2 SEM (a), TEM (b) and HRTEM (c) micrographs of TiO₂ calcinated at 550°C

{101} 晶面族晶面间距相一致,证明观察的试样为锐钛矿的 TiO_2 。

图3为典型的氮吸附/脱附等温线,测试的样品为 550°C 焙烧制得。等温线上有一个明显的 IV 滞后环,说明试样存在介孔结构。所谓介孔是指多孔材料中孔直径集中在 $2\text{--}50\text{nm}$ 范围内。由图3的内嵌图为孔尺寸分布可知,所测试的样品为双峰结构,一个峰值在 3nm 附近,另一个峰值在 12nm 附近;说明样品主要存在两类直径的孔,一类直径约 3nm ,另一类直径约 12nm 。样品的比表面积高达 $219.70\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,但随着焙烧温度的升高其比表面积明显减少,主要原因是由于焙烧温度的升高,其孔道由于烧结而崩塌同时 TiO_2 晶粒长大。

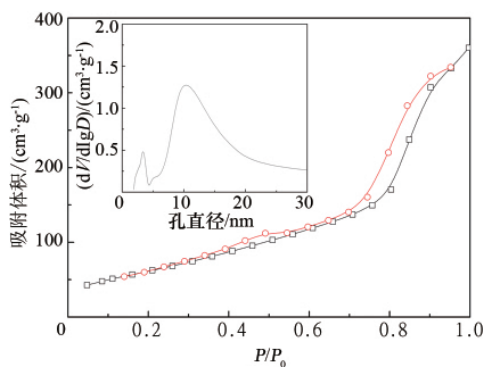


图3 氮吸附/脱附等温线和 BJH 脱附孔分布 (550°C 焙烧所合成的 TiO_2 样品)

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherm and BJH desorption pore size distribution of prepared TiO_2 powders after being calcinated at 550°C

本文合成的 TiO_2 粉末具有很高的热稳定性,主要是以下两方面原因。(1) 以往研究表明^[12], TiO_2 的热稳定性与其晶粒尺寸密切相关。当 TiO_2 的平均晶粒尺寸在 14nm 以下时,在较高的温度锐钛矿相结构比金红石结构的 TiO_2 具有更高的稳定性^[3]。在简单的溶胶-凝胶法合成过程中, TiO_2 的纳米颗粒能通过自组装形成,在不同温度下焙烧而保留下来。通过 X 射线衍射计算的 TiO_2 在 450°C 和 550°C 焙烧后平均晶粒直径约为 7nm 和 11.7nm ,从侧面证明了以前的研究。本研究中,在 750°C 焙烧后,其主要的结构也为锐钛矿相。(2) 胶体中硫酸根离子的作用 (SO_4^{2-})。硫酸根离子会阻碍锐钛矿相结构的转变^[14],阻碍锐钛矿相的生长。到目前为止,其机理还未研究清楚。本文合成路线中,用的是硫酸钛为无机驱体形成胶体,其胶体虽然经过清洗肯定含有硫酸根离子,从而阻碍了锐钛矿相的转变。使本文合成的 TiO_2 在 850°C 高温焙烧后,其主要为锐钛矿结构。

3 结论

具有高热稳定性的纳米多孔 TiO_2 粉末通过简单的溶胶-

凝胶方法,以硫酸钛溶液为前驱体,甲酰胺为体系的 pH 调节剂合成。由于合成的干胶体具有很小的平均晶粒尺寸同时存在着硫酸根离子,在 750°C 焙烧所得的 TiO_2 粉末具有高的热稳定性并且保持为单一的锐钛矿结构。 550°C 焙烧时, TiO_2 平均晶粒直径约为 10nm ,高的比表面积达 $219.70\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 并且有独特的双孔结构。

参考文献 (References)

- [1] Yoo K S, Lee T G, Kim J. Preparation and characterization of mesoporous TiO_2 particles by modified sol-gel method using ionic liquids [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 84(1-3): 211-217.
- [2] Pavasupree S, Suzuki Y, Pivsa-Art S, et al. Preparation and characterization of mesoporous MO_2 (M=Ti, Ce, Zr, and Hf) nanopowders by a modified sol-gel method [J]. *Ceramics International*, 2005, 31(7): 959-963.
- [3] Wang C, Li Q, Wang R D. Synthesis and characterization of mesoporous TiO_2 with anatase wall [J]. *Materials Letters*, 2004, 58(9): 1424-1426.
- [4] Kim D S, Kwak S. The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO_2 with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 323: 110-118.
- [5] Latt K K, Kobayashi T. TiO_2 nanosized powders controlling by ultrasound sol-gel reaction [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 15(4): 484-491.
- [6] Liu Y, Li Y, Wang Y T, et al. Sonochemical synthesis and photocatalytic activity of meso- and macro-porous TiO_2 for oxidation of toluene [J]. *Journal of Hazard Materials*, 2008, 150(1): 153-157.
- [7] Du J M, Liu Z M, Li Z H, et al. Mesoporous TiO_2 with wormlike structure synthesized via interfacial surfactant assisted route [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 83(1-3): 19-24.
- [8] Alonso E, Montequi I, Lucas S, et al. Synthesis of titanium oxide particles in supercritical CO_2 : Effect of operational variables in the characteristics of the final product [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 39(3): 453-461.
- [9] Wu C I, Huang J W, Wen Y L, et al. Preparation of TiO_2 nanoparticles by supercritical carbon dioxide [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(12-13): 1923-1926.
- [10] Chen L, Zhu J, Liu Y M, et al. Photocatalytic activity of epoxide sol-gel derived titania transformed into nanocrystalline aerogel powders by supercritical drying [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*, 2006, 255(1-2): 260-268.
- [11] Spurr R A, Myers H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(5): 760-762.
- [12] Hengerer R, Bolliger B, Erbudak M, et al. Structure and stability of the anatase TiO_2 (101) and (001) surfaces [J]. *Surface Science*, 2000, 460(1-3): 162-169.
- [13] Zhang H Z, Banfield J F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1998, 8(9): 2073-2076.
- [14] Xie H Q, Zhang Q H, Xi T G, et al. Thermal analysis on nanosized TiO_2 prepared by hydrolysis [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 381(1): 45-48.

(责任编辑 朱宇)