

水热沉淀法制备 TiO_2 空心球及光催化性能

贺春晖^{1,2}, 唐建林¹, 肖勇¹, 刘应亮¹

(1. 暨南大学化学系, 广东 广州 510632; 2. 湖南省隆回县万和实验中学, 湖南 隆回 422200)

[摘要] 以碳球为模板, 硫酸钛为钛源, 水作溶剂, 尿素为均一沉淀剂, 通过水热沉淀法制备了 C/TiO_2 核壳结构, 然后在空气中适当温度下煅烧得 TiO_2 空心球。采用 XRD、SEM、TEM、FT-IR 等手段对实验样品进行分析表征。实验发现, 空心球的大小可以通过改变碳球的大小加以调控; 光催化性能测试表明, 影响空心球光催化性能的主要因素是水热温度, 水热时间影响较小。

[关键词] 二氧化钛(TiO_2); 空心球; 水热沉淀法; 碳球模板

[中图分类号] O614.32 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-9965(2009)03-0282-06

Preparation and properties of titania hollow spheres by hydrothermal precipitation method

HE Chun-hui^{1,2}, TANG Jian-lin¹, XIAO Yong¹, LIU Ying-liang¹

(1. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Longhui County Wanhe Experimental School of Hunan Province, Hunan, Longhui 422200, China)

[Abstract] Titania hollow spheres with tunable shell thickness and size have been successfully synthesized by employing carbon spheres as template in subsection hydrothermal precipitation methods. The structure of carbon/titania and titania hollow spheres was characterized by TEM and SEM, the diameter of titania hollow spheres compared to carbon spheres has a bigger shrinkage, no titania fragments were observed after calcined. The shell thickness and size of titania hollow spheres can be readily tuned by altering the concentration of titanium sulfate and the size of carbon spheres. The prepared hollow spheres have better photocatalysis performance.

[Key words] titania; hollow spheres; hydrothermal precipitation method; photocatalysis

二氧化钛(TiO_2)是一种重要的无机功能材料, 具有特殊的光学及催化性能, 可作为光催化剂、传感器材料、杀菌材料、太阳能电池原料、防紫外线材料等, 具有广泛的应用前景^[1]。目前科研人员制备出了各种形态的 TiO_2 材料, 其中空心材料由于具有新颖的物理光电性能, 低密度等性质广泛应用于光子晶体、活性药物的控制性释放、各种填料、催化剂等,

受到人们的广泛关注^[2]。常用的制备方法有模板法^[3]、超声法^[4]、水热法^[5]、层层自组合法^[6]等。其中模板法由于具有大小可控、方法简单等研究的较多^[7]。常用的模板主要集中在 PS ^[8]、 SiO_2 ^[9]等, 其中以 PS 为模板、钛酸四丁酯为钛源目前文献报道较多^[10-11]; 主要原理是利用 PS 或磺化处理的 PS 为模板, 以钛酸四丁酯为钛源, 结合溶胶凝胶法和水解法

[收稿日期] 2009-01-12

[基金项目] 国家自然科学基金项目(50872045, 20671042); 广东省自然科学基金项目(7005918, 05200555, 2006B14801003)

[作者简介] 贺春晖(1963-), 男, 高级教师, 研究方向: 纳米材料。通讯作者: 刘应亮, 教授

先制备出核壳结构,然后在空气中煅烧或有机溶剂中除去PS,得到TiO₂空心球材料.空心球的大小和壳厚度可以通过改变模板大小和钛源浓度及组装次数而加以调控,可以制得纳米至微米级的空心球.SUN Xiao-ning等^[12]以碳球为模板,四氯化钛为钛源利用吸附的方法制备出TiO₂空心球,但受所用碳球的量及表面吸附量的影响,制备的空心球的量很少,以至于没法进一步表征.

本研究利用碳球为模板,硫酸钛为钛源,水作溶剂,尿素为均一沉淀剂,通过水热沉淀法制备了C/TiO₂核壳结构,然后在空气中适当温度下煅烧,简单方便且高产率获得了具有良好光催化性能的TiO₂空心球.

1 实验部分

1.1 实验试剂

葡萄糖(C₆H₁₂O₆·H₂O),分析纯;尿素(H₂NCONH₂),分析纯;硝酸(HNO₃),分析纯,以上均为广州化学试剂厂生产;硫酸钛Ti(SO₄)₂,化学纯,上海润捷试剂有限公司;无水乙醇(EtOH),分析纯,天津市化学试剂一厂.

1.2 模板剂碳球的制备

称取6g葡萄糖搅拌溶于40mL的蒸馏水中,用0.1mol/L的NaOH溶液调节pH值到10~10.5,转入50mL的带有聚四氟乙烯内衬的高压釜中,在程控高温炉中140℃先预处理0.5h,然后在180~160℃水热反应6h,升温速率为2℃/min,自然冷却至室温;将产物倒入500mL烧杯中,加入水和乙醇混合液,超声0.5h,用220nm的滤膜抽滤,滤饼用无水乙醇超声洗涤几次,离心分离.80℃真空干燥4h以上,自然冷却至室温.碳球的表面处理:将碳球超声分散于1:5硝酸溶液中,室温下浸泡10

h,醇洗至中性,80℃真空干燥4h以上,备用.

1.3 C/TiO₂复合物及TiO₂空心球的制备

取0.2g新制备的碳球加入30mL的蒸馏水中,超声0.5h,使碳球分散均匀,依次加入0.75g硫酸钛,低温搅拌溶解;3.75g尿素,玻璃棒搅拌溶解后再超声10min.转入60mL的带内衬的高压釜中,在程控高温炉中分段水热反应;先120℃,4h(升温速率为2℃/min),冷却至50℃,再200℃,12h(升温速率为5℃/min),反应结束pH值为8.5左右,弃去上层清液,沉淀分别用蒸馏水,无水乙醇洗至无SO₄²⁻检出,产物80℃真空干燥4h以上;干燥物在空气中一定温度下煅烧得TiO₂空心球.

1.4 样品的分析表征

用PHILIPS TECNAI-10型透射电子显微镜进行样品形貌表征;用MSALXD-2型X射线粉末衍射仪(XRD)对复合粒子进行物相分析.采用PE Spectrum 2000FT-IR光谱仪分析核壳物及空心球表面吸附物种及表面羟基状况.

2 结果与讨论

2.1 物相(XRD)分析

实验中我们发现,在不同的实验条件下,所有的水热产物不经煅烧都已经生成了很明显的锐钛矿型TiO₂.图1给出了不同水热温度下反应16h及分段水热产物的XRD图.从图中可以看出,相同的反应时间下随着水热温度升高,锐钛矿型TiO₂的(101)晶面变窄,起始升高,说明温度的升高有利于TiO₂晶体的生长.分析分段水热反应产物的XRD图,干燥物的101晶面对应的衍射峰很强,说明经过2次分段水热处理后也生成了很明显的锐钛矿型TiO₂,图中衍射角2θ在25.65°、38.21°、48.39°、54.36°、55.36°、63.06°出现衍射峰,分别对应为锐钛矿型

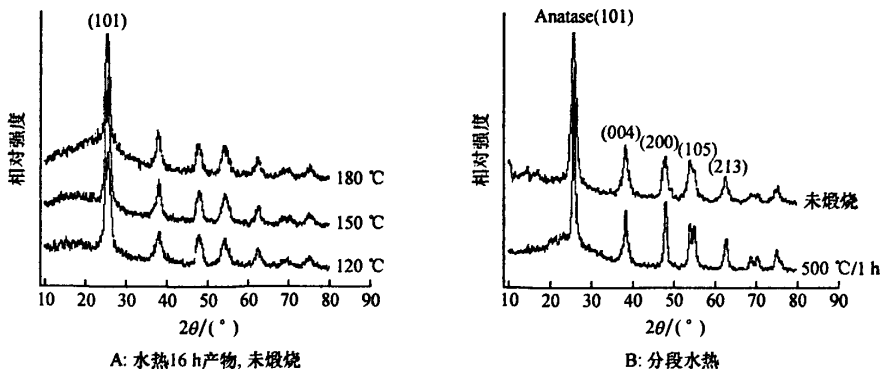


图1 不同实验条件下样品的XRD图

TiO_2 的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(213)晶面,由于锐钛矿型 TiO_2 的壳里面包覆的有模板剂碳球,所以其起始峰较高. 500 °C 煅烧 1 h 的样品其晶型进一步趋向完整,峰形变的尖锐,由图中可以看出在 25.5° 的衍射峰峰形变窄,说明经 500 °C 高温煅烧后其晶粒变大,但仍然全部为锐钛矿型 TiO_2 .

2.2 形貌分析

图 2 为模板碳球的 SEM 图,从图中可以看出碳球大小平均在 800 ~ 1 000 nm,分散性好,没有团聚,表面比较光滑.

图 3 中的 A、B、C 为空气中 500 °C 煅烧 1 h 所得 TiO_2 空心球的 TEM 图,空心球大小在 200 ~ 300 nm,表面比较粗糙,由无数个 TiO_2 纳米粒子构成;壳层大约 30 ~ 40 nm,不是很致密,从图中可见几乎没有破碎;空心球中间有些发灰,可能是部分碳没有完全烧掉所致,这一点可以从图 1 中看出,500 °C 煅

烧 1 h 的样品衍射峰的 101 晶面基峰较高. 相对于模板剂碳球, TiO_2 空心球的直径减小,这是由于在碳球表面沉积的水合二氧化钛 ($\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 比较疏松,随着煅烧温度的升高,碳球被逐渐烧掉,为了维持球形结构,沉积的 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 逐渐收缩导致空心球减小.

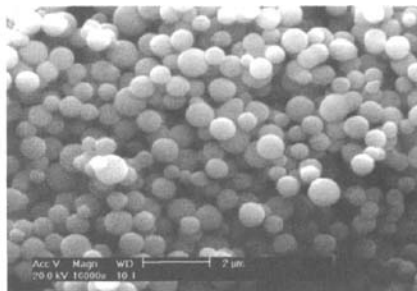


图 2 碳球的 SEM 图

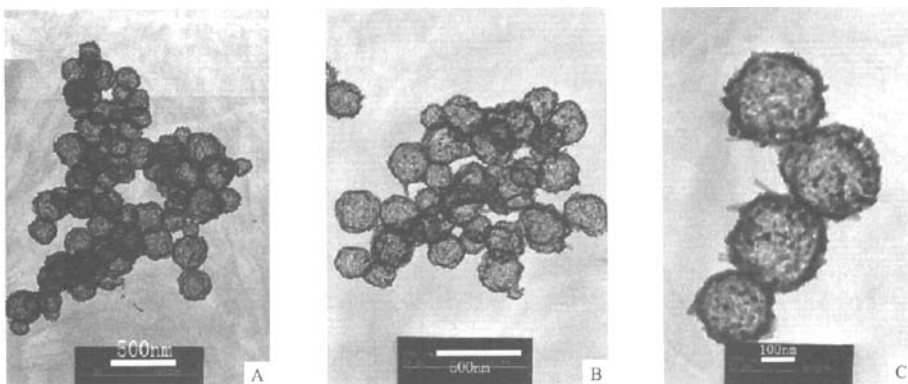


图 3 分段水热所得 TiO_2 空心球(500 °C, 1 h 煅烧)的 TEM 图

2.3 IR 分析

红外光谱作为一种常用的定性手段,在分析样品表面功能基团方面非常有用,通过对比处理前后样品表面基团的变化情况可以确定某种物质的去除情况. 图 4 中 A、B、C、D 分别为模板剂碳球、碳球/ TiO_2 核壳物、 TiO_2 空心球的及三者的组合图. 图 4A 中在 3 446.00 cm^{-1} 出现一个较强的宽峰,一般认为是样品表面吸附水的羟基 ($-\text{OH}$) 的伸缩振动峰, 1 700.96、1 622.02 cm^{-1} 出现较强的锐峰,分别为 $\text{C}=\text{O}$ 双键和 $\text{C}=\text{C}$ 双键的伸缩振动吸收峰,在 2 924.55、2 850.06 及 1 540 ~ 1 380 cm^{-1} 出现吸峰,分别对应的为饱和的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰,在 1 300 ~ 1 000 cm^{-1} 出现两个较明显的峰,为 $\text{C}-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰. 这些峰的出现表明,在水热处理条件葡萄糖发生水解和芳构化,

且碳球表面含有大量的羰基和羟基等功能基团. 4B 图为 C/TiO_2 核壳物,在 1 000 ~ 500 cm^{-1} 出现很强的 $\text{Ti}-\text{O}$ 键的峰,说明水热反应后产生有 TiO_2 ; 煅烧后在 2 000 ~ 1 000 cm^{-1} 处的峰大大减弱,说明碳球大部分已除去,如图 4C 所示. 从图 4D 从我们可以看出煅烧前后样品表面的基团发生明显的变化.

2.4 水热时间和温度的影响及光催化性能评价

(1) 水热时间和温度的影响 为了说明水热时间及温度对 TiO_2 空心球的形貌及性能的影响,设计了实验方案,如表 1 所示.

结果发现水热时间对 TiO_2 空心球的形貌有一定的影响,而水热温度对空心球的光催化性能有重要的影响. 在 85 °C 以上尿素在反应釜中水解,使反应溶液显碱性,促使硫酸钛水解,模板碳球在水热过

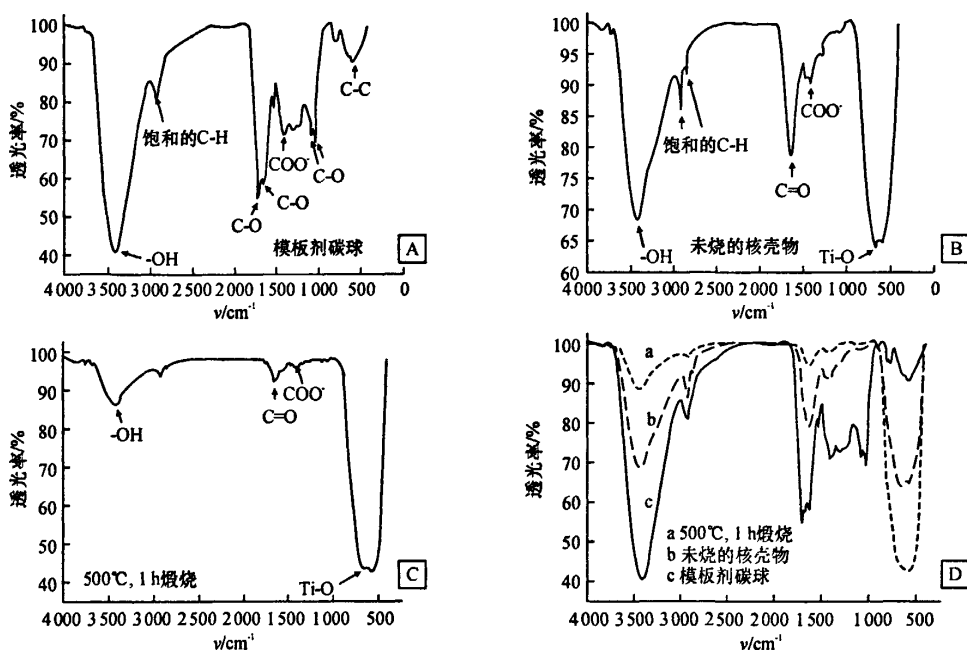


图4 样品的红外光谱

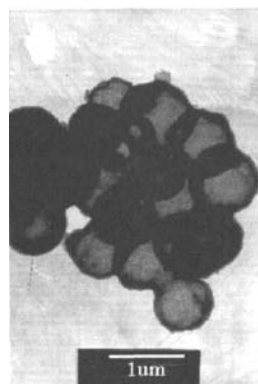
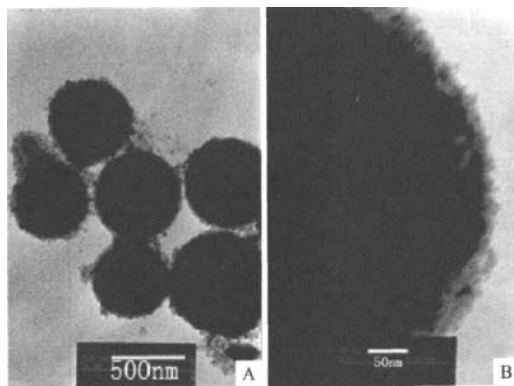
表1 水热反应条件¹⁾

$\theta/^\circ\text{C}$	t/h
120	8,12,16
150	8,12,16
180	12,16
200	12
240	12

1)分段水热时,先 120°C 4 h,再 200°C 12 h

程中起到晶核的作用,水解产生的 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 不稳定分解生成 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉积在碳球表面,在温度较低时水解比较平缓,沉积的 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 比较致密,壳层较厚。

如图5为 120°C , 12 h 水热产物 500°C , 1 h 煅烧物的 TEM 图(所用碳球大小为 $2\ \mu\text{m}$ 左右),空心球大小为 $900\ \text{nm}$ 左右,壳层比较致密,厚度有 $100\ \text{nm}$ 左右。随着水热温度的升高,尿素水解加快,产生大量的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,反应体系压力增大,导致溶液 pH 值增大,进而又促进了硫酸钛的水解,产生的 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 有部分来不及沉积在模板碳球上而产生了 TiO_2 自身沉淀,同时附着在碳球上 TiO_2 的量也减少,使得壳层变薄,由于煅烧过程中 TiO_2 收缩率较大,在高温煅烧下大部分都已破碎。如图6所示为 240°C , 12 h 水热产物的 TEM 图,样品为 C/ TiO_2 核-壳结构(所用碳球大小为 $500 \sim 600\ \text{nm}$),

图5 120°C , 12 h 水热产物干燥后 500°C , 1 h TEM 图图6 240°C , 12 h 水热产物干燥后的 TEM 图

还有部分 TiO_2 的自身沉淀,壳 TiO_2 的厚度不均匀且不致密,平均 20 nm 左右;由于所用模板碳球的粒径较大,这种结构的机械力较差,煅烧过程中出现塌陷破碎,空心球很少。

(2) 光催化性能评价 用 365 W 的高压汞灯模拟紫外光源,用 100 mL 20 mg/L 的罗丹明 B 为降解物考察了 TiO_2 空心球的光催化性能,所用样品为 0.1 g,降解前先在暗处预吸附 30 min,每隔一定时间取一次样,用 T6 新世纪紫外-可见分光光度计测吸光度。降解效果的表征采用罗丹明 B 溶液的脱色率($\eta\%$)表示: $\eta\% = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\%$ 。其中 A_0 为罗丹明 B 溶液最大吸收峰的初始吸光度; A 为罗丹明 B 溶液 t 时刻最大吸收峰的吸光度。

实验中发现在较低的水热反应温度下,样品经煅烧制备的 TiO_2 空心球的光催化性能较差,120 °C 水热反应条件下的干燥物经 450 °C,2 h 煅烧,罗丹明 B 完全降解掉(以完全无色为准)需要约 2.5 h,如图 7A 所示,8 h 和 16 h 的基本相同;而同样条件

下,150 °C 需要约 2 h,由图 7B 可以看出水热时间对空心球的光催化性能基本没有影响。图 7C 是水热温度为 180 °C,干燥物经 650 °C 煅烧 2 h 所得样品的光催化性能示意图,水热 16 h 的干燥物经过 650 °C 煅烧 2 h 的样品 60 min 就接近 100%。实验中还发现水热温度达到 200 °C 时,其煅烧物的光催化性能基本不在变化,如图 7D 所示,相同水热时间和煅烧温度下,水热温度 200 °C 比 240 °C 的光催化性能要好,但总的时间都约为 60 min。由以上分析可以看出,水热时间对样品的光催化性能影响较小,主要的影响因素是反应温度。

为了得到较好的 TiO_2 空心球的形貌和光催化性能,实验设计了分段水热沉淀法来制备 TiO_2 空心球。如图 3 所示,空心球形貌较好,基本没有自身沉淀。图 8 为分段水热产物经处理后所得空心球的光催化性能图。由图可见制备的 TiO_2 空心球有较好的光催化性能,60 min 内罗丹明 B 的降解率接近 100%。

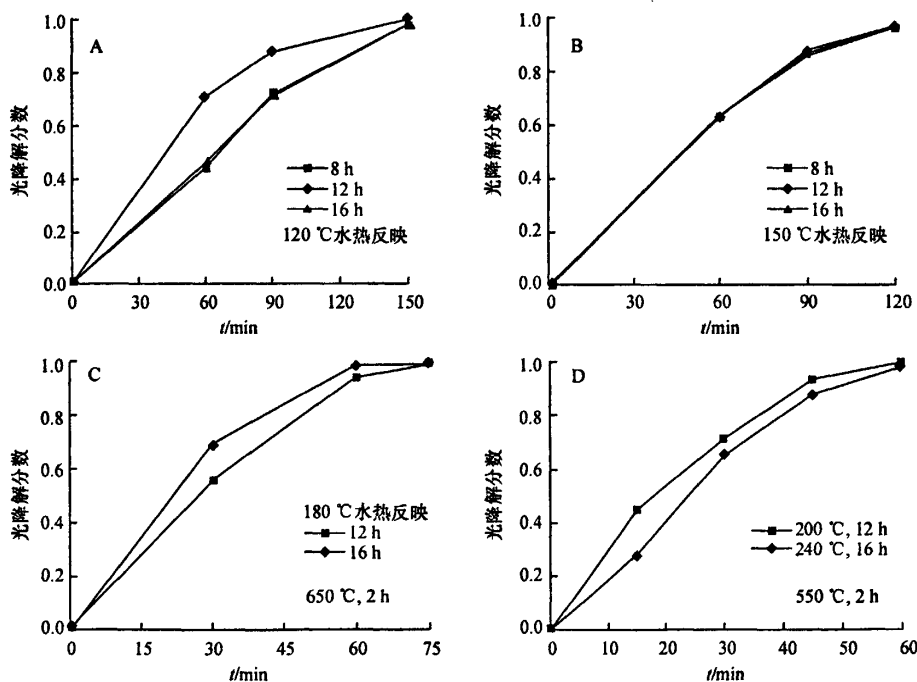


图 7 不同实验条件下得到的 TiO_2 空心球的光催化性能比较(A、B 样品经过 450 °C,2 h 煅烧)

3 结论

(1) 以碳球为模板,硫酸钛为钛源,水作溶剂,尿素为均一沉淀剂,通过水热沉淀法制备了 C/ TiO_2

核壳结构,然后在空气中适当温度下煅烧得 TiO_2 空心球。

(2) 影响空心球的光催化性能主要因素是水热温度,水热时间影响较小。

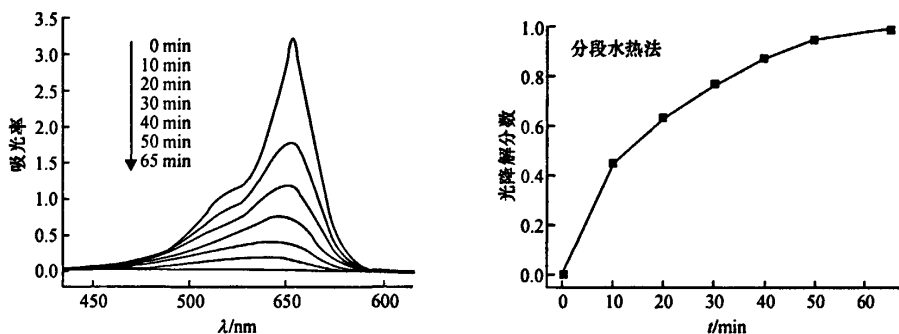


图8 分段水热产物经 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h 后所得空心球的光催化性能图

(3) 分段水热法制备的 TiO_2 空心球的形态较好, 空心球大小为 $200\sim 300\text{ nm}$, 球壳由 TiO_2 的小颗粒构成, 厚度为 $30\sim 40\text{ nm}$. 其大小和壳层厚度可控, 分别受模板剂碳球和硫酸钛的浓度影响; 光催化测试表明这种方法制备 TiO_2 空心球在降解有机物方面有良好的光催化性能.

[参考文献]

- [1] XU Xiang-ling, ASHER S A. Synthesis and utilization of monodisperse hollow polymeric particles in photonic crystals [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126:7940 - 7945.
- [2] WANG Yu-liang, CAI Lu, XIA You-nan. Monodisperse spherical colloids of Pb and their use as chemical templates to produce hollow particles [J]. *Adv Mater*, 2005, 17(4):473 - 477.
- [3] KENICHI N, AKHMAD S, OKTAVIANO H S. Photocatalytic activity of titania hollows: Photodecomposition of methylene blue as a target molecule [J]. *Cataly Commun*, 2007, 8:755 - 759.
- [4] ZHU Jun-jie, XU Shu, WANG Hui, et al. Sonochemical synthesis of CdSe hollow spherical assemblies via an in-situ template route [J]. *Adv Mater*, 2003, 15:156 - 160.
- [5] GUO Chang-Wen, CAO Yong, FAN Kang-Nian, et al. Fabrication of mesoporous core-shell structured titania microspheres with hollow interiors [J]. *Chem Comm*, 2003:700 - 701.
- [6] CARUSO F, SPASOVA M, SUSHA A, et al. Magnetic

nanocomposite particles and hollow spheres constructed by a sequential layering approach [J]. *Chem Mater*, 2001, 13: 109 - 116.

- [7] HU Zheng-shui, SONG Cai-xia, WANG De-bao, et al. Preparation and characterization of silver/ TiO_2 composite hollow spheres [J]. *J Coll Inter Sci*, 2004, 272:340 - 344.
- [8] CHI Yuan-bin, ZHU Yong-zheng, CAO Yan-ling, et al. Synthesis and photonic band calculations of NCP face-centered cubic photonic crystals of TiO_2 hollow spheres [J]. *J Coll Inter Sci*, 2007, 306:133 - 136.
- [9] LIU Gui-xia, HONG Guang-yan. Synthesis of $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$:Eu core-shell materials and hollow spheres [J]. *J Solid State Chem*, 2005, 178:1647 - 1651.
- [10] LU Yun-feng, YANG Zhen-zhong, MU Yang, et al. General synthetic route toward functional hollow spheres with double-shelled structures [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44:6727 - 6730.
- [11] ZHONG Zi-yi, YIN Ya-dong, GATES B, et al. Preparation of mesoscale hollow spheres of TiO_2 and SnO_2 by templating against crystalline arrays of polystyrene beads [J]. *Adv Mater*, 2000, 12:206 - 209.
- [12] SUN Xiao-ming, LIU Jun-feng, LI Ya-dong. Use of carbonaceous polysaccharide microspheres as templates for fabricating metal oxide hollow spheres [J]. *Chem Eur J*, 2006, 12:2039 - 2047.

[责任编辑:黄建军]