

乙二醇溶剂中纳米 TiO_2 的制备*

陈 松

(盐城工学院 化学工程系 江苏 盐城 224003)

摘 要 利用化学沉淀法,以乙二醇作为溶剂,氢氧化钠、四氯化钛为原料,在非水体系中,制备纳米级氧化钛。用 FT-IR、XRD、TEM 研究中间粒子和纳米粒子的晶体结构,证明中间粒子表面有有机物包覆,在 500 ℃ 的高温下煅烧,得到纳米 TiO_2 粒子平均粒径为(17 nm)。通过光催化降解苯酚实验,证明其具有较好的光催化性能。

关键词 乙二醇;四氯化钛;纳米二氧化钛;光催化

中图分类号 TQ413

文献标识码 A

文章编号 1671-532X(2003)04-0040-03

纳米 TiO_2 由于其特有的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、量子隧道效应等,使其拥有完全不同于常规材料的光学性能、力学性能、热学性能、磁学性能、化学性能等特殊性能。在精细陶瓷、屏蔽紫外线、半导体材料、光催化材料等方面具有广泛应用,近年来倍受人们关注,并成为纳米材料领域研究的热点^[1~2]。纳米 TiO_2 的制备方法有物理法和化学法,而化学法更为重要,溶胶凝胶法^[3]、水热法^[4]、沉淀法^[5]等是几种常用的方法。然而纳米材料由于粒子小,易于团聚,使其在应用时的性能往往由于运输存储等环节的时间限制,与最初制备时有很大的不同。科研工作者在寻找不同的表面处理改性方法以解决这个难题。本研究在解决上述问题的思路另辟蹊径,以制备和表面处理一步法制得表面覆盖有机物的非晶态的二氧化钛纳米粒子的中间粒子,如偏钛酸,而后续处理则可根据应用上的不同需要而采取不同的处理方法(主要是煅烧,由使用者自己使用前处理),满足各种少量、特殊的使用要求。同时,以该法制备的粒子进行光催化降解有机物的研究,以证明其实际的意义和可操作性。

1 实验

1.1 仪器与药品

JB-2 型定时恒温磁力搅拌器(上海雷磁新泾仪器有限公司),离心机(北京医用离心机厂制造),箱式电炉 KSW-4D-1(东台电器厂),紫外可见分光光度计(756 型),石英亚沸高纯水蒸馏器(SY2-A 型),傅立叶变换红外分光光度计(尼高力),X 射线衍射仪 1810(丹东北洋电子厂),透射电子显微镜 JEM-100(日本 JEOL 公司),其它仪器:烧杯、三颈瓶、容量瓶、玻璃棒、温度计、电炉、冷凝管等。

氢氧化钠 AR(中联试剂精细化学品有限公司),四氯化钛 AR(金山县化工厂),乙二醇 AR(无锡市亚盛化工有限公司)。

1.2 实验步骤

纳米 TiO_2 的制备:

在干燥清洁的三颈瓶中,加入 2 mol/L 氢氧化钠的乙二醇溶液,开动增力电动搅拌器,在搅拌的情况下加入 2 mol/L 四氯化钛的乙二醇溶液,装上回流冷凝器装置和温度计,用油浴进行加热,在 190 ℃ 下反应 2 h,密闭静置陈化 10 h。将陈化后的反应产物进行离心分离,用二次水洗涤至无 Cl^- ,在 120 ℃ 下烘干,煅烧,研磨,表征。

用傅立叶变换红外分光光度计测定样品煅烧前后的红外光谱(扫描范围 400~4000 cm^{-1}),用 XRD 分析晶体结构及粒子大小($\text{Cu}, \text{K}\alpha$ 扫描速度

* 收稿日期 2003-08-30

[基金项目] 盐城工学院基金资助(ZK2002015)。

作者简介:陈松(1966-),男,江苏射阳人,讲师,主要从事基础化学和电化学方面的教学和科研工作。

0.1%/s),用TEM观察粒子的形貌及粒径。

光催化实验:将苯酚溶于蒸馏水中配置成浓度为 1.35×10^{-3} mol/L 的稀溶液作为原液,再向其中加入纳米 TiO₂,配置成含量分别为 0.2 g/L 和 0.5 g/L 纳米 TiO₂ 悬浮液,在紫外光照射下,通氧气于其中,每隔一小时,取样品 20 ml,进行离心分离后对取出的样品稀释 20 倍,用紫外可见分光光度计测定其 270 nm 处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱图分析

2.1.1 未煅烧样品的红外光谱图(如图1)

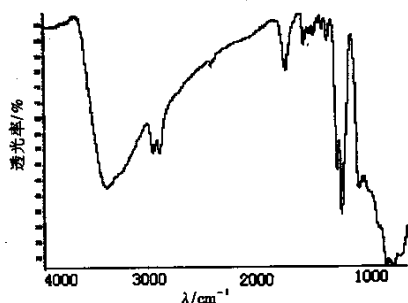


图1 未煅烧样品的红外光谱图

Fig.1 FT-IR profile of sample not calcined

由于未煅烧的氧化钛物质中含有钛氧单键和钛氧双键,在红外谱图中有较宽的钛氧特征峰区域。红外光谱图中有波数 —OH 和波数 —C—O—C— 特征峰,说明表面包覆有机物。在制备反应时,有一部分粒子晶化,催化能力增强,对乙二醇的分子间脱水缩合起了催化作用。同时晶体表面羟基的存在与乙二醇羟基结合,使乙二醇烷氧基跟四价钛离子形成化学键。同时粒子表面对非化学键的缩合物产生物理吸附,粒子表面通过物理和化学吸附进行了包裹,使粒子形成与表面处理一步实现。因此,可使其免受外界因素影响而使颗粒变大。

2.1.2 煅烧后样品的红外光谱图(如图2)

500℃ 3h 煅烧后的红外光谱图中出现了氧化钛的特征峰。图中—C—OH,—OH,—C—O—C—峰已消失,说明了高温煅烧后氧化钛表面的有机覆层已被分解。样品经5次离心洗涤吸附物没有被洗去,而有机物在高温时分解,进一步证明表面吸附的事实。

2.2 XRD 衍射谱图分析

万方数据

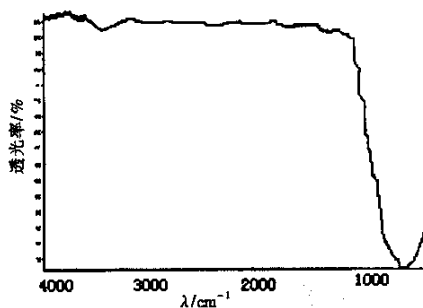


图2 煅烧后样品的红外光谱图

Fig.2 FT-IR profile of nano TiO₂ sample calcined at 500 °C

2.2.1 未煅烧样品的XRD衍射谱图

从图谱看,未煅烧的样品的XRD衍射谱图基本上没有衍射峰,说明是非晶态中间产物,如偏钛酸等。



图3 未煅烧样品的XRD衍射谱图

Fig.3 XRD profile of sample not calcined

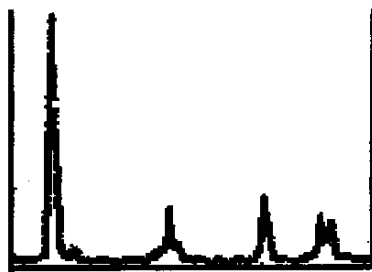


图4 煅烧样品的XRD衍射谱图

Fig.4 XRD profile of nano TiO₂ sample calcined at 500 °C

2.2.2 煅烧样品的XRD衍射谱图

将500℃煅烧后的粉末通过X射线衍射仪进行表征,通过谱图可以发现图中存在D为: 0.35311 nm、0.23896 nm、0.18990 nm、0.17026 nm、0.16717 nm 氧化钛的特征值,由此可判断所得产物中为二氧化钛。由谢乐公式计算其平均粒径得 $d = 17$ nm,由计算结果得出产物二氧化钛粒径已达到纳米级要求。

由此可见,反应中产生的是一种表面被有机

物包裹的非晶态中间产物,如偏钛酸等,该中间产物由于有机物包裹而不易团聚,而煅烧后分解为纳米二氧化钛。

2.3 TEM 形貌及粒径分析

将 500℃ 煅烧后的纳米氧化钛进行 TEM 分析,从样品的 TEM 照片看,粒子呈球形,分散性较好,粒径为 20nm 左右,分布较窄。

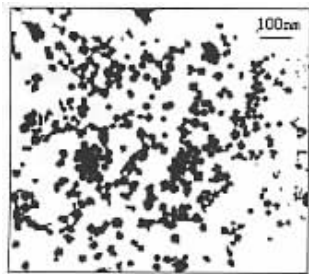


图 5 纳米 TiO₂ 样品的 TEM 照片

Fig.5 TEM photograph of nano TiO₂ sample

2.4 光催化降解苯酚的实验分析

由曲线可以看出,纳米氧化钛具有光催化活性,对苯酚的降解起了催化作用,经过 5 h 分别使

苯酚降解 76% 和 88%,并且随纳米氧化钛用量的增加降解速度加快。

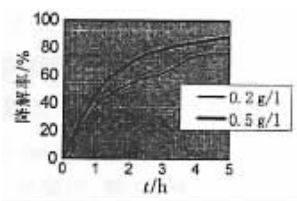


图 6 纳米 TiO₂ 光催化降解苯酚的效果

Fig.6 photocatalytic effectivity of nano TiO₂ by degrading phenol

3 结论

以乙二醇作为溶剂,氢氧化钠、四氯化钛为原料,在非水体系中,可以一步法制得表面覆盖有有机物的非晶态的二氧化钛纳米粒子的中间粒子,该有机物对减少粒子团聚会有积极的作用。中间粒子经煅烧后分解为纳米二氧化钛,粒径 17 nm,该粒子具有光催化活性,对苯酚具有较好的降解效果,说明本文的方法是可行的。

参考文献:

- [1] 张立德,牟季美.纳米材料和纳米结构[M].北京:科学出版社,2001.
- [2] 张志,崔作林.纳米技术与纳米材料[M].北京:国防工业出版社,2000.
- [3] Terabe K, Kato K. Microstructure and crystallization behavior Of TiO₂ precursor prepared by the sol-gel method using metal Alkoxide[J]. J Mater. Sci. 1994, 29(6):1617-1622.
- [4] 高恩勤,张莉,杨迈之,等.水热法合成纳米 TiO₂ 及其在 Gratzel 电池中的应用[J].物理化学学报,2001,17(2):177-180.
- [5] 姚超,朱毅青,成庆堂,等.纳米级二氧化钛粉体的制备和发展趋势[J].现代化工,2000,20(7):20-23.

Nano - TiO₂ Particles is Prepared in the Solvent of Ethylene Glycol

CHEN Song

(Department of Chemical Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract Nano TiO₂ is synthesized by using sodium hydrate and titanate chloride as materials in the solvent of ethylene glycol in this paper. The structure of particles is studied by FT-IR, XRD, TEM. It was proved that the surface of the mid-particle was wrapped with organic substance and became nano TiO₂ after calcined at 500 °C. It was proved to have photocatalytic property by degrading phenol.

Keywords Ethylene Glycol; TiCl₄; Nano TiO₂; Photocatalytic