

## 二氧化钛的尺寸与光催化活性的关系\*

孙奉玉 吴 鸣\*\* 李文钊 李新勇 顾婉贞 王复东

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

**提 要** 采用溶胶-凝胶法控制制备了晶粒尺寸从 10 nm 到 80 nm 的二氧化钛纳米半导体。用光催化降解苯酚作为模型反应, 结合 XRD, DRS, FS 等表征手段, 研究了纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备条件与其晶粒尺寸和相结构的关系, 探讨了纳米 TiO<sub>2</sub> 尺寸效应对其光催化活性的影响。发现当晶粒尺寸小于 16 nm 时, 二氧化钛半导体具有了明显的尺寸量子效应。尺寸量子效应对提高 TiO<sub>2</sub> 光催化降解苯酚的催化活性起了极为重要的作用。

**关键词** 二氧化钛, 晶粒尺寸, 尺寸量子效应, 苯酚, 光催化, 降解

**分类号** O 643/X5

在光催化消除环境污染中 TiO<sub>2</sub> 被认为是很有希望的光催化剂。我们曾探讨了 TiO<sub>2</sub> 光催化中的表面效应问题并认为表面效应在光催化中具有重要的作用<sup>[1]</sup>。近年来陆续发现的微粒尺寸效应特别是纳米半导体的尺寸量子效应引起了学术界的广泛关注, 成为相关研究工作的一个热点。由于存在尺寸效应, 半导体纳米超细微粒产生了一些与块体半导体不同的新的物理化学特性。理论上, 超细微粒的尺寸量子效应会导致其吸收光谱的吸收带边蓝移和半导体催化剂光催化活性的提高。实验结果也表明, TiO<sub>2</sub> 的尺寸量子效应对光催化活性具有正效应<sup>[2,3]</sup>, 但另一些结果则表明, TiO<sub>2</sub> 的尺寸的减小对光催化活性产生负效应<sup>[4,5]</sup>。Kornmann 等<sup>[6]</sup>通过吸收光谱观察到粒径小于 3 nm 的 TiO<sub>2</sub> 胶体具有尺寸量子效应, 而 Serpone 等<sup>[7]</sup>认为粒径大于 2nm 的 TiO<sub>2</sub> 胶体没有尺寸量子效应。

本工作采用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 催化剂, 用光催化降解苯酚作为模型反应, 结合 XRD, DRS, FS 等表征手段, 研究了纳米 TiO<sub>2</sub> 的晶粒尺寸对光催化活性的影响, 揭示了有关作用规律。

### 1 实验部分

**1.1 二氧化钛纳米粒子的制备** 室温下将 50 ml 的 Ti(OBu)<sub>4</sub> (C. P.) 于剧烈搅拌下缓慢滴加到 200 ml 无水 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (A. R.) 中, 经过 15~20 min 的搅拌, 得到均匀透明的溶液 (1)。将 0.8 ml HNO<sub>3</sub> (A. R.) 于剧烈搅拌下缓慢滴加到 10 ml H<sub>2</sub>O (经二次蒸馏) 和 30 ml 无水 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (A. R.) 配成的溶液中, 得到溶液 (2)。再于剧烈搅拌下将溶液 (1) 缓慢滴加到溶液 (2), 约 30 min 滴完, 得到均匀透明的溶胶, 继续搅拌, 得到透明的湿凝胶。湿凝胶经三天自然干燥, 得到半透明干凝胶。干凝胶分别经不同温度 (373~1073 K) 恒温焙烧 3 h, 得到不同晶粒尺寸的纳米 TiO<sub>2</sub> 微粒。

**1.2 催化剂的表征** X 射线衍射 (XRD) 实验用日本产 Rigaku D/MAX-rb 型 X 射线衍射仪 (CuK $\alpha$ , 0.15418 nm)。将 TiO<sub>2</sub> 样品在 3 MPa 压力下制成圆片, 在装有积分球的日本产 HITACHI 200-10 型紫外-可见分光光度计上进行漫反射光谱 (DRS) 测量。标准氧化镁作参比。用上面相同的方法将 TiO<sub>2</sub> 样品制成圆片, 用日本产 HITACHI MPF-4 型荧光光谱仪进行荧

收稿日期: 1997-07-03 孙奉玉: 男, 1971 年生, 硕士, 助教。现在大连理工大学化工学院工作。

\* 国家自然科学基金资助项目 (批准号 29473131) 和中国科学院“九五”重大项目资助。

\*\* 通讯联系人。

光光谱(FS)测量 狭缝宽度 10 nm, 倍增电压 700 V.

**1.3 光催化反应** 实验方法和光催化反应器同文献[1]类似 本实验用 0.01 g/L 的苯酚 100 mL;  $\text{TiO}_2$  用量 0.200~0.258 g 由于经不同温度焙烧的催化剂中非  $\text{TiO}_2$  成分(水、残余有机物或碳)除去程度不同,为了使所用的各个催化剂中实际  $\text{TiO}_2$  的摩尔数量一致,我们称量了各个催化剂样品焙烧前后的质量,计算出焙烧后的质量剩余百分率,据此可算出  $\text{TiO}_2$  催化剂的实际需用量,结果见表 1. 所配成的苯酚- $\text{TiO}_2$  悬浊液在反应前经超声分散 10 min 本实验全部苯酚剩余百分率数据取自光照 20 min 的反应悬浊液

## 2 结果与讨论

**2.1 XRD** XRD 测试结果表明,焙烧温度低于 523 K 时,  $\text{TiO}_2$  样品为非晶态结构 焙烧温度高于 523 K 的  $\text{TiO}_2$  样品的相结构和晶粒尺寸的 XRD 测试结果列于表 2 523K 焙烧的  $\text{TiO}_2$  样品为锐钛矿结构 随焙烧温度升高,  $\text{TiO}_2$  样品的晶粒逐渐长大 当焙烧温度为 823K 时,开始发生晶型转变,出现金红石相 当热处理温度达到 1073 K 时,  $\text{TiO}_2$  样品完全转变为金红石结构

**2.2 DRS** 图 1 给出了不同温度下焙烧的  $\text{TiO}_2$  样品的 DRS 谱图 由图可见,所有样品都有明显的吸收带边,说明它们都具有半导体特性,虽然 T10 和 T20 样品为非晶态结构(晶化程度很低). 从总体上看,样品的吸收带边随焙烧温度的升高和晶粒尺寸的增大,发生了光谱吸收带边的红移

光谱吸收带边位置可由吸收带边上升的拐点来确定,而拐点则可通过其导数谱来确定(见图 2).  $\text{TiO}_2$  样品的吸收带边与晶粒尺寸的关系示于图 3 很明显,由图 2、图 3 可知,随焙烧温度的升高,晶粒尺寸增大,吸收带边位置红移. 从焙烧温度的角度看,在焙烧温度高于 773 K 时,晶粒尺寸增量和吸收带边红移量都较大,773 K 以下时,变化比较平缓 例如,对 T30 和

表 1 催化剂的用量

Sample	$T/\text{K}$	$\eta/\%$	$m/\text{g}$
T20	473	0.693	0.224
T25	523	0.650	0.210
T30	573	0.643	0.207
T40	673	0.641	0.207
T50	773	0.638	0.206
T60	873	0.625	0.202
T70	973	0.620	0.200
T80	1073	0.620	0.200

$T$  — Calcination temperature;  $\eta$  — Percentage of the mass of the  $\text{TiO}_2$  samples left after calcination;  $m$  — Amount of  $\text{TiO}_2$  catalyst practically used

表 2  $\text{TiO}_2$  相结构和晶粒尺寸与焙烧温度的关系

Table 2 Relation between crystalline phase and crystallite size of  $\text{TiO}_2$  samples and calcination temperature

Sample	$T/\text{K}$	Crystalline phase	Crystallite size (nm)
T10	273	Amorphous	—
T15	323	Amorphous	—
T25	523	Anatase	10.8
T30	573	Anatase	12.9
T40	673	Anatase	14.9
T50	773	Anatase	18.7
T55	823	Anatase, Rutile	28.1
T60	873	Anatase, Rutile	31.3
T70	973	Anatase, Rutile	56.3
T80	1073	Rutile	81.7

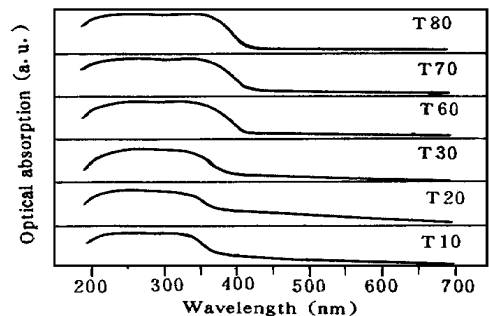


图 1 不同温度焙烧的  $\text{TiO}_2$  样品的 DRS 图

Fig 1 Diffuse reflection spectra of  $\text{TiO}_2$  samples calcined at different temperatures

T50 两个样品, 晶粒尺寸相差 5.8 nm, 光谱吸收带边位置相差约 12 nm; 对 T50 和 T70 两个样品, 晶粒尺寸相差 37.6 nm, 光谱吸收带边位置相差约 30 nm. 然而, 从晶粒尺寸和吸收带边位移角度看, 情况恰好相反. 在焙烧温度低于 773 K 时, 单位晶粒尺寸变化造成光谱吸收带边位移为 2.07 nm, 在焙烧温度高于 773 K 时, 单位晶粒尺寸变化造成光谱吸收带边位移为 0.09 nm. 这种现象可由尺寸量子效应的有关理论得到解释

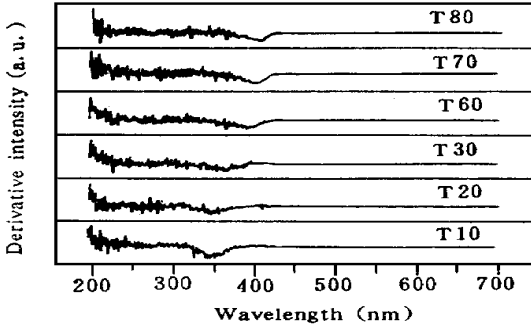


图 2 DRS 谱图导数分析

Fig 2 Derivative analysis of DRS spectra

由尺寸量子效应的理论可知, 粒径越小, 带隙越宽, 吸收带边位移量越大. 纳米半导体吸收带边位移量可用 Brus 公式定量描述<sup>[8]</sup>

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{Ry}^*$$

式中  $R$  为粒子半径,  $\left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)$  为激子的折合质量, 其中  $m_e$  和  $m_h$  分别为电子和空穴的有效质量,  $\epsilon$  为半导体介电常数,  $E_{Ry}^*$  为有效里德堡能量. 第一项为激子束缚能, 正比于  $1/R^2$ , 第二项为电子空穴对的库仑作用能, 第三项反映空间修正效应. 由于导致能量升高的束缚能远大于使能量降低的库仑项, 所以粒子尺寸越小, 激发态能移越大, 于是发生吸收带边位移程度也越大. 因此, 上述实验结果表明, 焙烧温度较低的样品具有更显著的尺寸量子效应.

需要指出的是, 对 T50, T60 和 T70 样品, 吸收带边随着焙烧温度的升高而呈现的红移现象可能并非主要来自尺寸量子效应. 由样品从锐钛矿到金红石的转晶现象导致的带隙变化因素不可忽略. 因为大晶粒尺寸的二氧化钛的尺寸量子效应应该是不明显的, 这一点可从 Brus 的公式得到解释. 由于金红石型的  $TiO_2$  带隙宽度 (3.0 eV) 比锐钛矿型的  $TiO_2$  (3.2 eV) 窄, 故随着焙烧温度超过 773 K 时, 金红石相含量逐渐增多, 光谱吸收带边应该发生红移. 特别对 T70 样品, 其中的金红石含量已占绝对优势, 与纯金红石样品 T80 的晶型组成很接近, 因此, 虽然它们的晶粒尺寸相差约 25 nm, 在光谱吸收带边上还是相当接近的. 这似乎也能进一步证明尺寸量子效应对大晶粒尺寸的半导体是不明显的.

2.3 FS 图 4 给出了不同温度下焙烧的  $TiO_2$  样品的的荧光谱图. 图 5 给出了不同温度下焙烧的  $TiO_2$  样品的荧光发射峰最大值位置与晶粒尺寸的关系. 由图 4、图 5 可见, 随焙烧温度升高和晶粒尺寸增大, 荧光峰最大值的位置发生红移. 荧光峰位与吸收带边随晶粒尺寸的增大而发生红移的现象, 与许多文献报道的<sup>[2,9]</sup>一致. 荧光峰位随晶粒尺寸的增大而发生红移, 也是尺寸量子效应的一种表现. 这是因为半导体晶粒尺寸增大, 禁带宽度减小, 相应产生的荧光的能级间隙也减小了.

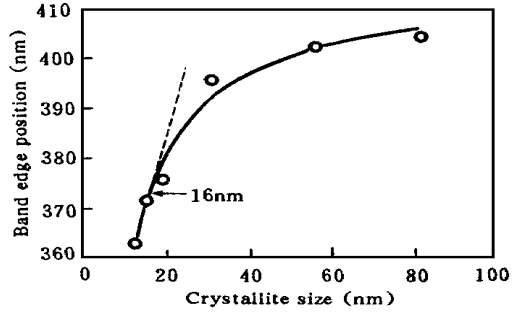


图 3  $TiO_2$  的吸收带边与晶粒尺寸的关系

Fig 3 Relationship between the band-edge position of optical absorption and the crystallite size of the  $TiO_2$  samples

由图 3、图 5 可见, 荧光峰位与吸收带边随晶粒尺寸的增大而发生红移的趋势是一致的: 在大晶粒尺寸范围, 荧光峰位与吸收带边随晶粒尺寸的增大变化平缓, 在小晶粒尺寸范围, 荧光峰位与吸收带边随晶粒尺寸的增大变化陡峭。而且, 它们都是在小于约 16 nm 的尺寸范围变化非常陡峭。由此, 我们认为, 在晶粒尺寸小于约 16 nm 的尺寸范围, 荧光峰位与吸收带边随晶粒尺寸的增大而发生红移是尺寸量子效应造成的。对于晶粒尺寸大于 16 nm 的那些锐钛矿-金红石混晶  $\text{TiO}_2$  样品, 荧光峰位随晶粒尺寸的变化与吸收带边的变化类似, 主要是由晶型转变造成的。

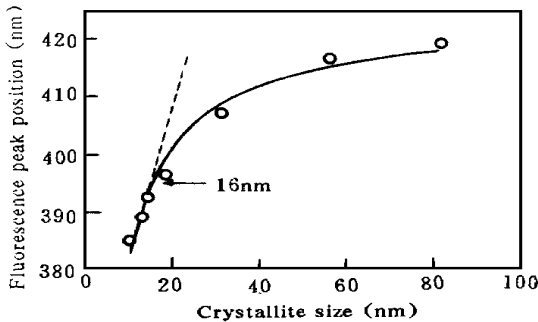


图 5  $\text{TiO}_2$  的荧光发射峰位置与晶粒尺寸的关系  
Fig 5 Relationship between the fluorescence peak position and the crystallite size of the  $\text{TiO}_2$  samples

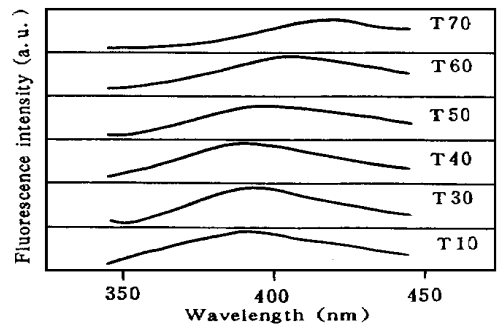


图 4 不同温度焙烧的  $\text{TiO}_2$  样品的 FS 谱  
Fig 4 Fluorescent spectra of  $\text{TiO}_2$  samples calcined at different temperatures

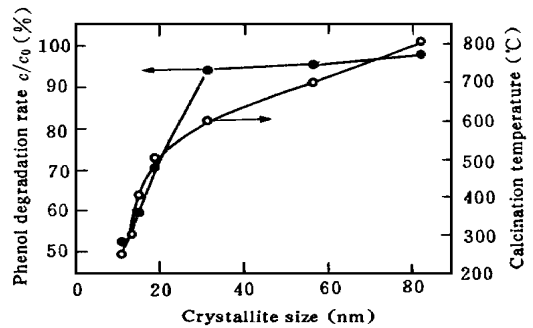


图 6  $\text{TiO}_2$  的晶粒尺寸与焙烧温度和光催化活性的关系  
Fig 6 Relationship between the crystallite size and the calcination temperature and the photocatalytic activity for phenol degradation of the  $\text{TiO}_2$  samples

## 2.4 尺寸效应与 $\text{TiO}_2$ 光催化活性的关系

图 6 给出了不同晶粒尺寸  $\text{TiO}_2$  的光催化降解苯酚的剩余百分率  $c/c_0$  与焙烧温度的关系。由图可见, 随粒径减小, 光催化活性增高。光催化降解苯酚活性的陡峭变化发生在粒径小于 30 nm 的范围。晶粒尺寸从 30 nm 减小到 10 nm,  $\text{TiO}_2$  光催化降解苯酚的活性提高了近 45%。需要指出的是,  $\text{TiO}_2$  的晶粒尺寸越小, 吸收带边越蓝移, 对所用光源的光 ( $> 320 \text{ nm}$ ) 响应范围越窄, 单位时间吸收的光子数量越少。所以, 可以合理地推测, 如果能使所有  $\text{TiO}_2$  样品单位时间吸收的光子数量相同, 那么晶粒尺寸的减小会使  $\text{TiO}_2$  光催化活性提高的程度更大。

半导体由于尺寸细化产生了若干与块体半导体不同的新的物理化学特性。这些特性如表面效应、隧道效应、电荷转移加速效应、激子效应和尺寸量子效应等会对光催化反应产生极为重要的影响。其中由于尺寸量子效应, 半导体的能隙增宽, 氧化还原势增大, 光催化反应的驱动力增大, 会导致其光催化活性提高<sup>[10, 11]</sup>。晶粒尺寸小于约 16 nm 的  $\text{TiO}_2$  光催化降解苯酚活性的陡峭变化, 正说明了这些新的物理化学特性的重要作用。前面的漫反射光谱和荧光光谱已表明晶粒尺寸小于约 16 nm 的  $\text{TiO}_2$  具有明显的尺寸量子效应, 所以, 对这些  $\text{TiO}_2$  样品, 尺寸量子效应在提高光催化活性中的作用是明显直观的。Anpo 等研究了  $\text{TiO}_2$  的光催化丙炔加

氢反应,发现锐钛矿型和金红石型  $\text{TiO}_2$  的晶粒尺寸分别减小到小于约 10 nm 和约 20 nm 的范围时,光催化活性随晶粒尺寸的减小由平缓变为陡峭升高<sup>[2]</sup>。虽然体系不尽相同,但 Anpo 的实验结果和我们的实验结果以及由此得到的看法相一致

在焙烧温度高于 773 K 时,由于半导体晶粒的增大和相变产生的金红石相的增多,导致了  $\text{TiO}_2$  光催化活性的逐渐降低,并最终几乎完全失去了活性

### 参 考 文 献

- 1 孙奉玉, 吴鸣, 李文钊 等. 催化学报, 1998, **19**: 121
- 2 Anpo M, Shima T, Kodama S *et al* *J Phys Chem*, 1987, **91**: 4305
- 3 李新勇 [博士学位论文] 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所, 1996 168; 97
- 4 Giuseppe P, Langford C, Vichova J *et al* *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1993, **75**: 67
- 5 Lee W, Gao YM, Dwight K *et al* *Mater Res Bull*, 1992, **27**: 685
- 6 Komann C, Bahnenann DW, Hoffmann M R. *J Phys Chem*, 1988, **92**: 5196
- 7 Serpone N, Lawless D, Khairutdinov R. *J Phys Chem*, 1995, **99**: 16646
- 8 Brus L. *Appl Phys A*, 1991, **53**: 465
- 9 Weller H, Koch U, Gutierrez M *et al* *J Phys Chem*, 1984, **88**: 649
- 10 Hoffmann A J, Mills G, Yee H *et al* *J Phys Chem*, 1992, **96**: 5546
- 11 Hoffmann A J, Yee H, Mills G *et al* *J Phys Chem*, 1992, **96**: 5540

## RELATIONSHIP BETWEEN CRYSTALLITE SIZE AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TITANIUM DIOXIDE

Sun Fengyu, Wu Ming, Li Wenzhao, Li Xinyong, Gu Wanzhen, Wang Fudong  
(Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

**Abstract** Some  $\text{TiO}_2$  nanoparticle samples with size range from 10.8 nm to 81.7 nm were prepared by sol-gel method with  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  as the precursor. The influence of the preparation conditions on the size and the crystalline phase of the  $\text{TiO}_2$  crystallite was studied by means of X-ray diffraction (XRD) technique, and the optical properties of the  $\text{TiO}_2$  samples were characterized by diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and fluorescence spectroscopy (FS). Quantum size effect was observed for the  $\text{TiO}_2$  samples with crystallite size less than ca. 16 nm which was determined by DRS and FS. These  $\text{TiO}_2$  samples were also performed as a photocatalyst in degradation of phenol. In the size range 10 nm ~ 30 nm, the photocatalytic activity increases drastically with the decreasing of the crystallite size, indicating that quantum size effect plays a very important role in improving the photocatalytic activity of the  $\text{TiO}_2$  samples with small crystallite size.

**Key words** Titanium dioxide, Crystallite size, Quantum size effect, Phenol, Photocatalysis, Degradation

(Ed WWQ)