

纳米 TiO₂ 微球的制备及其光催化性能研究

应徐超¹ 赵军伟^{1*} 杜晶晶² 程晓民²

(1. 宁波工程学院材料学院, 宁波 315016; 2. 宁波工程学院机械工程学院, 宁波 315016)

摘 要 以四氯化钛为钛源, 采用无模板溶剂热法合成了纳米 TiO₂ 微球, 采用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)、N₂ 吸附-脱附等分析方法对样品进行表征, 考察水热反应时间对纳米 TiO₂ 微球的形成及光催化降解气相苯的影响。结果表明: 纳米 TiO₂ 微球是由锐钛矿相纳米颗粒自组装形成的分级微/纳结构, 光吸收出现“蓝移”, 比表面积高达 239.2 m²/g; 纳米 TiO₂ 微球的结构参数对其最终的光催化性能影响较大, 在水热温度 180℃、水热反应时间 24h 条件下制备的纳米微球表现出最高的光催化活性, 其矿化率高于商用 P25TiO₂ 近 2 倍; 纳米 TiO₂ 微球优异的光催化性能得益于其优良的结晶度、相对大的比表面积和丰富的介孔结构。

关键词 纳米 TiO₂ 微球, 溶剂热法, 比表面积, 光催化, 气相苯

Preparation and photocatalytic performance of nano-TiO₂ microspheres

Ying Xuchao¹ Zhao Junwei¹ Du Jingjing² Cheng Xiaomin²

(1. School of Materials, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016; 2. School of Mechanical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016)

Abstract The nano-TiO₂ microspheres were synthesized via a solvothermal method using titanium chloride as precursor. The samples were characterized and analyzed by X-ray diffractometer (XRD), transmission electron microscope (TEM), ultraviolet and visible spectrophotometer (UV-Vis), N₂ absorption-desorption spectrometer (BET). The effects of reaction time on the microspheres formation and the photocatalytic degradation of gaseous benzene were studied. The results showed that TiO₂ microspheres were formed by self-assembly of anatase nanoparticles, the optical absorption edges of the samples had “blue shift”, the specific surface area reached 239.2 m²/g. Further study indicated that those structural parameters had a great effect on the final photocatalytic performance, and the TiO₂ microspheres prepared at 180℃, 24h showed the highest photocatalytic activity, exceeding that of commercial P25 TiO₂ for nearly two times, due to its excellent crystallinity, relative high specific surface area and abundant mesopores.

Key words nano-TiO₂ microsphere, solvothermal method, specific surface area, photocatalysis, gaseous benzene

TiO₂ 具有良好的光电性能、极强的稳定性及对人体无害等优点, 被广泛应用于电化学^[1]、传感器^[2]、太阳能电池^[3]及光催化等领域^[4-5]。TiO₂ 的光催化活性取决于其物相组成、晶粒尺寸及比表面积等结构参数。研究表明, 具有相对小的晶粒尺寸、较好的结晶度及较大比表面积的锐钛矿相 TiO₂ 能够提供更多的活性位点^[6], 其中由纳米颗粒组成的

三维分级结构 TiO₂ 介孔微球达到微米量级的宏观尺寸, 在保证材料大比表面积和高活性的同时, 不仅克服了单一纳米颗粒易团聚及不稳定的缺陷, 而且解决了催化剂难以回收再利用的问题。因此, 纳米 TiO₂ 微球表现出的结构增强光催化活性特点成为关注的焦点^[7-8]。目前, 已开发出很多构建微/纳分级结构 TiO₂ 的方法, 如化学诱导自组装法^[9]、硬/

基金项目: 国家自然科学基金(51275251); 宁波工程学院大学生科技创新项目(2017040)

作者简介: 应徐超(1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事纳米光催化材料研究工作。

联系人: 赵军伟(1980-), 男, 副教授, 主要从事光电材料研究工作。

软模板法^[10-11]、Ostwald 熟化法^[12]等,但大多数方法反应过程复杂并涉及使用昂贵且有毒的前驱体,因此限制了 TiO₂ 的应用^[13]。

本研究以四氯化钛(TiCl₄)为钛源,尿素为沉淀剂,硫酸钠为分散剂,采用简单的无模板溶剂热法在水-醇体系中制备出具有微/纳分级结构的纳米 TiO₂ 微球,并将其应用于光催化降解挥发性有机物中具有代表性的气相苯,系统考察了纳米 TiO₂ 微球的形成过程和结构参数对光催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TiCl₄、尿素、硫酸钠、乙醇、去离子水,国药集团化学试剂有限公司。

X 射线衍射仪(XRD, X-Pert Pro 型),美国 Panalytical 公司;场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-6700F 型),日本理学公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, U-3010 型),成都贝斯达仪器有限公司;氮气比表面积吸附仪(ASAP-2020 型),美国麦克仪器公司;气相色谱仪(GC-9560 型),华爱色谱分析技术有限公司。

1.2 纳米 TiO₂ 微球的制备

以 TiCl₄ 为钛源,为防止 TiCl₄ 过快水解,实验在冰浴条件下进行。在均匀搅拌状态下将 60mL 去离子水逐滴加入 5mL TiCl₄ 中,接着加入 16g 尿素和 2g 硫酸钠,均匀搅拌 30min 后逐滴加入 30mL 乙醇,继续搅拌 2h,得到透明澄清的前驱体溶液。将前驱体溶液移至 100mL 反应釜中,在一定的水热条件下(水热温度固定为 180℃,水热反应时间分别为 5h、2h、24h、36h)进行反应,最后用乙醇和去离子水将所得沉淀物各洗涤 3 次,抽滤后于 80℃ 真空干燥,得到纳米 TiO₂ 微球样品。

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪对样品物相进行分析;采用场发射扫描电子显微镜观察样品形貌;采用紫外-可见分光光度计测试样品的紫外-可见吸收光谱;采用氮气比表面积吸附仪进行孔径分布及比表面积测试。

1.4 光催化性能测试

在自制密闭容器中测试气相苯的光催化性能。密闭容器为 5L 不锈钢腔体,其内壁安装 125W 高压汞灯作为光源,通过热电偶控制密闭容器温度(120℃),通过气相色谱仪测定苯和 CO₂ 的浓度。

首先将制备的纳米 TiO₂ 微球样品均匀分散在 180cm² 的表面皿中,放入不锈钢腔体,打开高压汞灯光照一定时间,待容器中基底 CO₂ 浓度稳定后,通过微量进样器注入一定量的苯并气化。测试过程中要保证苯蒸气初始质量浓度为 480mg/m³,每隔 5min 取一次样,测定苯和生成物 CO₂ 浓度,以此考察催化剂的光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为水热反应时间不同条件下制备的纳米 TiO₂ 微球样品的 XRD 谱图。从图可以看出:水热反应时间不同条件下制备的样品均表现为纯锐钛矿相 TiO₂;水热反应时间为 0.5h 制备的样品仅出现 2 个锐钛矿的峰包,表明样品结晶度很低,几乎处于无定形态;随着水热反应时间的延长,样品的衍射峰明显增高,说明样品的结晶度有所提高,但衍射峰整体较宽化,表明样品的颗粒粒径较小。

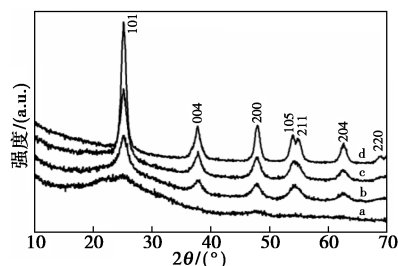


图 1 不同水热反应时间下制备的纳米 TiO₂ 微球样品的 XRD 谱图
[(a)0.5h;(b)2h;(c)24h;(d)36h]

2.2 FESEM 分析

图 2 为水热反应时间不同条件下制备的纳米 TiO₂ 微球样品的 FESEM 图。由图可以看出:水热反应时间为 0.5h 制备的样品呈堆积颗粒状,从表面放大图可看出堆积的大颗粒由瘤状聚集体组成[见图 2(a)插图];水热反应时间为 2h 制备的样品为 1μm 左右的球状,从表面放大图可看出是由较小的颗粒聚集体组成,比 0.5h 所制备的样品颗粒度明显,说明晶粒有所长大;随着水热反应时间延长至 24h,微球直径增大至 2~3μm,从表面放大图可看出微球由纳米颗粒组成[见图 2(c)];当水热反应时间进一步延长至 36h 时,微球直径增大至 4~5μm,其表面明显附着有不规则颗粒,从表面放大图可以看出组成微球的纳米颗粒长大且表面变得较粗糙[见图 2(d)]。

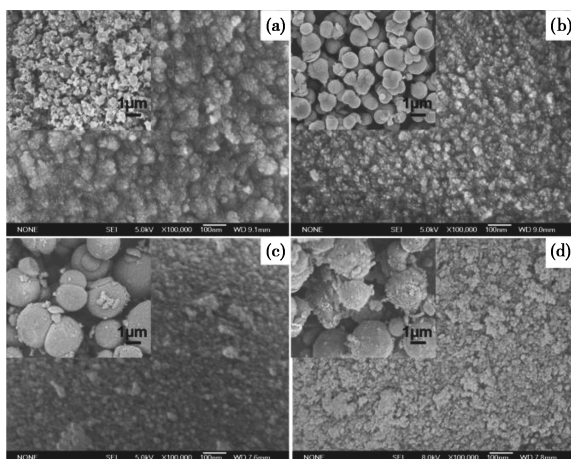


图 2 不同水热反应时间下制备的
纳米 TiO_2 微球样品的 FESEM 图
[(a) 0.5 h; (b) 2 h; (c) 24 h; (d) 36 h]

2.3 N_2 吸附-脱附等温曲线测定及孔径分布

水热反应时间为 24 h 制备的纳米 TiO_2 微球样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线图及孔径分布曲线图见图 3。由图可以看出, 样品具有典型 H_2 型滞后环的 IV 型等温线, 说明纳米 TiO_2 微球为介孔固体材料。从孔径分布曲线图可以看出, 纳米 TiO_2 微球的孔径分布较窄, 表明介孔材料的孔道均一。利用 BJH 模型计算得到纳米 TiO_2 微球的最可几孔径为 4.17 nm, 比表面积为 $239.2 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.238 \text{ cm}^3/\text{g}$, 比商用 P25TiO_2 粉体的比表面积 ($49.3 \text{ m}^2/\text{g}$) 和孔容 ($0.092 \text{ cm}^3/\text{g}$) 大得多, 这有利于纳米 TiO_2 微球对有机污染物的有效吸附, 进而促进其光催化性能的提升。

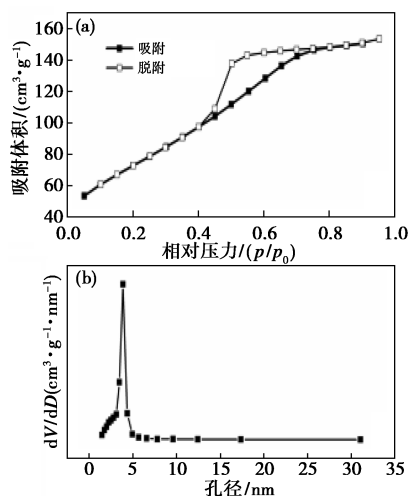


图 3 水热反应时间为 24 h 制备的纳米 TiO_2 微球样品
 N_2 吸附-脱附等温曲线图(a)及孔径分布曲线图(b)

2.4 UV-Vis 分析

图 4 为水热反应时间不同条件下制备的纳米

TiO_2 微球样品 UV-Vis 谱图。由图可以看出: 水热反应时间为 0.5 h 制备的样品, 在紫外光区的吸收强度较商用 P25TiO_2 低, 这是样品结晶度较差所致; 随着水热反应时间的延长, 样品在紫外光区的吸收强度有所增加, 吸收强度均高于 P25TiO_2 , 但水热反应时间为 36 h 制备的样品其光吸收强度又有所降低, 说明样品对光的吸收强度与其结构及结晶度有关。纳米 TiO_2 微球样品光吸收带边较 P25TiO_2 有所“蓝移”, 这是组成微球的纳米颗粒产生的量子尺寸效应引起的, 带隙能的增大使得光生载流子的氧化还原性能增强, 有利于纳米 TiO_2 微球光催化性能的提升。

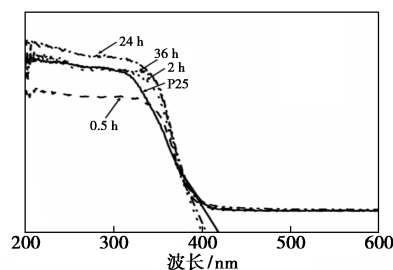


图 4 不同水热反应时间下制备的
纳米 TiO_2 微球样品 UV-Vis 谱图

2.5 光催化性能研究

以气相苯为模拟降解物, 考察不同水热反应时间下制备的纳米 TiO_2 微球样品的光催化活性, 并与 P25TiO_2 进行对比。图 5 为苯的降解浓度比及产物 CO_2 浓度与光照时间的关系曲线图。由图 5 (a) 看出, 纳米 TiO_2 微球样品在较短的时间内可将苯完全去除, 尤其是水热反应时间 24 h 制备的纳米微球样品仅用 20 min 便将苯完全去除。由图 5 (b) 可知, 随着光照时间的延长, 产物 CO_2 的浓度持续提高; 光照时间为 60 min 时, 水热反应时间 24 h 制备的纳米微球样品通过光催化降解苯生成的 CO_2 的浓度最高, 达到 $1490 \text{ mg}/\text{m}^3$, 矿化率 (生成的 CO_2 摩尔浓度与去苯除摩尔浓度的比值) 为 5.5, 说明被去除的苯中有 91% 完全降解为 CO_2 和 H_2O 。在光照时间 60 min 内, 商用 P25TiO_2 将苯的浓度由 $480 \text{ mg}/\text{m}^3$ 降为 $87 \text{ mg}/\text{m}^3$, 生成的 CO_2 浓度为 $360 \text{ mg}/\text{m}^3$, 矿化率仅为 1.8, 说明被去除的苯中仅有 30% 完全降解。通过对比可以看出, 制备的纳米 TiO_2 微球吸附性强, 能快速将苯吸附去除, 进而通过光催化反应进行降解, 这将大幅度提升其光催化效率。

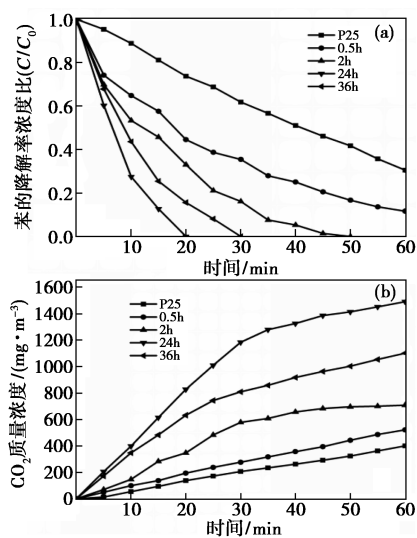


图5 苯的降解浓度比(a)及产物 CO_2 浓度与光照时间(b)的关系曲线图

注: C 为任意时刻苯的质量浓度, mg/m^3 ; C_0 为苯的初始质量浓度, mg/m^3 。

3 结论

以 TiCl_4 为钛源, 尿素为沉淀剂, 硫酸钠为分散剂, 采用无模板溶剂热法在水-醇体系中制备出具有介孔结构的纳米 TiO_2 微球。结果表明: 纳米 TiO_2 微球的结晶度和直径随水热反应时间的延长而增大, 微球具有大比表面积和高的光吸收强度, 有效地提高了光催化性能。水热反应时间为 24h 制备的纳米 TiO_2 微球光催化降解苯的效率最高, 终产物 CO_2 的浓度达到 $1490\text{mg}/\text{m}^3$, 矿化率高达 5.5, 明显高于商用 P25TiO_2 的活性。

参考文献

- [1] Rani S, Roy S C, Paulose M, et al. Synthesis and applications of electrochemically self-assembled titania nanotube arrays [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12: 2780-2800.
- [2] Bai J, Zhou B X. Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114 (19): 10131-10176.
- [3] Li Y Y, Wang J G, Liu X R, et al. Au/ TiO_2 hollow spheres with synergistic effect of plasmonic enhancement and light scattering for improved dye-sensitized solar cells [J]. *ACS*

Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(37): 31691-31698.

- [4] Wang T, Zhu Y C, Xu Z Y, et al. Fabrication of weak-room-light-driven TiO_2 -based catalysts through adsorbed-layer nanoreactor synthesis: enhancing catalytic performance by regulating catalyst structure [J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120 (22): 12293-12304.
- [5] Cai J B, Wu X Q, Li S X, et al. Synthesis of $\text{TiO}_2@ \text{WO}_3/\text{Au}$ nanocomposite hollow spheres with controllable size and high visible-light-driven photocatalytic activity [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2016, 4(3): 1581-1590.
- [6] He F, Ma F, Li J L, et al. Effect of calcination temperature on the structural properties and photocatalytic activities of solvothermal synthesized TiO_2 hollow nanoparticles [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(5): 6441-6446.
- [7] Jiang Y J, Li M C, Song D D, et al. A novel 3D structure composed of strings of hierarchical TiO_2 spheres formed on TiO_2 nanobelts with high photocatalytic properties [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 211(1): 90-94.
- [8] Liu B S, Nakata K, Sakai M, et al. Hierarchical TiO_2 spherical nanostructures with tunable pore size, pore volume, and specific surface area: facile preparation and high photocatalytic performance [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2(9): 1933-1939.
- [9] Yang Y, Wang G Z, Deng Q, et al. Microwave assisted fabrication of nanoparticulate TiO_2 microspheres for synergistic photocatalytic removal of Cr(VI) and methyl orange [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(4): 3008-3015.
- [10] Yu J G, Liu W, Yu H G, et al. A one-pot approach to hierarchically nanoporous titania hollow microspheres with high photocatalytic activity [J]. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8 (3): 930-934.
- [11] Sun Z Q, Kim J H, Zhao Y, et al. Rational design of 3D dendritic TiO_2 nanostructures with favorable architectures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (48): 19314-19317.
- [12] Yang Y, Wang G Z, Gu G, et al. One pot microwave-assisted synthesis of Ag decorated yolk@shell structured TiO_2 microspheres [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(15): 11349-11357.
- [13] Chen Q F, Chen C C, Ji H W, et al. Surfactant-additive-free synthesis of 3D anatase TiO_2 hierarchical architectures with enhanced photocatalytic activity [J]. *RSC Advances*, 2013, 3 (38): 17559-17566.

收稿日期: 2018-06-29

修稿日期: 2019-08-04