

低温制备{001}TiO₂ 及光催化性能研究

侯晨涛 朱佳明*

(西安科技大学地质与环境学院,西安 710054)

摘 要 在低温下通过溶胶-凝胶法成功制备出球状{001}TiO₂ 光催化剂,在 300W 氙灯模拟太阳光下,以 10mg/L 的亚甲基蓝为目标污染物来评价该催化剂的活性。通过 X 射线衍射(XRD)、拉曼(Raman)光谱、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、扫描电镜(SEM),以及荧光(PL)对其进行了表征分析。结果显示,随着 HF 含量的增多,{001}TiO₂ 晶体的结晶程度越高,可见光响应增强,但禁带宽度几乎不变,光生电子与空穴复合率降低。当 HF 用量为 12mL,光照时间为 120min 时,{001}TiO₂ 光催化剂对亚甲基蓝的降解率可达到 97%。

关键词 低温,{001}TiO₂,光催化,亚甲基蓝

Low temperature preparation of {001}TiO₂ and its photocatalytic performance

Hou Chentao Zhu Jiaming

(School of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054)

Abstract Spherical {001}TiO₂ was successfully prepared by sol-gel method at low temperature. Under the 300W xenon lamp simulated sunlight, 10mg/L methylene blue as the target pollutant was used to evaluate the activity of the catalyst. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), raman spectra (Raman), ultraviolet visible absorption spectroscopy (UV-Vis), scanning electron microscopy (SEM) and fluorescence (PL). The results showed that with the increase of the amount of hydrofluoric acid, the higher the crystallinity of the crystal, the visible light response was enhanced, but the width of the band gap was almost constant, and the recombination of photogenerated electrons and holes was weakened. When the amount of HF was 12mL, the degradation rate of methylene blue can reach 97% within 2.5h.

Key words low temperature, {001}TiO₂, photocatalysis, methylene blue

印染废水色度大、有机物含量高等特点使得传统降解方法在处理过程容易引起二次污染^[1-2]。而锐钛型 TiO₂ 作为光催化氧化法的代表,是近 20 年来发展的新兴催化领域,被认为是一种高效、环境友好的光催化剂,并被广泛用于制氢^[3]、染料敏化太阳能电池^[4]、生物应用^[5]和环境治理^[6]等。但是 TiO₂ 自身对太阳能的利用率只有 1% 左右,这使得其应用范围受到很大的限制。

研究发现,锐钛型 TiO₂ {001} 面平均表面能(0.90J/m²)大于{101}面(0.44J/m²)^[7],因此锐钛型 TiO₂ 晶体主要由热力学稳定的{101}晶面构成(质量分数大于 94%)^[8-9]。而光催化剂在进行污染物降解时,其表面活性起着重要作用。Minero

等^[10]首次制备出{001}TiO₂,对苯酚降解时发现催化剂的表面活性起着重要作用,且{001}TiO₂ 降解效果明显。Yang 等^[11]以四氯化钛为前驱体,HF 为生长控制剂,在 180℃ 下水热反应不同时间后得到晶面暴露比例为 47% 的{001}TiO₂ 催化剂;Zhang 等^[12]将 HF 和 Ti(OBu)₄ 混合,然后在 180℃ 下保持 24h 制备{001}TiO₂,然后用 550℃ 保持 1h 去除表面氟;Tong 等^[13]用 TiF₄ 为钛源,HF 为形貌控制剂,在 200℃ 下保持 14h 来制备{001}TiO₂。

对 TiO₂ 进行{001}面暴露时,大多数制备方法都需要高温、高压的条件来实现,能耗较大。本课题组首次在低温条件下制备了一种球形{001}TiO₂,主要从催化剂制备方法、催化剂表征以及催化活性

基金项目:陕西省工业攻关项目(2014GY2-07);陕西省教育厅项目(15JK1460)

作者简介:侯晨涛(1976-),女,硕士研究生导师,副教授,主要从事环境材料研究。

联系人:朱佳明(1993-),男,硕士研究生,主要从事环境材料研究。

能等方面进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸丁酯(化学纯),天津市福晨化学试剂厂;无水乙醇(分析纯),天津市富宇精细化工有限公司;HF(分析纯),四川西陇化工有限公司;亚甲基蓝,广州市金华大化学试剂有限公司;硫酸钡(BaSO₄,分析纯),西陇化工股份有限公司;P25,山东德固赛凯赛生物技术有限公司;实验用水为去自制离子水。

X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型),德国 Bruker 公司;激光共聚焦拉曼光谱仪(Raman, HR800 型)法国 Horiba Jobin Yvon 公司;带积分球的紫外-可见漫反射仪(UV-Vis, TU-1911 型),上海精密科学仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F 型),日本 JEOL 公司;荧光分光光度计(F-2700 型),日本日立公司。

1.2 催化剂制备

量取 30.40mL 无水乙醇加入到 35.20mL 钛酸丁酯中,记为溶液 A;量取 30.40mL 无水乙醇加入到 180mL 蒸馏水中,同时加入 X mL HF(X=0、4、8、12),记为溶液 B;A 溶液逐滴加入到 B 溶液中,每秒 4 滴,低速混合搅拌 2h,得到 TiO₂ 凝胶,于室温下陈化;将 TiO₂ 凝胶陈化 2d 后移至含聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中,100℃下恒温 2h;冷却后离心沉降,用去离子水、乙醇反复洗涤 3 次,在 100℃鼓风干燥箱中烘干,研磨后可得{001}TiO₂ 催化剂粉末,样品分别记为 HF0-{001}TiO₂、HF4-{001}TiO₂、HF8-{001}TiO₂、HF12-{001}TiO₂,简记为 HF0、HF4、HF8、HF12,统称 HFX。

1.3 催化剂表征

采用 X 射线衍射仪测试催化剂晶体特征,操作参数为:X 射线管目标为 Cu,扫描范围 10~80°,扫描模式为连续扫描,扫描速度为 6.0000(°/min)。

采用激光共聚焦拉曼光谱仪来测试催化剂晶面组成,其激发波长为 632.8nm。

采用带积分球的紫外-可见漫反射测试催化剂的紫外-可见光特性,参比物为 BaSO₄,光谱扫描范围为 200~800nm。

采用扫描电镜观测催化剂形貌,其操作电压为 5.0kV。

采用荧光分光光度计测试催化剂的电子空穴复合情况,激发波长为 300nm。

1.4 光催化活性测试

为了探究所制备催化剂的性能,将 HFX 催化剂在太阳光和可见光下对亚甲基蓝进行降解,并以 P25 作为对比,研究其光催化性能。光反应瓶为 250mL 双层石英烧杯,内层为反应溶液,外层通冷却水。分别配置 10mg/L 的亚甲基蓝溶液 1000mL,取 100mL 置于磁力搅拌器上,分别加入 100mg P25 和 HFX 催化剂,在黑暗中避光 0.5h,使其达到吸附-脱附平衡;打开离反应液距离约 20cm 的氙灯,进行光催化降解,整个过程中每间隔 0.5h 取一次 5mL 的反应液,经过 10000r/min 的高速离心 10min,取上清液测其吸光度,根据朗伯-比尔定律可知,吸光度和浓度成正比,然后根据式(1)计算催化剂的光催化反应效率。

$$\eta(100\%) = (A/A_0) \times 100\% = (C/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为光催化反应效率,%; A_0 为反应前的吸光度,Abs; A 为反应中每隔 0.5h 离心所得到的吸光度,Abs; C_0 为反应前的吸光度,mg/L; C 为反应中每隔 0.5h 离心所得到的吸光度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 HFX 催化剂的 XRD 谱图,由图可见,HFX 催化剂在 2θ 为 25.28°、37.80°、48.04°、53.89°、55.06°、62.68°、70.31°和 75.03°时,对应的特征峰几乎都与锐钛型 TiO₂ (JCPDS no. 21-1272)^[14] 相符。且随着 HF 用量的增加,所制备的{001}TiO₂ 催化剂的 XRD 特征峰逐渐增强。说明随着 HF 用量的增大,{001}TiO₂ 催化剂的结晶程度越高;这表明氟离子不仅能够提高结晶化,还能促进(001)面的生长^[15]。

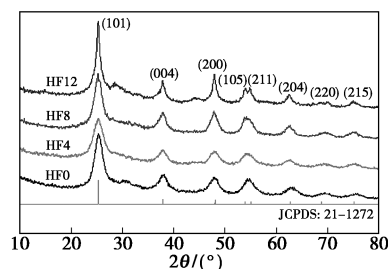


图 1 HFX 催化剂的 XRD 谱图

2.2 拉曼分析

利用图 2 所示的拉曼光谱可计算所制备催化剂的{001}面的含量,其计算方法为 514cm⁻¹处峰 A_{1g} 强度与 144cm⁻¹处峰 E_g 强度之比^[16]。表 1 所示 HF0、HF4、HF8、HF12 的(001)面含量分别为

17.9%、31.2%、33.2%、40.1%，这表明 HF 用量的增加有利于(001)面的形成，促进了光催化反应。

表 1 各催化剂的{001}面含量

催化剂	$E_g(144\text{cm}^{-1})$ 峰强度	$A_{1g}(514\text{cm}^{-1})$ 峰强度	{001}面含量/ %
HF0	1277.8	229.1	17.9
HF4	1341.2	430.5	31.2
HF8	1581.6	524.8	33.2
HF12	1898.8	760.2	40.1

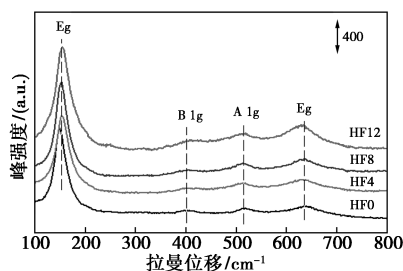


图 2 HFX 催化剂的拉曼谱图

2.3 UV-Vis 分析

图 3 为 HFX 催化剂的 UV-Vis 谱图，由图可知，随着 HF 用量的增加，HFX 催化剂的吸收强度在紫外区(300~360nm)逐渐增强，并发生红移；在可见光区(420~800nm)时，其吸收强度表现为 HF12>HF8=HF4>HF0，表明氟离子可以增强催化剂在可见光的响应。但是随着 HF 用量的增加，催化剂的禁带宽度几乎不变，这表明 HF 的用量不会影响催化剂的禁带宽度，但可以提升其可见光响应，这与大多数的研究结果一致^[17-18]。

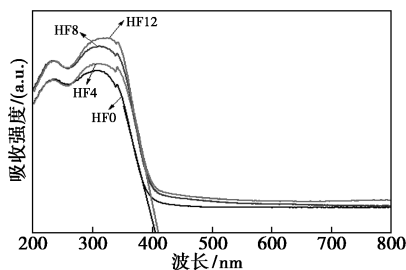


图 3 HFX 催化剂的 UV-Vis 谱图

2.4 催化剂的形貌表征分析

图 4 为 HFX 催化剂的 SEM 图，由图可知，HF0 样品[图 4(a)]没有规则的结构并且颗粒排列密集；HF4 样品[图 4(b)]虽然粒径相对较大，但彼此之间有了空隙；HF8 样品[图 4(c)]不仅彼此之间有了空隙，而且颗粒相较 HF0 和 HF4 小；HF12 样品[图 4(d)]彼此之间空隙更大，并且粒径增大，有

了特殊形貌。这说明 HF 在制备{001}TiO₂ 中充当了形貌控制剂，调控 TiO₂ 的晶体的形貌结构和暴露的晶面。由于 F⁻ 的存在降低了{001}晶面的表面能，使本来不易形成的{001}晶面变得容易形成，样品同时具有{001}晶面和{101}晶面^[19]。

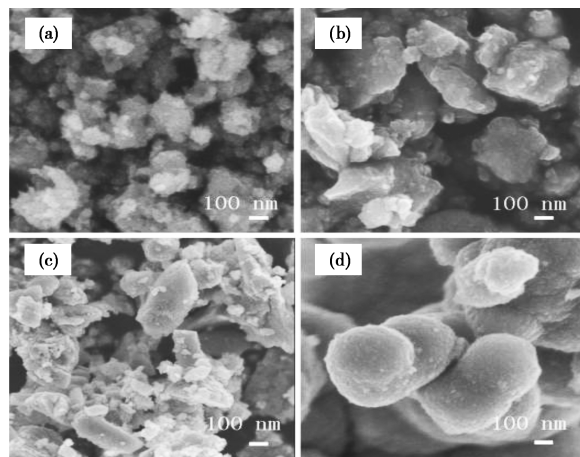


图 4 HFX 催化剂的 SEM 图

[(a) HF0; (b) HF4; (c) HF8; (d) HF12]

2.5 荧光分析

荧光光谱图是由于发射峰的自由载流子复合而产生，反映光生电子和空穴的复合率^[20]。图 5 是 HFX 催化剂的荧光谱图，从图中可以看到，随着 HF 用量的增大，催化剂的荧光强度逐渐降低，表明光生电子和光生空穴的复合率较低。这也说明随着 HF 用量的增大，催化剂的电子-空穴复合率越低，光生载流子寿命增加，从而提高了反应速率。

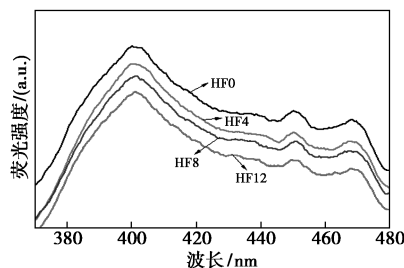


图 5 HFX 催化剂的荧光谱图

2.6 光催化性能测试

图 6 为 HFX 催化剂的光催化性能测试结果。图 6(a)是 HFX 催化剂以及 P25 对亚甲基蓝的降解效果。由图可知，在整个反应阶段，无催化剂时，亚甲基蓝几乎不变化，说明其自身稳定；HFX 催化剂对亚甲基蓝的降解效果明显优于 P25，这是因为随着 HF 用量的增加，高活性{001}面比例增加，并且光生电子和空穴的复合随之减少，降解亚甲基蓝能力逐渐增强。当 HF 量为 12mL，光照 120min 时

HFX 催化剂对亚甲基蓝的降解率最高,为 97%。为此,以下主要研究 HF12 催化剂的光催化性能。

图 6(b)为所有样品的反应速率,表明其反应基本符合一级动力学方程,见式(2)。

$$-\ln(C/C_0) = kt \quad (2)$$

式中, t 为反应时间,min; C_0 为亚甲基蓝的初始浓度,mg/L; C 为 t 时刻的亚甲基蓝浓度,min; k 为反应速率常数,mg/L。

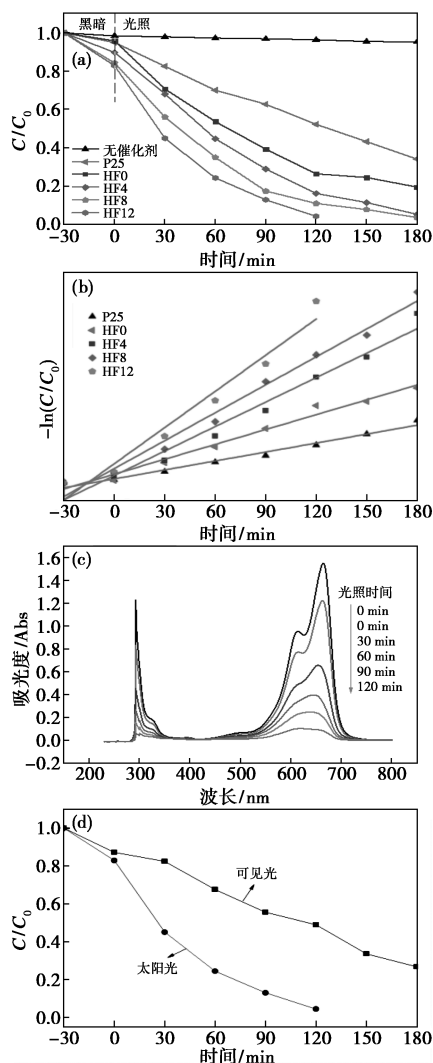


图 6 HFX 催化剂的光催化性能测试结果

[(a)HFX 催化剂对亚甲基蓝的降解效果;(b)HFX 催化剂反应动力学方程图;(c)HF12 催化剂的液体紫外吸收图;(d)HF12 催化剂在不同光源下的降解图]

图 6(c)是 HF12 的液体紫外吸收图,从图中可以看出其有两个吸收峰,分别在 256nm 和 665nm 处;并且 665nm 处的吸收峰随着光照时间的延长而出现蓝移,从 665nm 变为 625nm,而在 256nm 处可以检测到亚甲基蓝被氧化成无色亚甲基蓝^[21]。结合图 6(a)可知,亚甲基蓝随着光照时间延长而逐渐

被降解。

图 6(d)是 HF12 在不同光源下对亚甲基蓝的降解图,由图可见,在太阳光下比可见光下降解效果好得多。这是因为太阳光的波长范围比可见光长,所包含的能量也高于可见光。

3 结论

本研究在低温下通过溶胶-凝胶法,以不同 HF 量来制备 {001} TiO₂ 催化剂。当 HF 的含量从 0mL 增加到 12mL 时,虽然 {001} TiO₂ 催化剂禁带宽度变化不大,但其高活性 {001} 面含量随之增加,同时光生电子与空穴的复合效率随之减少,使得 HF12 的催化性能优于其他催化剂。随着 HF 含量的增大,{001} TiO₂ 催化剂降解亚甲基蓝的能力越强,当 HF 用量为 12mL 时,在光照 120min 时降解率可高达 97%,而且研究发现低温下制备的 {001} TiO₂ 催化剂有着良好的降解性能。

参考文献

- [1] Tian F, Wu Z, Chen Q, et al. Microwave-induced crystallization of AC/TiO₂ for improving the performance of rhodamine B dye degradation[J]. Applied Surface Science, 2015, 351: 104-112.
- [2] Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review[J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 997-1026.
- [3] Bhavana G, Ambrose A A, Tom M, et al. Tyagi. Facile gamma radiolytic methodology for TiO₂-rGO synthesis: effect on photo-catalytic H₂ evolution[J]. Science Direct, 2015, 40: 5815-5823.
- [4] Fitra M, Daut I, Irwanto M, et al. Effect of TiO₂ thickness dye solar cell on charge generation[J]. Energy Procedia, 2013, 36: 278-286.
- [5] Endres P J, Tatjana P, Stefan V, et al. DNA-TiO₂ nanoconjugates labeled with magnetic resonance contrast agents[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129: 15760-15761.
- [6] Zhang Q, Fu Y, Wu Y, et al. Low-cost Y-doped TiO₂ nanosheets film with highly reactive {001} facets from CRT waste and enhanced photocatalytic removal of Cr(VI) and methyl orange[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2016, 4: 1794-1803.
- [7] Mohamed M, Sandhya K A. Selective photodegradation and enhanced photo electrochemical properties of titanium dioxide-graphene composite with exposed {001} facets made by photochemical method[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 144: 748-757.
- [8] Lazzeri M, Vittadini A, Selloni A. Erratum: structure and energetic of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces[J]. Phys

- ReVB, 2002, 65(15): 1-5.
- [9] Diebold U. The surface science of titanium dioxide[J]. Surf Sci Rep, 2003, 48: 53-229.
- [10] Minero C, Mariella G, Maurino V, et al. Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions competitive reactions of phenol and alcohols on a titanium dioxide-fluoride system[J]. Langmuir, 2000, 16(23): 8964-8972.
- [11] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, et al. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets[J]. Nature, 2008, 453(7195): 638-641.
- [12] Zhang J, Zhang L L, Shi Y X, et al. Anatase TiO₂ nanosheets with coexposed {101} and {001} facets coupled with ultrathin SnS₂ nanosheets as a face-to-face n-p-n dual heterojunction photocatalyst for enhancing photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2017, 420(31): 839-848.
- [13] Tong H F, Zhou Y Y, Chang G, et al. Anatase TiO₂ single crystals with dominant {001} facets: synthesis, shape-control mechanism and photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2018, 444(2018): 267-275.
- [14] Yu J G, Su Y R, Cheng B. Template-free fabrication and enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro-mesoporous titania[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(12): 1984-1990.
- [15] Xiang Q J, Lv K L, Yu J G. Pivotal role of fluorine in enhanced photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanosheets with dominant {001} facets for the photocatalytic degradation of acetone in air[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010(96): 557-564.
- [16] Liang C, Qin Z, Yang J P, et al. Anatase TiO₂ nanoparticles with exposed {001} facets for efficient dye-sensitized solar cells[J]. Sci Rep, 2015, 5: 1-10.
- [17] Cai C L, Wang J G, Cao F L, et al. Synthesis and photocatalytic activity of F/TiO₂ nanocrystals with exposed {001} facets via a nonhydrolytic solvothermal route[J]. Chinese J Catal, 2011, 32(5): 862-871.
- [18] 冯氏云, 全凤, 胡芸, 等. {001}面 TiO₂ 光催化降解罗丹明 B 的研究[J]. 水处理技术, 2013, 38(6): 49-52.
- [19] 赵斯琴, 王超, 杨春花, 等. 可见光响应 {001} 晶面纳米 TiO₂ 光催化剂的制备及性能研究[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(5): 1216-1222.
- [20] 蔡陈灵, 王金果, 曹锋雷, 等. 非水溶剂热法制备 {001} 面暴露的 F/TiO₂ 纳米晶及其光催化活性[J]. 催化学报, 2011, 32(5): 862-871.
- [21] Park H, Choi W. Photocatalytic reactivities of nafion-coated TiO₂ for the degradation of charged organic compounds under UV or visible light[J]. J Phys Chem B, 2005, 109, 11667-11674.

收稿日期: 2018-06-25

修稿日期: 2018-09-14

(上接第 195 页)

- [11] Jing D, Liu Q, Zhang Z, et al. Carbon nitride nanosheets decorated with WO₃ nanorods: ultrasonic-assisted facile synthesis and catalytic application in the green manufacture of dialdehydes[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 165(4): 511-518.
- [12] Tang R, Su H, Sun Y, et al. Facile fabrication of Bi₂WO₆/Ag₂S heterostructure with enhanced visible-light-driven photocatalytic performances[J]. Nanoscale Res Lett, 2016, 11(4): 126.
- [13] Liu L, Ding L, Liu Y, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity by Cu₂O-coupled flower-like Bi₂WO₆ structures[J]. Applied Surface Science, 2016, 364(28): 505-515.
- [14] Zhu X, Liu J, Zhao Z, et al. Hydrothermal synthesis of mpg-C₃N₄ and Bi₂WO₆ nest-like structure nanohybrids with enhanced visible light photocatalytic activities[J]. RSC Advances, 2017, 7(61): 38682-38690.
- [15] Wang J J, Tang L, Zeng G, et al. Plasmonic Bi metal deposition and g-C₃N₄ coating on Bi₂WO₆ microspheres for efficient visible light photocatalysis[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 5(1): 1062-1072.
- [16] Li J, Shen B, Hong Z, et al. A facile approach to synthesize novel oxygen-doped g-C₃N₄ with superior visible-light photoreactivity[J]. Chemical Communications, 2012, 48(98): 12017-12019.
- [17] Wu X, Cai J, Li S, et al. Au@Cu₂O stellated polytope with core-shelled nanostructure for high-performance adsorption and visible-light-driven photodegradation of cationic and anionic dyes[J]. J Colloid Interface Sci, 2016, 469(1): 138-146.
- [18] Zhang P, Teng X, Feng X, et al. Preparation of Bi₂WO₆ photocatalyst by high-energy ball milled Bi₂O₃-WO₃ mixture[J]. Ceramics International, 2016, 42(15): 16749-16757.
- [19] Yang J, Wang X, Chen Y, et al. Enhanced photocatalytic activities of visible-light driven green synthesis in water and environmental remediation on Au/Bi₂WO₆ hybrid nanostructures[J]. RSC Advances, 2015, 5(13): 9771-9782.
- [20] Peng B, Zhang S, Yang S, et al. Synthesis and characterization of g-C₃N₄/Cu₂O composite catalyst with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 56(8): 19-24.

收稿日期: 2018-07-04

修稿日期: 2019-08-06