

分等级球状 TiO_2 纳米结构的合成、表征和光催化活性

薛 斌¹ 刘 润¹ 徐铸德^{*,1} 孙新形²

(¹ 浙江大学化学系, 杭州 310027)

(² 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 以 TiCl_3 作为钛源, 添加聚丙烯酰胺(PAM)和尿素, 采用水热方法合成了分等级球状 TiO_2 纳米结构。利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X 射线粉末衍射(XRD)、Raman 光谱、氮气吸附-脱附分析和紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)对产物的形貌、晶相组成、孔结构和紫外-可见光谱性质进行了表征。结果表明, 制备的直径为 400~600 nm 的球状 TiO_2 纳米结构由粒径为 20~40 nm 的纳米粒子组装而成。PAM 和尿素对分等级球状 TiO_2 纳米结构的形貌和晶相组成有着重要影响。对紫外光照射下分等级球状 TiO_2 纳米结构在甲基橙降解中的光催化活性也进行了研究。

关键词: TiO_2 ; 分等级形貌; 球状纳米结构; 水热合成; 光催化活性

中图分类号: O611.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0001-06

Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Hierarchical Spherical TiO_2 Nanostructures

XUE Bin¹ LIU Run¹ XU Zhu-De^{*,1} SUN Xin-Xing²

(¹Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(²State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Nanostructured assembly of hierarchical spherical TiO_2 were synthesized *via* an hydrothermal route using TiCl_3 as Ti source, polyacrylamide(PAM) and urea as additives. The morphology, crystal phases, porous structures and UV-Vis spectra of the product was characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, nitrogen adsorption-desorption analysis and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). The results show that the nanostructured spherical TiO_2 in a diameter range of 400~600 nm are assembled by 20~40 nm nanoparticles. PAM and urea play an important role on morphology and crystal phases of the nanostructured hierarchical spherical TiO_2 . The photocatalytic activity of the nanostructured hierarchical spherical TiO_2 was also investigated in the degradation of methyl orange under UV light.

Key words: TiO_2 ; hierarchical morphology; spherical nanostructures; hydrothermal synthesis; photocatalytic activity

0 引 言

随着纳米材料研究的深入, 分等级纳米结构由于独特的结构特征及物理化学特性吸引了越来越多

的注意力。分等级纳米结构通常由诸如纳米粒子、纳米棒和纳米片等构筑块组装而成, 因此, 除了具有纳米尺度的一次粒子之外, 还具有各种三维形态的二级自组装结构。目前报道的分等级纳米结构在诸多

收稿日期: 2008-08-04。收修改稿日期: 2008-09-09。

国家自然科学基金资助项目(No.20171039)。

*通讯联系人。E-mail: materchemst@126.com

第一作者: 薛 斌, 男, 28 岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米结构的制备和表征。

物理化学性能方面表现出了优异的特性。例如, ZnO 分等级微/纳米结构具有优于其低维纳米结构的光催化活性^[1], 分等级结构 ZnO 膜在染料敏化太阳能电池中显著提高了能量转换效率^[2], 由纳米片构筑的多孔 α -Fe₂O₃ 纳米花在电化学、磁学和光催化方面表现出了独特的性质^[3]。由此可见, 分等级纳米结构的组装方式、各相异性、缺陷和多孔性等结构特征直接对其光学、电学、磁学等特性产生着影响, 研究分等级纳米结构的可控合成对于进一步理解纳米材料的自组装行为以及探索其实际应用有着重要意义。

TiO₂ 是一种重要的半导体材料, 具有 3 种晶相: 锐钛矿 (Anatase)、金红石 (Rutile) 和板钛矿 (Brookite)。由于其具有高光电转化效率、高光催化活性、结构稳定、无毒等特点, TiO₂ 广泛地用于光电催化、太阳能利用、颜料、传感器、锂离子电池等现代科学技术领域^[4]。与其他纳米材料的结构-性能敏感性类似, TiO₂ 的形貌、粒径、晶相组成、缺陷和杂质等因素对于其光电性质有着重要的影响^[4]。合成独特的 TiO₂ 纳米结构是当前研究的热点, 对于进一步提高其光电性能具有重要意义。目前文献报道较多的 TiO₂ 纳米结构有纳米晶^[5]、纳米棒^[6]、纳米线^[7]、纳米管^[8]以及纳米环^[9]等, 分等级 TiO₂ 纳米结构报道相对较少^[10]。目前合成 TiO₂ 纳米结构常用的合成方法有水解法^[11]、溶胶-凝胶法^[12]、模版法^[13]、水热法^[14]等。合成中采用较多的钛源为 TiCl₄ 或钛的醇盐, 而这些试剂在空气中十分不稳定, 给实验操作带来了不便, 有悖于环境友好的原则。为了避免这些问题, TiCl₃ 作为钛源是一种理想的选择。

本工作采用 TiCl₃ 作为钛源, 添加聚丙烯酰胺 (PAM) 和尿素, 水热合成了分等级的球状 TiO₂ 纳米结构。通过对照实验, 考察了 PAM 和尿素在分等级球状 TiO₂ 纳米结构形成中的作用。并对产物的形貌、晶相组成、孔结构和紫外-可见光谱性质进行了表征。以甲基橙降解为探针反应, 考察了紫外光照射下分等级球状 TiO₂ 纳米结构的光催化活性。

1 实验部分

1.1 合成

实验中使用的试剂均为商品试剂, 没有经过进一步纯化。合成过程如下: 6.4 mL TiCl₃ 水溶液 (A.R., 16%~18% 稀盐酸溶液) 溶于 80 mL 去离子水, 持续搅拌下, 加入 1.6 g PAM (MW=3 000 000) 以及 1.4 g

尿素 (A.R.), 上述混合物继续搅拌 10 min, 之后封入容积为 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 180 °C 下保温 24 h。反应釜冷却后, 沉淀经离心分离, 水洗, 80 °C 干燥 24 h, 550 °C 焙烧 4 h 得到最终产物 (记为 Ti-P-U)。

作为对比, 在其余实验条件完全相同情况下, 只加 PAM 或尿素合成了另外两个产物 (分别记为 Ti-P 和 Ti-U)。

1.2 表征

产物形貌在 SIRION-100 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 上观察, 加速电压 25.0 kV, 样品经过喷金处理。产物物相分析在 Thermo X'TRA 型 X 射线衍射仪 (XRD) 上进行, 采用 Cu 阳极靶, 靶电压 40 kV, 靶电流 45 mA, 步进扫描, 步长 0.02°, 步扫时间为 2 s, 扫描范围 20°~80°。该仪器采用 Peltier 固体探测器, 能量窗口范围 1.72~1.94 V, 覆盖 Cu K_{α1} 波长范围 ($\lambda=0.154\ 06\text{ nm}$)。Raman 光谱在 Almega (Thermo Nicolet) 上采集, Nad:YAG 激光器, 激发波长 532 nm。氮气吸附-脱附等温线在 Micromeritics ASAP-2020 上 77 K 下测量。样品的孔径分布采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型利用等温线吸附支计算, 孔体积由相对压力为 0.995 时的吸附量获得。紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 在 Shimadzu UV-2550 上采集, BaSO₄ 作为参比。

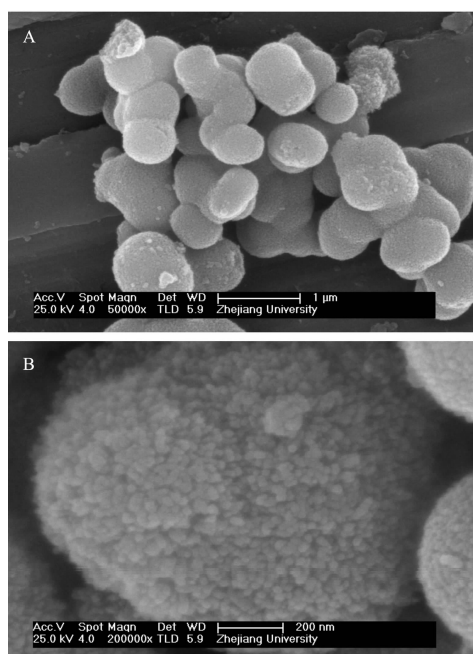
1.3 光催化活性测试

以光降解甲基橙水溶液为探针反应研究样品的光催化活性。50 mL 10 mg·L⁻¹ 的甲基橙水溶液添加 50 mg TiO₂ 催化剂, 放入带有循环水冷却夹套的反应器中, 先在暗处搅拌 30 min 以达到吸附平衡, 之后用 300 W 汞灯 (特征波长 365 nm) 在距离液面 20 cm 处照射。每隔一定时间取样, 采用微孔滤膜 (孔径 0.22 μm) 过滤分离催化剂。溶液浓度通过在 Shimadzu UV-2550 上测定 465 nm 处吸收值获得。

2 结果与讨论

2.1 产物的形貌

图 1 是产物 Ti-P-U 的 FESEM 图象。Ti-P-U 是由直径约 400~600 nm 的球状结构组成的 (图 1A), 在较大的放大倍数下 (图 1B), 可以进一步看到, 这些球形结构表面粗糙, 由粒径约为 20~40 nm 的一次球形粒子组成, 粒子之间存在间隙, 这直观地显示了由纳米粒子作为构筑块的分等级球状纳米结构的存在。



(A) Low magnification, (B) High magnification

图 1 产物 Ti-P-U 的 FESEM 图像

Fig.1 FESEM images of as-prepared product Ti-P-U

2.2 产物的晶相组成

图 2 显示了分等级纳米结构 Ti-P-U 的晶相组成情况。XRD 分析(图 2a)表明,分等级球状纳米结构

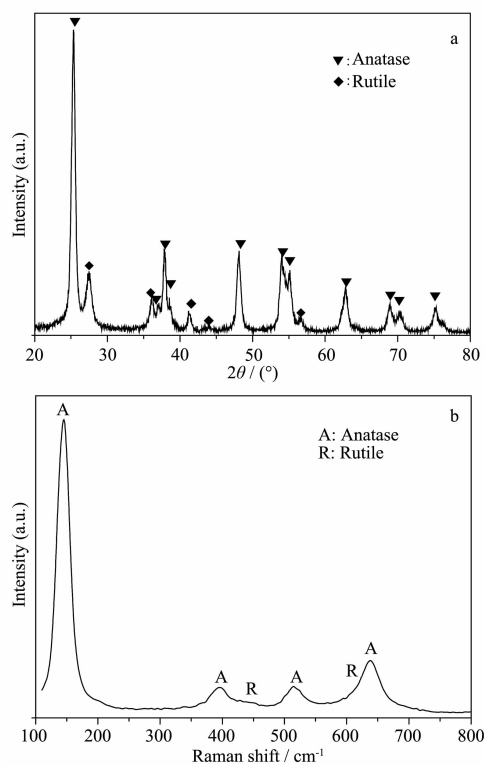


图 2 产物 Ti-P-U 的 XRD 图(a)和 Raman 光谱(b)

Fig.2 XRD pattern(a) and Raman spectrum(b) of as-prepared product Ti-P-U

Ti-P-U 具有强而尖锐的锐钛矿相(Anatase)和金红石相(Rutile)衍射峰,并且不存在其他非 TiO_2 的杂峰,这说明其具有良好的结晶性。此外,通过峰强度的对比可以发现锐钛矿相占有明显优势。

锐钛矿和金红石由于其空间结构的不同具有不同的特征 Raman 谱带。根据文献报道^[15],锐钛矿相在 $146(\text{E}_g)$, $396(\text{B}_{1g})$, $515(\text{A}_{1g})$ 和 $641 \text{ cm}^{-1}(\text{E}_g)$ 附近出现 Raman 峰,金红石相在 $143 (\text{B}_{1g})$, $235(\text{two-phonon scattering})$, $447(\text{E}_g)$ 和 $612 \text{ cm}^{-1}(\text{A}_{1g})$ 附近出现 Raman 峰。图 2b 显示了产物的 Raman 图谱,并且根据以上文献值对特征 Raman 散射峰进行了归属。结果表明, Ti-P-U 表现出强烈的锐钛矿相 Raman 特征散射,相比之下,金红石相只在 447 和 612 cm^{-1} 附近出现了弱的弥散峰。这也进一步说明了 Ti-P-U 的晶相组成以锐钛矿为主。

2.3 产物的孔结构

图 3 分别给出了分等级纳米结构 Ti-P-U 的 N_2 吸附等温线和孔径分布图。Ti-P-U 在相对压力为 $0.5\sim 1.0$ 之间出现了明显的 VI 型滞后环,这说明其具有介孔结构。BJH 孔径分布图进一步说明了这种特征。孔径分布图表明 Ti-P-U 具有较窄的孔径分布,其平均孔径为 15 nm ,在介孔范围内($2\sim 50 \text{ nm}$)。这种孔结构特征与 FESEM 图(图 1)中所反映的分等级形貌特征是一致的。Ti-P-U 的 BET 比表面积为 $48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔体积为 $0.19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。组装方式决定了分等级纳米结构往往具有多孔性、介孔结构和窄的孔径分布,这也是它不同于一般纳米粒子之处,这种介孔性结构对于提高分等级纳米结构的光电、催化性能有着重要意义。

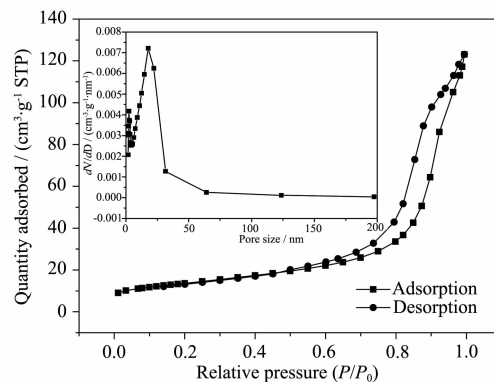


图 3 产物 Ti-P-U 的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布图(插图)

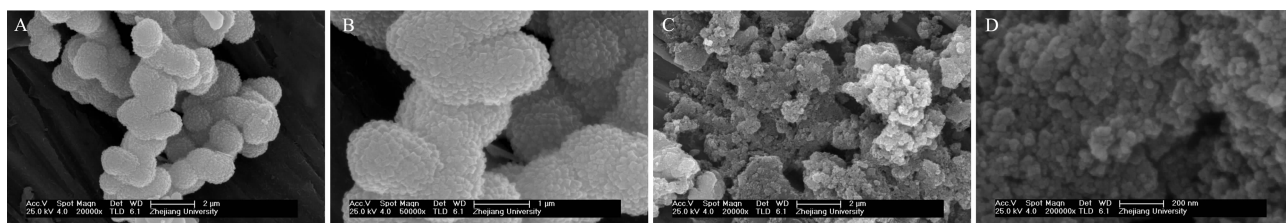
Fig.3 Nitrogen sorption isotherms and the pore size distribution curve (inset) of as-prepared product Ti-P-U

2.4 PAM 和尿素对分等级纳米结构形貌和晶相的影响

2.4.1 形貌

作为对比,我们考察了分别只添加 PAM(Ti-P)和尿素(Ti-U)的产物的形貌,结果如图 4。可以清楚地看到,Ti-P 也具有近似球状的形貌,直径约为 1.5 μm (图 4A),然而其表面虽然粗糙,但并不是由精细球形粒子组成,而是由方形粒子组成,并且粒径增大到 100 nm 左右(图 4B)。对于 Ti-U,粒径为 30~50 nm(图 4D),并没有规则组装的二级结构(图 4C)。以上结果说明,辅助物质的加入对于产物形貌有着重要影

响。一方面,PAM 的加入对于二级球状结构的形成起决定作用。由于 PAM 同时具有配位能力强的氨基以及羧基(由氨基部分水解产生)官能团和疏水作用明显的烷基链官能团,在吸附 Ti^{3+} 发生水解生成 TiO_2 的同时,也形成了球状结构。这种作用与 PVP 辅助合成 ZnS 纳米球的报道中 PVP 的作用是相似的^[6]。另一方面,尿素的加入对于控制一次粒子粒径起到重要作用。没有添加尿素的产物 Ti-P 一次粒径明显大于其他两个添加了尿素的产物 Ti-P-U 和 Ti-U。这可能是由于尿素与 Ti^{3+} 发生配位作用^[17],限制了水解反应的发生,从而降低了粒子生长的速率。



Ti-P: (A) low and (B) high magnification, Ti-U: (C) low and (D) high magnification

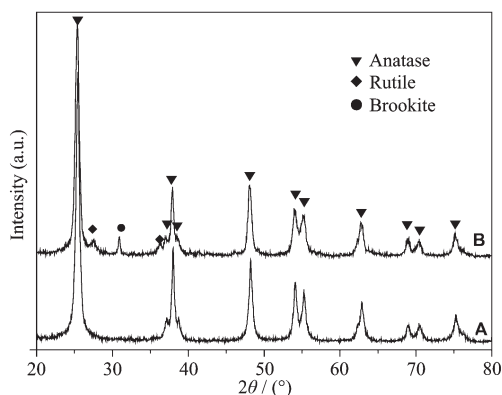
图 4 Ti-P 和 Ti-U 的 FESEM 图象

Fig.4 FESEM images of Ti-P and Ti-U

2.4.2 晶相组成

从 XRD 图(图 5)中可以看出,Ti-P 为纯粹的锐钛矿相,Ti-U 同时含有锐钛矿、金红石和板钛矿 3 种晶相。并且,通过对比 Ti-U 中 3 个晶相的相对衍射峰强度可以发现,以锐钛矿相为主,这一点是与 Ti-P-U 一致的。由此可见,辅助物质的加入不但对分等级纳米结构的形貌产生了影响,而且对其晶相组成也有着重要影响。只添加 PAM 时,得到了结晶性良好的纯锐钛矿。一般地,对于 TiO_2 的形成机制常用部分电荷模型(Partial Charge Model)^[18]来解释,

根据这种模型,碱性条件下易于形成锐钛矿相,酸性条件下易于形成金红石相。此外,很难得到纯粹的板钛矿相,大多数情况下板钛矿相伴随着其他两个相存在。 TiCl_3 是稀的盐酸溶液,显示酸性,当加入碱性物质 PAM 和尿素时,体系酸性降低。在我们的结果中,锐钛矿相始终占有优势,这说明反应体系属于碱性。当仅添加 PAM 时得到了纯粹的锐钛矿相,说明此时反应体系碱性达到了形成纯粹锐钛矿的强度。但是当只添加尿素时得到的是 3 个晶相共存的混合相,当同时添加 PAM 和尿素时,得到的是锐钛矿和金红石的混合相,这说明这两种情况下,影响 TiO_2 结晶行为的因素不仅仅是体系的酸碱性。有报道表明 Ti^{3+} 与尿素分子之间存在较强的配位作用^[17]。因此,我们认为尿素在合成分等级 TiO_2 纳米结构的过程中不仅仅起到调控反应体系 pH 值的作用,而且通过其与 Ti^{3+} 较强的配位作用对 TiO_2 结晶过程产生了重要影响,从而影响到最终产物的晶相组成。



(A) Ti-P, (B) Ti-U

图 5 Ti-P 和 Ti-U 的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of Ti-P and Ti-U

2.5 UV-Vis DRS 性质

图 6 是 Ti-P-U 以及对照样品 Ti-P 和 Ti-U 的 UV-Vis DRS。在 200~350 nm 的紫外光范围三者都有强烈的吸收,350 nm 之后吸收值逐渐下降。并且,与文献报道的商品 TiO_2 相比^[6,17],3 个产物的吸收带

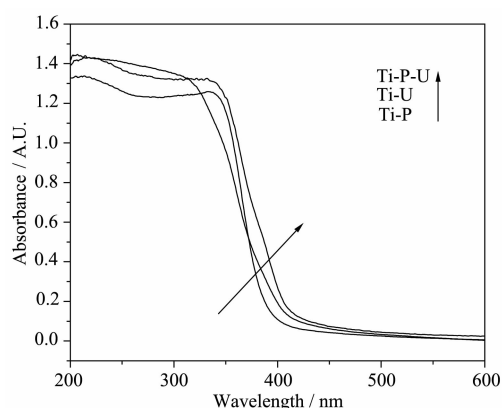


图 6 产物的 UV-Vis DRS

Fig.6 UV-Vis DRS of as-prepared product

边在 400~600 nm 的可见光范围存在吸收(红移),并且红移程度不同。其中,红移程度最大的是 Ti-P-U,其次是 Ti-U,最小的是 Ti-P。半导体纳米材料的光学性质往往与其形貌有着密切关系^[4]。因此,这种吸收光谱的红移现象很可能与不同样品的形貌特征有关。此外,不同晶相的 TiO₂ 具有不同的带隙能^[11],分别为~3.2 eV(锐钛矿)和 3.0 eV(金红石),这也导致了吸收带边位置的不同。根据 XRD 结果,Ti-P 为纯粹的锐钛矿相,因而吸收带边红移程度最小,Ti-P-U 和 Ti-U 为混合晶相,带隙能有所降低,又由于构筑 Ti-P-U 粒子的纳米尺寸效应及其独特的分等级组装方式的影响,表现为 Ti-P-U 具有最大程度的红移。

2.6 光催化活性

采用甲基橙溶液降解作为探针反应,紫外光照射下产物的光催化活性的结果见图 7。不加催化剂的空白对照实验表明,紫外光照射下甲基橙有一定程度的降解。3 个产物中 Ti-P-U 表现出了最佳的光催化活性,光照 30 min 时甲基橙已经完全降解脱色。Ti-P 和 Ti-U 表现了相似的光催化活性,但是光照 30 min 后,甲基橙并未完全降解,其中虽然 Ti-P

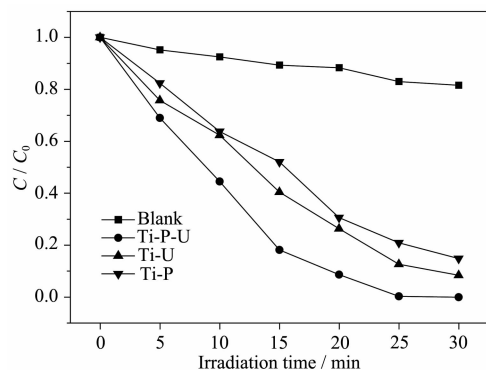


图 7 产物的光催化活性

Fig.7 Photocatalytic activity of products

也具有分等级的球状结构,但是由于其一次粒径和二级结构尺寸均较大,因此在光催化活性方面并没有体现出分等级纳米结构的优势。对于分等级的半导体纳米结构在光电性能方面具有优势的原因,相关文献^[12]归结为二级组装结构的光散射效应产生了更多的光子吸收和电子-空穴对。这一分析对我们的结果也有借鉴意义。

3 结 论

以 TiCl₃ 为钛源,通过添加 PAM 和尿素采用水热方法合成了由纳米粒子组装而成的球状纳米结构 TiO₂。这种分等级的球状 TiO₂ 纳米结构以锐钛矿相为主,同时含有部分金红石相,分等级的组装方式导致其具有介孔结构,UV-Vis DRS 吸收带边产生了红移。PAM 和尿素在合成分等级球状 TiO₂ 纳米结构中起到重要作用。一方面,PAM 烷基链的疏水作用是形成球状结构的关键因素。另一方面,尿素和 TiCl₃ 的配位作用限制了 TiO₂ 晶粒的生长速率,减小了一次粒子的粒径,并且影响到最终的晶相组成。紫外光照射下降解甲基橙的探针反应表明这种分等级球状 TiO₂ 纳米结构具有较好的光催化活性。

参考文献:

- [1] Lu F, Cai W P, Zhang Y G. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**,**18**: 1047~1056
- [2] Chou T P, Zhang Q F, Fryxell G E, et al. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**:2588~2592
- [3] Zeng S Y, Tang K B, Li T W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:4836~4843
- [4] Chen X B, Mao S S. *Chem. Rev.*, **2007**,**107**:2891~2959
- [5] Wang P, Wang D J, Li H Y, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**,**314**:337~340
- [6] Wang Y W, Zhang L Z, Deng K J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**:2709~2714
- [7] HAO Yan-Zhong(郝彦忠), WANG Li-Gang(王利刚). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23** (12):2039~2043
- [8] Richter C, Wu Z, Panaitescu E, et al. *Adv. Mater.*, **2007**,**19**: 946~948
- [9] YE Lin(叶琳), DUAN Yue-Qin(段月琴), YUAN Zhi-Hao(袁志好). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(4):717~720
- [10] Li G S, Yu J C, Zhu J, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**,**106**:278~283

-
- [11]Pal M, Serrano J G, Santiago P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**:96~102
- [12]Isley S L, Penn R L. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:4469~4474
- [13]Shen W H, Zhu Y F, Dong X P, et al. *Chem. Lett.*, **2005**,**34**(6):840~841
- [14]Han Y, Li G C, Zhang Z K. *J. Cryst. Growth*, **2006**,**295**:50~53
- [15]Li J G, Ishigaki T, Sun X D. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**:4969~4976
- [16]Hu J S, Ren L L, Guo Y G, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:1269~1273
- [17]Li J G, Yang X J, Ishigaki T. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:14611~14618
- [18]Testino A, Bellobono I R, Buscaglia V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:3564~3575