

钛酸纳米管前驱体水热制备 TiO_2 : 水热媒介对结晶度及光催化活性的影响

吴玉萍¹ 周忠华^{*1} 孟彦超¹ 王 笛¹ 黄 悦^{*2}

(¹ 厦门大学材料学院, 厦门 361005)

(² 日本科发伦材料株式会社, 东京 141-0032, 日本)

摘要: 以钛酸纳米管为先驱体, 180 °C 24 h 同一水热条件下, 利用 H_2O 、 HNO_3 、 KBF_4 以及 $\text{HNO}_3 + \text{KBF}_4$ 的 4 种水热媒介溶液, 制备了高结晶度高光催化活性的 TiO_2 , 并研究了水热媒介对 TiO_2 结晶度、表面羟基和光催化活性的影响。通过扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、红外测试(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外可见漫反射吸收光谱(UV-Vis)进行了结构表征。光催化活性通过降解甲基橙溶液进行了评价。结果表明, 与其他 3 种媒介相比, $\text{HNO}_3 + \text{KBF}_4$ 溶液为水热媒介制备的锐钛矿晶型 TiO_2 , 结晶度高, 表面羟基含量高, 因此, 呈现高的光催化活性。

关键词: TiO_2 ; 水热法; 水热媒介; 钛酸纳米管前驱体; 光催化

中图分类号: O614.41¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)03-0473-07

Hydrogen Titanate Nanotubes as Precursor to TiO_2 Preparation: Influence of Hydrothermal Media on Crystallinity and Photocatalytic Activity

WU Yu-Ping¹ ZHOU Zhong-Hua^{*1} MENG Yan-Chao¹ WANG Di¹ HUANG Yue^{*2}

(¹ College of Materials, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

(² Covalent Materials Corporation, Tokyo 141-0032, Japan)

Abstract: TiO_2 with high crystallinity and high photocatalytic activity was prepared in hydrothermal media of H_2O , HNO_3 , KBF_4 and $\text{HNO}_3 + \text{KBF}_4$ solutions, respectively, under 180 °C for 24 h using hydrogen titanate nanotubes as the precursor. The influence of hydrothermal media on crystallinity, hydroxyl group content and photocatalytic activity of the obtained TiO_2 was studied. The structures were characterized by SEM, XRD, FTIR, XPS, UV-Vis diffuse reflectance absorption spectroscopy (UV-Vis DRS). The photocatalytic activity was evaluated by photocatalytic degradation of methyl orange. The results show that the anatase TiO_2 prepared in $\text{HNO}_3 + \text{KBF}_4$ hydrothermal medium has higher crystallinity, more hydroxyl group thus higher photocatalytic activity comparing with that of anatase TiO_2 obtained from other three hydrothermal media.

Key words: TiO_2 ; hydrothermal method; hydrothermal media; hydrogen titanate nanotube precursor; photocatalytic activity

TiO_2 光催化材料, 由于价廉、性能高以及安全性, 在大气/水污染净化治理等环保领域的应用越来越广, 愈发受到重视^[1-5]。自从 Kasuga 等^[6-7]报道了关于水热法合成钛酸纳米管以来, 大比表面积和高孔体

积的钛酸纳米管, 由于具有独特的微结构而引起广泛注目。然而钛酸纳米管结晶度很低, 没有光催化活性。因此, 利用钛酸纳米管为前驱体制备高光催化活性的 TiO_2 成为近年光催化领域的挑战和热点。

收稿日期: 2010-05-31。收修改稿日期: 2010-11-28。

教育部留学回国人员科研启动资金; 厦门大学人才引进项目(No.0044-X12101)资助。

*通讯联系人。E-mail: zzh@xmu.edu.cn(Zhou), Etsu-Kou@covalent.co.jp (Huang); 会员登记号: E494156461S。

钛酸纳米管通常应用热处理方法,转变为锐钛矿相 TiO_2 。Yu 等^[8]将钛酸纳米管在 400~600 °C 热处理 2 h 得到锐钛矿相 TiO_2 ,光催化氧化丙酮的效果比 P25 好。Zhang 等^[9]报道了钛酸纳米管热处理结构不稳定性,当温度小于 300 °C 发生层间脱水,温度大于 300 °C 发生层内脱水,管状结构坍塌;由于形成光生电子空穴对的复合中心,光催化降解丙烯酸的效果变差。Stengl 等^[10]将商品钛酸钠与乙二醇的反应物作为前驱体,在 550 和 900 °C 热处理 2 h,制备了钛酸钠纳米棒,光降解对氯苯酚有效果,但活性比 P25 差。Qamar 等^[11]讨论了纳米管形貌、相组成、表面特性以及光催化活性与热处理温度以及 Na^+ 含量的关系;300~900 °C 热处理 2 h,得到棒状或者颗粒状结构锐钛矿相 TiO_2 ,具有光催化降解紫色染料的效果,但活性也比 P25 差。Lee 等^[12]合成纳米管后进行热处理,并通过光催化氧化碱性染料 BV10 进行评价;热处理温度小于 300 °C 时,表观速率常数大于 P25;热处理温度大于 300 °C 时,表观速率常数小于 P25。

最近,利用钛酸纳米管易发生晶型转变的特征,选择低温水热的湿化学法,制备结构可控、高活性的锐钛矿相 TiO_2 。钛酸和锐钛矿 TiO_2 结构相似,都具有由相邻 TiO_6 八面体共用 4 条棱而构成的 Z 字带结构特征,在水热过程中,通过脱水形成锐钛矿 TiO_2 ^[13],水热媒介对晶态 TiO_2 产物的结构将产生影响。Mao 等^[14]在水媒介中 170 °C 的温度下钛酸纳米管水热处理 12~36 h,制备锐钛矿 TiO_2 ,与商品 TiO_2 原料相比,提高了光催化活性。Zhu 等^[15]在 0.05 mol·L⁻¹ 硝酸水溶液中,通过钛酸与 TiO_2 之间的可逆相转变,对钛酸 25~120 °C 水热处理,制备了锐钛矿 TiO_2 负载的钛酸纳米纤维复合体,光催化降解磺基罗丹明的效果比商品 TiO_2 高,性能提高归因于大的表面积。Wen 等^[16]通过调节反应溶液的 pH 值,钛酸与氢氧化四丁基铵混合在 120 °C 温度下,合成了不同形貌的锐钛矿 TiO_2 ;pH=1.8 时得到锐钛矿相 TiO_2 纳米方形和菱形体;pH=11.5 时得到锐钛矿相 TiO_2 的纳米梳状体;pH=13 时形成了锐钛矿相 TiO_2 的纳米片或纳米线,纳米片(线)与商品 TiO_2 原料相比,提高了光催化活性。另外,Park 等^[17]报道了 TiO_2 纳米粉体(P25)在含 F⁻ 离子媒介中,通过 F⁻ 取代 TiO_2 纳米颗粒表面的羟基(表面氟化),可提高光催化活性;表面氟化结果,产生自由移动的羟基自由基,引起光催化活性的提高。

以钛酸纳米管作为前驱体,高光催化活性 TiO_2

的制备方法中,热处理方法通常需要 300~600 °C 的高温,而水热方法处理温度低,简单易控,但是,相关研究还相对较少,特别是水热媒介对结晶度以及光催化活性的影响还不明确。

本工作先采用水热法制备钛酸纳米管,然后将钛酸置于 H_2O 、 HNO_3 、 KBF_4 以及 HNO_3 + KBF_4 的 4 种水热媒介溶液中,进一步水热合成 TiO_2 。通过结构表征以及光催化性能评价,讨论了水热媒介对 TiO_2 的结晶度、表面羟基以及光催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

商用 TiO_2 粉体 P25(Degussa)、氢氧化钠(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)、盐酸(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)、硝酸(天津大茂化学试剂厂)和氟硼酸钾(天津联合化学试剂厂,分析纯)

1.2 样品的制备

粉体 TiO_2 1 g 与 80 mL 10 mol·L⁻¹ NaOH 溶液置于 100 mL 的聚四氟乙烯高压釜中。将高压釜 130 °C 保温 24 h,得到白色沉淀。过滤后,经 0.1 mol·L⁻¹ HCl 清洗至酸性,再用蒸馏水洗至中性,然后 80 °C 干燥 12 h,得到钛酸纳米管粉体。

以钛酸纳米管为前驱体, HNO_3 + KBF_4 溶液为水热媒介制备锐钛矿晶型 TiO_2 ,其方法如下:自制的钛酸纳米管 1 g,氟硼酸钾 0.5 g,置于 100 mL 聚四氟乙烯的水热釜中,再加入 75 mL 0.01 mol·L⁻¹ HNO_3 ,高压釜 180 °C 保温 24 h;得到的沉淀物用蒸馏水洗至中性,然后 80 °C 干燥 12 h,得到 TiO_2 粉末。另外 3 组不同水热媒介实验如下:在水热釜中加入的反应物分别为①75 mL 蒸馏水和钛酸纳米管 1 g;②75 mL 0.01 mol·L⁻¹ HNO_3 和钛酸纳米管 1 g;③75 mL 蒸馏水、钛酸纳米管 1 g 和氟硼酸钾 0.5 g;其他条件相同。

1.3 结构表征

结构表征使用设备、条件如下:扫描电镜(SEM, LEO1530)场发射电子显微镜,加速电压为 20 kV。X 射线衍射(XRD, Philips, Panalytical X'pert),石墨单色器, Cu 靶, $\lambda(\text{Cu K}\alpha_1)=0.154\,06\text{ nm}$, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA;使用步进扫描方式,每步 0.6°,步长 0.0167°,每步停留 8 s,在 5°~70°之间收集数据。红外光谱(FTIR, Nicolet 380),测试样品用 KBr 压片法制备。X 射线光电子能谱(XPS, PHI Quantum 2000),X 射线光源:Al 阳极靶($h\nu=486.6\text{ eV}$),扫描式单色器,

操作功率为 23.2 W, 样品室真空度小于 1.33×10^{-6} Pa。紫外可见漫反射(UV-Vis DRS, Cary 5000), BaSO₄ 为标准参比样品。

1.4 光催化活性评价

选用降解甲基橙评价样品的光催化活性。UVA 紫外灯(TOSHIBA-BL8W)作为光源。催化剂 0.25 g, 分散于 250 mL 30 mg·L⁻¹ 甲基橙溶液中, 暗室中磁力搅拌 30 min 以达到吸附平衡, 然后用 UVA 紫外灯照射; 溶液表面 UVA 强度为 0.7 mW·cm⁻²。每间隔 10 min 取样, 样品经离心分离, 取上层清液; 465 nm 波长下测定溶液的吸光度(UV-723PC 紫外-可见分光光度计)。光催化活性通过比较表观速率常数进行定量评价。光催化氧化降解甲基橙的反应遵循准一级动力学方程, 表观速率常数 k 遵循如下方程: $kt = \ln(C_0/C_t)$ ^[18-19]; 其中, C_0 是 UVA 照射前吸附平衡的甲基橙浓度, C_t 是 UVA 照射 t 时间的甲基橙浓度。

2 结果与讨论

2.1 平均粒径, 结晶度及形貌

在 180 ℃、24 h 的相同水热条件下, H₂O、HNO₃、KBF₄ 和 HNO₃+KBF₄ 的 4 种水热媒介制备的 TiO₂, XRD 图如图 1 所示。前驱体的钛酸纳米管(图 1a), 经过上述条件水热后, 4 种水热媒介(图 1b 至 e)都得到了锐钛矿型 TiO₂。

平均晶粒尺寸采用 Scherrer 方程计算。

根据比表面积和粉末粒度关系公式(假定为球形): $D = 6/(\rho A)$ (ρ 为锐钛矿 TiO₂ 密度 3.84 g·cm⁻³, D 为平均粒径, A 为比表面积), 估算比表面积。

表 1 不同水热媒介合成 TiO₂ 的平均晶粒尺寸, 比表面积和相对结晶度

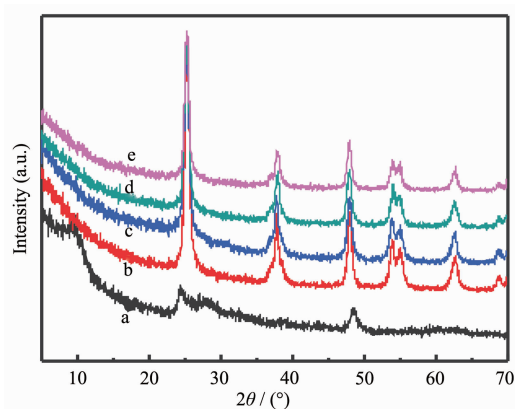
Table 1 Average grain size, specific surface area and relative crystallinity of TiO₂ prepared by different hydrothermal media

Hydrothermal media	Grain size / nm	Specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Crystallinity
H ₂ O	13.4	116	1.00
HNO ₃	12.8	122	0.91
KBF ₄	12.6	124	0.93
HNO ₃ +KBF ₄	13.9	112	1.13

图 2(a)为钛酸纳米管前驱体的 SEM 图, 图 2(b)为水热反应得到锐钛矿 TiO₂ 的 SEM 图。从钛酸转变为锐钛矿的过程是钛酸发生缩水反应^[13], 导致了管状结构的坍塌。

2.2 FTIR 分析

图 3 为 4 种水热媒介制备 TiO₂ 的 FTIR 图谱。



(a) Precursor of hydrogen titanate nanotubes, (b) Hydrothermal medium of H₂O; (c) Hydrothermal medium of HNO₃ solution; (d) Hydrothermal medium of KBF₄ solution; (e) Hydrothermal medium of HNO₃+KBF₄ solution

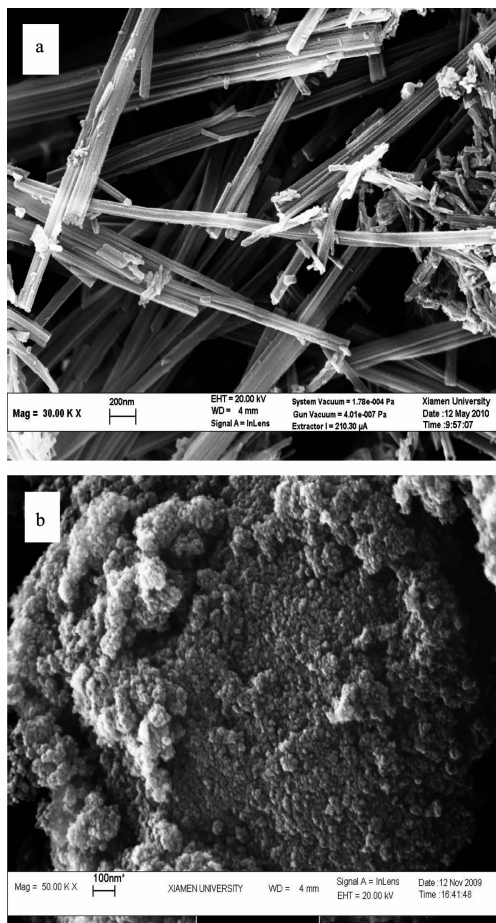
图 1 不同水热媒介合成 TiO₂ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of TiO₂ prepared by different hydrothermal media

相对结晶度采用锐钛矿(101)晶面衍射峰的相对强度之比进行评价^[9]。水热媒介 H₂O 的样品为基准。

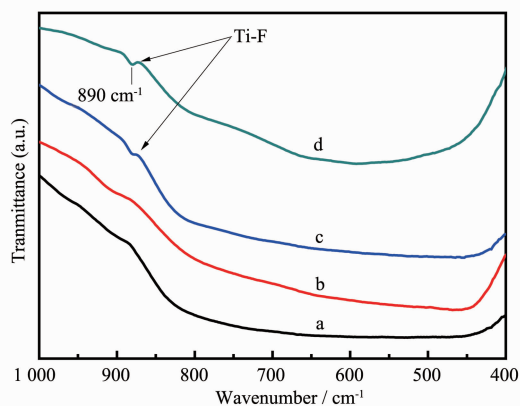
表 1 为 4 种水热媒介合成 TiO₂ 的平均粒径, 比表面积和相对结晶度。可以看出, 水热媒介 HNO₃+KBF₄ 时, 样品的结晶度大于其它 3 种水热媒介得到的样品, 暗示了酸性溶液中 F⁻ 离子的存在有利于提高锐钛矿的结晶度。Yu 等^[19]通过 NH₄F+H₂O 溶液中钛酸四异丙酯的水解, 制备了 F 掺杂的锐钛矿和板钛矿混合 TiO₂ 颗粒, 提高 F 含量, 能够抑制板钛矿形成, 促进锐钛矿的结晶。高的结晶度意味着更少的缺陷, 有利于减少光生电子空穴的复合中心。

主峰 400~700 cm⁻¹ 是由 TiO₂ 中的 Ti-O 键的拉伸和弯曲作用引起^[3,20-21]。水热媒介为 KBF₄ 和 HNO₃+KBF₄ 的样品, 在大约 890 cm⁻¹ 有小的特征吸收峰, 其它水热媒介的样品没有。890 cm⁻¹ 归属于 Ti-F 的振动^[20]。F 原子可能有两种存在状态: 物理吸附在 TiO₂ 表面或者取代了 O 原子进入了 TiO₂ 晶格, 由



(a) Precursor of hydrogen titanate nanotubes; (b) TiO_2 prepared by hydrothermal medium of $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ solution

图 2 SEM 形貌
Fig.2 SEM images



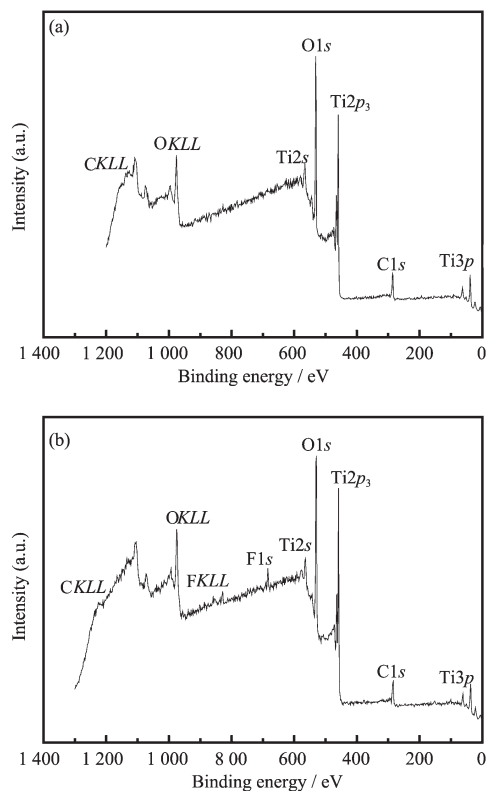
(a) Hydrothermal medium of H_2O ; (b) Hydrothermal medium of HNO_3 solution; (c) Hydrothermal medium of KBF_4 solution; (d) Hydrothermal medium of $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ solution

图 3 各种不同水热媒介制备 TiO_2 的 FTIR 图谱
Fig.3 FTIR spectra of TiO_2 prepared by different hydrothermal media

FTIR 图谱不能判断。

2.3 XPS 分析

图 4(a)为水热媒介 H_2O 得到样品的 XPS 宽谱图;水热媒介 HNO_3 结果与图 4(a)类似;检测出元素为 Ti、O 和 C。图 4(b)为水热媒介 $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ 得到样品的 XPS 宽谱图;水热媒介 KBF_4 结果与图 4(b)类似;检测出元素为 Ti、O、F 和 C。结合能用 $\text{C}1s$ (284.6 eV)校正。



(a) Hydrothermal medium of H_2O ; (b) Hydrothermal medium of $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ solution

图 4 不同水热媒介制备 TiO_2 的 XPS 图谱
Fig.4 XPS spectra of TiO_2 prepared by different hydrothermal media

在 KBF_4 和 $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ 水热媒介溶液中制备的 TiO_2 ,除了含有 Ti、O 和 C 外,还含有 F。这个结果与 FTIR 结果相吻合。

2.4 表面羟基分析

图 5 为 $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ 水热媒介制备 TiO_2 的 $\text{O}1s$ XPS 图谱。图谱用高斯-洛伦兹分布来拟合,选择 Shirley 类型扣背底;且 χ^2 的值小于 2。结果显示:主峰在 529.8 eV, 此是 TiO_2 晶格中的 Ti-O;此外, 531.8 eV 小峰是归属于 TiO_2 表面的 $\text{O}-\text{H}^{[2]}$,即: TiO_2 表面羟基基团。虽然 H_2O 也很容易吸附在 TiO_2 的表

表 2 不同水热媒介制备 TiO₂ 中 O 的 Ti-O、O-H 比例
Table 2 Ti-O and O-H percentage of O for TiO₂ prepared by different hydrothermal media

Hydrothermal media	Ti-O / %	O-H / %
H ₂ O	83.4	16.6
HNO ₃	86.0	14.0
KBF ₄	86.7	13.7
HNO ₃ +KBF ₄	74.2	24.3

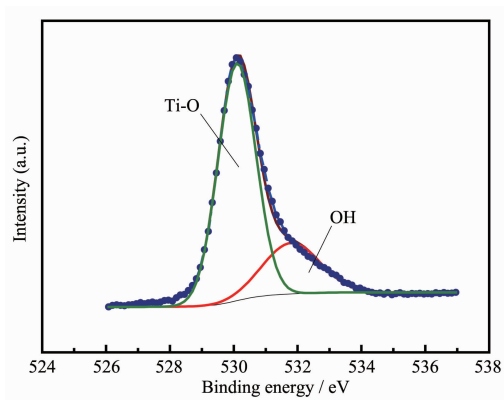


图 5 HNO₃+KBF₄ 水热媒介制备 TiO₂ 的 O 1s XPS 图谱
Fig.5 O 1s XPS spectra of TiO₂ prepared by HNO₃+KBF₄ hydrothermal medium

面,但是,物理吸附 H₂O 在 XPS 超高真空条件下被脱附^[22]。同样,对其他 3 种水热媒介制备的 TiO₂ 进行类似分析,得到了在不同水热媒介制备 TiO₂ 样品的羟基基团及钛氧基团的百分含量,结果列举于表 2。可以看出,水热媒介为 H₂O、HNO₃ 和 KBF₄ 时,得到的 TiO₂ 表面羟基含量相差不大,约占 O 原子的 14% 左右;而在 HNO₃+KBF₄ 水热媒介中,得到的 TiO₂ 表面羟基含量明显增多,达到 O 原子的 24.3%。光催化氧化的反应如以下方程表示^[4,22]:



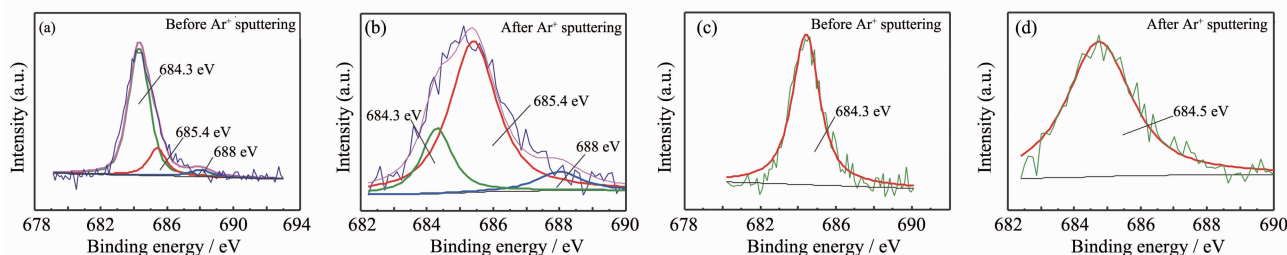
Salvador 等^[23]研究了在光电化学电池中,表面羟基能够有效地调节电子,从 TiO₂ 的表面转移给电子受体。Boonstra 等^[24]证实了 TiO₂ 吸附氧分子与表面羟基含量的正比关系,发现 TiO₂ 表面羟基越多,吸附氧分子增多。因此,TiO₂ 表面羟基含量增多,不仅有利于直接地捕获光生电子空穴;而且能够促进 TiO₂ 吸附氧分子从而促进捕获光生电子;也就是,有利于抑制光生电子空穴对的再重合,有利于提高光催化活性。

2.5 F 化学状态分析

图 6(a)和(b)为水热媒介 HNO₃+KBF₄ 制备 TiO₂ 的 F 1s XPS Ar⁺溅射前后图谱(Ar⁺溅射条件:1 min)。图 6(a)和(b)图谱左右不对称,拟合结果得到 3 个子峰:684.3、685.4 和 688.0 eV,分别对应 TiO₂ 中 F 原子存在的 3 种不同状态。684.3 eV 峰对应于表面物理吸附状态的 F^[19];685.4 eV 峰对应于 TiO₂ 晶格中以 TiOF₂ 状态存在的 F^[25-26];688.0 eV 峰对应于 TiO₂ 晶格以 TiO_{2-x}F_x 状态存在的 F^[19,27]。

图 6(a)和(b)相比较,值得注意的是,使用 Ar⁺溅射后,表面物理吸附状态的 F 峰(684.3 eV)降低,同时,以 TiOF₂ 状态存在的 F 峰(685.4 eV)明显增大,表明 F 部分进入了 TiO₂ 晶格,取代了 TiO₂ 晶格中的 O 原子。分析图 6(a)和(b),得到了 TiO₂ 在 XPS Ar⁺溅射前后的 F 化学状态,列举于表 3。

图 6(c)和(d)为水热媒介 KBF₄ 制备 TiO₂ 的 F 1s XPS Ar⁺溅射前后图谱。图 6(c)和(d)图谱左右对称,



(a) and (b): TiO₂ prepared by hydrothermal medium HNO₃+KBF₄ solution; (c) and (d): TiO₂ prepared by hydrothermal medium KBF₄ solution

图 6 F 1s XPS Ar⁺溅射前后图谱

Fig.6 F 1s XPS spectra before and after Ar⁺ sputtering

表 3 $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ 水热媒介制备 TiO_2 的 F 化学状态Table 3 Chemical states of F of TiO_2 prepared by hydrothermal medium of $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$

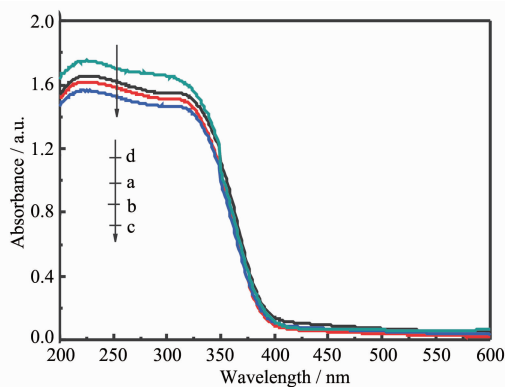
Chemical states of F	Physical adsorption state	TiOF_2 state	$\text{TiO}_{2-x}\text{F}_x$ state
XPS F1s peak position	684.3 eV	685.4 eV	688.0 eV
Before Ar^+ sputtering	78.1%	16.9%	5.0%
After Ar^+ sputtering	20.0%	71.6%	8.4%

只含有 684 eV 位置的峰,表明 F 为表面物理吸附,没有进入 TiO_2 晶格。

和水热媒介 KBF_4 相比, $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ 水热媒介制备的 TiO_2 ,F 部分进入了 TiO_2 晶格。这可能与 $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ 水热媒介中,HF 作用有关。Huang^[20]等通过在 $\text{HNO}_3+\text{EtOH}+\text{NH}_4\text{F}$ 溶液中钛酸丁酯的水解,水热制备了 F 掺杂的锐钛矿 TiO_2 ,溶液中 H^+ 、 F^- 离子促进 F 掺杂。

2.6 UV-Vis 分析

4 种水热媒介制备的 TiO_2 的 UV-Vis 图谱示于图 7。能带间隙 E_g 通过 Kubelka-Munk 方法求出^[28-29]。结果,水热媒介为 H_2O 、 HNO_3 、 KBF_4 和 $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ 制备 TiO_2 的 E_g 分别为 3.28、3.26、3.24 和 3.22 eV;同样方法求得 P25 的 E_g 为 3.27 eV,此值接近于实验文献值 3.22 eV 和理论值 3.45 eV^[29]。与其他 3 种媒介相比, $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ 溶液为水热媒介制备的 TiO_2 ,引入 F 并没有引起吸收端太大变化,与文献结果一致^[19,25]。



(a) hydrothermal medium of H_2O ; (b) hydrothermal medium of HNO_3 solution; (c) hydrothermal medium of KBF_4 solution; (d) hydrothermal medium of $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ solution

图 7 不同水热媒介制备 TiO_2 样品的 UV-Vis 图谱

Fig.7 UV-Vis spectra of TiO_2 prepared by different hydrothermal media

2.7 光催化活性

4 种水热媒介制备的 TiO_2 ,降解甲基橙溶液的表观速率常数,示于图 8。作为比较,钛酸纳米管前

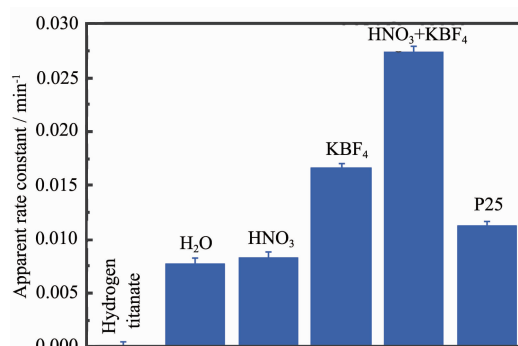
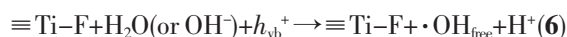
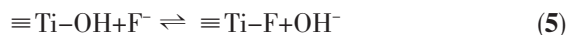


图 8 4 种水热媒介制备的 TiO_2 、钛酸纳米管前驱体以及 P25 的光催化活性

Fig.8 Photocatalytic activity of TiO_2 prepared by 4 hydrothermal media, comparing with that of hydrogen titanate nanotube precursor and P25

驱体以及 P25 也在图 8 表示。对于没有光催化活性的钛酸纳米管前驱体,4 种水热媒介进行水热处理后,都显示出活性;这归因于都转化成锐钛矿 TiO_2 ;与 XRD 结果相对应(图 1)。水热媒介为 $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ 制备的 TiO_2 ,活性最高,表观速率常数($2.74 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)是 P25($1.14 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)的 2.4 倍;这归因于和其他 3 种水热媒介相比,得到的 TiO_2 具有高的结晶度以及高的表面羟基基团含量。

图 8 还可以看出,水热媒介为 KBF_4 制备的 TiO_2 活性,与水热媒介 H_2O 以及 HNO_3 相比,虽然结晶度、表面羟基基团含量没有优势,但是,光催化活性较高;这可能由于 TiO_2 表面氟化作用引起。文献^[17,30]报道, TiO_2 表面氟化,即表面羟基基团与 F^- 发生离子置换(反应(5)); $\equiv\text{Ti}-\text{F}$ 对光生空穴与水反应生成的羟基自由基无吸附作用(反应(6)),从而产生可自由移动的羟基自由基,提高光催化活性。



3 结 论

以钛酸纳米管为前驱体, H_2O 、 HNO_3 、 KBF_4 和 $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ 4 种水热媒介,180 $^\circ\text{C}$ 、24 h 水热制备得

到了锐钛矿 TiO₂。与其他 3 种水热媒介相比, HNO₃+KBF₄ 水热媒介, 提高了 TiO₂ 结晶度; 增大了 TiO₂ 表面羟基基团含量; 得到的 TiO₂ 光催化活性最高, 是 P25 的 2.4 倍。另外, HNO₃+KBF₄ 水热媒介制备的 TiO₂ 中, F 部分进入了 TiO₂ 晶格, 而 KBF₄ 水热媒介制备的 TiO₂ 中, F 为 TiO₂ 表面物理吸附。

参考文献:

- [1] ZOU Zhi-Gang(邹志刚), ZHAO Jin-Cai(赵进才), FU Xian-Zhi (付贤智), et al. *Functional Materials Information (Gongneng Cailiao Xinxì)*, **2005**, **06**:15-19
- [2] FU Xian-Zhi(付贤智), DING Zheng-Xin(丁正新), SU Wen-Yue(苏文悦), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **1999**, **20**(3):321-324
- [3] ZHOU Zhong-Hua(周忠华), HUANG Yue(黄悦), MENG Yan-Chao(孟彦超), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(2):211-216
- [4] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**(3):735-758
- [5] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**(1):69-96
- [6] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. *Langmuir*, **1998**, **14**(12):3160-3163
- [7] Kasuga T. *Thin Solid Films*, **2006**, **496**(1):141-145
- [8] Yu J G, Yu H G, Cheng B, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, **249**(1/2):135-142
- [9] Zhang M, Jin Z S, Zhang J W, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, **217**(1/2):203-210
- [10] Štengl V, Bakardjieva S, Šubrt J, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**, **63**(1/2):20-30
- [11] Qamar M, Yoon C R, Oh H J, et al. *Catal. Today*, **2008**, **131**(1/2/3/4):3-14
- [12] Lee C K, Lyu M D, Liu S S, et al. *Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2009**, **40**(4):463-470
- [13] Zhu H Y, Gao X P, Lan Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(27):8380-8381
- [14] Mao Y B, Wong S S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**(25):8217-8226
- [15] Zhu H Y, Lan Y, Gao X P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(18):6730-6736
- [16] Wen P H, Itoh H, Tang W P, et al. *Langmuir*, **2007**, **23**(23):11782-11790
- [17] Park H, Choi W. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(13):4086-4093
- [18] Yu J G, Yu J C, Leung M K P, et al. *J. Catal.*, **2003**, **217**(1):69-78
- [19] Yu J C, Yu J G, Ho W K, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**(9):3808-3816
- [20] Huang D G, Liao S J, Quan S Q, et al. *J. Mater. Sci.*, **2007**, **42**(19):8193-8202
- [21] Yu J G, Yu H G, Cheng B, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**(50):13871-13879
- [22] Yu J G, Yu H G, Cheng B, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, **253**(1/2):112-118
- [23] Salvador P, Gutierrez C. *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, **86**(2):131-134
- [24] Boonstra A H, Mutsaers C A H A. *J. Phys. Chem.*, **1975**, **79**(16):1694-1698
- [25] Li D, Haneda H, Labhsetwar N K, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **401**(4/5/6):579-584
- [26] Chen D M, Jiang Z Y, Geng J Q, et al. *J. Nanopart Res.*, **2009**, **11**(2):303-313
- [27] Zhou J K, Lü L, Yu J Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(14):5316-5321
- [28] Serpone N, Lawless D, Khairutdinov R. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**(45):16646-16654
- [29] Wang X H, Li J G, Kamiyama H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(31):10982-10990
- [30] Minero C, Mariella G, Maurino V, et al. *Langmuir*, **2000**, **16**(6):2632-2641