

TiO₂ 纳米薄片的合成及其光催化降解苯酚性能

李丽媛¹ 江 芳² 万海勤¹ 许昭怡¹ 郑寿荣^{*,1}

(¹ 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210046)

(² 南京理工大学环境与生物工程学院, 南京 210094)

摘要: 以钛酸纳米管为前驱体, 通过添加 NaF 高温水热合成了(001)面暴露的 TiO₂ 纳米薄片, 并对其催化苯酚光降解行为进行了研究。结果表明经水热反应后, 钛酸型 TiO₂ 纳米管(NT)转晶成锐钛矿型 TiO₂ 纳米薄片(NS), 且具有高(001)暴露面。和 NT 相比, NS 对苯酚的光催化降解活性显著提高, 其活性随水热温度升高而增加。NS 光催化去除苯酚符合一级动力学, 其中 200 °C 合成的 NS 反应速率常数 k 最高, 为 0.083 min⁻¹。同时, 苯酚的光催化反应初活性与其初浓度的关系符合 Langmuir-Hinshelwood 模型, 表明苯酚的光催化降解受吸附控制。

关键词: TiO₂ 纳米薄片; 水热合成; 光催化降解苯酚

中图分类号: O614.41·1; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)06-1041-06

TiO₂ Nanosheet: Synthesis and Photocatalytic Performance for Phenol Degradation

LI Li-Yuan¹ JIANG Fang² WAN Hai-Qin¹ XU Zhao-Yi¹ ZHENG Shou-Rong^{*,1}

(¹State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, and School of the Environment,
Nanjing University, Jiangsu 210046 China)

(²Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094 China)

Abstract: TiO₂ nanosheet (NS) with exposed (001) facets was synthesized via a hydrothermal approach using titanate nanotube (NT) as the precursor and NaF as the shape controlling agent. Photocatalytic phenol degradation over the catalysts was investigated. Results showed that upon hydrothermal treatment NT was transformed to anatase NS with high (001) facets. In comparison with NT, NS displayed much higher photocatalytic activity for phenol degradation, and the catalytic activity increased with the hydrothermal temperature. Phenol degradation over NS followed first-order kinetics, and NS prepared at 200 °C had the highest rate constant of 0.083 min⁻¹. Moreover, the dependency of phenol degradation rate on initial phenol concentration obeyed the Langmuir-Hinshelwood model, indicative of an adsorption controlling reaction mechanism.

Key words: TiO₂ nanosheet; hydrothermal synthesis; photocatalytic phenol degradation

0 引 言

TiO₂^[1]具有化学性质稳定、廉价易得、无二次污染等特点, 成为应用最为广泛的半导体材料之一。近年来, 以 TiO₂ 基材料为催化剂的多相光催化技术在彻底消除水体及空气污染方面显示出良好的应用前

景^[2-3], 引起广泛重视。

在光催化反应中, TiO₂ 的催化活性与其晶型结构、颗粒大小以及表面结构密切相关^[4-5]。锐钛矿、金红石以及板钛矿为 TiO₂ 最常见的 3 种晶型, 其中以锐钛矿活性最高^[1], 且锐钛矿不同晶面具备不同的催化活性。锐钛矿中表面能量较高的晶面为(001)

收稿日期: 2011-01-24。收修改稿日期: 2011-03-24。

国家自然科学基金(No.20807023)和科技部国际科技合作(No.2010DFA91910)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: srzheng@nju.edu.cn, Tel: (025)83686096

面,其表面能约为 $0.90 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$,热力学不稳定,在晶化过程中易消失而占有较小的晶面暴露比例;相对而言,(101)表面能约为 $0.44 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$,具有较高的热力学稳定性,为锐钛矿的主导暴露晶面(比例超过 94%)^[6]。因而,通过控制合成条件,制备具有高(001)暴露面的锐钛矿 TiO_2 成为提高其催化活性的关键。

国内外科学家对此进行了大量的尝试。Yang 等^[7]比较了几种不同无机元素对锐钛矿各晶面表面能影响,发现 F⁻可显著降低(001)面能,在晶化过程中有利于(001)面的生成;Liu 等^[8]利用 TiB_4 和 HF 为前驱体合成了(001)暴露面的 TiO_2 纳米薄片,并证明含 F 材料存在表面氧缺陷;Yu, Han 等^[9-10]以钛酸丁酯作为钛源合成了 TiO_2 纳米薄片。然而,以钛酸丁酯作为钛源虽可提高(001)面的比例,但同时引入大量有机物,显著影响了催化反应活性^[10],且材料合成过程中使用的 HF 具有强腐蚀性,成为制约催化应用的重要因素。

钛酸纳米管是由日本科学家 Kasuga 采用水热法合成的一维纳米材料。由于具有较高的比表面积及表面吸附能力,钛酸纳米管近年来在光催化污染消除方面得到广泛应用^[11-12]。此外,钛酸纳米管在水热条件下易发生结构转化,经水热处理后,可合成结构各异的纳米粒子。本研究采用钛酸纳米管为钛源,以 NaF 为晶体生长控制剂,合成了(001)面暴露的 TiO_2 纳米薄片,并以苯酚为探针污染物,进一步研究其光催化性能。考虑到材料表面的 F⁻对光催化反应的干扰作用^[13],本研究合成的催化剂均采用碱液浸泡,以有效去除催化剂表面残存的 F⁻。

1 实验部分

1.1 化学试剂

药品及试剂: TiO_2 (P25,德国 Degussa 公司)。氢氧化钠、盐酸、硝酸、氟化钠、氯化钠、苯酚等均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。乙腈为色谱纯,购自 Merck 公司。

1.2 催化剂的制备及表征

1.2.1 催化剂的制备

钛酸纳米管的合成:将 2 g TiO_2 (P25) 加入 40 mL NaOH 溶液($10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中,室温搅拌 2 h 后,转移至高压反应釜中,150 °C 水热反应 48 h,所得材料以二次蒸馏水反复洗涤后过滤。随后将 2 g 该材料分散至 500 mL 蒸馏水中,以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 调节溶液 pH 值至 2.5,室温搅拌 2 h 后,过滤,蒸馏水

洗至 pH 值为 6.5,经 80 °C 烘干后,得到钛酸纳米管,记为 NT。

TiO_2 纳米薄片的合成:将 1 g NT 及 0.63 g NaF 加入 40 mL pH=4($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 调节)的水溶液中,室温下搅拌 2 h 后,转移到高压反应釜中,分别于 130、150、180、200 °C 水热反应 48 h,所得材料以二次蒸馏水反复洗涤后过滤,随后浸泡在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中 8 h,随后经蒸馏水洗至溶液 pH 值为 6.5 左右,80 °C 烘干。所得材料记为 NS-X(其中 X 为水热温度)。

1.2.2 催化剂的表征

X-射线衍射 (XRD) 分析使用日本理学 RigaKu 公司 D/max-RA 型 X 射线衍射仪,Cu 靶($K\alpha 1, \lambda = 0.154056 \text{ nm}$),操作条件:40 kV、100 mA,扫描范围:10°~70°;透射电子显微镜(TEM):JEM-200CX 型电子显微镜;高分辨透射电子显微镜(HRTEM):Philips Tecnai-12 型透射电子显微镜;紫外-可见吸收光谱仪 (SHIMAD UV-2401PC 型);X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB 250)。

1.3 催化反应活性的研究

苯酚的光催化反应在容积为 500 mL 的 NDC 光反应器中进行,光源为 250 W 的高压汞灯。0.2 g 催化剂与 500 mL $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液充分混合。反应过程中持续通入空气以维持体系中溶解氧浓度。反应溶液在黑暗中充分混合搅拌 60 min 以达到吸附平衡,开启紫外灯进行反应。反应过程中间隔一定时间采样 2 mL,经 $0.22 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤。滤液中的苯酚浓度采用高效液相色谱(Agilent 1200, USA)检测:色谱柱为 C18 反向色谱柱($250 \text{ mm} \times 4.15 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$, Agilent, USA),柱温为 30 °C,检测器为紫外检测器,流动相为乙腈和水($V_{\text{CH}_3\text{CN}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=50:50$),流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 为不同水热温度下材料的 XRD 图。从图中可以看出,随水热温度升高,材料结构发生显著变化。纳米管 NT 于 2θ 为 24.5°、28.2°、48.3°处出现了衍射峰,归属为 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的特征衍射峰,表明钛酸纳米管的组成为 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[12]。当水热温度为 130 °C 时,钛酸的特征衍射峰逐渐减弱,且在 25.2°、37.8°、48.06°、54.4°及 62.5°出现了锐钛矿特征衍射峰^[14-15]。当水热温度大于 150 °C 时,钛酸的特征衍射

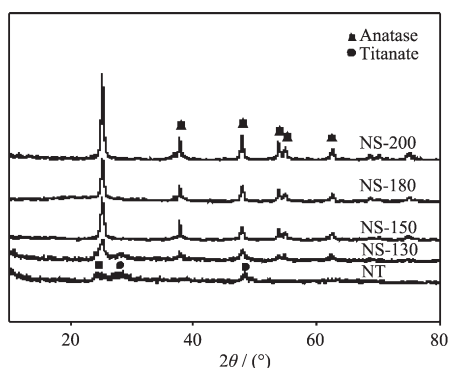


图1 NT及NS的XRD衍射图

Fig.1 XRD patterns of NT and NS

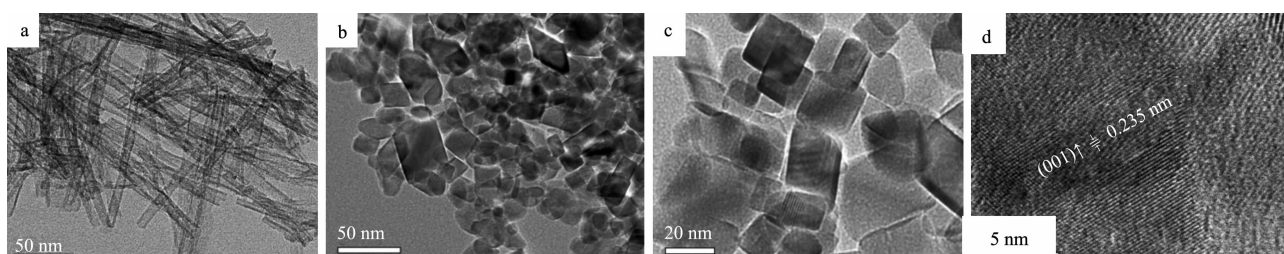


图2 材料的高分辨 TEM 图:(a) NT;(b-d) NS-200

Fig.2 HRTEM images for(a) NT;(b-d) NS-200

UV-Vis 光谱是检测半导体能带结构最直接简单的方法。图3为NT及不同水热温度下的NS材料的UV-Vis光谱。从图3a中可以看出NS相对于NT发生显著红移,且随着水热温度升高红移程度逐渐加强,表明材料的带隙能逐渐降低。对直接半导体,其间隙能可通过公式(1)计算^[16]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

其中 α 为吸收系数, B 为吸收常数, E_g 为材料的带隙能, ν 为光的频率。

以 $h\nu$ 为 x 轴,对 $(\alpha h\nu)^2$ 作图,所得截距可确定几种材料的带隙能,结果如图3b所示。从图中推算得知,NT、NS-130、NS-150、NS-180、NS-200的带隙能分别为3.44、3.35、3.24、3.21、3.10 eV。表明随水热温度升高,带隙能逐渐降低,且锐钛矿的带隙能低于钛酸纳米管。

材料的XPS谱如图4所示。图4a为Ti2p能谱图,NS材料在的Ti2p_{1/2}和Ti2p_{3/2}处的结合能分别为464.3和458.5 eV,表明Ti是以Ti⁴⁺的形式存在^[17-18]。图4b为O1s谱,O结合能为529.6 eV。图4c为F1s能谱图,据文献所述^[19-20],684.5和688.5 eV分别为F在TiO₂表面发生化学吸附和进入TiO₂晶格处的结合能位置,但在在该结合能处并未观察到明显的F峰,表明碱洗对材料表面的F具有良好的去除效

率,可排除F-对材料催化效果的影响。Liu等^[8]利用TiB₂与HF合成的TiO₂纳米薄片检测到Ti³⁺的存在,材料完全转化为锐钛矿结构,且随着水热温度升高锐钛矿的特征峰强度逐渐增强,表明结晶度逐渐增加。

图2为材料的高分辨透射电镜图。从图2a中可以看出,在水热反应前,NT为典型的纳米管状结构,外径为8~12 nm,管长为100 nm左右。由图2b-c可知,经添加NaF及二次水热后,材料外貌发生显著改变,由原来的管状转换成薄片状材料,其粒径大小约为30~50 nm。经测量,其晶面间距为0.235 nm,与锐钛矿中(001)面的晶面间距一致^[9-10],表明添加NaF可有效生成(001)暴露面的锐钛矿TiO₂。

率,可排除F-对材料催化效果的影响。Liu等^[8]利用TiB₂与HF合成的TiO₂纳米薄片检测到Ti³⁺的存

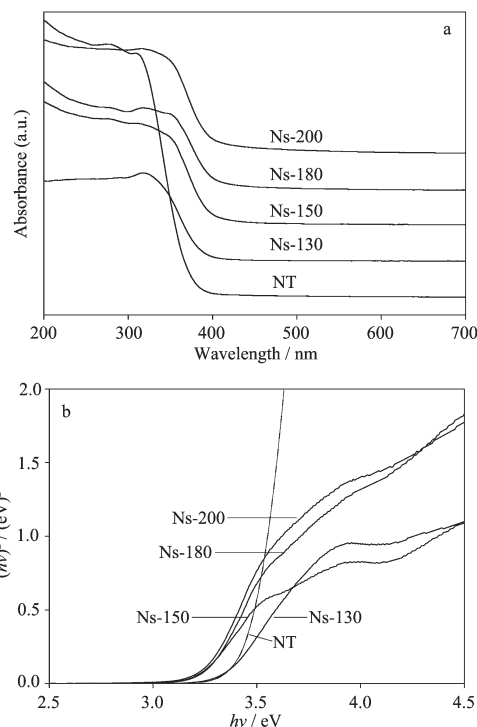


图3 (a)UV-Vis 光谱图 (b)材料的 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 图
Fig.3 (a) UV-Vis Spectra and (b) plots of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ of the catalysts

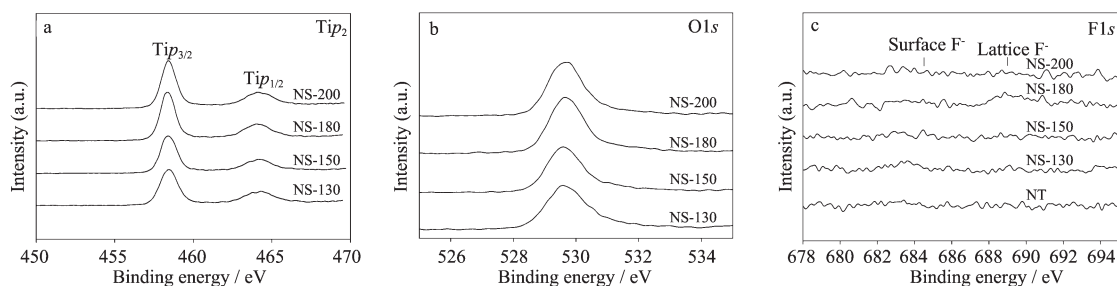


图 4 材料的 XPS 图谱

Fig.4 XPS spectra of the catalysts

在, 由 F 替代 O^{2-} 后产生的剩余电子进入 Ti^{4+} 的 3d 轨道后形成。在我们的工作中, 由于在材料合成过程中已将 F 有效地去除, 故未检测到 Ti^{3+} 的存在。

2.2 催化活性

图 5a 为 NS-200、P25 以及 NT 光催化降解苯酚的活性实验。从图中可以看出, 在紫外光照射下, 苯酚在 TiO_2 催化剂上得到有效降解。NS-200 较 NT 和 P25 相比, 具有最高的催化活性。由 XRD 结果可知, 添加 F-二次水热后形成的 NS-200 为锐钛矿相, 锐钛矿型 TiO_2 活性高于钛酸; 同时, 与 NT、P25 相比, NS-200 具有的高活性(001)面也是其催化活性较高的主要原因。

图 5b 为不同水热温度下材料光催化降解苯酚的活性实验。经 20 min 反应后, 催化材料显示出不同的催化效率。苯酚在 NT、NS-130、NS-150、NS-180 和 NS-200 上的去除效果分别达到 48.6%、60.2%、66.7%、68.9% 以及 73.5%。随着材料水热合成温度的增加, 光催化性能逐渐提高。

对苯酚降解结果进行动力学拟合, 其反应过程符合一级动力学模型:

$$r = -\frac{dC_t}{dt} = kC_t \quad (2)$$

$$\ln C_0/C_t = kt \quad (3)$$

其中 r 为反应速率, C_t 为反应时间 t 时反应液中苯酚的浓度, C_0 为溶液中苯酚的初始浓度, k 为反

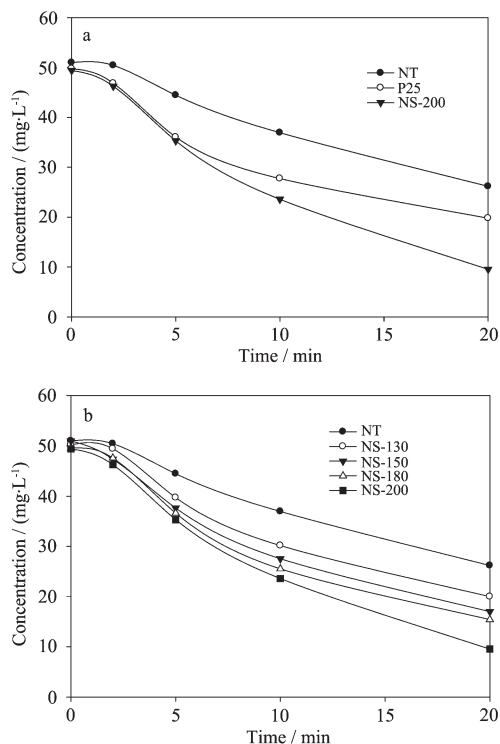


图 5 光催化去除苯酚的研究

Fig.5 Photocatalytic phenol degradation over the catalysts

应速率常数。

表 1 列出了光催化降解苯酚的一级动力学拟合参数。在 NT、NS-130、NS-150、NS-180 和 NS-200 上

表 1 苯酚降解的速率常数

Table 1 Rate constants of photocatalytic phenol degradation

Catalysts	k / min^{-1}	R^2
NT	0.034	0.994
NS-130	0.048	0.988
NS-150	0.056	0.993
NS-180	0.060	0.988
NS-200	0.083	0.997

苯酚的反应速率常数 k 分别为 0.034、0.048、0.056、0.060、0.083 min⁻¹, 表明对苯酚的光催化降解速率依次为: NT<NS-130<NS-150<NS-180<NS-200。

由 XRD 结果可知, 随着水热合成温度的增加, 材料逐渐由钛酸相转晶成锐钛矿相, 在水热温度达到 150 ℃ 时完全转晶。同时, 随水热温度的升高, 晶体(001)面比例逐渐增大, 材料光催化去除苯酚的效果也随之提高^[10], 在水热温度达到 200 ℃ 时, 其催化效率最高。由 UV-Vis 的结果得知, 不同水热温度下材料的带隙能顺序为: NT>NS-130>NS-150>NS-180>NS-200, 其中 NT 具有最大的带隙能, 为 3.44 eV。半导体的光吸收阈值 λ_g 与其带隙 E_g 有关, 其关系式为^[21]:

$$\lambda_g(\text{nm}) = 1240/E_g(\text{eV}) \quad (4)$$

由公式(4)可知, 带隙能降低可导致其光吸收阈值变宽, 对激发光的吸收效率增加, 有利于提高材料的光催化活性。

图 6(a) 苯酚去除的反应初活性与苯酚初始浓度的关系曲线(b)以 $1/C_0$ 为横坐标 $1/r_0$ 的关系曲线。

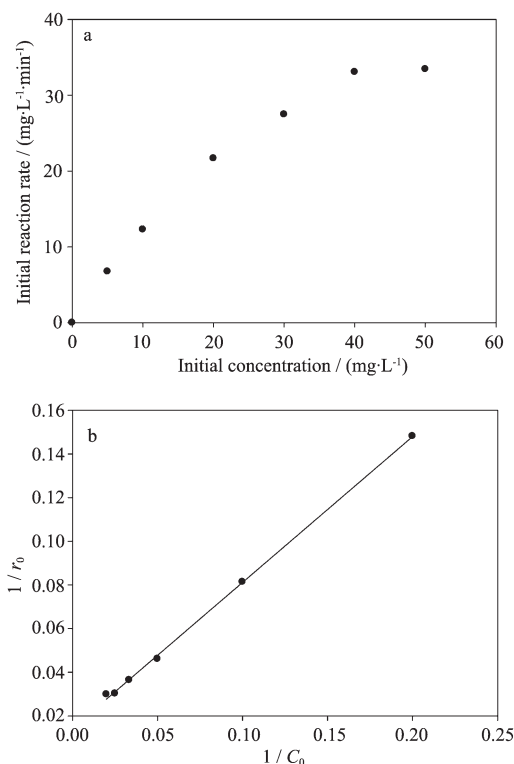


图 6 (a) 苯酚去除的反应初活性与苯酚初始浓度的关系曲线(b)以 $1/C_0$ 为横坐标 $1/r_0$ 的关系曲线

Fig.6 (a) Dependence of initial phenol degradation rate on initial phenol concentration and (b) linear plot of $1/r_0$ versus $1/C_0$

一般认为, 多相光催化反应为表面反应过程, 因此, 苯酚在催化剂的吸附是影响其光催化反应的前提步骤。

Langmuir-Hinshelwood 模型可用于解释 TiO₂ 光催化降解污染物的动力学行为。为此, 我们以 NS-200 为催化剂, 考察不同苯酚初始浓度下催化反应的初活性变化。结果如图 6a 所示, 随苯酚初始浓度的增加, 反应的初活性随之增大。采用实验结果, 可根据 Langmuir-Hinshelwood 模型拟合苯酚降解的初活性与其初始浓度的关系:

$$r_0 = \frac{dC_0}{dt} = -k \frac{bC_0}{1+bC_0} \quad (5)$$

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{kb} \frac{1}{C_0} + \frac{1}{k} \quad (6)$$

其中 r_0 是初始浓度为 C_0 时的反应初速度, k 为反应速率常数, b 为苯酚在 TiO₂ 表面吸附平衡常数。根据公式(6), 以 $1/C_0$ 为横坐标, $1/r_0$ 为纵坐标得到图 6b。从图中可以看出, $1/r_0$ 与 $1/C_0$ 呈线性关系, 且相关系数为 0.999, 符合 Langmuir-Hinshelwood 模型, 表明苯酚在 TiO₂ 上的表面反应为吸附控制的反应机制。

3 结 论

(1) 以钛酸纳米管为前驱体, 通过添加 NaF 在不同水热条件下合成了锐钛矿型 TiO₂ 纳米薄片, 其中 NS-200 纳米薄片具有高(001)暴露面, 尺寸为 30~50 nm, 带隙能为 3.10 eV。通过碱洗处理后, 催化剂表面的 F 可有效去除。

(2) 通过比较不同水热温度下合成材料光催化降解苯酚反应后发现, 水热温度为 200 ℃ 时合成的材料具有最高的催化活性, 是因为 NS-200 已完全转化为锐钛矿相, 且具有高(001)暴露面。

(3) 苯酚的光催化降解反应符合一级动力学模型。通过研究反应初活性与苯酚初浓度的关系发现, 其反应符合 Langmuir-Hinshelwood 模型, 苯酚在催化剂上的表面反应, 为吸附控制的反应模式。

参考文献:

- [1] Seonmin K, Sheryl H E. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, **338**: 304-307
- [2] Herrmann J M. *Catal. Today*, **1999**, **53**: 115-129
- [3] Mo J, Zhang Y, Xu Q, et al. *Atmospheric Environment*, **2009**, **43**: 2229-2246

- [4] Nándor B, Károly M, Dávid F S, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2008**,**84**:356-362
- [5] Li L, Xu Z, Zheng S, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2010**,**212**:113-121
- [6] Diebold U. *Surf. Sci. Rep.*, **2003**,**48**:53-229
- [7] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, et al. *Nature*, **2008**,**453**:638-642
- [8] Liu G, Yang H G, Wang X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:21784-21788
- [9] Yu J, Fan J, Lv K. *Nanoscale*, **2010**,**2**:2144-2149
- [10] Han X, Kuang Q, Jin M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:3152-3153
- [11] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. *Langmuir*, **1998**,**14**: 3160-3163
- [12] Dmitry V B, Friedrich J M, Walsh F C. *Adv. Mater.*, **2006**, **18**:2807-2824
- [13] Dong X, Tao J, Li Y. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**,**255**:7183-7187
- [14] ZHENG Yi-Fan(郑遗凡), LI Guo-Hua(李国华), TIAN Wei (田伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**:1121-1125
- [15] Mu R, Xu Z, Li L, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**,**176**:495-502
- [16] Wendl W M, Harry G H. *Reflectance Spectroscopy*. New York/London/Sydney: *Interscience Publishers*, John Wiley, **1996**.298
- [17] Wu G, Wen J, Nigro S. *Nanotechnology*, **2010**,**21**:085701
- [18] Bayatnia M R, Moshfeghc A Z, Golestani-Farda F. *Appl. Catal. A: General*, **2010**,**389**:60-67
- [19] Yu J C, Yu J G, Ho W K. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**:3808-3816
- [20] Chen Y, Chen F, Zhang J. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**,**255**:6290-6296
- [21] GAO Lian(高濂), ZHENG Shan(郑珊), ZHANG Qing-Hong (张青红). *The Photocatalysis Material of Nano-titania and Its Application*(纳米氧化钛光催化材料及应用). Chemical Industry Press, **2002**.