

核-壳和中空多面体二氧化钛制备、表征及光催化

何明明 莫茂松*

(北京有色金属研究总院 先进电子材料研究所, 北京 100088)

摘要: 本文采用水热法控制制备了具有特殊纳米结构的核-壳和中空多面体二氧化钛, 以进一步提高具有特定暴露面多面体二氧化钛的比表面积, 达到更优异的光催化效果。用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)等技术对所制备特殊结构二氧化钛的物相和微/纳结构进行表征分析, 结果表明所得核-壳和中空结构多面体二氧化钛具有一个类似隧道结构的(001)/(00 $\bar{1}$)洞开的截顶双金字塔型壳层。这两种特殊结构的形成可能是源于配位/弱酸性腐蚀原理的共同作用。用核-壳和中空结构二氧化钛对亚甲基蓝进行光降解实验, 结果表明: 两种新颖结构二氧化钛具有优异的光催化性能, 尤其是在添加过氧化氢条件下。可能原因是: 两种特殊结构二氧化钛大比表面积正面作用抵消了(001)晶面消失或减少所产生的副作用, 以及过氧化氢在光催化反应中提供的活性氢氧根自由基使得光辐照二氧化钛产生的电子-空穴对在催化剂表面得到有效分离。

关键词: 多面体; 核-壳结构; 中空结构; 二氧化钛; 光催化; 水热合成

中图分类号: O614.41+1; TQ134.1+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)07-1419-09

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.172

Preparation, Characterization and Photocatalysis of Core-Shell and Hollow Polyhedral Titanium Dioxide

HE Ming-Ming MO Mao-Song*

(Advanced Electronic Materials Research Institute, General Research Institute of Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: In order to further promote the photocatalytic activity of polyhedral titanium dioxide with special exposed facets, the core-shell and hollow structured polyhedral titanium dioxide were controllably prepared by a facile hydrothermal method. The structure, morphology and photocatalytic property of core-shell and hollow structured TiO₂ were characterized by means of powder X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and UV-Vis absorption spectra measurement, respectively. SEM and TEM observations showed that as-resulting two kinds of TiO₂ have a tunnel-like hollow, polyhedral shell-layer structure with opened (001)/(00 $\bar{1}$) surface planes. The formation of the two kinds of novel structures might be due to the effect of both complexing and weak acid etching. The photodegradation to Methylene Blue of the as-resulting TiO₂ were tested in the presence of peroxide. The results showed that the photocatalytic activity of the resulting two kinds of TiO₂ structures could be promoted even higher with the additive of preoxide, which can be ascribed to their large specific surfaces, and the fact that the $\cdot\text{OH}$ provided by peroxide can efficiently separate e^-/h^+ pairs on the surface of titanium dioxide.

Key words: polyhedron; core-shell structure; hollow structure; titanium dioxide; photocatalytic activity; hydrothermal synthesis

收稿日期: 2012-10-09。收修改稿日期: 2013-02-05。

国家自然科学基金(No.21271032, 50932001)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: msmo@ustc.edu, Tel: 010-82241245

0 引言

二氧化钛(TiO_2)作为光催化剂具有以下优势:首先, TiO_2 是N型宽带隙(3.2 eV)半导体材料,其价带电子暴露于波长不大于 387.5 nm 光照下会被激发到导带形成电子-空穴对,这些激发态电子具有比同类催化剂更高的激发态能量,能与空气中 O_2 和 H_2O 更好地作用生成具有极高活性的 $\cdot\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基;其次, TiO_2 是环境友好材料,对环境无损害,可以利用钛白粉来净水,这比一些环境污染型的硫化物和其它重金属氧化物作为光催化剂更具优势;再次, TiO_2 稳定、易得且廉价^[1-3]。一直以来,为了提高 TiO_2 的光催化活性,科学家们尝试了许多策略和方法,从形貌控制到过渡金属掺杂,从负载贵金属到做成异质结等特殊结构。在众多研究报道中, TiO_2 高活性晶面的可控暴露制备是近年来的研究热点^[4-6]。Yang 等制备出了具有高活性面的多面体 TiO_2 ,高活性面的存在能有效提高 TiO_2 的光催化效率^[7-8];Han 等进一步将这些暴露的高活性晶面百分比提高到 90%以上^[9]。目前,如何调控提高多面体暴露高活性面的比表面以进一步提高 TiO_2 的光催化效率是一个挑战性的难题。考虑到核-壳和中空结构具有大幅提高的比表面积,因此控制制备核-壳或中空纳米结构的 TiO_2 是挑战性的研究方向之一。迄今为止,文献报道的核-壳或中空结构 TiO_2 大多是微球状形貌的多晶结构^[10-11],多面体单晶 TiO_2 的中空或核-壳结构鲜见文献报道。

本文尝试采用二步水热法成功控制制备了核-壳和中空结构多面体单晶 TiO_2 ,所得两种结构的 TiO_2 均有较大比表面积,且都为单晶结构,其光生电子有较大的平均自由程,这样可以避免光生电子与空穴的快速复合,保证电子能被顺利传导出 TiO_2 表面,实现与环境有机污染物的有效结合,从而达到较高的光催化效率^[12-14]。实验结果证实,利用目前方法得到的核-壳和中空结构多面体单晶 TiO_2 具有优异的光催化性能,它们对亚甲基蓝的光催化降解效率能达到商业光催化剂 P25 的最佳催化水平,且在加入一定量过氧化氢(H_2O_2)后,二者的催化效率能得到进一步提升。

1 实验部分

1.1 实验试剂

Ti 粉(Aladdin,300 目,纯度 99.99%)、硫脲(国药

集团化学试剂北京有限公司,AR)、硫胺(国药集团化学试剂北京有限公司,AR)、氨水(国药集团化学试剂北京有限公司,AR)、过氧化氢(Aladdin,30%,AR)、氢氟酸(Aladdin,40wt%,AR)、乙醇(国药集团化学试剂北京有限公司,AR)、超纯水(18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。所有试剂均未经进一步提纯处理。

1.2 样品制备

称量 0.2 mmol 钛粉并置于容量为 50 mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,按顺序分别加入 27 mL 超纯水、0.1~0.15 mL 氢氟酸。将反应釜密封后置于 180 $^{\circ}\text{C}$ 的数字式烘箱中保温 8 h 制备不同厚度实心多面体 TiO_2 ,待反应釜自然冷却到室温后,开釜并向溶液中加入 1 mmol 硫脲和 3 mL 过氧化氢,再次将反应釜密封后置于 180 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保温 8~12 h,将产物用离心机分离收集,用超纯水和乙醇各洗涤 3 次后,置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 空气中烘 10 h,以供表征。

1.3 样品表征

采用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品相结构和相组成进行表征(Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$,加速电压 40 kV,电流 40 mA,扫描范围 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$,扫描速率为 $2^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,步宽 0.033°)。采用 Hitachi S-4800 冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)来观察样品的微观形貌。采用美国 Tecnai G² F20 场发射透射电子显微镜(TEM/HRTEM)观察样品的微观结构和晶型。

1.4 光催化性能测试

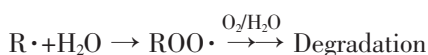
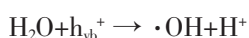
本文利用 8 组实验来测试不同结构 TiO_2 对亚甲基蓝溶液的降解率,分别为:(1) H_2O_2 (1 mL);(2)P25 (0.05 g);(3)实心厚多面体 TiO_2 (0.05 g);(4)实心薄多面体 TiO_2 ; (5)核-壳多面体 TiO_2 (0.05 g);(6)中空多面体 TiO_2 (0.05 g);(7)核-壳多面体 TiO_2 (0.05 g)+ H_2O_2 (1 mL);(8)中空多面体 TiO_2 (0.05 g)+ H_2O_2 (1 mL)。文中用来测试的 TiO_2 均经过 500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 处理以除去表面 F 和其它配位基团^[15]。实验前将 8 组样品先进行 10 min 超声处理,使样品中的颗粒分散均匀,然后分别分散到 50 mL 浓度为 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液中,将得到的悬浊液暴露于 30W 的紫外灯下,每隔 30 min 采 1 次样,用离心分离法去除样品中 TiO_2 ,再用日本岛津 UV-1800 紫外可见分光光度计测量离心分离后所得上清液中亚甲基蓝溶液的吸光度,通过吸光度的变化来观测亚甲基蓝溶液浓度的变化。本研究之所以选用 H_2O_2 作为辅助光催化试剂,是由于 H_2O_2 本身对亚甲基蓝的降解作用极其微

弱,可以忽略不计^[16-17],且 H_2O_2 在光催化反应中不仅能提供活性氧分子使 TiO_2 表面的 e^-/h^+ 得到有效分离(Equ.1),还能有效抑制亚甲基蓝溶液自身被还原而造成的溶液褪色情况发生。低浓度范围内亚甲基蓝吸光度和浓度之间有很好的线性关系,且遵守 Lambert-Beer 定律,因此可以用脱色率来衡量亚甲基蓝的降解程度。试样的脱色率 η 用下式计算:

$$\eta = (C_0 - C)/C_0 \times 100\%$$

式中 C_0 : 亚甲基蓝溶液的初始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C : 不同光照时间亚甲基蓝溶液的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

Equ.1:



其中 R-H 代表有机染料, h_{vb} 代表空穴, e 代表电子, $\cdot\text{OH}$ 代表活性氢氧根自由基^[18]。

2 结果与讨论

2.1 样品 SEM 表征结果分析

所制备样品的扫描电镜观察结果表明, 本研究制备核-壳和中空结构多面体 TiO_2 明显不同于以

往报道较多的球形核-壳和空心结构 TiO_2 , 如图 1 所示, 本研究所制备的核-壳结构由一个像不规则团聚体的核和一个多面体壳层构成(图 1c), 中空结构则只由一个类似框架的多面体壳层构成(图 1d), 在两种多面体结构中, 壳层的(001)/(00 $\bar{1}$)顶端面都是洞开结构, 两种结构 TiO_2 颗粒的尺寸均在几个微米量级。我们认为这种(001)/(00 $\bar{1}$)洞开的多面体壳层结构可能是经配位反应和 180 °C 水热条件下过氧化硫脲缓慢分解形成的弱酸性腐蚀共同作用演化而来^[19], 即过氧化氢与硫脲反应生成过氧化硫脲, 过氧化硫脲分子有多个配位原子, 可以与 Ti 离子发生螯合配位反应形成比较稳定的五元螯合环, 这个环状配位反应过程可能择优腐蚀高活性面导致发生多面体的中空化, 同时, 目前水热条件下过氧化硫脲缓慢分解形成的弱酸性环境一定程度上也会择优腐蚀高活性面导致发生多面体的中空化。

考虑到(001)面上 5 配位的 Ti 原子和 6 配位的 Ti 原子各占 50%^[20-21], Yang^[22] 等认为一旦高能量的(001)面暴露出来, Ti 离子(尤其是 5 配位的 Ti 原子)就很容易遭受其它配离子的攻击。即(001)面表面 Ti 原子被氧化硫脲分子的 N 原子和 O 原子螯合配位拉出形成空位, 空位不断聚集形成塌陷, 最终导致核-壳和中空结构多面体 TiO_2 的形成。另外, 水热条件下过氧化硫脲缓慢分解导致水溶液呈弱酸性, 能拉出(001)的氧原子, 使核-壳和中空结构多面体

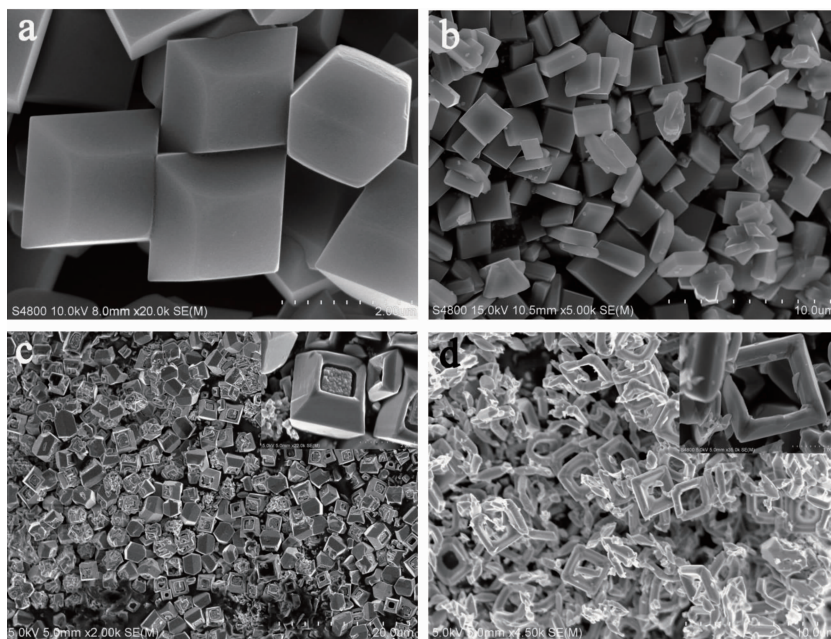


图 1 不同结构多面体 TiO_2 的 SEM 图

Fig.1 SEM images of thick polyhedral TiO_2 (a) thin polyhedral TiO_2 (b), core-shell polyhedral TiO_2 (c), and hollow polyhedral TiO_2 (d)

TiO_2 更易于生成。整个反应过程是: 第一步水热反应 Ti 粉和氢氟酸在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 8 h 制备了不同厚度的实心多面体 TiO_2 。第二步水热反应加入的过氧化氢与硫脲反应生成过氧化硫脲, 一方面, 过氧化硫脲能在氟离子尚未稳定吸附在实心多面体 $\text{TiO}_2(001)/(00\bar{1})$ 的时候与钛原子配位, 溶剂化拉出氟离子, 使得 $(001)/(00\bar{1})$ 暴露出来, 暴露出来的 $(001)/(00\bar{1})$ 有利于后来的选择性腐蚀形成核壳-和中空结构; 另一方面, 过氧化硫脲提供的配位和弱酸性腐蚀作用能分别拉出 $(001)/(00\bar{1})$ 上的 Ti 、 O 原子, 从而最终实现由实心多面体 TiO_2 向核壳-和中空结构多面体 TiO_2 的可控转化。

值得注意的是, (001) 氟离子先被拉出的地方会优先发生腐蚀形成凹坑, 而后被拉出的地方则会腐蚀滞后, 这两个过程同时作用可能对核壳-和中空多面体 TiO_2 最终结构的均匀性产生一定影响。

Pan^[23] 等报导了氢氟酸的添加量对实心多面体 $(001)/(00\bar{1})$ 面间的厚度具有决定性的影响。在此基础上, 通过控制氢氟酸添加量来调节第一步水热反应所制备的实心多面体 $\text{TiO}_2(001)/(00\bar{1})$ 间厚度(图 1a-b), 从而间接控制第二步水热反应中配位和弱酸性腐蚀在 $(001)/(00\bar{1})$ 上作用效果的大小, 并以此来制备核壳-和中空结构多面体 TiO_2 。从扫描电镜观察结果可知: 第一步水热中不同的氢氟酸加入量将直接影响产物的最终结构, 加入氢氟酸量为 0.1 mL 的样品在配位和弱酸性腐蚀共同作用下最终形成了核壳-壳结构的多面体 TiO_2 (图 1c), 而加入氢氟酸量为 0.15 mL 的样品在配位和弱酸性腐蚀共同作用下最终形成了中空结构的多面体 TiO_2 (图 1d)。氢氟酸加入量直接影响产物最终结构, 这是由于氟离子浓度对所制备实心多面体 TiO_2 的厚度有影响, 厚度小的实心多面体 TiO_2 能在配位和弱酸性腐蚀共同作用下打通 $(001)/(00\bar{1})$ 形成中空结构的多面体 TiO_2 , 而如果厚度过大, 则配位腐蚀只能部分深入实心多面体内部, 最终生成核壳-壳结构的多面体 TiO_2 。

应当注意的是, 在第一步钛粉与氢氟酸反应的过程中若氢氟酸含量较少($0.1\sim 0.13\text{ mL}$), 则少部分生成的实心多面体 TiO_2 可能会发生团聚, 团聚的粒子将不利于第二次水热中配位和弱酸性腐蚀反应的进行, 结果是影响产物最终的均匀性。增加氢氟酸量($0.13\sim 0.15\text{ mL}$)可以有效防止实心多面体 TiO_2 团聚, 但过多的氢氟酸会部分溶解生成的 TiO_2 产物, 不利于最终产品的收集。因此, 如何有效防止第一步水热

中实心多面体 TiO_2 团聚同时又不影响最终产物的收集是一个值得继续深入研究的方向。另外, 多面体 (101) 侧面上的 6 配位钛离子也有较小可能发生配位和弱酸性腐蚀, 使原本分散性较好的粒子在第二步水热过程中团聚, 影响产物最终均匀性。

2.2 样品 XRD 和 TEM 表征结果分析

图 2 给出所制备两种特殊结构 TiO_2 与标准锐钛矿晶型 TiO_2 的 XRD 对比图。从图中我们可以得出如下信息: (1) 核壳-壳和中空结构多面体 TiO_2 的衍射峰与标准锐钛矿的衍射峰对应的非常好, 说明核壳-壳和中空多面体 TiO_2 是锐钛矿晶型的晶体; (2) XRD 谱图中, 所有锐钛矿晶型特征峰都非常明显, 没有其它杂峰, 表明制备过程中残留在核壳-壳和中空多面体 TiO_2 中的其它反应物已去除干净; (3) 核壳-壳和中空结构多面体 TiO_2 XRD 谱图中峰值出现的位置相对于体相锐钛矿有轻微的角度偏移, 这可能源于二者特殊的内部结构。

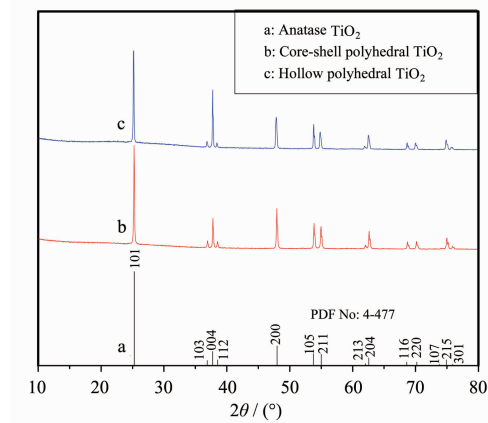


图 2 不同结构 TiO_2 的 XRD 图

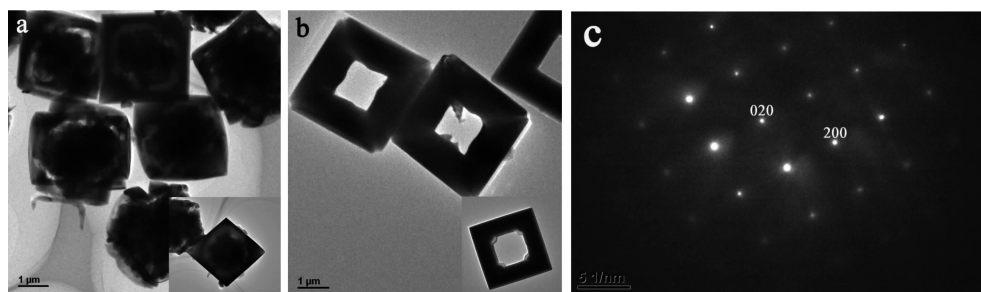
Fig.2 XRD patterns of TiO_2 with different structures

图 3(a-b) 给出所制备核壳-壳和中空结构多面体 TiO_2 的 TEM 照片, 从中可以清楚地观察到多面体 TiO_2 经配位和弱酸性腐蚀共同作用后所形成的隧道结构, 以及由此所形成的多面体核壳-壳和中空结构。图 3c 是空心多面体 TiO_2 的选区电子衍射花样照片, 从中可知所制得的中空 TiO_2 是单晶结构的晶体。这表明在核壳-壳和中空结构的形成过程中, TiO_2 的基本晶体结构并没有改变, 只是通过水热过程将实心多面体单晶 $\text{TiO}_2(001)/(00\bar{1})$ 掏空形成了 (001) 洞开的核壳-壳和中空结构多面体 TiO_2 。

2.3 多面体 TiO_2 制备过程中的影响因素

2.3.1 配位和弱酸性腐蚀作用时间的影响

在配位和弱酸性腐蚀共同作用过程中, 观察产



TEM images of (a) core-shell polyhedral TiO_2 and (b) hollow polyhedral TiO_2 ; (c) SAED image of hollow polyhedral TiO_2

图 3 不同结构 TiO_2 的 TEM 和 SAED 图

Fig.3 TEM and SAED images of TiO_2 with different structure

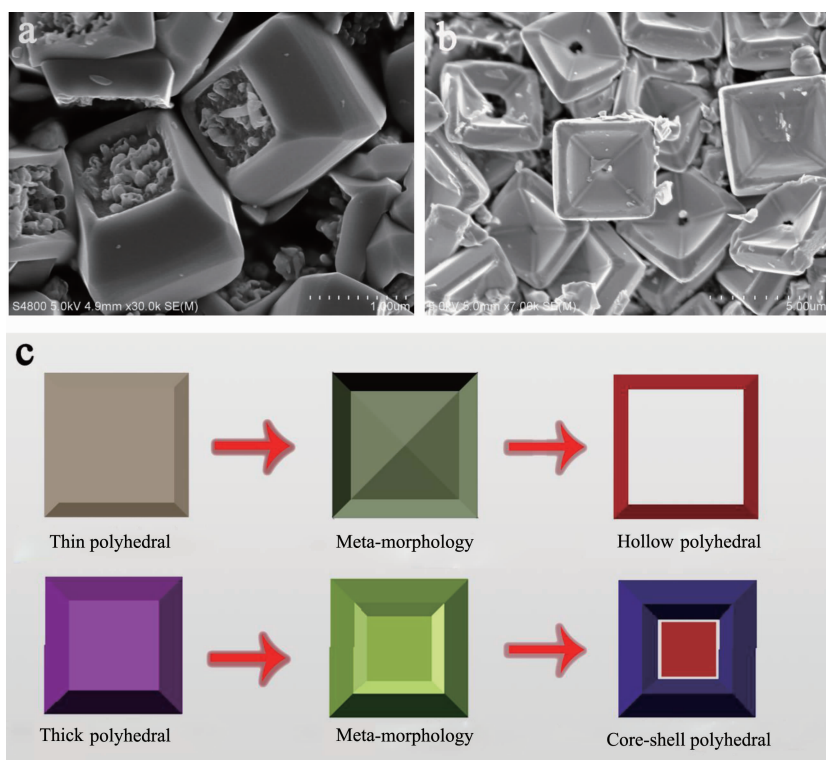
表 1 配位和弱酸性腐蚀共同作用时间对核-壳和中空多面体 TiO_2 结构的影响

Table 1 Effect of complexing and weak acid etching time to core-shell and hollow polyhedral TiO_2

Volume of Hydrofluoric acid / mL	Complexing and weak-acid etching time / h	Morphology of polyhedral TiO_2
0.1	5	pits on (001)/(00 $\bar{1}$)
0.1	12	Core-shell
0.15	8	pits on (001)/(00 $\bar{1}$)
0.15	12	hollow

物结构随反应时间的变化有助于了解整个反应过程。扫描电镜观察结果显示:氢氟酸加入量为 0.1 mL 的样品在加入过氧化氢和硫脲经 5 h 配位腐蚀

和弱酸性环境作用后,(001)/(00 $\bar{1}$)会生成大面积的凹坑(图 4a),部分凹坑边缘还能观察到明显的斜面,继续延长配位和弱酸性腐蚀共同作用时间至 12 h,凹



(a) 0.1 mL HF 180 $^{\circ}\text{C}$ 5 h; (b) 0.15 mL HF 180 $^{\circ}\text{C}$ 8 h; (c) schematic illustration for the forming process of core-shell and hollow polyhedral TiO_2

图 4 不同 HF 加入量和配位腐蚀时间所制 TiO_2 的 SEM 图及 TiO_2 形貌演变示意图

Fig.4 SEM images of TiO_2 and schematic illustration of TiO_2 with different structure

坑不是均匀地沿垂直于 $[001]$ 方向伸展,而只是在靠近边缘处继续往里深透,最终生成核-壳结构多面体 TiO_2 (图 1a),再继续延长保温时间对最终结构影响不大,并且由于配位和弱酸性腐蚀共同作用的不均匀性还可能导致核-壳结构碎裂,不利于最终结果的观察。

由此可见,整个制备过程中配位和弱酸性腐蚀在共同起着作用,这种作用在动力学上是个先快后慢的过程,因此要腐蚀较厚的实心多面体 TiO_2 来制备中空结构将十分困难。大多数情况是中空多面体 TiO_2 还没形成,外部壳层就已经受不住腐蚀而碎裂,结果得不到最终的中空结构。但如果通过增加氢氟酸的量来先控制制备 $(001)/(00\bar{1})$ 间厚度较小的实心多面体 TiO_2 ,则在配位和弱酸性腐蚀共同作用生成凹坑的过程中, $(001)/(00\bar{1})$ 就可能被打通而生成中空结构的多面体 TiO_2 。图 4b 是加入氢氟酸量为 0.15 ml 时经 8h 配位和弱酸性腐蚀共同作用得到的 SEM 照片,图中的凹面结构是制备中空多面体 TiO_2 的中间过程,最终制备的中空结构多面体 TiO_2 如图 1b 所示。核-壳和中空多面体 TiO_2 的结构演变过程如图 4c 所示。

2.3.2 不同配位剂的影响

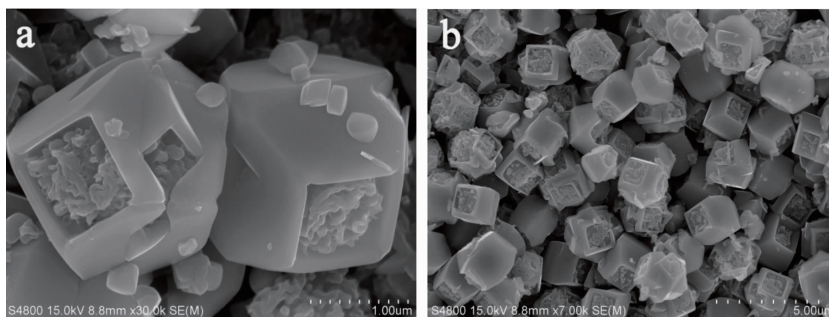
表 2 中数据说明用 1 mmol 硫脲或 0.16 mL 氨水替代 1 mmol 硫脲,经相同的配位腐蚀时间只能得到不完整核壳结构的多面体 TiO_2 (图 5a) 和 $(001)/(00\bar{1})$ 有凹坑的厚多面体 TiO_2 (图 5b)。这表明含有其它配位基团的配位剂也可以通过配位腐蚀原理与实心多面体 TiO_2 的 (001) 发生作用,但不同配位基团的作用机理并不完全相同。这可能与配位基的数目和作用强弱有关系。过氧化硫脲参与配位的基团是等量硫脲或者氨水配位基团的两倍,且过氧化硫脲与 TiO_2 的配位是螯合的五元环配位,作用性较其它配位基团(如硫脲中的 HS^- 、 S^{2-} 或氨水中的 OH^-)要强。另外,硫脲与氨水不能像过氧化硫脲一样提供弱酸性腐蚀环境,这也是硫脲和氨水在相同腐蚀时间内得不到核-壳结构的原因。

在制备中空多面体 TiO_2 的实验中,只有过氧化氢与硫脲同时加入才能制备得到中空结构多面体 TiO_2 ,用硫脲和氨水替代硫脲则得不到中空结构的多面体 TiO_2 ,这也说明过氧化硫脲提供的配位和弱酸性腐蚀共同作用对最终结构的形成至关重要。

表 2 不同配位剂对产物最终结构的影响

Table 2 Effect of different complexing agents to final structure

Volume of HF / mL	Complexing agent	Dose	Complexing and weak-acid etching time	Morphology of polyhedral TiO_2
0.1	Thiourea	1 mmol	12 h	Core-shell
0.1	Thiamine	1 mmol	12 h	Incomplete core-shell
0.1	Ammonia	0.16 ml	12 h	Pits on $(001)/(00\bar{1})$



(a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 180 °C 12 h; (b) $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 180 °C 12 h

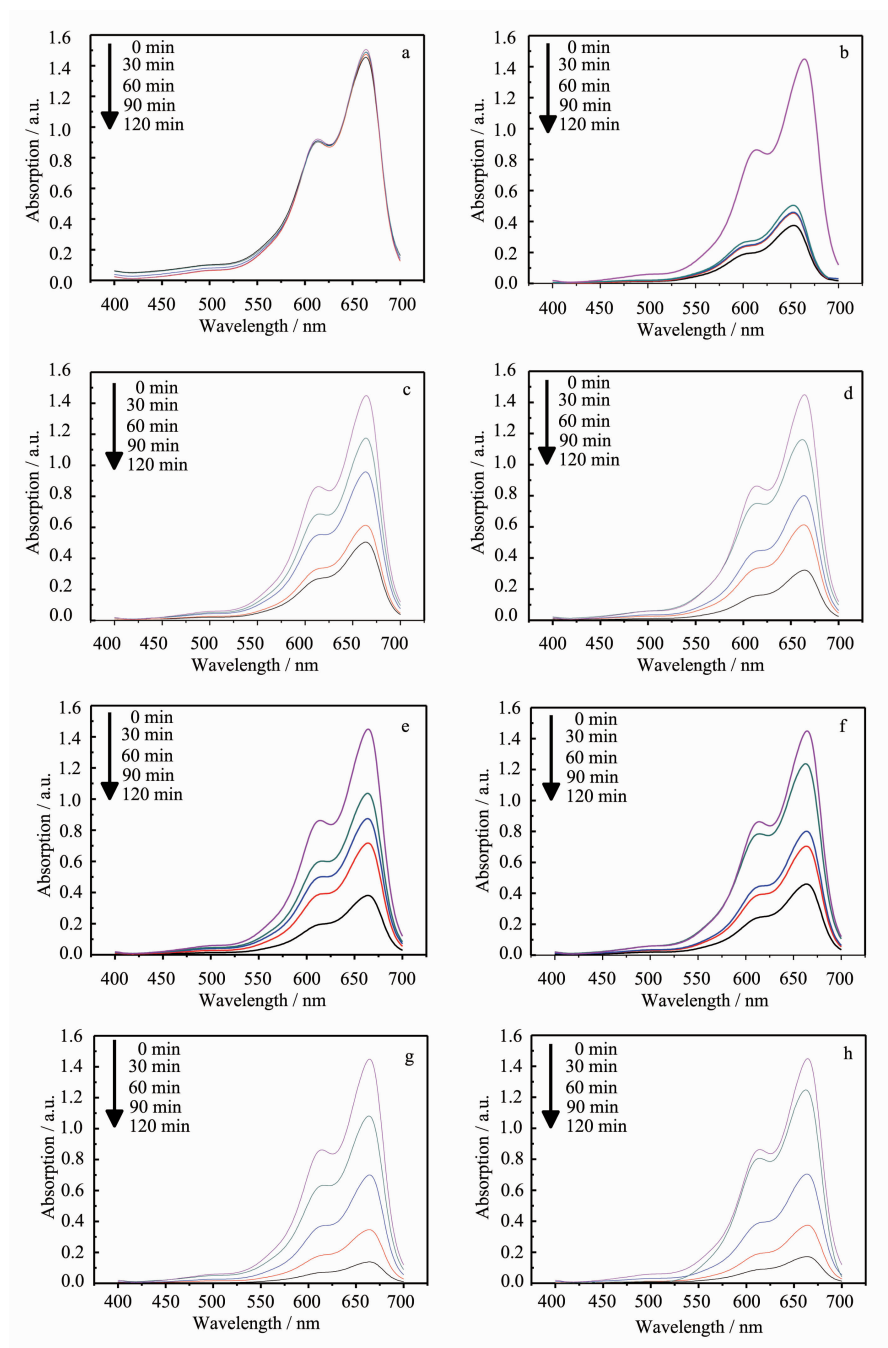
图 5 不同配位剂制得的 TiO_2

Fig.5 TiO_2 prepared by different complexing agents

2.4 不同结构多面体 TiO_2 光催化性能测试结果分析

洞开的核-壳和中空结构多面体 TiO_2 展示了异常高效的光催化性能。图 6 是八组光催化实验数据的 UV-Vis 吸收光谱曲线图。图 6a 是只加 H_2O_2 而不

加任何 TiO_2 的亚甲基蓝吸收光谱图,从图中可以看出经 120 min 光催化反应后,只加 H_2O_2 的实验组亚甲基蓝的光吸收峰值基本不变,这表明 H_2O_2 本身对亚甲基蓝并没有降解作用,光催化降解主要是依靠



(a) 1 mL H_2O_2 ; (b) 0.05 g P25; (c) 0.05 g solid thick polyhedral TiO_2 ; (d) 0.05 g solid thin polyhedral TiO_2 ; (e) 0.05g core-shell polyhedral TiO_2 ; (f) 0.05g hollow polyhedral TiO_2 ; (g) 0.05g core-shell polyhedral TiO_2 and 1 mL H_2O_2 ; (h) 0.05g hollow polyhedral TiO_2 and 1 mL H_2O_2

图 6 不同结构 TiO_2 对亚甲基蓝进行催化降解的紫外可见吸收光谱图

Fig.6 UV-Vis spectra of Methylene Blue by using different structured TiO_2 to carry out photocatalysis

TiO_2 的催化效果。图 6b 是商业光催化剂 P25 对亚甲基蓝降解作用的 UV-Vis 吸收光谱, 由图可知, 经 30 min 催化降解, 亚甲基蓝的光吸收峰值已经降到 0.5 左右, 降解效率接近 70%, 继续延长 P25 的光催化时间, 降解效率不再有大的变化, 120 min 光催化反应后, 亚甲基蓝的吸收峰值从最初的 1.5 降到了

0.3 左右, 降解率达到 80%, 这证明 P25 具备较好的光催化效率, 能在短时间内达到较高的光催化降解值, 并且由于 P25 粒子的小尺寸效应, 图 6b 中亚甲基蓝的吸收光谱还出现了微弱的蓝移现象。具体的 P25 光催化效率与 P25 的颗粒剂量, 溶液 PH 及溶氧量还有关系^[24]。

为考察核-壳和中空结构对光催化效率的影响,将第一步水热中制备的实心厚多面体 TiO_2 和核-壳结构多面体 TiO_2 作为一组对比二者的光催化性能(图 6c, 6e),将第一步水热中制备的实心薄多面体 TiO_2 和中空结构多面体 TiO_2 作为另一组对比二者的光催化性能(图 6d, 6f)。结果表明:实心厚多面体 TiO_2 经 120 min 催化降解,亚甲基蓝的吸收峰值降到了 0.4 左右,而核-壳结构多面体 TiO_2 经 120 min 催化降解,亚甲基蓝的吸收峰值降到了 0.3 左右,二者最终的降解效率差别在 0.1 左右,这可能是由于核-壳结构虽然增大了 TiO_2 的比表面积,但同时高活性(001)面的消失会部分抵消掉这种增大效果,导致最终二者的光催化活性相差不大,核-壳结构多面体 TiO_2 的光催化活性只比实心厚多面体 TiO_2 高 10% 左右。实心薄多面体 TiO_2 由于高能量的(001)所占比例较大,经 120 min 光催化降解后,亚甲基蓝的吸收峰值能降到 0.3 左右,形成中空结构后,经 120 min 光催化反应,亚甲基蓝的吸收峰值也降到了 0.3 左右,与核-壳结构略微增大实心厚多面体 TiO_2 光催化活性的机理相似,这可能是由于高活性(001)的洞开使光催化活性降低,而中空结构使多面体比表面积增大,比表面积增大的正作用与(001)消失的负作用相抵消,使得中空结构多面体 TiO_2 的光催化效率与实心薄多面体 TiO_2 相比较变化不大。

由上述实验可知:核-壳和中空结构多面体 TiO_2 的光催化效率略优于商业光催化剂 P25,这可能一方面是由于核-壳和中空多面体 TiO_2 的特殊内部结构,另一方面还可能与核-壳和中空结构多面体 TiO_2 制备过程中用到的硫脲有关,有研究表明^[25-26],硫脲可以对 TiO_2 起到改性的作用,硫可以 S^{4+} 的形式进入 TiO_2 的晶格并取代部分 Ti^{4+} 位,改性后的 TiO_2 拥有更优异的光催化性能。

H_2O_2 具有增强 TiO_2 光催化效率的作用。图 6g 是加入 1 mL H_2O_2 之后核-壳结构多面体 TiO_2 对亚甲基蓝的催化吸收光谱,与图 6e 对比可知:没加 H_2O_2 时亚甲基蓝在 670 nm 光频段处的最低吸收值为 0.3,而加入 H_2O_2 后,经相同时间的催化降解,亚甲基蓝在 670 nm 光频段处的最低吸收峰值可降到 0.2 以下(0.1 左右),降解率超 90%,表明核-壳多面体 TiO_2 在加入 H_2O_2 做辅助催化后光催化性能得到了提升。同样,从图 6f 和图 6h 的对比中,我们也可以看出 H_2O_2 对 TiO_2 光催化效率的提升作用。一方面,这可能是由于少量 H_2O_2 的加入改变了溶液的

pH 值,在酸性条件下生成的 $\cdot\text{OH}$ 量要远高于其他情况;另一方面, H_2O_2 有助于捕获催化降解反应过程中产生的电子,产生 $\cdot\text{OH}$ 参与反应。对于不同剂量的催化剂, H_2O_2 加入量还存在一个最佳值^[27]。

此外,从图 6f 和 6h 的对比中还可以看出:两组实验中前 60 min 亚甲基蓝在 670 nm 光频段处的吸光度相差不多,90 min 后 6h 中加入 H_2O_2 的光催化优势开始显现出来,在加入 H_2O_2 后,即使亚甲基蓝浓度降到非常低的水平,中空多面体 TiO_2 依然可以保持对亚甲基蓝的高降解速率,表明 H_2O_2 不仅能提高 TiO_2 的光催化效率,还能对 TiO_2 的光催化特性进行优化。

以上 8 组实验结果表明,核-壳和中空结构多面体 TiO_2 具有优异的光催化性能,二者略优于 P25 的光催化活性,而加入 H_2O_2 能进一步提高核-壳和中空结构多面体 TiO_2 的光催化性能,使它们的光降解能力得到明显提升(效率 90% 以上)。

图 7 是亚甲基蓝溶液浓度随时间变化的关系曲线,由图中可以看出核-壳和中空结构多面体 TiO_2 的光催化性能略优于 P25,而加入了 H_2O_2 以后,形成的 $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 复合光催化体系则能进一步提高核-壳和中空结构多面体 TiO_2 的光催化效率。

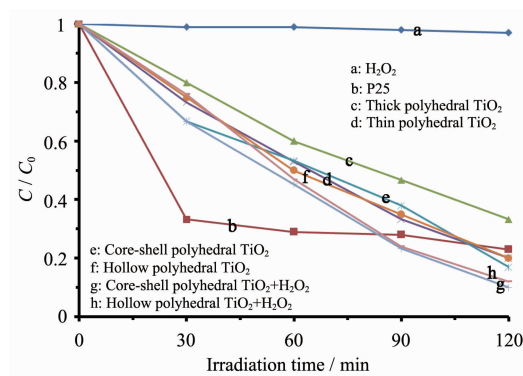


图 7 不同样品使亚甲基蓝浓度随时间变化的关系曲线

Fig.7 Variation of Methylene Blue concentration by photochemical reaction with different structured TiO_2

3 结 论

本文以简单的水热法合成了核-壳和中空结构的多面体单晶 TiO_2 ,并对它们进行了结构表征和光催化性能测试。主要结论如下:

(1) 在温和的水热条件下,借助硫脲配位和弱酸性腐蚀的共同作用,可以制备得到洞开的核-壳和

中空结构多面体 TiO_2 ;

(2) 核-壳结构和中空结构的多面体单晶 TiO_2 具有优异的光催化性能, 核-壳和中空结构多面体 TiO_2 的光催化效率略优于 P25, 这可能一方面与洞开的多面体壳层结构提高了产物的比表面积有关, 另一方面则与硫脲对 TiO_2 的光催化改性有关;

(3) 加入 H_2O_2 可以进一步提高核-壳和中空结构多面体 TiO_2 的光催化性能。

参考文献:

- [1] Hironori A, Michele A, John N A, et al. *Chem. Rev.*, **2001**, **101**:953-996
- [2] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**, **238**:37-38
- [3] Chen X B, Samuel S M. *Chem. Rev.*, **2007**, **107**:2891-2959
- [4] ZANG Dan-Wei(臧丹炜), YANG Ya-Jun(杨亚君). *Chem. Ind. Eng.(Huaxue Gongye Yu Gongcheng)*, **2010**, **27**(1):79-83
- [5] Jiang H B, Qian C, Wen C Z, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, **50**:3764-3768
- [6] Wen C Z, Jiang H B, Qiao S Z, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**:7052-7061
- [7] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, et al. *Nature*, **2008**, **453**:638-642
- [8] Yang H G, Liu G, Qiao S Z, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:4078-4083
- [9] Han X G, Kuang Q, Jin M S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:3152-3153
- [10] CHANG Lin(常琳), LIU Jing-Bing(刘晶冰), WANG Jin-Shu(王金淑), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(5):744-748
- [11] Liu B, Zeng H C. *Small*, **2005**, **1**(5):566-571
- [12] JIA Jin-Yi(贾进义), LIU Jing-Bing(刘晶冰), ZHANG Wen-Xiong(张文熊), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2009**, **24**(4):671-674
- [13] XIAO Yao-Ming(肖尧明), WU Ji-Huai(吴季怀), YUE Gen-Tian(岳根田), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(3):578-584
- [14] XUE Hong-Xin(薛红星). *Thesis for the Masterate of Zhejiang University*(浙江大学硕士论文). **2011**.
- [15] ZHANG Xiu-Ling(张秀玲), SUN Dong-Feng(孙东峰), HAN Yi-Dang(韩一丹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(7):1373-1377
- [16] Su M H, He C, Virender K S, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2012**, **212**:95-103
- [17] Guo Z C, Chen B, Mu J B, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2012**, **219**:156-163
- [18] Chen C C, Ma W H, Zhao J C. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, **39**:4206-4219
- [19] Serge A S, Reuben H S, Sergei V M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, **4**:511-514
- [20] Michele L, Andrea V, Annabella S. *Phys. Rev.*, **2001**, **63**(15):155409(1-9)
- [21] Michele L, Annabella S. *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, **87**(26):266105(1-4)
- [22] Yang X H, Yang H G, Li C Z. *Chem. Eur. J.*, **2011**, **17**:6615-6619
- [23] Pan J, Liu G, Lu G Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, **50**:2133-2137
- [24] LIU Jin-Song(刘劲松), DAI Zhi-Ming(戴智铭). *Chem. Produ. Technol.(Huagong Shengchan Yu Jishu)*, **2006**, **13**(2):26-29
- [25] SUN Ming(孙鸣), YU Zhan-Jiang(于占江), ZHANG Ya-Ting(张亚婷), et al. *Appl. Chem. Ind. (Yingyong Huagong)*, **2008**, **37**(5):472-474
- [26] ZHOU Wu-Yi(周武艺), CAO Qing-Yun(曹庆云), TANG Shao-Qiu(唐绍裘). *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2006**, **21**(4):776-782
- [27] JI Xiu-Ying(吉秀英), QIU Yan(邱雁), XU Xuan(徐璇), et al. *Chinese J. Environ. Eng.(Huajing Gongcheng Xuebao)*, **2008**, **2**(6):743-747