

混晶海胆状 TiO_2 空心球多级结构的制备及其对亚甲基蓝的光催化降解

刘顺强¹ 解明江² 郭学锋² 季伟捷^{*2}

(¹连云港职业技术学院医药与化学工程学院,连云港 222006)

(²南京大学化学化工学院,介观化学教育部重点实验室,南京 210023)

摘要:用简单的无模板水热法可控合成了金红石相锥刺和锐钛矿相空心球的海胆状 TiO_2 多级结构。研究了制备介质 pH 值和反应时间对形貌的影响。空心球上锥刺的密度可以通过改变反应条件加以调控。对海胆状 TiO_2 多级结构可能的形成机理进行了研究。将不同锥刺密度的 TiO_2 空心球应用于亚甲基蓝降解的光催化研究,结果表明低锥刺密度的 TiO_2 空心球的光催化效果优于 P25- TiO_2 ,更优于锥刺多和无锥刺的光滑 TiO_2 空心球。

关键词:无机非金属材料;水热法;光催化;二氧化钛;亚甲基蓝;混晶;空心球

中图分类号:0643 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-4861(2020)02-0317-07

DOI:10.11862/CJIC.2020.037

Preparation and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue of Hierarchical Mixed-Phase Urchin-like TiO_2 Hollow Spheres

LIU Shun-Qiang¹ XIE Ming-Jiang² GUO Xue-Feng² JI Wei-Jie^{*2}

(¹Department of Medicine and Chemical Engineering, Lianyungang Technical College, Lianyungang, Jiangsu 222006, China)

(²Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry, Ministry of Education,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Hierarchical urchin-like TiO_2 hollow spheres comprising rutile phase of thorn and anatase phase of hollow shell was synthesized via a simple H_2O_2 assisted hydrothermal method. The effects of the pH value of preparation medium and the hydrothermal treatment time on the resulting TiO_2 morphology and structure were systematically investigated. The density of the thorns on the surface of hollow spheres can be effectively modified by tuning the pH value of preparation medium. A possible growth mechanism of the hierarchical structure was proposed. Photocatalytic degradation of methylene blue over the obtained TiO_2 hollow spheres with different density of rutile thorn was explored. It was revealed that the TiO_2 hollow spheres with less thorns outperformed the well-known photocatalyst P25- TiO_2 , and were much better than the TiO_2 hollow spheres with more thorns and the smooth TiO_2 hollow spheres.

Keywords: inorganic nonmetallic materials; hydrothermal method; photocatalysis; titanium dioxide; methylene blue; mixed-phase; hollow sphere

二氧化钛(TiO_2)是一种 n-型宽带隙($E_g=3.2$ eV)半导体材料,广泛应用于颜料、抗菌、气敏性、锂离子储存、染料敏化太阳能电池、光催化等方面^[1-8]。目前有

关光催化降解环境中污染物的研究,已成为多相催化研究最为活跃的方向之一。纳米 TiO_2 具有高比表面积、高密度表面晶格缺陷、对有机物的降解选择性

收稿日期:2019-09-09。收修改稿日期:2019-12-14。

国家自然科学基金(No.21373110)和江苏省“333 工程”科研资助项目(No.BRA2016306)资助。

*通信联系人。E-mail:jiwj@nju.edu.cn

低且能使之彻底矿化、无二次污染等优点,已成为环境污染治理领域中的重要光催化剂。

TiO_2 有3种晶型,分别是锐钛矿、金红石和板钛矿^[9-11]。混合相 TiO_2 因其特殊的性能而成为人们研究的热点。目前,已经报道的混相二氧化钛有混相纳米颗粒、六方片、纤维、空心球等^[12-17]。但这些材料的复合相大部分是完全无序混杂在一起,在合成机理研究上比较困难,应用时也缺乏针对性。如果能把不同相的纳米材料自组装成一个多层次结构,就有可能带来新的功能。有文献报道在锐钛矿的膜里镶嵌金红石相的棒^[18],可在光电化学方面具有好的性能,这是由两相的相互作用引起的。因此,研究一种简单的无模板方法合成由不同晶相 TiO_2 自组装的多层次结构很有意义。

我们利用无模板简单水热法合成了金红石相的棒和锐钛矿的空心球并自组装成海胆状 TiO_2 空心球,且空心球上纳米棒的密度可以通过改变反应介质pH值加以调控。将所得多层次空心结构材料应用于亚甲基蓝染料的光催化降解时发现,含一定量金红石相的 TiO_2 空心材料的光催化性能优于对照样P25- TiO_2 。

1 实验部分

1.1 试验试剂

硫酸钛($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$,AR)、过氧化氢(H_2O_2 ,AR,30%(*w/w*))、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,AR,28%(*w/w*))、硫酸(H_2SO_4 ,AR,98%(*w/w*))均购自国药集团化学试剂有限公司。Degussa P25(TiO_2)购自 Aldrich-Sigma。所有试剂未经纯化,直接使用。

1.2 海胆状 TiO_2 空心球的合成

称取0.34 g $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶于240 mL水中,滴加0.24 mL H_2O_2 ,搅拌均匀后测得其pH值为2.1,然后分别加氨水至pH值为2.6和2.7、加硫酸调节溶液pH值为1.8,装入高压釜中于120 ℃烘箱中水热反应3 h。反应后的样品分别用水和乙醇洗涤多次,放入真空干燥箱中50 ℃干燥6 h,最后再经500 ℃焙烧2 h得到催化剂。加氨水至pH值为2.6和2.7及加硫酸调节溶液pH值为1.8所得样品依次命名为Few thorns- TiO_2 、Smooth- TiO_2 和Enriched thorns- TiO_2 。

1.3 样品表征

采用Philips公司生产的X'Pert MPD Pro型X射线衍射仪,石墨单色 $\text{Cu K}\alpha(\lambda=0.1541\text{ nm})$ 射线进行粉末X射线衍射测试,工作电压40 kV,工作电流

40 mA,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$,扫描速率 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,步长0.02°。扫描电镜型号为Hitachi S-4800,加速电压为5 kV,自带能谱分析仪EDX(energy-dispersive X-ray spectroscopy)。透射电镜型号为JEOL JEM-100S,加速电压为80 kV。在JEOL JEM-2010型透射电镜上进行高分辨率透射电镜观察(HRTEM,加速电压为200 kV)。在日本岛津UV-3600Plus紫外-可见分光光度计上测量紫外可见漫反射光谱(UV-Vis diffuse reflectance spectra,UV-Vis DRS),以 BaSO_4 为参比,测试范围为200~800 nm。

1.4 光催化降解亚甲基蓝

含亚甲基蓝和催化剂的水溶液置于石英材质的自制光催化装置中,内夹套中通循环水,使反应液温度控制在20 ℃。最大发射波长在365 nm的125 W紫外高压汞灯垂直置于双层石英夹套中心作为紫外光源。每次光催化实验均使用25 mg催化剂及250 mL浓度为20 mg·L⁻¹的亚甲基蓝溶液。含有催化剂的亚甲基蓝溶液先在黑暗中搅拌30 min,以基本达到吸附-脱附平衡,随后开启紫外灯,间隔10 min取样,离心后用紫外-可见分光光度计检测亚甲基蓝浓度。以Degussa P25- TiO_2 作为对比样品。

2 结果与讨论

2.1 产物的晶相

图1为所得样品的XRD图。从图中可以看到样品含有2种晶型的 TiO_2 ,包括锐钛矿型(A)和金红石型(R)。且锐钛矿型的含量多于金红石型。

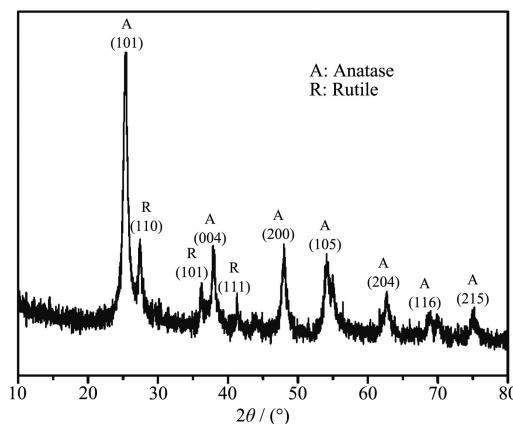


图1 Few thorns- TiO_2 空心球的XRD图

Fig.1 XRD pattern of Few thorns- TiO_2 hollow spheres

2.2 产物形貌

图2(a~c)为不同放大倍率下Few thorns- TiO_2 的透射电镜(TEM)图。该图显示合成的样品为较均匀的

壁上长有锥刺的空心球,球的直径为 300~800 nm(图 2a),锥刺的长度约 200 nm。图 2(d~f)为样品在不同放大倍率的扫描电镜(SEM)图。从中可以清楚地看出均一的海胆球形貌,尺寸与 TEM 图相符。图中有少量壳体破裂的球,证明了其空心结构特征。图 2f

为单个放大的破裂开口的海胆球,从中可以清楚地看到壁上的小颗粒和一簇簇向外放射状生长的锥刺。对 Few thorns- TiO_2 上的锥刺和壳做高分辨透射电镜表征,结果见图 3。图 3a 为锥刺部分的 HRTEM 图,图中的晶格条纹间距为 0.324 nm,对应于金红

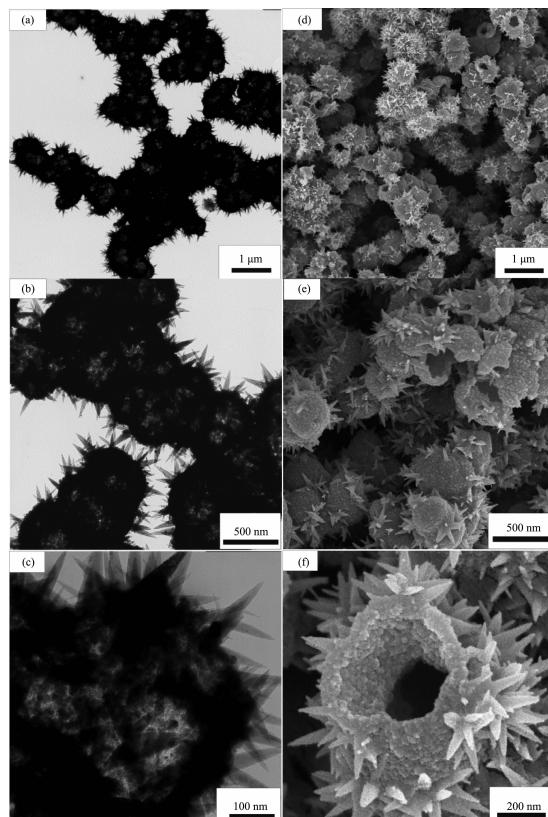


图 2 Few thorns- TiO_2 空心球的(a~c) HRTEM 和(d~f) SEM 图

Fig.2 (a~c) HRTEM and (d~f) SEM images of Few thorns- TiO_2 hollow spheres

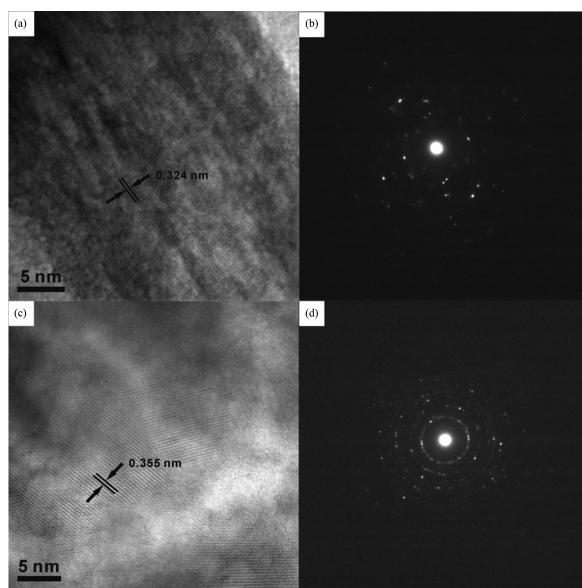


图 3 海胆状 TiO_2 空心球上的(a, b)锥刺和(c, d)壳的(a, c) HRTEM 和(b, d) SAED 图

Fig.3 (a, c) HRTEM and (b, d) SAED images of (a, b) the thorn and (c, d) the shell of the urchin-like TiO_2 hollow spheres

石晶相(110)晶面。图3c为壳部分的HRTEM图,图中的晶格条纹间距为0.355 nm,对应于锐钛矿晶相的(101)晶面。2个样品相应的选区电子衍射图(SAED)显示二者均是多晶结构,但金红石型的锥刺结晶性更高。锐钛矿型的空心壳为典型的多晶结构,说明壳是由很多小晶粒构成,这与SEM的表征结果相一致。同时也说明了海胆状TiO₂空心球是由金红石晶型的锥刺和锐钛矿型的空心壳组成。

2.3 制备介质酸碱度对样品形貌的影响

滴加氨水至pH值为2.6后反应得到更为稀疏锥刺的空心球Few thorns-TiO₂(图4(b)),滴加氨水调

节pH值为2.7得到的样品为没有锥刺的光滑空心球样品Smooth-TiO₂(图4(a))。XRD图(图5a)表明二者均归属于锐钛矿晶相,未见金红石相,这也证明了壁上的锥刺为金红石相,空心球为锐钛矿晶相。如在反应液中加少量硫酸至pH值为1.8,则可得到长满锥刺的海胆空心球Enriched thorns-TiO₂(图4(c,d))。图5b表明样品中锐钛矿相和金红石相共存。相比于Few thorns-TiO₂海胆空心球(图2),Enriched thorns-TiO₂样品中的金红石/锐钛矿比例大,这与锥刺多有关。因此,可通过酸碱调节来调变海胆状TiO₂空心球上锥刺的密度,反应介质酸性越大,锥刺越密。

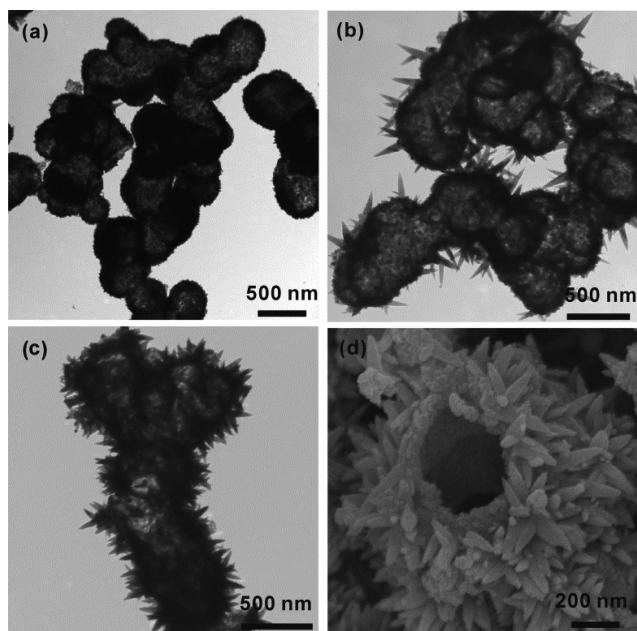


图4 (a) Smooth-TiO₂, (b) Few thorns-TiO₂ 空心球和(c, d) Enriched thorns-TiO₂ 空心球的 TEM 和 SEM 图

Fig.4 TEM and SEM images of (a) Smooth-TiO₂, (b) Few thorns-TiO₂ and (c, d) Enriched thorns-TiO₂ hollow spheres

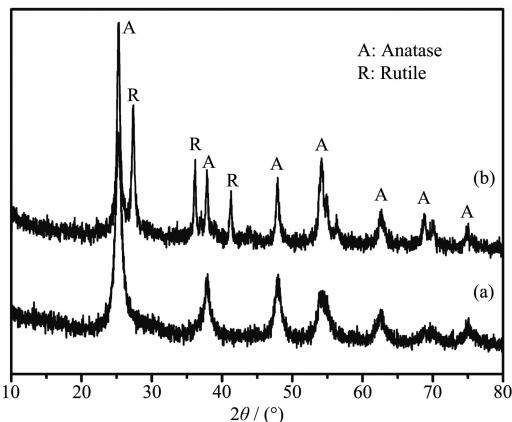


图5 (a) Smooth-TiO₂ 和(b) Enriched thorns-TiO₂ 空心球的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of (a) Smooth-TiO₂ and (b) Enriched thorns-TiO₂ hollow spheres

2.4 海胆状TiO₂空心球的生成机理

图6(a~c)分别为不加酸碱调节时反应1、2、3 h所得产物的XRD图。图6a显示反应时间为1 h时产物基本为无定形态;反应2 h时产物有弱的锐钛矿相和金红石相出现(图6b);反应2 h时产物有强的两相衍射峰存在(图6c),说明产物晶化程度较高。图7(a~c)分别为不加酸碱调节时反应1、2、3 h所得产物的TEM图。从图7a可以看出反应1 h的产物为壁上长有少量锥刺的实心球。反应2 h后锥刺变长变多,球的颜色变浅,球的中心位置逐渐变为空心(图7b)。反应3 h后球完全变成空心,且生长出更多更长的锥刺(7c)。从以上不同时间所得产物的XRD图和样品形貌变化来看, SO_4^{2-} 的存在有助于锐钛矿TiO₂的产生^[19]。同时反应过程中 H_2O_2 和 Ti^{4+} 可形成

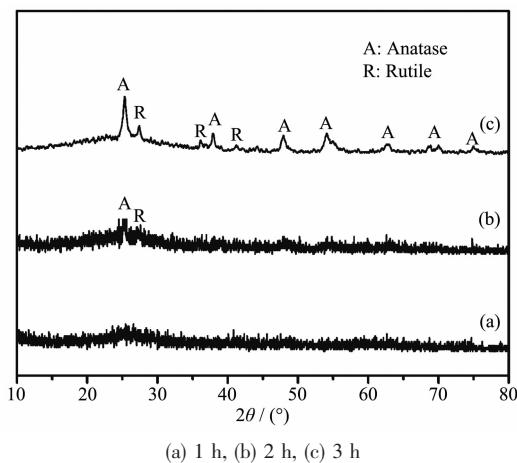


图 6 不同反应时间所得产物的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of the products obtained after different reaction times

某种配合物^[20],从而影响 TiO_2 的晶相。在一定 pH 条件下(原液或经加酸),可形成 $\text{Ti}_2(\text{OOH})_2(\text{OH})_a(\text{H}_2\text{O})_b$ 结构,进而形成共顶点的金红石相 TiO_2 一维锥刺;

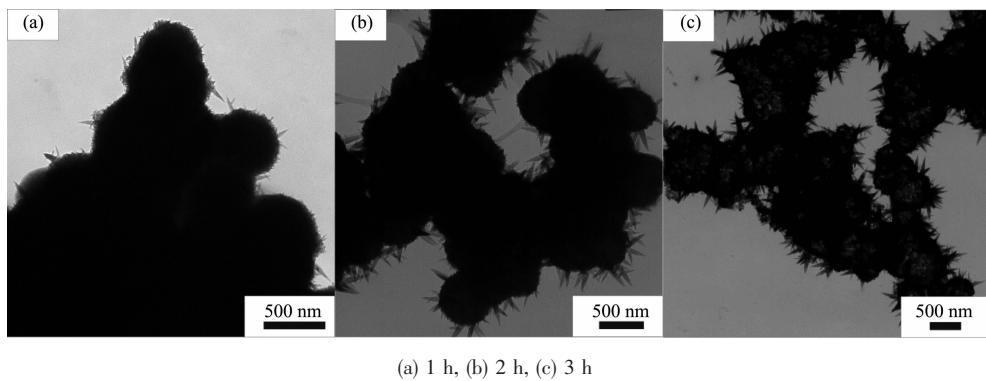
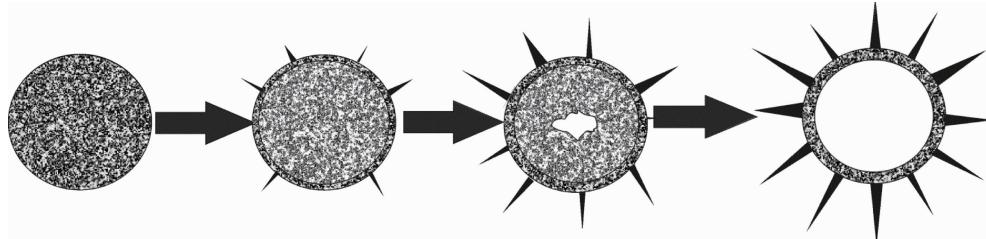


图 7 不同反应时间所得产物的 TEM 图

Fig.7 TEM images of the products obtained after different reaction times

图 8 海胆状 TiO_2 空心球的形成机理示意图Fig.8 Schematic illustration of the evolution mechanism of the urchin-like TiO_2 hollow spheres

2.5 TiO_2 海胆空心球的光催化应用

图 9 为 Enriched thorns- TiO_2 、Few thorns- TiO_2 、Smooth- TiO_2 空心球固体的 UV-Vis DRS 光谱。可以看出少锥刺和光滑 TiO_2 在紫外光区有较强的吸收,Enriched thorns- TiO_2 的吸收峰最弱,这是因为较多

在 pH 值升高的条件下(加碱),可形成 $\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_a(\text{H}_2\text{O})_b$ 结构,进而形成共边的锐钛矿结构单元^[21]。

TiO_2 在无模板水热条件下容易发生熟化,从而形成空心结构。产物的生成机理符合 Ostwald 熟化过程。海胆状 TiO_2 空心球的可能形成机理如下:在一定的水热条件下,由小晶粒构成的实心聚集球开始熟化,首先从球的中心范围活性高的小颗粒开始,小颗粒经过固-液-固的熟化过程向核-壳结构转变,部分溶解的内核颗粒在一定的 pH 条件下形成金红石相,在锐钛矿相的壳上长出新锥刺或生长成较大锥刺,部分溶解的内核颗粒使外壳上的颗粒长大,同时原中心部分逐渐溶解变空,形成类似空心海胆形貌(图 8)。整个熟化过程在高压釜中进行较快(3 h)。从图 7c 可以看出,空心海胆状壳体的厚薄不一且锥刺变粗变长,侧面印证了所提形成机理的合理性。不同反应时间所得产物的 XRD 图显示衍射峰从弱到强,说明样品经历从无定形态到晶化的熟化过程。

的金红石相锥刺遮挡了紫外光对球壳的辐射。虽然 Few thorns- TiO_2 紫外吸收强度略低于纯锐钛矿的 Smooth- TiO_2 ,但 Few thorns- TiO_2 混晶样品的吸收边相对于 Smooth- TiO_2 有所红移,使其能够吸收更宽范围的光辐射,从而促进羟基自由基产生,提高光催化

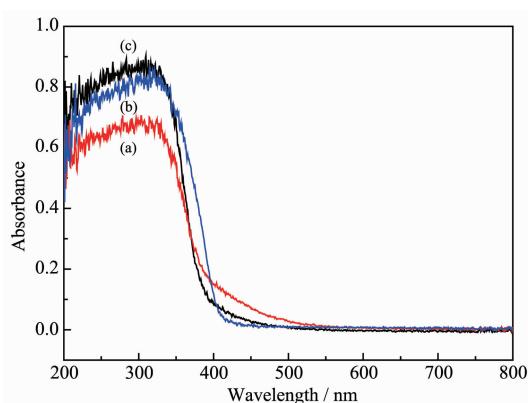


图9 (a) Enriched thorns-TiO₂, (b) Few thorns-TiO₂ 和 (c) Smooth-TiO₂ 空心球的 UV-Vis DRS 光谱
Fig.9 UV-Vis DRS spectra of the (a) Enriched thorns-TiO₂, (b) Few thorns-TiO₂, and (c) Smooth-TiO₂ hollow spheres

活性。

用紫外光($\lambda=365$ nm)光催化降解亚甲基蓝(MB)评价海胆状 TiO₂ 的光催化活性,具体步骤参见 1.4。图 10 为 Enriched thorns-TiO₂、Few thorns-TiO₂、Smooth-TiO₂ 和 P25-TiO₂ 的光催化降解亚甲基蓝染料随时间的变化图。结果显示,在暗箱中经历 30 min 吸附-脱附过程后,各样品都吸附了少量亚甲基蓝染料。在 40 min 的反应时间内,Few thorns-TiO₂ 空心球降解亚甲基蓝最完全,且稍优于 P25-TiO₂,更优于 Enriched thorns-TiO₂ 和 Smooth-TiO₂ 空心球,其原因

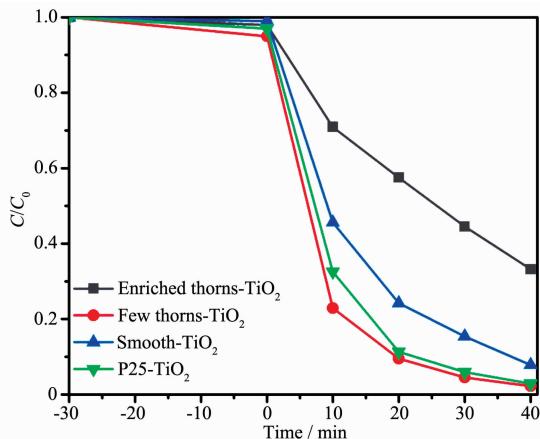


图 10 (a) Enriched thorns-TiO₂, (b) Few thorns-TiO₂, (c) Smooth-TiO₂ 空心球和 P25-TiO₂ 对亚甲基蓝的光降解曲线
Fig.10 Photocatalytic degradation curves of methylene blue in presence of the Enriched thorns-TiO₂, Few thorns-TiO₂, Smooth-TiO₂ hollow spheres, and P25-TiO₂

可能是 Enriched thorns-TiO₂ 空心球较 Few thorns-TiO₂ 空心球所含的金红石相多(锥刺为金红石相)。通常金红石相的紫外光催化性能低于锐钛矿,但在锐钛矿相上伴生一定的金红石相,可以产生混晶效应。由于混晶中 2 种晶型 TiO₂ 的晶体结构和能带结构不同,两者的能带将发生交迭,光生电子会从金红石型 TiO₂ 向锐钛矿型 TiO₂ 迁移,而空穴则从锐钛矿型 TiO₂ 向金红石型 TiO₂ 迁移,因此能够减少光生电子-空穴的复合,获得较高的光催化活性^[22-24]。海胆空心 TiO₂ 的结构使金红石相的锥刺根植于锐钛矿的壳上,二相接触产生混晶效应所致的协同作用。但过多金红石相锥刺的存在,反而会降低锐钛矿壳的光吸收,从而总体上降低了光催化性能。

无锥刺的光滑空心球为纯相锐钛矿,没有混晶效应,光催化性能弱于锥刺较少的海胆空心 TiO₂,而锥刺较多的海胆空心球由于金红石相的锥刺较多,遮挡了紫外光对球壳的辐射,且金红石相材料本身光催化性能较差,因此光催化性能最低。

3 结 论

用一种简单的 H₂O₂ 协助的无模板水热方法可控合成了金红石相的棒和锐钛矿的壳自组装的海胆状 TiO₂ 空心球。海胆锥刺的密度可以通过改变反应液的酸碱度加以调变。样品形貌和结构的演变遵循 Ostwald 熟化机理。所得的锐钛矿空心球和金红石锥刺构成的海胆状空心结构对亚甲基蓝的光催化降解表现出高的活性,其中含有少量锥刺的海胆状 TiO₂ 空心球光催化效果好于 P25-TiO₂,更优于全是锐钛矿的光滑空心 TiO₂ 和金红石相多的多锥刺海胆状 TiO₂ 空心球。

参考文献:

- [1] Montazer M, Pakdel E, Behzadnia A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, *121*:3407-3413
- [2] Boercker J E, Enache-Pommer E, Aydin E S. *Nanotechnology*, **2008**, *19*(9):095604(10 pages)
- [3] Chen J S, Tan Y L, Li C M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*(17):6124-6130
- [4] Wang C X, Yin L W, Zhang L Y, et al. *Langmuir*, **2010**, *26*(15):12841-12848
- [5] Paul T, Miller P L, Strathmann T. *J. Environ. Sci. Technol.*, **2007**, *41*(13):4720-4727
- [6] Bai X L, Xie B, Pan N, et al. *J. Solid State Chem.*, **2008**, *181*

- (3):450-456
- [7] Zhang Y C, Yang M, Zhang G, et al. *Appl. Catal. B*, **2013**,**142-143**:249-258
- [8] Zhang Y C, Li J, Xu H Y. *Appl. Catal. B*, **2012**,**123-124**:18-26
- [9] Ho W, Yu J C, Lee S. *Chem. Commun.*, **2006**,**10**:1115-1117
- [10] Han S J, Choi S H, Kim S S, et al. *Small*, **2005**,**1**:812-816
- [11] Kondo Y, Yoshikawa H, Awaga K, et al. *Langmuir*, **2008**,**24**:547-550
- [12] Ohno T, Sarukawa K, Tokieda K, et al. *J. Catal.*, **2001**,**203**(1):82-86
- [13] Hou H, Shang M H, Wang L, et al. *Sci. Rep.*, **2015**,**5**:15228 (9 pages)
- [14] Shen Q, Katayama K, Sawada T, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**,**419**:464-468
- [15] Zhu Q, Qian J, Pan H, et al. *Nanotechnology*, **2011**,**22**(39):395703 (9 pages)
- [16] Kawahara T, Konishi Y, Tada H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**(15):2811-2812
- [17] Sun B, Smirniotis P G. *Catal. Today*, **2003**,**88**:49-56
- [18] Song X M, Wu J M, Tang M Z, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:19484-19492
- [19] Yan M C, Chen F, Zhang J L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(18):8673-8678
- [20] Sever R R, Root T W. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**(38):10521-10530
- [21] Zhang Y, Wu L Z, Zeng Q H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(42):16457-16462
- [22] Bojinova A, Kralchevska R, Poulios I, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**,**106**(2):187-189
- [23] Scotti R, Bellonbo I R, Canevali C, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**(12):4051-4061
- [24] Puddu V, Choi H, Dionysiou D D, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**,**94**:211-218