

# 一维 $\text{TiO}_2$ 锐钛矿/金红石异相结的制备及光催化降解甲醛性能

查凤娟<sup>1</sup> 刘庆<sup>1</sup> 王建友<sup>2</sup> 林雨寒<sup>1</sup> 王传义<sup>1</sup> 李英宣<sup>\*1</sup>

(<sup>1</sup>陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安 710021)

(<sup>2</sup>榆林市榆神工业区能源科技发展有限公司, 榆林 719302)

**摘要:**  $\text{TiO}_2$  异相结主要通过高温方法制备, 所制备材料的形貌和组成较难控制, 尤其是在较低温度下一步制备一维  $\text{TiO}_2$  异相结仍具有一定的挑战性。采用简单、方便的一步水热法, 在较低温度下( $180\text{ }^\circ\text{C}$ )制备了一维纳米  $\text{TiO}_2$  异相结材料。X射线衍射(XRD)和高分辨透射电镜(HRTEM)分析表明, 制备的材料以一维金红石相  $\text{TiO}_2$  纳米棒(长度:( $400\pm50$ ) nm, 直径:( $60\pm5$ ) nm)为基本结构, 粒径分布均匀的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  纳米粒子(直径:( $9.5\pm0.5$ ) nm)高密度、单分散地负载在纳米棒上。通过控制水热反应时间成功调控了异相结中锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的含量(20%~50%), 进而实现了其光催化降解 HCHO 性能的调控。实验结果表明, 当锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的含量为 33% 时( $\text{TiO}_2$ -24, 水热时间 24 h 制备的样品), 异相结光催化剂表现出最佳的 HCHO 降解性能: 在低光强 LED 灯(波长为 365 nm, 光强为  $12.26\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )照射下, 浓度约为  $120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HCHO 气体在 25 min 后的降解率达到了 92%, 实现了高效、快速地去除空气中的 HCHO(矿化为  $\text{CO}_2$ )。稳态荧光光谱和光电化学测试表明, 与其他水热时间的样品相比,  $\text{TiO}_2$ -24 具有更高效的光生电荷分离和传输效率。一维  $\text{TiO}_2$  异相结不仅有利于光生电荷的传输, 而且对电荷的分离具有定向驱动作用, 使其具有较高的光催化降解 HCHO 性能。

**关键词:**  $\text{TiO}_2$ ; 异相结; HCHO; 光催化; 降解

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)03-0510-09

DOI: 10.11862/CJIC.2022.057

## One-Dimensional $\text{TiO}_2$ Anatase/Rutile Heterophase Junctions: Preparation and Photocatalytic Properties for Degrading Formaldehyde

ZHA Feng-Juan<sup>1</sup> LIU Qing<sup>1</sup> WANG Jian-You<sup>2</sup> LIN Yu-Han<sup>1</sup> WANG Chuan-Yi<sup>1</sup> LI Ying-Xuan<sup>\*1</sup>

(<sup>1</sup>School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

(<sup>2</sup>Yulin Yushen Industrial Zone Energy Technology Development Co., Ltd., Yulin, Shaanxi 719302, China)

**Abstract:**  $\text{TiO}_2$  heterophase junctions are mainly prepared by high-temperature method, and it is difficult to control the morphology and composition of the prepared materials. Especially, it is still challenging to prepare a one-dimensional  $\text{TiO}_2$  heterophase junction at a lower temperature. In this paper, a simple and convenient one-step hydrothermal method was developed prepared one-dimensional nano- $\text{TiO}_2$  heterophase junctions at a relatively low temperature ( $180\text{ }^\circ\text{C}$ ). X-ray diffraction (XRD) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) analyses show that the one-dimensional rutile  $\text{TiO}_2$  nanorods (length: ( $400\pm50$ ) nm, diameter: ( $60\pm5$ ) nm) are the basic structure of the prepared materials, and the anatase  $\text{TiO}_2$  nanoparticles with uniform size distribution (diameter: ( $9.5\pm0.5$ ) nm) are loaded on the nanorods in a high-density, monodispersed form. By adjusting the hydrothermal time, the anatase  $\text{TiO}_2$  contents in the prepared materials could be controlled within the range of 20%~50%. The  $\text{TiO}_2$  heterophase junctions were successfully applied to the photocatalytic degradation of formaldehyde. When the content of anatase phase  $\text{TiO}_2$  was 33% ( $\text{TiO}_2$ -24, the hydrothermal time was 24 h), the  $\text{TiO}_2$  heterophase junction had the best

收稿日期: 2021-11-02。收修改稿日期: 2022-01-19。

国家自然科学基金(No.21972082)资助。

\*通信联系人。E-mail: liyingxuan@sust.edu.cn

formaldehyde degradation performance. After 25 min photocatalytic reaction, the 92% of formaldehyde ( $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) was degraded into CO<sub>2</sub> under a low-intensity LED lamp (wavelength: 365 nm, light intensity:  $12.26 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), confirming the efficient activity of the TiO<sub>2</sub> heterophase junction. Steady-state fluorescence spectroscopy and photoelectrochemical tests showed that charge separation and transfer efficiencies on TiO<sub>2</sub>-24 were much higher than those on other samples prepared at different hydrothermal times. The one-dimensional TiO<sub>2</sub> heterophase junction not only is beneficial to the transfer of photogenerated charge but also can directionally drive the separation of the charges, which makes one-dimensional TiO<sub>2</sub> heterophase photocatalyst has a higher formaldehyde degradation performance.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>; heterophase junction; HCHO; photocatalytic; degradation

甲醛(HCHO)已被世界卫生组织认定为致癌和致畸性物质,是现代室内空气主要的气体污染物之一。某些室内装饰材料、家具、地毯等会持续释放HCHO气体,长期影响室内环境和人体健康<sup>[1,2]</sup>。因此,如何在室温下高效去除空气中的HCHO是解决HCHO污染问题的关键,也一直是当前气体净化研究领域关注的焦点。虽然金属铂(Pt)纳米粒子可在室温下活化空气中的O<sub>2</sub>分子,快速将HCHO气体转变为无毒的二氧化碳(CO<sub>2</sub>)<sup>[3-5]</sup>,但是Pt在自然界中的丰度较低、价格昂贵,限制了其规模化应用。

半导体光催化是以成本低廉、安全绿色的半导体为催化剂,直接利用自然光或人工光源在温和条件下催化氧化还原反应的过程,在空气及水体污染物处理、分解水制氢、CO<sub>2</sub>还原等环境和能源领域具有明显的竞争优势<sup>[6-13]</sup>,而利用光催化技术将空气中的HCHO降解为无毒的CO<sub>2</sub>更是引发了人们的广泛关注<sup>[14]</sup>。迄今为止,有超过100种光催化材料被报道<sup>[15]</sup>,其中,二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)由于具有光催化活性强、化学稳定性好、环境友好和成本廉价等优点而成为光催化领域的研究焦点,也被广泛地用于HCHO的光催化降解的研究中<sup>[16]</sup>。但是,传统的TiO<sub>2</sub>制备方法仍然存在着反应温度过高、合成中加入腐蚀性或有毒试剂、可控制备难以实现等问题,严重限制了TiO<sub>2</sub>光催化活性的进一步提高和大规模应用<sup>[17-19]</sup>。因此,低温、可控、“绿色”制备TiO<sub>2</sub>仍然是一个挑战。

TiO<sub>2</sub>主要有锐钛矿、金红石、板钛矿3种晶型<sup>[20]</sup>,其中锐钛矿和金红石均为四方结构,在光催化反应中应用最为广泛<sup>[21]</sup>。研究发现纯相TiO<sub>2</sub>电荷分离的效率低,光催化活性不能够满足实际应用的需求<sup>[22]</sup>。目前通常采用金属掺杂<sup>[23]</sup>、半导体复合<sup>[24]</sup>、金属负载<sup>[25]</sup>、形貌与晶面调控<sup>[26]</sup>、异相结构构建<sup>[27]</sup>等手段提高TiO<sub>2</sub>的光催化活性。其中异相结的构建被认为是一

种低成本、简单、有效地提高TiO<sub>2</sub>光催化活性的方法<sup>[28-30]</sup>,其原理是将同一种半导体的2种物相进行复合,当2种不同的物相紧密接触时就会形成异相结。由于2种物相能带结构的差异会在异相结的两侧形成空间电势差和内建电场,从而加速光生电子-空穴对的分离,进而提高半导体的光催化活性。李灿等通过将锐钛矿相TiO<sub>2</sub>沉积到金红石相表面构建了锐钛矿/金红石异相结,并发现其光催化分解水制氢的效果得到显著提高<sup>[31]</sup>。张晓东等通过高温(600 °C)煅烧合成的锐钛矿/金红石异相结TiO<sub>2</sub>在光催化降解气态甲苯和液相四环素的过程中表现出较好的活性<sup>[32]</sup>。

除了构建异相结外,合理调控TiO<sub>2</sub>的形貌也被认为是一种提高其光催化活性的有效方法,其中一维(1D)纳米结构的TiO<sub>2</sub>因具有高的比表面积、可控的结构和快速的电子传递速率等优点,在光催化领域引起了研究者的广泛关注<sup>[33]</sup>。目前,通过简单、方便的方法构建一维纳米TiO<sub>2</sub>异相结材料的报道还十分有限<sup>[34]</sup>。我们采用一步水热法,在较低温度下(180 °C)成功制备出了一维TiO<sub>2</sub>锐钛矿/金红石异相结,并通过调节水热时间实现了异相结中锐钛矿和金红石含量的调控。实验结果表明,180 °C下水热24 h制备的TiO<sub>2</sub>在光催化氧化HCHO方面表现出了最佳的性能:在光强为  $12.26 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  的365 nm LED灯照射下, $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  HCHO气体25 min内的降解率为92%。这种简单、温和制备一维TiO<sub>2</sub>异相结的方法为开发基于TiO<sub>2</sub>的廉价、高效光催化材料提供了新思路。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 实验试剂

实验所用化学药品均为分析纯。二(2-羟基丙

酸)二氢氧化二铵合钛( $C_6H_{18}N_2O_8Ti$ )购自成都化夏化学试剂有限公司,无水乙醇购自天津市天力化学试剂有限公司,HCHO购自阿达玛斯试剂有限公司。

### 1.1.2 实验仪器

主要仪器:在线光声红外多气体监测仪(INNOVA Air Tech Instruments model 1412);X射线衍射仪(XRD,德国Bruker,D8-advance,Cu  $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418\text{ nm}$ ,工作电流为30 mA,工作电压为40 kV,扫描角度为 $20^\circ\sim80^\circ$ );扫描电子显微镜(SEM,日本Hitachi公司,S4800,电子枪为冷场发射电子源,加速电压为0.5~30 kV);透射电子显微镜(TEM,日本电子公司出产的JEOLJEM-2100F,加速电压为200 kV);物理吸附仪(美国麦克默瑞提克仪器有限公司,ASAP 2460);紫外可见漫反射(日本岛津公司,UV-2600);电化学工作站(上海辰华公司,CHI660E);光催化反应釜。

### 1.2 催化剂的制备

室温下,在100 mL聚四氟乙烯内衬中加入70 mL去离子水,再加入2 mL  $C_6H_{18}N_2O_8Ti$ ,搅拌30 min,接着将该内衬装入水热反应釜内,放入烘箱中,于180 ℃下分别水热反应10、14、24、36 h,然后取出冷却至室温后倒去上清液,样品用无水乙醇和去离子水各洗涤3次,最后置于60 ℃恒温干燥箱中烘干,即可得到一维 $TiO_2$ 异相结催化剂。不同时间制备的催化剂分别记为 $TiO_2$ -10、 $TiO_2$ -14、 $TiO_2$ -24和 $TiO_2$ -36。

### 1.3 电化学测试及光催化降解HCHO性能测试

采用典型的三电极体系(饱和甘汞电极、铂网以及涂有催化剂的导电玻璃分别作为参比电极、对电极和工作电极,0.5 mol·L<sup>-1</sup>  $Na_2SO_4$ 溶液为电解液),在带有石英窗口的电解池中测量光电流响应值(以波长为365 nm的LED灯作为光源)和电化学阻抗谱。

光催化降解HCHO实验是在密闭的不锈钢反应器(带有石英窗口)中进行,反应器体积约为300 mL,光源为100 W的365 nm LED灯。将0.25 mg样品与5 mL超纯水充分混合后,均匀旋涂在玻璃片上,再在60 ℃的烘箱中干燥后置于反应器中。用微量进样器向反应器中注入气态HCHO和O<sub>2</sub>的气体混合物(气态HCHO是由固体HCHO在120 ℃下进行挥发得到的),然后在磁力搅拌器的不断搅拌下进行HCHO氧化的性能测试。在循环实验之前将反应后的 $TiO_2$ 粉末在100 ℃下加热60 min,去除吸附

的HCHO分子,再重复进行HCHO催化氧化实验。HCHO的起始浓度为120 mg·L<sup>-1</sup>左右,暗吸附30 min达到吸附-脱附平衡,然后开灯反应50 min。通过在线光声红外多气体监测仪测定HCHO浓度的变化。HCHO的降解率( $\eta$ )用下式计算:

$$\eta = (c_0 - c_t)/c_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中, $c_0$ 为初始浓度, $c_t$ 为实时浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂形貌结构分析

采用XRD对不同水热反应时间制备的 $TiO_2$ 晶体结构进行了测定,结果如图1所示,水热不同时间得到的 $TiO_2$ 的XRD峰分别与标准卡片PDF No.21-1272(锐钛矿相 $TiO_2$ )和PDF No.21-1276(金红石相 $TiO_2$ )的位置相匹配,其中 $2\theta=25.3^\circ$ 、 $37.8^\circ$ 、 $48.1^\circ$ 、 $53.9^\circ$ 和 $62.7^\circ$ 的衍射峰分别对应锐钛矿相 $TiO_2$ 的(101)、(004)、(200)、(105)和(204)晶面。而 $2\theta=27.4^\circ$ 、 $36.1^\circ$ 、 $41.2^\circ$ 、 $44.1^\circ$ 、 $54.2^\circ$ 、 $56.6^\circ$ 、 $64.0^\circ$ 和 $69.8^\circ$ 的衍射峰则分别对应金红石相 $TiO_2$ 的(110)、(101)、(111)、(210)、(211)、(220)、(310)和(112)晶面。XRD测试证明制备的 $TiO_2$ 是由锐钛矿和金红石两相组成的混合相。对于制备的不同 $TiO_2$ 的异相结中不同相的含量可通过公式2进行计算<sup>[35-36]</sup>:

$$w_1/w_2 = 1.22I_1/I_2 - 0.028 \quad (2)$$

其中 $I_1$ 和 $I_2$ 分别为 $27.4^\circ$ (金红石相)和 $25.3^\circ$ (锐钛矿相)的XRD峰强度, $w_1$ 和 $w_2$ 分别为金红石相 $TiO_2$ 和锐钛矿相 $TiO_2$ 的质量分数。通过计算可知,在水热反应10、14、24和36 h的条件下,锐钛矿相 $TiO_2$ 在

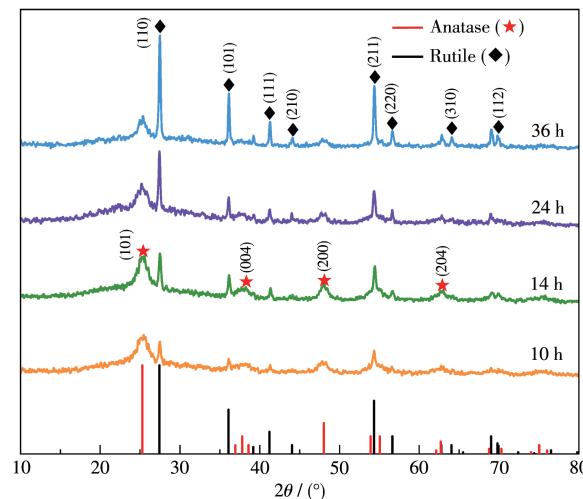


图1 不同水热时间下制备的 $TiO_2$ 的XRD图

Fig.1 XRD patterns of  $TiO_2$  prepared at different hydrothermal times

TiO<sub>2</sub>-10、TiO<sub>2</sub>-14、TiO<sub>2</sub>-24 和 TiO<sub>2</sub>-36 中的占比分别为 51%、49%、33% 和 23%。如图 1 所示,归属为金红石相 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰峰形尖锐,而归属为锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰较宽,说明锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 在异相结中的粒径较小,其粒径尺寸可以根据谢乐公式 3 计算:

$$D=0.89\lambda/(\beta\cos\theta) \quad (3)$$

其中,D 为粒径尺寸,λ 为 X 射线波长(通常取 0.154 nm),β 为半峰宽(弧度),θ 为相应的衍射角。计算得到锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的平均粒径为 (9.5±0.5) nm。

为了研究 TiO<sub>2</sub> 催化剂的形貌和微观结构,对 TiO<sub>2</sub>-24 进行了 TEM 测试。从图 2a 的低倍 TEM 照片可以看出,制备的 TiO<sub>2</sub> 样品是由整体分布比较均匀、表面略显粗糙的一维纳米棒构成,纳米棒的长度为 (400±50) nm, 直径为 (60±5) nm。从放大后的 TEM 照片(图 2b)可以清楚地发现纳米棒的表面均匀、高密度地负载了大量的纳米颗粒,纳米颗粒粒

径分布均一(约 10 nm)。TiO<sub>2</sub>-24 的高分辨透射电镜(HRTEM)照片如图 2c 所示,可以清楚地看到存在 2 组不同的晶格条纹,表面纳米粒子的(红色圈示意)晶格条纹间距为 0.35 nm, 对应锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的(101) 晶面, 说明纳米粒子为锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>, 这一结果与 XRD 结果相符合。黄色矩形标记的晶格条纹间距为 0.32 nm, 对应金红石相 TiO<sub>2</sub> 的(110) 晶面<sup>[37]</sup>, 结合 XRD 的结果证明纳米棒的主体为金红石相 TiO<sub>2</sub>, 表面纳米粒子的结构主要为锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>, 进一步证明了一维锐钛矿/金红石异相结的成功构建。通过图 2c 还可以发现, 锐钛矿相与金红石相 TiO<sub>2</sub> 之间形成了紧密接触界面, 这为载流子的转移提供了方便。此外, 负载在一维纳米棒上的锐钛矿相纳米粒子会增加材料表面的粗糙度, 有利于入射光的散射, 使材料对光的吸收增强, 进而提高其光催化活性<sup>[38]</sup>。

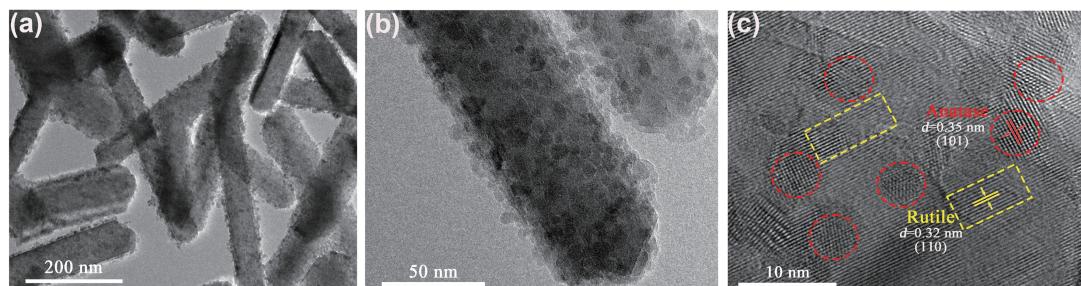


图 2 TiO<sub>2</sub>-24 的(a) 低倍照片、(b) 高倍 TEM 照片和(c) HRTEM 照片

Fig.2 (a) Low-magnification TEM image, (b) high-magnification TEM image, and (c) HRTEM image of TiO<sub>2</sub>-24

## 2.2 紫外可见漫反射吸收光谱

样品的光吸收特性是影响光催化活性的一个重要因素,通过紫外可见漫反射吸收光谱研究了不同水热时间制备的异相结 TiO<sub>2</sub> 光催化剂对光的吸收性能。从图 3 中可以观察到,所有异相结 TiO<sub>2</sub> 样品在 400 nm 以内的紫外光区都有良好的响应。TiO<sub>2</sub> 样品的禁带宽度通过经验公式 4 计算获得<sup>[39]</sup>:

$$(\alpha h\nu)^{1/2}=A(h\nu-E_g) \quad (4)$$

其中 α 是吸收系数,hν 是光子能量,A 为常数,E<sub>g</sub> 为半导体禁带宽度。如图 3 中插图所示,通过外推切线,TiO<sub>2</sub>-10、TiO<sub>2</sub>-14、TiO<sub>2</sub>-24、TiO<sub>2</sub>-36 曲线的横截距(即样品的带隙值)分别为 2.79、2.75、2.75、2.78 eV, 均低于文献报道的块状 TiO<sub>2</sub>(锐钛矿为 3.2 eV, 金红石为 3.0 eV)<sup>[40]</sup>的带隙值,这可能是因为一维 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿和金红石异相结的成功构建,使样品的能带结构变窄<sup>[32]</sup>。该结果表明构建的一维 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿/金

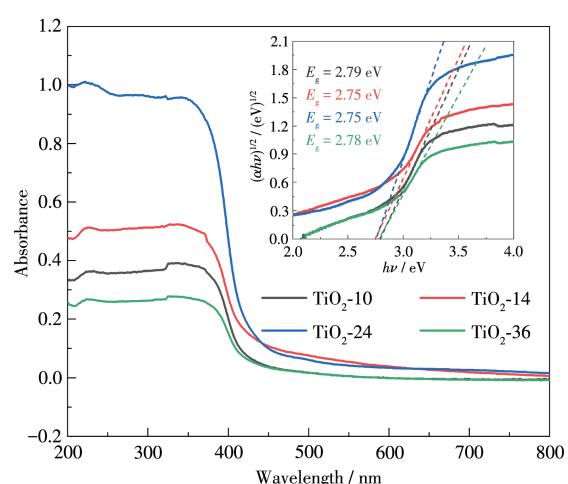


图 3 TiO<sub>2</sub> 样品的紫外可见漫反射吸收光谱及  $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$  曲线

Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra of TiO<sub>2</sub> samples and  $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$  curves (Inset)

红石异相结明显提高了电子-空穴对的分离效率,使光激发产生的电子-空穴对更容易到达催化剂的表面。

### 2.3 TiO<sub>2</sub>光催化降解HCHO性能测试

通过测试不同TiO<sub>2</sub>样品的光催化降解HCHO性能,来评价其光催化活性。不同样品降解HCHO过程中,HCHO浓度的降低和相应CO<sub>2</sub>浓度的增加情况分别如图4a和4b所示。在光催化剂作用下,反应系统中的HCHO浓度不断降低(图4a),同时CO<sub>2</sub>浓度不断增加(图4b),表明所制备的TiO<sub>2</sub>催化剂均能在室温下将HCHO氧化为CO<sub>2</sub>。图4a和4b表明不同的催化剂在室温下的光催化氧化HCHO性能明显不同,25 min后在TiO<sub>2</sub>-10、TiO<sub>2</sub>-14、TiO<sub>2</sub>-24和TiO<sub>2</sub>-36催化剂作用下HCHO浓度从120.0 mg·L<sup>-1</sup>分别下降到了47.0、38.0、10.0及61.5 mg·L<sup>-1</sup>, $\Delta c_{\text{CO}_2}$ (实验过程中CO<sub>2</sub>浓度相对实验前浓度的差值)也相应地增加至69.0、80.5、105.0及52.0 mg·L<sup>-1</sup>。可见催化剂TiO<sub>2</sub>-24对HCHO的降解率最高,25 min后达到了92%。

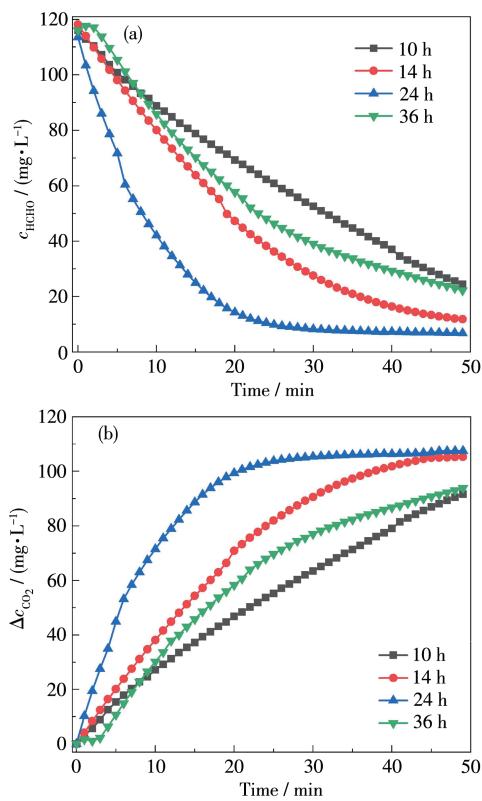


图4 TiO<sub>2</sub>样品在催化氧化HCHO实验过程中HCHO浓度(a)与 $\Delta c_{\text{CO}_2}$ (b)随反应时间的变化曲线

Fig.4 Changes of HCHO concentration (a) and  $\Delta c_{\text{CO}_2}$  (b) as a function of reaction time on TiO<sub>2</sub> samples

为了探究该系列材料光催化性能提高的影响因素,测试了TiO<sub>2</sub>-10、TiO<sub>2</sub>-14、TiO<sub>2</sub>-24和TiO<sub>2</sub>-36的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线(图5)。根据BDDT(Brunauer-Deming-Teller)分类<sup>[41]</sup>,所有样品的吸附-脱附曲线都是典型的Ⅳ型吸附等温线,具有H3型回滞环,表明介孔结构的存在。根据吸附等温线,TiO<sub>2</sub>-10、TiO<sub>2</sub>-14、TiO<sub>2</sub>-24和TiO<sub>2</sub>-36的BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面积( $S_{\text{BET}}$ )分别为45、42、30和29 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。样品的 $S_{\text{BET}}$ 随着水热时间延长逐渐降低,这可能与材料发生团聚有关。结合图4的催化活性结果,可以证实比表面积不是影响TiO<sub>2</sub>异相结降解HCHO性能的主要因素。因此,异相结中不同相的比例应该是导致该类材料性能差异的主要原因。

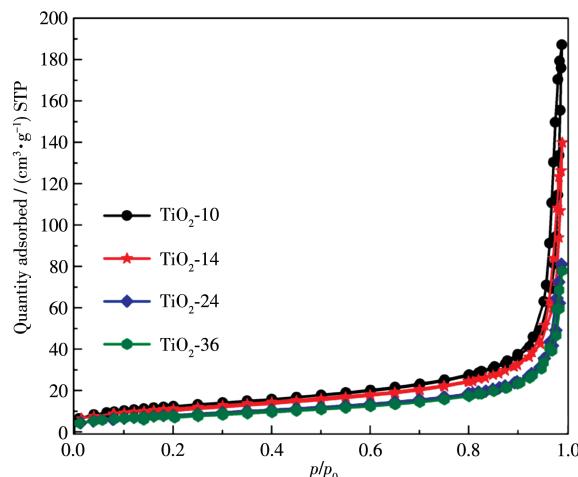


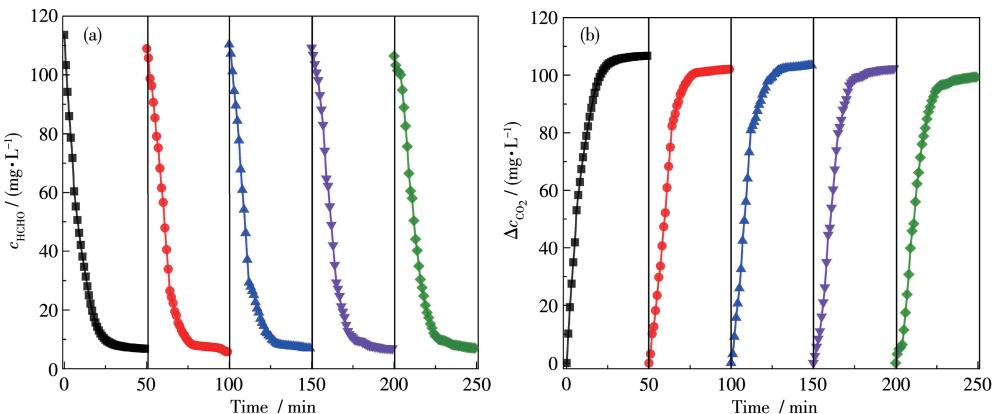
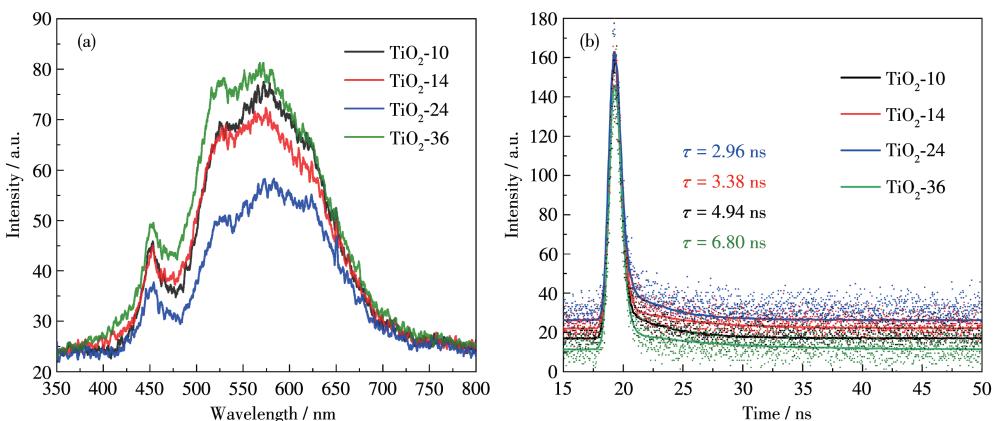
图5 TiO<sub>2</sub>-10、TiO<sub>2</sub>-14、TiO<sub>2</sub>-24和TiO<sub>2</sub>-36的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线

Fig.5 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of TiO<sub>2</sub>-10, TiO<sub>2</sub>-14, TiO<sub>2</sub>-24, and TiO<sub>2</sub>-36

催化剂的稳定性和循环性在实际应用中至关重要。图6为TiO<sub>2</sub>-24光催化剂在室温下光催化氧化HCHO的循环性能。从图中可以观察到TiO<sub>2</sub>-24光催化剂在5次循环实验后,HCHO的减少量和相应的CO<sub>2</sub>增加量均没有明显的变化,即该样品对HCHO的降解率仍然维持在92%左右,这表明TiO<sub>2</sub>-24催化剂具有良好的光催化活性和化学稳定性,在室温光催化降解室内空气中HCHO方面具有一定的应用前景。

### 2.4 光催化反应机理

为了研究TiO<sub>2</sub>催化剂在受到光激发后产生的光生电荷的迁移和复合情况,在室温下测试了TiO<sub>2</sub>-10、TiO<sub>2</sub>-14、TiO<sub>2</sub>-24和TiO<sub>2</sub>-36的稳态荧光和时间分辨荧光光谱。图7a为所有TiO<sub>2</sub>催化剂在激发

图6 TiO<sub>2</sub>-24在5次循环试验中HCHO浓度(a)和Δc<sub>CO<sub>2</sub></sub>(b)随时间的变化曲线Fig.6 Changes of HCHO concentration (a) and  $\Delta c_{\text{CO}_2}$  (b) as a function of reaction time for TiO<sub>2</sub>-24 in five repeated tests图7 TiO<sub>2</sub>样品的(a)稳态荧光光谱图和(b)时间分辨荧光光谱图Fig.7 (a) Steady-state fluorescence spectra and (b) time-resolved fluorescence decay spectra of TiO<sub>2</sub> samples

波长为325 nm时的稳态荧光谱图,其中,TiO<sub>2</sub>-24的荧光强度最低,说明TiO<sub>2</sub>-24的光生电荷复合率最低,荧光谱图的强度顺序为TiO<sub>2</sub>-36>TiO<sub>2</sub>-10>TiO<sub>2</sub>-14>TiO<sub>2</sub>-24,该顺序与催化剂光催化活性的顺序一致。图7b为锐钛矿/金红石异相结TiO<sub>2</sub>的荧光寿命光谱图,根据公式5可得到荧光寿命:

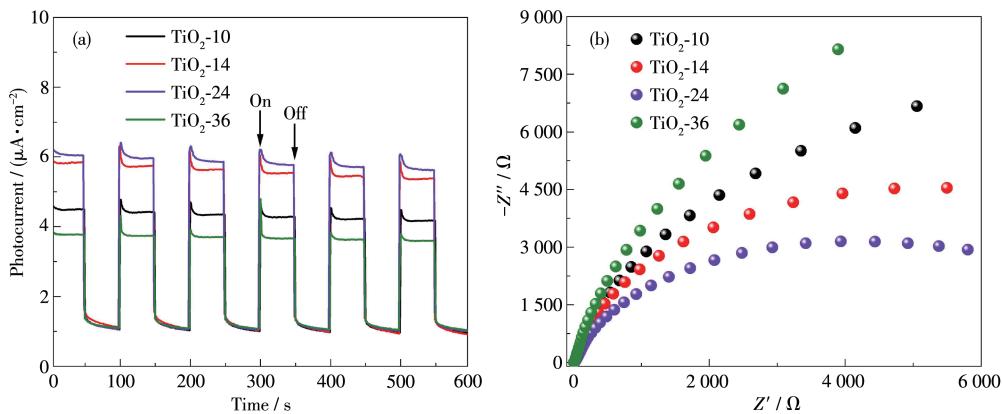
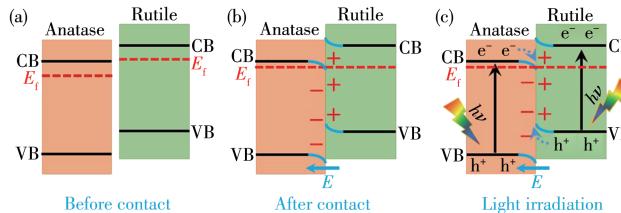
$$\tau = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \quad (5)$$

其中, $\tau_i$ ( $i=1, 2$ )为寿命, $A_i$ 为指数衰减拟合的振幅。计算得到TiO<sub>2</sub>-24的平均寿命( $\tau$ )为2.96 ns,短于TiO<sub>2</sub>-10(4.94 ns)、TiO<sub>2</sub>-14(3.38 ns)和TiO<sub>2</sub>-36(6.80 ns)的寿命。这是由于TiO<sub>2</sub>-24的光诱导电荷可以从金红石相TiO<sub>2</sub>上通过紧密接触的界面快速有效地转移到锐钛矿相TiO<sub>2</sub>表面<sup>[42]</sup>,这表明制备的异相结TiO<sub>2</sub>-24具有较高的载流子分离和迁移效率。

为进一步探究TiO<sub>2</sub>的光电化学性质,分别对不同TiO<sub>2</sub>样品进行了光电流和电化学阻抗测试,结果如图8a和8b所示。从图8a中可以看出,TiO<sub>2</sub>-24

( $6.1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )的光电流强度明显高于TiO<sub>2</sub>-10( $4.6 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )、TiO<sub>2</sub>-14( $5.8 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )和TiO<sub>2</sub>-36( $3.8 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),这表明异相结TiO<sub>2</sub>-24对光生电子-空穴对的分离效果最好。此外,Nyquist曲线如图8b所示,异相结TiO<sub>2</sub>-24的弧半径小于TiO<sub>2</sub>-10、TiO<sub>2</sub>-14和TiO<sub>2</sub>-36的半径,同样表明异相结TiO<sub>2</sub>-24具有最优的电荷分离效率。以上(光)电化学性能测试结果与光催化降解HCHO活性测试结果一致,说明光生电荷的高效分离和快速转移是TiO<sub>2</sub>异相结光催化降解HCHO性能提高的关键因素。

自2018年余家国教授提出了梯型(S-scheme)异质结光催化机制以来,该机制受到了广泛关注。我们推测本研究中一维TiO<sub>2</sub>锐钛矿/金红石异相结的光催化氧化HCHO的机理也符合梯型异质结机制<sup>[43]</sup>。一维TiO<sub>2</sub>锐钛矿/金红石异相结光催化降解HCHO的可能反应机理如图9所示(图中 $E_i$ 表示的是费米能级)。锐钛矿和金红石的禁带宽度分别为3.2

图8 TiO<sub>2</sub>样品的(a)瞬态光电流响应图和(b)Nyquist曲线Fig.8 (a) Transient photocurrent responses and (b) Nyquist plots of TiO<sub>2</sub> samples图9 异相结TiO<sub>2</sub>光催化降解HCHO机理示意图Fig.9 Mechanism diagram of photocatalytic degradation of formaldehyde by TiO<sub>2</sub> heterophase junction

和3.0 eV<sup>[41]</sup>,金红石和锐钛矿相TiO<sub>2</sub>的价带(VB)和导带(CB)相对位置如图9a所示<sup>[44]</sup>,该异相结锐钛矿相TiO<sub>2</sub>具有更高的VB电位,属于氧化型半导体光催化剂,而金红石结构的TiO<sub>2</sub>具有更低的CB电位,可作为还原型半导体光催化剂。当2种不同结构的TiO<sub>2</sub>发生紧密接触(图9b)形成异相结后,电子从费米能级高的金红石结构的TiO<sub>2</sub>流入费米能级低的锐钛矿相TiO<sub>2</sub>,使金红石相TiO<sub>2</sub>的能带向上弯曲,形成正电荷聚集区域,与此同时,锐钛矿相TiO<sub>2</sub>得到电子,使其带边向下弯,形成负电荷聚集区域,进而在2种不同结构TiO<sub>2</sub>界面处形成一个内建电场,有利于形成电子传输通道。如图9c所示,在紫外光照射下,锐钛矿和金红石均被激发产生光生电子(e<sup>-</sup>)-空穴(h<sup>+</sup>)对。由于内建电场的存在,锐钛矿相TiO<sub>2</sub>的光生电子穿过界面迁移至金红石相TiO<sub>2</sub>的VB,使电子和空穴分别聚集于金红石相TiO<sub>2</sub>和锐钛矿相TiO<sub>2</sub>氧化还原活性位点,大幅提高光生电荷的利用率。空穴在锐钛矿相TiO<sub>2</sub>表面与吸附的HCHO分子发生反应,最终将HCHO氧化成无毒无害的CO<sub>2</sub>,电子聚集在金红石相TiO<sub>2</sub>与吸附的O<sub>2</sub>发生还原反应生成·O<sub>2</sub><sup>-</sup>,随后可能还会继续与H<sup>+</sup>反应生成HO<sub>2</sub>·等。HCHO光催化降解过程中可能发生的氧化还原反应可以用下列方程式表示<sup>[45,46]</sup>:



氧化反应:



还原反应:



### 3 结 论

采用简单、可控的一步水热法在较低温度下成功合成了一维的含量可控、界面紧密接触的锐钛矿/金红石异相结TiO<sub>2</sub>,其中水热时间为24 h、锐钛矿相含量为33%的催化剂TiO<sub>2</sub>-24在HCHO的光催化降解HCHO中表现出最优的性能。在波长为365 nm,光强为12.26 mW·cm<sup>-2</sup>的LED灯照射下,浓度约为120 mg·L<sup>-1</sup>的HCHO气体在反应器内反应25 min后,HCHO矿化为CO<sub>2</sub>的降解率达到了92%。TiO<sub>2</sub>-24催化剂的高活性被认为与以下两方面有关:(1)通过形貌调控,粒径分布均匀的锐钛矿相TiO<sub>2</sub>纳米粒子高密度、单分散地负载在金红石相TiO<sub>2</sub>纳米棒上,这种界面结构增加了反应的活性位点,增强了光吸收能力,同时异相结之间的紧密接触也有利于光生电荷的传输;(2)异相结结构对电荷的分离具有定向驱动

作用,使催化剂具有更高效的光生电荷分离和传输效率。本实验采用的简单、可控、温和的异相结制备方法为TiO<sub>2</sub>光催化剂的广泛应用奠定了基础,为光催化氧化HCHO提供了一种可行的解决方案。

## 参考文献:

- [1]Zhang L, Routsong R, Strand S E. Greatly Enhanced Removal of Volatile Organic Carcinogens by a Genetically Modified Houseplant, Pothos Ivy (*Epipremnum aureum*) Expressing the Mammalian Cytochrome P450 2e1 Gene. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**,*53*(1):325-331
- [2]Zhu M P, Muhammad Y, Hu P, Wang B F, Wu Y, Sun X D, Tong Z F, Zhao Z X. Enhanced Interfacial Contact of Dopamine Bridged Melamine-Graphene/TiO<sub>2</sub> Nano-Capsules for Efficient Photocatalytic Degradation of Gaseous Formaldehyde. *Appl. Catal. B*, **2018**,*232*:182-193
- [3]Huang M M, Li Y X, Li M W, Zhao J C, Zhu Y Q, Wang C Y, Sharma V. Active Site Directed Tandem Catalysis on Single Platinum Nanoparticles for Efficient and Stable Oxidation of Formaldehyde at Room Temperature. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**,*53*(7):3610-3619
- [4]Xu Z H, Yu J G, Jaroniec M. Efficient Catalytic Removal of Formaldehyde at Room Temperature Using AlOOH Nanoflakes with Deposited Pt. *Appl. Catal. B*, **2015**,*163*:306-312
- [5]Yan Z X, Xu Z H, Yu J G, Jaroniec M. Highly Active Mesoporous Ferrihydrite Supported Pt Catalyst for Formaldehyde Removal at Room Temperature. *Environ. Sci. Technol.*, **2015**,*49*(11):6637-6644
- [6]Meng A Y, Cheng B, Tan H Y, Fan J J, Su C L, Yu J G. TiO<sub>2</sub>/Polydopamine S-Scheme Heterojunction Photocatalyst with Enhanced CO<sub>2</sub>-Reduction Selectivity. *Appl. Catal. B*, **2021**,*289*:120039
- [7]Han X J, Li M W, Ma Y N, Li Y X, Ma H R, Wang C Y. Thermal Coupled Photocatalysis to Enhance CO<sub>2</sub> Reduction Activities on Ag Loaded g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Catalysts. *Surf. Interfaces*, **2021**,*23*:101006
- [8]Li Y X, Wen M M, Wang Y, Tian G, Wang C Y, Zhao J C. Plasmonic Hot Electrons from Oxygen Vacancies for Infrared Light-Driven Catalytic CO<sub>2</sub> Reduction on Bi<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**,*60*(2):910-916
- [9]Li Y X, Hui D P, Sun Y Q, Wang Y, Wu Z, Wang C Y, Zhao J C. Boosting Thermo - Photocatalytic CO<sub>2</sub> Conversion Activity by Using Photosynthesis - Inspired Electron - Proton - Transfer Mediators. *Nat. Commun.*, **2021**,*12*(1):123
- [10]Sun N, Zhu Y X, Li M W, Zhang J, Qin J N, Li Y X, Wang C Y. Thermal Coupled Photocatalysis over Pt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Selectively Reducing CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> via Cooperation of the Electronic Metal-Support Interaction Effect and the Oxidation State of Pt. *Appl. Catal. B*, **2021**,*298*:120565
- [11]赵晶晶, 张正中, 陈小浪, 王蓓, 邓近远, 张蝶青, 李和兴. 微波诱导组装CuS@MoS<sub>2</sub>核壳纳米管及其光催化类芬顿反应研究. 化学学报, **2020**,*78*(9):961-967
- ZHAO J J, ZHANG Z Z, CHEN X L, WANG B, DENG J Y, ZHANG D Q, LI H X. Microwave-Induced Assembly of CuS@MoS<sub>2</sub> Core-Shell Nanotubes and Study on Their Photocatalytic Fenton-like Reactions. *Acta Chim. Sinica*, **2020**,*78*(9):961-967
- [12]Chen Y, Xu M J, Wen J Y, Wan Y, Zhao Q F, Cao X, Ding Y, Wang Z L. Selective Recovery of Precious Metals through Photocatalysis. *Nat. Sustainability*, **2021**,*4*(7):618-626
- [13]Mao L, Cai X Y, Zhu M S. Hierarchically 1D CdS Decorated on 2D Perovskite-Type La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Nanosheet Hybrids with Enhanced Photocatalytic Performance. *Rare Met.*, **2021**,*40*(5):1067-1076
- [14]Zhang J, Yang P L, Zheng J L, Li J, Lv S, Jin T X, Zou Y N, Xu P Y, Cheng C X, Zhang Y Q. Degradation of Gaseous HCHO in a Rotating Photocatalytic Fuel Cell System with an Absorption Efficiency of Up to 94%. *Chem. Eng. J.*, **2020**,*392*:123634
- [15]Guan S H, Zhao K F, Tong Q, Rao Q X, Cheng L, Song W, Zhang Q C, Wang X L, Song W G. A Review of Photocatalytic Materials Application on Nonylphenol Degradation. *Environ. Challenges*, **2021**,*4*:100172
- [16]Chen X B, Mao S S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.*, **2007**,*107*(7):2891-2959
- [17]Xing X L, Zhang M, Hou L L, Xiao L M, Li Q Y, Yang J J. Z-Scheme BCN-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites with Oxygen Vacancy for High Efficiency Visible Light Driven Hydrogen Production. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**,*42*(47):28434-28444
- [18]Koirala R, Pratsinis S E, Baiker A. Synthesis of Catalytic Materials in Flames: Opportunities and Challenges. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**,*45*(11):3053-3068
- [19]Hu D S, Xie Y, Liu L J, Zhou P P, Zhao J, Xu J W, Ling Y. Constructing TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Patched Nanorods Heterostructure for Efficient Photodegradation of Multiple Organics and H<sub>2</sub> Production. *Appl. Catal. B*, **2016**,*188*:207-216
- [20]Li Y J, Yin Z H, Ji G R, Liang Z Q, Xue Y J, Guo Y C, Tian J, Wang X Z, Cui H Z. 2D/2D/2D Heterojunction of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene/MoS<sub>2</sub> Nanosheets/TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Exposed (001) Facets toward Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production Activity. *Appl. Catal. B*, **2019**,*246*:12-20
- [21]Holm A, Hamandi M, Simonet F, Jouguet B, Dappozze F, Guillard C. Impact of Rutile and Anatase Phase on the Photocatalytic Decomposition of Lactic Acid. *Appl. Catal. B*, **2019**,*253*:96-104
- [22]Bacsá R, Kiwi J. Effect of Rutile Phase on the Photocatalytic Properties of Nanocrystalline Titania during the Degradation of p-Coumaric Acid. *Appl. Catal. B*, **1998**,*16*(1):19-29
- [23]Kumaravel V, Mathew S, Bartlett J, Pillai S C. Photocatalytic Hydrogen Production Using Metal Doped TiO<sub>2</sub>: A Review of Recent Advances. *Appl. Catal. B*, **2019**,*244*:1021-1064
- [24]Wang L B, Cheng B, Zhang L Y, Yu J G. In Situ Irradiated XPS Investigation on S-Scheme TiO<sub>2</sub>@ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Photocatalyst for Efficient Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. *Small*, **2021**,*17*(41):2103447
- [25]Zhang C B, He H. A Comparative Study of TiO<sub>2</sub> Supported Noble Metal Catalysts for the Oxidation of Formaldehyde at Room Temperature. *Catal. Today*, **2007**,*126*(3):345-350

- [26] Hu S J, Yu Y J, Guan Y, Lia Y H, Wang B L, Zhu M S. Two-Dimensional TiO<sub>2</sub> (001) Nanosheets as an Effective Photo-Assisted Recyclable Sensor for the Electrochemical Detection of Bisphenol A. *Chin. Chem. Lett.*, **2020**, *31*(10):2839-2842
- [27] Lyu J Z, Zhou L L, Shao J W, Zhou Z, Gao J X, Dong Y M, Wang Z Y, Li J. TiO<sub>2</sub> Hollow Heterophase Junction with Enhanced Pollutant Adsorption, Light Harvesting, and Charge Separation for Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chem. Eng. J.*, **2020**, *391*:123602
- [28] Sutiono H, Tripathi A M, Chen H M, Chen C H, Su W N, Chen L Y, Dai H J, Hwang B J. Facile Synthesis of [101]-Oriented Rutile TiO<sub>2</sub> Nanorod Array on FTO Substrate with a Tunable Anatase-Rutile Heterojunction for Efficient Solar Water Splitting. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, *4*(11):5963-5971
- [29] Wang W K, Chen J J, Gao M, Huang Y X, Zhang X, Yu H Q. Photocatalytic Degradation of Atrazine by Boron-Doped TiO<sub>2</sub> with a Tunable Rutile/Anatase Ratio. *Appl. Catal. B*, **2016**, *195*:69-76
- [30] Liu N, Chang Y, Feng Y L, Cheng Y, Sun X J, Jian H, Feng Y Q, Li X, Zhang H Y. {101}-\{001} Surface Heterojunction-Enhanced Antibacterial Activity of Titanium Dioxide Nanocrystals under Sunlight Irradiation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*(7):5907-5915
- [31] Zhang J, Xu Q, Feng Z C, Li M J, Li C. Importance of the Relationship between Surface Phases and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *120*(9):1790-1793
- [32] Zhang X D, Chen J F, Jiang S T, Zhang X L, Bi F K, Yang Y, Wang Y X, Wang Z. Enhanced Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene and Liquidus Tetracycline by Anatase/Rutile Titanium Dioxide with Heterophase Junction Derived from Materials of Institute Lavoisier-125(Ti): Degradation Pathway and Mechanism Studies. *J. Colloid Interface Sci.*, **2021**, *588*:122-137
- [33] Sun S, Gao P, Yang Y, Yang P P, Chen Y J, Wang Y B. N-Doped TiO<sub>2</sub> Nanobelts with Coexposed (001) and (101) Facets and Their Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*(28):18126-18131
- [34] Macak J M, Zlamal M, Krysa J, Schmuki P. Self-Organized TiO<sub>2</sub> Nanotube Layers as Highly Efficient Photocatalysts. *Small*, **2007**, *3*(2):300-304
- [35] Buchalska M, Kobielsz M, Matuszek A, Pacia M, Wojtyla S, Macyk W. On Oxygen Activation at Rutile-and Anatase-TiO<sub>2</sub>. *ACS Catal.*, **2015**, *5*(12):7424-7431
- [36] Copeland L E, Bragg R H. Quantitative X-ray Diffraction Analysis. *Anal. Chem.*, **1958**, *30*(2):196-201
- [37] An X Q, Hu C Z, Liu H J, Qu J H. Hierarchical Nanotubular Anatase/Rutile/TiO<sub>2</sub>(B) Heterophase Junction with Oxygen Vacancies for Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Production. *Langmuir*, **2018**, *34*(5):1883-1889
- [38] Zhu X W, Zhou G, Yi J J, Ding P H, Yang J M, Zhong K, Song Y H, Hua Y J, Zhu X L, Yuan J J, She Y B, Li H M, Xu H. Accelerated Photoreduction of CO<sub>2</sub> to CO over a Stable Heterostructure with a Seamless Interface. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(33):39523-39532
- [39] Sanchez E, Lopez T. Effect of the Preparation Method on the Band Gap of Titania and Platinum-Titania Sol-Gel Materials. *Mater. Lett.*, **1995**, *25*(5/6):271-275
- [40] Pfeifer V, Erhart P, Li S, Rachut K, Morasch J, Brötz J, Reckers P, Mayer T, Rühle S, Zaban A, Seró M I, Bisquert J, Jaegermann W, Klein A. Energy Band Alignment between Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, *4*(23):4182-4187
- [41] Li A L, Wang Z L, Yin H, Wang S Y, Yan P L, Huang B K, Wang X L, Li R G, Zong X, Han H X, Li C. Understanding the Anatase-Rutile Phase Junction in Charge Separation and Transfer in a TiO<sub>2</sub> Electrode for Photoelectrochemical Water Splitting. *Chem. Sci.*, **2016**, *7*(9):6076-6082
- [42] Chiu Y H, Naghadeh S B, Lindley S A, Lai, T H, Kuo M Y, Chang K D, Zhang J Z, Hsu Y J. Yolk-Shell Nanostructures as an Emerging Photocatalyst Paradigm for Solar Hydrogen Generation. *Nano Energy*, **2019**, *62*:289-298
- [43] Fu J W, Xu Q L, Low, J X, Jiang C J, Yu J G. Ultrathin 2D/2D WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Step-Scheme H<sub>2</sub>-Production Photocatalyst. *Appl. Catal. B*, **2019**, *243*:556-565
- [44] Noorimotagh Z, Kazeminezhad I, Jaafarzadeh N, Ahmadi M, Ramezani Z, Martinez S S. The Visible-Light Photodegradation of Nonylphenol in the Presence of Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> with Rutile/Anatase Ratio Coated on GAC: Effect of Parameters and Degradation Mechanism. *J. Hazard. Mater.*, **2018**, *350*:108-120
- [45] Peral J, Ollis D F. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Gas-Phase Organics for Air Purification: Acetone, 1-Butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde, and m-Xylene Oxidation. *J. Catal.*, **1992**, *136*(2):554-565
- [46] Aguado M A, Anderson M A, Hill Jr C G. Influence of Light Intensity and Membrane Properties on the Photocatalytic Degradation of Formic Acid over TiO<sub>2</sub> Ceramic Membranes. *J. Mol. Catal.*, **1994**, *89*(1/2):165-178