文章编号:1673-5005(2020)03-0170-08

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2020.03.020

# 微乳溶剂热法制备暴露{001}晶面的纳米 TiO<sub>2</sub>

刘会娥,于 磊,田关锋,马玉笛,陈 痰

(中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室,山东青岛 266580)

摘要:以 NH<sub>4</sub>F 为形貌控制剂,通过微乳溶剂热法制备暴露{001}晶面的纳米 TiO,。以环己烷为油相,以十八烷基三 甲基氯化铵(OTAC)为表面活性剂,正丁醇为助表面活性剂配制微乳液,微乳液中水与表面活性剂的物质的量比为 20:1。通过改变 n(F/Ti)(F与Ti 的物质的量比)以及溶剂热反应的时间,探究制备高活性{001}晶面TiO,的最佳 条件。采用X射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X射线电子能谱仪(XPS)对制取的纳米TiO,光催化剂进 行表征。通过在紫外光下降解 40 mg/L 的甲基橙溶液,考察制备的 TiO,光催化剂的催化活性。结果表明:F/Ti 配比 为 0. 25、溶剂热反应 42 h 条件下所制取 TiO, 的光催化活性最高;紫外光照降解反应 1 h 后,其对甲基橙的降解率可 以达到 93.6%; 与焙烧获取的锐钛矿 TiO, 相比, 光催化活性明显提高。

关键词:微乳液; TiO<sub>2</sub>; 光催化剂; 溶剂热; {001}晶面

中图分类号:TB 34 文献标志码:A

引用格式:刘会娥,于磊,田关锋,等. 微乳溶剂热法制备暴露{001}晶面的纳米 TiO,[J]. 中国石油大学学报(自然科 学版), 2020,44(3):170-177.

LIU Huie, YU Lei, TIAN Guanfeng, et al. Preparation of nano-TiO2 with {001} facets via microemulsion-solvothermal method [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2020,44(3):170-177.

# **Preparation of nano-TiO**<sub>2</sub> with $\{001\}$ facets via microemulsion-solvothermal method

LIU Huie, YU Lei, TIAN Guanfeng, MA Yudi, CHEN Shuang

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: The nano-titania photocatalyst with {001} facets exposed was prepared via microemulsion-solvothermal method using  $NH_4F$  as the morphology-controlling agent. Cyclohexane, octadecyltrimethyl ammonium chloride (OTAC) and n-butanol were used as oil phase, surfactant and cosurfactant in the microemulsion system, respectively. The molar ratio of water/ OTAC was 20. By changing the molar ratio of F/Ti and the solvothermal reaction time, the optimum conditions for the preparation of TiO<sub>2</sub> with high reactivity {001} facets were determined. The prepared nano-titaniaphoto catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron mocroscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Furthermore, the photocatalytic activity of  $TiO_2$  was investigated by photodegradation of 40 mg  $\cdot$  L<sup>-1</sup> methylene orange solution under UV light. The results show that the TiO, photocatalyst presents the highest photocatalytic activity when the time of solvothermal reaction is 42 hours and the molar ratio of F/Ti is 0.25. And the methyl orange degradation rate is up to 93.6% under ultraviolet irradiation for 1 h, which exhibits higher photocatalytic reactivity than anatase TiO<sub>2</sub> obtained via microemulsion-calcination method.

**Keywords**: microemulsion; TiO<sub>2</sub>; photocatalyst; solvothermal; {001} facets

光催化剂中 TiO, 因具有无毒、廉价以及抗腐蚀 性强等优点而得到广泛关注。基于 TiO, 的光催化

收稿日期:2020-01-09

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2017MB015);中国石油科技创新基金项目(2017D-5007-0601);重质油国家重点实验室项目 (SLKZZ-2017002)

作者简介:刘会娥(1972-),女,教授,博士,研究方向为化学反应工程。E-mail;liuhuie@upc.edu.cn。

技术已经在污水处理[1]、空气净化[2]等方面得到深 入的研究。提高 TiO, 光催化活性的方法包括贵金 属沉积[3]、半导体复合[4]、离子掺杂[5]以及染料敏 化<sup>[6]</sup>等。TiO,的光催化活性与其晶面的表面自由 能也有很大关系,表面自由能越高,其光催化活性就 越强<sup>[7]</sup>。Ong 等<sup>[8]</sup>对近年来有关 TiO, 晶面的研究 发展做了概述,理论和实验研究表明,高活性的 {001}晶面更有利于活性分子在 TiO, 表面的解离吸 附,而且暴露一定比例高活性{001}晶面的锐钛矿 TiO, 更有利于晶界处光生空穴与电子的分离,这些 因素都能够在一定程度上提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性。 但晶面表面自由能越高,热力学稳定性越差,在 TiO, 制备晶化的过程中, 很难得到具有高活性晶面 的 TiO<sub>2</sub><sup>[9]</sup>。Yang 等<sup>[10]</sup>采用 HF 作为晶面控制剂,以 TiF<sub>4</sub> 为钛源制取了高活性 {001 } 晶面比例高达 47% 的 TiO<sub>2</sub>,实验证实了制备高活性 $\{001\}$  晶面 TiO<sub>2</sub>的 可行性。但目前制备高活性 $\{001\}$ 晶面 TiO<sub>2</sub> 所用的 晶面控制剂主要为高毒且腐蚀性极强的 HF 酸,研 究开发绿色环保的晶面控制体系对制备高活性晶面 TiO,具有重要的意义。在适当的条件下,通过微乳 液法可以制取粒径分布均匀的 TiO, 纳米粒子<sup>[11-12]</sup>。 但通过该法直接制取的为无定型 TiO<sub>2</sub>,不具有光催 化活性,须经过焙烧晶化处理才具有催化活性。在 发挥微乳液法制备纳米 TiO, 优势的同时,制取具有 高活性晶面的  $TiO_2$ , 是  $TiO_2$  光催化剂改性制备的一 种有效途径。笔者选用相对安全环保的 NH<sub>4</sub>F 作为 晶面控制剂,采用微乳溶剂热法制备具有高活性 {001} 晶面的 TiO<sub>2</sub>,并通过改变制取时 F/Ti 的物质 的量比(n(F/Ti))以及溶剂热反应时间,考察各因 素对制取 TiO, 光催化活性的影响。除此之外, 与微 乳液-焙烧法制取的锐钛矿 TiO, 对比, 通过对质量 浓度为40 mg/L甲基橙溶液的降解实验,比较不同 条件、不同方法下制取的 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性。

# 1 实 验

#### 1.1 试 剂

十八烷基三甲基氯化铵(OTAC, AR),环己烷 (AR),正丁醇(AR),钛酸四正丁酯(CP),氟化铵 (AR)、甲基橙(AR),无水乙醇(AR)。以上试剂均 购于国药集团化学试剂有限公司。实验用水均为去 离子水。

# 1.2 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备

1.2.1 微乳溶剂热法制备暴露{001}晶面的纳米 TiO<sub>2</sub>

配制多个微乳液体系[1]。每个体系均加入

0.75 g 十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)、50 mL 环己 烷、3 mL 正丁醇与一定量的去离子水(水与 OTAC 的物质的量比为 20:1),搅拌均匀形成透明体系, 接着将 3.5 mL 的钛酸丁酯逐滴缓慢加入到各微乳 液中,然后向各体系中分别加入 0、0.05、0.1、0.15、 0.2 和 0.25 g 的 NH<sub>4</sub>F,将 n(F/Ti)分别控制为 0、 0.125、0.25、0.375、0.5 和 0.625。混合均匀后,最 后将其置于 100 mL 的反应釜中,180 ℃溶剂热反应 12 h,反应结束后,使用水与乙醇洗涤所获取的白色 固体产物数次,除去表面吸附的有机物等杂质,之后 置于鼓风干燥箱中,60 ℃干燥。

为探究溶剂热反应时间对所制取 TiO<sub>2</sub> 光催化 活性的影响,配制同上述组成相同的微乳液,均加入 3.5 mL 的钛酸丁酯和 0.1 g 的 NH<sub>4</sub>F(n(F/Ti) = 0.25),其余操作同上。然后置于 100 mL 的水热反 应釜中,在 180 ℃下分别反应 12、18、24、30、36、42 和 48 h 制取 TiO<sub>2</sub> 光催化剂。

作为对比,在无 NH₄F 的条件下,采用微乳液-焙烧法制备纳米 TiO<sub>2</sub>。首先配制同上述组成比例 相同的微乳液,搅拌均匀形成透明体系后,将 3.5 mL 的钛酸丁酯逐滴缓慢加入微乳液中,继续搅拌, 25 ℃恒温 12 h 后,离心分离获取 TiO<sub>2</sub> 白色固体,使 用无水乙醇与去离子水洗涤除去 TiO<sub>2</sub> 表面吸附的 有机物后,置于干燥箱中,60 ℃干燥,然后在最佳焙 烧温度 450 ℃下<sup>[1]</sup>于空气气氛中焙烧 2 h。

# 1.3 TiO<sub>2</sub>结构及性能表征

TiO<sub>2</sub> 光催化剂的晶型表征使用荷兰帕纳科公 司 X'pert PROMPD 型 X 射线衍射仪, Cu Kα 辐射, 连续扫描方式采样,扫描范围为 5°~75°。采用日 本电子 JEM-2100UHR 型透射电子显微镜对样品进 行粒径以及形貌的分析。XPS 表征在 Thermo ES-CALAB 250XI 型 X-射线光电子能谱仪上进行,光 源为单色 Al Kα (1486.6 eV),通过 C1s(284.8 eV) 标定所测元素的电子结合能。紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis)通过 U-4100 紫外可见光谱仪测定,采用 积分球附件,扫描范围 200~800 nm,以标准 BaSO<sub>4</sub> 粉末作为参比。使用上海佑科 UV752 紫外可见分 光光度计测量甲基橙溶液在最大吸收波长 λ = 464 nm 处的吸光度。

### 1.4 光催化实验

光催化降解甲基橙的实验在石英冷阱夹套式反应器中进行,光源为 500 W 的低压汞灯,发光主波 长为 365 nm。反应过程中,向冷阱中通入循环水带 走光源所散发的热量,保证反应在恒温条件下进行, 同时反应器外层以铝箔包覆,以避免紫外光散射造 成能量损失。准确称取 0.1 g 所制备的 TiO<sub>2</sub> 置于 250 mL 质量浓度为 40 mg/L 的甲基橙溶液中。 TiO<sub>2</sub> 加入后,首先将混合液置于暗箱中搅拌处理 30 min,使甲基橙在 TiO<sub>2</sub> 表面达到吸附-解吸平衡;然 后将其在搅拌条件下光照反应 2 h,每隔 15 min 取 样一次,将其离心分离获取上清液后,通过紫外可见 分光光度计对上清液中甲基橙的浓度进行分析。因 发现各不同条件下所制得的 TiO<sub>2</sub> 对甲基橙的吸附 量很小,可忽略不计,故甲基橙的降解率 η 计算式 为

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0}.$$
 (1)

式中, *ρ*<sub>0</sub> 为甲基橙的初始质量浓度; *ρ* 为光照反应一定时间后的甲基橙质量浓度。

# 2 结果分析

#### 2.1 XRD 分析

对不同条件下制备的 TiO<sub>2</sub> 样品进行了 XRD 分 析。图 1 所示为在 n(F/Ti)分别为 0、0.125、0.25、 0.375、0.5、0.625(溶剂热反应为 12 h)条件下所制 取 TiO<sub>2</sub> 和微乳液-焙烧法所得 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图。 由图 1 看出,各样品的晶型相似,在 2*θ*=25.3°、37°、 37.8°、48°、54°、55°、62.7°、68.6°、70.2°出现的峰分 别归属于锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的{101}、{103}、{004}、 {200}、{105}、{211}、{204}、{116}、{220}晶面衍 射峰,焙烧法所得 TiO<sub>2</sub> 以及不同 n(F/Ti)下所制取 TiO<sub>2</sub> 的谱图中均未出现金红石相 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰,全 部为锐钛矿相。





#### Fig. 1 XRD patterns of $TiO_2$ at different n(F/Ti)

由图1还可以看出, 微乳液溶剂热法制备的 TiO<sub>2</sub>在未加入 NH<sub>4</sub>F 时, 其衍射峰相对较宽, 随着 NH<sub>4</sub>F 的加入, 制取 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰变窄, 并且衍射峰 逐渐增强, 说明 TiO<sub>2</sub> 的结晶度增加, 并且晶粒粒径 总体呈现增大的趋势,表明 NH<sub>4</sub>F 的引入有利于 TiO<sub>2</sub> 晶型的形成与生长<sup>[13-14]</sup>。

图 2 所示为 n(F/Ti)固定为 0.25、溶剂热反应 时间分别为 12、18、24、30、36、42 及 48 h 下所制取 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图。由图 2 看出,随着溶剂热反应时 间的增加,所有 TiO<sub>2</sub> 的谱图中均未出现新的衍射 峰,说明增加反应时间,不会使制取 TiO<sub>2</sub> 中生成新 的晶相。还可以看出,随着溶剂热反应时间的延长, TiO<sub>2</sub> 各晶面的衍射峰强度呈现增强的趋势,说明增 加溶剂热反应时间,可以促进 TiO<sub>2</sub> 的结晶以及晶粒 的生长<sup>[15]</sup>。而且,溶剂热反应是一个溶解再结晶的 过程,适当延长反应时间,一定程度上可以减少 TiO<sub>2</sub> 的晶格缺陷,获取晶型更为完整的 TiO<sub>2</sub> 光催化 剂<sup>[16]</sup>。



Fig. 2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> at different solvothermal reaction time

#### 2.2 透射电子显微镜分析

将不同条件下制取 TiO<sub>2</sub> 的透射电子显微镜 (TEM)照片见图 3。由图 3(a)看出,未加入 NH<sub>4</sub>F 时,通过微乳溶剂热法制取的 TiO<sub>2</sub> 为不规则的球形 颗粒,其粒径约为 9 nm。由图 3(b)看出,加入 NH<sub>4</sub>F 后制取的 TiO<sub>2</sub> 的形貌发生变化,可以观测到 部分 TiO<sub>2</sub> 颗粒呈现去顶双四棱锥体结构,其形貌示 意图如图 3(f)所示。由图 3(c)看出,*n*(F/Ti)增大 到 0.625 时制取的 TiO<sub>2</sub> 晶形结构发生了一定程度 的变形扭曲,而且 TiO<sub>2</sub> 颗粒间出现了相对比较严重 的团聚,说明过量加入 NH<sub>4</sub>F 不利于制备形貌均匀 的高活性晶面 TiO<sub>2</sub><sup>[17]</sup>。

比较图 3(d) = (b),可以看出(d)中去顶双四 棱锥结构的 TiO<sub>2</sub> 数量明显增多,说明在 n(F/Ti)为 0.25 的情况下,随着溶剂热反应时间由 12 h 延长到 42 h,所制取 TiO<sub>2</sub> 的 $\{001\}$ 晶面暴露率增大,平均晶 粒粒径也呈现增大趋势。而且由图 3(e) 中给出的 HRTEM 可以看出该条件下制取 TiO<sub>2</sub> 的晶格条纹, 其中晶格间距为 0.235 nm 的晶格条纹为 TiO<sub>2</sub> 的  $\{001\}$ 晶面,进一步证明了锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 中形成了高 活性的 $\{001\}$ 晶面,其中的 0.352 nm 的晶格条纹为 TiO<sub>2</sub> 的 $\{101\}$ 晶面<sup>[18]</sup>。作为对比,图 3(g)、(h)分 别给出了 450 ℃焙烧所得 TiO<sub>2</sub> 的 TEM 和 HRTEM 照片,TiO<sub>2</sub> 在 450 ℃焙烧2 h 后,出现了一定程度的 团聚现象,其粒径大都分布在 10~15 nm,且晶型形 貌明显不同于微乳溶剂热法制取的 TiO<sub>2</sub>。由图 3 (h)可以观察到 450 ℃焙烧 2 h 制取 TiO<sub>2</sub> 的{101} 晶面的晶格条纹,其晶格条纹间距为 0.352 nm,与 相关文献报道<sup>[19]</sup>一致。此外在该图中并没有观察 到 0.235 nm 的晶格条纹,说明焙烧获取的 TiO<sub>2</sub> 中 不存在高活性的{001}晶面。





### 2.3 X射线电子能谱仪分析

图4所示为n(F/Ti)为0.25,溶剂热反应42h 所制取 TiO, 的 X 射线电子能谱仪(XPS)全谱以及 Ti、O、F的高分辨窄谱。图4(a)中在44、65、285、 458、531、562 以及 684 eV 出现的信号峰分别归 属于 Ti3p、Ti3s、C1s、Ti2p、O1s、Ti2s、F1s。 其中 285 eV 处出现的 C1s 峰是由于外界碳源造成的<sup>[20]</sup>。 通过图 4(b) 中 Ti2p 的高分辨谱图可以看到, 458.9 与 464.4 eV 处的信号峰归属于 Ti2p3/2、  $Ti2_{P_{1/2}}$ ,说明所制取 TiO, 中的 Ti 元素以 Ti<sup>4+</sup>的形 式存在<sup>[21]</sup>。通过图 4(c) O 元素的 XPS 谱图可知, 530.1 eV 处出现了信号峰,这是由于样品 TiO, 中 的晶格氧造成的, 谱图中没有检测到 532.1 eV 处 出现明显的信号峰,说明该条件下制取的 TiO, 样 品表面几乎不存在吸附的 · OH<sup>[22]</sup>。研究<sup>[23]</sup>表 明,F元素通常以两种不同的方式存在于TiO2中, 一种是以吸附的方式存在于 TiO<sub>2</sub> 表面,即以 =

Ti—F形式存在,此状态下F在 XPS 谱图中显示的 结合能为684.2 eV,另一种是进入TiO2晶格中,取 代 TiO, 晶格中的氧原子形成 Ti-F 键, 以化学键 的方式存在,此状态下 F 在 XPS 谱图中显示的结 合能为688.5 eV。由图4(d)可以看到,所制取的 TiO2 光催化剂仅在 684.2 eV 处出现了信号峰,表 明 F 元素仅以≡Ti—F 的形式吸附存在于 TiO<sub>2</sub> 中, 并没有在溶剂热反应过程中进入到 TiO, 的晶格 中。这主要是因为 Ti—F 键的键能很高, 在溶剂热 反应的过程中,吸附于 TiO, 表面的羟基会与 F 离 子发生配体交换反应,因而 TiO<sub>2</sub> 的表面可以很容 易的被氟化,这也是在图 4(c) 中 O 元素的 XPS 谱 图没有观测到羟基信号峰的原因。除此之外,溶 剂热反应是溶解—重结晶的过程,在此反应过程 中,TiO2 晶体中的晶格缺陷和杂质会不断减少,F 元素难以进入取代 TiO2 晶格中的氧原子<sup>[14]</sup>。F 在 TiO<sub>2</sub> 表面吸附后,可以降低 TiO<sub>2</sub> 中 $\{001\}$  晶面

的表面能,因此可以形成具有暴露{001}晶面的锐

钛矿 TiO<sub>2</sub><sup>[24]</sup>。



图4 TiO<sub>2</sub> 及各元素的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of TiO<sub>2</sub> and its elements

#### 2.4 UV-Vis 分析

图 5 与图 6 所示分别为不同 n(F/Ti)以及不同 溶剂热反应时间下制取 TiO<sub>2</sub> 的 UV-Vis 谱图。可以 看出,不同条件下所制取 TiO<sub>2</sub> 的谱图相似,说明 n (F/Ti)以及溶剂热反应时间的改变对于调节制取 TiO<sub>2</sub> 的能带宽度并没有显著作用。



图 5 不同 n(F/Ti)下制取 TiO<sub>2</sub> 的 UV-Vis 谱图



#### 2.5 不同 n(F/Ti)下 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性

图 7 为 n (F/Ti)分别为 0、0.125、0.25、0.375、 0.5 和 0.625,溶剂热反应 12 h 下制得 TiO<sub>2</sub> 以及微





乳液-焙烧法制取的 TiO<sub>2</sub> 对甲基橙溶液的降解曲 线。由图 7 看出,对于微乳溶剂热法制备的 TiO<sub>2</sub>,未 加入 NH<sub>4</sub>F 时制取 TiO<sub>2</sub> 的光催化效率最低。加入 NH<sub>4</sub>F 后,所制取 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性均明显提高,而 且随着 NH<sub>4</sub>F 加入量的逐渐增加,所制取 TiO<sub>2</sub> 的光 催化活性随 n(F/Ti)的增大呈现先增大后减小的趋 势。紫外光照下反应 1 h 后,未加入 NH<sub>4</sub>F 的条件下 制取的 TiO<sub>2</sub> 对甲基橙的降解率只有 46%, n(F/Ti) 为 0. 25 时制取 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性最高,1 h 后的降 解率可以达到 83. 4%,当 n(F/Ti)增大到 0. 625 后, 相对应的降解率则降低到 64. 4%。





# Fig. 7 Methyl orange degradation curves of TiO, at different *n*(F/Ti)

由于 NH<sub>4</sub>F 能够促使高活性 {001} 晶面 TiO<sub>2</sub> 的 形成,暴露一定比例 {001} 晶面的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 比普 通的 TiO<sub>2</sub> 具有更高的光催化活性<sup>[18]</sup>。吸附于 TiO<sub>2</sub> 表面的  $\equiv$  Ti—F 基团具有很强的吸电子能力,可以 抑制 TiO<sub>2</sub> 光致激发后所产生电子—空穴对的复合。 光照条件下,吸附于 TiO<sub>2</sub> 表面的 F 可促使 · OH<sub>free</sub> 自由基的产生:

 $\equiv \mathrm{Ti}-\mathrm{F}+\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}+h_{\mathrm{vb}}^{+}\longrightarrow \equiv \mathrm{Ti}-\mathrm{F}+\cdot\mathrm{OH}_{\mathrm{free}}+\mathrm{H}^{+},$ 

分散于水中的•OH<sub>free</sub>具有很高的光催化活性, 可以提高 TiO<sub>2</sub> 对甲基橙的降解速率<sup>[14,25-26]</sup>。综上 所述,由于高活性{001}晶面以及 TiO<sub>2</sub> 表面吸附 F 的协同作用,加入 NH<sub>4</sub>F 后,所制取 TiO<sub>2</sub> 的光催化 活性都会提高。

TiO<sub>2</sub>的光催化活性是由其晶型、结晶度、粒径 等多种因素决定的。由前述的 TEM 分析可以看出, 随着 NH<sub>4</sub>F 加入量的不断增加,制取的 TiO<sub>2</sub> 会出现 晶粒变大,晶型扭曲等现象,所以制取 TiO<sub>2</sub> 的光催 化活性并不会随着 F/Ti 配比的增大而一直增强, NH<sub>4</sub>F 的加入量存在最佳值,在本文中所述的微乳 溶剂热法下,NH<sub>4</sub>F 添加量为 0.1g(即 n(F/Ti)为 0.25)时,所制取 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性最高。

从图7还可以看出,450 ℃下焙烧2h获取的 TiO<sub>2</sub>在紫外光照下反应1h后,对甲基橙的降解率 为61.1%。而如前所述,*n*(F/Ti)为0.25,溶剂热反 应时间为42h,通过微乳溶剂热法制备的暴露一定 比例高活性{001}晶面的锐钛矿TiO<sub>2</sub>,光照反应1h 后对甲基橙的降解率就可以达到93.6%,光催化活 性明显高于焙烧法制取的锐钛矿TiO<sub>2</sub>。

#### 2.6 不同溶剂热反应时间下 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性

图 8 为 n(F/Ti)为 0.25,溶剂热反应时间分别 为 12、18、24、30、36、42 和 48 h 下所制备 TiO<sub>2</sub> 对甲 基橙的降解曲线。由图 8 看出,微乳溶剂热反应时 间对制取 TiO<sub>2</sub> 的催化活性具有一定程度的影响,随 着溶剂热反应时间由 12 h 增加到 48 h,TiO<sub>2</sub> 的光催 化活性呈现先增大后减小的趋势,其中溶剂热反应 42 h 条件下所制取 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性最高,光照降 解反应 1 h 后,甲基橙降解率就可以达到 93.6%。



TiO<sub>2</sub> at different solvothermal reaction time

因为 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性受晶型、结晶度、比表 面积等多种因素影响,由前述不同条件下制取 TiO<sub>2</sub> 样品的 XRD 及 TEM 分析可以看出,随着溶剂热反 应时间的延长,TiO<sub>2</sub> 的结晶度增大,晶格缺陷减少, 而且{001}晶面的暴露比例也有一定程度的增加, 这些变化在不同程度上会提高所制取 TiO<sub>2</sub> 的光催 化活性,但是随着反应时间的延长,也会使得制取 TiO<sub>2</sub> 的晶粒增大,导致其比表面积的减小,从而使 其光催化活性降低。制备 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的溶剂热 反应时间为 42 h 时所得 TiO, 的光催化活性最高。

在最优条件下(n(F/Ti)=0.25,溶剂热反应时 间为42 h),通过微乳溶剂热法制备的暴露一定比 例高活性{001}晶面的锐钛矿 TiO<sub>2</sub>,光照反应1 h 后 对甲基橙的降解率就可以达到93.6%,光催化活性 明显高于微乳液-焙烧法制取的锐钛矿 TiO<sub>2</sub>。这是 因为微乳液-焙烧法制取的 TiO<sub>2</sub> 受紫外光照激发 后,产生的电子和空穴会积聚在 TiO<sub>2</sub> 的{101}晶面, 很容易发生复合,只有少部分的电子和空穴能够参 与光催化反应。微乳溶剂热法制备的 TiO<sub>2</sub> 中的 {101}和{001}晶面可以构成表面异质结,这种结构 有利于光生电子与空穴的分离,电子和空穴可以分 别传输到 TiO<sub>2</sub> 的{101}和{001}晶面,从而在{101} 晶面发生还原反应,在{001}晶面发生氧化反应,使 得 TiO<sub>2</sub> 的光催化效率显著提高<sup>[17]</sup>。由此可以看 出,微乳溶剂热法是一种操作比较简单且效果较好 的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备方法。

# 3 结 论

(1)以 NH<sub>4</sub>F 为晶面控制剂,通过微乳溶剂热法制备具有高活性{001}晶面的锐钛矿 TiO<sub>2</sub>。在 *n*(F/Ti)为0~0.625 内,所制取 TiO<sub>2</sub>的光催化活性随 *n*(F/Ti)的增大呈现先增大后减小的趋势。

(2)在溶剂热反应时间为12~48 h内,所制取 TiO<sub>2</sub>的光催化活性随着溶剂热反应时间的延长也 呈现先增大后减小的趋势。其中n(F/Ti)为0.25, 溶剂热反应42 h条件下所制取TiO<sub>2</sub>的光催化活性 最高,紫外光照降解反应1 h后,其对甲基橙的降解 率可以达到93.6%,而在同等条件下,通过微乳液-焙烧法制取的TiO<sub>2</sub>对甲基橙的降解率只有61.1%。

(3) 微乳溶剂热法是制取高活性 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的有效方法。

#### 参考文献:

 [1] 田关锋,刘会娥,陈爽,等. 微乳液法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 及 其与石墨烯的复合改性[J]. 高校化学工程学报, 2017,31(1):133-141.

TIAN Guanfeng, LIU Huie, CHEN Shuang, et al. Preparation of nano-TiO<sub>2</sub> via microemulsion and its modification with graphene [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2017,31(1):133-141.

[2] 刘倩,郑经堂,刘萌萌,等.可见光响应复合高效光催 化剂的制备及应用[J].中国石油大学学报(自然科学 版),2013,37(2):158-164.

> LIU Qian, ZHENG Jingtang, LIU Mengmeng, et al. Preparation and application of a high efficient composite photocatalyst of visible light activity [J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2013,37(2):158-164.

[3] 喻灵敏,朱荣淑,董文艺.贵金属改性二氧化钛光催化
 去除溴酸盐[J].高校化学工程学报,2014,28(4):
 928-933.

YU Lingmin, ZHU Rongshu, DONG Wenyi. Photocatalytic removal of bromates with noble metal-modified titanium dioxide[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2014,28(4):928-933.

[4] 董源,蒋淇忠,杨开,等. 微波法制备 CdS-TiO<sub>2</sub>NT 复合 催化剂及其在可见光下分解水制氢的性能 [J]. 高校 化学工程学报, 2010,24(3):416-421. DONG Yuan, JIANG Qizhong, YANG Kai, et al. Preparation of CdS-TiO<sub>2</sub>NT composite catalysts by microwave irradiation method and its phtocatalytic performance of splitting water to  $H_2$  under visible light [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2010, 24 (3):416-421.

- [5] 王志成,张秀霞,赵朝成. 一种新型铁氮光催化剂的制备和筛选[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2011,35(6):179-182.
  WANG Zhicheng, ZHANG Xiuxia, ZHAO Chaocheng. Preparation and selection of a new-type iron-nitrogen photocatalyst [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science),2011,35(6):179-182.
- [6] 裴福云,徐慎刚,刘应良,等.染料敏化二氧化钛-石墨 烯杂化材料光催化水分解制氢[J]. 化工学报,2013, 64(8):3062-3069.
  PEI Fuyun, XU Shengang, LIU Yingliang, et al. Photocatalytic hydrogen evolution from water by dye-sensitized titania/graphene nanocomposite[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering,2013,64(8):3062-3069.
- [7] ZHU Yong'an, ZHANG Zhenyi, LU Na, et al. Prolonging charge-separation states by doping lanthanide-ions into {001}/{101} facets-coexposed TiO<sub>2</sub> nanosheets for enhancing photocatalytic H<sub>2</sub> evolution [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019,40(3):413-423.
- [8] ONG Weejun, TAN Lingling, CHAI Siangpiao, et al. Facet-dependent photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-based composites for energy conversion and environmental remediation [J]. Cheminform, 2014,7(3):690-719.
- [9] WANG Lan, ZANG Liang, ZHAO Jincai, et al. Green synthesis of shape-defined anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals wholly exposed with {001} and {100} facets [J]. Chemical Communications, 2012,48(96):11736.
- [10] YANG Huagui, SUN Chenghua, QIAO Shizhang, et al. Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with a large percentage of reactive facets [J]. Nature, 2008,453(7195):638.
- [11] ZUBIETA CE, SOLTERO-MARTINEZ JFA, LUENGO CV, et al. Preparation, characterization and photoactivity of TiO<sub>2</sub> obtained by a reverse microemulsion route
   [J]. Powder Technology, 2011,212(3):410-417.
- [12] KESWANI R K, GHODKE H, SARKAR D, et al. Room temperature synthesis of titanium dioxide nanoparticles of different phases in water in oil microemulsion
  [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2010,369(1/2/3):75-81.
- [13] WANG Zhouyou, LÜ Kangle, WANG Guanghui, et al. Study on the shape control and photocatalytic activity of high-energy anatasetitania [J]. Applied Catalysis B,

2010,100(1/2):378-385.

- [14] XIANG Quanjun, LÜ Kangle, YU Jiaguo. Pivotal role of fluorine in enhanced photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub>, nanosheets with dominant (001) facets for the photocatalytic degradation of acetone in air [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2010, 96 (3/4):557-564.
- [15] LI Hongmei, ZENG Yangsu, HUANG Tongcheng, et al. Hierarchical TiO<sub>2</sub>nanospheres with dominant {001} facets: facile synthesis, growth mechanism, and photocatalytic activity [J]. Chemistry-A European Journal, 2012,18(24):7525-7532.
- [16] 李小龙,杨旭,杨立斌,等.锐钛矿二氧化钛纳米颗粒水热结晶过程研究 [J].人工晶体学报,2015,44 (11):3152-3157.

LI Xiaolong, YANG Xu, YANG Libin, et al. Study on the process of anatase  $TiO_2$  nanoparticles through hydrothermal method [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2015,44(11):3152-3157.

- YU Jiaguo, LOW Jingxiang, XIAO Wei, et al. Enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub>-reduction activity of anatase TiO<sub>2</sub> by coexposed {001} and {101} facets [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014,136(25): 8839-42.
- [18] ONG Weejun, TAN Lingling, CHAI Siangpiao, et al. Self-assembly of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>, with exposed {001} facets on a graphene scaffold as photo-active hybrid nanostructures for reduction of carbon dioxide to methane [J]. Nano Research, 2014, 7 (10): 1528-1547.
- [19] HAN Weijia, REN Long, GONG Lunjun, et al. Self-assembled three-dimensional graphene-based aerogel with embedded multifarious functional nanoparticles and its excellent photoelectrochemical activities [J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2 (4): 741-748.

activity for NO oxidation [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016,182(5):587-597.

- YU Jiaguo, FAN Jiajie, LÜ Kangle. Anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed (001) facets: improved photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells
   [J]. Nanoscale, 2010,2(10):2144-2149.
- [22] 蔡陈灵, 王金果, 曹锋雷, 等. 非水溶剂热法制备(001)面暴露的 F/TiO<sub>2</sub> 纳米晶及其光催化活性[J].催化学报, 2011, 32(5):862-871.
  CAI Chenling, WANG Jinguo, CAO Fenglei, et al. Synthesis and photocatalytic activity of F/TiO<sub>2</sub> nanocrystals with exposed (001) facets via a nonhydrolyticsolvothermal route [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(5):862-871.
- [23] DAI Kai, LU Luhua, LIU Qi, et al. Graphene oxide capturing surface-fluorinated TiO<sub>2</sub> nanosheets for advanced photocatalysis and the reveal of synergism reinforce mechanism [J]. Dalton Transactions, 2014, 43 (5):2202.
- [24] YU Jiaguo, QI Lifang, JARONIEC M. Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed (001) facets [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010,114(30):13118-13125.
- [25] PAN Jiahong, ZHANG Xiwang, DU A J, et al. Selfetching reconstruction of hierarchically mesoporous F-TiO<sub>2</sub> hollow microsphericalphotocatalyst for concurrent membrane water purifications[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008,130(34):11256-11262.
- YU Jiaguo, WANG Wenguang, CHENG Bei, et al. Enhancement of photocatalytic activity of mesporous TiO<sub>2</sub> powders by hydrothermal surface fluorination treatment
   J. Journal of Physical Chemistry C, 2009,113(16): 6743-6750.
- [27] YIN Mingcai, LI Zhaosheng, KOU Jiahui, et al. Mechanism investigation of visible light-induced degradation in a heterogeneous TiO<sub>2</sub>/eosin Y/rhodamine B system
   [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43 (21):8361-8366.

(编辑 刘为清)