

硝酸体系制备缺陷态二氧化钛纳米材料 及其在光催化中的应用

刘 进, 王 丽, 周 华, 赵 辉

(开封大学功能材料研究中心, 开封大学材料与化学工程学院, 河南省先进碳化硅材料重点实验室, 河南省先进材料与绿色过程工程技术研究中心, 河南 开封 475004)

摘 要:以硝酸为形貌控制剂, 采用溶胶凝胶法制备 TiO_2 纳米材料。所获得的 TiO_2 纳米材料为锐钛矿型, 并具有缺陷态结构, 粒径保持在 5 nm 以下。制备过程中, 材料中晶体的生长遵循定向附着(Oriented attachment, OA)机制。将该锐钛矿型 TiO_2 材料应用于亚甲基蓝的光催化降解中, 实现了 95% 的催化降解效果, 表现出较好的光催化性能。该工艺过程简单, 制备中未使用高温工艺, 非常易于工业化生产, 为 TiO_2 纳米光催化材料的低成本制备提供了一条简便的技术路径。

关键词:二氧化钛; 纳米材料; 硝酸; 缺陷态结构; 光催化; 降解率

中图分类号: TF823, TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)04-0052-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.04.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Synthesis of defective titanium dioxide nanomaterial in nitric acid system and its application in photocatalysis

Liu Jin, Wang Li, Zhou Hua, Zhao Hui

(Research Center of Functional Materials, School of Material and Chemical Engineering, Kaifeng University, Henan Key Laboratory of Advanced Silicon Carbide Materials, Henan Province Engineering Technology Research Center for Advanced Materials and Green Process, Kaifeng 475004, Henan, China)

Abstract: TiO_2 nanomaterial was prepared by sol-gel method using nitric acid as the control agent. The obtained TiO_2 nanomaterial is anatase and has defect structure, with the particle size below 5 nm. During the preparation of the material, the crystal growth complies the oriented attachment (OA) mechanism. The anatase TiO_2 material was applied to the photocatalytic degradation of methylene blue, and 95% of the catalytic degradation efficiency can be achieved, showing good photocatalytic performance. It provides a simple technical path for preparation of TiO_2 nano photocatalytic materials.

Key words: TiO_2 , nanomaterials, nitric acid, defective, photocatalysis, degradation rate

0 引言

二氧化钛纳米材料(TiO_2)是一种具有良好物理

化学稳定性和出色光催化性能的新型纳米材料, 其无毒且光催化性能优良, 在环境保护和环境改良, 特别是有机物降解光催化方面得到了广泛的关注和

收稿日期: 2021-07-26

基金项目: 河南省科技攻关项目(212102210243, 212102310507); 开封市科技攻关项目(2101002, 2101003); 河南省高等学校重点科研项目(21B430010, 21A480007)。

作者简介: 刘进(1979-), 男, 河南开封人, 工学博士, 高级工程师, 通讯作者, 主要研究方向: 新能源材料, E-mail: liujin9931@qq.com。

应用。

Wu Jinming^[1]等采用一种简便的解决方法,在锐钛矿 TiO₂ 微晶的 {101} 面上进一步沉积锐钛矿 TiO₂ 介晶,从而实现了用活性较高的 TiO₂ 介晶代替活性较低的 {101} 面来增强光活性。当用于在紫外光照射下辅助水中苯酚的光降解时,分级 TiO₂ 表现出的反应速率常数是原始 {001} 暴露的 TiO₂ 微晶的两倍,为二氧化钛光催化处理废水提供了一定的理论参考。

Wang Guanyu^[2]等以片状石墨和钛酸四丁酯为原料,通过简单的水热法合成了杂化二氧化钛/还原氧化石墨烯(TiO₂/rGO)纳米复合材料。该纳米复合材料显示出高比表面积,在可见光照射下可光降解苯酚溶液,对苯酚溶液的降解率高达 97.9%,具有较高的降解活性。证明纳米 TiO₂ 材料在有机废水处理方面的优良性能。

Tong Youjie^[3]等采用 CO 作为还原剂来替代 H₂ 从而制备富含缺陷的 TiO₂ 材料,该材料和过氧化氢联合使用,对有/无酚类化合物的有机废水的光催化处理,分别实现了 58% 和 53% 的总碳去除率。为纳米 TiO₂ 规模处理工业废水积累了一定的经验。

但 TiO₂ 纳米材料在实际使用中,还存在一些问题,如制备成本较高:市场化较好的 TiO₂ 纳米材料主要是德国 Degussa 公司采用气相氢氧焰水解法生产的纳米 TiO₂, 商品名称 P25。由于生产过程中采用了 1 800 °C 的高温环节,且生成的强酸 HCl 极易腐蚀设备,需要进一步处理副产物 HCl,从而导致产品的成本相对很高。另外就是光催化效果较差,只能利用太阳光中波长小于 387.5 nm 的紫外光,而紫外光仅占太阳光 3%~5% 的能量,致使该材料的光催化效果受到一定的限制。

笔者以钛酸酯为原材料,采用硝酸为形貌控制剂,以溶胶凝胶法为基础工艺,制备出了纳米锐钛矿型 TiO₂ 纳米材料。该锐钛矿型 TiO₂ 纳米材料具有缺陷态结构,且粒径基本保持在 5 nm 左右,将其应用于亚甲基蓝的光催化降解,实现了 95% 的催化降解效果,显示了优越的光催化性能。该工艺过程简单,制备中未使用高温工艺,非常易于工业化生产,也为 TiO₂ 纳米光催化材料低成本制备提供了一条新的技术路径。

1 试验

1.1 试剂及仪器

主要试剂:钛酸丁酯,分析纯,天津市科密欧化

学试剂有限公司;硝酸(65%),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;去离子水,自制。

主要设备仪器:DHG-9203A 型热风循环烘箱,上海精宏实验设备有限公司;WSJB-03 型磁力搅拌器,河南中良科学仪器有限公司。

1.2 材料的制备

首先量取 0.8 mL 硝酸(65%),加入 100 mL 去离子水中,搅拌混合均匀得硝酸溶液待用。取 10 mL 钛酸丁酯,300 r/min 搅拌状态下,以 1 滴/s 的速度匀速滴加进入上述硝酸溶液中,搅拌 5 h,测 pH 值在 1 以下,静置得到胶体。将上述胶体在烘箱中 100 °C 烘干后研磨成粉末,得 TiO₂ 粉末材料。

1.3 材料的表征

材料 X 射线衍射(XRD)采用德国 Brucker-Axs 公司 D8 Advance X 衍射仪进行表征,其条件为 CuK α ,扫描速度为 0.5°/min,扫描范围为 10°~90°;扫描电镜(SEM)表征采用蔡司 Sigma-500 电子扫描电镜进行,透射电镜采用场发射 FEI Talos F200X 透射电子显微镜;紫外可见分光光度计采用日本岛津公司 UV-3600 紫外-可见近红外分光光度计。

2 结果与讨论

2.1 纳米材料的微结构表征

2.1.1 X 射线衍射(XRD)测试

对制备的 TiO₂ 纳米粉末材料进行 X 射线衍射(XRD)测试,结果如图 1 所示。

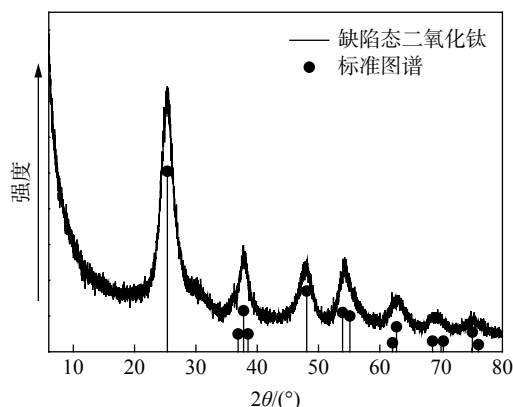


图 1 TiO₂ 纳米材料 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of TiO₂ nanomaterial

从图 1 可以看出,该材料衍射峰与 PDF(04-0477)TiO₂ 标准峰位相吻合,可以说明该材料为锐钛矿型 TiO₂ 材料。同时,根据 Scherrer 公式: $D =$

$k\lambda/(\beta\cos\theta)$, 可以测量所制备的晶粒大小。式中, D 为晶粒尺寸, θ 为 Bragg 角, β 为衍射峰半高宽的宽度, λ 为单色 X 射线的波长, k 为常数, 它与晶粒形状有关, 一般可取 0.89。由 Scherrer 公式对其主要峰位进行计算, 其晶粒尺寸如表 1 所示。

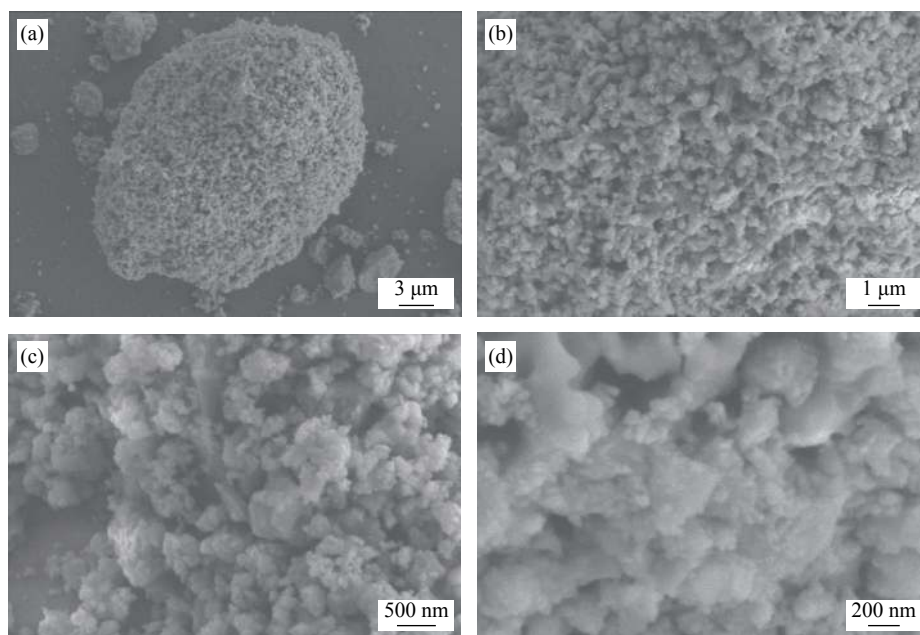
由 Scherrer 公式计算的 TiO_2 粉粒径可以看出, 该 TiO_2 粒径基本保持在 5 nm 左右。沿 $\langle 101 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 方向的晶粒尺寸可以通过晶面 (101) 和 (200) 分别估算为 3.6 nm 和 4.15 nm, 由此推断, 该产物应为锐钛矿型 TiO_2 类球状颗粒。

表 1 由 Scherrer 公式计算的 TiO_2 粒径
Table 1 TiO_2 particle size calculated by Scherrer formula

峰位(2θ)	峰半高宽 $\beta/(\circ)$	晶粒尺寸 D/nm
25.354(101)	2.238	3.6
36.884(103)	2.039	4.07
48.077(200)	2.075	4.15

2.1.2 纳米材料表面微形貌表征(SEM)

图 2 为制备所得 TiO_2 纳米材料的微观形貌。



(a)、(b)、(c)、(d)分别为产物 TiO_2 材料放大 3 000、8 000、20 000 和 40 000 倍率形貌

图 2 TiO_2 纳米材料的扫描电镜形貌

Fig. 2 SEM images of TiO_2 nanomaterial

由图 2 可以看出, 该纳米材料主要为多孔颗粒状存在, 且颗粒之间存在一定的团聚情况, 其颗粒团聚块体达到 200 nm 左右。

2.1.3 纳米材料晶态结构分析(TEM)

在扫描电镜测试基础上, 为了更进一步了解材料微观形貌, 对其进行了透射电镜测试, 结果如图 3 所示。

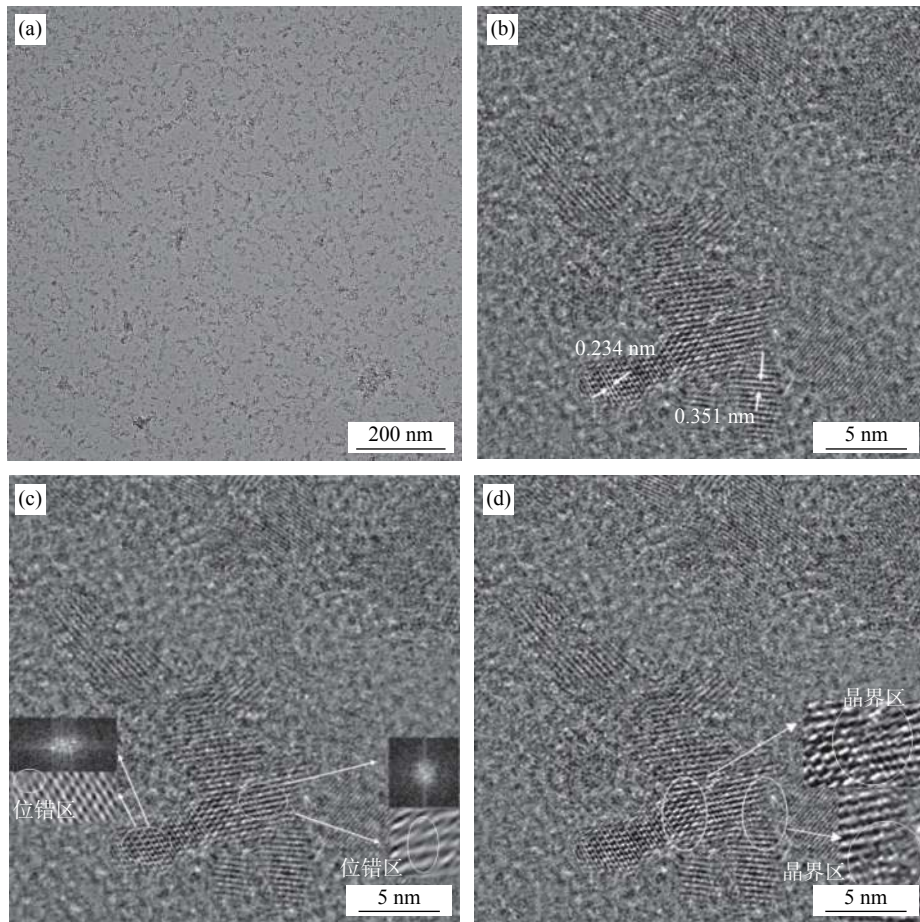
由图 3(a) 可以看出, 该材料粒度相对较为均匀, 存在一定的团聚情况, 分散效果不是很理想, 以颗粒物团聚形式存在较多。图 3(b) 为材料晶格结构, 图 3 显示, 存在两个不同的条纹间隔, 分别为 0.351 nm 和 0.234 nm, 正好与锐钛矿 TiO_2 的 (101) 和 (112) 晶面吻合^[4-5]。

图 3(c) 为区域(椭圆区域)的傅里叶变换(FFT)

图及晶格缺陷分析, 可以看出, 该材料晶格中有一定量的晶格缺陷存在(晶格缺陷分析图中椭圆标识部分), 这可能也是该材料光催化活性较好的原因^[6]。图 3(d) 为晶界分析, 可以看到, 大的晶粒为两个不同暴露面的小晶粒结合在一起所生成, 中间存在一定的晶界。

2.2 光催化性能表征

采用国标 GB/T 23762—2009 测试方法, 通过紫外可见分光光度计, 利用该材料光催化处理目标污染物: 水溶液中亚甲基蓝(10 mg/L)。光催化之前, 染料吸收值在主峰 420 nm 处为 0.419; 而处理 5 h 后, 染料吸收值降为 0.021。目标污染物经光催化处理后, 仅剩 $0.021/0.419 = 5.01\%$, 分解率为 $100\% - 5\% = 95\%$, 如图 4 所示。



(a)产物 TiO₂ 低倍 TEM; (b) 产物 TiO₂ 晶面测量; (c) 左上和右上为晶态区域傅里叶变换图; 左下和右下为所选晶态区域中存在的位错缺陷分析; (d) 图中白色椭圆标识位置为晶界局部放大

图 3 TiO₂ 纳米材料的透射电镜形貌
Fig. 3 TEM images of TiO₂ nanomaterials

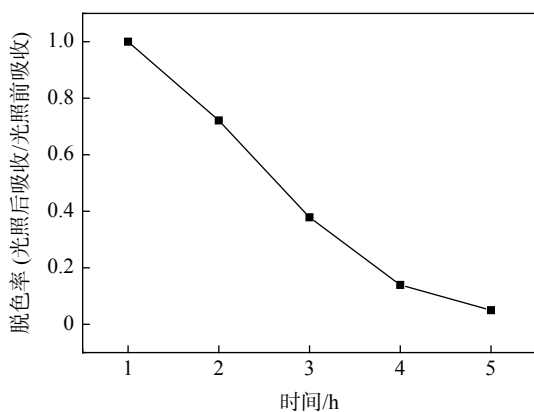


图 4 缺陷态 TiO₂ 在模拟光下分解亚甲基蓝脱色率
Fig. 4 Decolorization rate of methylene blue decomposed by defective TiO₂ under simulated light

3 合成机理

目前, 晶体生长动力学机理主要包括 Ost-

wald 熟化 (Ostwald Ripening, OR) 机理和定向附着 (Oriented Attachment, OA) 机理^[7]。

结合材料 XRD、SEM 和 TEM 分析, 由图 3(d) 中所示存在的晶界, 可以看出, 在硝酸体系制备纳米 TiO₂ 材料过程中, 存在不同暴露面的 TiO₂ 材料, 不同暴露面的 TiO₂ 小晶粒又结合在一起, 从而形成一定的晶界结构特征。可以认为, 在硝酸体系制备 TiO₂ 纳米材料的生长过程遵循了晶体生长理论中的定向附着(OA)机制, 具体为: 具有相同晶面取向的相邻颗粒在界面处发生融合, 形成自组建纳米晶体单元, 从而形成规则外貌的颗粒。这种颗粒间的键合通过去除与表面能相关的饱和键来降低总能量。OA 机理可以用公式(1)表述^[8]。



两个相邻 TiO₂ 材料颗粒(A)在它们相互碰撞时, 并不一定是在合适的晶格取向上。相反, 它们可

能首先形成一种类复合聚集体,然后通过二次取向连接,即在它们形成大颗粒(B)之前,通过翻转运动使得其具有合适的晶格取向,从而形成融合颗粒,形成自组建晶体单元。图5为基于OA机理的TiO₂材料晶体生长示意^[9]。

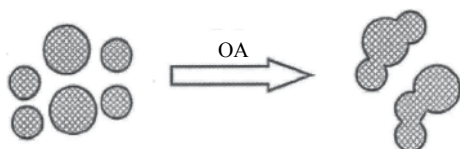
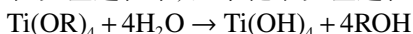


图5 基于定向附着机理的纳米晶体生长示意(图示为不同暴露面TiO₂材料小晶粒)^[9]

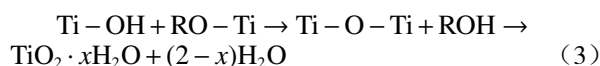
Fig. 5 Schematic diagram of nanocrystal growth based on the OA mechanism (the picture shows the small crystal grains of TiO₂ material on different exposed surfaces)^[9]

在反应过程中,基本化学反应过程可表示为^[10]:



(这里R = CH₃)

(2)



通过反应(3),水解的Ti-O-聚合形成TiO₂聚合物结构,进一步地通过OA机理形成不同暴露面的TiO₂纳米材料。

4 结论

以高浓度硝酸为表面活性剂控制产物的形貌和结构,采用溶胶凝胶法制备了锐钛矿型TiO₂纳米材料。所获得的TiO₂纳米材料为锐钛矿型结构,具有(101)和(112)暴露晶面,晶面存在一定的晶界,材料制备过程中,晶体生长机制遵循定向附着(Oriented attachment, OA)机制。该锐钛矿型TiO₂纳米材料具有缺陷态结构,粒径保持在5 nm以下,具有较好的光催化性能,应用于亚甲基蓝的光催化降解,实现了95%的催化降解效果。为TiO₂纳米光催化材料低成本制备提供了一条新的技术路径。

参考文献

- [1] Wu Jinming, Xing Huan. Facet-dependent decoration of TiO₂ mesocrystals on TiO₂ microcrystals for enhanced photoactivity[J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(2): 025604.
- [2] Wang Guanyu, Guo Weijie, Xu Deping, *et al.* Graphene oxide hybridised TiO₂ for visible light photocatalytic degradation of phenol[J]. *Symmetry*, 2020, 12(9): 1420.
- [3] Tong Youjie, Fang Siyuan, Wang Chunling, *et al.* A unique black TiO₂ created from CO-induced oxidation of defect-rich TiO₂[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021: 110053.
- [4] Wen Puhong, Yoshie Ishikawa, Hiroshi Itoh, *et al.* Topotactic transformation reaction from layered titanate nanosheets into anatase nanocrystals[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(47): 20275–20280.
- [5] Wu Binghui, Guo Changyou, Zheng Nanfeng, *et al.* Nonaqueous production of nanostructured anatase with high-energy facets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(51): 17563–17567.
- [6] Wu Qingping, Huang Feng, Zhao Mingshi, *et al.* Ultra-small yellow defective TiO₂ nanoparticles for co-catalyst free photocatalytic hydrogen production[J]. *Nano Energy*, 2016, 24: 63–71.
- [7] Huang Feng, Zhang Hengzhong, Banfield Jillian F. The role of oriented attachment crystal growth in hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(38): 10470–10475.
- [8] Yang Weiguang. Controlled synthesis and properties of anatase TiO₂ exposed to different high surface energy crystal planes[D]. Shanghai: Shanghai University, 2012: 3.
(杨伟光. 暴露不同高表面能晶面的锐钛矿TiO₂的控制合成及性能研究[D]. 上海: 上海大学, 2012: 3.)
- [9] Zhang Jing, Huang Feng, Zhang Lin. Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment[J]. *Nanoscale*, 2010, 2(1): 18–34.
- [10] Abdelkrim Chemseddine, Thomas Moritz. Nanostructuring titania: Control over nanocrystal structure, size, shape, and organization[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1999, 2: 235–245.