

Synthesis and Photocatalytic Activity of Uniform Anatase TiO₂ Sub-Microspheres

Qiaona Li, Xiaoxiao Lu, Li Shen, Ze He, Lingli Mei, Lianwen Zhu

College of Biological, Chemical Sciences and Engineering, Jiaxing University, Jiaxing
Email: lwzhu@mail.zjxu.edu.cn

Received: Jun. 5th, 2014; revised: Jul. 1st, 2014; revised: Jul. 11th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Uniform anatase TiO₂ sub-microspheres composed of nanoparticles were prepared via a citric acid assisted hydrolysis of tetra-n-butyl titanate in ethanol under solvothermal conditions. The photocatalytic activity of the as-prepared TiO₂ spheres was evaluated by the photodegradation of RhB. The as-prepared TiO₂ spheres were treated with concentrated alkali hydroxide solution to transform nanoparticles into nanotubes, leading to the formation of hierarchically structured TiO₂ spheres consisting of nanotubes.

Keywords

Titanium Dioxide, Sub-Microspheres, Photocatalyst, Nanowire Sphere, Nanotube Sphere

单分散锐钛矿型TiO₂亚微米球的制备与光催化性能研究

李巧娜, 陆晓晓, 沈莉, 何泽, 梅玲莉, 朱连文

嘉兴学院, 生物与化学工程学院, 嘉兴
Email: lwzhu@mail.zjxu.edu.cn

收稿日期: 2014年6月5日; 修回日期: 2014年7月1日; 录用日期: 2014年7月11日

摘要

以钛酸四正丁酯为钛源, 柠檬酸为辅助剂, 无水乙醇为溶剂, 采用溶剂热法制备了单分散锐钛矿型 TiO₂ 亚微米级球, 并研究了其对罗丹明的光催化降解性能。此外, 以制备的 TiO₂ 亚微米级球为前驱体, 利用其与浓碱的水热反应, 制备了具有等级结构的钛酸盐纳米线球和纳米管球。

关键词

二氧化钛, 亚微米球, 光催化剂, 纳米线球, 纳米管球

1. 引言

TiO₂ 是目前研究最为广泛的光催化材料, 具有无毒、化学稳定性好、价格低廉、光催化活性高等优点, 在水处理、空气净化等环境修复领域具有广阔的应用前景[1] [2]。纳米级 TiO₂ 具有尺寸小、光生载流子分离速度快等优势, 往往展现出较高的光催化活性, 但是在实际应用过程中存在分离困难、易团聚失活等缺陷, 严重限制了其在环境修复领域中的大规模应用[3]。TiO₂ 微球是由众多超细纳米单元组装而成的多孔三维结构[4], 它不仅保留了超细纳米粒子的本征优势(尺寸小、光催化活性高), 而且衍生出很多新颖的特性, 如多孔性、光捕获效率高、易于回收等。因此, TiO₂ 微球是一种易于回收分离的高效光催化材料。

目前, TiO₂ 微球的制备方法主要有模板法[5]、溶胶-凝胶法[6]、水热-溶剂热法[7]、回流法[8]等。其中, 模板法、溶胶-凝胶法和回流法需要精确控制反应条件, 操作复杂, 并且难以直接获得锐钛矿型产物; 而水热-溶剂热法制备的产物粒径分布宽、尺寸大, 难以获得单分散的亚微米球。因此, 单分散锐钛矿型 TiO₂ 亚微米球的一步法制备依然是个挑战。

本文以柠檬酸为辅助剂, 采用溶剂热法制备了单分散锐钛矿型 TiO₂ 亚微米级球, 并研究了其对罗丹明的光催化降解性能。此外, 在浓碱中处理制备的 TiO₂ 亚微米级球为前驱体, 获得了具有等级结构的钛酸盐纳米线球和纳米管球。

2. 实验部分

2.1. 仪器和试剂

仪器: Hitachi-4700 场发射扫描电子显微镜, X'Pert PRO SUPER X 射线衍射仪, FEI Tecnai G20 透射电子显微镜, Shimadzu 3150 紫外-可见-近红外分光光度计。

试剂: 钛酸四正丁酯, 一水合柠檬酸, NaOH, 无水乙醇(试剂均为分析纯)。

2.2. 实验方法

2.2.1. TiO₂ 亚微米球的合成

2 g 一水合柠檬酸和 0.1 mL 钛酸四正丁酯溶于 30 mL 无水乙醇中, 获得无色透明溶液。然后将此溶液转移到聚四氟乙烯高压反应釜中, 200℃ 下反应 30 小时。反应结束后离心分离淡黄色固体, 分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 40℃ 干燥 4 h。

2.2.2. 纳米线球的合成

0.2 g TiO₂ 亚微米球加入到 30 mL, 10 mol/L 的 NaOH 溶液中, 超声分散均匀后转移到聚四氟乙烯高压反应釜中, 200℃ 下反应 1~6 小时。反应结束后离心分离白色固体, 分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次,

40℃干燥 4 h。

2.2.3. 纳米管球的合成

0.2 g TiO₂ 亚微米球加入到 30 mL, 10 mol/L 的 NaOH 溶液中, 超声分散均匀后转移到聚四氟乙烯高压反应釜中, 160℃下反应 6 小时。反应结束后离心分离白色固体, 分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 40℃干燥 4 h。

2.3. 产物的光催化性能评价

采用液相中罗丹明的降解率来评价 TiO₂ 的光催化降解有机物的性能。以 10 W 的紫外灯为光源(主波长 254 nm, 光密度为 0.08 mW/cm²)。把 20 mg TiO₂ 加入到 50 mL, 5 mg/L 的罗丹明溶液中, 间隔 10 分钟取样, 离心分离除去 TiO₂ 固体, 用紫外可见分光光度计检测罗丹明浓度的变化。光催化降解率的计算公式为: $Y = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\% = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\%$ 。其中 C_0 为有机物的初始浓度, C 为反应过程中某时刻有机物的浓度; A_0 为有机物浓度为 C_0 时的吸光度, A 为有机物浓度为 C 时的吸光度。

3. 结果与讨论

3.1. TiO₂ 亚微米球的物相分析

图 1 展示的是 TiO₂ 亚微米球的 XRD 衍射花样。所有的峰都可以与锐钛矿的 TiO₂ 匹配(JCPDs 文件, No. 01-078-2486), 强而尖锐的衍射峰表明了产物具有良好的结晶性, 这说明产物为高结晶度的锐钛矿型 TiO₂。

3.2. TiO₂ 亚微米球的形貌分析

图 2 展示的是产物的 SEM 和 TEM 照片。从图 2a 可以看出, 所有的产物都由尺寸均匀的球构成, 图 2b 和图 2c 表明产物的直径约为 600 nm, 并且表面粗糙, 这说明球形结构是由无数超细纳米颗粒组装而成。图 2d 是产物的 TEM 照片, 球体边缘和内部呈现均匀的黑色, 这说明产物具有实心的内部结构, 此外对球体的边缘进行放大分析(图 2e)发现边缘有明暗相间的区域组成, 这进一步确认了微球由无数纳米颗粒组装而成, 并且颗粒之间的缝隙赋予产物多孔结构。

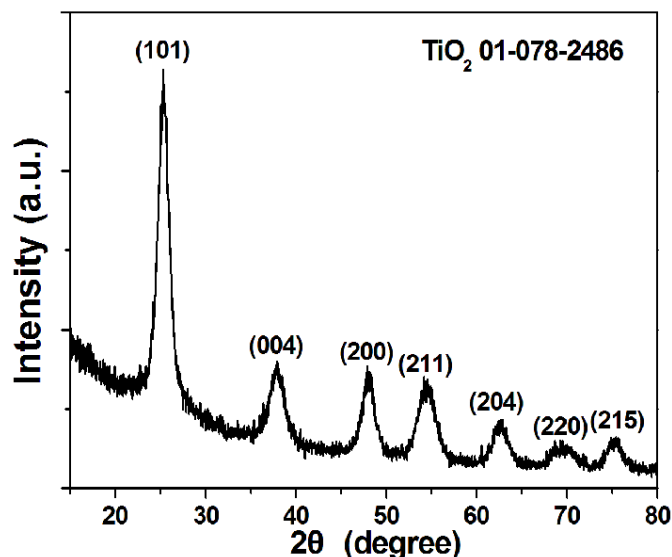


Figure 1. XRD pattern of TiO₂ sub-microspheres

图 1. TiO₂ 亚微米球的 XRD 衍射花样

3.3. TiO₂ 亚微米球的光学性质与光催化性能研究

利用紫外可见漫反射光谱对 TiO₂ 亚微米球进行分析, 可以从理论上分析 TiO₂ 亚微米球的光利用能力。图 3a 是 TiO₂ 亚微米球的紫外漫反射光谱图, 从图中可以看出产物对 400 nm 以下的光有强烈的吸收作用, 这与其禁带宽度一致[1]。紫外可见漫反射光谱分析表明产物吸收紫外光, 这意味着产物在紫外光驱动下可以进行光催化降解反应。光催化降解机理如图 4 所示, TiO₂ 亚微米球吸收紫外光生成光生电子空穴对, 光生电子和空穴与 TiO₂ 表面吸附的水分子和氧气反应生成氧化性极强的羟基自由基和超氧负离子, 从而把有机染料氧化为二氧化碳和水。图 3b 和图 3c 展示的是产物催化罗丹明的光降解行为。如果反应体系中没有光催化剂, 罗丹明在紫外光照射下很难分解。在 TiO₂ 亚微米球的存在时, 罗丹明经过紫

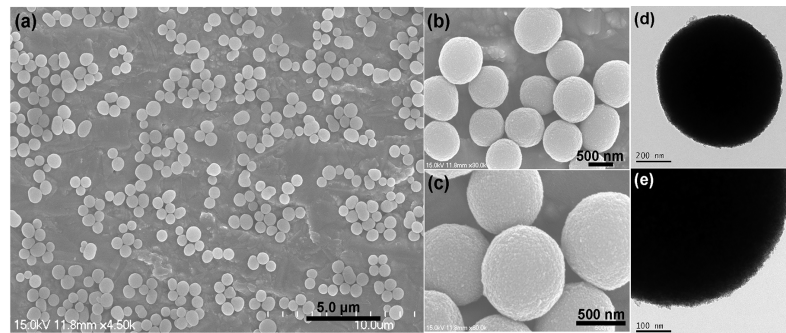


Figure 2. SEM and TEM images of TiO₂ sub-microspheres
图 2. TiO₂ 亚微米球的 SEM 照片和 TEM 照片

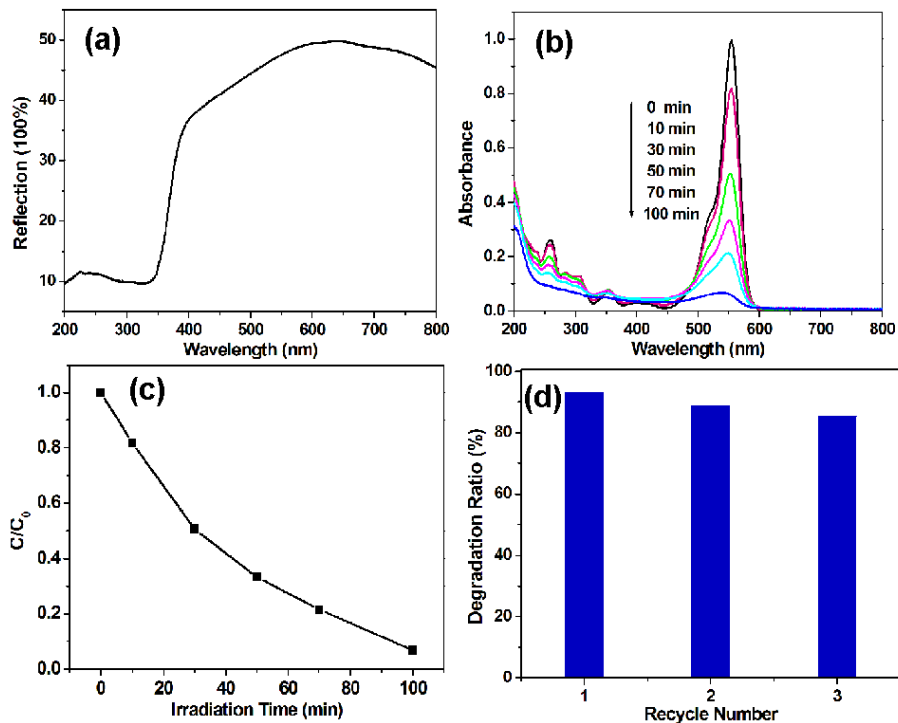


Figure 3. (a) Diffusion reflection spectra of TiO₂ sub-microspheres; (b) Temporal spectral changes of RhB during the photodegradation process; (c) Relationships of the concentration of RhB with illumination time; (d) Curve of the degradation ratio of RhB versus reuse times
图 3. (a) TiO₂ 亚微米球的紫外可见漫反射光谱; (b) 光催化过程中罗丹明的紫外可见吸收光谱图; (c) 罗丹明的浓度与光催化时间的关系曲线图; (d) 重复使用时罗丹明的光降解率

外光照射，其吸光度迅速下降，这意味着罗丹明的共轭结构被破坏。100 分钟后，超过 90% 的罗丹明被完全降解。这表明 TiO₂ 亚微米球具有优异的光催化活性，其光催化活性与 TiO₂ 纳米纤维膜相当[9]。此外，重复使用三次以后，产物依然保持较高的光催化活性(图 3d)。

3.4. 以 TiO₂ 亚微米球为前驱体制备具有等级结构的钛酸盐微球

等级结构具有比表面积大、活性位点多等优势，广泛应用在重金属离子吸附、药物负载等领域[10]-[12]。研究表明在浓碱中水热处理 TiO₂ 颗粒可以获得一维钛酸盐纳米结构[13]。我们通过水热处理制备的单分散的 TiO₂ 亚微米球，把构成微球的 TiO₂ 纳米颗粒转变为一维纳米纤维，获得了纳米线球和纳米管球。图 5 是纳米线微球的 SEM 照片。200℃ 下水热处理 1 小时后，微球表面的纳米颗粒生长为短纳米线，形

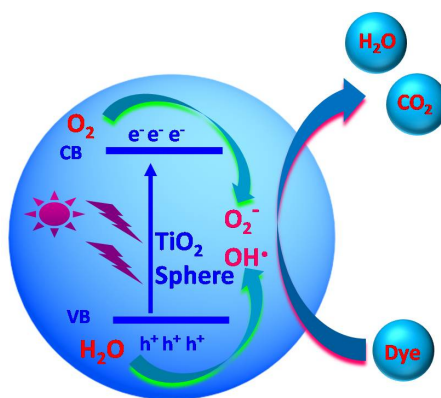


Figure 4. Schematic reaction of the photodegradation of dye on TiO₂ sub-microspheres
图 4. TiO₂ 亚微米球光催化降解染料的示意图

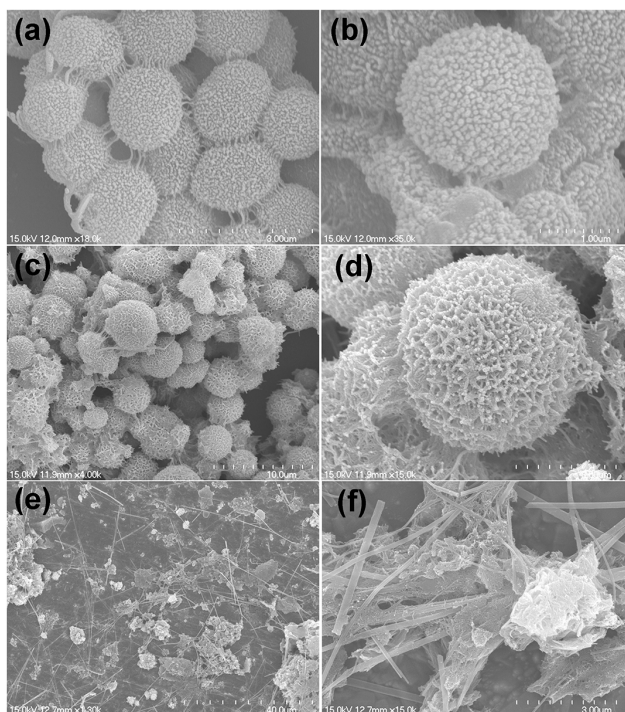


Figure 5. SEM images of Na₂Ti₃O₇ nanowire microspheres: (a) (b) 200°C for 1 h; (c) (d) 200°C for 3 h; (e) (f) 200°C for 6 h
图 5. 钛酸钠纳米线球的 SEM 照片：(a) (b) 200°C 反应 1 小时；(c) (d) 200°C 反应 3 小时；(e) (f) 200°C 反应 6 小时

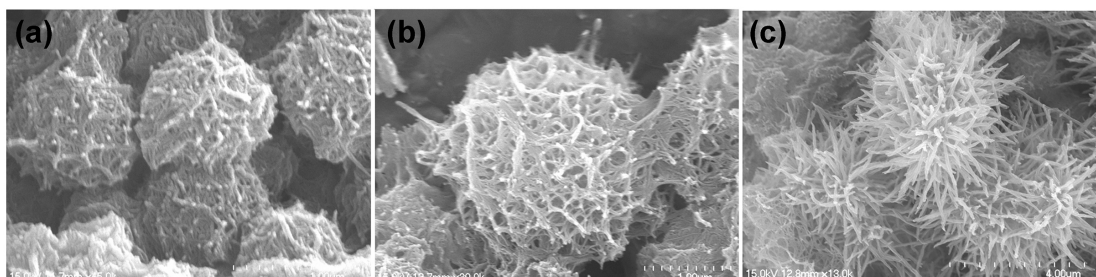


Figure 6. SEM images of Na₂Ti₃O₇ nanotube microspheres: (a) (b) 160°C for 6 h; (c) (d) 160°C for 10 h; (e) (f) 160°C for 12 h

图 6. 钛酸钠纳米管球的 SEM 照片: (a) (b) 160°C 反应 6 小时; (c) (d) 160°C 反应 10 小时; (e) (f) 160°C 反应 12 小时

成了表面具有众多凸起的等级结构; 延长水热处理时间至 3 小时, 纳米凸起进一步生长为长纳米线, 获得了由纳米线组装而成的微球; 当反应时间为 6 小时, 球状结构消失, 产物为均一的一维带状结构。

图 6 是纳米管微球的 SEM 照片。160°C 下水热处理 6 小时后, 微球表面的纳米颗粒生长为短纳米管, 纳米管包裹在微球表面, 形成了由纳米管组装而成的微球; 当反应时间为 10 小时, 纳米管逐渐开始沿与微球表面垂直的方向生长, 延长反应时间至 12 小时后, 获得了纳米管刺球。

4. 结论

以钛酸四正丁酯为钛源, 柠檬酸为辅助剂, 无水乙醇为溶剂, 采用溶剂热法制备了单分散锐钛矿型 TiO₂ 亚微米级球, 微球直径约为 600 nm, 并研究了其对罗丹明的光催化降解性能。100 分钟后, 超过 90% 的罗丹明被完全降解。重复使用三次以后, 产物依然保持较高的光催化活性。此外, 以制备的 TiO₂ 亚微米级球为前驱体, 利用其与浓碱的水热反应, 制备了具有等级结构的钛酸盐纳米线球和纳米管球。

项目基金

感谢浙江省自然科学基金青年科学基金(编号 LQ14B010002)和嘉兴学院大学生研究训练(SRT)计划项目(编号 851713010)对本文的共同资助与支持。

参考文献 (References)

- [1] Linsebigler, A., Lu, G. and Yates, J. (1995) Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, **95**, 735-758.
- [2] 万晓佳, 王婷, 董亚梅, 何丹农 (2014) 可见光活性的氮硫钒共掺杂二氧化钛的掺杂比例优化. *环境保护前沿*, **4**, 47-52.
- [3] Chae, S., Park, M., Lee, S., Kim, T., Kim, S. and Lee, W. (2003) Preparation of size-controlled TiO₂ nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films. *Chemistry of Materials*, **15**, 3326-3331.
- [4] Guo, C., Ge, M., Liu, L., Gao, G., Feng, Y. and Wang, Y. (2009) Directed synthesis of mesoporous TiO₂ microspheres: Catalysts and their photocatalysis for bisphenol A degradation. *Environmental Science & Technology*, **44**, 419-425.
- [5] Kondo, Y., Yoshikawa, H., Awaga, K., Murayama, M., Mori, T., Sunada, K., Bandow, S. and Iijima, S. (2008) Preparation, photocatalytic activities, and dye-sensitized solar-cell performance of submicron-scale TiO₂ hollow spheres. *Langmuir*, **24**, 547-550.
- [6] Park, J.T., Roh, D.K., Patel, R., Kim, E., Ryu, D.Y. and Kim, J.H. (2010) Preparation of TiO₂ spheres with hierarchical pores via grafting polymerization and sol-gel process for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 8521-8530.
- [7] Li, H., Bian, Z., Zhu, J., Zhang, D., Li, G., Huo, Y., Li, H. and Lu, Y. (2007) Mesoporous titania spheres with tunable chamber structure and enhanced photocatalytic activity. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 8406-8407.
- [8] Ming, H., Ma, Z., Huang, H., Lian, S., Li, H., He, X., Yu, H., Pan, K., Liu, Y. and Kang, Z. (2011) Nanoporous TiO₂

spheres with narrow pore size distribution and improved visible light photocatalytic abilities. *Chemical Communications*, **47**, 8025-8027.

- [9] Zhu, L., Gu, L., Zhou, Y., Cao, S. and Cao, X. (2011) Direct production of a free-standing titanate and titania nanofiber membrane with selective permeability and cleaning performance. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 12503-12510.
- [10] Fei, J., Cui, Y., Yan X., Qi, W., Yang, Y., Wang, K., He, Q. and Li, J. (2008) Controlled preparation of MnO₂ hierarchical hollow nanostructures and their application in water treatment. *Advanced Materials*, **20**, 452-456.
- [11] Li, H., Li, W., Zhang, Y., Wang, T., Wang, B., Xu, W., Jiang, L., Song, W., Shu, C. and Wang, C. (2011) Chrysanthemum-like α -FeOOH microspheres produced by a simple green method and their outstanding ability in heavy metal ion removal. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 7878-7881.
- [12] Wei, W., Ma, G., Hu, G., Yu, D., Mcleish, T., Su, Z. and Shen, Z. (2008) Preparation of hierarchical hollow CaCO₃ particles and the application as anticancer drug carrier. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 15808-15810.
- [13] Yuan, Z. and Su, B. (2004) Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **241**, 173-183.