

Synthesis and Photocatalytic Properties of Single Crystalline Brookite TiO₂

Yao Xie, Yunling Zou, Gaoshang Zhang, Gao Yan, Xiaoyi Wang, Jiaming Huang

College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin
Email: 13212112307@163.com

Received: Jan. 20th, 2019; accepted: Feb. 7th, 2019; published: Feb. 14th, 2019

Abstract

Single crystalline brookite TiO₂ was synthesized by hydrothermal method using titanium chloride, urea and sodium lactate as starting materials. X-ray powder diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Brunauer Emmett and Teller surface area analysis were utilized to characterize the as-synthesized sample. Photocatalytic activity of the as-synthesized sample was evaluated by photodegradation of methylene blue under ultraviolet light irradiation. Experimental results showed that brookite TiO₂ nanosheets were obtained with the length of 60 - 80 nm and the width of 20 - 30 nm. The as-prepared single crystalline brookite TiO₂ nanosheets showed high photocatalytic activity to methylene blue and the corresponding degradation rate of methylene blue (10 mg/L) reached to 94.5% after UV light illumination for 40 min, much higher than that of P25 investigated under the same conditions (86.7%).

Keywords

TiO₂, Brookite, Hydrothermal Method, Photocatalysis

单一相板钛矿TiO₂的制备及光催化性能研究

谢耀, 邹云玲, 张高尚, 晏果, 王小艺, 黄珈铭

中国民航大学理学院, 天津
Email: 13212112307@163.com

收稿日期: 2019年1月20日; 录用日期: 2019年2月7日; 发布日期: 2019年2月14日

摘要

以四氯化钛(TiCl₄)、尿素、乳酸钠为反应物, 采用水热法制备了单一相板钛矿TiO₂。利用X射线衍射仪、

文章引用: 谢耀, 邹云玲, 张高尚, 晏果, 王小艺, 黄珈铭. 单一相板钛矿TiO₂的制备及光催化性能研究[J]. 纳米技术, 2019, 9(1): 10-16. DOI: 10.12677/nat.2019.91002

拉曼光谱仪、扫描电镜、透射电镜、比表面积分析仪等手段对所得样品进行了结构和形貌分析。以亚甲基蓝溶液为目标降解物，在紫外灯照射下测试了所得样品的光催化活性。实验结果表明，所得样品为长约60~80 nm、宽约20~30 nm的板钛矿 TiO_2 纳米片。在紫外灯照射40 min后，所得单一相板钛矿 TiO_2 对亚甲基蓝溶液的脱色率为94.5%，明显高于相应的商业级 TiO_2 (P25)(86.7%)。

关键词

TiO_2 , 板钛矿, 水热法, 光催化

Copyright © 2019 by author(s) 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

1. 引言

纳米 TiO_2 是一种性能优异的光催化材料，在特定波长光照下可以实现许多通常情况下难以实现或不可能进行的反应[1]。在紫外光照射下，纳米 TiO_2 可以高效降解水中的酚类化合物、杀虫剂、农药[2]，以及空气中的气态有机污染物[3][4]、氮氧化物[5][6]等多种常见的有机污染物。 TiO_2 主要有三种晶型：金红石型(Rutile)、锐钛矿型(Anatase)和板钛矿型(Brookite)。与锐钛矿和金红石相比，板钛矿型 TiO_2 因单一相样品合成难度大而成为研究相对较少的晶型。研究表明，板钛矿型 TiO_2 性质与锐钛矿相近，是一种性能优异的备用光催化材料[7][8][9][10]。Gong [9]和Di Paola [10]等分别用理论计算和实验证明了板钛矿相 TiO_2 具有优良的光催化活性，其能带间隙小于另两种晶体结构，光催化活性应最优。

近年来，关于单一相板钛矿型 TiO_2 的研究报道日益增多，如合成了板钛矿 TiO_2 纳米管、纳米球、纳米棒、纳米花和纳米片等，不同形貌的板钛矿 TiO_2 显示出不同的光催化活性[11]~[17]。Zheng 等[11]分别采用 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 和 TiCl_4 为前驱体，通过控制溶液pH值，在水热条件下制备出了高纯度板钛矿 TiO_2 。研究表明，pH值对板钛矿的形成有重要影响，以 TiCl_4 作前驱体，在不同pH值条件下，可以获得不同晶型的 TiO_2 ，高碱性环境有利于板钛矿的形成。Morishima 等[12]以水溶性 Ti -EDTA络合物为前驱体，采用水热法制备了单一相板钛矿型 TiO_2 。他们提出， TiO_2 晶型结构的形成不仅与溶液pH值，还与水热时间、水热温度、 Ti 盐初始浓度有关。延长水热时间，反应过程中会发生晶体溶解-重结晶过程，产物逐渐由锐钛矿转为板钛矿，弱碱性环境及较高的钛源初始浓度均有利于板钛矿的形成。根据上述文献可知，单一相板钛矿 TiO_2 的制备研究已经取得了很大进展。然而，由于所报道的板钛矿 TiO_2 的光催化性能并没有如理论计算一样非常优异，因此，仍然有必要在单一相板钛矿 TiO_2 的制备方面进行深入研究，以期获得更高活性的板钛矿 TiO_2 光催化剂。

本研究以 TiCl_4 为前驱体，加入尿素和乳酸钠，采用水热法制备具有高光催化活性的单一相板钛矿 TiO_2 。利用XRD、Raman、SEM、TEM、BET等手段对所得产物进行了表征。在紫外灯照射下降解亚甲基蓝溶液，对所得产物进行了光催化活性评价。

2. 实验部分

2.1. 化学试剂

所用药品均为分析纯级。

四氯化钛(TiCl_4)采购自德国默克公司，尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)、乳酸钠($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$, 60%)采购自国药集团化

学试剂有限公司，无水乙醇(C_2H_6O)采购自天津市瑞金化学品有限公司，实验室所用的水为自制蒸馏水。

2.2. 实验步骤

移取 1.65 mL $TiCl_4$ ，在剧烈搅拌条件下，缓慢加入到盛有 60 mL 蒸馏水的烧杯(冰浴)中，得到透明的 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $TiCl_4$ 溶液。依次加入 5.0 mL 乳酸钠和 10.0 g 尿素，持续搅拌 0.5 h，使之完全溶解。将溶液转移至 100 mL 不锈钢反应釜，反应釜 200°C 加热 12 h。反应结束后，对反应产物进行离心、洗涤，先用蒸馏水洗涤至中性，再用无水乙醇洗涤两次。然后，将所得产物置于红外干燥箱中，80°C 烘干过夜，最终得到产物。

2.3. 样品结构表征

采用 DX-2700BH 型粉末 X 射线衍射仪(Cu 靶，管电压 30 kV，管电流 25 mA， $0.06^\circ/\text{s}$ ，扫描范围： $20^\circ\sim80^\circ$)、DXR 型显微拉曼光谱分析仪(激光器波长 532 nm)等对所得产物进行了物相和结构分析。采用 S-4800 型扫描电镜(SEM)和 JEM-2100F 型透射电镜对样品的微观形貌进行了表征。采用 Autosorb iQ-MP 型比表面积分析仪测试了样品的比表面积及孔径大小(脱气温度和时间：200°C，3 h)。

2.4. 光催化活性评价实验

采用亚甲基蓝(MB, 10 mg/L)在紫外灯照射下的光降解实验对所得单一相板钛矿 TiO_2 的光催化活性进行评价。紫外光源为 HXS-F/UV 300 型氘灯(北京纽比特科技有限公司，滤光片为 DT 365 nm)。当光电流 15 A、灯距离液面距离为 10 cm 时，光密度为 $10\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

实验步骤为：将 15 mg 光催化剂加入到 75 mL 亚甲基蓝($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的溶液中，将悬浮液在黑暗中搅拌 30 min，使催化剂与亚甲基蓝之间充分混合。打开氘灯，在光照时间为 0、5、10、20、40 min 各取一次样品。将样品离心，10,000 rpm，10 min/次。利用紫外可见分光光度计测试所得样品在亚甲基蓝最大吸收波长(665 nm)处的吸光度值，利用公式：

$$D = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

求出降解率。其中， D 为降解率， A_0 为纯亚甲基蓝的吸光度值， A 为光照一定时间后所得样品的吸光度值。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 分析

图 1 给出了板钛矿 TiO_2 的标准谱图和所得样品的 XRD 图。由图 1 可知，产物出现了明显的衍射峰，与标准卡片对比，可确定所得产物为板钛矿 TiO_2 (JCPDF No. 29-1360)。由于板钛矿与锐钛矿的 X 射线特征衍射峰相互重叠较多，需借助于非重叠峰来判定产物中是否含有锐钛矿。根据文献[8] [13] [18]可知，锐钛矿在 $2\theta = 62.57^\circ$ 处存在一个独有的衍射峰，可用来判断产物中是否含有锐钛矿。此外，Zhao 等[19]提出，锐钛矿在 $2\theta = 75.0^\circ$ 处存在一个与板钛矿不重叠的衍射峰，对应锐钛矿的(215)晶面，可用来判定产物中是否存在锐钛矿。在图 1 中 $2\theta = 62.57^\circ$ 和 75.0° 处都没有观察到属于锐钛矿的衍射峰，因此，可判定本实验所合成产物为单一相板钛矿 TiO_2 。利用谢乐公式计算了所得板钛矿 TiO_2 的晶粒尺寸：

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta$$

式中， L 为晶粒尺寸(nm)； β 为衍射峰半高宽度； K 为谢乐常数，当半高峰宽度取弧度(rad)值时，为 0.89； θ 为衍射角； λ 为 X 射线波长。以(121)晶面为参考，计算所得产物的晶粒尺寸为 23.04 nm。

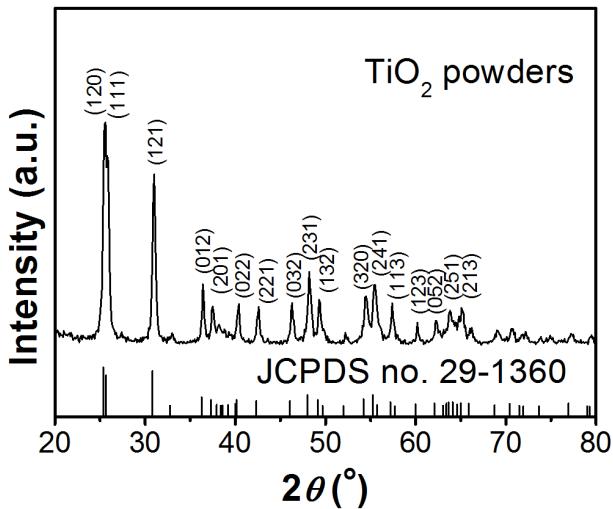


Figure 1. XRD patterns of the as-synthesized sample
图 1. 所得样品的 XRD 谱图

3.2. Raman 分析

TiO₂ 的三种晶型具有不同的拉曼活性，因此，可以根据拉曼散射峰的位置来确定其晶型结构。根据文献可知[20] [21] [22]，板钛矿 TiO₂ 具有 17 个拉曼散射峰，分别归属于 A_{1g} (128, 153, 195, 247, 412, 636 cm⁻¹)、B_{1g} (135, 159, 214, 322, 415, 502 cm⁻¹)、B_{2g} (366, 396, 461, 585 cm⁻¹)、B_{3g} (454 cm⁻¹)。

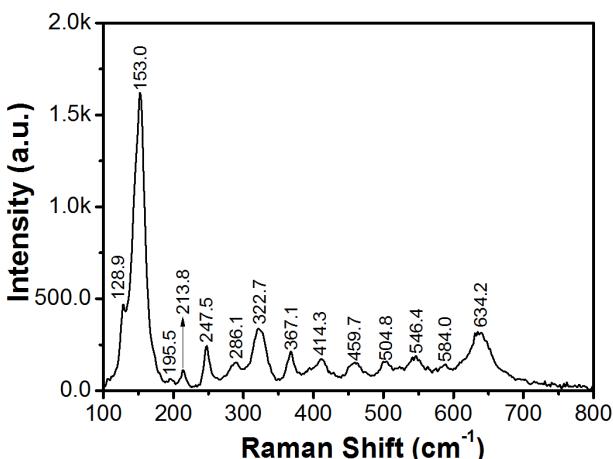


Figure 2. Raman spectra of the as-synthesized sample
图 2. 所得样品的拉曼光谱图

图 2 为所得产物的拉曼光谱图。由图可知，样品在 128.9、153.0、195.5、213.8、247.5、286.1、322.7、367.1、414.3、459.7、504.8、546.4、584.0、634.2 cm⁻¹ 处出现了 11 个明显的拉曼散射峰，分别对应板钛矿的拉曼散射峰 A_{1g}、A_{1g}、A_{1g}、B_{1g}、A_{1g}、弱散射峰、B_{1g}、B_{2g}、B_{1g}、B_{2g}、B_{1g}、次级能带散射、B_{2g}、A_{1g}。没有出现杂峰，说明产物为单一相板钛矿 TiO₂。这一结果与 XRD 结果吻合较好。

3.3. 电镜分析

利用扫描电镜和透射电镜对所得样品的形貌进行了分析，如图 3。图 3a 为扫描电镜测试所得产物的微观形貌图，由图可知，所得样品为呈现条柱状的均匀颗粒，颗粒大小在几十纳米左右，颗粒较小。图 3b

为透射电镜测试所得产物的微观形貌图。从图中可以观察到，所得产物为尺寸较为均一的板钛矿 TiO_2 纳米片，长约 60~80 nm，宽约 20~30 nm。

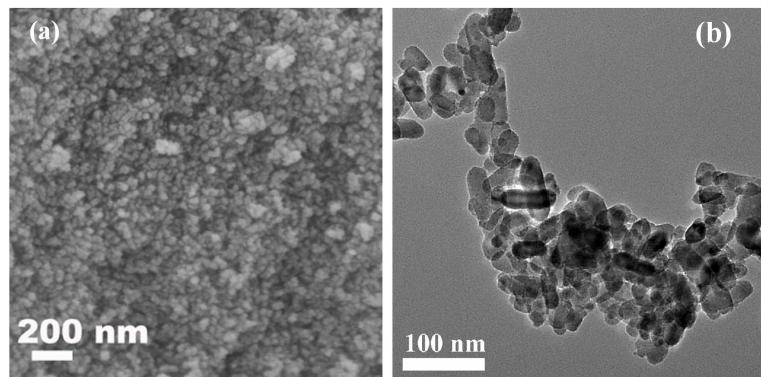


Figure 3. SEM and TEM images of the as-synthesized sample
图 3. 所得样品的 SEM 图(a)和 TEM 图(b)

3.4. BET 分析

对于光催化材料，比表面积是评价其光催化性能强弱的重要指标之一，比表面积越大，光催化材料吸附反应物能力就越强，单位面积上的活性点也就越多，发生反应的几率也随之增大，从而越有利于提高光催化效率。

利用比表面积及孔径分析仪测试了所得产物的比表面积及孔径大小。得到了产物的吸附等温线和孔径分布曲线，如图 4。由图可知，所得曲线是 IUPAC 分类中的 IV 型，H1 滞后环，表明产物为介孔材料。所得产物的比表面积为 $44.21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，平均孔径大小为 $29.49 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

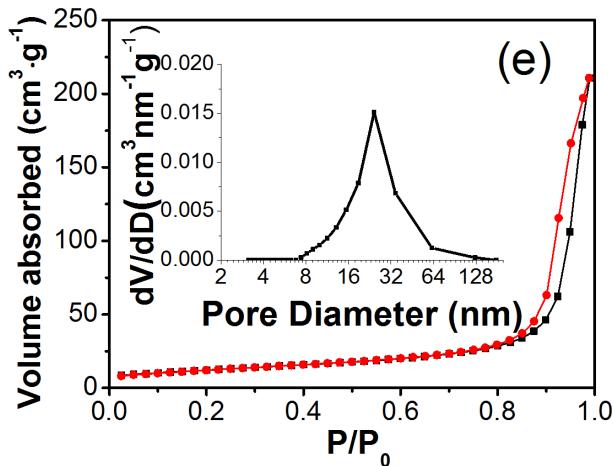


Figure 4. Nitrogen adsorption-desorption pattern of as-synthesized sample and the pore size distribution calculated from the N₂-desorption branch (inset)

图 4. 所得样品的 N₂ 吸附-脱附曲线及孔径分布图

3.5. 光催化性能分析

在紫外光照射下光催化降解 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝溶液，在相同条件下，分别测试了所得产物与商业级 TiO_2 (P25) 的光催化降解效率，如图 5。由图 5a 可知，暗反应 30 min 后，二者对亚甲基蓝的脱色率均低于 10%。紫外光照 40 min 后，所得产物对亚甲基蓝的脱色率为 94.50%，P25 对亚甲基蓝的脱色率为 86.70%，

相同时间内所得产物对亚甲基蓝的脱色率高于 P25，说明所得产物光催化活性优于商业级 TiO_2 (P25)。

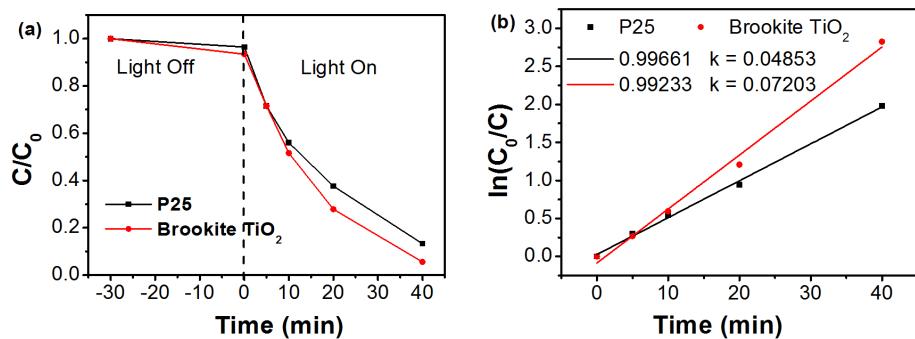


Figure 5. Photocatalytic degradation of MB under UV light irradiation of the as-synthesized brookite TiO_2

图 5. 所得产物的光降解曲线图

所得板钛矿 TiO_2 光催化降解亚甲基蓝的动力学过程可以用 Langmuir-Hinshelwood 模型来解释：

$$\ln(C_0/C) = kt$$

式中， k 为一级反应的表观速率常数， t 为反应时间， C_0 和 C 分别为亚甲基蓝溶液的初始反应浓度和残留浓度。

图 5b 为所得样品和 P25 的光催化降解动力学曲线图。由图可知，所得样品和 P25 的反应速率常数分别为 0.07203 和 0.04853，即所得产物的光催化降解反应速率高于相应的 P25。

根据文献[23] [24] [25]可知，二氧化钛的光催化活性与其粒径大小和比表面积有关。粒径越小、比表面积越大，催化剂的活性越高。然而，本实验中，所得板钛矿 TiO_2 颗粒尺寸(纳米片，长约 60~80 nm，宽约 20~30 nm)大于相应的商业级 P25 (平均粒径为 25 nm)，且其比表面积($44.21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)小于相应的 P25 (约为 $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)，而其光催化活性却明显优于相应的商业级，表明板钛矿 TiO_2 是一种光催化性能非常好的材料，在光催化应用方面具有很大的潜力。

4. 结论

以 TiCl_4 、尿素和乳酸钠为反应源，在水热条件下合成了单一相板钛矿 TiO_2 。X 射线衍射、拉曼光谱和电镜分析结果表明，所得样品为单一相板钛矿 TiO_2 纳米片，长 60~80 nm、宽约 20~30 nm。BET 分析结果表明，所得样品为介孔材料，比表面积约 $44.21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，平均孔径大小为 $29.49 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。光催化测试结果显示，所得样品具有较高的光催化活性，在紫外灯照射 40 min 后，对亚甲基蓝溶液($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的脱色率高达为 94.50%，优于相应的商业级 P25 (86.70%)。

参考文献

- [1] Kapilashrami, M., Zhang, Y.F., Liu, Y.S., et al. (2014) Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO_2 Nanomaterials for Renewable Energy Applications. *Chemical Review*, **114**, 9662-9707. <https://doi.org/10.1021/cr5000893>
- [2] Daghbir, R., Drogui, P. and Robert, D. (2013) Modified TiO_2 for Environmental Photocatalytic Applications: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**, 3581-3599. <https://doi.org/10.1021/ie303468t>
- [3] Silija, P., Yaakob, Z., Suraja, V., et al. (2012) An Enthusiastic Glance in to the Visible Responsive Photocatalysts for Energy Production and Pollutant Removal, with Special Emphasis on Titania. *International Journal of Photoenergy*, **1110-662X**, 90-99.
- [4] The, C.M. and Mohamed, A.R. (2011) Roles of Titanium Dioxide and Ion-Doped Titanium Dioxide on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants (Phenolic Compounds and Dyes) in Aqueous Solutions: A Review. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 1648-1660. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.181>

- [5] Wu, Z.B., Sheng, Z.Y., Liu, Y., et al. (2009) Characterization and Activity of Pd-Modified TiO₂ Catalysts for Photocatalytic Oxidation of NO in Gas Phase. *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 542-548. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.028>
- [6] Laufs, S., Burgeth, G., Duttlinger, W., et al. (2010) Conversion of Nitrogen Oxides on Commercial Photocatalytic Dispersion Paints. *Atmospheric Environment*, **44**, 2341-2349. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.038>
- [7] Bokhimi, X., Morales, A., Aguilar, M., et al. (2001) Local Order in Titania Polymorphs. *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, 1279-1287. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00063-5](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00063-5)
- [8] Di Paola, A., Bellardita, M. and Palmisano, L. (2013) Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. *Catalysts*, **3**, 36-73. <https://doi.org/10.3390/catal3010036>
- [9] Gong, X.Q. (2007) First-Principles Study of the Structures and Energetics of Stoichiometric Brookite TiO₂ Surfaces. *Physical Review B*, **76**, 235307-235317. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.235307>
- [10] Di Paola, A., Addamo, M., Bellardita, M., et al. (2007) Preparation of Photocatalytic Brookite Thin Films. *Thin Solid Films*, **515**, 3527-3529. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.10.114>
- [11] Zheng, Y.Q., Shi, E.W., Cui, S.X., et al. (2000) Hydrothermal Preparation of Nanosized Brookite Powders. *Journal of the American Chemical Society*, **83**, 2634-2636.
- [12] Morishima, Y., Kobayashi, M., Petrykin, V., et al. (2009) Hydrothermal Synthesis of Brookite Type TiO₂ Photocatalysts Using a Water-Soluble Ti-Complex Coordinated by Ethylenediaminetetraacetic Acid. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **117**, 320-325. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.117.320>
- [13] Lin, H.F., Li, L.P., Zhao, M.L., et al. (2012) Synthesis of High-Quality Brookite TiO₂ Single-Crystalline Nanosheets with Specific Facets Exposed: Tuning Catalysts from Inert to Highly Reactive. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 8328-8331. <https://doi.org/10.1021/ja3014049>
- [14] Zhao, M., Xu, H., Chen, H.R., et al. (2015) Photocatalytic Reactivity of {121} and {211} Facets of Brookite TiO₂ Crystals. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 2331-2337. <https://doi.org/10.1039/C4TA06087C>
- [15] Zhao, B., Chen, F., Huang, Q.W., et al. (2009) Brookite TiO₂ Nanoflowers. *Chemical Communication*, **0**, 5115-5117. <https://doi.org/10.1039/b909883f>
- [16] Arter, Ü.O.A. and Tepehan, F.Z. (2011) Controlling the Particle Size of Nanobrookite TiO₂ Thin Films. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 8262-8267.
- [17] Xie, J.M., Lü, X.M., Liu, J., et al. (2009) Brookite Titania Photocatalytic Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. *Pure and Applied Chemistry*, **81**, 2407-2415.
- [18] Hu, W.B., Li, L.P., Li, G.S., et al. (2009) High-Quality Brookite TiO₂ Flowers: Synthesis, Characterization, and Dielectric Performance. *Crystal Growth and Design*, **9**, 3676-3682.
- [19] Zhao, B., Lin, L. and He, D.N. (2013) Phase and Morphological Transitions of Titania/Titanate Nanostructures from an Acid to an Alkali Hydrothermal Environment. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 1659-1668.
- [20] Tompsett, G.A., Bowmaker, G.A., Cooney, R.P., et al. (1995) The Raman Spectrum of Brookite, TiO₂ (Pbca, 2 = 8). *Journal of Raman Spectroscopy*, **26**, 57-62.
- [21] Bettinelli, M., Dallacasa, V., Falcomer, D., et al. (2007) Photocatalytic Activity of TiO₂ Doped with Boron and Vanadium. *Journal of Hazardous Materials*, **146**, 529-534.
- [22] Iliev, M.N., Hadjiev, V.G. and Litvinchuk, A.P. (2013) Raman and Infrared Spectra of Brookite (TiO₂): Experiment and Theory. *Vibrational Spectroscopy*, **64**, 148-152.
- [23] 孙奉玉, 吴鸣, 李文. 二氧化钛的尺寸与光催化活性的关系[J]. 催化学报, 1998(19): 229-233.
- [24] Cernuto, G., Masciocchi, N., Cervellino, A., et al. (2011) Size and Shape Dependence of the Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanocrystals: A Total Scattering Debye Function Study. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 3114-3119.
- [25] 唐玉朝, 李薇, 胡春, 等. TiO₂形态结构与光催化活性关系的研究[J]. 化学进展, 2003(15): 379-384.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>

下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2161-086X，即可查询

2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>

左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：nat@hanspub.org