

Effect of Preparation Methods on Morphology and Photocatalytic Properties of Nano TiO₂

Weiwei Pan¹, Lin Xu², Shihua Liu¹, Qiusong Chen¹

¹School of Physics and Electronic Science, Guizhou Education University, Guiyang Guizhou

²Guizhou Key Laboratory of Nanometer Materials Simulation and Calculation, Guizhou Education University, Guiyang Guizhou

Email: panweiwei27@163.com

Received: May 11th, 2018; accepted: May 25th, 2018; published: Jun. 5th, 2018

Abstract

Among all kinds of semiconductor photocatalysts, titanium dioxide (TiO₂) has become the focus of research because of its strong redox ability, innocuity, high biodegradation rate, good chemical and thermal stability. Nano-scale TiO₂ can be easily obtained by chemical preparation method. In this paper, the nano-scale morphology TiO₂ synthesized under different experimental methods is briefly described, and the effect of crystal structure and morphology of TiO₂ on its photocatalytic properties is emphasized.

Keywords

Nano TiO₂, Crystal Structure, Morphology, Photocatalytic Properties

制备方法对纳米TiO₂形貌和光催化性质的影响

潘伟伟¹, 徐林², 刘世华¹, 陈秋松¹

¹贵州师范学院物理与电子科学学院, 贵州 贵阳

²贵州省纳米材料模拟与计算重点实验室, 贵州 贵阳

Email: panweiwei27@163.com

收稿日期: 2018年5月11日; 录用日期: 2018年5月25日; 发布日期: 2018年6月5日

摘要

在各种半导体光催化剂中, 二氧化钛(TiO₂)因其强的氧化还原能力、无毒无害、较高的生物降解速度、

良好的化学和热稳定性等优点而成为研究的重点。化学类制备方法易于得到纳米级TiO₂，本文简述了不同实验方法下合成纳米级形貌的TiO₂，重点阐述了TiO₂的晶体结构和形貌对其光催化性质的影响。

关键词

纳米TiO₂，晶体结构，形貌，光催化性质

Copyright © 2018 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

1. 引言

最近几十年来，工业快速发展造成的环境污染不可忽视。表面活性剂、杀虫剂、个人护理用品、药物、化工原料等随意排放在水中，这些污染物在地表水、地下水、污水和饮用水中被检测出来，严重危害了人们的身体健康。利用光催化降解有机污染物是解决水污染的有效途径之一，光催化剂因而成为研究者关注的焦点。TiO₂以其氧化还原能力强、化学稳定性好、导带价带电位合适、无二次污染和成本低廉等特点成为一种最具潜力的光催化剂[1]。大量的实验结果表明，TiO₂的晶体结构和形貌对光催化性质影响较大，而晶体结构和形貌主要取决于制备方法[2]。目前，制备TiO₂的实验方法主要分为两类：物理法和化学法。物理法制备的TiO₂存在颗粒尺寸大、易团聚、形貌不好控制等缺点，因此纳米级TiO₂一般使用化学法进行制备。本文综述了多种制备纳米TiO₂的实验方法，重点阐明制备方法对TiO₂晶体结构、形貌和光催化性质的影响。

2. 制备方法对纳米TiO₂晶体结构、形貌和光催化的影响

TiO₂有三种矿物结构：锐钛矿、金红石、板钛矿，三者对应的禁带宽度分别为3.2 eV、3.02 eV、2.96 eV。锐钛矿和板钛矿在低温下形成，晶体结构不稳定；金红石在高温下形成，是三种晶相中最稳定的。通过适当调控制备方法中的反应条件，可以得到不同的纳米级形貌，例如：纳米粉末、纳米颗粒、纳米纤维、纳米棒、纳米管、纳米花、纳米簇、多孔介质结构等。晶体结构和形貌能有效影响纳米TiO₂的光催化活性。目前，用来制备纳米TiO₂的化学实验方法有：溶胶-溶胶法、微乳液法、水热法、均相沉淀法、沉淀-胶溶法、溶胶热法、静电纺丝法、模板辅助溶剂法、超声法、微波法等。

2.1. TiO₂纳米颗粒、纳米粉末

化学类的实验方法最容易合成的是纳米粉末或纳米颗粒状的形貌，纳米颗粒的形状可以是规则的，也可以是不规则的。多种实验方法可以合成TiO₂纳米颗粒或粉末。溶胶-凝胶法因操作简单、反应条件易控、颗粒尺寸分布窄等优点被广泛用于制备纳米TiO₂纳米颗粒。前驱体在低温下(450℃~500℃)煅烧容易形成锐钛矿相，XRD谱图在 $2\theta = 25.3^\circ$ 对应于锐钛矿相的主特征峰(101) [3]。经退火处理后的TiO₂纳米颗粒尺寸较大，颗粒粒径约为40~100 nm，有一定程度的团聚，形貌见图1所示。通过调控反应条件得到具有介孔形貌的TiO₂纳米颗粒[4]，样品表面和内部呈现蜂窝状结构，见图1所示，多级化形貌有利于提高光催化性质。溶胶-凝胶法中的反应时间会影响TiO₂纳米颗粒的光催化性质，文献[5]研究了溶剂、催化剂、溶液pH值、陈化时间对TiO₂纳米颗粒光催化性质的影响。锐钛矿型TiO₂纳米颗粒对亚甲基蓝的降解率随光照时间的增加而增加[6]，在120 min时降解率达到最大， $\eta = 86.5\%$ ，对罗丹明B的降解率

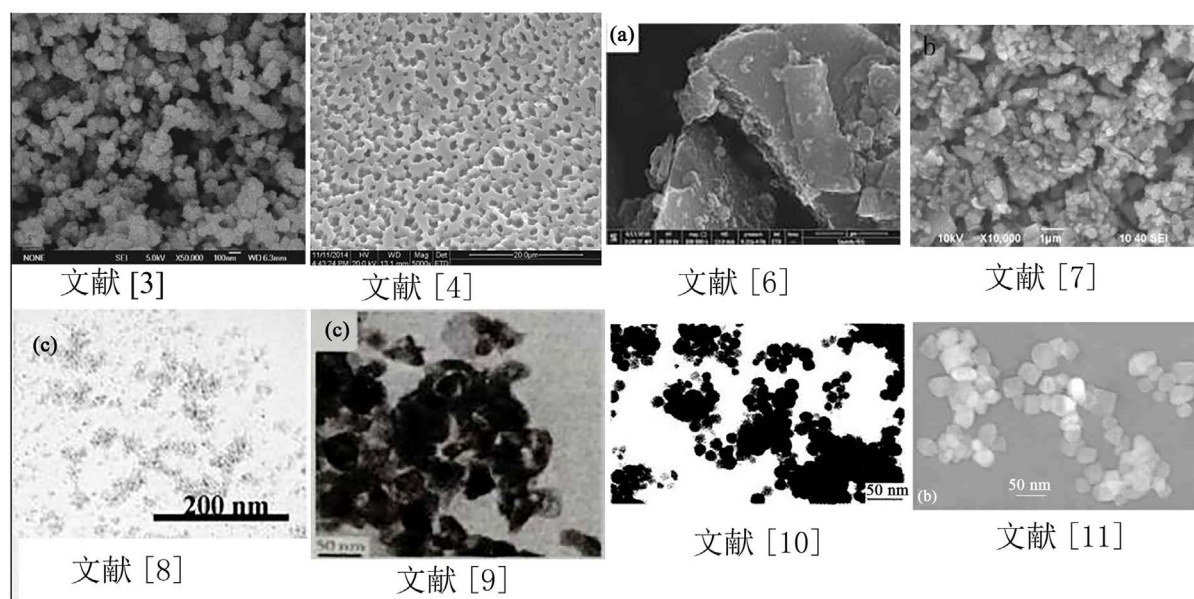


Figure 1. Morphology of nano-sized TiO_2 (SEM or TEM images) for references [3]-[11]
图 1. 文献[3]-[11]纳米 TiO_2 的形貌(SEM 或 TEM)

为 90.1% [7], 两者的形貌见如图 1 所示, 一个是块状[6], 一个粉末状[7]。用改良的溶胶 - 凝胶法在低温下(140℃~200℃)制备了棕色纳米 TiO_2 粉末[8], 去掉了陈化和高温高压处理, 简化了制备步骤。结果显示 180℃下的 TiO_2 纳米粒子具有锐钛矿型结构, 形貌为均匀分布的球形颗粒, 颗粒尺寸约为 5 nm (见图 1); 禁带宽度降至 1.84 eV, 在紫外 - 可见光区有较强的吸收。 TiO_2 纳米粒子能高效降解亚甲基蓝溶液, 光照 1h 后的降解率达到 99.33%, 优良的光催化性质来自样品晶格内存在高浓度的氧空位。

用微乳液法制备了 TiO_2 纳米颗粒[9], 详细研究了反应条件对 TiO_2 纳米颗粒粒径的影响, 实验中合成的 TiO_2 粉体颗粒均匀分布, 粒径约为 25 nm, 粒度均匀(见图 1)。文献[10]研究了煅烧温度对 TiO_2 纳米粉末晶体结构的影响, 低温下(600℃)煅烧的样品主相为锐钛矿, 高温下(700℃~800℃)晶体结构向金红石相转变, 样品为金红石和锐钛矿相的混晶相。样品形貌为规则的圆形, 颗粒分布均匀, 粒径范围在 20~60 nm 之间(见图 1)。用水热法合成了锐钛矿相的 TiO_2 纳米颗粒[11], 颗粒形貌不规则(见图 1), 通过调控反应条件(如: 反应体系 pH 值、反应时间、硫酸钛浓度)可以控制 TiO_2 晶粒尺寸。

用均相沉淀法制备了金红石型 TiO_2 [12], 样品呈现出不规则的球形和椭球形形貌, 形貌见图 2 所示。经高温处理后样品发生团聚, 颗粒尺寸变大, 在 900℃下的平均粒径约为 60 nm。从紫外吸收光谱看出, TiO_2 纳米颗粒在紫外区有强的光吸收, 对应的波长约为 340 nm。用沉淀 - 胶溶法在 70℃下制备了金红石相 TiO_2 纳米颗粒[13], 样品形貌为类球形, 颗粒粒径约为 20 nm, 颗粒分布均匀(见图 2)。从紫外 - 可见光漫反射谱计算 TiO_2 纳米颗粒禁带宽度, $E_g = 2.95$ eV, 这个值低于金红石型 TiO_2 的标准值 $E_g = 3.0$ eV。不经过高温退火处理的纳米颗粒分布均匀, 没有团聚效应, 可与罗丹明 B 发生充分接触。用溶剂热法制备了板钛矿型 TiO_2 纳米颗粒[14], 形貌为类似圆球状(见图 2), 外表面相对粗糙且疏松, 颗粒直径约为 20~40 nm。以亚甲基蓝溶液为目标降解物, 研究了溶剂热温度和保温时间对 TiO_2 纳米颗粒光催化性质的影响。结果表明, 溶剂热温度为 180℃、保温时间为 2 h 得到的 TiO_2 有最高的脱色率 95.8%, 好的光催化性质主要归因于样品的强吸附力。静电纺丝法制备了多孔结构花菜状 TiO_2 纳米粉末[15], 样品为锐钛矿结构, 纳米颗粒表面粗糙且有大量孔洞结构(见图 2), 多级化的形貌有利于提高光催化性质。样品对亚甲基蓝溶液的最大降解率达到 93.9%。

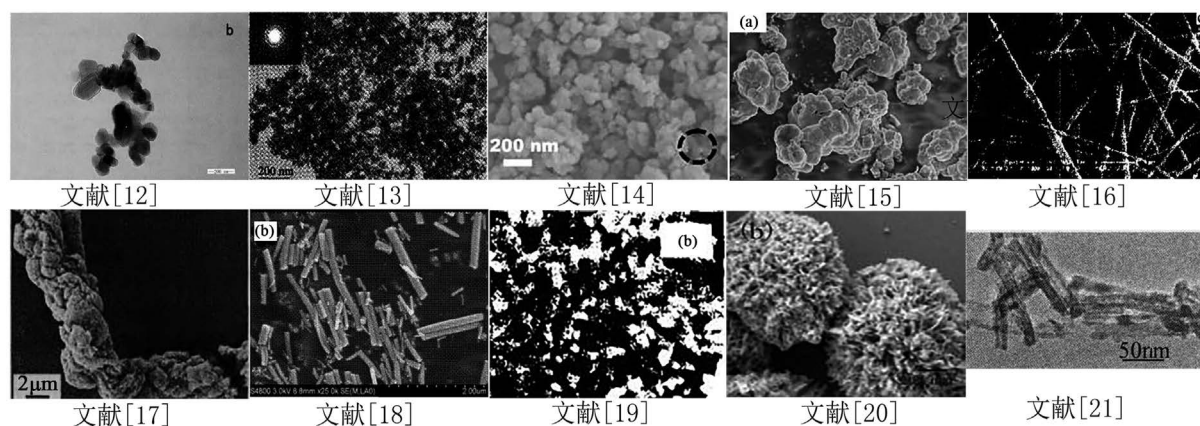


Figure 2. Morphology of nano-sized TiO_2 (SEM or TEM images) for references [12]-[21]

图 2. 文献[12]-[21]纳米 TiO_2 的形貌(SEM 或 TEM)

2.2. TiO_2 纳米纤维

以钛酸正丁酯、PVP 为原料用静电纺丝法制备了 TiO_2 纳米纤维[16], 纤维表面光滑(见图 2), 直径约为 200 nm。以罗丹明 B 为降解物研究煅烧温度对 TiO_2 纳米纤维光催化活性的影响, 当降解 120 min 后, 500℃和 600℃的 TiO_2 的降解率达到 98%; 700℃下的 TiO_2 的降解率为 90%, 低于前面的两个样品。从 XRD 结果发现, 500℃的样品主要是锐钛矿; 600℃的样品是锐钛矿和金红石的混晶结构, 并且以锐钛矿为主; 700℃的样品转变成了金红石。这个结果说明锐钛矿相、锐钛矿和金红石混晶相的 TiO_2 对罗丹明 B 有较高的光催化活性。用模板辅助溶剂热法制备了较粗的 TiO_2 纳米纤维(锐钛矿相) [17], 纤维具有棉花状结构(见图 2), 表面有褶皱, 外壁沉积小尺寸 TiO_2 颗粒, 多级化的形貌能有效吸收光, 达到提高样品光催化性质的目的。前驱液 pH 值能明显影响样品对亚甲基蓝溶液的光催化性质, pH 值越高, 样品的光催化活性越好。

2.3. TiO_2 纳米棒

用静电纺丝法、超声法合成了 TiO_2 纳米棒。静电纺丝法制备的 TiO_2 短纳米棒降解亚甲基蓝溶液, 降解率为 89.8%, 这个值高于 TiO_2 P25 的光降解率[18]。光催化剂循环使用 6 次后的降解率保持在 75% 左右, 说明样品具有良好的重复稳定性。 TiO_2 短纳米棒优良的光催化活性主要来自以下两个方面: 一是样品是单相锐钛矿结构; 二是短纳米棒表面粗糙且有孔洞结构(见图 2), 纳米棒是由 TiO_2 纳米颗粒累积而成, 这样的形貌增大了亚甲基蓝和 TiO_2 的接触面积, 提高了光催化活性。超声法制备的 TiO_2 纳米棒在 700℃煅烧后晶体结构为金红石相[19], 降解活性艳红的降解率为 98.94%。 TiO_2 纳米棒的直径为 30 nm, 长度约为 200 nm, 在高温下煅烧后形貌保持不变(见图 2)。

2.4. TiO_2 纳米花

以钛酸四丁酯和醋酸为原料用水热法制备了 TiO_2 纳米花[20], 形貌完整、均匀, 无团聚现象(见图 2), 花半径约为 500 nm; 样品的主相为锐钛矿。以甲基橙溶液来研究 TiO_2 纳米花的光催化活性, 降解率为 97%。优良的光催化性质主要来自纳米花形貌, 花状结构具有大的比表面积, 使 TiO_2 和甲基橙溶液充分接触, 提高了催化剂的降解率。

2.5. TiO_2 纳米管

以自制的 TiO_2 纳米粉体为前驱物采用微波法制备了 TiO_2 纳米管[21], 管的长度约为 120 nm, 直径约

为 20 nm (见图 2), 样品为锐钛矿相。样品对次甲基蓝的降解率约为 70%, 从 $\ln C/C_0 - t$ 曲线算出的反应速率常数为 0.4574 min^{-1} , 表明 TiO_2 纳米管具有较好的光催化性质。

2.6. TiO_2 纳米团簇

在纳米光催化材料中, 原子团簇在提高光催化性能上有独特优势。林景诚等人利用沉淀 - 胶溶法合成了超小 TiO_2 纳米簇[22], 为锐钛矿型结构。TEM 结果显示这些超小粒子粒径在 2 nm 左右, Ti、O 原子可以按照晶体周期性排列成有序结构, 这种结构带来的巨大比表面积能提高 TiO_2 的光催化活性。由紫外 - 可见吸收光谱图可知, TiO_2 纳米簇在 235~340 nm 波长范围有强光吸收带, 通过 Tauc 公式 $((ah\nu)^2 = k(h\nu - E_g))$ 计算的光学带隙 $E_g = 3.57 \text{ eV}$, 表现出明显的量子化效应。用 TiO_2 纳米簇降解重铬酸钾溶液, 在 30 min 内使溶液里的 Cr^{6+} 浓度降为 0, 降解率达到 99.8%。

3. 讨论晶体结构和形貌对纳米 TiO_2 光催化性质的影响

表 1 中总结了不同制备方法得到的纳米 TiO_2 的晶体结构和形貌对其光催化性质的影响, 从表中可以看出, 两者对光催化的影响相辅相成。利用不同的实验方法可以得到锐钛矿型、板钛矿型、金红石型、锐钛矿和金红石混晶型 TiO_2 , 这几种晶体结构都有较好的光催化性质。通过对比样品的不同形貌发现, 样品尺寸越小, 表面积越大, 光催化性质会越好。如果样品有特殊形貌(如纳米花、花菜状的纳米颗粒等), 多级化的表面或结构增大了 TiO_2 和降解物之间的接触面积, 同样会提高光催化性质。在研究光催化性质时, 用来模拟污染物的溶液有: 亚甲基蓝、罗丹明 B、甲基橙、活性艳红、重铬酸钾等。实际污染物中的成分会很复杂, 不只包含一种成分, 需要研究 TiO_2 对不同污染物的光催化性质。对比表 1 中降解率可以看出, 不同实验条件下制备的 TiO_2 的降解率在 70%以上, 平均值约为 94%, 有两个 TiO_2 样品的降解率达到了 99%。通过调控实验条件, 可以控制 TiO_2 的晶体结构和形貌, 进而影响它的光催化性质。

Table 1. Effect of crystal structure and morphology on photocatalytic properties of nano-sized TiO_2 under different preparation methods

表 1. 不同制备方法下的晶体结构和形貌对纳米 TiO_2 光催化性质的影响

制备方法	形貌	晶体结构	催化对象	降解率	文献
溶胶 - 凝胶法	纳米颗粒	锐钛矿	亚甲基蓝	86.5%	[6]
	纳米颗粒	锐钛矿	罗丹明 B	90.1%	[7]
	纳米颗粒	锐钛矿	亚甲基蓝	99.33%	[8]
均相沉淀法	纳米颗粒	金红石			[12]
沉淀 - 胶溶法	纳米颗粒	金红石	罗丹明 B		[13]
溶剂热法	纳米颗粒	板钛矿	亚甲基蓝	95.8%	[14]
静电纺丝法	纳米颗粒	锐钛矿	亚甲基蓝	93.9%	[15]
静电纺丝法	纳米纤维	锐钛矿(锐钛矿和金红石混晶)	罗丹明 B	98%	[16]
模板辅助溶剂热法	纳米纤维	锐钛矿	亚甲基蓝		[17]
静电纺丝法	短纳米棒	锐钛矿	亚甲基蓝	89.8%	[18]
超声法	纳米棒	金红石	活性艳红	98.94%	[19]
水热法	纳米花	锐钛矿	甲基橙	97%	[20]
微波法	纳米管	锐钛矿	次甲基蓝	70%	[21]
沉淀-胶溶法	纳米团簇	锐钛矿	重铬酸钾	99.8%	[22]

4. 结论

TiO₂ 是一种重要的半导体光催化剂, 具有稳定的物理、化学性质, 能降解多种污染物, 在环境保护领域受到越来越多的关注。TiO₂ 的晶体结构和形貌能有效影响它的光催化性质, 而制备方法又能有效影响 TiO₂ 的晶体结构和形貌, 本文总结了不同实验方法合成的形貌, 如纳米颗粒、纳米纤维、纳米棒、纳米管、纳米花、纳米团簇等, 讨论了纳米级 TiO₂ 的晶体结构和形貌对光催化性质的影响。把 TiO₂ 的尺寸降到纳米级是提高光催化活性的方式之一, 有些实验方法制备 TiO₂ 存在局限性, 比如: 样品合成效率较低、颗粒尺寸分布不均匀、形貌不易控制等。为制备出在可见光区光催化性能良好的 TiO₂, 需要进一步的研究, 可以对 TiO₂ 进行改性, 常用的改性包括非金属掺杂、金属掺杂、贵金属掺杂、半导体复合、染料敏化等。为解决光催化剂 TiO₂ 在液体中难回收的问题, 未来的发展方向为 TiO₂ 和磁性材料复合, 让复合材料具有室温磁性, 将有利于 TiO₂ 的回收利用。

基金项目

贵州省科技厅自然科学研究项目(黔科合 J 字[2014]2143, [2017]1137)。

参考文献

- [1] Mital, G.S. and Manoj, T. (2011) A Review of TiO₂ Nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, **56**, 1639-1657. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>
- [2] Akpan, U.G. and Hameed, B.H. (2010) The Advancements in Sol-Gel Method of Doped-TiO₂ Photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, **375**, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.023>
- [3] 王勇. 纳米 TiO₂ 的制备工艺研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(4): 199-201.
- [4] 乔仁静, 许琦, 唐喆, 韩粉女[J]. 溶胶-凝胶法制备介孔 TiO₂ 及其表征[J]. 化工新型材料, 2016, 44(4): 187-189.
- [5] 付丹. 纳米 TiO₂ 光催化剂制备工艺条件研究[J]. 四川化工, 2016, 19(1): 1-3.
- [6] 朱晓东, 易倩, 文桂岚, 王尘茜, 雷佳浩, 冯威. 锐钛矿型纳米 TiO₂ 的制备表征及光催化研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(6): 169-171.
- [7] 杜锦阁, 姚朝宗. 纳米二氧化钛的制备及其光催化性能[J]. 化学研究, 2012, 23(4): 78-80.
- [8] Wang, T., Li, W.W., Xu, D.D., Wu, X.M., Cao, L.W. and Meng, J.X. (2017) Strong Visible Absorption and Excellent Photocatalytic Performance of Brown TiO₂ Nanoparticles Synthesized Using One-Step Low-Temperature Process. *Chinese Journal of Catalysis*, **38**, 1184-1195. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62855-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62855-9)
- [9] 凡广生, 孙学习, 张兵兵, 李俊峰. 微乳液法制备 TiO₂ 粉末的研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(5): 130-132.
- [10] 张兵兵, 李俊峰. 微乳法制备纳米二氧化钛及结构表征[J]. 广州化工, 2013, 41(23): 69-70.
- [11] 朱地, 刘冉冉, 李海龙, 陈涛, 田文字, 孙茂, 黎春, 刘春立. 水热法制备不同晶粒尺寸的纳米二氧化钛[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2010, 46(4): 525-530.
- [12] 桑俊, 陈芮. 纳米 TiO₂ 的制备及其表征[J]. 云南师范大学学报(自然科学版), 2014, 34(5): 63-67.
- [13] 曲长江, 付乌有, 杨海滨. 金红石型纳米 TiO₂ 的颗粒的制备及其光催化性质[J]. 吉林大学学报(理学版), 2009, 47(4): 811-814.
- [14] 邹云玲, 晏杲, 谢耀, 王小艺, 张高尚. 溶剂热法制备板钛矿型 TiO₂ [J]. 化学研究与应用, 2018, 30(1): 80-87.
- [15] 杨国英, 陈震, 陈日耀. 多孔结构 TiO₂ 的静电纺丝制备及光催化性能分析[J]. 化工新型材料, 2015, 43(5): 218-220.
- [16] 李跃军, 曹铁平. 二氧化钛纳米纤维的制备及光催化性质研究[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2010, 34(2): 199-202.
- [17] 苏碧桃, 李建娇, 莘俊莲, 邵克让. 前驱液 pH 对 TiO₂ 多级结构纳米纤维材料光催化性能的影响[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2015, 51(3): 54-58.
- [18] 杨国英, 张洪. TiO₂ 短纳米棒的静电纺丝制备及其光催化性能[J]. 泉州师范学院学报, 2017, 35(6): 53-57.
- [19] 夏晓红, 罗永松, 梁英, 贾志杰. 超声法制备 TiO₂ 纳米棒及其光催化性质的研究[J]. 电子元件与材料, 2007,

26(1): 20-22.

- [20] 汪鹏生, 李德权, 李洋. 水热法合成 TiO_2 纳米花及其性能[J]. 阜阳师范学院学报(自然科学版), 2017, 34(4): 26-28.
- [21] 景志红, 凌宝萍, 孙敏, 王卫华, 刘凌君, 刘西成. 学科前沿知识在无机化学实验中的运用——微波法制备 TiO_2 纳米管及其光催化性质[J]. 曲阜师范大学学报, 2013, 39(4): 199-121.
- [22] 林景诚, 唐笑, 楚婉怡. 液相合成超小 TiO_2 的纳米簇及其光催化性质[J]. 无机材料学报, 2017, 32(8): 863-869.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 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: ms@hanspub.org