

板钛矿/锐钛矿混晶TiO₂的制备及光催化性能

田迎澳, 郭玲珏, 闫慧峰, 曾煜辰, 邹云玲*

中国民航大学理学院, 天津
Email: *zouyunling1999@126.com

收稿日期: 2021年2月25日; 录用日期: 2021年3月25日; 发布日期: 2021年3月31日

摘要

以四氯化钛(TiCl₄)钛源, 采用水热法制备了具有优异光催化性能的板钛矿/锐钛矿混晶TiO₂。利用X射线衍射、拉曼光谱、透射电镜、比表面积分析、紫外漫反射光谱等测试手段对所得样品进行了表征。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, 所得样品为混晶纳米TiO₂, 由锐钛矿纳米颗粒和板钛矿纳米棒组成, 其比表面积为78.72 m²·g⁻¹, 孔体积0.439 cm³·g⁻¹, 平均孔径为22.32 nm, 禁带宽度值为3.287 eV。混晶纳米TiO₂展示了非常高的光催化活性, 在紫外灯照射60 min后, 对亚甲基蓝溶液的降解率高达99.0%。混晶纳米TiO₂的高光催化活性不仅得益于其较大的比表面积, 还源于板钛矿与锐钛矿结构间存在一定协同效应, 后者为光生电子在不同相结构间的转移提供了便利, 进而抑制了光生电子-空穴的复合。

关键词

TiO₂, 板钛矿, 锐钛矿, 水热法, 光催化

Synthesis and Photocatalytic Property of Brookite/Anatase TiO₂ Mix-Phases of Titanium Di-Oxide

Yingao Tian, Lingjue Guo, Huifeng Yan, Yuchen Zeng, Yunling Zou*

College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin
Email: *zouyunling1999@126.com

Received: Feb. 25th, 2021; accepted: Mar. 25th, 2021; published: Mar. 31st, 2021

Abstract

In this paper, brookite/anatase TiO₂ mixtures with excellent photocatalytic property were syn-

*通讯作者。

文章引用: 田迎澳, 郭玲珏, 闫慧峰, 曾煜辰, 邹云玲. 板钛矿/锐钛矿混晶 TiO₂ 的制备及光催化性能[J]. 纳米技术, 2021, 11(2): 9-18. DOI: 10.12677/nanotechnology.2021.112002

thesized via hydrothermal method. X-ray powder diffraction (XRD), Raman spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), Brunauer Emmett and Teller (BET) surface area analysis and ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy were used to characterize the sample. The photocatalytic activity of brookite/anatase mixtures was evaluated by photodegradation of methylene blue (MB) under ultraviolet light irradiation. Experimental results showed that the obtained sample was the mixed crystal TiO_2 , which consisted of brookite nanorods and anatase nanoparticles. The specific surface area is $78.72 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, the pore volume is $0.439 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, and the average pore size is 22.32 nm. The band value of the brookite/anatase mixtures is 3.287 eV. The brookite/anatase mixtures showed very high photocatalytic activity and the photocatalytic degradation rate of MB solution reached to 99.0% after UV light illumination for 60 min. The higher photocatalytic activity can be attributable to not only its large specific surface area but also the synergistic effect between brookite and anatase TiO_2 phases, and the latter allowed an easier transfer of photogenerated electrons from one phase to another, consequently inhibiting the recombination of electrons and holes pairs.

Keywords

TiO_2 , Brookite, Anatase, Hydrothermal Method, Photocatalysis

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

纳米 TiO_2 具有独特的物理化学性质且稳定性好、无毒性、成本低, 在材料研究领域一直备受关注, 可用作光催化材料、光伏电池材料、抗菌材料、气敏材料等[1] [2] [3] [4]。作为研究最为广泛的光催化材料, 纳米 TiO_2 在去除有机气态污染物、污水处理、光解水制氢、光还原二氧化碳等方面展示了非常好的应用前景[5] [6] [7] [8] [9]。 TiO_2 在自然界中常见的晶型有三种: 金红石、锐钛矿和板钛矿。其中, 锐钛矿是光催化领域研究最多的晶型。锐钛矿 TiO_2 具有相对较高的光催化活性, 原因是在结晶过程中其晶粒通常具有较小的尺寸及较大的比表面积, 有利于光催化反应的进行, 且其表面有更多的空位和缺陷, 对 H_2O 、 O_2 及 OH^- 的能力吸附较强, 导致其光催化活性较高。板钛矿的结构与锐钛矿相近, 但因其单相结构制备困难而限制了性能的进一步开发[10] [11]。近年来, 随着 TiO_2 光催化材料合成技术的日益成熟, 板钛矿 TiO_2 因具有独特的八面体结构及链接方式而表现出更优异的物理化学性质, 尤其是在部分光催化反应中展示了优于锐钛矿的活性, 使其吸引了很多研究者的兴趣, 被认为是一种非常具有开发潜力的光催化材料[12] [13] [14] [15]。

二氧化钛的光催化活性与其物理化学性质有关, 如晶体结构、晶粒尺寸、微观形貌、比表面积和表面性质等[16] [17] [18]。晶粒尺寸对 TiO_2 的光催化活性有重要影响, 当晶粒尺寸减小到纳米尺度时, 会出现量子尺寸效应, 导致谱带蓝移, 光生电子和空穴的氧化还原能力增强, 因而 TiO_2 的光催化活性得以提高[17]。此外, 比表面积也是影响 TiO_2 光催化活性的重要因素之一, 因为比表面积的大小决定了 TiO_2 表面吸附能力的大小。比表面积越大, TiO_2 表面吸附能力越强, 单位面积上的活性点也就越多, 光催化反应越容易发生。因此, 通过调控晶体结构、晶粒尺寸、微观形貌、比表面积等因素可以获得具有更优性能的纳米 TiO_2 光催化材料。还有研究表明, 纳米 TiO_2 的不同晶型结构共存时, 会在晶体界面处产生一定的协同效应而表现出比单一晶型结构更优的光催化性能[19]-[24]。Jiao 等[21]利用水解法制备了板钛矿/锐钛矿混晶 TiO_2 , 并

通过甲基橙和 2,4-二氯苯酚的光催化降解实验评价了其光催化活性, 研究表明, 混晶 TiO_2 的光催化性能优于单一相结构的板钛矿或锐钛矿, 主要是因为板钛矿和锐钛矿晶体结构界面处形成了异质结, 为光生电子传输提供了便利通道, 实现了光生电子-空穴的有效分离。在关于金红石/锐钛矿混晶 TiO_2 的研究报道中也曾提到过类似的结论[20]。基于以上结论, 深入研究混晶 TiO_2 的光催化机理及影响因素, 对纳米 TiO_2 光催化活性的优化及应用开发提供了新途径。相比于金红石, 具有独特结构的板钛矿用于与锐钛矿混晶更具有开发潜力。然而, 有关板钛矿/锐钛矿混晶 TiO_2 的制备及性能研究仍相对较少。

本实验以 TiCl_4 为钛源, 添加一定量的尿素和乳酸钠, 在水热条件下制备了板钛矿/锐钛矿混晶 TiO_2 。借助于 X 射线衍射仪(XRD)、拉曼光谱(Raman)、透射电镜(TEM)、比表面分析仪(BET)、紫外漫反射光谱(UV-DRS)等对所得样品的结构、形貌及表面性质进行了表征, 并利用亚甲基蓝溶液的光催化降解对其光催化活性进行了评价。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

实验所用化学试剂均为分析纯, 四氯化钛(TiCl_4 , 德国默克公司)、尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 国药集团化学试剂有限公司)、乳酸钠($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$, 60%, 国药集团化学试剂有限公司)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 天津市科密欧化学试剂有限公司)、亚甲基蓝($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, 天津市科密欧化学试剂有限公司)。实验过程中所用的水均为自制蒸馏水。

2.2. 样品合成

本实验样品合成思路基于课题组前期的研究工作[25]。将盛有 60 mL 蒸馏水的烧杯置于冰浴中搅拌一定时间, 使蒸馏水温度尽量接近于 0°C 。然后, 在剧烈搅拌条件下, 将 1.65 mL TiCl_4 缓慢滴入上述冷却蒸馏水中, 得到透明的 TiCl_4 溶液。10 min 后, 依次加入 5.0 mL 乳酸钠和 8.0 g 尿素, 继续搅拌 30 min。搅拌结束后, 将上述反应液倒入 100 mL 不锈钢反应釜中, 密封, 放入红外干燥箱, 200°C 保持 12 h。反应结束, 待反应釜降至室温后, 倒出反应产物, 用蒸馏水离心洗涤, 8000 rpm, 待上层清液洗涤至中性后, 再用无水乙醇洗涤两次。将所得产物放入红外干燥箱, 80°C 过夜, 得到最终产物。

2.3. 样品表征

所得样品的物相和结构借助于 DX-2700BH 型粉末 X 射线衍射仪(中国, 丹东浩元仪器有限公司)进行了表征, 测试条件为: Cu 靶, 管电压 30 kV, 管电流 25 mA, $0.06^\circ/\text{s}$, 扫描范围: $20^\circ\sim 80^\circ$ 。利用 DXR 型显微拉曼光谱分析仪(美国, Thermo Fisher Scientific)进一步确认了样品的晶型结构, 测试条件为: 激光能量 1.0 mW, 激光波长 532 nm, 光阑 0.25 nm 针孔。采用 JEM-2100F 型透射电镜(TEM, 日本电子株式会社)对所得产物的微观形貌进行了观察, 加速电压为 200 kV。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, 预处理条件: 200°C 脱气 3 h。采用 UV-2600 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司)对样品进行了带隙结构分析, 通过 Tauc plot 法求得其禁带宽度值, 测试范围: 220~800 nm。

2.4. 光催化活性评价实验

利用亚甲基蓝溶液的光催化降解实验评价了所得样品的光催化活性。实验光源为带有 DT 365 nm 滤光片的 HXS-F/UV 300 型氙灯(北京纽比特科技有限公司)。反应器为自制双层石英玻璃反应器, 内体积为 100 mL, 上端开口, 光自上而下照射, 双层石英玻璃之间可进行水循环冷却。将 15 mg 光催化剂与 75 mL 浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液混合, 置于暗处, 电磁搅拌 30 min, 使催化剂与亚甲基蓝溶

液之间基本达到吸附平衡。开灯后,在不同时间间隔时,如0、5、10、20、40 min等,抽取一定量样品。高速离心处理(10,000 rpm, 10 min/次),使悬浮的光催化剂与亚甲基蓝溶液分析,取上层清液。借助于1240型紫外可见分光光度计(日本岛津公司)测试所得溶液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 为初始状态亚甲基蓝溶液的吸光度值, A 为光照一定时间后亚甲基蓝溶液的吸光度值。

3. 结果与讨论

3.1. 物相结构分析

利用XRD对实验所得样品进行了物相结构分析,如图1。通过与标准PDF卡片对比可知,所得样品出现的XRD衍射峰与板钛矿 TiO_2 的标准谱图(JCPDF No. 29-1360)基本一致,特别是在 $2\theta = 30.8^\circ$ 处出现了明显的板钛矿特征衍射峰(121),可判断所得产物主要为板钛矿 TiO_2 。然而,由于板钛矿和锐钛矿的XRD衍射峰重叠度非常高[10][26],且本实验所得产物的XRD衍射峰与锐钛矿 TiO_2 的标准谱图(JCPDF No. 21-1272)也能相对应,因此,需要进一步确定产物中是否含有锐钛矿。根据文献[27][28][29]可知,锐钛矿在 2θ 为 62.57° 和 75.0° 处存在与板钛矿不重叠的特征衍射峰,分别对应于锐钛矿的(204)和(215)晶面,可用来判定产物中是否存在锐钛矿。观察图1可知,本实验所得样品在 $2\theta = 62.5^\circ$ 和 75.0° 处出现了较弱的衍射峰,且不存在其他杂质峰,因此,可确定本实验所得样品中除了含有板钛矿,还包含锐钛矿,即产物为板钛矿/锐钛矿混晶 TiO_2 。

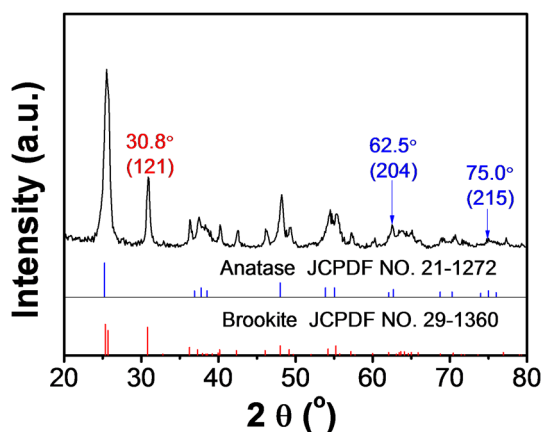


Figure 1. XRD patterns of the obtained sample

图1. 样品的XRD谱图

TiO_2 的三种晶型因结构差异而表现出不同的拉曼活性,因此可以通过拉曼光谱来进一步确定 TiO_2 的晶型结构[30][31][32][33]。Tompsett等[30]对板钛矿 TiO_2 进行了拉曼光谱分析,提出板钛矿的拉曼振动光谱是由一个非常强的特征峰(153 cm^{-1})和一组较弱且位于较高波数的频带组成。除了具有17个主要拉曼散射峰,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}),还有8个较弱的拉曼散射峰和次级散射峰,分别归属于 A_{1g} (497 cm^{-1})、 B_{2g} (329 、 254 、 476 cm^{-1})、 B_{3g} (172 、 287 、 545 、 618 cm^{-1})。相比之下,锐钛

矿和金红石的拉曼振动光谱较为简单, 锐钛矿有 6 个主要拉曼散射峰: 144 cm^{-1} (E_g)、 197 cm^{-1} (E_g)、 400 cm^{-1} (B_{1g})、 507 cm^{-1} (A_{1g})、 519 cm^{-1} (B_{1g})、 640 cm^{-1} (E_g), 而金红石有 4 个主要拉曼散射峰: 143 cm^{-1} (B_{1g})、 447 cm^{-1} (E_g)、 612 cm^{-1} (A_{1g})、 826 cm^{-1} (B_{2g})。

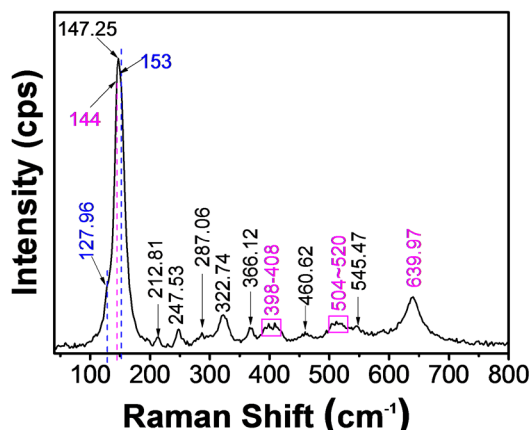


Figure 2. Raman spectra of the obtained sample
图 2. 所得样品的 Raman 光谱图

为了验证 XRD 分析结果, 采用拉曼光谱对所得样品进行了二次分析, 如图 2。由图可知, 样品在 147.25 、 212.81 、 247.53 、 287.06 、 322.74 、 366.12 、 460.62 、 545.47 、 639.97 cm^{-1} 处出现了 9 个明显的拉曼散射峰, 且在 $398\sim 408$ 、 $504\sim 520\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了两个较宽的拉曼散射带。通过与 Tompsett 等[30]报道的拉曼光谱数据对比可知, 除了在 147 和 639.97 cm^{-1} 处的拉曼散射峰外, 其它拉曼散射峰均归属于板钛矿, 分别为 A_{1g} (247.53 cm^{-1})、 B_{1g} (212.81 、 322.74 、 460.62 cm^{-1})、 B_{3g} (366.12 、 545.47 cm^{-1})、 B_{3g} (287.06 cm^{-1})。样品在 639.97 cm^{-1} 处的拉曼散射峰归属于锐钛矿 E_g (640 cm^{-1}), 而在 147 cm^{-1} 处的拉曼散射峰位于板钛矿 A_{1g} (153 cm^{-1}) 和锐钛矿 E_g (144 cm^{-1}) 之间, 且在 127.96 cm^{-1} 处出现了归属于板钛矿 A_{1g} (128 cm^{-1}) 的肩峰, 说明样品中存在锐钛矿和板钛矿两种晶型, 二者共存导致在 147 cm^{-1} 处出现了叠加拉曼衍射峰。此外, 样品在 $398\sim 408$ 、 $504\sim 520\text{ cm}^{-1}$ 范围内的两个较宽的频带, 与锐钛矿 400 cm^{-1} (B_{1g})、 507 cm^{-1} (A_{1g})、 519 cm^{-1} (B_{1g}) 接近, 且在该范围内不存在归属于板钛矿的拉曼散射峰, 这进一步证实了实验所得样品中含有锐钛矿 TiO_2 。Di Paola 等[10]也曾有过类似报道, 即通过观察样品在 516 cm^{-1} 处的拉曼散射峰来确认样品中是否存在锐钛矿, 如果该拉曼散射峰消失, 则证明样品中不存在锐钛矿。本实验样品的拉曼光谱测试结果与 XRD 分析结果吻合较好。

3.2. 微观形貌分析

图 3 为借助于透射电镜观察到的所得样品的微观形貌图。由图可知, 所得样品在微观状态下呈现两种不同的形貌: 一种是颗粒尺寸约为 $5\sim 15\text{ nm}$ 的纳米粒子, 另一种是长约 $60\sim 80\text{ nm}$ 、宽约 $20\sim 30\text{ nm}$ 的六方形棒状结构。两种不同形貌的出现与 TiO_2 的晶体结构形成条件及稳定性有关。根据文献[34] [35]可知, 热力学性质决定了锐钛矿和板钛矿 TiO_2 仅在纳米晶状态时才稳定存在, 且二者的稳定性与颗粒尺寸大小密切相关。当颗粒尺寸小于 11 nm 时, 锐钛矿相稳定性高于另两种晶型, 容易成相; 而当颗粒尺寸处于 $11\sim 35\text{ nm}$ 范围内时, 板钛矿相的稳定性高于锐钛矿相, 容易成相。此外, Kolesnik 等[15] [34]还报道了水热法制备板钛矿 TiO_2 的微观形貌特征, 提出在碱性介质中, 添加乳酸根离子, 水热合成得到板钛矿 TiO_2 的典型形貌为棒状结构。这与本实验所合成样品的六方形棒状结构形貌相符合, 因此, 可确定本实验所得样品中的纳米粒子为锐钛矿相, 而六方形棒状结构为板钛矿相。

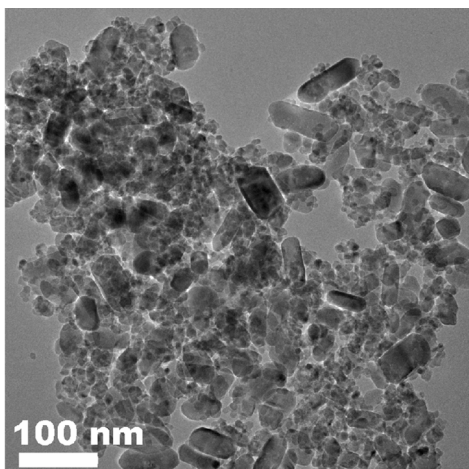


Figure 3. TEM images of the obtained sample
图 3. 所得样品的 TEM 图

3.3. 比表面积及孔径分析

借助于比表面分析仪测试了所得样品的比表面积及孔径大小,如图 4。由图 4(a)可知,所得产物的吸附脱附等温线属于 IUPAC 分类中的 IV 型,带有 H1 滞后环,可判断所得产物为介孔材料。由仪器所附带的软件程序,得出了样品的比表面积为 $78.72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积 $0.439 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 22.32 nm 。对比课题组前期实验研究结果可知,本实验所得混晶 TiO_2 的比表面积高于同条件下制备的单一相板钛矿 TiO_2 ($44.21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [36], 可归因于样品中含有颗粒尺寸更小的锐钛矿 TiO_2 。图 4(b)为借助于脱附曲线得出的孔径分布图,观察孔径分布曲线可知,样品在 $4\sim 6 \text{ nm}$ 范围和 17 nm 处出现了两个孔径尺寸集中分布区,这与所得样品存在两种微观形态有关。根据透射电镜结果可知,所得样品包含锐钛矿纳米粒子和板钛矿纳米棒,二者之间的堆叠及自堆积会导致形成不同尺寸的孔结构。

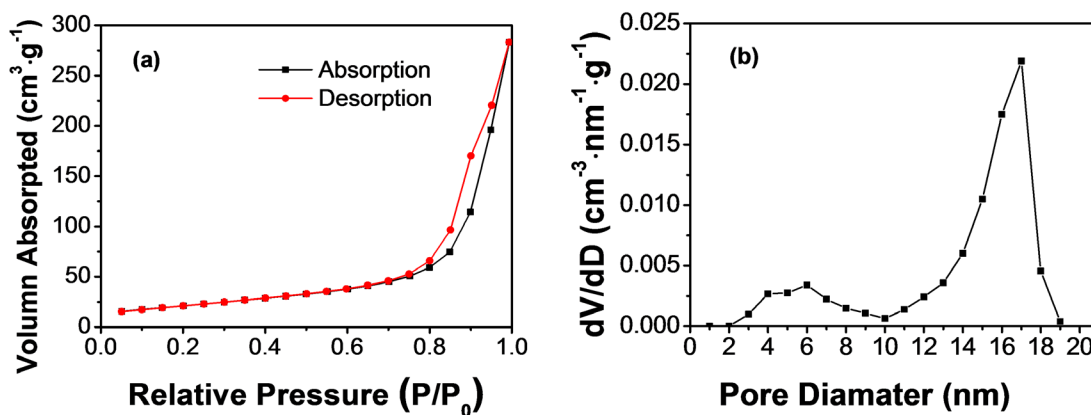


Figure 4. (a) Nitrogen adsorption-desorption pattern of the obtained sample and (b) The pore size distribution calculated from the N_2 -desorption branch

图 4. 所得样品的(a) N_2 吸附 - 脱附曲线及(b) 孔径分布图(由脱附曲线计算)

3.4. 带隙结构分析

利用紫外漫反射光谱仪对所得样品进行了带隙结构分析,如图 5。通过 Tauc plot 法获得纳米 TiO_2 的禁带宽度值(E_g),即根据以下公式绘制 $[\alpha(h\nu)]^{1/2} \sim E$ 图(如图 5 插图):

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

其中, α 为吸收指数, h 为普朗克常数, ν 为频率, A 为常数, n 取值为 2(TiO_2 是间接带隙半导体)。当 $\alpha = 0$ 时, $E_g = h\nu$, 可以通过外推一条直线, 与横坐标轴的焦点即是 E_g 值[37]由图可知, 所得样品的禁带宽度值为 3.287 eV。根据文献报道, 锐钛矿 TiO_2 的禁带宽度值为 3.2 eV, 而板钛矿的禁带宽度值处于 3.1~3.5 eV 之间, 具体测试数值因产物的结晶度、合成过程及微观形貌不同而不同[10] [38] [39] [40]。本实验所得样品的禁带宽度值高于单一相锐钛矿, 低于相同制备方法所得的单一相板钛矿的禁带宽度值($E_g = 3.33$ eV) [25], 表明板钛矿和锐钛矿两种不同结构的共存对产物的禁带宽度值产生了一定影响。

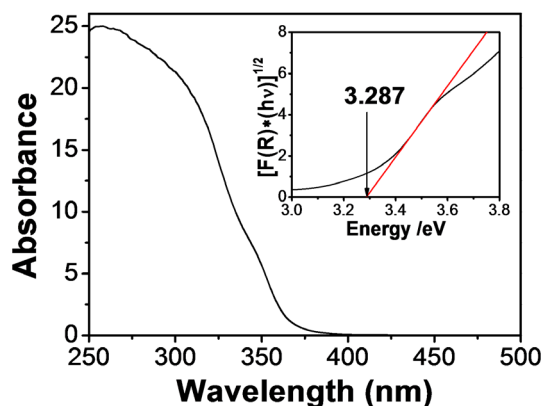


Figure 5. UV-vis absorption spectra and energy band distribution of the as-synthesized sample
图 5. 所得样品的紫外吸收光谱及能量图

3.5. 光催化性能分析

如图 6 为本实验所得样品对亚甲基蓝溶液的光催化降解曲线图。由图可知, 暗反应 30 min 后, 样品对亚甲基蓝的降解率约为 10%。打开灯源后, 亚甲基蓝的光降解效率快速提高, 开灯 40 min 后, 其降解效率已达 98.7%。之后亚甲基蓝的降解效率逐渐转慢, 紫外光照 60 min 后, 其降解效率达 99.0%, 继续光照至 90 min, 其光催化降解效率几乎不变。由此判断, 亚甲基蓝溶液的光催化降解反应在紫外光照 60 min 时基本达到终点。本实验所得混晶 TiO_2 的光催化降解率高于课题组前期报道的同条件下制备单一相板钛矿 TiO_2 (光照 40 min, 94.5%) [36]。光催化活性提高的原因不仅是因为其具有相对较大的比表面积

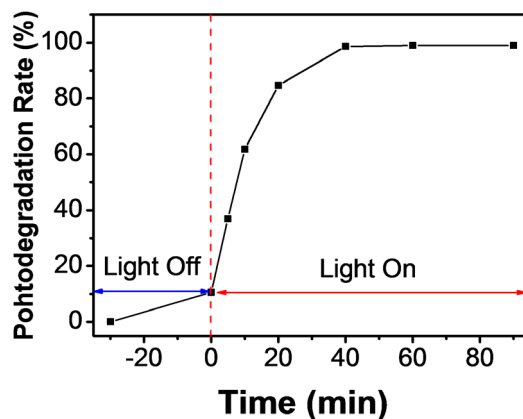


Figure 6. Photocatalytic degradation of MB under UV light irradiation of the mixture of brookite and anatase TiO_2
图 6. 所得产物对亚甲基蓝的紫外光降解曲线图

($78.72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 还因为板钛矿和锐钛矿结构间存在一定的协同效应, 板钛矿的导带($E_g = 3.10 \text{ eV}$)比锐钛矿的导带(2.96 eV)更负 0.14 eV , 这使得二者界面处的光生电子更容易从板钛矿表面迁移到锐钛矿表面, 且二者之间的能垒差抑制了光生电子的逆向迁移, 抑制了光子电子-空穴的复合, 从而提高了混晶 TiO_2 的光催化活性[22] [23] [24]。此外, 由于锐钛矿具有相对较窄的禁带宽度值, 与板钛矿形成混晶时拓宽了光响应范围, 也有利于提高 TiO_2 的光催化活性[22]。

4. 结论

采用水热法合成了具有优异光催化性能的板钛矿/锐钛矿混晶 TiO_2 。所得结论如下:

- 1) 所得样品为板钛矿/锐钛矿混晶 TiO_2 , 由颗粒尺寸约为 $5\sim 15 \text{ nm}$ 的锐钛矿纳米粒子和长 $60\sim 80 \text{ nm}$ 、宽约 $20\sim 30 \text{ nm}$ 的板钛矿 TiO_2 纳米棒组成。
- 2) 所得样品为介孔材料, 比表面积为 $78.72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积 $0.439 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 22.32 nm 。
- 3) 所得样品的禁带宽度值 3.287 eV 。
- 4) 所得样品展示了较高的光催化活性, 在紫外灯照射 60 min 后, 对亚甲基蓝溶液的降解率高达 99.0% 。混晶 TiO_2 光催化活性的提高不仅是因为具有较大的比表面积, 还因为板钛矿与锐钛矿结构间存在一定协同效应, 有利于二者界面处的光生电子从板钛矿表面向锐钛矿表面迁移, 抑制了光生电子 - 空穴的复合, 从而提高了 TiO_2 的光催化活性。

基金项目

中国民航大学大学生创新创业训练项目(IECAUC2020010)资助。

参考文献

- [1] Ma, Y., Wang, X.L., Jia, Y.S., *et al.* (2014) Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. *Chemical Review*, **114**, 9987-10043. <https://doi.org/10.1021/cr500008u>
- [2] Bai, Y., Mora-Seró, I., De Angelis, F., *et al.* (2014) Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications. *Chemical Review*, **114**, 10095-10130. <https://doi.org/10.1021/cr400606n>
- [3] Bai, J. and Zhou, B.X. (2014) Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications. *Chemical Review*, **114**, 10131-10176. <https://doi.org/10.1021/cr400625j>
- [4] Ramya, S., RuthNithila, S.D., George, R.P., *et al.* (2013) Antibacterial Studies on Eu-Ag Codoped TiO_2 Surfaces. *Ceramics International*, **39**, 1695-1705. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.012>
- [5] Méndez-Medrano, M.G., Kowalska, E., Ohtani, B., *et al.* (2020) Heterojunction of CuO Nanoclusters with TiO_2 for Photo-Oxidation of Organic Compounds and for Hydrogen Production. *The Journal of Chemical Physics*, **153**, Article ID: 034705. <https://doi.org/10.1063/5.0015277>
- [6] Kaplan, R., Erjavec, B., Dražić, G., *et al.* (2016) Simple Synthesis of Anatase/Rutile/Brookite TiO_2 Nanocomposite with Superior Mineralization Potential for Photocatalytic Degradation of Water Pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, **181**, 465-474. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.027>
- [7] Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., *et al.* (2007) A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO_2 for Hydrogen Production. *Renewable Sustainable Energy Review*, **11**, 401-425. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009>
- [8] Liu, L., Zhao, H.L., Andino, J.M., *et al.* (2012) Photocatalytic CO_2 Reduction with H_2O on TiO_2 Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry. *ACS Catalysis*, **2**, 1817-1828. <https://doi.org/10.1021/cs300273q>
- [9] Wang, C., Sun, Z., Zheng, Y., *et al.* (2019) Recent Progress in Visible Light Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 865-887. <https://doi.org/10.1039/C8TA09865D>
- [10] Di Paola, A., Bellardita, M. and Palmisano, L. (2013) Brookite, the Least Known TiO_2 Photocatalyst. *Catalysts*, **3**, 36-73. <https://doi.org/10.3390/catal3010036>
- [11] Monai, M., Montini, T. and Fornasiero, P. (2017) Brookite: Nothing New under the Sun? *Catalysts*, **7**, 304-322.

- <https://doi.org/10.3390/catal7100304>
- [12] Tran, H.T.T., Kosslick, H., Ibad, M.F., *et al.* (2017) Photocatalytic Performance of Highly Active Brookite in the Degradation of Hazardous Organic Compounds Compared to Anatase and Rutile. *Applied Catalysis B: Environmental*, **200**, 647-658. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.017>
- [13] Vequizo, J.J.M., Matsunaga, H., Ishiku, T., *et al.* (2017) Trapping-Induced Enhancement of Photocatalytic Activity on Brookite TiO₂ Powders: Comparison with Anatase and Rutile TiO₂ Powders. *ACS Catalysis*, **7**, 2644-2651. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00131>
- [14] Choi, M., Lim, J., Baek, M., *et al.* (2017) Investigating the Unrevealed Photocatalytic Activity and Stability of Nanostructured Brookite TiO₂ Films as an Environmental Photocatalyst. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 16252-16260. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03481>
- [15] Kolesnik, I.V., Kozlov, D.A., Poluboyarinov, A.S., *et al.* (2019) Non-Classical Growth of Brookite Nanorods. *CrytEngComm*, **21**, 5673-5681. <https://doi.org/10.1039/C9CE00682F>
- [16] 孙奉玉, 吴鸣, 李文钊, 等. 二氧化钛的尺寸与光催化活性的关系[J]. 催化学报, 1998, 19(3): 229-233.
- [17] 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(5): 379-384.
- [18] Allen, N.S., Mahdjoub, N., Vishnyakov, V., *et al.* (2018) The Effect of Crystalline Phase (Anatase, Brookite and Rutile) and Size on the Photocatalytic Activity of Calcined Polymorphic Titanium Dioxide (TiO₂). *Polymer Degradation and Stability*, **150**, 31-36. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.008>
- [19] Boppella, R., Basak, P. and Manorama, S.V. (2012) Viable Method for the Synthesis of Biphasic TiO₂ Nanocrystals with Tunable Phase Composition and Enabled Visible-Light Photocatalytic Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, 1239-1246. <https://doi.org/10.1021/am201354r>
- [20] Yan, M., Chen, F., Zhang, J., *et al.* (2005) Preparation of Controllable Crystalline Titania and Study on the Photocatalytic Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 8673-8678. <https://doi.org/10.1021/jp046087i>
- [21] Jiao, Y.C., Chen, F. and Zhao, B. (2012) Anatase Grain Loaded Brookite Nanoflower Hybrid with Superior Photocatalytic Activity for Organic Degradation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **402**, 66-67. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.03.020>
- [22] Shen, X.J., Tian, B.Z. and Zhang, J.L. (2013) Tailored Preparation of Titania with Controllable Phases of Anatase and Brookite by an Alkaescent Hydrothermal Route. *Catalysis Today*, **201**, 151-158. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.038>
- [23] Kandiel, T.A., Feldhoff, A. and Robben, L. (2010) Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts. *Chemistry of Materials*, **22**, 2050-2060. <https://doi.org/10.1021/cm903472p>
- [24] Kandiel, T.A., Robben, L., Alkaim, A., *et al.* (2013) Brookite versus Anatase TiO₂ Photocatalysts: Phase Transformations and Photocatalytic Activities. *Photochemical & Photobiological Sciences*, **12**, 602-609. <https://doi.org/10.1039/C2PP25217A>
- [25] Zou, Y.L., Li, Y., Lian, X.X., *et al.* (2020) Controllable Hydrothermal Synthesis of Single-Phase Brookite TiO₂. *Applied Physics A*, **126**, 618-627. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03797-8>
- [26] Ohno, Y., Tomita, K., Komatsubara, Y., *et al.* (2011) Pseudo-Cube Shaped Brookite (TiO₂) Nanocrystals Synthesized by an Oleate-Modified Hydrothermal Growth Method. *Crystal Growth & Design*, **11**, 4831-4836. <https://doi.org/10.1021/cg2006265>
- [27] 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. <https://doi.org/10.1021/cg9004032>
- [28] 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. <https://doi.org/10.1039/C2TA00755J>
- [29] Cerro-Prada, E., García-Salgado, S., Quijano, M.Á., *et al.* (2019) Controlled Synthesis and Microstructural Properties of Sol-Gel TiO₂ Nanoparticles for Photocatalytic Cement Composites. *Nanomaterials*, **9**, 26. <https://doi.org/10.3390/nano9010026>
- [30] Tompsett, G.A., Bowmaker, G.A., Cooney, R.P., *et al.* (1995) The Raman Spectrum of Brookite, TiO₂ (Pbca, Z = 8). *Journal of Raman Spectroscopy*, **26**, 57-62. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250260110>
- [31] 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. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.08.003>
- [32] Alemany, L.J., Bañares, M.A., Pardo, E., *et al.* (2000) Morphological and Structural Characterization of a Titanium Dioxide System. *Materials Characterization*, **44**, 271-275. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(99\)00066-2](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(99)00066-2)
- [33] Mangum, J.S., Chan, L.H., Schmidt, U., *et al.* (2018) Correlative Raman Spectroscopy and Focused Ion Beam for Tar-

- geted Phase Boundary Analysis of Titania Polymorphs. *Ultramicroscopy*, **188**, 48-51. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2018.02.007>
- [34] Zhang, H. and Banfield, J. (2000) Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 3481-3487. <https://doi.org/10.1021/jp000499j>
- [35] Zhu, K., Zhang, M., Hong, J., *et al.* (2005) Size Effect on Phase Transition Sequence of TiO₂ Nanocrystal. *Materials Science and Engineering A*, **403**, 87-93. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.029>
- [36] 谢耀, 邹云玲, 张高尚, 等. 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.
- [37] Serpone, N., Lawless, D. and Khairutdinov, R. (1995) Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization or Direct Transitions in This Indirect Semiconductor. *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 16646-16654. <https://doi.org/10.1021/j100045a026>
- [38] Mo, S.D. and Ching, W.Y. (1995) Electronic and Optical Properties of Three Phases of Titanium Dioxide: Rutile, Anatase and Brookite. *Physical Review B*, **51**, 13023-13032. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023>
- [39] Landmann, M., Rauls, E. and Schmidt, W.G. (2012) The Electronic Structure and Optical Response of Rutile, Anatase and Brookite TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **24**, 195503-195508. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>
- [40] Bellardita, M., Di Paola, A., Megna, B., *et al.* (2017) Absolute Crystallinity and Photocatalytic Activity of Brookite TiO₂ Samples. *Applied Catalysis B: Environmental*, **201**, 150-158. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.012>