第 48 卷 第 5 期 材 料 工 程 Vol. 48 No. 5
2020 年 5 月 第 100－105 页 Journal of Materials Engineering May 2020 pp. 100－105

高效光催化降解气相苯纳米 TiO_2 微球的制备

Preparation of nano-TiO_2 microspheres with high efficiency in photocatalytic degradation of gaseous benzene

杜晶晶[1]，赵军伟[2]，程晓民[1]，施 飞[1]
（1 宁波工程学院 机械工程学院，浙江 宁波 315016；
2 宁波工程学院 材料学院，浙江 宁波 315016）
DU Jing-jing[1]，ZHAO Jun-wei[2]，CHENG Xiao-min[1]，SHI Fei[1]
（1 School of Mechanical Engineering，Ningbo University of Technology，Ningbo 315016，Zhejiang，China；2 School of Materials，Ningbo University of Technology，Ningbo 315016，Zhejiang，China）

摘要：以四氯化钛为钛源，尿素为沉淀剂前驱物，硫酸钠为分散剂，利用水热法在水-醇体系中制备出纳米 TiO_2 微球。运用 X 射线衍射、电子显微镜、N_2 吸附-脱附和紫外-可见光谱等手段表征样品的结构和性质，并考察了水热温度对纳米 TiO_2 微球结构及光催化降解气相苯活性的影响。结果表明，此类微球由纳米颗粒组成，且比表面积大，介孔结构明显，光吸收出现明显的“蓝移”。光催化结果显示，微球具有很高的光催化活性，尤其是 180 ℃下制备的微球仅用 20 min 将苯完全去除，但生成 CO_2 的量仍随时间有所增加，表明微球的强吸附性能促进其光催化降解过程，且矿化率高达 5.5，是 P25(2.7)的 2 倍。

关键词：纳米 TiO_2 微球；比表面积；光催化；气相苯
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001080
中图分类号：O649 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4381(2020)05-0100-06

Abstract：The nano-TiO_2 microspheres were prepared by a hydrothermal method with urea in ethanol/water solution in the presence of sodium sulfate. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, N_2 adsorption-desorption and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, the effects of hydrothermal temperature on the nano-TiO_2 microspheres morphology were investigated, and the photocatalytic activities toward gaseous benzene of the samples were studied. The results indicate that the microspheres are composed of tiny nanoparticles, the TiO_2 microspheres pose high specific surface areas and uniform porous nanostructures, the optical absorption edges of the samples have “blue shift”. The photocatalytic results confirm the benzene-degrading effectiveness of the TiO_2 microspheres, especially, the results show that no benzene detected after 20 min reaction with TiO_2 microspheres prepared at 180 ℃, however, the produced CO_2 concentration continues to increase, it indicates that TiO_2 microspheres with very high adsorptive capacity can enhance the subsequent photocatalytic reaction, and the mineralization ratio of this TiO_2 microspheres can be as high as 5.5, which is double of P25 (2.7).

Key words：nano-TiO_2 microsphere；specific surface area；photocatalysis；gaseous benzene

伴随人们生活质量的提高，能够产生大量挥发性有机化合物（VOCs）的室内装修材料和油漆、涂料等进入了居室及工作场所，给人们的生存环境带来了危害，室内空气净化已成为一个刻不容缓的问题[1]。在众多治理技术中，光催化技术因其反应温和且降解彻底而成为最有效的方法之一[2]。TiO_2 以其高活性和

稳定性，以及无毒无污染等优良性能，在光催化领域得到广泛的研究和应用[3]。为优化 TiO_2 的光催化性能，已设计合成出了各种形态纳米结构，如零维的纳米颗粒[4]，一维的纳米管[5]、线[6]、棒[7]，二维纳米片[8]和薄膜[9]，三维的微/纳分级结构[10-12]等，其中三维分级结构因具有纳米尺度的结构单元，保证了材料的高比表面积、高活性等特性，并且在宏观尺寸上达到微米量级，克服了单一纳米结构单元的团聚及不稳定因素，同时解决难以回收再利用的问题，因此，此类材料表现出的结构增强光催化活性研究成为关注的焦点[13-14]。

普遍认为，物相组成、晶粒尺寸、比表面积和孔径分布等结构参数对 TiO_2 材料的光催化活性影响重大，有研究表明，比表面积和结晶度是其中的两个决定性因素[15]，而两者通常也是相互制约的内在性质，基于对 TiO_2 光催化活性与结构参数内在关系的研究，研究者们致力于开发出表面能够提供更多活性位点且具有相对小的晶粒尺寸、较好的晶化及较大比表面积的锐钛矿相的 TiO_2。目前，已开发出包括硬/软模板法[16-17]、化学诱导自组装法[18]、Ostwald 熟化法[19]等一系列构建微/纳分级结构 TiO_2 的方法，但大多数方法涉及有毒且昂贵的前躯体和复杂的反应过程，大大限制了其实际应用[20]。

基于上述背景分析，本工作以四氯化钛为钛源，尿素为沉淀剂，硫酸钠为分散剂，采用水热法在水-醇体系中制备出具有微/纳分级结构的纳米 TiO_2 微球，并将其应用于 VOCs 气体中具有代表性的气相苯的光催化降解，系统考察 TiO_2 微球的结构参数对光催化活性的影响。

1　实验材料与方法

1.1　样品的制备

本实验所用化学试剂均为分析纯，采用 $TiCl_4$ 为钛源，为防止 $TiCl_4$ 水解过快，在冰浴条件下，搅拌中将 5 mL $TiCl_4$ 逐滴加入到 60 mL 去离子水中，后加入 16 g 尿素和 2 g 硫酸钠，均匀搅拌 30 min 后，逐滴加入 30 mL 乙醇，继续搅拌 2 h，得到透明澄清的溶液，将溶液转入 100 mL 的反应釜中，在一定的水热条件下进行反应，将所得的沉淀物用去离子水和乙醇各洗涤 3 次，抽滤后在 80 ℃真空条件下干燥，得到纳米 TiO_2 微球。固定水热时间为 24 h，考察水热温度(140，160，180 ℃和 200 ℃)对 TiO_2 微球结构及光催化降解气相苯性能的影响，并与 P25 纳米 TiO_2 粉体进行对比。

1.2　样品的表征

样品采用 X-Pert Pro 衍射仪进行物相分析；采用 JSM-6700F 场发射扫描电镜和 JEM-2100F 透射电子显微镜进行形貌观察；采用 U-3010 紫外-可见分光光度计进行紫外-可见吸收光谱测试；采用 ASAP-2020 氮气比表面积吸附仪进行孔径分布及比表面积测试。

1.3　光催化性能测试

光催化降解气相苯的测试在自制的密闭容器中进行，采用气相色谱仪(GC-9560 型)测定苯和 CO_2 的浓度。密闭容器为 5 L 的不锈钢腔体，内壁上安装有 125 W 的高压汞灯作为光源，并通过其上附着的热电偶对容器内温度进行控制(120 ℃)，将样品分散在 180 cm^2 的表面皿中放入腔体内，打开光源进行一定时间的光照，待容器中 CO_2 的浓度稳定后，通过微量进样器注入一定量的苯并气化，所有测试保证苯蒸气的初始浓度为 480 mg/m^3，每间隔 5 min 取样一次测定苯和生成物 CO_2 的浓度随时间的变化，以此考察催化剂的光催化活性。

2　结果与讨论

2.1　纳米 TiO_2 微球结构分析

图 1 为不同水热温度下所制备样品的 XRD 图谱。所有样品均显示为纯锐钛矿相 TiO_2 结构，这是因为在 $TiCl_4$ 水解过程中，由于 SO_4^{2-} 的存在，桥接了相邻的钛氧八面体，使其更多地以共端点的方式相连，水解完成后，产物倾向于形成锐钛矿晶型结构[21]。而样品的衍射峰都较为宽化，说明产物是由较小的晶粒组成，随着水热温度的升高衍射峰明显增强，表明样品结晶度有所提高，同时衍射峰变窄表明产物晶粒有所长大。

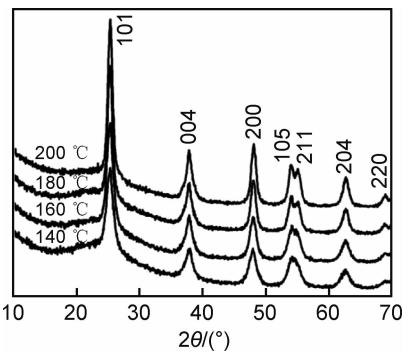

图 1　不同水热温度下制备的纳米 TiO_2 微球的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns of TiO_2 microspheres synthesized at different temperatures

2.2　纳米 TiO_2 微球形貌分析

图 2 为不同水热温度下所制备样品的 FESEM 图

像。从图中可看出,水热温度较低时,样品呈现完好的微米球状形貌,且表面光滑。随着水热温度的升高,微球有所长大,且表面附着一些不规则颗粒,这是由于微球结构遭到破坏,表面变得粗糙。从微球表面的放大图中可以看出,微球是由纳米颗粒组成的二级结构,且随着水热温度的升高,组成微球的纳米颗粒平均由 10 nm增至 25 nm,但都在 30 nm 以下,这有利于保持微球大的比表面积。

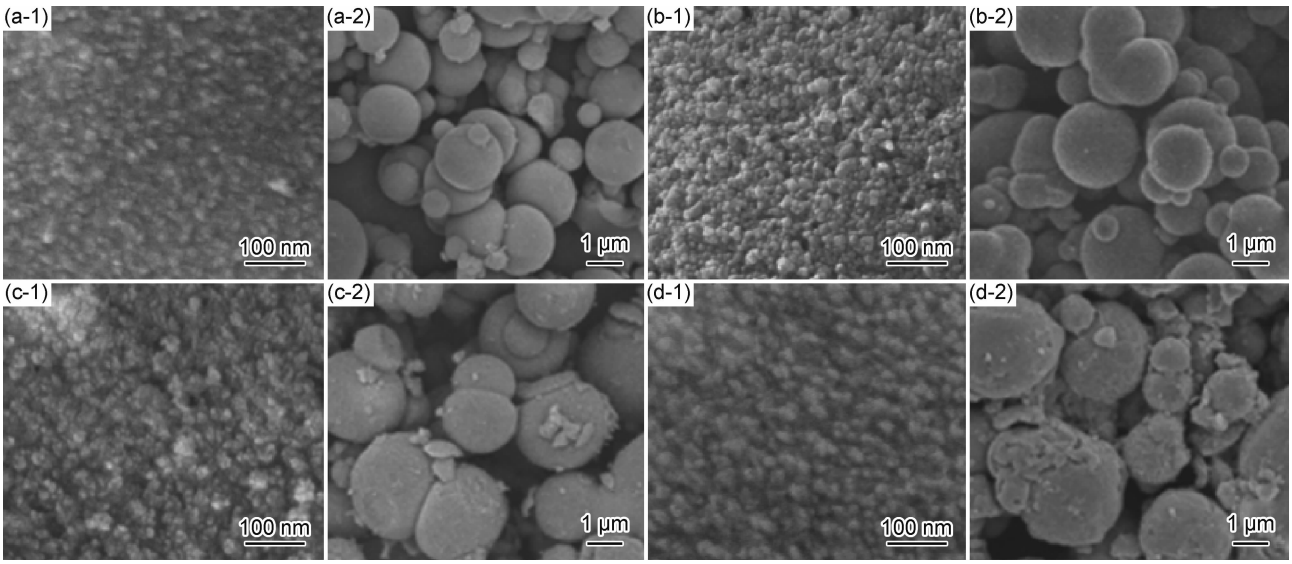

图 2 不同水热温度下制备的纳米 TiO_2 微球 FESEM 图像

(1)高倍;(2)低倍;(a)140 ℃;(b)160 ℃;(c)180 ℃;(d)200 ℃

Fig. 2 FESEM images of TiO_2 microspheres prepared at different reaction temperatures

(1)high magnifition;(2)low magnifition;(a)140 ℃;(b)160 ℃;(c)180 ℃;(d)200 ℃

图 3 是在 180 ℃,24 h 水热条件下所制备样品的 TEM 和 HRTEM 图像。从图 3(a)中可以看出,样品呈现实心微球结构,微球直径约为 3～5 μm,从微球的边缘放大图 3(c)中可以看出,微球是由更小的纳米颗粒组成,且这些纳米颗粒形成堆积孔,从高倍透射图 3(d)中可以看出,组成微球的纳米颗粒约为 3 nm,且显示出明显的晶格条纹,条纹间距为 0.355 nm,对应锐钛矿相的(101)晶面,与 XRD 显示结果相对应。

2.3 纳米 TiO_2 微球比表面积和孔径分布

图 4 为不同水热温度下所制备样品的吸附-脱附等温线及孔径分布曲线。从吸附-脱附曲线可以看出,样品均呈现出典型的具有 H_2 型滞后环的Ⅳ型等温线,具有明显介孔材料的特征。样品的 BET 比表面积分别为 265,239.2,201.1,159.4 m^2/g,孔隙率分别为 0.2494,0.2378,0.226,0.227 cm^3/g,都较 P25 的比表面积(49.3 m^2/g)和孔隙率(0.092 cm^3/g)要大的多,而 P25 纳米颗粒吸附-脱附曲线的滞后环在接近 $P/P_0=1$ 的相对较高压力区,表明 P25 中存在大孔,因此,相比于 P25 纳米颗粒,纳米 TiO_2 微球的大比表面积和大孔隙率都有利于其光催化活性的增加。图 4(b)是由脱附曲线采用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)法算出的孔径分布曲线,样品孔径分布范围较窄,说明介孔尺寸比较均匀,随着水热温度的升高,样品的孔径分布范围有所增加,且平均孔径也有所增加,分别为 3.584,4.172,4.427,5.698 nm,但都较 P25 的平均孔径要小得多。

2.4 纳米 TiO_2 微球光吸收性能

图 5 为不同水热温度下所制备样品和 P25 的紫外-可见吸收光谱图。图中 5 条曲线的峰型基本一致,在紫外光区域吸收明显,可见光区域几乎重合,这与 TiO_2 的宽禁带特性相符。但图中显示,所制备的纳米 TiO_2 微球在紫外光区对光的吸收强度较 P25 要强很多,且随着水热温度的升高,所制备微球在紫外光区的光吸收强度增强,这与微球结晶度的提高有关。从图中还可以看出纳米 TiO_2 微球的光吸收带边明显发生了“蓝移”,表明纳米 TiO_2 微球显示出明显的量子尺寸效应,这将有效阻止光生载流子的复合,因而所制备的纳米 TiO_2 微球光催化氧化还原性能有望得到显著提升。

2.5 纳米 TiO_2 微球光催化性能

图 6 为不同水热温度下制备的纳米 TiO_2 微球和 P25 光催化降解气相苯的浓度比和终产物 CO_2 的浓度随时间的变化曲线图。纳米 TiO_2 微球在较短的时间内将苯完全去除,尤其是水热温度为 180 ℃所制备的微球仅用了 20 min,而终产物 CO_2 的浓度则持续增

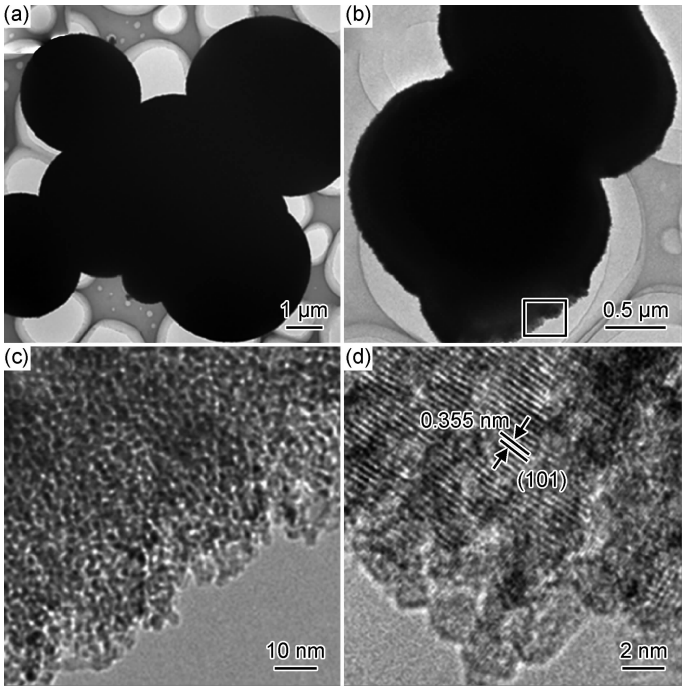

图 3　纳米 TiO_2 微球 TEM 和 HRTEM 图像　(a),(b)纳米微球的 TEM 图像;(c),(d)图(b)中方形部分的 HRTEM 图像

Fig. 3　TEM and HRTEM images of the TiO_2 microspheres　(a),(b)TEM images of the microspheres; (c),(d)HRTEM images of the framed area in fig. (b)

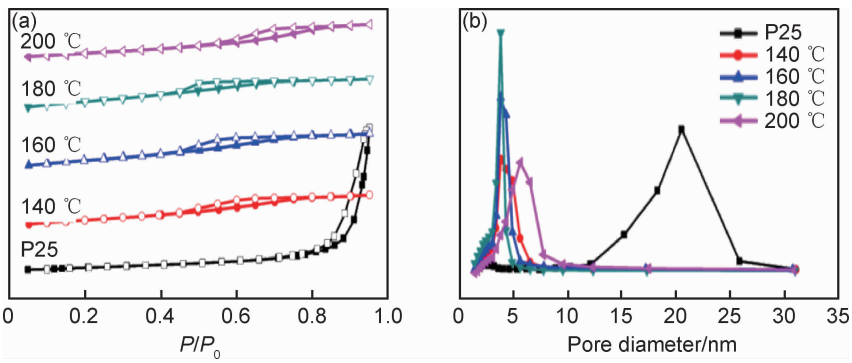

图 4　不同水热温度下制备的纳米 TiO_2 微球氮气吸-脱附曲线(a)及孔径分布曲线(b)

Fig. 4　Nitrogen adsorption-desorption isotherms(a) and the corresponding pore size distribution curves(b) of TiO_2 microspheres prepared at different temperatures

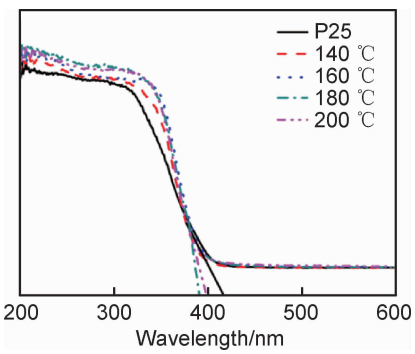

图 5　不同水热温度下制备的纳米 TiO_2 微球紫外-可见吸收光谱图

Fig. 5　UV-Vis spectra of TiO_2 microspheres prepared at different reaction temperatures

加至 50 min 反应结束,这说明本实验制备的纳米 TiO_2 微球具有强的吸附性,能快速将苯吸附去除,进而通过光催化反应进行降解,这将大大提升其光催化效率。与光催化降解苯相对应,在 50 min 时终产物 CO_2 的浓度随着制备微球水热温度的增加而增加,尤其是水热温度为 180 ℃所制备的微球降解苯生成 CO_2 的浓度达到最高(1490 mg/m^3),其矿化率(生成的 CO_2 与转化的 C_6H_6 的浓度比,33.86 (mol/L)/6.15 (mol/L))为 5.5,说明被去除的苯(6.15 mol/L)中,依理论转化 $C_6H_6 \rightarrow 6CO_2$,有 33.86 (mol/L)/6＝5.64 mol/L 的苯被完全降解为 CO_2 和 H_2O,占总量(6.15 mol/L)的 91%。而 P25 纳米颗粒在 50 min 内将

苯的浓度由初始的 480 mg/m³ 降解为 87 mg/m³，生成 CO_2 的浓度为 600 mg/m³，其矿化率仅为 2.7，说明被去除掉的苯中仅有 45%完全降解，因此本研究制备的纳米 TiO_2 微球具有较高的光催化活性。

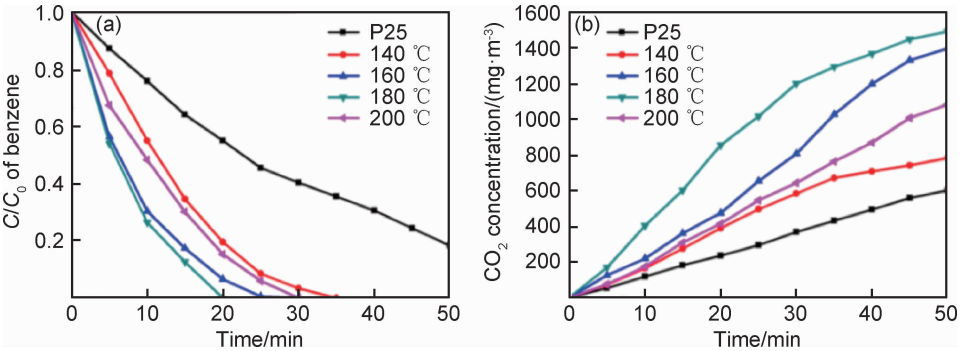

图 6 不同水热温度下制备的纳米 TiO_2 微球光催化降解苯的浓度比(a)和生成 CO_2 浓度(b)随时间的变化曲线

Fig. 6 Plots of the decrease in benzene concentration ratio (a) and increase in CO_2 concentration(b) *vs* time during the photocatalytic degradation of benzene by nano-TiO_2 microspheres prepared at different temperatures

纳米 TiO_2 微球之所以具有较高光催化降解苯的活性，是因为大的比表面积使其对苯的吸附作用较强进而改善了光催化性能，组成微球的都是纳米级颗粒，有利于光生载流子向表面迁移，产生的量子尺寸效应使光生载流子的氧化还原性能显著增强，因而光催化活性显著提升。另外微球的结晶度也影响着对光的吸收性能，因此大的比表面积和适当的结晶度是纳米 TiO_2 微球具有高光催化活性的重要条件[22]。

3 结论

(1)由纳米颗粒组成的微米级尺寸分级结构的 TiO_2 微球，其纳米颗粒堆积形成的介孔结构和大比表面积有利于气相苯的扩散和吸附。

(2)微米级尺寸 TiO_2 锐钛矿的高结晶度有利于光生电子和空穴的分离，可有效提高光催化效率。

(3)水热温度为 180 ℃所制备的微球光催化降解苯的效率最高，终产物 CO_2 的浓度达到 1490 mg/m³，矿化率高达 5.5，较商业化的 P25 纳米 TiO_2 粉体活性要高很多。

参考文献

[1] BAI G M, DAI H X, DENG J G, et al. Porous Co_3O_4 nanowires and nanorods: highly active catalysts for the combustion of toluene[J]. Applied Catalysis: A, 2013, 450:42-49.

[2] YANG Y, WANG G Z, DENG Q, et al. A facile synthesis of single crystal TiO_2 nanorods with reactive {100} facets and their enhanced photocatalytic activity[J]. Cryst Eng Comm, 2014, 16: 3091-3096.

[3] LUO C Z, REN X H, DAI Z G, et al. Present perspectives of advanced characterization techniques in TiO_2-based photocatalysts [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9:23265-23286.

[4] HAN C, HAN C, LUQUE R, et al. Facile preparation of controllable size monodisperse anatase titania nanoparticles [J]. Chemical Communications, 2012, 48:1860-1862.

[5] NGUYEN N H, BAI H. CATAL. Effect of washing pH on the properties of titanate nanotubes and its activity for photocatalytic oxidation of NO and NO_2[J]. Today, 2015, 355:672-680.

[6] MILES D O, LEE C S, CAMERON P J, et al. Hierarchical growth of TiO_2 nanosheets on anodic ZnO nanowires for high efficiency dye-sensitized solar cells[J]. Journal of Power Sources, 2016, 325:365-374.

[7] LI J M, XU D S. Tetragonal faceted-nanorods of anatase TiO_2 single crystals with a large percentage of active {100} facets[J]. Chemical Communications, 2009, 46:2301-2303.

[8] YANG W G, LI J M, WANG Y L, et al. A facile synthesis of anatase TiO_2 nanosheets-based hierarchical spheres with over 90% {001} facets for dye-sensitized solar cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 47:1809-1811.

[9] XING C, YAN Y Z, FENG C, et al. Flexible microsphere-embedded film for microsphere-enhanced raman spectroscopy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9:32896-32906.

[10] LI G L, LIU J Y, LAN J, et al. 3D hierarchical anatase TiO_2 superstructures constructed by "nanobricks" built nanosheets with exposed {001} facets: facile synthesis, formation mechanism and superior photocatalytic activity[J]. Cryst Eng Comm, 2014, 16:10547-10552.

[11] LI Z T, REN Z Y, QU Y, et al. Hierarchical N-doped TiO_2 microspheres with exposed (001) facets for enhanced visible light catalysis[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2014, 12: 2146-2152.

[12] TSAI M C, LEE J Y, CHEN P C. Effects of size and shell thickness of TiO_2 hierarchical hollow spheres on photocatalytic behavior: an experimental and theoretical study[J]. Applied Catalysis: B, 2014, 147:499-507.

[13] JIANG Y J, LI M C, SONG D D, et al. A novel 3D structure composed of strings of hierarchical TiO_2 spheres formed on TiO_2

nanobelts with high photocatalytic properties[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2014, 211:90-94.

[14] LIU B S, NAKATA K, SAKAI M, et al. Hierarchical TiO_2 spherical nanostructures with tunable pore size, pore volume, and specific surface area: facile preparation and high photocatalytic performance[J]. Catalysis Science & Technology, 2012, 2:1933-1939.

[15] HE F, MA F, LI J L, et al. Effect of calcination temperature on the structural properties and photocatalytic activities of solvothermal synthesized TiO_2 hollow nanoparticles[J]. Ceramics International, 2014, 40:6441-6446.

[16] YU J G, LIU W, YU H G, et al. A one-pot approach to hierarchically nanoporous titania hollow microspheres with high photocatalytic activity[J]. Crystal Growth & Design, 2008, 8:930-934.

[17] SUN Z Q, KIM J H, ZHAO Y, et al. Rational design of 3D dendritic TiO_2 nanostructures with favorable architectures[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133:19314-19317.

[18] YANG Y, WANG G Z, DENG Q, et al. Microwave assisted fabrication of nanoparticulate TiO_2 microspheres for synergistic photocatalytic removal of Cr(Ⅵ) and methyl orange[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6:3008-3015.

[19] YANG Y, WANG G Z, GU G, et al. One pot microwave-assisted synthesis of Ag decorated yolk @ shell structured TiO_2 microspheres[J]. RSC Advances, 2015, 5:11349-11357.

[20] CHEN Q F, CHEN C C, JI H W, et al. Surfactant-additive-free synthesis of 3D anatase TiO_2 hierarchical architectures with enhanced photocatalytic activity[J]. RSC Advances, 2013, 3:17559-17566.

[21] PAN J H, ZHANG X W, DU A J, et al. Self-etching reconstruction of hierarchically mesoporous F-TiO_2 hollow microspherical photocatalyst for concurrent membrane water purifications[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130:11256-11257.

[22] LI H X, BIAN Z F, ZHU J, et al. Mesoporous titania spheres with tunable chamber structure and enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129:8406-8407.

基金项目:国家自然科学基金项目(51275251);浙江省教育厅基金(Y201533757)

收稿日期:2018-09-11;**修订日期**:2019-12-31

通讯作者:赵军伟(1980—),男,博士,研究方向为光电功能材料研究,联系地址:浙江省宁波市海曙区翠柏路 89 号宁波工程学院材料学院(315016),E-mail:nbninggong@163.com

(本文责编:宗希宽)