



分级中空结构 TiO_2 纳米微球光催化剂的制备及其性能分析

荣雪超, 古满意, 陈俊宇, 祝强韬, 戚栋明, 孙阳艺

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 以双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯与双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物为起始材料, 通过水解-缩合反应合成实心 TiO_2 - SiO_2 纳米微球; 将这些微球经碱性水热反应和后续高温煅烧, 制备分级中空结构 TiO_2 纳米微球光催化剂。通过 TEM、DLS、FT-IR、EDS、XRD 等表征手段对其形貌、单分散性、组分及晶体结构进行测试与分析; 探讨碱性水热条件对分级中空结构形成的影响机理; 研究煅烧温度对光催化剂性能的作用; 通过罗丹明 B 的光催化降解实验来评估光催化剂的活性, 并与商用 P25 进行对比。结果表明: 所得纳米微球表面有明显的刺突、单分散性好, 以钛酸盐为主要成分; 钛酸盐的重结晶与二氧化硅的向内蚀刻是形成分级中空结构的关键; 经 500 °C 煅烧, 所得催化剂保持分级中空结构, 转变为锐钛矿相 TiO_2 ; 其光催化性能卓越, 对罗丹明 B 的降解速率常数 k 可达 $113.49 \times 10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$, 是实心结构的 3 倍, 是 P25 的 1.45 倍。分级中空结构 TiO_2 纳米微球光催化剂的制备方法简单有效, 为光催化降解染料的研究提供了重要参考和理论指导。

关键词: 分级中空结构; TiO_2 ; 纳米微球; 光催化剂; 降解

中图分类号: O6

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2024) 04-0447-10

引文格式: 荣雪超, 古满意, 陈俊宇, 等. 分级中空结构 TiO_2 纳米微球光催化剂的制备及其性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(4): 447-456.

Reference Format: RONG Xuechao, GU Manyi, CHEN Junyu, et al. Preparation and performance analysis of hierarchical hollow-structured TiO_2 nanospherical photocatalysts[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(4): 447-456.

Preparation and performance analysis of hierarchical hollow-structured TiO_2 nanospherical photocatalysts

RONG Xuechao, GU Manyi, CHEN Junyu, ZHU Qiangtao, QI Dongming, SUN Yangyi

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Hybrid solid TiO_2 - SiO_2 nanospheres were synthesized through a hydrolysis-condensation reaction with bis(acetylacetonate)-diisopropyltitanium and bis-[γ -(triethoxysilyl) propyl]-tetrasulfide as starting materials. These nanospheres were then subjected to alkaline hydrothermal reaction and subsequent high-temperature calcination to prepare TiO_2 nanoparticle photocatalysts with hierarchical hollow structure. The morphology, monodispersity, components, and crystalline phases of the photocatalysts were characterized and analyzed by using TEM, DLS, FT-IR, EDS, and XRD. The mechanism behind the formation of the hierarchical hollow structure under alkaline hydrothermal conditions was explored. The effect of the calcination temperature on the performance of the photocatalysts was examined. The activity of the photocatalysts was evaluated through photocatalytic

收稿日期: 2023-12-25 网络出版日期: 2024-04-11

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”攻关计划项目(2023C01200)

作者简介: 荣雪超(2002—), 男, 山西大同人, 本科生, 主要从事功能性纺织品制备方面的研究。

通信作者: 孙阳艺, E-mail: yangyisun@zstu.edu.cn

degradation experiments of Rhodamine B, and compared with that of commercial P25. The results indicated that the nanospheres exhibited a distinct protruding surface and excellent monodispersity and titanate was the major component. The recrystallization of titanium salts and inward etching of the silica were identified as the key mechanisms in forming of the hierarchical hollow structure. After calcination at 500 °C, the obtained photocatalyst maintained its hierarchical hollow structure and transformed into anatase-phase TiO_2 . These hierarchical hollow-structured photocatalysts demonstrated superior photocatalytic performance, with a degradation rate constant k of $113.49 \times 10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$, three times that of solid structures, and 1.45 times higher than that of P25. The preparation method for the hierarchical hollow-structured TiO_2 nonspherical photocatalysts is simple and effective, providing important reference and theoretical guidance for the photocatalytic degradation of organic dyes.

Key words: hierarchical hollow structure; TiO_2 ; nanospheres; photocatalyst; degradation

0 引言

二氧化钛(TiO_2)材料具有强氧化能力、良好的化学稳定性、无毒和低成本等优点^[1-2],是目前光催化剂中最广泛使用的材料之一,在污水处理、环境修复、太阳能电池^[3-6]等方面具有重要的应用价值。然而, TiO_2 的光生电子/空穴对(e^-/h^+)复合速率较快,导致其光能利用率低。通过特殊的结构设计可提高 TiO_2 的光生电子/空穴对的分离效率,延长其寿命,从而增强其光催化性能。在各种结构中,分级中空结构协同中空结构的高比表面积和低光扩散阻力,且具备强光散射能力,从而有助于电荷传输,并提供能与客体分子相互作用的更多氧化还原反应位点^[7]。因此,相较于其他结构,分级中空结构 TiO_2 表现出更优异的光催化活性,已引起了广泛关注。

尽管分级中空结构 TiO_2 纳米微球具有良好的应用前景,但其制备方法仍存在一些局限。目前,分级中空结构 TiO_2 纳米微球的制备方法主要采用基于硬模板法与溶剂热法相结合的方式。该方法的主要过程是,首先制备出中空结构,然后在此基础上得到分级结构,同时还需要制备和去除模板微球。例如, Yang 等^[8]采用 Stöber 法首先制备 SiO_2 纳米微球,再在其外层涂覆 TiO_2 ,然后在碱溶液中水热去除 SiO_2 模板,最终得到纳米级多刺中空分级结构 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{TiO}_3$ 复合微球。 Bao 等^[9]则以聚苯乙烯(PS)为模板微球,在其外层包覆 $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ 后通过溶剂热法诱导得到分级结构,最后在高温中煅烧去除 PS,得到分级花状中空 $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ 纳米微球。虽然上述研究能够通过控制模板微球的大小来调控分级中空结构 TiO_2 纳米微球的粒径,但其制备过程繁琐、耗时。因此,迫切需要开发一种简便的方法来制备分级中空结构 TiO_2 纳米微球。

本文以实心 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米微球作为种子,经碱性水热处理和后续煅烧,制备了分级中空结构 TiO_2 纳米微球光催化剂。系统地表征和分析了这些微球和光催化剂的形貌、单分散性、组分和晶型;揭示了分级中空结构的形成机理;探究了光催化剂的形成条件;并评估了光催化剂在降解罗丹明 B(Rh B)方面的性能,与实心微球和商用 P25 催化剂进行比较。通过对分级中空结构 TiO_2 纳米微球的光催化性能进行研究,期望为未来简便可控合成这类纳米微球光催化剂提供一定的理论指导。

1 实验部分

1.1 实验原料

双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯(TDAA, 75% 异丙醇)、双- $[\gamma\text{-(三乙氧基硅)丙基}]$ -四硫化物(TESPT, 90%)、十六烷基三甲基对甲基苯磺酸胺(CTATos, 99%)、三乙胺(TEA, 99%)、氢氧化钠(NaOH, AR)、P25(99.8%)、罗丹明 B 染料(Rh B, AR)均购买于上海阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇(EtOH, 99%)、醋酸(HAc, 99.6%)、盐酸(HCl, 36%)均购买于杭州高精细化工有限公司。上述试剂均未处理,直接使用。实验过程用的去离子水为超纯水(电导率约为 $5.5 \mu\text{S}/\text{cm}$)。

1.2 纳米微球的制备及 Rh B 催化降解实验

1.2.1 实心 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米微球的制备

采用溶胶-凝胶法制备实现 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米微球。量取 45.0 mL 的去离子水和一定量的无水乙醇,在 800 r/min 磁力搅拌下升温至 80 °C,随后加入 20 μL 三乙胺,搅拌 0.5 h 后,再加入 0.12 g 表面活性剂 CTATos 继续搅拌反应 1.0 h,得到反应液 A。将 4.0 mL 无水乙醇和 1.0 mL 醋酸溶液(pH 值约为 4)混合后搅拌并升温至 40 °C,随后加入

675 μL TDAA 和 225 μL TESPT, 水解缩聚反应 30 min 后, 加入反应液 A 中, 继续反应 24.0 h 后, 将所得产物分别用乙醇、去离子水交替离心洗涤 3 次, 最终得到 TiO₂-SiO₂ 纳米微球。

1.2.2 分级中空结构 TiO₂ 纳米微球的制备

图 1 为分级中空结构 TiO₂ 纳米微球的制备过程。将 0.20 g 实心 TiO₂-SiO₂ 纳米微球分散在

60.0 mL NaOH 溶液 (0.5 mol/L) 中, 超声 10 min 后转移到水热反应釜中, 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中放置反应 2.0 h 后取出, 自然冷却至 25 $^{\circ}\text{C}$ 。将所得产物用乙醇、去离子水离心洗涤至中性, 再分散在 20.0 mL 盐酸溶液 (0.1 mol/L) 中, 并搅拌反应 1.0 h 后, 用乙醇、去离子水再次离心洗涤至中性, 得到分级中空结构 TiO₂ 纳米微球, 于 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中干燥后备用。

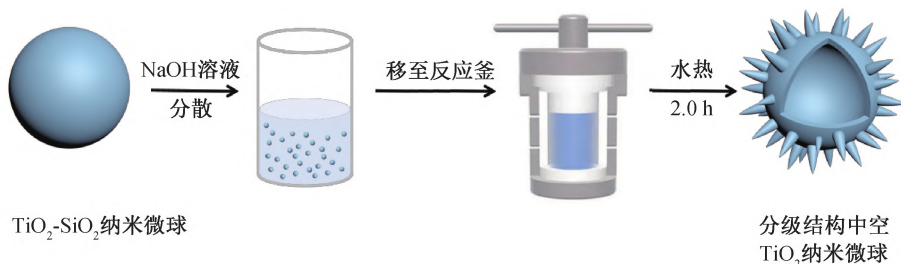


图 1 分级中空结构 TiO₂ 纳米微球的制备过程示意图

1.2.3 分级中空结构 TiO₂ 纳米微球光催化剂的制备

将上述所制得的分级中空结构 TiO₂ 纳米微球研磨均匀后, 置于刚玉坩埚中, 在空气气氛下以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 500 $^{\circ}\text{C}$, 保温 2.0 h, 自然冷却到至 25 $^{\circ}\text{C}$, 然后收集产物, 即得到分级中空结构 TiO₂ 纳米微球光催化剂。

1.2.4 Rh B 的催化降解

取 25 mg 分级中空结构 TiO₂ 纳米微球光催化剂样品, 超声均匀分散在 25.0 mL 去离子水中, 再将 25.0 mL Rh B 水溶液 (0.016 mg/mL) 加入催化剂水分散液中, 最终实验所用 Rh B 溶液的初始浓度为 0.008 mg/mL。黑暗条件下搅拌溶液 0.5 h, 达到吸附解吸平衡后, 用 300 W 氙灯对其进行照射, 光源距离液面为 10 cm, 每间隔一段时间取 2.5 mL 液体离心 (12000 r/min, 5 min), 上清液用滤头过滤后, 测试紫外吸收值。

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌观测

采用透射电子显微镜 (TEM, JEM-1400, JEOL), 在 120 kV 电压下, 观察样品获取样品的形貌。

1.3.2 粒径测试

采用纳米激光粒度仪 (Malvern, Nano-ZS90) 分析仪, 将粒子分散在乙醇中, 配置质量分数 2% 的分散液, 测定样品的粒径; 将粒子分散在水中, 配置质量分数为 2% 的分散液, 测量样品的 Zeta 电位。

1.3.3 组分表征

使用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, JEOL-2100F) 的能谱仪测试样品的元素分布 (电压设置为

200 kV); 通过傅里叶红外光谱仪 (Nicolet Nexus 5700) 测定样品的红外吸收光谱, 扫描波长范围 4000~400 cm^{-1} 。

1.3.4 晶型表征

使用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker AXS, D8), 扫描范围 10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$, 扫描速度 3($^{\circ}$)/min, 测定样品晶型结构。

1.3.5 紫外吸收光谱测试

通过紫外-可见分光光度计 (UV-vis, JASCO-650) 监测 Rh B 催化降解的过程, 并根据式 (1) 评估催化速率:

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = \ln \frac{A_t}{A_0} = kt \quad (1)$$

其中: A_t 是反应时间 t 时 Rh B 的最大吸收峰; C_0 和 C_t 分别是 Rh B 初始浓度和 t 反应时间的浓度; k 是表观速率常数。

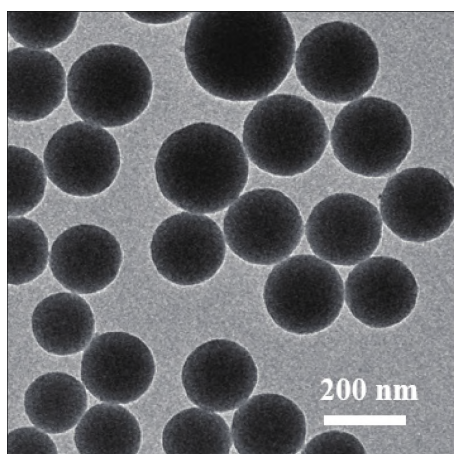
2 结果与讨论

2.1 实心 TiO₂-SiO₂ 杂化纳米微球性能分析

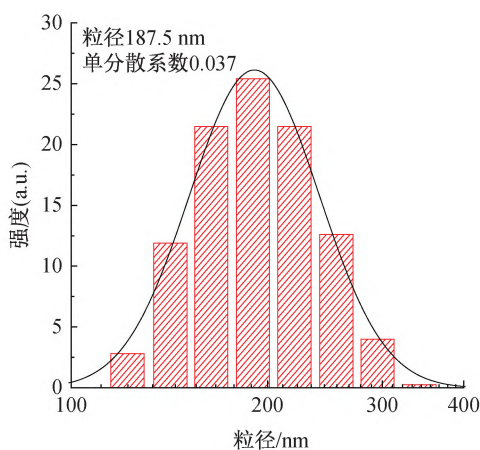
首先, 以钛源前驱体双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯与硅源前驱体双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物作为原材料, 通过水解-缩合反应合成实心 TiO₂-SiO₂ 纳米微球。由于传统钛源前驱体水解-缩合反应速率较快, 难以有效控制。因此, 本文选择水解速率相对较慢的双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯作为前驱体。此外, 为了进一步优化反应过程, 引入了硅源前驱体双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物, 这种硅源前驱体的水解缩合速率较慢, 便于控制整个合成过程; 同时, 由于其含有四硫键, 能够与钛源前驱体发生配位作用, 进一步有效缓解了钛源前

驱体水解速率过快的问題。

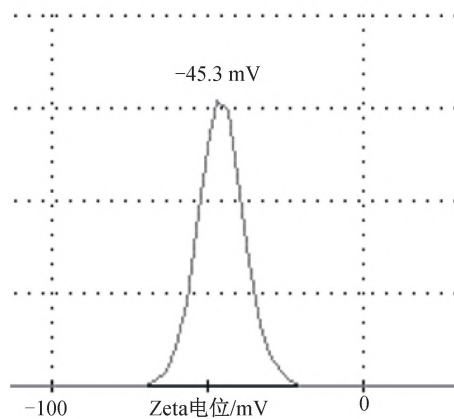
图2为实心 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米微球的 TEM 图、粒径分布(DLS)、Zeta 电位及 FT-IR 图。从图 2(a) 的 TEM 图中可以观察到,微球呈球形实心结构,粒径分布均匀。通过对 100 个微球进行 TEM 统计,其平均粒径约为 135.6 nm。图 2(b) 中 DLS 结果显示水合粒径为 187.5 nm 的微球的单分散系数为 0.037,表明微球具有良好的单分散性。Zeta 电位为 -45.3 mV ,表明微球带有负电荷,微球间存在着



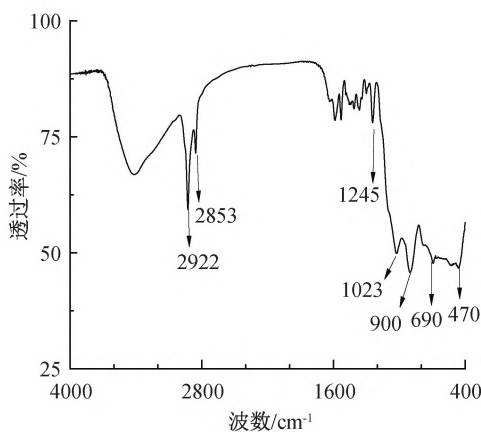
(a) TEM图



(b) DLS图



(c) Zeta电位图



(d) FT-IR图

图2 实心 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米微球的 TEM、DLS、Zeta 电位及 FT-IR 图

2.2 分级中空结构 TiO_2 纳米微球的性能分析

图 3(a) 为分级中空结构 TiO_2 纳米微球的 TEM 图;从图中可以看出,经水热后得到的纳米微球呈现出刺突状的分级中空结构,中空结构清晰可见且没有坍塌现象,同时测得微球平均直径为 241.6 nm,内部空腔直径与实心微球相一致,约为 170.2 nm,外层单侧刺突的长度约为 35.5 nm。此外,图 3(b) 中的 DLS 测试结果显示,中空 TiO_2 纳米微球粒径呈现正态分布,整体水合粒径约为 287.5 nm,单分散系数为 0.114。图 3(c) 中的 Zeta

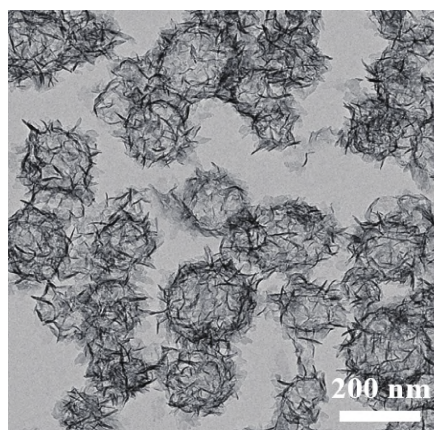
排斥力,有助于在水溶液中实现良好的分散。微球的 FT-IR 如图 2(d) 所示, 2922 cm^{-1} 与 2853 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于硅源中亚甲基的 C—H 键的伸缩振动峰, 1245 cm^{-1} 处的特吸收峰对应于 Si—C 键的伸缩振动峰,而 1023 、 900 cm^{-1} 处的峰为 Si—O—Si 键的伸缩振动峰,在 $400\sim700\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰归属于 Ti—O—Ti 的伸缩振动,这表明有机硅源 TESPT 和钛源 TDAA 发生了共水解缩合反应^[10]。

电位图显示为 -39.4 mV ,略高于实心微球,这主要是由于水热过程 SiO_2 相被去除,从而导致了其电位略有增大。

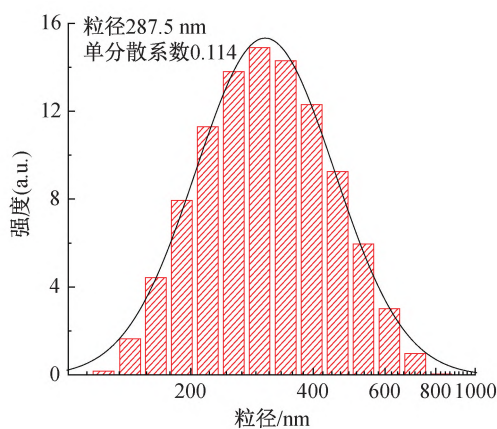
图 3(d) 为水热处理后所得微球的 FT-IR 图;从图中可以看出, 2922 cm^{-1} 与 2852 cm^{-1} 处出现特征吸收峰,归属于硅源中亚甲基的 C—H 键的伸缩振动峰,而 1055 cm^{-1} 处的特征吸收峰是属于 Si—O—Si 键的伸缩振动峰, 686 cm^{-1} 处的峰则属于 Ti—O—Ti 的伸缩振动峰^[11]。与实心 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的 FT-IR(见图 2(d))相比,水热处理之后位于

1245 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{C}$ 键的特征吸收峰基本消失, 同时位于 1055 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的伸缩振动

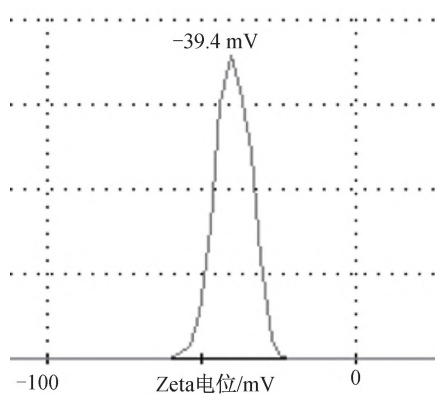
峰强度则明显减弱, 这表明水热处理后, 大部分的 SiO_2 相已被 NaOH 刻蚀并形成了中空结构。



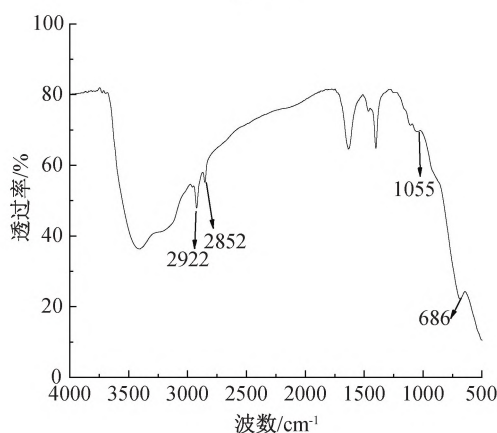
(a) TEM图



(b) DLS图



(c) Zeta电位图



(d) FT-IR图

图 3 分级中空结构 TiO_2 纳米微球的 TEM 图、DLS 图、Zeta 电位及 FT-IR 图

图 4 为实心 TiO_2 - SiO_2 纳米微球和分级中空结构 TiO_2 纳米微球的 EDS 图, 相应的元素含量详见表 1。可观察到, 经水热处理后, 微球中 Si 、 S 元素含量均减少, 这主要是由于在碱溶液水热条件下,

SiO_2 相被刻蚀, 导致其含量减少^[12]。这些结果表明, 碱性水热处理过程中 SiO_2 的刻蚀导致微球中 Si 和 S 元素的减少, 与 TEM 和 FT-IR 的结果一致, 进一步证实了分级中空结构 TiO_2 纳米微球的形成。

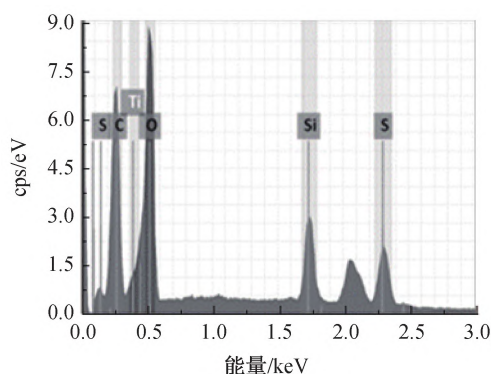
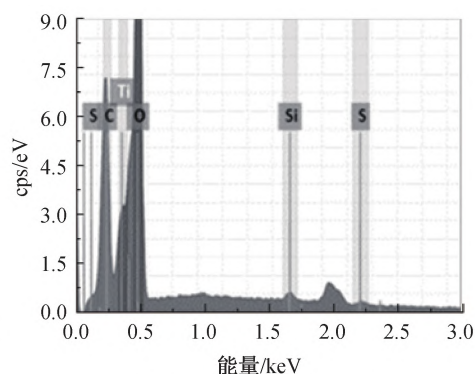
(a) 实心 TiO_2 - SiO_2 纳米微球(b) 分级中空结构 TiO_2 - SiO_2 纳米微球

图 4 实心 TiO_2 - SiO_2 纳米微球与分级中空结构 TiO_2 纳米微球的 EDS 图

2.3 分级中空结构 TiO_2 纳米微球的形成机理分析

为了阐明刺突状分级中空结构 TiO_2 纳米微球的形成机制, 探究了实心 TiO_2 - SiO_2 纳米微球在

$150\text{ }^\circ\text{C}$ 的 NaOH 水溶液 (0.5 mol/L) 中水热不同时间下的形貌变化以及在不同 NaOH 浓度 ($150\text{ }^\circ\text{C}$, 2.0 h) 条件下水热后的形貌变化情况。图 5 为实心

表 1 实心 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米微球与分级中空结构 TiO_2 纳米微球的元素质量百分比/%

样品	元素质量百分比				
	C	O	Ti	Si	S
实心 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米微球	31.52	39.02	16.15	7.86	5.45
分级结构中空 TiO_2 纳米微球	19.40	54.80	25.15	0.54	0.23

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 微球在不同水热时间下得到的样品 TEM 图和对应的 FT-IR 图。水热 60 min 后得到的微球(图 5(a))表面出现绒毛状纳米片层,内部变得疏松,形成了孔隙。水热 90 min 后微球表面刺突状结构明显(图 5(b)),大多数微球内部完全转变为中空结构。水热 120 min 后,表面刺突结构变得更加明显(图 5(c))。图 5(d)为经不同水热时间得到

的微球 FT-IR 图,其中 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米微球在 2922 cm^{-1} 处的特征峰归因于 C—H 键的伸缩振动,在约 1023 cm^{-1} 处出现的特征吸收峰属于 Si—O—Si 键的伸缩振动峰,而在 686 cm^{-1} 处的特征吸收峰属于 Ti—O—Ti 键的伸缩振动峰。通过将未水热的实心 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米微球中位于约 1023 cm^{-1} 处 Si—O—Si 的 $S_{\text{Si-O}}$ 峰面积作为参比,在水热处理 60、90 min 和 120 min 后, $S_{\text{Si-O}}$ 峰面积的比值依次为 0.61、0.52 和 0.19,这表明在水热不同时间下对应的 Si—O—Si 的特征吸收峰强度依次减弱,同时说明 SiO_2 相已逐渐被刻蚀。这些结果进一步揭示了水热处理过程中 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米微球形成刺突状分级中空结构 TiO_2 微球的演变过程及其形成机理。

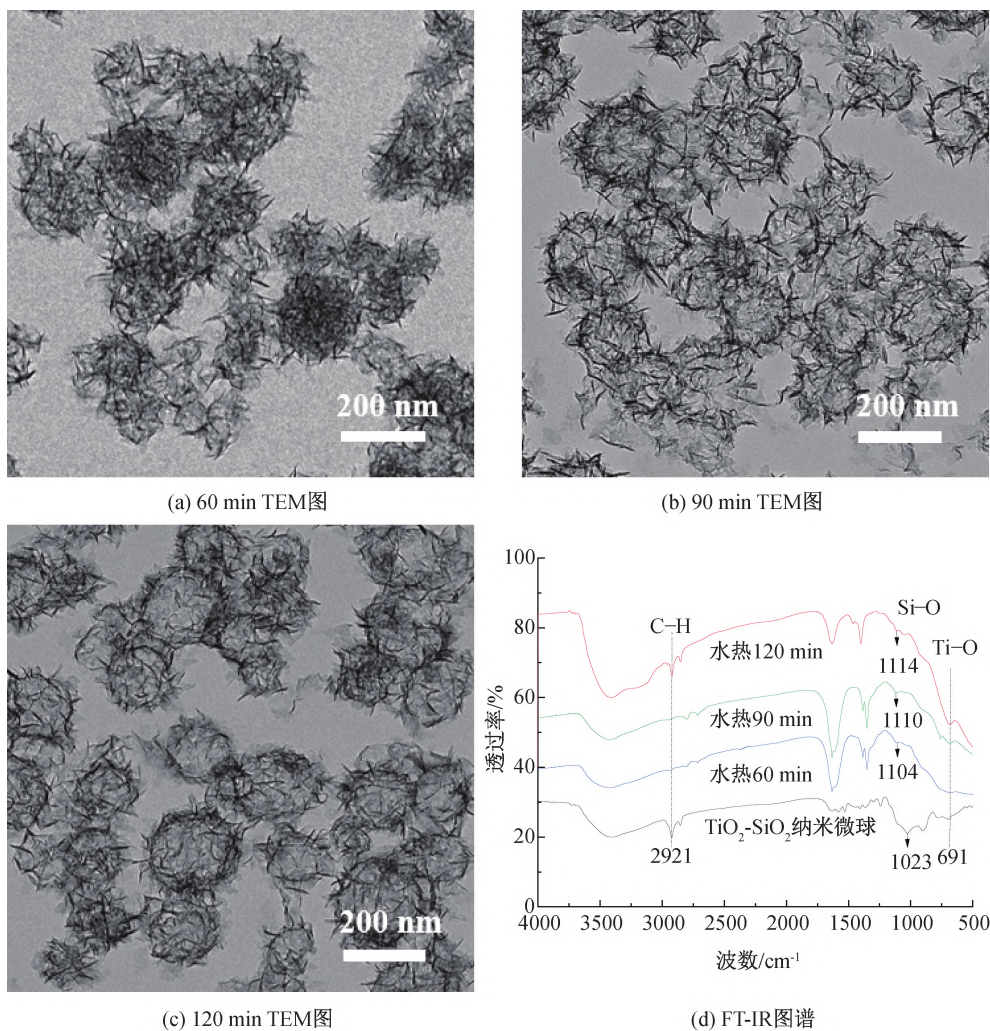


图 5 实心 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米微球水热不同时间的 TEM 图及 FT-IR 图谱

图 6 为 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米微球在不同 NaOH 浓度下水热处理后得到的样品 TEM 图。图 6(a) 为 0.35 mol/L NaOH 水热后的 TEM 图,从图中可以看出,微球表面出现一些绒毛状纳米片层,且微球内

部变得疏松,但此时中空结构不明显。在 0.50 mol/L NaOH 水热后,微球表面的刺突明显,内部完全变为中空结构,且没有中空微球的破碎(图 6(b))。随着 NaOH 浓度进一步提高至 0.75 mol/L,

微球全部呈现中空结构,但有部分空球破碎(图 6(c))。当 NaOH 浓度增加到 1.00 mol/L 时,破碎的空球数量变得更多(图 6(d))。这表明,在不同 NaOH 浓度下的水热条件下, TiO_2 - SiO_2 微球的形

貌发生了显著变化。随着 NaOH 浓度的增加,微球逐渐转变为刺突状分级中空结构,最终形成完全的中空结构。

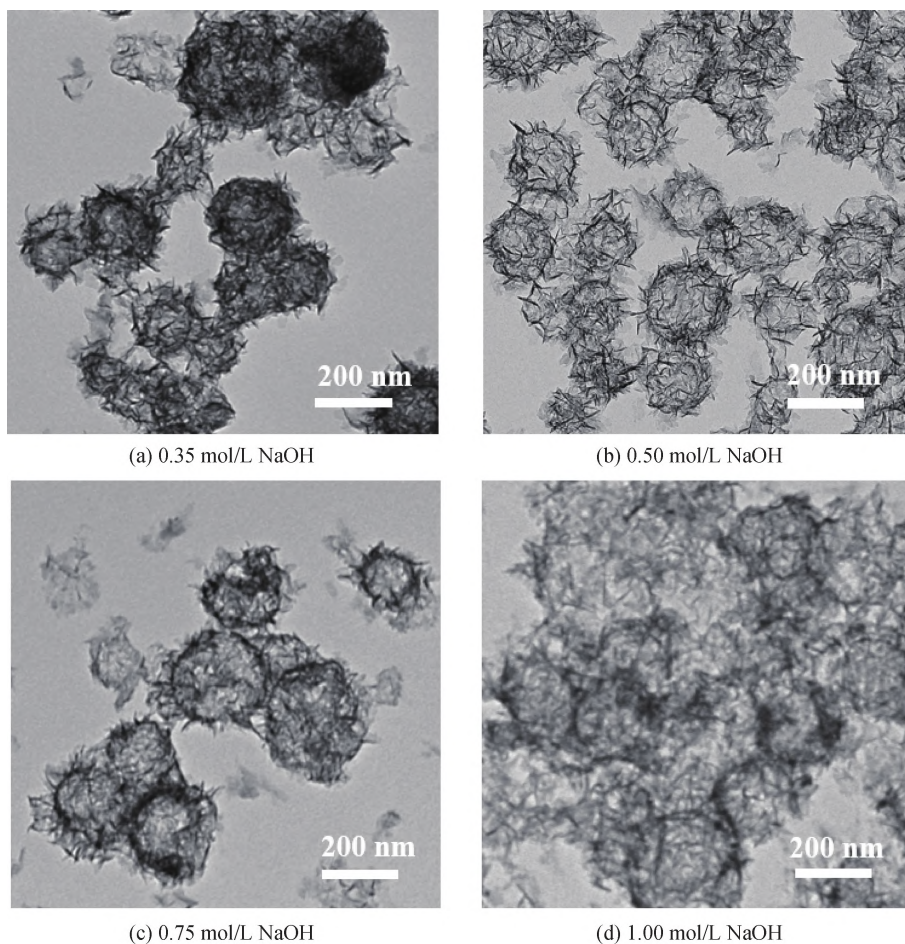


图 6 实心 TiO_2 - SiO_2 纳米微球经不同 NaOH 浓度水热后的 TEM 图像

根据以上实验结果和分析,推测刺突状分级中空结构 TiO_2 纳米微球的形成机理如图 7 所示。在 NaOH 溶液中水热反应过程中, TiO_2 - SiO_2 纳米微球经历了以下步骤:a) 应初期, SiO_2 相会被 NaOH 溶液逐步溶解去除;b) TiO_2 相中的 Ti-O-Ti 键断裂,并形成 Ti-O-Na 钛酸盐;c) 钛酸盐在微球表面重结晶形成刺突结构,表明可能

存在表面催化或重组过程;d) NaOH 溶液进一步向微球内部扩散,导致更多的 SiO_2 被溶解,剩余的 SiO_2 向内收缩直至完全溶解;e) 钛酸盐刺突在微球表面继续外延生长,微球由实心结构转变为中空结构,类似于奥斯瓦尔德熟化过程^[13-14]。该步骤描绘了 TiO_2 纳米微球形成的可能机理,表明 NaOH 溶液在整个过程中起到了关键作用。

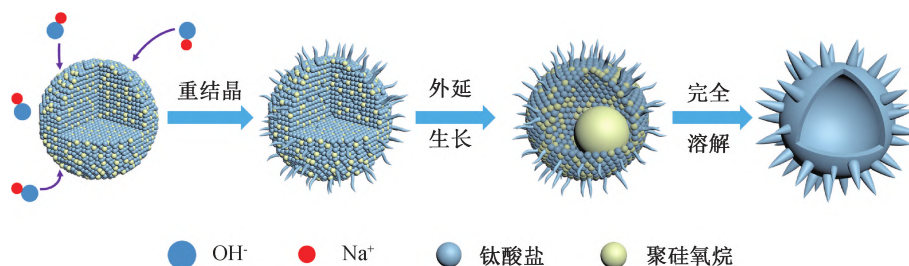


图 7 分级中空结构 TiO_2 纳米微球的形成机理示意图

2.4 分级中空结构 TiO_2 纳米微球光催化剂的性能分析

图8展示了 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 水热 120 min 条件下合成所得刺突状分级中空 TiO_2 纳米微球经过 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 高温煅烧 120 min 后的 TEM 图像。从图8中观察到,微球的形态在煅烧后依然保持良好。图8(b)为微球经煅烧后微球的 FT-IR 图谱,与未经煅烧样品的 FT-IR 图(图5(d))相比,位于 2922 cm^{-1} 与 2852 cm^{-1} 处 C—H 特征峰消失,表明经煅烧后有机元素被除去。在 1134 cm^{-1} 处,观察到 Si—O—Si 的伸缩振动峰,而 $400\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰仍然是 Ti—O—Ti 的伸缩振动峰,表明经煅烧后得到的成分为 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 。图8(c)为煅烧

前后微球的 XRD 图。可以看出,煅烧前后样品的 XRD 衍射峰位于 25.28° 、 37.97° 、 48.14° 、 54.20° 、 55.19° 、 62.82° 、 69.01° 、 70.55° 和 75.20° 等位置。参考四方相锐钛矿结构 TiO_2 的标准 XRD 谱图(JCPDS# 21-1272PDF 卡)可以确认,这些衍射峰分别对应于锐钛矿结构的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)及(215)晶面。除了这些衍射峰外,未观察到其他衍射峰,表明经过煅烧后的晶型结构仍为单相的锐钛矿型结构^[15],具有一定的光催化能力。然而,当煅烧温度继续提升到 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时,虽然得到的 TiO_2 材料呈现结晶度更高的锐钛矿晶型,但大部分微球结构发生破碎。

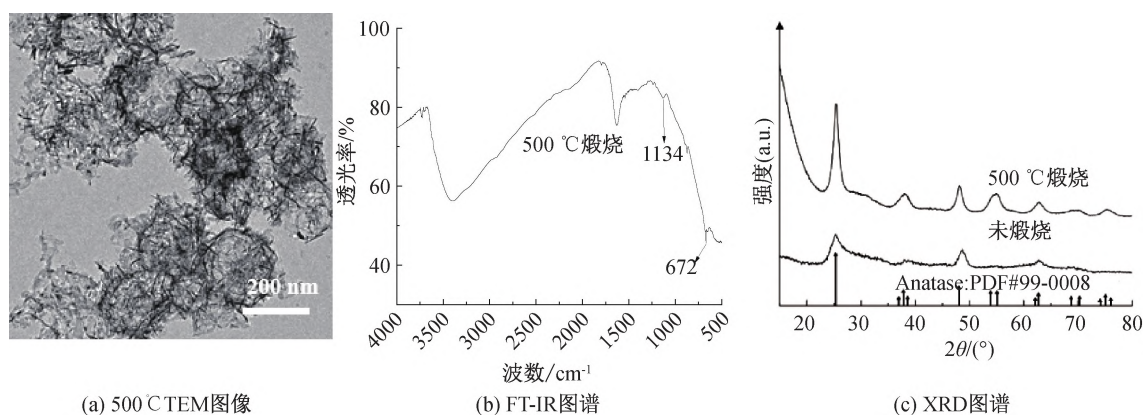


图8 分级中空结构 TiO_2 纳米微球煅烧后的 TEM 图像、FT-IR 图谱和 XRD 图谱

2.5 分级中空结构 TiO_2 纳米微球光催化剂对 Rh B 的降解性能研究

由于 Rh B 色泽鲜艳,被广泛应用于纺织染色等领域。然而,其高毒性和良好的稳定性使得即使在较低浓度下也可能对生态环境和人体造成一定的伤害,因此需要经过一定的后处理后才能进行排放^[16-18]。光催化降解被认为是处理 Rh B 的有效方法^[19-20]。以 Rh B 为典型代表,研究所制备的分级中空结构 TiO_2 纳米微球光催化剂对 Rh B 的降解性能。

在光催化降解实验中,为了评估各催化剂的光催化性能,选取了 25 mg 分级中空结构 TiO_2 纳米微球光催化剂、煅烧后的实心 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米微球以及商用催化剂 P25(钛白粉),对 Rh B 进行了降解实验。实验过程中,通过测量不同时间点的溶液的紫外吸收值,图9(a)—(c)展示了这些测量结果。Rh B 溶液的 UV-vis 曲线在 554.0 nm 处表现出强烈的紫外吸收峰,随着光照时间的增加,从达到吸附

解吸平衡开始,吸收峰强度逐渐减弱,直至当吸光度接近于 0,此时溶液由粉红色转变为无色透明。在 29.5 min 内,分级中空 TiO_2 纳米微球完全降解了 Rh B,而实心 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米微球在 60 min 内未能完全降解 Rh B,商用催化剂 P25 在 36 min 内基本完成了 Rh B 的降解。进一步通过计算 Rh B 的降解动力学曲线,即 $-\ln(A_t/A_0)$ 与反应时间(t)之间的关系图9(d),可看出其呈线性关系,估算出 3 种光催化剂的反应速率常数 k 分别为 113.49×10^{-3} 、 $77.76 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$ 和 $33.43 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$ 。这些结果表明,分级中空结构 TiO_2 纳米微球展现出比实心 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米微球和商用催化剂 P25 更高的光催化效率和降解速度。此外,通过离心回收已用于降解 Rh B 的分级中空结构 TiO_2 纳米微球,并对其进行了连续 5 次的重复催化使用实验,如图10所示,即使经过 5 次重复使用后,其光催化效率仍能维持在初始效率的 90% 以上,展现了良好的重复使用性能。

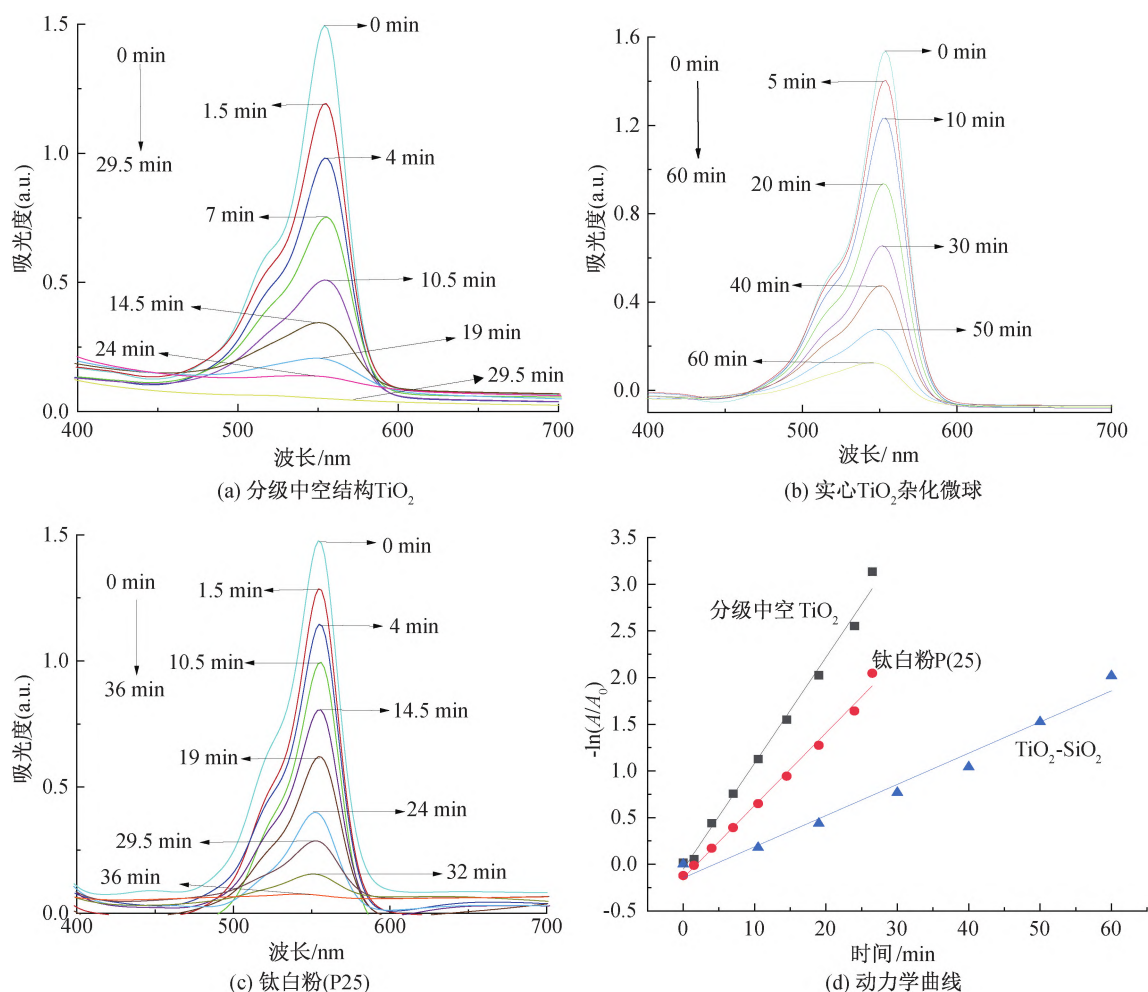


图 9 分级中空结构 TiO_2 、钛白粉(P25)、实心 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 杂化微球对 Rh B 的降解性能及动力学曲线

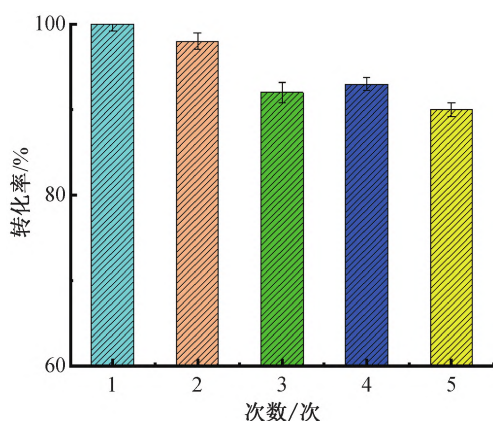


图 10 分级中空结构 TiO_2 循环催化转化率直方图

3 结论

本文通过共水解-缩合反应合成实心 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米微球,以其为种子微球,经碱性水热反应和煅烧处理得到分级中空结构 TiO_2 纳米微球光催化剂。研究了分级中空结构 TiO_2 纳米微球的形貌结构、组成、形成机理,考察了分级中空结构 TiO_2 光催化剂的形成条件,探究了微球对 Rh B 的催化

降解性能。所得主要结论如下:

a) 以钛源前驱体双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯与硅源前驱体双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物为起始材料,通过简单的水解-缩合反应得到实心 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 微球,以其为种子微球,通过碱性条件下的水热反应,成功制备了分级中空结构的 TiO_2 纳米微球,合成过程简便,并且具有明显的刺突表面和良好的单分散性。

b) 在碱性水热过程中, Ti-O-Ti 键会断裂形成 Ti-O-Na 钛酸盐,微球异相成核导致钛酸盐在微球表面重结晶,是形成中空刺突状结构的主要原因。

c) 经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧,分级中空结构 TiO_2 纳米微球会转化为锐钛矿晶型,展现出对 Rh B 良好的光催化性能,是实心结构的 3 倍,相比 P25 催化剂提高了 1.45 倍。

参考文献:

- [1] Lewicka Z A, Yu W W, Oliva B L, et al. Photochemical behavior of nanoscale TiO_2 and ZnO

- sunscreen ingredients[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2013, 263: 24-33.
- [2] 张学斌. 纳米 TiO_2 材料制备及其光催化性能研究[D]. 天津:天津大学, 2014: 13-17.
- [3] Pázdior K, Bilińska L, Ledakowicz S. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment[J]. *Chemica Engineering Journal*, 2019, 376: 120597.
- [4] Fazal T, Mushtaq A, Rehman F, et al. Bioremediation of textile wastewater and successive biodiesel production using microalgae[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 3107-3126.
- [5] Cardoso J C, Bessegato G G, Boldrin Zanoni M V. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization[J]. *Water Research*, 2016, 98: 39-46.
- [6] Danwittayakul S, Jaisai M, Dutta J. Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 163: 1-8.
- [7] Wang P, Peng C, Yang M. Ag decorated 3D urchin-like TiO_2 microstructures synthesized via a one-step solvothermal method and their photocatalytic activity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 648: 22-28.
- [8] Yang R W, Cai J H, Lv K L, et al. Fabrication of TiO_2 hollow microspheres assembly from nanosheets (TiO_2 -HMSs-NSs) with enhanced photoelectric conversion efficiency in DSSCs and photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 210: 184-193.
- [9] Bao Y, Guo R Y, Ma J Z. Hierarchical flower-like hollow $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$ spheres with enhanced thermal insulation and ultraviolet resistance performances for building coating [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(21): 24250-24261.
- [10] Wang Z H, Wang Y L, Zhang W, et al. Fabrication of TiO_2 (B)/anatase heterophase junctions at high temperature via stabilizing the surface of TiO_2 (B) for enhanced photocatalytic activity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(3): 1779-1789.
- [11] Xu T F, Ni D J, Chen X, et al. Self-floating graphitic carbon nitride/zinc phthalocyanine nanofibers for photocatalytic degradation of contaminants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317: 17-26.
- [12] Yang M, Wang G, Yang Z Z. Synthesis of hollow spheres with mesoporous silica nanoparticles shell[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 111(1): 5-8.
- [13] 赵斌. 特殊形貌 TiO_2 /钛酸盐纳米材料的合成与生成机理[D]. 上海:华东理工大学, 2011: 24-29.
- [14] 万齐欣. TiO_2 负载的纳米金属奥斯特瓦尔德熟化理论研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2019: 36-41.
- [15] 杨国英, 张洪. 煅烧温度对 TiO_2 晶型转变的促进作用研究[J]. *化学工程与装备*, 2019(6): 16-18.
- [16] Jiao Y, Wan C C, Bao W H, et al. Facile hydrothermal synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{cellulose}$ aerogel nanocomposite and its application in Fenton-like degradation of Rhodamine B [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 189: 371-378.
- [17] Ortiz-Zarco E, Solis-Casados D, Escobar-Alarcón L, et al. Visible light-driven photocatalyst: an iron (III) coordination compound in Rhodamine B degradation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2022, 424: 113629.
- [18] Nguyen L T T, Vo D V N, Nguyen L T H, et al. Synthesis, characterization, and application of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 @ \text{ZnO}$ nanoparticles for photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible-light illumination [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2022, 25: 102130.
- [19] Van Viet P, Van Chuyen D, Hien N Q, et al. Visible-light-induced photo-Fenton degradation of rhodamine B over Fe_2O_3 -diatomite materials[J]. *Journal of Science-Advanced Materials and Devices*, 2020, 5(3): 308-315.
- [20] 王志强, 韩伟昌, 张成宇, 等. 高效可回收 AX_2 型 Fe_3O_4 - mSiO_2 -Au 纳米复合催化剂的制备及其性能 [J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 43(6): 797-805.

(责任编辑:刘国金)