

文章编号: 1673-3193(2024)05-0667-13

高活性TiO₂纳米晶的制备及其光催化性能

柴猛^{1,2}, 娄惠芳^{1,2}, 班焱³, 牛炳康^{1,2}, 郭婧^{1,2}

(1. 中北大学 化学与化工学院, 山西 太原 030051; 2. 中北大学 化工过程强化山西省重点实验室, 山西 太原 030051;
3. 中国石化茂名石化公司, 广东 茂名 525099)

摘要: 提升高能{001}晶面的暴露比例可有效提高TiO₂的光催化活性, 通常采用晶面控制剂暴露高能{001}晶面, 但受多种因素影响合成的TiO₂形貌不稳定, 且粒径较大, 有必要在缩小粒径的基础上实现TiO₂纳米晶的稳定合成。基于此, 本文以钛酸钾纳米线为前驱体稳定合成TiO₂纳米晶, 首先通过酸处理保证TiO₂八面双锥体形貌, 并通过降低钛酸钾纳米线中K⁺含量来减小TiO₂纳米晶的粒径。研究表明, 以钛酸钾纳米线为前驱体酸处理7 h合成的TiO₂-H7光催化活性最强, 其粒径比未酸处理时缩小了近86%, 降解亚甲基蓝的活性是原始锐钛矿型TiO₂的7.4倍。在此基础上, 以(NH₄)₂CO₃为形貌控制剂, 通过改变(NH₄)₂CO₃浓度来调控{001}晶面的暴露比例进一步提高TiO₂纳米晶的光催化活性。前驱体未酸处理系列(NH₄)₂CO₃晶面调控后可有效提升光催化活性, (NH₄)₂CO₃的浓度为0.14 mmol/L时合成的TiO₂-0.14是原始锐钛矿型TiO₂降解活性的2.6倍。以酸处理7 h的钛酸钾纳米线引入(NH₄)₂CO₃进行晶面调控后, 光催化活性反而受到了抑制, 可能是{001}晶面暴露比例不足, 且颗粒粒径随(NH₄)₂CO₃浓度的增加而增加, 氧空位含量随之减少导致的。本研究发现酸处理钛酸钾纳米线前驱体可合成八面双锥体TiO₂纳米晶并缩小颗粒尺寸, 进而提高TiO₂的光催化活性。但酸处理程度会影响后续晶面调控{001}晶面的暴露比例和纳米晶结晶度, 要想进一步提升TiO₂纳米晶的光催化活性还需深入探究酸处理与晶面调控之间的构效关系。

关键词: 二氧化钛; 酸处理; 光催化; 亚甲基蓝(MB)

中图分类号: TQ134.11

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1673-3193.2024.05.013

引用格式: 柴猛, 娄惠芳, 班焱, 等. 高活性TiO₂纳米晶的制备及其光催化性能[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2024, 45(5): 667-679.

CHAI Meng, LOU Huifang, BAN Yao, et al. Preparation of highly active TiO₂ nanocrystals and their photocatalytic property[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2024, 45(5): 667-679.

Preparation of Highly Active TiO₂ Nanocrystals and Their Photocatalytic Property

CHAI Meng^{1,2}, LOU Huifang^{1,2}, BAN Yao³, NIU Bingkang^{1,2}, GUO Jing^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;
2. Shanxi Province Key Laboratory of Chemical Process Intensification, North University of China, Taiyuan 030051, China;
3. Sinopec Maoming Petrochemical Company, Maoming 525099, China)

Abstract: Enhancing the exposure ratio of high-energy {001} crystalline surfaces can effectively improve the photocatalytic activity of TiO₂, and a crystal surface control agent is usually used to expose the high-

收稿日期: 2024-01-18

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21808214); 山西省回国留学人员科研资助项目(2023-126); 山西省留学回国人员择优资助项目(20220013)

作者简介: 柴猛(1998-), 男, 硕士生, 主要从事光催化研究。

通信作者: 郭婧(1988-), 女, 副教授, 博士, 主要从事工业催化研究。E-mail: guojing0519@nuc.edu.cn.

energy {001} crystalline surfaces, but the morphology of the synthesized TiO_2 is unstable and the particle size is large due to a variety of factors, so it is necessary to realize the stable synthesis of TiO_2 nanocrystals and reduce the size of the particles. In this paper, TiO_2 nanocrystals were synthesized using potassium titanate nanowires as precursors. Firstly, TiO_2 octahedral bipyramidal morphology was achieved through acid treatment, and the particle size of TiO_2 nanocrystals was reduced by decreasing the K^+ content in potassium titanate nanowires. The study demonstrated that the photocatalytic activity of TiO_2 -H7-0 sample was the strongest, which synthesized through acid treatment of potassium titanate nanowires for 7 hours, resulted in an 86% reduction in particle size compared to the untreated sample. Furthermore, the activity of degrading methylene blue was 7.4 times higher than that of the original anatase TiO_2 . In order to further improve the photocatalytic activity of TiO_2 nanocrystals, using $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ as a morphology control agent to control the exposure ratio of {001} crystalline surfaces through the variation of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ concentration. The precursor without acid-treated series samples with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ crystal facets modulation could effectively enhance the photocatalytic activity. The TiO_2 -0.14 synthesized at the $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ concentration of 0.14 mmol/L exhibits 2.6 times greater degradation activity than that of the original anatase TiO_2 . However, the photocatalytic activity of the acid-treated for 7 h TiO_2 samples were suppressed by introducing $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ for crystal surface regulation, which might be caused by the lower percentage of {001} crystal surface exposure under the same $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ concentration, as well as the increase of the particle size with the increase in the concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, with the consequent decrease in the content of the oxygen vacancies. In this study, it was found that treating potassium titanate nanowire precursors with acid could synthesize octahedral bipyramidal TiO_2 nanocrystals and reduce its particle size, which could improve the photocatalytic activity of TiO_2 . However, the extent of the acid treatment would impact the exposure ratio of the {001} facets and the crystallinity of the TiO_2 nanocrystals. The relationship between acid treatment and crystal facet modulation needs to be thoroughly explored to further enhance the photocatalytic activity of TiO_2 nanocrystals.

Key words: titanium dioxide; acid treatment; photocatalysis; methylene blue (MB)

0 引言

光催化技术广泛应用于空气净化、水净化、杀菌消毒等领域,可有效缓解环境中有机物的污染问题。 TiO_2 因无毒、化学稳定性好、成本低廉以及光催化活性强等特点成为应用广泛的光催化剂之一,但是其本身能带间隙较宽,对可见光的吸收较差,且光生电子-空穴对极易复合,这些局限性限制了其在能源和环境方面的应用^[1]。针对此问题,通常需通过离子掺杂、贵金属负载、半导体复合、晶面调控等方法进行改性以提高其光催化效率^[2-3]。其中,晶面调控可通过改变 TiO_2 的电子能带结构、原子排列等显著影响其光催化性能。自然状态下为使总表面能最小, TiO_2 晶体会自发地暴露能量为 0.44 J/m^2 的{101}晶面,若想暴露能量为 0.90 J/m^2 的高能{001}晶面,需采用晶面控制剂降低高能{001}晶面的表面能,通过提高

{001}晶面的暴露比例来提高 TiO_2 晶体的光催化活性^[4]。此外, TiO_2 {001}面与{101}面形成的表面异质结,有利于光生电子空穴的迁移和分离,也可进一步提升其光催化活性^[5]。常用的形貌控制剂有HF、含氟非氢氟酸物质以及无氟物质。HF与含氟非氢氟酸物质腐蚀性较强,对环境污染大,后续需进行除氟处理^[6],而油酸、油胺等无氟物质成本较高。 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 价廉易得,可以降低{001}晶面的表面能,铵根离子还可以作为pH缓冲液,为 TiO_2 晶体生长提供稳定的环境^[7],因此本文采用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作为形貌控制剂。相较于钛酸四丁酯^[8]、过氧钛复合物^[9]、异丙醇^[10]等前驱体,钛酸盐纳米线的水解速度较缓慢,更有利于形貌控制剂选择性地吸附在{001}面,因此选取钛酸钾纳米线为前驱体制备 TiO_2 晶体。班奎等^[11]以钛酸钾纳米线为前驱体,在不同浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液中,180℃水热16h合成了系列不同{001}晶面暴露比例的 TiO_2 晶体,在

0.143 mol/L(NH₄)₂CO₃环境下合成的样品活性最强,90 min 亚甲基蓝的降解率达 88.76%,是原始 TiO₂活性的 2.36 倍。但该 TiO₂纳米晶粒径为 98 nm,是原始 TiO₂粒径的 4.9 倍,较小的比表面积一定程度上削弱了晶面效应应有的光催化活性强化作用,因此有必要在此基础上寻找可以降低粒径的方法,以进一步提升其光催化活性。

研究表明,将钛酸盐酸处理可以减小水热合成 TiO₂纳米晶的粒径,增大其比表面积,从而提高其光催化活性。Chacko 等^[12]采用碱性水热法将 TiO₂转变为钛酸钾,并对其进行酸处理,发生离子交换成为钛酸,再次水热得到超细 TiO₂纳米纤维,BET 测试结果表明改性后 TiO₂的比表面积是原始 TiO₂的 2.5 倍,降解甲基橙实验表明酸处理使得 TiO₂活性提高了大约 1.2 倍。Viet 等^[13]对钛酸钠分别进行水洗和酸处理 30 min,之后在 135 °C 下水热 24 h,观察 TiO₂粒径变化,结果表明,水洗后得到粒径约 38 nm 的不规则 TiO₂纳米块,酸处理后得到直径为 10 nm 的 TiO₂纳米管,其比表面积是原始 TiO₂的 2.03 倍。此外,对钛酸盐进行酸处理会置换钛酸盐中的碱金属离子使其含量降低,进而改变 TiO₂的形貌。Xiong 等^[14]用不同浓度的 HNO₃对钛酸钠纳米线酸处理 6 h,实验结果表明,酸处理后经 180 °C 水热 24 h 制备的 TiO₂比表面积是未酸处理 TiO₂的 1.9 倍,并且其在 300 W 紫外灯照射 20 min 内可将 MO 全部降解,降解效率是商业 P25 的 2 倍,此外酸处理将 Na⁺的含量从 7.37% 降为 0 后, TiO₂的形貌由棒状变为球状,说明其形貌受到碱金属离子的影响较大。Wei 等^[15-16]以钛酸钾纳米线为前驱体,微波辅助 160 °C 水热 6 h,合成了粒径为 17.2 nm 的八面双锥体 TiO₂纳米晶,以酸处理实现部分质子交换的钛酸钾纳米线为原料水热合成也得到了相同形貌粒径大约为 16.24 nm 的八面双锥体 TiO₂。由此发现,酸处理降低碱金属离子后水热合成 TiO₂,不同实验者得到的结果并不相同,有些研究者得出的结论是碱金属离子含量会对 TiO₂形貌造成影响,有些实验结果却显示没有影响,且不同研究者得到的 TiO₂形貌也不尽相同,因此有必要研究碱金属离子的含量是否为影响 TiO₂形貌的主要因素。

综上所述,本文用一定浓度的盐酸对钛酸钾纳米线进行不同时间的处理来降低 TiO₂的粒径,提高比表面积,以增大光催化反应的接触面积,并通过

酸处理控制钛酸钾中碱金属离子的含量,探究影响 TiO₂形貌的主要因素,以实现 TiO₂形貌的可控合成。在稳定合成 TiO₂形貌的基础上,为了进一步提高 TiO₂纳米晶的光催化活性,以最佳酸处理条件的钛酸钾纳米线为前驱体,通过改变(NH₄)₂CO₃形貌控制剂的浓度合成不同{001}面暴露比例的系列 TiO₂纳米晶,以亚甲基蓝为目标降解物探究其光催化降解性能,以期制备出光催化活性更高的 TiO₂纳米晶,为高活性催化剂的制备提供借鉴。

1 实验部分

1.1 试剂

纳米二氧化钛(锐钛矿,20 nm),上海麦克林生化有限公司;氢氧化钾(KOH,AR,质量分数≥95%),上海麦克林生化有限公司;碳酸铵((NH₄)₂CO₃,AR,质量分数30%的NH₃),上海阿拉丁生化技术有限公司;盐酸(HCl,分析纯),成都市科隆化学有限公司;亚甲基蓝MB(C₁₆H₁₈N₃ClS),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪器

Agilent Cary 5000 紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS),美国安捷伦;Gemini SEM 300 扫描电镜(SEM),德国卡尔蔡司公司;FEI Titan G260-300 透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司;荧光发射光谱仪(PL),F-7000,日本;电子顺磁共振 Bruker A 5000 光谱仪(EPR),德国 Bruker 公司。

2 实验方法

2.1 钛酸钾纳米线的制备

将 1.0 g 锐钛矿 TiO₂纳米颗粒分散在体积为 70 mL,浓度为 10 mol/L 的 KOH 溶液中,超声搅拌 30 min 后,转移至水热反应釜中 180 °C 水热 16 h,反应结束后在烘箱内自然冷却至室温以保持晶体的完整性,取出后离心分离,烘干,得到钛酸钾纳米线前驱体(KTNWs)。

2.2 酸处理钛酸钾纳米线

向 60 mL 浓度为 1 mol/L 的盐酸溶液加入 1.0 g KTNWs 前驱体,室温下磁力搅拌不同时间后,用去离子水反复洗涤至溶液呈中性,离心,烘干后收集产物。

2.3 酸处理 TiO₂ 纳米晶的制备

称取 1 g 酸处理后的 KTNWs, 分散在 70 mL 去离子水中, 超声分散后转移至水热反应釜中 180 °C 水热 16 h, 反应结束后在烘箱内自然冷却至室温, 产物经去离子水反复洗涤至上清液呈中性, 经 80 °C 烘干得到 TiO₂ 纳米晶。对系列 TiO₂ 进行光催化测试确定最佳酸处理时间。具体信息如表 1 所示。

表 1 钛酸钾酸处理的工艺参数

Tab. 1 Process parameters of potassium titanate of acid treatment

$m_{\text{KTNWs}}/\text{g}$	$c_{\text{HCl}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	V_{HCl}/mL	酸处理 时间/h	表示方法
1	0	0	0	TiO ₂ -H0
1	1	60	7	TiO ₂ -H7
1	1	60	24	TiO ₂ -H24
1	1	60	48	TiO ₂ -H48

2.4 晶面调控 TiO₂ 纳米晶的制备

取 0.1 g 未经酸处理与亚甲基蓝降解最快时对应的 KTNWs 分别分散在不同浓度的 (NH₄)₂CO₃ 溶液中, 超声 30 min 形成白色悬浮液, 将悬浮液转移到水热反应釜中 180 °C 水热 16 h, 将产物离心分离, 用蒸馏水洗涤产物至上清液呈中性, 将产物在 80 °C 下干燥, 具体制备条件如表 2 所示。

表 2 钛酸钾晶面调控的工艺参数

Tab. 2 Process parameters of potassium titanate crystal surface control

$m_{\text{KTNWs}}/\text{g}$	$V_{\text{H}_2\text{O}}/\text{L}$	$c_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	酸处理 时间/h	表示方法
0.1	70	0	0	TiO ₂ -0
0.1	70	0.07	0	TiO ₂ -0.07
0.1	70	0.14	0	TiO ₂ -0.14
0.1	70	0.28	0	TiO ₂ -0.28
0.1	70	0	7	TiO ₂ -H7-0
0.1	70	0.07	7	TiO ₂ -H7-0.07
0.1	70	0.14	7	TiO ₂ -H7-0.14

2.5 催化剂性能评价

在 15 W 365 nm 紫外灯下催化降解亚甲基蓝 (MB) 溶液, 探究催化剂的光催化活性。

向 30 mL、10 mg/L 的 MB 溶液中加入 30 mg TiO₂ 催化剂。暗箱搅拌 30 min 达到吸附-脱附平衡, 量取 1.5 mL 溶液, 离心分离获取上清液, 测量其在 664 nm 处的吸光度值, 记录为 A_0 。之后在紫外光照射下, 一定时间间隔后取样, 测定相应的吸光度值并记录为 A_t 。通过式(1)计算光催化剂在紫外光下对 MB 的降解率

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: A_0 为光照前 MB 的吸光度; A_t 为定时取样测

定的 MB 的吸光度。

当染料浓度较低时, TiO₂ 光催化反应过程可看作一级反应。降解动力学可通过拟一级过程拟合, 其表示为

$$\ln(c_t/c_0) = -k_{\text{app}}t, \quad (2)$$

式中: t 为反应时间; k_{app} 为表观速率常数; c_0 和 c_t 分别为时间 $t=0$ 和 $t=t$ 时的污染物浓度。

3 结果和讨论

课题组前期以钛酸钾纳米线为前驱体, (NH₄)₂CO₃ 为形貌控制剂水热合成暴露高能 {001} 晶面的 TiO₂ 纳米晶, 加入 0.14 mmol/L (NH₄)₂CO₃ 得到粒径约 98 nm 的十面体 TiO₂ 纳米晶, 其活性是原始 TiO₂ 活性的 2.4 倍^[17], 但该 TiO₂ 纳米晶是原始 TiO₂ 粒径的 4.9 倍, 较大的颗粒粒径一定程度上限制了其光催化活性的进一步提高, 需在此基础上进一步减小 TiO₂ 纳米晶的粒径。研究表明, 酸处理钛酸盐可减小 TiO₂ 纳米晶的粒径, 且酸处理钛酸钾会降低前驱体中 K⁺ 的含量^[18]。因此, 本文对钛酸钾纳米线前驱体进行不同时长的酸处理, 实现不同程度的离子交换, 系统研究了酸处理过程对 TiO₂ 纳米晶粒径与形貌的影响。

3.1 酸处理对前驱体形貌的影响

为了探究酸处理对 TiO₂ 形貌、粒径以及活性的影响, 对钛酸钾纳米线前驱体进行不同时长的酸处理并观察其形貌变化, 结果如图 1 所示。

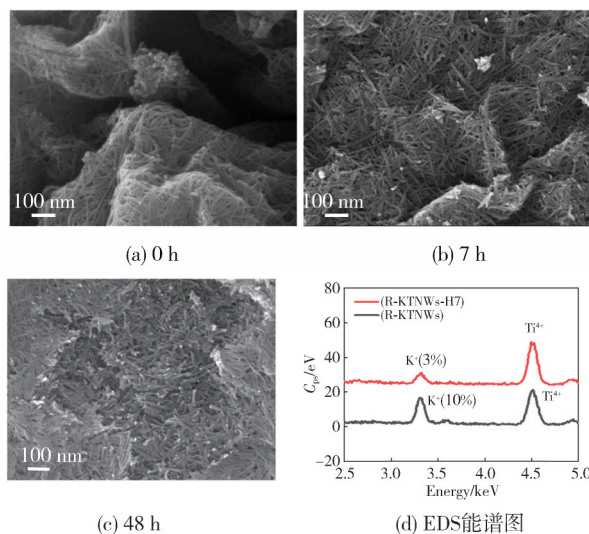


图 1 不同时长酸处理的 KTNWs SEM 图及 EDS 能谱图

Fig. 1 SEM and EDS spectra of KTNWs at different times of acid treatment

从图 1(a)与图 1(b)可以看出,未经酸处理与酸处理 7 h 的钛酸钾纳米线相互缠绕,尺寸分布较均匀,线条清晰可见,说明短时间的酸处理不会改变钛酸钾纳米线前驱体的形貌^[19]。继续延长酸处理时间至 48 h,钛酸钾纳米线前驱体的形貌如图 1(c)所示,从图中可以看出酸处理时间过长后部分纳米线出现粘连。采用 EDS 分析酸处理时钛酸钾纳米线中 K⁺ 的变化情况,如图 1(d)所示,酸处理 7 h 即可使大部分 K⁺ 被 H⁺ 替换, K⁺ 的占比从 10% 左右降低到 3% 左右。酸处理纳米线前驱体对 TiO₂ 纳米晶粒径与形貌的影响情况还需对后续合成样品进一步分析。

3.2 酸处理对 TiO₂ 纳米晶形貌的影响

为了研究酸处理对 TiO₂ 粒径与形貌的影响,对系列 TiO₂ 纳米晶进行 SEM 与 TEM 表征,如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,钛酸钾纳米线未经酸处理时得到的是棒状 TiO₂ 纳米晶,统计学量取其长度约 303 nm,宽度约 103 nm。酸处理 7 h 钛酸钾纳米线水热得到的是八面双锥体 TiO₂ 纳米晶,粒径缩小到约 42 nm,如图 2(b)和图 3(b)所示。酸处理延长至 24 h 得到的还是八面双锥体 TiO₂ 纳米晶,粒径进一步缩小至约 37.5 nm,如图 2(c)和图 3(c)所示。

钛酸钾纳米线酸处理 48 h 后部分纳米线发生粘连,形貌遭到破坏,以此为前驱体水热合成的 TiO₂ 纳米晶除了八面体双锥体结构还有堆叠在一起的片状等不规则形貌,如图 2(d)所示。

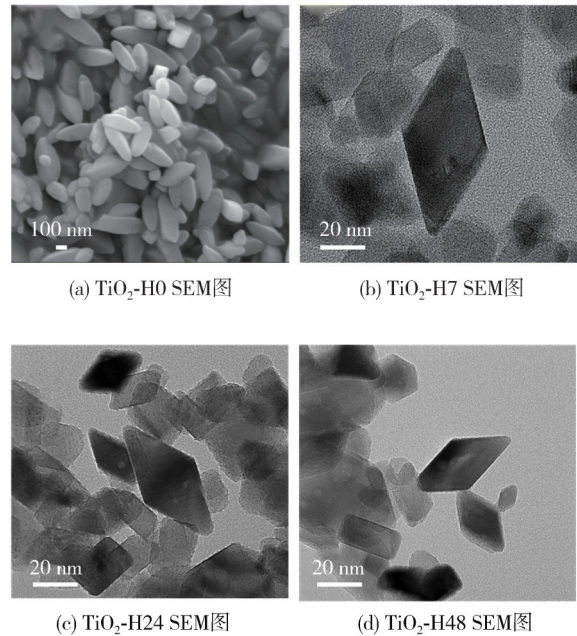


图 2 不同时长酸处理合成的 TiO₂ 纳米晶形貌图
Fig. 2 Morphology of TiO₂ nanocrystals synthesized by acid treatment at different times

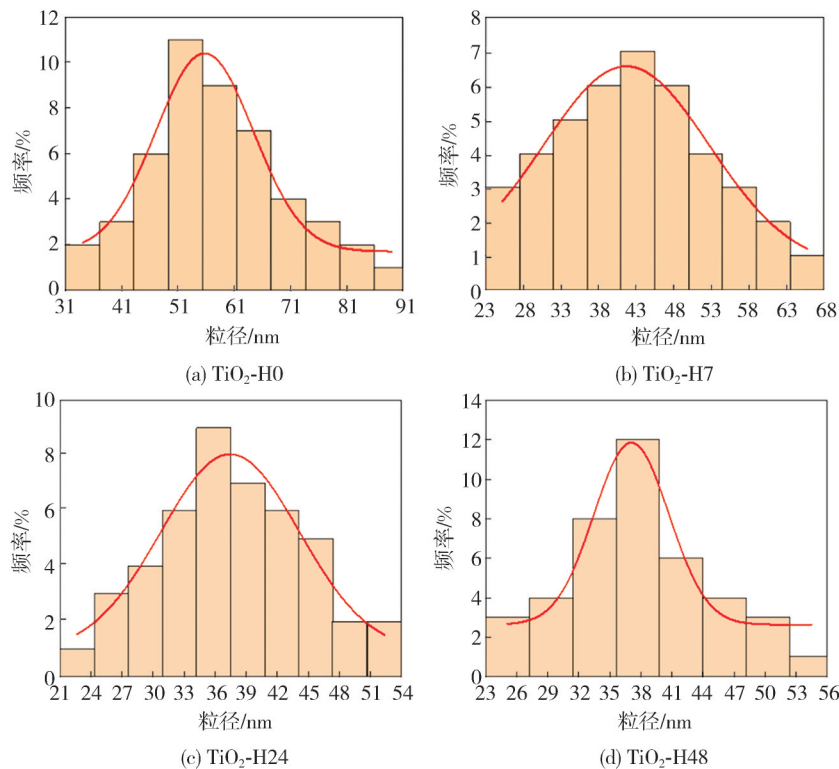


图 3 TiO₂ 纳米晶的粒径分布图
Fig. 3 TiO₂ nanoparticle grain size distribution diagram

酸处理后 TiO_2 形貌由棒状变为典型的八面双锥体结构,说明酸处理可以起到控制 TiO_2 纳米晶形貌的作用,可促进八面双锥体 TiO_2 纳米晶的形成,但酸处理时间不宜过长,随着酸处理时间的延长,八面双锥体结构占比降低,随之会出现其他不规则形貌的 TiO_2 。

结合图 2 和图 3 TiO_2 纳米晶粒径的分布图可以看出,经统计学量取未经酸处理和酸处理 7, 24 和 48 h 得到的 TiO_2 的平均粒径分别约为 303, 42, 37.5 和 37.2 nm, 酸处理比未酸处理合成的 TiO_2 粒径分别缩小了 86%, 88%, 88%, 从整体变化来看,随着酸处理时间的延长,合成的 TiO_2 粒径逐渐缩小,但缩小到一定程度后粒径变化不明显,且 TiO_2 形貌会遭到一定程度的破坏。说明在一定酸处理时间范围内酸处理时间的延长不会改变前驱体的宏观形貌,合成的八面双锥体 TiO_2 粒径逐渐缩小,但酸处理时间增加到一定程度后,前驱体形貌会受到破坏, TiO_2 也呈现出其他不规则形貌。可见钛酸钾纳米线中 K^+ 含量的变化不是引起 TiO_2 纳米晶形貌变化的主要因素,控制 TiO_2 八面双锥体形貌的主要因素是水热溶液的 pH, 酸性环境下 TiO_2 晶核通过共点与共边生长成为八面体^[20]。 TiO_2 粒径变小是因为酸处理降低了纳米线中 K^+ 的含量,减小了钛酸钾的层间距,最终导致 TiO_2 粒径减小^[21]。粒径越小,比表面积越大,更有利于光催化活性的增强^[22],但酸处理时间过长

会降低 K^+ 含量,导致钛酸钾结构的稳定性下降,进而降低 TiO_2 纳米晶的结晶度^[23]。

3.3 酸处理对光催化性能的影响

为了探究前驱体酸处理与光催化活性的关系,对系列 TiO_2 进行 MB 降解实验,结果如图 4 所示。由图 4 可知,钛酸钾酸处理后制备的 TiO_2 纳米晶光催化活性均优于未经酸处理制备的 TiO_2 纳米晶,但随着酸处理时间的延长, TiO_2 纳米晶的光催化活性呈现出先提高后降低的趋势,其中,酸处理 7 h 制备的样品 TiO_2 -H7 降解 MB 的速率最快,其光催化活性是原始锐钛矿型 TiO_2 的 7.4 倍。光催化活性的提升可能是酸处理后 TiO_2 纳米晶形貌和粒径变化引起的,由前述分析可知钛酸钾纳米线前驱体酸处理后合成的 TiO_2 形貌由纳米棒转变为八面双锥体,粒径长度由 303 nm 减小到 42 nm 甚至更小, TiO_2 结晶度的提升和比表面积的增大增强了 TiO_2 纳米晶的光催化活性。但随着前驱体酸处理时间的延长, TiO_2 八面双锥体比例降低并出现其他不规则形貌,导致其光催化活性降低。此外,酸处理钛酸钾纳米线使大部分 Ti-O-K 转化为 Ti-OH, H^+ 取代了半径较大的 K^+ ,使得表面氧空位增多,羟基含量变多,表面活性位点数量增多,光催化活性增强;酸处理时间继续延长,羟基与氧空位受到酸的作用而变少,导致光催化活性降低^[24-25]。

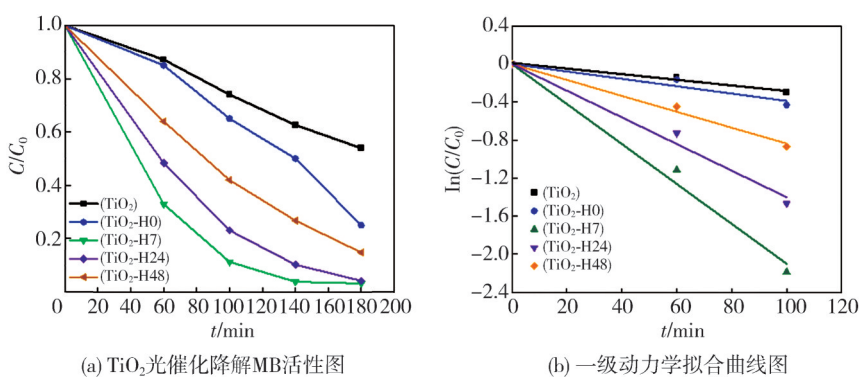


图 4 前驱体酸处理后合成 TiO_2 光催化活性图

Fig. 4 Photocatalytic activity of TiO_2 synthesized after precursor acid treatment

采用 EPR 对酸处理系列 TiO_2 进行氧空位检测,结果如图 5 所示。理论上,在一定范围内氧空位含量越多,越有利于光催化活性的增强,但氧空位含量过多会成为载流子的复合中心,导致光催化活性下降^[26]。由图 5 可知,基底锐钛矿 TiO_2 未检测到氧空位,未经酸处理合成的棒状 TiO_2 -H0 在 $g=2.003$ 处的氧空位含量最高,酸处

理 7 h 得到的八面体 TiO_2 -H7 氧空位峰强度次之,酸处理 24 h 后的 TiO_2 -H24 氧空位含量进一步降低,说明本文采用的纳米线前驱体水热合成 TiO_2 可以促进氧空位的产生,但酸处理钛酸钾纳米线会降低氧空位的含量,酸处理时间越长, TiO_2 的氧空位含量越少。结合图 4 光催化活性可知,虽然棒状 TiO_2 -H0 纳米晶的氧空位含量最多,但因

其粒径较大且为棒状结构, 光催化活性较差。前驱体酸处理后合成的 TiO₂ 纳米晶光催化活性相较原始锐钛 TiO₂ 颗粒和未经酸处理合成的 TiO₂-H0 都有显著提升, 其中, 酸处理 7 h 制备的 TiO₂-H7 样品降解 MB 的速率最快, 180 min 降解率达 99.9%, 其光催化活性是原始锐钛矿型 TiO₂ 基底的 7.4 倍。

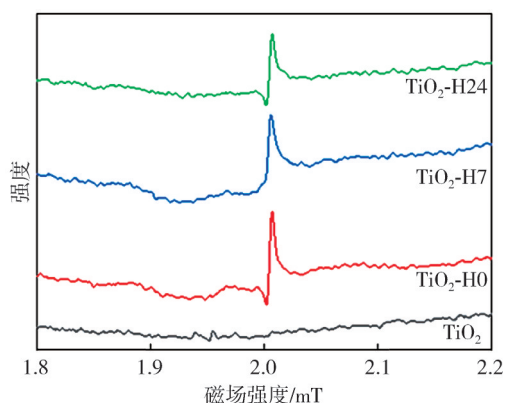


图 5 不同时长酸处理合成的 TiO₂ 纳米晶 EPR 图
Fig. 5 EPR diagram of TiO₂ nanocrystals synthesized after different acid treatment time

随着酸处理时间的延长, 氧空位含量逐渐降低, 且形貌遭到一定破坏, 光催化活性也随之降低。可见酸处理钛酸钾纳米线前驱体可控制 TiO₂ 颗粒的形貌, 减小颗粒尺寸, 调节氧空位含量, 是提高 TiO₂ 光催化活性的有效方法之一。为进一步提升 TiO₂ 的光催化活性, 在此基础上引入晶面调

控, 探究是否可以在小粒径基础上暴露高活性 {001} 晶面。选取不加酸与酸处理 7 h 对应的前驱体进行后续晶面调控实验探究。

3.4 酸处理对晶面调控 TiO₂ 形貌的影响

为了进一步提高 TiO₂ 的光催化活性并探究酸处理对晶面调控 TiO₂ 的影响, 制备了系列暴露高能 {001} 晶面的 TiO₂ 纳米晶, 选取未经酸处理和酸处理 7 h 的纳米线为前驱体, 通过改变水热时 (NH₄)₂CO₃ 溶液的浓度来控制 {001} 晶面的暴露比例, 两组 TiO₂ 形貌如图 6 所示。由图 6(a) 可知, 以未经酸处理的钛酸钾纳米线为前驱体, 不添加形貌控制剂水热得到的是长度为 303 nm, 中间宽度为 103 nm 的棒状 TiO₂ 纳米晶。以相同未经酸处理的钛酸钾纳米线为前驱体, 水热合成时加入不同浓度的 (NH₄)₂CO₃ 形貌控制剂, 合成的 TiO₂ 形貌如图 6(b)~图 6(d) 所示, 所对应样品水热时 (NH₄)₂CO₃ 的浓度分别为 0.07, 0.14 和 0.28 mmol/L, 得到截断十面体 TiO₂ 纳米晶的粒径分别约为 69, 89 和 97 nm。经计算, {001} 晶面占比分别为 8%, 11% 和 15%, 随着 {001} 晶面比例的增加, TiO₂ 纳米晶的粒径也在逐渐增加^[11]。如图 6(d) 所示, 当 (NH₄)₂CO₃ 的浓度为 0.28 mmol/L 时, 部分 TiO₂ 纳米晶形貌遭到破坏, 虽然还会有暴露 {001} 晶面的 TiO₂ 纳米晶, 但颗粒表面会有明显缺陷, 也有很多形貌不规则颗粒出现, 说明 (NH₄)₂CO₃ 形貌控制剂浓度不宜过高。

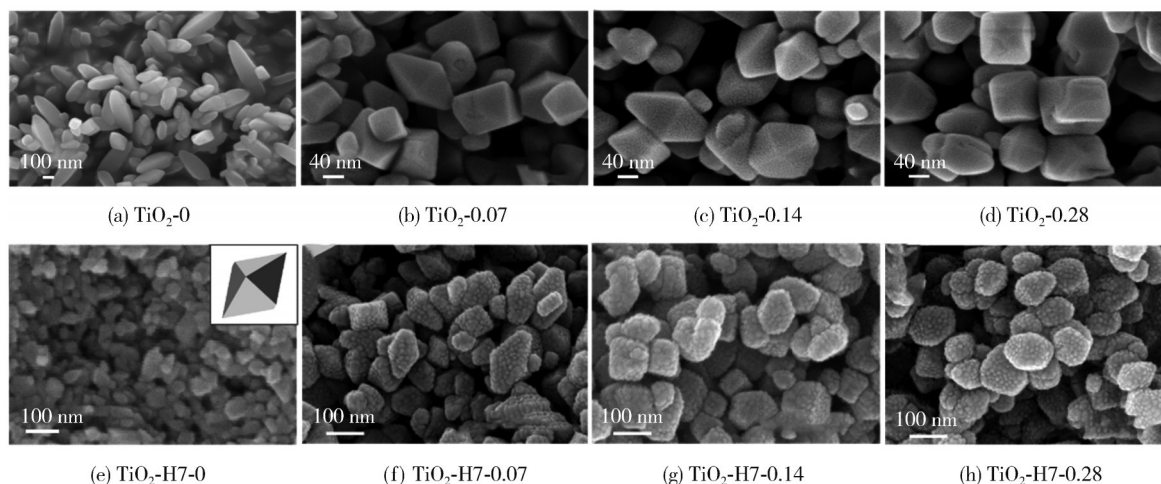
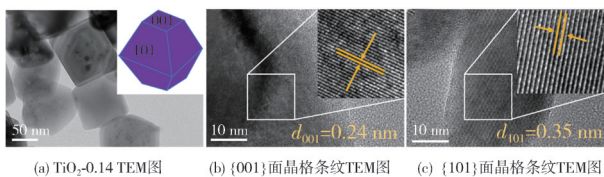


图 6 系列 TiO₂ 纳米晶的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of series TiO₂ nanocrystals

为进一步确定 TiO₂ {001} 晶面的存在, 取 (NH₄)₂CO₃ 浓度为 0.14 mmol/L 制备的 TiO₂-0.14 样品进行 HRTEM 表征, 结果如图 7 所示, 晶格条纹间距 0.35 nm 对应 TiO₂ 纳米晶的 {101}

晶面, 条纹间距 0.24 nm 对应 TiO₂ {001} 晶面, 说明 (NH₄)₂CO₃ 的加入可以降低 TiO₂ {001} 晶面的表面能使其得以暴露^[7,17], 表现出截断的十面双锥体形貌, 如图 7(a) 中插图所示。

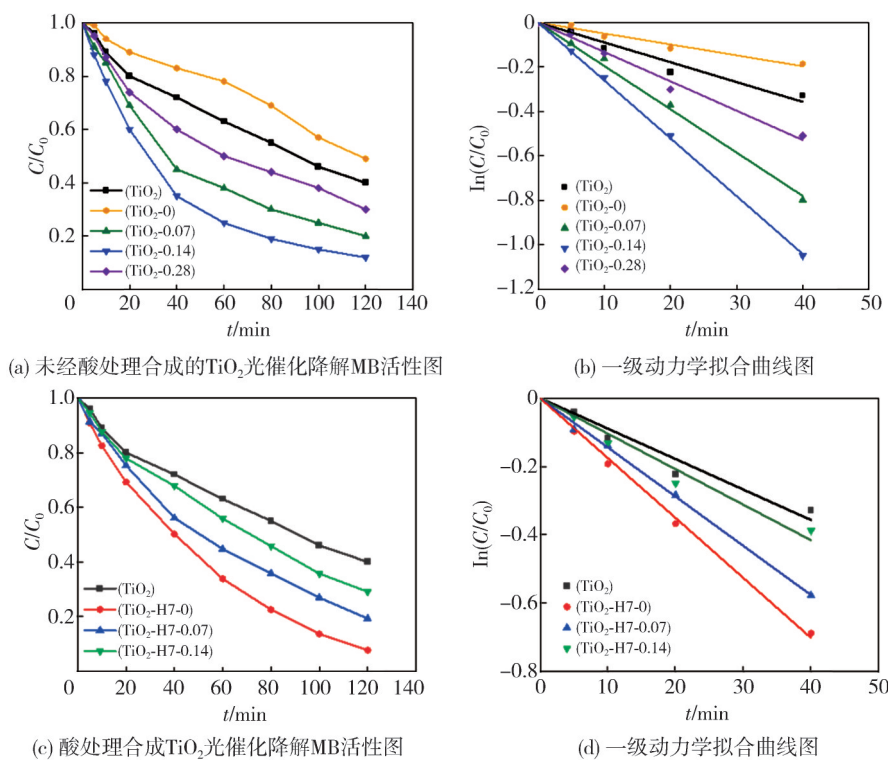
图7 样品 TiO₂-0.14 的 HRTEM 图Fig. 7 HRTEM image of sample TiO₂-0.14

如图 6(e) 所示, 不添加 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 以酸处理 7 h 得到的钛酸钾为前驱体时, 得到的是粒径约为 42 nm 的八面双锥体 TiO₂, 与图 6(a) 所示未经酸处理的棒状 TiO₂ 相比粒径缩小约 86%。将相同酸处理过的钛酸钾纳米线分别分散到 0.07, 0.14, 0.28 mmol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液中, 水热得到的 TiO₂ 纳米晶的 SEM 结果如图 6(f)~图 6(h) 所示, 同样

得到了暴露 $\{001\}$ 晶面的截断十面体 TiO₂ 纳米晶, 颗粒表面不光滑是因喷金所致。 $\{001\}$ 晶面的占比分别约为 6%, 10% 和 12%, 统计学量取不同 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度下 TiO₂ 的平均粒径分别约为 67, 79 和 83 nm, 由此可见, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 形貌控制剂可以促进 $\{001\}$ 晶面的生成, 酸处理纳米线前驱体可以明显缩小 TiO₂ 纳米晶的粒径, 增大颗粒比表面积, 其光催化活性变化还需进一步探究。

3.5 晶面调控对光催化活性的影响

以未经酸处理与酸处理的钛酸钾纳米线为前驱体得到形貌与粒径不同的系列 TiO₂ 纳米晶, 对其进行 MB 降解实验, 结果如图 8 所示。

图8 系列晶面调控合成的 TiO₂ 光催化活性图Fig. 8 Photocatalytic activity of TiO₂ synthesized by crystal surface control

由图 8(a) 可以看出, 未经酸处理未添加 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 合成的 TiO₂-0 样品光催化活性最低, 原因是其粒径为 303 nm, 是原始锐钛 TiO₂ 粒径的 15.2 倍。钛酸钾未经酸处理进行晶面调控后, 随着 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度的增大, 光催化活性先提高后降低, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的浓度为 0.14 mmol/L 时, TiO₂ 降解 MB 的速率最快, 120 min 时降解率达 88%, 其光催化活性约为锐钛矿型 TiO₂ 的 2.6 倍。结合图 6 系列 TiO₂ 的 SEM 形貌可知, 产生该趋势的原因是随着 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度的增大, $\{001\}$ 晶面比例

逐渐增加, 合成的 TiO₂ 纳米晶 $\{101\}$ 与 $\{001\}$ 面形成晶面异质结, 提升了电子-空穴的分离效率, 但 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度继续增大时, 粒径增大, TiO₂ 形貌被破坏, 产生了更多电子-空穴的复合位点, 因此光催化活性呈现先提高后降低的趋势。晶面调控后样品的光催化活性都高于原始 TiO₂ 纳米颗粒, 虽然 TiO₂-0.14 纳米晶的活性是原始 TiO₂ 纳米颗粒的 2.6 倍, 但其粒径约 92 nm, 原始锐钛矿型 TiO₂ 的粒径约 20 nm, TiO₂-0.14 纳米晶的粒径是原始锐钛矿型 TiO₂ 的 4.6 倍, 说明晶面调控可

以有效提升 TiO₂ 的光催化活性, 但粒径过大也是制约其活性进一步提升的原因, 有必要在晶面调控基础上进一步降低颗粒粒径。

由图 6 可知, 对钛酸钾纳米线酸处理后再进行晶面调控可以有效降低颗粒粒径, 其光催化活性如图 8(c) 和图 8(d) 所示。从图 8(c) 可以看出, 钛酸钾纳米线酸处理 7 h 后, 合成的系列 TiO₂ 纳米晶光催化活性都优于原始 TiO₂ 纳米颗粒, 不同 (NH₄)₂CO₃ 浓度下合成的样品 TiO₂-H7-0、TiO₂-H7-0.07、TiO₂-H7-0.14 光催化活性分别是锐钛矿型 TiO₂ 的 2.9, 1.9, 1.4 倍。未添加 (NH₄)₂CO₃ 合成的 TiO₂-H7-0 样品光催化活性最高, 120 min 时降解率达到 92.3%, 其 MB 降解率是未经酸处理而由 (NH₄)₂CO₃ 调控后活性最好的 TiO₂-0.14 样品的 1.1 倍, 说明酸处理有利于提升 TiO₂ 纳米晶的光催化活性。随着 (NH₄)₂CO₃ 浓度的增大, 合成的系列 TiO₂ 光催化活性却逐渐减弱, 可能是样品粒径增大导致的, TiO₂-H7-0.07、TiO₂-H7-0.14 粒径分别约为 67 和 75 nm, 分别是 TiO₂-H7-0 样品的 1.6 倍和 1.8 倍。

为了更直观地观察系列 TiO₂ 降解 MB 的快慢, 绘制出光催化降解速率常数与 (NH₄)₂CO₃ 浓度的关系, 如图 9 所示。

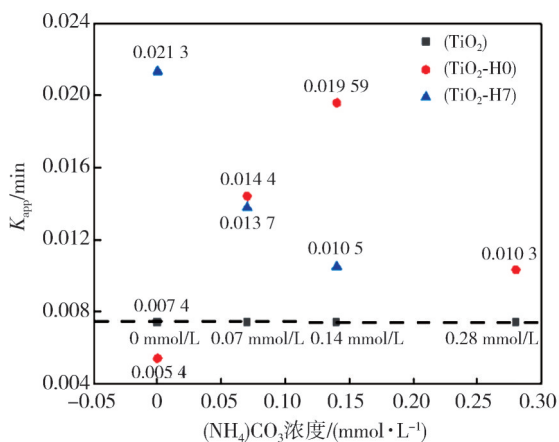


图 9 (NH₄)₂CO₃ 浓度与样品光催化降解速率常数关系图
Fig. 9 Relationship between the concentration of (NH₄)₂CO₃ and the photocatalytic degradation rate constant of the samples

由图 9 可以看出, 原始锐钛 TiO₂ 的降解速率常数为 0.0074, 钛酸钾未经酸处理进行晶面调控制备的 TiO₂-0、TiO₂-0.07、TiO₂-0.14、TiO₂-0.28 的速率常数分别为 0.0054, 0.0144, 0.01959, 0.01031, 活性最优的 TiO₂-0.14 是原始 TiO₂ 的 2.65 倍。钛酸钾酸处理 7 h 后晶面调控制备的样品 TiO₂-H7-0、TiO₂-H7-0.07、TiO₂-

H7-0.14 的速率常数分别为 0.0213, 0.0137, 0.0105, 其活性均高于未经酸处理的系列样品。其中, 样品 TiO₂-H7-0 的速率常数最大, 大约是原始锐钛 TiO₂ 速率常数的 2.9 倍。可见以钛酸钾纳米线为前驱体, 酸处理后不添加 (NH₄)₂CO₃ 合成的 TiO₂-H7-0 活性最强, 添加 (NH₄)₂CO₃ 未能进一步提高 TiO₂ 光催化活性, 由 SEM 形貌图可知, 酸处理样品在相同 (NH₄)₂CO₃ 浓度下 {001} 晶面暴露比例增加不明显, 所以该尺度下颗粒尺寸变化对其光催化活性的影响更大。由此可见, 对钛酸钾前驱体先进行酸处理能够降低晶面调控时 TiO₂ 的粒径, 可有效提高 TiO₂ 纳米晶的光催化活性, 但酸处理要通过晶面调控继续提升其光催化活性还需进一步探究 (NH₄)₂CO₃ 形貌控制剂的添加量, 以及酸处理与晶面调控之间的构效关系。

3.6 PL 分析

通过光致发光光谱 (PL) 来探究酸处理 7 h 与未经酸处理的两个系列晶面调控后 TiO₂ 纳米晶光生电子-空穴的分离和复合情况, 结果如图 10 所示。400 nm 处的特征峰对应于 TiO₂ 本征带隙电子与空穴复合的发光峰, 其余峰可能是由氧空位或者其他自由基激发形成的^[27]。理论上峰强度越低, 表明电子空穴的分离效率越高^[28]。由图 10(a) 可知, 未经酸处理的系列样品晶面调控后 TiO₂ 纳米晶 PL 峰值随 (NH₄)₂CO₃ 浓度的提高呈现出先降低后升高的趋势, 结合 SEM 结果分析, 可能是 (NH₄)₂CO₃ 加入后暴露的 {001} 晶面与 {101} 晶面形成表面异质结, 提高了电子空穴的分离效率。但随着 (NH₄)₂CO₃ 浓度进一步提高, TiO₂ 纳米晶表面出现缺陷, 不规则形貌增多, 产生了新的电子空穴复合中心, 导致 PL 值增高。其中, (NH₄)₂CO₃ 浓度为 0.14 mmol/L 时电子空穴复合率最低, 对应 PL 峰值也最低, 光催化活性也最强。由图 10(b) 可知, 将酸处理 7 h 得到的钛酸钾纳米线进行晶面调控时, TiO₂-H7-0、TiO₂-H7-0.07、TiO₂-H7-0.14 样品的 PL 值均低于原始 TiO₂ 纳米颗粒, 但随着 (NH₄)₂CO₃ 浓度的增大, PL 峰强度逐渐升高, 电子空穴复合率增高, 对应的光催化活性也逐渐减弱。对比酸处理 7 h 与未经酸处理的结果可以看出, 所有酸处理合成样品的 PL 峰值均低于未经酸处理合成的 TiO₂, 说明酸处理可有效促进载流子的分离, 其中, 钛酸钾经酸处理 7 h, 不加 (NH₄)₂CO₃ 水热得到的八面双锥

体 $\text{TiO}_2\text{-H7-0}$ 的电子空穴分离效率最高, 其光催

化活性最强。

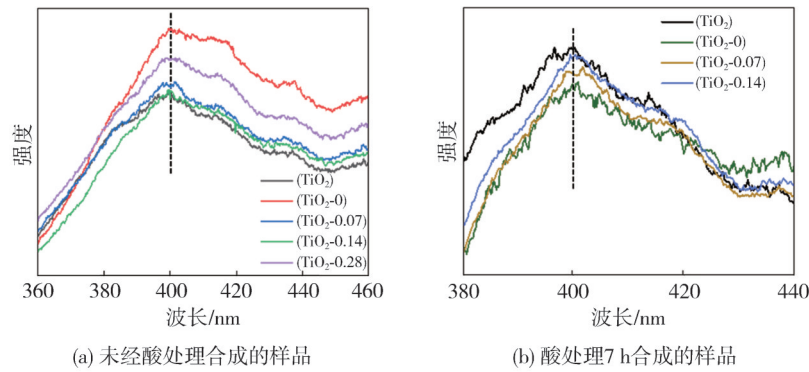


图 10 TiO_2 纳米晶光致发光光谱图

Fig. 10 Photoluminescence spectra of TiO_2 nanocrystals

3.7 UV-Vis 分析

通过紫外可见漫反射分析前驱体未经酸处理与酸处理 7 h 后进行晶面调控制备的 TiO_2 纳米晶的光响应范围, 结果如图 11 所示。由图 11(a)~图 11(b) 可以看出, 所有曲线的形状相似, 说明酸处理与晶面调控都没有改变 TiO_2 的晶体结构; 相对基底锐钛矿, 本文合成的系列 TiO_2 在 400~650 nm 表现出较强的吸收强度。通过在各曲线下降最剧烈处作切线确定禁带宽度^[3], 结果如图 11(c)~图 11(d) 所示,

原始 TiO_2 的禁带宽度为 2.8 eV, 未经酸处理的晶面调控系列 $\text{TiO}_2\text{-0}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-0.07}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-0.14}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-0.28}$ 样品的禁带宽度分别为 2.75, 2.68, 2.6 和 2.7 eV, 酸处理 7 h 后晶面调控 $\text{TiO}_2\text{-H7-0}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-H7-0.07}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-H7-0.14}$ 样品的禁带宽度分别为 2.52, 2.77, 2.74 eV。钛酸钾纳米线未经酸处理进行晶面调控后, 系列 TiO_2 的禁带宽度随 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度的增大先减小后增大, 其中 $\text{TiO}_2\text{-0.14}$ 样品禁带宽度最小为 2.6 eV, 与图 8(a) 对应的光催化活性趋势相同。

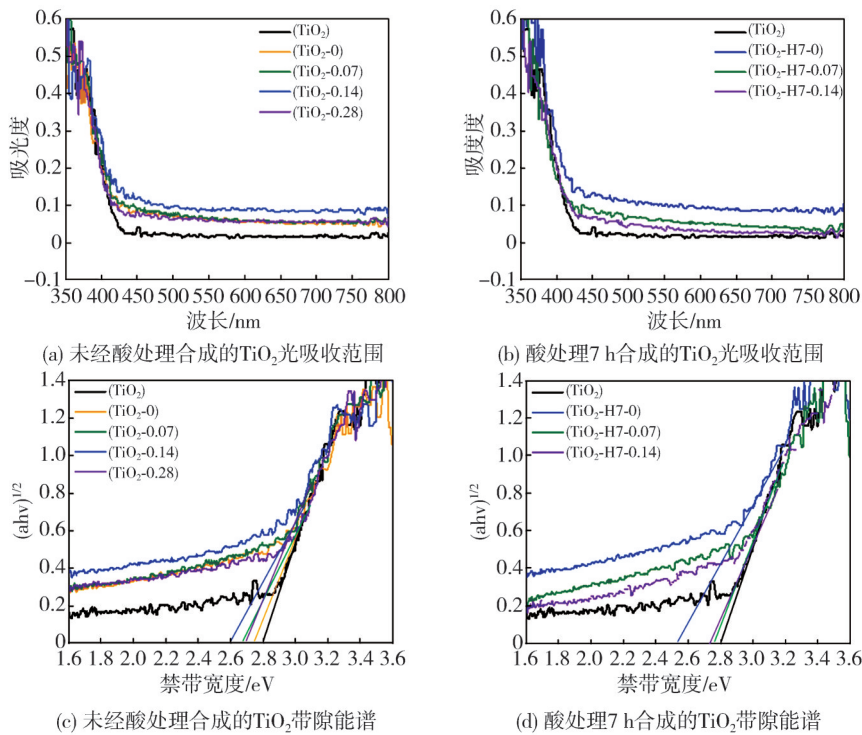


图 11 不同条件合成的 TiO_2 纳米晶紫外-可见漫反射光谱图

Fig. 11 UV-Vis diffuse reflectance spectra of TiO_2 nanocrystals synthesized under different conditions

钛酸钾纳米线酸处理 7 h 之后再行晶面调控时, 系列 TiO_2 的禁带宽度随 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度的

增大先减小后增大, 不加 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 得到的 $\text{TiO}_2\text{-H7-0}$ 样品禁带宽度最小, 为 2.52 eV, 比 $\text{TiO}_2\text{-$

0.14 禁带宽度更小, 说明酸处理与晶面调控制备的 TiO₂ 对可见光有不同程度的吸收。可以看出, 酸处理与晶面调控都使得 TiO₂ 的光吸收带发生红移, 红移最多的是对钛酸钾进行酸处理 7 h 制备的 TiO₂ 纳米晶, 这也是所有条件下红移最多的催化剂, 根据 PL 结果, TiO₂-H7-0 电子空穴分离效率也最高, 对应的 TiO₂-H7-0 的光催化活性最强, 与图 8 所示活性图趋势一致。

3.8 EPR 分析

将钛酸钾纳米线酸处理之后再行晶面调控, 随着 (NH₄)₂CO₃ 浓度的增大, 合成的 TiO₂ 纳米晶活性不断降低, 除了由 TiO₂ 粒径增大所致, 还有可能与氧空位含量降低有关, 因此对系列 TiO₂ 采用 EPR 检测氧空位进行验证, 结果如

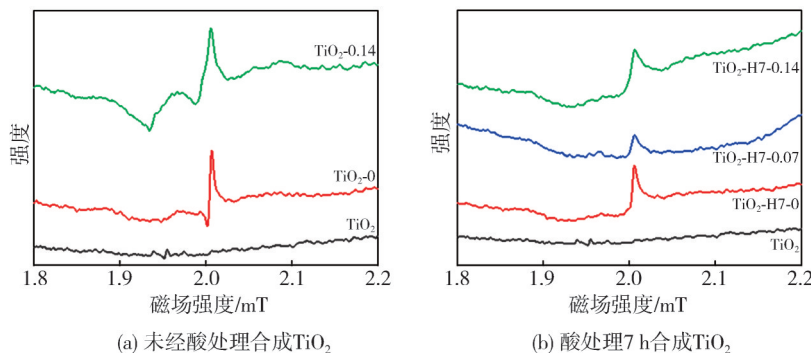


图 12 不同条件下合成的 TiO₂ 纳米晶 EPR 图

Fig. 12 EPR diagram of TiO₂ nanocrystal synthesized under different conditions

综上, 在适宜条件下对钛酸钾纳米线前驱体进行酸处理可以合形成形貌可控的八面双锥体 TiO₂ 纳米晶, 且可有效降低 TiO₂ 纳米晶的粒径, 促进氧空位的形成, 提升 TiO₂ 的光催化活性。

4 结 论

本文通过对钛酸钾纳米线前驱体进行酸处理, 可稳定合成八面双锥体 TiO₂ 纳米晶且大幅降低了 TiO₂ 纳米晶的粒径, 解决了 TiO₂ 纳米晶合成中形貌不稳定和粒径较大的问题, 有效提升了 TiO₂ 的光催化活性。通过控制钛酸钾纳米线前驱体酸处理时间调节前驱体中碱金属离子的含量发现, 钛酸钾纳米线中 K⁺ 含量的变化不是引起 TiO₂ 纳米晶形貌变化的主要因素, 控制 TiO₂ 八面双锥体形貌的主要因素是水热溶液的 pH, 酸性环境下 TiO₂ 晶核通过共点与共边生长成为八面体。纳米线中 K⁺ 含量的降低减小了钛酸钾的层间距, 使 TiO₂ 粒径减小。钛酸钾纳米线前驱体酸处理 7 h

图 12 所示。理论上, 适量的氧空位可以提高 TiO₂ 光催化活性^[29]。从图 12(a) 中可以看出, 原始 TiO₂ 没有检测到氧空位, 钛酸钾不经过酸处理合成样品 TiO₂-0 与 TiO₂-0.14 均出现了明显的氧空位峰; 从图 12(b) 中可以看出, 钛酸钾酸处理 7 h 后, 不加 (NH₄)₂CO₃ 得到的 TiO₂ 氧空位含量较多, 引入 (NH₄)₂CO₃ 后合成的 TiO₂-H7-0.07、TiO₂-H7-0.14 氧空位含量降低, 结合图 8(c) 光催化活性结果猜想, 酸处理系列样品晶面调控后光催化活性降低跟氧空位含量降低也有关系。钛酸钾纳米线酸处理 7 h 之后再晶面调控合成的 TiO₂-H7-0.07、TiO₂-H7-0.14 氧空位含量降低, 相比于样品 TiO₂-H7-0 粒径也增大, 因此光催化活性受到抑制。

得到的 TiO₂-H7 比未经酸处理合成的 TiO₂-H0 的粒径缩小了 86%, 120 min 亚甲基蓝的降解率达 92.3%, 其光催化活性是原始锐钛矿 TiO₂ 活性的 7.4 倍。但随着钛酸钾纳米线前驱体酸处理时间的延长, K⁺ 含量进一步降低, 钛酸钾结构稳定性下降, 会使 TiO₂ 纳米晶的结晶度降低, 最终导致其光催化活性下降。

以酸处理 7 h 得到的钛酸钾纳米线为前驱体, 采用无氟形貌控制剂 (NH₄)₂CO₃ 进行晶面调控, 通过控制 (NH₄)₂CO₃ 的浓度制备了系列暴露 {001} 晶面的 TiO₂ 纳米晶, 其光催化活性均高于原始锐钛矿型 TiO₂, 但晶面调控后其光催化活性反而低于 TiO₂-H7 样品, 且光催化活性随 (NH₄)₂CO₃ 浓度的增大而降低。这可能是 (NH₄)₂CO₃ 浓度的增大使 TiO₂ 粒径增大, 氧空位减少, {001} 晶面暴露比例较低导致的。进一步提升 TiO₂ 纳米晶的光催化活性还需深入探究酸处理与晶面调控之间的构效关系。本工作实现了 TiO₂ 纳米晶的稳定合成,

并可通过对钛酸钾纳米线前驱体酸处理有效降低TiO₂纳米晶的粒径,对高活性TiO₂光催化剂的合成具有借鉴意义。

参考文献:

- [1] DU Y, NIU X, HE J, et al. Hollow square rodlike microtubes composed of anatase nanocuboids with coexposed {100}, {010}, and {001} facets for improved photocatalytic performance [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(23): 14147-14156.
- [2] 董金龙, 史艳茹, 任跃红, 等. WO₃/TiO₂复合材料的制备及对甲醛的光催化降解研究[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2014, 35(2): 167-172.
DONG Jinlong, SHI Yanru, REN Yuehong, et al. Preparation of WO₃/TiO₂ composites and photocatalytic degradation of formaldehyde[J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2014, 35(2): 167-172. (in Chinese)
- [3] 李瑞瑞, 牛炳康, 柴猛, 等. Cu_xO/TiO₂纳米颗粒的制备及其光催化性能研究[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2023, 44(4): 403-415.
LI Ruirui, NIU Bingkang, CHAI Meng, et al. Preparation and photocatalytic performance of Cu_xO/TiO₂ nanoparticles[J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2023, 44(4): 403-415. (in Chinese)
- [4] WANG J, LIU B, NAKATA K. Effects of crystallinity, {001}/{101} ratio, and Au decoration on the photocatalytic activity of anatase TiO₂ crystals [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(3): 403-412.
- [5] KATAL R, MASUDY-PANAH S, TANHAEI M, et al. A review on the synthesis of the various types of anatase TiO₂ facets and their applications for photocatalysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123384.
- [6] QAID S M H, GHAITHAN H M, BAWAZIR H S, et al. Successful growth of TiO₂ nanocrystals with {001} facets for solar cells[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(5): 928.
- [7] DU Y E, NIU X, HOU K, et al. Microflowerly, Microspherical, and fan-shaped TiO₂ crystals via hierarchical self-assembly of nanorods with exposed specific crystal facets and enhanced photocatalytic performance[J]. *Catalysts*, 2022, 12(2): 232.
- [8] JIANG N, DU Y, DU M, et al. Control synthesis of anatase TiO₂ nanobelts via alkali-hydrothermal method for the optimal conditions[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(7): 6954-6962.
- [9] DE MENDONÇA V R, LOPES O F, AVANSI W, et al. Insights into formation of anatase TiO₂ nanoparticles from peroxo titanium complex degradation under microwave-assisted hydrothermal treatment [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(17): 22998-23006.
- [10] DONG Y, FEI X. Effect of isopropanol on crystal growth and photocatalytic properties regulation of anatase TiO₂ single crystals [J]. *Materials Technology*, 2020, 35(2): 102-111.
- [11] 班焱, 李瑞瑞, 刘有智, 等. TiO₂纳米晶{001}面选择性沉积Co₃O₄及其光催化性能研究[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2022, 43(3): 244-253.
BAN Yao, LI Ruirui, LIU Youzhi, et al. Selective deposition of Co₃O₄ on TiO₂ {001} crystal surface and its photocatalytic activity[J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2022, 43(3): 244-253. (in Chinese)
- [12] CHACKO D K, MADHAVAN A A, ARUN T A, et al. Ultrafine TiO₂ nanofibers for photocatalysis [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(47): 24858.
- [13] VIET P V, PHAN B T, HIEU L V, et al. The effect of acid treatment and reactive temperature on the formation of TiO₂ nanotubes [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, 15(7): 5202-5206.
- [14] XIONG J, HE L. Influence of Na⁺ content on the structure and morphology of TiO₂ nanoparticles prepared by hydrothermal transformation of alkaline titanate nanotubes [J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2017, 12(1): 384-393.
- [15] WEI Z, KOWALSKA E, VERRETT J, et al. Morphology-dependent photocatalytic activity of octahedral anatase particles prepared by ultrasonication-hydrothermal reaction of titanates [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(29): 12392-12404.
- [16] WEI Z, KOWALSKA E, WANG K, et al. Enhanced photocatalytic activity of octahedral anatase particles prepared by hydrothermal reaction [J]. *Catalysis Today*, 2017, 280: 29-36.
- [17] 班焱. 晶面调控TiO₂高效光催化剂的制备及其催化性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2023.
- [18] FU W, SHI Z, BAI H, et al. Facile formation of anatase nanoparticles on H⁻ titanate nanotubes at low temperature for efficient visible light-driven degradation of organic pollutants [J]. *Catalysts*, 2020, 10(6): 695.
- [19] HUANG L, LIU T, ZHANG H, et al. Hydrothermal synthesis of different TiO₂ nanostructures: structure, growth and gas sensor properties [J]. *Journal of*

- Materials Science: Materials in Electronics, 2012, 23(11): 2024-2029.
- [20] YU Y, XU D. Single-crystalline TiO₂ nanorods: Highly active and easily recycled photocatalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 73(1-2): 166-171.
- [21] GUPTA T, SAMRITI, CHO J, et al. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities [J]. Materials Today Chemistry, 2021, 20: 100428.
- [22] HUMAYUN M, RAZIQ F, KHAN A, et al. Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: a critical review [J]. Green Chemistry Letters and Reviews, 2018, 11(2): 86-102.
- [23] NAKAHIRA A, KUBO T, NUMAKO C. TiO₂-derived titanate nanotubes by hydrothermal process with acid treatments and their microstructural evaluation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(9): 2611-2616.
- [24] DHANDOLE L K, MAHADIK M A, KIM S G, et al. Boosting photocatalytic performance of inactive rutile TiO₂ Nanorods under solar light irradiation: synergistic effect of acid treatment and metal oxide cocatalysts [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(28): 23602-23613.
- [25] LÜ C, LAN X, LI F, et al. A facile acid treatment for P25 modification with enhanced photocatalytic H₂ evolution-effect of Brønsted acid sites and oxygen vacancies [J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10(3): 690-699.
- [26] 王晴晴. 氧空位调控对二氧化钛光催化水氧化性能的影响[D]. 开封: 河南大学, 2023.
- [27] ESTÉVEZ RUIZ E P, LAGO J L, Thirumuruganandham S P. Experimental studies on TiO₂ NT with metal dopants through co-precipitation, sol-gel, hydrothermal scheme and corresponding computational molecular evaluations [J]. Materials, 2023, 16(8): 3076.
- [28] ZHU J, ZHU S, KONG X, et al. Rutile-coated B-phase TiO₂ heterojunction nanobelts for photocatalytic H₂ evolution [J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(10): 10349-10359.
- [29] LI F, LIU G, LIU F, et al. Synergetic effect of CQD and oxygen vacancy to TiO₂ photocatalyst for boosting visible photocatalytic NO removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 452: 131237.