文章编号:1001-3555(2015)04-0382-08

TiO₂(B)纳米带光催化剂的制备及分解水产氢性能

李曹龙^{1,2}, 雷自强², 王其召², 曹 菲¹, 王 飞¹, 上官文峰^{3*}

(1. 中国药科大学 理学院 无机化学教研室, 江苏 南京 211169;

2. 甘肃省高分子材料重点实验室及生态环相关高分子材料教育部重点实验室,甘肃兰州 730070;

3. 上海交通大学 机动学院燃烧与环境技术中心,上海 200240)

摘要:经过钛酸四丁酯强碱溶液中水解→水热→质子交换→焙烧路线制备出 TiO₂(B)纳米带.采用 HRTEM、 FESEM、XRD、UV-Vis、BET 和光解水产氢反应等对催化材料的微观表面结构、光吸收性能以及光催化性能进行 了研究.结果表明:该路线制备的 TiO₂(B)纳米带反应条件温和,便于大批量合成.通过改变实验参数实现晶型 结构和微观形貌的调变,且不同晶型结构和微观形貌的材料进行光催化分解水产氢活性对比,它们的活性顺序 为: Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ · nH₂ 纳米管 > TiO₂(B) >TiO₂(anatase) > Na₂Ti₆O₁₃,表明 TiO₂(B) 纳米带是一类较好的光催化 分解水制氢半导体材料.提出了 TiO₂(B) 纳米带的可能经历了 Na₂Ti₃O₇ → H₂Ti₆O₁₃ → H₂Ti₁₂O₂₅ → TiO₂(B) 的形成过程.

关键词:水热; TiO₂(B)纳米带;光催化;水分解;氢 中图分类号: 0643 文献标志码: A

TiO,半导体材料因其稳定性好、无毒、不易发 生光电化学腐蚀且制备简单,成为光催化机理研究 和新型光催化材料制备的标杆. 目前针对 TiO₂ 比 较常见的3种晶型:锐钛矿、金红石和板钛矿的研 究已经比较深入^[1-12].然而,除这3种晶型之外, 1980 年 Marchand 等^[13] 最早报道单斜态 TiO, 的高 温固相制备,因其结构类似于单斜态的 VO₂(B), 文献中也常记作 $TiO_2(B)$. $TiO_2(B)$ 是以 TiO_6 八面 体为基础,通过共用边和共顶点形成的多晶^[14],是 一种 n 型半导体, 带隙为3~3.22 eV^[15]. 其晶体结 构较 rutile 和 anatase 要松散,并且有数 Å 大小的孔 道,常用作 Li 电池电极材料^[16-19].目前报道的 TiO₂(B)的制备方法主要:(1)固相法. March $and^{[13]}$ 按物质的量比 2:1 混匀锐钛矿 TiO, 与 KNO3, 在1000 ℃下固相反应2 d 得到 K, Ti4Oa: 然 后将 K_{2} Ti₄O₉ 与一定浓度的稀 HNO₃ 充分反应 3 d, 使其转变为H₂Ti₄O₉;经洗涤、室温真空干燥,最后 于 500 ℃ 煅烧,得到单斜态的 TiO₂(B). Zukalova 等^[20]采用一种新的固相反应法,从无定形 TiO,制 备具有微纤维形貌的纯相 TiO₂(B). 固相制备存在

高耗能和 TiO₂(B) 低比表面等积缺陷. (2) 水热法. Kobayashi 等^[21]采用一步水热法制备出 TiO₂(B)纳 米粒子, 主要过程: 先将金属钛粉溶于 H₂O₂ 和氨 水形成的混合溶液中,加入乙二醇后,经80℃热 处理以排除多余的 H₂O₂ 和 NH₃;所得钛乙二醇络 合溶液, 经0.59 mol/L的H,SO4 溶液调节至设定 的 pH 后, 160 ℃水热处理 24 h 或者在 200 ℃水热 处理6h得到TiO₂(B)纳米粒子. (3)溶胶-凝胶法. Zhu 等^[22]首次采用溶胶-凝胶法得到 TiO₂(B): 50 ℃水浴持续搅拌, 钛酸丁酯与通过乙酸和乙醇溶液 酯化反应逐步释放的水均匀水解,得凝胶;将干凝 胶在不同温度下煅烧6h. XRD 表明,在400 ℃即 出现弱的TiO₂(B)衍射峰; 450 ℃时, TiO₂(B) 的量 达到最大值;更高的温度下,TiO₂(B)慢慢转变成 锐钛矿 TiO₂; 550 ℃时, TiO₂(B) 峰几乎完全消失, 晶粒尺寸为12~16 nm. (4)电泳沉积及其它方法. Sugimoto 等^[23]采用电泳沉积法制得 TiO, 薄膜, 利 用带电 TiO, 粒子的迁移现象, 把带负电荷的四面 体钛酸纳米薄片进行电泳沉积,在一定的直流偏压 下,使粒子聚集在导电基底上,最终择优转变成

收稿日期: 2015-06-29;修回日期: 2015-08-10.

基金项目: 江苏省自然基金(BK20141350、BK20150692)、中央高校基本科研业务费专项基金(ZJ13071)及甘肃省生态环相关高分子材料教育 部重点实验室开发基金(KF-13-04)资助.

作者简介:李曹龙(1977-),男,博士,副教授,研究方向:光解水制氢.

^{*} 通讯联系人, E-mail: shangguan@ sjtu. edu. cn; Tel: +86-21-34206020.

 $TiO_2(B)$ 的均匀薄膜. Daoud 等^[24]在接近常温下直接合成了 $TiO_2(B)$ 结构的纳米线. Li 等^[25]最近以 $K_2Ti_2O_5$ 为前驱物,通过处理制备高比表面积纤维 状的介孔纳米 $TiO_2(B)$.

具有管、线、其它孔道结构的 TiO₂(B) 材料的 制备以及在锂离子 2 次电池的电极材料^[16,18-19],催 化剂载体^[26],湿度传感器材料^[27],光催化剂^[22]等 领域的应用使其成为近年来热点材料之一.香港大 学的 Chen 等^[28]通过强化钛酸钾的微结构转变,制 备了新型的 TiO₂(B)包裹 Anatase 的新型 TiO₂ 结 构,TiO₂(B)可以防止 Anatase 主相转晶,把 Anatase 转晶温度提高到 1 000 °C,得到较好的光催化 性能.最近有报道利用 TiO₂(B) 作为光催化可实现 纯 C₂H₅OH 分解产氢^[29].然而 TiO₂(B) 作为光催化 分解水制氢材料的研究报道比较少.

我们通过钛酸四丁酯在 10 mol/L NaOH 溶液中 水解→水热→质子交换→焙烧路线制备单斜态 TiO₂ (B)纳米带,实现 TiO₂(B)纳米带制备条件温和, 大批量的实验室合成.通过调节实验参数实现材料 的晶型结构和微观形貌的调变,并对其进行光分解 水产氢性能研究.提出了 TiO₂(B)纳米带形成可能 经历了 Na₂Ti₃O₇→H₂Ti₃O₇→H₂Ti₆O₁₃→H₂Ti₁₂O₂₅→ TiO₂(B)的过程.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸四丁酯、氢氧化钠、乙醇等均为市售分析 纯或化学纯试剂;氯铂酸上海阿拉丁试剂公司.

XRD 分析在日本理学 RigakuX 射线粉末衍射 仪(Cu Kα 靶, λ=0.154 06 nm, 40 kV, 20 mA,)进 行 X 射线粉末衍射表征.透射电镜分析在日本电子 株式会社/英国 OXFORD 公司 JEM-2010/INCA 型 HRTEM 上进行.场发射扫描电镜在美国 FEI 公司/ 英国 OXFORD 公司 FEI SIRION 200 型 FESEM 上进 行.紫外-可见漫反射(DRS)分析在日本岛津公司 UV-2450 紫外-可见分光光度计上进行.采用美国 Quanta Chrome 公司 NOVA1000 进行 BET 测试.

1.2 催化剂的制备

以钛酸四丁酯为原料,通过水热、质子交换、 焙烧等路线制备单斜态 TiO₂(B).将 96 g NaOH 溶 解在 240 mL 去离子水中,温度控制在 40 ℃;将 80 mL 钛酸四丁酯,缓慢滴入上述 240 mL 10mol/L NaOH 溶液中,滴加时间约为1 h,滴加过程中磁力 搅拌器不停的搅拌; 然后将溶液平分5等分, 分别 移入80 mL 聚四氟乙烯内胆的高压反应釜中, 分别 在80、120、160、200和240℃水热反应24h, 自然 冷却至室温, 倒除上层碱液, 沉淀物去离子水洗涤 至中性; 将滤渣在0.1 mol/L HCl 搅拌24h, 再用 去离子水重复洗涤, 洗至 pH 值约为7, 将白色粉末 保持100℃烘干. 最后将所有样品250℃焙烧4h, 最终制得的白色样品分别命名为S1、S2、S3、S4 和S5.

1.3 光催化剂的活性评价

光解水产氢性能测试在自制的真空上照式石英 玻璃反应器(350 mL)中进行.反应前将光催化剂样 品(0.15 g)及60 mL 纯水和10 mL 乙醇加到反应器 中,然后将反应器抽成真空.反应中利用磁力搅拌 使得光催化剂更好的分散,并用冷却水维持反应体 系处于室温(20~25 ℃).光源采用北京畅拓科技 有限公司500 W 汞灯,生成的气体由气相色谱定量 检出(华爱色谱9160,TCD 检测器,5 Å 分子筛填 充柱,氩气为载气).

2 结果与讨论

2.1 不同制备条件样品的 XRD 结果

图 1 给出经过不同水热反应温度→离子交换→ 250 ℃焙烧处理路线制备的样品 XRD 图谱,由图可



图 1 样品的 XRD 图 Fig. 1 XRD patterns of (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, (e) S5

知,水热温度的改变对最终制得样品的晶型结构影 响很大. 图 1(a) 为钛酸四丁酯在 10 mol/L NaOH 溶液中 80 ℃水热加后续处理的 S1 样品 XRD 图, 可知, S1 主要是由 Anatase 相 TiO, 和部分 $Na_{r}H_{2,r}Ti_{3}O_{7} \cdot nH_{2}O$ 组成(2 θ =10°出现其对应的管 状特征峰). 当水热温度达 120 ℃时, 由 2θ=10°峰 强度可知 S2 的主要成分为 Na, H₂, Ti₃O₇ · nH₂O 纳 米管和少量的 Anatase 相 TiO₂,故可知 80 ℃到 120 ℃水热温度是锐钛矿相 TiO, 向纳米钛酸盐转化温 度. 随着水热温度提高到160 ℃时,由图1(c)可知 S3 样品绝大部分为纳米管状 Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ · nH₂O 衍射峰. 结果同 Charinpanitkul 等^[30] 报道的用 P25 在 10 mol/L NaOH 水热, 产物用 0.1 mol/L HCl 洗 涤制得的纳米管一致. 当水热温度进一步增加到 200 ℃, 样品 S4 的 XRD 图见(1d), 10° 对应的 纳米管特征衍射峰完全消失,在衍射角为14.3°, 30.06°, 44.6°, 48.5°出现单斜相态的 TiO₂(B) 对 应的(001), (110), (401)和(003)晶面特征衍射 峰, 与标准卡(JPCDS 35-0088)完全一致, 和文献 [29]报道也一致. 由此可知通过 200 ℃的水热反应 →离子交换→250 ℃低温焙烧途径可以制得 TiO, (B),相比文献报道的高温处理制备条件温和得 多[13]. 为系统研究水热温度对最终晶型结构的影 响,图(1e)给出240 ℃水热条件制得样品S5的 XRD 图,可以看出,TiO₂(B)特征衍射峰完全消失, 在 11.8 ℃和 48.7 ℃出现单斜相的 Na₂Ti₆O₁₃衍射 峰 (JPCDS 37-0951).这一现象可以解释为钛酸四 丁酯 240 ℃强碱性条件水热直接生成 Na₂Ti₆O₁₃,经 过 HCl 浸泡但不易发生质子交换(240 ℃水热样品 未质子交换处理的 XRD 和图 1e 给出的一致).

2.2 不同制备条件样品的电镜结果

图 2 为不同制备条件下样品 S1、S2、S3、S4 和 S5 的电镜结果. 从图 2(a)的 S1 样品扫描电镜照片 可知该条件下样品为不规则的颗粒目易发生团聚, 与文献上报道的钛酸四丁酯水解制备 Anatase 相 TiO, 一致. 图 2(b) 为 S2 电镜照片, 可知纳米管的 微观形貌基本形成,但管比较短且有未成形的团聚 颗粒.图2(c)对应S3的透射电镜照片,当水热温 度提高到160℃时的样品呈现纳米管状微观形貌, 直径大约在5~10 nm,长度约在100~200 nm.对 应的选区电子衍射(图 2d)可以明显看出各晶面在 同一点打出了光晕环,表明产物结晶度不高,与对 应的 XRD 衍射峰强度弱的结果一致.图1(e)和1 (f)显示单斜相态 TiO₂(B) S4 样品的绝大部分呈现 微观的纳米带状形貌,纳米带的长短和粗细分布不 均匀,最长的可达10 µm 以上,直径最大可达500 nm. 短的无序的带状 TiO₂(B)可能是焙烧过程从主 体部分剥离散落下来. 从图 1(g) 和 1(h) 可知样品 Na,Ti₆O₁₃ 微观形貌也为带状结构,不同的是长度 和直径都比TiO₂(B)要短和小,且比较均匀有序.



图 2 样品的电镜照片 Fig. 2 Electron microscopic image of (a) S1 FESEM image, (b) S2 TEM image, (c) S3 TEM image, (d) S3 SAED pattern, (e-f) S4 FESEM image, (g-h) S5 FESEM image 图 3 为 TiO₂(B)纳米带的透射电镜照片图.由 图 3(a)可以看出带状材料粗细分布不均匀,与图 2 (e)扫描电镜形貌基本一致,在照片 3(a)的左上方 存在一些比较小的颗粒可能是水热-质子交换制备 的 H₂Ti₃O₇纳米材料在 250 ℃焙烧脱水结构重排生 成 TiO₂(B)剥离碎片.图 3(b)为放大透射电镜照 片,可以看出纳米带比较宽和薄,有一定的柔韧 性,没有空心部分,表明与 S3 样品的纳米管结构 不同.图 3(c)为高分辨透射电镜照片,能够清晰可 见 TiO₂(B)的对应的(001)晶面,晶格间距为 6.18 Å,与 Lin 报道^[29]的 TiO₂(B)纳米带(001)晶面对 应的格栅间距 0.62 nm 基本一致.通过选区电子衍 射 SAED 图 3(d),呈现各晶面在同一点打出明显 的衍射光斑,表明 TiO₂(B)为单斜态的晶型结构, 衍射光点排列有序表明材料结构有序,结晶完好, 与 XRD 中(001)对应的晶面衍射强度较高的结果 相吻合.另外,SAED 图与文献[31]报道一致,进 一步证明该方法制备的 TiO₂(B)属于 C2/m 空间 群,晶胞参数为 a = 1.217 87 nm, b = 0.374 12 nm, c = 0.652 49 nm, $\beta = 107.054^{\circ}$. 超级晶格反 射证明纳米带很好的沿[001]晶面生成.



图 3 TiO₂(B)电镜照片:透射电镜照片(a, b),高分辨透射电镜(c),选区电子衍射(d) Fig. 3 Electron microscopic image of TiO₂(B): TEM image (a, b), HRTEM image (c), SAED pattern (d)

2.3 不同条件样品比表面积结果

图 4(a)为样品的等温吸脱附曲线图.可以明显看出 S2 和 S3 样品出现比较大的滞后环为 Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ · nH₂O 纳米管结构的等温吸脱附曲 线,且呈现典型的 IV 型等温线.在较高的相对压力 范围(0.4 ~1.0),表明存在介孔.图 4(b)表明孔 径分布主要集中在4 ~ 6 nm 和5 ~ 7 nm 之间,和 电镜照片显示的孔径基本上一致.其BET 比表面积

和孔参数可见表 1. S3 的纳米管比 S2 的向大的孔 径稍有偏移,表明水热温度提高有利于形成相对孔 径大的纳米管,其比表面积和孔容有所下降.

另外,图4(a)中S1、S4、和S5的等温吸脱附 曲线放大见插图,可知在高的相对压力区出现非常 小的滞后环,一般认为这类材料本身没有介孔,滞 后环来自于颗粒物或者纳米带之间的堆积形成的大 孔.该路线制备的单斜相态TiO₂(B)纳米带比表面



图 4 (a) 不同水热温度样品等温吸脱附曲线; (b)不同水热温度样品孔径分布曲线(BJH) Fig. 4 (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherm; (b) Poresize distribution (BJH)

积比文献报道偏大.可知水热温度造成晶型和微观 形貌的改变以后,水热温度提高会造成比表面积的 显著下降,为制备高的比表面积 TiO₂(B)提出 挑战.

2.4 水热温度对样品的紫外可见吸收光谱的影响

图 5 为 S1、S2、S3、S4、和 S5 紫外可见光吸收 光谱图, TiO₂(B)的吸收边为 379 nm, 根据公式 E_s = 1 240/ λ ,可以计算其带宽为3.27 eV,能吸收 紫外光,和文献[29]相比略向蓝移了 5 nm 左右, 且吸收边比较宽,可能是由制备样品的颗粒径不均 匀导致. S2 和 S3 样品对应的 Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ · nH₂O 纳米管在紫外光区出现突跃,且 S3 相对于 S2 吸收 边要发生红移,温度越高,催化剂结晶度越高,颗 粒径也越大,有利于形成强光学吸收性能的催化 剂. S1 对应的锐钛矿带宽3.3 eV,相比 P25 而言要 蓝移可能是强碱下水解速度比较慢,生成的颗粒径 比较小导致.



图 5 不同样品的紫外可见吸收光谱图 Fig. 5 UV-visible diffuse reflectance spectra of samples: (a)S1, (b)S3, (c)S2, (d)S4, (e)S5

2.5 光催化分解水产氢活性测试

图 6 为不同晶型结构的光催化剂在波长大于 300 nm 的光照下分解水产氢量随时间变化曲线.可 以看出,制备样品的晶型结构强烈的影响其活性. 不同晶型结构的钛基光催化材料分解水产氢活性顺 序: Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ · nH₂O 纳米管 > TiO₂(B)纳米带> TiO₂(anatase) > Na₂Ti₆O₁₃. TiO₂(B)产氢性能比较 稳定,比锐钛矿 TiO₂ 稍大,主要原因可能是由于 TiO₂(B)纳米带状独特的 2D 结构和比较高的结晶 度(XRD 衍射峰的强度高于 S1 制备的锐钛矿 TiO₂) 起到决定性作用.可以认为 TiO₂(B)纳米带是一类



图 6 光催化分解水产氢活性随时间的变化曲线 Fig. 6 The amount of H₂ evolved vs irradiation time in the in 40 mL H₂O, 10 mL CH₃OH and 5 mL 0.1 mg/mL Pt H₂PtCl₆ · 6H₂O aqueous solution; 500 W Hg lamp; λ≥300 nm on various photocatalysts, Photocatalyst: 0.15 g

比较好的光催化分解水制氢材料.图7为比表面对 平均产氢速率的影响,可以看出,Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ · *n*H₂O 纳米管由于大的比表面致使其光催化分解水 产氢的活性优于其它晶型;同为钛酸盐的 Na₂Ti₆O₁₃ 纳米纤维比表面积比纳米管要小20多 倍,产氢能力也远远低于纳米管.然而TiO₂(B)纳 米带比表面积也略小于 Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ · *n*H₂O 纳米 管,可产氢活性与其相差不大.综合以上的结果和 分析,可以得出结论:晶型结构是影响光催化活性 的主要素;其次是比表面积.TiO₂(B)纳米带在晶 体结构上满足高活性的光催化剂的要求,故制备大 比表面积的TiO₂(B)纳米带材料是实现其在光催化 领域应用的研究方向之一.



Fig. 7 Effect of microcrystalline structure and surface area on the average rate of H₂ evolution

2.6 TiO₂(B)的形成机理讨论

通过上述的实验结果和分析初步认为 TiO₂(B) 纳米带经过以下的几个步骤形成.第1步:前躯体 形成阶段.通过强碱环境和缓慢滴加钛酸四丁酯来 抑制水解速度,形成颗粒相对比较小比较均匀的锐 钛矿 TiO₂ 前躯体;第2步:水热形貌形成阶段.纳 米氧化钛颗粒在强碱作用下剥离先形成 Na₂Ti₃O₇ 片. Anderson 等^[32]的研究,认为 TiO₂ 与 NaOH 之 间可有如下反应:

$$3\text{TiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$$
 (1)

Na₂Ti₃O₇为层状结构,由[TiO₆]八面体组成 的,它们互相公棱并形成 Z 字形的带状,Na⁺离子 处于层与层的间隙间以平衡电荷.这个过程温度对 其影响很大,温度低于160 ℃ Na₂Ti₃O₇ 片卷曲而 成纳米管.由于在制备过程中溶液中存在有机酯, 当水热温度低,起到包裹作用,不利于 Na₂Ti₃O₇ 层 状变厚,导致层状来不及长大就发生卷曲而形成纳 米管.随着水热温度提高到 200 ℃,加快 Na₂Ti₃O₇ 的层状结构快速生成,层状变厚,不易发生蜷曲形 成纤维,通过溶解-吸收机理,纤维长度逐渐增加. 刘扬等^[33]用 TiO₂ 纳米粉,加入到含有 10 mol/L NaOH 溶液的反应釜中,于 210 ℃下反应 8 h 后制 得钛酸钠纳米带.当水热温度 240 ℃时,发生如化 学方程式(2)的反应:

 $6\text{TiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} + \text{H}_2\text{O}$ (2)

第3步: H⁺离子交换阶段. Bunker 等^[34]的研 究清楚地表明层间 Na⁺离子能与其它正离子,如 H⁺ 离子,进行离子交换,化学方程式如(3):

$$Na_{2}Ti_{3}O_{7} + 2H^{+} \rightarrow H_{2}Ti_{3}O_{7} + 2Na^{+}$$
(3)

低温下制备的 Na₂Ti₃O₇ 层状结构非常松散,结 构不稳定,很容易发生离子交换.第4步: 焙烧重 排反应.低温制备的纳米管结构不稳定,在高温焙 烧后很容易使晶型改变,同时也会破坏管状结构. 而 200 ℃ 通过离子交换制备的 H₂Ti₃O₇ 相对比较 稳定,在焙烧温度达到 250 ℃时发生脱水,晶型发 生改变而微观形貌没有变化.H₂Ti₃O₇ 转变成 TiO₂ (B)反应式可以表达如下:

 $4\mathrm{H}_{2}\mathrm{Ti}_{3}\mathrm{O}_{7} \xrightarrow{\Delta} 2\mathrm{H}_{2}\mathrm{Ti}_{6}\mathrm{O}_{13} + 2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \tag{4}$

$$2H_2Ti_6O_{13} \longrightarrow H_2Ti_{12}O_{25} + H_2O$$
(5)

$$H_2 Ti_{12} O_{25} \longrightarrow 12 Ti O_2 (B) + H_2 O$$
(6)

Edisson Morgado Jr 等^[35] 报道 350 ℃ 焙烧

H₂Ti₃O₇转变成TiO₂(B)纳米管,而且在生成TiO₂(B)时还存在少量没有转化完全的H₂Ti₁₂O₂₅晶型. 我们报道的方法相比较简单且在相对较低的温度下 实现TiO₂(B)纳米带的制备.

3 结论

通过钛酸四丁酯在强碱溶液中缓慢水解→水 热→离子交换→焙烧法制备 TiO₂(B)纳米带, 通过 调节实验参数研究晶型和形貌的变化,以及晶型变 化引起的光催化分解水产氢活性的差异. 主要结论 如下:(1)钛酸四丁酯在10 mol/L NaOH 溶液中经 过:水解,200 ℃水热处理,再0.1 mol/L HCl 离子 交换24 h, 250 ℃焙烧4 h 制得单斜态的TiO₂(B)纳 米带,反应条件温和,便于大批量的实验室制备, 比文献报道的高温固相法简便,节省能耗.(2)通 过调节水热温度控制前躯体实现具有不同晶型结构 的 Na_xH_{2x} Ti₃O₇ · nH₂O 纳米管状以及单斜相的 Na₂Ti₆O₁₃ 纳米带制备. (3)不同晶型结构样品进行 光催化分解水产氢测试,发现样品的晶型结构强烈 的影响其活性,不同晶型结构的钛基光催化材料分 解水产氢活性顺序为: $Na_{x}H_{2x}$ Ti₃O₇ · nH_{2} 纳米管> $TiO_2(B)$ 纳米带 >TiO_2(anatase) > Na₂Ti₆O₁₃, 说明 TiO₂(B)纳米带是一类较好的光催化分解水制氢半 导体材料. (4)提出了 TiO₂(B)纳米带可能经历了 $Na_2Ti_3O_7 \rightarrow H_2Ti_3O_7 \rightarrow H_2Ti_6O_{13} \rightarrow H_2Ti_{12}O_{25} \rightarrow TiO_2$ (B) 的形成过程.

参考文献:

- [1] Li Bo(李 波), Lv Gong-xuan(吕功煊). Cosensitized TiO₂ with different dyes for water splitting to hydrogen under visible light-structural similarity of dyes and their dual promoting effect (不同染料共敏化 TiO₂ 可见光分解水产氢性能 研究——染料结构相似性与双重促进效应)[J]. J Mol Catal(China)分子催化, 2013, 27(2): 181-191.
- [2] Xu Xiao-bo(徐晓波), Pu Xue-ling(蒲学令), Yuan Shaojun(袁绍军), et al. Preparationand application of coreshell Pt/TiO₂ catalyst for ammonia oxidation process (Pt/ TiO₂催化剂的制备及其在氨催化氧化中的应用) [J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2014, 28(1): 75-81.
- [3] Yang Yu(杨俞), Xia Long-fei(夏龙飞), Fan Ze-yun (范泽云), et al. Preparation of nano copper with high dispersionand its effectson photocatalytic hydrogen productionon Cu/TiO₂(纳米 Cu 的高分散制备及其对 Cu/ TiO₂光催化分解水制氢性能的影响)[J]. J Mol Catal

(China)(分子催化), 2014, 28(2): 182-187.

- [4] Zhao Lin(赵林), Lin Xiao-zhen(林小贞), Lai Hongbo(赖宏波), et al. Preparationand visible light photocatalytic activity of silk fibroin/TiO₂ nanocomposite(丝素 蛋白/TiO₂复合催化剂的制备及其可见光催化性能)
 [J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2014, 28(3): 275-281.
- [5] Wang Ting(王 婷), Yan Xiao-qing(严孝清), Zhao Shishun(赵士舜), et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of three-dimensionally ordered mesoporous/macroporous TiO₂ microspheres(三维有序介孔/大 孔 TiO₂ 微球的制备、表征及光催化性能)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2014, 28(4): 359-366.
- [6] Chen Shu-qing(陈术清), Lv Gong-xuan(吕功煊). The photocatalytic and thermal catalytic reduction of CO₂ with H₂ over Pt/TiO₂ catalysts(光照和加热条件下 Pt/TiO₂ 催化二氧化碳加氢) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子 催化), 2014, **28**(5): 436-449.
- [7] Sun Jing(孙婧), Jiang Wen-jian(蒋文建), Zhang Guiqin(张桂琴), et al. Preparation of Zn and N co-doped nano-TiO₂ photo-catalyst under microwave irradiation in ionic liquid and microwave strengthen photocatalytic oxidation activity(微波助离子液体中锌和氮共掺杂 TiO₂催化 剂的制备及微波强化光催化活性)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2013, 27(6): 566-574.
- [8] Feng Yu(封煜), Liu Xin-yong(刘新勇), Jiang Zhi(江 治), et al. Photocatalysis activity of Pt/TiO₂ toward low concentration NO abatement(TiO₂负载 Pt 对光催化去除 低浓度 NO 性能的影响)[J]. J Mol Catal(China)(分 子催化), 2013, 27(1): 76-82.
- [9] Hu Lei(胡 蕾), Ye Zhi-xiang(叶芝祥), Lu Yuan-gang (卢远刚), et al. Preparation of BiVO₄/TiO₂ composite photocatalyst and the photocatalytic degradation of sodium humate(BiVO₄/TiO₂复合光催化剂的制备及可见光降 解腐殖酸)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2013, 27(4): 377-384.
- [10] Peng Shao-qin(彭绍琴), Liu Xiao-yan(刘晓燕), Ding Min(丁敏), et al. Preparation of CdS-Pt/TiO₂ compositeandthe properties for splitting sea waterinto hydrogenunder visible light irradiation(复合光催化剂 CdS-Pt/ TiO₂制备及可见光光解海水制氢性能)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2013, 27(5): 459-466.
- [11] Zhu Li-xiao(朱力校), Zhao Zhi-huan(赵志换), Yue Xue-yong(岳学勇), et al. One-pot hydrothermal synthesis of Ag@ Ag₂S modified porous TiO₂ and its photocalytic and antimicrobial properties(一步法制备银-硫化银负载 多孔 TiO₂及其光催化和抗菌性能)[J]. J Mol Catal

(*China*)(分子催化), 2013, 27(5): 467-473.

- [12] Zhang Wen-zhi(张文治), Zhang Xiu-li(张秀丽), Li Li(李莉), et al. The preparation of nanocomposite ZnO-TiO₂ by CTAB-assisted and photocatalytic degradation rhodamine B with multiple modes(CTAB 作用下纳 米复合材料 ZnO-TiO₂制备与多模式光催化降解罗丹 明 B) [J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2013, 27(5): 474-482.
- [13] Marchand R, Brohan L, Toumoux M. $TiO_2(B)$ A new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate $K_2 Ti_8 O_{17}[J]$. Mater Res Bull, 1980, **15**: 1129–1133.
- [14] Banfield J, Veblen D, Smith D. The identification of naturally occurring TiO₂(B) by structure determination using high-resolution electron microscopy, image simulation, and distance-least-squares refinement [J]. Am Min, 1991, 76: 343-353.
- [15] Betz G, Tributsch H, Marehand R. Hydrogen insertion (intercalation) and light induced proton exchange at TiO₂ (B)-electrodes [J]. J Appl Electrochem, 1984, 14: 315-322.
- [16] Armstrong G, Armstrong R A, Canales J, et al. Nanotubeswith the TiO₂-B structure[J]. Chem Comm, 2005, 20: 2454-2456.
- [17] Chen C J, Hu X L, Wang Z H, et al. Controllable growth of TiO₂-B nanosheet arrays on carbon nanotubes as a high-rate anode material for lithium-ion batteries [J]. Carbon, 2014, 69: 302-310.
- [18] Giannuzzi R, Manca M, De Marco L, et al. Ultrathin TiO₂(B) nanorods with superior lithium-ion storage performance [J]. Appl Mater & Inter, 2014, 6(3): 1933– 1943.
- [19] Furuya Y, Zhao W W, Iida T, et al. Influence of preparation temperature of precursor on the thermal stability of TiO₂(B) and its electrochemical property as an anode material in the lithium-ion battery [J]. Electrochem, 2014, 28(1): 7-13.
- [20] Marketa Z, Martin K, Ladislav K, et al. Pseudocapaeitive lithium storagein TiO₂(B) [J]. Chem Mater, 2005, 17: 1248-1255.
- [21] Makoto K, Valery V P, Masato K, et al. One-step synthesis of TiO₂(B) nanoparticles from a water-soluble titanium complex[J]. Chem Mater, 2007, 19: 5373-5376.
- [22] Zhu J F, Zhang J L, Masakazu A, et al. Preparation of high photocatalytic activity TiO₂(B) with a bicrystalline phase containing anatase and TiO₂ [J]. Mater Lett, 2005, **59**: 3378-3381.
- [23] Wataru S, Osamu T, Yasushi M, et al. Electrophoretic

deposition of negatively charged tetratitanate nanosheets and transformation in to preferentially oriented $TiO_2(B)$ film[J]. *J Mater Chem*, 2002, **12**: 3814–3818.

- [24] Shieh Dong-Lin, Ho Chia-Hsun, Lin Jong-Liang. Study of preparation of mesopomus TiO₂-B nanofibers from mesoporous anatase TiO₂ and interaction between CH₃I and TiO₂-B [J]. *Micm Mes Mater*, 2008, **109**: 362–369.
- [25] Li W, Bai Y, Zhuang W, et al. Highly crystalline mesoporous TiO₂ (B) nanofibers [J]. J Phys Chem C, 2014, 118(6): 3049–3055.
- [26] Tauster S J, Fung S C, Garlen R L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide [J]. J Am Chem Soc, 1978, 100(1): 170–175.
- [27] Wang G, Wang Q, Lu W, et al. Photoelectro chemical study on charge transfer properties of TiO₂-B nanowires with an application as humidity sensors [J]. J Phys Chem B, 2006, 110: 22029–22034.
- [28] Li W, Bai Y, Liu C, et al. Highly thermal stable and highly crystalline anatase TiO₂ for photocatalysis [J]. Env Sci Tec, 2009, 43(14): 5423-5428.
- [29] Lin C H, Chao J H, Liu C H, et al. Effect of calcination temperature on the structure of a Pt/TiO₂(B) nanofiber and its photocatalytic activity in generating H₂ [J]. Langmuir, 2008, 24: 9907-9915.

- [30] N Virya-empikul, N Sano, T Charinpanitkul, et al. A step towards length control of titanate nanotubes using hydrothermal reaction with sonication pretreatment [J]. Nanotechnol, 2008, 19: 035601(6pp).
- [31] Wang G, Wang Q, Lu W, et al. Photoelectrochemical study on charge transfer properties of TiO₂-B Nanowires with an application as humidity sensors [J]. J Phy Chem B, 2006, 110: 22029-22034.
- [32] Andersson S, Wadsl ey A D. The structure of $Na_2Ti_6O_{13}$ and $Rb_2Ti_6O_{13}$ and the alkali metal titanates [J]. Acta Cryst, 1962, **15**(3): 194–201.
- [33] Liu Yang(刘扬), Ji Tian-hao(嵇天浩), Zhou Ji(周吉), et al. Anatase TiO₂ nanobelts prepared hydrothermally from titanate nanobelts (由钛酸盐纳米带水热制备锐钛矿型 TiO₂ 纳米带) [J]. Chem J Chin Univer (高等学校化学学报), 2010, **31**(7): 1297-1302.
- [34] Bunker B, Peden C, Tallant D, et al. Raman and NMR studi es of hydrous sodium titanates [J]. Mat Res Soc Symp Proc, 1990, 24(121): 105-109.
- [35] Edisson Morgado Jr, Jardim P M, Marinkovic B A, et al. Multistep structural transition of hydrogen trititanate nanotubes into TiO₂-B nanotubes: a comparison study between nanostructured and bulk materials [J]. Nanotechnol, 2007, 18: 495710 (10pp).

Synthesis of $TiO_2(B)$ Nanobelts Photocatalyst for Water Splitting to H₂

LI Cao-long^{1,2}, LEI Zi-qiang², WANG Qi-zhao², CAO Fei¹, WANG Fei¹, SHANGGUAN Wen-feng³

 Department of inorganic Chemistry, College of Sciene, China Pharmaceutical Universityy, Nanjing 211169, China;
 Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials, Ministry of Education and key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Lanzhou, 730070, China;

key Laboratory of Totymer Materials of Gansa Trounce, Lanzhou, 150010, China

3. Research Center for Combustion and Environment Technology, Shanghai Jiao Tong University,

Shanghai 200240, China)

Abstract: $TiO_2(B)$ nanobelts had been synthesized in highly yield and middle conditions via a simple route including tetrabutyl titanate hydrolysis in an alkali solution \rightarrow hydrothermal \rightarrow proton-exchange \rightarrow roasting. Morphological evolution and crystalline structure transmission were also achieved by just controlling the experiment parameters. HRTEM, FESEM, XRD, UV-vis, BET and photo-stimulated surface reaction technology were used to investigate the surface structure, photo absorption property and photocatalytic performance of $TiO_2(B)$. The photocatalytic properties for H₂ production were systematically tested. The results were shown that the photocatalytic activity followed the sequence: $Na_xH_{2-x}Ti_3O_7 \cdot nH_2$ nanowires > $TiO_2(B) > TiO_2(anatase) > Na_2Ti_6O_{13}$. The obtained Ti_2O (B) displayed relative excellent photocatalytic properties for H₂ production. It was revealed that the morphology and crystalline structure phase played important roles in the photocatalytic reaction. In addition, a possible growth mechanism of $TiO_2(B)$ involving $Na_2Ti_3O_7 \rightarrow H_2Ti_3O_7 \rightarrow H_2Ti_6O_{13} \rightarrow H_2Ti_{12}O_{25} \rightarrow TiO_2(B)$ was proposed based on the structure examination.

Key words: hydrothermal; $TiO_2(B)$ nanobelts; photocatalysis; water splitting; hydrogen