DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-37586

二氧化钛纳米片自组装合成介孔空心微球及其形成机理

陈 瑞[1]，刘静祎[1]，陈 存[1]，胡海峰[1]，陈礼辉[1,2]，高 静[1,2]，李国华[1,2]

(1. 浙江工业大学 化工学院，杭州 310014；
2. 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地，杭州 310014)

摘 要：本文以硫酸氧钛为原料，氢氟酸(HF)和尿素为导向剂，采用一步水热法制备出具有(001)晶面优势取向的纳米颗粒构筑的 TiO_2 空心微球。采用 XRD、SEM、TEM 和 BET 等手段对微球的形貌、结构和组成进行分析表征，以亚甲基蓝(MB)为模拟污水考察样品光催化降解 MB 的能力。结果表明：样品颗粒为直径 1~3 μm 的空心微球，球壁由锐钛矿相(A-TiO_2)纳米晶和孔隙构成，A-TiO_2 纳米晶的晶面具有明显的优势取向，以(001)为主，平均孔径为 12.90 nm，属介孔范围；制备过程中适量的 HF 可以增强 A-TiO_2 纳米晶的结晶程度，诱导(001)晶面的形成及稳定保存下来；当制备过程中钛与氟的摩尔比为 0.40 时，A-TiO_2 微球具有蛋黄结构，其比表面积可达 21.05 m^2/g，对亚甲基蓝的降解率高达 99.9%，表现出最佳的光催化活性。

关键词：二氧化钛；(001)晶面；空心微球；光催化

文章编号：1004-0609(2020)-07-1602-09 **中图分类号**：O644.1 **文献标志码**：A

二氧化钛(TiO_2)因具有优越的介电效应和光电效应等优点而被认为是最有应用前景的光催化材料[1−3]。TiO_2 主要有三种晶型：金红石、锐钛矿和板钛矿，其中，锐钛矿型 TiO_2 被认为具备更好的光催化活性，因而受到最广泛关注[4−5]。研究表明，TiO_2 各个晶面表面的电子结构和能带结构存在差异，导致晶面的表面能有所不同；与{101}晶面相比，{001}晶面的表面存在更多的氧空位以及不饱和配位的 Ti 原子，因而呈现出更高的催化活性[6]。然而，{001}晶面的表面能较高，热力学稳定性较差[7−8]，如何保存面临挑战。YANG 等[8]采用 TiF_4 和 HF 为原料，通过水热法成功制备出{001}优势晶面取向的锐钛矿型 TiO_2，并通过理论计算指出 F^- 离子的吸附可以有效降低 TiO_2 中{001}晶面的表面能，为制备{001}优势晶面取向的 TiO_2 奠定了基础。

TiO_2 微球作为三维结构 TiO_2 的一种重要存在形式，因其独特结构而备受关注。近些年，空心结构的 TiO_2 微球由于其低密度、高比表面和低摩擦因数等特性而在药物运输与缓释放领域受到广泛关注[9−10]。此外，XUE 等[11]以 $TiCl_3$、尿素和聚丙烯酰胺为原料，采用水热法制备了具有分级结构的 TiO_2 纳米微球，在紫外光照射下对甲基橙表现出良好的光催化降解活性。陈赞宇等[12]通过蒸汽热法制备氟铜共掺杂的 TiO_2 空心微球，其展现出良好的光催化降解性能。KHALIL 等[13]制备了纳米 Au-TiO_2 异质结构，其中 TiO_2 暴露的(001)晶面显著增加光催化作用反应速度。ARCHER 等[14]以异丙醇钛为钛源，在 DETA 和异丙醇的混合溶剂中，采用溶剂热法制备了具有分级结构的 TiO_2 微球，微球由{001}面为主的 TiO_2 纳米片组成，其在锂离子电池中表现出快速的 Li^+ 嵌入和脱出能力而引起广泛关注，并在锂离子电池和光催化领域具备广阔的应用前景。

本文以硫酸氧钛为的原料，通过控制水热体系中钛与氟的摩尔比(n_{Ti}/n_F)成功获得了具有不同结构特征的 TiO_2 微球，报道了 n_{Ti}/n_F 比值大小与微球结构，以及微球结构与样品光催化性能的关联性，提出了微球的自组装形成机理。这可为 TiO_2 微球的结构和性能调控，以及其走向实际应用提供了理论借鉴。

基金项目：国家自然科学基金资助项目(21173193，21301154)；浙江省自然科学基金资助项目(LQ19B010002)
收稿日期：2019-07-19；**修订日期**：2019-10-08
通信作者：李国华，教授，博士；电话：13588492706；E-mail：nanozjut@zjut.edu.cn

1　实验

1.1　化学试剂

硫酸氧钛(Titanium sulfate, $TiOSO_4$)、氢氟酸(40%，质量分数)、尿素(99%，质量分数)、亚甲基蓝(Methylene Blue)等试剂均为市售(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)，分析纯；所有实验用水均为去离子水(自制)。

1.2　二氧化钛微球的制备

TiO_2 微球是采用一步水热法制备得到，具体过程如下：首先，将 2.0 g 硫酸氧钛、3.0 g 尿素溶于 60.0 mL 的去离子水并均匀搅拌 30 min；然后，向上述溶液中缓慢滴入不同量的氢氟酸(1.10 mL，1.20 mL，1.35 mL 和 1.55 mL，对应 n_{Ti}/n_F 的比值分别为 0.50、0.45、0.40 和 0.35)，再搅拌约 30 min，待溶液变至澄清；将其转移至 100 mL 具有四氟乙烯内衬的反应釜中，设定 5 ℃/min 程序升温至 180 ℃并保温 18 h；待冷却后，将所获得产物过滤，先用乙醇洗涤俩次再用去离子水洗涤一次，将样品置于真空干燥箱中 60 ℃干燥 24 h，即得到 TiO_2 微球。按照体系中 n_{Ti}/n_F 的不同，分别将产物命名为 0.50HF-TiO_2、0.45HF-TiO_2、0.40HF-TiO_2 和 0.35HF-TiO_2。

1.3　样品的表征

采用荷兰 PANalytical 公司的 X'PertPRO 型 X 射线衍射仪测试样品的晶体结构，X 射线源为 Cu K_α 射线(λ=0.154056 nm)，管电流 40 mA，管电压 40 kV，步长 0.04°；使用 Hitachi S−4700 II 型场发射扫描电镜观察样品形貌；采用荷兰 Philips-FEI 公司的高分辨透射电子显微镜(Tecnai G2 F30 型)对样品进行微区分析；采用英国雷尼绍公司的 inVia 型拉曼光谱仪对样品内部分子的能级结构信息进行表征；采用美国热电尼高力公司的红外光谱仪(Nicolet 6700 型)测定样品的官能团信息；运用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 型全自动物理化学吸附仪测试样品的比表面积及孔径分布，测试温度为 77 K，吸附介质为 N_2。

1.4　光催化性能评价

以亚甲基蓝(MB)为模拟污染物，采用主发射波长为 365 nm 的高压汞灯(500 W)作为光源，通过对 MB 的降解效率来评价样品的光催化活性，具体步骤如下：称取 0.050 g 催化剂，并将其分散于 100 mL 浓度为 10 mg/L 的 MB 溶液(此时 pH 为 6.6)中，通过磁力搅拌使催化剂在溶液中保持悬浮状态，暗处理 30 min 使催化剂到达吸脱附平衡。光照开始后，间隔一定时间抽取 5 mL 反应液进行高速离心分离，采用紫外可见分光光度计(日本岛津 UV1800)在波长 λ=664 nm 处测定上层清液中亚甲基蓝的吸光度。依据测试结果分析样品的光催化性能。这是因为在适当的浓度范围内，亚甲基蓝溶液的吸光度与浓度成正比，其降解率可依据公式 $D=(c_0-c)/c_0=(A_0-A)/A_0$ 进行计算，式中 c_0、c、A_0 和 A 分别表示为初始浓度、降解后浓度、初始吸光度和降解后的吸光度。

2　结果与讨论

2.1　X 射线衍射分析

图 1 所示为不同 n_{Ti}/n_F 比值下所制备样品的 XRD 谱。由图 1 可知，所有样品在衍射角 2θ 为 25.12°、36.85°、37.83°、47.69°、53.84°、54.73°、62.58°、68.80°、69.85°和 75.11°处均出现了明显的衍射峰，可依次归属于锐钛矿的(101)、(103)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)和(215)晶面(JCPDS: 21−121)。这说明所制备样品的晶相以锐钛矿为主[15]。从图 1 中还可看出，随着体系中氢氟酸浓度的提高，样品(101)晶面的衍射强度表现出先增强后减弱的趋势。这是由于 F 离子吸附在 TiO_2 晶面上，促进了 TiO_2 纳米晶的生长，进而提高了纳米晶的结晶程度[16]。通过 Scherrer 公式计算，0.50HF-TiO_2、0.45HF-TiO_2、0.40HF-TiO_2 和 0.35HF-TiO_2(101)晶面所对应的粒径尺寸分别为

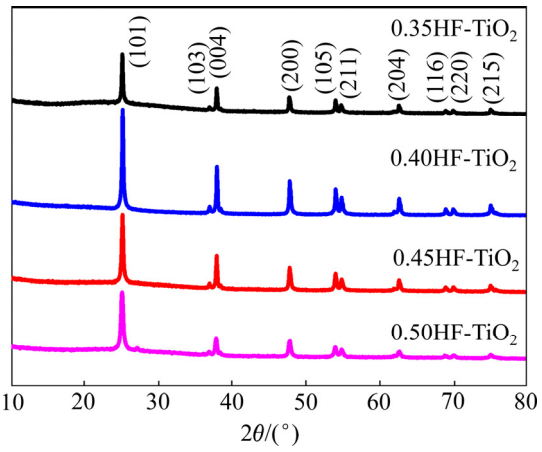

图 1　不同 n_{Ti}/n_F 比值下所制备的 TiO_2 微球的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of TiO_2 microspheres prepared with different n_{Ti}/n_F

44.3 nm、47.2 nm、49.4 nm 和 47.4 nm，即样品颗粒的粒径先增大、再减小。这说明样品颗粒的大小与氢氟酸的浓度相关，浓度过高不利于样品颗粒长大。这是因为 HF 是一种极性比较强的溶剂，对金属氧化物有较强的溶解作用[17]，从而影响了纳米晶尺寸大小。

2.2 扫描电子显微分析

图 2 所示为不同 n_{Ti}/n_F 比值下所制备样品的 SEM 像。由图 2 可看出，当 n_{Ti}/n_F 为 0.50 时，TiO_2 微球为中空结构，直径 1~3 μm，如图 2(a)和(a′)所示；当 n_{Ti}/n_F 为 0.45 时，TiO_2 微球为蛋黄结构，直径约为 1~3 μm，如图 2(d)和(d′)所示；当 n_{Ti}/n_F 降低至 0.35 时，TiO_2 微球逐渐演化为实心结构，如图 2(c)、(d)、(c′)和(d′)所示。此外，从图 2 中可看到，微球之间均存在明显的交联现象。这是由于 TiO_2 纳米晶表面具有较高的表面自由能，容易形成团聚[17−18]。

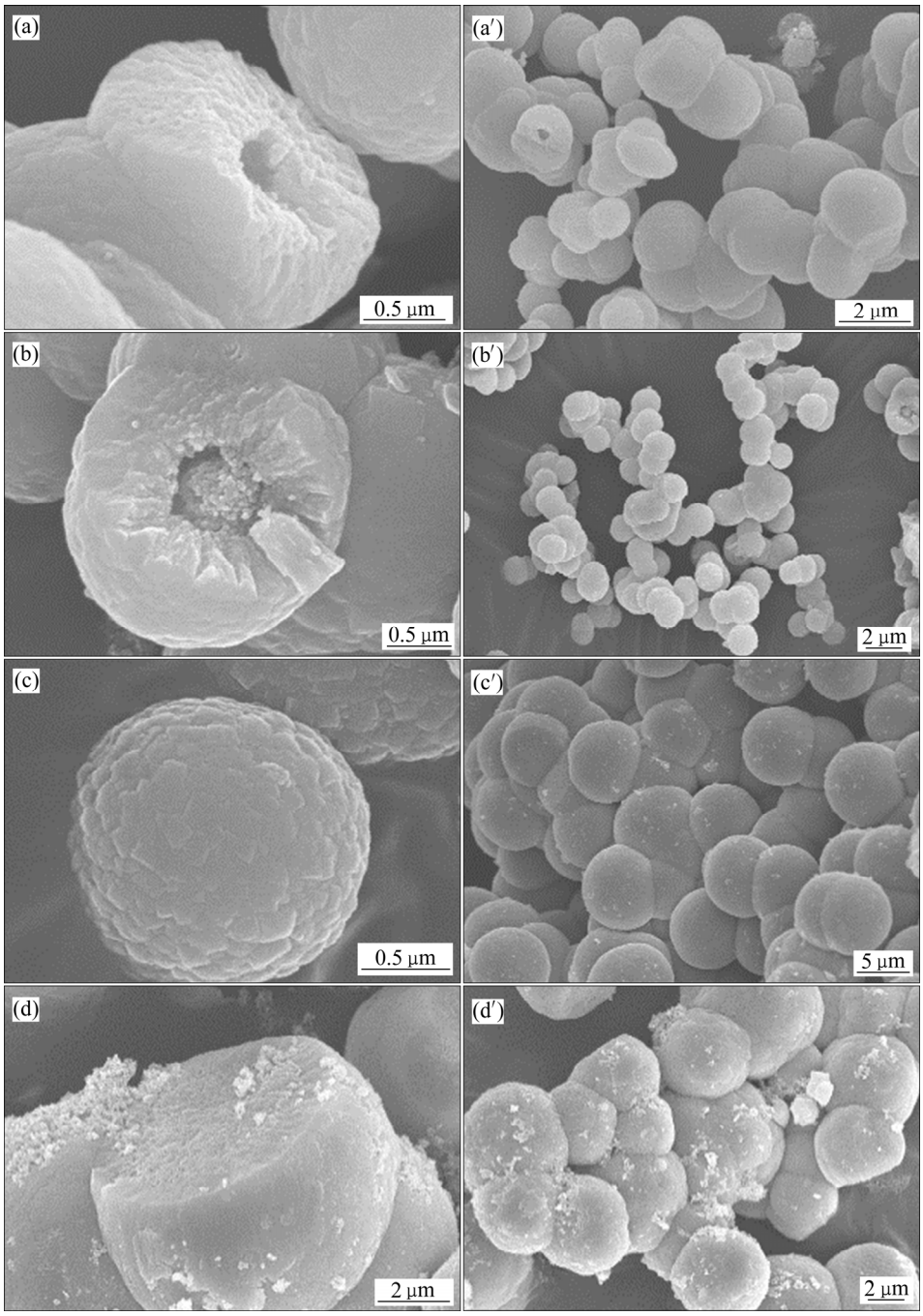

图 2 不同 n_{Ti}/n_F 比值下所制备的 TiO_2 微球的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of TiO_2 microspheres prepared with different n_{Ti}/n_F: (a), (a′) 0.50HF-TiO_2; (b), (b′) 0.45HF-TiO_2; (c), (c′) 0.40HF-TiO_2; (d), (d′) 0.35HF-TiO_2

2.3　透射电子显微分析

图 3 所示为 0.40HF-TiO_2 样品微球的 TEM 和 HRTEM 像及其傅里叶变换图像(FFT)。从图 3(a)中可看出，0.40HF-TiO_2 样品微球内部存在填隙物，为典型的蛋黄结构。图 3(b)所示为微球表面纳米晶的 HRTEM 像。从图 3(b)中可看到，两条垂直相交的晶格条纹，其晶面间距均为 0.19 nm，对应锐钛矿 TiO_2 的(020)晶面和(200)晶面。图 3(c)所示为图 3(b)对应的 FFT 图像，即锐钛矿(001)晶面方向的 FFT 衍射花样。这足以证明微球表面的锐钛矿纳米晶具有优势晶面取向，并以(001)晶面为主[18]。

2.4　能谱分析

为了直观确定 TiO_2 微球表面的元素分布情况，采用 STEM-EDX Mapping 技术对样品 0.40HF-TiO_2 进行化学成分面分布扫描分析，如图 4 所示。从图 4 中可

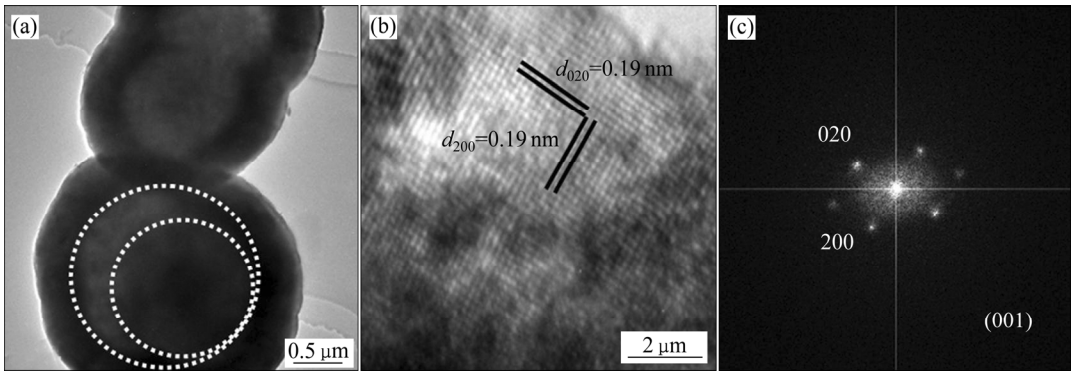

图 3　样品 0.40HF-TiO_2 微球的 TEM 像与 HRTEM 像以及相应的 FFT 像

Fig. 3　TEM image (a) and HRTEM image (b) of TiO_2 microspheres, and corresponding FFT pattern (c) of TiO_2 microspheres

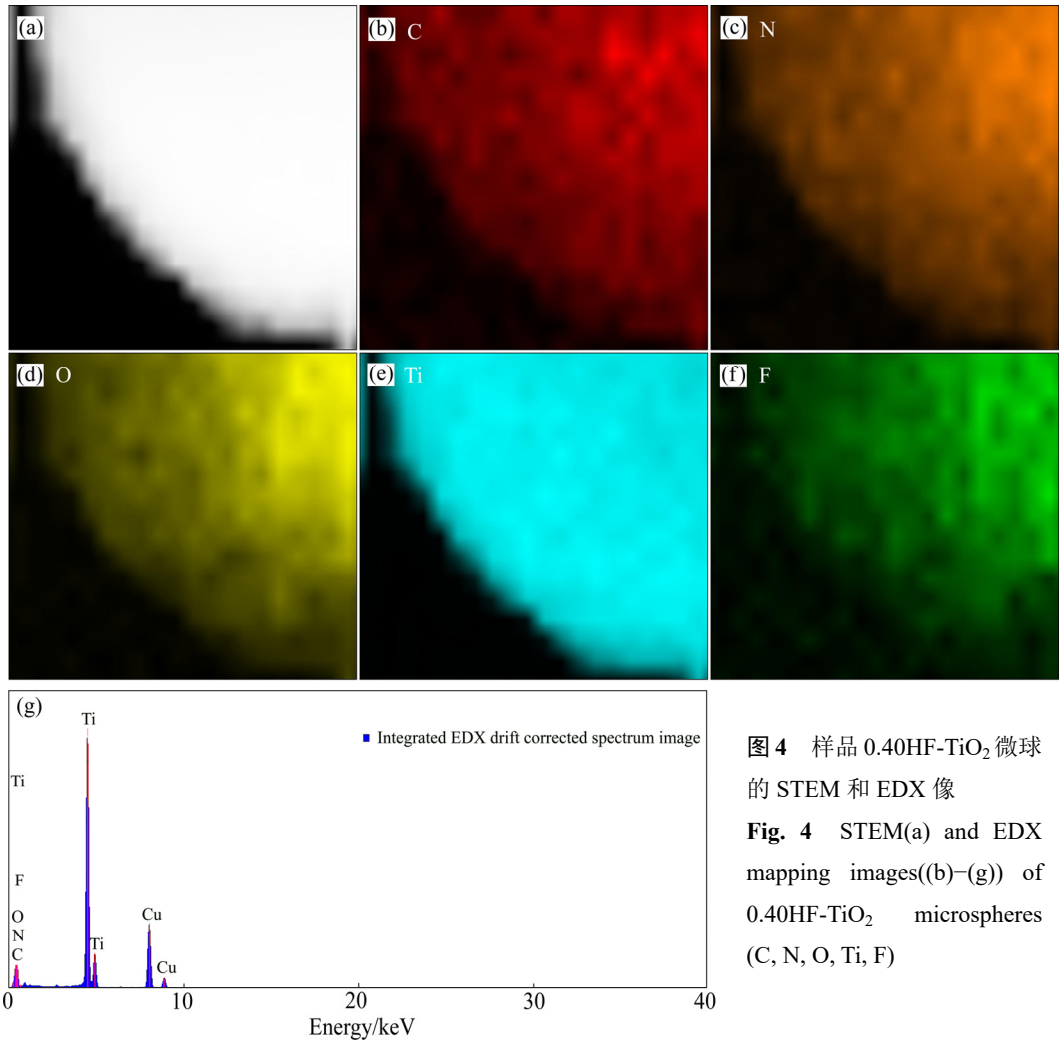

图 4　样品 0.40HF-TiO_2 微球的 STEM 和 EDX 像

Fig. 4　STEM(a) and EDX mapping images((b)−(g)) of 0.40HF-TiO_2 microspheres (C, N, O, Ti, F)

看出，样品中 C、N、O 和 Ti 这 4 种元素均匀地分布于 TiO_2 微球的表面，而 F 元素的分布相对比较模糊，这说明 F 元素的含量较低；从图 4(g)中可看出，样品中存在 C、N、O、Ti、F 和 Cu 等 6 种元素的 K 线，其中，Cu 元素来源于表征过程中承载样品的铜网，C 元素源于尿素高温水解产生的碳水化合物及承载样品的微栅碳膜，N 元素则是源于尿素水解产生的 NH_4^+ 通过静电作用吸附到微球表面，O 和 Ti 元素源于 TiO_2 微球的本征分布，F 元素源于 F 离子在微球表面的吸附作用。

2.5 拉曼光谱分析

图 5 所示为不同 n_{Ti}/n_F 条件下所制备的 TiO_2 微球的 Raman 分析结果。从图 5 中可看到，所有样品在 195.9 cm^{-1}、395.9 cm^{-1}、508.6 cm^{-1} 和 630.6 cm^{-1} 处出现的峰可依次对应锐钛矿 TiO_2 的 $E_{g(1)}$、$B_{1g(1)}$、$A_{1g}+B_{1g(2)}$ 和 $E_{g(2)}$ 特征峰[21]。这进一步说明制备的 TiO_2 微球为锐钛矿晶型。从图 5 中还可看出，随着体系中 n_{Ti}/n_F 比值的减小，样品 Raman 光谱的峰强表现出先增强后减弱的趋势。这表明样品的结晶度是先增强后减弱，这与 XRD 中的结果相一致。这是由于体系中过量的 F 离子使 TiO_2 微球发生溶解[17]。

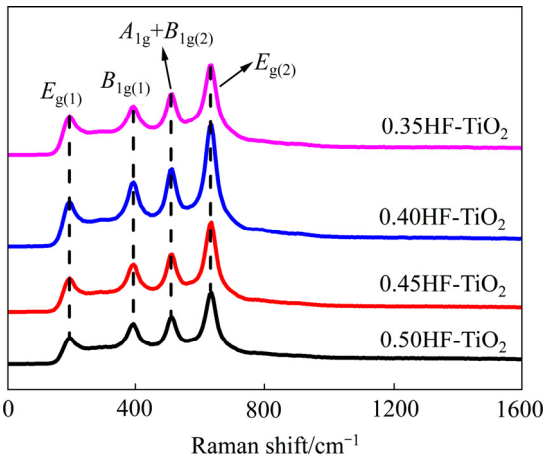

图 5 不同 n_{Ti}/n_F 比值下所制备的 TiO_2 微球的 Raman 谱

Fig. 5 Raman spectra of TiO_2 microspheres prepared with different n_{Ti}/n_F

2.6 比表面积和孔结构分析

图 6 所示为不同 n_{Ti}/n_F 比值下所制备的 TiO_2 微球的氮气吸附脱附等温曲线，嵌入图为相应的孔径分布图。从图 6 中可看到，样品的吸附–脱附等温曲线在低压区，曲线斜率较平缓，气体的吸附量小，在中高压区有明显的 H2 型迟滞环。这说明 TiO_2 微球的空隙是由纳米粒子堆积形成的间隙孔[22]。

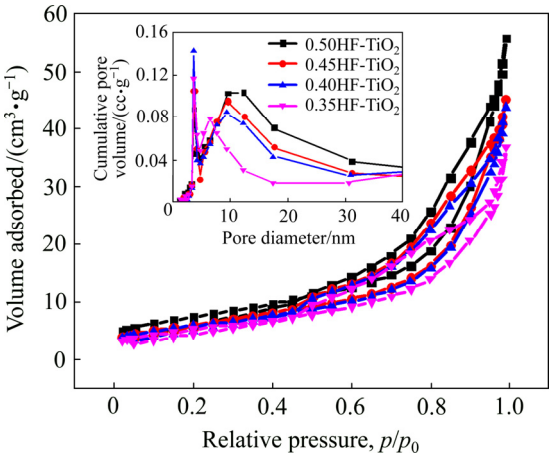

图 6 不同 n_{Ti}/n_F 比值下所制备的 TiO_2 微球的氮气吸脱附测试图

Fig. 6 N_2 adsorption–desorption test results of TiO_2 microspheres prepared with different n_{Ti}/n_F

表 1 所列为不同 n_{Ti}/n_F 比值下所制备的 TiO_2 微球的氮气吸脱附测试结果。由表 1 中可知，0.35HF-TiO_2、0.50HF-TiO_2、0.45HF-TiO_2、0.40HF-TiO_2 对应的比表面积分别为 26.77 m^2/g、21.86 m^2/g、21.05 m^2/g 和 18.95 m^2/g。随着体系中 n_{Ti}/n_F 比值的减小，样品的比表面积不断降低，孔径分布均在 2~36 nm，属介孔范围。当 n_{Ti}/n_F 为 0.50、0.45、0.40 时，其平均孔径均在 12.90 nm 左右；但当 n_{Ti}/n_F 为 0.35 时，平均孔径减小到 12.05 nm。体系中 n_{Ti}/n_F 比值的减小导致样品比表面积降低，平均孔径减小，TiO_2 微球从中空结构转变为蛋黄结构最后演变为实心结构。

表 1 不同 n_{Ti}/n_F 比值下所制备的 TiO_2 微球的氮气吸脱附测试结果表

Table 1 N_2 adsorption-desorption test results of TiO_2 microspheres prepared with different n_{Ti}/n_F

Sample	Specific surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore size distribution/nm	Average pore size/nm
0.50HF-TiO_2	26.77	2-36	12.90
0.45HF-TiO_2	21.86	2-36	12.86
0.40HF-TiO_2	21.05	2-36	12.91
0.35HF-TiO_2	18.95	2-36	12.05

2.7　光催化性能分析

为了考察不同 n_{Ti}/n_F 比值对 TiO_2 催化活性的影响，在紫外光照射下测试了样品光催化降解 MB 的性能，结果如图 7 所示，c 为溶液吸光度，c_0 为原始溶液吸光度。从图 7 中可看出，随着体系中氢氟酸浓度的增加，即 n_{Ti}/n_F 减小，TiO_2 微球的光催化性能表现出先提高后降低的趋势。当体系中 n_{Ti}/n_F 为 0.40 时，样品的光催化活性最好，其在光照 25 min 内对 MB 溶液的降解率可达 99.9%。图 8 所示为 0.40HF-TiO_2 的光催化循环测试。由图 8 可知，0.40HF-TiO_2 具备较强的稳定性，在循环 4 次后，催化性能仍能达到 82.9%。0.40HF-TiO_2 高光催化降解活性源自下面几个方面：首先是微球自身独特的介孔和蛋黄结构；其次是 TiO_2 微球表面纳米晶以(001)晶面为主，且(001)晶面的光催化活性明显强于其他晶面；然后是样品的结晶性最佳，适合于光催化作用的进行。

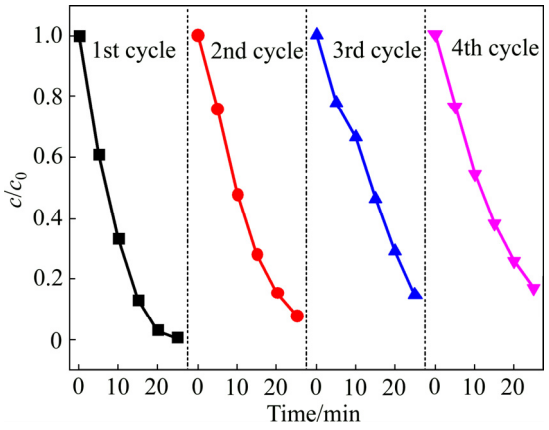

图 7　样品 xHF-TiO_2 光催化降解 MB 活性及动力学图

Fig. 7　Activities of photo-degradation of MB and degradation kinetics over xHF-TiO_2 under simulated sunlight irradiation

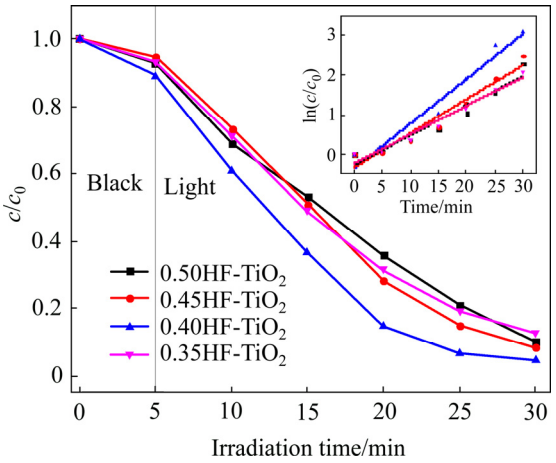

图 8　样品 0.40HF-TiO_2 光催化循环图

Fig. 8　Photocatalytic cycle diagram of 0.40HF-TiO_2

2.8　TiO_2 微球形成机理分析

由上述结果可知，通过改变氢氟酸的浓度，调控了体系中的 n_{Ti}/n_F，获得了以(001)晶面为主的纳米晶构成的介孔 TiO_2 空心微球，结合 TiO_2 微球结构变化特征及其生长趋势，其形成机理可用奥斯瓦尔德熟化和 F 离子的吸附作用解释，具体过程如图 9 所示。

在水溶液中，尿素通常在温度高于 80 ℃时发生分解，如下式所示：

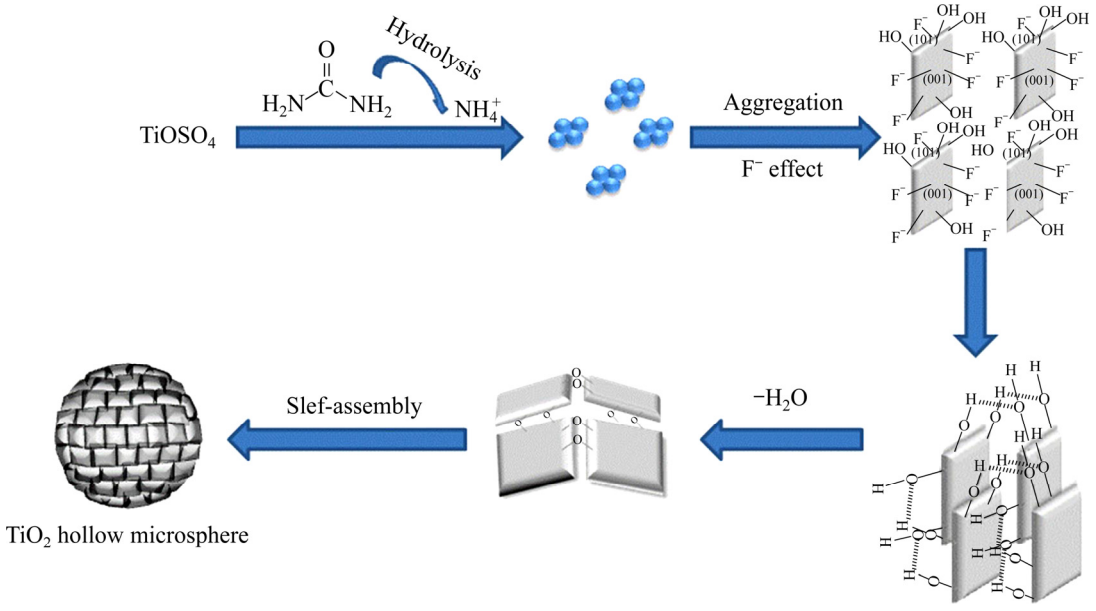

图 9　介孔 TiO_2 空心微球的形成机理图

Fig. 9　Schematic diagram of formation mechanism of hollow mesoporous TiO_2 microspheres

$$CO(NH_2)_2+3H_2O\longrightarrow 2NH_3\cdot H_2O+CO_2\uparrow \quad (1)$$

产生的氨水使硫酸氧钛发生水解，生成 TiO_2 纳米晶，如式(2)与(3)所示。

$$TiOSO_4+2NH_3\cdot H_2O\longrightarrow TiO(OH)_2\downarrow+(NH_4)_2SO_4 \quad (2)$$

$$TiO(OH)_2\longrightarrow TiO_2+H_2O \quad (3)$$

具体反应过程如下：首先，尿素水解产生氨水，进而释放出沉淀剂 NH_4^+，促使硫酸氧钛水解得到 TiO_2 纳米晶[23−24]；其次，在 TiO_2 纳米晶的生长过程中，由于 TiO_2 (001)晶面的表面能较高[7−8]，溶液中 F 离子在化学吸附作用下优先吸附到 TiO_2 纳米晶的(001)晶面上，致使其生长速度减慢，并形成具有(001)优势晶面取向的 TiO_2 片状结构；此时，由于吸附在 TiO_2(001)晶面上的 F 离子极性强，易形成双电层结构，致使 TiO_2 的片与片之间存在一定的距离，而 TiO_2 片状结构的端头因 OH^- 的化学吸附作用，且片的端头因 OH^- 之间的氢键作用相互关联并靠近，并在水热作用下脱水而形成桥氧键，致使 TiO_2 的片与片之间因端头的相互连接而形成微球结构。上述过程即为 TiO_2 微球的自组装合成机理。

3 结论

1) 以硫酸氧钛、氢氟酸和尿素为原料，采用一步水热法制备得到以(001)晶面为主的 TiO_2 纳米晶构成的空心微球。

2) TiO_2 微球的光催化性能不仅与微球结构有关，而且与构成微球颗粒的晶面取向和结晶程度相关。TiO_2 微球的结构与制备过程中钛与氟的质量比相关，控制体系中钛与氟的质量比，可获得具有空心、蛋黄及实心等不同结构的 TiO_2 微球。

3) 体系中适量的 HF 可提升 TiO_2 纳米晶的结晶程度，过量的 HF 则会破坏 TiO_2 的晶面，降低其结晶程度。

4) TiO_2 微球的自组装与 TiO_2 片状纳米晶表面和端头性质以及吸附于其上的阴离子性质密切相关。

REFERENCES

[1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37−38.

[2] TANAKA K, CAPULE M F V, TERUAKI H. Effect of crystallinity of TiO_2 on its photocatalytic action[J]. Chemical Physics Letters, 1991, 187(1/2): 73−76.

[3] SCHNEIDER J, MATSUOKA M, TAKEUCHI M, ZHANG J L, HORIUCHI Y, ANPO M, BAHNEMANN W. Understanding TiO_2 photocatalysis: Mechanisms and materials[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19): 9919−9986.

[4] OHNO T, SARUKAWA K, MATSUMURA M. Crystal faces of rutile and anatase TiO_2 particles and their roles in photocatalytic reactions[J]. New Journal of Chemistry, 2002, 26(9): 1167−1170.

[5] LI G, LI L. High purity anatase TiO_2 nanocrystals: Near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(24): 8659−8666.

[6] WANG L, ZANG L, ZHAO J, WANG C. Green synthesis of shape-defined anatase TiO_2 nanocrystals wholly exposed with {001} and {100} facets[J]. Chemical Communications, 2012, 48(96): 11736−11738.

[7] LI H, ZENG Y, HUANG T, PIAO L, YAN Z, LIU M. Hierarchical TiO_2 nanospheres with dominant {001} facets: Facile synthesis, growth mechanism, and photocatalytic activity[J]. Chemistry-A European Journal, 2012, 18(24): 7525−7532.

[8] YANG H G, SUN C H, QIAO S Z, JIN Z, GANG L, SEAN C S, HUI M C, GAO Q L. Anatase TiO_2 single crystals with a large percentage of reactive facets[J]. Nature, 2008, 453(7195): 638−641.

[9] CHEN X, MAO S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(7): 2891−2959.

[10] WEIR A, WESTERHOFF P, FABRICIUS L, HRISTOVSKI K, VON G N. Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 46(4): 2242−2250.

[11] 薛 斌, 刘 润, 徐铸德, 孙新形. 分等级球状 TiO_2 纳米结构的合成、表征和光催化活性[J]. 无机化学学报, 2009, 25(1): 1−6.
XUE Bin, LIU Run, XU Zhu-de, SUN Xin-xing. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of hierarchical spherical TiO_2 nanostructures[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(1): 1−6.

[12] 陈赞宇, 陈艳波, 李 强, 汪形艳. 氟铜共掺杂 TiO_2 空心

微球的制备及可见光催化性能[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(8): 1643−1651.
CHEN Zan-yu, CHEN Yan-bo, LI Qiang, WANG Xing-yan. Preparation of fluorine and copper co-doping TiO_2 hollow microspheres and its visible light photocatalytic performance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(8): 1643−1651.

[13] KHALIL M, ANGGRAENI E S, IVANDINI T A, BUDIANTO E. Exposing TiO_2 (001) crystal facet in nano Au-TiO_2 heterostructures for enhanced photodegradation of methylene blue[J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 1376−1384.

[14] CHEN J S, TAN Y L, LI C M, CHEAH Y L, LUAN D, MADHAVI S, BOEY F Y C, ARCHER L A, LOU X W. Constructing hierarchical spheres from large ultrathin anatase TiO_2 nanosheets with nearly 100% exposed (001) facets for fast reversible lithium storage[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(17): 6124−6130.

[15] YONG Y, WANG G, QUAN D, NG DICKON H L, ZHAO H. 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(4): 3008−3015.

[16] LI B B, ZHAO Z B, GAO F, WANG X Z, QIU J S. Mesoporous microspheres composed of carbon-coated TiO_2, nanocrystals with exposed {001} facets for improved visible light photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2014, 147(7): 958−964.

[17] LINSEBIGLER A L. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanism, and selected result[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(3): 735−758.

[18] LIU S, YU J, JARONIEC M. Tunable photocatalytic selectivity of hollow TiO_2 microspheres composed of anatase polyhedra with exposed {001} facets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(34): 11914−11916.

[19] ZHENG Z K, HUANG B B, LU J B, QIN X Y, ZHANG X Y, DAI Y. Hierarchical TiO_2 microspheres: Synergetic effect of {001} and {101} facets for enhanced photocatalytic activity[J]. Chemistry, 2011, 17(52): 15032−15038.

[20] HU C, ZHANG X, LI W T, YAN Y, XI G C, YANG H F, LI J F, BAI H. Large-scale, ultrathin and (001) facet exposed TiO_2 nanosheet superstructures and their applications in photocatalysis[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(7): 2040−2043.

[21] TIAN F, ZHANG Y P, ZHANG J, PAN C X. Raman spectroscopy: A new approach to measure the percentage of anatase TiO_2 exposed (001) facets[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(13): 7515−7519.

[22] YOON S, MANTHIRAM A. Hollow core-shell mesoporous TiO_2 spheres for lithium ion storage[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(19): 9410−9416.

[23] 祖　庸, 任　莉, 马　沛. 以偏钛酸(硫酸钛、硫酸氧钛)为原料制备纳米二氧化钛[J]. 钛工业进展, 1997(1): 30−33.
ZU Yong, REN Li, MA Pei. Preparation of nanometer titanium dioxide with metatitanic acid (titanium sulfate, titanyl sulfate)[J]. Journal of Titanium Industry Progress, 1997(1): 30−33.

[24] 霍　爽, 董旭峰, 齐　民, 赵　红, 谭　锁, 奎纪松. TiO_2/尿素核壳纳米颗粒的制备及其电流变性能[J]. 功能材料, 2015, 46(5): 5147−5150.
HUO Shuang, DONG Xu-feng, QI Min, ZHAO Hong, TAN Suo, KUI Ji-song. Preparation and electrorheological properties of core-shell-structured TiO_2/Urea particles[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(5): 5147−5150.

Mesoporous titania microsphere self-assembled by nano-slices with preferential crystallographic orientation and its formation mechanism

CHEN Rui[1], LIU Jing-yi[1], CHEN Cheng[1], HU Hai-feng[1], CHEN Li-hui[1, 2], GAO Jing[1, 2], LI Guo-hua[1, 2]

(1. School of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;
2. State Key Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Mesoporous TiO_2 microspheres self-assembled by TiO_2 nano-slices were fabricated by a hydrothermal approach, using $TiOSO_4$ as precursor, HF and urea as initiating agent. The crystal phases, morphologies, microstructures, and chemical components of the microspheres were characterized by XRD, SEM, TEM, and BET. Furthermore, the photo-catalytic property of the microspheres was investigated using methylene blue solution as simulated sewage. The results show that the morphology of the sample particles is microsphere with a diameter 1−3 μm, the wall of the microsphere is constituted of anatase (A-TiO_2) nano-crystallites and cavities. The crystal planes of the A-TiO_2 nano-crystallite show preferential crystallographic orientation, most of them are belong to (001) plane. The average value is 12.90 nm, which can be attributed to mesoporosity. During the fabricating process, the suitable dosage of HF improves the crystallinity of A-TiO_2 nano-crystallite, induces the formation of (001) crystal plane of A-TiO_2 nano-crystallite, and preserves the (001) planes stably. When the mole ratio of Ti to F is 0.40, the microstructure of A-TiO_2 microsphere displays egg yolk structure, its specific surface area reaches 21.05 m^2/g，its photocatalytic rate to MB reaches 99.9%，and exhibits the best photocatalytic property.

Key words: titanium dioxide; (001) crystal plan; hollow microspheres; photocatalysis

Foundation item: Projects(21173193, 21301154) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(LQ19B010002) supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China

Received date: 2019-07-19; **Accepted date:** 2019-10-08

Corresponding author: LI Guo-hua; Tel: +86-13588492706; E-mail: nanozjut@zjut.edu.cn

(编辑　王　超)