

## 晶面调控和新型二氧化钛纳米结构的研究进展

姚霞喜<sup>1,2</sup>, 王文寿<sup>2</sup>

(1. 常熟理工学院化学与材料工程学院, 江苏 常熟 215500)

(2. 山东大学 国家胶体材料工程技术研究中心, 山东 济南 250100)

**摘要:** 太阳能光催化技术在缓解环境污染压力和能源危机方面有着重要的应用前景, 纳米结构 TiO<sub>2</sub> 以其催化活性高、稳定性好、环境友好等特点在光催化领域受到广泛关注。近期研究表明, 锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 不同晶面能够有效地促进光激发载流子的空间分离转移。锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 中光激发产生的电子倾向于迁移至(101)表面, 而空穴则移动至(001)表面, 从而通过晶面调控即可实现光生载流子的定向转移。另外, 锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 介晶是一类具有特殊结构和性质的纳米材料, 其高的结晶性和大的比表面积有利于光催化反应的进行, 多级 TiO<sub>2</sub> 纳米结构和具有特殊活性的 TiO<sub>2</sub> 也是目前研究的一个趋势。综述了几种高能量晶面暴露锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 纳米晶、锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 介晶以及多级复杂纳米结构 TiO<sub>2</sub> 的合成, 分析了光催化剂结构对光催化性能的影响, 重点探讨了晶面调控 TiO<sub>2</sub> 光催化的机理, 总结了新兴发展的光还原活性 TiO<sub>2</sub> 的合成及其在可逆光致变色体系和光打印可擦写纸张领域的新型应用。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; 晶面调控; 纳米结构; 光催化; 光还原活性

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)11-0860-08

## Progress of Facet-Controlled and Novel Nanostructured Titanium Dioxide

YAO Xiayi<sup>1,2</sup>, WANG Wenshou<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Materials Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

(2. National Engineering Research Center for Colloidal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

**Abstract:** Solar photocatalysis has the potential applications for the control of environmental pollution and the alleviation of energy crisis. Nanostructured TiO<sub>2</sub> has attracted an extensive attention owing to its good activity, high stability, and nontoxicity. Recently, anatase TiO<sub>2</sub> with exposed high-energy facets can efficiently promote the separation of photoexcited charge carriers. The photo-induced electrons in anatase TiO<sub>2</sub> tend to migrate to (101) facets, while photoexcited holes transfer to (001) facets. In addition, anatase TiO<sub>2</sub> mesocrystals are one kind of nanomaterials with special structures and properties. High crystallinity and large surface area of mesocrystals are favorable for the photocatalysis. Furthermore, researchers also focus on hierarchical or highly active TiO<sub>2</sub>. This review summarized the synthesis of several nanostructured TiO<sub>2</sub> with high-energy facets, anatase TiO<sub>2</sub> mesocrystals and hierarchical TiO<sub>2</sub>, analyzed the effect of morphology on the photocatalytic activity, discussed the photocatalytic mechanism of TiO<sub>2</sub> with different exposed facets, and presented the synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles with photoreductive activity and their application in photoreversible color switching and rewritable paper.

**Key words:** TiO<sub>2</sub>; facet-controlled; nanostructure; photocatalysis; photoreductive activity

### 1 前言

随着社会经济的快速发展, 煤和石油等化石类燃料被快速消耗; 同时, 环境污染物的排放使得环境问题日益突出, 严重影响着人类的生活和健康。因此新能源的开发与环境的净化研究越来越引起人们的关注。异相光催化技术通过光降解有机污染物和光催化分解水制取氢气能够有效地缓解环境污染和能源危机带来的巨大

收稿日期: 2016-10-20

基金项目: 国家自然科学基金(21671120); 常熟理工学院科研启动基金(XZ1638)

第一作者: 姚霞喜, 男, 1987年生, 讲师

通讯作者: 王文寿, 男, 1980年生, 教授, 博士生导师, Email: wangws@sdu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.11.07

压力。太阳能是一种清洁的可再生能源, 全球分布广泛, 氢能是理想的绿色能源, 其完全燃烧的产物-水不会给环境带来任何二次污染。可再生能源制氢技术在《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006-2020)》中已被列为中国未来能源发展战略的重要方向。

光激发载流子的分离效率是影响光催化技术的主要因素, 微纳米材料在提高传统催化材料电荷利用率、开发新型能源等方面具有极大优势, 其性能不仅取决于材料的化学组成, 也取决于材料各组分的介观结构。TiO<sub>2</sub> 等过渡金属氧化物作为一类典型的半导体材料在光催化领域具有广阔的应用前景和潜在价值<sup>[1-3]</sup>。近期研究表明, 锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 不同晶面之间的取向生长有利于光催化活性的增强, 不同晶面间表面自由能及表面能级结构的差异使得光激发的电子-空穴对选择性地沿着不同方向迁移<sup>[4,5]</sup>。由于锐钛矿 TiO<sub>2</sub>(101) 面导带能级位置较(001) 面更低, 光生电子倾向于沿[101] 方向运动迁移至(101) 面, 空穴则沿着[001] 方向移动, 从而使光生载流子空间分离效率大大提高。基于此背景, 众多的科研工作开始深入研究晶面调控和新型纳米结构锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的制备及其在光催化、太阳能电池、能量存储等领域的应用。

## 2 TiO<sub>2</sub> 纳米结构的合成及应用发展

光催化剂的催化活性受其晶体结构、结晶性、颗粒大小、比表面积、形貌等众多因素的影响。TiO<sub>2</sub> 晶体结构主要有锐钛矿、金红石和板钛矿, 其中锐钛矿和金红石相 TiO<sub>2</sub> 可用作光催化剂, 板钛矿稳定性相对较差。通常, 锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性比金红石的高, 主要是因为锐钛矿相导带位置高于金红石相导带位置, 锐钛矿相较大的禁带宽度使其光激发的电子-空穴对具有更负或更正的电位, 因而具有较高的氧化还原能力。另外, 结晶过程中, 锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 通常晶粒较小, 比表面积大, 电荷转移较金红石相 TiO<sub>2</sub> 稍快。

### 2.1 高能量晶面暴露的锐钛矿 TiO<sub>2</sub>

不同形貌的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 纳米结构具有不同的物理化学性能, 对材料性能影响较大的纳米结构特点主要包括晶面、异质结构及界面三个方面。其中晶面, 尤其是高能量晶面的大量暴露, 对材料性能产生了较大的影响。高能量的晶面表面原子活性较高, 通过控制暴露晶面比例可以调控晶态材料的相关性质<sup>[6,7]</sup>。如 Li 等<sup>[8]</sup> 合成了具有规则暴露晶面的 BiVO<sub>4</sub> 光催化剂, 通过光还原沉积和光氧化沉积发现 BiVO<sub>4</sub> 不同暴露晶面具有不同的氧化还原性质, 光还原反应选择性地发生在(010) 晶面, 而光氧化则发生在(110) 晶面上。光生载流子在 BiVO<sub>4</sub> 不同晶面间的分离效应有效促进了其光催化活性的提高。

根据 Wulff 构造理论, 锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 热力学最稳定的结构为稍微切去顶端的十面体结构, 能量最低的(101) 面占 94% 以上。通常情况下, 由于表面能的最小化原则, 高能量晶面在晶体生长过程中会迅速减少。锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的平均表面自由能为(001) 面  $0.90 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  > (100) 面  $0.53 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  > (101) 面  $0.44 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ <sup>[9]</sup>。Yang 等<sup>[10]</sup> 通过理论计算得到了不同阴离子吸附在锐钛矿 TiO<sub>2</sub>(001) 和(101) 表面后表面能的变化, 结果发现 F<sup>-</sup> 的吸附能够有效降低(001) 面的表面能, 并且使其略低于(101) 面的表面能。进而他们使用氢氟酸(HF) 作为稳定剂, 在溶剂热条件下合成了(001) 晶面暴露的十面体锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 单晶。该十面体两个端面为(001) 面, 八个侧面为(101) 面, 暴露了约 47% 的高能量(001) 面。随后, 在加入异丙醇作为助剂的条件下, (001) 面的暴露百分数可以提高到 64%<sup>[11]</sup>。除了(001) 面的暴露之外, 还可以合成(100) 活性晶面外露的锐钛矿 TiO<sub>2</sub>。Qi 课题组<sup>[12]</sup> 使用离子液体([bmim][BF<sub>4</sub>]) 为封端试剂通过溶剂热法得到了由活性(100) 和(001) 面包围的形貌和尺寸可控的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 纳米立方体; Lai 等<sup>[13]</sup> 使用 NaBF<sub>4</sub> 和 NaF 为晶面控制剂采用低温水热的方法制备了完全由(100) 和(001) 面包围的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 单晶。Dinh<sup>[14]</sup> 使用油酸和油胺作为形貌控制剂, 采用溶剂热的方法通过调控钛酸丁酯、油酸和油胺的比例及反应温度合成了沿[001] 取向的菱形、切顶菱形、拉长的以及棒状的 TiO<sub>2</sub> 纳米晶等(如图 1)。

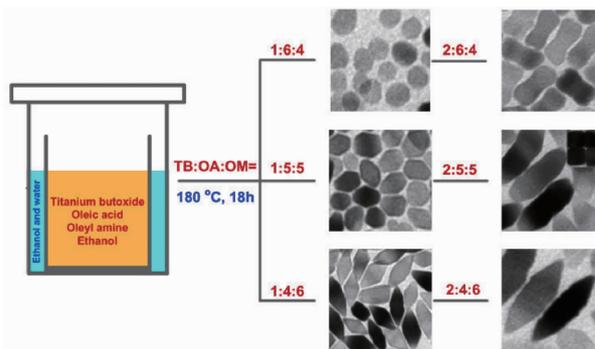


图 1 不同尺寸和形貌 TiO<sub>2</sub> 纳米晶制备意图<sup>[14]</sup>

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocrystals with different sizes and shapes<sup>[14]</sup>

油酸和油胺通过与 TiO<sub>2</sub> 表面的不同结合力来控制 TiO<sub>2</sub> 纳米晶的生长, 同时油酸、油胺还作为酸碱催化剂在不影响前驱体水解速率的情况下加快缩聚速率。因而, 控制油酸、油胺的比例可在一定程度上调控 TiO<sub>2</sub> 纳米晶的形貌。Gordon 等<sup>[15]</sup> 通过种子生长技术在非水溶液中使用表面活性剂协助合成了均匀的且尺寸在 10 ~ 100 nm 之间的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 纳米晶。TiF<sub>4</sub> 前驱体的使用能够原位释

放氢氟酸, 从而容易形成一些暴露(001)面的切顶双锥体锐钛矿  $\text{TiO}_2$  纳米晶。使用  $\text{TiF}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$  或者两者的混合物作为前驱体, 在油胺或硬脂醇表面活性剂存在条件下, 可以得到不同形貌的、(001)面暴露百分比可调的  $\text{TiO}_2$  纳米晶(如图 2)。光催化活性测试表明, 在  $\text{TiF}_4$  和  $\text{TiCl}_4$  混合前驱体以及油胺表面活性剂中合成的切顶双锥体  $\text{TiO}_2$  纳米晶具有最高的光催化分解水产氢活性, 负载 1% Pt 助催化剂时模拟太阳光照射下产氢速率可达  $2.1 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这也说明(001)面与(101)面共存并且比例合适时光催化活性最高, 并不是(001)面越多越好。

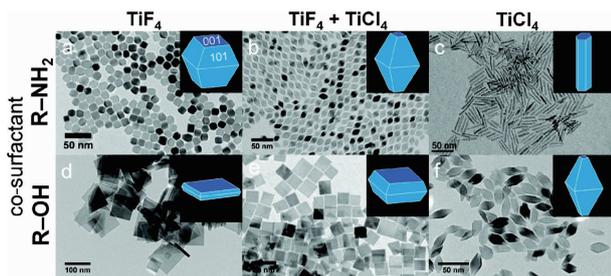


图 2 不同钛前驱体和表面活性剂中合成的  $\text{TiO}_2$  纳米晶的 TEM 照片: (a~c)油胺; (d~f)硬脂醇; (a)和(d)  $\text{TiF}_4$ ; (b)和(e)  $\text{TiF}_4+\text{TiCl}_4$ ; (c)和(f)  $\text{TiCl}_4$  [15]

Fig. 2 TEM images of  $\text{TiO}_2$  nanocrystals synthesized using the precursor: (a) and (d)  $\text{TiF}_4$ , (b) and (e) a mixed precursor of  $\text{TiF}_4$  and  $\text{TiCl}_4$ , (c) and (f) and  $\text{TiCl}_4$ . Those depicted in (a~c) and (d~f) are synthesized in the presence of oleylamine and 1-octadecanol, respectively [15]

锐钛矿  $\text{TiO}_2$ (001)面的暴露使其光催化活性得到显著提高, 一方面是由于(001)面表面能大、原子活性高, 另一方面是因为(001)与(101)面的协同作用在一定程度上提高了电子-空穴对的空间分离效率。D'Arienzo 使用油酸和油胺作为封端试剂合成了多种形貌的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  纳米晶, 通过电子顺磁共振检测紫外光照射下  $\text{TiO}_2$  的电荷捕获中心, 比如  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{O}^-$ , 和  $\text{O}_2^-$  (如图 3a)。结果发现, 随着(001)面表面积和光活性的增加, 捕获的空穴浓度增加, 而  $\text{Ti}^{3+}$  中心的数量随(101)面比表面积的增加而递增, 说明(001)面为氧化位点, (101)面则提供还原位点。Tachikawa [5] 使用非荧光性的 3, 4-二硝基苯取代的氟化硼络合二吡咯甲川即 DN-BODIPY 为探针分子, 采用单分子、单颗粒荧光法探讨了锐钛矿  $\text{TiO}_2$  暴露表面的光催化活性(如图 3b)。结果表明, 探针分子发生有效还原的位置优先位于(101)面, 而非高能量的(001)面。(001)面的暴露及其与(101)面的共同作用使光激发的电子-空穴选择性地迁移, 从而达到更高的空间分离效率,

在光降解有机物、光解水产氢、和染料敏化太阳能电池等方面表现出了良好的应用前景 [16-18]。

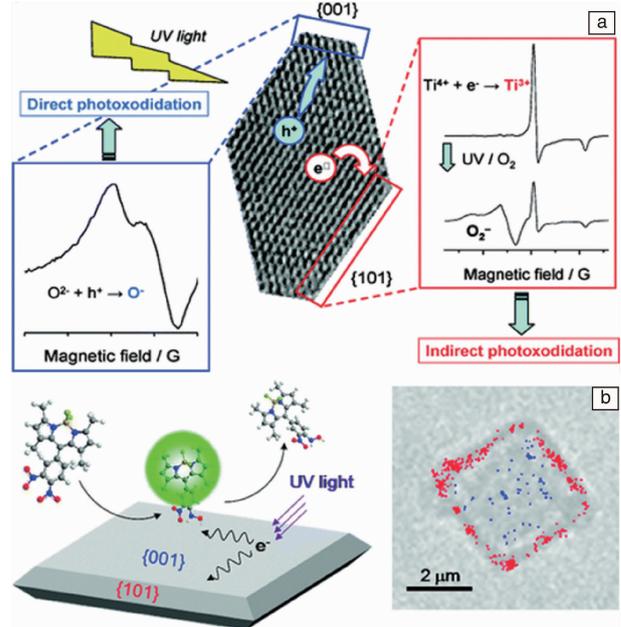


图 3  $\text{TiO}_2$  纳米晶在紫外光照射下电荷捕获中心的检测示意图(a) [4]; 非荧光性 DN-BODIPY 分子在  $\text{TiO}_2$  晶体上光催化产生荧光性 HN-BODIPY 分子, 及含有 DN-BODIPY 分子的单个  $\text{TiO}_2$  晶体在紫外光照射下的荧光透射图像(b) [5]

Fig. 3 Schematic illustration of the detection of charge-trapping centers over  $\text{TiO}_2$  nanocrystals under UV light irradiation (a) [4]; Photocatalytic generation of fluorescent HN-BODIPY from nonfluorescent DN-BODIPY over a  $\text{TiO}_2$  crystal (left). Transmission images of the same  $\text{TiO}_2$  crystal immobilized on a cover glass in Ar-saturated methanol solution containing DN-BODIPY ( $2.0 \mu\text{M}$ ) under 488 nm laser and UV irradiation(right) (b) [5]

Bi 等 [19] 首次采用同步照射 X 射线光电子能谱直接观察锐钛矿  $\text{TiO}_2$  单晶的光发电荷分离和转移。他们通过溶剂热法和 HF 处理制备了完整的、(001)面刻蚀的、(001)面轻微刻蚀的、以及(001)面完全刻蚀的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  单晶。使用传统 X-射线光电子能谱(XPS)和同步照射 X-射线光电子能谱(SIXPS)测定样品中 Ti 2p 和 O 1s 结合能的偏移, 该结合能的偏移来源于激发态原子周围电子密度的变化, 进而用来判别光激发电子-空穴对的分离效率和转移方向。结果发现, 完整的和(001)面完全刻蚀的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  单晶的 Ti 2p 和 O 1s 结合能在紫外-可见同步光照射存在与否条件下几乎无变化, 而(001)面刻蚀和部分刻蚀的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  单晶的 Ti 2p 和 O 1s 结合能在紫外-可见同步光照射条件下发生了明显的偏移(图 4a), 表明(001)面适当的刻

蚀能够加快电荷的有效分离，分离的电子和空穴迁移至 O 和 Ti 原子上，减小其在体相中的复合率，从而有利于光催化活性的提高(图 4b)。

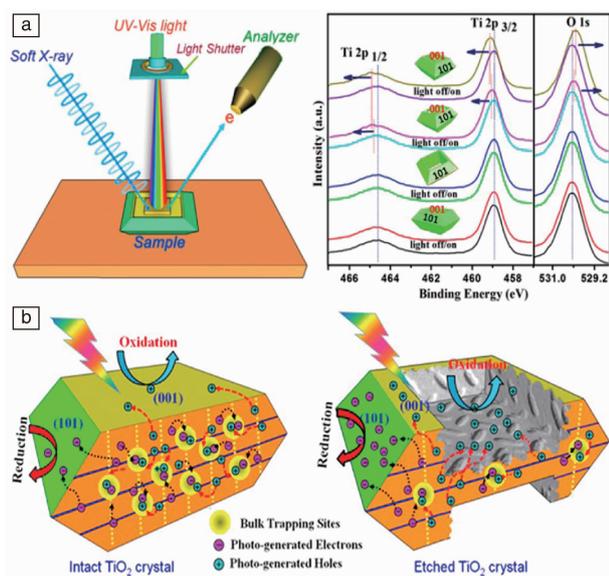


图 4 同步光照射 XPS 技术示意图和完整的、刻蚀的、部分刻蚀的以及完全刻蚀的 TiO<sub>2</sub> 的 SIXPS 谱(a)；完整的和刻蚀的 TiO<sub>2</sub> 表面和体相载流子捕获现象(b)<sup>[19]</sup>

Fig. 4 Typical illustration of synchronous illumination XPS technique, and SIXPS spectra for intact-, etched-, slightly etched-, and etched-off TiO<sub>2</sub>, respectively (a). The corresponding surface and bulk electron carrier trapping phenomenon on for intact- and etched-TiO<sub>2</sub>, respectively (b)<sup>[19]</sup>

Sun 等<sup>[20]</sup> 合成了暴露(001)面和(101)面的并具有可见光响应的 N-掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米带。由于(001)和(101)面电子能级的差异，电子易转移至(101)面，而空穴则转移至(001)面，在可见光照射下，所合成的 N-掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米片，具有优异的光催化分解水产氢性能。Yu 课题组<sup>[21]</sup> 利用锐钛矿 TiO<sub>2</sub>(001)面和(101)面的光氧化和还原活性，在(001)面和(101)面上分别负载 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Pt 纳米粒子(图 5a ~ 5d)。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Pt 分别作为光激发空穴和电子转移的助剂，促进载流子的空间分离，TiO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Pt 样品展现出了优异的循环光解水产氢性能(图 5e)。助催化剂在不同晶面的选择性负载也从侧面证实了锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 单晶(001)和(101)面光激发载流子的空间定向迁移。通过调控 TiO<sub>2</sub> 纳米晶的结构与形貌，尤其是不同晶面之间的协同作用能够有效地抑制光激发电子-空穴对的复合，如何使用无毒无污染的小分子作为稳定剂采用简单的方法大规模合成不同形貌的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 纳米结构是目前仍需要探索的热点课题。

## 2.2 多级复杂纳米结构锐钛矿 TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> 高能晶面的暴露已受到广泛的研究，并在光催化、太阳能电池等领域展现出了良好的应用前景。最近，多级复杂纳米结构 TiO<sub>2</sub> 的设计与合成引起越来越多的关注，多级结构的组装可拥有不同于结构单元本身的独特性质<sup>[22]</sup>。例如，由纳米粒子组成的空心 TiO<sub>2</sub> 球稳定性和分散性增强，同时空心结构能够增加对光的散射，提高太阳光的利用率，在光催化和太阳能电池等方面起着重要作用<sup>[23,24]</sup>。Sun 等<sup>[25]</sup> 采用简单的溶剂热法制备了

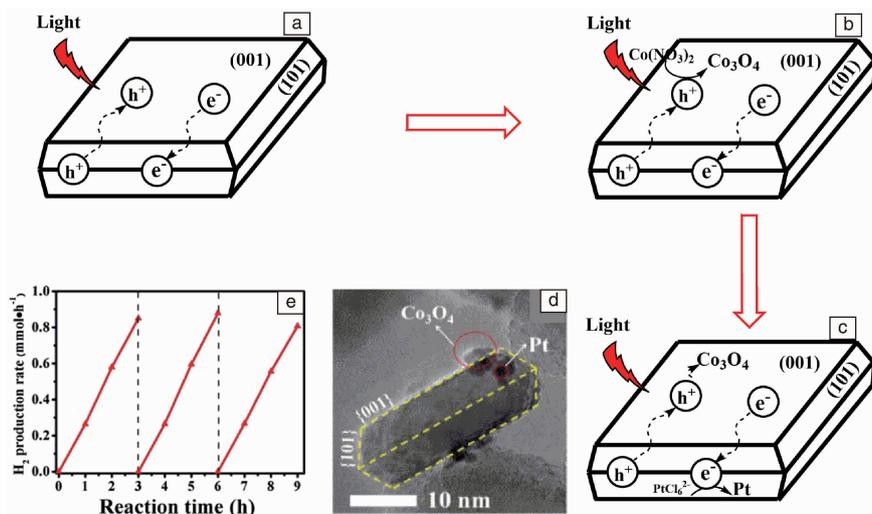


图 5 TiO<sub>2</sub>(001)和(101)面选择性负载 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Pt 示意图(a ~ c)；TiO<sub>2</sub> 不同晶面选择性负载 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Pt 的 TEM 照片(d)；TiO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Pt 循环光解水产氢效果(e)<sup>[21]</sup>

Fig. 5 Schematic illustration of selective deposition of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Pt on (001) and (101) facets of anatase TiO<sub>2</sub> nanosheet (a ~ c)；TEM image of TiO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Pt (d)；Cycling curves of H<sub>2</sub>-production activity for TiO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Pt sample (e)<sup>[21]</sup>

(001)晶面暴露的层-层自组装 TiO<sub>2</sub>多级纳米片。这种多级结构展现出了较大的比表面积和更好的光散射,将其应用于染料敏化太阳能电池时能够增加对太阳光的收集和 对染料的吸附, 阳光光电转换效率较 P25 样品(6.37%)提高了 21%, 达到了 7.70%。Yang 课题组<sup>[26]</sup> 同样通过溶剂热法合成了由暴露(001)晶面的 TiO<sub>2</sub>纳米晶组成的空心球并将其运用于气体传感测试, 暴露(001)晶面的 TiO<sub>2</sub>空心球相比于未暴露(001)面的空心球和实心球具有更高的丙酮传感性能, 多级结构能够有效减小电子传输过程中的阻力, 增加传感灵敏度<sup>[27]</sup>。第一性原理计算表明, 丙酮分子在 TiO<sub>2</sub>表面的吸附是自发过程, 并且在(001)面的吸附比在(101)面的吸附更稳定, 该工作通过设计特殊晶面暴露的多级空心结构提高了气体传感性能。Yin 课题组<sup>[28]</sup>在非水体系中使用胶体种子诱导生长法合成了一种核-天线纳米结构的锐钛矿 TiO<sub>2</sub>纳米晶。该复杂结构由纳米晶核和纳米棒天线组成, 先合成特定形貌的纳米晶作为种子, 然后 TiO<sub>2</sub>纳米棒通过晶面匹配沿着[001]方向外延生长在纳米晶种子表面。控制反应条件(前驱体量和注入速度等)能够有效调控纳米棒在纳米晶表面的生长方式和生长量。改变纳米晶种子的形貌, 可以得到扫帚状和刷子状 TiO<sub>2</sub>纳米晶(图 6), 这种以高度周期性方式生长的具有复杂空间构造的 TiO<sub>2</sub>纳米晶在能源相关应用领域(如光催化、电池等)有望显著增强其性能。简单的光催化性能测试表明其具有优异的光降解有机污染物活性, 甚至超过了市售 P25 的光催化活性。多级复杂 TiO<sub>2</sub>纳米结构的设计合成既利用了纳米晶单元本身的性质, 同时还展现出了单一结构单元所不具备的独特性质, 在电荷传输、能量存储、太阳能利用领域具有良好的性能和应用前景。

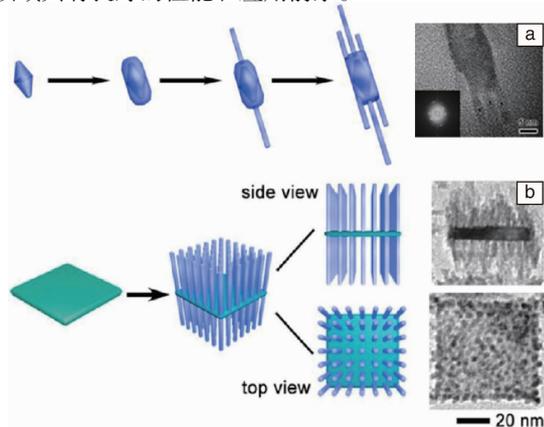


图 6 天线状 TiO<sub>2</sub>纳米晶生长过程示意图(a); 刷子状 TiO<sub>2</sub>纳米晶形成过程示意图(b)<sup>[28]</sup>

Fig. 6 Schematic illustration showing the growth pathway of core-antenna nanostructures (a); Schematic illustration of the formation process and structural configuration of brushlike nanocrystals (b)<sup>[28]</sup>

### 2.3 锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 介晶

结晶性和比表面对材料的光催化性能同样有着重要的影响。高的结晶性有利于光激发电子-空穴对向表面的迁移、分离, 从而减小其在体相的复合率; 大的比表面积能够提供更多的吸附和活性位点, 增加光催化剂与污染物分子或水分子的接触概率, 提高其光降解活性或光解水产氢活性。高结晶性的获得通常需要高温热处理过程, 然而高温处理往往使得晶粒长大、材料比表面积迅速减小; 大的比表面积通常在低温下获得、但结晶性会相对较低。最近, 介晶作为一类新型材料, 由于其高的结晶性和特殊的形貌而引起人们的关注<sup>[29]</sup>。介晶可以被认为是纳米晶构筑单元沿特定方向高度有序的组装, 他们拥有不同于单晶和多晶的新颖结构和性质, 介晶可以同时具有高的结晶性和大的比表面积<sup>[30]</sup>, 这对于光催化活性的增强具有重要意义。2010年, Liu 等<sup>[31]</sup>使用有机小分子协助合成了高活性的 TiO<sub>2</sub>棒状介晶, 该介晶通过氢键、 $\pi-\pi$ 相互作用和酯模板的协同作用取向排列生长得到, 具有较大的比表面积(155.6 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)和高的结晶性。紫外光照射下, TiO<sub>2</sub>棒状介晶光降解甲基橙的活性优于市售 P25 粉末。Qi 课题组<sup>[32]</sup>采用溶剂热法在乙酸溶剂中制备了纳米孔锐钛矿 TiO<sub>2</sub>介晶, 介晶呈锭子状、由纳米粒子沿[001]取向排列, 长度约 380 nm, 宽度约 280 nm, 比表面积为 114 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>(图 7a 和 7b)。

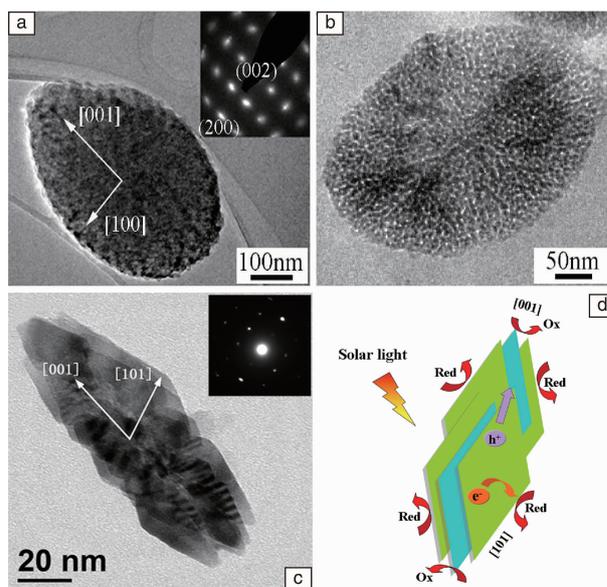


图 7 纳米孔锐钛矿 TiO<sub>2</sub>介晶的 TEM 照片(a)和(b)<sup>[32]</sup>; 锭子状 TiO<sub>2</sub>介晶的 TEM 照片(c); 锭子状 TiO<sub>2</sub>介晶中光激发载流子分离、转移示意图(d)<sup>[33]</sup>

Fig. 7 TEM images of anatase TiO<sub>2</sub> mesocrystals (a) and (b)<sup>[32]</sup>. TEM image of the spindle-like TiO<sub>2</sub> mesocrystals (c). Schematic image of spatial separation of photoinduced electron-hole pairs on anatase TiO<sub>2</sub> mesocrystals (d). Red: reduction sites; Ox: oxidation sites<sup>[33]</sup>

介晶生长过程中, 乙酸起着多重作用, 既充当溶剂, 也参与化学反应, 同时还控制着介晶沿 [001] 方向生长。所合成的纳米孔  $\text{TiO}_2$  介晶具有优异的晶相稳定性, 并且作为锂离子电池的阳极展现出了增强的性能, 该工作将介晶的类单晶特性和纳米孔特征应用到了锂离子充放电中, 也为介观组装体系的设计提供了一定的参考价值。Liu 等<sup>[33]</sup>采用简单的溶剂热法一步大规模合成了呈锭子状的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  介晶, 该介晶沿 [001] 取向, 所有侧面均为 (101) 面 (图 7c)。合成过程中, 三水合乙酸钠与正硅酸四乙酯的共同作用促使了介晶结构的形成, 所制备的介晶比表面积达  $85.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 并且具有良好的结晶性和优异的晶相稳定性,  $1000^\circ\text{C}$  下热处理 2 h 后仍能维持锐钛矿相, 未观察到金红石相的形成。由于其高的结晶性和光激发电子-空穴对在 [101] 和 [001] 方向上的空间电荷有效分离, 锐钛矿  $\text{TiO}_2$  介晶表现出了良好的光降解甲基蓝活性以及光催化分解水产氢性能 (图 7d)。Liu 课题组<sup>[34]</sup>合成了 (101) 面占主导的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  单晶、空心  $\text{TiO}_2$  单晶和空心  $\text{TiO}_2$  介晶, 并对比了它们的光催化活性。结果发现, 由于载流子体相扩散长度的减小和比表面积的增加, 空心  $\text{TiO}_2$  单晶和介晶具有更好的光催化活性, 包括分解水产氢产氧和  $\text{CO}_2$  还原。Wang<sup>[35]</sup>使用溶

剂热法在含 F 介质中合成了 (001) 面暴露百分比为 52% 的  $\text{TiO}_2$  介晶。调节 F 含量, 可以合成得到片状  $\text{TiO}_2$  单晶和 (001) 面未暴露的  $\text{TiO}_2$  介晶。由于介晶结构的特殊性质和 (001) 与 (101) 面的协同作用, 暴露 (001) 晶面的  $\text{TiO}_2$  介晶展现出了最好的光催化活性。

#### 2.4 光还原活性 $\text{TiO}_2$ 纳米晶的合成及其新型应用

利用  $\text{TiO}_2$  光生电子的还原活性, 以氧化还原类染料 (如亚甲基蓝, MB) 为显色组元, 通过  $\text{TiO}_2$  光催化还原 MB 产生颜色变化制备可逆光致变色体系, 不仅可以构建新型可逆光致变色体系, 而且拓展了  $\text{TiO}_2$  的新型应用。传统  $\text{TiO}_2$  价带空穴氧化活性远高于导带电子还原活性, 在紫外光作用下氧化降解染料。因此赋予  $\text{TiO}_2$  光还原活性、抑制其光氧化活性是实现  $\text{TiO}_2/\text{MB}$  可逆光致变色体系的关键。Yin 课题组<sup>[36,37]</sup>在热注入法合成  $\text{TiO}_2$  纳米晶过程中进行羟基功能团修饰或钨离子掺杂引入氧空位, 可以有效俘获光生空穴, 赋予  $\text{TiO}_2$  光还原活性, 成功制备了  $\text{TiO}_2/\text{MB}$  可逆光致变色体系。在紫外光作用下,  $\text{TiO}_2$  纳米晶激发出光生空穴-电子对, 光生空穴被二氧化钛表面/内部配体或氧空位消耗, 剩余光生电子还原 MB, 使得系统变为无色; 在可见光或者热的作用下, 还原态 MB 被快速氧化为起始状态, 颜色恢复 (图 8a)。

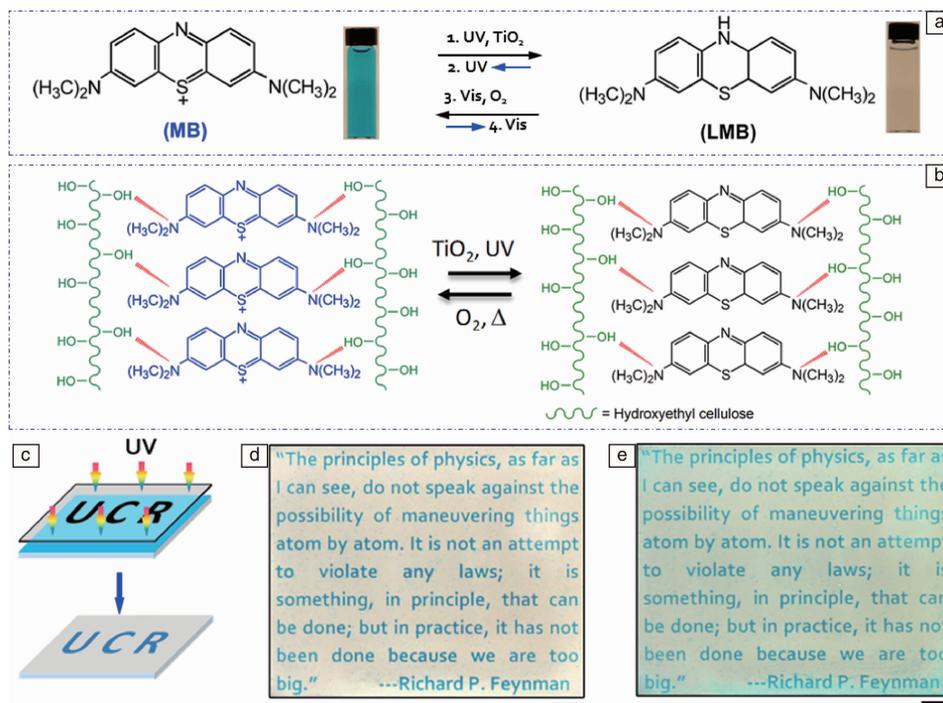


图 8  $\text{TiO}_2$  纳米晶光催化亚甲基蓝 (MB) 可逆颜色转换示意图 (a)<sup>[36]</sup>; 羟乙基纤维素通过氢键作用稳定 MB 的示意图 (b); 可擦重写纸光打印示意图 (c); 可擦重写纸“光打印”文字在空气中放置 10 min (d) 和 3 天 (e) 后的宏观照片, 标尺为 5 mm<sup>[38]</sup>

Fig. 8 Schematic illustration of (a) the photoreversible color switching between MB (blue) and LMB (colorless) catalyzed by  $\text{TiO}_2$  nanocrystals<sup>[36]</sup>; MB and LMB molecules stabilized by surrounding HEC molecules through hydrogen bonding (b); Writing letters on rewritable paper using photomask upon UV light irradiation (c). Digital images of rewritable paper maintaining in ambient air after writing of 10 min (d) and 3 days (e), Scale bar: 5 mm<sup>[38]</sup>

传统纸和墨盒的大量消耗导致森林被滥砍滥伐、水和土地污染日益严重。利用可逆光致变色体系作为成像层(Imaging Layer),制备可以多次使用的无墨“光打印”可擦重写纸(Rewritable Paper)来替代一次性阅读的纸张,如报纸、商业文件等,是缓解纸张巨大需求的一个理想途径,对于节约能源和保护环境具有重要意义。采用TiO<sub>2</sub>/MB可逆光致变色体系为成像层,通过高分子聚合物稳定还原态MB来调控实现“光打印”文字/图案可阅读时间(图8b),发展了一种新型无墨“光打印”可擦重写纸<sup>[38]</sup>。通过掩膜,采用紫外光照即可在该可擦重写纸上书写出各种各样的文字或图案(图8c),清晰度和对比度可保持数天;通过简单加热的方法即可擦除表面的文字或图案(图8d和8e),20次循环使用后无明显变化。利用TiO<sub>2</sub>光还原活性结合MB作为显色组元,充分利用TiO<sub>2</sub>稳定性好和MB变色快等优点,为设计和制备性能优异的可逆光致变色体系和可擦重写纸提供了新思路,也拓宽了光催化技术的应用方向。

### 3 结 语

异相光催化技术在有机污染物降解和分解水产氢方面具有重要的潜在应用前景,但也面临着巨大的挑战和难题,其仍待解决的核心问题是光量子效率的进一步提高。提高量子效率的方法可以从“开源”和“节流”两个方面进行控制,“开源”是指调控催化剂的微观结构,使其能有效地产生电子和空穴对;“节流”是指抑制光生电子和空穴对在体相和表面的复合。锐钛矿TiO<sub>2</sub>的晶面调控和新型结构的设计在很大程度上促进了光激发载流子的分离、转移,对光催化活性的提高具有重要意义。科学工作者们也相信不久的将来光催化技术实用化阶段的到来,绿色清洁氢能源(光催化分解水制取)的优势是煤和石油等化石燃料所无法比拟的。同时,利用光催化的相关机理设计新型应用,给光催化技术的发展不断注入新鲜活力也是今后应该考虑的一个发展方向。

### 参考文献 References

[1] Ni M, Leung M K H, Leung D Y C, et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2007, 11(3): 401-425.  
 [2] Chen X, Shen S, Guo L, et al. *Chemical Reviews*[J], 2010, 110(11): 6503-6570.  
 [3] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al. *Chemical Reviews*[J], 2014, 114(19): 9919-9986.  
 [4] D'Arienzo M, Carbajo J, Bahamonde A, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(44): 17652-17661.  
 [5] Tachikawa T, Yamashita S, Majima T. *Journal of the American Chemi-*

*cal Society*[J], 2011, 133(18): 7197-7204.  
 [6] Wang Z, Song J. *Science*[J], 2006, 312(5771): 242-246.  
 [7] Xie X, Li Y, Liu Z Q, et al. *Nature*[J], 2009, 458(7239): 746-749.  
 [8] Li R, Zhang F, Wang D, et al. *Nature Communication*[J], 2013, 4(1): 1432.  
 [9] Wen C Z, Jiang H B, Qiao S Z, et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(20): 7052-7061.  
 [10] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, et al. *Nature*[J], 2008, 453(7195): 638-642.  
 [11] Yang H G, Liu G, Qiao S, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2009, 131(11): 4078-4083.  
 [12] Zhao X, Jin W, Cai J, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2011, 21(18): 3554-3563.  
 [13] Lai Z, Peng F, Wang Y, et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(45): 23906-23912.  
 [14] Dinh C T, Nguyen T D, Kleitz F, et al. *ACS Nano*[J], 2009, 3(11): 3737-3743.  
 [15] Gordon T R, Cargnello M, Paik T, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(15): 6751-6761.  
 [16] Fang W Q, Gong X Q, Yang H G. *The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2011, 2(7): 725-734.  
 [17] Yu J, Fan J, Lv K. *Nanoscale*[J], 2010, 2(10): 2144-2149.  
 [18] Wu X, Chen Z, Lu G Q, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2011, 21(21): 4167-4172.  
 [19] Liu X, Dong G, Li S, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(9): 2917-2920.  
 [20] Sun S, Gao P, Yang Y, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(28): 18126-18131.  
 [21] Meng A, Zhang J, Xu D, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2016, 198(1): 286-294.  
 [22] Nie Z, Petukhova A, Kumacheva E. *Nature Nanotechnology*[J], 2010, 5(1): 15-25.  
 [23] Hwang S H, Yun J, Jang J. *Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24(48): 7619-7626.  
 [24] Zhang G, Wu H B, Song T, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2014, 53(46): 12590-12593.  
 [25] Sun W, Peng T, Liu Y, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(12): 9144-9149.  
 [26] Yang Y, Liang Y, Wang G, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(44): 24902-24908.  
 [27] Bai J, Zhou B X. *Chemical Reviews*[J], 2014, 114(19): 10131-10176.  
 [28] Liu Y, Tang A, Zhang Q, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137(35): 11327-11339.  
 [29] Cölfen H, Antonietti M. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2005, 44(35): 5576-5591.

- [30] Hong Z, Wei M, Lan T, et al. *Energy & Environmental Science*[J], 2012, 5(1): 5408–5413.
- [31] Li L, Liu C. *CrystEngComm*[J], 2010, 12(7): 2073–2078.
- [32] Ye J, Liu W, Cai J, et al. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2011, 133(4): 933–940.
- [33] Yao X, Liu X, Liu T, et al. *CrystEngComm*[J], 2013, 15(47): 10246–10254.
- [34] Jiao W, Wang L, Liu G, et al. *ACS Catalysis* [J], 2012, 2(9): 1854–1859.
- [35] Fu X, Fan C, Yu S, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2016, 680(1): 80–86.
- [36] Wang W, Ye M, He L, et al. *Nano Letters*[J], 2014, 14(3): 1681–1686.
- [37] Wang W, Ye Y, Feng J, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2015, 54(4): 1321–1326.
- [38] Wang W, Xie N, He L, et al. *Nature Communication*[J], 2014, 5(1): 5459.

(编辑 吴琛)

## 《中国材料进展》2017 年度编委会暨理事会

### 暨国家新材料产业发展战略咨询委员会年度会议在西安召开

在“2017 新材料国际发展趋势高层论坛”举办期间,《中国材料进展》第三届编委会暨理事会第三次会议于 2017 年 11 月 10 日晚在西安临潼成功召开。主编周廉院士,编委会副主任、西北有色金属研究院院长张平祥教授,蹇锡高院士、谢建新院士、王玉忠院士、邹志刚院士、周济教授、聂祚仁教授、潘复生教授,副主编刘建章教授、韩雅芳教授、单智伟教授、王爱红教授,国家新材料产业发展战略咨询委员会天津研究院常务副主任徐坚教授等近 50 位编委/理事及代表、材料专家出席会议。杂志社副社长贾豫冬主持了会议。



主编周廉院士首先指出本次编委会暨理事会的主题是“如何能将杂志办得更好”。副主编、西安交通大学材料学院院长单智伟教授在总结年度出版、约稿等工作的基础上,提出《中国材料进展》拥有丰富的专家资源,还有很大的上升空间。他表示,杂志目前的工作重点是进一步提升杂志的影响力,建议利用新媒体扩大杂志宣传、增加高质量原创文章、变革经营与运行模式。习近平总书记号召“广大科技工作者要把论文写在祖国的大地上”,中文期刊将迎来发展的黄金期,单智伟副主编呼吁编委及理事们共同努力办好“中国人自己的期刊”。编委及理事热烈赞同、各抒己见,主要讨论了以下 4 点:①提升杂志的影响力,适时增加文章、转变稿源构成、强化新媒体宣传、探索与作者和读者的交流模式,建议增加 High Light 与英文摘要字数、利用新媒体等大力宣传、分类推送、寻求与同类期刊建立长期合作机制;②成立青年编委会,吸引一批有活力、有干劲的青年科学家;③希望杂志能够服务于国家材料发展战略,深度挖掘能够引起广泛关注的研究方向、重大成果,希望对国内材料科学领域的学者和业界人士、企业生产应用等发挥参考价值;④加强编辑部人才引进。

随后徐坚教授回顾了国家新材料产业发展战略咨询委员会上一年的工作,并报告了下一年度的工作计划。

主编周廉院士感谢各位编委及理事对《中国材料进展》的倾力支持,要求编辑部与编委及理事们常联系、常沟通,改进工作思路、努力将杂志办得更好。

(本刊通讯员 张雨明)