

二氧化钛纳米片的合成及其光催化活性

周雪梅, 杨磊, 韩晓驰

(四川大学化学工程学院, 成都 610065)

摘 要: 大尺寸二维二氧化钛纳米片在电子器件中有重要的作用, 但是目前的合成仍面临挑战。本工作提出了以碳酸铯(Cs_2CO_3)和锐钛矿二氧化钛(TiO_2)为原料, 高温固相合成层状钛酸盐, 并研究钛酸盐合成的实验条件。研究固相反应产物钛酸铯($\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$)的结晶性随原料的混料方式、摩尔比、投料量、煅烧时间等的变化关系。结果表明: 采用固态混料方式煅烧获得的产物仅有单一物相 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$, 而采用溶液混料的方式得到的产物含有金红石二氧化钛和钛酸铯的两相混合物。在反应温度为 800 °C、反应原料摩尔比为 $n(\text{Cs})/n(\text{Ti})=1/(2.6\sim 4.0)$ 时, 均可得到产物 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ 。并且产物钛酸铯结晶性随着反应物的投料量和煅烧时间的增加而提高。用盐酸处理获得的体相钛酸铯($\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$), 获得质子化的产物($\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$)。四丁基氢氧化铵(TBAOH)对质子化产物进行剥离, 并获得二氧化钛少层纳米片($\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$)。研究发现, 当大分子与钛酸盐中可交换质子的摩尔比为 0.5 [$n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.5$]时, 可诱导有序的片层结构($\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$)生成。该层状结构煅烧处理后用作光催化剂进行水分解制氢的研究。光催化实验在模拟太阳光下进行, 并用乙醇做牺牲剂。研究发现 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 的催化活性与剥离条件下 TBAOH/ H^+ 的摩尔比相关, 当 $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.5$ 时, 获得的纳米片显示出最优的产氢活性。

关键词: 二氧化钛纳米片; 高温固相合成; 大分子剥离; 光催化产氢

中图分类号: TQ172.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0032-08

网络出版时间: 2022-12-05



Synthesis Parameters and Photocatalytic Activity of Titania Nanosheets

ZHOU Xuemei, YANG Lei, HAN Xiaochi

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Two-dimensional TiO_2 nanosheets at large size are of importance in the electronic devices, but the synthesis is challenging. A few-layered titanate was prepared via high-temperature solid-state reaction with Cs_2CO_3 and anatase TiO_2 as precursors. The results show that the crystallinity of cesium titanate ($\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$) as a solid reaction product is related to the several pretreatment parameters, i.e., mixing method for precursors, molar ratio of Cs/Ti, feeding amount, and calcination duration. A single phase of $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ can be obtained by calcinating the precursor mixture. However, a mixed phase of rutile TiO_2 and $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ is obtained when the precursors are mixed in solution. A product $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ can be obtained at 800 °C in a molar ratio range of $n(\text{Cs})/n(\text{Ti})$ of 1/(2.6–4.0). The crystallinity of cesium titanate improves with the increase of feeding amount of total precursors or calcination duration. After calcination, cesium titanate is treated using hydrochloric acid and the protonated product of $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ is obtained. Also, few-layered titania nanosheets ($\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$) are obtained via exfoliation of the protonated product with amine-based macromolecules (TBAOH). The well-ordered lamellar structure of $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ is formed when the molar ratio between TBAOH ions to the exchangeable protons in the titanate is 0.5 ($n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.5$). Such a layered structure is annealed and used as a photocatalyst for hydrogen evolution in water under simulated solar light with ethanol as a sacrificial agent. The photocatalytic activity of the final product is related to the ratio of TBAOH/ H^+ during exfoliation, and it is indicated that the product obtained at TBAOH/ H^+ of 0.5 exhibits the optimum hydrogen evolution activity.

Keywords: titania nanosheet, high temperature solid-state reaction, macromolecular exfoliation, photocatalytic hydrogen evolution

收稿日期: 2022-06-23。 修订日期: 2022-07-21。

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(22108179)。

第一作者: 周雪梅(1988—), 女, 博士, 研究员。

Received date: 2022-06-23. Revised date: 2022-07-21.

First author: ZHOU Xuemei (1988—), female, Professor.

E-mail: xuemeizhou@scu.edu.cn

二维材料由于其特殊的物化性质,例如大比表面积、优异的弯曲性能、可控的光电性质、独特的光学带隙结构以及高载流子迁移率等,使其在催化、电化学储能、光电器件、生物材料等领域显示出潜在的应用价值^[1-5]。有序的层状结构可以促进电子的传输,充分暴露的表面原子为催化反应提供了大量的活性位点^[6],并且可以调控共催化剂或者助催化剂的活性中心,例如石墨烯、过渡金属硫族化合物、MXene、 $\text{Ti}_{1-x}\square_x\text{O}_2^{\delta-}$ ($\square$ 代表空位)等^[7-9]。此外,它们还具有足够的暴露面来调控共催化剂或者助催化剂的活性中心,从而促进新的活性中心形成^[10-11]。

作为二维材料之一的层状碱金属钛酸盐,其独特的二维层状结构和层间碱金属离子的可交换性,使其运用于储能、吸附和离子交换等领域^[12-13]。钛酸盐的制备可通过高温固相合成法、溶胶-凝胶法以及水热法等进行合成^[14],其中高温固相合成法是将碱金属盐(如碳酸铯、碳酸钾、碳酸锂)和二氧化钛的混合物在高温下进行煅烧合成^[15],这将会获得大尺寸(一般在亚微米到微米范围内)的层状钛酸盐白色微晶粉末,并且其具备某些特定的性能。例如在介电器件中,尺寸在几十微米尺度的大单晶纳米片可以抑制纳米片中可能出现的泄漏^[16-17];在光催化领域,高温固相合成法合成的大尺寸(横向尺寸在 $10\sim 20\ \mu\text{m}$)纳米薄片 $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2^{0.52-}$,为光生电子提供传输通道,并且为 H_2 的生成提供了丰富的活性中心^[18]。为了获得大横向尺寸、高活性的二氧化钛纳米片,有必要对钛酸盐的合成条件进行优化。因为产品的质量会受到反应的温度和物料混合方式等影响^[19]。层状钛酸盐层间 Cs^+ 的离子交换性质有助于其化学修饰。在酸性溶液中,层间离子可以被质子取代形成偏钛酸,层状结构保持不变。质子交换后,层状化合物具有酸碱插层特性,使其在后续的剥离过程中能够进一步诱导结构的变化。

在剥离过程中,通过机械剪切或引入某些大分子化合物到层间来弱化层间相互作用,从而获得单层或少层的二维材料^[20]。例如利用大分子铵扩大偏钛酸的层间距,当层间距增大到一定程度时,层与层之间的作用力会逐渐减弱直至消失,体相的偏钛酸形成单层或少层纳米片,其横向尺度通常能保持在微米级^[21]。纳米片可以用来制备薄膜材料或与某些化合物进行自组装合成纳米复合材料,碱金属钛酸盐如 $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ ^[18, 22]、 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$ ^[23-24]、 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$ ^[25-26]具有规则的层状结构,可进行层间离子交换和渗透剥离,在储能和光催化方面有广

泛的应用^[16-17, 22]。

含 Cs 的钛酸盐 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$ 具有层状结构,如图 1 所示^[27]。与上述钛酸盐相比,该化合物结构简单,主体层负电荷密度较低^[28],钛酸铯正交晶体结构的晶胞尺寸为 $a\sim 3.829\ \text{\AA}$, $b\sim 17.012\ \text{\AA}$ 和 $c\sim 2.962\ \text{\AA}$ 。主体层由 TiO_6 八面体组成,通过边缘侧棱共享连接形成二维层状结构。理论上,当钛原子全部占据八面体的位点时,会形成符合化学计量比的 TiO_2 。当存在钛空位时, Ti 和 O 的摩尔比小于 1:2,导致主体 Ti—O 层中带负电荷。为了达到电荷平衡,碱金属离子被容纳到层间通道中^[15, 17],以此形成“ABA”三明治结构。

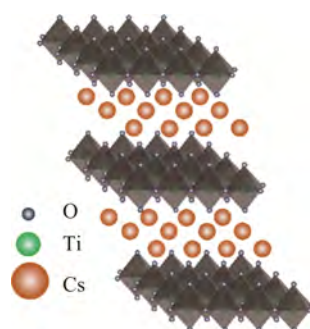


图 1 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$ 的典型晶体结构^[27]
Fig. 1 A typical crystal structure of $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$ ^[27]

$\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 纳米片的质量受到实验条件的影响较大,并且相关研究较少。因此本研究重点报道在层状钛酸盐制备过程中各实验参数对晶体结构和形貌的影响,并对其产氢活性进行研究。利用高温固相合成法,对含有锐钛矿 TiO_2 和碱金属盐 Cs_2CO_3 的混合物进行煅烧制备 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$ ^[29]。考察原料摩尔比等实验条件以及后续剥离过程的条件对产品质量的影响。

1 实验

1.1 样品制备

以 TiO_2 (锐钛矿,质量分数大于 99.8%,上海泰坦科技股份有限公司)和 Cs_2CO_3 (质量分数大于 99.9%,上海阿达玛斯试剂有限公司)为原料,采用传统高温固相合成法制备 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$ 。称取 0.200 g TiO_2 和 0.137 g Cs_2CO_3 研磨使其均匀混合,放入铁坩埚并加盖后在马弗炉中煅烧,程序升温到 $800\ ^\circ\text{C}$,煅烧时间为 20 h,升温速率为 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。降温后将混合物重新研磨进行再次煅烧。制备了一系列 Cs/Ti 摩尔比为 1/2.0、1/2.6、1/3.5 以及 1/4.0 的样品。在 Cs/Ti 摩尔比为 1/2.6 时,考察了反应物投料量、煅烧时间以及混料方式对产品的晶相影响。对于溶液混料,将 Cs/Ti 摩尔比为 1/2.6 的样品先进行研磨,

然后转移至 30 mL 的乙醇中, 超声 10 s 后搅拌 30 min, 在 80 °C 的烘箱中进行烘干后煅烧。将获得的白色粉末在室温下用 50 mL HCl 水溶液(1 mol/L)进行酸交换 Cs^+ 3 d, 每天更换 1 次溶液, 然后用大量水冲洗除去多余的酸后, 将样品在 60 °C 烘箱干燥。干燥后的样品进行剥离处理。在剥离过程中, 将一定量样品粉末放入 50 mL TBAOH $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}, 10.0\%, \text{质量分数}]$ 水溶液中, TBAOH 大分子与酸化后产品中的可交换质子的摩尔比标记为 TBAOH/ H^+ , 范围为 0.4~3.3。将溶液在室温下剧烈搅拌 3 d, 高速离心去除上清液, 用水洗涤样品多次, 产品在 40 °C 真空干燥 12 h 后研磨成粉末。

1.2 表征

粉末 X 射线衍射谱 (XRD) 在 Rigaku MiniFlex600 仪器上测试, 仪器配备 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$)。扫描的 2θ 范围为 $3^\circ\sim 80^\circ$, 步长为 0.01° , 扫描速率为 $20^\circ/\text{min}$ 。运用扫描和透射电子显微镜对样品形貌进行表征(型号分别为 JSM-7610F, JEOL Ltd. Japan), 加速电压为 15 kV 和 200 kV。原子力显微镜(AFM)在 Bruker Dimension ICON 型号仪器上测试, 将制备的悬浮液滴在硅片(电阻率: $2\ \text{M}\Omega$)上进行测试。X 射线光电子能谱在 PHI 5000 VersaProbe III 型号仪器上测试, 采用单色 $\text{Al K}\alpha$ X 作为射线源, 将 C 1s 特征结合能 284.8 eV 进行校准。采用北京彼奥德电子技术有限公司的 SSA-7000 型仪器进行 N_2 吸附-脱附等温线测试, 从而对样品的比表面积和孔径进行分析。样品在测试前在 423 K 预处理 3 h, 并在 $0.05 < p/p_0 < 0.25$ 的相对压力范围内计算 BET 比表面积。

1.3 光催化产氢活性测试

将 10 mg 催化剂分散于装有 20 mL 水-乙醇混合液(体积比 4:1)的石英玻璃反应器内, 超声 10 min 后,

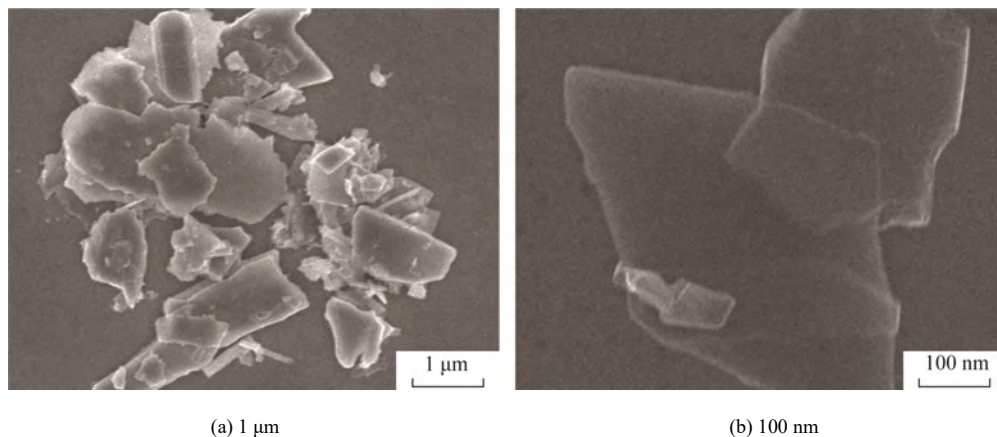
用氮气($\geq 99.2\%$)鼓泡 10 min 以排除反应器内的空气。采用 300 W Xe 灯(AM1.5G 滤光片, $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$, 北京泊菲莱科技有限公司)照射 5 h。通过循环冷却水控制反应器的温度保持在 25 °C。反应结束后, 对气相中气体进行采样, 取样体积为 1 mL。通过气相色谱(FULI 仪器, TCD 检测器, 5A 分子筛)进行分析, 气相色谱使用氩气(99.999%)作为载气。

2 结果与讨论

2.1 物相及微观形貌分析

2.1.1 投料摩尔比 通过 XRD 谱分析物相随投料摩尔比的变化, 结果如图 2 所示。所有的样品都显示出钛酸盐的晶相。当 Cs/Ti 摩尔比为 1/2.0 时, 主要形成 $\text{Cs}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 形式的钛酸盐, 对应于标准卡 JCPDS 38-0010, 属于单斜晶系。谱中未观察到其它反应前驱物的衍射峰, 表明 TiO_2 和 Cs_2CO_3 在该条件下反应充分生成 $\text{Cs}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 。当 Cs/Ti 摩尔比减小到 1/2.6 时, $\text{Cs}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 的特征衍射峰全部消失, 形成了 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ 。XRD 谱表明, 在 $2\theta\sim 28^\circ$ 的衍射角对应于(130)晶面, 与 Takayoshi 等^[30]研究报告一致, 并且在该条件下获得的产品为正交(*Immm*)晶相^[31]。利用电子显微镜对该条件下的样品进行形貌表征, 如图 2 所示。通过扫描电子显微镜发现其呈现规则的片层结构, 固相反应形成了在微米范围内较大尺寸层状钛酸盐微晶。其层状结构清晰可见, 横向尺寸大约为 $1.4\ \mu\text{m}$, 微观尺度比普通的二维材料大很多^[32]。

当 Cs/Ti 摩尔比从 1/2.6 减小到 1/4.0 时, $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ 基本的衍射峰位置和峰形不变, 但是在 25.2° 出现锐钛矿的主衍射峰(图 3a 虚线方框), 并且衍射峰随 Cs/Ti 摩尔比的提高而逐渐变强, 这是由于反应物里面二氧化钛过量造成^[33]。



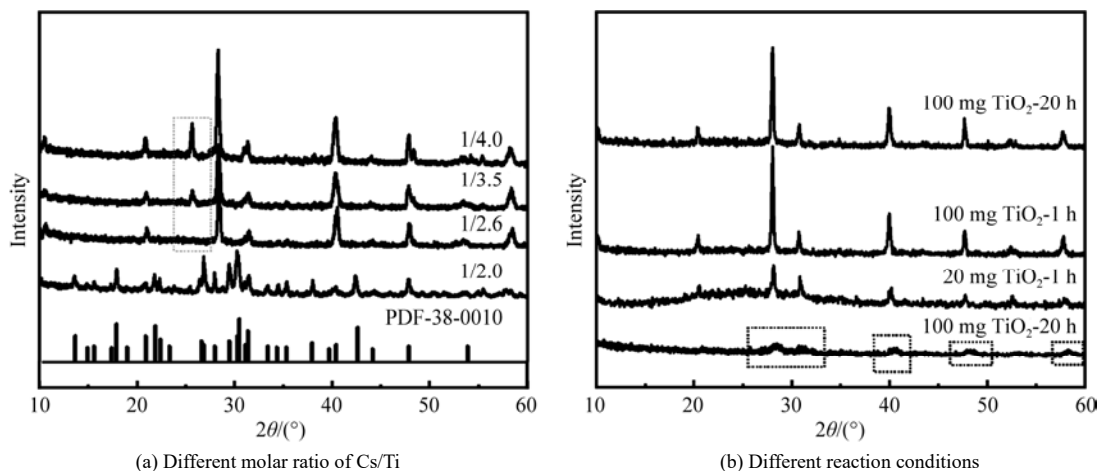
(a) 1 μm

(b) 100 nm

图 2 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$

2.1.2 投料量 按照 Cs/Ti 摩尔比为 1/2.6, 考察了反应物二氧化钛的投料量对合成钛酸盐的影响, XRD 谱如图 3b 所示。当锐钛矿按照 20 mg 和 100 mg 投料时, 反应形成 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ 衍射峰

的位置不变, 但衍射峰强度具有差异性。当锐钛矿的投料增大时(100 mg), 形成钛酸盐的衍射峰逐渐尖锐且强度增强, 该条件下生成的 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ 结晶性较好。



100 mg TiO_2 -20 h: The feed amount of TiO_2 was 100 mg and the precursors were calcined at 800°C for 20 h;

20 mg TiO_2 -1h: The feed amount of TiO_2 was 20 mg and the precursors were calcined at 800°C for 20 h;

100 mg TiO_2 -20 h: The feed amount of TiO_2 was 100 mg and the precursors were calcined at 800°C for 20 h once.

图 3 不同 Cs/Ti 摩尔比下获得的产物 XRD 谱以及在 $n(\text{Cs})/n(\text{Ti})=1/2.6$ 时反应物的投料量和煅烧时间获得的产物 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of final products under different molar ratio of Cs/Ti and XRD patterns of final products under the molar ratio of $n(\text{Cs})/n(\text{Ti})=1/2.6$

2.1.3 煅烧时间 煅烧时间从 2 方面进行研究。一是煅烧的次数, 在 800°C 煅烧 20 h, 且煅烧次数只有 1 次(标记为 100 mg TiO_2 -20 h)。通过 XRD 分析获得的产物为 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$, 如图 3b 中虚线方框所示, 但是产品的结晶性较低; 当煅烧 2 次时, $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ 的结晶性会大幅度提高, 这表明煅烧次数的增加能够促进 TiO_2 和 Cs_2CO_3 充分反应, 并提高 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ 的结晶性。综上所述, TiO_2 和 Cs_2CO_3 在 800°C 下煅烧 20 h, 循环 2 次的实验条件最佳。二是煅烧 1 次的时长。对于高温固相反应, 煅烧时间越长产物的结晶型越好, XRD 获得的衍射峰越尖锐。当二氧化钛的投料量相同时, 对反应物分别进行煅烧 20 h 和 1 h。XRD 结果分析表明不同的煅烧时间下获得的产品, 都仅显示钛酸铯的衍射峰, 但峰强度差异并不明显, 煅烧时间为 20 h 获得的钛酸铯结晶性略好于 1 h。

2.1.4 混料方式 一般来说, 采用高温固相合成法制备样品, 原料的混合程度越充分, 接触得越紧密, 煅烧效果越好。本实验采用固相混合和溶液混料的 2 种方式研究不同的混料方式对产物的影响。获得的样品 XRD 谱如图 4 所示, 很明显固态混料和溶液混料的方式获得的产品不同。固态混料方式只观察到单晶 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ 的衍射峰; 而对于溶液混料方式, 观察到了金红石 TiO_2 相和 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$

2 种产物的衍射峰, 金红石 TiO_2 衍射主峰在 27.4° , 对应于金红石 TiO_2 的(110)面(JCPDS 21-1276)^[34], 表明锐钛矿型二氧化钛煅烧过程中向金红石型二氧化钛发生了转变。这是由于 2 种原料密度差异性不同造成的结果(TiO_2 : 3.5 g/cm^3 , Cs_2CO_3 : 4.0 g/cm^3), 导致 2 种前驱物在乙醇悬浮液中的沉降速度不同; 此外, 由于 Cs_2CO_3 对乙醇具有较强的盐析作用, 从而形成明显的分层效应^[35]。

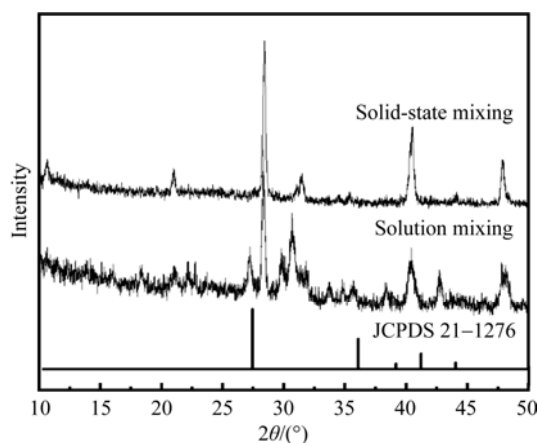


图 4 原料的不同混合方式获得的样品 XRD 谱[产物在摩尔比 $n(\text{Cs})/n(\text{Ti})=1/2.6$ 2 次热处理(800°C , 20 h)获得]

Fig. 4 XRD patterns of final products under different mixing methods for raw materials (Products were obtained by repeating the heat treatment twice (800°C , 20 h) for molar ratio of $n(\text{Cs})/n(\text{Ti})=1/2.6$)

2.1.5 剥离过程 $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)$ 对产物的影响
将煅烧后的产品进行酸交换。由于层状钛酸盐层间 Cs^+ 具有离子交换性质, 在酸性溶液中处理时, Cs^+ 离子可以被质子取代, 而原始的层状结构保持不变。酸化后样品的 XRD 谱如图 5 所示, 纯相的 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$ 经过质子交换后可得到 $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$ 。碱金属 Cs^+ 通过质子被连续取代, 得到的溶液为乳白色。

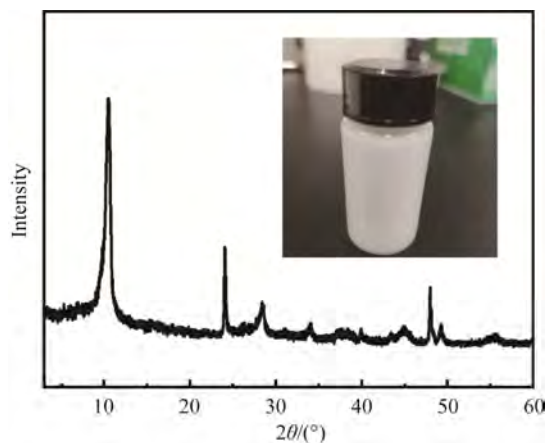
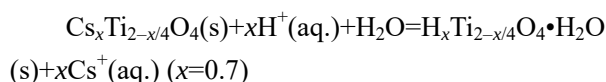


图 5 $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的 XRD 谱
Fig. 5 XRD pattern of $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

XRD 结果表明, 所有 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$ 的体相衍射峰消失, 形成 $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 低角度的衍射峰, 表明其典型的层状结构。酸交换尽管能保持层状结构, 但是会使钛酸盐发生 2 个明显的结构变化: 层间距从 0.86 nm 增加到 0.94 nm; 在层间区域引入 1 个 H_2O 分子, 但堆积模式得以保留。层间 Cs^+ 的交换原理及规则如下^[36]:

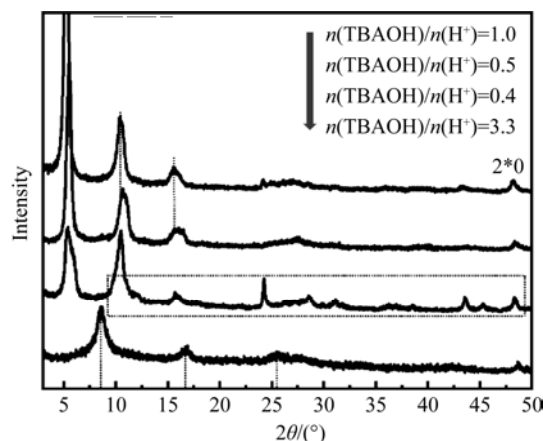


H_3O^+ 的正电荷与主体层中产生钛空位的的负电荷达到电荷平衡。由于 Cs^+ 半径小于 H_3O^+ 半径, 因此酸交换后会造成层间距扩大^[37]。

进一步利用大分子 TBAOH 对酸化后的样品进行剥离, 并通过检测剥离后的产物的 XRD 谱来研究其膨胀状态, 结果如图 6 所示。在含有大体积季铵盐离子的水溶液作用下 [$n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.4\sim 3.3$], 有机分子客体插入层间进行剥离, 由于结晶度高, 剥离后的钛酸盐产生了清晰的衍射图, 低角度出现的衍射峰表示层间的分离增加。

当 $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.4$ 剥离后的纳米薄片数量较少, 样品仅在 $2\theta=5.2^\circ$ 出现 1 个衍射峰。其它

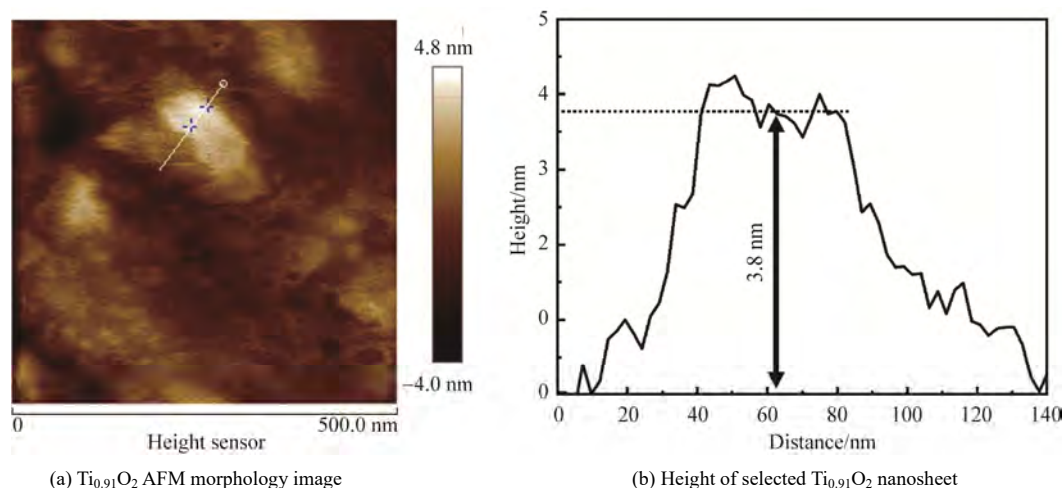
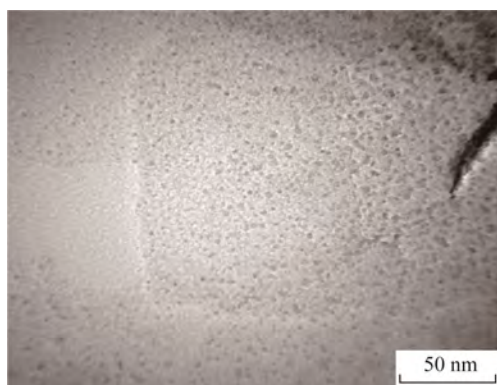
的衍射峰归因于体相中未被剥离的偏钛酸, 如虚线方框所示。当 $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.5$ 时, 在 $2\theta=5.2^\circ$ 、 10.3° 、 15.2° 时出现 1 组明显的衍射峰。根据 Bragg 方程计算得到 d 间距分别为 1.8、0.9 nm 和 0.6 nm^[38]。低角度的衍射峰来源于纳米片间的反射, 这些反射可以归属为 $(0k0)$ ($k=1, 2, 3$) 的晶面反射, 这表明具有 1.8 nm 厚度的层状结构^[39]。该层状结构是由于 TBAOH 剥落后的片层重新堆积而成。此外在强力的搅拌作用下, 层间距中水分子含量的增加会弱化层间静电作用, 也可能造成层间距的扩大。这种扩大层间距的方式在整个微晶的片层间隙中均匀地发生, 并产生有序的片层结构, 具有极高的 2D 各向异性^[1]。剥离后所有的样品都没有观察到 hkl 反射, 在 48° 形成的 $2\cdot 0$ 衍射峰的不对称线型揭示了该结构涡流层的性质^[39]。AFM 显示在 $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.5$ 时剥离后的 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 纳米片的平均厚度为 3.8 nm (图 7), 证实了剥离纳米片超薄的特征, 符合透射电子显微镜观察到其清晰的超薄规则结构 (图 8)。



Dotted box: XRD patterns for unexfoliated $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$.

图 6 $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)$ 的胶体悬浮液干燥产物的 XRD 谱
Fig. 6 XRD patterns for dried products from the colloidal suspension with different molar ratio of $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)$

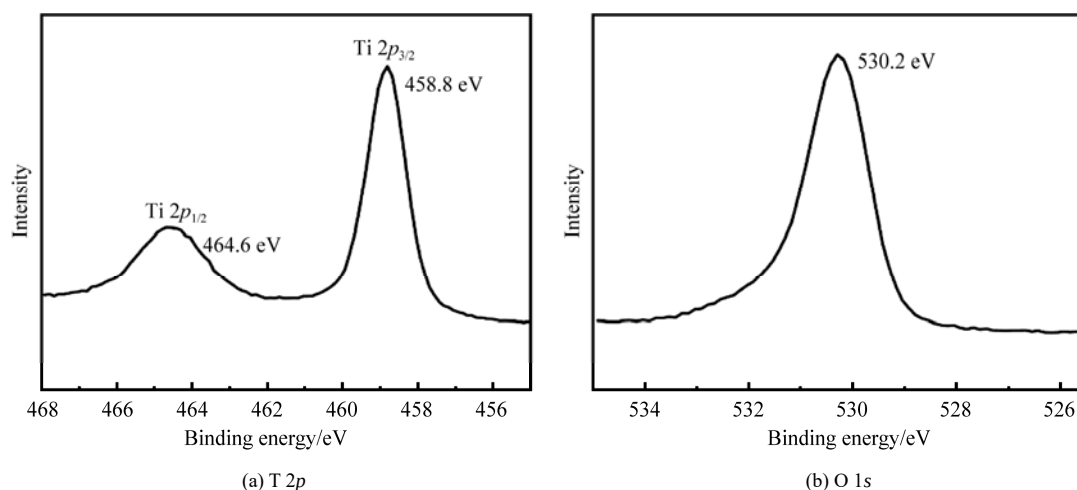
$n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)$ 增加到 1.0 时样品的 XRD 衍射峰与 $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.5$ 时剥离后的样品基本一致, 但衍射峰略有偏移, 这是由于过多的 TBAOH 会破坏主体层的晶格结构, TBAOH 分子从溶液扩散到晶格中, 相似的现象在 $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=3.3$ 时得到了证实。 $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=3.3$ 时获得的样品衍射峰 $(0k0)$ ($k=1, 2, 3$) 的晶面反射降低较明显, 这是由于过量的大分子完全覆盖了主体层的晶面。

图 7 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 的 AFM 照片和对应的高度曲线Fig. 7 AFM image and the corresponding height profiles of $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 图 8 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 的 TEM 照片Fig. 8 TEM image of $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$

以上研究结果表明 XRD 小角度反射是由于剥落的纳米片造成的。该衍射峰的出现是纳米片分层的判断依据。TBAOH 的量与偏钛酸中质子的摩尔比是剥离分层的关键参数。

2.2 元素组成分析

图 9 分别为 Ti 2p 和 O 1s 的高分辨谱。由图 9 可见, Ti 2p 出现 2 个比较对称的峰, 其结合能为 458.8 eV 和 464.6 eV, 分别对应于 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 结合能的位置表明其处于 4 价的化学态。O 1s 的高分辨 XPS 谱仅观察到 1 个结合能位于 530.2 eV 的特征峰, 这归属于 TiO_2 的晶格氧 (Ti—O—Ti)^[40-41]。

图 9 $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.5$ 煅烧后的样品 XPS 谱Fig. 9 XPS spectra of the sample with molar ratio $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.5$ after calcination

2.3 比表面积分析

对 $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.5$ 的样品煅烧后进行比表面积和孔径测试, 如图 10 所示。获得的 N_2 吸附-脱附等温曲线属于 IV 型 H1 滞后环 ($p/p_0=0.50\sim 0.85$)。

N_2 分子由于毛细凝聚的作用在小于常压情况下冷凝并填充孔道, 产生了 H1 滞后环。用 BET 法计算的比表面积为 $25.3 \text{ cm}^3/\text{g}$, 并对样品孔径进行了检测, 发现该样品中没有微孔、介孔或者大孔的存在(图 10b)。

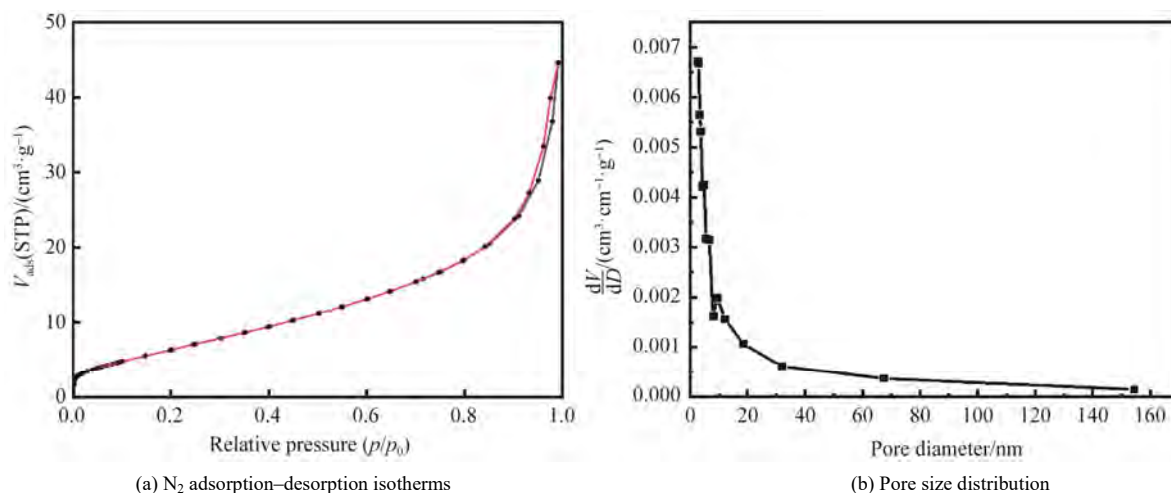


图 10 $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.5$ 煅烧后的样品吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线

Fig. 10 N_2 adsorption-desorption isotherms of $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.5$ sample after calcination and pore size distribution curves

3 催化活性分析

研究了不同的 TBAOH/H^+ 摩尔比下剥离后的纳米片在光催化水分解制氢的活性。如图 11 所示, 对不同 TBAOH/H^+ 摩尔比下剥离的样品在 300°C 煅烧 1 h。研究发现随着 TBAOH/H^+ 摩尔比的增加, 产氢速率呈现先上升再下降的趋势, $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.4$ 的样品的产氢速率为 $0.4 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$, 当 $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.5$ 时, 获得的催化剂的产氢活性最高, 达到 $1.0 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。这是由于 $n(\text{TBAOH})/n(\text{H}^+)=0.4$ 时, TBAOH 的量不足以完全剥离体相偏钛酸, 剥离后的 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 的薄片数量相对较少, 样品中存在较厚的未被剥离前驱物, 不利于光生电子的传输^[42], 该结果与 XRD 的分析结果吻合(图 6)。

当 TBAOH/H^+ 的摩尔比增大到 1.0 时, H_2 的反应速率降低到 $0.5 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。由上述 XRD 谱可知, 过量的 TBAOH 会破坏主体层中的晶格结构, 从而降低产氢活性(图 11)。当 TBAOH/H^+ 的摩尔比增大到 3.3 时, 产物催化活性明显降低。XRD 分析可知, 过量的 TBAOH 完全覆盖并包裹主体层, 煅烧形成的积碳可能在层间或者主体层外紧紧包裹, 阻挡催化剂界面的电荷和溶质的传输, 从而抑制催化活性。

综上所述, 当 TBAOH 含量等于偏钛酸中交换质子的一半时可以促使偏钛酸被剥离分层, 并且在该比值下层状结构完全转变为单层或少层结构的, 纳米片催化活性最高。尽管样品的比表面积对于产氢活性有较大的影响, 但是该体系中, 由于缺乏孔径存在, 纳米片比表面积较低。因此该体系中样品的结晶性和形貌对催化活性的影响占主要因素。

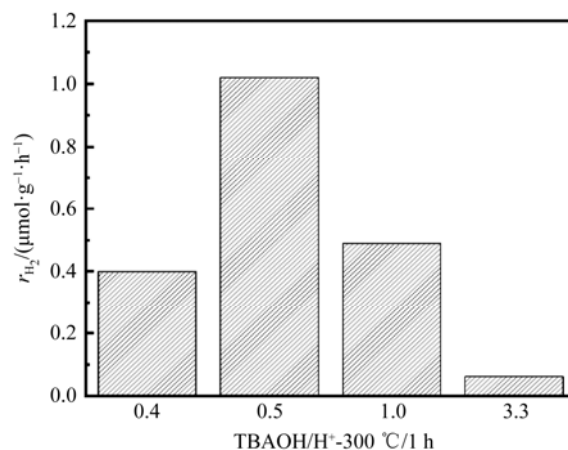


图 11 不同摩尔比的 TBAOH/H^+ 在 300°C 下煅烧 1 h 后的光催化产氢活性

Fig. 11 Photocatalytic hydrogen activity of TBAOH/H^+ with different molar ratio were calcined at 300°C for 1 h

4 结论

采用高温固相合成法成功制备了层状化合物 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ 。结果表明, 当反应原料摩尔比 $n(\text{Cs})/n(\text{Ti})=1/(2.6\sim4.0)$ 和采用固态混料方式时, 在 800°C 下进行 2 次煅烧 20 h, 都能获得 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ 。延长煅烧时间、增加煅烧次数及增大反应物投料量可以进一步提高产品的结晶性。XRD 结果表明, 进行酸交换以及大分子 TBAOH 剥离后可以获得少层纳米片。当大分子 TBAOH 的含量约等于偏钛酸中交换质子的一半时, 获得的少层纳米片的光催化产氢活性最优。这一研究结果对用有机氮大分子剥离二维材料的化学计量比具有重要参考意义。

参考文献:

- [1] ZHUANG G, YAN J, WEN Y, et al. Two-dimensional transition metal oxides and chalcogenides for advanced photocatalysis: Progress, challenges, and opportunities[J]. Sol RRL, 2020, 5(6): 2000403.

- [2] HANTANASIRISAKUL K, GOGOTSI Y. Electronic and optical properties of 2d transition metal carbides and nitrides (MXenes)[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(52): 1804779.
- [3] LIU Y, DUAN X, SHIN H-J, et al. Promises and prospects of two-dimensional transistors [J]. *Nature*, 2021, 591(7848): 43–53.
- [4] MURALI A, LOKHANDE G, DEO K A, et al. Emerging 2D nanomaterials for biomedical applications[J]. *Mater Today*, 2021, 50: 276–302.
- [5] 朱宏伟, 王敏. 二维材料: 结构、制备与性能[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(8): 1043–1053.
ZHU Hongwei, WANG Min. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(8): 1043–1053.
- [6] SU J, LI G D, LI X H, et al. 2D/2D heterojunctions for catalysis[J]. *Adv Sci*, 2019, 6(7): 1801702.
- [7] ZHANG X, YUAN X, JIANG L, et al. Powerful combination of 2D g-C₃N₄ and 2D nanomaterials for photocatalysis: Recent advances[J]. *Chem Eng J*, 2020, 390: 124475.
- [8] CHIMENE D, ALGE D L, GAHARWAR A K. Two-dimensional nanomaterials for biomedical applications: emerging trends and future prospects [J]. *Adv Mater*, 2015, 27(45): 7261–7284.
- [9] VAHIDMOHAMMADI A, ROSEN J, GOGOTSI Y. The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes)[J]. *Science*, 2021, 372(6547): eabf1581.
- [10] GU W, LU F, WANG C, et al. Face-to-face interfacial assembly of ultrathin g-C₃N₄ and anatase TiO₂ nanosheets for enhanced solar photocatalytic activity[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(34): 28674–28684.
- [11] SWAIN G, SULTANA S, PARIDA K. A review on vertical and lateral heterostructures of semiconducting 2D-MoS₂ with other 2D materials: a feasible perspective for energy conversion[J]. *Nanoscale*, 2021, 13: 9908–9944.
- [12] 傅旺. 层状 K₂H_{2-x}Ti₄O₉ 的制备及其光谱性质研究[J]. *广东化工*, 2014, 41(10): 219–220.
YIN Min. *Guangdong Chem Ind* (in Chinese). 2014, 41(10): 219–220.
- [13] 刘勇辉. 胺/层状钛酸盐复合材料对 CO₂ 的吸附性能研究[J]. *成都信息工程大学学报*, 2019, 34(6): 671–675.
LIU Yonghui. *J Chengdu Univ Inform Technol* (in Chinese), 2019, 34(6): 671–675.
- [14] 傅旺. 钛酸盐材料的制备和表征[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
FU Wang. *Preparation and characterization of titanate materials* (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [15] FEIST T P, DAVIES P K. The soft chemical synthesis of TiO₂ (B) from layered titanates[J]. *J Solid State Chem*, 1992, 101(2): 275–295.
- [16] HOU L-J, LIU R-C, YUAN H-Y, et al. Micro-structured lepidocrocite-type H_{1.07}Ti_{1.73}O₄ as anode for lithium-ion batteries with an ultrahigh rate and long-term cycling performance[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(6): 1391–1401.
- [17] WANG L, SASAKI T. Titanium oxide nanosheets: Graphene analogues with versatile functionalities[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(19): 9455–9486.
- [18] NURDIWIJAYANTO L, WU J, SAKAI N, et al. Monolayer attachment of metallic MoS₂ on restacked titania nanosheets for efficient photocatalytic hydrogen generation[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1(12): 6912–6918.
- [19] 王靖宇. A₂Ti₆O₁₃(A=Na, K)钛酸盐的合成、表面改性以及电化学性能[D]. 山东: 山东大学, 2021.
WANG Jingyu. *Synthesis, surface modification and electrochemical performance of A₂Ti₆O₁₃ (A=Na, K) Titanate* (in Chinese, dissertation). Shandong: Shandong University, 2021.
- [20] 高仁波, 赵云良, 陈立才, 等. 蒙脱石层电荷密度对其二维纳米片剥离的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1420–1428.
GAO Renbo, ZHAO Yunliang, CHEN Licai, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1420–1428.
- [21] XIONG P, SUN B, SAKAI N, et al. 2D Superlattices for efficient energy storage and conversion[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(18): 1902654.
- [22] AMENT K, WAGNER D R, GOTSCH T, et al. Enhancing the catalytic activity of palladium nanoparticles via sandwich-like confinement by thin titanate nanosheets[J]. *ACS Catal*, 2021, 11(5): 2754–2762.
- [23] SAKAI N, SASAKI T, MATSUBARA K, et al. Layer-by-layer assembly of gold nanoparticles with titania nanosheets: Control of plasmon resonance and photovoltaic properties[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20(21): 4371–4378.
- [24] GREY I E, LI C, MADSEN I C, et al. The stability and structure of Cs_x[Ti_{2-x/4}□_{x/4}]O₄, 0.61<x<0.65[J]. *J Solid State Chem* 1987, 66(1): 7–19.
- [25] HARADA M, SASAKI T, EBINA Y, et al. Preparation and characterizations of Fe- or Ni-substituted titania nanosheets as photocatalysts[J]. *J Photochem Photobiol, A*, 2002, 148(1): 273–276.
- [26] KONG X, WANG X, MA D, et al. Hydrothermal synthesis and electrochemical performance of K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O₄ as lithium ion battery anode[J]. *Mater Lett*, 2019, 237: 145–148.
- [27] TAKAYOSHI SASAKI, MAMORU WATANABE, YUICHI MICHIEUE, et al. Preparation and acid-base properties of a protonated titanate with the lepidocrocite-like layer structure[J]. *Chem Mater*, 1995, 7: 1001–1007.
- [28] SASAKI T, KOMATSU Y, FUJIKI Y. A new layered hydrous titanium dioxide H_xTi_{2-x/4}O₄·H₂O[J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1991, (12): 817–818.
- [29] MILEN GATESHKI S-J H, DAE HOON PARK, YANG REN, AND, PETKOV V. Structure of exfoliated titanate nanosheets determined by atomic pair distribution function analysis[J]. *Chem Mater*, 2004, 16: 5153–5157.
- [30] TAKAYOSHI SASAKI, MAMORU WATANABE, HIDEO HASHIZUME, et al. Macromolecule-like aspects for a colloidal suspension of an exfoliated titanate. Pairwise association of nanosheets and dynamic reassembling process initiated from it[J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 8329–8335.
- [31] MALUANGNONT T, WUTTITHAM B, HONGKLAI P, et al. An unusually acidic and thermally stable cesium titanate Cs_xTi_{2-x/4}M_yO₄ (x=0.67 or 0.70; M=vacancy or Zn)[J]. *Inorg Chem*, 2019, 58(10): 6885–6892.
- [32] WAN J, CHEN W, JIA C, et al. Defect effects on TiO₂ nanosheets: stabilizing single atomic site Au and promoting catalytic properties[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(11): 1705369.
- [33] YOU W, XIANG K. Controllable synthesis of ultrathin monolayer titanate nanosheet via osmotic swelling to exfoliation of layered titanate[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(13): 19169–19179.
- [34] LI D, CHENG X, YU X, et al. Preparation and characterization of TiO₂-based nanosheets for photocatalytic degradation of acetylsalicylic acid: Influence of calcination temperature[J]. *Chem Eng J*, 2015, 279: 994–1003.
- [35] 胡满成, 刘志宏. 30 °C 时碳酸铯-乙醇-水三元体系的平衡溶解度[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 19(11): 1717–1718.
HU Mancheng, LIU Zhihong. *Chem J Chin Univ* (in Chinese), 2000, 19(11): 1717–1718.
- [36] OHASHI M. Ion exchange of layer structured titanate Cs_xTi_{2-x/4}O₄ (x=0.68) and ionic conductivity of the products[J]. *Mol Cryst Liq Cryst* 2006, 341(2): 265–270.
- [37] SASAKI T, YU K, FUJIKI Y. Protonated pentatitanate: Preparation, characterizations, and cation intercalation[J]. *Chem Mater*, 1992, 4(4): 894–899.
- [38] GATESHKI M, HWANG S-J, PARK D H, et al. Structure of exfoliated titanate nanosheets determined by atomic pair distribution function analysis[J]. *Chem Mater*, 2004, 16(24): 5153–5157.
- [39] SASAKI T, NAKANO S, YAMAUCHI S, et al. Fabrication of titanium dioxide thin flakes and their porous aggregate[J]. *Chem Mater*, 1997, 9(2): 602–608.
- [40] 郑会奇, 陈晋, 赵杨, 等. 溶剂热法原位制备 TiO₂/Ti₃C₂T_x 复合材料及其光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(5): 723–729.
ZHENG Huiqi, CHEN Jin, ZHAO Yang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(5): 723–729.
- [41] 姜建辉, 邓臣强, 曹钰, 等. Y 和 Si 共掺杂纳米 TiO₂ 的制备及光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(7): 942–950.
JIANG Jianhui, DENG Chenqiang, CAO Yu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 48(5): 723–729.
- [42] ZHOU X. TiO₂-supported single-atom catalysts for photocatalytic reactions[J]. *Acta Phys -Chim Sin*, 2021, 37(6): 2008064.