

## 球磨处理的 TiO<sub>2</sub> 光谱特征及其光催化性能研究

齐东丽, 程佳, 孙辉, 张芮馨, 宋建宇, 秦艳利, 李宏达, 沈龙海\*

沈阳理工大学理学院, 辽宁 沈阳 110159

**摘要** 为改变 TiO<sub>2</sub> 的颗粒尺寸和提高其光催化性能, 采用高能球磨法处理 TiO<sub>2</sub> 粉末, 研究球磨时间对样品微观形貌、晶体结构、拉曼光谱、荧光光谱和光催化性能的影响; 分析荧光光谱和光催化性能之间的关系, 确定光催化机理为快速判断其光催化性能提供依据。结果表明: 随着球磨时间的增加样品颗粒由规则形状变成无规则形状且表面变得粗糙。所有样品均主要为锐钛矿结构, 有少量的金红石结构, 随着球磨时间的增加金红石结构的(110)衍射峰逐渐增强说明在球磨过程中少量的 TiO<sub>2</sub> 发生了相转变, 晶粒尺寸先减小后增加。所有样品均出现锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 拉曼散射峰, 而未发现金红石晶型的拉曼散射峰。各个拉曼峰的半高宽随着球磨时间的增加都有所增加, 这表明样品的表面质量下降, 表面缺陷和氧空位逐渐增加导致。所有样品在 470 nm 附近均出现荧光峰, 且球磨后的样品该荧光峰得到增强, 经过球磨后的 TiO<sub>2</sub> 样品在 397, 452, 483, 500 和 536 nm 等处出现荧光峰, 且球磨 4 h 后的 TiO<sub>2</sub> 荧光峰强度最强, 表明其表面缺陷和氧空位含量最多, 与拉曼光谱分析结果是一致的。随着辐照时间的增加到 100 min 所有样品的降解率均有所提升且 100 min 后所有样品对甲基橙的降解率超过 60%。经过球磨后的 TiO<sub>2</sub> 样品的降解率都比未球磨的样品高, 且球磨 4 h 的样品的降解率最高, 表明其光催化性能最好。在光催化反应过程中, 氧空位和缺陷成为俘获光生电子的中心, 以致于光生电子与空穴的复合被有效地禁止。氧空位促使样品对氧气的吸收, 氧气与氧空位俘获的光生电子发生相互作用而形成氧自由基, 对有机物的氧化起到关键作用, 因此表面缺陷和氧空位越多, 即激子光致发光峰越强, 其光催化性能越好。采用球磨法可提高 TiO<sub>2</sub> 粉末的光催化性能, 并通过激子光致发光峰的强弱可快速定性地判断光催化性能的表现。

**关键词** 拉曼光谱; 荧光光谱; 光催化; 高能球磨

**中图分类号:** O482 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)10-3063-05

### 引言

近年来, 光催化技术作为一种高效、安全的友好型环境净化技术, 越来越被社会关注与认可。在各种光催化剂中, TiO<sub>2</sub> 由于其化学稳定性、无毒性和低成本, 被称作“黄金”光催化剂, 已被广泛应用于多相光催化方面<sup>[1]</sup>。在过去二十年中, TiO<sub>2</sub> 多相光催化技术在能源和环境等领域的发展非常迅速, 例如, 太阳能直接将 H<sub>2</sub>O 分解为 H<sub>2</sub><sup>[2]</sup>, 以及分解空气和 H<sub>2</sub>O 中低浓度的污染物<sup>[3]</sup>。在 TiO<sub>2</sub> 光催化反应中, 包含许多基本过程, 如电荷载流子的形成、分离、弛豫、陷阱、转移、复合和输运以及键断裂/成键等过程。而在真实的 TiO<sub>2</sub> 光催化反应过程中去识别光催化机制是非常困难的, 因此研究者需要采用一些表面科学技术如光谱法来实现这个目

标<sup>[4]</sup>。其中光致发光(PL)技术由于其具有高灵敏和非破坏性的特点, 已被广泛应用于金属氧化物结构和表面活性中心性质的研究<sup>[5]</sup>; 另外 PL 可以反映出纳米半导体材料的一些重要信息, 如表面缺陷、氧空位、表面状态、光诱导电荷载流子分离和复合过程等, 因此光致发光谱的研究可以快速地判断出半导体材料的光催化性能, 也可以为设计和合成一种新的具有高表现的光催化剂提供坚实的理论基础<sup>[6]</sup>。

催化剂粒度改性被视为一种增加表面积和提高光降解的最经济有效的方法<sup>[7]</sup>。球磨作为一种合适的机械工艺, 通过减小颗粒尺寸、增加比表面积、调节结晶度、引入结构缺陷等方式提高光催化性能<sup>[8]</sup>。本文采用高能球磨法处理 TiO<sub>2</sub> 粉末, 研究球磨时间对样品微观形貌、晶体结构、拉曼光谱、荧光光谱和光催化性能的影响; 分析荧光光谱和光催化性能之间的关系, 从而为判断其光催化机制和性能提供依据。

收稿日期: 2021-08-13, 修订日期: 2021-12-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51871215), 辽宁省自然科学基金项目(2019-ZD-0254)资助

作者简介: 齐东丽, 1978 年生, 沈阳理工大学理学院副教授 e-mail: qidongli@sytu.edu.cn

\* 通讯作者 e-mail: 27869613@qq.com

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

所用试剂为德固赛特种化学有限公司的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  粉末, 国药集团化学试剂有限公司的无水乙醇和甲基橙, 实验用水为自制去离子水。

### 1.2 样品制备

加入少量无水乙醇使钢珠充分浸入后, 放入 CN-2 型高能球磨机内清洗 10 min。按照球料比 20 : 1 进行称重, 待罐体干燥后, 将  $\text{TiO}_2$  放入罐体, 通入 Ar 气, 分别设置球磨时间 3, 4 和 5 h。

### 1.3 仪器

样品微观结构通过 XRD 测试分析(岛津-7000), 采用 Scherrer 公式计算晶粒尺寸。采用 HitachiS3400N 型扫描电子显微镜对样品的显微形貌进行分析。采用 iHR550 型拉曼光谱仪测试分析样品的拉曼光谱, 激光光源波长为 532 nm。荧光光谱采用 F-4600(Hitachi) 荧光光谱仪测试, 激发波长为 350 nm。采用紫外可见分光光度计(UV-Vis, 自制)测量甲基橙在最大吸收波长处的吸光度。

将经过不同球磨时间后得到的样品各 20 mg 分别放到 50 mL 浓度为  $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  的甲基橙溶液中, 在黑暗中磁力搅拌 30 min 确保在开始辐照前甲基橙与  $\text{TiO}_2$  达到吸附-脱附平衡, 进行  $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心处理取上清液测其吸光度定义为  $A_0$ , 然后采用功率为 500 W 氙灯( $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ )进行辐照, 每隔 20 min 取样一次, 每次取 2 mL 液体, 进行离心处理 5 min, 取上层清液测出其在 663 nm 处的吸光度  $A$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌分析

图 1 为不同球磨时间的  $\text{TiO}_2$  的表面微观形貌, 从图 1(a)中可以看出未经球磨的  $\text{TiO}_2$  颗粒分布不均匀且表面十分光滑, 同时伴有严重的团聚现象, 颗粒与颗粒大多团聚在一

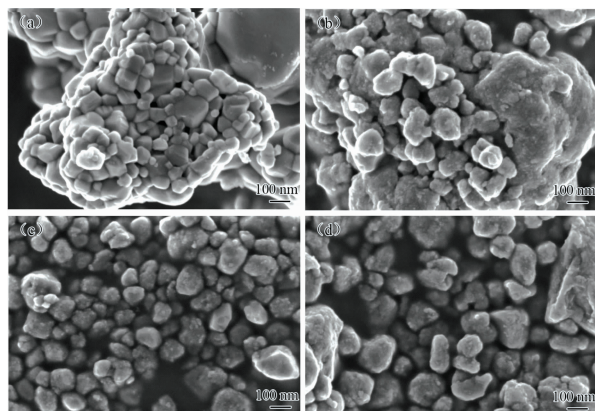


图 1 不同球磨时间的  $\text{TiO}_2$  的表面微观形貌

(a): 0 h; (b): 3 h; (c): 4 h; (d): 5 h

Fig. 1 Morphology of  $\text{TiO}_2$  with different milling time

(a): 0 h; (b): 3 h; (c): 4 h; (d): 5 h

起。从图 1(b)可以看出, 球磨 3 h 的  $\text{TiO}_2$  颗粒表面已不再光滑, 颗粒有逐渐瓦解的趋势。当球磨至 4 h, 如图 1(c)所示,  $\text{TiO}_2$  颗粒表面粗糙, 颗粒形状多呈柱状突起, 同时颗粒与颗粒间已无明显团聚现象, 大大增加了  $\text{TiO}_2$  表面积。当球磨时间到达 5 h, 如图 1(d)所示, 颗粒表面虽仍粗糙, 但局部已有团聚现象的发生, 分析原因可能由于颗粒细化到纳米量级后, 表面积了大量电荷, 颗粒表面形状不规则造成表面电荷的聚集, 使粒子不稳定发生团聚现象。

### 2.2 晶体结构分析

图 2 为不同球磨时间的  $\text{TiO}_2$  的 XRD 图谱。从图中可看出, 四种不同的  $\text{TiO}_2$  样品的 XRD 图像出现了几个明显特征峰: (101)(103)(004)(112)(200)(105)(211)(204)(116)(220)(215)与  $\text{TiO}_2$  锐钛矿标准衍射峰(JCPDF21-1272)相对应, 所有样品都在(100)出现很小的衍射峰与  $\text{TiO}_2$  金红石标准衍射峰(JCPDF21-1276)相对应, 可见样品  $\text{TiO}_2$  主要为锐钛矿晶型有少量金红石相。而经过 5 h 球磨后的  $\text{TiO}_2$  粉末与其他条件下的样品相比, 在(110)出现明显峰位与  $\text{TiO}_2$  金红石标准衍射峰(JCPDF21-1276)相对应, 表明部分锐钛矿型的二氧化钛向金红石型的二氧化钛发生转变, 转变原因由于球磨时材料表面撞击产生了高温导致的部分结构转变<sup>[9]</sup>。

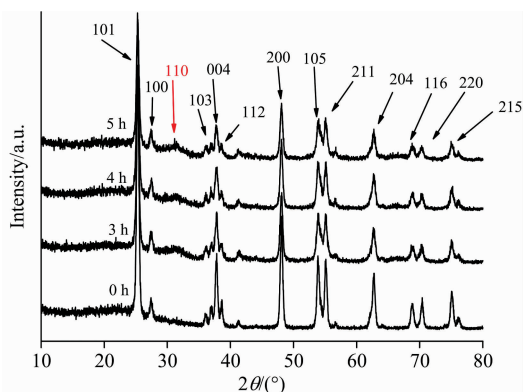


图 2 不同球磨时间的  $\text{TiO}_2$  的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  with different milling time

表 1 为不同球磨时间的  $\text{TiO}_2$  的 101 峰半高宽(FWHM)和晶粒尺寸, 可以看出未经球磨的  $\text{TiO}_2$  粉末晶粒尺寸最大, 随着球磨时间的增加晶粒尺寸明显减小, 但球磨时间为 5h 的样品由于温度的升高晶粒尺寸开始增加。

表 1 不同球磨时间的  $\text{TiO}_2$  的 101 峰半高宽和晶粒尺寸  
Table 1 FWHM of the peak (101) and grain size of  $\text{TiO}_2$  with different milling time

| Milling time/h | FWHM/( $^\circ$ ) | Grain size/nm |
|----------------|-------------------|---------------|
| 0              | 0.400             | 21.0          |
| 3              | 0.415             | 20.4          |
| 4              | 0.461             | 17.9          |
| 5              | 0.442             | 18.9          |

### 2.3 Raman 分析

图 3 为不同球磨时间的  $\text{TiO}_2$  的拉曼光谱图, 从图中可

看出所有样品在 146, 201, 396, 513 和 637 cm<sup>-1</sup> 附近处出现较强拉曼散射峰, 分别对应标准锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的 E<sub>g</sub>(1), E<sub>g</sub>(2), B<sub>1g</sub>(1), B<sub>1g</sub>(2)+A<sub>1g</sub>, E<sub>g</sub>(3) 特征振动峰, 而图中并未发现金红石晶型的 TiO<sub>2</sub> 的拉曼散射峰<sup>[10]</sup>。随着球磨时间的增加, 各拉曼谱峰均发生轻微红移现象, 这主要由应力增加引起的<sup>[11]</sup>。随着球磨时间的增加, 各个拉曼峰的半高宽都有所增加, 且球磨 4 h 的样品的拉曼谱峰强度最弱, 这表明样品的表面质量下降, 主要由于球磨过程中磨球的撞击使颗粒表面缺陷和氧空位增加导致。

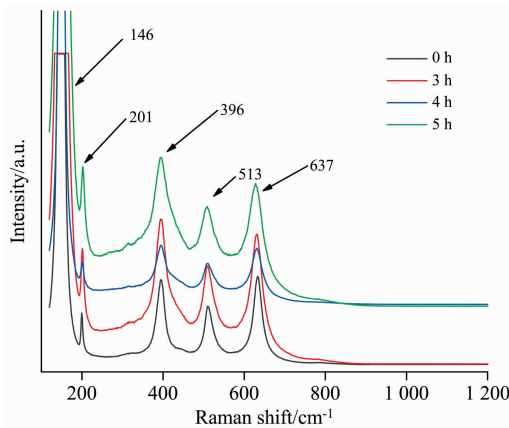


图 3 不同球磨时间的 TiO<sub>2</sub> 的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectrum of TiO<sub>2</sub> with different milling time

2.4 荧光光谱分析

图 4 为不同球磨时间的 TiO<sub>2</sub> 的荧光光谱。可以看出所有样品在 470 nm 附近均出现荧光峰, 且球磨后的样品该荧光峰得到增强, 该荧光峰由于位于 TiO<sub>6</sub> 正八面体中的自陷激子复合发光引起的, 即 TiO<sub>2</sub> 受到光辐照时, 电子和声子之间会产生强烈的耦合效应从而诱导激发态晶格的瞬态畸变, 进一步俘获光生电子, 被俘获的光生电子继而通过复合而发光<sup>[6]</sup>。经过球磨后的 TiO<sub>2</sub> 样品在 397, 452, 483, 500 和 536 nm 等处出现荧光峰, 其中 397 nm 出现的荧光峰可属于 TiO<sub>2</sub> 近带边发光, 而其余各处荧光峰的出现主要由于在球

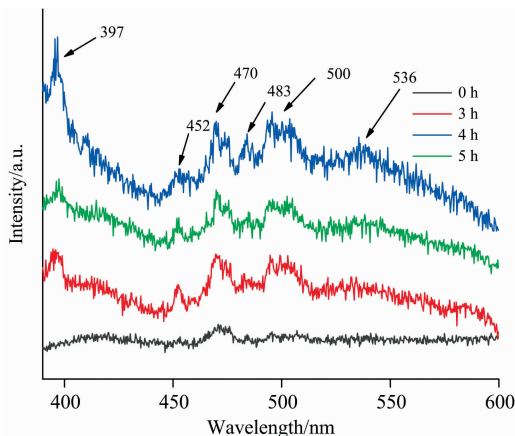


图 4 不同球磨时间的 TiO<sub>2</sub> 的荧光光谱

Fig. 4 Photoluminescence spectra of TiO<sub>2</sub> with different milling time

磨过程中纳米二氧化钛的表面/界面形成大量不同类型的悬挂键、不饱和键和氧空位等, 而这些表面态对光生电子有较强的俘获作用, 因此会在能隙中形成一些束缚能级, 引起表面态激子发光。晶粒尺寸越小越易产生因氧空位而引起的空穴, 形成束缚激子, 使相应的束缚激子发光峰增强<sup>[12]</sup>。与未处理的样品相比经过球磨后的 TiO<sub>2</sub> 样品出现多个荧光峰且增强, 经过 4 h 球磨后的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒荧光峰强度最强, 可推断其表面缺陷和氧空位含量较多, 与拉曼光谱分析结果是一致的。

2.5 光催化性能分析

根据朗伯比尔定律, 吸光度 A 与吸光物质的浓度 c 成正比, 可以由 A/A<sub>0</sub> 代替 c/c<sub>0</sub>, 因此可以得到降解效率公式如式(1)<sup>[13]</sup>

$$R = (1 - c/c_0) \times 100\% = (1 - A/A_0) \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, A<sub>0</sub> 与 A 分别代表溶液降解前后的吸光度, c<sub>0</sub> 与 c 分别代表溶液降解前后的浓度。

图 5 为不同球磨时间的 TiO<sub>2</sub> 的光催化降解曲线。由光催化降解曲线可以看出, 随着辐照时间增加到 100 min 所有样品的降解率均有所提升且 100 min 后所有样品对甲基橙的降解率超过 60%。经过球磨后的 TiO<sub>2</sub> 样品的降解率都比未处理的样品高, 且球磨 4 h 的样品的降解率最高, 表明其光催化性能最好。由荧光光谱分析可知, 球磨 4 h 的样品的荧光峰强度最强, 表明其表面缺陷和氧空位含量最多。然而在光催化反应过程中, 氧空位和缺陷成为俘获光生电子的中心, 以致于光生电子与空穴的复合被有效地禁止。氧空位促使样品对氧气的吸收, 这时氧气与氧空位俘获的光生电子发生相互作用而形成氧自由基, 对有机物的氧化起到关键作用, 从而达到降解甲基橙的作用<sup>[14]</sup>。另外通过 SEM 分析可知研磨 4 h 的样品颗粒最小, 表面积最大, 对氧的吸附能力增强, 使其光催化性能提升。

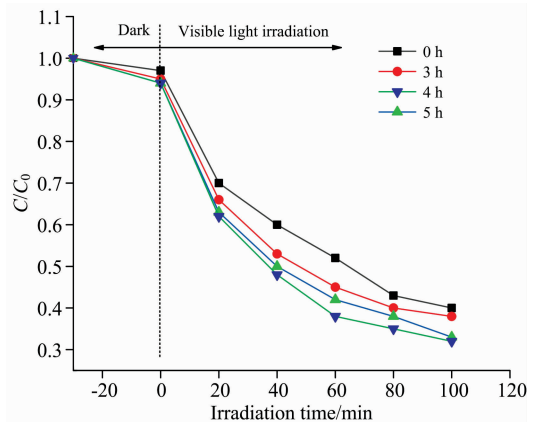


图 5 不同球磨时间的 TiO<sub>2</sub> 的光催化降解曲线

Fig. 5 Photodegradation curves of TiO<sub>2</sub> with different milling time

3 结 论

采用高能球磨法对 TiO<sub>2</sub> 粉末进行处理, 研究球磨时间对样品微观形貌、晶体结构、拉曼光谱、荧光光谱和光催化

性能的影响;分析荧光光谱和光催化性能之间的关系,得到如下结论:

(1)随着球磨时间的增加,样品颗粒由规则形状变成不规则形状且表面变得粗糙。随着球磨时间的增加,部分 TiO<sub>2</sub> 由锐钛矿结构向金红石结构发生了相转变,晶粒尺寸先减小后增加。

(2)所有样品均出现锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 拉曼散射峰。随着球磨时间的增加,各个拉曼峰的半高宽都有所增加,这表明样品的表面质量下降。

(3)所有样品在 470 nm 附近均出现荧光峰,且球磨后的

样品该荧光峰得到增强,经过球磨后的 TiO<sub>2</sub> 样品在 397, 452, 483, 500 和 536 nm 等处出现荧光峰,且球磨 4 h 后的 TiO<sub>2</sub> 荧光峰强度最强,表明其表面缺陷和氧空位含量最多。

(4)经过球磨后的 TiO<sub>2</sub> 样品的降解率都比未球磨的样品高,且球磨 4 h 的样品的降解率最高,表明其光催化性能最好。

(5)表面缺陷和氧空位越多,即激子光致发光峰越强,其光催化性能越好。采用球磨法可提高 TiO<sub>2</sub> 粉末的光催化性能,并通过激子光致发光峰的强弱可快速定性地判断光催化性能的表现。

## References

- [ 1 ] Rodionov I A, Mechtaeva E V, Zvereva I A. Russian Journal of General Chemistry, 2014, 84(4): 611.
- [ 2 ] Tahir M, Tasleem S, Tahir B. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45: 15985.
- [ 3 ] Nguyen D, Ha C A, Nguyen T. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, 20(9): 5418.
- [ 4 ] Guo Q, Zhou C, Ma Z, et al. Advanced Materials, 2019, 31(50): 1901997.
- [ 5 ] XIE Zhi-yong, XIE Li-qin, JIANG Shen-hua, et al(谢志勇, 谢丽琴, 江慎华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018; 38(2): 518.
- [ 6 ] Jing L Q, Qu Y C, Wang B Q, et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90(12): 1773.
- [ 7 ] Chen D, Cheng Y, Zhou N, et al. Journal of Cleaner Production, 2020, 268: 121725.
- [ 8 ] Tzvetkov G, Nedyalkova M, Zaharieva J, et al. Powder Technology, 2019, 355: 83.
- [ 9 ] Tripathi A, Singh M, Mathpal M, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 549: 114.
- [ 10 ] Tbesi I, Benito M, Llorca J, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 779: 314.
- [ 11 ] Conley H J, Wang B, Ziegler J I, et al. Nano Letters, 2013, 13(8): 3626.
- [ 12 ] ZHANG Jian-cheng, CHEN Hong-wan, WU Tan-yang, et al(张建城, 陈红婉, 吴坦洋, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2019, 40(7): 879.
- [ 13 ] Qin Y L, Zhao W W, Sun Z, et al. Adsorption Science and Technology, 2019, 37(9-10): 764.
- [ 14 ] JING Li-qiang, ZHANG Xin, QU Yi-chun, et al(井立强, 张 新, 屈宜春, 等). Journal of the Chinese Society of Rare Earths(中国稀土学报), 2004, 22(6): 746.

## Research on Spectral Characteristics and Photocatalytic Properties of Ball Milled TiO<sub>2</sub>

QI Dong-li, CHENG Jia, SUN Hui, ZHANG Rui-xin, SONG Jian-yu, QIN Yan-li, LI Hong-da, SHEN Long-hai\*  
School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China

**Abstract** In order to change the particle size of TiO<sub>2</sub> and improve photocatalytic performance, TiO<sub>2</sub> powder was treated by high-energy ball milling. The effects of ball milling time on the morphology, crystal structure, Raman spectrum, fluorescence spectrum and Photocatalytic Performance of the samples were studied; The relationship between fluorescence spectrum and photocatalytic performance was analyzed to identify the photocatalytic mechanism and provide a basis for quickly judging the photocatalytic performance of photocatalysts. The results showed that with the increase in milling time, the sample particles changed from regular to irregular shape, and the surface became rough. All samples were mainly anatase structures with a small amount of rutile structure. With the increase of ball milling time, the (110) diffraction peak of rutile structure gradually increased, indicating that a small amount of TiO<sub>2</sub> had undergone phase transformation during ball milling, and the grain size first decreased and then increased. All samples showed the Raman scattering peak of anatase TiO<sub>2</sub>, but the Raman scattering peak of rutile crystal was not found. The FWHM of each Raman peak increased with milling time, indicating that the sample's surface quality decreased, and the surface defects and oxygen vacancies gradually increased. All samples had a fluorescence peak near 470 nm, and the fluorescence peak of the samples after ball milling was enhanced. The TiO<sub>2</sub> samples after ball milling had fluorescence peaks at 397, 452, 483, 500 and 536 nm, and the intensity of TiO<sub>2</sub> fluorescence peaks after ball milling for 4 h was

the strongest, indicating that the surface defects and oxygen vacancy content were the most, which was consistent with the results of Raman spectroscopy. With the increase of irradiation time to 100 min, the degradation rate of all samples increased, and the degradation rate of methyl orange exceeded 60% after 100 min. The degradation rate of TiO<sub>2</sub> samples after ball milling was higher than that without ball milling, and the degradation rate of samples milled for 4 hours was the highest, indicating that its photocatalytic performance was the best. In the photocatalytic reaction process, oxygen vacancies and defects became the center of capturing photogenerated electrons, so the recombination of photogenerated electrons and holes was effectively prohibited. The oxygen vacancy in the sample contributed to the absorption of oxygen. Oxygen interacted with photogenerated electrons captured by oxygen vacancies to form oxygen radicals, which played a key role in the oxidation of organic compounds. Therefore, the more oxygen vacancies and surface defects, the stronger the exciton photoluminescence peak, the better its photocatalytic performance. The photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> powder can be improved by ball milling, and photocatalytic performance can be judged quickly and qualitatively by the intensity of exciton photoluminescence peak.

**Keywords** Raman spectra; Fluorescence spectrum; Photocatalysis; High energy ball milling

\* Corresponding author

(Received Aug. 13, 2021; accepted Dec. 6, 2021)

(上接 3038 页)

### 产品展示

会议热忱邀请国内外仪器厂商参会及展示仪器设备, 大会组委会将在本次会议的网站和会议现场提供展出场所, 希望各仪器厂商充分利用这次机会展示自己的最新产品。

### 会务组联系方式

毛慰明(会议稿件)

云南师范大学物理与电子信息学院

电话: 0871-65941168; 13529401604

e-mail: maoweiming3@126.com

欧全宏(会议咨询)

云南师范大学物理与电子信息学院

电话: 0871-65941168; 15908891183

e-mail: ouquanhong@163.com

王香凤(厂商联络)

北京师范大学分析测试中心

电话: 010-58807981; 13520034335

Email: xiangfeng@bnu.edu.cn

刘文广(厂商联络)

云南师范大学物理与电子信息学院

电话: 0871-65941168; 15987101479

e-mail: liuwgkm@qq.com

### 支持媒体

会议官网: 光谱网: <http://www.sinospectroscopy.org.cn>(会议各类信息以光谱网发布为准)

### 主办单位:

中国光学学会

中国化学会

中国光学学会光谱专业委员会

### 承办单位:

云南师范大学物理与电子信息学院

第 22 届全国分子光谱学学术会议暨 2022 年光谱年会组委会

2021 年 12 月 28 日