

液相合成超小 TiO_2 纳米簇及其光催化性质

林景诚¹, 唐 笑¹, 楚婉怡²

(1. 重庆邮电大学 理学院, 重庆 400065; 2. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要: 稳定原子团簇是高效催化剂在物质结构上的发展方向。研究将正钛酸四丁酯的水解产物在 80℃ 下水中胶溶得到了粒径 2 nm 左右的超小 TiO_2 纳米簇。XRD 和 HRTEM 分析结果显示: 这种超小 TiO_2 纳米簇为锐钛矿型晶体结构; 采用 XPS 测定其仅含 Ti^{4+} , 无氧空位缺陷; 采用 BET 测试其比表面积为 269.28 m^2/g ; 通过紫外-可见透射光谱, 计算光学带隙为 3.57 eV, 表现出小尺寸量子效应。这种超小 TiO_2 纳米簇在 235~340 nm 波长范围有强吸收带, 使得其在太阳光照射下可将 Cr^{6+} 彻底还原成 Cr^{3+} 。在重铬酸钾溶液中紫外光照下 Cr^{6+} 的光催化还原实验发现, 超小 TiO_2 纳米簇对 Cr^{6+} 还原效率比普通 TiO_2 纳米晶提高了 4 倍以上。

关 键 词: 原子团簇; 超小纳米簇; 二氧化钛; 光催化; 六价铬

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Synthesis and Photocatalysis Property of Ultra-small TiO_2 Nanoclusters in Aqueous Media

LIN Jing-Cheng¹, TANG Xiao¹, CHU Wan-Yi²

(1. School of Science, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Atomic clusters are of significant interest in catalysis. Ultra-small TiO_2 nanoclusters, a stable Ti-O cluster with diameters of a few nanometers or less, can exhibit fascinating reactive, optical and electronic properties. In this work, ~2 nm TiO_2 ultra-small nanoclusters were obtained by peptizing hydrolysate of tetrabutyl titanate (TPT) at 80℃. HRTEM and XRD were used to characterize microstructure of the ultra-small TiO_2 nanoclusters, which was verified to have crystalline phase anatase. XPS demonstrated that the valence state of Ti atom was Ti^{4+} and no oxygen vacancy existed. Optical absorption properties were determined by UV-Vis spectroscopy and demonstrated that the ultra-small TiO_2 nanoclusters had extraordinary strong absorption in the light wavelength range from 235 nm to 340 nm. According to the transmission spectrum, the optical band gap was calculated to be 3.56 eV, indicating an appreciable size-base quantum effect. The specific surface area was analyzed to be 269.28 m^2/g for Langmuir surface area and 186.90 m^2/g for multi-point BET surface area, respectively. Photocatalytic reduction of Cr^{6+} to Cr^{3+} in ultra-small TiO_2 aqueous sol was investigated to estimate the photocatalytic activity. It demonstrated that the reduction rate of Cr^{6+} to Cr^{3+} by ultra-small TiO_2 nanoclusters was four times faster than that by widely used nano-crystals one. And owing to extraordinary strong ultraviolet absorption of the former, Cr^{6+} was completely reduced to Cr^{3+} under sunlight illumination.

收稿日期: 2016-11-15; 收到修改稿日期: 2016-01-02

基金项目: 国家自然科学基金(51472037); 重庆市基础科学与前沿技术研究专项(cstc2016jcyjA0084)

National Natural Science Foundation of China (51472037); Chongqing Research Program of Basic Research and Frontier Technology (cstc2016jcyjA0084)

作者简介: 林景诚(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1015958900@qq.com

通讯作者: 唐 笑, 副教授. E-mail: tang_xiao2005@sina.com

Key words: atom cluster; ultra-small; titanium dioxide; photocatalysis; hexavalent chromium

催化剂在新能源、环保领域发挥着越来越大的作用。高效催化剂的研发决定着新能源材料的应用发展前景,并在环境污染物治理方面发挥着极其重要的作用。2015 年, Tyo 等^[1]指出稳定原子团簇在提高催化性能方面的重要性: 1)打破晶体只有表面几层原子起作用的局限性, 每一个原子团簇都可以作为一个极小的独立活性单元; 2)高表面/体相原子比可以为催化反应提供能垒更低的新路径; 3)易于掺杂或杂化, 便于改性以适应不同催化对象和环境。稳定原子团簇将是未来高效催化剂发展的方向。

超小 TiO_2 纳米簇是由十几个到几十个 $[\text{TiO}_2]$ 单元组成的相对稳定的原子团簇, 尺寸在 1~3 nm 范围。理论研究表明, TiO_2 具有不同尺寸的稳定原子团簇结构, 理论上, 尺寸大于 1.2 nm 的 $(\text{TiO}_2)_{16}$ 原子团簇就已经形成了类似晶体的电子结构, 即具有完全填满的价带和完全空的导带, 价带和导带之间被不含任何杂质能级的带隙分隔开^[2-5]。原子团簇结构在催化方面的优越性对于 TiO_2 来说尤为明显。 TiO_2 作为光催化剂, 主要通过分子间电子转移来实现光诱导电荷分离, 高表面/体相原子比可大大增加电子转移的界面, 同时缩短电子传输路径, 避免电子在 TiO_2 体相传输时损失。此外, 原子团簇状态的 TiO_2 更易于掺杂或杂化, 对提高 TiO_2 的可见光响应具有十分重要的意义。因此, 将 TiO_2 的尺寸尽量减小, 有利于最大限度发挥其光诱导电荷分离特性, 大大提高其光催化活性。

目前, 10 nm 以上的锐钛矿型 TiO_2 纳米晶得到了广泛研究, 而尺寸更小的超小 TiO_2 纳米簇还未引起更多的关注, 本工作通过低温液相反应, 制备尺寸 2 nm 左右的超小 TiO_2 纳米簇, 并通过测试其光催化还原 Cr^{6+} 的情况评估其光催化活性。

1 实验方法

1.1 超小 TiO_2 纳米簇的制备

正钛酸四丁酯(TPT)与无水乙醇按 1:1 的体积比混合均匀, 作为钛源。按钛源: 水=1:100 的体积比, 在 0℃下将钛源滴入 pH=1 酸性硝酸水溶液, 生成白色沉淀水解产物。将该水解产物悬浊液移入圆底烧瓶, 在 80℃下回流 24 h, 白色沉淀发生胶溶, 即获得超小 TiO_2 纳米簇透明溶胶。

1.2 测试与表征

采用场发射球差校正透射电镜(FEI Titan

80-300, 美国 FEI 公司)观察样品的微观形貌; 采用 X 射线粉末衍射仪(PW 1830, 荷兰 Philips 公司)表征样品的物相组成; 采用 XPS(Ulvac-Phi X-Tool, 日本 PHI 公司)分析 Ti 的价态; 采用双光束紫外-可见分光光度计(T10, 北京普析通用仪器有限责任公司)测试样品的紫外-可见吸收光谱、透射光谱、吸光度; 采用晶态容量法比表面及微孔分析仪(3H-2000PM2, 北京贝士德仪器科技有限公司)分析样品比表面积。

1.3 Cr^{6+} 光催化还原实验

在 200~400 nm 紫外光照射下, 通过测定不同光照时间后重铬酸钾溶液与 TiO_2 溶胶混合体系中 Cr^{6+} 浓度的变化来进行 Cr^{6+} 的光催化还原实验。采用二苯碳酰二肼分光光度法测定 Cr^{6+} 浓度, 即在酸性条件下, Cr^{6+} 与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物, 在 540 nm 处出现最大吸收峰, 通过测试该波长处的吸光度变化来测定 Cr^{6+} 浓度。此方法最小检出浓度为 4 $\mu\text{g/L}$, 测定上限浓度为 1.0 mg/L。主要步骤如下:

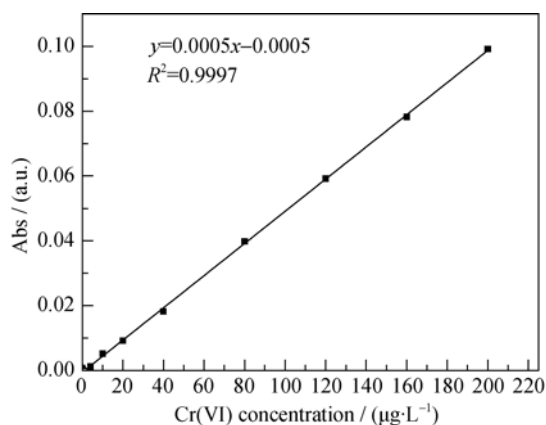
(1) 配制 Cr^{6+} 标准储备液: 称取 0.2828 g 重铬酸钾在 120℃烘箱内烘 2 h, 溶于超纯水后移入 1 L 容量瓶中, 定容摇匀, 所得 Cr^{6+} 的浓度为 100 mg/L。

(2) 配制 Cr^{6+} 标准溶液: 取上述 Cr^{6+} 标准储备液 0.5 mL 加入 50 mL 容量瓶内, 加水至刻度, 摇匀, 此标准液中 Cr(VI) 的浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 。

(3) 配制显色剂: 称取二苯碳酰二肼 0.040 g 溶于 20 mL 无水乙醇中, 加入 100 mL 体积分数为 10% 的硫酸溶液, 混合均匀, 制得显色剂溶液。需要注意当溶液颜色变黄时, 说明二苯碳酰二肼已被氧化, 需要重新配置显色剂溶液。

(4) 绘制 Cr^{6+} 标准浓度-吸光度曲线: 用移液管分别吸取 0、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL Cr^{6+} 标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度, 摇匀, 配制成浓度分别为 0、4.0、10.0、20.0、40.0、80.0、120.0、160、200.0 $\mu\text{g/L}$ 的 Cr^{6+} 标准系列溶液。吸取上述标准溶液各 1.00 mL, 分别置于 5 支试管中, 再加入 2.5 mL 显色剂, 显色 5 min 后倒入 1 cm 比色皿, 用超纯水做空白校正, 在 540 nm 处测吸光度。以标准 Cr^{6+} 浓度作横坐标, 吸光度作纵坐标, 绘标准曲线如图 1 所示。拟合的线性方程为 $y=0.0005x-0.0005$, $R^2=0.9997$, Cr^{6+} 浓度在 0~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性相关系数良好。

(5) Cr^{6+} 光催化还原实验: 用移液管量取 2 mL、100 mg/L 的 Cr^{6+} 溶液滴入装有 18 mL TiO_2 溶胶的称量瓶中, 混合均匀后用 300 W 紫外光照射, 每隔

图 1 Cr⁶⁺标准浓度-吸光度曲线Fig. 1 Standard concentration-absorbance curve of Cr⁶⁺

10 min 取 1 mL 样品放入 50 mL 比色管中加水至刻度线, 加入 2.5 mL 显色剂进行 5 min 显示反应后, 测试溶液在 540 nm 处的吸光度, 通过线性回归方程求出 Cr⁶⁺ 的浓度。利用公式 $(1 - C_t/C_0) \times 100\%$ 计算 Cr⁶⁺ 的还原率(式中 C_t , C_0 分别为 t 时间的 Cr⁶⁺ 浓度和初始 Cr⁶⁺ 浓度)。

2 结果与讨论

2.1 超小 TiO₂ 纳米簇的合成与微结构性质

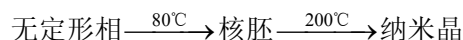
原子团簇可采用物理或化学气相沉积、液相化学反应等方法制备: 气相方法得到的原子团簇通常含大量的悬键或空位, 需要经过退火处理来去除缺陷态。但热处理会使极小的原子团簇生长成晶体, 不利于保持团簇性质^[6-7]; 液相化学反应可大大减小未成键的状态, 获得低缺陷产物, 但常加入表面活性剂等有机大分子形成表面配体来保证产物的小尺寸, 后期需通过煅烧或加入反应剂等方法来去除吸附在超小团簇表面的有机分子, 也会引起二次团聚, 不利于保持超小团簇的单分散性^[8-9]。

因此, 制备原子团簇的最理想状态是在液相中通过化学反应成键, 然后在没有任何外加剂的作用下自发生长而成。如果某种物质具有稳定原子团簇结构, 则可在液相通过反应原子的结合自发形成; 如果没有, 则只能获得无定形产物或大尺寸的晶体。对 TiO₂ 原子团簇合成方法研究的同时, 也是探索其是否具有稳定团簇结构的过程。

制备 TiO₂ 纳米晶最常用的方法是水热合成法, 即在 200~240℃ 下对钛盐的无定形水解产物进行水热反应, 可生长成 5 nm 以上的 TiO₂ 纳米晶^[10-12]。但在实验中发现, 在适当条件下, 正钛酸四丁酯 (TBT) 的白色沉淀无定形产物在进行水热熟化之前,

会在 80℃ 左右溶解成溶胶, 即发生胶溶现象, 如图 2 所示。这种胶溶中的小颗粒可作为后期水热熟化生长纳米晶的核胚。

为了验证这种小核胚的微结构性质, 通过冷冻干燥技术将 80℃ 下胶溶得到的溶胶制备成粉末样品, 进行 XRD 分析。为了比较, 实验还测试了 TPT 水解产物和溶胶 200℃ 水热熟化产物的 XRD 图谱, 结果如图 3 所示。由图 3 可见, TBT 水解产物为无定形相(图 3(c)); 溶胶 200℃ 水热熟化得到的是锐钛矿型纳米晶(图 3(a))。而未经水热熟化的溶胶中, TiO₂ 的衍射峰中出现了(101)、(004)、(200)、(211)、(204)晶面的衍射峰(图 3(b)), 说明其为锐钛矿型结构, 从衍射峰的宽度可推测其各主要晶面均只有极小面积的发育。从 XRD 图谱的变化可以看出, TBT 水解产物在晶体结构上的生长趋势为:



这种核胚是 Ti、O 原子在很小的尺度结合而成类似于晶体的有序结构, 有可能就是一种稳定原子团簇。

高分辨透射电镜(HR-TEM)结果进一步显示了核胚的微观形态。图 4 为溶胶中 TiO₂ 颗粒的高分辨

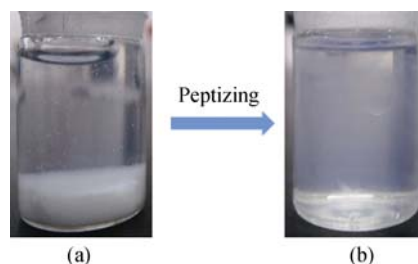
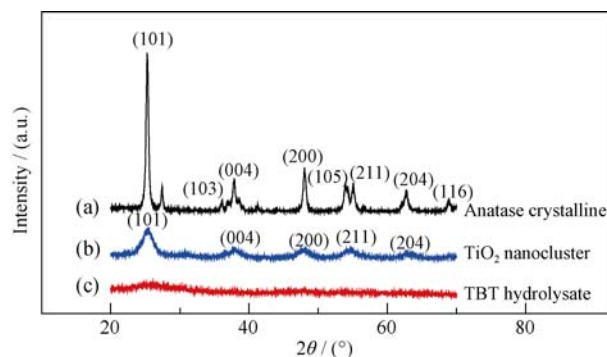
图 2 液相合成超小 TiO₂ 纳米簇的过程Fig. 2 Process of synthesizing ultra-small TiO₂ nanoclusters (a) Tetrabutyl titanate (TPT) added into water to produce white precipitation hydrolysis products, and then (b) the hydrolysate peptized into transparent sol图 3 锐钛矿 TiO₂ 纳米晶(a)、所合成超小 TiO₂ 簇(b)和 TBT 水解产物(c)的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of (a) anatase nanocrystals, (b) resulting ultra-small nanoclusters and (c) TBT hydrolysates

透射电镜(HR-TEM)照片, 由于颗粒尺寸太小, 只能通过原位傅立叶变换的结果估算晶面间距 d 值。XRD 分析结果表明产物为锐钛矿相, 并参考锐钛矿型 TiO_2 的 d 与 2θ 值的相对关系, 可以获得相应的晶面信息(标注于图 4 右图中)。由图 4 可见, 溶胶中的 TiO_2 颗粒微观形态各不相同, 虽然粒径只有 2 nm 左右, 但已发育出(101)、(001)、(004)、(211)、(210)、(220)、(103)、(200)等晶面, 为具有稳定有序结构的超小 TiO_2 纳米簇。通过原位傅立叶变换所分析的晶面信息(右)与 XRD 图谱所得结果基本符合。

化学液相反应的优势在于 Ti-O 键成键率高, 故而缺陷态少。 TiO_2 最常见的缺陷态为氧空位在禁带中形成的杂质能级, 对应 Ti^{3+} 的出现。通过 XPS 分析所得超小 TiO_2 纳米簇的 Ti 原子价态, 结果如图 5 所示。其 $\text{Ti}-2\text{p}_{3/2}$ 分谱在 458.7 eV 处出现峰值, 对应 TiO_2 中 $\text{Ti}^{4+}-2\text{p}_{3/2}$ 的吸收峰, 且与拟合峰形几乎完全重合, 说明其中只有 Ti^{4+} , 几乎不含 Ti^{3+} ($\text{Ti}^{3+}-2\text{p}_{3/2}$ 的特征吸收峰在 457.4 eV 处)。这说明通过液相化学反应合成超小 TiO_2 纳米簇所含氧空位缺陷极少, 有利于获得不含缺陷态的电子结构。禁带中不含杂质能级, 对提高 TiO_2 的电子注入及输运、元素掺杂等特性极为有利。

通过冷冻干燥技术去除这种超小 TiO_2 纳米簇中的液相, 得到粉体, 通过 N_2 吸附的方法进行 BET 比表面积分析, 结果如图 6 所示。测试结果显示, 超小 TiO_2 纳米簇粉体的 BET 多点法比表面积为 $186.90 \text{ m}^2/\text{g}$, Langmuir 法比表面为 $269.28 \text{ m}^2/\text{g}$, 比常用锐钛矿 TiO_2 纳米晶的比表面积^[13-14]有显著提高($80 \text{ m}^2/\text{g}$)。由此可知, Ti、O 原子在液相中可以在 2 nm(甚至更小)左右的尺度就按照晶体周期性排列成几乎无缺陷的有序结构。这种超小纳米簇结构带来的巨大比表面积将为 TiO_2 的光诱导电荷分离、表面吸附、光催化活性等特性提供极为有利的条件。

2.2 超小 TiO_2 纳米簇的紫外吸收及光学带隙

采用双光束紫外-可见分光光度计分别测试了相同浓度的超小 TiO_2 纳米簇溶胶和 TiO_2 纳米晶溶胶在 200~500 nm 波长范围内的吸收光谱, 如图 7 所示。由图 7 可见, 颗粒尺寸 2 nm 左右的 TiO_2 超小纳米簇溶胶在 235~340 nm 波长范围有强光吸收带; 粒径 20 nm 左右的 TiO_2 纳米晶溶胶则是在 325 nm 处出现吸收峰(图中由于散射效应, 峰的形态不明显), 前者的紫外吸收大大高于后者。这是由于颗粒粒径减小, 使得比表面积增大, 表面/体相原子比例提高, 使材料的光吸收面积大大提高造成的。

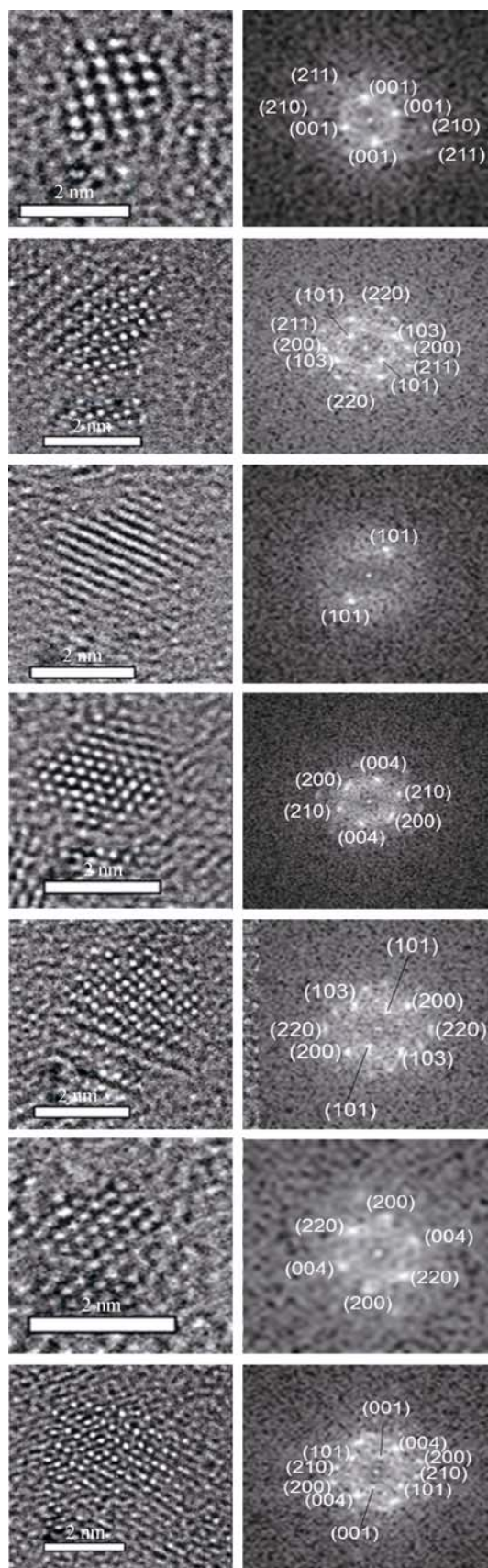
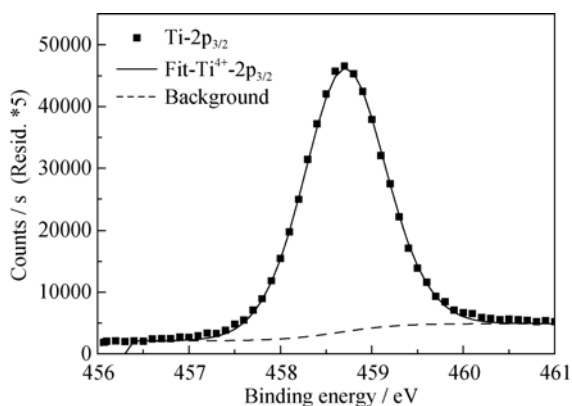
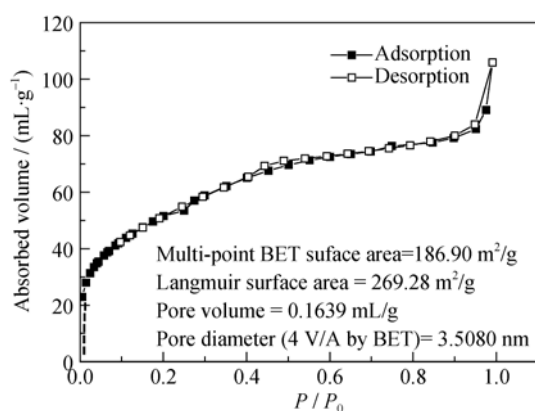
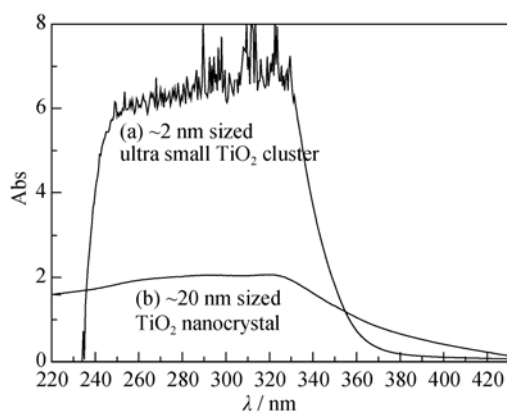


图 4 所合成超小 TiO_2 纳米簇的高分辨透射电镜(HR-TEM)照片(左)以及相应的原位傅立叶变换结果(右)

Fig. 4 HR-TEM images of the ultra-small TiO_2 nanoclusters (left) and the corresponding live FFT results (right)

图 5 超小 TiO₂ 纳米簇的 XPS 图谱Fig.5 XPS spectrum of ultra-small TiO₂ nanocluster图 6 超小 TiO₂ 纳米簇的 N₂ 等温吸附曲线及 BET 比表面积分析结果Fig. 6 N₂ adsorption and desorption isotherm and BET specific surface area analysis results of the ultra-small TiO₂ nanocluster图 7 (a) 2 nm 左右的超小 TiO₂ 纳米簇和(b) 20 nm 左右的 TiO₂ 纳米晶的紫外-可见吸收光谱图Fig. 7 UV-Vis absorption spectra of (a) 2 nm sized ultra-small TiO₂ nanoclusters and (b) 20 nm sized TiO₂ nanocrystals

由超小 TiO₂ 纳米簇溶胶的紫外-可见透射光谱(如图 8(a)所示)可以得到其透射率(T)。由于吸光度

值 $A = \lg(1/T)$, 则吸收系数 a 为:

$$a = \lg\left(\frac{1}{T}\right)/bc$$

式中, c 为二氧化钛的浓度, 单位为 g/L; b 为吸收池光程长(吸收池厚度), 单位为 cm。

所采用比色皿的厚度是 1 cm, 则

$$a = \lg\left(\frac{1}{T}\right)/c$$

由于本实验透射光谱中纵坐标以 100 为完全透过率, 则上式中数值 1 改为 100。

通过下式求光子能量:

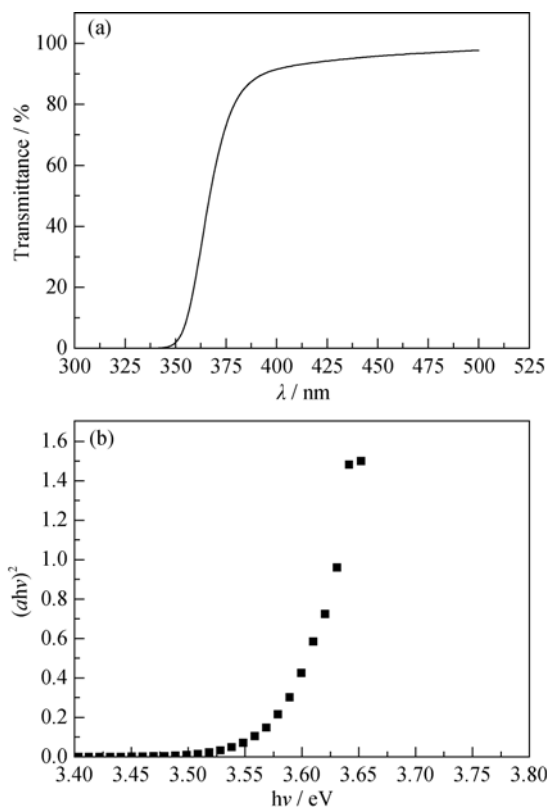
$$h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{1249}{\lambda(\text{nm})} (\text{eV})$$

式中, $c = 3 \times 10^8$ m/s, 为光在真空的传播速度。

采用 Tauc 公式估算光学带隙:

$$(ah\nu)^2 = k(h\nu - E_g)$$

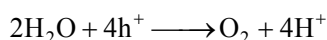
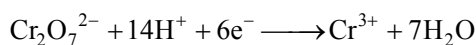
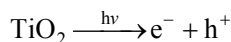
然后求出 $(ah\nu)^2$ 。以 $(ah\nu)^2$ 为纵坐标、 $h\nu$ 为横坐标作图, 得到相应曲线, 如图 8(b)所示。选择线性拟合范围, 得到拟合曲线与横坐标交点即为超小 TiO₂ 纳米簇的光学带隙 $E_g = 3.57$ eV。Llansola-Portolesd 等^[15]

图 8 超小 TiO₂ 纳米簇的紫外-可见透射光谱(a)和光学带隙计算结果(b)Fig.8 (a) UV-Vis transmittance spectra of the ultra-small TiO₂ nanocluster and (b) its absorption onset value of the first allowed transition

合成出 4 nm 左右的 TiO_2 超小纳米晶, 其光学带隙为 3.2 eV, 未见量子化效应。而当粒径减小到 2 nm 以下时, 这种超小 TiO_2 纳米簇光学带隙增加至 3.57 eV, 表现出较为明显的量子化效应。

2.3 超小 TiO_2 纳米簇光催化还原 Cr^{6+}

Cr^{6+} 是工业废渣、废水中常见的高毒性重金属离子污染物, 对环境具有持久危害性。对 Cr^{6+} 治理必须将其还原成无毒的 Cr^{3+} 。还原方法包括高温煅烧、化学还原、光催化还原等^[16-17]。 TiO_2 光催化还原 Cr^{6+} 无需高温处理, 也不用添加额外的化学试剂, 仅利用太阳光, 且 TiO_2 自身具有极好的环境相容性, 无需二次回收处理, 是一种低能耗又环保的 Cr^{6+} 治理方法, 但其高效性受材料自身性质制约。 TiO_2 光催化还原 Cr^{6+} 的机理是: 在紫外光的照射下, TiO_2 价带电子吸光被激发从价带跃迁到导带, 产生高能光生电子, 光生电子传输到 TiO_2 的表面与吸附在 TiO_2 表面的 Cr^{6+} 发生还原反应, 具体化学反应如下^[17]:



实验研究了光照下 TiO_2 纳米晶和超小 TiO_2 纳米簇将重铬酸钾溶液中 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 的能力。当 Cr^{6+} 被还原为 Cr^{3+} 时, 重铬酸钾溶液会从亮黄色变为蓝绿色。取相同浓度的超小 TiO_2 纳米簇溶胶(A)和 TiO_2 纳米晶溶胶(B)分别与一定初始浓度的重铬酸钾溶液混合, 放置在太阳光下 3 d, 溶液的变色情况如图 9 所示。由图可见, 在自然太阳光下放置 3 d 后, 超小 TiO_2 纳米簇溶胶体系从亮黄色变为蓝绿色的情况, 而 TiO_2 纳米晶溶胶体系则没有发生变化。

为了更精确地测试 Cr^{6+} 的还原情况, 将相同浓度的两种溶胶分别加入等量等浓度的重铬酸钾溶液, 在 200~400 nm 波长范围的紫外光灯照射下, 测试其中 Cr^{6+} 浓度随时间的变化, 结果如图 10 所示。由

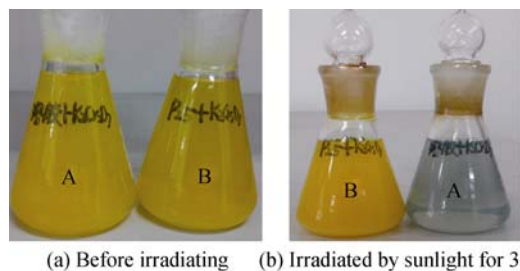


图 9 相同浓度的超小 TiO_2 纳米簇溶胶(A)和 TiO_2 纳米晶溶胶(B)分别与一定浓度的重铬酸钾溶液混合后在太阳光下放置 3 d 前后溶液的变化

Fig. 9 (a) Mixtures of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution with the sol of ultra-small TiO_2 nanocluster (A) and that of the TiO_2 nanocrystal (B) before sunlight irradiating; (b) after sunlight irradiating for 3 d

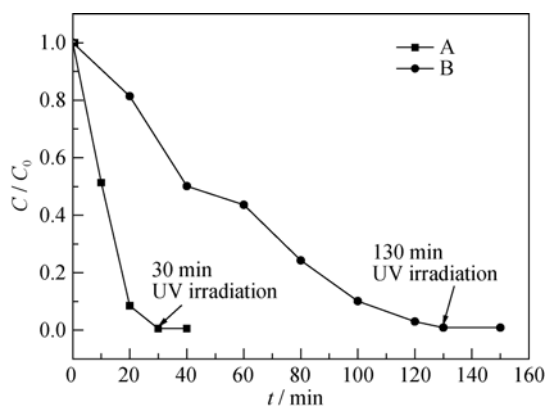


图 10 相同浓度的超小 TiO_2 纳米簇溶胶(A)和 TiO_2 纳米晶溶胶(B)分别与一定浓度的重铬酸钾溶液混合后在紫外光照射下 Cr^{6+} 浓度随时间的变化

Fig. 10 Change of Cr^{6+} concentration with irradiating time for the ultra-small TiO_2 nanocluster system (A) and TiO_2 nanocrystal system (B) under UV irradiation

图 10 可见, 超小 TiO_2 纳米簇可在 30 min 内使溶液中的 Cr^{6+} 的浓度降为 0, 还原率达 99.8%; TiO_2 纳米晶则需要 130 min 才能达到相同的处理效果, 可见前者的光催化还原效率远高于后者。超小 TiO_2 纳米簇具有更高光催化还原能力是因为: (1)超强的紫外吸收性, 对紫外光的利用率很高; (2)高比表面积, 大大增强表面反应活性; (3)XRD 分析结果表明, 整个体系的主要暴露晶面为具有高光催化活性的(101)晶面系。

3 结论

为了尽量减小颗粒粒径, 获得稳定 TiO_2 原子团簇, 对未经过水热熟化的 TiO_2 核胚进行微结构表征, 发现这些超小粒子粒径在 2 nm 左右, 原子排列已呈现出有序性, 为锐钛矿型结构。采用液相化学反应, 将正钛酸四丁酯的无定形水解产物在 80℃ 下胶溶, 形成超小 TiO_2 纳米簇。这种超小 TiO_2 纳米簇的 Ti 原子价态为 Ti^{4+} , 不存在氧空位缺陷; 计算光学带隙为 3.57 eV, 表现出小尺寸化带来的量子效应; BET 多点法比表面积为 186.90 m^2/g , Langmuir 法比表面积为 269.28 m^2/g ; 紫外吸收能力比普通纳米晶显著增强。将这种超小 TiO_2 纳米簇用于光催化还原 Cr^{6+} , 还原率明显高于普通纳米晶。

参考文献:

- [1] TYO ERIC C, VAJDA S. Catalysis by clusters with precise numbers of atoms. *Nature Nanotechnology*, 2015, **10**(7): 577-588.
- [2] CHIODO L, SALAZAR M, ROMERO A H, *et al.* Structure, elec-

- tronic, and optical properties of TiO₂ atomic clusters: an ab initio study. *The Journal of Chemical Physics*, 2011, **135**(24): 244704–1–9.
- [3] LINDQVIST M J, NILSINGM, PERRSSON P, *et al.* DFT study of bare and dye-sensitized TiO₂ clusters and nanocrystals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2006, **106**(7): 3214–3234.
- [4] SÁNCHEZ-DE-ARMAS R, OVIEDO L, MIGUEL J F, *et al.* Direct vs indirect mechanisms for electron injection in dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(5): 11293–11301.
- [5] GALYŃSKA M, PERSSON P. Emerging polymorphism in nanostructured TiO₂: quantum chemical comparison of anatase, rutile, and brookite clusters. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2013, **113** (24): 2611–2622.
- [6] WANG L, LIU B, LI H, *et al.* Long-range ordered carbon clusters: a crystalline material with amorphous building blocks. *Science*, 2012, **337**(2): 825–828.
- [7] PEARMAIN D, PARK S J, ABDELA A. The size-dependent morphology of Pd nanoclusters formed by gas condensation. *Nanoscale*, 2015, **7**(46): 19647–19652.
- [8] JIN R. Atomically precise metal nanoclusters: stable sizes and optical properties. *Nanoscale*, 2015, **7**(5): 1549–1565.
- [9] PRASENJIT M, SONGHAI X, MIHO Y. Stabilized gold clusters: from isolation toward controlled synthesis. *Nanoscale*, 2012, **4**(14): 4027–4037.
- [10] LAN W, LING Z, JINCAI Z. Green synthesis of shape-defined anatase TiO₂ nanocrystals wholly exposed with {001} and {100} facets. *Chemical Communications*, 2012, **48**(96): 11736–11738.
- [11] JIANWEI M, BIN L. Anatase TiO₂ microspheres with reactive {001} facets for improved photocatalytic activity. *RSC Advances*, 2012, **3**(4): 1222–1226.
- [12] SHIEN G, HONGYAN N, MINGXIA L. The fabrication and the characterization of a TiO₂/titanate nanohybrid for efficient hydrogen evolution. *RSC Advances*, 2015, **5**(17): 13011–13015.
- [13] XIAOFEI Q, LIXIN C, FANGLIN D. Fabrication of ordered arrays of CNT/TiO₂ nanotubes and their photocatalytic properties. *RSC Advances*, 2015, **5**(27): 20976–20980.
- [14] CESANO F, AGOSTINI G, SCARANO D. Nanocrystalline TiO₂ micropillar arrays grafted on conductive glass supports: microscopic and spectroscopic studies. *Thin Solid Films*, 2015, **590**(9): 200–206.
- [15] LLANSOLA-PORTOLES M J, BERGKAMP J J, FINKELSTEIN-SHAPIRO D. Controlling surface defects and photophysics in TiO₂ nanoparticles. *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**(8): 10631–10638.
- [16] CHEN C, JUANG K, LEE D. Effects of liming on Cr(VI) reduction and Cr phytotoxicity in Cr(VI)-contaminated soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2012, **58**(11): 135–143.
- [17] YANG J K, LEE S M, FARROKHI M. Photocatalytic removal of Cr(VI) with illuminated TiO₂. *Desalination and Water Treatment*, 2012, **46**(4): 375–380.