

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.08.014

# 锐钛矿 {001} 面 $\text{TiO}_2$ 纳米片对 $\text{NO}_x$ 的光催化氧化性能<sup>\*</sup>

林春敬 胡 芸<sup>\*\*</sup> 韦朝海

(华南理工大学环境与能源学院,工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室,广州,510006)

**摘 要** 以钛酸丁酯为前驱物, HF 为形貌控制剂, 采用水热法合成 {001} 面  $\text{TiO}_2$  光催化材料. 通过 X 射线衍射、紫外-可见光吸收光谱、扫描电镜及透射电镜等手段对样品形貌及结构进行表征, 并在紫外光下考察其对  $\text{NO}_x$  的光催化氧化活性. 结果表明, {001} 面  $\text{TiO}_2$  具有良好的锐钛矿晶型, 为 {001} 面暴露率约 50% 的纳米级片状结构, 在紫外波段具有强烈的光吸收. 经过碱液洗涤去除表面 F 离子后的 {001} 面  $\text{TiO}_2$  与 {101} 面  $\text{TiO}_2$  及 P25 相比, 其对  $\text{NO}_x$  去除效果显著. 在催化反应达到平衡后, 其 NO 转化率为 {101} 面  $\text{TiO}_2$  的 2 倍及 P25 的 3 倍. 并且 NO 去除量增加的同时  $\text{NO}_2$  的相对生成量却减少, 导致光催化反应进行得更彻底.

**关键词** {001} 面,  $\text{TiO}_2$  纳米片, 光催化氧化,  $\text{NO}_x$ .

氮氧化物( $\text{NO}_x$ )作为大气主要污染物之一, 不仅会引起酸雨、臭氧层空洞、光化学烟雾以及城市灰霾等一系列环境问题, 而且危害人体健康, 因此对  $\text{NO}_x$  的控制显得尤为重要. 光催化去除  $\text{NO}_x$  作为一种颇具前景的环境友好型技术, 受到研究者的广泛关注<sup>[1-3]</sup>.  $\text{TiO}_2$  以其安全无毒、化学性质稳定、能效高等优点成为光催化剂研究的热点. 如朱孝强<sup>[4]</sup>等人通过  $\text{ZrO}_2$  对  $\text{TiO}_2$  的掺杂改性, 并对  $\text{NO}_x$  光催化处理. 目前大多数锐钛  $\text{TiO}_2$  为热稳定性较好的 {101} 面  $\text{TiO}_2$ <sup>[5]</sup> (含量大于 94%), 但  $\text{TiO}_2$  中 {001} 面相较于 {101} 面具有更高的活性. 然而 {001} 面锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的表面能平均为  $0.90 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , 远大于 {101} 面的  $0.44 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ <sup>[6-7]</sup>, 因此在合成过程中 {001} 面极不易形成. Yang<sup>[8]</sup> 等利用 HF 作为形貌控制剂, 合成了 {001} 面暴露率为 47% 的微米级单晶锐钛矿  $\text{TiO}_2$ , 为深入研究 {001} 面的物化性质提供了可能. Han<sup>[9]</sup> 等合成了锐钛矿 {001} 面  $\text{TiO}_2$ , 在光催化降解甲基橙反应中, {001} 面暴露的纳米单晶片光催化活性比 {101} 面暴露的锐钛矿相更高. Liu<sup>[10]</sup> 等利用水热法合成纳米级锐钛矿相 {001} 面  $\text{TiO}_2$ . 目前对纳米 {001} 面  $\text{TiO}_2$  材料的应用研究集中在光催化降解污染物、光催化制氢和燃料敏化太阳能电池等领域<sup>[11-13]</sup>, 主要应用于液相环境中, 鲜有报道其应用于气相环境中. 特别是其光催化氧化  $\text{NO}_x$  的研究几乎未有报道. 因此, 研究 {001} 面  $\text{TiO}_2$  纳米材料光催化氧化  $\text{NO}_x$  具有重要意义.

本研究采用钛酸丁酯为前驱物, HF 为形貌控制剂, 采用水热法合成锐钛矿 {001} 面  $\text{TiO}_2$  纳米材料. 通过 X 射线衍射光谱(XRD)、紫外-可见光吸收光谱(UV-vis)、扫描电镜(SEM)及透射电镜(TEM)对其形貌及光物理化学性能进行表征, 并考察其对  $\text{NO}_x$  的光催化氧化活性.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

锐钛矿 {001} 面  $\text{TiO}_2$  制备方法: 取 20 mL 钛酸丁酯置于高压反应釜中, 向反应釜中加入一定量的 HF, 混合均匀后, 于 200 °C 下高压反应 24 h. 反应完毕后冷却至室温, 用无水乙醇、蒸馏水洗涤数次, 100 °C 干燥 4 h, 研磨成粉状, 所得白色粉末即为锐钛矿 {001} 面  $\text{TiO}_2$  纳米材料, 记为 {001}  $\text{TiO}_2$ . 所得材料经过  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液洗涤处理后记为 {001}  $\text{TiO}_2$ -NaOH.

2013 年 2 月 18 日收稿.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目(21277051, 20807015); 广州市科技计划(12C62081602); 华南理工大学中央高校基本科研业务费专项资金(2012ZZ0049)资助.

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人, Tel: 020-39380573; E-mail: huyun@scut.edu.cn

锐钛矿 {101} 面  $\text{TiO}_2$  制备方法:上述操作过程中用  $\text{H}_2\text{O}$  替代  $\text{HF}$ ,其余方法同上,制得白色粉末后于马弗炉中  $500\text{ }^\circ\text{C}$  下氧气气氛下煅烧  $3\text{ h}$ ,即得锐钛矿 {101}  $\text{TiO}_2$ .

### 1.2 催化剂的表征

XRD 测试在德国 Bruker AXS/D8 衍射仪上进行,采用  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.15406\text{ nm}$ ),管电压  $40\text{ kV}$ ,管电流  $40\text{ mA}$ ,  $2\theta$  扫描范围为  $10^\circ\text{--}80^\circ$  (步长  $0.02^\circ$ ). 可根据 Scherrer 公式计算催化剂的平均粒径  $D$ ,  $D = K_1\lambda/(\beta_{1/2}\cdot\cos\theta)$ ,其中  $K_1$  为晶体的形状因子,为  $0.89$ ,  $\lambda$  为 X 射线的波长,为  $0.15418\text{ nm}$ ,  $\beta_{1/2}$  为半峰宽 (弧度),  $\theta$  为衍射角.

SEM 采用德国 Carl Zeiss EVO LS10 型扫描电子显微镜测得,用于观察催化剂的微观形貌,相关参数:分辨率为  $1.0\text{ }\mu\text{m}$  ( $15\text{ kV}$ ),放大倍数为  $10\text{--}500000$ ,加速电压为  $0.5\text{--}30\text{ kV}$ . TEM 采用日本 JEM-1010 型透射电子显微镜测得.

UV-vis 分析在日本岛津 UV2550PC 型紫外可见分光光度计上进行,以光谱纯硫酸钡作为参比,扫描范围  $220\text{--}800\text{ nm}$ .

### 1.3 光催化氧化 $\text{NO}_x$ 活性评价

光催化氧化  $\text{NO}_x$  实验装置如图 1 所示. 通过  $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2$  和干洁空气混合来调节进气  $\text{NO}_x$  浓度,利用鼓水泡的方式来调节气流相对湿度为  $70\%$ ,进气  $\text{NO}$  浓度控制在  $40\text{--}45\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 反应器采用石英玻璃制作,体积为  $4.5\text{ mL}$ ,进气流速控制在  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . 催化剂用量为  $20\text{ mg}$ ,均匀分布在反应器底部. 光源采用高压汞灯 (上海亚明  $125\text{ W}$ ),光强控制为  $1.6\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . 进出口气体采用  $\text{NO}$  分析仪 (GXH-1050E, 北京均方) 和  $\text{NO}_2$  分析仪 (GXH-1050E, 北京均方) 进行在线监测.

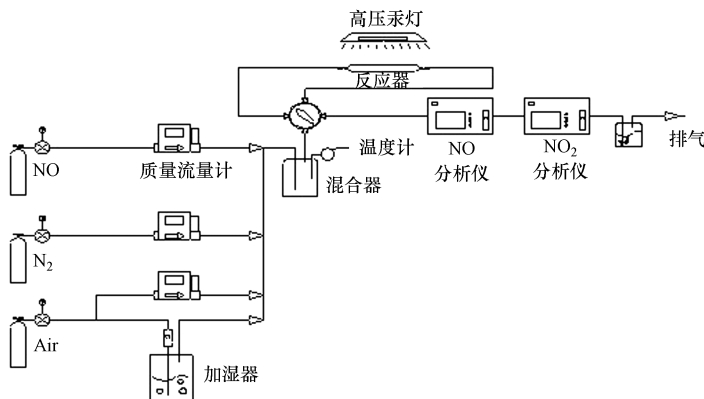


图 1 光催化氧化  $\text{NO}_x$  实验装置图

Fig. 1 The experimental setup of photocatalytic oxidation of  $\text{NO}_x$

催化剂的催化性能以稳定状态下的  $\text{NO}$  转化率及  $\text{NO}$  的去除量、 $\text{NO}_2$  的生成量和  $\text{NO}_x$  的总去除量来评价. 光催化氧化反应的稳定状态为出口  $\text{NO}_x$  的浓度变化小于  $5\%$  的状态,即为光催化反应  $60\text{ min}$  以后. 计算公式如下式:

$$\text{NO 转化率}(\%) = \frac{\text{NO}_{\text{in}} - \text{NO}_{\text{out}}}{\text{NO}_{\text{in}}} \times 100\%$$

$$\text{NO 去除量} = \int \left( \frac{f}{22.4} \right) \times ([\text{NO}_{\text{in}}] - [\text{NO}_{\text{out}}]) dt$$

$$\text{NO}_2 \text{ 生成量} = \int \left( \frac{f}{22.4} \right) \times [\text{NO}_2] dt$$

$$\text{NO}_x \text{ 总去除量} = \text{NO 去除量} - \text{NO}_2 \text{ 生成量}$$

其中,  $\text{NO}_{\text{in}}$  和  $\text{NO}_{\text{out}}$  分别指反应器进出口  $\text{NO}$  浓度,  $\text{NO}_2$  指反应器出口中  $\text{NO}_2$  浓度,  $f$  为转换为标准状态的气体流量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 分析

图 2 为{001} TiO<sub>2</sub>、{001} TiO<sub>2</sub>-NaOH、{101} TiO<sub>2</sub>以及商用 P25 TiO<sub>2</sub> (Degussa Co. Ltd, Germany) 的 XRD 谱图. 由图 2 可以看出, 25.4°、37.7°以 48°处衍射峰分别对应 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿相 {101} 面、{004} 面以及 {200} 面<sup>[14]</sup>, 可以看出 4 种样品在此处均有明显衍射峰, 说明四者均有良好的锐钛矿晶型. {001} TiO<sub>2</sub>、{001} TiO<sub>2</sub>-NaOH 和 {101} TiO<sub>2</sub> 均无金红石相的特征峰, 而 P25 中则有明显的金红石相特征峰, 表明合成材料均为锐钛矿相型, 而商用 P25 样品则由锐钛矿相与金红石相组成. {001} TiO<sub>2</sub> 及 {001} TiO<sub>2</sub>-NaOH 与 {101} TiO<sub>2</sub> 相比, 有着显著的 {004} 衍射峰宽, 表明其晶相沿 {001} 面方向生长规模较大, {200} 面衍射峰峰宽更窄且强度更大, 这些结果表明, 合成的锐钛矿 {001} 面 TiO<sub>2</sub> 具有各向异性的片状结构, 并且晶面朝 {001} 轴向生长<sup>[15]</sup>. 在 {001} TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱中没有发现任何其他的结晶相, 并且其 {101} 面衍射峰没有任何的偏移, 表明合成过程中 HF 对 TiO<sub>2</sub> 晶型没有影响. 图中可以看出碱洗前后 {001} 面 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱基本保持一致, 表明碱洗并不会破坏材料的晶体结构. 根据 Scherrer 公式计算了催化剂的平均粒径, 催化剂 {001} 面暴露率采用现行国际标准法-表面积比例法<sup>[8,16]</sup> 计算所得, 结果如表 1 所示, 详细计算过程见下文.

图 3 中 A 为锐钛矿 {001} TiO<sub>2</sub> 理想模型, B 为锐钛矿 {101} TiO<sub>2</sub> 理想模型. 其中 *a* 为 001 晶面的边长、*b* 为 101 晶面的边长, *a* 和 *b* 通过 Scherrer 公式计算所得, *θ* 角为锐钛矿晶相中 {001} 面与 {101} 面的理论晶面夹角.

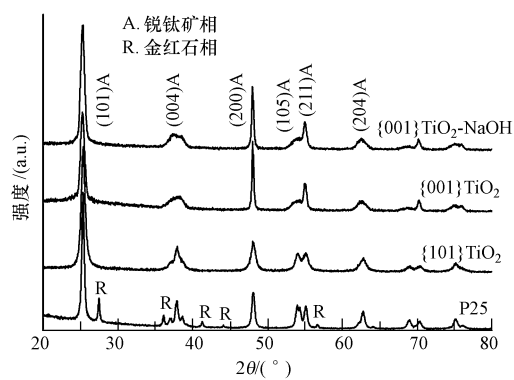


图 2 不同催化剂的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of different catalysts

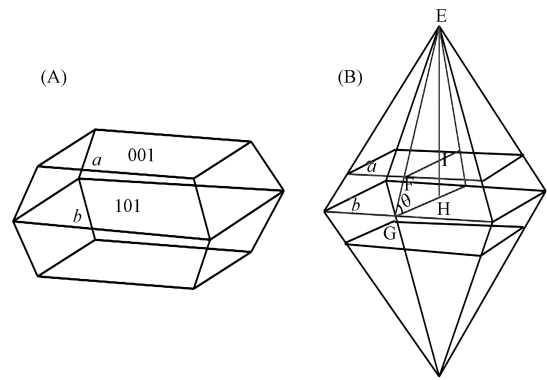


图 3 锐钛矿{001} TiO<sub>2</sub>模型(A)及{101} TiO<sub>2</sub>模型(B)

Fig. 3 Slab model of anatase {001} TiO<sub>2</sub> single crystal(A) and {101} TiO<sub>2</sub> single crystal(B)

$$S_{001} = 2a^2$$
$$S_{101} = 8\left(\frac{1}{2}EG \times b - \frac{1}{2}EF \times a\right)$$
$$S_{001} \% = \frac{S_{001}}{S_{001} + S_{101}} \times 100\% = \frac{2a^2}{2a^2 + 8\left(\frac{1}{2}EG \times b - \frac{1}{2}EF \times a\right)} \times 100\%$$
$$= \frac{2a^2}{a^2 + 4\left(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{b}{\cos\theta} \times b - \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{a}{\cos\theta} \times a\right)} \times 100\% = \frac{a^2}{a^2 + \frac{b^2 - a^2}{\cos\theta}} \times 100\%$$
$$= \frac{1}{\frac{b^2}{a^2} - 1} \times 100\% = \frac{\cos\theta}{\cos\theta + \frac{b^2}{a^2} - 1} \times 100\% = \frac{\cos\theta}{\cos\theta + \left(\frac{a}{b}\right)^{-2} - 1} \times 100\%$$

其中,  $S_{001}$  为  $\{001\}$  面面积,  $S_{101}$  为  $\{101\}$  面面积,  $S_{001}\%$  为  $\{001\}$  面暴露率, EF、EG 分别为模型顶点到  $\{001\}$   $\{101\}$  晶边的距离.

由表 1 可以看出,碱洗前后  $\{001\}$  面  $\text{TiO}_2$  在  $\{101\}$  方向上的平均粒径约为 16 nm,  $\{001\}$  面暴露率均在 50% 以上,碱洗前后均无明显变化,表明碱洗对  $\{001\}$  面  $\text{TiO}_2$  结构及晶面均无较大影响.

表 1 不同催化剂的结构参数  
Table 1 Structural parameter of different catalysts

| 样品                | $\{001\}$ $\text{TiO}_2$ | $\{001\}$ $\text{TiO}_2$ -NaOH | $\{101\}$ $\text{TiO}_2$ | P25   |
|-------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------|-------|
| 相组成               | A                        | A                              | A                        | A & R |
| 晶格尺寸/nm           | 15.65                    | 15.94                          | 10.9                     | 22.9  |
| $\{001\}$ 面百分含量/% | 51.62                    | 54.46                          | —                        | —     |

注:A 为锐钛矿相;R 为金红石相

2.2 催化剂的 SEM 和 TEM 分析

图 4 A 和 B 分别为样品  $\{001\}$   $\text{TiO}_2$  的 SEM 和 TEM 图谱. 从 SEM 与 TEM 图中均可以看出其形貌主要为正方形纳米薄片状,纳米片长度平均在 50 nm 左右. 这与样品的 XRD 分析结果一致,进一步表明所合成的  $\{001\}$  面  $\text{TiO}_2$  催化剂为纳米片状结构. 综合 XRD 与电镜分析,结果表明所制备的催化剂为  $\{001\}$  面暴露率约 50% 的锐钛矿  $\{001\}$  面  $\text{TiO}_2$  纳米片.

2.3 催化剂的 UV-vis 分析

各样品的 UV-vis 图谱如图 5 所示. 由图 5 可以看出所有样品均对紫外波段的光有强烈的吸收,这主要归因于锐钛矿  $\text{TiO}_2$  吸收能带带隙的位置<sup>[17]</sup>. 由于水热反应是一个溶解再沉积的过程,能加速  $\text{TiO}_2$  结晶,减小  $\text{TiO}_2$  晶型缺陷,在合成过程中不易掺入杂质,因此,  $\{001\}$   $\text{TiO}_2$  材料中 F 仅以离子态存在, F 离子仅吸附在样品表面<sup>[18]</sup>, 样品  $\{001\}$   $\text{TiO}_2$  在可见光区域并没有明显的吸收. Wang<sup>[19]</sup> 等报道,样品表面吸附的 F 离子,在碱液的洗涤过程中很容易被羟基基团取代而被去除. 而对比碱洗前后  $\{001\}$   $\text{TiO}_2$  的 UV-vis 图谱,发现其并无明显变化,进一步说明表面吸附 F 离子对  $\text{TiO}_2$  禁带并无影响. 所有样品 UV-vis 图谱表现出的光吸收波段与样品颜色相吻合.

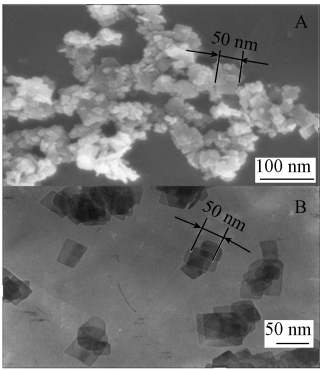


图 4  $\{001\}$   $\text{TiO}_2$  的 SEM 图(A)和 TEM 图(B)

Fig.4 SEM image (A) and TEM image (B) of  $\{001\}$   $\text{TiO}_2$

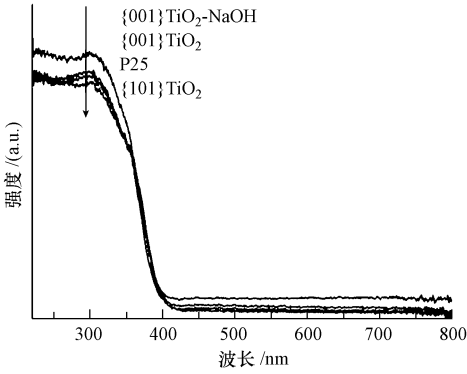


图 5 不同催化剂的 UV-vis 图谱

Fig.5 UV-vis spectra of different catalysts

2.4 光催化氧化  $\text{NO}_x$  活性

图 6 为不同样品在紫外光下对  $\text{NO}_x$  的光催化氧化效率随时间变化的曲线图. 从图 6 可以看出,在光催化反应的前 10 min,所有样品对  $\text{NO}$  的转化率都迅速上升,然后逐渐下降,直至 60 min 时达到稳定. 归因于在光催化反应前段,由于催化剂表面对  $\text{NO}$  的化学吸附作用,大量  $\text{NO}$  被吸附在催化剂表面直至吸附饱和,随着催化反应的进行,氧化  $\text{NO}$  生成的  $\text{NO}_2$  吸附在样品上,占据样品表面的活性位点,而促使转化率进一步降低直至平衡. 样品  $\{001\}$   $\text{TiO}_2$ -NaOH 的  $\text{NO}$  转化率一直维持在较高的水平(65% 以上),在反应的前 30 min 甚至达到 80% 以上;  $\{101\}$   $\text{TiO}_2$  稳定在 35% 左右,商用 P25  $\text{TiO}_2$  约为 25%,而  $\{001\}$   $\text{TiO}_2$  却为最低,一直维持在 5% 左右. 催化反应达到平衡后(60 min 后),  $\{001\}$   $\text{TiO}_2$ -NaOH 的  $\text{NO}$  转化率

维持在 66%,是{101} TiO<sub>2</sub>的 NO 转化率(约 34%)的 2 倍,是商用 P25 TiO<sub>2</sub>的(约 23%)的 3 倍,主要归因于其拥有其他两种材料不具有的高效能面{001}面,{001}面上具有更多、活性更高的光催化氧化表面活性位点,有助于光催化反应的进行.而碱洗前后{001} TiO<sub>2</sub>的光催化活性却呈现出巨大的差异,未碱洗的样品对 NO 几乎没有催化效果,归因于碱洗处理前吸附在{001} TiO<sub>2</sub>材料表面上的 F 离子,而 NO<sub>x</sub>的光催化氧化过程为 NO→NO<sub>2</sub><sup>-</sup>→NO<sub>3</sub><sup>-</sup> [2],大量表面 F 离子的存在,促进光催化氧化的活性物质 HO· 的产生量减少.从 NO<sub>x</sub>光催化氧化机理可以看出,催化剂表面 HO· 生成量减少,光催化反应很难朝 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 方向进行,从而抑制了整个反应过程进行.Yu 等人研究表明锐钛矿当 TiO<sub>2</sub>催化剂表面上无 F 离子时,光催化过程中其表面形成的 HO· 更多 [20-22].

图 7 为不同样品对 NO<sub>x</sub> 的光催化氧化活性图.由图 7 可以看出,在反应进行 60 min 后,{001} TiO<sub>2</sub>-NaOH对 NO<sub>x</sub>光催化氧化活性显著高于{101} TiO<sub>2</sub>和 P25.碱洗处理前后的{001} TiO<sub>2</sub>对 NO<sub>x</sub>的降解效果差异明显,呈数量级变化.{001} TiO<sub>2</sub>-NaOH 相较于其他样品,其 NO 去除量更多的同时 NO<sub>2</sub>生成量却相对较少,导致其对 NO<sub>x</sub>的净去除量(336 μmol·g<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>) 约为{101} TiO<sub>2</sub>(42 μmol·g<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>) 的 2.5 倍,约为 P25 TiO<sub>2</sub>(11 μmol)的 30 倍.归因于{001} TiO<sub>2</sub>-NaOH 催化剂的高能活性面{001}面的作用.

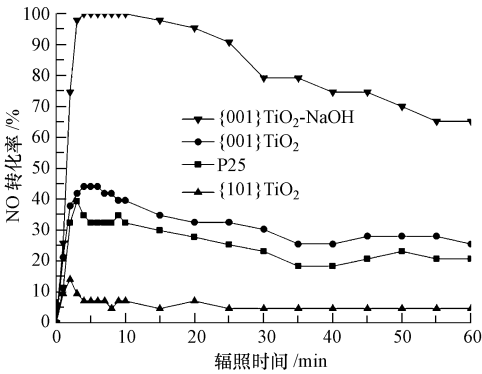


图 6 不同催化剂在紫外光下对 NO 的光催化氧化效率随时间变化曲线

Fig. 6 NO conversion on different catalysts under UV light irradiation

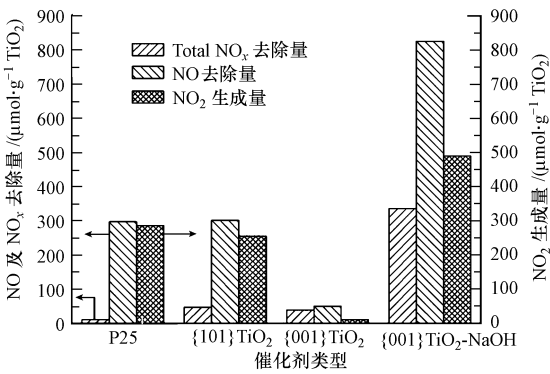


图 7 紫外光下不同样品对 NO<sub>x</sub> 的光催化活性

Fig. 7 Photocatalytic activities of different catalysts under UV light irradiation

3 结论

通过水热法合成的{001} TiO<sub>2</sub>光催化剂具有良好的锐钛矿晶型,为{001}面暴露率约 50%的纳米薄片,在紫外波段具有强烈的光吸收.{001}面上吸附的表面 F 离子呈电负性,抑制了整个 NO<sub>x</sub>的光催化氧化过程,经过碱液处理去除其表面 F 离子之后,其对 NO<sub>x</sub>的光催化氧化活性得到显著提高,表现出较{101}面 TiO<sub>2</sub>及商用 P25 TiO<sub>2</sub>更高的光催化活性.并且其对 NO 去除量增加的同时 NO<sub>2</sub>的生成量却相对降低,对 NO<sub>x</sub>的光催化氧化程度更彻底.

参 考 文 献

[ 1 ] Ibusuki T, Takeuchi K. Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1994, 88(1): 93-102

[ 2 ] Devahasdin S, Fan C, Li K Y, et al. TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of nitric oxide: Transient behavior and reaction kinetics[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology Chemistry, 2003, 156(1/3): 161-170

[ 3 ] Ao C H, Lee S C, Yu J C. Photocatalyst TiO<sub>2</sub> supported on glass fiber for indoor air purification: Effect of NO on the photodegradation of CO and NO<sub>2</sub>[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology Chemistry, 2003, 156(1/3): 171-177

[ 4 ] 朱孝强, 黄亚继, 沈凯, 等. ZrO<sub>2</sub> 掺杂的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂表征及催化还原 NO<sub>x</sub>[J]. 环境化学, 2012, 31(4): 443-449

[ 5 ] Reuter K, Scheffler M. Composition structure and stability of RuO<sub>2</sub>(110) as function of oxygen pressure[J]. Journal of Physical Review B, 2002, 65(3): 1-11

[ 6 ] Lazzeri M, Vittadini A, Selloni A. Erratum: Structure and energetic of stoichiometric TiO<sub>2</sub> anatase surfaces[J]. Journal of Physical Review B, 2002, 65(15): 1-5



- [ 7 ] Diebold U. The surface science of titanium dioxide[J]. Journal of surface Science, 2003, 48(5/8): 53-229
- [ 8 ] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, et al. Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with a large percentage of reactive facets[J]. Nature, 2008, 453(7195): 638-U4
- [ 9 ] Han X G, Kuang Q, Jin M S, et al. Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed {001} facets and related photocatalytic properties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(9): 3152-3153
- [10] Liu G, Sun C H, Yang H G, et al. Hierarchical structures of single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets dominated by {001} facets[J]. Journal of Chemical Communications, 2010, 46: 755-756
- [11] Amano F, Prieto-Mahaney O O, Terada Y, et al. Decahedral single-crystalline particles of anatase titanium (IV) oxide with high photocatalytic activity[J]. Journal of Chemical Materials, 2009, 21: 2601-2602
- [12] Alivov Y, Fan Z Y. A method for fabrication of pyramid-shaped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with a high {001} facet percentage[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113: 12954-12957.
- [13] Yu J G, Qi L F, Jaroniec M. Nitrogen and sulfur co-doped TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed {001} facets: Synthesis, characterization and visible-light photocatalytic activity[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114: 13118-13119
- [14] Liu M, Piao L Y, Lu W M, et al. Flower-like TiO<sub>2</sub> nanostructures with exposed {001} facets: Facile synthesis and enhanced photocatalysis[J]. Journal of Nanoscale, 2010, 2(7): 1115-1117
- [15] Yang W G, Li J M, Wang Y L, et al. A facile synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets-based hierarchical spheres with over 90% {001} facets for dyesensitized solar cells[J]. Journal of Chemical Communications, 2011, 47(6): 1809-1811
- [16] D Q Zhang, G S Li, X F Yang, et al. A micrometer-size TiO<sub>2</sub> single-crystal photocatalyst with remarkable 80% level of reactive facets[J]. Journal of Chemical Communications, 2009, 36: 4381-4385
- [17] Cai C L, Wang G, Gao G L, et al. Synthesis and photocatalytic activity of F/TiO<sub>2</sub> nanocrystals with exposed (001) facets via a nonhydrolytic solvothermal route[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(5): 862-871
- [18] Xu Y M, Lv K L, Xiong Z G, et al. Rate enhancement and rate inhibition of phenol degradation over irradiated anatase and rutile TiO<sub>2</sub> on the addition of NaF: New insight into the mechanism[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111: 19024-19032
- [19] Wang Q, Chen C C, Zhao D, et al. Change of adsorption modes of dyes on fluorinated TiO<sub>2</sub> and its effect on photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation [J]. Langmuir, 2008, 24: 7338-7339
- [20] Yu J G, Wang W G. Study of TiO<sub>2</sub> anatase nano and microstructures with dominant {001} facets for NO oxidation[J]. Environ Sci Pollut Res 2012, 19: 3719 - 3726
- [21] Wang X N, Huang B B, Wang Z Y, et al. Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> tubular structures micro-crystallites with a high percentage of 001 facets by a simple one-step hydrothermal template process[J]. Chem Eur J, 2010, 16: 7106-7109
- [22] Wang Z, Lv KL, Wang G, et al. Study on the shape control and photocatalytic activity of high-energy anatase titania[J]. Appl Catal Environ, 2010, 100: 378 -385

## Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> on anatase titania nanosheets with exposed {001} facets

LIN Chunjing      HU Yun\*      WEI Chaohai

(The Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education,  
College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

### ABSTRACT

Anatase TiO<sub>2</sub> with exposed {001} facets were synthesized by a hydrothermal route using tetrabutyl titanate as the precursor and HF solution as the solvent. The prepared catalysts were characterized by X-ray diffraction, UV-vis diffuse reflectance spectroscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy techniques. The photocatalytic activity of samples for NO<sub>x</sub> oxidation was investigated under UV light irradiation. The results showed that the TiO<sub>2</sub> nanosheets with about 50% {001} facets had good anatase crystal and strong light absorption in the ultraviolet range. Compared to {101} TiO<sub>2</sub> and P25, {001} TiO<sub>2</sub> washed with NaOH to remove surface F ions had higher photocatalytic activity for NO<sub>x</sub> oxidation under UV light irradiation. After the reaction reached equilibrium, the NO conversion was twice of that on {101} TiO<sub>2</sub> and 3 times of that on P25. Furthermore, with the increase of NO removal the NO<sub>2</sub> yield decreased on the alkali washed {001} TiO<sub>2</sub> sample, promoting the photocatalytic reaction more thoroughly.

**Keywords:** {001} facets, TiO<sub>2</sub> nanosheet, photocatalytic oxidation, NO<sub>x</sub>.