

# 中空TiO<sub>2</sub>合成及光催化降解罗丹明B性能研究

张宏鹏, 李 勇\*, 郝晓梦, 高佳琦, 赵亚丽

晋中学院材料科学与工程系, 山西 晋中

收稿日期: 2024年12月6日; 录用日期: 2025年1月12日; 发布日期: 2025年1月21日

## 摘要

利用太阳能等可再生能源已经成为解决环境和能源问题的重要研究方向。本文通过经典的模板法制备中空TiO<sub>2</sub>, 考察其光催化降解罗丹明B (RhB)的活性, 并通过SEM、TEM、XRD、UV-Vis等手段分析中空TiO<sub>2</sub>的形貌与结构、光电化学性能以及光催化降解机理。结果表明, 在模拟太阳光照射300 min后, 中空TiO<sub>2</sub>对RhB的降解率高达94.4%, 降解动力学常数( $k$ )可达0.0066 min<sup>-1</sup>, 是普通TiO<sub>2</sub>的9倍。本工作可为光催化降解有机污染物提供新的思路。

## 关键词

催化剂, 中空TiO<sub>2</sub>, 光催化降解, 罗丹明B

# Synthesis of Hollow TiO<sub>2</sub> and Study on Its Photocatalytic Degradation Performance of RhB

Hongpeng Zhang, Yong Li\*, Xiaomeng Hao, Jiaqi Gao, Yali Zhao

Department of Materials Science and Engineering, Jinzhong University, Jinzhong Shanxi

Received: Dec. 6<sup>th</sup>, 2024; accepted: Jan. 12<sup>th</sup>, 2025; published: Jan. 21<sup>st</sup>, 2025

## Abstract

The utilization of renewable energy such as solar energy has become an important research direction in solving environmental and energy problems. This paper uses a classic template method to prepare hollow TiO<sub>2</sub> and investigate its photocatalytic degradation performance of RhB. The morphology, structure, photo-electrochemical and photocatalytic degradation mechanism of hollow TiO<sub>2</sub> is analyzed by means of SEM, TEM, XRD, UV-Vis, etc. These results indicate that after simulating solar irradiation for 300 minutes, the degradation rate of RhB by hollow TiO<sub>2</sub> was as high as 94.4%, and the degradation kinetics constant ( $k$ ) of RhB by hollow TiO<sub>2</sub> can reach 0.0066 min<sup>-1</sup>, which is 9 times higher than that of ordinary TiO<sub>2</sub>. This work can provide new ideas for photocatalytic degradation of organic pollutants.

\*通讯作者。

## Keywords

**Catalyst, Hollow TiO<sub>2</sub>, Photocatalytic Degradation, RhB**

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近年来，全球城市化和工业化进程不断加快，造成了严重的能源危机和环境污染。光催化技术可以有效地利用可再生的太阳能，用来降解水中有毒污染物，并且不会产生新的污染物，符合当下可持续发展的理念[1]。TiO<sub>2</sub>由于具有化学性质稳定、无毒、价廉易得等优点，成为了研究最多的半导体催化剂。但是，TiO<sub>2</sub>的光响应范围窄(紫外区，只能吸收3%~5%的太阳光)，量子效率低(<1%)，这两大弊端都制约了其在光催化领域的实际应用[2][3]。

众所周知，TiO<sub>2</sub>纳米材料的各种形态变化可用于调整其形状依赖的物理性质[4]-[6]。史等人[7]通过机械球磨法制备的空心结构TiO<sub>2</sub>@V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>掺杂MgH<sub>2</sub>样品，储氢性能得到明显改善。G. Ramkumar等人[8]使用了中空TiO<sub>2</sub>光热纳米催化剂(RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt/Carbon)在紫外线照射下制氢。在前期探索过程中[9]-[12]，通过调控C@TiO<sub>2</sub>的微纳米结构，可实现出色的热积聚能力和光催化活性。在此基础上，本文选择经典的C@TiO<sub>2</sub>核壳光催化剂，通过在空气中煅烧制备了中空TiO<sub>2</sub>，并对其形貌结构、光吸收性能、光催化活性及机理等进行研究。研究表明中空TiO<sub>2</sub>可以增强光吸收并改善电荷分离，导致优异的RhB光催化降解活性。本工作为设计和开发用于水处理和环境修复的高效TiO<sub>2</sub>光催化剂提供了一些新的启示。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂与材料

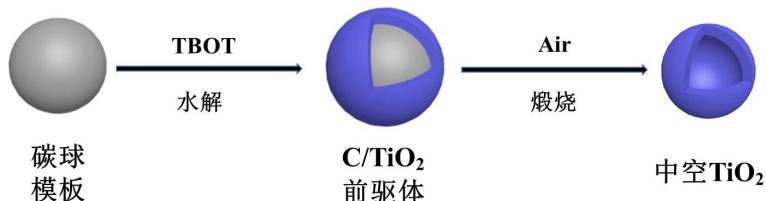
葡萄糖(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O)购自天津市东丽区天大化学试剂厂，钛酸四丁酯(TBOT)和无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)购自天津市致远化学试剂有限公司，罗丹明B(RhB)和普通氧化钛购自麦克林试剂。以上所有试剂均为分析纯，使用前未经进一步纯化。实验用水均为去离子水。

### 2.2. 光催化剂制备

中空TiO<sub>2</sub>结构催化剂采用经典硬模板法制备而成。制备过程示意图如图1所示，主要包括三个阶段：第一阶段通过水热法制备碳球模板；首先将葡萄糖(7.6 g)在剧烈搅拌下与去离子水(60 mL)混合，然后将所得溶液转移到100 mL的内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压釜。将其置于180℃鼓风干燥箱中，放置12 h后将其取出，冷却至室温，通过离心、超声处理收集棕色产物，期间用去离子水和乙醇反复洗涤，最后放入50℃的真空干燥箱中干燥12 h，最后得到碳球。第二阶段，钛酸四丁酯(TBOT)与碳球表面的含氧官能团反应生成C@TiO<sub>2</sub>前驱体；最后一阶段通过在空气中充分煅烧C@TiO<sub>2</sub>前驱体，获得中空TiO<sub>2</sub>：将得到的前驱体在空气中500℃煅烧3 h得到中空TiO<sub>2</sub>。

### 2.3. 表征与测试

采用X射线衍射仪(XRD, SmartLab, Ragiku)(辐射源为Cu-K $\alpha$ )表征样品的晶体结构；场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-6700F, JEOL)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F, JEOL)观察样品的形貌和微

**Figure 1.** Schematic illustration of hollow  $\text{TiO}_2$  synthesis**图 1.** 中空  $\text{TiO}_2$  的合成示意图

观结构；紫外 - 可见(UV-Vis)吸收光谱通过配有积分球的光谱仪(Lambda 950, PerkinElmer)测量。使用标准三电极体系的电化学工作站(CHI660E, 上海辰华仪器)进行光电性能测试。其中涂覆有样品的掺氟氧化锡(FTO)导电玻璃用作工作电极、Pt 片作对电极以及饱和甘汞电极(SCE)作参比电极。实验中以 0.5 M 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液作为电解池。

## 2.4. 光催化降解罗丹明 B 性能评价

实验以罗丹明 B (RhB)作为目标降解物，对中空  $\text{TiO}_2$  的光催化活性进行测试。首先，通过在避光条件下超声处理 30 min，将光催化剂溶解于罗丹明 B 溶液中，以达到吸附 - 脱附平衡。密封后，溶液用  $\text{N}_2$ (99.99%)吹扫 30 min 以彻底去除空气。然后，采用 300 W 氙灯作为光源，加 AM1.5G 滤光片模拟太阳光照射。在光源照射下持续搅拌，每隔 50 min 取一次样，并用离心的方法去除悬浮液中的光催化剂。最后，罗丹明 B 的浓度变化通过紫外 - 可见光谱在  $\lambda = 554 \text{ nm}$  波长处量化取得。

罗丹明 B 降解速率常数按以下公式计算：

$$-\ln(c_t/c_0) = kt \quad (1)$$

其中  $k$  为罗丹明 B 溶液的表观速率常数， $C_t$  和  $C_0$  分别为罗丹明 B 溶液的反应浓度和初始浓度。

## 3. 结果与讨论

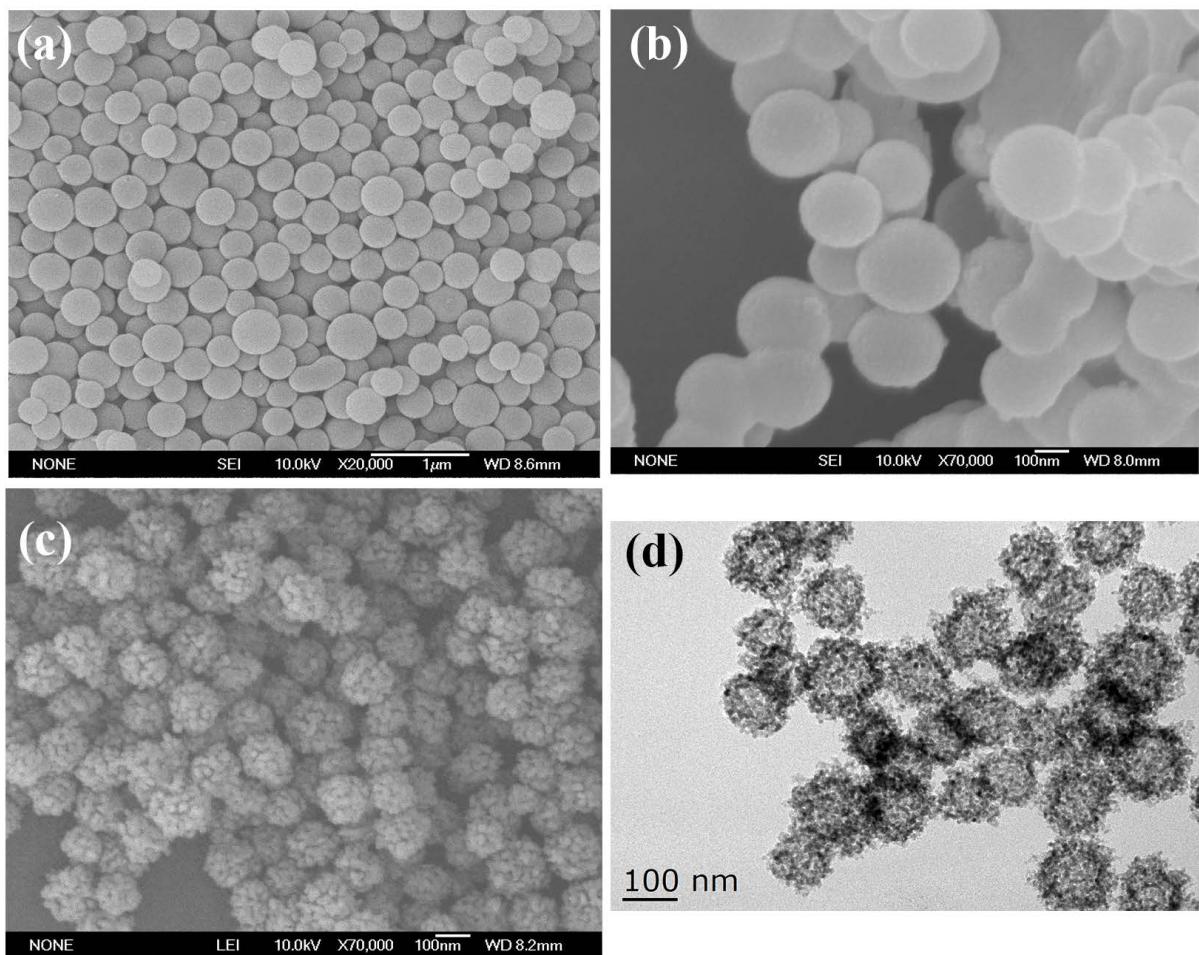
### 3.1. 催化剂形貌结构

通过采用 SEM、TEM 技术分析碳球和中空  $\text{TiO}_2$  的形貌和微观结构，如图 2 所示。图 2(a)为碳球的 SEM 图，碳球呈现的样貌表面光滑，大小相近且均匀分布。将碳球表面涂覆钛酸四丁酯(TBOT)后发生水解和缩合反应生成 C/ $\text{TiO}_2$  前驱体，图 2(b)为该前驱体的 SEM 图。将前驱体在空气中完全煅烧后得到图 2(c)中的中空  $\text{TiO}_2$ ，图中产物表面粗糙，这种粗糙的表面结构增加了催化剂的比表面积，提高了其捕获光的能力。同时，煅烧后的产物较图 2(b)的球体平均直径明显减小，这是由于内部的碳球(碳芯)在煅烧过程中坍塌所引起的直径减小。图 2(d)为中空  $\text{TiO}_2$  的 TEM 图，由图观察可见碳芯在持续煅烧下已经全部消失， $\text{TiO}_2$  中空壳也发生了不同程度的坍塌。

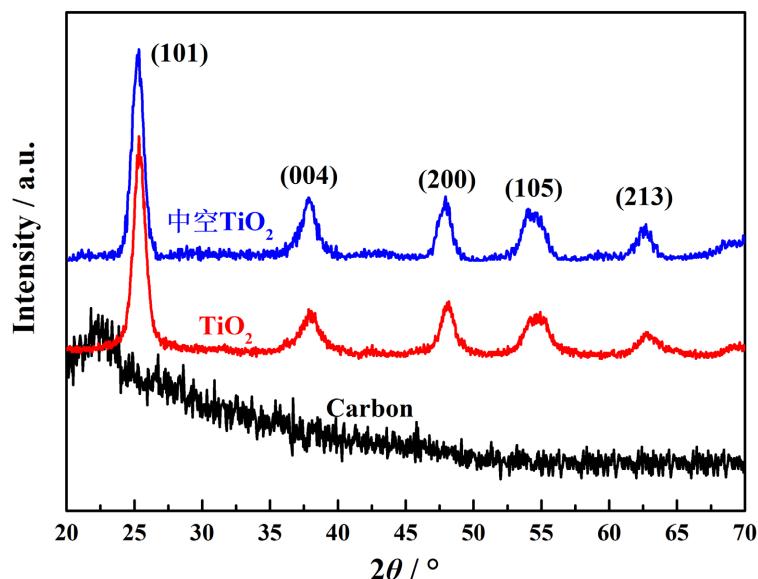
通过 XRD 衍射来分析中空  $\text{TiO}_2$  及对比样品的晶体结构。图 3 为实验样品的 XRD 图谱。如图所示，对于中空  $\text{TiO}_2$ ，出现在  $2\theta = 25.3^\circ, 37.9^\circ, 48.0^\circ, 53.9^\circ$  和  $62.1^\circ$  处的特征衍射峰分别对应于锐钛矿相的 (101)、(004)、(200)、(105) 及 (213) 晶面[13]。碳芯呈现非晶态或结晶度较低，合成的中空  $\text{TiO}_2$  与对比样品  $\text{TiO}_2$  主要衍射峰和强度未发生明显变化，表明空气中煅烧处理 C/ $\text{TiO}_2$  前驱体，得到中空  $\text{TiO}_2$  的结晶度显著提高。

### 3.2. 光吸收性能

捕获光的能力强弱是影响光催化活性的重要因素，可见光的广泛吸收能够促进太阳能的有效利用[14]，实验通过 UV-Vis DRS 分析样品对光的吸收性能。如图 4 所示，对于中空  $\text{TiO}_2$  与  $\text{TiO}_2$  而言，其主要吸

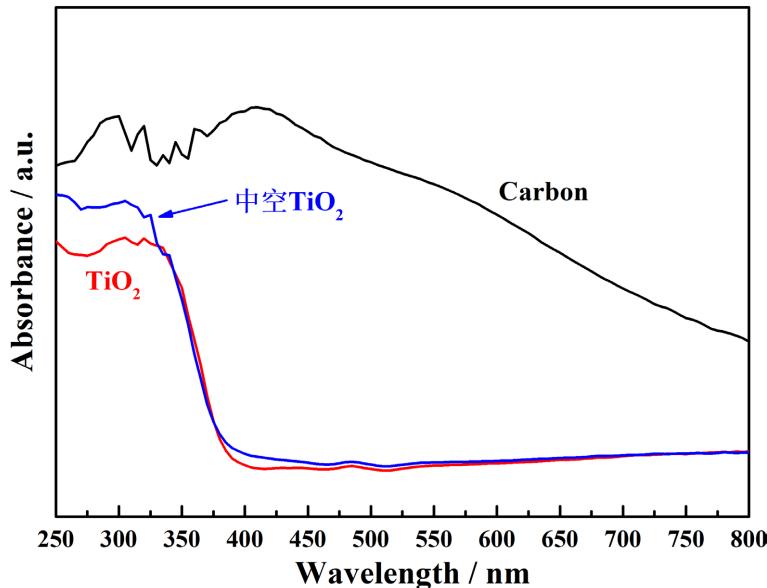


**Figure 2.** SEM images of (a) Carbon spheres; (b) C/TiO<sub>2</sub> precursor; (c) hollow TiO<sub>2</sub>; (d) TEM image of hollow TiO<sub>2</sub>  
**图 2.** (a) 碳球; (b) C/TiO<sub>2</sub> 前驱体; (c) 中空 TiO<sub>2</sub> 的 SEM 图; (d) 中空 TiO<sub>2</sub> 的 TEM 图



**Figure 3.** XRD patterns of the Carbon spheres, TiO<sub>2</sub> and hollow TiO<sub>2</sub>  
**图 3.** 碳球、TiO<sub>2</sub> 和中空 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图

收波长小于 380 nm 的紫外区，而碳球在可见光区和紫外区均有一定程度的吸收。相比于  $\text{TiO}_2$ ，中空  $\text{TiO}_2$  的可见光吸收能力有所提高，可能是由于中空结构增强了光吸收(光的多次散射)和碳核的部分残留(碳的光热效应)增强了可见光的吸收[10]-[12]，有利于光催化反应的进行。



**Figure 4.** UV-Vis DRS absorption spectra of the Carbon spheres,  $\text{TiO}_2$  and hollow  $\text{TiO}_2$

图 4. 碳球、 $\text{TiO}_2$  和中空  $\text{TiO}_2$  的紫外 - 可见漫反射光谱图

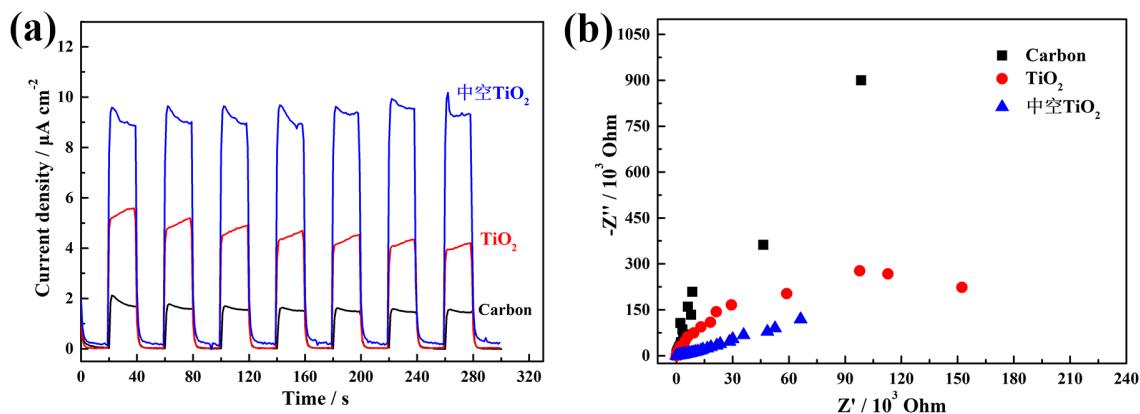
### 3.3. 载流子动力学

光生载流子的分离效率极大地影响着催化剂的光催化性能[15]。实验分析了中空  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和碳球的瞬态光电流密度 - 时间曲线，如图 5(a)所示。与  $\text{TiO}_2$  和碳球相比，中空  $\text{TiO}_2$  具有更高的光电流响应。 $\text{TiO}_2$  的初始电流密度为  $4.52 \mu\text{A cm}^{-2}$ ，碳球的初始电流密度为  $1.58 \mu\text{A cm}^{-2}$ ，而中空  $\text{TiO}_2$  的电流密度的初始值达到了  $9.10 \mu\text{A cm}^{-2}$ ，是  $\text{TiO}_2$  光电流密度的 2 倍，碳球光电流密度的 5.7 倍，可见中空  $\text{TiO}_2$  的光生成电子和空穴的分离更有效，在光催化有机污染物中具有更优越的性能。除了光生载流子的分离效率外，实验还通过电化学阻抗谱(EIS)分析了样品的电荷转移能力，如图 5(b)所示。在 EIS 图中，半圆弧的半径越小，电荷转移阻力越低。显然，中空  $\text{TiO}_2$  的电弧半径远小于  $\text{TiO}_2$  和碳球的电弧半径，这表明中空结构的  $\text{TiO}_2$  的电荷转移能力最高，光诱导载流子转移速率最快，即中空  $\text{TiO}_2$  具有最佳的光催化性能。

### 3.4. 光催化降解 RhB 活性及机理

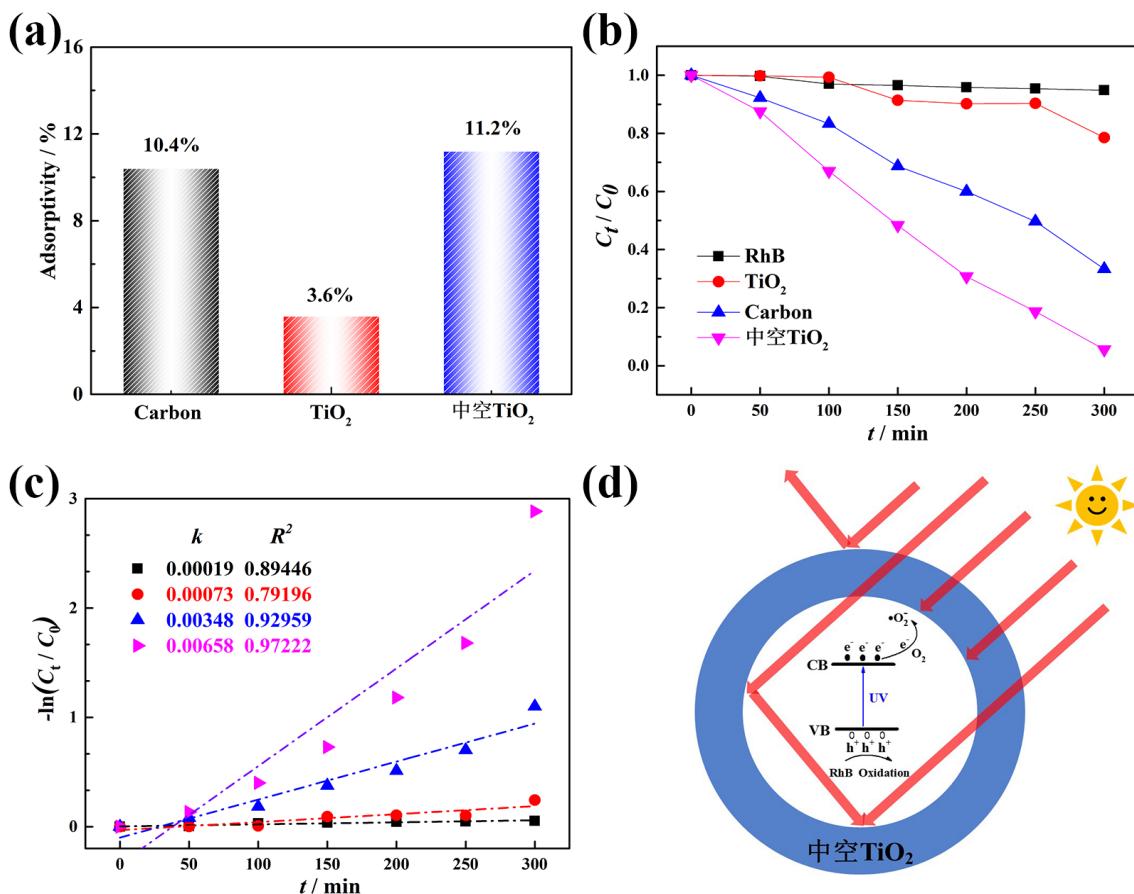
在光催化降解 RhB 之前，要先在黑暗环境中检测实验样品对 RhB 的吸附性能。如图 6(a)所示，中空  $\text{TiO}_2$  的吸附能力为 11.2%，而碳球和  $\text{TiO}_2$  的吸附能力分别是 10.4% 和 3.6%，可见中空  $\text{TiO}_2$  具有更优秀的吸附性能。中空  $\text{TiO}_2$  催化剂的中空结构为 RhB 提供了更多的吸附位点，更有利对有机污染物的降解。图 6(b)通过对不同催化剂在光照射下对 RhB 的降解效率，由此分析光催化剂的光催化性能。在模拟太阳光照射 300 min 后，中空  $\text{TiO}_2$  对 RhB 的降解率高达 94.4%，而  $\text{TiO}_2$ 、碳球的降解率分别为 21.5%、66.7%。相比之下，中空  $\text{TiO}_2$  对 RhB 的催化降解具有更高活性。通过上述结果，可以得出基于碳球模板的中空  $\text{TiO}_2$  具有更好的光催化性能，更有利对 RhB 的降解。图 6(c)为基于制备样品的光催化降解 RhB 的一阶动力学模型图。从图中可以看出，中空  $\text{TiO}_2$  对 RhB 的反应速率常数较高， $k$  为  $0.0066 \text{ min}^{-1}$ ，碳

球、 $\text{TiO}_2$  和 RhB 自降解的反应速率常数分别为  $0.0035 \text{ min}^{-1}$ 、 $0.0007 \text{ min}^{-1}$ 、 $0.0002 \text{ min}^{-1}$ ，由此可见，中空  $\text{TiO}_2$  对 RhB 的降解速率最大，光催化性能最佳。



**Figure 5.** (a) Transient photocurrent responses of the Carbon spheres,  $\text{TiO}_2$  and hollow  $\text{TiO}_2$ ; (b) EIS Nyquist plots of the Carbon spheres,  $\text{TiO}_2$  and hollow  $\text{TiO}_2$

**图 5.** (a) 碳球、 $\text{TiO}_2$  和中空  $\text{TiO}_2$  的瞬态光电流曲线；(b) 碳球、 $\text{TiO}_2$  和中空  $\text{TiO}_2$  的电化学阻抗图



**Figure 6.** (a) Comparison of adsorption capacity of the Carbon spheres,  $\text{TiO}_2$  and hollow  $\text{TiO}_2$  for RhB; (b) Photocatalytic degradation of RhB by hollow  $\text{TiO}_2$ , Carbon spheres and  $\text{TiO}_2$ ; (c) Kinetics of RhB decomposition of hollow  $\text{TiO}_2$ , Carbon spheres and  $\text{TiO}_2$ ; (d) Reaction mechanism of photocatalytic degradation of RhB

**图 6.** (a) 碳球、 $\text{TiO}_2$  和中空  $\text{TiO}_2$  对 RhB 的吸附能力对比；(b) 中空  $\text{TiO}_2$ 、碳球和  $\text{TiO}_2$  对 RhB 的光催化降解性能；(c) 中空  $\text{TiO}_2$ 、碳球和  $\text{TiO}_2$  对 RhB 的分解动力学曲线；(d) 光催化降解 RhB 反应机理示意图

图 6(d)是中空 TiO<sub>2</sub> 光催化降解 RhB 的机理图，在模拟太阳光的照射下，价带上的有效电子受到光的照射后从基态变成激发态跃迁到导带，并与中空 TiO<sub>2</sub> 表面吸附的 O<sub>2</sub> 反应后生成超氧化物自由基(·O<sub>2</sub><sup>-</sup>)，将有机污染物 RhB 进行降解。与此同时，在价带上的 h<sup>+</sup>也可以迁移到催化剂表面与 H<sub>2</sub>O 反应生成羟基(·OH)，·O<sub>2</sub><sup>-</sup>和·OH 等活性自由基将有机污染物 RhB 进一步催化氧化成 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>，从而实现降解有机污染物 RhB 的目的。具体过程可以用以下公式表示：



## 4. 结论

本文借助葡萄糖水热缩合制备碳球模板，通过表面吸附和煅烧工艺，合成了中空 TiO<sub>2</sub> 纳米结构催化剂。利用 SEM、TEM、XRD、EIS 等多种表征方法对样品的形貌、结构、光吸收性能、电化学性能等进行了分析。并通过分析样品对 RhB 的降解速率来判断样品的光催化性能优劣，最后探讨了中空 TiO<sub>2</sub> 光催化剂降解有机污染物 RhB 的光催化机理。实验的主要结论如下：TiO<sub>2</sub> 中空心结构的引入增加了催化剂的捕光效率，改善了 TiO<sub>2</sub> 对太阳能利用率低的问题。在模拟太阳光照射 300 min 后，中空 TiO<sub>2</sub> 的光催化降解 RhB 的活性高达 94.4%，降解速率常数 k 为 0.0066 min<sup>-1</sup>，是普通 TiO<sub>2</sub> 的 9 倍。可见具有中空结构 TiO<sub>2</sub> 材料具有优异的光催化性能，利用中空 TiO<sub>2</sub> 光催化降解有机污染物是一种切实可行的方法。

## 基金项目

感谢山西省大学生创新创业训练计划项目(20241142)和山西省高等学校教学改革创新项目(J20231228)的基金支持。

## 参考文献

- [1] Shen, Q., Wang, F., Liao, K., Liu, Y., Mei, Z., Zhang, S., et al. (2025) Self-Powered Electroassisted Photocatalysis for Wastewater Treatment. *Nano Energy*, **133**, Article ID: 110463. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2024.110463>
- [2] Zhang, B., Sun, B., Liu, F., Gao, T. and Zhou, G. (2024) TiO<sub>2</sub>-Based S-Scheme Photocatalysts for Solar Energy Conversion and Environmental Remediation. *Science China Materials*, **67**, 424-443. <https://doi.org/10.1007/s40843-023-2754-8>
- [3] Haghghi, P. and Haghghat, F. (2024) TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalytic Oxidation Process for Indoor Air VOCs Removal: A Comprehensive Review. *Building and Environment*, **249**, Article ID: 111108. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2023.111108>
- [4] Zahmatkesh, S., Hajighaei-Keshteli, M., Bokhari, A., Sundaramurthy, S., Panneerselvam, B. and Rezakhani, Y. (2023) Wastewater Treatment with Nanomaterials for the Future: A State-Of-The-Art Review. *Environmental Research*, **216**, Article ID: 114652. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114652>
- [5] Dong, Q., Li, X., Duan, Y., Tian, Q., Liang, X., Zhu, Y., et al. (2024) Recent Advances in Core-Shell Organic Framework-Based Photocatalysts for Energy Conversion and Environmental Remediation. *Journal of Energy Chemistry*, **95**, 168-199. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.03.042>
- [6] Zhao, J., Zhang, B. and Sun, S. (2024) Yolk-Shell Nanomaterials for Advanced Oxidation Processes. *Surfaces and Interfaces*, **53**, Article ID: 105061. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.105061>
- [7] 史柯柯, 刘木子, 刘芳, 等. TiO<sub>2</sub>@V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 空心纳米球催化剂增强 MgH<sub>2</sub> 体系储氢性能[J]. 科学通报, 2024, 69(14): 1923-1933.
- [8] Ramkumar, G., Tamilselvi, M., D Sundarsingh Jebaseelan, S., Mohanavel, V., Kamyab, H., Anitha, G., et al. (2024) Enhanced Machine Learning for Nanomaterial Identification of Photo Thermal Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **52**, 696-708. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.128>

- 
- [9] 李勇, 高佳琦, 杜超, 等. Ni@C@TiO<sub>2</sub>核壳双重异质结的构筑及光热催化分解水产氢[J]. 化工学报, 2023, 74(6): 2458-2467.
  - [10] Li, Y., Shen, Q., Guan, R., Xue, J., Liu, X., Jia, H., et al. (2020) A C@TiO<sub>2</sub> Yolk-Shell Heterostructure for Synchronous Photothermal-Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Journal of Materials Chemistry C*, **8**, 1025-1040. <https://doi.org/10.1039/c9tc05504e>
  - [11] Li, Y., Xue, J., Shen, Q., Jia, S., Li, Q., Li, Y., et al. (2021) Construction of a Ternary Spatial Junction in Yolk-Shell Nanoreactor for Efficient Photo-Thermal Catalytic Hydrogen Generation. *Chemical Engineering Journal*, **423**, Article ID: 130188. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130188>
  - [12] Li, Y., Chang, H., Wang, Z., Shen, Q., Liu, X., Xue, J., et al. (2022) A 3D C@TiO<sub>2</sub> Multishell Nanoframe for Simultaneous Photothermal Catalytic Hydrogen Generation and Organic Pollutant Degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **609**, 535-546. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.052>
  - [13] Wang, W., Xu, D., Cheng, B., Yu, J. and Jiang, C. (2017) Hybrid Carbon@TiO<sub>2</sub> Hollow Spheres with Enhanced Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Activity. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 5020-5029. <https://doi.org/10.1039/c6ta11121a>
  - [14] Shen, Q., Xue, J., Li, Y., Gao, G., Li, Q., Liu, X., et al. (2021) Construction of CdSe Polymorphic Junctions with Coherent Interface for Enhanced Photoelectrocatalytic Hydrogen Generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **282**, Article ID: 119552. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119552>
  - [15] Jing, J., Yang, J., Li, W., Wu, Z. and Zhu, Y. (2021) Construction of Interfacial Electric Field via Dual-Porphyrin Heterostructure Boosting Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Advanced Materials*, **34**, Article ID: 2106807. <https://doi.org/10.1002/adma.202106807>