

TiO₂ 纳米管状结构的可控制备及形成机理研究

王洪芬, 陈禹然, 刘 肖, 雷棋强, 任春会

(中国海洋大学 材料科学与工程研究院, 山东 青岛 266100)

摘要: 利用自制的锐钛矿相 TiO₂ 纳米粉体为反应底物, 在浓碱条件下, 采用水热方法制备了长度 100~200 nm, 直径约 10 nm 的 TiO₂ 纳米管。通过研究碱种类及浓度、水热反应温度、反应时间及清洗方式对产物形貌及物相组成的影响来探究其形成机理。利用 TEM 及 XRD 对不同工艺条件下获得产物的形貌及物相组成进行了分析表征。研究表明, TiO₂ 纳米管状结构在水热处理过程中可由部分片状结构自发卷曲而成, 酸处理可促进片状结构向管状结构转化。调整清洗溶液的 pH 值为 1 时, 可直接得到晶型完整的锐钛矿型 TiO₂ 纳米管。

关键词: TiO₂ 纳米管; 水热反应; 形貌控制; 物相组成; 形成机理

中图分类号: O614.411

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2014)04-0027-06

Controllable Synthesis of Nanotubular TiO₂ and Its Formation Mechanism

Wang Hongfen, Chen Yuran, Liu Xiao, Lei Qiqiang, Ren Chunhui

(Institute of Material Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China)

Abstract: Nanotubular TiO₂, with length of 100-200 nm and diameter of 10 nm, was prepared by hydrothermal processing. The reaction parameters such as alkali type and its concentration, reaction temperature and reaction time, as well as the post-treatment method were studied to investigate the formation mechanism of TiO₂ nanotubes. The morphology of nanostructures and phase composition of the products were characterized by means of transmission electronic microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) respectively. The experimental results indicate that the formation of nanotubular structures is caused by the nanosheets self-crimping in the acidification process as well as in the hydrothermal process. In addition, anatase-TiO₂ nanotubes can be obtained by adjusting pH values of washing solutions to 1.

Key words: TiO₂ nanotubes; hydrothermal method; morphology control; phase composition; formation mechanism

纳米 TiO₂ 具有化学性质稳定、催化活性高、无毒等性质, 近些年来作为优良的工业催化剂和环境污染净化剂得到广泛研究。相对于 TiO₂ 纳米颗粒而言, TiO₂ 纳米管具有独特的空心管状结构、更大的比表面积、更强的光吸收能力以及更高的电荷传输能力, 从而表现出更高的光催化效率和光电转换效率, 在组装具有光催化量子效应及光电转换效应的复合纳米材料方面展现出良好的应用前景, 引起了人们的极大关注^[1-3]。

TiO₂ 纳米管的制备方法主要有模板合成法^[4-5]、阳极氧化法^[6-8]和水热合成法^[9-10]。相对于模板法和阳极氧化法, 水热法具有设备要求低、操作简单等优点, 在大批量生产 TiO₂ 纳米管方面具有明显优势, 因此, 研究利用水热方法合成 TiO₂ 纳米管的报道较多。然而, 在 TiO₂ 纳米管形成机制方面, 管状结构的形成过程及纳米管的物相组成仍存在争议^[11-12]。例如, Wang 等^[13]认为纳米管是在酸处理过程中形成的, 通过对金红石型 TiO₂ 纳米颗粒作水热处理后研究发现, 水热产物为 H₂Ti₃O₇ (Na₂Ti₃O₇) 和 Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ 的

收稿日期: 2014-01-09

基金项目: 山东省中青年科学家科研奖励基金项目(BS2013CL014); 中国海洋大学国家大学生创新训练项目(201310423087)

作者简介: 王洪芬(1975—), 女, 山东无棣人, 博士, 主要从事海洋防腐防污材料的研究. E-mail: wanghongfen11@163.com

混合物,将水热产物经酸洗后才得到 TiO_2 纳米管。Chen 等^[14]认为纳米管是在水热过程由 NaHTiO_3 纳米片卷曲而成,在酸洗过程中 H^+ 将 NaHTiO_3 纳米管中的 Na^+ 置换出来生成 H_2TiO_3 ,经煅烧处理后得到锐钛矿型 TiO_2 纳米管。Xu^[15]等认为在水热过程即可生成 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米管,随后在酸处理过程中 $\text{Ti}-\text{OH}$ 和 $\text{HO}-\text{Ti}$ 通过 H^+ 的催化脱氢作用发生原子重排,从而生成锐钛矿型 TiO_2 纳米管。由此可见,关于水热合成方法中 TiO_2 纳米管的形成机理存在较大分歧。深入研究并明确 TiO_2 纳米管的形成机理对于可控制备 TiO_2 纳米管来说十分必要。本研究以锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒为反应底物,采用水热方法制备了相同晶型的 TiO_2 纳米管。通过研究水热过程中碱种类及其浓度、反应温度、反应时间等水热条件以及清洗方式对水热产物形貌及物相组成的影响,对 TiO_2 纳米管的形成机理进行探索。

1 实验

1.1 实验试剂

锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒(自制,比表面积为 $65 \text{ m}^2/\text{g}$)。氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)、无水甲醇、 0.1 mol/L 的 HCl 溶液,均为分析纯试剂。

1.2 TiO_2 纳米管制备及表征

根据文献[16]中的实验方法,以分析纯钛酸四丁酯为钛源,利用溶胶/凝胶法制备出锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒作为水热反应底物来制备 TiO_2 纳米管。

将 TiO_2 纳米颗粒加入到一定浓度的 $\text{NaOH}(\text{KOH})$ 水溶液中,充分混匀后移入高压水热釜,密封后置于恒温干燥箱中,升温至所需温度后保温一定时间,最后自然冷却至室温。对釜内白色沉淀产物分别按以下三种清洗方式进行后处理:①用去离子水直接清洗水热产物至中性后放置于恒温干燥箱内,于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干;②先在 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中浸泡 24 h (pH 值 ≈ 1),再用去离子水清洗至中性后于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干;③将水热产物用 100 mL 甲醇洗涤 3 遍后于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干。

用 HATACHI-7650 透射电子显微镜(transmission electronic microscopy, TEM),BrukeD8/ADVANCE 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对产物的形貌及物相组成进行分析。

2 结果与讨论

2.1 反应底物的物相组成

实验制得的 TiO_2 纳米颗粒的 XRD 图谱如图 1 所示。可以看出,样品的特征峰数值均与锐钛矿型 TiO_2 标准粉末衍射卡 JCPDS21-1272 相一致,图谱中峰型纯正,无任何杂质峰存在。应用 JADE 软件拟合后求得样品的平均晶粒尺寸为 20.4 nm ,表明制得的样品为高纯度的锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒。

2.2 水热条件及清洗方式对产物的影响

2.2.1 碱种类对产物形貌及物相组成的影响

将锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒分别加入到浓度为 10 mol/L 的 NaOH 与 KOH 溶液中,超声分散均匀后移入水热釜,在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下水热反应 24 h 。将水热产物采用水洗和酸洗方式进行后处理,研究不同碱环境对产物形貌及物相组成的影响。

图 2 为不同碱溶液与清洗方式制得产物的 TEM 图。可见,无论是采用水洗还是酸洗方式进行后处理,以 KOH 为水热溶剂制得的产物均为长度在 $200 \sim 600 \text{ nm}$,直径约 20 nm 的纳米纤维(图 2(a)及图 2(b))。然而,当以 NaOH 为水热溶剂时,除部分未完全反应的 TiO_2 纳米颗粒外,酸洗后产物中还存在大量长约 150 nm ,直径约 10 nm 的管状结构(图 2(c));与酸洗产物有所不同,采用水洗方式进行后处理的产物中除具有纳米管状结构外,还存在部分纳米管及纳米片的共

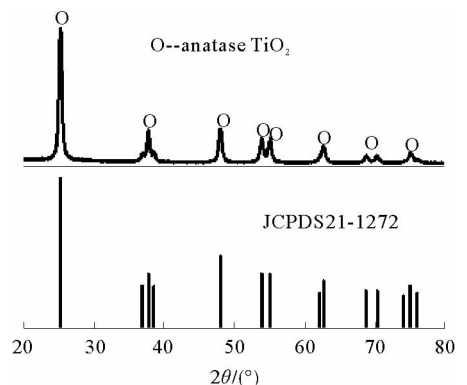
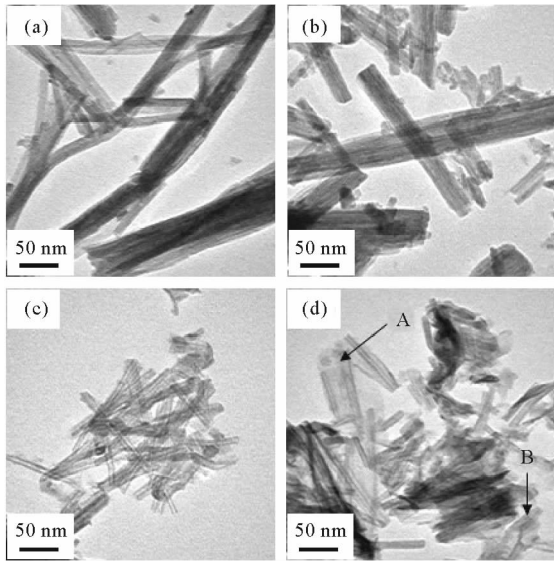


图 1 TiO_2 纳米粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of TiO_2 nanoparticles

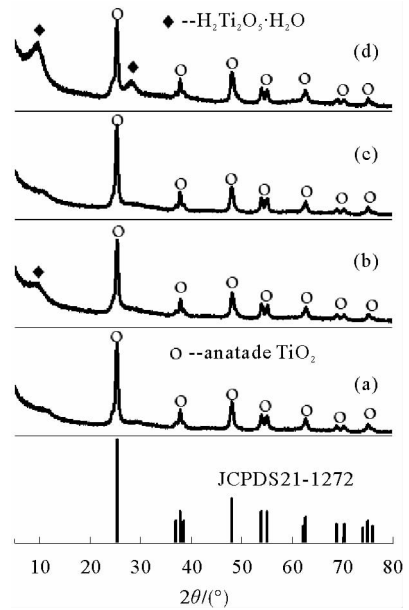
生体,见图 2(d)中 A,B 处。



(a) KOH, 酸洗; (b) KOH, 水洗; (c) NaOH, 酸洗; (d) NaOH, 水洗

图 2 不同碱种类与清洗方式制得产物的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of products prepared in different alkali solutions with different post-treatment methods



(a) KOH, 酸洗; (b) NaOH, 酸洗; (c) KOH, 水洗; (d) NaOH, 水洗

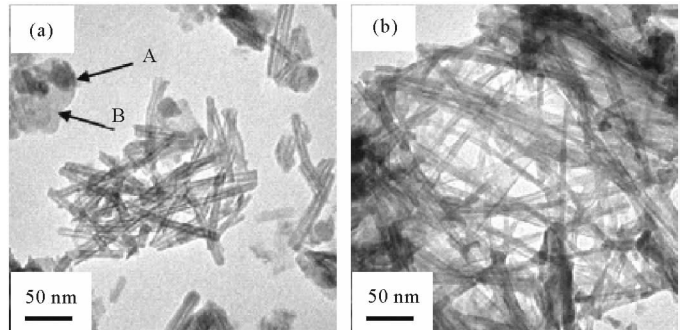
图 3 不同碱溶剂及清洗方式制得产物的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of products prepared in different alkali solutions with different post-treatment methods

图 3 为上述四种产物的 XRD 图。可以看出,以 KOH 为水热溶剂时,图 3(a)和图 3(c)谱图中出现的衍射峰均与锐钛矿型 TiO₂ (JCPDS21-1272) 的衍射峰相吻合,表明无论采用水洗还是酸洗方式来处理水热产物后均得到锐钛矿型 TiO₂。然而,当以 NaOH 作为水热溶剂时,从采用酸洗方式处理后产物的 XRD 图谱(图 3(b))中可以看出,除锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰外,在 $2\theta = 9.8^\circ$ 处还出现了 H₂Ti₂O₅ · H₂O (JCPDS47-0124) 的微弱衍射信号,表明利用酸洗方式处理后产物中除主要成分锐钛矿型 TiO₂ 外,还混有微量的 H₂Ti₂O₅ · H₂O;当用水洗方式处理水热产物后,图 3(d)中除了存在锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰外,在 $2\theta = 9.8^\circ$ 及 28° 处存在 H₂Ti₂O₅ · H₂O 的 2 个明显特征衍射峰,表明用水洗方式处理水热产物除主相锐钛矿型 TiO₂ 外,还存在少量的 H₂Ti₂O₅ · H₂O。

2.2.2 反应时间及温度对水热产物形貌的影响

根据以上实验结果,确定以 NaOH 为水热溶剂,在 120 °C 下延长水热反应时间,对水热产物进行水洗处理,研究水热反应时间对产物形貌的影响。图 4 是反应时间分别为 48,72 h 制得产物的 TEM 图。可以看出,120 °C 下反应 48 h 后,除纳米管外,产物中仍存在少量未完全反应的 TiO₂ 纳米颗粒和未卷曲完全的纳米片(图 4(a) 中 A,B 处)。当反应时间延长至 72 h 时,从图 4(b) 可以看出,纳米管长度明显增加,但管的直径大小无明显变化;另外,产



(a) 48 h; (b) 72 h

图 4 120 °C 下水热反应不同时间制得产物的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of products prepared at 120 °C for different reaction time

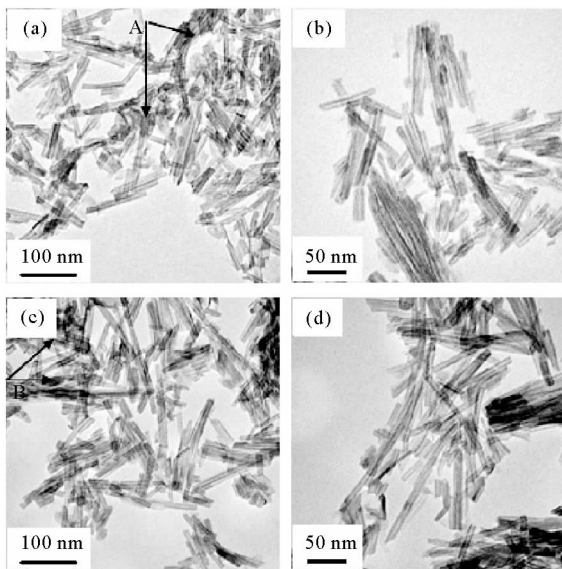
物中除长约几百 nm 的纳米管外,仍有少量未反应完全的纳米颗粒存在。结合图 2(d)的分析结果,实验证明,120 °C 下单纯地延长反应时间并不能获得形貌均一的纳米管状结构。

为进一步探索纳米管的形成过程,将反应温度提高到 150 °C 并反应不同时间,对水热产物进行水洗处理,利用 TEM 观察产物形貌的变化,见图 5。可以看出,150 °C 下反应 12 h 后几乎未见纳米颗粒存在,产物基本上由形貌发育良好的 TiO₂ 纳米管构成,管长介于 100~200 nm,直径约 10 nm;在图 5(a)中存在一些颜色较深的区域(如 A 处)。从该类区域的放大图可以发现这些物质为共生在一起的纳米管及纳米片(图 5(b))。当水热反应时间延长到 24 h 时,纳米管及纳米片的共生体数量明显减少,纳米管长明显增加,管状形貌更加均匀,从图 5(d)中可以明显地看出其为管端开口、直径约 10 nm 的中空管状结构。

2.2.3 碱浓度对水热产物形貌影响

为进一步研究水热过程中碱浓度对管状形貌的影响,将 NaOH 浓度减小至 8 mol/L,在 150 °C 下反应不同时间,对水热产物进行酸洗处理,利用 TEM 观察产物形貌的变化,见图 6。

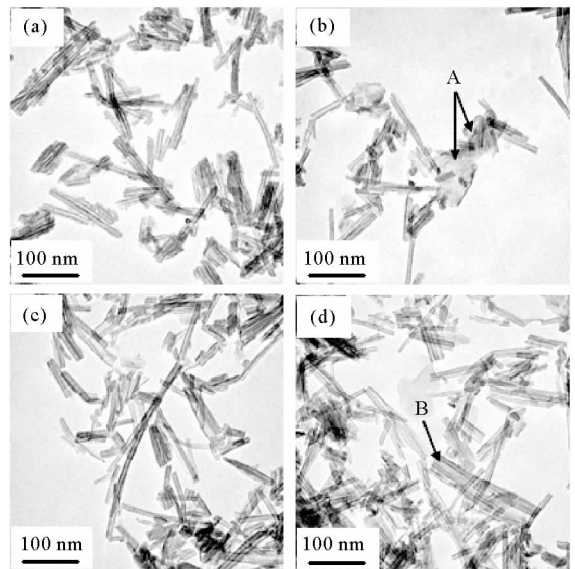
可以看出,在 8 mol/L 的 NaOH 溶液中反应 24 h 后,产物中出现了长度在 100 nm 左右、外径约 10 nm 的纳米管,且有相当多的纳米管与片状结构共生在一起(图 6(b)A 处);延长反应时间到 48 h,纳米管数量及长度显著增加,且管状轮廓更为清晰;当反应继续进行至 72 h 后,产物中除主要组成物质纳米管外,仍有少部分的纳米片及内层已卷曲成管,外层仍保持片状结构的纳米管及纳米片的共生体出现(图 6(d)B 处)。将该结果与 NaOH 浓度为 10 mol/L 时的实验结果对比分析后认为,这可能是由于 NaOH 溶液浓度过低,水热体系提供的反应驱动力不足以减弱纳米片层间作用力,因而纳米片不能完全发生分离并卷曲成管,这与文献[17]的研究结果相近。



(a)/(b) 12 h;(c)/(d) 24 h

图 5 150 °C 下水热反应不同时间制得产物的 TEM 图

Fig. 5 TEM images of products prepared at 150 °C for different reaction time



(a)/(b) 24h;(c) 48h;(d) 72h

图 6 150 °C 水热反应 24 h 制得产物的 TEM 图

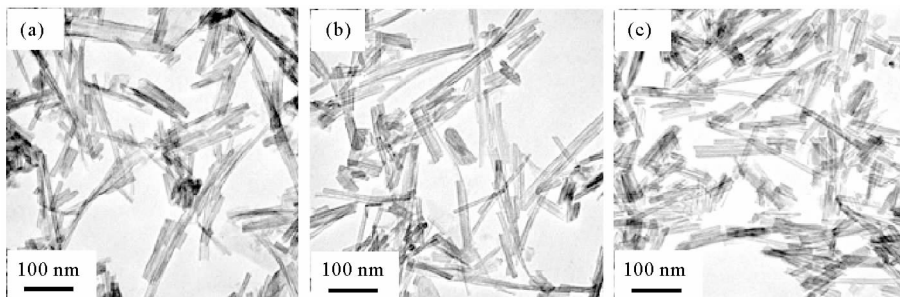
(NaOH 浓度为 8 mol/L)

Fig. 6 TEM images of products prepared at 150 °C for different reaction time(8 mol/L NaOH)

2.2.4 清洗方式对纳米管的影响

为研究清洗方式对产物形貌的影响,利用三种极性不同的清洗液对 150 °C 下反应 24 h 得到的水热产物进行后处理,利用 TEM 观察产物形貌的变化,见图 7。可以看出,经醇洗后的产物中除纳米管外,还存在大量部分内层已卷曲成管、外层仍保持片状结构的纳米管及纳米片的共生体。当水热产物经水洗后,对比图 7(a)和图 7(b)后可以发现,产物中纳米管及纳米片的共生体数量明显减少,而纳米管的数量明显增加。而

当水热产物经酸洗后,产物表现为长度在 100~200 nm,直径约 10 nm 的纳米管状结构,且管形分布均匀,管与管间边界清晰。



(a) 醇洗;(b) 水洗;(c) 酸洗

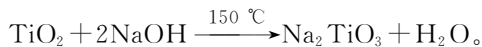
图 7 不同清洗方式制得产物的 TEM 图

Fig. 7 TEM images of products prepared with different post-treatment methods

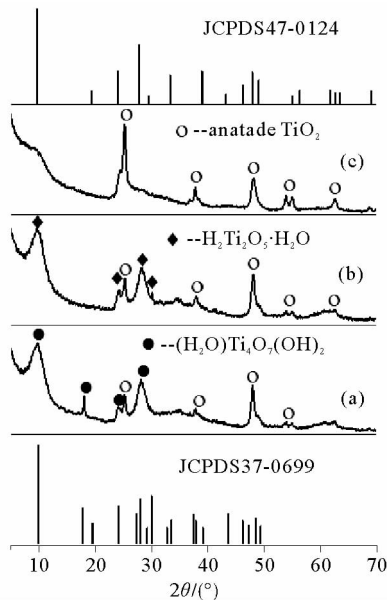
为研究清洗方式对产物物相组成的影响,对上述三种不同清洗方式得到的产物做 XRD 分析,见图 8。可以看出,水热产物经极性较小的甲醇清洗后,其 XRD 图谱中除有锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰出现外,还存在 (H₂O)Ti₄O₇(OH)₂ (JCPDS38-0699) 的衍射峰(图 8(a))。与之相对应,在水洗产物的 XRD 图谱中,(H₂O)Ti₄O₇(OH)₂ (JCPDS38-0699) 的衍射峰消失,取而代之的是 H₂Ti₂O₅·H₂O (JCPDS47-0124) 的衍射峰,见图 8(b)。而当水热产物经酸洗后,其 XRD 图谱中 H₂Ti₂O₅·H₂O 的衍射峰几乎完全消失,图谱中的衍射峰均与锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰相对应,这与文献[18]中所提到的清洗液的 pH 值可影响产物的晶体结构、调节清洗液的 pH 值至 2~3 时可得到锐钛矿型 TiO₂ 的结论一致。另外,结合图 7 的形貌观察结果分析认为,醇洗和水洗产物中的片状结构的物相组成可能为 (H₂O)Ti₄O₇(OH)₂ 或 H₂Ti₂O₅·H₂O,而管状结构的物相组成为锐钛矿型 TiO₂^[19]。

2.3 TiO₂ 纳米管形成机理

综上所述,通过系统地研究水热过程中碱种类、反应时间、反应温度等水热条件及清洗方式对水热产物形貌及物相结构的影响,初步确定在本实验条件下的水热处理过程中可同时得到 TiO₂ 纳米管及钛酸纳米片,在随后的酸处理过程中,钛酸纳米片脱水卷曲成 TiO₂ 纳米管。其形成机理很可能为:在高温水热条件下,TiO₂ 纳米颗粒首先与高浓度的 NaOH 溶液反应生成中间产物 Na₂TiO₃,



其中,Na₂TiO₃ 为层片状结构,层内由远程无序的 Ti—O 四面体组成,Na⁺ 处于层与层间以平衡电荷。在层间 Na⁺ 的键合约束作用下,Na₂TiO₃ 层状结构稳定。随着水热反应的进行,Na⁺ 在高温高压的水热条件下发生了水化作用,导致层间 Na⁺ 与 Ti—O 四面体层的键合作用力减小;随着水热反应的继续进行,水化的 Na⁺ 与 H₃O⁺ 发生离子交换,从层间脱出,H₃O⁺ 取代并占据 Na⁺ 的位置形成对 Ti—O 四面体层的相对较弱的约束作用,从而降低了片状结构向管状转化的活化能。在反应驱动力作用下,部分 Ti—O 四面体片与母体层分离并卷曲成为热力学更为稳定的管状结构;剩余的钛酸纳米片在



(a) 醇洗;(b) 水洗;(c) 酸洗

图 8 不同清洗方式制得产物的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of products prepared with different post-treatment methods

随后的酸处理过程中,受到 H^+ 的催化作用,片状结构向管状转化的活化能进一步降低,使得 Ti—O 四面体片完全与母体层分离并卷曲成管状结构。

3 结论

采用碱水热合成方法成功制备出了 TiO_2 纳米管。通过研究水热过程中碱种类及浓度、反应温度和反应时间及清洗方式对水热产物形貌及物相组成的影响,明确了 TiO_2 纳米管状结构的形成过程,即在水热处理过程中部分片状结构的钛酸脱水而发生原子重排并自发卷曲成 TiO_2 纳米管,在随后的酸洗过程中 H^+ 可通过催化脱氢作用促进剩余的钛酸纳米片向纳米管的转化。同时,调整清洗液的 pH 值为 1 时,可不经煅烧处理即获得结晶相对完整的锐钛矿型 TiO_2 纳米管。

参考文献:

- [1] Cerro-Lopez M, Meas-Vong Y, Mendez-Rojas M A, et al. Formation and growth of PbO_2 inside TiO_2 nanotubes for environmental applications[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 144: 174-181.
- [2] Khan M A, Yang O B. Optimization of silica content in initial sol-gel grain particles for the low temperature hydrothermal synthesis of titania nanotubes[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(4): 1767-1774.
- [3] 魏志顺, 刘颖, 王辉, 等. 高长径比 TiO_2 纳米管的制备及表征[J]. 化工新型材料, 2010, 38(1): 44-46.
Wei Zhishun, Liu Ying, Wang Hui, et al. Synthesis and characterization of high-aspect-ratio titania nanotubes [J]. New Chemical Materials, 2010, 38(1): 44-46.
- [4] 赵谦, 彭锡江, 唐雅静, 等. 基于 PVP 模板剂水热法制备 TiO_2 纳米管[J]. 中北大学学报: 自然科学版, 2009, 30(1): 59-62.
Zhao Qian, Peng Xijiang, Tang Yajing, et al. Preparation of TiO_2 nanotubes using PVP as template by hydrothermal method [J]. Journal of North University of China: Natural Science Edition, 2009, 30(1): 59-62.
- [5] 朱斌, 戴遐明, 李庆丰, 等. 模板法合成 TiO_2 纳米阵列及其微观结构表征[J]. 过程工程学报, 2007, 7(1): 160-163.
Zhu Bin, Dai Xiaming, Li Qingfeng, et al. Template-based synthesis and micro-structure characterization of TiO_2 nano-array [J]. The Chinese Journal of Processing Engineering, 2007, 7(1): 160-163.
- [6] Kuo Y Y, Li T H, Yao J N, et al. Hydrothermal crystallization and modification of surface hydroxyl groups of anodized TiO_2 nanotube-arrays for more efficient photoenergy conversion[J]. Electrochimica Acta, 2012, 78: 236-243.
- [7] Isimjan T T, Rohani S, Ray A K. Photoelectrochemical water splitting for hydrogen generation on highly ordered TiO_2 nanotubes fabricated by using Ti as cathode[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 103-108.
- [8] 刘海洋, 刘国光, 侯泽华, 等. 电化学方法制备掺杂二氧化钛纳米管阵列[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(4): 723-727.
Liu Haijin, Liu Guoguang, Hou Zehua, et al. Preparation of doped titania nanotube arrays by an electrochemical method[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(4): 723-727.
- [9] Lee D S, Lee S Y, Rhee K Y, et al. Effect of hydrothermal temperature on photocatalytic properties of TiO_2 nanotubes[J]. Current Applied Physics, 2014(14): 415-420.
- [10] Aphairai D, Wirunmongkol T, Niyomwas S, et al. Synthesis of anatase TiO_2 nanotubes derived from a natural leucosene mineral by the hydrothermal method[J]. Ceramics International, 2014, 40(7): 9241-9247.
- [11] Liu N, Chen X Y, Zhang J L, et al. A review on TiO_2 -based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications[J]. Catalysis Today, 2014, 225: 34-51.
- [12] 董玉彩, 周子瑜, 张艳峰, 等. 水热法合成 TiO_2 纳米管及形成机理的研究进展[J]. 河北师范大学学报: 自然科学版, 2012, 36(6): 613-616.
Dong Yucai, Zhou Ziyu, Zhang Yanfeng, et al. Progress of the preparation and the formation mechanism of TiO_2 nanotubes by hydrothermal method[J]. Journal of Hebei Normal University: Natural Science Edition, 2012, 36(6): 613-616.
- [13] Wang Y L, Tan S, Wang J, et al. The gas sensing properties of TiO_2 nanotubes synthesized by hydrothermal method[J]. Chinese Chemical Letters, 2011, 22: 603-606.
- [14] Chen J Y, Wang H J, Wei X Z, et al. Characterization, properties and catalytic application of TiO_2 nanotubes prepared by ultrasonic-assisted sol-hydrothermal method[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47: 3747-3755.