文章编号: 1000-324X(2012)01-0045-04 **DOI:** 10.3724/SP.J.1077.2012.00045

二氧化钛纳米棒的制备及其晶体生长机理分析

陈 超, 王智宇

(浙江大学 硅材料国家重点实验室, 材料科学与工程学系, 杭州 310027)

摘 要: 采用溶剂热法合成具有高结晶性与单分散性的 TiO_2 纳米棒. 采用 TEM、XRD、HRTEM 等对样品的微观结构进行表征, 并考察了 TiO_2 纳米棒对亚甲基蓝的光催化性能. 通过控制反应时间、反应温度, 研究纳米棒的形貌演变规律.结果表明, 可以通过“奥斯特瓦尔德熟化”和“取向接触”两种晶体生长过程制备出棒状 TiO_2 纳米晶, 降低纳米晶的表面能是晶体生长与形貌演变的主要驱动力; 高结晶性的 TiO_2 纳米棒具有高于 P25 的光催化能力.

关 键 词: TiO_2 纳米棒; 晶体生长; 光催化; 奥斯特瓦尔德熟化; 取向接触

中图分类号: O482 **文献标识码:** A

Synthesis and Crystal Growth Mechanism of Titanium Dioxide Nanorods

CHEN Chao, WANG Zhi-Yu

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Highly crystalline and monodisperse anatase TiO_2 nanorods were synthesized successfully *via* an improved solvothermal method. The shape evolution of TiO_2 nanorod was investigated by adjusting the reaction parameters, such as reaction duration and temperature. The phase structures, morphologies, and sizes of as-prepared TiO_2 nanoparticles were investigated in detail by XRD, TEM, and HRTEM. The photocatalytic properties of the product were measured by decomposition of methylene blue under full spectrum light irradiation. When Ostwald Ripening is dominant, the TiO_2 nanorods grow along the <001> crystallographic direction. When Ostwald Ripening is depressed at lower temperature, Oriented Attachment occurs. And primary nanoparticles join together by sharing a common (001) facet. The driving force of shape evolution and crystal growth of TiO_2 nanocrystals is reducing the high surface free energy. Compared with P25, the as-prepared TiO_2 nanorods exhibit a superior photocatalytic activity, which is attributed to the high crystallinity.

Key words: TiO_2 nanorod; crystal growth; photocatalyst; Ostwald ripening; oriented attachment

二氧化钛(TiO_2)纳米材料因其优良的光电性能、化学稳定性高、安全无毒、使用寿命长及折射系数高等优点, 而在染料敏化太阳能电池、光降解有机污染物、生物材料以及光敏传感器等领域展现出巨大的应用前景[1-4]. 使用液相化学法制备 TiO_2 纳米材料具有操作简单、生产成本低、易于批量大规模生产等优点. 目前已开发出水/溶剂热法[5]、超声化学法[6]、溶胶–凝胶法等合成 TiO_2 纳米材料.

控制半导体纳米晶体的形貌及尺寸可以有效地调节纳米材料的能带结构和光电性能. 比如通过改

收稿日期: 2011-04-08; **收到修改稿日期:** 2011-06-10

基金项目: 国家自然科学基金(50928201, 50972127, 51010002); 浙江省自然科学基金(Z4080021, Y4090067); 教育部博士点基金(20100101110039); 中央高校基本科研业务费专项基金
National Natural Science Foundation of China (50928201, 50972127, 51010002); Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Z4080021, Y4090067); Doctoral Fund of Ministry of Education of China (20100101110039); Fundamental Research Funds for the Central Universities

作者简介: 陈 超(1986–), 男, 硕士. E-mail: chenchaonano@zju.edu.cn

通讯作者: 王智宇, 教授. E-mail: wangzhiyu@zju.edu.cn

变 CdSe、CdTe 等纳米晶的尺寸大小可以有效地调节其能带结构以及相应的光电性能[7]. 对于 TiO_2 纳米材料的研究表明: 通过控制形貌而调整高能晶面, 如: (001)面的暴露程度可以有效地调节其光催化性能[8]及其在太阳能电池中的光电转换效率[9]. 通过控制纳米材料的微观形貌实现对材料性能的调节是目前纳米科技的一个研究热点.

针对晶体生长机理开展的研究有助于更好地理解和实现纳米晶的形貌控制. 半导体纳米晶的形成过程主要分为晶核形成和晶体生长两个过程, 对形貌的控制主要发生在晶体生长阶段[10]. 一般认为在纳米尺度下支配晶体生长过程主要有两种机制: 奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald Ripening, OR)和取向接触(Oriented Attachment, OA)[11-13]. 但是将两种机制结合起来的研究工作还比较少, 针对取向接触微观过程的研究还鲜见报道.

本工作利用锐钛矿型 TiO_2 在晶体结构上具有各向异性的特点, 分别通过 OR 和 OA 过程获得了具有高结晶性的 TiO_2 纳米棒, 该研究为进一步进行纳米晶形貌控制提供了实验积累和指导.

1 实验

1.1 实验原料

钛酸四丁酯(Tetrabutyl Titanate, TNBT)、油酸(Oleic Acid, OLA)和十二胺(Dodecylamine, DOA), 均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司.光催化所用 TiO_2 P25 由 Degussa 公司提供.

1.2 TiO_2 纳米棒的合成

将 10 mL 钛酸四丁酯与 100 mL 油酸加入锥形瓶中, 室温下剧烈磁力搅拌 1 h, 用注射器将 4 mL 十二胺注入锥形瓶(1 mL/min), 再在室温下剧烈搅拌 24 h, 保证溶液中各成分混合均匀并将配好的溶液移入高压反应釜(Berghof BHL-800)中.

实验 1(OR): 反应釜快速升温至 280℃, 保温 24 h 后停止加热, 自然冷却至室温, 得到样品 1.

实验 2(OA): 反应釜快速升温至 280℃后保温 6 h, 再将反应温度降至 200 ℃(降温速度 1℃/min), 继续保温 18 h 后停止加热, 自然冷却至室温得到样品 2.

1.3 光催化实验

取 200 mL 亚甲基蓝(MB)溶液(浓度: 20 μmol/L), 加入 40 mg 光催化剂, 于黑暗中磁力搅拌 1 h, 达到吸附–脱附平衡. 以 300 W 氙灯为光源(光谱范围: 300~1100 nm), 每隔 5 min 进行取样, 离心分离, 取上层清液, 用紫外–可见分光光度计测量 MB 溶液的吸收谱, 表征染料被光降解程度.

1.4 样品表征

TiO_2 的晶型和微观形貌分别用 Philips PW1050 型 X 射线粉末衍射仪(XRD: CuKα λ=0.15406nm), JEM-1230 型透射电子显微镜(TEM: 加速电压 80 kV)以及 Philips CM200 型高分辨透射电子显微镜(HR-TEM: 加速电压 160 kV). 紫外–可见分光光度计(Hitachi U-4100)用于测量 MB 溶液吸收谱.

2 结果与分析

2.1 奥斯特瓦尔德熟化(OR)

图 1 是在实验 1 条件下经过不同的奥斯特瓦尔德熟化时间所制备样品的 TEM 和 HRTEM 照片. TiO_2 纳米晶的形貌随反应时间的延长而发生演变. 由图 1(a)可知, 当反应时间为 6 h 时大部分 TiO_2 纳米晶为点状, 同时已经有部分纳米棒形成. 图 1(b)为相应的点状纳米晶的 HRTEM 照片, 可以看出点状纳米晶呈类椭球状.晶粒内部具有完美的晶格图案, (001)晶面对应的晶面间距为 0.48 nm, (101)晶面对应的晶面间距为 0.35 nm, <001>方向为其长轴方向.晶粒表面存在着不完整的构造, 纳米晶并不是一个完美的椭球形, 这是因为当反应时间为 12 h 时, 纳米晶的熟化过程还未完全发生, 导致晶体表面的缺陷还未及时消除.当反应时间延长至 24 h 后, 如图 1(c), 反应产物几乎全部生长成棒状 TiO_2 纳米晶, 其直径约为 5~10 nm, 长度约为 15~25 nm. 图 1(d)

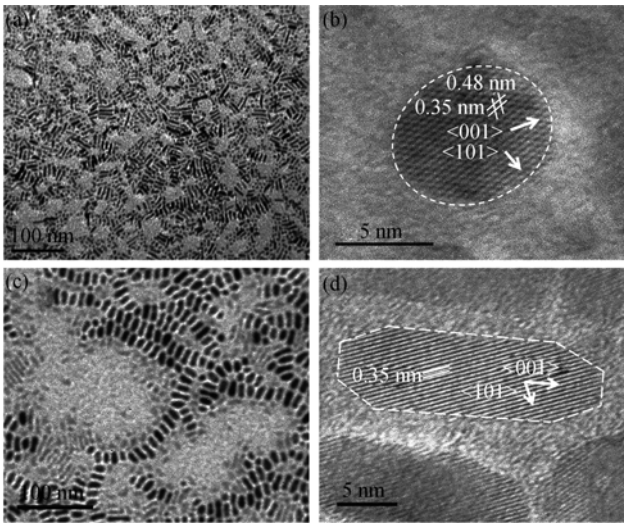


图 1 不同奥斯特瓦尔德熟化时间制备样品的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 1 TEM and HRTEM images of TiO_2 nanoparticles prepared *via* Ostwald ripening for different time

(a), (b) nanorods and quasi-ellipse shaped nanoparticles, 280 ℃, 12 h; (c), (d) nanorods, 280℃, 24 h

为相应的棒状纳米晶的 HRTEM 照片, (101)晶面对应的晶面间距为 0.35 nm, 纳米棒的长轴与<101>晶向的夹角为 68°, 与锐钛矿的<101>方向和<001>方向之间的夹角相同, 故 TiO_2 纳米棒是沿<001>方向生长.

图 2 为 280℃反应 24 h 后获得样品的 XRD 图谱. 图谱中出现的各晶面衍射峰的位置与锐钛矿型 TiO_2 的 JCPDS 标准卡片(21-1272)的衍射峰的位置完全一致, 说明获得的 TiO_2 纳米晶的晶相是单一锐钛矿型. 其中(004)晶面对应的衍射峰的相对较强, 说明在<001>方向上发生明显的取向生长, 与电镜照片反映的结果相符.

2.2　取向接触(OA)

图 3(a)是通过实验 2 制备的样品的 TEM 照片, 从图中可以看出, 形成了大量哑铃形状的纳米棒.图 3(b)为一个典型的哑铃状纳米棒的 HRTEM 照片, 二维图片上可以看出该类结构是由两个拉长的六边形对接而成的. 可以认为在晶体生长阶段两个纳米晶基元之间发生了取向接触, 进而形成哑铃状 TiO_2 纳米棒. 如图 3 所示, 与纳米棒长轴方向垂直晶面

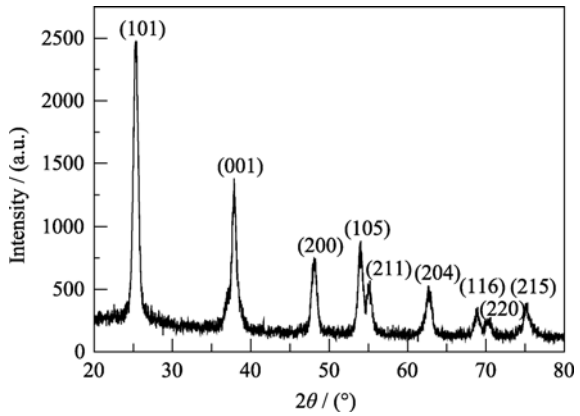


图 2　通过奥斯特瓦尔德熟化生长出的 TiO_2 纳米棒的 XRD 图谱

Fig. 2　XRD pattern of TiO_2 nanorod grown by Ostwald Ripening at 280℃ for 24 h

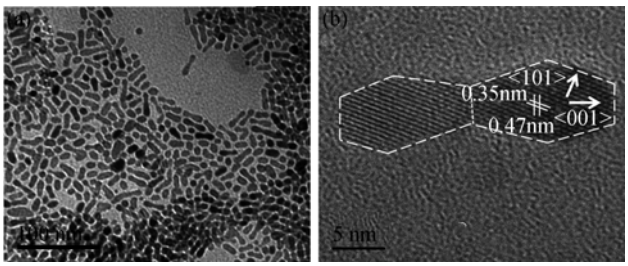


图 3　通过取向接触生长出的哑铃状 TiO_2 纳米棒的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 3　(a) TEM and (b) HRTEM images of TiO_2 dumbbell-like nanorods grown by Oriented Attachment
6 h, 280℃ + 18 h, 200℃

的间距为 0.47 nm, 对应于(001)晶面.说明与图 1 中的纳米棒一样, 哑铃状纳米棒的长轴方向也是<001>方向, 同时两个六边形的接触面为(001)晶面.

对于锐钛矿型 TiO_2 而言, {001}晶面的表面自由能为 0.9 J/m^2, 高于{101}面(0.44 J/m^2)[14]. 所以通过取向接触消灭具有较高表面能的(001)面是发生取向接触的主要驱动力.

2.3　纳米棒形成过程分析

图 4 为通过 OR 与 OA 过程形成 TiO_2 纳米棒过程示意图. 随着成核过程的结束, 在不同热力学条件下 TiO_2 纳米晶的形貌将发生不同演变过程. 在实验 1 的条件下发生奥斯特瓦尔德熟化如图 4 中 OR 过程所示, 液相中小于临界尺寸的纳米晶被大的纳米晶逐渐消耗, 最终较大的纳米晶形成具有特定规则形貌的单晶. 通过奥斯特瓦尔德熟化形成的单晶大多是规则的, 与材料本身的晶体结构有关[13]. 对于锐钛矿型 TiO_2 纳米晶, {001}晶面的晶面能高于{101}等其它晶面, 为了使形成的纳米晶具有最低的表面能, 类椭球形的纳米晶沿着[001]方向发生择优生长, 最终形成如图 1(b, d)所示的纳米棒结构. 本课题组前期研究中通过改变体系的升温速率和选择合适表面活性剂等可以有效地控制二氧化钛纳米棒的长径比[5].

在实验 2 的条件下, 如图 4 中 OA 过程所示, 纳米晶之间发生取向生长. 在晶体生长阶段的前期通过奥斯特瓦尔德熟化获得相对粗化的纳米晶, 随着原始溶液中前驱物的耗尽而无法支持纳米晶的进一步生长. 同时降低了的反应温度导致无法通过消耗小尺寸的纳米晶来支持奥斯特瓦尔德熟化的发生. 于是离散的纳米晶在表面能的驱动下, 通过(001)晶面的融合来进一步降低总的表面能, 最终形成哑铃状 TiO_2 纳米棒. 进一步优化取向接触的发生条件, 合成了由几十个基元组成的长度大于 500 nm 的链状 TiO_2 纳米结构.

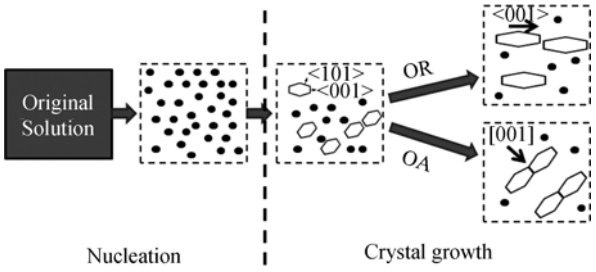


图 4　通过奥斯特瓦尔德熟化(OR)和取向接触(OA)形成 TiO_2 纳米棒示意图

Fig. 4　Formation schematic illustration of TiO_2 nanorods *via* Ostwald Ripening (OR) and Oriented Attachment (OA)

Alimohammadi 等[15]利用分子动力学计算机模拟 TiO_2 纳米晶的聚集与接触过程, 他们认为 TiO_2 纳米晶是在库伦力的作用下发生取向接触.并因为表面悬挂键的不同, (001)晶面带正电, (112)晶面带负电, 故在库伦力的作用下(001)与(112)最易发生结合. 本实验中纳米晶之间的取向接触是通过(001)晶面结合而发生的(图 3), 这与他们的理论预测不符, 因此 TiO_2 纳米晶之间取向接触的主要驱动力不是不同晶面间的库伦作用力. 在特定的热力学条件下, 液相中取向不一致的纳米晶相互靠近, 并通过旋转使晶格取向达到一致, 在表面能的驱动下相同晶面发生融合形成一个统一的单晶, 最终降低了总表面能. 由于(001)晶面拥有较高的表面自由能, 在(001)晶面之间最容易发生取向接触, 这与 Dai 等[16]的实验结果相类似.

2.4 TiO_2 纳米棒光催化性能

图 5 为 TiO_2 纳米颗粒在氙灯下光催化亚甲基蓝(MB)的实验中 MB 浓度随时间变化曲线. 该曲线表明, 随着反应的进行, MB 不断被降解. 以 $\ln(C_t/C_0)$ 对时间作图, 回归得到三条直线, 线性较好, 说明该光催化反应符合一级动力学模型. 光催化能力大小为: 样品 2>样品 1>P25. TiO_2 纳米晶的光催化能力与晶型和表面悬挂键有关[17], 样品 1 与样品 2 优良的催化能力可以归因为其高结晶性. 而样品 2 的光催化性能优于样品 1 与其表面的吸附能力和不同晶面的暴露程度有关. 这些具有较高光电性能的 TiO_2 纳米棒将在光伏器件上有良好的应用前景.

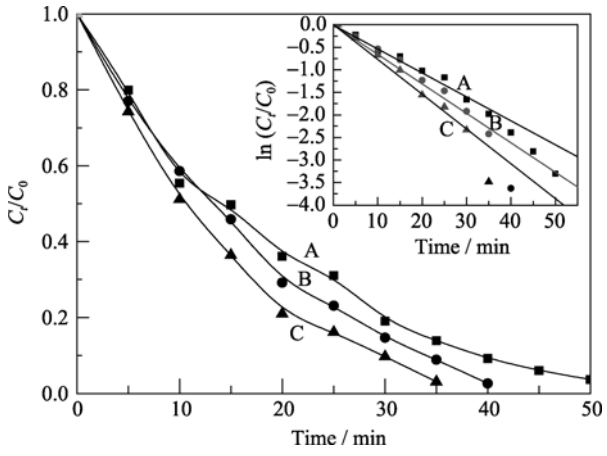


图 5 TiO_2 纳米棒和 P25 光催化性能比较

Fig. 5 Catalytic properties of TiO_2 nanorods and P25

A: P25; B: Sample 1 nanorods; C: Sample 2 dumbbell-like nanorods

3 结论

1)在不同的热力学条件下, 利用锐钛矿型 TiO_2 的各向异性, 通过奥斯特瓦尔德熟化和取向接触两种晶体生长过程获得 TiO_2 纳米棒.

2)降低纳米晶的表面能是发生奥斯特瓦尔德熟化和取向接触的主要驱动力. TiO_2 纳米棒沿着[001]方向生长. TiO_2 纳米晶之间的取向接触主要发生在[001]方向, 通过(001)晶面的融合获得单晶结构的纳米晶.

3)高结晶性的 TiO_2 纳米棒表现出优于 P25 的光催化性能.

参考文献:

[1] O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature,* 1991, **353(24):** 737–739.

[2] Chen X B, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.,* 2007, **107(7):** 2891–2959.

[3] Li Y M, Somorjai G A. Nanoscale advances in catalysis and energy applicatiions. *Nano Lett.,* 2010, **10(7):** 2289–2295.

[4] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature,* 1972, **238(5358):** 37–38.

[5] LIU Bo, KONG Wei, YE Bo, *et al.* Effect of heating rate on the morphology of nano titanium dioxide. *Journal of Inorganic Materials,* 2010, **25(9):** 906–910.

[6] Yu J C, Yu, J, Ho W K, *et al*. Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO_2 particles *via* ultrasonic irradiation. *Chem. Commun.,* 2001: 1942–1943.

[7] Talapin D V, Rogach A L, Shevchenko E V, *et al*. Dynamic distribution of growth rates within the ensembles of colloidal Ⅱ-Ⅵ and Ⅲ-Ⅴ semiconductor nanocrystals as a factor governing their photoluminescence efficiency. *J. Am. Chem. Soc.,* 2002, **124(20):** 5782–5790.

[8] Liu M, Piao L Y, Zhao L, *et al*. Anatase TiO_2 single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis. *Chem. Commun.,* 2010, **46(10):** 1664–1666.

[9] Yu J G, Fan J J, Lv K. Anatase TiO_2 nanosheets with exposed (001) facets: improved photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale,* 2010, **2(10):** 2144–2149.

[10] Dinh C T, Nguyen T D, Kleitz F, *et al*. Shape-controlled synthesis of highly crystalline titania nanocrystals. *ACS Nano,* 2009, **3(11)**: 3737–3743.

[11] Seyed-Razavi A, Snook I K, Barnard A S. Origin of nanomorpholoty: does a complete theory of nanoparticle evolutiion exist? *J. Mater. Chem.,* 2010, **20(3):** 416–421.

[12] Kang L T, Fu H B, Cao X Q, *et al*. Controlled morphogenesis of organic polyhedral nanocrystals from cubes, cubooctahedrons, to octahedrons by manipulating the growth kinetics. *J. Am. Chem. Soc.,* 2011, **133(6):** 1895–1901.

[13] Oskam G, Hu Z, Penn R L, *et al*. Coarsening of metal ozide nanoparticles. *Phys. Rev. E,* 2002, **66(1):** 011403–1–4.

[14] Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.,* 2002, **48(5-8):** 53-229.

[15] Alimohammadi M, Fichthorn K A. Molecular dynamics simulation of the aggregation of titanium dioxide nanocrystals: preferential alignment. *Nano Lett.,* 2009, **9(12):** 4198–4203.

[16] Dai Y, Cobley C M, Zeng J, *et al*. Synthesis of anatase TiO_2 nanocrystals with exposed {001} facets. *Nano Lett.,* 2009, **9(6):** 2455–2459.

[17] Li J, Yu Y, Chen Q, *et al*. Controllable synthesis of TiO_2 single crystals with tunable shapes using ammonium-exchanged titanate nanowires as precursors. *Cryst. Growth Des.,* 2010, **10(5):** 2111–2115.