

TiO₂ 纳米棒复合材料的制备及生长过程研究

严雯静¹, 宣绍峰^{1,2}, 吴秋芳^{1,2}

(1. 华东理工大学 超细粉末国家工程研究中心, 上海 200237)

(2. 上海华明高技术(集团)有限公司, 上海 200231)

摘要: 采用乙醇/水混合溶剂热法, 制备以粉煤灰空心微球为基底的 TiO₂ 纳米棒复合材料, 研究了不同制备条件下纳米棒的形貌特点, 分析其生长过程。结果表明: TiO₂ 纳米棒为金红石相, 其形貌和尺寸与乙醇溶剂、钛源浓度、反应时间密切相关, 适量的乙醇溶剂, 使纳米棒结晶效果变好, 四方棒状形貌明显, 随着钛源浓度和反应时间的增加, TiO₂ 纳米棒尺寸增大; TiO₂ 纳米棒复合材料对罗丹明 B 具有较好的光催化降解效果。

关键词: 二氧化钛; 纳米棒; 粉煤灰空心微球; 乙醇/水混合溶剂热法

中图分类号: O614.41⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)11-2882-05

近年来, 制备结构特殊的二氧化钛纳微米材料备受关注, 如纳米微球、纳米棒、纳米纤维、纳米管、纳米片、互联结构等。一维纳米 TiO₂ 材料(包括纳米棒、纳米线、纳米纤维、纳米管、纳米带等)具有长径比大的特点, 可以提高界面电子的定向转移效率, 降低电子-空穴对的复合几率, 进而有利于提高光催化效率^[1]。

在研究一维纳米 TiO₂ 材料制备的发展历程中, 水热合成法因设备简单、能耗低、形貌可控等优势显示出巨大潜力。目前已有许多关于水热法制备有序 TiO₂ 纳米棒阵列的报道, 以 FTO 导电玻璃为基底材料居多^[2-8], 此外还有载玻片^[5,9,10]、ITO 导电玻璃^[5]、单晶硅^[5]、钛片^[11-13]等片状基底材料。也有研究者将水热法与微波加热法结合, 在柔性纤维表面合成了 TiO₂ 纳米棒^[14]。何溥等^[15]采用经溶胶-凝胶法预处理过的空心微球为基底, 水热法制备出 TiO₂ 纳米棒, 他们认为, 由于空心微球表面为无定形结构, TiO₂ 纳米棒难以在其表面生长, 而是趋向于在溶液中均相生长。本研究直接采用粉煤灰空心微球为基底, 通过乙醇/水混合溶剂热法制备出 TiO₂ 纳米棒复合材料, 并研究溶剂比例、钛源浓度和反应时间等反应条件对 TiO₂ 纳米棒形貌的影响, 探究粉煤灰空心微球表面 TiO₂ 纳米棒的生长过程。

1 实验

钛酸四丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti), 浓盐酸(HCl, 36%~38%), 乙醇(C₂H₆O), 丙酮(C₃H₆O), 罗丹明 B(C₂₈H₃₁ClN₂O₃), 去离子水, 粉煤灰空心微球(直径 30~60 μm), 100 mL 高压釜。

室温下向 100 mL 高压釜内杯中依次加入乙醇(*a* mL)、钛酸四丁酯(3.0 mL)、浓盐酸(30 mL)和去离子水(*b* mL), 其中 *a*+*b*=30, 充分搅拌均匀; 再加入经预清洗处理的粉煤灰空心微球, 搅拌分散均匀后将高压釜拧紧, 在 180 °C 恒定温度下反应 8 h; 自然冷却后, 经抽滤、乙醇洗涤、去离子水洗涤、室温下干燥, 得到粉煤灰空心微球表面生长 TiO₂ 纳米棒的 TiO₂ 纳米棒复合材料。改变乙醇与水的体积比(*a*:*b*=1:5, 1:1, 5:1), 分别制备 TiO₂ 纳米棒复合材料 TN₁, TN₂, TN₃。

称量粉煤灰空心微球质量(*W*₀/g)和制备所得复合材料质量(*W*/g), 计算 TiO₂ 纳米棒生长率(TN)为:

$$TN = \frac{W - W_0}{W} \times 100\% \quad (1)$$

相对比表面积(*R*_{SSA})为:

$$R_{SSA} = SSA / TN \quad (2)$$

采用转靶 X 射线多晶衍射仪(XRD, Rigaku D/max 2550PC)分析材料晶相结构, 并根据 Scherrer 公式计算晶粒粒径, Cu Kα (λ=0.154 056 nm)射线, 加速电压为 40 kV, 电流为 20 mA, 扫描范围为 10°~80°; 采用场发射扫描电镜(FE-SEM, Hitachi S-4800)观察材料的表面形貌; 全自动比表面积分析仪(TriStar 3000, 美国麦克仪器公司)测试材料比表面积; 用可见分光光度计(723C, 上海欣茂仪器有限公司)于 λ=552 nm 处测得样液吸光度。

光催化反应在自制的间歇式反应装置中进行, 反应器由冷却夹套玻璃反应器皿和带石英套管的紫外灯(6 W, 主波长 254 nm)组成, 反应温度保持在室温,

收稿日期: 2014-11-20

作者简介: 严雯静, 女, 1988 年生, 硕士, 华东理工大学化工学院, 上海 200237, E-mail: jwywj@yeah.net

紫外灯插入反应溶液中, 加入 500 mL 浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B(RhB)溶液和 1 g 光催化复合材料, 无光照条件下磁力搅拌 30 min, 使之达到固-液吸附平衡后进行初次取样, 然后在紫外光照下反应, 定时取样进行分析, 直至反应结束, 每次取样后立即离心分离, 取清液用可见分光光度计在 $\lambda = 552 \text{ nm}$ 处测得吸光度。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米棒复合材料的表征

图 1 中曲线 1、2、3、4 分别是微球基底(MS)和 TN₁, TN₂, TN₃ 的 XRD 图谱。谱线 1 的衍射峰与 JCPDS No.15-0776 标准衍射峰相吻合, 并且在 $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 范围内有 1 个馒头峰, 说明粉煤灰空心微球表面存在莫来石晶相和玻璃态非晶相 2 种结构; 与谱线 1 相比, 谱线 2、3、4 均在 $2\theta=27.45^\circ$ 、 36.09° 、 41.23° 和 54.32° 等处出现金红石相 TiO₂ 的晶面衍射峰(JCPDS No.21-1276)。由此证明, 通过乙醇/水混合溶剂热法在粉煤灰空心微球表面得到单纯的金红石相 TiO₂。同时, 根据 Scherrer 公式和(110)晶面衍射峰的半高宽度, 计算 TN₁, TN₂, TN₃ 的晶粒大小分别为 37.1, 25.6 和 18.7 nm, 说明晶核粒径随乙醇溶剂比例升高而减小。比较谱线 2、3、4 可以发现, TN₂ 的金红石相衍射峰相较 TN₁ 显著增强, 且峰形尖锐, TN₃ 的强度最大, 但峰形略有宽化, 可能是由于 TiO₂ 晶粒尺寸减小所致。由此可以说明, 乙醇溶剂促进了金红石相的形成, 改善了结晶效果。

图 2 分别是 TiO₂ 纳米棒复合材料 TN₁, TN₂, TN₃ 的 FE-SEM 照片。由图 2 可以看出, TN₁ 表面为 TiO₂ 团聚结构, 棒状结构不明显, 生长密集(如图 2a、2b); TN₂ 表面 TiO₂ 纳米棒截面为四方形, 周长为 100~400 nm, 纳米棒长度为 0.5~1 μm ; 相邻纳米棒底部相连,

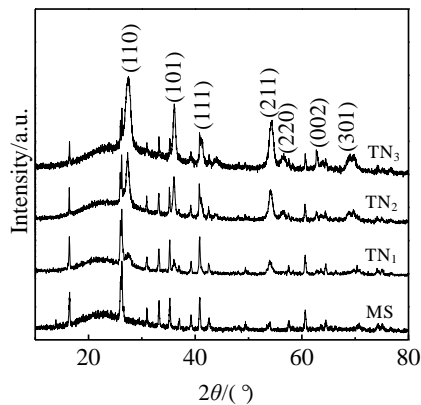


图 1 TiO₂ 纳米棒复合材料和微球基底的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of TiO₂ nanorod composites and microspheres substrates

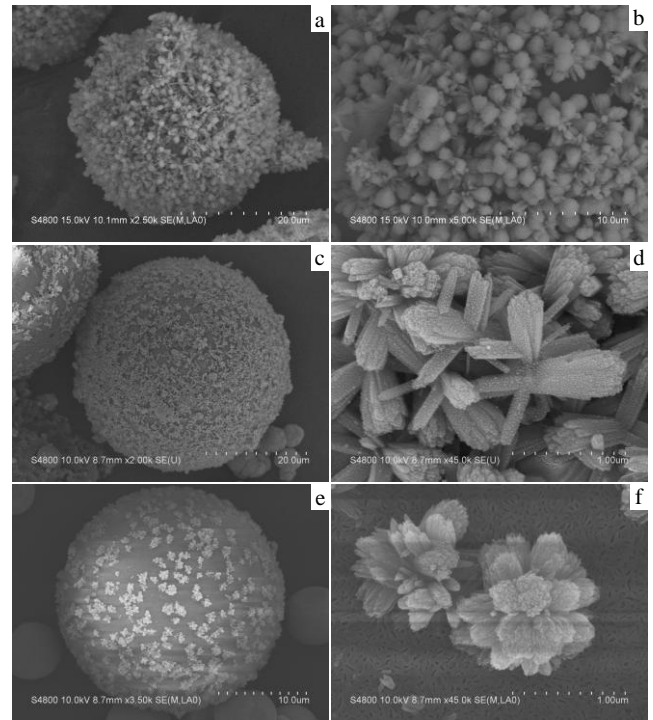


图 2 TiO₂ 纳米棒复合材料的 FE-SEM 照片
Fig.2 FE-SEM images of TiO₂ nanorod composites:
(a, b) TN₁; (c, d) TN₂; (e, f) TN₃

上端放射生长, 形状似锥形花束, 花束结构在微球表面上沿不同方向生长; 此外, 还可观察到纳米棒顶端表面不平整, 有微小台阶, 此形貌特征符合水热法制备纳米棒的典型特征, 即侧面光滑, 顶部不平整的矩形柱状结构^[4](如图 2c、2d); TN₃ 表面纳米棒密度显著减小, 纳米棒变短, 粒径减小, 纳米棒在单个活性位点密集生长, 棒之间的分裂距离小, 呈花状(如图 2e、2f)。由此证明, 乙醇溶剂对微球表面 TiO₂ 纳米棒的成核及生长有很大影响, 一方面减小了晶核粒径; 另一方面, 过多的乙醇溶剂抑制了 TiO₂ 纳米晶核的生成以及纳米棒的生长。

表 1 列出了各 TiO₂ 纳米棒复合材料比表面积、纳米棒含量及其相对纳米棒含量的比表面积。由表可见, 随着乙醇含量的增加, 复合材料表面的 TiO₂ 纳米棒含量减少, TN₂ 的比表面积和相对纳米棒含量的比表面积最大, 虽然 TN₃ 纳米棒的粒径最小, 但由于纳米棒

表 1 TiO₂ 纳米棒复合材料的比表面积

Table 1 Special surface area (SSA) of TiO₂ nanorod composites

	C ₂ H ₅ OH/H ₂ O	SSA/m ² g ⁻¹	TN/%	R _{SSA} /m ² g ⁻¹
TN ₁	1:5	13.39	20.5	65.32
TN ₂	1:1	20.93	16.9	123.85
TN ₃	5:1	9.69	10.4	93.17

之间紧密生长，使其比表面积有所减小。由此进一步证明，乙醇溶剂抑制了 TiO₂ 的结晶生长。

2.2 钛源浓度的影响

图 3 是不同钛酸四丁酯加入量下(a:b=1:1), 180 °C 反应 4 h 时 TiO₂ 纳米棒复合材料的 FE-SEM 照片。从图 3 可以看出，钛源浓度较低时，微球表面的生长位点少，部分位点上出现紧贴微球表面生长的单根纳米棒；随着钛源浓度增加，微球表面纳米棒密度增大，其直径和长度也有所增加，花状结构长大，当钛源浓度继续增加时，微球表面纳米棒均朝着液相生长，分布均匀密集，其直径和长度增加显著。因此，钛源浓度是影响微球表面成核密度和纳米棒生长的重要因素。

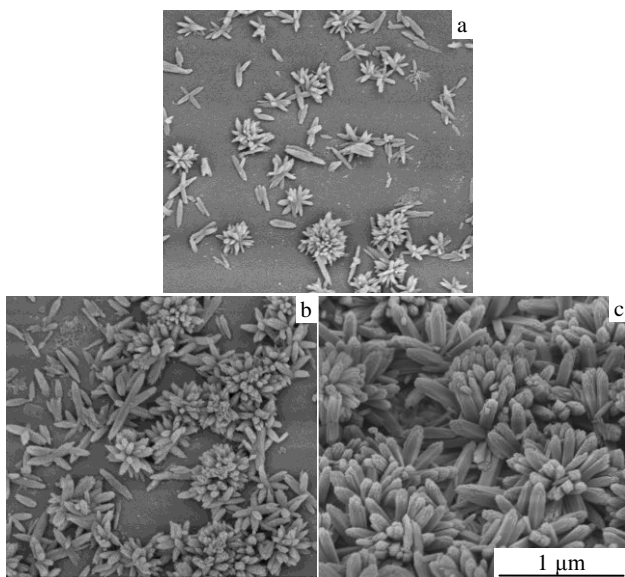


图 3 不同钛酸四丁酯加入量时 TiO₂ 纳米棒复合材料的 FE-SEM 照片

Fig.3 FE-SEM images of TiO₂ nanorod composites with different volumes of TBOT: (a) 0.75 mL, (b) 1.5 mL, and (c) 3.0 mL

2.3 反应时间的影响

图 4 是 180 °C 反应不同时间 TiO₂ 纳米棒复合材料的 FE-SEM 照片。反应初期，生长基元在微球表面的活性位点迅速结晶成核，TiO₂ 纳米粒子聚集生长形成如图 4a 的鳞片状结构；生长基元继续在晶核表面结晶生长，纳米粒子垂直于基底表面上生长，顶部出现分裂，但四方棒状结构尚不明显，如图 4b；反应进行 4 h 后，纳米棒直径和长度都显著增加，长成明显的正方形纳米棒，并向四周分裂生长呈花状，如图 4c；随反应时间继续延长，纳米棒逐渐合并伸长，数量明显减少，如图 4d。陈志武等^[16]认为，TiO₂ 纳米棒的生长过程主要以溶解-再结晶为生长机制，故可以推断，在

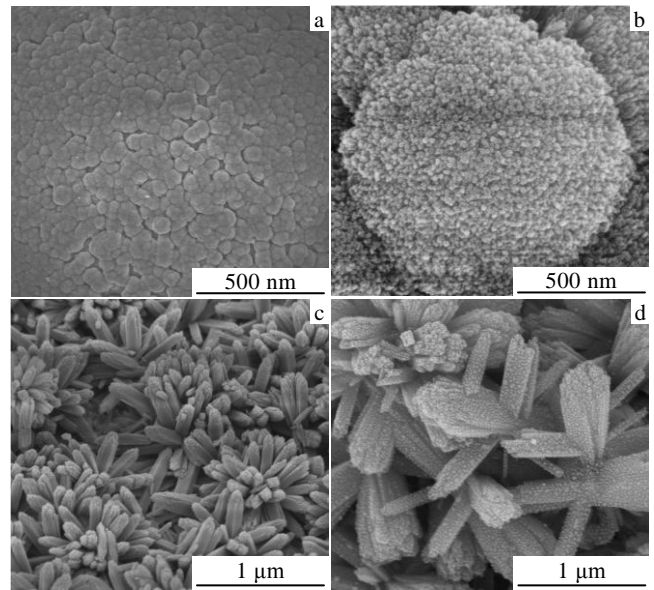


图 4 不同反应时间 TiO₂ 纳米棒复合材料的 FE-SEM 照片

Fig.4 FE-SEM images of TiO₂ nanorod composites for different time: (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 4 h, and (d) 8 h

生长位点附近存在结晶-溶解的动态平衡，所以随着反应时间的延长，生长基元逐渐生成，并在生长晶面表面聚合结晶，进而导致纳米棒尺寸增大，部分纳米棒合并成簇。

2.4 TiO₂ 纳米棒的生长过程

基于以上研究分析推断，粉煤灰空心微球表面 TiO₂ 纳米棒的生长过程包括以下 3 步骤：

(1) 形成复杂钛化合物：钛酸四丁酯在乙醇和强酸中溶解形成复杂的 [TiCl_m(OC₂H₅)_{6-m}]²⁻ 单聚体，可能存在部分与水分子相遇得到 [Ti(OH)_nCl_m(OC₂H₅)_{6-m-n}]²⁻。

(2) 微球表面成核：在温度和压力的作用下，上述复杂钛化合物逐渐水解、聚合，最终形成 [TiO₆] 八面体结构，即 TiO₂ 晶体的生长基元，当生长基元 [TiO₆] 逐渐聚合长大，且优先在微球表面的活性位点超过临界结晶状态时，形成纳米晶核，由于粉煤灰空心微球表面存在非晶相，晶格失配，活性位点分布不规则。

(3) 纳米棒生长：液相中的 [TiO₆] 向微球表面晶核扩散、聚合、结晶，与此同时，晶核附近的 [TiO₆] 浓度降低，[Ti(OH)_nCl_m(OC₂H₅)_{6-m-n}]²⁻ 继续水解，不断地向生长位点提供生长基元；另一方面，Cl 选择性吸附在 (110) 晶面，促进了 (001) 晶面的定向生长^[15, 9]，得到 TiO₂ 棒状结构，随着反应继续，纳米棒逐渐合并伸长，并向四周分裂，生长呈花状。

有研究者认为，降低介质中 [TiO₆] 浓度^[17] 以及 [TiO₆] 按顶点聚合^[18] 都是促进金红石相形成的原因。在乙醇/水混合溶剂热反应过程中，介质中的 [OC₂H₅] 使复杂单

聚体 $[\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_m(\text{OC}_2\text{H}_5)_{6-m-n}]^{2-}$ 中的 n 值变小, 抑制其水解, 降低 $[\text{TiO}_6]$ 浓度^[19]。此外, $[\text{TiO}_6]$ 是通过脱水缩合反应发生顶点聚合^[18], 由于乙醇/水混合溶剂使介质中水的浓度相对减少, 一定程度上促进了这一聚合。由此可见, 在乙醇与 HCl 协同作用下, 促进了金红石相的形成, 并可能在一定程度上改善了结晶效果。

2.5 光催化性能

图 5 是 TiO₂ 纳米棒复合材料 TN₁、TN₂、TN₃ 光催化降解 RhB 的浓度变化曲线。结合上述测试结果可知, TN₂ 的 TiO₂ 纳米棒粒径较小, 比表面积大。因此, 其光催化降解效果明显优于 TN₁、TN₃, 2 h 内降解率达到 90% 以上, 具有较高的光催化活性。此外, RhB 在 254 nm 紫外光下自分解效果与加入微球基底效果基本一致, 可忽略。

以粉煤灰空心微球材料为基底的 TiO₂ 光催化复合材料, 既解决了 TiO₂ 纳米粒子易团聚的问题, 又能在水体中均匀分散, 在水污染治理方面有很好的应用前景。

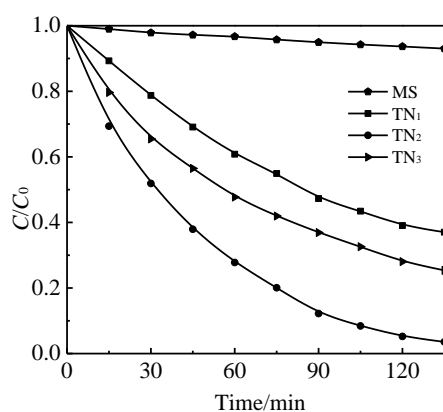


图 5 TiO₂ 纳米棒复合材料光催化复合材料的光催化效果

Fig.5 Photocatalytic activity of TiO₂ nanorod composites

3 结 论

1) 采用乙醇/水混合溶剂热法, 成功地在粉煤灰空心微球上制备了金红石相 TiO₂ 纳米棒。

2) 在混合溶剂热反应中, 乙醇溶剂对微球表面 TiO₂ 纳米棒的成核及生长有很大影响, 一方面减小了晶核粒径, 促进了金红石相的形成, 改善了结晶效果; 另一方面, 过多的乙醇溶剂抑制了 TiO₂ 纳米晶核的生成以及纳米棒的生长, 进而影响光催化活性。

3) 随着钛源浓度的增大, TiO₂ 纳米棒密度、直径和长度增大; 随着反应时间的延长, TiO₂ 纳米棒四方结构明显, 尺寸增大且合并伸长。

4) TiO₂ 纳米棒具有较高的光催化活性。

参考文献 References

- [1] Nakata K, Fujishima A. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*[J], 2012, 13(3): 174
- [2] Zhu H, Tao J, Wang T *et al. Applied Surface Science*[J], 2011, 257(24): 10 494
- [3] Feng X, Shankar K, Varghese O K *et al. Nano Letters*[J], 2008, 8(11): 3781
- [4] Sun Z, Kim J H, Liao T *et al. Cryst Eng Comm*[J], 2012, 14(17): 5472
- [5] Kumar A, Madaria A R, Zhou C. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2010, 114(17): 7787
- [6] Liu B, Aydil E S. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2009, 131(11): 3985
- [7] Wang H, Bai Y, Zhang H *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2010, 114(39): 16 451
- [8] Huang Q, Zhou G, Fang L *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4(6): 2145
- [9] Hosono E, Fujihara S, Kakiuchi K *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2004, 126(25): 7790
- [10] Li Yuxiang(李玉祥), Zhang Mei(张梅), Guo Min(郭敏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 1060
- [11] Dong L, Cheng K, Weng W *et al. Thin Solid Films*[J], 2011, 519(15): 4634
- [12] Tao R H, Wu J M, Xiao J Z *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 279(0): 324
- [13] Dong Xiang(董祥), Tao Jie(陶杰), Li Yingying(李莹滢) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(8): 1478
- [14] Wang Z, Wang H, Liu B *et al. ACS Nano*[J], 2011, 5(10): 8412
- [15] He Pu(何溥), Liu Xiaojuan(刘小娟), He Junhui(贺军辉) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2010, 68(23): 2482
- [16] Chen Zhiwu(陈志武), He Xinhua(何新华), Hu Jianqiang(胡建强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2):1042
- [17] Wu J M, Zhang T W, Zeng Y W *et al. Langmuir*[J], 2005, 21(5), 6995
- [18] Fang Xiaoming(方晓明), Nong Yunjun(农云军), Yang Zhuoru(杨卓如). *Inorganic Chemicals Industry*(无机盐工业)[J], 2003, 35(6): 25
- [19] Wang Y, Zhang L, Deng K *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2007, 111(6): 2714

Preparation and Growth Process of TiO₂ Nanorod Composites

Yan Wenjing¹, Xuan Shaofeng^{1,2}, Wu Qiufang^{1,2}

(1. National Engineering Research Center of Ultrafine Powder, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

(2. Shanghai Huaming Hi-Tech (Group) Co., Ltd, Shanghai 200231, China)

Abstract: TiO₂ nanorod composites were prepared on the flyash hollow microsphere substrates by a C₂H₅OH/H₂O mixed solvothermal method. The morphology of TiO₂ nanorod with different preparation conditions and the growth process was studied. The results reveal that the crystal form of TiO₂ nanorods is rutile phase. The morphology and the size of TiO₂ nanorod depend on the volume ratio of C₂H₅OH/H₂O, titanium precursor concentration and reaction time. The crystallinity of TiO₂ nanorod increases with appropriate ethanol, and also the tetragonal rodlike crystal morphology becomes distinct. The size of TiO₂ nanorods gradually increases with the increase of concentration and reaction time. In addition, TiO₂ nanorod composites show a better photocatalytic activity in degrading rhodamine B.

Key words: TiO₂; nanorod; flyash hollow microsphere; C₂H₅OH/H₂O mixed solvothermal method

Corresponding author: Yan Wenjing, Master, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China, E-mail: jwyywj@yeah.net