

文章编号: 1000-324X(2008)05-1075-05

水热法制备过程中 TiO_2 纳米纤维成形机理研究

周 艺^{1,2}, 游 洋³, 张世英², 万 隆³, 许第发², 匡加才¹

(1. 长沙理工大学 化学与环境工程学院, 长沙 410076; 2. 长沙学院 生物工程与环境科学系, 长沙 410003; 3. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 采用水热法制备出 $\phi 20\sim 30\text{nm}$, 长度达微米级的 TiO_2 纳米纤维, 以 XRD、TEM、IR 等手段对不同工艺条件下获得的产物晶型结构、微观形貌以及化学组成进行了表征, 对 TiO_2 纳米纤维成形机理进行探讨, 并就洗涤过程中 pH 值对纤维结构的影响进行分析. 结果表明, TiO_2 纳米纤维的形成机理可能是锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒在强碱作用下生成 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 颗粒, 小颗粒沿一定晶轴生长, 遵循溶解-生长机理, 逐渐长成纳米纤维. 清洗溶液的 pH 值对产物的成分和结构有较大影响, 通过控制清洗溶液的 pH 值和热处理温度, 可以获得组成分别为 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 和 TiO_2 的纳米纤维. 在 $\text{pH}=7$ 、 80°C 烘干条件下得到的主要是 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米纤维, 400°C 煅烧后转变为 TiO_2 纳米纤维.

关 键 词: 水热法; TiO_2 ; 机理; 纳米纤维

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Forming Mechanism of TiO_2 Nanofibres Prepared by Hydrothermal Method

ZHOU Yi^{1,2}, YOU Yang³, ZHANG Shi-Ying², WAN Long³, XU Di-Fa², KUANG Jia-Cai¹

(1. College of Chemistry and Environment Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076, China; 2. Department of Biological and Environmental Science, Changsha University, Changsha 410003, China 3. College of Material Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The TiO_2 nanofibres with the diameter of $\phi 20\sim 30\text{nm}$ and the length of micron-dimension were successfully synthesized by hydrothermal method. Their crystalline structure, morphology and chemical composition were characterized by the transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction patterns (XRD), infrared spectrum (IR), etc. The forming mechanism of the TiO_2 nanofibres and the effects of pH value in the process of washing on the nanofibres structure were investigated and analyzed, respectively. The results indicate that the forming mechanism of the TiO_2 nanofibres can be described as following: $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanoparticles are initially formed in alkaline solution using anatase nanoparticles as raw materials, and then gradually grown to nanofibres along a certain crystalline axis obeyed the dissolution-growth mechanism. The pH value of washing solution has a significant influence on the structure and composition of the products. The nanofibres of $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and TiO_2 can be obtained by the controlling of the pH value of washing solutions and heat-treatment temperature. The products, washed in solution with $\text{pH}=7$ and dried at 80°C , form the nanofibres of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, which is subsequently calcined to form TiO_2 nanofibres at 400°C .

Key words: hydrothermal method; titanium dioxide; mechanism; nanofibres

1 引言

二氧化钛是最具应用前景的光催化半导体之

一^[1,2], 它具有无毒、化学稳定性好及催化活性高等诸多优点, 目前, 国内外对纳米氧化钛材料的研究相当广泛. 维度是决定纳米材料性质的关键因素之

收稿日期: 2007-11-20, 收到修改稿日期: 2008-05-18

基金项目: 湖南省自然科学基金 (06JJ4068); 湖南省教育厅优秀青年基金 (05B001)

作者简介: 周 艺 (1963-), 女, 博士研究生. E-mail: zhouyih@163.com

通讯联系人: 张世英, 教授. E-mail: cdzhangshiyi@163.com 万 隆, 教授. E-mail: wanlong1799@yahoo.com.cn

一, 因此, 控制材料的尺寸和形状有重要意义. 与尺寸的控制相比, 对微粒形貌的控制是一个更难、更有挑战性的课题, 目前已制备出了 TiO_2 纳米颗粒^[3]、纳米膜^[4]和纳米管^[5,6]等产品. TiO_2 纳米纤维^[7-10]作为典型的一维纳米材料, 其大的比表面积和较高的光催化活性具有更高的应用价值, 可以用于太阳能电池、光敏元件、光催化材料, 甚至是高档化妆品、塑料的制备.

迄今为止, 关于 TiO_2 纳米纤维形成机理方面的研究仍存在分歧^[11]. Bian 等^[12]用一步原位聚合法合成了长径比均匀的聚阴基 / TiO_2 复合纳米纤维, 并认为该纳米纤维是在成核的基础上不断生长伸长形成的. Wei 等^[13]以 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 为前驱体, 通过水热法制备了板钛矿型 TiO_2 纳米纤维, 他们则认为水热过程中首先形成 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米片, 然后遵循能量最低原理进一步裂解形成纳米纤维. Bavykin 等^[14]则认为 TiO_2 颗粒首先在碱性环境中形成纳米片, 纳米片两边的 H 离子和碱金属离子浓度的不均衡引起表面能量过剩, 使得纳米片表面的化学环境不平衡, 从而卷曲成纳米管; 另一个原因是在纳米片分解过程中机械张力随之上升, 为了降低过剩的表面能, 层宽的不均衡使纳米层发生移动, 当层的移动与纳米片的弯曲同时进行, 所获得的表面能足以均衡材料中由于弯曲和卷曲所导致上升的机械张力. 通过改变合成条件来调节纳米管卷曲的角度可以控制得到不同直径的纳米管, 在特殊条件的碱液处理中, 则形成纳米纤维, 且产物的晶体结构与聚合钛酸 $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ 或 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 相同. 许云波等^[15]用电喷法合成出 $\phi 50\sim 200\text{nm}$ 的 TiO_2 纳米纤维, 他们认为溶液粘度的大小是决定成球与成纤维的关键所在, 溶液在电喷过程中主要受加在溶液上的静电场力和溶液自身的表面张力的影响. 当静电场力大于溶液的表面张力时, 液滴就会发生分裂, 粘度较小的溶液形成细小液滴, 而粘度较高的溶液则形成分叉的细丝. Liu 等^[16]用模板法制备出长度达到十几微米的 TiO_2 纳米线, 在制备过程中, 产物沿着 AAM 模板的孔径均匀生长成纤维, 模板的孔径决定了纤维的直径. 纤维成形机理对于控制纤维形貌至关重要, 因此, 本工作对水热法合成纤维的成形机理及化学组成进行了分析, 从而为合成高性能的 TiO_2 纤维奠定基础.

2 实验

2.1 样品制备

按文献^[17]制备锐钛矿相纳米 TiO_2 粉体, 将

1g TiO_2 粉体与 25mL 10mol/L 的 KOH 溶液混合, 置于密闭的反应釜中, 于 150°C 条件下分别保温 8、24 和 72h. 并对产物进行如下处理: (1) 用蒸馏水超声洗涤至 $\text{pH}=9$; (2) 先用 0.5mol/L 的稀盐酸超声洗涤, 再用蒸馏水超声洗涤至 $\text{pH}=7$; (3) 用 0.5mol/L 的稀盐酸超声洗涤至 $\text{pH}=3$. 所有产物最后用丙酮超声分散并于 80°C 烘干.

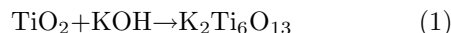
2.2 样品表征

采用扫描电镜 (SEM, JSM-6700F, 日本) 和透射电镜 (TEM, JEM-3010 型, 日本) 对产物的形貌和晶格特征进行表征; 用 X 射线衍射仪 (XRD, Siemens D5000 型, 德国) 对产物的晶型进行分析, 测试条件为: $\text{Cu-K}\alpha$ 线, 扫描范围 $5^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$; 用综合热分析仪 (STA449C, 德国) 和傅立叶红外光谱仪 (WQF-410, 北京第二光学仪器厂) 对产物的结构进行分析.

3 结果和讨论

3.1 形成机理

将锐钛矿型 TiO_2 纳米粉体与 10mol/L 的 KOH 溶液在 150°C 条件下水热处理了不同的时间 (8、24 和 72h), 并于 80°C 烘干, 用 SEM 观察产物的形貌变化 (图 1). 水热处理 8h 后 (图 1(a)), 前驱体粒子表面出现小颗粒状物质. Wang 等^[18]认为, 锐钛矿颗粒表面最初是平滑的, 当与 KOH 溶液反应后, 在颗粒表面生成很多小的突起, 而这些小突起的结构与纳米纤维的结构一致. 当水热处理时间延长至 24h 后 (图 1(b)), 小颗粒在径向方向上逐渐生长, 遵循溶解-生长机理. 水热处理时间延长至 72h 后 (图 1(c)), 颗粒状物质基本消失, 产物呈现纤维状形貌. 根据以上分析, 可以推测纳米纤维形成的机理如下: 锐钛矿型 TiO_2 颗粒首先与 KOH 反应:



从图 2 可以看出, 产物在 $2\theta=25.35^\circ$ 、 28.13° 和 47.93° 处出现三个强烈的衍射峰, 分别对应 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的 $(\bar{1}11)$ 、 $(40\bar{2})$ 以及 (020) 晶面, 说明此时已形成了 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶核. 这与 Yuan 等^[19]的研究结果一致, 他们认为锐钛矿 TiO_2 与 KOH 溶液反应过程中, 二氧化钛晶体中的一部分 Ti-O-Ti 键断裂, 在二氧化钛表面沿着 (010) 晶面形成层状的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 八面体. 而水热反应使得纳米晶沿着 (010) 晶面生长, 逐渐生长成为 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米纤维. 在用 0.5mol/L 稀盐酸洗涤过程中, K^+ 与 H^+ 之间发生离子交换, 生成了 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

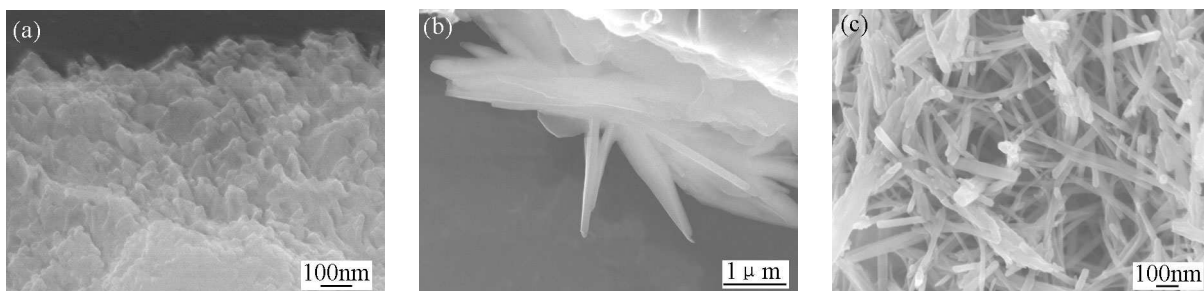


图 1 不同水热处理时间下产物的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of the samples prepared by hydrothermal method with different times

(a) 8h, 150°C; (b) 24h, 150°C; (c) 72h, 150°C. Washed to pH=7 with 0.5mol/L HCl and distilled water, dried at 80°C

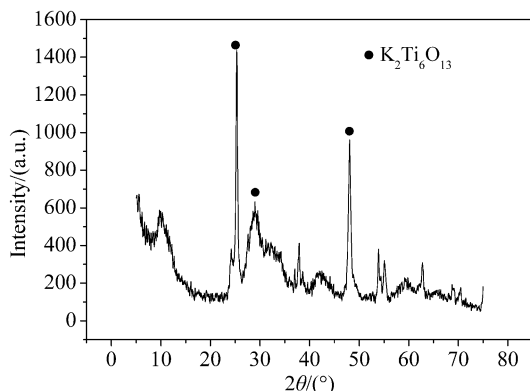
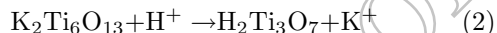


图 2 150°C 水热处理 8h 后产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of the sample prepared by hydrothermal for 8h at 150°C



这一结果从 pH=7 时纳米纤维的 XRD 谱 (图 3(b)) 进一步得到证实. 当产物洗涤到中性后, $2\theta=24.4^\circ$ 和 48.4° 处出现了两个强烈的衍射峰, 分别对应于 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的 (110) 和 (020) 晶面, 只在 $2\theta=25.3^\circ$ 处有一个对应于锐钛矿的 (101) 晶面的较小的衍射峰, 表明通过反应 (2) 后, $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 转变为 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. 这与 Wang 等^[20] 的研究结果一致. 经 400°C 热处理后, 脱去了吸附于表面的游离水和晶格中的结合水, 转变为 TiO_2 纳米纤维 (图 4(c)), 相应的反应式为:

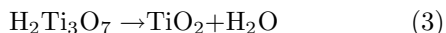


图 5(a) 为水热处理 72h 后单根纳米纤维 (水热处理温度 150°C, pH=7, 80°C 烘干) 的 HRTEM 照片, 图 5(b) 是该纳米纤维的电子衍射图, 可以看出, 纳米纤维是由实心的多晶层状结构组成. Yuan 等^[19] 认为纳米纤维的结构中有很多缺陷和断层. 图 6 是 pH=7 条件下, 产物的 TG-DSC 曲线. 由图可见, DSC 曲线在 120°C 附近有一个较宽的吸热峰, 相应位置的失重率曲线 (即 TG 曲线) 上有明显的失重, 主要是水分的蒸发和有机物 (包覆于产物中的丙酮) 的挥发所引起的. 随着温度的升高, 在 250~400°C 之间有一个明显的放热峰, 此时的质量

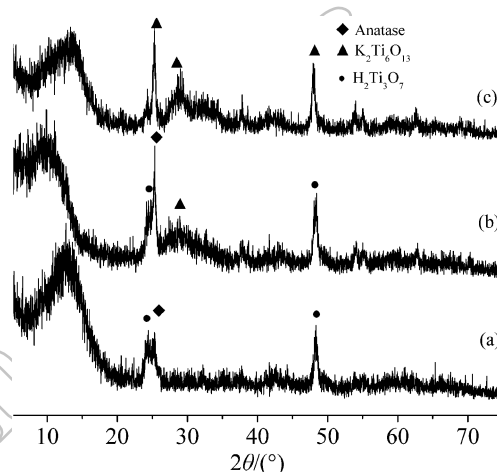


图 3 水热处理 72h 后在不同洗涤条件下产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the samples prepared by hydrothermal method for 72h in different washing conditions

(a) Washed to pH=3 with 0.5mol/L HCl, dried at 80°C; (b) Washed to pH=7 with 0.5mol/L HCl and distilled water, dried at 80°C; (c) Washed to pH=9 with distilled water, dried at 80°C

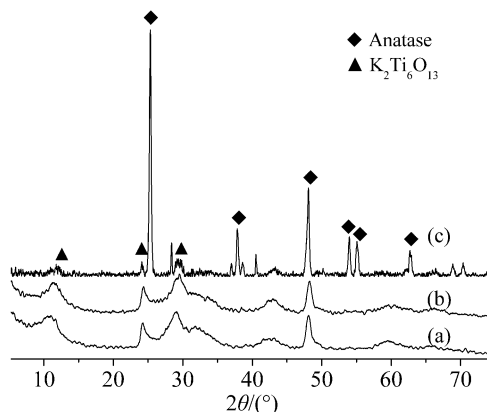
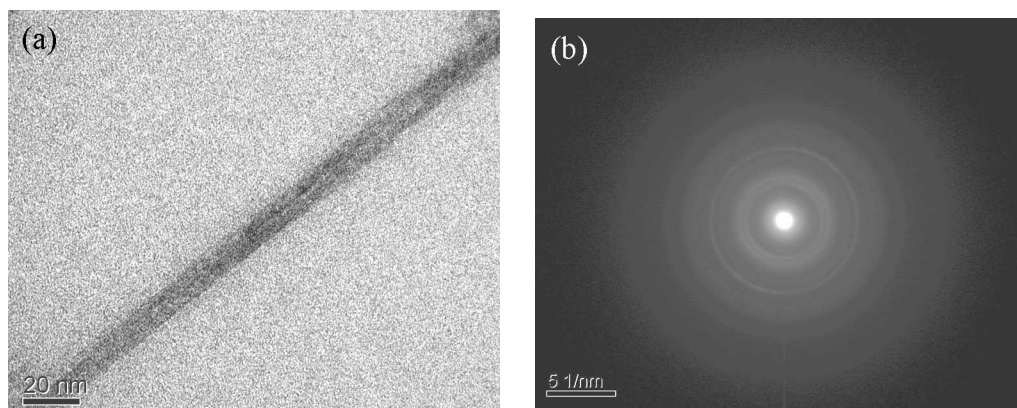


图 4 不同热处理温度条件下产物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the samples (150°C, 10mol/L KOH, 72h) heat-treated at different temperatures

(a) pH=7, 150°C; (b) pH=7, 250°C; (c) pH=7, 400°C

图5 TiO₂ 纳米纤维的 HRTEM 图及其电子衍射图Fig. 5 HRTEM image and electron diffraction pattern of TiO₂ nanofibre

150°C, 72h, pH=7

损失较大, 主要是残留的有机物氧化分解和产物逐渐晶化完全的过程, 这与随着热处理温度升高样品的 XRD 结果 (图 4) 一致. 400°C 之后, 失重趋于平缓.

图 7 是 TiO₂ 纳米纤维的 FT-IR 图谱. 3000~4000cm⁻¹ 处是游离水 O-H 键的伸缩振动峰, 1900~2500cm⁻¹ 处是快键的伸缩振动峰, 1650cm⁻¹ 处是结合水的 H-O-H 的弯曲振动峰, 1120cm⁻¹ 处是 Ti-O-C 键的振动峰, 756cm⁻¹ 处是 O-NO 基团的 N-O 键的伸缩振动峰. 550cm⁻¹ 处是 Ti-O 键的伸缩振动峰. 分析可以看出, 煅烧后 TiO₂ 纳米纤维 (图 7(b)) 的 Ti-O 键比煅烧前 (图 7(a)) 增强, 是因为包覆于纤维表面的影响 Ti 和 O 原子排列的有机物经煅烧后减少甚至消失, 使得 Ti 原子和 O 原子排列更加有序, TiO₂ 结晶更加完善.

3.2 pH 值的影响

图 3 是水热处理 72h, 不同洗涤条件下产物的 XRD 图谱. 可以看出, 不同的洗涤条件对产物的成分和结构有较大影响. 当 pH=3 时, 2θ=24.4° 和 48.4° 处出现了两个较强的衍射峰, 对应于 H₂Ti₃O₇ 的 (110) 和 (020) 晶面, 2θ=25.3° 处有一个对应于锐钛矿 TiO₂ (101) 晶面的较小的衍射峰, pH=7 时的结果与之相比, 仅在 2θ=28.13° 处多了一个 K₂Ti₆O₁₃ 的小衍射峰, 说明该条件下还有少量残留的 K₂Ti₆O₁₃. 而 pH=9 时, 产物则主要为 K₂Ti₆O₁₃. 将 pH=7 的产物在不同温度下煅烧 (图 4), 发现 H₂Ti₃O₇ 逐渐转变为锐钛矿相 TiO₂, 且结晶完善.

用 TEM 对样品进行了表征 (图 8), 结果表明在未洗涤的样品中纳米纤维已经存在 (图 8(a)), 说明纳米纤维是在水热处理过程中形成的, 而非通过清洗获得. pH=3 和 pH=7 的样品与 pH=9 的样品相比图片更为清晰, 可能是因为在洗涤过程中除去

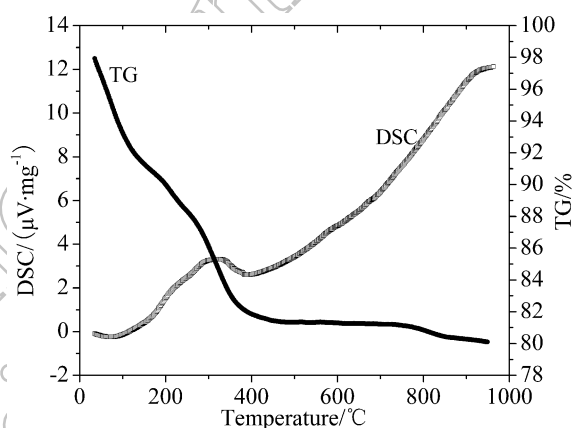


图6 水热处理样品的 TG-DSC 图像

Fig. 6 TG-DSC curves for the samples

(150°C, 72h, pH=7)

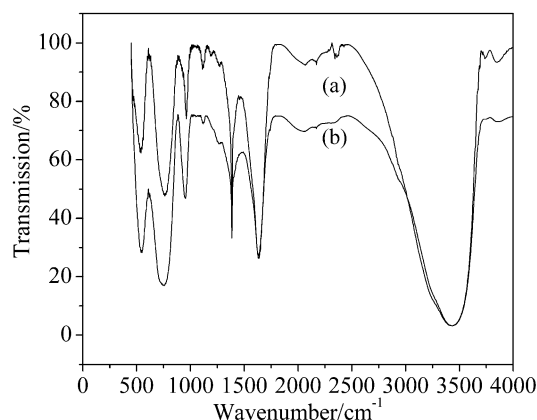


图7 不同热处理温度条件下产物的 IR 谱

Fig. 7 IR spectra of the samples heat-treated at different temperatures

(a) 80°C; (b) 400°C (150°C, 72h, pH=7)

了残余的 KOH, 但是整体形貌并没有太大改变, 可见纳米纤维的形貌与洗涤时溶液的 pH 值无关. 由图 8(e) 的 HRTEM 可以看出, 产物为实心的纳米纤维, 而非中空的纳米管. 图 8(b)、8(c) 和 8(d) 中纳米纤维的长度和直径基本一致, 直径为 20~30nm,

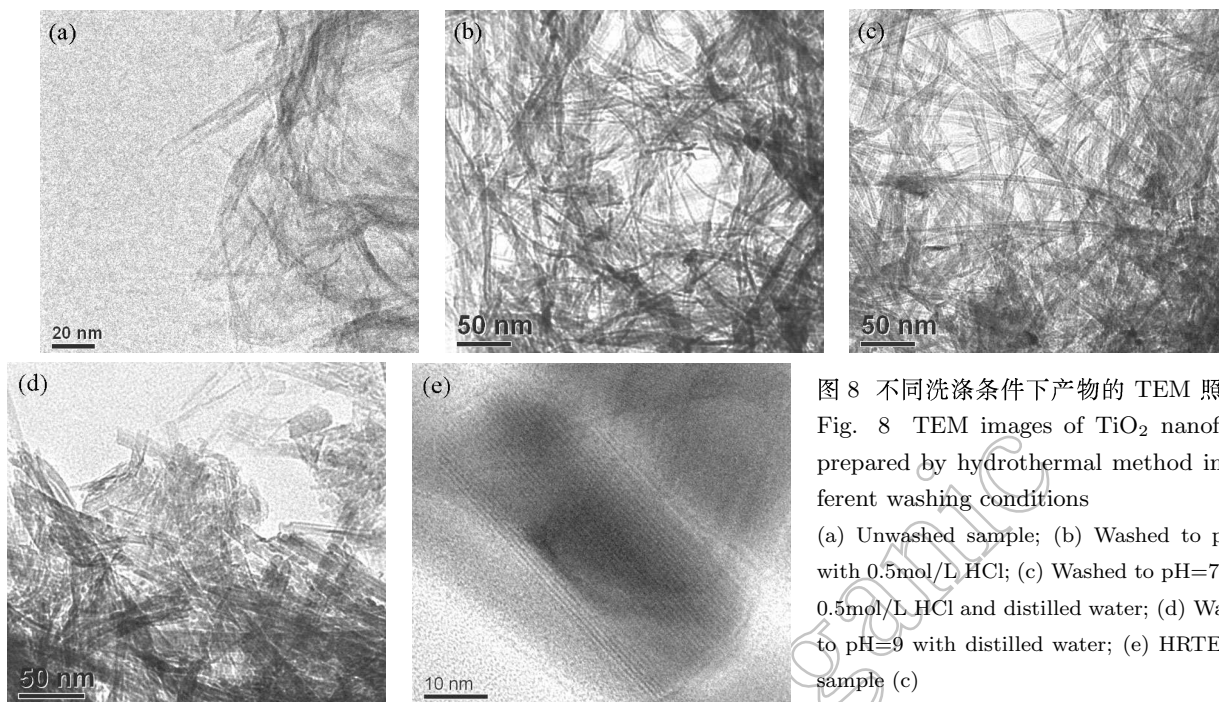


图 8 不同洗涤条件下产物的 TEM 照片
Fig. 8 TEM images of TiO_2 nanofibres prepared by hydrothermal method in different washing conditions
(a) Unwashed sample; (b) Washed to pH=3 with 0.5 mol/L HCl; (c) Washed to pH=7 with 0.5 mol/L HCl and distilled water; (d) Washed to pH=9 with distilled water; (e) HRTEM of sample (c)

长度达微米级, 分散较为均匀. 这些纳米纤维多数弯曲, 少数笔直生长, 没有明显的团聚现象, 这可能是由于在超声洗涤的过程中提供了大量能量, 导致界面张力降低, 使体系的稳定性增强, 粒子间的碰撞减少, 从而分散较均匀.

4 结论

通过水热法制备了长度达微米级的 TiO_2 纳米纤维. 实验结果表明纳米纤维是在水热处理过程中形成的. 清洗时溶液的 pH 值对生成的纳米纤维成分和结构有很大影响. pH=9 时, 产物中主要是 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; pH=3 时, 主要产物则是 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 有少量 TiO_2 生成; pH=7 时, 80°C 烘干条件下得到的主要是 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 400°C 煅烧后转变为 TiO_2 纳米纤维. 但是 pH 值对产物的形貌没有影响. 其形成机理可能是锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒在强碱作用下形成 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶核, 这些晶核遵循溶解-生长机理, 沿一定晶面生长, 并逐渐生长成为纳米纤维.

参考文献

- [1] Linsebigler A, Lu G, Yates T, *et al.* *Chem. Rev.*, 1995, **95** (3): 735-758.
- [2] Grätzel M. *Nature*, 2001, **414**: 338-344.
- [3] 宋 哲, 高 濂, 李 强 (SONG Zhe, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12** (3): 445-449.
- [4] Liu S M, Gan L M, Liu L H, *et al.* *Chem. Mater.*, 2002,

14 (3): 1391-1397.

- [5] 张青红, 高 濂, 郑 珊, 等. 化学学报, 2002, **60** (8): 1439-1444.
- [6] 王保玉, 张景会, 刘 湛. 精细化工, 2003, **20** (6): 333-336.
- [7] Bjoerk M T, Ohisson B J, Sass T, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80** (6): 1058-1060.
- [8] Idakiev V, Yuan Z Y, Tabakova T, *et al.* *Applied Catalysis A*: 2005, **281**: 149-155.
- [9] 张世英, 周武艺, 周 艺, 等. 硅酸盐学报, 2006, **34** (1): 55-59.
- [10] Wu Yu, Liu Hongmei, Xu Boqing. *Appl. Organometal. Chem.*, 2007, **21**: 146-149.
- [11] Zhang S, Peng L M, Chen Q, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**: 1-4.
- [12] Bian Chaoqing, Yu Yijun, Xue Gi. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **104**: 21-26.
- [13] Wei Mingdeng, Konishi Yoshinari, Zhou Haoshen, *et al.* *Chemical Physics Letters*, 2004, **400**: 231-234.
- [14] Dmitry V Bavykin, Jens M Friedrich, Frank C Walsh. *Adv. Mater.*, 2006, **18** (21): 2807-2824.
- [15] 许云波, 延 卫, 刘湘鄂, 等. 西安交通大学学报, 2005, **39** (7): 693-696.
- [16] Liu Suqin, Huang Kelong. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, **85**: 125-131.
- [17] 肖凡平, 张世英, 陈振华, 等. 硅酸盐通报, 2007, **26** (2): 287-290.
- [18] Wang Baoxiang, Shi Yong, Xue Dongfeng. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, **180**: 1028-1037.
- [19] Yuan Zhongyong, Su Baolian. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, **241**: 173-183.
- [20] Wang Zhonglin. *Nanowires and Nanobelts-Materials, Properties and Devices, Vol II: Nanowires and Nanobelts of Functional Materials. Version I*, BeiJing: Tsinghua University Press, 2004. 157-171.