

棒状纳米微晶纤维素诱导制备花状 TiO_2 纳米晶体

彭新艳, 丁恩勇

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘 要: 以棒状纳米微晶纤维素(Nanocrystalline cellulose, NCC)为形貌诱导剂, TiCl_4 为原料, 采用水解法在 70°C 的温度下反应 4~6 h, 制备了 TiO_2 花状纳米晶体. 采用 TEM、HRTEM、XRD 和 FTIR 对不同条件下制得的 TiO_2 晶体的微观形貌、晶粒尺寸和晶相组成进行了表征, 探讨了 TiCl_4 的用量及反应时间对晶体形貌和晶型的影响, 并对其形成机理进行分析. 纳米微晶纤维素表面富含大量羟基, 可与 TiO_2 之间形成氢键连接, 促使 TiO_2 在其表面的异质成核和生长, 同时纳米微晶纤维素在 TiO_2 表面的吸附作用, 改变了各晶面的表面能和生长速度, 使 TiO_2 沿着[110]方向优先生长形成一维针状物, 针状物再进一步聚集成花状聚集体. 以甲基橙为目标污染物, 测试了所得 TiO_2 纳米花状晶体的光催化性能. 结果表明, 随着 TiCl_4 用量的增多及反应时间的延长, 所制得的 TiO_2 纳米晶体中金红石含量增多, 形貌逐渐复杂化, 光催化性能下降.

关 键 词: 纳米微晶纤维素; 二氧化钛; 花状; 四氯化钛

中图分类号: TQ134 **文献标识码:** A

Preparation and Characterization of Flower-like TiO_2 Induced by Rod-like Nanocrystalline Cellulose

PENG Xin-Yan, DING En-Yong

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Flower-like titania nanocrystals were synthesized by hydrolysis of titanium (IV) chloride at a low temperature of 70°C in 4–6 h, employing nanocrystal cellulose (NCC) as a morphology controlling agent. The obtained nanocrystals were characterized by transmission electron microscope (TEM), high-resolution transmission electron microscope (HRTEM), X-ray diffraction (XRD) and FTIR. TEM and HRTEM investigations reveal that the morphologies of the nanocrystals are flower-like, and each flower is composed of several nanoneedles with a diameter of 15–20 nm and a length of 100–200 nm. The XRD results show that the crystalline phase of the nanocrystals have a strong dependence on the mole ratio of TiCl_4 to H_2O and the reaction time. FTIR result shows that a chemical bond is formed between NCC and TiO_2 . A possible growth mechanism is proposed based on the characteristic results. The NCC whose surface is full of hydrophilic groups can establish hydrogen bonding with TiO_2 to promote the nucleation and crystal growth of TiO_2 at low temperature. Moreover, the selective adsorption of NCC molecules on the crystal face of TiO_2 varies the growth rate of different crystal planes, and the anisotropic crystal growth leads to the formation of nanoneedles. Then these nanoneedles aggregate together to assemble into a flower-like secondary structure. TiO_2 prepared at low temperature exhibits high activity in the photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous solution under metal halide lamp.

Key words: nanocrystal cellulose (NCC); titania; flower-like; titanium chloride

收稿日期: 2011-11-09; 收到修改稿日期: 2011-12-26

基金项目: 国家自然科学基金(50873038) National Natural Science Foundation of China (50873038)

作者简介: 彭新艳(1985–), 女, 博士研究生. E-mail: pengxy1055@163.com

通讯作者: 丁恩勇, 教授. E-mail: eyding@scut.edu.cn

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 在 TiO₂ 电极上发现水的光电催化分解作用以来, TiO₂ 光催化技术引起了科技工作者的广泛关注^[1]. TiO₂ 化学性质稳定、光催化活性高、无毒、成本低, 是理想的光催化剂, 在环境治理领域有着广阔的应用前景^[2]. TiO₂ 的光催化性能取决于其晶相组成、晶粒大小及微观形貌, 因此发展晶相组成和微观形貌可调控的 TiO₂ 的制备方法十分重要. 制备 TiO₂ 纳米晶体的常用方法有溶胶-凝胶法、水热法、化学沉淀法、水解法等, 已制备的产品形貌有球形、棒状、方形、花状等^[3-7]. 其中 Li 等^[6]以 TiCl₄ 和 HCl 为原料, 在 75℃ 的水相体系中水解反应 24 h, 制得花状 TiO₂ 纳米晶. Wang 等^[7]则以 TiCl₄ 的乙醇溶液为前驱体, 在 50℃ 下水解反应 24 h, 制得纳米棒状 TiO₂ 颗粒, 改变 TiCl₄、乙醇和水三者的比例, 即可改变 TiO₂ 颗粒的微观形貌. 纳米微晶纤维素(Nanocrystal cellulose, NCC)是将天然纤维素或微晶纤维素经强酸降解制得^[8], 兼具纤维素的多羟基结构和纳米材料大比表面积和强吸附能力的优点. 可在低温条件下诱导 TiO₂ 晶体的成核及生长^[9-10].

本工作以 TiCl₄ 为前驱体, NCC 为形貌诱导剂, 在 70℃ 常压条件下水解 TiCl₄ 反应 4~6 h 制得花状 TiO₂ 纳米晶体. 该反应体系条件温和, 操作简单, 在短时间内即可制得结晶完善的 TiO₂ 纳米晶体, 无需高温烧结处理. 该产物在以甲基橙为目标污染物, 以金属卤化物灯为光源的光催化反应中, 表现出良好的光催化活性.

1 实验部分

1.1 样品制备

样品制备过程与文献[9]类似: 将 0.1 g 自制的纳米微晶纤维素分散在 100 mL 去离子水中, 用细胞粉碎仪(功率 1200 W) 超声振荡 30 min. 将一定量的 TiCl₄ (分析纯, 广州试剂厂) 逐滴加入上述分散液中, 于 70℃ 在高速机械搅拌下恒温水解反应

4~6 h, 具体的实验参数见表 1. 待水解完成后, 将所得悬浮液离心、过滤水洗数遍后, 在 60℃ 的真空烘箱中干燥.

1.2 光催化实验

光催化反应装置为自制, 所用光源为 250 W 金属卤化物灯. 将 0.05 g 制备的 TiO₂ 样品加入事先配制的 100 mL 的甲基橙水溶液中($C_0 = 20 \text{ mg/L}$), 置于黑暗处 1 h, 使催化剂达到吸附平衡. 催化过程中每间隔 15 min 取样一次, 经高速离心后采用 UV756CRT 紫外-可见分光光度计检测甲基橙溶液的浓度.

1.3 测试与表征

用 FEI-Tecnai 12 型透射电镜(Transmission electron microscopy, TEM)和 JEM-2010HR 型高分辨透射电镜(High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)观察 TiO₂ 颗粒的微观形貌及晶粒尺寸, 并通过选区电子衍射(Selected area electronic diffraction, SAED)观测其晶相结构. 用 χ' Pert Pro X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对 TiO₂ 粉体的晶相组成进行分析, 采用 Cu K α 辐射作为 X 射线源, 波长 λ 为 0.15418 nm, 管电压为 40 kV, 管电流为 300 mA. 用 Nicolet 公司的 MAGNA-IR760 型傅立叶红外光谱仪对产物的化学键合结构进行分析. 采用 UV756CRT 紫外-可见分光光度计检测光催化过程中甲基橙溶液的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 TiCl₄ 用量和反应时间对形貌的影响

图 1 为采用不同 TiCl₄ 加入量所制备的 TiO₂ 纳米颗粒的 TEM 照片. 由图 1(a)~(c)可以看出, 所制得 TiO₂ 纳米颗粒的形貌为由纳米针状物聚集而成的花状晶体, 花瓣长为 100~200 nm, 宽为 10~15 nm. 随着 TiCl₄ 用量的增多, 每个花状聚集体中针状物的数目增多, 形貌逐渐复杂化. 图 1(c)右上角是 $V(\text{TiCl}_4):V(\text{H}_2\text{O})=3:100$ 时花状聚集体的选区电子

表 1 实验参数表
Table 1 Samples produced under different experimental conditions

Sample	V(TiCl ₄):V(H ₂ O)	Temperature/℃	Time/h	Rutile weight fraction/%
A	2 : 100	70	4	45.0
B	2 : 100	70	6	57.9
C	3 : 100	70	4	75.0
D	3 : 100	70	6	83.3
E	4 : 100	70	4	100
F	4 : 100	70	6	100

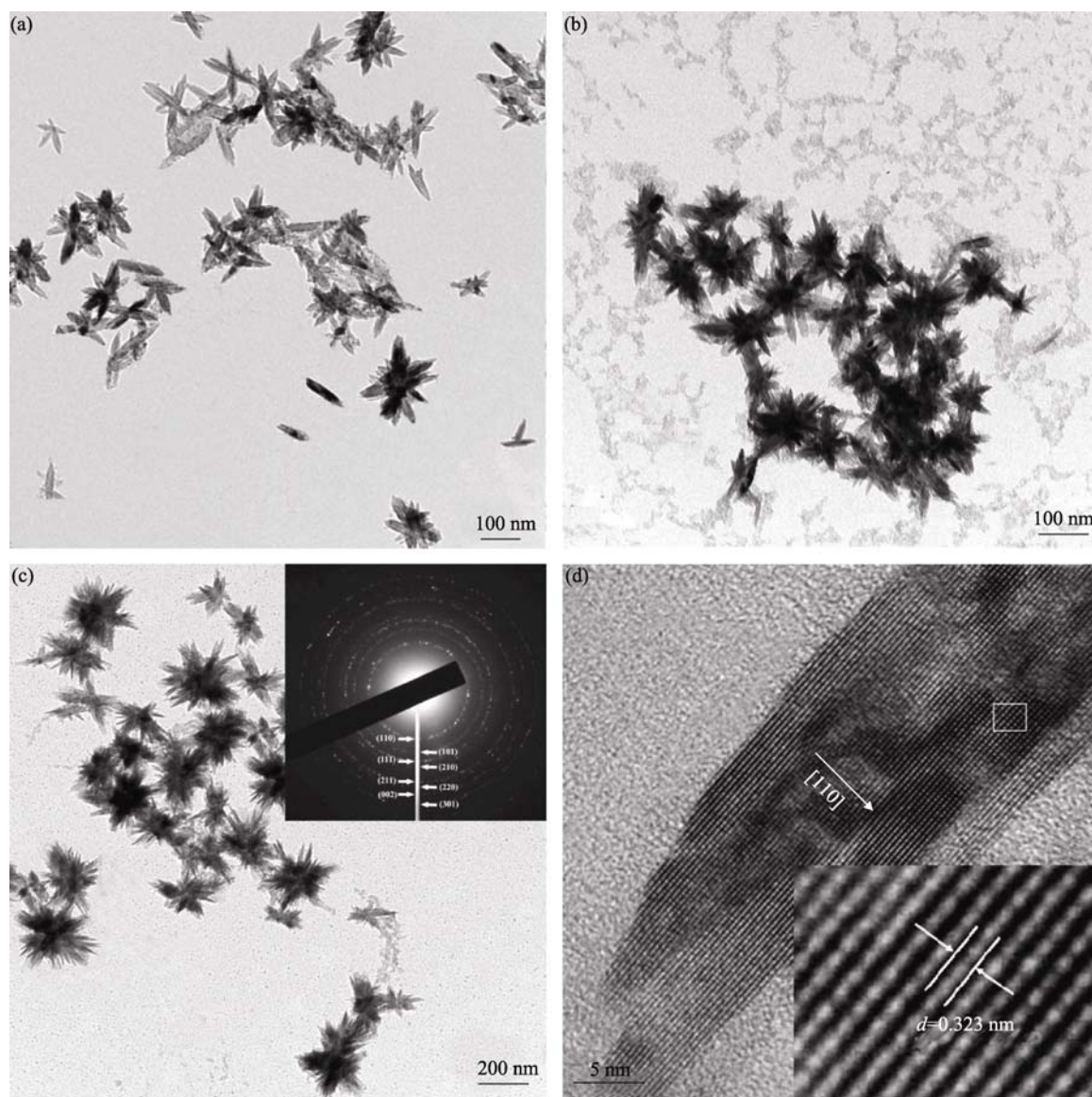


图 1 不同 TiCl_4 用量制备的 TiO_2 的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of the prepared TiO_2 samples

(a) $V(\text{TiCl}_4) : V(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 100$; (b) $V(\text{TiCl}_4) : V(\text{H}_2\text{O}) = 3 : 100$; (c) $V(\text{TiCl}_4) : V(\text{H}_2\text{O}) = 4 : 100$; (d) HRTEM of (c)

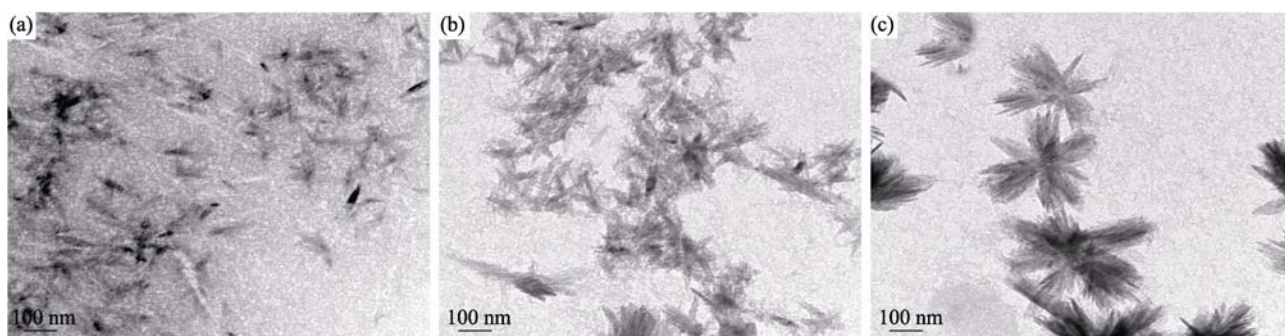
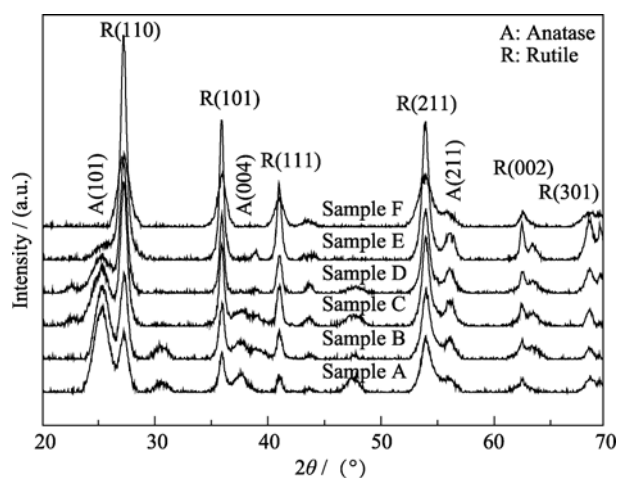
衍射图(SAED), 图 1(d)为该花状晶体中针状物的 HRTEM 照片. 经分析计算得出, SAED 图中 Debye-Scherrer 环所对应的晶面从内到外分别对应金红石相的(110)、(101)、(111)、(210)、(211)、(220)、(002)和(301)晶面. HRTEM 图中所量取的晶面间距为 0.323 nm, 与金红石相(110)晶面的间距一致. 以上结果表明针状物是沿着金红石[110]方向生长的.

为了探讨 TiO_2 花状晶体的形成机理, 本文提供了 $V(\text{TiCl}_4):V(\text{H}_2\text{O})=3:100$ 制备过程中不同反应时间所取样品的 TEM 照片, 如图 2 所示. 当水解时间为 1 h 时, 体系里出现大量针状物的前驱体(图 2 (a)), 当反应时间延长至 2 h(图 2 (b)), 针状物的结构进一步完善, 且开始出现聚集的趋势. 当反应时间为 3 h

时, 花状聚集体已初步形成(图 2(c)). 当反应时间为 6 h 时, 即可得到图 1(c)所示的花状聚集体. 进一步延长反应时间至 10 h, 形貌依旧保持不变. 综合上述测试结果, 可以推断纳米微晶纤维素表面富含大量的羟基, 可与 TiO_2 之间形成氢键连接, 促使 TiO_2 在其表面的异质成核和生长, 因此在 70°C 下即可得到结晶完善的 TiO_2 晶体. 同时, 纳米微晶纤维素在 TiO_2 表面的吸附作用, 改变了各晶面的表面能和生长速度^[10-11], 导致 TiO_2 沿着[110]方向优先生长形成一维针状物, 针状物再进一步聚集形成花状聚集体.

2.2 TiCl_4 用量和反应时间对晶相组成的影响

图 3 为不同条件下合成的 TiO_2 纳米颗粒的 XRD 图谱, 根据普遍采用的定量分析公式

图 2 不同反应时间形成的 TiO_2 的 TEM 照片Fig. 2 TEM images of the shape evolution of flower-like TiO_2 nanocrystals(a) 1 h; (b) 2 h; (c) 3 h, $V(\text{TiCl}_4) : V(\text{H}_2\text{O}) = 3 : 100$ 图 3 不同条件下制得 TiO_2 的 XRD 图谱Fig. 3 XRD patterns of the as-prepared TiO_2 samples

$W_R = 1/(1 + 0.8 I_A/I_R)$, $W_A = 1 - W_R$. 可以计算出每个样品中金红石的含量^[12], 结果列于表 1. 分析结果表明, 随着 TiCl_4 含量的增加及反应时间的延长, 金红石含量逐渐增多. 当 $V(\text{TiCl}_4) : V(\text{H}_2\text{O}) = 2:100$ 时, 所合成的 TiO_2 晶体为锐钛矿和金红石的混合相, 当该比例上升至 4:100 时, 锐钛矿完全消失, 得到纯金红石相. 同时, 在相同 TiCl_4 用量下, 延长反应时间, 金红石相的比例也随之增大.

2.3 红外光谱研究

图 4 是制得的 TiO_2 花状纳米粉末的 FTIR 图谱. 其中 $3000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 处是 O-H 键的伸缩振动峰, 1160 和 1056 cm^{-1} 处是纤维素中 C-O-C 的伸缩振动峰, 1120 cm^{-1} 处是 Ti-O-C 键的振动峰^[13], $500 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 处则为 Ti-O-Ti 的吸收峰. 经分析可以得出, TiO_2 与纳米纤维素之间存在化学键合作用, 进一步证实了纳米微晶纤维素作为形貌诱导剂, 可通过化学键合作用促进 TiO_2 晶体的成核和生长.

2.4 光催化性能研究

通过在金属卤化物灯(波长峰值为 420 nm)照射下催化降解染料甲基橙, 每 15 min 取样一次, 考察不同反应条件下制得 TiO_2 纳米颗粒的光催化活性. 在众多染料化合物中, 甲基橙较难降解, 因此选择甲基橙为污染物具有一定的代表性^[14]. 图 5 为不同

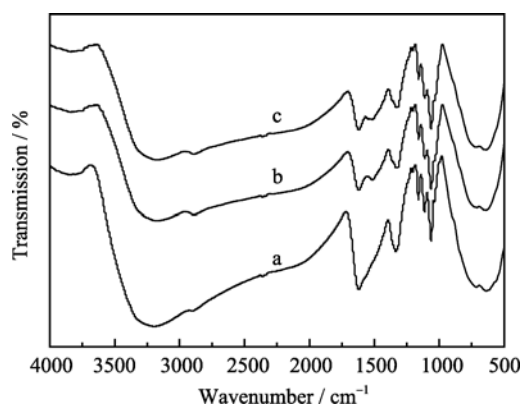
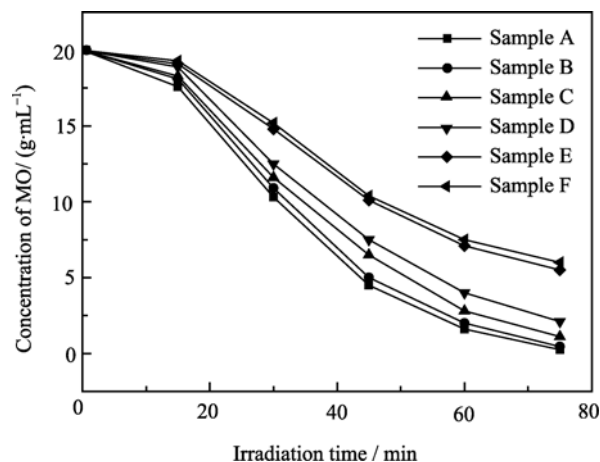
图 4 不同条件下制得 TiO_2 的 FTIR 图谱Fig. 4 FTIR spectra of the as-prepared TiO_2 samples(a) $V(\text{TiCl}_4) : V(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 100$; (b) $V(\text{TiCl}_4) : V(\text{H}_2\text{O}) = 3 : 100$; (c) $V(\text{TiCl}_4) : V(\text{H}_2\text{O}) = 4 : 100$ 

图 5 各样品光催化降解甲基橙的曲线

Fig. 5 Photocatalytic degradation curves of methyl orange in the presence of various samples

TiO₂ 样品对甲基橙光催化的降解曲线,从图中可以看出, TiO₂ 样品光催化活性顺序为: sample A> sample B> sample C> sample D> sample E> sample F. 当光照时间为 75 min 时,样品 A 的甲基橙降解率达到 98.8%,而相同条件下样品 F 的降解率仅为 70%. 即随着 TiCl₄ 含量的增多和反应时间的延长,样品的光催化活性不断下降. 原因在于,随着 TiCl₄ 含量的增加,每个花状聚集体中针状物的含量增加,结构复杂化,导致比表面积下降;随着 TiCl₄ 含量的增加和反应时间的延长,金红石含量不断增多,有着更高催化活性的锐钛矿不断减少^[15],直至消失,从而导致样品光催化活性的下降.

3 结论

以纳米微晶纤维素为形貌诱导剂, TiCl₄ 为原料,采用水解法在 70℃ 的温度下反应 4~6 h, 制备了 TiO₂ 花状纳米晶体. 探讨了 TiCl₄ 的用量及反应时间对晶体形貌和晶型的影响,并对其形成机理进行分析. 结果表明,随着 TiCl₄ 含量的增加和反应时间的延长,产物的形貌逐渐复杂化,金红石含量不断增多,光催化活性随之下降.

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**(7): 37–38.
- [2] Choi H, Stathatos E, Dionysiou D D. Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems. *Desalination*, 2007, **202**(1/2/3): 199–206.
- [3] ZHANG Qing-Hong, GAO Lian, GUO Jing-Kun. Preparation of nanosized TiO₂ powders from hydrolysis of TiCl₄. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15**(1): 21–25.
- [4] LI Ping, ZENG Chang-Feng, ZHANG Li-Xiong, *et al.* Hydrothermal synthesis of TiO₂ hollow spheres using rapeseed pollen grains as template. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(1): 49–54.
- [5] LAN Zhang, WU Ji-Huai, LIN Jian-Ming, *et al.* Synthesis of rutile TiO₂ nanorod and application in dye-sensitized solar cell. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(2): 119–122.
- [6] Li Y Y, Liu J P, Jia Z J. Morphological control and photodegradation behavior of rutile TiO₂ prepared by a low-temperature process. *Mater. Lett.*, 2006, **60**(13/14): 1753–1757.
- [7] Wang Y W, Zhang L Z, Deng K J, *et al.* Low temperature synthesis and photocatalytic activity of rutile TiO₂ nanorod superstructures. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(6): 2709–2714.
- [8] LI Guo-Kang, DING En-Yong, LI Xiao-Fang, *et al.* Studies on the preparation and characterization of nanocrystal cellulose II. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2002, **10**(2): 12–19.
- [9] Zhou Y, Ding E Y, Li W D. Synthesis of TiO₂ nanocubes induced by cellulose nanocrystal (CNC) at low temperature. *Mater. Lett.*, 2007, **61**(28): 5050–5052.
- [10] Marques P A A P, Trindade T, Neto C P. Titanium dioxide/cellulose nanocomposites prepared by a controlled hydrolysis method. *Compos. Sci. Technol.*, 2006, **66**(7/8): 1038–1044.
- [11] Tahir M N, Theato P, Oberle P, *et al.* Facile synthesis and characterization of functionalized, monocrystalline rutile TiO₂ nanorods. *Langmuir*, 2006, **22**(12): 5209–5212.
- [12] Spurr R A, Myers H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer. *Anal. Chem.*, 1957, **29**(5): 760–762.
- [13] ZHOU Yi, YOU Yang, ZHANG Shi-Ying, *et al.* Forming mechanism of TiO₂ nanofibres prepared by hydrothermal method. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(5): 1076–1079.
- [14] LI Yan-Xiu, YANG Xian-Feng, WU Ming-Mu. Photocatalytic activities of TiO₂ nanopowders by hydrothermal synthesis in different solution medium. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **11**(6): 1253–1258.
- [15] Liu X L, Gao Y F, Cao C X, *et al.* Highly crystalline spindle-shaped mesoporous anatase titania particles, solution-phase synthesis, characterization, and photocatalytic properties. *Langmuir*, 2010, **26**(11): 7671–7674.