

# 六棱柱和空壳结构锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的过程控制合成

张森<sup>1,2</sup>, 刘春艳<sup>1</sup>, 刘云<sup>1</sup>, 张志颖<sup>1</sup>

(1. 中国科学院理化技术研究所光化学转换与功能材料重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 以钛酸四丁酯为钛源, 经回流过程合成了草酸氧钛盐微晶, 热处理后得到六棱柱和空壳结构的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>. 通过调整升温程序控制反应过程的气泡生成过程以影响产物的形貌. 无气泡持续产生时, 得到六棱柱结构锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>; 有气泡持续产生时, 以气泡为模板, 得到空壳结构锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>. XRD 分析表明, 产物草酸氧钛盐和锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 均具有较高的纯度和较好的结晶度. SEM 和 TEM 分析表明, 六棱柱状 TiO<sub>2</sub> 的直径约为 2~2.5 μm, 柱长约为 4~6 μm, 空壳状 TiO<sub>2</sub> 的壳厚约为 200 nm.

**关键词:** 钛酸四丁酯; 六棱柱结构; 空壳结构; TiO<sub>2</sub>; 气泡模板

**中图分类号:** TN304.2      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2008)06-1233-04

## 1 前言

TiO<sub>2</sub> 因其优良的物理、化学、介电性能而被广泛应用于功能陶瓷材料、光催化材料、抗紫外辐射涂层、无机填料、颜料、化妆品、传感器、电致发光器件、光电转换器件和锂离子电池等领域<sup>[1-10]</sup>. TiO<sub>2</sub> 的物理和化学性能强烈依赖于粒子的尺寸、形状、晶相及合成条件<sup>[11,12]</sup>. 为提高 TiO<sub>2</sub> 材料的物理和化学性能, 已合成了各种形貌的 TiO<sub>2</sub> 材料, 如棒状<sup>[13]</sup>、线状<sup>[14]</sup>、管状<sup>[15,16]</sup>、球形和梭形<sup>[17,18]</sup>. 通过过程和反应条件控制调控 TiO<sub>2</sub> 粒子的形貌和晶相已成为 TiO<sub>2</sub> 材料的重要研究方向. Cot 等<sup>[19]</sup> 利用溶胶-凝胶方法通过调节反应体系中硝酸浓度得到了不同晶相的 TiO<sub>2</sub> 纳米晶. Polleux 等<sup>[20]</sup> 在 80 °C 回流过程中通过改变反应物摩尔比得到了具有不同长径比的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 纳米线. Wen 等<sup>[21,22]</sup> 利用溶剂热法, 选择不同的溶剂成功调控了一维单晶 TiO<sub>2</sub> 纳米结构的形貌, 得到 TiO<sub>2</sub> 纳米棒、纳米带和纳米管.

本工作以钛酸四丁酯为钛源, 在较低温度的水溶液中得到高结晶度的六棱柱和空壳结构的草酸氧钛盐 [Ti<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O], 热处理后得到高结晶度、高纯度的六棱柱和空壳结构的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>.

## 2 实验

### 2.1 试剂

钛酸四丁酯 [Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]、硝酸、无水乙醇均为分析纯试剂, 使用前未经纯化处理. 实验用水为去离子水.

### 2.2 样品制备

室温下, 将 1 mL 钛酸四丁酯加入 10 mL 无水乙醇

中, 搅拌均匀后得到钛酸四丁酯/乙醇混合溶液, 取 10 mL 缓慢加入置于冰水浴 (<1 °C) 中的 100 mL 3 mol/L 的硝酸水溶液中, 加完连续搅拌 4 h; 停止搅拌后, 反应体系在冰水浴中继续陈化 4~6 h, 得到无色、澄清、透明的前驱体溶液. 之后, 前驱体溶液分别经历 2 种升温过程: A. 将前驱体溶液从冰水浴中取出, 直接移入 90 °C 恒温的水浴中回流 8 h. 回流约 10 min 后, 反应体系中产生大量气泡, 持续约 30 min 后基本不再有气泡产生; B. 将置于水浴中的前驱体溶液以 0.5~1 °C/min 的速度缓慢加热至 90 °C, 于 90 °C 回流 8 h. 当前驱体溶液升温至 60~65 °C 时, 反应体系中开始产生大量气泡, 之后虽然体系中气泡不断减少, 但整个回流过程中均有气泡持续产生. 将在过程 A 和 B 中得到的沉淀用去离子水离心洗涤、空气中室温下自然干燥, 分别标记为样品 A 和 B. 样品 A 和 B 在空气中经 450 °C 煅烧 2 h 后, 分别得到样品 C 和 D.

### 2.3 表征

样品的组成和晶相用 Cu Kα 辐射源 (λ=0.154056 nm) 的 Rigaku DMAX-2000 型 X 射线衍射仪测定, 样品的形貌用 JEOL S-4300 扫描电子显微镜和 JEOL JEM-200CX 透射电子显微镜观察.

## 3 结果与讨论

图 1 是样品 A 和 B 的 X 射线衍射谱. 从图可见, 两样品衍射峰都较尖锐, 衍射峰位置完全相同, 表明两样品有较高的结晶度且有相同的组成和晶相. 衍射峰强度不同可归因为二者形貌上的差异. 根据衍射峰位置,

收稿日期: 2008-07-14, 修回日期: 2008-10-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20573126); 国家重点基础研究发展规划(973)基金资助项目(编号: 2007CB613304); 中国科学院重要方向项目(编号: KJCX2.YW.H04)

作者简介: 张森(1980-), 男, 吉林省辉南县人, 博士研究生, 物理化学专业; 刘春艳, 通讯联系人, E-mail: cyliu@mail.ipc.ac.cn.

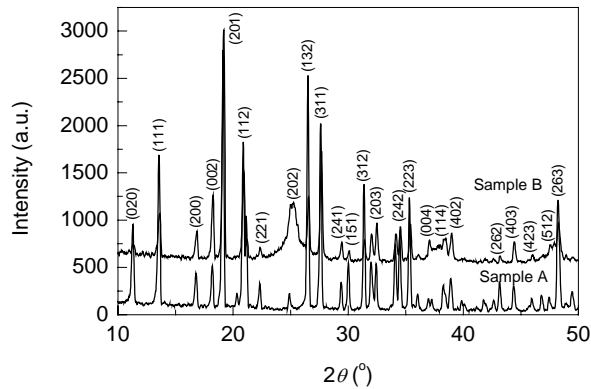


图 1 样品 A 和 B 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the samples A and B in hexagonal prism and hollow structures of  $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

认为其为正交晶系草酸氧钛盐 $[\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$ , 晶格常数  $a=1.0503\text{ nm}$ ,  $b=1.5509\text{ nm}$ ,  $c=0.9700\text{ nm}$ <sup>[23]</sup>.

图 2 表明了样品 A 的形貌. 从图 2(a)可见, 构成样品 A 的粒子呈六棱柱状, 柱长  $4\sim 6\ \mu\text{m}$ , 直径  $2\sim 2.5\ \mu\text{m}$ . 图 2(b)为六棱柱状草酸氧钛盐的 3 个侧面, 每个侧面均为规则的长方形, 表面比较光滑, 侧面之间的棱角都非常清晰, 显示出了较高的结晶度. 图 2(c)为六棱柱顶端形貌, 棱柱顶端比较平滑, 基本上为规则的正六边形, 有很好的对称性.

图 3 给出了样品 B 的 SEM 和 TEM 像. 图 3(a)为全貌. 从图 3(b)和 3(c)中可以清楚地看到, 样品 B 具有中空的结构, 壳层厚度在  $300\text{ nm}$  左右. 图 3(d)的 TEM 照片进一步证实样品 B 的中空结构.

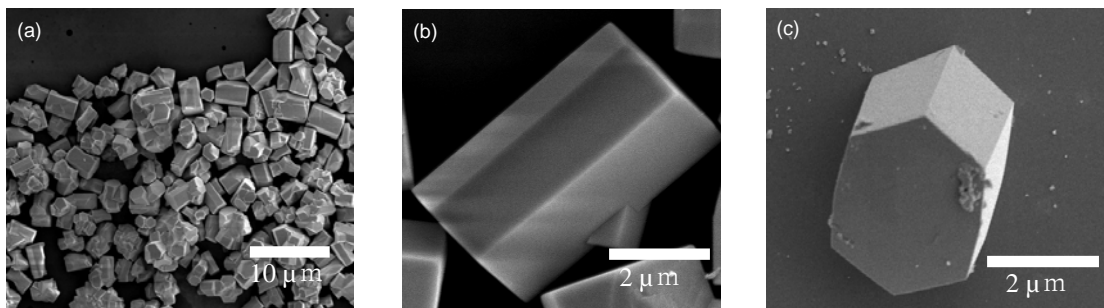


图 2 样品 A 的 SEM 像

Fig.2 SEM images of the sample A in hexagonal prism morphology of  $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

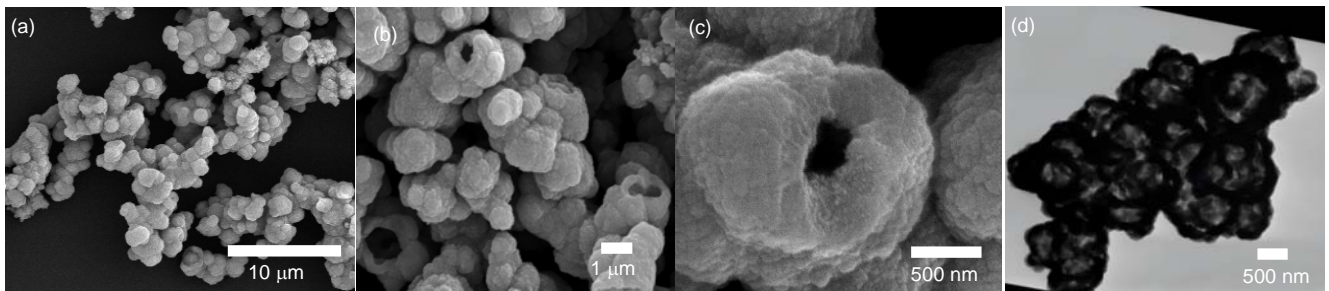


图 3 样品 B 的 SEM 和 TEM 像

Fig.3 SEM and TEM images of the sample B in hollow morphology of  $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

图 4 是样品 C 和 D 的 X 射线衍射谱, 所有衍射峰均指向四方晶系的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  (JCPDS File No. 21-1272), 晶格常数  $a=0.3785\text{ nm}$ ,  $c=0.9514\text{ nm}$ . 没有观察到其他衍射峰, 表明样品 C 和 D 具有较高的纯度. 显然, 在空气中  $450\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧  $2\text{ h}$  后, 草酸氧钛盐沉淀完全转变成高纯度的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ . 图 5(a)和 5(b)为六棱柱结构草酸氧钛盐热处理后得到的  $\text{TiO}_2$  的形貌. 热处理后的粒子仍然具有清晰的棱角, 尽管表面变得比较粗糙, 但粒子的六棱柱状结构基本没有改变. 从图 5(c)和 5(d)可以清楚地看到空壳结构草酸氧钛盐的中空结构在

热处理过程中没有发生改变, 得到的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  仍然具有空壳结构, 壳层厚度在  $200\text{ nm}$  左右. 得到的六棱柱状  $\text{TiO}_2$  的表面变粗糙及空壳结构  $\text{TiO}_2$  的壳层厚度变小可能与热处理过程中碳和氢以二氧化碳和水的形式移除有关.

$\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  形成可能经历氧化还原和钛络合物缩合 2 步过程. 首先, 体系中的乙醇在浓硝酸的作用下被逐步氧化成  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , 同时硝酸被还原生成  $\text{NO}$  气体<sup>[24-26]</sup>. 图 6 简要地表示了氧化还原反应过程. 水溶液中钛原子具有六配位结构<sup>[27]</sup>, 在亲核基团作用下形成

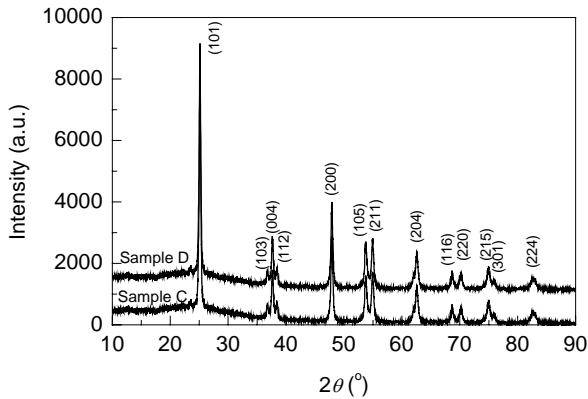


图 4 样品 C 和 D 的 XRD 谱图  
Fig.4 XRD patterns of the samples C and D in hexagonal prism and hollow structures of anatase TiO<sub>2</sub>

钛的络合物  $[\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{OOC}\text{COOH})_y(\text{OH}_2)_{6-x-y}]^{(4-x-y)+}$ , 钛络合物再经历缩合过程形成草酸氧钛盐. 将前驱体溶液直接置于 90 °C 水浴中进行反应, 体系在很短时间内升温至 90 °C, 氧化还原反应进行得很快, 气泡很快产生, 消失也很快. 在这种情况下, 氧化还原过程和钛络合物缩合过程可认为是分 2 步先后进行的. 这样, 钛络合物的缩合过程未受气泡影响, 根据体系表面能最小化趋势, 逐渐发展成六棱柱结构. 在体系逐渐升温的情况下, 氧化还原反应进行得相对较慢, 氧化还原过程和钛络合物的缩合过程是同时进行的. 由于反应体系中气泡的存在, 经钛络合物缩合形成的草酸氧钛盐纳米晶取能量最小状态, 聚集在气泡的周围, 形成空壳结构. 图 7 示意了草酸氧钛盐六棱柱结构和空壳结构的形成过程.

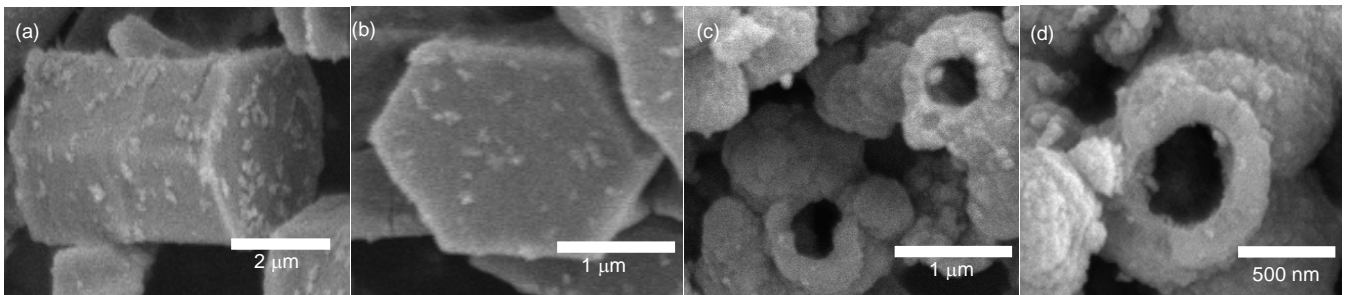


图 5 样品 C 和 D 的 SEM 像  
Fig.5 SEM images of the samples C and D in hexagonal prism and hollow morphology of anatase TiO<sub>2</sub>

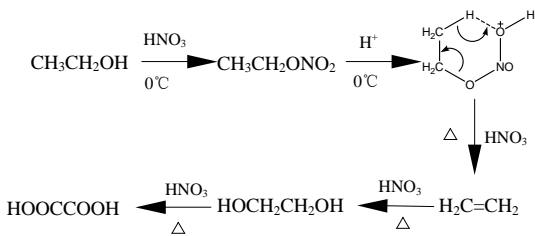


图 6 氧化还原反应过程示意图  
Fig.6 Schematic representation of the redox reactions

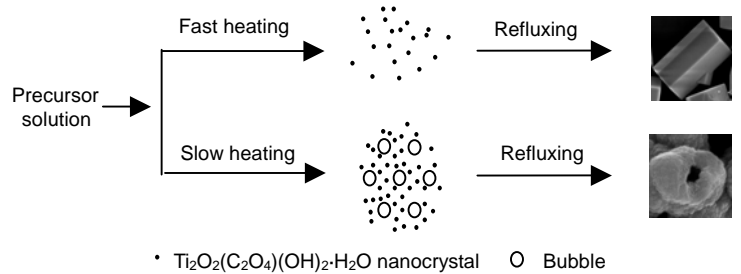


图 7 草酸氧钛盐六棱柱和空壳结构形成过程示意图  
Fig.7 Schematic representation of the formation mechanism of hexagonal prism and hollow microstructures of  $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

### 4 结论

以钛酸四丁酯  $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$  为前驱体, 通过对反应过程的控制, 在较低温度下合成了高结晶度的六棱柱和空壳结构的草酸氧钛盐  $[\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , 经热处理分别转变为高纯度的六棱柱结构和空壳结构的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ . 本方法为  $\text{TiO}_2$  微纳米粒子的合成及形貌的调控提供了一条新途径. 反应过程中气泡的存在对材料的形貌有重要影响, 在气泡影响小的反应过程中得到六棱柱结构锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ , 在始终有气泡产生的反应过程中得到空壳结构锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ . 本研究以反应过程中生

成的气泡为模板构建中空结构的方法是一种简单、有效的合成中空结构材料的技术.

### 参考文献:

- [1] Stathatos E, Tsiourvas D, Lianos P. Titanium Dioxide Films Made from Reverse Micelles and Their Use for the Photocatalytic Degradation of Adsorbed Dyes [J]. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1999, 149(1/3): 49–56.
- [2] Jiang X, Wang T, Wang Y W. Preparation of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles on the Surface of  $\text{SiO}_2$  in Binary Liquids [J]. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, 234(1/3): 9–15.
- [3] Tang J, Wu Y, McFarland E W, et al. Synthesis and Photocatalytic Properties of Highly Crystalline and Ordered Mesoporous  $\text{TiO}_2$  Thin

- Films [J]. Chem. Commun., 2004, 14: 1670–1671.
- [4] O'Regan B, Grätzel M. A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films [J]. Nature, 1991, 353: 737–740.
- [5] Stergiopoulos T, Arabatzis I M, Katsaros G, et al. Binary Polyethylene Oxide/Titania Solid-state Redox Electrolyte for Highly Efficient Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Photoelectrochemical Cells [J]. Nano Lett., 2002, 2(11): 1259–1261.
- [6] Gopal K M, Karthik S, Maggie P, et al. Use of Highly-ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays in Dye-sensitized Solar Cells [J]. Nano Lett., 2006, 6(2): 215–218.
- [7] Zhu Y, Shi J, Zhang Z, et al. Development of a Gas Sensor Utilizing Chemiluminescence on Nanosized Titanium Dioxide [J]. Anal. Chem., 2002, 74(1): 120–124.
- [8] Sharma R K, Bhatnagar M C, Sharma G L. Mechanism in Nb Doped Titania Oxygen Gas Sensor [J]. Sens. Actuators, B: Chem., 1998, 46(3): 194–201.
- [9] Iuchi K, Ohko Y, Tatsuma T, et al. Cathode-separated TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Applicable to a Photochromic Device Responsive to Backside Illumination [J]. Chem. Mater., 2004, 16(7): 1165–1167.
- [10] Wagemaker M, Krol R V D, Kentgens A P M, et al. Two-phase Morphology Limits Lithium Diffusion in TiO<sub>2</sub> (Anatase): A <sup>7</sup>Li MAS NMR Study [J]. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123(46): 11454–11461.
- [11] Jin J, Soon G K, Taekyung Y, et al. Large-scale Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanorods via Nonhydrolytic Sol–Gel Ester Elimination Reaction and Their Application to Photocatalytic Inactivation of *E. coli* [J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(32): 15297–15302.
- [12] Cozzoli P D, Andreas K, Horst W. Low-temperature Synthesis of Soluble and Processable Organic-capped Anatase TiO<sub>2</sub> Nanorods [J]. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125(47): 14539–14548.
- [13] Jiu J T, Isoda Seiji, Wang F M, et al. Dye-sensitized Solar Cells Based on a Single-crystalline TiO<sub>2</sub> Nanorod Film [J]. J. Phys. Chem. B, 2006, 110(5): 2087–2092.
- [14] Zheng M, Xiu D S, Ouyang J H, et al. Electrochemically Induced Sol–Gel Preparation of Single-crystalline TiO<sub>2</sub> Nanowires [J]. Nano Lett., 2002, 2(7): 717–720.
- [15] Liu S M, Gan L M, Liu L H, et al. Synthesis of Single-crystalline TiO<sub>2</sub> Nanotubes [J]. Chem. Mater., 2002, 14(3): 1391–1397.
- [16] Tomoko K, Masayoshi H, Akihiko H, et al. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing [J]. Adv. Mater., 1999, 11(15): 1307–1311.
- [17] Macak J M, Tsuchiya H, Schmuki P. High-aspect-ratio TiO<sub>2</sub> Nanotubes by Anodization of Titanium [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44(14): 2100–2102.
- [18] Kanie K, Sugimoto T. Shape Control of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Amino Acids in a Gel–Sol System [J]. Chem. Commun., 2004, 14: 1584–1585.
- [19] Cot F, Larbot A, Nabias G, et al. Preparation and Characterization of Colloidal Solution Derived Crystallized Titania Powder [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 1998, 18(14): 2175–2181.
- [20] Polleux J, Pinna N, Antonietti M, et al. Ligand-directed Assembly of Preformed Titania Nanocrystals into Highly Anisotropic Nanostructures [J]. Adv. Mater., 2004, 16(5): 436–439.
- [21] Wen B M, Liu C Y, Liu Y. Controllable Synthesis of One-dimensional Single-crystalline TiO<sub>2</sub> Nanostructures [J]. Chem. Lett., 2005, 34(3): 396–397.
- [22] Wen B M, Liu C Y, Liu Y. Solvothermal Synthesis of Ultralong Single-crystalline TiO<sub>2</sub> Nanowires [J]. New J. Chem., 2005, 7: 969–971.
- [23] Choi H L, Enomoto N, Ishizawa N, et al. X-ray Diffraction Data of Ti<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O [J]. Powder Diffr., 1994, 9(3): 187–189.
- [24] Streitwieser A, Heathcock H. Introduction to Organic Chemistry [M]. New York: MacMillan Publishing Co., 1981. 251–259.
- [25] Aschi M, Cacace F, Petris G, et al. Gas-phase Proton Affinity of Nitric Acid and Its Esters: A Mass Spectrometric and ab initio Study on the Existence and the Relative Stability of Two Isomers of Protonated Ethyl Nitrate [J]. J. Phys. Chem., 1996, 100(41): 16522–16529.
- [26] Roberts J D, Caserio M C. Basic Principles of Organic Chemistry [M]. California: W. A. Benjamin Publishing Co., 1977. 607–612.
- [27] Livage J, Henry M, Sanchez C. Sol–Gel Chemistry of Transition Metal Oxides [J]. Prog. Solid State Chem., 1988, 18(4): 259–341.

## Controllable Synthesis of Hexagonal Prism and Hollow Anatase TiO<sub>2</sub> Microstructures

ZHANG Sen<sup>1,2</sup>, LIU Chun-yan<sup>1</sup>, LIU Yun<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-ying<sup>1</sup>

(1. Key Lab. Photochem. Conversion & Optoelectron. Mater., Technical Inst. Phys. Chem., CAS, Beijing 100190, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with hexagonal prism and hollow microstructures were synthesized by heating titanium oxide oxalate hydroxide hydrate microstructures obtained by refluxing at 90 °C using tetrabutyl titanate [Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>] as a precursor. Bubbles produced in the synthesis processes played an important role in the evolution of product morphology. Hexagonal prism and hollow microstructures of the final products formed in the absence and presence of bubbles, respectively. XRD patterns combined with SEM and TEM images indicated that the hexagonal prism TiO<sub>2</sub> microstructure with the average size of 2.5 μm (diameter)×5 μm (length) and the hollow TiO<sub>2</sub> microstructure with 200 nm wall thickness were highly crystalline and pure.

**Key words:** tetrabutyl titanate; hexagonal prism; hollow; TiO<sub>2</sub>; bubble template