

升温速率对二氧化钛纳米晶形貌的影响

刘博¹, 孔伟¹, 叶波¹, 俞中平¹, 王华², 钱国栋¹, 王智宇¹

(1. 浙江大学 材料科学与工程系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027; 2. 浙江大学 分析测试中心, 杭州 310029)

摘要: 以钛酸四丁酯为钛源, 采用十二胺辅助油酸溶剂热技术, 在 240°C/10min、90°C/10min、40°C/10min 和 20°C/10min 四组不同升温速率下合成了球状、棒状和不规则点状多面体氧化钛纳米晶。分别采用 TEM、HRTEM、XRD 对样品的形貌特点和物相结构进行表征。结合 TEM、HRTEM、XRD 的表征结果, 分析了不同升温速率下二氧化钛纳米晶的形貌变化和微观生长机制。结果表明, 通过严格控制升温速率, 能够合成球状、棒状和不规则点状多面体氧化钛纳米晶, 随着升温速率的下降, 纳米晶沿一维(001)方向生长速率呈现先升高后降低的趋势。

关键词: 氧化钛纳米晶; 形貌变化; 升温速率; 溶剂热

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effect of Heating Rate on the Morphology of Nano Titanium Dioxide

LIU Bo¹, KONG Wei¹, YE Bo¹, YU Zhong-Ping¹, WANG Hua², QIAN Guo-Dong¹, WANG Zhi-Yu¹

(1. State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Center of Analysis and Measurement Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: Different shapes of nano titanium dioxide including sphere, rod and irregular-shaped polyhedron were prepared by solvothermal process at heating rates of 240°C/10min, 90°C/10min, 40°C/10min and 20°C/10min using tetrabutyl titanate as Ti source, oleic acid as solvent, dodecylamine as auxiliary agent. TEM, HRTEM and XRD were adopted to characterize the phase composition morphology and phase structure of the final products. The micro-morphology and growth mechanisms of the titanium dioxide nanocrystals prepared at different heating rates were studied based on the TEM, HRTEM and XRD analyses. The results show that spherical, rod-like, and irregular polyhedral points of titanium dioxide nanocrystals could be synthesized by strictly controlling the heating rate. The growth rate of along the (001) direction of nanocrystal shows a first upward and then downward trend with the decline of the heating rate.

Key words: nano titanium dioxide; morphology change; heating rate; solvothermal synthesis

在过去的 20 年中, 半导体氧化物以其独特的光学和电学性质而得到了人们的关注。其中, 二氧化钛作为一种重要的半导体材料在粉体^[1]、涂料^[2]、添加剂^[3]、太阳能电池^[4-5]、气体传感器^[6]、光催化剂^[7]等诸多方面得到了广泛的应用。近些年来报道纳米级尺寸二氧化钛具有与块体材料不同的光电性质, 而这些性质往往与纳米材料的尺寸、形状、表面状态、晶体结构等有关^[8-9], 所以研究合成纳米晶

的形状、尺寸的影响因素就显得十分重要。

控制纳米颗粒的尺寸形貌一般都是通过控制反应物的种类、浓度、反应温度、反应时间、化学表面活性剂的种类及相关化学环境^[10-11]。升温速率作为一种影响制备的重要因素在宏观体材料中得到了广泛研究^[12], 而在微观纳米晶的合成制备中还鲜有研究, 本工作通过改变控制升温速率, 研究氧化钛纳米晶的形状变化过程。通过实验发现, 改变升温

收稿日期: 2009-12-21; 收到修改稿日期: 2010-03-05

基金项目: 浙江省自然科学基金(Z4080021); 国家自然科学基金(50532030, 50625206)

Nature Science Foundation of Zhejiang Province(Z4080021); National Nature Science Foundation of China(50532030,50625206)

作者简介: 刘博(1984-), 男, 硕士研究生。 通讯联系人: 王智宇, 教授。 E-mail: wangzhiyu@zju.edu.cn

速率,能够控制合成点状、棒状及混合形状的纳米晶材料.

1 实验

1.1 实验原料

钛酸四丁酯(TBT)、油酸(OA)和十二胺(DM)均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.

1.2 实验过程

室温下分别量取 10mL 钛酸丁酯(TBT)和 100mL 油酸(OA),将两种试剂混合均匀搅拌 1h,然后从上述混合溶液中提取 18mL 向其加入 2mL 十二胺(DM)搅拌 12h,然后将混合溶液加入至 180mL 水热釜.在不同的升温速率下反应最终控制反应温度 240℃,保温 24h.反应完成后,将水热釜用自来水冷却,通过离心将获得的黄色产物分离出来,保存在菌种瓶中.

1.3 样品表征

采用 JEM-1230 透射电镜(加速电压 80kV)和 JEM-CX200 透射电镜(加速电压 160kV)描述样品的微观形貌和原子晶格结构.样品的晶型则采用飞利浦 PW1050 粉末衍射仪进行分析,衍射仪的工作波长为 $\text{CuK}\alpha$,测量角度 $10^\circ\sim 80^\circ$.

2 结果与讨论

2.1 不同升温速率下纳米二氧化钛形貌分析

为了分析不同升温速率下纳米二氧化钛形貌变化,实验抽取 240℃/10min、90℃/10min、40℃/10min 和 20℃/10min 四组升温速率进行试验分析.

图 1(a)、(b)所示的为采用 240℃/10min 的升温速率合成的二氧化钛纳米晶.从图 1(a)中可以看到所合成的纳米二氧化钛纳米晶形状均为球状,纳米晶的分散性良好,平均粒径为 5nm.图 1(b)中为合成球状二氧化钛的高分辨透射电镜图片,从高分辨图片可以看出单个纳米晶具有良好的单晶结构,相邻晶面间距约为 0.368nm.而从纳米晶整体来看,纳米晶有近似紧密排列的结构,相邻纳米晶之间的距离约为 5nm.

图 2(a)、(b)所示的为采用 90℃/10min 的升温速率合成的二氧化钛纳米晶,从图 2(a)中可以看到所合成的纳米二氧化钛纳米晶形状均为棒状,纳米晶的分散性良好,直径在 5~7nm 之间,长度在 20~30nm 之间.图中还可以观察到数十个二氧化钛纳米晶平行排列在一起组成一个线状排列,类似的现象 Huo 等^[13]也有相关的报道.图 2(b)中为合成棒状二氧化钛的高分辨透射电镜图片,从高分辨图片

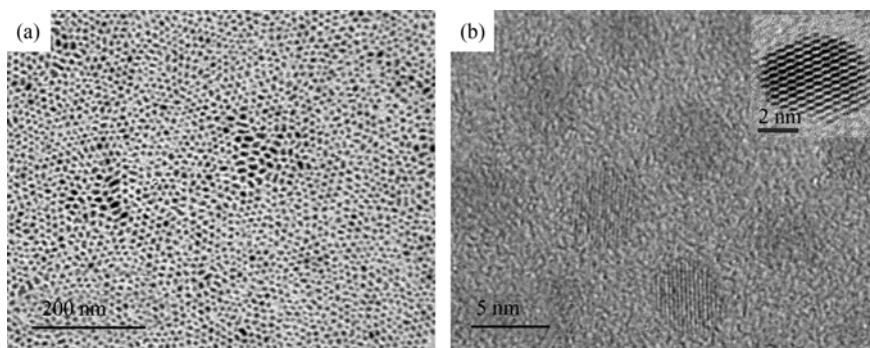


图 1 在 240℃/10min 升温速率下合成的球状氧化钛纳米晶

Fig. 1 Spherical titanium oxide nanocrystals synthesized at the heating rate of 240℃/10min (a) Low magnification TEM image; (b) High-resolution electron microscope image and its enlargement image

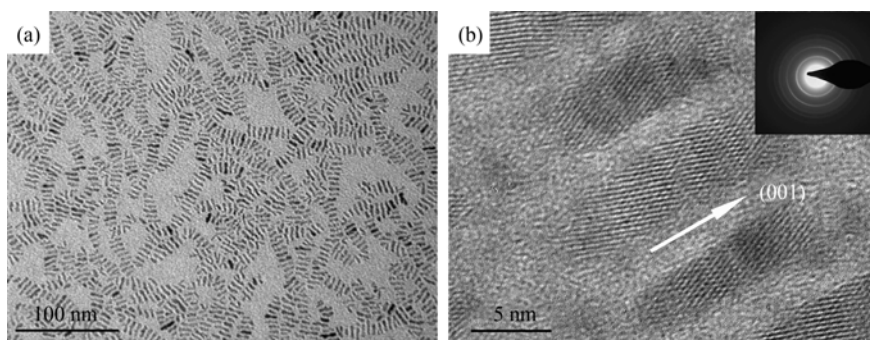


图 2 在 90℃/10min 升温速率下合成的棒状二氧化钛纳米晶

Fig. 2 Titanium oxide nanorods synthesized at the heating rate of 90℃/10min (a) Low magnification TEM image; (b) High-resolution electron microscope image and small area electron diffraction pattern

可以看出一维纳米晶沿[001]方向(即 c 轴方向)生长, 相邻纳米晶之间的距离约为 5nm, 由于不同线状的纳米晶排列取向的随机性, 因此在范围内整体呈多晶结构, 见图 2(b)衍射图。

图 3(a)、(b)所示分别为 40°C/10min 的升温速率和 20°C/10min 的升温速率合成的二氧化钛纳米晶, 从图中可以看到采用 40°C/10min 的升温速率所合成的二氧化钛纳米晶形状成点状和棒状交织的混合形状, 点状为主要部分而棒状占少量部分, 而 20°C/10min 升温速率合成的二氧化钛纳米晶呈单一点状, 且平均粒径较大(10~15nm)。同时在这两种升温条件下, 合成的棒状二氧化钛纳米晶基本与在 90°C/10min 的升温速率合成的棒状纳米晶相差不多, 而点状晶体则与 240°C/10min 下合成的点状纳米晶形状上有很大的不同, 240°C/10min 合成的点状晶体形状更趋近于球形, 而在这些升温条件下合成晶体则呈不规则多边形。

2.2 不同升温速率下纳米二氧化钛晶相结构及生长速率的分析

为了进一步研究在不同升温速率下合成的纳米二氧化钛晶相结构及对应的生长速率的变化关系, 对以上四组样品进行 XRD 分析。图 4 为在四组不同温度下合成的棒状纳米晶晶体的 XRD 图谱, 从图谱中看出在不同升温速率下合成的氧化钛纳米晶均为典型的锐钛矿结构, 不同升温速率仅影响了纳米晶结构中(004)与(200)峰的相对强度, 在 240°C/10min 升温速率下合成的纳米晶(004)与(200)峰的相对强度近似相等, 均为主峰强度的 40%, 这表明纳米晶体在[001]和[100]方向生长速率大致相等, 纳米晶趋向形成一种球状结构, 与图 1(a)、(b)透射电镜图片相一致; 而在 90°C/10min 升温速率下合成的纳米晶(004)面的相对强度达到主峰强度 60%以上, 远高于(200)面峰的强度, 说明在这种升温速率下纳米晶趋

向沿一维[001]方向生长形成棒状结构, 与图 2(b)高分辨电镜中观察到的纳米晶晶体沿[001]方向上生长相一致; 在 40°C/10min 下(004)面峰强仍然远高于(200)面峰强度, 但其相对主峰的强度仅有 40%并出现一些杂峰, 这种情况下表明晶体中虽然仍含有棒状的结构, 但也包含着一些其它形状的结构, 正好反映图 3(a)中的不规则点状和棒状交织的混合形状; 在 20°C/10min 下纳米晶(004)面的峰强略高于(200)面峰, 为主峰强度的 40%, 这表明纳米晶体在(001)和(100)方向生长速率接近, 但[001]方向生长速率略快, 总体上为[001]方向略长的不规则点状, 与图 3(b)相符。

2.3 升温速率对二氧化钛纳米晶生长机理的影响

二氧化钛纳米晶的形貌随升温速率的变化如图 5 所示, 可以认为二氧化钛纳米晶的形貌是与反应升温速率具有密切的关系, 结合目前对二氧化钛纳米晶生长机理的一些研究及纳米晶成核生长的热力学和动力学机制, 提出如下一种二氧化钛纳米晶形成机制: 一般认为二氧化钛纳米晶的形核速率曲线与生长速率曲线并不是完全重合的, 在高温下晶体成核速率要远大于晶体的生长速率。在 240°C/10min 的升温速率下, 反应温度瞬间达到较高温度, 此时晶体析晶成核为主要反应趋势, 而由于瞬间大量的晶体析晶, 化学反应中的反应物(活性中间体)浓度极速降低^[14], 从而抑制晶体的生长, 因此晶体最终能以微小球形在溶液中存在。当反应速率降低到 90°C/10min, 此时由于其在低温条件下能够存在较长时间, 同时晶体成核析晶所降低活性中间体浓度不足以抑制晶体的生长, 而二氧化钛晶体中(001)晶面的晶面能远高于其它晶面^[15], 因此其首先会沿一维方向生长形成纳米棒状结构。当升温速率进一步降低到 40°C/10min 时, 此时由于纳米晶在低温条件下生长的时间更为充分, 因此其它晶面能的作用

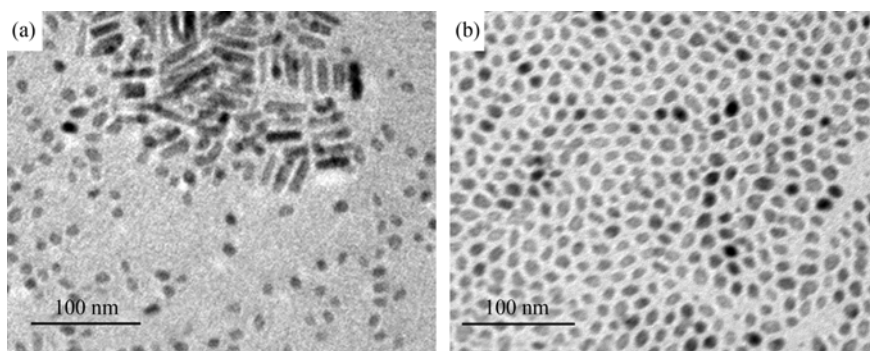


图 3 (a)40°C/10min 和(b)20°C/10min 升温速率合成的二氧化钛纳米晶低倍透射电镜图片
Fig. 3 Low magnification TEM image of titanium oxide nanocrystals synthesized at the heating rate of 40°C/10min (a) and 20°C/10min (b)

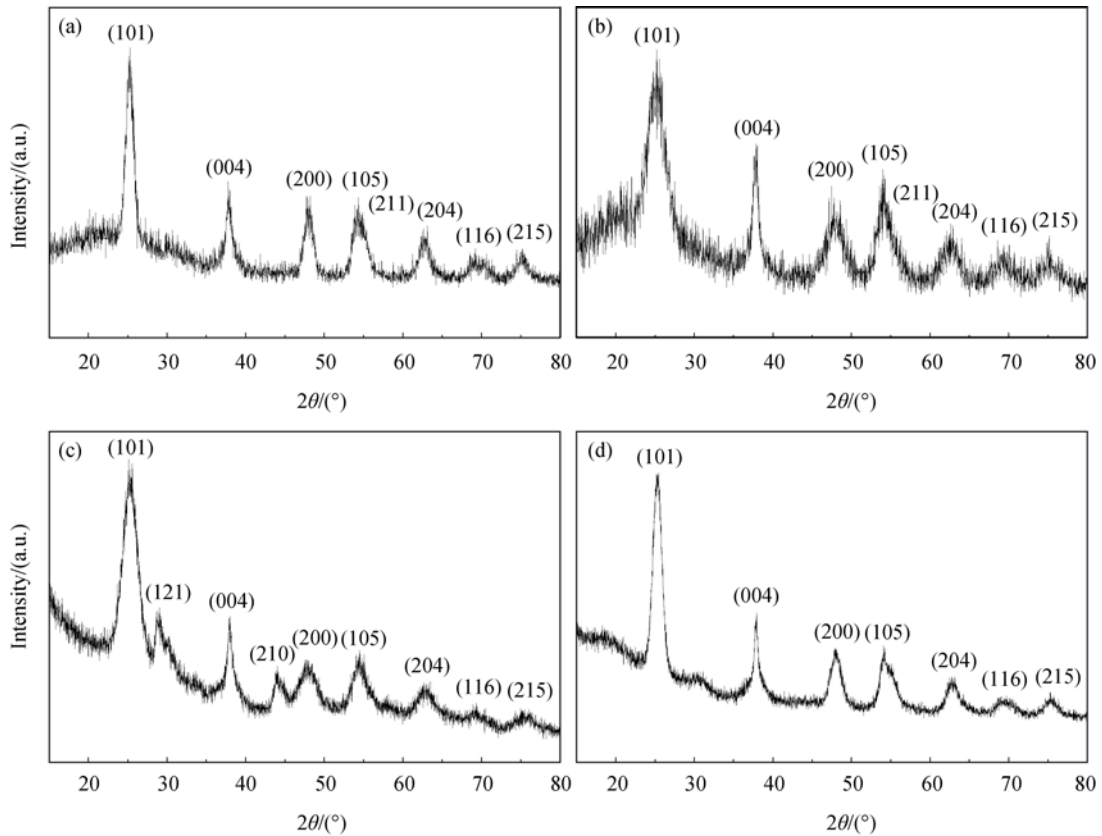


图 4 不同升温速率下合成的二氧化钛纳米晶晶体的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the titanium oxide nanocrystals synthesized at different heating rates (a) 240°C/10min; (b) 90°C/10min; (c) 40°C/10min; (d) 20°C/10min

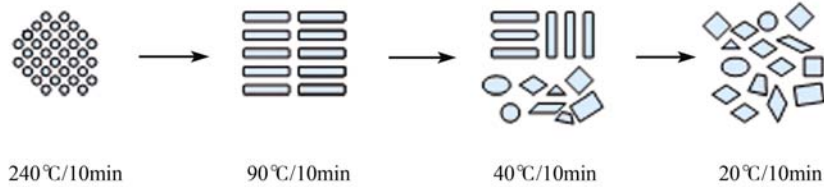


图 5 二氧化钛纳米晶形貌随升温速率变化示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the shape changes of titanium oxide nanocrystals with the heating rate

也将表现出来, 表现为在一维[001]方向上生长速率下降, 由于在酸性条件下, 二氧化钛晶面能(001)>(100)>(101)^[16], 在这些共同作用下, 一部分二氧化钛纳米晶呈棒状, 另一部分二氧化钛纳米晶将呈双面平顶倒方锥多面体状, 二维方向观察呈方形、梯形、菱形、多边形等不规则形状, 与 Barnard 等^[16]从理论设计的模型相一致. 当升温速率最终降低至 20°C/10min, 其在一维[001]方向上生长速率进一步下降, 棒状纳米晶消失, 仅能形成类球状和多面体状纳米晶(其中类球状纳米晶是由于二次成核, 在低浓度下生长形成的).

3 结论

1) 以钛酸四丁酯为钛源, 采用十二胺辅助油

酸溶剂热技术, 在 240°C/10min、90°C/10min、40°C/10min 和 20°C/10min 四组不同升温速率下分别合成球状、棒状、点棒交织状和不规则点状多面体二氧化钛纳米晶.

2) 结合 TEM、HRTEM、XRD 的表征分析表明, 在 20°C/10min~240°C/10min 升温速率范围内, 随着升温速率的下降, 纳米晶沿一维[001]方向生长速率呈现先升高后降低的趋势.

参考文献:

[1] Pfaff G, Reynders P. Angle-dependent optical effects deriving from submicron structures of films and pigments. *Chem. Rev.*, 1999, **99**(7): 1963–1981.
 [2] Lim B C, Thomas N L, Sutherland I. Surface energy measurements of coated titanium dioxide pigment. *Pro. Org. Coat.*, 2008, **62**(2): 123–128.

- [3] Zallen R, Moret M P. The optical absorption edge of brookite TiO₂. *Solid State Commun.*, 2006, **137(3)**: 154–157.
- [4] Thelakkat M, Schmitz C, Schmidt H W. Fully vapor-deposited thin-layer titanium dioxide solar cells. *Adv. Mater.*, 2002, **14(8)**: 577–581.
- [5] 吴聪聪, 卓燕君, 朱沛宁, 等(WU Cong-Cong, *et al.*). 高长径比 TiO₂ 纳米管阵列的调控制备及其光阳极性能. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2009, **24(5)**: 897–901.
- [6] Morris D, Egdell R G. Application of V-doped TiO₂ as a sensor for detection SO₂. *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**: 3207–3210.
- [7] 崔云涛, 王金淑, 李洪义, 等(CUI Yun-Tao, *et al.*). 原位合成 TiO₂ 纳米管阵列及其光催化性能研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2008, **23(6)**: 1259–1262.
- [8] Jia H M, Zheng Z, Zhao H X, *et al.* Nonaqueous Sol–Gel synthesis and growth mechanism of single crystalline TiO₂ nanorods with high photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, 2009, **44(6)**: 1312–1316.
- [9] Manna L, Scher E C, Alivisatos A P. Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122(51)**: 12700–12706.
- [10] Li Y C, Li X H, Yang C H, *et al.* Controlled synthesis of CdS nanorods and hexagonal nanocrystals. *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**: 2641–2648.
- [11] Jun Y W, Lee S M, Kang N J, *et al.* Controlled synthesis of multi-armed CdS nanorod architectures using monosurfactant system. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123(21)**: 5150–5151.
- [12] Wang Z, He K Y, He S L, *et al.* Heating rate dependence of magnetic properties for Fe-based nanocrystalline alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1997, **171(3)**: 300–304.
- [13] Huo Z Y, Tsung C K, Huang W Y, *et al.* Self-organized ultrathin oxide nanocrystals. *Nano Lett.*, 2009, **9(3)**: 1260–1264.
- [14] Zhang Z H, Zhong X H, Liu S H, *et al.* Aminolysis route to monodisperse titania nanorods with tunable aspect ratio. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **117(22)**: 3532–3536.
- [15] Lin J C, Dipre J T, Yates M Z. Microemulsion-directed synthesis of molecular sieve fibers. *Chem. Mater.*, 2003, **15(14)**: 2764–2773.
- [16] Barnard A S, Curtiss L A. Prediction of TiO₂ nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry. *Nano Lett.*, 2005, **5(7)**: 1261–1266.