

Research Progress in Morphology-Controllable Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanostructures

Zhenghua Fan, Daorui Liu, Guoli Shi, Fanming Meng*

School of Physics & Material Science, Anhui University, Hefei Anhui
Email: mrmeng@ahu.edu.cn

Received: Aug. 22nd, 2015; accepted: Sep. 6th, 2015; published: Sep. 10th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

In the paper, features of hydrothermal method for preparation of nanomaterials and research progress of TiO₂ nanoparticles with different morphology were summarized, including zero-dimension (nano-particles), one-dimension (nanowires, nanobutes et al.), two-dimension (nanosheets, nanofilms et al.) and three-dimension (nanoflowers et al.). The progress of different morphology of TiO₂ nanomaterials was stated. The prospect of hydrothermal method as well as the existing problems in the future was discussed.

Keywords

Hydrothermal Method, TiO₂, Morphology, Nano-Particle Material, Progress

TiO₂纳米结构形貌可控水热合成进展

范拯华, 刘道瑞, 史国利, 孟凡明*

安徽大学物理与材料科学学院, 安徽 合肥
Email: mrmeng@ahu.edu.cn

收稿日期: 2015年8月22日; 录用日期: 2015年9月6日; 发布日期: 2015年9月10日

*通讯作者。

摘要

本文综述了水热法制备纳米材料的特点以及用此法制备不同形貌的TiO₂纳米粉体的研究现状,包括零维(纳米颗粒)、一维(纳米线、纳米管等)、二维(纳米片、纳米薄膜等)、三维(纳米花)等,分别阐述了不同形貌TiO₂纳米材料已经取得的研究工作,展望了水热法制备纳米材料发展前景及将来需要解决的关键问题。

关键词

水热法, TiO₂, 形貌, 纳米材料, 进展

1. 引言

TiO₂作为一种重要的宽带隙半导体纳米材料,在染料敏化太阳能电池、气体传感器、光催化、锂离子电池等许多研究领域有着广泛的应用[1]。由于纳米TiO₂粒子尺寸小,具有独特的量子尺寸效应和表面效应,使TiO₂纳米材料表现出与其体相材料截然不同的特异性质,这对其光化学、电学及光学非线性性质等方面具有重要影响。除了尺寸以外,纳米粒子的结构及形貌也影响产物性能。不同形貌的半导体材料在光学、物理、化学、电子、磁学等方面具有特殊的性能。因此,不同形貌的纳米粒子的制备引起了科研工作者的广泛关注。TiO₂纳米材料有很多种制备方法,如溶胶-凝胶法[2]、水热法[3]、磁控溅射法[4]、机械球磨法[5]等,本文综述了近几年来水热法制备不同形貌的TiO₂研究进展,为实现TiO₂纳米材料的形貌和结构可控提供借鉴。

2. 水热法简介

水热法是近年来材料领域的研究的热点,被广泛应用于合成纳米材料[6][7]。它的反应装置主要是密闭的高压釜,采用水溶液作为反应体系,通过对反应体系加热、加压,获得一个相对高温、高压的反应环境,从而使一些在常温常压下无法进行的反应得以发生,实现无机合成与材料制备。这主要是因为,在高温高压的环境中,一些氢氧化物在水或其他溶剂中的溶解度大于对应的氧化物在水或其他溶剂中的溶解度,所以氢氧化物溶于水或其他溶剂中,同时析出氧化物。与其它材料合成方法相比,水热法具有反应条件温和、可以稳定压稳物相和反应过程简单、易于控制等特点,因而受到越来越多的关注。在水热体系中,反应物处于液相或超临界条件,前驱体溶解在水或其他溶剂中发生化学反应,产物缓慢的生成,从而实现材料制备。在密闭体系中可以有效防止制备对空气敏感的前驱体影响和反应过程中反应物或产物的挥发。此外,水热法可以实现对合成产物的物相、颗粒尺寸和形貌的控制,使得制备的产物具有纯度高、分散性好、晶粒结晶好、晶面显露完整等特点,因而是制备纳米TiO₂材料的有效方法之一。

3. 不同形貌 TiO₂ 纳米材料的研究进展

3.1. 零维 TiO₂ 纳米材料

零维TiO₂主要是指纳米TiO₂颗粒,材料的尺寸在三个维度上均为纳米级。目前对零维TiO₂纳米材料的研究已经较为成熟。郭峰等[8]采用碱性环境水热法制备了TiO₂纳米颗粒,研究了四氧基氢氧化铵的浓度以及水热的温度对TiO₂纳米颗粒的影响,当使用四乙基氢氧化铵作为解胶剂时,合成的TiO₂颗粒为纯锐钛矿相,并且由于解胶的碱性环境,在TiO₂的表面形成了富氧表面,制得TiO₂平均粒径大小为14 nm。Li等[9]通过微乳液水热法合成了形貌可控和高的光催化性能的TiO₂纳米颗粒,研究了水热温度

对合成 TiO_2 纳米颗粒的影响,发现水热温度越高, TiO_2 纳米颗粒的结晶度越高,晶粒尺寸也就越大。并且发现影响 TiO_2 纳米颗粒的光催化性能的主要因素是比表面积、结晶度和晶粒尺寸。Wang 等[10]采用水热法成功制备了比表面积约为 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、颗粒尺寸约为 19 nm 的 TiO_2 纳米颗粒,合成的 TiO_2 颗粒比 Degussa P25 在降解苯时具有更高的催化活性,这是因为所合成的 TiO_2 颗粒具有更大的比表面积和低的光生电子-空穴的复合几率

在各种 TiO_2 纳米结构中, TiO_2 纳米颗粒是最常见和应用最广泛的,但是仍然存在一些缺点:大的界面面积有可能降低负载电荷的迁移,宽的带隙限制了其在太阳能电池方面的应用,其纯相的纳米特性会快速诱导光生电子和空穴的复合。并且颗粒状纳米 TiO_2 结构在光降解污染物时难以循环重复利用,并且可能因此引起二次污染[11]。

3.2. 一维 TiO_2 纳米材料

一维 TiO_2 是指材料尺寸有两个维度上为纳米级,主要包括纳米棒、纳米管、纳米线、纳米带等。Liu 等[12]报道了利用水热法在 FTO 导电玻璃基板上直接合成单晶 TiO_2 纳米棒薄膜,呈现直立排列结构。单晶 TiO_2 纳米棒薄膜外延生长在导电玻璃基板上,纳米棒的直径、长度和密度可以通过改变生长参数(生长时间、生长温度、初始反应物浓度、添加剂和酸度)改变,从而得到所需要的长度和密度。太阳能电池的光电转换性能有望通过调节 TiO_2 纳米棒的长度和密度得到进一步提高。Zhang 等[13]用不同的碱液处理水热合成了 TNW10 和 TNW20 两种不同粒径的一维 TiO_2 纳米线,并被用作光催化剂来降解地表水中的主要有机物腐殖酸(HA)。结果表明,粒径小 TNW10 纳米线的光催化剂光催化活性高于商业 P25,而粒径大 TNW20 纳米线的催化活性与 P25 相当。经过膜过滤得到的两种催化剂均可回收利用。由于两者的多孔结构,其产生的膜污垢相对于 P25 产生的污垢也少,不易堵塞。在重复使用回收的催化剂来降解 HA 时,其降解效率几乎不变。因此,利用不同碱液处理水热制备一维 TiO_2 纳米线为光催化氧化和膜过滤在水处理中的联用提供了一条新思路。王厚山[14]采用水热法在温度为 180°C ,碱的浓度为 10 mol/L ,热处理 48 h 制备了结晶良好,无缺陷 TiO_2 纳米带。碱的浓度对生成的纳米带的长短及成型有明显的影 响,在低浓度的碱溶液中甚至不能生成纳米带,即使生成了纳米带,其质量也不是很好。Li 等[15]采用简单的 CTAB 辅助水热法合成了可控的 TiO_2 纳米结构,当加入 CTAB 的浓度为 0.04 mol/L 时有助于生成 TiO_2 纳米管,当 CTAB 的浓度由 $0.01 \text{ mol/L} \sim 0.04 \text{ mol/L}$ 时, TiO_2 纳米管的长度由 50 nm 变化到几百纳米,当以 CTAB 作为表面活性剂时,有利于控制 TiO_2 形貌。但是获得的晶型与一般水热法几乎没有区别。Bavykin 等[16]系统地研究了水热转换有序的 TiO_2 结构(包括微米管,海胆状空心球等)为分级 TiO_2 纳米管结构,最初的 TiO_2 前驱体的结构及其尺寸影响最终 TiO_2 纳米管的聚合的形状,当 TiO_2 有序结构的特征尺寸超过 $1 \mu\text{m}$ 时, TiO_2 纳米束将会形成有序 TiO_2 纳米管分级结构,而当特征尺寸小于 $1 \mu\text{m}$ 时, TiO_2 将会聚集成无序的 TiO_2 纳米管,这为 TiO_2 多尺度微观和纳米结构的制备提供了一条新的合成思路。Zhou [17]等通过酸辅助水热法合成了 TiO_2 纳米带及其异质结,不同异质结的 TiO_2 纳米带都有高的气敏性,研究了酸腐蚀时间和煅烧温度对合成 TiO_2 纳米带结构的影响,合成的异质结 TiO_2 纳米带表现出更强的光催化活性,纳米带表面的纳米异质结构的合成为其物理性能的改性提供了方法,并应该拓展到光催化剂、太阳能电池、化学/生物传感器等方面的应用。

一维纳米材料由于维度的限制从而具有独特的物理化学性能,如具有的较好方向性和导电性、大的比表面积等优点,但是也会出现合成的材料尺寸不均、分性差等缺点。

3.3. 二维 TiO_2 纳米材料

二维 TiO_2 主要是指 TiO_2 纳米薄膜及纳米片,相对于零维与一维 TiO_2 来说,二维结构的纳米材料研

究较少。但具有多孔结构和大比表面积的 TiO_2 薄膜与纳米片仍具有不同于其他形貌的结构,使得它在光催化等领域具有较好的应用。Xie 等[18]以 HF 作为溶剂,采用水热法合成了具有 89% {001} 面锐钛矿 TiO_2 纳米片,合成的 TiO_2 纳米片的形状以正方形和长方形为主,其光催化降解水中的污染物具有良好的效果。Yu 等[19]采用一步水热法制备具有高比例 {001} 晶面的 TiO_2 纳米片催化剂,其降解空气中的丙酮的效率很高。并且氟与钛的摩尔比(F:Ti)对催化剂的结构和光催化活性有很大影响。制备催化剂时加入 HF,催化剂的形貌就呈现片状结构。随着 F:Ti 摩尔比的增加,锐钛矿 TiO_2 的结晶度、平均粒径、孔径、裸露 {001} 晶面的比例都相应地增加,而 BET 比表面积却相对减小。所有氟化的 TiO_2 纳米片光催化活性都高于 P25 和纯 TiO_2 (相同的制备条件下用 HF 代替纯水制备而成),这是由于表面氟化和暴露 {001} 晶面的有助于提高 TiO_2 光催化活性。尤其当 F:Ti 摩尔比的比例为 1 时,表面氟化的 TiO_2 纳米片光催化性能最好。蔡巧兰[20]以 HF 作为形貌诱导剂,采用水热法合成了二维 TiO_2 纳米片,水热过程中无氟则无片状形成,随着 F/Ti 摩尔比的增加,二维 TiO_2 纳米片的 {001} 晶面比例越来越高,即片状结构越来越扁。表面 F 含量也相应增加,比表面积相应减小,孔径变大。Hu 等[21]以 HF 为原料,采用简单的一步水热法合成了大量暴露 {001} 晶面的锐钛矿 TiO_2 纳米片,通过加入不同浓度尿素溶液,来提高反应的 pH 值和水解的速率,通过调整 CTAB 的加入量来控制 TiO_2 纳米片的宽度和厚度,从而使合成 TiO_2 纳米片具有优异的光催化性能。

对于像 {001} 面这样的高活性表面在晶格生长过程中通常会迅速减小,大部分可用的锐钛矿 TiO_2 晶格主要为 {101} 面。而 F 离子可抑制其他晶面的生长,有利于 {001} 的形成,所以可通过加入 F 离子,使合成的产物有更广泛的应用。

3.4. 三维 TiO_2 纳米材料

三维纳米材料指三维空间中有零维在纳米尺度范围内,三维分级结构已经被证明具有优异的性能和抑制微米和纳米结构缺陷的形成[22]。Li 等[23]采用简单的一步溶剂热法合成了具有由“纳米墙”组成的纳米片 {001} 晶面裸露形成的三维分级的锐钛矿 TiO_2 上部结构,并且在反应过程中添加表面活性剂和结构导向剂。结果显示:合成的产物具有更优异的光催化性能,这种特殊的孔结构通过多次反射增加了其光的捕获能力。Sun 等[24]利用水热法合成了三维树枝状 TiO_2 结构,通过加入乙二醇作为“助溶剂”和“助表面活性剂”可以有效减慢异丙醇钛(TTIP)水解,同时辅助纳米带的增长,通过加入尿素来调节溶液的 pH 值,最终实现对 TTIP 的水解速率的调控,另外乙二醇的加入还可以通过盐溶液效应极大地减小 CTAB 胶束的大小和数量。当改变尿素的量时可以分别得到由纳米线、纳米棒、纳米带组成的三维树枝状 TiO_2 纳米结构。Zhao 等[25]通过水热反应合成了由纳米棒组成的板钛矿花状 TiO_2 分级结构,通过调整 NaCl 溶液的浓度,可以获得不同晶型的花状 TiO_2 ,随着 NaCl 溶液的增加, TiO_2 的晶型由锐钛矿像板钛矿转变,纯板钛矿花状 TiO_2 比纯锐钛矿相具有更优异的光催化性能,两者的混合晶相的光催化性能最好。这些由一维纳米结构有序排列组成的三维纳米结构具有特殊的拓扑结构、维度尺寸和高表面积,因而在气体净化、量子点敏化太阳能电池和光催化等领域极有可能带来新的优越性能。比如,当用作光催化剂时, TiO_2 的三维结构由于其具有纳米尺度的组成单元,所以可以保留高光催化活性。现在已经有很多种方法制备三维结构纳米材料,但大多数都需要表面活性剂、模板或其他添加剂,但这些表面活性剂、模板或其他添加剂最终需要移除,这不仅会影响材料结构的完整性,而且还容易引入到最终产物中引起二次污染,增加生产成本,也使得它更难以大规模生产。到目前为止,采用无表面活性剂或模板的简单方法制备三维 TiO_2 纳米材料和控制三维 TiO_2 纳米材料的结构、形貌和性能,仍然是一个重大的挑战,对科学研究和工业应用具有重要意义。

4. 结语

水热法制备不同形貌的纳米 TiO₂ 由于独特的性能在不同的领域已经得到了广泛的应用, 但是反应温度、时间等因素在不同的体系中对水热法制备 TiO₂ 纳米材料的影响并不相同, 对水热法制备不同形貌 TiO₂ 纳米材料的生长机理也有待进一步研究, 而且一般在合成 TiO₂ 过程中需要较高的能量或借助于模板等, 这势必会增加合成 TiO₂ 的成本, 如何在保证合成效果的前提下尽可能改进合成材料的工艺以期降低成本是 TiO₂ 材料产业化亟待解决的一个重要问题。目前关于 TiO₂ 的研究不仅局限于单一维度材料的合成, 通过新技术制备具有分级结构的 TiO₂ 纳米材料已经引起了人们的重视。随着研究的深入, TiO₂ 纳米材料必将拥有更好的前景。

基金项目

安徽省自然科学基金项目(1508085SME219); 安徽大学 2015 年大学生创新训练计划项目(201510357349)。

参考文献 (References)

- [1] 孟凡明, 肖磊, 孙兆奇 (2009) TiO₂ 薄膜光催化性能研究进展. *安徽大学学报: 自然科学版*, **33**, 81-84.
- [2] Park, J.T., Roh, D.K., Pater, R., et al. (2010) Preparation of TiO₂ spheres with hierarchical pores via grafting polymerization and sol-gel process for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 8521-8530. <http://dx.doi.org/10.1039/c0jm01471k>
- [3] Meng, F.M., Lu, F., Wang, L.N., et al. (2012) Novel fabrication and synthetic mechanism of CeO₂ nanorods by a chloride-assisted hydrothermal method. *Science of Advanced Materials*, **4**, 1018-1023. <http://dx.doi.org/10.1166/sam.2012.1387>
- [4] Meng, F.M. and Sun, Z.Q. (2009) A mechanism for enhanced hydrophilicity of silver nanoparticles modified TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, **255**, 6715-6720. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.02.076>
- [5] 鲁飞, 孟凡明 (2012) C/Cr 掺杂氧化钛粉体的制备与氧空位调控. *安徽大学学报: 自然科学版*, **36**, 39-42.
- [6] Meng, F.M., Zhang, C., Bo, Q.H. and Zhang, Q. (2013) Hydrothermal synthesis and room-temperature ferromagnetism of CeO₂ nanocolumns. *Materials Letters*, **99**, 5-7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.007>
- [7] Meng, F.M., Wang, L.N. and Cui, J.B. (2013) Controllable synthesis and optical properties of nano-CeO₂ via a facile hydrothermal route. *Journal of Alloys and Compounds*, **556**, 102-108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.096>
- [8] 郭峰, 国世上, 赵兴中 (2012) 碱性环境水热法制备 TiO₂ 纳米颗粒及其在染料敏化太阳能中的应用. *湖北大学学报(自然科学学报)*, **34**, 255-259.
- [9] Li, X.W., Zheng, W.J., He, G.H., et al. (2014) Morphology control of TiO₂ nanoparticle in microemulsion and its photocatalytic property. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, **2**, 288-295. <http://dx.doi.org/10.1021/sc400328u>
- [10] Wang, C. and Wu, T. (2015) TiO₂ nanoparticles with efficient photocatalytic activity towards gaseous benzene degradation. *Ceramics International*, **41**, 2836-2839. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.104>
- [11] Zhou, W.J., Liu, H., Boughton, R.I., Du, G.J., Lin, J.J., Wang, J.Y. and Liu, D. (2010) One-dimensional single-crystalline Ti-O based nanostructures: Properties, synthesis, modifications and applications. *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 5993-6008. <http://dx.doi.org/10.1039/b927224k>
- [12] Liu, B. and Ayd, E.S. (2009) Growth of oriented single-crystalline rutile TiO₂ nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells. *Journal of American Chemical Society*, **131**, 3985-3990. <http://dx.doi.org/10.1021/ja8078972>
- [13] Zhang, X.W., Pan, J.H., Du, A.J., Fu, W.J., Sun, D.D. and Leckie, J.O. (2009) Combination of one-dimensional TiO₂ nanowire photocatalytic oxidation with microfiltration for water treatment. *Water Research*, **43**, 1179-1186. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.021>
- [14] 王厚山 (2013) 水热法制备一维 Ti-O 纳米材料的性能与表征. *硅酸盐通报*, **9**, 1836-1840.
- [15] Li, R.M., Chen, G.M., Dong, G.J. and Sun, X.H. (2014) Controllable synthesis of nanostructured TiO₂ by CTAB-assisted hydrothermal route. *New Journal of Chemistry*, **38**, 4684-4689. <http://dx.doi.org/10.1039/C4NJ00299G>

- [16] Bavykin, D.V., Kulak, A.N. and Walsh, F.C. (2011) Control over the hierarchical structure of titanate nanotube agglomerates. *Langmuir*, **27**, 5644-5649. <http://dx.doi.org/10.1021/la200527p>
- [17] Zhou, W.J., Du, G.J., Hu, P.G., Li, G.H., Wang, D.Z., Liu, H., et al. (2011) Nanoheterostructures on TiO₂ nanobelts achieved by acid hydrothermal method with enhanced photocatalytic and gas sensitive performance. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 7937-7945. <http://dx.doi.org/10.1039/c1jm10588d>
- [18] Han, X.G., Kuang, Q., Jin, M.S., Xie, Z.X. and Zheng, L. (2009) Synthesis of titania nanosheets with a large percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties. *Journal of American Chemical Society*, **131**, 3153-3154. <http://dx.doi.org/10.1021/ja8092373>
- [19] Xiang, Q.J., Lv, K.L. and Yu, J.G. (2010) Pivotal role of fluorine in enhanced photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanosheets with dominant (001) facets for the photocatalytic degradation of acetone in air. *Applied Catalysis: B*, **96**, 557-564. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.020>
- [20] 蔡巧兰 (2013) 二维三维结构 TiO₂ 光催化剂的制备、表征及光催化活性. 硕士学位论文, 浙江工业大学, 杭州.
- [21] Hu, C., Zhang, X., Li, W.T., Yan, Y., Xi, G.C., Yang, H.F., et al. (2014) Large-scale, ultrathin and (001) facet exposed TiO₂ nanosheet superstructures and their applications in photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 2040-2043. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta14343k>
- [22] Ko, Y.H., Leem, J.W. and Yu, J.S. (2011) Controllable synthesis of periodic flower-like ZnO nanostructures on Si subwavelength grating structures. *Nanotechnology*, **22**, Article ID: 205604. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/22/20/205604>
- [23] Li, G.L., Liu, J.Y., Lan, J., Li, G., Chen, Q.W. and Jiang, G.B. (2014) 3D hierarchical anatase TiO₂ superstructures constructed by "nanobricks" built nanosheets with exposed {001} facets: Facile synthesis, formation mechanism and superior photocatalytic activity. *CrystEngComm*, **16**, 10547-10552. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CE01295J>
- [24] Sun, Z.Q., Kim, J.H., Zhao, Y., Bijarbooneh, F., Malgras, V., Lee, Y., et al. (2011) Rational design of 3D dendritic TiO₂ nanostructures with favorable architectures. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 19314-19317. <http://dx.doi.org/10.1021/ja208468d>
- [25] Zhao, B., Chen, F., Huang, Q.W. and Zhang, J.L. (2009) Brookite TiO₂ nanoflowers. *Chemical Communications*, **34**, 5115-5117. <http://dx.doi.org/10.1039/b909883f>