

# Preparation, Characterization and Formation Mechanism of TiO<sub>2</sub> Nanobelts

Yan-min Wang<sup>1</sup>, Guo-jun Du<sup>2</sup>, Hong Liu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of the Civil Engineering, Shandong Jiaotong University, Jinan, China,

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, China  
Email: ymwangsdu@yahoo.com.cn

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> nanobelts from commercial TiO<sub>2</sub> (anatase phase) were successfully synthesized via an alkali-hydrothermal process. The nanobelts are characterized by Thermogravimetric/Differential Thermal Analysis (TG/DTA), X-ray Diffraction (XRD), Infrared Spectra (IR), and Scanning Electron Microscope (SEM). The characterization indicates that the nanobelts with typical widths of 50 to 200 nm, thicknesses of 20 to 50 nm, were up to one hundred micrometer in length. The formation and transition mechanism of TiO<sub>2</sub> nanobelts can also be discussed in this paper.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> Nanobelts; Hydrothermal process; Preparation; Formation mechanism

## TiO<sub>2</sub> 纳米带的制备、表征及形成机理探讨

王彦敏<sup>1</sup>, 堵国君<sup>2</sup>, 刘宏<sup>2</sup>

<sup>1</sup>山东交通学院土木工程系, 济南, 中国, 250023

<sup>2</sup>山东大学, 晶体材料国家重点实验室, 济南, 中国 250010  
Email: ymwangsdu@yahoo.com.cn

**摘要:** 通过水热法和后继热处理法可以大批量的合成宽度为 50-200nm, 长度达到几十微米, 甚至一百多微米的 TiO<sub>2</sub> 纳米带。采用 XRD、SEM、TG/DTA 和 IR 对所制备的产物进行了表征。结果表明, 所合成的产物产量高, 质量好, 且结晶程度良好。在本文中还对纳米带的形成和转变机理和机理进行了探讨。

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 纳米带; 水热法; 制备; 形成机理

### 1 引言

自从碳纳米管的发现以来<sup>[1]</sup>, 一维纳米材料由于其独特的物理、化学和机械性能, 引起了大家的广泛关注。在这些材料中, 含钛氧化物的纳米管、纳米线和纳米带作为一种多功能的半导体材料, 在太阳能转换与存储<sup>[2]</sup>、光催化<sup>[3]</sup>、催化剂载体<sup>[4]</sup>和气敏特性<sup>[5-7]</sup>领域的应用而备受关注。TiO<sub>2</sub>的纳米管、纳米线和纳米带可以通过NaOH和锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 之间的水热反应和后续的热处理来合成<sup>[8]</sup>。在比较温和的水热处理条件下(碱溶液的浓度小于5mol/L, 较低的反应温度)有利于纳米管的形成; 而纳米带是在更严格的水热条件下生成(高的NaOH浓度, 一般5~15mol/L; 高的反应温度, 100~200℃)。另外, 还有大量的参数影响纳米结构的形成, 如前驱体的影响

(无定形, 锐钛矿, 金红石和板钛矿)、水热处理过程中各种水热参数的设置等。以前, 绝大多数关于二氧化钛纳米材料的研究主要集中在纳米粉体和纳米薄膜的制备上, 近几年来, TiO<sub>2</sub> 纳米线、纳米管等一维纳米结构以及介孔结构逐渐发展起来了, 且提供了比普通纳米颗粒更高的比表面积, 这保证了一个高的活性位密度以利于表面反应。

### 2 实验过程

以商品级锐钛矿TiO<sub>2</sub>粉末或者自制的氧化钛为原料, 5-15mol/LNaOH溶液作为反应的溶剂, 采用水热法合成二氧化钛纳米带。一个典型的实验过程如下: 将0.1g TiO<sub>2</sub>加入到20 ml 10 mol/L NaOH 溶液中, 然后置于带有聚四氟乙烯釜芯(容积为25ml)的高压釜内, 200℃下水热处理48h, 然后将所得到的产物反复用去离子水清洗, 抽滤, 烘干就可以得到Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>纳米

**资助信息:** 山东交通学院博士科研启动基金。

带；然后将 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米带浸入到0.1 mol/L HCl 溶液中浸泡24h，再用去离子水彻底地清洗就可以得到 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米带；将所得到的 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米带在一定的温度下热处理一个小时就可以得到锐钛矿型或者金红石型 $\text{TiO}_2$ 纳米带。

采用X-射线粉末衍射（XRD）对所得样品进行了物相和结构分析。工作时采用Cu靶（Cu Ka发射线为 $\lambda=0.15418\text{nm}$ ），扫描速度为 $0.1^\circ/\text{s}$ ，扫描角度范围为 $2\text{-}60^\circ$ 。样品的形貌和结晶情况分别通过透射电子显微镜（TEM）和电子衍射（ED）进行了表征。产物的整体形貌由带有X-ray能量分散光谱（EDS）的场发射扫描电镜（SEM）来确定。观察形貌时工作电压为3kV。差热/热重分析测量用的仪器是DSC-2C型差式扫描量热计， $\text{N}_2$ 气氛，升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ，温度范围为 $25^\circ\text{C}\text{-}900^\circ\text{C}$ 。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 纳米带的表征

以商品级锐钛矿 $\text{TiO}_2$ 为原料，在10M NaOH 的溶液中 $200^\circ\text{C}$ 下水热处理48h 所得的纳米带，通过TG/DTA、XRD、TEM、IR、SEM和EDS手段进行了表征。

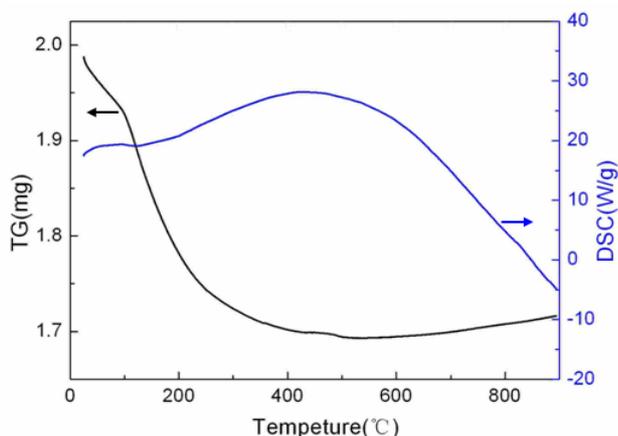


Figure 1. The TG/DTA curves of the as-made  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanobelts

图1. 所得 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米带的TG/DTA曲线

如图1所示为所制备得 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米带的TG/DTA曲线，从TG曲线上可以看出，整个加热过程都伴随着重量损失，可以计算出整个过程的重量损失为13.66%，所以失重的主要原因是吸附水的脱附以及羟基的脱附所引起的。通过脱水作用纳米带由钛酸纳米带转变成氧化钛纳米带。从DTA曲线上可以看出，在

$400^\circ\text{C}\text{-}600^\circ\text{C}$ 之间存在一个放热峰，这对应于单斜相的 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 转变成了四方相的 $\text{TiO}_2$ 。

我们对热处理以后产品进行了XRD测试来表征其晶体结构和相纯度，其测试结果见图2。图2a为 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米带经过 $600^\circ\text{C}$ 热处理1h得到的 $\text{TiO}_2$ 纳米带，可以看出其主要晶相为四方晶系的锐钛矿型 $\text{TiO}_2$  [I41/amd (No.141)],但是在锐钛矿相主峰(101)的旁边， $27.4^\circ$ 处出现金红石相(110)晶面的衍射峰。图2b为 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米带经过 $700^\circ\text{C}$ 热处理1h得到的 $\text{TiO}_2$ 纳米带，可以看出 $\text{TiO}_2$ 纳米带晶相为金红石和锐钛矿的混合晶相，锐钛矿衍射峰的强度相对于经过 $600^\circ\text{C}$ 热处理所得样品的衍射峰强度，有明显增强，其中金红石相的(110)晶面衍射峰也非常明显。根据锐钛矿相(101)衍射面 $2\theta=25.4^\circ$ 的衍射峰强度 $I_A$ 和金红石相(110)衍射面 $2\theta=27.4^\circ$ 的衍射峰强度 $I_R$ ，利用公式 $x=1/(1+0.8I_A/I_R)$  [14]还可以计算得到金红石晶相的相对含量，计算得知，热处理温度为 $700^\circ\text{C}$ 时金红石相含量约为25%。

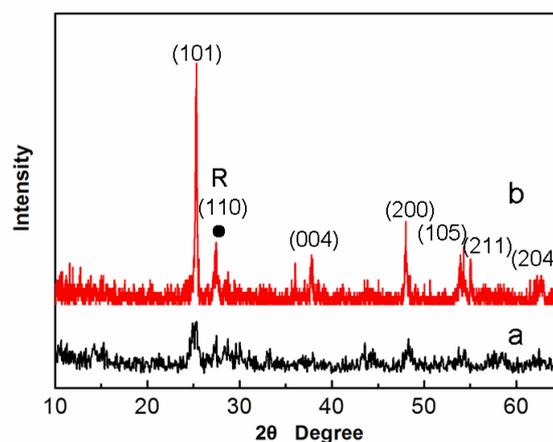


Figure2. The XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  nanobelts made under different heat-treated temperature, (a)  $600^\circ\text{C}$  for 1h, (a)  $700^\circ\text{C}$  for 1h

图2. 经过不同热处理温度得到 $\text{TiO}_2$ 纳米带的XRD图谱，(a)  $600^\circ\text{C}$ 处理1h，(b) $700^\circ\text{C}$ 处理1h

所制备的纳米带的形貌通过扫描电镜进行了表征，从低放大倍数的图片可以看出纳米带的产率比较高，纳米带的长度可以达到毫米级。通过X-Ray能谱分析对各个样品的元素组成进行了分析。

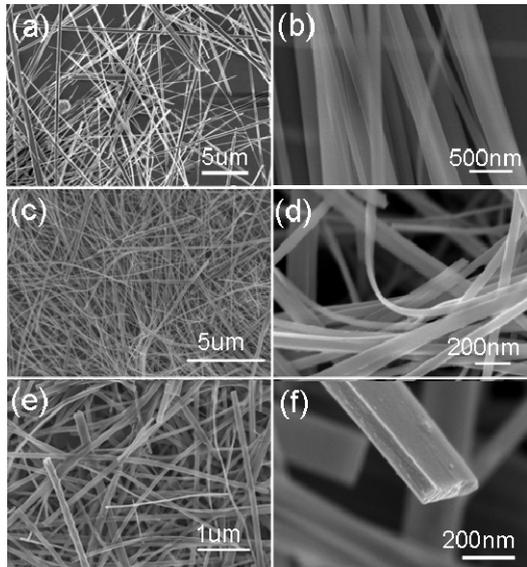


Figure 3. SEM images of the as-made nanobelts. (a) and (b)  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , (c) and (d)  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , (e) and (f)  $\text{TiO}_2$  nanobelts  
图 3. 所制备纳米带的 SEM 图像。(a)和(b)  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , (c)和(d)  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , (e)和(f)  $\text{TiO}_2$  纳米带

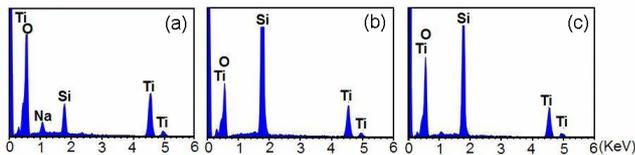


Figure 4. EDS spectra of the as-made nanobelts. (a)  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , (b)  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , and (c)  $\text{TiO}_2$  nanobelts  
图 4. 所得纳米带的 EDS 图谱。(a)  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , (b)  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , and (c)  $\text{TiO}_2$

图 3a 和 b 为  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米带的 SEM 图片，图 b 为高放大倍数下的一束  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米带，可以看出，纳米带的形貌均一，宽度为 200 nm。图 3c 和 d 为  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米带的 SEM 图片，从图 d 可以发现一条弯曲的  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米带，可以看出纳米带的厚度大约为 50 nm，这还可以表明纳米带非常的柔软。图 3e 和 f 为  $\text{TiO}_2$  纳米带的 SEM 图片，从图 f 可以发现一个纳米带的横断面，其端口为矩形。可以看出， $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  和  $\text{TiO}_2$  纳米带的形貌非常类似，宽度和厚度相当，但是相对于  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  和  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米带， $\text{TiO}_2$  纳米带的长度较短。图 4a、b 和 c 分别为所得  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  和  $\text{TiO}_2$  纳米带的 EDS 图谱，从图 a 上可以看出产物的主要成分是 Na，Ti 以及 O 元素，其原子个

数比接近 2:3:7；从图 b 上可以看出产物的主要成分是 Ti 以及 O 元素（H 元素不能通过 EDS 图谱打出）；从图 c 上可以看出产物的主要成分是 Ti 以及 O 元素，其中所有谱图中，Si 元素均来自于 Si 片衬底。

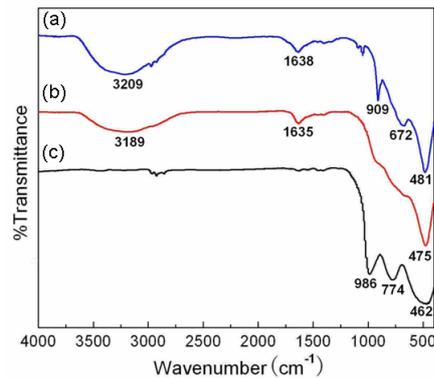


Figure 5. IR spectra of as-made (a)  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , (b)  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , and (c)  $\text{TiO}_2$  nanobelts  
图 5. 所制备的(a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、(b) $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 和(c) $\text{TiO}_2$  纳米带红外光谱图

图 5 给出了所制备的  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  和  $\text{TiO}_2$  纳米带红外光谱图。在图 a  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  和图 b  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  的 IR 谱图中，3209 和 1638  $\text{cm}^{-1}$  处，3189 和 1635  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收带都是由于 O-H 键的伸缩和弯曲振动引起的。然而在图 c  $\text{TiO}_2$  纳米带的谱图中，不存在明显的由于 O-H 键伸缩和弯曲振动引起的吸收带，这表明在热处理的过程中，大量羟基得到了排除，使  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  转变成了  $\text{TiO}_2$ 。450-500  $\text{cm}^{-1}$  和 670-770  $\text{cm}^{-1}$  处吸收带分别代表了 Ti-O 键的弯曲和伸缩振动。

### 3.2 纳米带的形成和转变机理分析

前面提到， $\text{TiO}_2$  纳米带是从  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米带转变而来， $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米带通过离子交换作用由  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米带而得。所以这三种纳米带都是源自于水处理过程。不论是钛酸盐还是锐钛矿氧化钛，他们都有共同的晶体特征，他们的晶格都是 Ti-O 八面体通过共边或者共点组成 Z-型带<sup>[15-17]</sup>。钛酸钠和钛酸具有非常类似的结构，1961 年<sup>[15]</sup>，Andersson 和 Wadsley 给出钛酸钠的晶体结构，2003 年<sup>[18]</sup>他们又对其结构进行了优化。他们指出  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  是层状结构， $[\text{TiO}_6]$ 八面体通过共边和共点形成层， $\text{Na}^+$ 位于层与层中间。

水热条件下发生的反应不同，晶粒形成过程也各异。大量的试验证明，水热条件下晶粒形成过程分为三种类型，一是“均匀溶液饱和析出”机制，二是“溶解—结晶”机制，最后一种是“原位结晶”机制。通过分析，

我们认为二氧化钛纳米带形成采用的是“溶解—结晶”机制<sup>[19]</sup>。采用水热法通过“溶解—结晶”机制制备晶粒时，选用的前驱体通常为常温常压下不可溶的固体粉末或凝胶。在水热条件下，前驱体在水热介质中溶解，生成不同的离子聚集体。如果离子聚集体的浓度相对于溶解度更小的结晶相对饱和，此时开始析出晶核。随着结晶过程的进行，水热介质中离子聚集体的浓度又低于前驱体的溶解度，使前驱物的溶解继续进行。



针对本实验，锐钛矿的  $\text{TiO}_2$  在常温常压下在碱溶液中是不溶解的，那么在水热的过程中，部分  $\text{Ti-O-Ti}$  键断裂，溶解形成  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$  结构单元，依据其在溶液中的浓度，单体结构单元通过羟联作用或者是氧联作用可以形成多聚体。

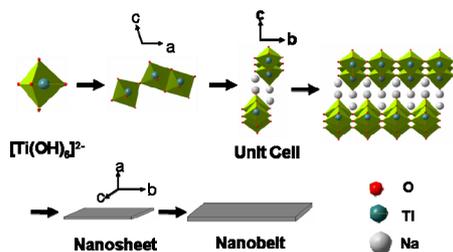


Fig. 6 Schematic illustration for the nanobelts formation mechanism

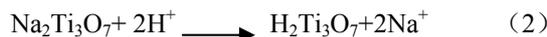
图 6 纳米带的形成示意图

如图 6 所示，为纳米带的形成机理示意图。可以表述为，在水热条件下，溶液处于饱和状态， $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$  是不稳定的，并且倾向于组合形成小的晶核，当小的晶核经过生长超过一定的临界尺寸时，他们就处于稳定状态，继续生长就形成小的纳米片，纳米片是层状结构， $\text{Na}^+$  处于层与层中间，由于纳米片在各个方向上生长习性的不同，生长速率的不同（沿着  $b$  轴的生长速率最快，然后是沿着  $c$  轴和  $a$  轴），所以最终就形成  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米带。另外，资料已经报道， $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米管的形成机理，主要是因为  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  是层状结构，表面层氢的缺乏，可以形成表面应变能，当这个能量超过一定值时，导致了表面层的卷曲<sup>[20]</sup>。这也是在较低的温度下（ $100^\circ\text{C}$ - $160^\circ\text{C}$ ），不能形成  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米带，而是形成  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米管的原因。在我们的实验中，由于我们的实验温度较高（ $200^\circ\text{C}$ ），纳米片的生长速度过快，纳米带迅速长大，需要更大的能量使其弯曲，而表面层不能得到更大的能量卷曲，所以在我们的实验过程中，没有发现  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米管。通常情况下，纳米管的长度较短，而纳米带的长度可以达到微

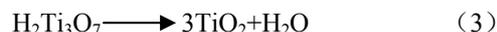
米甚至毫米级。也有文献<sup>[21]</sup>报道有关实验过程中各参数对所得到的纳米结构的形貌的影响。

钛酸钠和钛酸具有非常类似的结构，都为层状结构，由  $[\text{TiO}_6]$  八面体组成，它们互相共棱并形成  $Z$  字形的带状结构， $\text{Na}^+$  或者  $\text{H}^+$  离子处于层与层的间隙间以维持局部的电荷平衡<sup>[22]</sup>。

Bunker 等人<sup>[23]</sup>的研究清楚地表明层间钠离子能与其它正离子，如氢离子，进行离子交换。因而在清洗溶液为  $\text{pH}=9$  时，产物为  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 。而当清洗液的  $\text{pH}=1$  时， $\text{H}^+$  与  $\text{Na}^+$  之间发生较完全的离子交换（反应式（2））而使  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  变为  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ <sup>[24-25]</sup>，所以， $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  晶体结构保持了  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  的晶体结构。



不论在钛酸盐晶体中还是在锐钛矿的晶体结构中，他们都具备共同的晶体特征就是八面体通过共边或者共点组成  $Z$ -型带，他们共同的晶体特征表明了从钛酸到氧化钛的转变好像是一个局部反应过程<sup>[26]</sup>。在热处理的过程中，钛酸通过脱水作用，形成锐钛矿二氧化钛。在脱水过程中伴随着晶格单元的重组，并不是钛酸盐的溶解和重结晶过程。所以这种原位的相转变使得二氧化钛保持了原有的带状形貌，相对于钛酸盐纳米带，其带子长度较短，这可能是因为在相转变过程中，应力得不到释放，导致了带子的断裂。这一结论由  $500^\circ\text{C}$  热处理 1h 后的样品的 XRD 结果得到进一步证实。当  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  样品在  $500^\circ\text{C}$  下热处理后，其 X 射线粉末衍射图谱中  $10$ - $12^\circ$  的衍射峰完全消失，转变为锐钛矿型的  $\text{TiO}_2$ ，简单用方程式表示如下：



## 4 结论

通过水热法和后继热处理法可以大批量的合成宽度为  $50$ - $200\text{nm}$ ，长度达到几十微米，甚至一百多微米的  $\text{TiO}_2$  纳米带。通过 XRD、SEM 等手段对纳米带进行表征，结果表明，纳米带表面洁净，无缺陷，产物产量高，质量好，且结晶程度良好。纳米带的形成机制为“溶解—结晶”机制，首先  $\text{TiO}_2$  被  $\text{NaOH}$  溶液在水热条件下溶解，然后结晶生长，形成  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米带，酸洗后， $\text{Na}^+$  和  $\text{H}^+$  交换，形成  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米带。经热处理后，转变为  $\text{TiO}_2$  纳米带。

## 5 致谢

感谢山东大学刘宏教授的指导与支持，感谢山东交通学院博士科研启动基金和山东交通学院院基金的

支持。

## References (参考文献)

- [1] S. Iijima, [J]. *Nature*, 1991, 354: 56.
- [2] B. O'Regan, M. Grätzel, [J]. *Nature*, 1991, 353: 737.
- [3] Y. M. Wang, S. W. Liu, M. K. Lü, et al. [J]. *J. Mole. Cata. A: Chem.*, 2004, 215:137.
- [4] Z. Ma, S. H. Overbury, S. Dai, [J]. *J. Mole. Cata. A: Chem.*, 2007, 273: 186.
- [5] I. A. Al-Homoudi, J. S. Thakur, R. Naik, et al. [J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2007, 253: 8607.
- [6] A. M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, et al. [J]. *Sens. Actuators B*, 2003, 93: 509.
- [7] G. K. Mor, M. A. Carvalho, O. K. Varghese, et al. [J]. *J. Mater. Res.*, 2004, 19: 628.
- [8] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, [J]. *Langmuir*, 1998, 14: 3160.
- [9] G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, et al. [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 22: 3702.
- [10] Q. Chen, W. Zhou, G. Du, et al. [J]. *Adv. Mater.*, 2002, 14: 1208.
- [11] X. Sun, Y. Li, [J]. *J. Chem. Eur.*, 2003, 9: 2229.
- [12] J. Yang, Z. Jin, X. Wang, et al. [J]. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2003, 20, 3898.
- [13] Y. Wang, G. Du, H. Liu, et al. [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18:1131–1137.
- [14] R. A. Spurr, H. Myers, [J]. *Anal. Chem.*, 1957, 29: 760.
- [15] S. Andersson, A. D. Wadsley, et al. [J]. *Acta Crystallogr.*, 1961, 14: 1245.
- [16] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, et al. [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109: 3639.
- [17] Y. Q. Zheng; E. W. Shi, W. J. Li, et al. [J]. *Sci. China, Ser. E*, 2002, 45: 120.
- [18] S. Andersson, A. D. Wadsley, [J]. *Crystallogr. Reports*, 2003, 48: 24.
- [19] Y. Q. Zheng, E. W. Shi, Z. Z. Chen, et al. [J]. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11: 1547.
- [20] S. Zhang, L. M. Peng, Q. Chen, et al. [J]. *Phys. Rev. Lett.* 2003, 91: 256103.
- [21] Z. Y. Yuan, B. L. Su, [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, 241: 173.
- [22] S. Zhang, Q. Chen, L. M. Peng, [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 71: 014104.
- [23] B. Buker, C. Peden, D. Tallant, et al. [J]. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1990, 24:105.
- [24] Q. Chen, W. Z. Zhou, G. H. Du, et al. [J]. *Adv. Mater.*, 2002, 14: 1208.
- [25] M. Wei, Y. Konishi, H. Zhou, et al. [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 400: 231.
- [26] H. Zhu, X. Gao, Y. Lan, et al. [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 8380.