文章编号: 1008-1542(2005) 03-0199-04

二氧化钛纳米管的研究进展

韩文涛[1], 马建华[2], 郝彦忠*[1,3]

(1. 河北科技大学 化学与制药工程学院, 河北石家庄　050018; 2. 承德石油高等专科学校 化工系, 河北承德　067000; 3. 河北科技大学理学院, 河北石家庄　050018)

摘　要: 鉴于 TiO_2 纳米管优异的光电、催化、气敏等性能已经引起广泛关注, 在太阳能电池、光催化、环境净化、气体敏感器等领域有潜在的应用价值, 主要综述了 TiO_2 纳米管的现状和最新研究进展情况, 并简要介绍了其制备方法、形貌、晶体结构、形成机理及应用。

关键词: TiO_2 纳米管; 制备; 形貌; 晶体结构; 形成机理

中图分类号: O64　　文献标识码: A

Research progress of titanium oxide nanotubes

HAN Wen-tao[1], MA Jian-hua[2], HAO Yan-zhong[1,3]

(1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. Department of Chemical Engineering, Chengde Petroleum College, Chengde Hebei 067000, China; 3. College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: Titanium oxide nanotubes have aroused much attention for their excellent properties of photoelectricity, catalysis, gas sensitivity, and the potential applications in areas such as solar cell, photocatalyst, environmental purification, and gas sensors. In this paper, the present situation and the latest research progress of titanium oxide nanotubes are summarized. The preparation methods, appearance, crystal structure, form mechanism and application of the titanium oxide nanotubes are introduced briefly.

Key words: TiO_2 nanotubes; preparation; appearance; crystal structure; form mechanism

TiO_2 是一种重要的无机功能材料[1], 它在太阳能的储存与利用、光电转换、光致变色及光催化降解大气和水中的污染物等方面有广阔的应用前景, 成为重点研究的课题之一[2]。目前, 对 TiO_2 纳米粉体、纳米膜和掺杂的 TiO_2 纳米复合材料的制备、结构相变及催化性能的研究较为普遍, 而对 TiO_2 纳米管的光电性能、应用研究报道得不多[1]。TiO_2 纳米管是 TiO_2 的又一种存在形式, 由于纳米管比纳米膜具有更大的比表面积, 因而具有较高的吸附能力, 可望提高 TiO_2 光电转换效率、光催化性能, 特别是如果能在管中装入更小的无机、有机、金属或磁性纳米粒子组装成复合纳米材料, 那将会大大改善 TiO_2 的光电、电磁及催化性能[1]。管径小于 10 nm 的开口、中空 TiO_2 纳米管还往往表现出显著的尺寸效应[3]。长 TiO_2 纳米管还可用作模板, 合成超细的金属或半导体的纳米线。

1　TiO_2 纳米管的制备方法

TiO_2 纳米管的制备方法目前报道的有模板法、化学处理法和电化学阳极氧化法。模板法合成的 TiO_2

收稿日期: 2005-03-30; 修回日期: 2005-05-16; 责任编辑: 陈玉堂
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20203008); 河北省自然科学基金资助项目(202351); 河北省教育厅博士基金资助项目(110611)
作者简介: 韩文涛(1979-), 女, 河北平山人, 硕士研究生, 主要从事纳米材料方面的研究。
* 通讯联系人: 郝彦忠(1967-), 男, 教授, 博士, 研究生导师, E-mail: yzhcw@hebust.edu.cn

纳米管的管径大, 管壁厚, 比表面积小, 属于锐钛矿型; 化学处理法合成的 TiO_2 纳米管的管径小, 管壁薄, 比表面积大, 属于无定型[1]; 电化学阳极氧化法合成的 TiO_2 纳米管管壁较自然形成的 TiO_2 纳米管管壁厚些, 具有半导体特性, 属于无定型[4]。

1.1 模板法

李晓红等[2] 以多孔阳极氧化铝(PAA) 为模板, 利用溶胶凝胶法成功地制备了长度、孔径和管壁厚度可根据模板调节的锐钛矿型 TiO_2 纳米管。他们制得的纳米管管径较大(100 nm), 管壁较厚(10 nm), 管径受到 PAA 模板孔径的限制。试验表明通过控制 PAA 模板在胶体溶液中的沉浸时间进而很好地控制 TiO_2 纳米管的长度和管壁厚度, 这一结果同时表明带正电荷的 TiO_2 胶体粒子在带负电荷的 PAA 膜膜孔孔壁上优先吸附和生长。MICHAILOWSKI A 等[5] 以多孔阳极氧化铝(PAO) 为模板成功地制备了管径为 50~ 70 nm, 壁厚为 3 nm 的 TiO_2 纳米管, 此种方法得到的产物尺寸要优于溶胶凝胶法。JONG HWA JUNG 等[6] 以有机凝胶法制备了螺旋带状 TiO_2 和双层的 TiO_2 纳米管, 层间距约为 8~ 9 nm。以 PAA 为模板或以 PAO 为模板或以有机凝胶为模板都可以在孔道内或模板外生长出氧化物的纳米管, 选择性的分解或除去模板可以得到纳米管。但这种方法得到的纳米管的内径一般较大, 并受模板形貌的限制[7], 而且制备过程及工艺复杂[8], 更多的研究人员倾向于采用化学处理法。

1.2 化学处理法

在制备 TiO_2 纳米管的各种化学方法中, 宋旭春等[3] 采用温和的水热法以 30.3 nm 和 41.7 nm 的锐钛矿相和金红石相掺铁 TiO_2 粉体为前驱体合成了掺铁 TiO_2 纳米管, 并发现以金红石相掺铁 TiO_2 纳米粉体为前驱体可以得到长约 200 nm、管径 10 nm 左右的掺铁 TiO_2 纳米管。张青红等[7] 在温和的水热条件下, 用碱溶液处理不同粒径的锐钛矿相和金红石相 TiO_2 纳米粉体, 得到了不同形貌的纳米管, 通过用 TEM, XRD, FT-Raman 和 BET 等对其表征, 发现金红石相的超细纳米晶有利于形成均一形貌的纳米管, 用粒径仅为 7.2 nm 的金红石相纳米粉体为前驱体得到了长度为 500 nm 的长 TiO_2 纳米管。李伟等人[8] 报道了高比面积 TiO_2 纳米管的制备。

KASUGA 等人[9] 采用水热法于 110 ℃处理 TiO_2 纳米粉体和 NaOH 水溶液, 将反应物进行水洗和盐酸洗涤最终形成 TiO_2 纳米管, 他们认为在 TiO_2 纳米管的形成过程中洗涤这一步是至关重要的。但是, DU 等人[10] 采用同样的水热过程于 130 ℃, 不经过水洗和酸洗即可得到纳米管, 他们认为纳米管的组成不是 TiO_2 而是 $H_2Ti_3O_7$; SUN Xiao-ming 等人[11] 随后采用类似的方法来合成纳米管, 他们认为水洗有助于纳米管的形成, 但是得到的纳米管不是 TiO_2 而是钛盐 $Na_xH_{2-x}Ti_3O_7 (x \approx 0.75)$。最近, WANG Wen-zhong 等人[12] 采用化学方法处理 TiO_2 纳米粉体与 NaOH 水溶液得到 TiO_2 纳米管, 并且证明纳米管的形成是在碱处理过程中, 随后的酸处理对纳米管结构的形成及其形状没有影响。王芹等人[13] 采用水热法制备出外径约为 8 nm, 壁厚为 1 nm 的纳米管, 结果表明, 纳米管是在 NaOH 水热处理过程中形成的, 而不是在清洗过程中形成的, 且其形貌与清洗时水溶液的 pH 值无关, 这一结果与 YAO 等[14] 的研究一致, 而与 KASUGA[9] 和 SUN Xiao-ming 等人[11] 的观点不同。但清洗液的 pH 值对生成的纳米管的成分和结构有影响, 在碱性清洗液中, 纳米管的主要成分为 Na_2TiO_3 和 H_2TiO_3, 在酸性条件下, 纳米管主要为 H_2TiO_3。YANG Jian-jun 等[15] 通过水热法合成了纳米管, 但他们认为此纳米管组成是 $Na_2Ti_2O_4(OH)_2$, 而不是 TiO_2, TiO_x 或者 H_2TiO_3, 用盐酸处理后纳米管 $Na_2Ti_2O_4(OH)_2$ 转化成纳米管 $H_2Ti_2O_4(OH)_2$。

1.3 电化学阳极氧化法

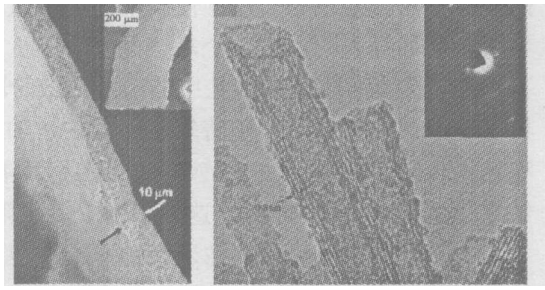
赖跃坤等[4] 采用电化学阳极氧化法在纯钛表面形成了一层结构规整有序的高密度 TiO_2 纳米管阵列, 通过考察影响 TiO_2 纳米管阵列形貌和尺寸的几种主要的试验参数(阳极氧化电压、温度、时间、电解液浓度), 发现阳极氧化电压是影响氧化钛形貌和纳米管尺寸的最主要因素, 而温度和电解液浓度只影响 TiO_2 纳米管阵列形成的时间。

2 TiO_2 纳米管的形貌

无论是采用模板法还是化学处理法, 得到的产物都是两端开口、中空的管状 2 层或多层结构, 图 1 为 TiO_2 纳米管的层状结构[11,16], 图 2 为 TiO_2 纳米管的截面结构[17]。

但是, MA Dong-ling 等人[18] 采用冷冻干燥法, 合成了两端封口、中空的 TiO_2 纳米管。赖跃坤等人[4] 采

用的电化学阳极氧化法在金属钛表面形成的多孔氧化钛膜呈 3 层结构: 最上面是氧化钛纳米管层, 管的底部是致密的氧化钛阻挡层, 基底是金属钛。



(a)　　(b)

图 1　TiO_2 纳米管的高分辨透射电子显微镜照片

Fig. 1　HRTEM images of titanium oxide nanotubes

3　TiO_2 纳米管的晶体结构

对于 TiO_2 纳米管的晶体结构, 张青红等人[7] 认为无论是以锐钛矿或金红石为原料, 得到的均为类似与锐钛矿相的纳米管。王保玉等人[1] 以锐钛矿为原料, 认为合成的 TiO_2 纳米管为无定型结构, 将产物于 400 ℃煅烧, 其管状结构被破坏, 变为锐钛矿的实心结构。洪剑等人[19] 以锐钛矿和金红石的混合物为原料, 认为试验得到的纳米管是锐钛矿和钛酸的混合结构(DU 等人[10] 也发现了这种现象), 将产物热处理, 其结构完全转变为锐钛矿型 TiO_2。然而, WANG Wen-zhong 等人[12] 以锐钛矿为原料, 通过试验证明得到的 TiO_2 纳米管仍为锐钛矿型(与 WANG Y Q 等[20] 结论同), 且于 500 ℃煅烧其管状结构保持不变, 充分证明 TiO_2 纳米管具有很好的热稳定性。王芹等人[13] 将酸性溶液处理所得的 H_2TiO_3 纳米管于 400 ℃热处理, 失水而成锐钛矿型氧化钛, 并能保持其纳米管形貌, 显示出纳米管具有较好的热稳定性, 这一观点与 WANG Wen-zhong 等人[12] 一致。兰英等人[21] 以金红石相 TiO_2 为原料, 将所制得的质子钛酸盐纳米管于 500 ℃煅烧后, 该纳米管逐渐转变为锐钛矿相四方结构的纳米柱。YANG Jian-jun 等人[15] 认为以锐钛矿为原料所得的纳米管 $Na_2Ti_2O_4(OH)_2$ 和 $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ 均为斜方晶系。

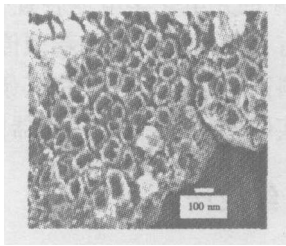


图 2　TiO_2 纳米管的场致发射扫描电子显微镜照片

Fig. 2　FESEM image of titanium oxide nanotubes

赖跃坤等人[4] 以工业纯钛板为原料, 认为纳米管表面膜层常温为无定型 TiO_2, 450 ℃热处理为锐钛矿型, 600 ℃热处理为锐钛矿和金红石的混合相。

4　TiO_2 纳米管的形成机理

对于 TiO_2 纳米管的形成机理, 宋旭春等人[3] 认为 TiO_2 纳米管的形成机理是: 在高温水热条件下, TiO_2 纳米晶与高浓度 NaOH 反应, 生成溶解性小的片状钛酸盐, 而同时在强碱作用下铁进入片状钛酸盐中可能是一个复杂的过程, 水洗过程中钠离子被交换后卷曲, 形成了管状。宋旭春等[3] 进一步解释了 TiO_2 颗粒转化为纳米管的形貌和转化率对 TiO_2 晶相的依赖关系: 研究表明, 锐钛矿相为亚稳相, 有较高的反应活性, 其在强碱作用下反应速度快, 这样就形成了小的或不规则的片状钛酸盐, 在卷曲过程中就难以形成长的纳米管或由于形状不规则不能形成纳米管; 而金红石相 TiO_2 为稳定相, 反应速度较锐钛矿慢, 生成的钛酸盐是尺寸较大的、规则的片状结构, 因而在卷曲过程中能形成较长的纳米管, 且转化的比较完全。张青红等[7] 关于 TiO_2 纳米管形成机理的解释与宋旭春等人[3] 的观点基本相同。

JONG H J 等人[6] 认为 TiO_2 粒子吸附在由有机凝胶所形成的螺旋带状物和管状结构上, 聚合过程沿着螺旋带状物和纳米管进行, 最终形成中空的螺旋带状 TiO_2 和双层的 TiO_2 纳米管。WANG Wen-zhong 等人[12] 认为 NaOH 破坏了反应物 TiO_2 的八面体晶型结构, 游离的八面体结构通过在钛离子之间形成氢氧键联结在一起产生“之”字形结构, 导致沿[100] 方向增长; 侧面沿[001] 方向增长形成二维晶体层状结构, 为了饱和悬空键并降低比表面积, 晶体层卷起, 能量降低, 形成产物。YAO 等人[14] 认为晶体 TiO_2 在碱处理过程中分层, 形成单层不饱和结构的 TiO_2 层, 随着温度的升高, 单层卷起, 能量降低, 形成单层管, 其他的层也可能吸附在单层管 TiO_2 上, 形成多层管。WANG Y Q 等人[20] 认为 TiO_2 纳米管的形成机理可以用 3 维→2 维→1 维(3D→2D→1D) 来解释: 三维晶型的锐钛矿 TiO_2 与 NaOH 水溶液反应形成二维的层状结构, 为了降低能量并饱和悬空键, 层状结构弯曲卷起, 形成中空的一维产物。王芹等人[13] 认为其形成机理可能是纳米氧化钛颗粒在强碱作用下先形成 Na_2TiO_3 片状产物, 随后卷曲而成短纳米管, 随着反应时间的延长, 通过溶解-吸收机理, 纳米管长度逐渐增加。MA Dong-ling 等人[18] 认为在冷冻干燥过程中, 水分子和微粒之间

的氢键作用和毛细管作用促使反应物物理重排或自组织形成末端封口的纳米管。

赖跃坤等人[4]认为整个氧化过程分为 3 个阶段: 第 1 阶段是阻挡层的形成阶段, 在钛表面形成致密的 TiO_2 薄膜; 第 2 阶段是多孔层的初始形成阶段, 由于膜层承受的电场强度急剧增大, 在 TiO_2 阻挡层发生随机击穿溶解, 形成孔核, 随着氧化时间的增加, 孔核发展成为小孔, 均匀分布在表面; 第 3 阶段是多孔膜层的稳定生长阶段, 孔与孔之间钛的氧化物不断溶解, 最后形成管壁。当氧化层的生成速度与溶解速度相等时, 纳米管的长度将不再增加, 这种平衡取决于阳极氧化电压。

应该指出的是, TiO_2 纳米管的形成机理是相当复杂的, 以上各种机理的提出只是在实验结果基础上的推测, 目前还没有获得原位的直接证据, 许多研究单位正在设计实验以获得形成机理的直接证据。

5 TiO_2 纳米管的应用

TiO_2 纳米管的应用, 目前报道得较少。MOR GOPAL K 等人[18]将纳米管用在光裂解水技术中。纳米管管状结构有助于光子的吸收并降低表面再结合程度, 氢气产生速率达到 24 mL/h, 在所有报道的基于 TiO_2 的光电化学电池装置中, 氢气产生速率值居于首位。VARGHESE OOMMAN K 等人[22]研发出一种具有自我清洁功能的新型传感器——TiO_2 纳米管氢传感器。这种气敏传感器的光敏性较其他类型的 TiO_2 材料高 100 倍。只要将其暴露在紫外线下, 吸附在 TiO_2 纳米管氢传感器上的污染物质就能轻易地被清除。在实际使用中, 这种传感器能够自我清洁, 保持原有的探测灵敏度。

6 结束语

TiO_2 纳米管优异的光电、催化、传感学性能已经引起广泛关注, 其制备工作已经取得重要进展, 目前的重点应是发展大规模制备结构可控的 TiO_2 纳米管的简便方法。TiO_2 纳米管的形成机理和结构细节的研究正在逐步深入, 其应用范围也越来越广。

参考文献:

[1] 王保玉, 张景会, 刘湛鋆. TiO_2 纳米管的制备[J]. 精细化工, 2003, 20(6): 333-336.
[2] 李晓红, 张校刚, 力虎林. TiO_2 纳米管的模板法制备及表征[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(1): 130-132.
[3] 宋旭春, 岳林海, 徐铸德, 等. 水热法合成掺杂铁离子的小管径 TiO_2 纳米管[J]. 无机化学学报, 2003, 19(8): 899-901.
[4] 赖跃坤, 孙 岚, 左 娟, 等. 氧化钛纳米管阵列制备及形成机理[J]. 物理化学学报, 2004, 20(9): 1 063-1 066.
[5] MICHAILOWSKI A, AIMAWLAWI D, CHENG Guo-sheng, et al. Highly regular anatase nanotubule arrays fabricated in porous anodic templates[J]. Chemical Physics Letters, 2001, 349: 1-5.
[6] JONG H J, HIDEKI K, KJELD J C, et al. Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO_2 structures using an organo-gel template[J]. Chem Mater, 2002, 14(4): 1 445-1 447.
[7] 张青红, 高 濂, 郑 珊, 等. 制备均一形貌的长二氧化钛纳米管[J]. 化学学报, 2002, 60(8): 1 439-1 444.
[8] 李 伟, 王晓冬, 杨建军, 等. 高比面积 TiO_2 纳米管的制备与表征[J]. 化学研究, 2002, 13(3): 12-14.
[9] KASUGA T, HIRAMATSU M, HOSON A, et al. Formation of titanium oxide nanotube[J]. Langmuir, 1998, 14: 3 160-3 163.
[10] DU G H, CHEN Q, CHE R C, et al. Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes[J]. Appl Phys Lett, 2001, 79(22): 3 702-3 704.
[11] SUN Xiao-ming, LI Ya-dong. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes[J]. Chem Eur J, 2003, 9: 2 229-2 238.
[12] WANG Wen-zhong, VARGHESE O K, PAULOSE M, et al. A study on the growth and structure of titania nanotubes[J]. J M R, 2004, 19(2): 417-422.
[13] 王 芹, 陶 杰, 翁履谦, 等. 氧化钛纳米管的合成机理与表征[J]. 材料开发与应用, 2004, 19(5): 9-12.
[14] YAO B D, CHAN Y F, ZHANG X Y, et al. Formation mechanism of TiO_2 nanotubes[J]. Appl Phys Lett, 2003, 82(2): 281-283.
[15] YANG Jian-jun, JIN Zhen-sheng, WANG Xiao-dong, et al. Study on composition process of nanotube $Na_2Ti_2O_4(OH)_2$[J]. Daltom Trans, 2003, 3 898-3 901.
[16] TIAN Z R, VOIGT J A, LIU Jun, et al. Large oriented arrays and continuous films of TiO_2-based nanotubes[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125: 12 384-12 385.
[17] MOR G K, SHANKAR K, PAULOSE M, et al. Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrys[J]. Nano Lett, 2005, 5(1): 191-195.
[18] MA Dong-ling, LINDA S S, RICHARD W S, et al. Preparation and structure investigation of nanoparticle-assembled titanium dioxide microtubes[J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(9): 1 839-1 841.
[19] 洪 剑, 孙景志, 曹 健, 等. 一维 TiO_2 纳米材料的微观形态与结构的控制[J]. 材料研究学报, 2004, 18(1): 6-10.
[20] WANG Y Q, HU G Q, DUAN X F, et al. Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes[J]. Chemical Physics Letters, 2002, 365: 427-431.
[21] 兰 英, 刘建文, 高学平, 等. 纳米 TiO_2 的电化学嵌锂研究[J]. 电化学, 2004, 10(2): 133-136.
[22] VARGHESE O K, GONG Da-wei, PAULOSE M, et al. Hydrogen sensing using titania nanotubes[J]. Sensors and Actuators B, 2003, 93: 338-344.