



# 钙钛矿 $\text{PbTiO}_3$ 纳米片对金红石相 $\text{TiO}_2$ 微纳结构晶体生长的调控

端木佳杰, 程睿珊, 尹思敏, 袁永锋, 郭绍义

(浙江理工大学机械与自动控制学院, 杭州 310018)

**摘要:** 采用水热法制备三维自组装结构的金红石相  $\text{TiO}_2$  微米球, 然后在反应体系中引入单晶钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  纳米片, 制备顶端具有规则刻面的金红石相  $\text{TiO}_2$  纳米棒。利用 XRD、SEM 和 TEM 分析产物的物相和微结构, 并研究修饰剂对产物形貌的影响。结果表明: 制备的金红石相  $\text{TiO}_2$  微米球形貌规则, 其尺寸为  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ ; 制备的金红石相  $\text{TiO}_2$  纳米棒长约 100 nm, 直径约 20 nm, 且分散性良好; 对比二者晶体生长过程发现, 钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  纳米片在水热过程中充当了模板, 为  $\text{TiO}_2$  纳米棒的形成提供基本的骨架, 起到了诱导晶体生长的作用, 有效防止了  $\text{TiO}_2$  纳米棒的三维团聚。

**关键词:** 金红石相  $\text{TiO}_2$ ; 自组装; 模板法; 水热法

**中图分类号:** O614.8

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2019) 05-0314-05

## Regulation of rutile $\text{TiO}_2$ micro/nanostructures by the effect of Perovskite $\text{PbTiO}_3$ Nanoplates

DUANMU Jiajie, CHENG Ruishan, YIN Simin, YUAN Yongfeng, GUO Shaoyi

(Faculty of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Three-dimensional self-assembled rutile phase  $\text{TiO}_2$  microspheres were prepared with hydrothermal method. On this basis, single crystal perovskite phase  $\text{PbTiO}_3$  nanosheets were introduced into the reaction system to produce rutile phase  $\text{TiO}_2$  nanorods with regular facets at the top. The phase and microstructures of the products were analyzed with XRD, SEM and TEM, and the effect of modifier on the morphology of the products was studied. The results show that the rutile phase  $\text{TiO}_2$  microspheres are regular in shape with a size of about  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ , and the rutile phase  $\text{TiO}_2$  nanorods are about 100 nm in length and 20 nm in diameter with good dispersion. Comparison of the growth process of the two crystals shows that the perovskite phase  $\text{PbTiO}_3$  nanosheet acts as a template in hydrothermal process, provides the basic framework for the formation of nanorods, acts to induce the growth of the crystals, and prevents three-dimensional aggregation of  $\text{TiO}_2$  nanorods.

**Key words:** rutile  $\text{TiO}_2$ ; self-assembly; template method; hydrothermal method

## 0 引言

二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )是一种典型的半导体功能材料,同时也是一种良好的紫外光催化剂,其禁带宽度约为 3.2 eV,在功能材料领域备受研究者关注<sup>[1-2]</sup>。

$\text{TiO}_2$  具有三种晶型,包括锐钛矿、金红石和板钛矿<sup>[3]</sup>,其中金红石相  $\text{TiO}_2$  通常是通过锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  在高温下煅烧而获得的,由于高温煅烧反应容易导致所制备的晶体材料产生严重团聚,且晶粒的形貌和尺寸难以调控。为获得形貌规则、优良性能

收稿日期:2018-11-27 网络出版日期:2019-02-28

基金项目:国家自然科学基金项目(51602286)

作者简介:端木佳杰(1993—),男,江苏南通人,硕士研究生,主要从事钙钛矿材料制备与性能研究。

通信作者:尹思敏, E-mail: yinsm@zstu.edu.cn

的  $\text{TiO}_2$ , 研究出低成本、低温度的金红石相  $\text{TiO}_2$  制备方法对探索该类型晶态的半导体材料特性具有十分重要的理论和应用价值。晶体的性能取决于晶体的生长调控和微结构, 通过调控晶体的生长和微结构合成不同形貌的  $\text{TiO}_2$ , 是调控其光催化、分解水、杀菌消毒等性能的关键。 $\text{TiO}_2$  纳米棒与其他形态的纳米  $\text{TiO}_2$  材料相比, 具备有较大的比表面积、易分离的光生电子一空穴对、重复利用率高等优点, 对于提高  $\text{TiO}_2$  的光催化性能和吸附性能有显著效果。

纳米  $\text{TiO}_2$  晶体的性能与其本身微结构有着紧密的联系。通过对  $\text{TiO}_2$  微结构进行调控, 来改进和提高其性能的研究引起极大关注。Moghimi 等<sup>[4]</sup>采用微波辅助水热法, 通过控制结晶的时间和温度, 制备了平均尺寸为 4 nm 的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子, 并将其作为一种疏水添加剂应用于聚合物超滤膜中, 取得了良好的效果。Jia 等<sup>[5]</sup>则采用模板法, 以  $\text{CaTiO}_3$  为模板, 通过拓扑合成方法制备了具有合适钙钛矿和金红石比例的中空  $\text{TiO}_2$  盒。与纳米粒子相比, 具有层状结构的  $\text{TiO}_2$  空心盒对亚甲基蓝有机污染物具有良好的光催化降解性能。目前, 主要通过添加表面活性剂、大分子结构修饰剂、阴阳离子等方式<sup>[6]</sup>来对  $\text{TiO}_2$  的形貌进行调控。最新研究表明: 在水热体系中添加无机盐作为表面活性剂可调控二元氧化物及三元氧化物等功能材料的晶体生长, 通过控制其形貌来改进其性能。Chao 等<sup>[7]</sup>首次采用水热法成功制备了单分散的单晶铁电 PT 纳米片, 并对 PT 纳米片的“自模板”生长机制进行了研究, 所述  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  片在碱性溶液中会马上生成, 并为 PT 纳米片的形成提供了基本的骨架,  $\text{TiO}_2$  粒子则吸附并镶嵌在铅的氧化物骨架中形成薄片, 所得薄片在静电力的作用下沿薄片垂直的方向上叠加, 经过表面重构和 Ostwald 熟化过程, 将会形成 PT 纳米片。王永刚等<sup>[8]</sup>通过在水热条件下加入  $\text{KNO}_3$ , 利用无机盐离子来作为调控因子生成得到  $\text{BiFeO}_3$ , 并随着水热反应时间的延长, 能够得到片状  $\text{BiFeO}_3$ 。

本文采用水热法来制备顶端具有规则刻面的纳米棒团聚型自组装生长的金红石相  $\text{TiO}_2$  微米球, 并在此基础上引入单晶钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  纳米片作为修饰剂, 利用水热法制备出具有规则刻面的金红石相  $\text{TiO}_2$  纳米棒。将钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  纳米片作为修饰剂来参与水热反应, 此方法操作简单易行, 低碳环保, 成本较低, 有望在材料、光催化等领域得到

很好的应用。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

硝酸锶 ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), 钛酸四正丁酯 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ , TBOT), 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ), 无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), 均为分析纯, 来自国药集团化学试剂。单晶钙钛矿  $\text{PbTiO}_3$  纳米片粉末为实验室水热法自制。

### 1.2 实验方法

分别量取 35 mL 去离子水加入两个烧杯中, 标记为溶液 1 和溶液 2, 再向每个烧杯中加入 0.22 g  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 采用超声震荡方式, 备用。然后, 向溶液 1 和 2 中分别加入 5.00 mL 的  $\text{HCl}$ , 以及 0.25 mL 的 TBOT, 充分搅拌获得混合悬浊液 1 和 2。

将混合悬浊液 1 转移到体积为 50.00 mL 的聚四氟乙烯反应釜内胆中, 用去离子水调节其体积到反应釜内胆容积的 80%, 继续搅拌 2 h, 得到前驱体 1。在混合悬浊液 2 中加入 0.20 g 的实验室水热法自制单晶钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  纳米片粉末 (纳米片边长为 600 nm, 厚度为 150 nm), 充分搅拌分散, 并将混合悬浊液 2 转移到体积为 50.00 mL 的聚四氟乙烯反应釜内胆中, 用去离子水调节其体积到反应釜内胆容积的 80%, 继续搅拌 2 h, 得到前驱体 2。将两个反应釜内胆置于反应釜中, 密闭, 于 200 °C 的炉中反应 12 h。取出样品, 清洗、烘干, 得到样品 1 和样品 2。样品 1 为顶端具有规则刻面的纳米团聚行自组装生长的金红石相  $\text{TiO}_2$  微米球, 样品 2 为具有规则刻面的金红石相  $\text{TiO}_2$  纳米棒。

### 1.3 材料表征分析

使用 D8 Discover X 射线衍射仪 (XRD, 德国 Bruker 公司) 对产物进行结构和物相分析, 测试条件:  $\text{Cu K}\alpha$  射线, 波长  $\lambda$  为 0.15 nm, 扫描速度为 5°/min, 扫描范围为 10°~80°。使用 ULTRA-55 场发射扫描电镜 (FE-SEM, 德国蔡司公司) 表征材料的微观形貌。使用 JEM-2100 型的透射电子显微镜 (TEM, 日本电子公司) 进一步表征材料精细结构, 其工作电压为 4 kV。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 微米球和 $\text{TiO}_2$ 纳米棒的物相分析

图 1 为未添加单晶钙钛矿的  $\text{PbTiO}_3$  纳米片和添加单晶钙钛矿的  $\text{PbTiO}_3$  片的 XRD 图谱。对比发现, XRD 图谱中特征衍射峰与金红石相  $\text{TiO}_2$  的标准衍射图 (JCPDS: 21-1276) 一致, 没有出现其他物相衍

射峰,所呈现的衍射峰峰型尖锐,表明  $\text{PbTiO}_3$  纳米片结晶良好,且其(110)晶面的衍射峰强度最强。由此可以认为单晶钛酸铅  $\text{PbTiO}_3$  纳米片的加入并没有改变产物的物相,(110)晶面由于单晶钛酸铅  $\text{PbTiO}_3$  纳米片的加入,其衍射峰强度明显提高。

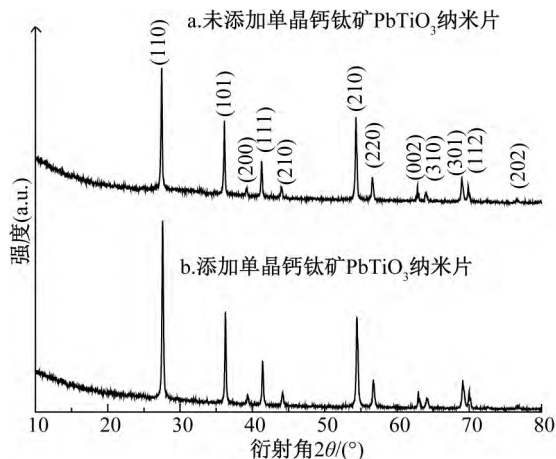


图1 水热法制备的  $\text{TiO}_2$  样品的 XRD 图谱

## 2.2 $\text{TiO}_2$ 微米球和 $\text{TiO}_2$ 纳米棒结构的形貌分析

图2为水热法制备的  $\text{TiO}_2$  微纳结构样品的 SEM 照片。由图2(a)可以看出,未添加单晶钙钛矿的  $\text{PbTiO}_3$  纳米片,即仅以钛酸四丁酯(TBOT)为钛源所制备的金红石相  $\text{TiO}_2$  微米球,其尺寸为  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ ,形貌清晰。由图2(b)中的局部高倍 SEM 可见,所制备的金红石相  $\text{TiO}_2$  微米球是由大量的顶端具有金字塔结构的纳米棒以自组装的形式团聚而成。

由图2(c)可以看出以单晶钙钛矿  $\text{PbTiO}_3$  纳米片和钛酸四丁酯(TBOT)共同作为钛源生成的  $\text{TiO}_2$  纳米棒径向尺寸为  $20\ \text{nm}$ ,长度尺寸为  $100\ \text{nm}$ ,表面比较光滑,且顶端具有规则刻面,形貌尺寸比较均匀为棒状结构。图2(d)是该条件下所得样品局部的

高倍 SEM 照片,由图可见,纳米棒的形状十分均匀且未产生明显的团聚。

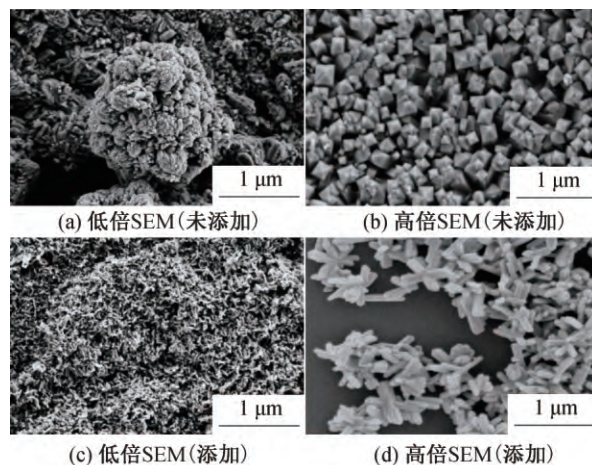


图2 添加单晶钙钛矿的  $\text{PbTiO}_3$  纳米片前后水热法制备的  $\text{TiO}_2$  微纳结构样品 SEM 照片

## 2.3 $\text{TiO}_2$ 微米球和 $\text{TiO}_2$ 纳米棒生长机理的研究

为了进一步研究未添加单晶钙钛矿的  $\text{PbTiO}_3$  纳米片和添加单晶钙钛矿的  $\text{PbTiO}_3$  片的晶体生长差异性,对实验过程中反应时间系列的  $\text{TiO}_2$  微米球样品进行了系统研究。图3是未添加单晶钙钛矿  $\text{PbTiO}_3$  纳米片的  $\text{TiO}_2$  微米球样品的 SEM 照片,其中(a)~(e)中的水热时间分别为  $1, 2, 4, 6\ \text{h}$  和  $8\ \text{h}$ 。从图3中看出,未添加单晶钙钛矿的  $\text{PbTiO}_3$  纳米片水热合成的  $\text{TiO}_2$  微米球样品是由  $\text{TiO}_2$  纳米棒团聚自组装生长而成的。从图3(a)中可以看出,在微米球的外部有很大一部分的絮状物,产物为无规则的块状,块的边缘很不规则,且表面粗糙。但随着反应时间的增长(图3(b~e)),块状样品逐渐变成球形,表面的絮状物减少了,团聚的  $\text{TiO}_2$  纳米棒顶端具有规则的刻面。

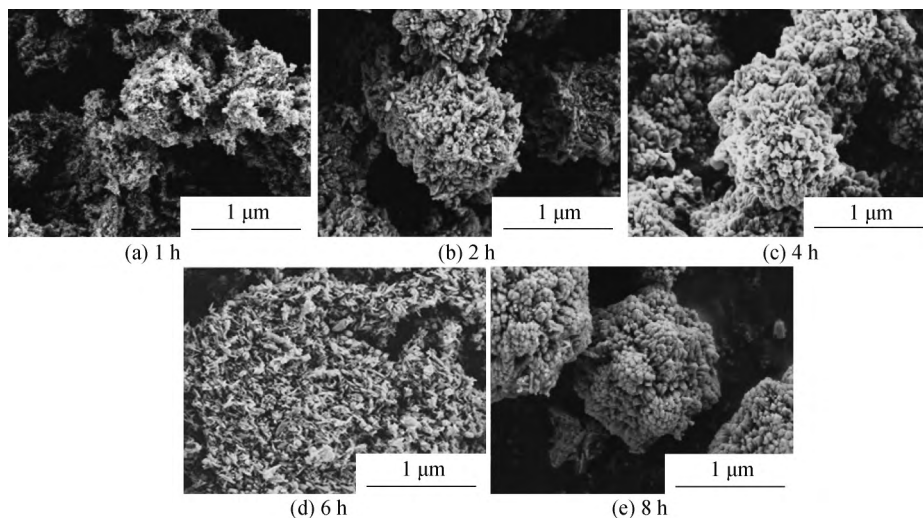


图3 水热反应温度为  $200\ ^\circ\text{C}$  时,不同反应时间下  $\text{TiO}_2$  微米球的 SEM 照片



以 TBOT、硝酸和去离子水为反应原料, 利用水热法制备了由大量的纳米棒以自组装的形式团聚生长而成的金红石相  $\text{TiO}_2$  微米球, 研究者们对其生长机制来讨论。仲维卓等<sup>[9-10]</sup>在对纳米材料水热法制备的研究中发现: 在水热的条件下, 前驱体在溶液中溶解度增高, 形成原子或分子的生长基元, 并逐渐成核结晶。当晶体的颗粒尺寸小于 10 nm 时, 高指数的晶面就会显露出来, 晶粒的表面能也会增大, 这时会出现团聚和取向连生的现象。为了降低表面能, 晶粒就会以高能面联结的生长方式团聚起来。对于  $\text{TiO}_2$  纳米棒来说, (111) 晶面的能量是最高的, 而 (110) 晶面的能量是最低的,  $\text{TiO}_2$  纳米棒会因为高能晶面 (111) 而相互的联结, 然后团聚在一

起, 逐步形成球状颗粒。

图 4 是添加单晶钙钛矿的  $\text{PbTiO}_3$  纳米片制备所得  $\text{TiO}_2$  样品的 SEM 照片, 其中 (a) — (e) 中的水热时间分别为 1、2、4、6 h 和 8 h。随着反应时间的延长其形貌发生了变化, 从图 4(a) 中可以看出,  $\text{TiO}_2$  纳米棒表层有一部分的絮状物, 但随着反应时间的增长, 表面的絮状物减少了, 纳米棒的表面也变得光滑了。纳米棒形貌比较均匀, 长径比大。与未添加单晶钙钛矿  $\text{PbTiO}_3$  纳米片的  $\text{TiO}_2$  样品不同, 纳米棒不再团聚。水热时间的延长对形成规整的纳米晶体是有利的, 水热反应过程中反应时间越长, 晶体生长越充分, 形貌演化和结晶程度越完全。

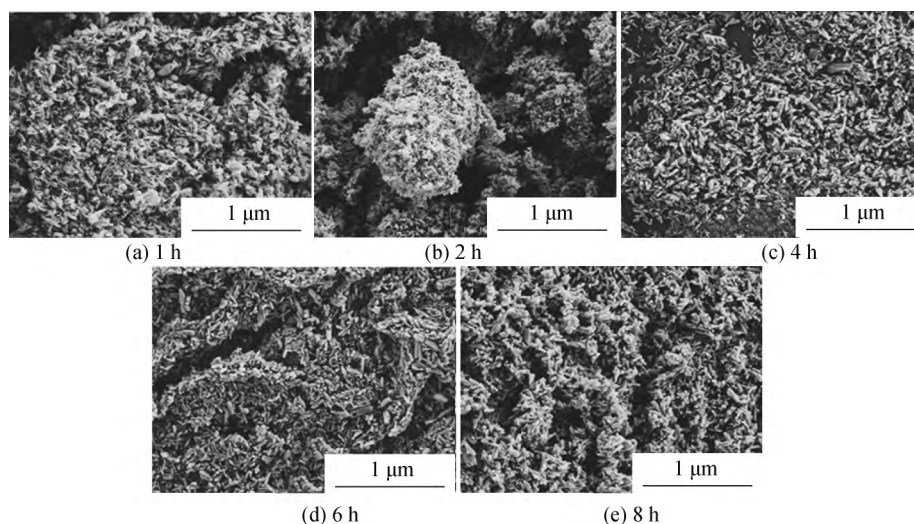


图 4 水热反应温度为 200 °C 时, 不同反应时间下  $\text{TiO}_2$  纳米棒的 SEM 照片

基于上述生长机理, 对添加了单晶钛酸铅  $\text{PbTiO}_3$  纳米片后水热生成的  $\text{TiO}_2$  纳米棒样品进行了 TEM 表征。图 5(a) 是添加单晶钛酸铅纳米片后, 在 200 °C 水热条件下水热 12 h 生成的  $\text{TiO}_2$  纳米棒的 TEM 照片。其中可以看出,  $\text{TiO}_2$  纳米棒长约为 100 nm, 径向尺寸为 20 nm, 形貌比较均匀, 顶端具有规则刻面。图 5(b) 是添加单晶钛酸铅纳米片后, 在 200 °C 水热条件下水热 12 h 生成的  $\text{TiO}_2$  纳米棒的 HRTEM。HRTEM 图像显示出了此晶面的规律性, 其晶面的间距为 0.32 nm, 与金红石相  $\text{TiO}_2$  的 (110) 晶面条纹间距 0.32 nm 相当, 且与 XRD 图谱中的最强峰晶面相符。

以 TBOT、钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  纳米片、硝酸和去离子水为反应原料, 利用水热法制备了顶端具有规则刻面的金红石相  $\text{TiO}_2$  纳米棒, 并研究了其生长机理。目前在众多的对材料的形貌和尺寸控制的合成方法

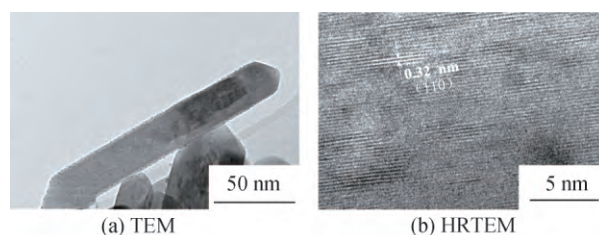


图 5 200 °C 水热温度下, 水热 12 h 得到的金红石相  $\text{TiO}_2$  纳米棒的 TEM 和 HRTEM 照片

中, 模板法<sup>[11-12]</sup>特别是软模板法是一种很有效的方法。在合成  $\text{TiO}_2$  纳米棒的试验中, 单晶钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  纳米片就充当了模板(自模板)和钛源的作用<sup>[7]</sup>。基于以上的观察, 对其生长机理做出了如下的推测: 在酸性溶液中由单晶  $\text{PbTiO}_3$  纳米片形成的骨架迅速生成, 并为  $\text{TiO}_2$  纳米棒的形成提供了有利的模板和充分的物质基础, 钛酸四丁酯在水热的条件下形成的  $\text{TiO}_2$  粒子吸附到骨架上, 形成了  $\text{TiO}_2$  纳米棒。

### 3 结 论

本文采用水热法以单晶钙钛矿  $\text{PbTiO}_3$  为修饰剂,成功制备了顶端具有规则刻面的  $\text{TiO}_2$  纳米棒,并对其生长机理进行了探讨,主要研究结论如下:

a)在 200 °C 水热条件下,水热 12 h,以钛酸四丁酯为钛源,进行水热反应,得到了由大量纳米棒自组装团聚生长形成的金红石相  $\text{TiO}_2$  微米球,且纳米棒顶端为具有规则暴露面的四面体形,其尺寸为 1~2  $\mu\text{m}$ ,形貌均匀;根据实验和晶体学分析结果,认为  $\text{TiO}_2$  微米球是为了降低表面能,晶粒以高能面联结的生长方式团聚起来形成。

b)在 200 °C 水热条件下,水热 12 h,添加单晶钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  纳米片作为共同钛源,得到了长为 100 nm,直径 20 nm 分散性良好的  $\text{TiO}_2$  纳米棒; $\text{TiO}_2$  纳米棒顶端具有规则刻面,其中单晶钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  纳米片,起到了钛源和分散的作用,并充当了模板,在酸性溶液中马上生成并为  $\text{TiO}_2$  纳米棒的形成提供基本的骨架,起到了诱导晶体生长的作用,防止了  $\text{TiO}_2$  纳米棒的三维团聚。

#### 参考文献:

- [1] Ni J, Gao J, Geng X, et al. Controllable synthesis of  $\text{TiO}_2$  nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities[J]. *Applied Physics A*, 2017, 123(3): 186.
- [2] Reza K M, Kurny A, Gulshan F. Parameters affecting the

- photocatalytic degradation of dyes using  $\text{TiO}_2$ : A review[J]. *Applied Water Science*, 2017, 7(4): 1569-1578.
- [3] 任达森. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化钛薄膜及其光致特性研究[D]. 上海: 复旦大学, 2004: 3-7.
- [4] Moghimifar V, Raisi A, Aroujalian A, et al. Preparation of nano crystalline titanium dioxide by microwave hydrothermal method[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 829: 846-850.
- [5] Jia C, Zhang X, Yang P. Construction of anatase/rutile  $\text{TiO}_2$  hollow boxes for highly efficient photocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 457-465.
- [6] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, et al. Anatase  $\text{TiO}_2$  single crystals with a large percentage of reactive facets[J]. *Nature*, 2008, 453(7195): 638-641.
- [7] Chao C, Ren Z, Zhu Y, et al. Self-templated synthesis of single-crystal and single-domain ferroelectric nanoplates[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124(37): 9417-9421.
- [8] 王永刚. 钙钛矿氧化物纳米结构的水热合成、表征及性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009: 40-44.
- [9] 仲维卓, 华素坤. 纳米材料及其水热法制备(上)[J]. *上海化工*, 1998, 23(11): 25-27.
- [10] 仲维卓, 华素坤. 纳米材料及其水热法制备(下)[J]. *上海化工*, 1998, 12(12): 25-27.
- [11] 陈彰旭, 郑炳云, 李先学, 等. 模板法制备纳米材料研究进展[J]. *化工进展*, 2010, 29(1): 94-99.
- [12] 李宁, 刘晓峰, 孔庆平, 等. 浅谈模板法制备纳米材料[J]. *中国高新技术企业*, 2010(3): 178-179.

(责任编辑:刘国金)