

## 二氧化钛/钛酸盐纳米粉体的晶体生长机理研究进展

赵 斌<sup>1</sup>, 林 琳<sup>1</sup>, 陈 超<sup>1</sup>, 何丹农<sup>1,2</sup>

(1. 纳米技术及应用国家工程研究中心, 上海 200241; 2. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

**摘 要:** 二氧化钛/钛酸盐纳米材料的晶型、尺寸、形貌和微结构等特征对物理化学性能有着至关重要的影响。晶体生长过程包括晶型转变和形貌演化等行为。本文综述了近年来在二氧化钛/钛酸盐纳米粉体材料晶型与形貌的控制合成工作中, 材料晶型转变和形貌演化行为方面的研究进展。对奥斯特瓦尔德规则、奥斯特瓦尔德熟化机制、柯肯达尔效应和定向附着生长模式等重要的机理进行了阐述, 并将晶体生长机理应用于二氧化钛/钛酸盐纳米粉体材料的合成过程中。不仅利用上述晶体生长机理解释了不同晶型、不同形貌二氧化钛/钛酸盐纳米粉体材料的生成原因, 并且利用晶体生长机理指导二氧化钛/钛酸盐纳米粉体材料晶型与形貌的控制合成工作。

**关 键 词:** 二氧化钛; 钛酸盐; 晶型转变; 形貌演化; 机理; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Research Progress on Crystal Growth Mechanism of Titania/Titanate Nano-powder Materials

ZHAO Bin<sup>1</sup>, LIN Lin<sup>1</sup>, CHEN Chao<sup>1</sup>, HE Dan-Nong<sup>1,2</sup>

(1. National Engineering Research Center for Nanotechnology, Shanghai 200241, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** Chemical and physical properties of titania/titanate nanomaterials should be strongly influenced by their crystalline phases, grain sizes, morphologies and microstructures. The process of crystal growth contains phase transition and morphological evolution behavior. In this review, the crystal phase transition mechanisms and morphology evolution models were elucidated based on the recent research works of crystal phase and morphology controlled synthesis of titania/titanate nano-powder materials, which included Ostwald Ripening, Ostwald's step rule, Oriented Attachment Growth, Kirkendall Effect, *etc.* These phase transition mechanisms and morphology evolution models not only offer explanations for the formation of titania/titanate nano-powder materials with different phases and morphologies, but also give a guidance of phase and morphology controlled synthesis of titania/titanate nano-powder materials.

**Key words:** titania; titanate; crystal growth; morphology evolution; mechanism; review

近年来,  $\text{TiO}_2$  和钛酸盐纳米粉体材料的研究与应用受到了各国科研人员的广泛关注。纳米  $\text{TiO}_2$  具有光催化能力强、化学稳定性好、抗光腐蚀、安

全无毒、无二次污染、成本低、原料易得等优点, 可用于空气净化、污水处理、光解水制氢、抗菌、防雾自清洁、太阳能电池等诸多领域<sup>[1-7]</sup>。钛酸盐纳米

收稿日期: 2012-11-15; 收到修改稿日期: 2012-12-19

基金项目: 上海市国际科技合作基金(11520706100); 上海市青年科技启明星计划(B 类)(12QB1402800); 国家国际科技合作项目(2011DFA50530)

Shanghai International Science and Technology Cooperation Project (11520706100); Shanghai Rising-Star Program (B-type) (12QB1402800); International Science and Technology Cooperation Project of China (2011DFA50530)

作者简介: 赵 斌(1984-), 男, 博士. E-mail: zhaobinwily@hotmail.com

通讯作者: 何丹农, 教授. E-mail: dannonghe@126.com

粉体材料具有离子可交换性,可用于锂离子电池、催化氧化、离子吸附剂、抗菌涂料等领域<sup>[8-11]</sup>。在特定的条件下,  $\text{TiO}_2$  和钛酸盐还可以实现晶型的相互转变<sup>[11]</sup>。

通过人工手段有效地控制纳米粉体材料的晶型结构、尺寸和形貌对于纳米科技的发展来说具有深远的意义。对于  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米粉体材料来说,其电子传导性能、光催化能力等物化特性强烈地依赖于其晶型、尺寸、形貌和微结构等特征<sup>[9-14]</sup>。晶体生长过程包括晶型转变和形貌演化等行为。在以往的科研工作中,研究人员通过各种物理或化学的手段合成了各种不同晶型、不同形貌的  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米粉体材料,并利用热力学、结晶学、或者物理化学方面的理论与规则<sup>[15-20]</sup>,对纳米粉体材料的晶型转变过程与形貌演化行为进行了研究,对其晶体生长机理进行了阐述。

然而,对于  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米粉体材料,其晶体生长过程中晶型转变及形貌演化机理的相关研究仍旧较为薄弱,目前尚无统一、系统地认知、综述与研究。本文以近年来  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米粉体材料晶型与形貌的控制合成工作为基础,对  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米粉体材料晶体生长过程及相关机理的研究进行了总结,阐述了经典热力学理论<sup>[15]</sup>、奥斯特瓦尔德规则<sup>[16]</sup>、奥斯特瓦尔德熟化机制<sup>[17]</sup>、柯肯达尔效应<sup>[18]</sup>、定向附着生长模式<sup>[19-20]</sup>等重要的晶体生长机理的最新研究进展,并将晶体生长机理应用于  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米粉体材料的合成过程中。

## 1 二氧化钛/钛酸盐纳米粉体材料的晶体生长机理

### 1.1 经典热力学理论

在纳米材料晶体生长过程的研究中,最为经典的经典热力学理论是 Gibbs-Curie-Wulff 晶体生长理论<sup>[15]</sup>。该理论认为晶体的形状由晶体晶面的表面自由能决定,晶体的最终形状要保证体系总的自由能最低,这个理论可以解释大部分的晶体形貌(如纳米线、纳米片、纳米管、空心球等<sup>[9-12]</sup>)的形成机制。

但是,根据这个理论,单一体系中不可能发生形貌演化。并且,这个理论不能说明晶体生长过程中的晶型转变以及动力学截留形貌,如高温反应和快速淬火法得到的亚稳态结构。因此,需要发展新的晶体生长模型来解释这些晶型和形貌的变化。

### 1.2 奥斯特瓦尔德规则与奥斯特瓦尔德熟化

德国著名物理化学家威廉·奥斯特瓦尔德使用

精确的温度测量设备进行了大量的结晶学研究,引入物理化学中的自由能概念对结晶过程进行分析,提出了奥斯特瓦尔德规则和奥斯特瓦尔德熟化机制。

奥斯特瓦尔德规则(Ostwald's rule)<sup>[16]</sup>又称为奥斯特瓦尔德阶梯规则(Ostwald's step rule),即物质在结晶过程中,并不会直接生成最稳定的晶型,而是先生成非稳态的晶型,然后随着温度的继续升高(降低)或者时间的推移,逐步向更稳定的晶型转变,所以在晶体中会产生多种晶型共存的情况。利用该机理可以解释水热处理或者焙烧处理合成  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米材料的过程中,产物中存在  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐的多种晶型的情况;以及在不同的处理条件下,产物由非稳态晶型向更为稳定的晶型转变的行为<sup>[21-23]</sup>。

奥斯特瓦尔德熟化机制(Ostwald Ripening)<sup>[17]</sup>认为在过饱和体系中,当体系能量达到某一值时,就会开始成核。结晶时新生核的变化取决于核的尺寸,随着自由能的减小,新生核可以被溶解也可以长大,其临界尺寸是核稳定的最小尺寸。尺寸大于临界尺寸的核比尺寸小于临界尺寸的核在长大时具有更低的化学势。因此,较大的晶粒通过消耗其它小晶粒进行晶体生长<sup>[24]</sup>。利用该机理可以解释水热处理合成  $\text{TiO}_2$  纳米材料的过程中,在不同的处理条件下产物的晶粒尺寸分布及变化行为<sup>[25]</sup>。

### 1.3 柯肯达尔效应

柯肯达尔效应<sup>[18]</sup>(Kirkendall Effect)首先被柯肯达尔等所证实。对于置换型溶质原子的扩散,由于溶剂与溶质原子的半径相差不会很大,原子扩散时必须与相邻原子间作置换,两者的可动性大致趋于同一数量级,因此,必须考虑溶质和溶剂原子不同的扩散速率。两种扩散速率不同的金属在扩散过程中会形成缺陷,这种现象称为柯肯达尔效应。利用该效应可以用来解释中空纳米结构或者疏松态纳米结构的形成原因<sup>[26-27]</sup>。

### 1.4 定向附着生长机理

近年来,在复杂的、具有各向异性结构的纳米材料的晶体生长研究中,定向附着生长机理(Oriented Attachment)引起了该领域科研工作者的广泛关注<sup>[19-20, 28-30]</sup>。该机理由 Penn 和 Banfield 在  $\text{FeOOH}$  和  $\text{TiO}_2$  的研究工作中首次提出<sup>[19-20]</sup>。定向附着生长机理的特点是:初级单晶颗粒通过定向的晶面旋转、晶格重排,然后聚集并使得晶粒取向一致化;相同的晶面与晶面之间完全融合,在某个方向上定向附着从而形成一个较大的二级单晶。此后,材料科学家们通过对这种生长机理的进一步深入地研究,发现在很多其它合成条件下  $\text{TiO}_2$ /钛

酸盐纳米材料的晶体生长过程也遵循定向附着生长机理, 如通过纳米晶粒定向附着生长得到一维的  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐的纳米线结构<sup>[31-33]</sup>。

## 2 晶体生长机理在二氧化钛/钛酸盐纳米粉体材料合成的应用

本文主要以  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米粉体材料的晶体生长为研究对象, 应用上述晶体生长机理解释不同晶型、不同形貌  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米粉体材料的生成原因。并且, 利用上述晶体生长机理指导  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米粉体材料晶型与形貌的控制合成工作。

### 2.1 利用柯肯达尔效应解释疏松态二氧化钛/钛酸盐纳米粉体材料的形成原因

在前期的研究工作中, 以 P25 型  $\text{TiO}_2$  (Degussa 公司, 锐钛矿和金红石的组成比例大约为 7:3, 平均粒径 30 nm) 为原料, 在浓 NaOH 溶液中水热合成钛酸钠纳米线。然后将钛酸钠产物在稀盐酸中进行 24 h 的搅拌反应。在这样的酸交换处理后, 产物进行干燥处理, 并进行透射电镜表征, 结果如图 1 所示。我们发现该纳米线的表面和内部非常疏松, 由类似小颗粒聚集而成<sup>[27]</sup>。

这种类似颗粒堆积态的疏松状钛酸纳米线的形成过程, 可以利用类似柯肯达尔效应来解释。在酸交换过程中由于  $\text{Na}^+$  离子的脱嵌与  $\text{H}^+$  离子的插层, 大量阳离子在层间进出。但是, 由于  $\text{Na}^+$  离子和  $\text{H}^+$  离子的离子半径不同, 并且其库仑引力以及极化能力有所不同。因此, 在离子交换的过程中, 两种离子的移动速率将会有所不同, 这样一种类似柯肯达尔效应<sup>[18, 27]</sup>的非等位原子移动导致了钛酸层状结构发生了一定程度的碎裂, 从而形成了图 1 中显示的疏松状结构。

Wang 等<sup>[26]</sup>以钛酸异丙酯为钛源, 首先采用共沉淀法得到了无定形的  $\text{TiO}_2$  粒子, 然后以无定形

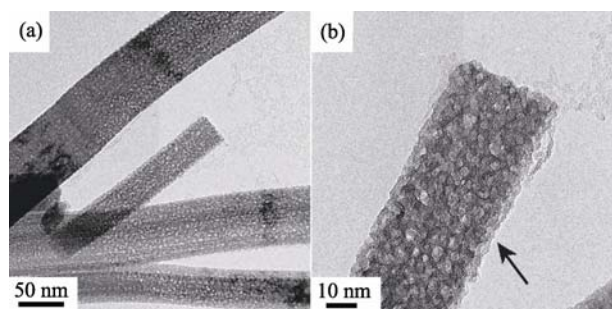


图 1 钛酸纳米线的(a)TEM和(b)HRTEM 照片<sup>[27]</sup>

Fig. 1 TEM (a) and HRTEM (b) images of hydrogen titanate nanowires<sup>[27]</sup>

$\text{TiO}_2$  粒子为原料,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  或  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  为反应物, 采用水热法合成了单分散性多孔  $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{BaTiO}_3$  颗粒。 $\text{SrTiO}_3$  以及  $\text{BaTiO}_3$  颗粒内部多孔结构的形成原因, 也可以利用类似柯肯达尔效应的理论来解释。

图 2 是  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  多孔微球的形成机理示意图。将无定形的  $\text{TiO}_2$  加入  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  或  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  的溶液中之后,  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  进入无定形  $\text{TiO}_2$  粒子中并与晶格中的钛原子或氧原子反应, 生成钛羟基 (很可能是  $\text{HTiO}_3^-$ )。然后,  $\text{HTiO}_3^-$  与  $\text{Sr}^{2+}$  或  $\text{Ba}^{2+}$  反应生成  $\text{SrTiO}_3$  或  $\text{BaTiO}_3$  粒子(图 2)。这个过程导致了在反应中形成的  $\text{HTiO}_3^-$  穿透颗粒表面壳层向外扩散。与此同时, 这些被穿透的位点附近产生反方向的空位流, 并与  $\text{HTiO}_3^-$  流动相互平衡。 $\text{OH}^-$  的大量存在能够促进  $\text{HTiO}_3^-$  的快速生成, 因此, 快速扩散的  $\text{HTiO}_3^-$  推动了空位的快速注入。 $\text{HTiO}_3^-$  与空位的迁移速率的差异导致了  $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{BaTiO}_3$  颗粒内部孔道的形成(图 2)<sup>[26]</sup>。

### 2.2 利用奥斯特瓦尔德规则解释弱碱水热体系下 $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米粉体材料的晶体生长行为

在前期的研究工作<sup>[21-22]</sup>中, 利用弱碱水热体系通过调节强电解质离子的浓度, 获得了钛酸盐、板钛矿、锐钛矿等一系列不同晶型、不同形貌的产物。如图 3 所示, 在氨水水热体系下, 采用钛酸正四丁酯作为钛源, 通过调节强电解质 NaCl 的浓度 (0.00~1.50 mol/L), 得到了锐钛矿纳米晶粒(图 3b)、板钛矿纳米花(图 3c)、钛酸纳米片(图 3d) 等产物。但是, NaCl 的浓度只要在上述范围内, 水热反应的初期, 所获得的产物都是絮状的钛酸盐团簇(图 3a), 文献证实了这些产物的晶型<sup>[21-22]</sup>。因此, 可以认为, 锐钛矿、板钛矿以及钛酸盐纳米材料等产物的生成经历了一个由亚稳态的层状钛酸晶型向较稳定的锐钛矿或板钛矿晶型的转变过程。根据实验结果本文提出了锐钛矿、板钛矿以及钛酸盐纳米片的晶体生长机理, 该机理在一定程度上遵循奥斯特瓦尔德阶梯规则<sup>[16, 34-35]</sup>。

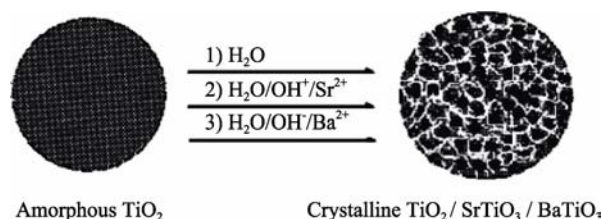


图 2  $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  多孔微球的形成机理示意图<sup>[26]</sup>

Fig. 2 The possible formation mechanism of porous crystalline  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , and  $\text{SrTiO}_3$ <sup>[26]</sup>



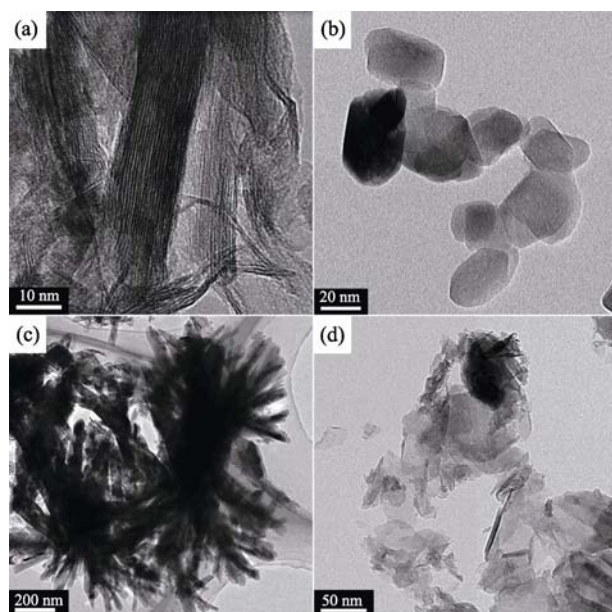


图 3 弱碱水热体系下初始产物层状钛酸盐团簇(a)、最终产物锐钛矿纳米晶粒(b)、板钛矿纳米花(c)和钛酸纳米片(d)的透射电镜照片<sup>[22]</sup>

Fig. 3 TEM images of the initial product of layered titanate clusters (a), final products of anatase nanoparticles (b), brookite nanoflowers (c) and hydrogen titanate nanosheets (d) obtained under alkaline hydrothermal treatment<sup>[22]</sup>

如图 4 所示, 无论是否加入强电解质 NaCl, 由于氨水中电离的部分  $\text{NH}_4^+$  离子(以及可能存在的  $\text{Na}^+$  离子)的插层作用, 在水热过程的中前期首先生成的是层状的钛酸盐(图 4a<sub>1</sub>、4b<sub>1</sub>、4c<sub>1</sub>)。不加入强电解质 NaCl, 首先生成的是层状的钛酸铵(图 4a<sub>1</sub>)。之后在较高的水热温度下, 大部分的  $\text{NH}_4^+$  离子将转变为气态的  $\text{NH}_3$  分子, 溶液中残留的  $\text{NH}_4^+$  离子并不能提供足够的正电荷来维持钛酸层状结构的稳定存在。大量的  $\text{NH}_4^+$  离子从层间脱嵌, 导致了层状结构的坍塌, 层与层发生合并, 从而转变成了锐钛矿  $\text{TiO}_2$  晶型(图 4a<sub>2</sub>)<sup>[22, 36]</sup>。

与  $\text{NH}_4^+$  离子相比,  $\text{Na}^+$  离子是一种强电解质能够更好的维持层状结构的稳定存在。当大量的 NaCl 加入到反应体系之中后, 在较高的水热温度下将生成钛酸钠(图 4c<sub>1</sub>)。此时, 钛酸盐的层间由  $\text{Na}^+$  离子来支撑和维持。然后通过稀盐酸和去离子水的洗涤过程, 钛酸钠层间的  $\text{Na}^+$  离子被水合质子  $\text{H}_3\text{O}^+$  所交换, 再经过干燥之后所得的产物则为层状钛酸  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (图 4c<sub>2</sub>)<sup>[21-22, 36]</sup>。

但是, 当氨水水热体系中的 NaCl 达到某一特殊浓度, 在 180℃ 下水热过程的中前期钛酸层间同时存在  $\text{NH}_4^+$  离子和  $\text{Na}^+$  离子两种阳离子(图 4b<sub>1</sub>)。两种离子分别占据钛酸盐层间的不同位点, 此时钛酸盐的层状结构依靠两种离子来共同维持。然后, 随

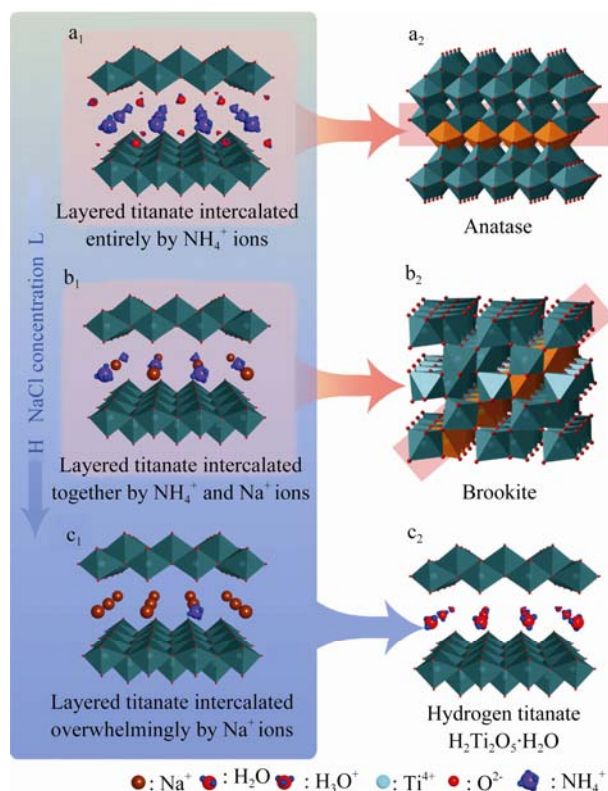


图 4 弱碱水热体系下锐钛矿、纯板钛矿  $\text{TiO}_2$  和钛酸  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  等产物的晶型生成及转变机理示意图<sup>[22]</sup>

Fig. 4 The proposed formation mechanism for Anatase, Brookite and Hydrogen titanate  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  obtained under alkaline hydrothermal treatment<sup>[22]</sup>

着 180℃ 水热处理时间的延长,  $\text{NH}_4^+$  离子将从钛酸盐的层间脱嵌。因此由  $\text{NH}_4^+$  离子所支撑的位点将发生坍塌, 并且层与层之间原本由  $\text{NH}_4^+$  离子所支撑的位点将发生脱水缩合。 $\text{Na}^+$  离子虽然不会发生类似的脱嵌现象, 但是由于上述脱水缩合作用的影响, 也不得不在转晶过程中被挤出。因此由  $\text{Na}^+$  离子所支撑的位点将在转晶过程中受到影响, 并且在这些位点处的结构转变和晶格切变将被延误, 从而发生特殊的转晶过程, 该过程不同于钛酸到锐钛矿的转晶过程, 从而最终由层状钛酸盐转晶形成板钛矿  $\text{TiO}_2$  晶型(图 4b<sub>2</sub>)<sup>[21-23]</sup>。

另外, 通过调控弱碱水热环境中强电解质 NaCl 的浓度, 随着反应时间的推移, 同样得到了板钛矿与钛酸盐的两相共存产物, 以及锐钛矿和钛酸盐的两相共存产物。

因此, 上述过程首先是钛酸正四丁酯水解为无定形的钛物种, 之后生成较为稳定的絮状钛酸盐团簇。然后根据反应环境, 分别生成了更为稳定的锐钛矿、板钛矿或者形状较为规则的钛酸纳米片。这个过程在一定程度上遵循奥斯特瓦尔德规则。

### 2.3 利用定向附着生长机理解释焙烧处理下钛酸纳米线材料的晶体生长行为

通过浓碱水热-酸交换处理-焙烧处理连续的操作步骤, 合成了  $\text{TiO}_2\text{-B}$  纳米线<sup>[27]</sup>。定向附着生长方式贯穿了  $\text{TiO}_2\text{-B}$  纳米线的整个晶体生长过程, 同时也贯穿了坑洼(空腔)与晶格位错(晶格条纹断层)的整个形成及融合消失过程<sup>[27]</sup>。

图 5 是钛酸在焙烧处理下, 晶型转变及形貌演化的机理示意图。钛酸钠纳米线(图 5a)经酸交换之后, 纳米线碎裂成了由初级单晶单元的堆积状态(图 5b)。初级单晶单元的晶间界面融合将导致总表面能的降低, 这种方式驱动着定向附着生长的进行。通过初级单晶单元的重排与融合, 小的晶间裂缝被消除, 大的晶间界空隙被进一步拉大, 从而形成了特殊的坑洼及空腔形貌(图 5c)。如果具有最高

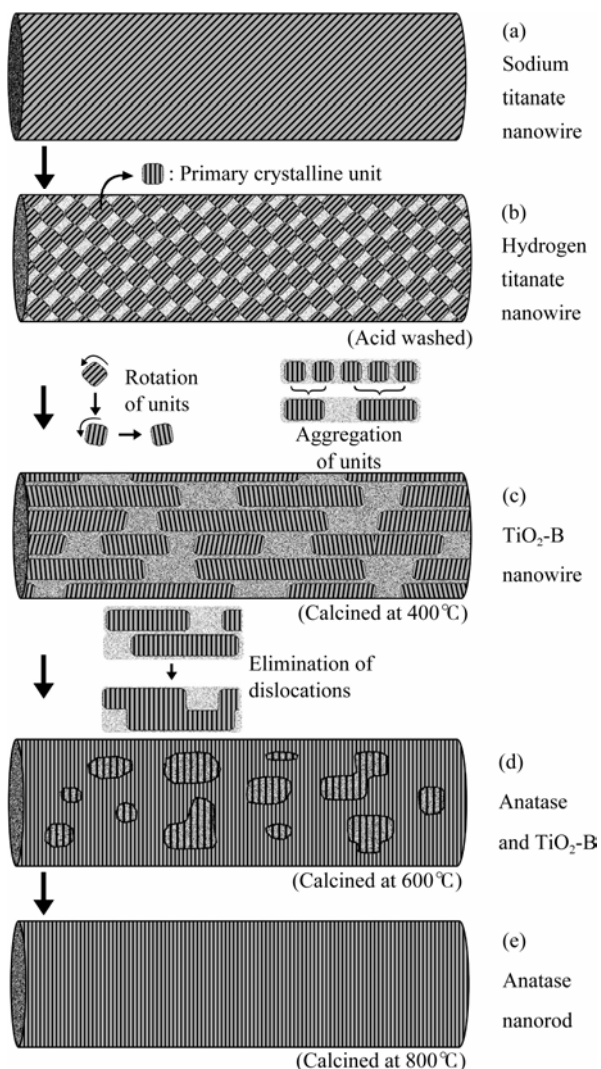


图 5  $\text{TiO}_2\text{-B}$  纳米线表面及体相中坑洼及晶格位错的演变机理<sup>[27]</sup>

Fig. 5 Proposed evolution mechanism of pits and dislocations on  $\text{TiO}_2\text{-B}$  nanowires<sup>[27]</sup>

表面能的晶间界面通过定向附着生长融合之后, 原本具有次高表面能晶间界面将成为新的最高表面能的晶间界面。因此, 随着焙烧温度的升高, 次级晶间界面将继续进行定向附着生长<sup>[19, 29]</sup>。在更高的焙烧温度下, 长条形的晶格条纹区域之间发生融合, 消除了晶格位错, 从而形成了较大的单晶区域(图 5d)。因此在  $600^\circ\text{C}$  的焙烧温度下得到了  $\text{TiO}_2\text{-B}$  和锐钛矿的孪晶纳米线。最终, 在  $800^\circ\text{C}$  焙烧温度下坑洼形貌完全融合, 得到了完整晶格结构的锐钛矿纳米棒(图 5e)。

### 2.4 利用晶体生长机理指导二氧化钛/钛酸盐纳米粉体材料晶型与形貌的控制合成

在科研工作中, 除了可以利用上述晶体生长机理解释不同晶型、不同形貌二氧化钛/钛酸盐纳米粉体材料的生成原因之外, 还可以在系统性研究晶体生长机理的基础上用于指导二氧化钛/钛酸盐纳米粉体材料晶型与形貌的控制合成。

依据奥斯特瓦尔德熟化机理<sup>[17]</sup>, 在生长过程中对单体的消耗最终会导致在溶液中较小颗粒的溶解, 这是由于材料在纳米尺度范围内具有强烈的溶解度尺寸依赖性。这意味着小的晶体颗粒由于曲率较大, 能量较高, 溶解度较高, 会逐渐溶解到周围的介质中, 然后在较大的晶体颗粒的表面重新析出, 这使得较大的晶体颗粒进一步增大, 而小的晶体颗粒进一步变小。

通过该机理可以发现, 不但更小的颗粒将会优先发生溶解, 对于多种晶型共存的体系, 能量较高的晶型溶解度较高, 也会优先发生溶解; 而更为稳定的晶型, 由于溶解度相对较低, 将相对稳定地存在于反应介质中。

对于纳米晶粒的生长而言, 成核过程的控制是获得单分散纳米晶的关键。要想获得大量尺寸均一的纳米颗粒, 必须在尽可能短的时间内爆发式的成核, 使成核和生长两个阶段分开。可采取如下两种方案: 控制反应体系中的物质扩散和迁移, 降低物质扩散和迁移系数; 或者调节溶液与纳米颗粒间的表面张力<sup>[37]</sup>。因此表面活性剂被广泛应用于纳米材料的合成中。另外, 在某一条件下, 利用高温反应也可以大大提高成核速率来达到控制纳米材料粒径的目的<sup>[38-39]</sup>。

在本课题组最近的研究工作中, 基于上述的奥斯特瓦尔德熟化机理<sup>[17]</sup>, 可以认为超临界  $\text{CO}_2$  流体能够替代传统的表面活性剂, 对溶液与纳米颗粒间的表面张力进行调节, 从而达到合成粒径均一、高分散性的纳米颗粒。超临界  $\text{CO}_2$  流体具有扩散性能



高、粘滞性低、溶解力强、易于实现产物与反应介质分离、环境友好等优异特点。因此很可能在较高的压力下,使  $\text{TiO}_2$  纳米材料的成核和生长两个阶段分开,在较短的时间内实现爆发式的等位均匀成核。以上述原理为指导,采用超临界  $\text{CO}_2$  流体辅助分散及快速干燥方案,合成了锐钛矿  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒。样品的扫描电镜及透射电镜照片见图 6,从图中可以看出,在奥斯特瓦尔德熟化的晶体生长理论指导下,实验得到了粒径均一、分散性极高的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  纳米晶粒。

研究人员在利用晶体生长机理指导  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米材料晶型与形貌的控制合成的过程中,对多种晶体生长机理进行了融合与发展,并在此基础上形成了一些新的形貌演化模型。如片状剥离模型和劈裂模型等等,用于指导二氧化钛/钛酸盐纳米线(管)的合成。

在以  $\text{TiO}_2$  纳米晶粒为原料进行钛酸盐纳米线(管)的合成实验中,可以通过片状剥离模型<sup>[40-41]</sup>(Exfoliation Model)指导纳米线(管)的合成过程。如

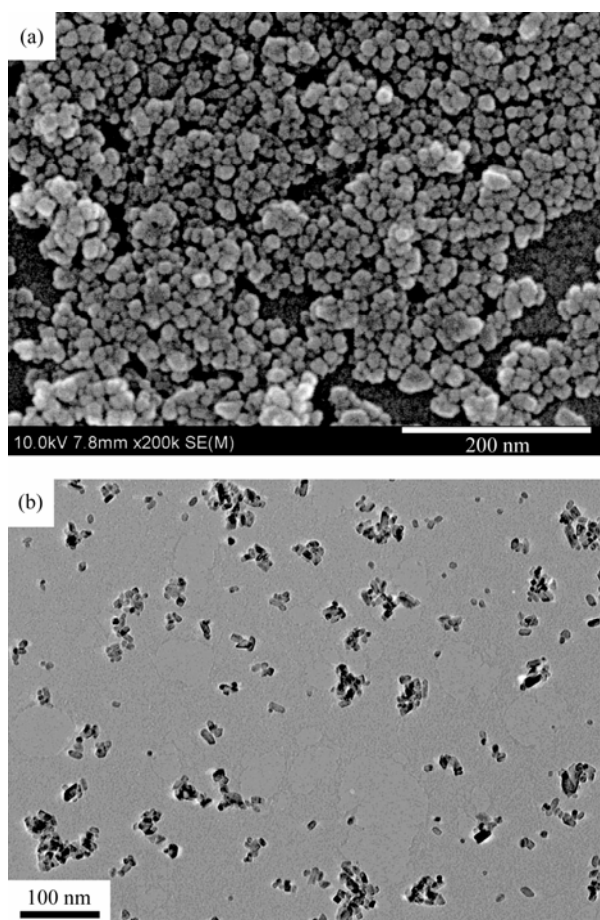


图 6 高分散性锐钛矿  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的扫描电镜(a)和透射电镜(b)照片

Fig. 6 SEM (a) and TEM (b) images of high dispersed anatase  $\text{TiO}_2$  nanoparticles

图 7 所示,在反应环境中  $\text{TiO}_2$  纳米晶粒沿着某个特定的晶面发生剥离,例如锐钛矿的(001)晶面(图 7a),然后剥离下的(001)晶面在反应液环境的作用下即形成了钛酸盐的单片层(图 7b)。单片层之间通过组装形成钛酸盐层状结构<sup>[41-42]</sup>。经典热力学理论,即 Gibbs-Curie-Wulff 晶体生长理论<sup>[15]</sup>认为,晶体的形状由晶体晶面的表面自由能决定,晶体的最终形状要保证体系总的自由能最低。因此,在单片层的组装过程中,纳米片为了降低表面自由能和静电斥力<sup>[43]</sup>,将自发地卷曲形成纳米管(图 7c),在片层表面形成低配位的化学键<sup>[44]</sup>,保证整个体系的总自由能最低。

在一维无机纳米材料的合成中,劈裂模型(Splitting Model)<sup>[45]</sup>也可用于指导  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米线或纳米管的形成。如图 8 所示,钛物种一开始依照经典的 Gibbs-Curie-Wulff 热力学晶体生长理论<sup>[15]</sup>生成直径较大的钛酸盐纳米带(图 8a),然后该纳米带在反应过程中或者后处理过程中沿直径方向发生劈裂。在厚度方向上没有过度生长的纳米带(图 8a)在体相内部发生劈裂(图 8b),形成薄片,最后为了降低表面自由能而发生卷曲,得到钛酸纳米管(图 8c);而厚度方向上过度生长的纳米带(图 8d),则在

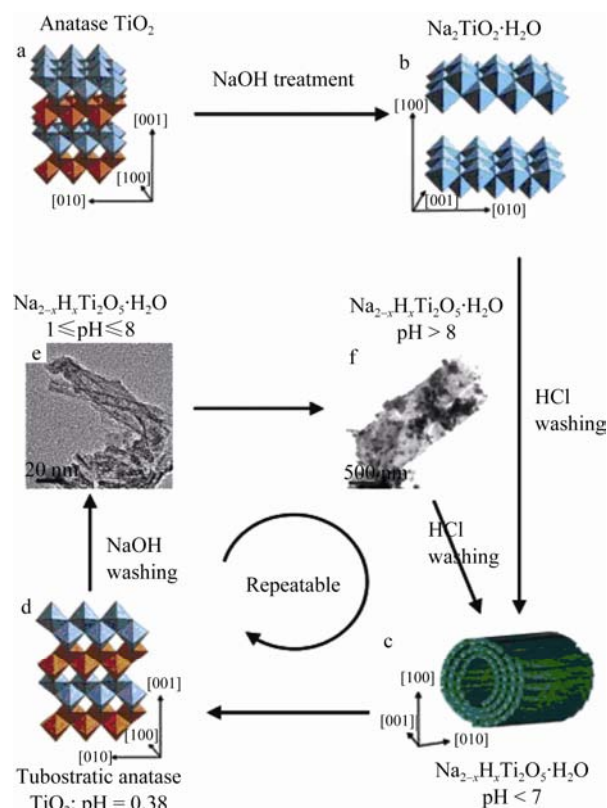


图 7 NaOH 处理和洗涤后处理方案下钛酸盐纳米管形貌的形成及演化示意图<sup>[42]</sup>

Fig. 7 Overall scheme for the formation and transformation of titanate nanotubes induced by the NaOH treatment and the post-treatment washing<sup>[42]</sup>

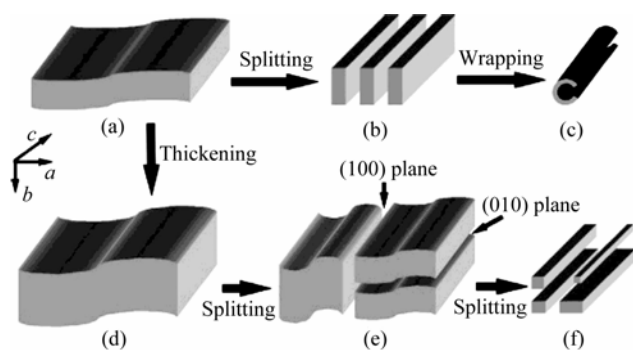


图8  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米管和纳米线的形貌演化机理示意图<sup>[45]</sup>

Fig. 8 Schematic drawings depicting the formation process of  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanotubes and nanowires<sup>[45]</sup>

体相中沿不同方向发生劈裂, 形成两个或者多个分离体(图 8e)。最终得到多根直径较小的纳米线, 最后小直径的纳米线相互分离独立, 得到单根的小直径纳米线(图 8f)。

### 3 结论与展望

本文综述了近年来在  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米粉体材料晶型与形貌的控制合成工作中, 材料晶型转变和形貌演化行为方面的研究进展。对奥斯特瓦尔德规则、奥斯特瓦尔德熟化机制、柯肯达尔效应和定向附着生长模式等重要的晶体生长机理进行了阐述。不仅借助上述机理对  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米材料合成过程中晶型转变与形貌演化行为进行了合理的解释, 而且利用晶体生长机理指导  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米材料晶型与形貌的控制合成。

在  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐的晶型转变的研究工作中, 奥斯特瓦尔德规则依然是较为重要的理论依据之一。在  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐的形貌演化的研究工作中, 虽然经典热力学理论作为晶体生长理论的基础, 可以解释大部分的晶体形貌。但是该理论不能解释晶体生长过程中的更多具体行为。并且, 近年来, 越来越多的具有多级结构和超结构  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米材料的合成, 对传统的晶体生长机理和模型提出了挑战。在上述材料合成的研究工作中, 不仅传统的奥斯特瓦尔德熟化机制在大量实验中得到了充分的验证, 而且材料科学家们提出了更为新颖的晶体生长模型, 如定向附着生长机制、片状剥离模型等等。但是, 这些理论依旧不够完善, 上述晶体生长机理的应用都有一定的局限性。在  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米粉体材料的合成及应用研究中, 仍有很多特殊的晶型、形貌及晶体生长现象需要发展新的晶体生长机理来给予合理的解释。

在今后的  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米粉体材料研究工作中, 对相关材料合成过程中的晶型转变、形貌演化行为的合理解释, 同时总结并完善相关的晶体生长机理, 是上述相关研究工作的重要基础, 是实现  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米粉体材料形貌和结构人工可控这一目标的前提。通过对纳米材料的尺寸、形貌与晶型结构进行设计而得到所需的特殊物理与化学性质, 其目的是通过这些具有特殊性质的纳米单元进行设计和构造具有新奇功能的纳米器件和设备。在今后的  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米材料合成、研究及应用过程中, 对相关材料晶体生长机理的研究、理解和运用, 将更有利于指导  $\text{TiO}_2$ /钛酸盐纳米材料的晶型及形貌的控制合成。

### 参考文献:

- [1] ZHANG Qing-Hong. Progress on  $\text{TiO}_2$ -based nanomaterials and its utilization in the clean energy technology. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1): 1–10.
- [2] Linsebigler A L, Lu G Q, John T Y, Jr. Photocatalysis on  $\text{TiO}_n$  surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(3): 735–758.
- [3] Wu Y M, Zhang J L, Xiao L, *et al.* Preparation and characterization of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts by  $\text{Fe}^{3+}$  doping together with Au deposition for the degradation of organic pollutants. *Appl. Catal. B*, 2009, **88**(3): 525–532.
- [4] Wei C, Lin W Y, Zainal Z, *et al.* Bactericidal activity of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst in aqueous media: toward a solar-assisted water disinfection system. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**(5): 934–938.
- [5] Desilvestro J, Graetzel M, Kaven L. Highly efficient sensitization of titanium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**(10): 2988–2990.
- [6] DING Hui, ZHANG Nuo, RONG Fei, *et al.* Preparation, characterization and bactericidal activity of N-F-codoped  $\text{TiO}_2$  film. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(5): 517–522.
- [7] ZHOU Wen-Qian, LU Yu-Ming, CHEN Chang-Zhao, *et al.* Effect of Li-doped  $\text{TiO}_2$  compact layers for dye sensitized solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(8): 819–822.
- [8] Tong S F, Jin H Y, Zheng D F, *et al.* Investigations on copper-titanate intercalation materials for amperometric sensor. *Biosens. Bioelectron.*, 2009, **24**(8): 2404–2409.
- [9] Ntho T A, Anderson J A, Scurrrell M S. CO oxidation over titanate nanotube supported Au: Deactivation due to bicarbonate. *J. Catal.*, 2009, **261**(1): 94–100.
- [10] Yang D J, Zheng Z F, Zhu H Y, *et al.* Titanate nanofibers as intelligent absorbents for the removal of radioactive ions from water. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(14): 2777–2781.
- [11] Wang Y M, Du G J, Liu H, *et al.* Nanostructured sheets of Ti-O nanobelts for gas sensing and antibacterial applications. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**(7): 1131–1137.
- [12] ZHOU Wen-Qian, LU Yu-Ming, CHEN Chang-Zhao, *et al.*

- Synthesis and photocatalytic activity of vanadium doped titania hollow microspheres. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(4): 671–674.
- [13] YU Wei-Wei, ZHANG Qing-Hong, SHI Guo-Ying, *et al.* Preparation of Pt-loaded TiO<sub>2</sub> nanotubes/nanocrystals composite photocatalysts and their photocatalytic properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(7): 747–752.
- [14] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, *et al.* Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 2000, **407**(6803): 496–499.
- [15] Mullin J W. Crystallization, 4th Ed. Butterworth Heinemann, Boston, 2001.
- [16] Santen R A V. The Ostwald step rule. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**(24): 5768–5769.
- [17] Cushing B L, Kolesnichenko V L, O'Connor C J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem. Rev.*, 2004, **104**(9): 3893–3946.
- [18] Smigelskas A D, Kirkendall E O. Zinc diffusion in alpha brass. *Trans. AIME*, 1947, **171**: 130–142.
- [19] Banfield J F, Welch S A, Zhang H Z, *et al.* Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. *Science*, 2000, **289**(5480): 751–754.
- [20] Penn R L, Banfield J F. Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals. *Science*, 1998, **281**(5379): 969–971.
- [21] Zhao B, Chen F, Huang Q W, *et al.* Brookite TiO<sub>2</sub> nanoflowers. *Chem. Commun.*, 2009, **34**: 5115–5117.
- [22] Zhao B, Chen F, Jiao Y C, *et al.* Phase transition and morphological evolution of titania/titanate nanomaterials under alkaline hydrothermal treatment. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(37): 7990–7997.
- [23] Jiao Y C, Zhao B, Chen F, *et al.* Insight into the crystal lattice formation of brookite in aqueous ammonia media: the electrolyte effect. *Cryst. Eng. Comm.*, 2011, **13**(12): 4167–4173.
- [24] Peng X G, Manna L, Yang W D, *et al.* Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature*, 2000, **404**(6773): 59–61.
- [25] CHEN Chao, WANG Zhi-Yu. Synthesis and crystal growth mechanism of titanium dioxide nanorods. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1): 45–48.
- [26] Wang Y W, Xu H, Wang X B, *et al.* A general approach to porous crystalline TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, and BaTiO<sub>3</sub> spheres. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(28): 13835–13840.
- [27] Zhao B, Chen F, Qu W W, *et al.* The evolution of pits and dislocations on TiO<sub>2</sub>-B nanowires via oriented attachment growth. *J. Solid State Chem.*, 2009, **182**(8): 2225–2230.
- [28] Du N, Zhang H, Chen B D, *et al.* Ligand-free self-assembly of ceria nanocrystals into nanorods by oriented attachment at low temperature. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(34): 12677–12680.
- [29] Xu H L, Wang W Z, Zhu W, *et al.* Hierarchical-oriented attachment: from one-dimensional Cu(OH)<sub>2</sub> nanowires to two-dimensional CuO nanoleaves. *Cryst. Growth Des.*, 2007, **7**(12): 2720–2724.
- [30] Alexandrou I, Ang D K H, Mathur N D, *et al.* Encapsulated nanowires formed by nanotube-assisted oriented attachment. *Nano Lett.*, 2004, **4**(11): 2299–2302.
- [31] Yang L X, Luo S L, Su F, *et al.* Carbon-nanotube-guiding oriented growth of gold shrubs on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(17): 7694–7699.
- [32] Kazuma E, Matsubara K, Kelly K L, *et al.* Bi- and uniaxially oriented growth and plasmon resonance properties of anisotropic Ag nanoparticles on single crystalline TiO<sub>2</sub> surfaces. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(12): 4758–4762.
- [33] Adachi M, Murata Y, Takao J, *et al.* Highly efficient dye-sensitized solar cells with a titania thin-film electrode composed of a network structure of single-crystal-like TiO<sub>2</sub> nanowires made by the “oriented attachment” mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(45): 14943–14949.
- [34] Ostwald W. Studien uber die bildung und umwandlung fester korper. *Z Phys. Chem.*, 1897, **22**: 289–330.
- [35] Threlfall T. Structural and thermodynamic explanations of Ostwald's Rule. *Org. Process Res. Dev.*, 2003, **7**(6): 1017–1027.
- [36] Zhao B, Chen F, Gu X N, *et al.* Organic stabilizer-free synthesis of layered protonic titanate nanosheets. *Chem. Asian J.*, 2010, **5**(7): 1546–1549.
- [37] Talapin D V, Rogach A L, Hasse M, *et al.* Evolution of an ensemble of nanoparticles in a colloidal solution: theoretical study. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**(49): 12278–12285.
- [38] Redl F X, Cho K S, Murry C B, *et al.* Three-dimensional binary superlattices of magnetic nanocrystals and semiconductor quantum dots. *Nature*, 2003, **423**(6943): 968–971.
- [39] Puentes V F, Krishnan K M, Alivisatos A P. Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt. *Science*, 2001, **291**(5511): 2115–2117.
- [40] Wang Y Q, Hu G Q, Duan X F, *et al.* Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **365**(5): 427–431.
- [41] Yao B D, Chan Y F, Zhang X Y, *et al.* Formation mechanism of TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(2): 281–283.
- [42] Tsai C C, Teng H. Structural features of nanotubes synthesized from NaOH treatment on TiO<sub>2</sub> with different post-treatments. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(2): 367–373.
- [43] Yang W D, Hung K M. Optimization of the experimental conditions for the preparation of a thin strontium titanate film by hydrothermal process. *J. Mater. Sci.*, 2002, **37**(7): 1337–1342.
- [44] Saponjic Z V, Dimitrijevic N M, Tiede D M, *et al.* Shaping nanometer-scale architecture through surface chemistry. *Adv. Mater.*, 2005, **17**(8): 965–971.
- [45] Wu D, Liu J, Zhao X N, *et al.* Sequence of events for the formation of titanate nanotubes, nanofibers, nanowires, and nanobelts. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(2): 547–553.