

# 水热制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管及其光催化性能

吴旭日<sup>1</sup>, 王 辉<sup>2</sup>, 尤增宇<sup>2</sup>, 秦 天<sup>2</sup>, 申乾宏<sup>1,2</sup>, 杨 辉<sup>1,2</sup>

(1. 浙江大学 浙江加州国际纳米技术研究院, 浙江 杭州 310027)

(2. 浙江大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027)

**摘 要:** 利用 TiO<sub>2</sub> 粉体在高浓度 NaOH 溶液中水热反应制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM), 紫外可见分光光度计 (UV-Vis) 考察了 NaOH 浓度、水热反应温度、水热反应时间等因素对 TiO<sub>2</sub> 纳米管结构和性能的影响。结果表明: 当 NaOH 浓度为 10 mol/L, 水热反应温度为 160 °C, 水热反应时间 20 h 时, 所制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管显示出较高的光催化活性, 经紫外光照 30 min 后, 对甲基橙 (MO) 的降解率可达 75.48%。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; 纳米管; 水热法; 光催化

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-026-05

环境问题已成为人类面临并亟待解决的重大问题, 利用光催化技术治理环境污染, 在环境方面具有重要意义, 受到化学、材料、环境等相关领域的重视<sup>[1,2]</sup>。常见的光催化材料有 TiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub> 等, 其中 TiO<sub>2</sub> 因其高催化活性、性质稳定、抗化学和光腐蚀, 价格便宜等优点备受青睐<sup>[3,4]</sup>。随着纳米技术的发展, TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒表现出比普通 TiO<sub>2</sub> 更特殊的表面及尺寸效应, 可提供更多的表面活性位, 并增大 TiO<sub>2</sub> 对污染物的吸附, 提高光催化活性<sup>[5,6]</sup>。但是, TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒在制备和使用过程中易团聚, 难以达到预期的效果<sup>[7]</sup>。相对于 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒, TiO<sub>2</sub> 纳米管具有不易团聚、易于回收利用的优点, 同时由于管壁尺寸较小, 光生电子、空穴容易迁移至表面, 从而有效减少光生电子、空穴的复合, 形成更多的活性基团, 提高光催化效率, 因此是一种较为理想的光催化材料<sup>[8]</sup>。目前, TiO<sub>2</sub> 纳米管的制备方法主要有模板法、阳极氧化法和水热法, 其中水热法因为操作简便, 成本低廉, 易于大规模工业化生产的特点得到广泛关注<sup>[9-12]</sup>。

采用水热法通过 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒在高浓度 NaOH 溶液中进行反应成功制备出 TiO<sub>2</sub> 纳米管, 系统考察了反应条件对 TiO<sub>2</sub> 纳米管结构形貌的影响, 并评价了 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光催化活性, 为后续 TiO<sub>2</sub> 纳米管的制备及光催化应用提供了实验基础。

## 1 实 验

将 0.5 g 德国 Degussa 公司的 P25 型 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体

置于装有一定浓度 NaOH 的聚四氟乙烯高压反应釜中 (100 mL, 填充率 90%), 将反应釜密封后在一定温度下保温, 然后自然冷却至室温, 将所得白色沉淀物浸入 0.3 mol/L 的盐酸中, 浸泡 2 h 后用去离子水、无水乙醇反复清洗直至中性, 即可获得 TiO<sub>2</sub> 纳米管样品。

采用 X 射线衍射仪 (D/max-rA 型, 日本理学电机公司) 表征样品的物相结构。X 射线衍射仪的参数为 Cu 靶, Cu K $\alpha$  辐射源, 工作电压 40 kV, 工作电流 80 mA, 扫描范围 10°~80°。采用透射电镜 (JEM200CX 型, 日本 JEOL 公司) 观察 TiO<sub>2</sub> 纳米管微观形貌。

通过光催化分解甲基橙 (MO) 溶液评价样品光催化性能。将 0.01 g TiO<sub>2</sub> 纳米管粉体加入 20 g 浓度为 3 mg/L 的 MO 溶液中, 在暗室搅拌 2 h, 以确保达到吸附/脱附平衡。将混合液置于 500 W 的紫外灯下照射 30 min, 然后取出离心。使用紫外可见分光光度计 (UV-Vis Spectrometer Lambda 20 型, 美国 Perkin Elmer 公司) 测定混合液经离心后上清液在 MO 最大吸收波长 (460 nm) 处的吸光度。MO 的分解率与其最大吸收波长处的吸光度存在如下关系:

$$P = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $P$  为溶液中甲基橙的分解率,  $A_0$ 、 $A_t$  分别为光照前后溶液的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NaOH 浓度对 TiO<sub>2</sub> 纳米管的影响

收稿日期: 2017-08-30

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2013BAJ10B05)

作者简介: 吴旭日, 男, 1981 年生, 硕士, 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027, 电话: 0571-87951408, E-mail: xrwuzju@126.com

TiO<sub>2</sub> 和高浓度氢氧化钠在高温水热条件下会发生反应生成了层状结构的钛酸钠。该结构由 [TiO<sub>6</sub>] 八面体组成，它们共边和共顶角而形成锯齿状的单层结构，Na<sup>+</sup> 处于层与层的空隙之中平衡电荷。在酸洗时，钛酸钠与盐酸发生反应，并进一步脱水生成 TiO<sub>2</sub>，同时片状 TiO<sub>2</sub> 发生卷曲形成 TiO<sub>2</sub> 纳米管<sup>[13]</sup>。

图 1 为在不同浓度 NaOH 中水热反应所制 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 TEM 照片。从图上可以看到，在不同浓度 NaOH 中水热反应所制备的 TiO<sub>2</sub> 在形貌上存在差异。当 NaOH 浓度为 6 mol/L 时 (图 1a)，TiO<sub>2</sub> 纳米管内径较小，约为 1 nm。随着 NaOH 浓度增大，TiO<sub>2</sub> 纳米管尺寸增大。当 NaOH 浓度达到 10 mol/L 时，样品中出现了大量的 TiO<sub>2</sub> 纳米管，且管内径明显增大。这可能是由于 NaOH 浓度增大后，片层结构钛酸钠的生长速率加快，纳米片层结构在卷曲前的宽度增加迅速，从而使纳米管内径显著增大。而当 NaOH 浓度增大到 12 mol/L 后，过快的钛酸钠生长速率不仅使纳米片层结构宽度增加，而且厚度也在增大，导致纳米片层结构

难以卷曲形成纳米管，因此在图 1d 中并未观察到纳米管，而仅存在宽度在 100 nm 左右的纳米带。

图 2 为不同浓度 NaOH 中水热反应所制 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 XRD 图谱。从图中可知当 NaOH 浓度为 6 mol/L 时所得样品中含有较多金红石相，而随着 NaOH 浓度的增加金红石相逐渐减少，锐钛矿峰逐步增强，在 10 mol/L 时锐钛矿峰强度最大，而随着 NaOH 浓度的再度提升，金红石相的峰值再度变强。

图 3 为不同浓度 NaOH 中水热反应所制 TiO<sub>2</sub> 纳米管对甲基橙溶液的光催化分解率。可以看到，当 NaOH 浓度为 6 mol/L 时，由于形成的 TiO<sub>2</sub> 纳米管内径较小，使得能与外界接触的 TiO<sub>2</sub> 数量减少，导致光催化能力下降；而当 NaOH 浓度再增加时，钛酸钠生长速率加快，不仅使纳米片层结构宽度迅速增加，而且厚度也在增大，导致纳米片层结构难以卷曲形成纳米管，无法发挥纳米管特有的吸附性能，而且此时的 TiO<sub>2</sub> 晶型以金红石为主，因此光催化性能降低<sup>[14]</sup>。

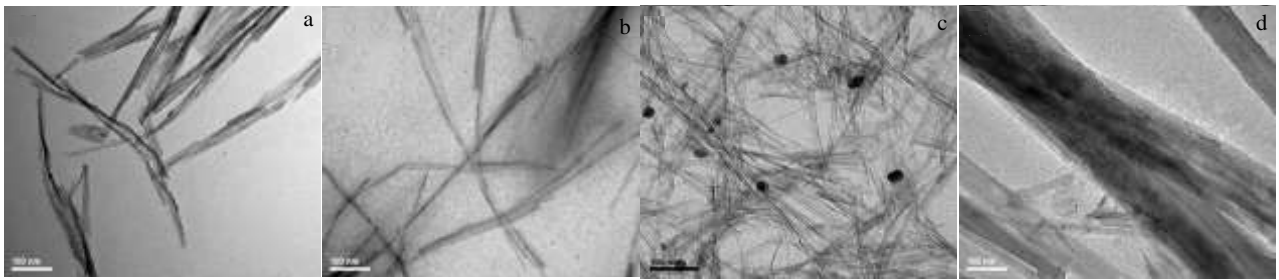


图 1 不同浓度 NaOH 中水热反应所制 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 TEM 照片

Fig.1 TEM images of TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by NaOH solutions with different concentrations: (a) 6 mol/L, (b) 8 mol/L, (c) 10 mol/L, and (d) 12 mol/L

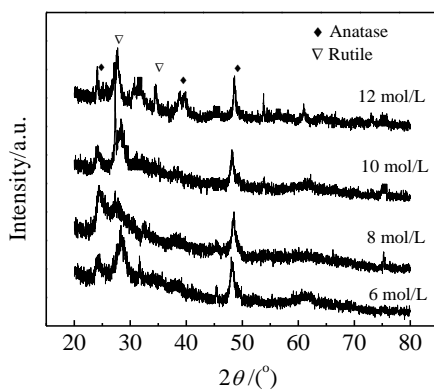


图 2 不同浓度 NaOH 中水热反应所制 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by NaOH solutions with different concentrations

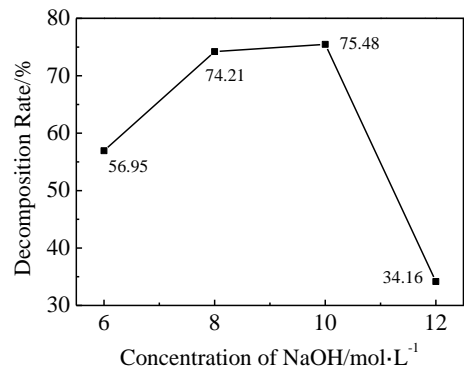


图 3 不同浓度 NaOH 中水热反应所制 TiO<sub>2</sub> 纳米管对甲基橙溶液的光催化分解率

Fig.3 Photocatalytic decomposition rate of methyl orange over TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by NaOH solutions with different concentrations

### 2.2 水热反应温度对 TiO<sub>2</sub> 纳米管的影响

图 4 为不同水热反应温度下所制 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 TEM 照片。可以看到，在 110 °C 时反应并没有进行完全，仍存在 TiO<sub>2</sub> 颗粒；部分区域出现了片状卷曲的现象，形成极少量的纳米管。而在 130 °C 时，反应基本完全，产生了较多纳米管状结构，但仍存在部分的片状结构尚没有完全卷曲，此时的管径在 8 nm 到 12 nm 之间。在 160 °C 时片状结构已经完全消失，所形成的全部为纳米管，管径在 8 nm 到 12 nm，而且形状规整。

水热反应温度是影响 TiO<sub>2</sub> 纳米管形成的重要因素。当反应温度较低时，所形成的钛酸钠片大量聚集以此降低表面能，形成了形状不规则的聚集体。当水热反应温度提高后，在水热反应中钛酸钠片层结构被剥离成薄片，该薄片再进一步卷曲形成纳米管结构。

图 5 为 130 和 160 °C 所得样品的 XRD 图谱。从图上可以看出两者的 XRD 图谱差异不大。

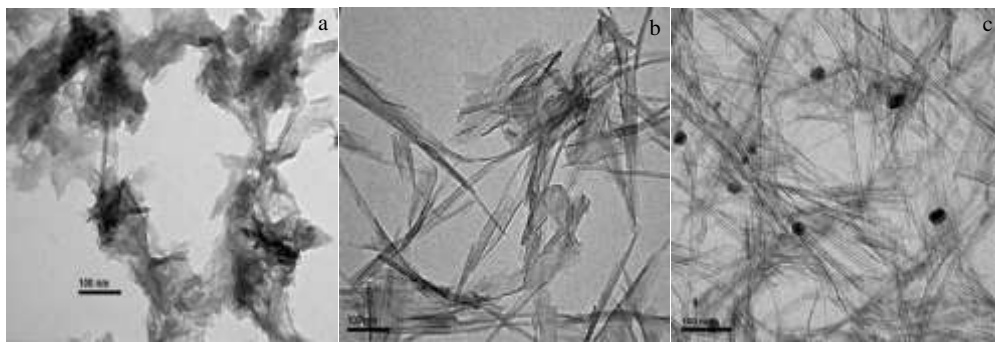


图 4 不同水热反应温度所制得 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared at different hydrothermal reaction temperatures: (a) 110 °C, (b) 130 °C, and (c) 160 °C

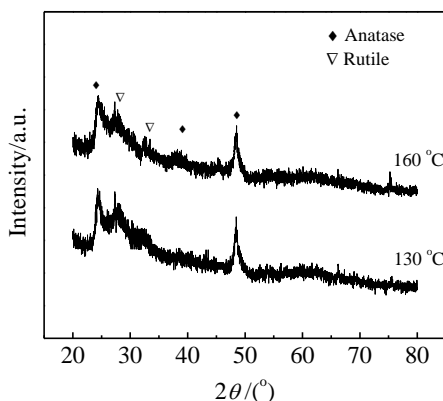


图 5 不同水热反应温度所制得 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared at different hydrothermal reaction temperatures

### 2.3 水热反应时间对 TiO<sub>2</sub> 纳米管的影响

图 6 为经过不同水热反应时间所制 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 TEM 照片。从图上可以看出，经过不同时间的水热反应，TiO<sub>2</sub> 纳米管的形态发生了较大变化。水热反应 5 h 时由于反应时间过短，TiO<sub>2</sub> 中还不存在纳米管结构，原有的 TiO<sub>2</sub> 颗粒形貌发生改变，形成了长条团状的结构，也有少部分片状结构出现。水热反应 10 h 时，TiO<sub>2</sub> 中存在大量的片状结构，并且已有少量纳米管形成。水热反应 20 h 之后，所形成的已经都是纳米管，管径 8 nm 左右，长度可达 400 nm 以上。

图 7 是不同水热时间反应所得样品的 XRD 图谱。从图上可看出，当水热反应时间在 5 h 时所得成分含有部分金红石相，而随水热时间的增加金红石相慢慢减少，而锐钛矿相的峰强度变强，峰宽变窄，说明 TiO<sub>2</sub> 中锐钛矿增多，40 h 时所得样品中已呈现完全的锐钛矿相。

图 8 为甲基橙溶液经过不同水热反应时间所得样品光催化后的分解率。从图上可以看出，经过 5 h 反应得到的样品具有一定的催化能力但催化能力较弱，这是因为样品中大部分还是颗粒状结构的 TiO<sub>2</sub>，没有形成管状，因而催化性较差；而经过较长时间的水热反应后由于形成了管状结构的 TiO<sub>2</sub> 使得光催化性能明显提高，在 20 h 时达到最大值。这是因为多孔结构有利于吸附环境中的水份，而吸附水通过与 TiO<sub>2</sub> 反应产生表面羟基，并进一步在紫外光激发下与 TiO<sub>2</sub> 的光生空穴作用形成羟基自由基，从而提高光催化活性<sup>[15]</sup>。此外，比较数据可以发现反应 10 h 之后的样品的催化能力有一定差异，但差异不大；10 h 到 20 h 由于片状结构向管状变化，使得催化性逐步提升，20 h 时已经完全变成管状，之后维持管状不变，但催化性能存在逐步降低的变化趋势。



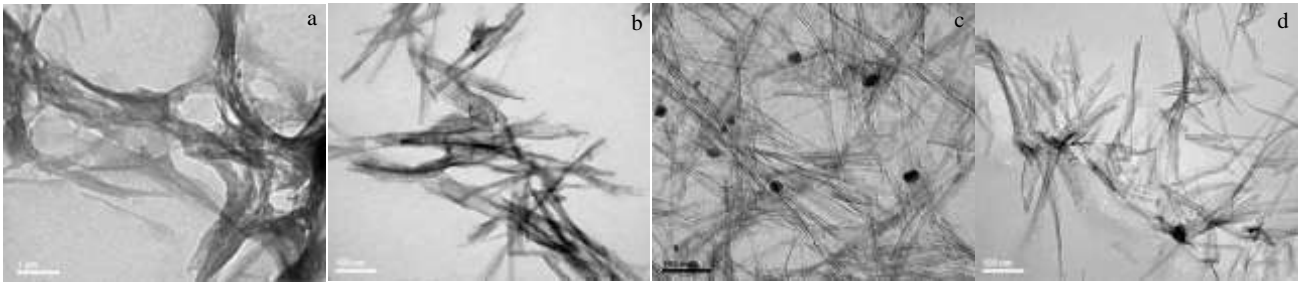


图 6 不同水热反应时间所制得 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 TEM 照片

Fig.6 TEM images of TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared for different hydrothermal reaction time: (a) 5 h, (b) 10 h, (c) 20 h, and (d) 40 h

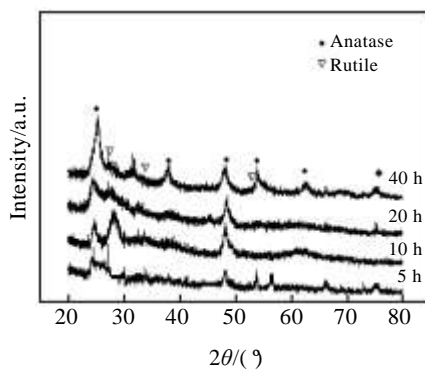


图 7 不同水热反应时间所制得 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared for different hydrothermal reaction time

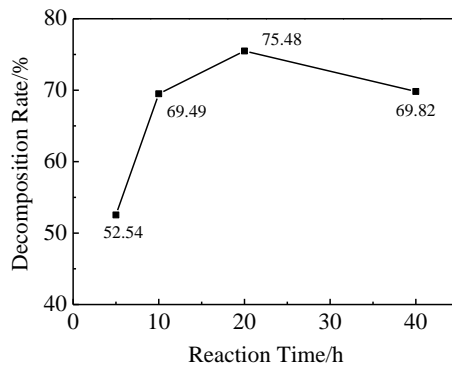


图 8 不同水热反应时间所制 TiO<sub>2</sub> 纳米管对甲基橙溶液的光催化分解率

Fig.8 Photocatalytic decomposition rate of methyl orange over TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared for different hydrothermal reaction time

### 3 结论

1) 采用水热法, 利用 P25 型 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒在高浓度 NaOH 溶液中进行水热反应, 成功制备出 TiO<sub>2</sub>

纳米管。

2) NaOH 浓度较低会使得 TiO<sub>2</sub> 纳米管内径减小, 催化性能下降, 浓度过高则导致 TiO<sub>2</sub> 水热反应所形成的钛酸盐片层无法卷曲而形成带状; 随水热反应温度的提高或时间的延长, TiO<sub>2</sub> 纳米管管状结构趋于完善, 但反应时间超过 20 h 后光催化性能会逐渐下降。优化的制备条件为: NaOH 浓度 10 mol/L, 水热反应温度 160 °C, 水热反应时间 20 h。

### 参考文献 References

- [1] You Z, Su Y, Yu Y *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2017, 213: 127
- [2] Yang Hui(杨 辉), Shen Jianchao(沈建超), Feng Yu(冯 宇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(S1): 467
- [3] Wang Q, Yang X, Liu D *et al. J Alloy Compd*[J], 2012, 527: 106
- [4] Xiao G, Wang X, Li D *et al. J Photoch Photobio A* [J], 2008, 193: 213
- [5] Feng Y, Shen J C, Cai Q F *et al. New Journal of Chemistry*[J], 2015, 39: 1132
- [6] Shen J C, Yang H, Shen Q H *et al. Cryst Eng Comm*[J], 2014, 16(10): 1868
- [7] Li S, Shen Q H, Zong J J *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2010, 45: 882
- [8] Quan X, Yang S G, Ruan X L *et al. Environ Sci Technol*[J], 2005, 39(10): 3770
- [9] Hoyer P. *Langmuir*[J], 1996, 12: 1411
- [10] Gong D, Grimes C A, Varghese O K *et al. J Mater Res*[J], 2001, 16(12): 3331
- [11] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A *et al. Langmuir*[J], 1998, 14(12): 3160
- [12] Weng L Q, Song S H, Hodhson S *et al. Journal of the*

- European Ceramic Society*[J], 2006, 26(8): 1405
- [13] Yao B D, Chan Y F, Zhang X Y *et al. Appl Phys Lett*[J], 2003, 82(2): 281
- [14] Wu Chunli(吴春丽), Qin Tian(秦 天), Sheng Jiansong(盛建松) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(S1): 151
- [15] Shen Qianhong(申乾宏), Cai Zhenqian(蔡振钱), Gao Jiwei(高基伟) *et al. Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2007, 28(2): 153

## Hydrothermal Preparation of TiO<sub>2</sub> Nanotubes and Its Photocatalytic Performance

Wu Xuri<sup>1</sup>, Wang Hui<sup>2</sup>, You Zengyu<sup>2</sup>, Qin Tian<sup>2</sup>, Shen Qianhong<sup>1,2</sup>, Yang Hui<sup>1,2</sup>

(1. Zhejiang-California International NanoSystems Institute, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> nanotubes were prepared through a hydrothermal method with TiO<sub>2</sub> powder in high concentration NaOH solution. XRD, SEM, TEM and UV-Vis were adopted to analyze as-prepared TiO<sub>2</sub> nanotubes. The influence of NaOH concentration, reaction time and temperature on the structure and properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes were investigated. The results show that the uniform TiO<sub>2</sub> nanotubes are obtained under optimum preparation conditions: 10 mol/L of NaOH, 20 h of reaction time and 160 °C of reaction temperature. TiO<sub>2</sub> nanotubes exhibit higher photocatalytic activity, and the degradation rate of methyl orange (MO) in aqueous solution reaches 75.48% after UV irradiation for 30 min.

**Key words:** TiO<sub>2</sub>; nanotube; hydrothermal method; photocatalysis

---

Corresponding author: Yang Hui, Professor, School of Materials Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, Tel: 0086-571-87951408, E-mail: yanghui@zju.edu.cn