

# TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的制备及形貌控制

刘仁兵<sup>1,2</sup>, 刘朝辉<sup>3\*</sup>, 肖舟<sup>4</sup>, 毕松<sup>3</sup>, 侯根良<sup>3</sup>

(1. 武昌工学院机械工程学院, 湖北 武汉 430065;

2. 绿色风机制造湖北省协同创新中心, 湖北 武汉 430065;

3. 火箭军工程大学, 陕西 西安 710025; 4. 中国人民解放军 96762 部队, 河南 洛阳 471500)

**摘要:** 利用简单的水热法在 FTO 基底上制备了 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列, 研究了水热反应温度、钛酸丁酯加入量、水热反应时间、盐酸浓度等因素对 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列形貌的影响。结果表明, 随着水热反应温度在 150~180℃ 之内升高, 纳米棒的径向生长加快, 纳米棒阵列的面密度和空隙减小; 随着钛酸丁酯的用量增大, 水热溶液中晶核形成速度加快, 促进了 TiO<sub>2</sub> 纳米棒的径向和轴向生长, 但 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的面密度基本保持不变, 纳米棒之间的空隙减小; 随着水热反应时间的增加, TiO<sub>2</sub> 纳米棒主要沿着轴向生长, 径向宽度基本保持不变; 随着盐酸浓度的增大, TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的面密度逐渐减小, 纳米棒之间的空隙不断增大。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; 纳米棒阵列; 水热法; 形貌

中图分类号: TB321

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)04-0108-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.04.024

## Preparation and morphology control of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays

LIU Ren-bing<sup>1,2</sup>, LIU Zhao-hui<sup>3\*</sup>, XIAO Zhou<sup>4</sup>, BI Song<sup>3</sup>, HOU Gen-liang<sup>3</sup>

(1. College of Mechanical Engineering, Wuchang Institute of Technology, Wuhan 430065, China;

2. Green Fan Manufacturing Collaborative Innovation Center in Hubei Province, Wuhan 430065, China;

3. Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China;

4. People's Liberation Army 96762 Troops, Luoyang 471500, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> nanorod arrays are prepared onto FTO substrates through facile hydrothermal method. The effects of reaction temperature, concentration of tetrabutyl titanate, reaction time and concentration of hydrochloric acid on the morphology of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays are studied. The growth of TiO<sub>2</sub> nanorod increases along radial direction, both the areal densities and voids of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays reduce as the hydrothermal reaction temperature increases in the range of 150°C and 180°C. As the adding amount of tetrabutyl titanate increases, the growth rates of TiO<sub>2</sub> nanorod along radial and axial directions both increase, but the areal densities of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays almost remain unchanged and the voids reduce. As the reaction time increases, the TiO<sub>2</sub> nanorod arrays grow along the axial direction and the radial size keeps unchanged. As the concentration of hydrochloric acid increases, the areal densities of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays reduce and the voids among the nanorods increase.

**Key words:** titanium dioxide; nanorod array; hydrothermal method; morphology

纳米二氧化钛材料具有环境污染小、制备成本低、化学稳定性和热稳定性强等优点, 在化工、环境、能源等领域得到广泛应用。其中一维有序的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列具有独特的物理化学性质, 相比 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒, 单晶纳米棒的载流子传输性能更强, 并且通过简单的水热法就可以在 FTO 导电玻璃上制备得到 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列, 既方便作为光催化剂时回收利用, 也可用作太阳能电池的透明电极材料, 这些特点使其在光催化、太阳能电池中受到研究人员的特别关注<sup>[1-5]</sup>。作为光催化剂材料, 可以发挥 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列载流子传输速率快的特点, 降低光生空穴和电子的复合几率, 还可以通过 CdS、Au 等修饰改性进一步提高其光催化性能<sup>[6-8]</sup>。TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列也

经常作为染料敏化太阳能电池和钙钛矿太阳能电池的电极材料, 用来传输电子<sup>[9-12]</sup>。Liu 等<sup>[9]</sup>首次利用水热法在 FTO 基底上制备 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列用于染料敏化太阳能电池, 改善电子传输性能。Wu 等<sup>[13]</sup>将 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列作为钙钛矿太阳能电池的电子传输材料, 并通过在水热体系中引入 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒降低纳米棒阵列的生长速度, 控制纳米棒阵列的形貌, 使电池效率提升 26.5%。Jiang 等<sup>[14]</sup>利用正丁醇替代水热反应中的水来控制 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的长径比和疏密程度, 使钙钛矿太阳能电池的光电性能得到提升。

无论是作为光催化剂材料, 还是用作染料敏化太阳能电池或钙钛矿太阳能电池的电极材料, TiO<sub>2</sub>

收稿日期: 2018-07-25; 修回日期: 2019-02-15

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51502341); 中国博士后科学基金(2015M572697)

作者简介: 刘仁兵(1966-), 男, 博士, 教授, 研究方向为纳米材料制备技术, 447475723@qq.com; 刘朝辉(1982-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为纳米材料制备技术及钙钛矿太阳能电池, 通讯联系人, lzh5011@163.com。

纳米棒阵列的直径、长度、疏密程度等都会对其应用效果产生较大影响<sup>[15-18]</sup>,因此,TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的形貌控制至关重要,通过优化形貌,可以提高其光催化性能和电池的光电性能。笔者针对影响 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列形貌的主要因素水热反应温度、先驱体浓度、反应溶液的酸性、水热反应时间等的影响规律进行了详细探索。

## 1 实验方法

### 1.1 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的制备

利用水热法在 FTO 导电玻璃上直接生长一层 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列,具体过程如下:用三氯甲烷、丙酮和去离子水依次清洗 FTO 导电玻璃基体,清洗干净后将其倾斜约 30°放在 50 mL 以聚四氟乙烯为内衬的水热反应釜中,然后加入总体积为 30 mL 的盐酸、去离子水、钛酸丁酯和饱和氯化钠的混合溶液。将水热反应釜放入干燥箱,在设定水热反应温度和时间下进行反应,反应结束后自然冷却至室温,取出样品利用去离子水反复冲洗干净,自然干燥,得到 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列。制备过程中,通过改变钛酸丁酯用量、盐酸浓度、水热温度和时间等因素来控制 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的形貌。

### 1.2 表征方法

利用德国 BRUKER AXS D2 PHASER 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相结构;利用日本 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)和日本 JEM-3010 型透射电子显微镜(TEM)分析样品的微观形貌。TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的面密度(单位面积内纳米棒的数量)、平均直径和长度根据 SEM 照片结果统计得到。

## 2 结果与分析

### 2.1 水热反应温度影响分析

控制水热反应时间为 6 h、反应溶液中钛酸丁酯用量为 1 mL、盐酸浓度为 6 mol/L,考察了水热反应温度分别为 150、160、170℃和 180℃下,水热反应得到的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 SEM 照片如图 1 所示。统计得到的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的大体尺寸如表 1 所示。由表 1 可以看出,TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的面密度随着水热反应温度的升高而逐渐减小,在 15~60 μm<sup>-2</sup> 范围内变化;TiO<sub>2</sub> 纳米棒的平均直径和长度随着水热反应温度的升高而增大,但是当水热反应温度高于 170℃,变化相对较小。由此表明,水热反应温度的升高会加快纳米棒的径向生长,导致单位面积内纳

米棒的数量减少,纳米棒之间的空隙减小。

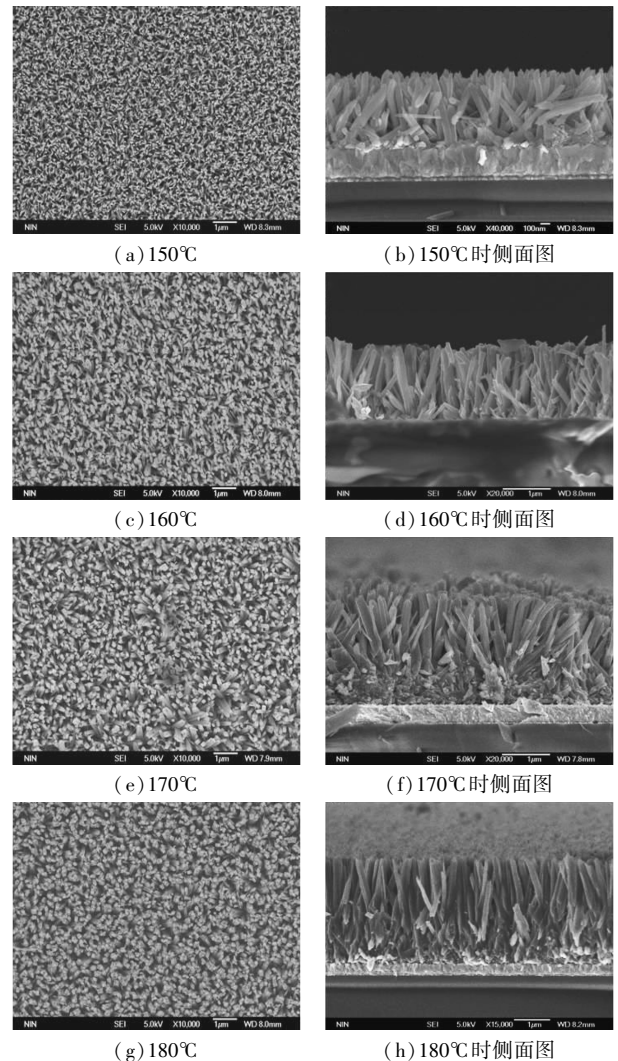


图 1 不同水热反应温度的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 SEM 照片

表 1 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的面密度、平均直径和长度

水热反应温度/℃	面密度/μm <sup>-2</sup>	平均直径/nm	平均长度/μm
150	60	95	0.89
160	45	124	1.51
170	25	200	2.32
180	15	210	2.33

不同热处理温度下合成的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 XRD 图谱如图 2(a) 所示。由图 2(a) 可以看出, TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的衍射峰与金红石相 TiO<sub>2</sub> 完全对应(PDF#21-1276,  $a=b=0.4517$  nm,  $c=0.2940$  nm)。但是,与粉体金红石相 TiO<sub>2</sub> 的标准峰相比, TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的(002)衍射峰显著增强,(110)、(111)等衍射峰没有出现,表明 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列存在较强的优向生长,沿着[001]方向生长,垂直于基体表面。此外,消失的(110)、(111)等衍射峰通常出现在多

晶金红石相 TiO<sub>2</sub> 粉末中,表明纳米棒不仅优向生长,而且是单晶。单根纳米棒的 HRTEM 照片如图 2 (b)所示。进一步证实纳米棒沿[001]方向生长,且沿整个生长方向都是单晶。

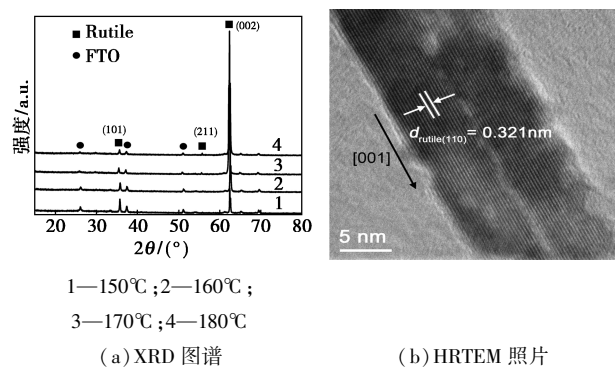


图 2 不同热处理温度下 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 XRD 图谱及 HRTEM 照片

### 2.2 钛酸丁酯加入量影响分析

控制水热温度和时间分别为 160°C 和 12 h, 盐酸浓度为 6 mol/L, 考察钛酸丁酯用量在 0.4~1 mL 之间变化时水热生长的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 SEM 照片, 如图 3 所示。由图 3 可以看出, TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的面密度基本保持不变, TiO<sub>2</sub> 纳米棒的直径随着钛酸丁酯加入量的增加逐渐变大, 导致纳米棒之间的空隙逐渐减小, 最终消失; TiO<sub>2</sub> 纳米棒的长度随着钛酸丁酯加入量的增加逐渐增大。由此可以推断, 钛酸丁酯的用量增大会使水热溶液中晶核形成速度加快, 促进 TiO<sub>2</sub> 纳米棒的径向和轴向生长, 但是 FTO 导电玻璃基体表面形成的晶核数量不会增加, TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的面密度基本保持不变, 最终导致纳米棒之间的空隙减小。

### 2.3 水热反应时间影响分析

控制水热反应温度为 150°C、盐酸浓度为 6 mol/L、钛酸丁酯加入量为 0.5 mL, 考察水热反应时间对 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列形貌的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 当水热反应时间低于 4 h 时, FTO 导电玻璃基体仍然保持初始透明状态, 表明基体表面还没有形成 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列; 当水热反应时间为 4 h 时, 可以观察到基体表面已经形成纳米棒晶核, 晶核与基体垂直, 直径约为 100 nm; 随着反应时间的延长, 纳米棒沿轴向不断生长, 12 h 时观察到纳米棒顶端与基体成一定倾斜角度, 但是纳米棒的直径保持 100 nm 左右不变; 继续延长水热反应时间至 20 h 时, 纳米棒的直径仍保持在 100 nm 附近; 当水热时间超过 22 h 时, TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列薄膜已从 FTO

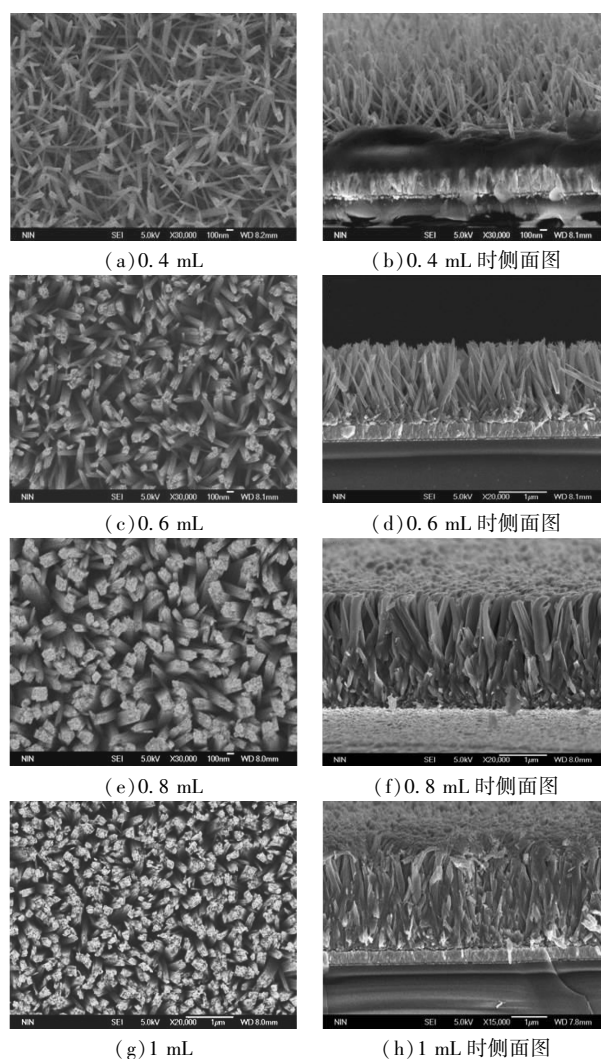


图 3 不同钛酸丁酯加入量时 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 SEM 照片

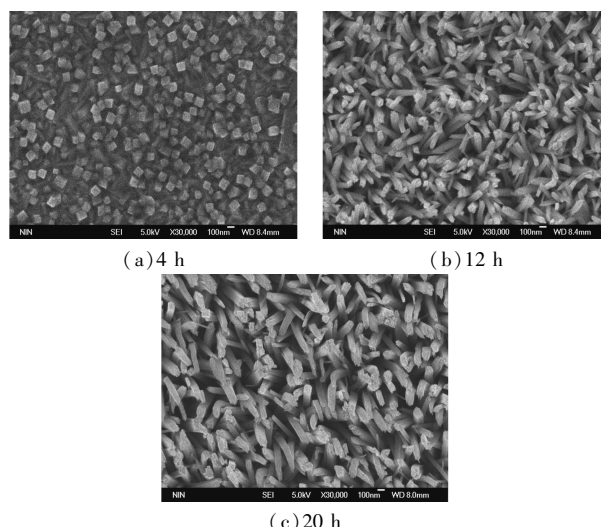


图 4 不同水热反应时间的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 SEM 照片

基体上脱落。表明随着水热反应时间的增加, TiO<sub>2</sub> 纳米棒一直沿着轴向生长, 径向宽度保持不变。

## 2.4 盐酸浓度影响分析

控制水热反应温度为 160℃, 钛酸丁酯的加入量为 0.5 mL, 水热反应时间为 6 h, 不同盐酸浓度下获得水热产物的 SEM 照片如图 5 所示。由图 5 可以看出, 当盐酸浓度为 3 mol/L 时, 在 FTO 导电玻璃基体表面没有形成 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列, 而是形成了一层球形纳米颗粒聚集; 当盐酸浓度为 5 mol/L 时, 得到非常致密的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列, 纳米棒之间几乎没有空隙存在; 随着盐酸浓度的增大, TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的密度逐渐减小, 纳米棒之间的空隙不断增大, 在浓度为 6~8 mol/L 之间时, 都能获得面密度适中的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列; 当盐酸浓度达到 9 mol/L 时, TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列变得比较稀疏, 纳米棒倾斜角度较大, 继续增大盐酸浓度时, 水热反应溶液仍保持清澈, 不能得到 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列。由此可见, 水热反应溶液中盐酸的浓度对 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列生长起着重要作用, 浓度过低, 钛酸丁酯水解反应过于迅速, 直接生成沉淀聚集在一起, 沉积在 FTO 基体表面; 浓度过高, 使钛酸丁酯水解反应难以发生, 难以获得 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列。合适的盐酸浓度应控制在 6~8 mol/L 之间, 此时得到的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列密度适中, 有利于在太阳能电池中应用时充分发挥其特性。

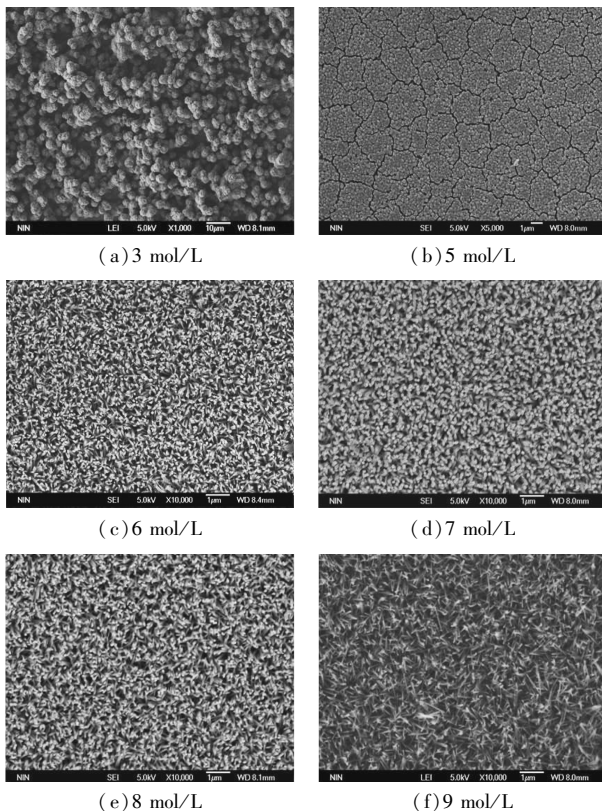


图 5 不同盐酸浓度时 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 SEM 照片

## 3 结论

(1) 水热反应温度应控制在 150~180℃, 水热反应温度的升高会加快 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的径向生长, 纳米棒长度也会增加, 导致纳米棒之间的间隙减小, 纳米棒阵列的面密度逐渐减小, 在 15~60 μm<sup>-2</sup> 范围内变化。

(2) 增大钛酸丁酯的用量会加快水热溶液中晶核形成速度, 同时促进 TiO<sub>2</sub> 纳米棒的径向和轴向生长, 但 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的面密度基本保持不变, 纳米棒之间的间隙减小。

(3) 水热反应时间过短难以形成 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列, 随着反应时间增加, TiO<sub>2</sub> 纳米棒一直沿着轴向生长, 径向宽度保持不变, 但时间过长时 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列容易从基体上分离。

(4) 制备 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列, 盐酸浓度应控制在 3~9 mol/L 之间。随着盐酸浓度增大, 纳米棒阵列的面密度逐渐减小, 纳米棒之间的空隙不断增大。

## 参考文献

- [1] Ji T, Zhang W L, Cao Y J, *et al.* UV and visible light synergetic photodegradation using rutile TiO<sub>2</sub> nanorod arrays based on a p-n Junction[J]. Dalton Trans, 2017, 46(13): 4296-4302.
- [2] Li H L, Yu Q J, Huang Y W, *et al.* Ultralong rutile TiO<sub>2</sub> nanowire arrays for highly efficient dye-sensitized solar cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(21): 11384-11391.
- [3] Sabari Girisun T C, Jeganathan C, Pavithra N, *et al.* Tunable photovoltaic performance of preferentially oriented rutile TiO<sub>2</sub> nanorod photoanodes based dye sensitized solar cells with quasi-state electrolyte[J]. Nanotechnology, 2018, 29(8): 085605.
- [4] Liu C W, Zhu R X, Ng A, *et al.* Investigation of high performance TiO<sub>2</sub> nanorod array perovskite solar cells[J]. J Mater Chem A, 2017, 5: 15970-15980.
- [5] Gao F, Dai H T, Pan H F, *et al.* Performance enhancement of perovskite solar cells by employing TiO<sub>2</sub> nanorod arrays decorated with CuInS<sub>2</sub> quantum dots[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 513: 693-699.
- [6] Gao X, Liu X X, Zhu Z M, *et al.* Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic behaviors of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Ni, Co, Zn and Sr) modified TiO<sub>2</sub> nanorod arrays[J]. Sci Rep, 2016, 6: 30543.
- [7] Gao X, Liu X X, Zhu Z M, *et al.* Enhanced visible light photocatalytic performance of CdS sensitized TiO<sub>2</sub> nanorod arrays decorated with Au nanoparticles as electron sinks[J]. Sci Rep, 2017, 7: 973- .
- [8] Xie Z, Shuang S, Ma L W, *et al.* Annealing effect on the photoelectrochemical and photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays[J]. RSC Adv, 2017, 7(81): 51382-51390.

(下转第 113 页)

降解。高级还原技术除了有效降解无机物外,对有机物的去除效果也很明显。

还原法可以降解偶氮染料废水,但采用高级还原技术处理偶氮染料废水还未见报道,笔者利用高级还原技术产生的强还原性自由基来降解偶氮染料废水,以人工配制的甲基橙废水为研究对象,研究了降解过程中的影响因素,初步探讨其反应机理。

## 1 试验部分

### 1.1 材料与仪器

甲基橙、亚硫酸钠、连二亚硫酸钠、氢氧化钠、37.5%盐酸、甲醇、叔丁醇、四氯化碳、溴酸钾,国药集团生产。所有试剂均为分析纯试剂,实验用水均为超纯水。

紫外分光光度计,TU-1810PC型,北京普析公司生产;pH计,pHS-3C型,上海雷磁公司生产。

### 1.2 脱色实验

配制一定浓度甲基橙溶液模拟偶氮染料废水置于烧杯中,分别加入一定量的亚硫酸钠,用HCl及NaOH调节溶液pH。将烧杯置于恒温磁力搅拌器中搅拌,并放在20W UVC紫外灯下进行照射,在10、20、40、60、80 min时取样。为消除pH的影响,将样品pH调至6~7后测定样品吸光度,计算去除率。

### 1.3 数据分析方法

利用紫外-可见光分光光度计测定处理前后甲基橙废水的吸光度,脱色率计算式为:

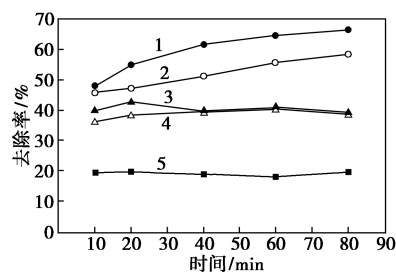
$$\text{脱色率} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $A_0$ 、 $A_t$ 分别为甲基橙废水处理前、后样品在435 nm时的吸光度。

## 2 试验结果分析

### 2.1 对比实验

质量浓度为20 mg/L的甲基橙废水在不同处理工艺下的去除率如图1所示。



1—亚硫酸钠+紫外灯;2—连二亚硫酸钠+紫外灯;  
3—连二亚硫酸钠;4—亚硫酸钠;5—纯紫外灯

图1 不同处理工艺下的对比实验

从图1中可以看出,随着时间的增加,不同的处理工艺下甲基橙溶液都有一定程度的去除率。单纯的紫外灯照射下,甲基橙的去除效果并不明显,去除率在20%左右;单纯还原剂处理工艺下,经过80 min的甲基橙的去除率仅为39%。在高级还原技术处理工艺中,经过80 min的甲基橙的去除率最高可达67%,其中,采用亚硫酸钠为还原剂的高级还原技术处理工艺对甲基橙的降解率最高。

### 2.2 高级还原技术处理偶氮染料废水的影响因素

#### 2.2.1 pH对去除效果的影响

在亚硫酸钠作还原剂的高级还原体系中,调节溶液的pH分别为2.00、4.00、6.00、8.00,对初始质量浓度为20 mg/L的甲基橙溶液,还原剂投加量为0.1 g/L时的去除效果如图2所示。

(上接第111页)

[9] Liu B, Aydil E S. Growth of oriented single-crystalline rutile TiO<sub>2</sub> nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 3985-3990.

[10] Zhao Y L, Gu X Q, Qiang Y H, et al. Influence of growth time and annealing on rutile TiO<sub>2</sub> single-crystal nanorod arrays synthesized by hydrothermal method in dye-sensitized solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520: 2814-2818.

[11] Li X, Dai S M, Zhu P, et al. Efficient perovskite solar cells depending on TiO<sub>2</sub> nanorod arrays[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(33): 21358-21365.

[12] Cui Q, Zhao X C, Lin H, et al. Improved efficient perovskite solar cells based on Ta-doped TiO<sub>2</sub> nanorod arrays[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(47): 18897-18907.

[13] Wu S F, Chen C, Wang J M, et al. Controllable preparation of rutile TiO<sub>2</sub> nanorod array for enhanced photovoltaic performance of perovskite solar cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 1: 1649-

1657.

[14] Jiang Q L, Sheng X, Li Y X, et al. Rutile TiO<sub>2</sub> nanowire-based perovskite solar cells[J]. *Chem Commun*, 2014, 50: 14720-14723.

[15] Wang X X, Xiao Y D, Zeng D W, et al. Optimizing packing density of TiO<sub>2</sub> nanorod array for enhanced light harvesting by light trapping effect and its photocatalytic decomposition of gaseous benzene[J]. *Crystengcomm*, 2015, 17(5): 1151-1158.

[16] Lv M Q, Zheng D J, Ye M D, et al. Optimized porous rutile TiO<sub>2</sub> nanorod arrays for enhancing the efficiency of dye-sensitized solar cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6(5): 1615-1622.

[17] Thakur U K, Askar A M, Kisslinger R, et al. Perovskite solar cells using monocrySTALLINE TiO<sub>2</sub> nanorod arrays as electron transport layers: Impact of nanorod morphology[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(27): 274001.

[18] Li J F, Zhang Z L, Gao H P, et al. Effect of solvents on the growth of TiO<sub>2</sub> nanorods and their perovskite solar cells[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(38): 19476-19482. ■