

介观 TiO_2 晶体材料的拓扑转变合成及其性能

常帅康, 刘 闯, 李坤宸, 李 波, 王芳芳, 陆彩云, 陈常东

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘 要: 以层状结构的钛酸盐 $\text{HTO}(\text{H}_{4x/3}\text{Ti}_{2-x/3}\square_{x/3}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 为原料, 采用水热的方法合成了金红石型介观 TiO_2 晶体。通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 等测试手段, 研究了反应温度对利用拓扑结构转变方式合成的金红石型介观 TiO_2 晶体材料的影响。结果表明, 金红石型 TiO_2 晶体材料可以在反应体系 pH 为 0.5 的条件下得到, 当反应温度升高到 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 形成了金红石型介观 TiO_2 晶体材料。以罗丹明 B (RhB) 为污染物模型进行了降解实验。结果表明, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时金红石型介观 TiO_2 晶体材料的光催化活性明显高于其他样品, 主要是由于介观晶体具有较为特殊的电子传导特性, 有助于电子与空穴的分离。染料敏化太阳能电池 (DSSCs) 实验结果表明, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时所形成的介观晶体结构有助于光生载流子的快速迁移, 从而获得较高的电池特性。

关键词: 介观晶体; 水热; 拓扑相变; 光(电)催化

中图分类号: TE09

文献标志码: A

doi:10.12422/j.issn.1672-6952.2023.01.005

Preparation of TiO_2 Mesocrystals by Topochemical Conversion and Their Performance

Chang Shuaikang, Liu Chuang, Li Kunchen, Li Bo, Wang Fangfang, Lu Caiyun, Chen Changdong

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun Liaoning 113001, China)

Abstract: In this work, the rutile mesocrystals TiO_2 were synthesized by hydrothermal method using layered titanate $\text{HTO}(\text{H}_{4x/3}\text{Ti}_{2-x/3}\square_{x/3}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ as the precursor. By means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and other testing methods, the effect of reaction temperature on the synthesis of rutile-type mesoscopic TiO_2 crystal material by means of topological structure transformation was studied. The results reveal that rutile TiO_2 can be obtained under the condition of pH 0.5 of the reaction system, and with the gradual increase of the reaction temperature, the rutile-type mesoscopic TiO_2 crystal material is formed at $120\text{ }^\circ\text{C}$. Taking Rhodamine B (RhB) as the pollutant model for degradation experiments, the photocatalytic activity of rutile mesocrystals TiO_2 is significantly higher than that of other samples. Experiments on dye-sensitized solar cells (DSSCs) show that the mesocrystals structure formed at $120\text{ }^\circ\text{C}$ is conducive to the rapid migration of photogenerated carriers, thus obtaining high cell characteristics.

Keywords: Mesocrystals; Hydrothermal; Topotactic phase transformation; Photo(electric) catalysis

二氧化钛(TiO_2)作为一种有效的环境与能源功能材料,在过去的几十年引起了科研人员的广泛关注^[1-3]。介观晶体是通过纳米颗粒的堆积生长而形成有序组装结构的一类晶体,因其在组织结构上的有序化影响材料的结构与性能,近年来被广泛应用

于光电催化、锂离子电池等领域^[4-6]。干式和湿式化学法是制备 TiO_2 材料的常用方法,湿式化学法因能更有效地控制产物尺寸与形貌,被大家广泛使用^[7-10]。目前,介观晶体 TiO_2 材料的研究主要集中于锐钛矿型介观晶体 TiO_2 ^[11-13],这主要是因为锐钛

收稿日期:2021-09-18 修回日期:2022-03-18

基金项目:教育部“春晖计划”合作科研项目(2020703-8);国家留学基金委公派访学学者面上项目(CSC202008210025);辽宁省教育厅科学技术研究项目(L2019036);辽宁石油化工大学科研启动基金项目(2016xJJ-075);辽宁省大学生创新创业训练计划项目(2020101480002)。

作者简介:常帅康(1999-),男,本科生,无机非金属材料工程专业,从事无机非金属材料方面的研究;E-mail:473623923@qq.com。

通信联系人:陈常东(1984-),男,博士,副教授,从事层状化合物及纳米金属氧化物的设计与制备、晶面工程学和光(电)催化材料等方面的研究;E-mail:chencd1984@gmail.com。

矿型介观晶体 TiO_2 具有较高的光电催化活性和较为合适的理化性质^[14-16]。然而,金红石型介观晶体 TiO_2 材料因合成条件较为苛刻而很少被提及。

本文采用具有层状结构的钛酸盐 HTO ($\text{H}_{4x/3}\text{Ti}_{2-x/3}\square_{x/3}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 作为前驱体材料,在反应体系 pH 为 0.5 的条件下,通过调整水热反应温度制备了金红石型介观晶体 TiO_2 材料。通过 X 射线粉末衍射、透射电镜和扫描电镜等方法分析了制备样品的晶体结构及形貌和尺寸。同时,采用光催化降解罗丹明 B 染料为模型,研究了材料的光催化性能。此外,通过样品制成光电极,并组装成染料敏化太阳能电池研究了其光电特性。

1 实验部分

1.1 实验试剂

TiO_2 、KOH、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 HNO_3 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、罗丹明 B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3$), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; N719 染料 ($\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{N}_8\text{O}_8\text{RuS}_2$), 日本和光纯药株式会社; 去离子水, 实验室自制。使用前所有试剂均未经过进一步处理。

1.2 实验方法

采用德国布鲁克 D8 Advance X 射线粉末衍射仪对样品的物相组成和含量进行分析; 采用日本日立 SU8010 扫描电子显微镜对样品的形貌及尺寸进行表征; 通过泊菲莱 PL-SPV/IPCE1000 表面光电压谱仪对载流子的分离效率进行表征; 通过上海晨华 CHI660E 电化学工作站对电池的 $I-V$ 特性进行表征。

1.3 介观晶体 TiO_2 的制备

前驱体 HTO ($\text{H}_{4x/3}\text{Ti}_{2-x/3}\square_{x/3}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 的合成参照文献[14]。采用 1 mol/L 的 HCl 溶液将 HTO 的 pH 调至 0.5 后, 将 30 mL HTO 密封在 60 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢容器中, 在一定反应温度下进行水热处理 24 h。反应结束后, 温度降至室温, 将所得产品用蒸馏水和乙醇反复洗涤多次, 直至溶液呈中性。采用冷冻干燥器干燥样品并回收, 所得产物命名为 HTO-0.5-X, 其中 X 为水热处理所需的反应温度。

1.4 介观晶体 TiO_2 的光催化及染料敏化太阳能电池性能测试

以光催化降解罗丹明 B 染料为模型, 对介观晶体 TiO_2 材料的光催化性能进行测试, 具体实验步骤: 使用分析天平称取 0.06 g 制备的固体样品, 取质量分数为 10 $\mu\text{g/g}$ 的罗丹明 B 溶液 60 mL, 将二者混合于烧杯中, 在 100 Hz 下超声振荡 1 min, 使二者充分混合; 打开汞灯, 预热 30 min; 将烧杯放在磁力搅

拌器上, 置于黑暗处吸附 30 min 后, 从烧杯中取 5 mL 溶液放入 1 号离心管中; 将烧杯置于已预热 30 min 的汞灯下进行光催化反应, 每反应 20 min, 在烧杯中取出 5 mL 溶液放入 2—7 号离心管中; 取质量分数为 10 $\mu\text{g/g}$ 的罗丹明 B 溶液 5 mL 放入 8 号离心管中; 将 8 支离心管进行配重后置于离心机中离心, 将离心后的离心管取出, 分别取上层清液置于表面皿中进行吸光度测试并记录数据。

将介观晶体 TiO_2 材料制成染料敏化太阳能电池, 并对其性能进行测试, 具体实验步骤: 将不同温度下焙烧所得样品配置成一定黏度的浆料, 采用刮涂法均匀涂抹在 FTO 导电玻璃表面, 为了对比制备的 DSSCs 器件性能, 在制作 TiO_2 多孔膜时尽量保持光电极的厚度达到 11~12 μm ; 涂抹前, 通过臭氧照射、丙酮洗涤等步骤使 FTO 导电玻璃表面保持清洁; 将涂抹均匀的 FTO 玻璃在 450 $^\circ\text{C}$ 马弗炉中烧结 4 h, 待温度降至 80 $^\circ\text{C}$ 时, 将所制备的 TiO_2 电极放入预先配置好的 N719 色素溶液中进行染料敏化; 在色素溶液中保持 12 h, 使色素均匀吸附在 TiO_2 电极表面; 将敏化后的 TiO_2 电极与对电极、电解质溶液组合, 制备染料敏化太阳能电池; 采用电化学工作站测试电池的特性。

2 结果与讨论

图 1 为不同温度下合成的 TiO_2 材料的 XRD 图谱。

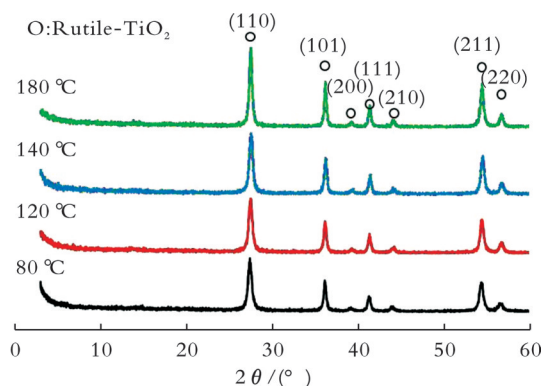


图 1 不同温度下合成的 TiO_2 材料的 XRD 图谱

从图 1 可以看出, TiO_2 材料均为 JCPDS 编号 21-1276 的金红石型 TiO_2 (四方型, $P4_2/mnm$, $a=b=0.459\ 3\ \text{nm}$, $c=0.295\ 9\ \text{nm}$), 在 2θ 为 27.4 $^\circ$ 、36.1 $^\circ$ 、39.2 $^\circ$ 、41.2 $^\circ$ 、44.1 $^\circ$ 、54.3 $^\circ$ 、56.6 $^\circ$ 处分别对应 (110)、(101)、(200)、(111)、(210)、(211) 和 (220) 晶面; 随着水热温度的升高, 所制备的金红石相的 (110) 衍射峰变得更尖锐、更强, 表明所制备的金红石相的结晶度逐渐提高。

图 2 为不同温度下合成的 TiO_2 材料的 SEM 照

片。从图 2 可以看出,当反应温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,得到了长度为 $20\sim 50\text{ nm}$ 、宽度约为 10 nm 的纳米棒颗粒,同时还观察到大量长度为 $5\sim 20\text{ nm}$ 的不规则小颗粒,结合 XRD 结果表明,该样品组成为单一晶相金红石,因此纳米棒状和不规则粒子是金红石晶相;当反应温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,主要颗粒为纳米片颗粒,由多个纳米棒状颗粒组成,其长度为 $200\sim 500\text{ nm}$ 、宽度约为 100 nm ,结合 XRD 结果表明,该样品组成为单一晶相金红石;随着水热反应温度的增加,颗粒的尺寸逐渐增大,当反应温度为 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,样品呈现出片状形貌,此时已经没有棒状小颗粒;当反应温度为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,样品的长度约为 $1\text{ }\mu\text{m}$,但形貌不规则。综上所述,样品颗粒的形貌和大小主要取决于水热反应温度。

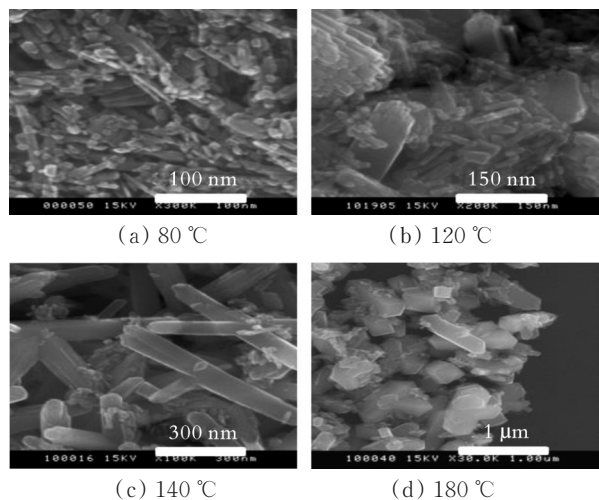


图 2 不同温度下合成的 TiO_2 材料的 SEM 照片

图 3 为不同温度下合成的 TiO_2 材料的 TEM 照片和傅里叶变换(FFT)衍射图片。从图 3(a)可以看出,当反应温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,类纳米棒颗粒和小的不规则粒子同时呈现出 (110) 晶面($d=0.32\text{ nm}$)的晶格条纹,说明纳米棒颗粒是由小的不规则颗粒生长得到的。从图 3(b)可以看出,当反应温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,可以观察到 (110) 晶面($d=0.32\text{ nm}$)的晶格条纹,并且根据晶体的生长可以推测其宽轴生长方向为 $[110]$;从 TEM 照片可以看出,此时样品是由多个纳米棒状的颗粒组成,同时 FFT 衍射图片也呈现出类似单晶的衍射斑点,说明此条件下得到的样品为介观晶体,这是由于溶解-沉淀和拓扑结构转变两种反应协同作用的结果,结合 XRD 结果表明,在此条件下可以得到金红石型的介观晶体 TiO_2 材料。从图 3(c)可以看出,当反应温度为 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,可以观察到 (110) 晶面($d=0.32\text{ nm}$)和 (001) 晶面($d=0.29\text{ nm}$)的晶格条纹,说明此时类纳米棒粒子分别沿 $[001]$ 取向的长轴和 $[110]$ 取向的宽轴进行生长。

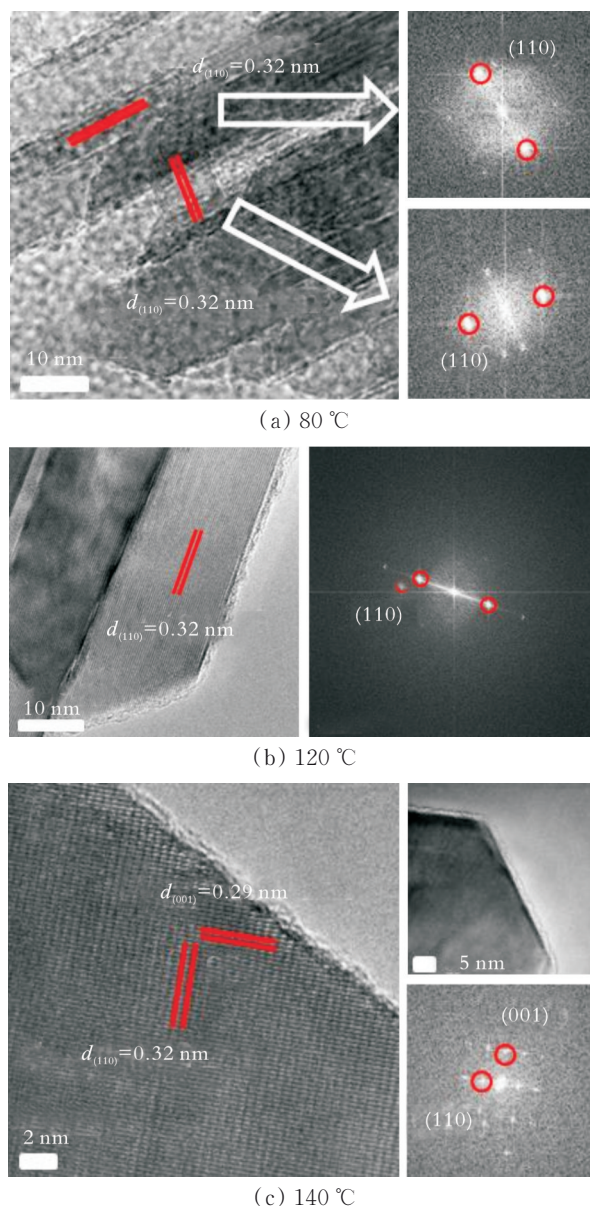


图 3 不同温度下合成的 TiO_2 材料的 TEM 照片和 FFT 衍射图片

图 4 为不同温度下合成的 TiO_2 材料降解罗丹明 B 的性能曲线。从图 4 可以看出,不同温度下合成 TiO_2 材料的光催化活性从大到小的顺序为 $\text{HTO-0.5-120} > \text{HTO-0.5-80} > \text{HTO-0.5-140}$; 三种样品均为金红石型 TiO_2 , 当反应温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,样品为金红石型介观晶体 TiO_2 , 其光催化降解性能明显高于其他两种金红石型 TiO_2 样品,这主要是由于介观晶体结构,当形成纳米棒状的金红石型 TiO_2 通过二维的堆积生长和构筑,形成一种有序组装的超结构金红石型 TiO_2 介观晶体,超级有序的组织结构使电子可以得到有效传导,同时也有助于增进电子与空穴的分离,进而增加光催化的性能。同时,光催化反应发生在 TiO_2 晶体表面,其光催化活性也与样品的比表面积有一定的关系。因此,对相关样品

进行了比表面积测试。结果表明,样品的比表面积从大到小的顺序为HTO-0.5-120>HTO-0.5-80>HTO-0.5-140,其顺序与光催化活性一致。

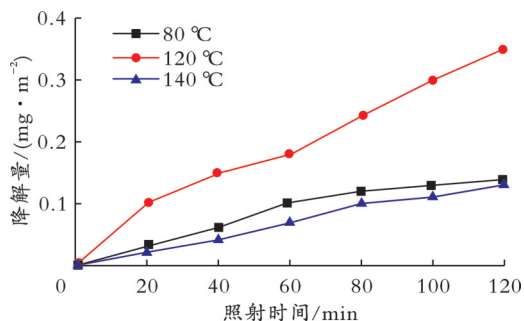


图4 不同温度下合成的TiO₂材料降解罗丹明B的性能曲线

为了研究金红石型介观晶体TiO₂的染料敏化太阳能电池(DSSCs)性能,在反应温度为120、140 °C的条件下合成TiO₂材料,将其制作成DSSCs器件,并进行了相关的DSSCs研究,结果见图5和表1。填充因子和转化效率的计算公式如下:

$$ff = W_{\max} / (J_{\text{sc}} \cdot V_{\text{oc}}) \quad (1)$$

$$\eta = J_{\text{sc}} \cdot V_{\text{oc}} \cdot ff / I_s \quad (2)$$

式中, ff 为填充因子,%; $W_{\max}$ 为最大输出功率,W; J_{sc} 为电流密度,mA/cm²; V_{oc} 为电压,V; I_s 为入射光强度; η 为转化效率,%。

表1 不同温度下合成的TiO₂材料的电池特性参数

反应温度/°C	晶型	电流密度/(mA·cm ⁻²)	电压/V	填充因子/%	转化效率/%	膜厚度/μm
120	金红石	13.2	0.69	62.5	5.7	12.1
140	金红石	8.8	0.63	65.5	3.6	11.8

由表1可知,120 °C样品的填充因子为62.5%,略低于140 °C样品的填充因子(65.5%),但是120 °C样品的转化效率达到5.7%,约为140 °C样品(3.6%)的1.58倍。这说明形成的介观结构可通过提升电流值有效提升电池性能的转化效率。

3 结 论

对层状钛酸盐进行水热处理可以制备出具有

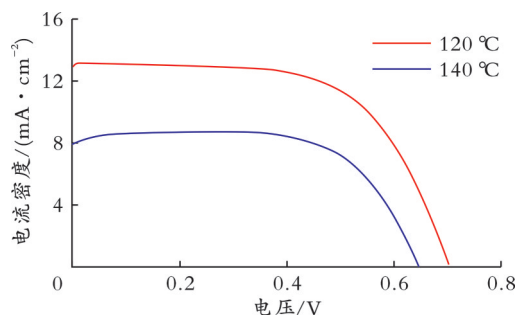


图5 不同温度下合成的TiO₂材料的电池特性曲线

从图5可以看出,在120 °C的条件下合成样品的电流密度为13.2 mA/cm²,而140 °C的条件下合成样品的电流密度仅为8.8 mA/cm²。尽管两种样品都是金红石型结构的TiO₂且颗粒的尺寸较为接近,但电流密度却存在很大的差异,这主要是由于在合成条件为120 °C的情况下,样品通过有序的晶体排列促进了光生电子在材料内部以及界面处的传导效率,从而获得了较高的电流密度。同时,由于介观晶体通过晶体的有序化分裂增大材料的比表面积,进而提升材料表面吸附染料分子的数量,增加光生电子的产生数量。此外,120 °C样品的电压为0.69 V,比140 °C样品的电压(0.63 V)略高,这是由于TiO₂光电极与电解质溶液接触面积的影响所造成的。

金红石结构的TiO₂材料,通过制备条件的控制可以获得具有{110}晶面的有序结构组装介观晶体。有序介观晶体可以通过提升光生电子在材料界面间的传递和改善染料在材料表面的吸附行为,有效提升光催化降解活性和电池能量转化效率。对介观晶体的研究开启了催化材料设计的新思路,同时对催化以及电池性能的提升起到推动作用。

参 考 文 献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [2] Fujishima A, Kobayakawa K, Honda K. Hydrogen production under sunlight with an electrochemical photocell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1975, 122: 1487-1489.
- [3] O'Regan B, Grätzel M. A low - cost, high - efficiency solar cell based on dye - sensitized colloidal TiO₂ films[J]. Nature, 1991, 353: 737-740.
- [4] Nam S H, Shim H S, Kim Y S, et al. Ag or Au nanoparticle-embedded one-dimensional composite TiO₂ nanofibers prepared via electrospinning for use in lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2: 2046-

- 2052.
- [5] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 2000, 1: 1-21.
- [6] Grätzel M. Dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 2003, 4: 145-153.
- [7] Chen X, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107: 2891-2959.
- [8] Cölfen H, Antonietti M. Mesocrystals: Inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44: 5576-5591.
- [9] Wu J, Liao W, Yoshimura M. Soft processing of hierarchical oxide nanostructures for dye-sensitized solar cell applications [J]. *Nano Energy*, 2013, 2: 1354-1372.
- [10] 王鑫, 张静. CdS 异相结的固相法制备及其光催化性能[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2019, 39(3): 30-34.
- [11] Sun Y Y, Zong Z M, Li Z K, et al. Hydrothermal synthesis of TiO_2 nanotubes from one-dimensional TiO_2 nanowires on flexible non-metallic substrate[J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 3501-3504.
- [12] Yan X, Feng L, Jia J, et al. Controllable synthesis of anatase TiO_2 crystals for high-performance dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 5347-535.
- [13] Gong J, Liang J, Sumathy K. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16: 5848-5860.
- [14] Chen C, Xu L, Sewvandi G A, et al. Microwave-assisted topochemical conversion of layered titanate nanosheets to $\{010\}$ -faceted anatase nanocrystals for high performance photocatalysts and dye-sensitized solar cells [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14: 5801-5811.
- [15] Du Y, Feng Q, Chen C, et al. Photocatalytic and dye-sensitized solar cell performances of $\{010\}$ -faceted and $[111]$ -faceted anatase TiO_2 nanocrystals synthesized from tetratitanate nanoribbons[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 16007-16019.
- [16] Chen C, Ikeuchi Y, Xu L, et al. Synthesis of $[111]$ - and $\{010\}$ -faceted anatase TiO_2 nanocrystals from tri-titanate nanosheets and their photocatalytic and DSSC performances[J]. *Nanoscale*, 2015, 7: 7980-7991.

(编辑 宋官龙)