

文章编号: 1000-5862(2017)04-0401-04

高能(001)晶面外露的锐钛矿 TiO_2 微球的 水热制备及其气敏性能研究

梁 艳¹, 周清华¹, 刘文华¹, 胡 伟¹, 王 涛¹, 杨 勇^{2*}

(1. 江西科技学院理学教学部 江西 南昌 330098;

2. 江西师范大学物理与通信电子学院 江西省微纳材料与传感器件重点实验室 江西 南昌 330022)

摘要: 采用一步水热法制备了由高能(001)晶面外露的锐钛矿相单晶组装而成的 TiO_2 微球. 通过反应体系 pH 值的调控可以对 TiO_2 微球的微观形貌进行调控. 对 TiO_2 微球的生长机理进行了分析. 结果表明: 适中的氢氟酸分子浓度对高能(001)晶面的稳定至关重要. 进一步的研究表明, 得益于高能(001)晶面的外露以及独特的分级形貌, 这种 TiO_2 微球对丙酮表现出了优异的气敏性能.

关键词: TiO_2 微球; 高能(001)晶面; 气敏性能

中图分类号: O 643.32 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2017.04.012

0 引言

工业的发展为人类的生产生活提供了极大的物质便利, 同时各种环境问题也随之而来. 汽车尾气、工厂废气、家用液化石油气、天然气和煤气等无时无刻不在威胁着人们的健康和生命. 这些有毒、有害、易燃、易爆气体的有效监测与预警已成为必须解决的一个重要问题^[1]. 气体传感器的出现为解决这一问题提供了有效的途径. 在电阻式半导体气体传感器研究方面, TiO_2 由于具有成本低廉、性质稳定和生物兼容等优点, 已经成为一种被广泛研究的气敏材料^[2]. 特别是在汽车用氧气传感器方面, TiO_2 系列气敏材料是金属氧化物材料中研究最多和最为成熟的. 然而, 整体来说, 目前 TiO_2 纳米气敏材料仍然存在灵敏度低、工作温度高、响应和回复时间长以及选择性差等不足.

气敏反应是一种表面反应, 因此纳米材料暴露的晶面是影响其气敏特性的重要因素. 由于不同晶面的表面能和表面电子结构的差异, 导致其对气体的吸附能力和表面反应差别很大, 从而引起气敏特性的差异. 文献资料中已有关于氧化锡、氧化镉、氧

化锌和氧化钨气敏特性“晶面依赖效应”方面的报道^[3-7]. 比如, 研究表明, 四方金红石相氧化锡的高能(221)晶面相对于(110)晶面对乙醇表现出了显著增强的气敏特性^[6], 得益于(221)晶面具有更高的表面能和表面活性. 总之, 对纳米晶材料进行晶面调控是一种改善其气敏性能的有效途径.

近年来, 具有高能晶面(包括(001)、(100)、(110)和(111)晶面等)暴露的锐钛矿相 TiO_2 纳米晶材料由于具有更高的表面反应活性近年来尤其引人注目^[8-12]. 但是, 总体来说, 目前关于其应用的研究主要都集中在其控制合成及光催化、锂离子电池、太阳能电池应用等方面, 而关于其在气敏检测方面的应用研究目前仍比较缺乏^[13]. 开发具有特殊形貌和晶面暴露的 TiO_2 纳米结构材料, 不仅对于深入研究气敏特性的“晶面依赖效应”、丰富金属氧化物半导体材料的气敏机理方面具有重要意义, 还为实际高灵敏度 TiO_2 基气体传感器的构筑提供了一个新的方向.

基于以上的研究背景, 本文采用简便的一步水热法制备了由高能(001)晶面外露的锐钛矿相单晶组装而成的 TiO_2 微球. 对微球的生长机理进行了分析. 最后, 系统研究了这种 TiO_2 微球的气敏性能.

收稿日期: 2017-03-21

基金项目: 国家自然科学基金(51602134, 51661012)和江西省微纳材料与传感实验室开放基金(2015004)资助项目.

通信作者: 杨 勇(1988-), 男, 安徽六安人, 博士, 主要从事微/纳米结构材料的可控合成、物性及其在环境方面应用基础问题的研究. E-mail: yyong@jxnu.edu.cn

1 实验

1.1 样品制备

采用一步水热法合成高能(001)晶面外露的锐钛矿 TiO_2 微球. 实验过程中使用的所有化学药品均为分析纯, 没有进一步地纯化. 选用四氯化钛、氟化铵作为反应物. 典型实验过程如下: 首先配制 100 mL 浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的四氯化钛水溶液, 然后加入 50 mg 的氟化铵溶解, 用稀硫酸和氢氧化钠溶液调控其 pH 值为 2.5, 搅拌 2 h 得到反应前驱液待用; 取 40 mL 反应前驱液加入到容积为 70 mL 的聚四氟乙烯高压反应釜中, 将反应釜放入鼓风干燥箱中, 设定反应温度为 180°C , 保温时间为 10 h; 待反应完毕, 反应釜自然冷却后, 取出反应产物, 用去离子水反复洗涤至水溶液呈中性, 最后将产物放入烘箱在 70°C 下干燥 10 h, 即得最终产物, 记为 TS001.

1.2 样品表征

样品的 X-射线衍射谱(XRD)采用 X-射线衍射分析仪测定(飞利浦 X'Pert PRO, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$). 样品的形貌和微观结构采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Sirion 200FEI)观察.

1.3 气敏性能测定

在气敏性能测定中, 选择丙酮作为目标气体. 典型实验过程如下: 首先将涂覆有传感电极和加热电极的平板型陶瓷基片依次放入注有乙醇、丙酮和去离子水的烧杯中, 通过超声过程清除表面的杂质, 待清洗干净后, 烘干待用. 然后将所制备的气敏材料粉体在去离子水中超声分散形成浆料, 涂覆一定量到平板型陶瓷基片上. 待气敏浆料干燥后, 在 450°C 下老化 24 h 形成厚膜气体传感器. 厚膜气体传感器采用静态测试法进行气敏测试, 使用 Labview 软件进行控制和收集数据.

2 结果与讨论

2.1 样品的物相和微结构表征

所合成产物 TS001 的 X-射线衍射谱见图 1, 所有的衍射峰都可标定为锐钛矿相结构 TiO_2 (JPCDS No. 21-1272), 并且衍射峰比较尖锐, 反应出样品具有良好的结晶性^[12].

图 2 为 TS001 的 FESEM 照片. 可以清楚地看出, 产物呈现出平均直径在 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 的微球形态, 其表面由尺度更小的立方体状单晶纳米片组装而成. 通过高倍的 FESEM 照片(见图 2(a)), 可以清楚

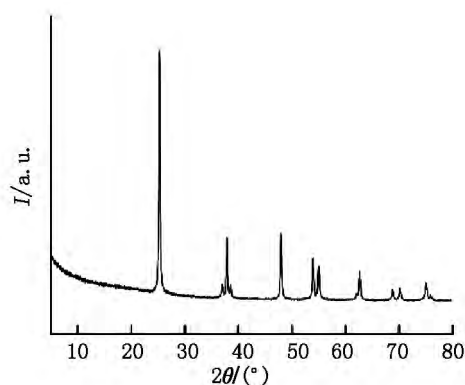
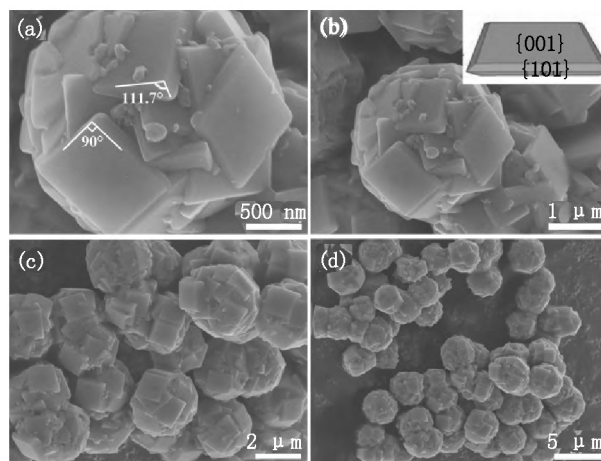


图 1 TS001 的 X-射线衍射谱

地看到, 这种纳米片显示出了明显的棱角结构. 根据晶体结构的对称性和以往文献的报道^[8-9], 这种纳米片为高能(001)晶面暴露的锐钛矿相 TiO_2 单晶.

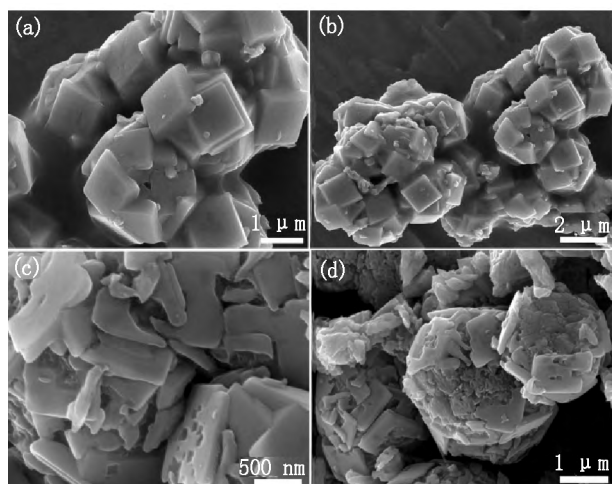


图(b)的插图为高能(001)晶面外露的锐钛矿相 TiO_2 单晶形貌图示.

图 2 TS001 不同放大倍数的 FESEM 照片

反应溶液的 pH 值对 TS001 的形成至关重要. 图 3 为在相似的制备条件下, 调控反应溶液的 pH 值, 所获得的不同产物的 FESEM 形貌照片. 可以发现, 当 pH 值为 3.5 时, 产物呈现出类似微球的团聚形态. 但构成其表面的立方体状单晶纳米片相对于构成 TS001 的纳米片更厚, 反映出其中高能(001)晶面的比例相对较低. 而当 pH 值为 1.5 时, 产物整体形貌基本保持不变. 但是构成其表面的立方体状单晶纳米片呈现出被腐蚀的状态, 反映出其高能(001)晶面在低 pH 值下不稳定. 文献[14]报道, 在锐钛矿相 TiO_2 高能(001)晶面的生长过程中, 起实际作用的是分子状态的氢氟酸, 而非离子状态的氟. 由于氢氟酸是一种弱酸, 当 pH 值太高时(3.5), 溶液中氢氟酸分子的浓度较低, 此时不利于高能(001)晶面的生长. 而当 pH 值太低时(1.5), 溶液中氢氟酸分子的浓度较高. 根据文献报道, 过高的氢氟

酸分子浓度又会对高能(001)晶面产生腐蚀作用^[14-16]. 总之, 合适的pH值是TS001生长的关键.



(a) 和 (b): pH = 3.5 (c) 和 (d): pH = 1.5.

图3 不同pH值条件下得到的样品的FESEM照片

2.2 气敏性能研究

为了研究TS001的气敏活性, 选择丙酮作为目标气体. 图4为不同工作温度下TS001对体积分数为 10^{-4} 的丙酮气体的灵敏度. 可以发现, 随着工作温度的增高, 灵敏度明显增加. 在350℃时达到一个最佳值3.25, 后面随着工作温度的增加, 灵敏度出现了下降的趋势. 说明TS001的最佳工作温度为350℃. 这与文献报道的大部分金属氧化物气敏材料的气敏行为相似^[3-7]. 本文中的TS001由于晶粒尺寸较大, 导致其比表面积有限, 但依然表现出了较好的气敏性能. 这种优异的气敏性能主要可以归因于高能(001)晶面的增强作用. 由于高能(001)晶面相对于普遍暴露的(101)晶面对目标气体分子具有增强的吸附捕获能力^[17-18], 因而实现了更高的气敏活性.

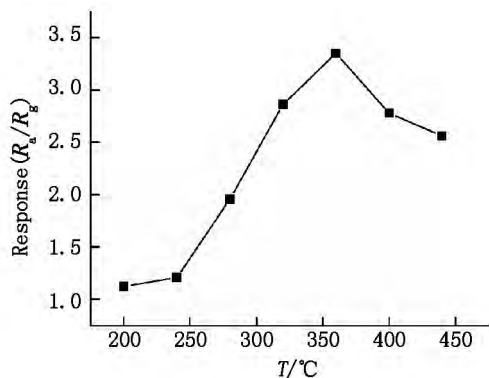


图4 不同工作温度下TS001对体积分数为 10^{-4} 丙酮气体的灵敏度

3 结论

本文发展了一种简单的一步水热法构建由高能(001)晶面外露的锐钛矿相单晶组装而成的TiO₂微球. 通过反应溶液pH值的调控, 可对产物微结构进行调控. 对微球的气敏性能进行了研究, 发现其具有结构增强的气敏活性. 由于高能(001)晶面相对于普遍暴露的(101)晶面对目标气体分子具有增强的吸附捕获能力, 因而实现了更高的气敏活性. 总之, 系统地研究TiO₂纳米晶气敏特性的“晶面依赖效应”不仅可以丰富金属氧化物半导体材料的气敏机理, 在基础研究上具有重要意义, 还为实际高灵敏度、高选择性气体传感器的构筑提供了一个新的方向.

4 参考文献

- [1] Liu Yixin, Parisi J, Sun Xiangcheng, et al. Solid-state gas sensors for high temperature applications—a review [J]. J Mater Chem A, 2014, 2(26): 9919-9943.
- [2] Bai Jing, Zhou Baoxue. Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications [J]. Chem Rev, 2014, 114(19): 10131-10176.
- [3] Aleksander G. Nanosensors: towards morphological control of gas sensing activity: SnO₂, In₂O₃, ZnO and WO₃ case studies [J]. Nanoscale, 2011, 3(1): 154-165.
- [4] Wang Chenxia, Cai Daoping, Liu Bin, et al. Ethanol-sensing performance of tin dioxide octahedral nanocrystals with exposed high-energy (111) and (332) facets [J]. J Mater Chem A, 2014, 2(27): 10623-10628.
- [5] Wang Zhihua, Xue Jie, Han Dongmei, et al. Controllable defect redistribution of ZnO nanopyramids with exposed (1011) facets for enhanced gas sensing performance [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(1): 308-317.
- [6] Han Xiguang, Han Xiao, Sun Linqiang, et al. Synthesis of trapezohedral indium oxide nanoparticles with high-index (211) facets and high gas sensing activity [J]. Chem Commun, 2015, 51(47): 9612-9615.
- [7] Jia Qianqian, Ji Huiming, Wang Dahao, et al. Exposed facets induced enhanced acetone selective sensing property of nanostructured tungsten oxide [J]. J Mater Chem A, 2014, 2(33): 13602-13611.
- [8] Yang Huagui, Sun Chenchua, Qiao Shizhang, et al. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets [J]. Nature, 2008, 453(7195): 638-646.
- [9] Han Xiguang, Kuang Qin, Jin Mingshang, et al. Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties [J]. J

- Am Chem Soc 2009 ,131(9) : 3152-3156.
- [10] Liu Min ,Piao Lingyu ,Zhao Lei ,et al. Anatase TiO_2 single crystals with exposed (001) and (110) facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis [J]. Chem Commun , 2010 ,46(10) : 1664-1666.
- [11] Pan Jian ,Liu Gang ,Lu Gaoqing ,et al. On the true photoreactivity order of (001) , (010) ,and (101) facets of anatase TiO_2 crystals [J]. Angew Chem Int Ed ,2011 ,50 (9) : 2133-2137.
- [12] Xu Hua ,Reunchan P ,Ouyang Shuxin ,et al. Anatase TiO_2 single crystals exposed with high-reactive (111) facets toward efficient H_2 evolution [J]. Chem Mater ,2013 ,25 (3) : 405-411.
- [13] Liu Gang ,Yang Huagui ,Pan Jian ,et al. Titanium dioxide crystals with tailored facets [J]. Chem Rev ,2014 ,114 (19) : 9559-9612.
- [14] Wang Yun ,Zhang Haimin ,Han Yanhe ,et al. A selective etching phenomenon on (001) faceted anatase titanium dioxide single crystal surfaces by hydrofluoric acid [J] , Chem Commun 2011 ,47(10) : 2829-2831.
- [15] Yang XiaoHua ,Yang HuaGui ,Li Chunzhong ,et al. Controllable nanocarving of anatase TiO_2 single crystals with reactive (001) facets [J] ,Chem Eur J ,2011 ,17(24) : 6615-6619.
- [16] Liu Xiaogang ,Dong Guojun ,Li Shaopeng ,et al. Direct observation of charge separation on anatase TiO_2 crystals with selectively etched (001) Facets [J]. J Am Chem Soc 2016 ,138(9) : 2917-2920.
- [17] Yang Yong ,Liang Yan ,Wang Guozhong ,et al. Enhanced gas sensing properties of the hierarchical TiO_2 hollow microspheres with exposed high-energy (001) crystal facets [J]. ACS Appl Mater Interfaces ,2015 ,7(44) : 24902-24908.
- [18] Yang Yong ,Hu Jixin ,Liang Yan ,et al. Anatase TiO_2 hierarchical microspheres consisting of truncated nanothorns and their structurally enhanced gas sensing performance [J]. J Alloy Compd 2017 ,694: 292-299.

The Hydrothermal Preparation and Gas Sensing Properties of Anatase TiO_2 Microspheres with Exposed High-Energy (001) Crystal Facets

LIANG Yan¹ ,ZHOU Qinghua¹ ,LIU Wenhua¹ ,HU Wei¹ ,WANG Tao¹ ,YANG Yong^{2*}

(1. Department of Scientific Education ,Jiangxi University of Technology ,Nanchang Jiangxi 330098 ,China;

2. Jiangxi Key Laboratory of Nanomaterials and Sensors ,School of Physics Communication and Electronics , Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 330022 ,China)

Abstract: TiO_2 microspheres composed of anatase single crystal with exposed high-energy (001) crystal facets are fabricated by a one-pot hydrothermal method. The micro-morphology of the TiO_2 microspheres can be tuned by the pH value of reaction system. The growth mechanism of the TiO_2 microspheres is analyzed , The results show that moderate concentration of hydrofluoric acid is very important for the stability of high energy (001) crystal surface. Further studies indicate that the TiO_2 microspheres show excellent gas sensing performance towards acetone ,due to the exposing of high-energy (001) crystal facets and unique hierarchical morphology.

Key words: TiO_2 microspheres; high-energy (001) crystal facets; gas sensing performance

(责任编辑: 冉小晓)