

新型二维 TiSe₂ 纳米片的可控合成及其生长机理

焦思怡, 葛万银, 殷立雄, 徐美美, 常哲, 张荔

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 西安 710021)

摘要: 溶液法是一种反应温和、易控制且常用的合成方法。目前已报道的溶液法制备 TiSe₂ 时通常采用三辛基膦 (TOP) 为溶剂, 但这种试剂有毒, 对人体和环境都有潜在的危害。本研究通过简单的、无 TOP 的溶液法成功地制备了单分散的六边形 TiSe₂ 纳米片, 并通过调整反应时间研究 TiSe₂ 纳米片的形貌演变规律。利用 XRD、SEM、EDS 和紫外-可见漫反射对其物相、形貌、元素以及光学性能进行了系统的表征; 根据 SEM 结果对其生长过程及形貌演变规律进行了研究, 并提出一种螺旋状逐层生长的机理; 分析考察了 TiSe₂ 纳米片对罗丹明 B(RhB) 的光催化活性, 发现其具有高于 P25 的降解能力, 这表明 TiSe₂ 纳米片作为光催化材料具有广阔的应用前景。

关键词: TiSe₂ 纳米片; 微观结构; 生长机理; 光催化性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Controllable Synthesis and Growth Mechanism of Two-dimensional TiSe₂ Nanosheets

JIAO Si-Yi, GE Wan-Yin, YIN Li-Xiong, XU Mei-Mei, CHANG Zhe, ZHANG Li

(Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Solution method is a mild, controllable and commonly used synthetic method. However, the reported solution methods for the preparation of TiSe₂ nanosheets usually use trioctylphosphine (TOP) as solvent. TOP is poisonous and potentially harmful to the human body as well as the environment. In this paper, hexagonal TiSe₂ nanosheets were synthesized by simple solution method without TOP. The shape evolution of TiSe₂ nanosheets was investigated by adjusting the reaction time. The crystal phase, morphology, elements, and the optical property of TiSe₂ nanosheets were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and UV-Vis spectroscopy, respectively. The spiral growth steps can be clearly observed in SEM images. A spiral layer by layer growth mechanism was proposed based on the morphology evolution of TiSe₂ nanosheets. The photocatalytic activity of TiSe₂ nanosheets was evaluated by the degradation of RhB under sun light irradiation. Compared with the commercial P25, the as-prepared TiSe₂ nanosheets exhibit a superior photocatalytic activity, which indicates that TiSe₂ nanosheets are promising candidate as photocatalytic material for environmental protection.

Key words: TiSe₂ nanosheets; microstructure; growth mechanism; photocatalytic property

2004年 Novoselov 等^[1]成功地将石墨烯从其块体材料石墨中剥离出来之后, 原子厚度的二维材料

受到了全世界的广泛关注, 自此拉开了超薄二维层状材料研究的序幕。当二维层状材料的厚度减小到

收稿日期: 2018-12-03; 收到修改稿日期: 2019-01-08

基金项目: 陕西科技大学科研启动基金(2016XSGG03)

Research Initiation Funds from Shaanxi University of Science and Technology (2016XSGG03)

作者简介: 焦思怡(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: 354146443@qq.com

通讯作者: 葛万银, 教授. E-mail: gewanyin@sust.edu.cn

纳米尺度, 甚至是原子层厚度的时候, 二维层状材料在物理、化学、机械以及光学等领域会表现出独特的性质。

类石墨烯结构的二维层状材料主要包括氮化硼^[2-3]、过渡金属氧化物^[4]、过渡族金属硫(硒)化物(MoS₂^[5]、WS₂^[6]、TiS₂^[7]、NbSe₂^[8])等。TiSe₂ 也是一种典型的二维层状化合物, 具有三明治层状结构。从微观结构而言, Ti-Se 原子在层内以较强的共价键结合, TiSe₂ 层间则依靠较弱的范德华力相结合^[9]。目前, 通过改变纳米材料的微观形貌对材料性能进行调节是纳米领域的一个研究方向。控制纳米材料的形貌及尺寸可以有效地调节纳米材料的能带结构和光电性能^[10]。比如, 块体 MoS₂ 化合物属于间接带隙半导体, 当其厚度减少到一个原子层时, 就变成了直接半导体^[11]。此外, 不同形貌 TiO₂ 的降解活性也有所差异^[12]。由此可见, 纳米材料的形貌以及尺寸对其性能具有重要的影响。

TiSe₂ 的制备方法主要包括液相法^[13]、化学气相沉积^[14]和固态微波杂化^[15]。目前对 TiSe₂ 的性能研究主要集中在电池^[16]、电荷密度波^[17]以及离子插层行为^[18]等方面, 还未见对其光催化性能研究的报道。然而, 日益严重的环境污染是目前亟待解决的问题, 半导体光催化技术是解决环境污染最有效的技术之一^[19]。在光催化领域中, 商用的 TiO₂ 纳米粉体(特别是德国生产的 P25)是一种较好的光催化剂, 但是其光响应范围集中在紫外区, 而紫外区域在太阳光谱中只占一小部分, 因而不能充分利用太阳光^[20]。另外, 对于商用 P25 而言, 它是一种平均粒径为 50 nm 左右的球型颗粒, 其表面存在的缺陷容易产生光生载流子的复合中心, 进而降低光催化效率^[21]。为了降低纳米材料光生载流子的复合几率, 保证反应位点的活性, 制备结晶性高且分散性好的纳米材料是一个研究策略。此外, 材料的形貌对于光催化剂的性能也具有特别重要的影响。二维层状纳米材料在厚度方向的超薄性为光催化过程提供大的反应位点, 在二维层的内面提供自由的光生载流子(电子或者空穴)通道, 减少了电子-空穴对的复合。就材料制备而言, 溶液法是一种提高单分散性的有效方法。目前有少量关于溶液法制备 TiSe₂ 纳米片的报道^[13]。但是, 合成过程中通常采用三辛基膦(TOP)为溶剂, 这种试剂有毒, 对人体有害, 并且对环境也有污染, 因此, 寻找一种新的、避免使用 TOP 的制备方法是非常有必要的。

综上, 尽管对 TiSe₂ 的研究应用已开展许多工作, 但在制备、生长机理与光催化方面仍需进一步完善。本工作通过溶液法合成了单分散性良好的

TiSe₂ 纳米片, 研究 TiSe₂ 纳米片的生长演变规律, 提出一种螺旋状逐层生长机理。通过在可见光照射下对 RhB 进行降解, 探讨 TiSe₂ 样品在光催化应用方面的潜力。

1 实验方法

1.1 实验试剂

实验所用硒粒(1~6 mm), 油胺, 十八烯, 乙醇(AR), 罗丹明 B 试剂均购自上海麦克林生化科技有限公司, 环己烷(AR)试剂购买于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 TiSe₂ 纳米片的制备

在 50 mL 二口瓶中, 注入 5 mL 油胺与 7 mL 十八烯, 加入 593 mg 硒粉与 0.55 mL 的 TiCl₄, 在 240 °C 氮气保护下保温一定时间(10、50、90 min), 随后停止加热, 反应体系冷却到室温。用乙醇与环己烷进行清洗, 经过离心(4000~10000 r/min), 实现固液分离, 将上清液倒掉后, 在干燥箱中进行干燥(60~80 °C, 20~50 min), 获得黑褐色的样品, 即为目标产物。根据生长时间的不同, 产物分别记为 TiSe₂-10 min, TiSe₂-50 min, TiSe₂-90 min。

1.3 表征

采用 X 射线粉末衍射仪(丹东浩元 XRD, DX-2700BH 型, $\lambda_{K\alpha}=0.15406$ nm, 电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$)对样品进行物相与结构分析; 采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)对样品进行形貌分析; 使用紫外-可见分光光度计测量 RhB 溶液吸收谱。

1.4 光催化性能表征

量取 30 mL RhB 溶液(浓度: 10 mg/L)置于石英试管中, 加入 30 mg TiSe₂ 粉体, 在黑暗中磁力搅拌 30 min, 达到吸附-脱附平衡。暗反应结束后, 以 500 W 氙灯为光源(光谱范围: 200~800 nm)进行光反应, 每隔 5 min 关闭反应器, 吸取石英试管的液体进行离心。取离心后的上层清液, 用紫外-可见分光光度计测量 RhB 溶液的吸收谱, 表征染料的光降解程度。

2 结果与讨论

2.1 样品物相分析

图 1 是 240 °C 下不同生长时间所得的 TiSe₂-10 min, TiSe₂-50 min, TiSe₂-90 min 的 XRD 图谱。通过与 TiSe₂ 的 PDF 标准卡片(00-030-1383)进行对比, 主要的衍射峰分别位于 $2\theta=14.74^\circ$ 、 29.72° 、 32.78° 、

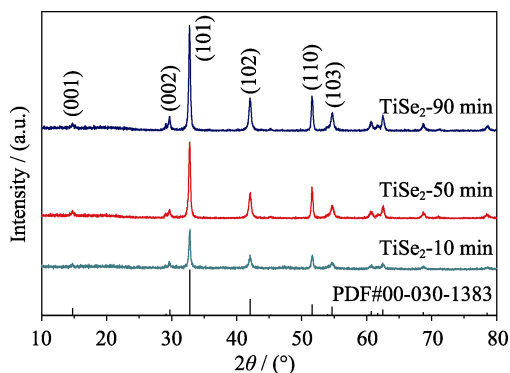


图 1 不同生长时间所得 TiSe_2 纳米片的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of TiSe_2 nanosheets grown at different reaction time

42.08°、51.60°和 54.70°，分别与 TiSe_2 的 (001)、(002)、(101)、(102)、(110)和(103)晶面对应，说明获得的 TiSe_2 纳米片是纯相，其中(101)晶面衍射峰最强。由图 1 还可看到，随着生长时间的延长，衍射峰逐渐变强，说明 TiSe_2 结晶性随着生长时间的延长而变好。

2.2 样品形貌分析

图 2 给出了不同生长时间所得的 TiSe_2 -10 min, TiSe_2 -50 min, TiSe_2 -90 min 的形貌照片以及 TiSe_2 -90 min 的元素分析。图 2(a)是所制得的 TiSe_2 粉体的光学照片。图 2(b)为 TiSe_2 -10 min 的 SEM 照片，由于生长时间较短，反应不充分， TiSe_2 的尺寸较小，呈直径 50~80 nm 的不规则片状颗粒团聚在一起，轮廓不明显。图 2(c)为 TiSe_2 -50 min 的形貌照片，可以发现其表面明显的螺旋状生长台阶，少部分初具

六边形的轮廓，主要为圆片状，直径约为 0.5~1.5 μm ，厚度为 20~30 nm，图 2(d)为生长 90 min 所得的 TiSe_2 -90 min SEM 照片， TiSe_2 表面有少量螺旋状生长台阶， TiSe_2 的六边形棱角分明，尺寸均匀，厚度约为 30~40 nm。图 2(e)为 TiSe_2 -90 min 的形貌照片，图 2(f, g)为其对应的 EDS 元素分析图，Ti 和 Se 分别用绿色和蓝色表示，可以看到 Ti 元素和 Se 元素分布均匀，结合较好。根据图 2 可发现， TiSe_2 纳米片的形貌随生长时间的延长而发生变化，当生长时间 20 min 延长到 90 min， TiSe_2 从不规则小颗粒片状逐渐生长为圆片状，然后初步出现棱角，最终形成明显的六边形形貌，并且在直径和厚度方面也随反应时间的延长而增加，同时，不同反应条件所得的 TiSe_2 SEM 照片中均出现了明显的螺旋状生长台阶，因此，本文提出了螺旋状逐层生长机制。

2.3 TiSe_2 纳米片形成过程分析

TiSe_2 纳米片是在 50 mL 二口烧瓶中反应生成的，本研究以油胺与十八烯为溶剂，硒粉直接与注入的四氯化钛中的钛离子反应，避免了对人体和环境有害的 TOP 试剂的使用。结合物相与形貌分析，通过改变保温时间，对 TiSe_2 纳米片在不同时间点的生长状况，进行分析与总结，如图 3 所示。在反应过程中，硒与钛离子通过共价键结合，形成 Ti-Se 团簇。Ti-Se 团簇通过 Ti-Se-Ti 共价键结合而形成 TiSe_2 晶核。由于 Ti-Se-Ti 共价键结合较强， TiSe_2 晶核的生长沿着 Ti-Se-Ti 面内(ab 面)进行。 TiSe_2 层与层之间则依靠范德华力连接，键合较弱，故 TiSe_2 晶体的生长属于一种异向生长。在反应初始阶段，首先是

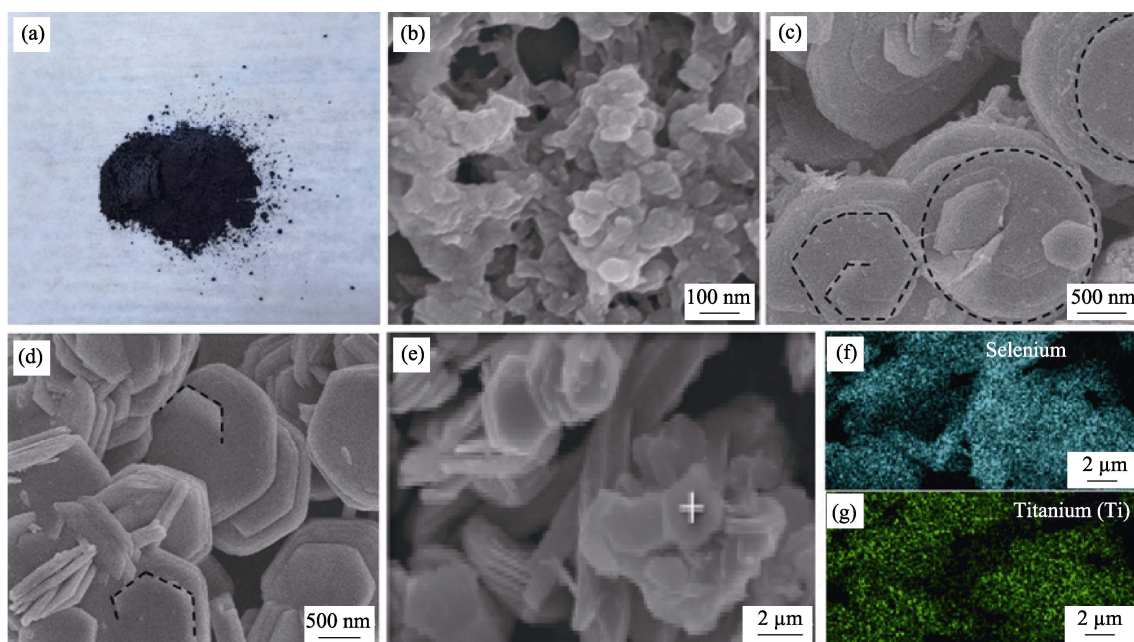
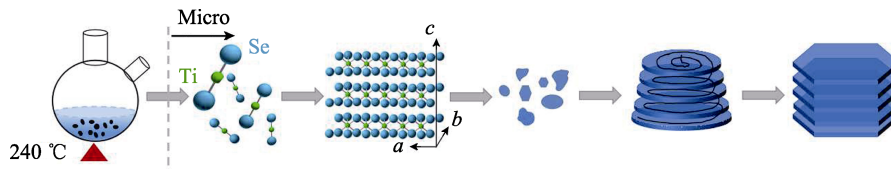


图 2 TiSe_2 粉体光学照片(a)，在 240 $^{\circ}\text{C}$ 不同生长时间所得的 TiSe_2 纳米片的形貌照片(b~d)，以及 TiSe_2 -90 min 的元素分析(e~g)
Fig. 2 Photograph of TiSe_2 powder (a); SEM images of TiSe_2 -10 min (b), TiSe_2 -50 min (c), TiSe_2 -90 min (d) and EDS mapping of TiSe_2 -90 min (e-g)

图 3 TiSe₂ 纳米片生长过程示意图Fig. 3 Formation schematic illustration of TiSe₂ nanosheets

形成无规则的片状颗粒, 由于晶核沿 ab 面呈片状横向生长, TiSe₂ 从不规则片状颗粒逐渐生长成为圆片状, 同时沿 c 轴方向呈螺旋状逐层生长, 可在图 2(c~d) 中看到明显的生长台阶, 进一步证实了所提出的螺旋状逐层生长机制。随着生长时间的延长, 形成具有一定厚度、轮廓明显的六边形层片结构。TiSe₂ 的生长过程与赵兰玲等^[22]研究的氧化锌生长过程类似。在研究过程中, 赵兰玲等^[22]根据形貌图明确提出了二维螺旋生长机制, 而陈宁等^[23]在研究片状氧化铝时也发现了螺旋状台阶。

2.4 TiSe₂ 纳米片光催化性能

在氙灯照射下, 以 TiSe₂ 纳米片为催化剂降解 RhB, 图 4(a) 是 TiSe₂-10 min 为催化剂时不同光照时间下的吸收光谱。第一次吸光度光谱的记录时间为 0 min, 即光照前, 其峰值最大, 随后每隔 5 min 记录一次。测试结果表明在实验过程中, 吸光度值随光照时间的增长而减小, 光照 30 min 后, 吸光度趋于 0,

且最大吸收峰始终保持在 552 nm。图 4(b) 显示了在不同催化剂作用下, RhB 溶液浓度随光照时间的变化, 以 (C_t/C_0) 对光照时间作图, C_t 表示在光反应时不同时刻 (t) RhB 的浓度, C_0 表示初始 RhB 的浓度。从图中看出, 在催化剂(P25 或 TiSe₂-10 min)作用下, 随着光照时间的延长, RhB 浓度逐渐减小, 即 RhB 不断被降解。而无催化剂时, 光照 30 min 后, RhB 自身几乎无降解, 即 RhB 自身的降解可以忽略不计。以 P25 为催化剂时, 在光照 30 min 后, RhB 降解了约 63%, 当以所合成的 TiSe₂ 纳米片为催化剂时, 在 30 min 后降解了 87%, 说明 TiSe₂ 纳米片的催化性能优于 P25, 具有良好的催化前景。图 4(c) 是以 $\ln(C_0/C_t)$ 对光照时间作图, 所得数据线性较好, 说明该光催化反应符合一级动力学公式。图 4(d) 为反应前后 RhB 颜色变化示意图, 更加直观地说明在 30 min 光照后, RhB 几乎被完全降解。

图(5)为光催化降解机理示意图, 在太阳光照射

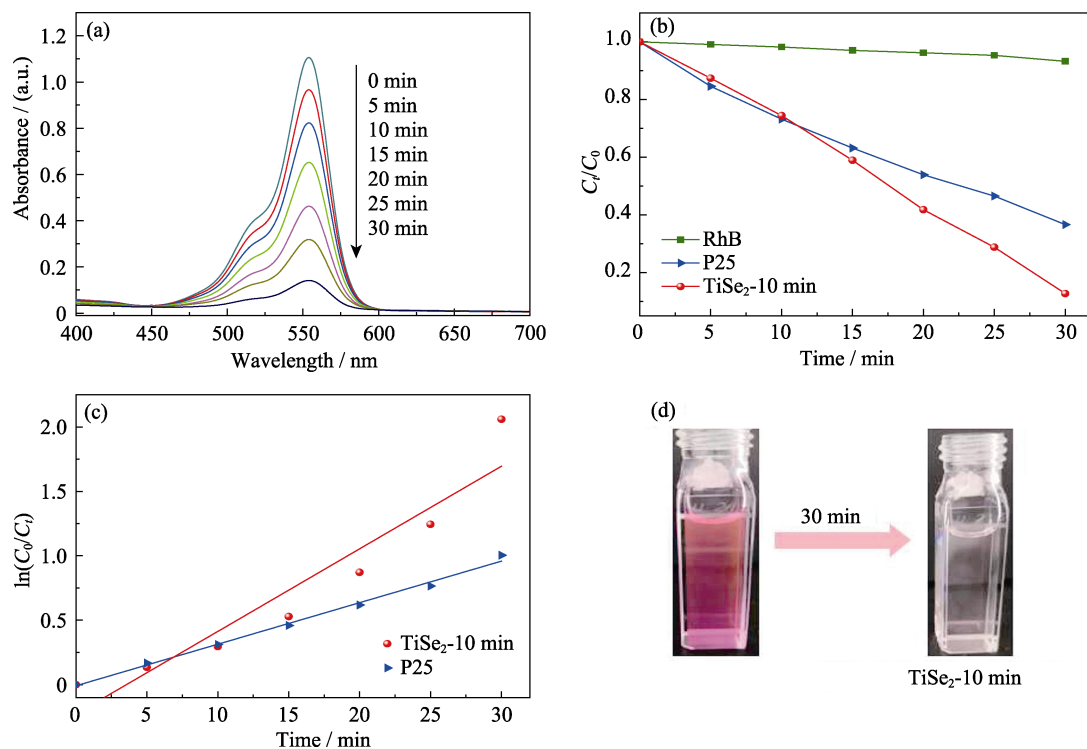


图 4 光照不同时间后 RhB 溶液的吸收光谱(a), RhB 溶液浓度随光照时间的变化(b), 降解动力学曲线(c), 光照前后溶液颜色变化(d)

Fig. 4 (a) Absorption spectra of RhB after exposure in the presence of TiSe₂-10 min nanosheets at different illumination time, (b) variation of concentration of RhB solution at different illumination time, (c) degradation kinetic curves and (d) changes in color of RhB solution after photocatalytic degradation

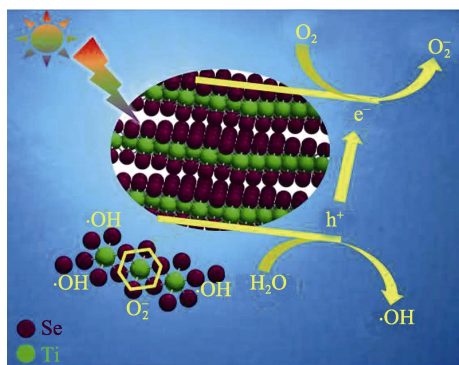


图 5 光催化降解机理示意图

Fig. 5 Photocatalytic degradation mechanism

下, 高能光子将电子从价带(VB)激发到 TiSe_2 光催化剂的导带(CB)上, 产生空穴-电子对, 通过与水和氧气反应产生羟基和过氧根离子, 利用其氧化性对 RhB 进行分解。与球形 P25 相比, TiSe_2 呈二维层状, 其大的比表面积以及在厚度方向的超薄性为光催化过程提供大的反应位点, 并且在二维层的面内提供自由的光生载流子(电子或者空穴)通道, 有效地减少电子-空穴对的复合, 促进光催化的进行。此外, 经吸收光谱计算, 本研究中 TiSe_2 的禁带宽度为 1.4 eV, 对比商用的 P25, TiSe_2 较窄的禁带宽度更有益于对太阳光的吸收, 可以更好地对 RhB 染料进行降解。

3 结论

利用无 TOP, 操作简单的溶液法合成了形貌尺寸可控的 TiSe_2 纳米片, 通过观察其形貌尺寸分析 TiSe_2 纳米片的生长过程, 提出了螺旋状逐层生长机制, 并对其光催化性能进行了探索, 与商业 P25 相比, TiSe_2 纳米片具有明显优于 P25 的降解能力, 在光催化领域有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306(5696)**: 666–669.
- [2] ZHOU C Y, LAI C, ZHANG C, *et al.* Semiconductor/boron nitride composites: synthesis, properties, and photocatalysis applications. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, **238**: 6–18.
- [3] YANG YA-PING, LI BIN, ZHANG CHANG-RUI, *et al.* The morphology, synthesis, properties, and applications of graphene-like two-dimensional h-BN nanomaterials. *Materials Review*, 2016, **30(11)**: 143–148.
- [4] YANG J, GAO M Z, JIANG S B, *et al.* Hysteretic phase transformation of two-dimensional TiO_2 . *Materials Letters*, 2018, **232**: 171–174.
- [5] SHI S G, HU R, WU E, *et al.* Highly-sensitive gas sensor based on

two-dimensional material field effect transistor. *Nanotechnology*, 2018, **29(43)**: 7–19.

- [6] XIA D, GONG F, PEI X, *et al.* Molybdenum and tungsten disulfides-based nanocomposite films for energy storage and conversion: a review. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **348**: 908–928.
- [7] TAN C L, LAI Z C, ZHANG H, *et al.* Ultrathin two-dimensional multinary layered metal chalcogenide nanomaterials. *Advanced Materials*, 2017, **29(37)**: 1701392.
- [8] LI J M. Mass production of graphene-like single-crystalline NbSe_2 (004) nanosheets via intercalant-assisted thermal cleavage. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 2010, **99(1)**: 229–235.
- [9] KUZNETSOV M V, OGORODNIKOV I I, VOROKH A S, *et al.* Characterization of 1T- TiSe_2 surface by means of STM and XPD experiments and model calculations. *Surface Science*, 2012, **606(23/24)**: 1760–1770.
- [10] CHENG CHAO, WANG ZHI-YU. Synthesis and crystal growth mechanism of titanium dioxide nanorods. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(1)**: 45–48.
- [11] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, *et al.* Single-layer MoS_2 transistors. *Nature Nanotechnology*, 2011, **6(3)**: 147–150.
- [12] LIU M, PIAO L, ZHAO L, *et al.* Anatase TiO_2 single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis. *Chemical Communications*, 2010, **46(10)**: 1664–1666.
- [13] YANG J, ZHANG Y F, ZHANG Y Z, *et al.* S-doped TiSe_2 nanoplates/ Fe_3O_4 nanoparticles heterostructure. *Small*, 2017, **13(42)**: 1702181.
- [14] WANG J, ZHENG H, XU G, *et al.* Controlled synthesis of two-dimensional 1T- TiSe_2 with charge density wave transition by chemical vapor transport. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138(50)**: 16216–16219.
- [15] RAN GUANG-XU, SHEN BING, LE SONG. Energy efficient preparation of TiSe_2 by solid-state hybrid microwave method. *Journal of Synthetic Crystals*, 2013, **42(10)**: 2204–2206.
- [16] ZHANG D, ZHAO G, LI P, *et al.* Readily exfoliated TiSe_2 nanosheets for high-performance sodium storage. *Chemistry-A European Journal*, 2018, **24(5)**: 1193–1197.
- [17] NADER A, LEBLANC A. Resistivity anisotropy and charge density wave in 1 T - TiSe_2 . *Indian Journal of Physics*, 2013, **87(4)**: 363–366.
- [18] SHKVARIN A S, YARMOSHENKO Y M, MERENTSOV A I, *et al.* Guest-host chemical bonding and possibility of ordering of intercalated metals in transition-metal dichalcogenides. *Inorganic Chemistry*, 2018, **57(9)**: 5544–5553.
- [19] XIANG Q, CHENG B, YU J, *et al.* Graphene-based photocatalysts for solar-fuel generation. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, **54(39)**: 11350–11366.
- [20] ZHOU J, TAKEUCHI M, RAY A K, *et al.* Enhancement of photocatalytic activity of P25 TiO_2 by vanadium-ion implantation under visible light irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **311(2)**: 497–501.
- [21] DEIANA C, FOIS E, COLUCCIA S, *et al.* Surface structure of TiO_2 P25 nanoparticles: infrared study of hydroxy groups on coordinative defect sites. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114(49)**: 21531–21538.
- [22] ZHAO LAN-LING, WANG JI-YANG, LI JING, *et al.* Crystal form, surface morphology and photoluminescence properties of ZnO crystals grown in molten hydrous alkali solutions. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012, **40(12)**: 1773–1778.
- [23] CHEN NING, ZENG XU-MING, GAO GUANG-NAN. Synthesis of flaky alumina by organic gel-molten salt technique. *Fine Chemicals*, 2017, **34(6)**: 619–624, 632.