Vol. 19, No. 4 Apr.,2003

# Nation 薄膜中单分散 TiO<sub>2</sub> 纳米晶体的合成

刘 平<sup>1</sup> SUN Ya-Ping<sup>2</sup> 付贤智<sup>\*,1</sup> 王绪绪<sup>1</sup> 李旦振<sup>1</sup> (<sup>1</sup>福州大学光催化研究所,福州 350002) (<sup>2</sup> Clemson 大学化学系, S. C. USA 29634)

采用全氟化离子聚合物薄膜(钠型 Nafion 薄膜)作模板合成了平均直径为4.0nm 的 TiO2 晶体粒子。利用高分辨电子显微 镜(HRTEM)、X-射线衍射仪(XRD)和紫外 - 可见光谱仪(UV-VIS),对 Nafion 中 TiO2 的含量、粒子大小分布、相变条件、纳米晶 体微观型貌及其结构、Nafion 薄膜结构和 TiO2 粒子形成机理等进行了研究。研究结果表明, Nafion 中 Ti<sup>4\*</sup>含量不仅与起始原料 有关,还与起始物浓度有关。TiO2 在 Nafion 中的形成速度主要受控于水在膜中的扩散速度,而 TiO2 晶体粒子的大小与分布则取 决于 Nafion 的孔径,与起始原料种类以及晶化条件无关。文中还探索了无定型 TiO2 转变成单分散晶体的各种途径,详细讨论了 TiO2 晶体粒子合成的影响因素。

关键词:	薄膜	二氧化钛	纳米	晶体	合成
分类号:	0614, 41	+1			

近年来, TiO<sub>2</sub>由于其实际和潜在的用途受到人 们的格外关注, 已在太阳能利用、环境污染治理、 光学材料和敏感材料制造等方面获得了广泛应 用<sup>[1-8]</sup>。上述应用通常要求 TiO<sub>2</sub>处于纳米尺度和特 定晶型,以便拥有高比表面、高催化活性和优良微观 结构。迄今为止,多种方法已成功地应用于合成 TiO<sub>2</sub> 微小粒子,如气体凝聚、溶胶 - 凝胶、微乳胶液、水热 合成、模板合成和声化学合成等等<sup>[9-18]</sup>。但是,利用 这些方法得到的大多数是无定型 TiO<sub>2</sub>粒子,虽然经 过进一步高温热处理可能使其转化成特定晶型的晶 体,但热处理通常会引起小粒子聚集或长大成大粒 子,导致材料的光催化活性和其它相关性能大大降 低。

全氟化离子聚合物薄膜,如氢型或钠型 Nafion 薄膜作为模板制备微小粒子近来受到人们的青睐, 利用 Nafion 薄膜已合成了包括 PbS、CdS、Ag2S、 Fe2O3、Fe3O4 和 TiO2 等在内的许多微小粒子<sup>[19-28]</sup>。 尽管用这种方法得到的粒子大小彼此相差甚远,但 粒子大多处于高度分散的状态,相互不再发生聚合 或长大,这为负载型高比表面光催化剂提供了一条 有效的合成途径。这种方法不仅可用于高活性和小 维数粒子的制备,重要的是可以把嵌在 Nafion 膜中 的粒子作为示踪物质,通过 XRD 和 TEM 等手段研 究膜的微观结构。通过 Nafion 薄膜法合成的 TiO<sub>2</sub> 纳 米晶体,作为光催化剂具有透明度高(200~700 nm)、透气性好和易与反应物分离等优点。目前,关 于 Nafion 薄膜模板合成法的研究报道还不多,人们 对 Nafion 中粒子形成的机理,影响粒子大小和相变 的因素尚未搞清楚。

本文报道了钠型 Nafion 薄膜中单分散纳米 TiO<sub>2</sub> 晶体粒子的制备方法,详细讨论了起始原料、反应条 件和晶化环境对纳米 TiO<sub>2</sub> 粒子形成的影响,利用 XRD、UV-VIS 谱和 HRTEM 对所得到的 TiO<sub>2</sub> 晶体粒 子进行了系统表征。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

厚 0.18mm、1100 当量的钠型 Nation 117 薄膜 由杜邦公司提供。Nation 薄膜在使用前按以下程序 洗至无色透明: 裁剪成适当大小的矩形薄膜在 60℃

收稿日期:2002-11-20。收修改稿日期:2002-12-23。

国家自然科学基金资助项目(No. 20133010, 200073007), 福建省自然科学基金资助项目(No. D0020003), 教育部资助项目(No. 01059). 福建省教育厅资助项目(No. JA01002)。

<sup>\*</sup>通讯联系人。E-mail: xzfu@ fzu. edu. cn

第一作者:刘 平,男,45岁,教授;研究方向:无机材料。

· 351 ·

的浓硝酸中浸泡搅拌 24h, 沥掉硝酸, 先后换成 60%、40%和 20%的硝酸水溶液分别加热搅拌 1h, 用去离子水反复加热清洗至 pH 为 7。清洗过的薄膜 利用光谱仪抽样检验,取 200nm 到 800nm 范围的吸 收率全部接近零的干净薄膜保持在去离子水中备 用。

异丙醇钛 (Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>) 和丁醇钛 (Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>) 为美国 Aldrich 公司产品。考虑到光谱测试的需要, 诸如异丙醇 (HOC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) 等各种有机溶剂均使用光谱 纯试剂, 未经再提纯。实验中使用的去离子水通过 Labconco WaterPros 纯净水系统净化得到。

#### 1.2 样品制备

将异丙醇钛或丁醇钛按设计的浓度稀释在异丙 醇中形成系列浸泡液,并尽快密封。为了防止钛醇 盐水解,以上操作均在干燥氮气中进行。将所用干 净薄膜置于真空干燥箱中(60℃,33kPa)干燥 30min 后,浸入上述浸泡液(据实验要求时间 5min 到 1d, 温度从室温到 80℃)。浸泡后迅速取出用异丙醇清 洗三次以去除薄膜表面的浸泡液,再用丙酮清洗若 干次直至确信薄膜表面无异丙醇钛或异丙醇残留。 薄膜中钛醇盐的水解以不同方式进行,例如在氮气 中加热、浸泡在去离子水中、留在空气中、紫外线照 射或去离子水中加热等。

#### 1.3 测试与表征

吸收光谱测定采用 Shimadzu UV-3100 型紫外-可见 - 近红外光谱仪, 样品用两片石英玻璃夹牢后 置于光谱仪专用样品架上。XRD 图谱从 Scintag XDS-2000 型X 射线粉末衍射仪得到, 晶粒大小估计 利用 Schrerrer 公式通过衍射峰半峰宽计算。HRTEM 样品制备采用超薄切片机 (Ultracut E 型, 切割速率 3.0mm · s<sup>-1</sup>) 切成约 80nm 厚的横截面电镜透射试 样, 切割前先将样品固化于专用树脂中。HRTEM 图 象是从 Hitachi HF-2000 或 FEG-AEM 型 (加速电压 200kV, 点分辨率 0.1nm)的 TEM 获得。紫外照射使 用 1000W Xe 灯(25V, 40A)。

## 2 结果与讨论

2.1 浸泡液浓度对 Nafion 中 Ti(OC<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 量的影响

如图 1 所示,干净 Nafion 在全波段范围的吸收 都非常小,吸收边小于 200nm, 而纯 Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 的吸 收边在 360nm 附近。室温下在不同浓度 Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 溶液中浸泡 48h 的 Nafion 薄膜的吸收边都处于 200 与 360nm 之间, 这表明 Ti  $(OC_3H_7)_4$  进入 Nafion 引起 吸收边红移, Ti  $(OC_3H_7)_4$  量越大, 其吸收边越靠近 360nm。为了直观地表示 Nafion 中 Ti  $(OC_3H_7)_4$  量随 浸泡液浓度的变化, 特将 320nm 处各浓度对应的薄 膜吸收强度绘制成图 1 所示虚线。当浸泡液摩尔浓 度小于 0. 1mol·L<sup>-1</sup>时, Nafion 中 Ti  $(OC_3H_7)_4$  量随 浸泡液浓度提高而迅速增大, 大于 0. 1mol·L<sup>-1</sup>时 Ti  $(OC_3H_7)_4$  量没有明显变化。这说明, 在实验条件下 Nafion 中 Ti  $(OC_3H_7)_4$  平衡量在浓度小于 0. 1mol· L<sup>-1</sup>时受控于浸泡液浓度, 大于 0. 1mol·L<sup>-1</sup>已趋于 饱和。



图 1 Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>的浓度对紫外吸收光谱的影响

Fig. 1 Effect of concentration of Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> on UV Absorbance Soaking for 48h. Broken line show that optical density increases with increment of the concentration of Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> at 320nm.

### 2.2 Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)₄在 Nafion 中水解和缩聚

浸泡、洗净的样品在干燥状态下是稳定的, 吸收 边在 300nm 附近, 与水接触后其吸收边红移。此过 程中 Nafion 中 Ti 含量没有变化, 引起吸收边改变 的唯一理由是水与 Nafion 中 Ti(OC₃H<sub>7</sub>)₄发生了反 应。从一组浸泡过的 Nafion 与水接触前后吸收光谱 (图 2)可以看出, 随着接触时间的延长, 吸收边持续 红移, 此时 Nafion 中发生如下反应:

水解 Ti $(OC_3H_7)_4 + 4H_2O = Ti(OH)_4 + 4C_3H_7OH$  (1) 缩聚 Ti $(OH)_4 = TiO_2 + 2H_2O$  (2)

在空气中,方程(1)与(2)的反应是极快的,通常 仅需几秒钟,但图 2 显示在 Nafion 膜中该过程却很 慢,需 16h 或更长的时间才能完成。这是因为薄膜 表面的水通过 Nafion 的小通道(channel)<sup>[29]</sup>扩散与 Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 相遇需要一定的时间,因此 Nafion 中

第 19 卷





- Fig. 2 Absorbance shift with the time of hydrolysis
   Soaking for 48h in 0. 5mol L<sup>-1</sup> concentration,
   then deposit them in different times in air
   atomsphere after washing in distilled water
- TiO2 的形成速度受控于水在 Nafion 中的扩散速度。

2.3 制备方法对 Nafion 中 TiO<sub>2</sub> 原位晶化的影响

上述方法制备 TiO<sub>2</sub> 粒子不但耗时,且不易控制 TiO<sub>2</sub> 晶体粒子含量。为了寻找原位晶化的最佳途 径,本研究还尝试用其它方式促进 TiO<sub>2</sub> 晶体粒子的 形成。图 3 是同一条件(浸泡液浓度 0.5mol·L<sup>-1</sup>,室 温,48h)制备的薄膜经几种不同方式处理后的光吸 收曲线。线 1 为不经后处理的样品,其吸收边在 320nm 附近,线 2 对应于水接触样品,其吸收边红移 至 350nm,线 1 和线 2 对应薄膜的 XRD 分析中均未 观察到 TiO<sub>2</sub> 晶体。红移较显著的线 3~5 所对应样 品,经 XRD 测定(图 4、5)证实存在纳米 TiO<sub>2</sub> 晶体。





Fig. 3 Comparison of shift among different treat-methods
1: Before treating, 2: 16h after washing in water treating, 3: Heated in N<sub>2</sub> atomsphere for 5h,
4: Irradiated by UV for 2h, 5: boiling in water for 5h.



图 4 从不同前驱物得到的相同尺寸晶体的 X-射线衍射图 Fig. 4 XRD of two precursors giving same crystal size(3.8nm) a: Precursor: Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, b: Precursor: Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>



图 5 浸泡液浓度对晶体尺寸的影响

Fig. 5 Effect of soaking solution concentration on the crystal size

a: 0. 5mol · L<sup>-1</sup>, 3. 6nm; b: 0. 3mol · L<sup>-1</sup>, 4. 0mn; c: 0. 2mol · L<sup>-1</sup>, 3. 8nm; d: 0. 1mol · L<sup>-1</sup>, 3. 7nm.

线 2 和线 3~5 样品后处理方法的本质区别在于是 否有能量注入。线 3 样品通过 200℃ 氮气中加热处 理,线 4 样品经水中紫外线照射,前者反应过程水份 太少,后者温度太低,它们红移与线 5 相比均较小, XRD 分析也表明其晶体含量较少。线 5 样品在 92℃ 水中加热 5h,其红移最为明显,XRD 证实其晶体含 量最高。因此,足够量的水和适当的温度是 TiO<sub>2</sub> 晶 体形成的必要条件,在所采用的后处理方法中,水中 加热是原位晶化的最佳途径。这种方法既保证了方 程(1)、(2)中有足够量的水,又提供了相变所需析晶 活化能相应的能量。

#### 2.4 Nafion 中 TiO2 粒子大小的影响因素

在 TiO<sub>2</sub> 晶体粒子的制备中, 粒子的大小通常受 到前驱物种类、反应物浓度和热处理温度等制备条 件的影响<sup>[9-18]</sup>, 而在 Nafion 中合成纳米粒子情况特 殊。此时粒子形成与长大均限制在 Nafion 的微小孔 笼(cavity)中<sup>[29]</sup>, 粒子形成过程所需的物质传递也仅 能通过小通道(channel)进行。虽然原始 Nafion 中的 孔笼大小都相同,但其间形成的纳米粒子却因合成 条件和粒子的理化性质差异而使得粒子大小差别甚 大<sup>[19.23.26]</sup>。因此,研究 Nafion 中粒子大小的影响因素 不仅对合成期望大小的纳米粒子非常重要,而且对 于研究 Nafion 微观结构也具有现实意义。

相同的制备条件,即 70℃、0.1mol・L<sup>-1</sup>浸泡 液中浸 3h 后在 92℃热水中搅拌 1h,Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>和 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>两种前驱物制备的 Nafion 中都观察到锐 钛矿型 TiO<sub>2</sub> 晶体 (如图 4 所示),其 XRD 图谱与 21-1272 号 JCPDS 卡有很好地吻合,利用其(100)峰 估计 TiO<sub>2</sub> 晶体大小均为 3.8nm,表明不同前驱物制 备的晶体大小相同。与此相似,不同浸泡液浓度得 到的 TiO<sub>2</sub> 晶体大小也极为相似(见图 5)。实际上,不 同晶化条件 (如 2.3 中讨论的各种方法)下得到的 TiO<sub>2</sub> 晶体大小也基本相同。本研究中得到的晶体大 小均为 4nm 左右,这与 Nafion 中孔笼大小<sup>[29]</sup>恰巧相 等。因此,在本合成条件下,TiO<sub>2</sub> 晶体大小仅取决于 Nafion 孔笼直径,而与前驱物种类、浓度以及晶化条 件无关。

#### 2.5 Nation 中 TiO2 晶体的 HRTEM 研究

为了进一步证实以上推论,利用 HRTEM 作详 细观察。图 6 展示了 Nafion 薄膜横切面的 HRTEM 图象之一,从中可以清楚看到彼此隔离的 TiO2 晶体 的晶格条纹,证明得到的晶体均为单分散形式。晶 体大小的统计分析结果 (作图 7,121 个颗粒)表明, 晶体体积含量 12.6%,晶体粒子分布狭窄,平均粒 径为 4nm。从 HRTEM 分析得到的晶体尺寸与 XRD 蜂宽计算结果,以及 Nafion 孔笼直径<sup>[29]</sup>均吻合,进



图 6 负载了 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 Nafion 薄膜的横切面 HR TEM 照片

Fig. 6 HR TEM image of a cross-sectional view of the Nafion loaded with TiO<sub>2</sub> nanoparticles



Fig. 7 Size distribution of TiO<sub>2</sub> nanoparticle

一步证明晶体大小等同于 Nafion 孔笼直径的推论。 关于 Nafion 微观结构的 HRTEM 分析结果将另文讨论。

## 3 结 论

利用 Nafion 做模板,可以获得平均直径为 4.0nm、分布狭窄的、单分散形式的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 晶 体粒子。TiO<sub>2</sub> 在 Nafion 薄膜中数量不仅与起始原 料种类有关,还与起始物浸泡液浓度有关。以 Ti(OC<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub>为例,当 Ti(OC<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub>浸泡液浓度小于 0.1mol·L<sup>-1</sup>时,Nafion 薄膜中 TiO<sub>2</sub>的数量随 Ti(OC<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub>浸泡液浓度发生变化。TiO<sub>2</sub>粒子在 Nafion 薄膜中的形成速度主要受控于水在膜中的扩 散速度。多种方法可以实现 Nafion 中 TiO<sub>2</sub>纳米粒子 的原位晶化,其中水中加热法是最佳方式。TiO<sub>2</sub>纳 米晶体粒子大小及其分布取决于 Nafion 薄膜中孔 笼直径的大小,而与起始原料种类、浸泡液浓度和晶 化条件无关。

#### 参考文献

- [1] Park N. -G., Schlichthörl G., Lagemaat J. Van de Cheong H. M., Mascarenhas A., Frank A. J. J. Phys. Chem. B, 1999, 103, 3308.
- [2] Kim Y. K., Lee K. Y., Kwon O. K., Shin D. M., Sohn B. C., Choi J. H. Synthetic Metals, 2000, 111 ~ 112, 207.
- [3] Zhang W. F., Zhang M. S., Yin Z. Phys. Stat. Sol. (a), 2000, 79, 319.
- [4] Kaneco S., Kurimoto H., Ohta K., Mizuno T., Saji A. J. Photochemistry and photobiology A, 1997, 109, 59.
- [5] Rusu C. N., Yates J. T. J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 12299.

· 354 ·

- [6] Serpone N. Res. Chem. Intermed., 1994, 20, 953.
- [7] Reiche H., Dunn W. W., Bard A. J. Phys. Chem., 1979, 83, 2248.
- [8] Lina H. M., Kenga C. H. Tung C. Y. Nanostructured Materials, 1997, 9(1 ~ 8), 747.
- [9] Siegel R. W., Ramasamy S., Hahn aaaaah., Li Z. Q., Lu T., Gronsky R. J. Mater. Res., 1988, 3, 1367.
- [10] Djekoun A., Bouzabata B., Alleg S., Greneche J. M., Otmani A. Ann. Chim. Sci. Mat., 1988, 23(4), 557.
- [11] Rickerbyb D. G., Horrillo M. C. Nanostructured Materials, 1988, 10(3), 357.
- [12]Bykov1 Y., Eremeev1 A., Egorov1 S., Ivanov V., Kotov Y., Khrustov V., Sorokin1 A. Nanostructured Materials, 1999, 12(1~4), 115.
- [13] Heimer T. A., Heilweil E. J., Bignozzi C. A., Meyer G. J.
   J. Phys. Chem. A, 2000, 104(18), 4256.
- [14] Hirai T., Sato H., Komasawa I. Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32, 3014.
- [15] Wang C. C., Ying J. Y. Chem. Mater., 1999, 11, 3113.
- [16] Wang D. Y., Caruso R. A., Caruso F. Chem. Mater., 2001, 13, 364.
- [17] Ana A. Y., Lelia A., Carla H. W. Thin. Soild Films, 1990, 185, 181.
- [18] Wang Y. Q., Chen S. G., Tang X. H., Palchik O., Zaban A., Koltypin Y., Gedanken A. J. Mater. Chem., 2001, 11, 521.
- [19] Rollins H. W., Whiteside T., Shafer G. J., Ma J. J., Tu

M. H., Liu J. T., Desmarteau D. D., Sun Y. P. J. Mater. Chem., 2000, 10, 2081.

- [20] Inoue H., Urquhart R. S., Nagamura T., Grieser F., Sakaguchi H., Furlong D. N. Colloids and Surfaces A, 1997, 126, 197.
- [21] Nagamura T., Inoue H., Grieser F., Urquhart R., Sakaguchi H., Furlong D. N. Colloids and Surfaces A, 1999, 146, 265.
- [22] Mau A. W. H., Huang C. B., Kakuta N., Bard A. J., Campion A., Fox M. A., White J. M., Webber S. E. J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6537.
- [23] R ollins H. W., Lin F., Johnson J., Ma J. J., Liu J. T., Tu M. H., Desmarteau D. D., Sun Y. P. Langmuri, 2000, 16, 8031.
- [24]Ziolo R. F., Giannelis E. P., Weinstein B. A., Horo M. P., Ganguly B. N., Mehrotra V., Russell M. W., Huffman D. R. Science, 1992, 256, 219.
- [25] Morais P. C., Azevedo R. B., Silva L. P., Rabelo D., Lima
   E. C. D. Phys. Stat. Sol., 2001, 187, 203.
- [26] Ana A. Y., Lelia A., Carla H. W. Thin Solid Films, 1990, 185, 181.
- [27] Miyoshi H., Nippa S., Uchida H., Mori H., Yoneyama H. Bull. Chem. Soc. Jan., 1990, 63, 3380.
- [28] Dabeatani R., Wang X. L., Bard A. J., Campion A., Fox M. A., Webber S. E., White J. M. J. Phys. Chem., 1986, 90, 2729.
- [29] Carla H. W. J. Membrane Sci., 1996, 120, 1.

### Preparation of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Monodispersed in Nafion Membrane

LIU Ping' SUN Ya-Ping<sup>2</sup> FU Xian-Zhi<sup>\*.1</sup> WANG Xu-Xu<sup>1</sup> LI Dan-Zhen<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

(<sup>2</sup> Department of Chemistry, Clemson University, Clemson, S. C., USA 29634)

The nanocrystalline titanium dioxide with an average particle diameter of 4. Onm was synthesized in Nafion membranes. The crystals of titanium dioxide are dispersed singly in Nafion membrane. High resolution transmission electron microscopy(HR TEM), X-ray diffraction(XRD) and Uv-vis-nir spectrophotometer were attempted to characterize the morphologies, grain size distribution, microstructure of Nafion membranes and formation mechanism of the particles. The results show that the quantity of  $Ti^{4+}$  in Nafion depends on the concentration of  $Ti(OC_3H_7)_4$  in soaking solution beside the kind of precursor. The formation rate to transform titanium isopropoxide to  $TiO_2$  is controlled by the diffuse of water to enter Nafion via the channels. The size of nanocrystalline matches with the diameter of cavities in Nafion, and is independent of the kind of precursor, the concentration of  $Ti^{4+}$  and Crystallization condition. The effects of changing the variables of the preparation condition on the formation of nanocrystalline titanium dioxide are discussed in detail.

Keywords: membrane titanium dioxide nanometer crystalline synthesize

...,