

研究简报

水热法合成掺杂铁离子的小管径 TiO_2 纳米管

宋旭春 岳林海 刘 波 韩 贵 陈卫祥 徐铸德*

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

关键词: 水热法 二氧化钛 掺杂 纳米管
分类号: O614.41+1 O611.62

碳纳米管这种一维结构的新材料的发现为物理、化学、材料科学和纳米科学开辟了全新的研究领域。近年来, 非碳无机类富勒烯(Inorganic Fullerene-like, 简称 IF) 纳米管也受到人们的广泛关注。迄今为止报道的无机类富勒烯纳米管主要有: 过渡金属硫化物(MS_2 , $M = \text{W}, \text{Mo}, \text{Nb}$)^[1-3]、 V_2O_5 ^[4]、 Al_2O_3 ^[5] 纳米管等。其中金属氧化物纳米管在催化、吸附、单电子晶体管等方面有着潜在的应用前景。 TiO_2 纳米粉体和纳米膜材料在太阳能的存储与利用、光电转换、光致变色及光催化降解大气和水中的污染物等方面具有广泛的应用。为了提高其光催化活性和对可见光的利用率, 许多研究者对其进行了掺杂研究^[6]。管径小于 10nm 的开口、中空二氧化钛纳米管有着比纳米粉体和纳米膜更大的比表面积, 还往往表现出显著的尺寸效应。掺杂少量过渡金属的小管径二氧化钛纳米管对提高光电转换效率和可见光的利用率等方面将更有着诱人的应用前景, 但这方面的研究迄今还未见报道。本文采用温和的水热法, 以粒径 30.3nm 和 41.7nm 的锐钛矿相和金红石相掺杂二氧化钛纳米粉体为前驱体合成了掺杂二氧化钛纳米管, 并发现金红石相掺杂二氧化钛纳米粉体为前驱体可以得到长约 200nm, 管径 10nm 左右的掺杂二氧化钛纳米管。

1 实验部分

将一定量的 TiCl_4 加入含有 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (按质量比: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 1\%$) 的水溶液中制成钛溶胶, 取

50mL 去离子水和 50mL 乙醇于三口瓶中, 在不断搅拌下同时缓慢滴加上述溶胶和氨水至 pH 值为 8~9。沉淀经在不同温度煅烧处理后得到掺杂锐钛矿相和金红石相二氧化钛纳米粉体, 根据 XRD 宽化法由 Scherrer 方程计算粉体中二氧化钛纳米晶的晶粒尺寸。称取 0.06g 二氧化钛粉体置于装有 25mL $10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 高压釜中, 在 180℃ 反应 24h, 取出沉淀物用去离子水洗至中性, 用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 酸化, 继续用去离子水洗至中性, 过滤后在 100℃ 下烘干, 得到掺杂二氧化钛纳米管。用透射电镜 (TEM, PHILIPS CM200) 观察其形貌, 采用 X pert MPD Philips 全自动衍射仪对产物进行晶相分析, 能谱元素分析 (EDS) 对产物进行成分分析。

2 结果与讨论

图 1 是不同晶相的掺杂二氧化钛为原料制备的二氧化钛纳米管的 TEM 照片, 从图中可以看到原料的晶相能显著的影响所得纳米管的长度。图中 (a) 和 (b) 是金红石相粉体为原料所得的纳米管, 观察表明以金红石相为原料的粉体几乎全部转化为管状结构, 这些纳米管是开口、中空管, 管的直径在 10nm 左右, 分布均匀, 长度也都大约在 200nm, 分布范围也比较窄。(a) 中插入的电子衍射图显示了纳米管状结构类似于锐钛矿相二氧化钛的多晶衍射弧, 这是管状结构所特有的衍射花样。图 1 中 (c) 和 (d) 是锐钛矿相为原料所得的纳米管, 我们可以看到这些纳米管也是开口、中空管, 管的直径也都在 10nm 左

收稿日期 2003-01-03。收修改稿日期: 2003-03-24。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20171039, 50171036), 浙江省自然科学基金资助项目 (No. 200053)。

* 通讯联系人。E-mail: chexzd@mail.hz.zj.cn

第一作者 宋旭春, 男, 30 岁, 博士研究生; 研究方向: 无机类富勒烯纳米材料。

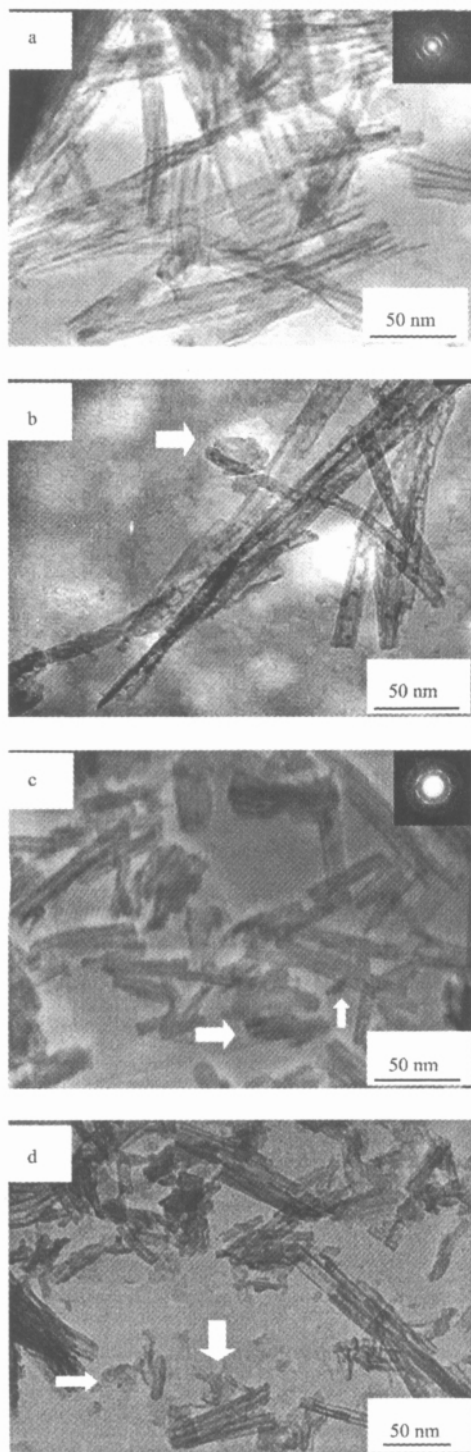


图 1 以不同晶相的掺铁二氧化钛为原料得到的纳米管的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of Fe-doped TiO_2 nanotubes derived from (a), (b) rutile; (c), (d) anatase

右, 但管的长度明显减小, 且分布不均。除了形成纳米管外, 还形成了不规则的片状二氧化钛。从(c)中插入的电子衍射图可以看到类似于锐钛矿相二氧化

钛的多晶衍射环。图 2 是以金红石相和锐钛矿相二氧化钛为原料所得纳米管的 XRD 图, 图中显示了属于锐钛矿相的 (101) 和 (200) 晶面的衍射峰较强, 其它的衍射峰均较弱, 而且以不同晶相为原料所得到的产物的晶相均为类似锐钛矿相。图 3 是以金红石相和锐钛矿相二氧化钛为原料所得纳米管的微区能

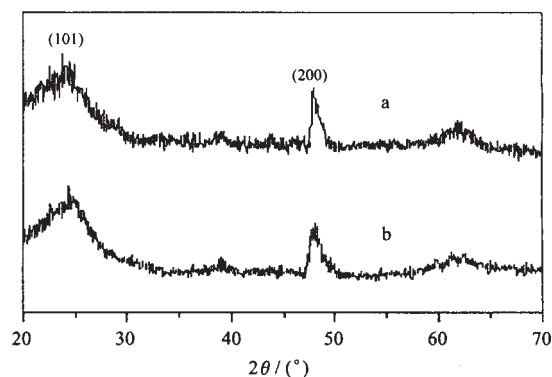


图 2 以不同晶相的掺铁二氧化钛为原料得到的纳米管的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of Fe-doped TiO_2 nanotubes derived from (a) rutile; (b) anatase

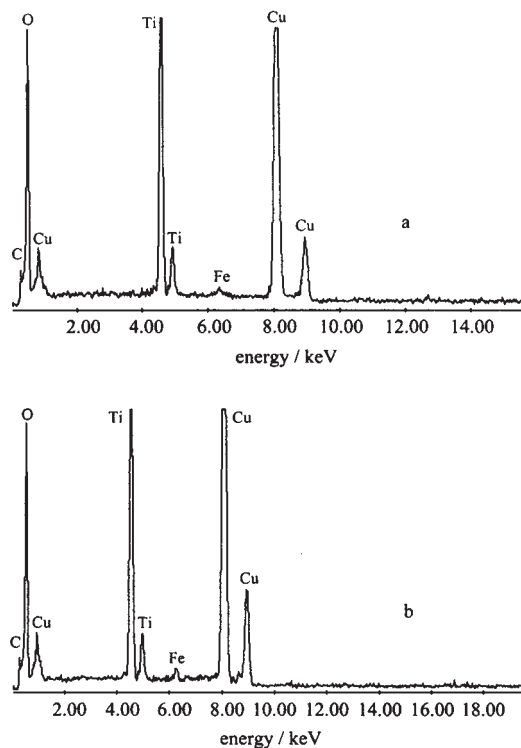


图 3 以不同晶相的掺铁二氧化钛为原料得到的纳米管的 EDS 谱图

Fig. 3 EDS patterns of Fe-doped TiO_2 nanotubes derived from (a) rutile; (b) anatase

谱元素分析 (EDS), 我们可以明显的看到 Fe 元素峰 (其中的 C 和 Cu 元素峰为碳膜和铜网所形成的), 表明二氧化钛纳米管中已经掺入了铁离子。

由上述结果可见, 我们认为掺杂铁的二氧化钛纳米管可能的形成机理是: 在高温水热条件下, 二氧化钛纳米晶与高浓度 NaOH 反应, 生成溶解性小的片状钛酸盐, 而同时在强碱作用下铁进入片状钛酸盐中可能是一个复杂的过程, 水洗过程中钠离子被交换后卷积, 形成了管状结构。二氧化钛颗粒转化为纳米管的形貌和转化率对二氧化钛晶相的依赖关系可以这样解释: 研究表明, 锐钛矿相为亚稳相, 有着较高的反应活性^[7, 8], 由于反应活性高, 其在强碱作用下反应速度快, 这样就形成了小的或不规则的片状钛酸盐, 在卷积过程中就难以形成长的纳米管或由于形状不规则不能形成纳米管; 而金红石相二氧化钛为稳定相, 反应速度较锐钛矿慢, 生成的钛酸盐是尺寸较大的规则的片状结构, 因而在卷积过程中能形成较长的纳米管, 且转化的比较完全。图 1 (b)、(c)、(d) 中的箭头所指的片状二氧化钛可以作为我们上述推测的旁证, 在以金红石相二氧化钛为原料形成的纳米管中只有极少量的小尺寸的片状结构, 而以锐钛矿相二氧化钛为原料形成的纳米管中含有较多的小尺寸的或不规则的片状二氧化钛纳米晶。若要真正揭示二氧化钛纳米管的形成机理, 必须做更加细致的研究, 我们目前正在进行这一研究。

3 结 论

用温和的水热法, 以粒径 30.3nm 和 41.7nm 的锐钛矿相和金红石相掺铁二氧化钛纳米粉体为前驱体合成了掺铁二氧化钛纳米管, 用透射电镜 (TEM)、粉末 X 射线衍射 (XRD) 和能谱元素分析 (EDS) 对产物进行了表征。发现金红石相掺铁二氧化钛纳米粉体为前驱体可以得到长约 200nm, 管径 10nm 左右的掺铁二氧化钛纳米管, 并初步分析了其形成的可能机理。

参 考 文 献

- [1] Tenne R., Margulis L., Genut M., Hodes G. *Nature*, **1992**, **360**, 444.
- [2] Margulies L., Salitra G., Tenne R., Talianker M. *Nature*, **1993**, **365**, 113.
- [3] Nath M., Rao C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**, 4841.
- [4] Brinda B. L., Charles J. P., Charles R. M. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**, 2544.
- [5] Zhang Y. J., Liu J., He R. G. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **360**, 579.
- [6] Choi W., Termin A., Hoflarm M. R. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**, 13669.
- [7] Ohno T., Sarukawa K., Matsumura M. *J. Phys. Chem.*, **2001**, **105**, 2417.
- [8] Fahmi A., Minot C., Silvi B., Causa M. *Phys. Rev.*, **1993**, **47**, 11717.

Preparation of Fe-doped TiO_2 Nanotubes with Small Diameter by Hydrothermal Method

SONG Xu-Chun YUE Lin-Hai LIU Bo HAN Gui CHEN Wei-Xiang XU Zhu-De*

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Using Fe-doped titania powders as the precursor, Fe-doped TiO_2 nanotubes with small diameter of 10nm were obtained by hydrothermal method. The doped titania powders have two different crystalline phases, anatase and rutile of which the average particle diameters are 30.3nm and 41.7nm, receptively. The products were characterized by TEM, XRD and EDS. The results showed that Fe-doped TiO_2 nanotubes of 200nm in length could be obtained from Fe-doped rutile powder, and have higher yields. The formation mechanism of long titania nanotubes was suggested in the light of the relative stability of crystalline phase.

Keywords: hydrothermal method titania doping nanotube