

介质对 Nafion 膜孔隙中限域 TiO_2 纳米晶体形成的影响

王世铭 刘平 王绪绪 李朝晖 付贤智*

(福州大学光催化研究所,福州 350002)

摘要: 本文在前期工作基础上,利用高分辨电子显微镜(HRTEM)、X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、能谱(EDAX)研究了在全氟磺酸离子交换膜(Nafion)模板中有机浸泡液溶剂种类、Nafion膜含水量对前驱体 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 在 Nafion 模板中形成单分散的 TiO_2 纳米晶体的影响;研究了 Nafion 膜断面各元素含量的面分布、线分布、 TiO_2 的含量、粒子大小、纳米晶体微观形貌及其结构。研究表明,溶剂决定了 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 在 Nafion 膜中的荷载量及相应 TiO_2 荷载量的大小;Nafion 膜含水量不同,对膜中 TiO_2 荷载量影响很大,但对 TiO_2 晶形、晶粒大小和各元素在 Nafion 膜断面中的均匀分布没有显著影响。

关键词: 介质; Nafion 薄膜; 二氧化钛; 纳米晶体; 模板合成

中图分类号: O614.41¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)03-0325-06

Effects of Media on the Formation of Nanocrystalline TiO_2 Located in Cavities of Nafion

WANG Shi-Ming LIU Ping WANG Xu-Xu Li Zhao-Hui FU Xian-Zhi*

(Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Abstract: The effects of the soaking organic solvent and water content of Nafion membrane on the formation of highly dispersed nanocrystalline TiO_2 from $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ in Nafion template were studied by High resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) and Energy dispersive X-ray analysis (EDAX) on the basis of the previous work. The line and surface distribution of each element, the size distribution and the microstructure of TiO_2 on the cross section of Nafion membrane were discussed. Results show that the quantity of $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ and TiO_2 in Nafion depends on the soaking solvent. A correlation between the water content in Nafion and the quantity of TiO_2 formed was observed. However, the morphologies and the grain size distribution of nanocrystalline TiO_2 in Nafion was not influenced by the water content in Nafion. EDAX analysis indicated that the line and surface distribution of every element content on the cross section of Nafion membrane were symmetrical.

Key words: medium; Nafion membrane; titanium dioxide; nanocrystalline; template synthesis

纳米尺度和纳米结构材料的合成是当今材料科学研究的热点,在众多的制备方法中,模板法,特别是聚合物模板法是制备单分散纳米晶粒的有效方法^[1-4]。某些孔性有机聚合物有着内表面组成和结构独特的纳米孔隙,这为无机物在其内形成孤立有序的纳米结构晶体提供了有利的条件,而且可通过变化其腔体表面组成实现对纳米晶体尺寸、形貌或取向的有效控制,因此被认为是构建低维限域纳米材料的有效方法。

Nafion 薄膜是由高体积分数的亲水性纳米腔体、三维纳米通道及全氟碳链实体所构成的一种高化学稳定性的材料。Nafion 膜腔体表面含有亲水纳米离子簇、亲油的全氟聚合物骨架,在水、醇溶液中能形成类反相胶束结构。近年来,已经利用其这些独

收稿日期:2004-08-10。收修改稿日期:2004-10-29。

国家自然科学基金资助项目(No.20373010,20473017)。

*通讯联系人。E-mail: xzfu@fzu.edu.cn

第一作者:王世铭,女,41岁,副教授,在职博士;研究方向:无机材料。

特的结构特征在室温条件合成出了多种单分散纳米粒子^[1,4,5-10]。然而,作为一种可塑性有机聚合物,Nafion 薄膜孔腔的内壁表面含有可被离子交换的基团,溶剂对膜体具有溶胀作用,欲合成晶体前驱物的种类、所选溶剂的性质和制备时的实验条件等对无机晶体粒子的形成、结构、尺寸、形貌等都会产生很大的影响,其规律尚未被系统地研究。

鉴于 TiO₂ 纳米粒子在光催化领域的广泛使用,最近我们利用 Nafion 模板在低温下合成出单分散的锐钛矿型 TiO₂ 纳米晶粒^[1,4],发现 Ti(OBu)₄ 进入 Nafion 孔腔是成功合成的前提,而在这个过程中 Ti(OBu)₄ 的溶剂和 Nafion 膜的含水量起着重要的作用。于是本文对这两个影响因素进行了详细的研究。

1 实验部分

1.1 实验原料

全氟磺酸离子交换膜 Nafion117 薄膜购自杜邦公司,交换容量为 1 100 mg·mmol⁻¹、厚度 0.178 mm。钛酸丁酯[Ti(OBu)₄](C.P.),其余试剂均为分析纯。使用过程中所有试剂未经进一步提纯。

1.2 样品制备

将 Nafion 剪裁成适当大小的矩形,在 60 ℃浓硝酸中浸泡 24 h,然后依次浸入质量分数为 60%、40%和 20%的硝酸水溶液中分别加热 1 h 后,用去离子水反复清洗至水为中性后再用去离子水浸泡 24 h 除去游离的硝酸,通过此处理将其转变为无色透明的 H-Nafion 膜。将上述 Nafion 膜置于真空干燥箱 100 ℃中 3 h 得试验用干 H-Nafion 膜;将干 Nafion 膜悬于温度恒定为 30 ℃,湿度分别为 11.8、32.8、42.2、63.0、75.6、84.0 和 90.7RH%的 LiCl、MgCl₂、K₂CO₃、NaNO₂、NaCl、KCl 和 KNO₃ 等盐饱和溶液上方平衡 48 h 得试验用湿 Nafion 膜。湿 Nafion 膜的含水量用式(1)计算:

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{膜润湿质量} - \text{膜干燥质量}}{\text{膜干燥质量}} \times 100\% \quad (1)$$

将钛酸丁酯用有机试剂配制成适当浓度的有机溶液,将试验用 Nafion 膜浸入恒定温度的上述溶液中浸泡一定时间后迅速取出,用无水乙醇清洗数次以去除薄膜表面吸附的钛酸丁酯,制得 Ti(OBu)₄/Nafion。将 Ti(OBu)₄/Nafion 膜浸泡于 90 ℃的去离子水中水解 5 h、100 ℃真空干燥 1 h 得 TiO₂/Nafion。Nafion 膜中 TiO₂ 的荷载量用式(2)计算:

$$w_{\text{TiO}_2} = \frac{\text{荷载 TiO}_2\text{膜质量} - \text{干燥膜质量}}{\text{干燥膜质量}} \times 100\% \quad (2)$$

1.3 TiO₂/Nafion 的表征

用 Cary-500 UV-Vis-Nir 测定合成样品的 UV-Vis 吸收光谱,Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)(Cu Kα)被用于确定其晶相,扫描步长 0.030°(2θ)/s,时间参数 0.5 s,扫描范围 20°~60°(2θ),TiO₂ 晶粒大小利用 Scherrer 公式由锐钛矿的(101)衍射峰的半峰宽估算。TECNAI F30 型场发射透射电镜被用于样品横截面的高分辨透射电镜(HRTEM)图象分析(加速电压 300 kV,点分辨率 0.2 nm)。用 PHILIPS LEO-1530 EDAX 扫描电镜(SEM)观察了 TiO₂/Nafion 膜截面的形貌,微区 EDAX 用于分析膜断面各元素含量的面分布和线分布。

2 结果与讨论

2.1 浸泡液溶剂对 TiO₂ 晶体形成的影响

分别选择醇类(正丁醇、异丙醇、乙醇)、乙醚、乙酸乙酯和非极性的环己烷、苯等配制了相同浓度 Ti(OBu)₄ 溶液,考察了溶剂对 Ti(OBu)₄/Nafion 形成和 Ti(OBu)₄ 在 Nafion 膜孔腔中水解并晶化成 TiO₂ 粒子的影响。经 XRD 分析(图 1)发现,以正丁醇、异

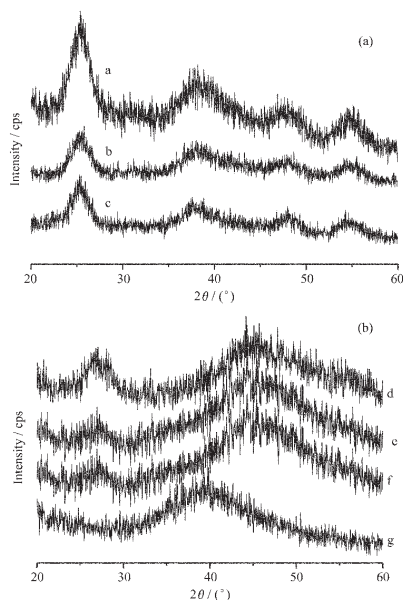


图 1 不同溶剂浸泡液中 TiO₂/Nafion 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of TiO₂/Nafion soaked in different solvents

(a) a: EtOH, b: BuOH, c: iso-PrOH; (b) d: ethyl acetate, e: diethyl ether, f: benzene, g: cyclohexane. Conditions: soaked for 2 h in 0.2 mol·L⁻¹ Ti(OBu)₄/solvent at 30 ℃; hydrolysis for 5 h at 90 ℃.

丙醇、乙醇等低碳醇类作溶剂时,得到的 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ / Nafion 膜经低温原位水解可得到晶型较完整的锐钛晶型 TiO_2 纳米颗粒;而对非醇类溶剂苯和环己烷,如图 1(b)所示,基本处于无定型状态,难以形成 TiO_2 晶粒;对乙醚和乙酸乙酯,虽然也可得到 TiO_2 晶体,但晶型不完整。这表明,溶剂对 TiO_2 晶粒形成有明显的影响。

溶剂对腔体内纳米晶体形成的影响可归结于 Nafion 膜腔体和通道表面与溶剂的相互作用。从 Nafion 膜腔体的表面组成分析,浸泡液中分子与其不存在强电荷作用力, Nafion 膜体与浸泡液分子间的范德华力、氢键作用力及膜内外浓度差的联合作用应当是 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 引入量的关键因素。在相同的前驱体 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 的浸泡液中,溶剂影响 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 在 Nafion 膜体中扩散,进而影响 TiO_2 / Nafion 的合成。低碳醇类溶剂与 Nafion 膜的磺酸基团的氢键作用使得 Nafion 膜离子簇呈现反胶束的结构,有利于物质在膜中的传质^[11-13],因此,与非醇类溶剂相比, Nafion 膜离子簇的反胶束结构使得 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 在 Nafion 膜的纳米通道和腔体中扩散速度快、传质容易,在相同时间内膜中 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 含量较多,晶化处理后可得到较好的锐钛晶型 TiO_2 纳米颗粒;而在非醇类溶剂乙醚、乙酸乙酯、苯和环己烷中, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 不容易扩散,水解后得到的 TiO_2 量较少,完整的 TiO_2 晶粒较难形成,导致其 XRD 谱图中均未观测到锐钛晶型 TiO_2 特征衍射(见图 1(b))。相应的 UV-Vis 光谱数据也进一步证实,非醇类溶剂对应膜中含有 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$,其水解样品亦呈现出 TiO_2 的 O-Ti 荷移跃迁(见图 2),仅由于膜中荷载的 TiO_2 含量较低,粒径

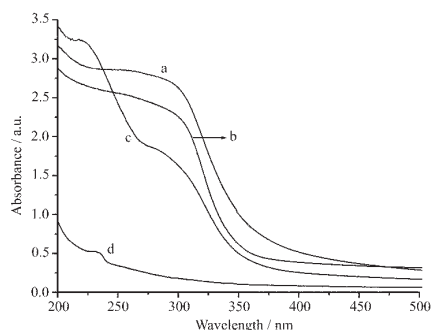


图2 不同溶剂浸泡液中 TiO_2 / Nafion 的 UV-Vis 谱图

Fig.2 UV-Vis curves of TiO_2 / Nafion soaked in different solvents

a: ethyl acetate; b: diethyl ether; c: benzene; d: cyclohexane. Conditions: soaked for 2 h in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ti}(\text{OBu})_4$ / solvent at 30°C ; hydrolysis for 5 h at 90°C .

太小,故在 XRD 谱图中未观测到锐钛晶型 TiO_2 特征衍射。

为了进一步确定 TiO_2 纳米晶体的结构特征,实验选取乙醇溶剂中制得的 TiO_2 / Nafion 膜,利用 HRTEM 作详细观察。

HRTEM 样品制备是将待测样品先包埋固定于环氧树脂中,采用超薄切片机切成约 80 nm 厚的横截面电镜透射试样,置于镀碳的铜网上,观察了样品的 HRTEM 的图象及电子衍射结果,实验结果示于图 3。从图中可以清楚看到彼此隔离的 TiO_2 单晶的晶格条纹,晶面间距 0.352 和 0.238 nm 分别对应于 TiO_2 锐钛矿的(101)、(004)晶面;在膜中单分散状态的 TiO_2 纳米晶体呈平均纵横比 1.4 的椭圆形态,平均粒径约为 4.0 nm 左右。

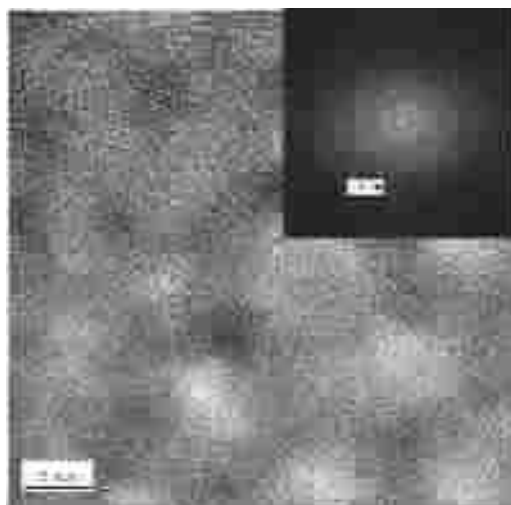


图3 负载 TiO_2 纳米粒子的 Nafion 薄膜的横切面 HRTEM 照片

Fig.3 HRTEM image for a cross-sectional view of the Nafion loaded with TiO_2 nanoparticles

2.2 Nafion 膜协同溶胀作用对 TiO_2 晶体荷载量的影响

高分子凝胶模板法制备超细微粒的突出优点在于其具有可溶胀性,凝胶模板的可溶胀性使得前驱体或反应物的填充率大大提高^[14]。Mauritz 研究小组以 Nafion 模板法制备超细 SiO_2 微粒时也发现, Nafion 膜的溶胀性与产物的荷载量有关^[15]。因此,本研究考察了醇类浸泡液对 Nafion 膜的溶胀作用及其与膜中 TiO_2 荷载量大小的关系。Nafion 膜在 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、醇类溶剂及其浸泡液中均呈现出明显的溶胀,并且 Nafion 膜在不同的试剂中溶胀情况相差很大, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 醇溶液相对应的膜中 TiO_2 荷载量亦不同(见表 1)。

表 1 不同试剂中 Nafion 膜的溶胀率^{*}

Table 1 Swollen ratio of Nafion membrane in different reagents

Solvent	EtOH	BuOH	iso-PrOH	Ti(OBu) ₄	Ti(OBu) ₄ / EtOH	Ti(OBu) ₄ / BuOH	Ti(OBu) ₄ / iso-PrOH
Swollen ratio / %	59	73	74	51	250	150	100
TiO ₂ content / %	—	—	—	2.1	40.9	15.3	13.5

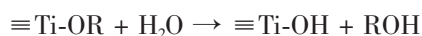
^{*} % Swollen ratio = (Swollen area - original area) / original area.

当采用无溶剂的纯 Ti(OBu)₄ 直接浸泡相同时间,膜溶胀极少、增重极少,表明膜中 Ti(OBu)₄ 含量很少。而 Ti(OBu)₄ 与醇类溶剂同时存在时 Nafion 膜溶胀严重、增重大,显示出醇类溶剂与 Ti(OBu)₄ 对 Nafion 膜存在着协同溶胀作用(见表 1),协同溶胀作用依异丙醇、正丁醇、乙醇序递增。另外,在低碳醇类溶剂中,Nafion 膜离子簇的反胶束结构^[11-13]有利于 Ti(OBu)₄ 在膜的纳米通道中快速扩散和在纳米腔体中自组装^[15,16]。因此推断,Nafion 膜溶胀越多,其 Ti(OBu)₄ 及 TiO₂ 的荷载量将越大。实验结果也证实了这一推断,相同实验条件下,不同醇类溶剂对 Ti(OBu)₄ 引入及 TiO₂ 荷载量的大小差别极大(见表 1);与协同溶胀作用递减顺序一致,Nafion 膜中 Ti(OBu)₄ 引入量在溶剂乙醇、正丁醇、异丙醇中依次下降,90 °C 水解 5 h 测得 TiO₂ 荷载量分别为 40.9、15.3、13.5%。因此,在实验条件下溶剂和 Ti(OBu)₄ 对 Nafion 膜的协同溶胀作用直接影响着膜 TiO₂ 荷载量的大小。

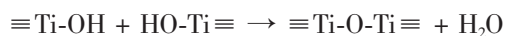
2.3 Nafion 膜含水量对膜中晶体 TiO₂ 的形成、晶粒大小的影响

四配位的有机钛酸酯类化合物中钛离子的正电性大,加之钛的配位数为 6,因此,它们的水解速率极大。有机钛酸酯的水解过程可分作两个步骤^[17]:

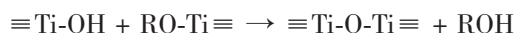
快速的水解反应:



缩聚的慢反应:



或者



上述水解反应与缩聚反应同时进行并相互制约,缩聚的慢反应是整个水解过程的“控制步骤”,而水解反应则是整个过程的“引发剂”。Mauritz 研究小组^[15]在合成 SiO₂-TiO₂/Nafion 时,采用先用水-醇混合溶液溶胀 Nafion 膜,后浸入纯有机醇盐中,真空缓慢干燥后得 SiO₂-TiO₂/Nafion,断面分析结果表明,难水解的硅酸乙酯水解后硅在膜中分布均匀,而易水解的钛酸酯水解后使钛在膜中呈现近表面多、膜中间少的分布状态。由此推断,水解的主要反应物水的含量可能影响 TiO₂/Nafion 的形成及 TiO₂ 在膜中的分布。为此,本研究详细考察了 Nafion 膜含水量对膜中晶体 TiO₂ 的形成、晶粒大小及其在膜中的分布的影响。

分别以不同含水量的 Nafion 湿膜,考察了 Nafion 膜含水量对膜中晶体 TiO₂ 的形成和晶粒大小的影响。XRD 测试结果显示,不同含水量的湿膜形成的 Ti(OBu)₄/Nafion 水解后,均得到了纳米锐钛 TiO₂ 晶体。表 2 给出了 Nafion 膜中 TiO₂ 荷载量及 TiO₂ 晶粒大小的实验结果。

表 2 Nafion 膜含水量对膜中晶体 TiO₂ 荷载量和晶粒大小的影响Table 2 Effect of H₂O content in Nafion membrane on the content and particle size of TiO₂

H ₂ O content / %	2.4	3.43	4.97	6.20	8.21	9.5	13.3	17.3
TiO ₂ content / %	35.7	36.7	34.1	44.2	43.4	45.8	46.1	55.7
Particle sizes / nm	3.8	4.0	4.0	4.2	4.3	4.2	4.3	4.1

Conditions: 30 °C, soaked for 2.5 h in 0.2mol·L⁻¹ Ti(OBu)₄ / EtOH; 90 °C, hydrolysis for 5 h.

结果显示,在实验条件下,Nafion 膜含水量不同,不仅对 TiO₂ 的晶型无影响,而且对晶粒大小亦未显示有较显著的差别。这与我们前期研究结果吻合,即 TiO₂ 晶体大小仅取决于 Nafion 模板中纳米腔体的直径^[4]。但是,表 2 也显示,Nafion 膜含水量不同,膜中 TiO₂ 纳米粒子的荷载量也随之改变,随着

湿膜的含水量不同,膜中 TiO₂ 纳米粒子的荷载量也随之改变,随着湿膜的含水量由 2.4% 增到 17.3%,膜中 TiO₂ 荷载量呈现依次增大趋势(见图 4)。这说明当湿膜浸入 Ti(OBu)₄ 乙醇溶液时,Nafion 纳米通道和腔体所含的水,在强酸性-SO₃H 基团作用下与扩散渗透进来的 Ti(OBu)₄ 并不像常规条件那样发生

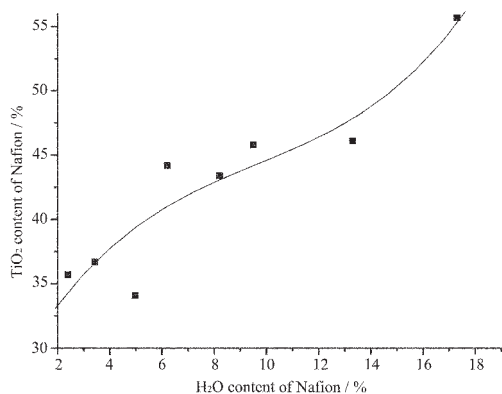


图4 Nafion 膜含水量与膜中晶体 TiO_2 的荷载量的关系

Fig.4 H_2O content of Nafion vs nanocrystalline TiO_2 content in Nafion

快速水解、缩合,从而堵塞后续 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 乙醇溶液的

扩散通道,影响膜中 TiO_2 的荷载量。至于荷载量随水含量增加的本质原因还在进一步研究中。综上所述,在本实验条件下,Nafion 纳米通道和腔体中的水并未阻碍前驱体向膜体内部扩散。

为了进一步证实上述观点,将膜样品在液氮中冷却、折断以得到用于测试沿膜厚度方向的断面,采用 EDAX 考察了含水量 13.3% 的湿膜制得 $\text{TiO}_2/\text{Nafion}$ 膜断面上各元素含量的面分布、线分布情况。图 5 给出了 $\text{TiO}_2/\text{Nafion}$ 膜中 C、O、F、S、Ti 元素含量的面分布分析结果。与 Nafion 膜中基底元素 C、F、S 相比,结果显示钛含量在分析断面的分布均匀,表明在浸泡时钛醇盐分子及水解时水分子向膜各个部位的扩散均不存在障碍,亦即在样品制备中极性钛醇盐及其水解均原位发生于 Nafion 膜的亲水腔体之中。图 6 给出了 $\text{TiO}_2/\text{Nafion}$ 膜中 Ti 元素含量

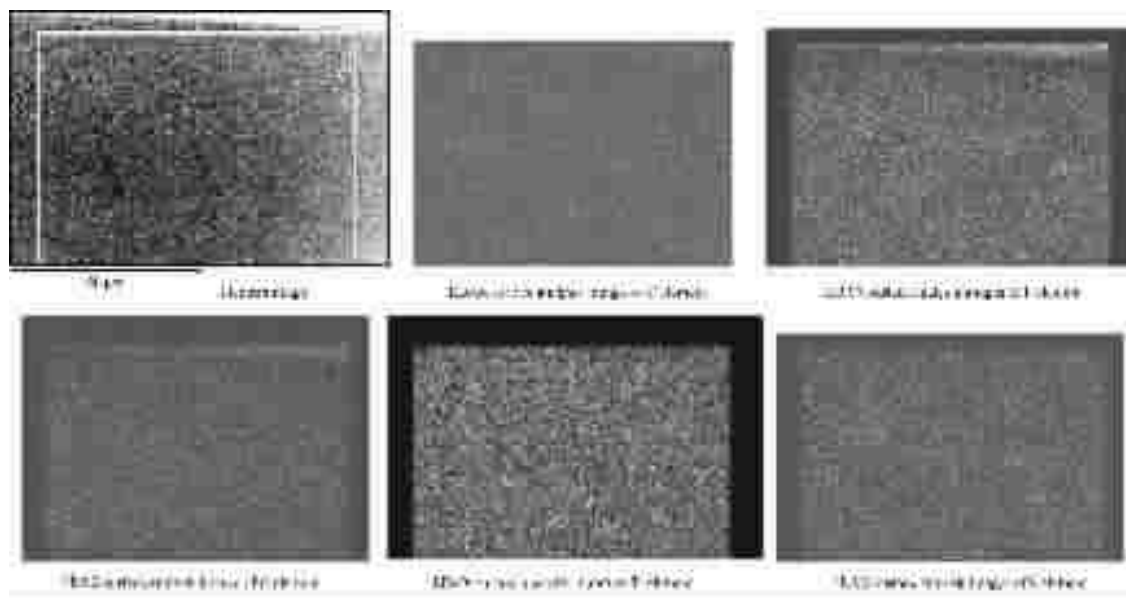


图5 荷载 TiO_2 Nafion 膜断面的 SEM 和 EDAX 面分析图

Fig.5 SEM and EDAX surface analysis images of TiO_2 -loaded film

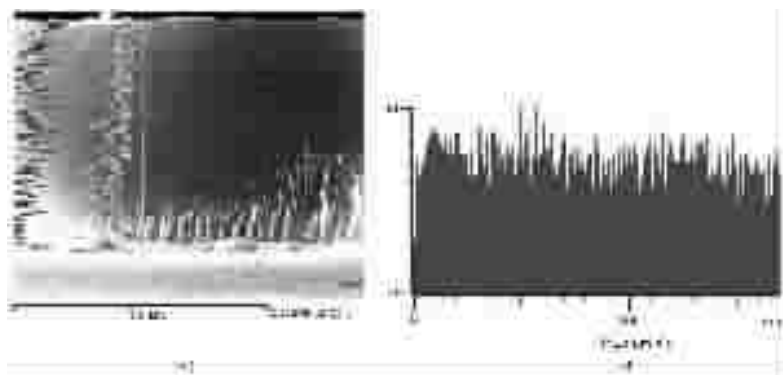


图6 荷载 TiO_2 Nafion 膜断面的 SEM(a)和 Ti 的 EDAX 线分析图(b)

Fig.6 SEM (a) and EDAX line analysis (b) images of TiO_2 -loaded film

沿着膜厚度断面方向上的线分布分析。测试结果表明它们的线形分布较均匀,与元素含量的面分布分析结果一致。进一步证实,在本实验条件下,Nafion 纳米通道和腔体中的水并未阻碍有机分子向膜体内部的扩散作用。

3 结 论

对于 Nafion 做模板,低温原位组装单分散锐钛矿型 TiO_2 纳米晶体粒子:

(1) 溶剂决定 Nafion 膜中的 TiO_2 荷载量的大小;

(2) 首次发现了极性醇类溶剂与 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 对 Nafion 膜存在着显著地协同溶胀作用,该作用有利于 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 在 Nafion 膜纳米通道的扩散和纳米腔体中自组装,而且协同溶胀作用越大,相应 Nafion 膜中 TiO_2 荷载量大;

(3) 在研究的实验条件下,不同水含量均得到分布均匀、平均直径为 4.0 nm 锐钛矿型 TiO_2 晶体粒子。但是,不同含水量对膜中纳米粒子 TiO_2 荷载量影响很大,含水量由 2.4% 增到 17.3%,膜中 TiO_2 荷载量相应从 35.7% 增大到 55.7%。

参考文献:

- [1] Liu P, Bandara J, Lin Y, et al. *Langmuir*, **2002**,**18**:10398~10401
- [2] Rollins H W, Whiteside T, Shafer G J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2000**,**10**:2081~2084
- [3] Rollins H W, Lin F, Johnson J, et al. *Langmuir*, **2000**,**16**:8031~8036
- [4] LIU Ping(刘 平), Sun Y P, FU Xian-Zhi(付贤智), et al. *Wuji Huaxue XueBao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(1):350~354
- [5] Krishnan M, White J R, Fox M A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**,**105**:7002~7003
- [6] Wang Y, Mahler W. *Opt. Commun.*, **1987**,**61**:233~236
- [7] Hilinski E F, Lucas P A, Wang Y. *J. Chem. Phys.*, **1988**,**89**:3435~3441
- [8] Smotkin E S, Brown R M, Radenburg L K, et al. *J. Phys. Chem.*, **1990**,**94**:7543~7549
- [9] Zen J M, Chen G, Fan F R F, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, **169**:23~26
- [10] Inoue H, Urquhart R S, Nagamura T, et al. *Colloids Surf. A*, **1997**,**126**:197~208
- [11] Gierke T D, Munn G E, Wilson F C. *J. Polym. Sci.*, **1981**,**19**:1687~1704
- [12] Hsu W Y, Gierke T D. *J. Membr. Sci.*, **1983**,**13**:307~326
- [13] Heitner-Wirguin C. *J. Membr. Sci.*, **1996**,**120**:1~33
- [14] (a) Wijnhoven J E G J, Vos W L. *Science*, **1998**,**281**:802~804
(b) Caruso R A, Giersig M. *Langmuir*, **1998**,**14**:6333~6336
(c) Caruso R A, Antonietti M, Giersig M. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**:1114~1123
- [15] Kenneth A Mauritz. *Materials Science and Engineering C*, **1998**,**6**:121~133
- [16] Kenneth A Mauritz, John T. Payne. *Journal of Membrane Science*, **2000**,**168**:39~51
- [17] Bradley D C, Mehrotra R C, Gaur D P. *Metal Alkoxides*. New York: Academic Press, **1986**.153