

TiO₂ 纳米管负载 Ag、Au、Pt 纳米粒子的微波合成与表征

包华辉 徐铸德* 殷好勇 郑遗凡 陈卫祥

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

关键词: TiO₂ 纳米管; 贵金属; 微波

中图分类号: O644.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)03-0374-05

Microwave Synthesis and Characterization of Ag, Au, Pt Nanoparticles Supported on TiO₂ Nanotubes

BAO Hua-Hui XU Zhu-De* YIN Hao-Yong ZHENG Yi-Fang CHEN Wei-Xiang

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: TiO₂ nanotubes were prepared under normal pressure at a temperature of 120 °C. Ag, Au, Pt nanoparticles supported on TiO₂ nanotubes were prepared by microwave assisted heating polyol process. TEM images showed that microwave prepared Ag, Au, Pt nanoparticles supported on TiO₂ nanotubes were small and well dispersed on the surface of the TiO₂ nanotubes. UV-Vis absorption spectra showed that the absorbance of Ag/TiO₂ nanotubes and Au/TiO₂ nanotubes in the visible light range increased greatly compared to the single titania nanotubes.

Key words: TiO₂ nanotubes; noble metal; microwave

TiO₂ 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^[1]。为了提高其光催化活性和对可见光的利用率,许多研究者在 TiO₂ 颗粒或薄膜上负载了 Ag、Au、Pd、Pt、Ru 等^[2-8]单金属或合金来制得具有多重作用的催化剂。与纳米粉体和纳米薄膜相比管径小于 10 nm 的开口、中空二氧化钛纳米管有着更大的比表面积,并且与碳纳米管一样具有独特的物理与化学性质。同时贵金属 Pt 也是直接甲醇燃料电池(DMFC)的常用催化剂,为了提高 Pt 纳米粒子的催化活性,人们选择了各种具有较高比表面积的基质,如石墨、活性炭、分子筛、碳纳米管等来作为 Pt 的载体。最近 Huang Jianguo 等^[9]以自

然纤维为模板一步合成 Au 和二氧化钛纳米管异质结构体。但是在二氧化钛纳米管表面负载贵金属 Ag、Pt 这方面的研究还未见报道。

作为一种快速、简单、均匀和有效的加热方法,微波技术已在多种纳米材料的合成中得到了广泛应用^[10-12]。陈卫祥等^[13-16]成功地应用微波多元醇技术合成碳和碳纳米管负载 Pt、Ru 纳米粒子。其中所合成的纳米粒子具有细小的粒径和狭窄的尺寸分布。但是到目前为止,还没有采用微波辐射加热的多元醇工艺直接合成 TiO₂ 纳米管负载贵金属纳米粒子的研究报道。本文以金红石相二氧化钛纳米粉体为前驱体,常压 120 °C 下在聚四氟乙烯塑料瓶中合成了二氧化钛纳米管,其管长在 100~300 nm 之间,管径

收稿日期:2004-06-14。收修改稿日期:2004-11-20。

国家自然科学基金资助项目(No.20171039,50171063),教育部回国留学人员启动基金(2004-527)。

*通讯联系人。E-mail: pchem@zju.edu.cn

第一作者:包华辉,男,24岁,硕士研究生;研究方向:功能无机纳米材料的制备及其应用研究。

为8 nm左右。然后用微波多元醇技术合成了在TiO₂纳米管表面均匀负载的Ag、Au、Pt纳米粒子,其中Ag纳米粒子的平均粒径为5.4 nm,Au纳米粒子的平均粒径为6.2 nm。

1 实验部分

1.1 TiO₂纳米管的制备

称取0.3 g金红石型二氧化钛纳米粉体(自制)置于装有200 mL 10 mol·L⁻¹ NaOH聚四氟乙烯塑料瓶中,在120 ℃下磁力搅拌反应24 h,分别取出沉淀物用去离子水洗至中性,用0.1 mol·L⁻¹的HNO₃酸化,继续用去离子水洗至中性,过滤后烘干。

1.2 TiO₂纳米管负载Ag、Au、Pt纳米粒子的制备

将2.0 mL 0.05 mol·L⁻¹的AgNO₃(或0.9 mL 0.05 mol·L⁻¹的AuCl₃、0.9 mL 0.05 mol·L⁻¹的H₂PtCl₆)、1.0 mL 0.4 mol·L⁻¹的KOH加入到含有30 mL的乙二醇的烧杯中,然后加入0.1 g的TiO₂纳米管,最后在超声波作用下将上述混合物充分分散均匀。把烧杯置于微波炉中间(National,2450 MHz,800 W),利用微波加热50 s,然后过滤,并用丙酮充分洗涤,得到的样品真空下干燥。

在Sirio场发射扫描电子显微镜上利用EDAX测试样品中Ag、Au、Pt的质量分数。少量的样品在超声波作用下充分分散在丙酮中,然后滴在镀有碳膜的铜网上,待丙酮挥发后,在JEM-200 CX电子显微镜上进行透射电镜观察,加速电压为100 kV。UV-Vis的仪器型号为Analytikjena SPECORD 200。

2 结果与讨论

图1为反应24 h后得到的二氧化钛纳米管的TEM和SEM照片,其长度在100~300 nm之间,而管径在8 nm左右。其二氧化钛纳米管的形成过程可能是二氧化钛纳米晶与高浓度NaOH反应,生成片状钛酸盐。但由于其片状结构高的表面积与体积比的不稳定性,在强碱作用下逐渐转化为管状结构,体系能量降低,并且更稳定。同时,我们发现反应8 h后得到产物为片状二氧化钛和管状二氧化钛的混合物,对其酸洗多次,发现并不能使片状二氧化钛卷积分成管状,酸洗过程中部分钠离子被交换,但酸洗过程并不能使片状钛酸盐卷积分成管状结构。这与Kusug等^[7]和宋旭春等^[8]认为二氧化钛纳米管是在酸处理过程中卷积分成的看法相反。图1B为二氧



图1 二氧化钛纳米管的透射电镜和扫描电镜照片
Fig.1 TEM image (A) and SEM image (B) of TiO₂ nanotubes

化钛纳米管的SEM照片,其长度也在100~300 nm之间,而管径为10 nm左右。

图2为TiO₂纳米管及其微波合成的Ag/TiO₂、Au/TiO₂和Pt/TiO₂的XRD图。图2a TiO₂纳米管衍射图中衍射角24.9°、28.3°对应的衍射峰可能是钛酸纳所致,其余衍射角所对应的峰都和TiO₂锐钛矿

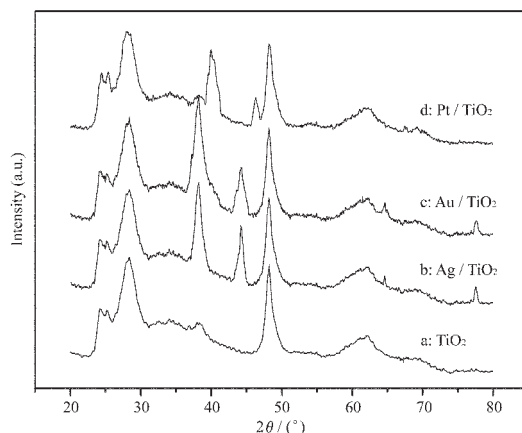


图2 TiO₂纳米管及微波合成的Ag/TiO₂、Au/TiO₂和Pt/TiO₂的XRD图

Fig.2 XRD patterns of TiO₂ Nanotubes and microwave-prepared Ag/TiO₂, Au/TiO₂, Pt/TiO₂

晶相对应。而在负载贵金属 Ag、Au、Pt 后, TiO_2 纳米管的衍射峰并没有变化, 并且可看到贵金属的特征衍射峰 (分别为 Ag- 38.2° 、 44.2° 、 64.6° 、 77.5° ; Au- 38.2° 、 44.3° 、 64.7° 、 77.6° ; Pt- 39.8° 、 46.3° 、 67.5°)

图 3(A、B)为 Ag 负载 TiO_2 纳米管不同放大倍数下的 TEM 照片, 可看到类圆形的 Ag 纳米粒子均匀分布在 TiO_2 纳米管表面。微波加热的多元醇技术其原理是具有高的介电常数(在室温下为 41.4)和介电损失的乙二醇在微波辐射下可以被快速加热, 高温

下乙二醇原位生成的还原剂(CH_3CHO)使溶液中金属离子还原为金属态的纳米粒子^[9]。另外, 由于微波辐射加热的均匀性, 可以避免液相中的温度和浓度的不均匀, 使得金属纳米粒子的成核和生长有一个几乎相同的环境, 因此可以得到细小和较为均匀的纳米粒子。图 4(A)为微波合成 Ag 纳米粒子的粒径分布图, 可以看到大部分 Ag 纳米粒子粒径在 3~8 nm, 只有少数粒子的粒径大于 8 nm 或小于 3 nm, 其平均粒径为 5.4 nm。

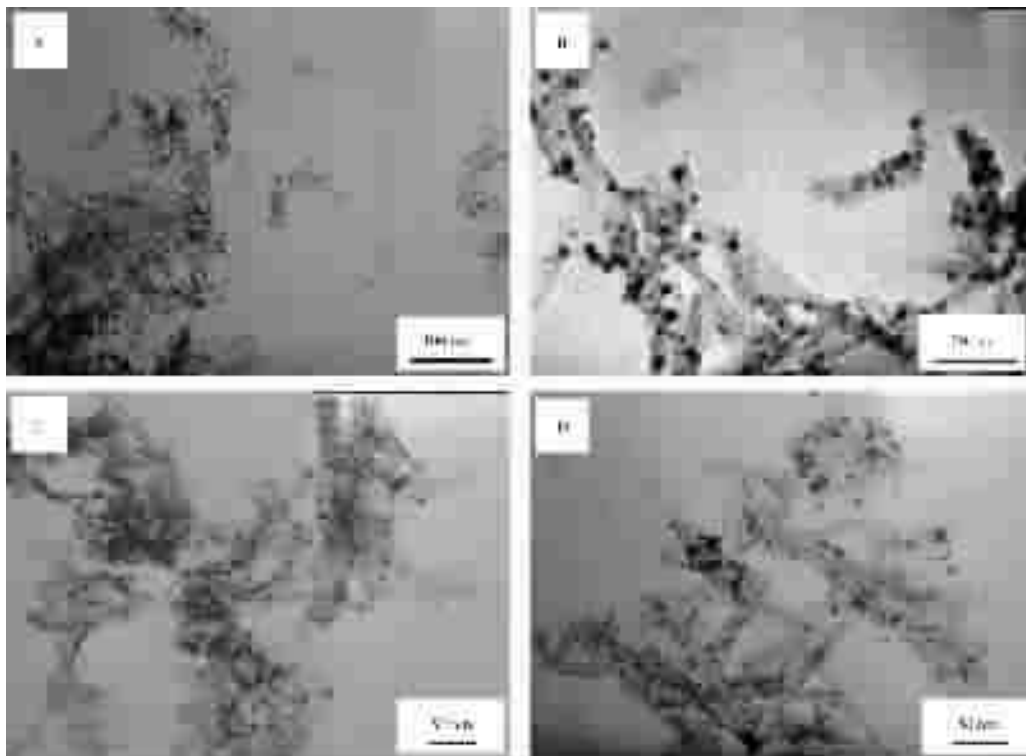


图 3 微波合成的 TiO_2 纳米管负载银(A、B)、金(C)和铂(D)纳米粒子的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of microwave-synthesized (A, B) Ag/ TiO_2 , (C) Au/ TiO_2 and (D) Pt/ TiO_2

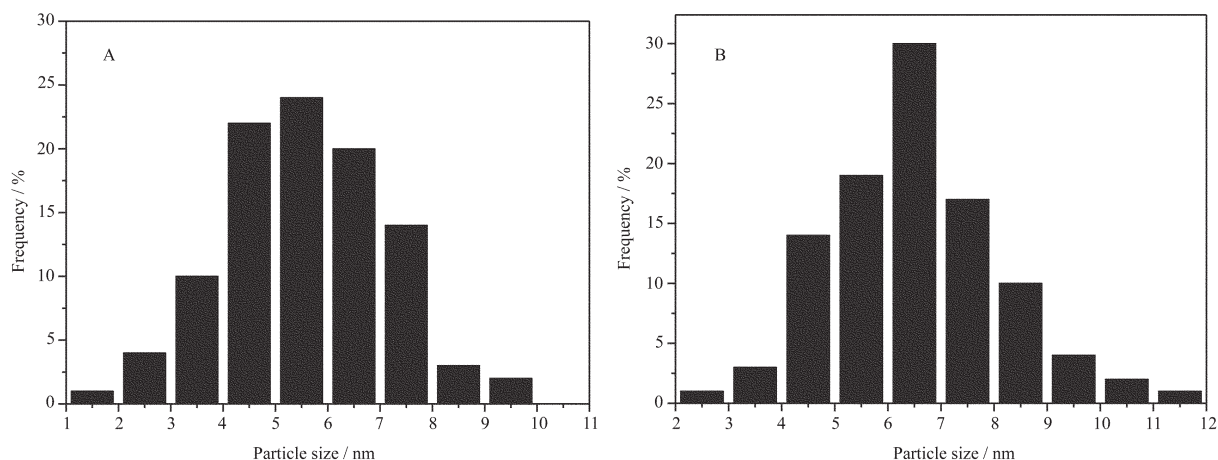


图 4 微波合成的 Ag、Au 纳米粒子的粒径尺寸分布

Fig.4 Size distributions of the microwave synthesized Ag, Au nanoparticles

图3(C)为Au负载TiO₂纳米管的TEM照片。从TEM照片上看其Au纳米粒子的形貌和Ag相似,并且也较均匀地分布在TiO₂纳米管表面。图4(B)为微波合成Au纳米粒子的粒径分布图,可看见大部分Au纳米粒子粒径在4~9 nm,只有少数粒子的粒径大于9 nm或小于4 nm,其平均粒径为6.2 nm。图3(D)为Pt负载TiO₂纳米管的TEM照片,Pt纳米粒子地粒径在1~8 nm之间,同样均匀分布在TiO₂纳米管表面,和Ag、Au纳米粒子相比粒径更小,但没有Ag、Au纳米粒子圆,故做粒径分布图时误差会比较

大。

根据SEM上携带能谱仪EDAX分析结果,微波合成的Ag/TiO₂、Au/TiO₂、Pt/TiO₂复合材料中金属Ag、Au、Pt的相对质量分数分别为8.8%、6.9%、6.8%(如图5,其中少量的Na元素是在合成TiO₂纳米管过程中带入),分别接近于开始混合物中原料的配比值(10%、8%、8%),说明微波辐射加热AgNO₃的乙二醇溶液所生产的金属纳米粒子可以有效地负载到TiO₂纳米管的表面上。

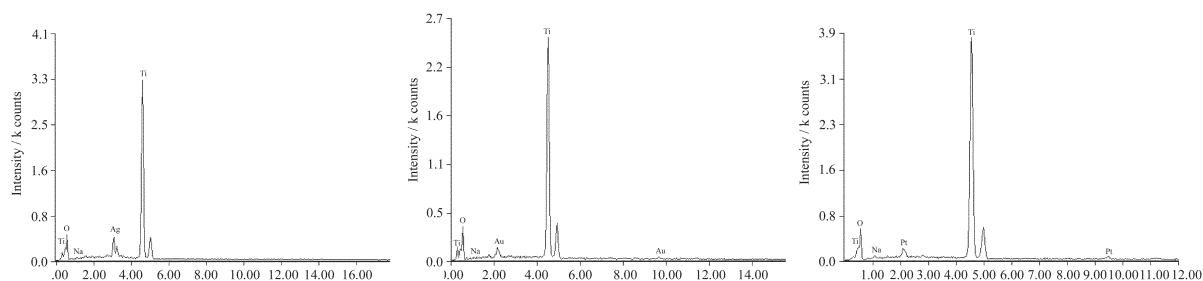


图5 Ag/TiO₂、Au/TiO₂、Pt/TiO₂纳米管的元素能谱图

Fig.5 EDAX spectra of the Ag/TiO₂, Au/TiO₂, Pt/TiO₂ nanotubes

图6(A、B、C)分别为TiO₂纳米管、Ag/TiO₂纳米管和Au/TiO₂纳米管在300~800 nm波长范围内的紫外-可见吸收光谱。可以看到Ag/TiO₂和Au/TiO₂在紫外区,并没有比纯TiO₂纳米管吸收有明显增强,而在可见光区,吸收增强显著,并分别在433 nm和540 nm处出现了吸收峰,分别是TiO₂纳米管上负载Ag、Au纳米粒子的吸收峰。

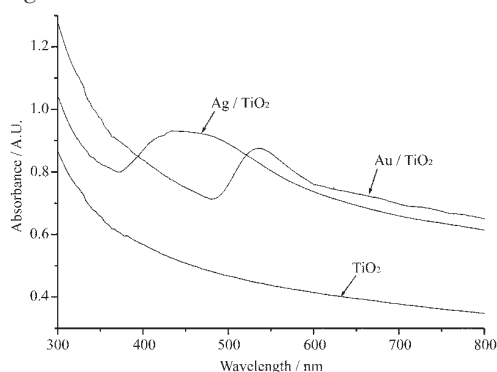


图6 TiO₂纳米管、Ag/TiO₂纳米管和Au/TiO₂纳米管的紫外-可见吸收光谱

Fig.6 UV-Vis absorption spectra of (a) TiO₂, Au/TiO₂ and (b) Ag/TiO₂

3 结论

在常压120℃下以自制的金红石相二氧化钛纳米粉体为前驱体合成了二氧化钛纳米管,其管长在

100~300 nm之间,而管径在8 nm左右。然后用微波多元醇方法制备了二氧化钛纳米管负载的Ag、Au、Pt纳米粒子,其中贵金属纳米粒子均匀分布在TiO₂纳米管表面,并且粒径分布都比较窄,没有出现团聚现象。紫外-可见吸收光谱结果表明在可见光区Ag/TiO₂和Au/TiO₂纳米管都比纯TiO₂纳米管吸收大大增强。而Pt/TiO₂纳米管复合材料在甲醇燃料电池中的应用正在进一步研究之中。

参考文献:

- [1] Carrette L, Friedrich K A, Stimming U. *Chemphyschem.*, **2000**, **1**:162~193
- [2] Tada H, Teranishi K, Inubushi Y, et al. *Langmuir.*, **2000**, **16** (7):3304~3309
- [3] Naoi K, Ohko Y, Tatsuma T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126** (11),3664~3668
- [4] Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V. *Langmuir.*, **2003**, **19** (2):469~474
- [5] He J H, Ichinose I, Kunitake T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(36):11034~11040
- [6] Yoon J W, Sasaki T, Koshizaki N, et al. *Scripta Mater.*, **2001**, **44**:1865~1868
- [7] Wang Z S, Ebina Y, Takada K, et al. *Langmuir.*, **2003**, **19** (22):9534~9537

- [8] Hwang S, Lee M C, Choi W. *Applied Catalysis B: Environmental.*, **2003**,46:49~63
- [9] Huang J, Kunitake T, Onoue S. *Chem Commun.*, **2004**:1008~1009
- [10] Zhu J J, Palchik O, Chen S G, et al. *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, **104**(31):7344~7347
- [11] Grisaru H, Palchik O, Gedanken A, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**(22):7148~7155
- [12] Liao X H, Zhu J M, Zhu J J, et al. *Chem. Commun.*, **2001**: 937~938
- [13] Chen W X, Lee J Y, Liu Z L. *Chem. Comm.*, **2002**:2588~2589
- [14] CHEN Wei-Xiang(陈卫祥), Lee J Y, Liu Z L. *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **2004**,**62**(1):42~46
- [15] CHEN Wei-Xiang(陈卫祥), HAN Gui(韩 贵), Lee J Y, et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2003**,**24**(12):2285~2287
- [16] CHEN Wei-Xiang(陈卫祥), HAN Gui(韩 贵), Lee J Y, et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2003**,**61**(12): 2033~2035
- [17] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**:1307~1311
- [18] SONG Xu-Chun(宋旭春), YUE Lin-Hai(岳林海), LIU Bo(刘 波), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(8):899~901
- [19] Komarneni S, Li D S, Newalkar B, et al. *Langmuir.*, **2002**,**18**: 5959~5962