

表面活性剂辅助水热合成氧化钛纳米针溶胶

刘 超 赵修建* 刘保顺 何 鑫

(武汉理工大学, 硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 武汉 430070)

关键词: 氧化钛; 纳米针; 水热法

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0357-04

Preparation of TiO₂ Nanoneedles Sol via Surfactant Assisted Hydrothermal Synthesis

LIU Chao ZHAO Xiu-Jian* LIU Bao-Shun HE-Xin

(Key Laboratory of Silicate Materials Science and Engineering, Ministry of Education,
China, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract: TiO₂ nanoneedles sol with particle size of 10~15 nanometer was synthesized by hydrothermal method using peroxy titanate as the precursor, cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as the surfactant. The product was characterized by XRD, TEM, HRTEM and selected area electron diffraction (SAED). The results show that the as-prepared products have high crystallinity and grow along the *c*-axis, with homogeneous morphology and good monodispersity. In addition, TiO₂ hydrosol possessed good photocatalytic activity for the photocatalytic degradation of methyl orange aqueous solution under the sunlight illumination.

Key words: titanium oxide; nanoneedles; hydrothermal

纳米晶二氧化钛作为一种宽带半导体材料,具有优异的光学和电学性能,在光催化剂^[1]、太阳能电池^[2]、传感器^[3]和微孔薄膜^[4]等方面有广泛应用,成为最近几十年研究最多的氧化物之一。而形貌和尺寸可控的 TiO₂,特别是一维纳米材料,如纳米棒、纳米线和纳米管,由于其独特的结构特性而具有特殊的电学、光学、磁学和机械性能,因而成为研究的热点。

目前合成氧化钛一维纳米材料的方法主要有模板法和湿化学法。Lei 等^[5]用 AAM 模板浸入 TiO₂ 溶胶一段时间,然后用 5% 的 H₃PO₄ 溶液溶解掉 AAM 的方法成功获得了 TiO₂ 纳米线,反应条件要求不高,制备过程简单,但是溶胶是通过毛细作用渗入孔内的,所以模孔会出现填充度很低的现象,影响所得

纳米棒或纳米线的质量,产生空管等缺陷;Limmer 等^[6]以聚碳酸酯(PC)为模板,用 sol-gel 电泳沉积法得到了 TiO₂ 纳米棒,可得到直径、长度相同,表面相对光滑,大体上平行排列的纳米棒,但进行热处理时,由于 PC 膜各部分热膨胀系数和变形性能的不同,也会导致纳米棒的破裂;Lan 等^[7]用 P25 粉与 10 mol·L⁻¹ 的 NaOH 水溶液在高压釜中水热法直接合成了 TiO₂ 纳米线,此种方法简单,反应温度不高,且产率较高。以上方法获得的 TiO₂ 纳米线长度均在几个微米以上,并且均为粉体,因而难以在基片上成膜。Ge 等^[8]用冷却回流过氧钛酸溶液的方法得到了 TiO₂ 纳米针溶胶,但工艺较为繁琐,合成的纳米针有团聚的现象,且生长方向不唯一。

收稿日期:2006-10-09。收修改稿日期:2006-12-02。

教育部长江学者和高校创新团队发展计划(PCSIRT)和高等学校科技创新工程重大项目培育基金项目(No.705036)资助。

*通讯联系人。E-mail: opluse@mail.whut.edu.cn

第一作者: 刘 超,男,26 岁,硕士研究生;研究方向:光电功能薄膜与材料。

以表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,在室温下已制备出银纳米棒^[9]和 CdS 纳米棒^[10],CTAB 辅助水热法,已制备出 VO₂ 纳米针^[11]和 ZnO 纳米棒^[12]。本工作利用 CTAB 辅助水热法,通过控制前驱物的浓度、CTAB 的浓度等实验条件,制备了 TiO₂ 溶胶,主要以锐钛矿晶型存在,并沿 *c* 轴定向生长为针状,直径 10~15 nm。溶胶稳定且不发生团聚。此溶胶具有良好的太阳光降解甲基橙的光催化性能。

1 实验部分

所用化学试剂均为分析纯,购自上海化学试剂公司。首先,用文献^[13]的方法制备过氧钛酸 PTA 溶液:冰浴下,将 6 mL TiCl₄ 溶解于 500 mL 蒸馏水中,边搅拌边用滴管加入 5% 的氨水调节 pH 值为 7,生成的白色沉淀经多次抽滤清洗,以除去 NH₄⁺ 和 Cl⁻。用 200 mL 蒸馏水分散所得沉淀,边搅拌边用滴管缓慢加入 30% 的 H₂O₂,直至沉淀完全溶解为桔黄色澄清溶液,最后加蒸馏水稀释到 500 mL。然后各取 100 mL 上述溶液,其中一份即样品 a 直接装入反应釜(容积为 150 mL 的具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜),另一份即样品 b 加入 0.033 g CTAB,混合均匀后置于反应釜中,于 90 °C 下保温 6 h 后取出自然冷却,均得到浅黄色透明溶胶。分别取上述溶胶滴在铜网上,晾干后用日本 JEOL 公司的 JEM-2010 型透射电镜及 JEM-2010FEF 型高分辨透射电镜(工作电压 200 kV)观察产物形貌;取部分溶胶在干燥箱中于 50 °C 干燥成黄色粉末,用日本 Rigaku 公司的 D/max-rA 型 X 射线衍射仪(辐射源为 Cu K α , λ = 0.154 06 nm)进行 XRD 分析。水溶胶的光催化性能通过下述方法检测:分别将 2 mL 样品 a、b 与 6 mL 甲基橙溶液(浓度为 10 mg·L⁻¹)的混合溶液放入规格为 2 cm×2 cm×2.5 cm 的敞口容器,上方由 2 cm×2 cm 的石英玻璃板盖严,太阳光照射 0.5 h,用日本 SHIMADZU 公司生产的 UV-1601 型紫外可见分光光度计测试其紫外可见吸收光谱(试验是在武汉 7 月中旬午后的阳光下进行,太阳光的紫外光的辐照度采用北京师范大学光电仪器厂生产的 UV-A 型紫外辐照计检测,平均为 2 500 W·cm⁻²)。

2 结果与讨论

2.1 氧化钛纳米针的 XRD 分析

图 1 所示为添加 CTAB 前后,90 °C 水热反应 6 h 所得溶胶的 XRD 图。通过对照标准图 JCPDS21-

1272,图 1 中样品 a、b 大部分的衍射峰都可以标定为锐钛矿 TiO₂,也有少量其他晶相,样品 a 的 B 峰为板钛矿的(121)衍射峰,样品 b 的 R 峰为金红石的(110)衍射峰。

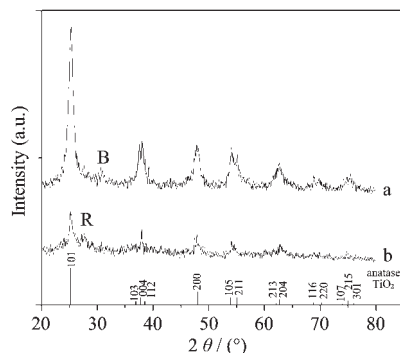


图 1 样品 a、b 的 XRD 图与锐钛矿的标准 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the sample a, b and the standard diffraction lines of anatase TiO₂

由图 1 可以看出,添加 CTAB 后,衍射峰变窄,说明加入 CTAB 后, TiO₂ 晶粒长大,结晶更趋于完善。表 1 给出了标准锐钛矿和样品 a、b 的(004)晶面与其它晶面的相对衍射强度,可以看出样品 a、b 的(004)晶面与其他各晶面衍射峰的相对强度都明显高于标准锐钛矿,这一特征说明样品 a、b 中的 TiO₂ 纳米晶形状的各向异性,即 TiO₂ 纳米针的生长沿锐钛矿晶格的 *c* 轴择优取向^[14]。而样品 b 比 a 的这一特征更加明显,说明 CTAB 的加入有助于针状 TiO₂ 的沿 *c* 轴方向的择优生长。

表 1 标准锐钛矿和样品 a、b 的(004)晶面与其它晶面的相对衍射强度

Table 1 Relative diffraction intensity of (004) to other crystal planes of standard anatase, sample a and sample b

	I_{004} / I_{200}	I_{004} / I_{105}	I_{004} / I_{211}	I_{004} / I_{204}
Anatase	0.20	0.57	1.00	1.42
Sample a	0.28	1.03	1.06	1.35
Sample b	0.61	1.19	1.77	2.19

2.2 氧化钛纳米针的形貌分析

从图 2 中可以看出,CTAB 对 TiO₂ 溶胶的形貌影响很大。如图 2(a),无 CTAB 时,除了少量的纳米针,大部分为 50~100 nm 的球形大颗粒团聚物,也有 10 nm 左右的球形颗粒,这些颗粒都是由纳米针组成的放射状团聚物。如图 2(b),添加 0.9 mmol·L⁻¹ 的 CTAB 后得到的 TiO₂ 是具有统一形貌的、稳定

的、单分散的纳米针,直径10~15 nm,长度50~80 nm。图2(b)右上角为溶胶的选区电子衍射环,由里向外分别对应锐钛矿晶型的(101)、(004)、(200)、(105)、(204)晶面,与XRD的分析相吻合。选取其中一根典型的 TiO_2 棒作HRTEM分析,如图3(a),合成的 TiO_2 纳米针表面平滑,没有明显的结构缺陷。更大的放大倍数如图3(b),可以看到晶格的整齐排列,

晶面间距为 $d=0.235$ nm,与锐钛矿(004)晶面相吻合,晶体的长轴方向与(004)晶面的方向平行,表明其沿 c 轴方向的择优取向,与XRD的分析结果一致。图3(b)右上角插入的为其对应的快速Fourier变换(FFT)图,只有一套衍射花样,表明其为单晶,由图也可以看到晶面的生长方向沿(004)晶向。

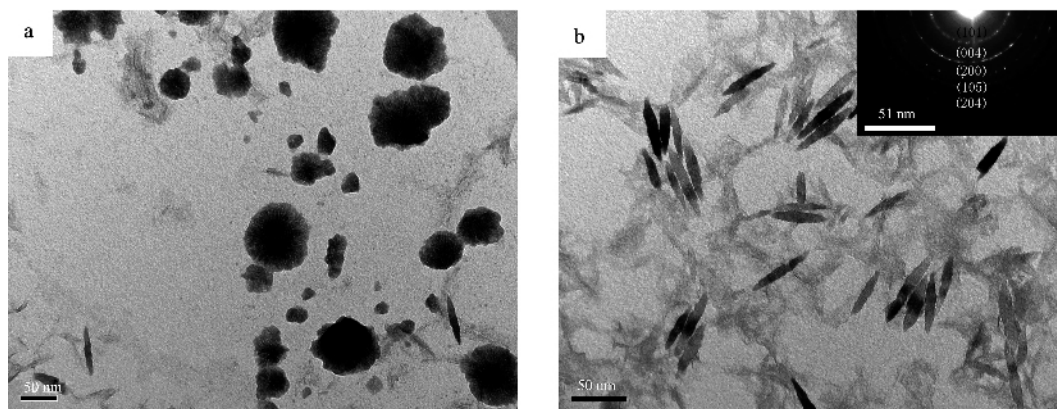


图2 样品a,b的TEM照片

Fig.2 TEM image of sample a(left) and b(right)

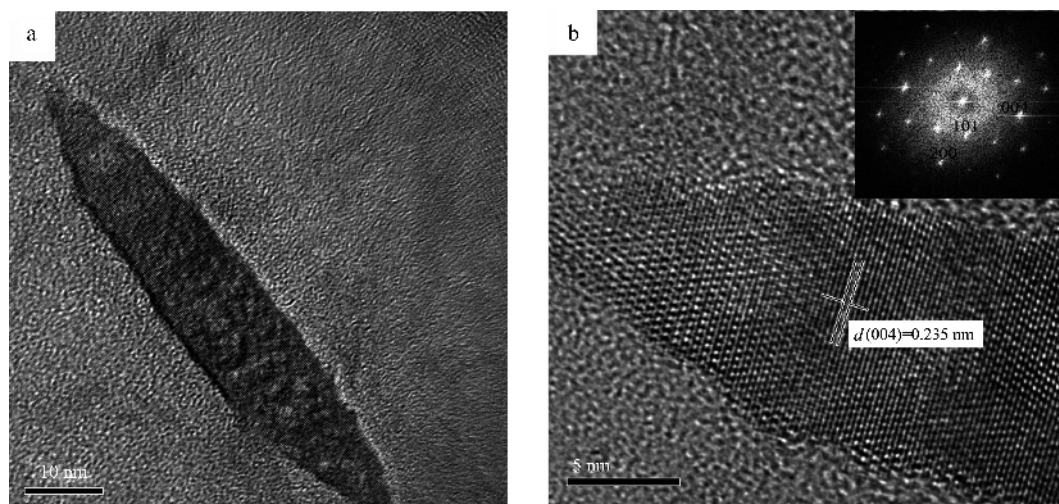


图3 样品b的HRTEM照片及FFT图

Fig.3 HRTEM image and Fast Fourier Transform (FFT) image of the sample b

2.3 纳米针的光催化性能表征

图4给出了5种混合溶液的吸光度曲线:1,2,5分别样品a(2 mL),b(2 mL)和甲基橙溶液(6 mL)稀释至8 mL太阳光照0.5 h后的吸光度曲线;4,3分别为样品a(2 mL),b(2 mL)与甲基橙溶液(6 mL)混合后太阳光照0.5 h后的吸光度曲线。可以看到,曲线5中波长268 nm和460 nm处所对应的波峰是光照0.5 h后甲基橙溶液的吸收峰;由曲线1、2可知,样

品a、b在460 nm处基本不吸收,所以460 nm处的吸收峰可作为甲基橙含量检测的依据。当甲基橙溶液与纳米针溶胶经太阳光照0.5 h后,观察到混合溶液4的颜色变浅,而混合溶液3基本褪为无色,对应的吸光度曲线上,曲线4位于460 nm的吸收峰与曲线5相比稍有减弱,而曲线3中460 nm的吸收峰基本消失,这表明样品b比a具有更强的光催化活性。这与添加CTAB后胶粒结晶更完善,且不发

生团聚,胶粒的比表面积增加有关;另外添加 CTAB 后,样品 b 中还出现了少量的金红石相,未加 CTAB 的样品 a 中出现了少量的板钛矿,而文献^[15]报道金红石与锐钛矿的混晶具有更高的光催化活性。

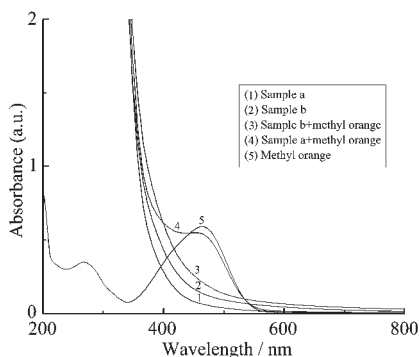


图 4 TiO_2 纳米针溶胶降解甲基橙溶液及其对比混合液的吸光度曲线

Fig.4 Absorbance curves of methyl orange degraded by the TiO_2 nanoneedles hydrosol compared with the blank samples

3 结 论

以过氧钛酸溶液为前驱体,CTAB 为表面活性剂,水热反应制备了粒径为 10~15 nm 的氧化钛纳米针溶胶。测试结果显示合成的氧化钛纳米针结晶良好,具有较单一的形貌和单分散性,生长方向沿 c 轴方向。CTAB 的加入有助于纳米针的结晶和沿 c 轴方向的择优生长,并且有利于胶粒在水溶液中的分散,提高了溶胶的太阳光降解甲基橙的光催化性能。

参考文献:

- [1] Kominami H, Muratami S, Kato J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**:10501~10507
- [2] Nelson, J. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2002**, **6**:87~95
- [3] Zhu Y, Shi J, Zhang Z, et al. *Anal. Chem.*, **2002**, **74**:120~124
- [4] Sibin C P, Kumar S R, Mukundan P, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**:2876~2881
- [5] Lei Y, Zhang L D. *J. Mater. Res.*, **2001**, **16**(4):1138~1144
- [6] Limmer S J, Seraji S, Wu Y. *Adv. Func. Mater.*, **2002**, **1**:59~64
- [7] Lan Y, Gao X P, Zhu H Y. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, **15**:1310~1318
- [8] Ge L, Xu M X, Sun M. *Materials Letters*, **2006**, **60**:287~290
- [9] LIU Xia (刘霞), HE Tian-Jing (何天敬), LIU Fan-Zhen (刘凡镇), et al. *Huaxue Wuli Xuebao (Chinese Journal of Chemical Physics)*, **2005**, **18**(1):81~86
- [10] WANG Qiang (王强), ZHAO Jun-Chai (赵军钊), JIANG Shi-Chun (蒋世春), et al. *Yingyong Huaxue (Chinese Journal of Applied Chemistry)*, **2006**, **23**(1): 7~11
- [11] LUO Min (罗民), GAO Ji-Qiang (高积强), ZHANG Xiao (张笑), et al. *Ningxia Gongcheng Jishu (Ningxia Engineering Technology)*, **2005**, **4**(4):359~362
- [12] CHU De-Wei (储德伟), ZENG Yu-Ping (曾宇平), JIANG Dong-Liang (江东亮). *Wuji Cailiao Xuebao (J. Inorg. Mater.)*, **2006**, **21**(3):571~575
- [13] Lee C K, Kim D K, Lee J H, et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2004**, **31**:67~72
- [14] Cozzoli P D, Kornowski A, Weller H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:14539~14548
- [15] Zhang Q H, Gao L, Guo J K. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2000**, **26**:207~215