

钛酸钠纤维表面自组织生长 SnO_2 纳米晶体

韦志仁* 张利明 周 洋 董国义
(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

关键词: 水热法; 纳米晶体; 钛酸钠; 二氧化锡

中图分类号: O614.43*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0180-04

Self-Assembly Growth of SnO_2 Nano-Crystals on Surface of Sodium Titanate Crystal Fibers

WEI Zhi-Ren* ZHANG Li-Ming ZHOU Yang DONG Guo-Yi
(Physics Science and Technology College, Hebei University, Baoding, Hebei 071002)

Abstract: The rutile SnO_2 nano-crystals adsorbed on the surface of sodium titanate crystal fibers were synthesized by hydrothermal method, using $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as the precursor by adding titanate crystal fibers and with the pH value of 11, reacting temperature of 180 °C, reaction time of 24 h, and filling factor of 68%. The SnO_2 nanocrystals are about 50 nm long and 30~40 nm wide, and many nano-crystals grow with the same orientation in the sodium titanate surface. The characterization results indicate that the belt-like sodium titanate crystal fibers show a strong surface adsorption in strong alkali condition.

Key words: hydrothermal; nano-crystals; sodium titanate; SnO_2

SnO_2 是重要的宽禁带半导体材料之一, 禁带宽度为 3.6 eV, 在透明导电膜、气敏传感器、光催化、太阳能转换等有广泛的应用。纳米尺度 SnO_2 材料存在许多优异的物理化学性能, 受到特别的关注。合成 SnO_2 纳米材料的方法有气相法、溶胶凝胶法、液相沉淀法、固相法、水热法等, 其中水热法是在高压釜里的高温、高压反应环境中, 采用水作为反应介质的结晶过程。水热法可直接合成纳米晶体, 避免了焙烧等热处理过程中晶体生长和团聚现象, 所制备的粉体尺度均匀, 晶化程度高, 形态完整。关于水热法合成 SnO_2 纳米粉体已有了很多的报道^[1-9], 通过改变反应溶液条件, 可以合成出小于 10 nm 或超过 100 nm 的棒状晶体^[10,11]。在以往的文献报道中, 大多只是描述单一金红石相 SnO_2 的生长条件和过程, 没有涉及

其在异质界面的晶体生长, 特别是自组织生长。

水热法合成纳米结构的钛酸钠是最近几年又一热门话题。自 1998 年水热法制备出纳米管以来, 其管状和纤维状结构均受到极大的关注^[12,13], 钛酸钠同样具有宽禁带半导体性质^[14-17]。管状钛酸盐和纤维状钛酸盐晶体的结构具有同源性, 基本由 Ti-O 键构成的网络面叠加而成。以 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 作矿化剂, 水热处理 TiO_2 粉体, 当温度不小于 170 °C 时, 可以合成出钛酸钠纤维; 如果温度小于 170 °C, 则合成出钛酸钠纳米管。由于二者特有的层状结构, 人们对其制备条件、结构及各种性能产生了极大的兴趣, 通过化学含量和结构分析, 基本确定其化学成分为 $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。钛酸盐的层状结构具有明显的尺寸量子效应, 结合管壁介孔多、介孔小的特点, 使

收稿日期: 2008-08-25。收修改稿日期: 2008-10-24。

国家自然科学基金(No.50472037, No.50672020, No.50772027); 河北省自然科学基金(No.E2006001008, E2007000197)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: weizhiren-1@163.com; Tel: 0312-5079718

第一作者: 韦志仁, 46 岁, 研究员; 研究方向: 半导体发光材料与器件。

其具有极高的离子交换、传输和吸附能力,有希望在太阳能电池^[18]、催化^[19]、储氢材料^[20]、高容量电池^[21,22]等领域获得应用。

利用钛酸盐还可以合成出新型纳米结构的 TiO_2 晶体,如在弱酸性溶液中二次水热处理钛酸钠纤维,可以合成出锐钛相纳米聚晶的纤维状晶体^[23,24]。或者将纳米钛酸钠纤维在酸性溶液中浸泡,由 H^+ 离子置换出 Na^+ 离子形成钛酸纤维,再通过二次退火处理,可转化成 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 纤维状晶体^[25]。文献^[26]以酸处理的钛酸钠(钛酸)为前驱物,二次水热处理,获得长叶片状纳米晶体,长 200~300 nm,宽度 20~30 nm。如果采用合适的反应条件,所得到的锐钛相 TiO_2 晶体长度可达到几微米。钛酸盐层状结构使其表面具有很高的化学活性,可利用纤维的模版作用,合成异质结构的新型材料。纳米自组织是目前材料研究的重要课题之一,本工作利用钛酸钠纳米纤维表面的高化学活性,在纤维上自组织生长了纳米 SnO_2 晶体。

1 实验部分

将 2 g 分析纯金红石相 TiO_2 放入聚四氟乙烯内衬的反应釜(容积为 25 mL)中,加入 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 作矿化剂(所用试剂均来自北京化学试剂公司,为分析纯),填充度 68%,反应温度为 180°C ,反应时间 24 h。将所得产物用去离子水反复清洗至中性,红外灯下烤干,制备出样品 1。

在纯水中加入适量的 NaOH,调节溶液的 pH 值为 11,取 2 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入到配制好的碱性溶液中,混合均匀后的溶液放于聚四氟乙烯内衬反应釜内,填充度为 68%,密封加热至 180°C ,恒温保持 24 h。然后关掉电源,自然冷却至室温后,打开釜取出生成物,制备出样品 2。

另取上述所得产物 1(钛酸钠纤维)100 mg 与 92 mg 的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 混合加入到另一份配制好的碱性(pH=11)溶液中;采取同样的水热处理,获得样品 3。

采用 XRD 测量(RIGAKU, D/max2400),透射电镜图(TEM, JEM-100SX 日本),高分辨透射电镜(HTEM)、能量色散 X 射线荧光光谱(EDX)(Tecnai F30)进行表征。

2 结果与讨论

图 1 是以金红石相 TiO_2 为前驱物,加入 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 作矿化剂合成钛酸钠纤维(样品 1)的透射电镜(TEM)图,晶体形貌为带状纤维结构。

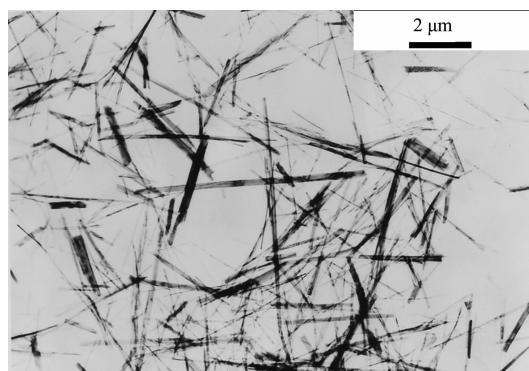


图 1 钛酸钠的 TEM 图像

Fig.1 TEM image of sodium titanate

以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为前驱物水热合成产物(样品 2)的 TEM、XRD 图如图 2、图 3A,为纯金红石相 SnO_2 。钛酸钠纤维与 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 混合作前驱物,水热合成材料(样品 3)的 XRD 图示于图 3B,得到的晶体为钛

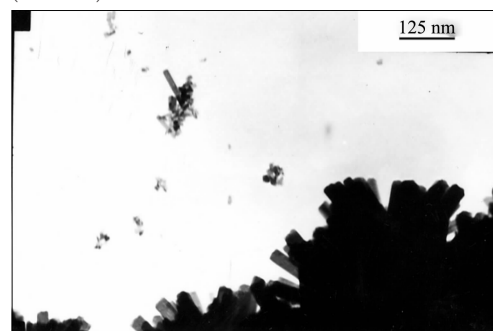
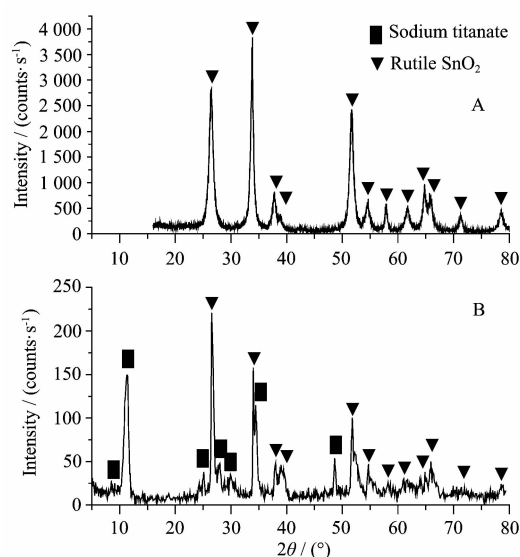


图 2 水热合成 SnO_2 的 TEM 图

Fig.2 TEM image of SnO_2 synthesized by hydrothermal method



A: $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as precursor;

B: $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and sodium titanate fiber as precursor

图 3 水热合成 SnO_2 和钛酸钠与 SnO_2 的 XRD 图

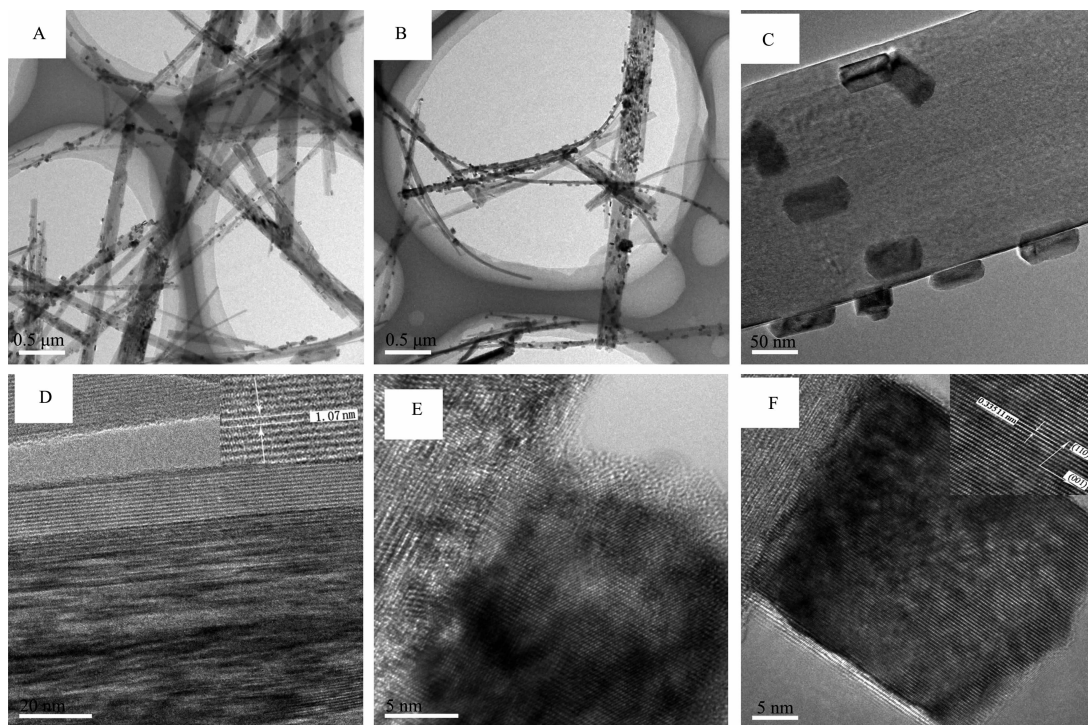
Fig.3 XRD patterns of SnO_2 and sodium titanate with SnO_2

酸钠纤维和金红石相 SnO_2 混合物,且 SnO_2 的衍射峰峰值较强。

以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为前驱物,水热合成如图 2 所示的 SnO_2 纳米棒状晶体。长度约为 200 nm,直径约为 20 nm,呈一维方向生长。

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 混合作为前驱物加入钛酸钠纤维时,水热合成产物的 TEM 如图 4 所示,在较低放大倍数下(图 4A、B),可看到表面附有晶体颗粒的带状纤维,纤维的长度和形貌和添加的钛酸钠相近。在高

放大倍数下(图 4C)可看到其中的带状纤维表面生长了大量的较为规律排列的微小晶粒,晶体为短棒状,长度为 50 nm,宽度为 30~40 nm。图 4D 是钛酸钠纤维的高分辨 TEM,显示层状结构的间距 1.07 nm,和文献^[27]结果相近。图 4E、F 为合成晶体中纤维表面吸附的短柱状晶体的高分辨透射电镜(HRTEM)图,晶体的{110}晶面间距为 0.335 nm,与金红石相 SnO_2 纳米晶体(110)面的晶面间距 0.335 nm 一致,可以断定该短棒状晶体为金红石相 SnO_2 。



A、B、C: TEM; D、E、F: HRTEM;

图 4 水热处理钛酸钠纤维与 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 混合物所得产物的 TEM 和 HRTEM 图

Fig.4 TEM and HRTEM photos of products obtained through hydrothermal treatment of sodium titanate and $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

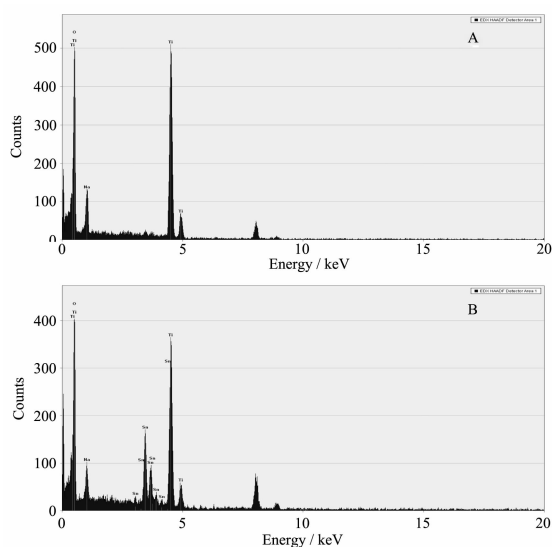
为了进一步研究带状纤维以及纤维表面吸附的短棒状晶体的成分,我们测量样品的能量色散 X 荧光光谱(EDX),结果如图 5A、5B 所示,其中图 5A 为带状钛酸钠纤维的 EDX 谱,其中只有钠元素、钛元素和氧元素。图 5B 为钛酸钠纤维与 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液水热反应产物的 EDX 谱,短棒状晶体与带状纤维的 EDX 谱中除了钠元素、钛元素和氧元素之外,还出现了锡元素,证实产物中有钛酸钠纤维和金红石相 SnO_2 两种成分。

当水热环境为碱性时,钛酸钠纤维具有很好的稳定性,没有发生结构和形貌的改变。在同样的反应条件下, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水解晶化生成金红石相纳米 SnO_2 ,如果溶液中存在钛酸钠纤维,几乎全部 SnO_2

晶体均生长在钛酸钠纤维上,和图 3 纯金红石相 SnO_2 相比,晶体形貌也有很大的改变,晶体较短,大小形貌更加一致,并且具有一定的定向排列趋势。

SnO_2 能够在钛酸钠纤维表面定向生长的原因有两项,第一、钛酸钠纤维具有较强的表面化学活性,在水热条件下,钛酸钠纤维表面的 Na^+ 键处于不稳定状态,能溶于水溶液,表面 Ti-O 键活性较强,成为 SnO_2 的晶化成核的附着面,并结合形成复合异质结构。第二是两种晶体界面有相近的晶面间距,钛酸钠{110}晶面组为 0.36 nm^[27], SnO_2 金红石相{110}晶面组间距为 0.335 nm, SnO_2 借助纳米纤维晶化成核,形成有序的排列。

相比于样品 2,样品 3 中的 SnO_2 晶体形貌更为



A: sodium titanate as precursor;

B: sodium titanate and SnO_2 as precursors图 5 水热合成钛酸钠与 SnO_2 的 EDX 图Fig.5 EDX spectra of sodium titanate with SnO_2 synthesized by hydrothermal method

规则,可能是由于溶液中存在少量 Ti^{4+} ,对晶体生长产生的约束作用。

水热二次处理钛酸钠纤维,可以合成纳米 TiO_2 聚晶,其原因也是因为纤维表面较强的化学活性,提供了晶体生长的界面^[23,24],这和本文结论具有相关性。

3 结 论

以钛酸钠纤维和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 混合为前驱物,在 pH 值为 11 的溶液中,温度为 180 $^{\circ}\text{C}$,反应 24 h,水热处理后,钛酸钠纤维基本保持了原有的形貌和结构,并在表面上生长了大量定向排列的 SnO_2 纳米晶。说明在该水热条件下,钛酸钠纤维具有较高的化学稳定性和表面活性,能够成为 SnO_2 纳米晶自组织生长的界面。

参考文献:

- [1] ZHANG Jian-Rong(张建荣), GAO Lian(高 濂). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2004**,**19**(5):1177~1180
- [2] ZHANG Jian-Rong(张建荣), GAO Lian(高 濂). *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2003**,**61**(12):1965~1968
- [3] ZHU Gui-Sheng(朱归胜), XU Hua-Rui(徐华蕊), LIAO Chun-Tu(廖春图). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2005**,**20**(2):479~483
- [4] SHI Juan(石 娟), WU Shi-Hua(吴世华), WANG Shi-Rong(王淑荣). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*,

2004,**20**(2):199~201

- [5] Fujihara S, Maeda T, Ohgi H, et al. *Langmuir*, **2004**,**20**(15): 6476~6481
- [6] Xu G, Zhang Y W, Sun X, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(8):3269~3278
- [7] Wang Y L, Jiang X C, Xia Y N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(52): 16176~16177
- [8] Cheng B, Russell J M, Shi W S, et al. *J. Am. Chem. Soc. (Communication)*, **2004**,**126**(19):5972~5973
- [9] Zhang D F, Sun L D, Yin J L, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(12):1022~1025
- [10] WEI Zhi-Ren(韦志仁), LI Jun(李 军), LIU Chao(刘 超), et al. *J. Synth. Cryst. (Rengong Jingti Xuebao)*, **2006**,**35**(1): 107~109
- [11] ZHANG Zi-Sheng(张子生), ZHANG Xiao-Jun(张晓军), WANG Wei-Wei(王伟伟), et al. *J. Synth. Cryst. (Rengong Jingti Xuebao)*, **2006**,**35**(4):736~738
- [12] Bavykin D V, Friedrich J M, Walsh F C. *Adv. Mater.*, **2006**, **18**(21):2807~2824
- [13] Lan Y, Gao X P, Zhu H Y, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, **15**(8):1310~1318
- [14] Bavykin D V, Gordeev S N, Moskalenko A V, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:8565~8569
- [15] Sakai N, Fukuda K, Shibata T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(12):6198~6203
- [16] Sakai N, Ebina Y, Takada K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(18):5851~5858
- [17] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. *Langmuir*, **1998**,**14**(12):3160~3163
- [18] Ohsaki Y, Masaki N, Kitamura T, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**,**7**:4157~4163
- [19] XU Hui(徐 惠), WANG Yi(王 毅), ZHAI Jun(翟 钧), et al. *Environ. Pollut. Control (Huanjing Wuran Yu Fangzhi)*, **2006**,**28**(2):81~83
- [20] Bavykin D V, Lapkin A A, Plucinski P K, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(41):19422~19427
- [21] Varghese O K, Gong D, Paulose M, et al. *Sens. Actuators B*, **2003**,**93**(1~3):338~344
- [22] Wang Y G, Zhang X G. *Electrochim. Acta.*, **2004**,**49**:1957~1962
- [23] Mao Y, Kanungo M, Hemraj-Benny T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(2):702~710
- [24] Mao Y, Wong S S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(25): 8217~8226
- [25] Armstrong A R, Armstrong G, Canales J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**(17):2286~2288
- [26] Nian J N, Teng H S. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(9):4193~4198
- [27] ZHANG Yue(张 月), CHEN Qing(陈 清), GONG Wei-Wei(龚巍巍), et al. *Acta. Sci. Nat. Univ. Pekinensis (Beijing Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban))*, **2007**,**43**(1):125~131