过渡金属离子置换钛酸(盐)纳米管的合成和表征*

宋旭春[1] 郑遗凡[2] 殷好勇[2] 曹广胜[2]

([1]福建师范大学化学系, 福州 350007; [2]浙江大学化学系, 杭州 310027)

摘要 以掺杂(Mn、Cr、Cu)的锐钛矿相二氧化钛纳米粉体为前驱体, 采用水热法合成了过渡金属离子置换的钛酸(盐)纳米管, 并用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、能谱元素分析(EDX)、粉末 X 射线衍射(XRD)、荧光发射光谱(PL)和拉曼光谱(Raman)对产物进行了表征. 结果表明, 过渡金属离子置换的钛酸(盐)纳米管荧光发射强度随金属离子的置换都有不同程度的降低, 一般认为低电子空穴对复合率意味着高光量子效率. 期望置换后的钛酸(盐)纳米管有可能在催化领域得到应用.

关键词: 水热法, 钛酸(盐), 置换, 纳米管

中图分类号: O645, TB383

在碳纳米管发现不久, 具有类似结构的非碳无机类富勒烯过渡金属硫化物(MS_2, M=W, Mo, Nb)[1-3]及V_2O_5[4]、Al_2O_3[5]纳米管等也被报道. 这些具有类富勒烯和纳米管结构的非碳无机类富勒烯纳米化合物在纳米电子学、纳米技术、催化、能源和高性能的复合材料等领域具有广泛的应用前景. 近年来, 以 TiO_2 为原料, 与浓 NaOH 反应合成的钛酸(盐)纳米管具有比其原料 TiO_2 更大的表面积、孔体积、光催化活性, 对可见光有较强吸收且受激发射出较强荧光而备受关注[6]. 对此纳米管状物结构和组成的研究表明[7], 此纳米管状物的组成为$Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$, 其中Na^+的含量随着反应后酸洗的程度不同而变化, 但其管状结构却不随 Na^+的含量而变化. 钛酸(盐)纳米管的这一有趣的现象启发我们, 如果对其 Na^+进行过渡金属离子交换, 那么金属离子交换后的钛酸(盐)纳米管有望在提高光量子效率等方面获得改善. 在本文中, 采用温和的水热法, 以锐钛矿相过渡金属掺杂的二氧化钛纳米粉体为前驱体与高浓度 NaOH 反应, 合成了过渡金属置换的钛酸(盐)纳米管.

1 实验部分

1.1 过渡金属置换的钛酸纳米管的制备

纯 TiO_2 及共沉淀法掺杂的 TiO_2 样品采用溶胶-凝胶法制备. 取定量的去离子水和 HCl 于 250 mL 三口烧瓶中, 在不断搅拌下慢慢滴加 $TiCl_4$, 制成钛溶胶, 搅匀放置备用. 另取 25 mL 去离子水和 25 mL 乙醇于 250 mL 三口瓶中, 在不断搅拌下同时慢慢滴加上述的钛溶胶和氨水, 钛溶胶滴加完后再继续滴加少量氨水, 至 pH 值为 8~9 为止, 即得钛凝胶. 钛凝胶经 100 ℃烘干, 600 ℃下焙烧可得到纯 TiO_2 粉体. 共沉淀法制备掺杂金属氧化物的 TiO_2 是将计算量(按金属氧化物质量比 1%)的金属盐 $Cu(SO_4)_2$、$MnCl_2$ 和 $CrCl_3$ 溶于 5 mL 去离子水中, 加人到钛溶胶中, 之后步骤与制备 TiO_2 纳米粉体时相同, 即可得到粒径 20~30 nm 的过渡金属掺杂的锐钛矿相 TiO_2 纳米粉体. 称取 0.06 g 金属氧化物掺杂的二氧化钛纳米粉体置于装有 25 mL 的 10 mol·L^{-1}NaOH 高压釜中, 在 130 ℃反应 24 h, 取出沉淀物用去离子水洗至中性, 用 0.1 mol·$L^{-1}HNO_3$ 酸化, 继续用去离子水洗至中性, 过滤后在 100 ℃下烘干, 得到金属离子置换的钛酸(盐)纳米管.

1.2 分析与表征

利用 Thermo ARL SCINTAG X′TRA X 射线衍射仪进行 X 射线衍射分析(XRD), 采用 Cu K_α 辐射, λ=0.154056 nm, 管压 45 kV, 管流 40 mA, 步进扫描, 步长 0.02°, 步扫时间为 2 s. 利用 Hitachi S-4700 Ⅱ场发射扫描电镜(SEM, 25 kV)和透射电镜(TEM, JEM 200CX, 160 kV)观察纳米管的形貌. 用Thermo Noran

2005-01-03 收到初稿, 2005-03-30 收到修改稿. 联系人: 宋旭春 (E-mail:songxuchun2001@sina.com;Tel:13163873224;Fax:0591-83465376). *福建省教委资助项目(K04027)

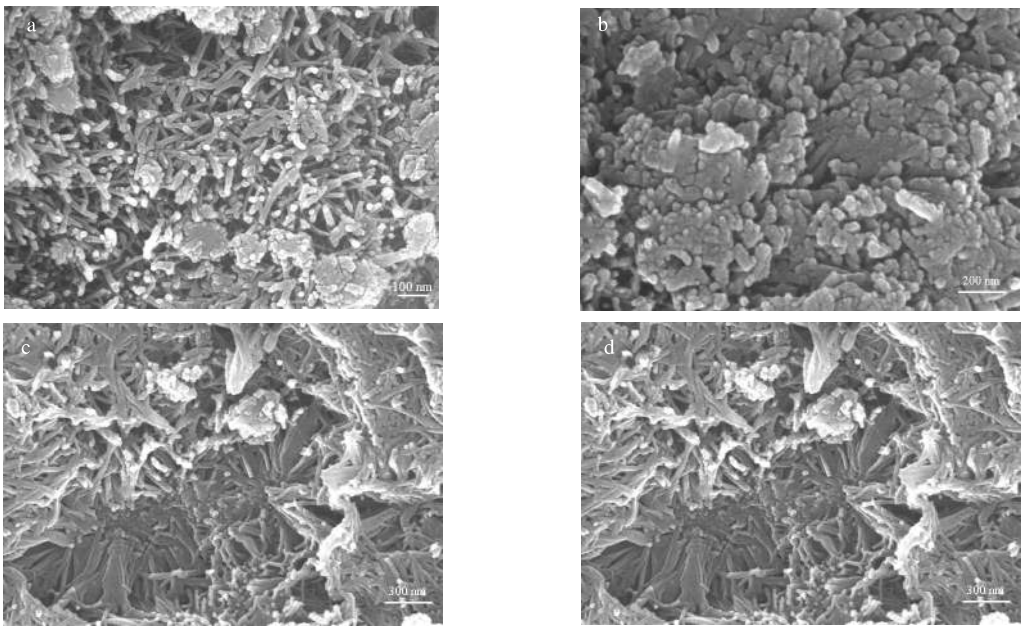


图 1 钛酸(盐)(a)和过渡金属离子 Cu(b)、Cr(c)和 Mn(d)置换的钛酸(盐)纳米管的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of pure (a), Cu-substituted (b), Cr-substituted (c)and Mn-substituted (d) titanate nanotubes

VANTAG-ESI 能谱仪(EDS, 25 kV)对产物成分进行分析. 利用 HITACHI F-4500 荧光分光光度计分析其荧光发射光谱 (PL) 的变化, 激发波长为 250 nm, 扫描范围 300~480 nm. 共聚焦显微 Raman 测试在 LABRAMI 型共聚焦显微拉曼谱仪上进行.

2 结果与讨论

2.1 SEM 和 EDS 分析

图1是钛酸(盐)和过渡金属离子置换的钛酸(盐)纳米管的扫描电镜(SEM)图片, 从图上可见, 钛酸(盐)和过渡金属离子置换的钛酸(盐)纳米管在形貌上没有什么区别, 其长度在 500~1000 nm 之间, 管径在 10 nm 左右. 图 2 是采用 SEM 上的能谱仪对钛酸(盐)和过渡金属离子置换的钛酸(盐)纳米管进行成

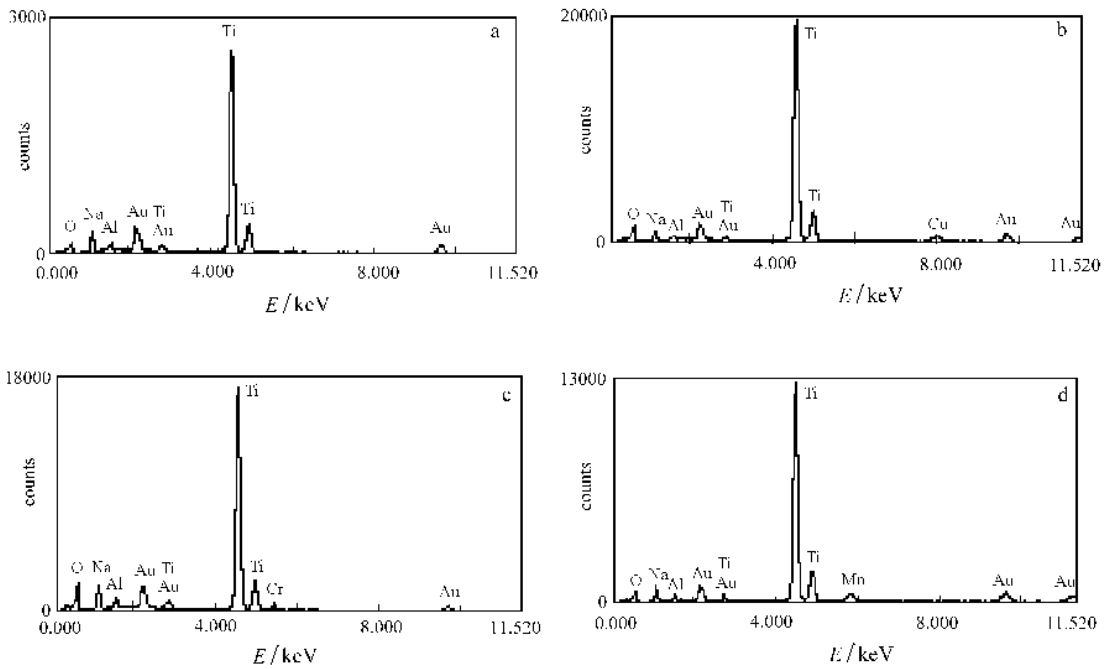


图 2 钛酸盐(a)和过渡金属离子 Cu(b)、Cr(c)和 Mn(d)置换的钛酸盐纳米管的 EDS 谱图

Fig.2 EDS patterns of pure (a), Cu-substituted (b), Cr-substituted (c)and Mn-substituted (d) titanate nanotubes

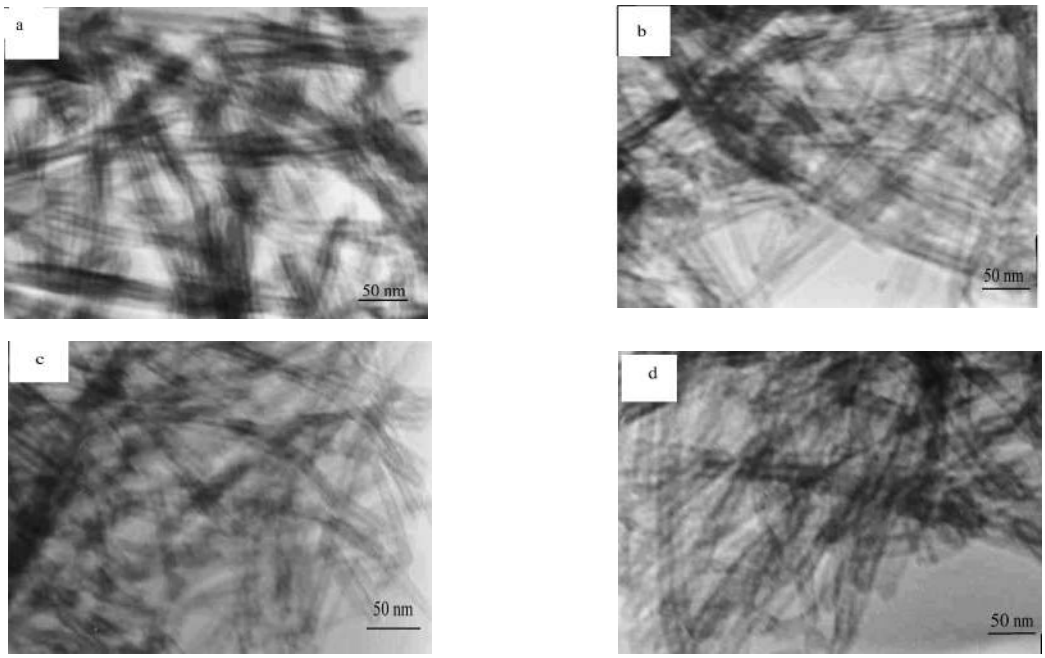


图 3 钛酸盐(a)和过渡金属离子 Cu(b)、Cr(c)和 Mn(d)置换的钛酸盐纳米管的 TEM 图像

Fig.3 TEM images of pure (a), Cu-substituted (b), Cr-substituted (c)and Mn-substituted (d) titanate nanotubes

份分析的能谱元素分析(EDS)谱图. 从谱图上可见, 合成的钛酸(盐)和金属离子置换的钛酸(盐)纳米管均包含我们预期的化学组份, 通过仪器自带软件对过渡金属离子含量进行分析, 过渡金属离子含量(以金属氧化物计)在 0.58%~1.13%之间, 钠离子的含量(以 Na_2O 计)在 2.39%~4.54%之间.

2.2 TEM 分析

图 3 是纯钛酸(盐)和过渡金属离子交换的钛酸(盐)纳米管的透射电镜(TEM)照片. 由图可见, 这些纳米管是开口的中空管, 管的直径在 10 nm 左右, 分布均匀, 长度也都大约在 600 nm 左右, 分布范围也比较窄. 纯钛酸(盐)与过渡金属离子交换的钛酸(盐)纳米管的形貌进行比较, 过渡金属离子交换后并没有对钛酸(盐)纳米管的形貌产生影响. 这与前面 SEM 的分析结果相吻合.

2.3 XRD 分析

图 4 为纯钛酸(盐)和过渡金属离子交换的钛酸(盐)纳米管的粉末 X 射线衍射(XRD)谱图, 由图可见, 纯的钛酸(盐)纳米管和金属离子交换后的钛酸(盐)纳米管的各衍射峰的位置相同, 都呈现出钛酸(盐)纳米管正交晶系的特征衍射峰[7], 并且金属离子交换后的钛酸(盐)纳米管也没有出现新的衍射峰.

2.4 Raman 分析

图 5 显示了纯钛酸(盐)和过渡金属离子交换的钛酸(盐)纳米管的拉曼(Raman)光谱图, 在 280 cm^{-1} 和 450 cm^{-1} 附近所对应的峰归属于 Ti—O—Ti 弯曲振动[8], 在905 cm^{-1}附近所对应的峰归属于 Ti—O 伸缩振动[9]. 通过观察, 纯钛酸(盐)和过渡金属离子交换的钛酸(盐)纳米管的 Raman 光谱图基本相同, 与 XRD 分析相结合, 可以看出过渡金属离子置换后的钛酸(盐)纳米管在结构上并没有什么变化.

2.5 荧光光谱分析

图 6 所示是钛酸(盐)纳米管和金属离子置换后的钛酸(盐)纳米管在 300~480 nm 范围内的荧光发射光谱, 其荧光发射强度随金属离子置换都有不同

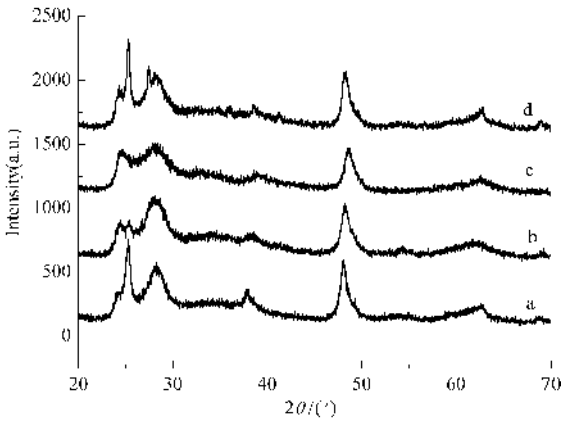


图 4 钛酸盐(a)和过渡金属离子 Cu(b)、Cr(c)和 Mn(d)置换的钛酸盐纳米管的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of pure (a), Cu-substituted (b), Cr-substituted (c)and Mn-substituted (d) titanate nanotubes

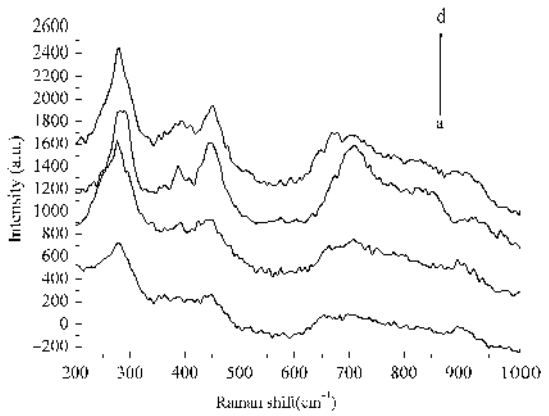


图 5 钛酸盐(a)和过渡金属离子 Cu(b)、Cr(c)和 Mn(d)置换的钛酸盐纳米管的拉曼谱图

Fig.5 Raman spectra of pure (a), Cu-substituted (b), Cr-substituted (c)and Mn-substituted (d) titanate nanotubes

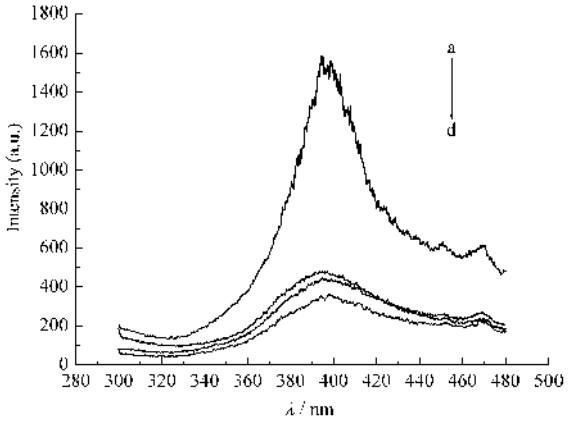


图 6 钛酸盐(a)和过渡金属离子 Cu(b)、Cr(c)和 Mn(d)置换的钛酸盐纳米管的荧光光谱

Fig.6 PL spectra of pure (a), Cu-substituted (b), Cr-substituted (c)and Mn-substituted (d) titanate nanotubes

程度的降低. 荧光发射光谱是电子空穴对复合的结果, 低荧光发射强度意味着低电子空穴对复合率, 高电子空穴对分离效率. 由于所交换的金属离子的价态高于基质晶体中 Na^+的价态, 它们会给晶体带来额外的正电荷, 导致在金属离子交换的部位束缚电子, 成为电子陷阱, 减少了电子和空穴的复合. 另外, 这些交换的金属离子也是电子捕获中心, 其捕获能力与掺杂元素的稳定价态的电子亲和势 E_a 和离子半径 r 的比值有关, 其比值越大捕获能力越强. 金属离子交换后的钛酸(盐)纳米管的荧光强度就是上述两种因素共同作用的结果. 半导体粉末的荧光发射光谱是由于电子空穴对的复合引起的. 其强弱变化可以揭示载流子捕获、迁移、转化的效率, 一般认为低电子空穴对复合率意味着高光量子效率.

一般认为钛酸(盐)纳米管可能的形成机理是[10]: 在高温水热条件下, 二氧化钛纳米粉体与高浓度 NaOH 反应生成的溶解性小的片状钛酸钠, 水洗和酸洗过程中钠离子被交换后卷积, 形成了管状结构. 而在我们的研究中, 合成过渡金属离子置换的钛酸(盐)纳米管所用的前驱物是过渡金属掺杂的二氧化钛纳米粉体. 在高温水热条件下, 过渡金属掺杂的二氧化钛纳米粉体与高浓度 NaOH 反应, 随着二氧化钛不断与 NaOH 反应, 过渡金属离子被逐步释放出来, 并与二氧化钛和 NaOH 反应, 生成的溶解性小的片状钛酸钠, 反应得到更稳定的钛酸盐. 经水洗和酸洗处理后, 形成了管状结构.

3 结 论

以锐钛矿相过渡金属(Cu、Cr、Mn)掺杂的二氧化钛纳米粉体为前驱体, 采用水热方法合成了过渡金属离子交换的钛酸(盐)纳米管. 并用 SEM、TEM、EDX、XRD 和 Raman 对产物进行了表征. 所采用的方法通用性强, 对于其他的过渡金属、稀土金属的交换也同样适用. 这有利于拓宽钛酸(盐)纳米管在纳米电子学、纳米技术、催化、能源和高性能的复合材料等领域的广泛应用.

References

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 Sun, X. M.; Li, Y. D. *Chem. Eur.,* **2003, 9**: 2229

7 Chen, Q.; Du, G. H.; Zhang, S. L.; Peng, M. *Acta Crystallogr. B,* **2002, 58**: 587

8 Manuel, O.; Ramos, J. V.; Serna, C. J. *J. Am. Chem. Soc.,* **1992, 75**: 2010

9 Kim, H. M.; Miyaji, F.; Kokubo, T. J. *Mater. Sci.: Mater. Med.*, **1997, 8**: 341

10 Zhang, Q. H.; Gao, L.; Zheng, S.; Sun, J. *Acta Chimica Sinica,* **2002, 60**(8): 1439 [张青红, 高 廉, 郑 珊, 孙 静. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2002, 60**(8): 1439]

Synthesis and Characterization of Transition Element Substituted Titanate Nanotubes *

SONG, Xu-Chun[1] ZHENG, Yi-Fan[2] YIN, Hao-Yong[2] CAO, Guang-Sheng[2]

([1]*Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 350007*; [2]*Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Transition element (Mn, Cr, Cu) substituted titanate nanotubes were fabricated by a simple method, i.e., hydrothermal method. The precursors used were Mn, Cr and Cu doped anatase TiO_2 nanopowders, which were 20~30 nm in diameter. The obtained samples were characterized by SEM, TEM, XRD, EDX, PL and Raman spectra. The results show that the fluorescence-emission intensity of the substituted titanate nanotubes decreases to some extent with the substitution of metal ions. It is generally considered that the low recombination efficiency of the electron-holes means the high quantum efficiency of the photons. So the results show that the transition element substituted titanate nanotubes might be applied in the photocatalysis.

Keywords: Hydrothermal method, Titanate, Substitution, Nanotube

Received: January 3, 2005; Revised: March 30, 2005. Correspondent: SONG, Xu-Chun (E-mail: songxuchun2001@sina.com; Te: 13163873224; Fax: 0591-83465376) *The Project Supported by Educational Committee of Fujian Province (K04027)

欢迎订阅《物理化学学报》

《物理化学学报》是由中国化学会主办,北京大学化学与分子工程学院承办的基础学科类学术刊物.设有"通讯"、"研究论文"、"研究简报"和"综述"等栏目,报导物理化学学科及交叉学科的基础研究及应用基础研究所取得的创新成果.2004 年,《物理化学学报》获得第三届国家期刊奖百种重点期刊奖.《物理化学学报》具有极高的学术价值和收藏价值.

《物理化学学报》已被美国《科学引文索引》(SCI)网络版、美国《化学文献》(CA)、日本《科技文献速报》、俄罗斯《文献杂志》(AJ)、中国科协和国家自然基金委主办的《中国学术期刊文摘》、中国科学技术部万方数据网络中心的《中国科技论文与引文数据库(CSTPCD)》、中国科学院文献情报中心的《中国科学引文数据库》、清华大学的《中国学术期刊(光盘、网络版)》、科技部西南信息中心的《中文科技期刊数据库》、中国生物学文献数据中心的《中国生物文摘》、中国台湾华艺《中文电子期刊服务》等国内外多种著名检索刊物和文献数据库摘引和收录.

《物理化学学报》现为月刊,大 16 开本,2005 年 10 月扩版至每期 128 页.2006 年订价 18.00 元/册,半年订价 108.00 元,全年订价 216.00 元. **邮发代号 82-163**.欢迎国内读者到各地邮局订阅,国外读者可通过中国国际图书贸易总公司订阅(Code No 1443-MO).若订阅有困难,请直接与编辑部联系.

地址: 北京大学化学楼 W206《物理化学学报》编辑部

邮编: 100871

电话: (010)62751724; (010)62756388

E-mail: whxb@pku.edu.cn

Fax: (010)62756388

网址: http://www.chem.pku.edu.cn/WHXB