

文章编号: 1000-324X(2008)02-0393-05

超分子水凝胶模板法制备项链状 TiO_2 纳米颗粒

付新建, 王宁霞, 张圣祖, 王 宏, 杨亚江

(华中科技大学 化学与化工系, 武汉 430074)

摘 要: 以钛酸四丁酯为钛源, 以一种水性凝胶剂, 3-[[[(2S)-2-(十八酰胺基)-3-苯丙基] 酰胺基] 丁羧酸四乙胺盐 (简记为 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$) 在水溶液中自组装形成的聚集体为模板, 经溶胶 - 凝胶缩聚、煅烧得到一种项链状 TiO_2 纳米颗粒. FE-SEM 分析表明所制得的项链状 TiO_2 纳米颗粒直径约为 200~400nm. 采用 FT-IR 技术探讨了 TiO_2 纳米颗粒形成机理, 即在钛酸四丁酯水解形成的带负电的低聚物与 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 中季铵盐正离子之间, 通过静电相互作用自组装形成纳米颗粒. XRD 图谱表明 TiO_2 纳米颗粒为锐钛矿晶型二氧化钛.

关 键 词: 超分子水凝胶; 模板法; 项链状 TiO_2 纳米颗粒.

中图分类号: TB321, TL352 文献标识码: A

Preparation of Necklace-like TiO_2 Nanoparticles Templated with L-Phenylalanine Derivative Based on Supramolecular Hydrogel

FU Xin-Jian, WANG Ning-Xia, ZHANG Sheng-Zu, WANG Hong, YANG Ya-Jiang

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The necklace-like TiO_2 nanoparticles were prepared by a sol-gel polymerization and subsequent calcinations. The aggregates of hydrogelator, tetraethylammonium 3-[[[(2S)-2-(octadecylamino)-3-phenylpropanoyl] amino] butyrate (abbreviated as $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$) in aqueous solution were used as the templates and tetrabutyl titanate ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) was used as the source of titanium in the preparation of necklace-like TiO_2 nanoparticles. The images of FE-SEM indicated that the average diameters of TiO_2 nanoparticles were in the range of 200–400nm. The formation mechanism of necklace-like TiO_2 nanoparticles was discussed by FT-IR analysis, which indicated that the necklace-like TiO_2 nanoparticles were formed through the electrostatic interaction between positive charged $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ and negative charged oligomers formed by the hydrolysis of $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. The XRD analysis indicated that the TiO_2 nanoparticles were in the form of anatase crystals.

Key words: supramolecular hydrogel; template method; pearl-necklace-like TiO_2 particles

1 引言

近年来, 具有纳米结构的过渡金属氧化物, 如锡、钛、钒氧化物有希望成为新一代电子材料及催化材料而引起人们的广泛关注^[1]. 制备纳米结构金属氧化物的主要方法有水热法^[2,3]和溶胶 - 凝胶法等^[4,5]. 其中溶胶 - 凝胶法制备纳米材料由于制备

方法简单而被广泛采用. 近年来模板法也被用于制备纳米材料. 由于模板形态的多样性, 可制得各种形貌的纳米材料. 用于模板的材料主要有表面活性剂^[6,7], 乳胶粒^[8], 有机凝胶^[9,10], 聚合物或大分子聚集体^[11,12]等. 有机凝胶模板法的基本原理是利用有机凝胶剂在有机溶剂中自组装形成聚集体, 前体化合物吸附在聚集体模板上, 经过溶胶 - 凝胶聚

收稿日期: 2007-04-03, 收到修改稿日期: 2007-08-10

基金项目: 国家自然科学基金 (20474022)

作者简介: 付新建 (1972-), 男, 博士研究生. E-mail: fuxinjian@126.com

通讯联系人: 杨亚江, 教授. E-mail: yjyang@mail.hust.edu.cn

合, 除去模板后得到纳米材料. 例如 Jung 等以二苯并-30-冠醚-10-基胆固醇形成的聚集体为模板, 在吡啶催化下, 四异丙氧基钛酸酯通过溶胶-凝胶聚合, 再烧蚀模板得到中空带状纳米 TiO_2 管^[13]. 作者曾以 4,4'-二(硬脂酰胺基)二苯甲烷在丁醇中形成的聚集体为模板, 在盐酸催化下制备了直径为 200~500nm 的 SiO_2 纳米线^[14]. Hanabusa 等采用具有手性结构的氨基酸衍生物水性凝胶剂所形成的聚集体为模板, 制备了一种螺旋结构的 SiO_2 纳米材料^[15].

本工作利用一种具有手性结构的水性凝胶剂, 3-[[[(2S)-2-(十八酰胺基)-3-苯丙基]酰胺基]丁酸四乙基胺盐 (简记为 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$) 在水中自组装形成的纤维状聚集体为模板, 以钛酸四丁酯为前体化合物, 经溶胶-凝胶缩聚制得一种形貌独特的项链状 TiO_2 纳米颗粒. 并对这种 TiO_2 纳米颗粒的形成机理进行了探讨.

2 实验部分

2.1 实验试剂

BOC-L-苯丙氨酸 (浙江天兴医药有限公司, AR). 十八胺, 十八酸 (国药集团化学试剂有限公司, AR). N, N'-二环己基碳酰亚胺 (DCC)(国药集团化学试剂有限公司, AR). 4-二甲基氨基吡啶 (DMAP) (国药集团化学试剂有限公司, AR). 丁二酸酐 (国药集团化学试剂有限公司, AR). 四乙基胺 (25% 水溶液, 杭州格林达化学有限公司). 钛酸四丁酯 (无锡市展望化工试剂有限公司, AR). 四氢呋喃 (国药集团化学试剂有限公司, AR), 使用前经金属钠回流、蒸馏处理. 三氯甲烷 (天津科密欧化学试剂有限公司, AR), 使用前经无水氯化钙干燥两天后蒸馏处理. 其他溶剂, 使用前均减压蒸馏.

2.2 水性凝胶剂的合成

3-[[[(2S)-2-(十八酰胺基)-3-苯丙基]酰胺基]丁酸四乙基胺盐 ($\text{TC}_{18}\text{PheBu}$) 的合成在作者的前期报道中已有详细描述^[16].

2.3 TiO_2 纳米颗粒的制备

在 60°C 条件下, 将 50g 盐酸水溶液 (pH=2)、2.63g 水性凝胶剂 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 依次加入到 100mL 单口烧瓶中, 搅拌 20min 使 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 完全溶解, 然后降温至 25 °C 得到粘稠溶液. 在搅拌作用下向该体系中缓慢加入 2.4mL 钛酸四丁酯, 继续搅拌使之成均相, 室温下放置 40min, 封口并在 40°C 空气浴

中静止放置 20d, 得到一种白色蜡状凝胶. 在 80°C 下真空放置 24h 得到相应的干凝胶. 干凝胶再经乙腈洗涤、真空干燥, 然后在 500°C 下煅烧 4h, 得到 0.5g 白色粉末产物.

2.4 超分子水凝胶及 TiO_2 纳米颗粒表征

将一定量的水性凝胶剂 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 加入到水中 (浓度为 3wt%), 加热、搅拌使固体物全溶. 取数滴热溶液置于载玻片上, 冷却形成凝胶后, 经液氮冷冻, 真空干燥 1h ($1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$), 喷金处理后在场发射扫描电镜 (FE-SEM, Sirion 200, FEI) 上观察, 加速电压为 5kV.

将少量制备的 TiO_2 粉末在超声作用下充分分散在丙酮中, 然后取数滴置于载玻片上, 待丙酮挥发后, 经喷金处理后在 FE-SEM 上观察, 加速电压为 10kV. 另取数滴置于铜网上, 待丙酮挥发后, 在透射电镜 (TEM, Tecnai G2 20, FEI) 上观察, 加速电压为 10kV.

取少量按 2.3 所述方法制备的 TiO_2 粉末, 用 X 射线衍射仪 (XRD, x' Pert PRO, PANalytical B.V) 测定: $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15406\text{nm}$), 以每步为 0.06° 的速度从 $5^\circ \sim 80^\circ$ 范围进行扫描.

采用 KBr 压片后的样品进行傅立叶红外光谱 (FT-IR, EQUINOX55, Bruker) 测试.

3 结果和讨论

3.1 TiO_2 纳米颗粒的表征及结果分析

图 1 为水性凝胶剂 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 在水溶液中 (浓度为 3wt%) 自组装形成的超分子水凝胶的场发射扫描电镜照片. 该照片表明, 由 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 形成的超分子水凝胶是由许多 $\phi 40 \sim 60\text{nm}$ 相互缠绕的纤维状聚集体组成. 这些 $\text{C}_{18}\text{PheBu}$ 聚集体主要是通过

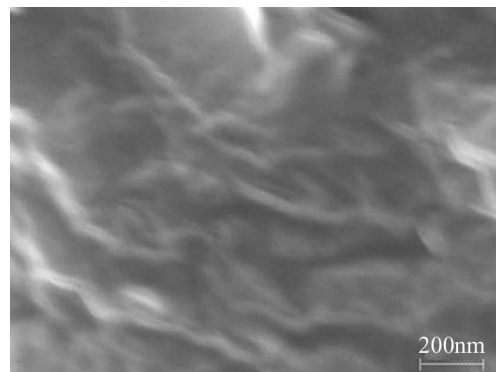


图 1 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 在水溶液中形成的超分子水凝胶的 FE-SEM 照片

Fig. 1 FE-SEM image of supramolecular hydrogel in the presence of $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ as a hydrogelator

分子间氢键、 π - π 堆砌, 以及其他非共价键作用形成的超分子结构, 水分子以毛细力作用存在于相互缠绕的纤维网络结构中, 使体系形成稳定的水凝胶。

以钛酸四丁酯为原料, 以 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 在水中自组装形成的纤维状聚集体为模板, 经溶胶-凝胶法制得的 TiO_2 纳米颗粒的形貌如图 2 所示 (其中图 2(a)~(c) 为场发射扫描电镜照片, (d) 为透射电镜照片)。表明所制备的 TiO_2 纳米颗粒的粒径为 200~400nm, 而且呈现独特的项链状结构。对于这种溶胶-凝胶模板法制备项链状 TiO_2 纳米颗粒的机理, 可作如下解释: 在由 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 形成的水凝胶中, 钛酸四丁酯在水溶液中水解形成的带负电荷的硅醇分子吸附在由 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 在溶液中自组装形成的纤维状聚集体表面, 在盐酸催化下, 多羟基硅醇 (或其齐聚物) 分子间发生缩聚反应形成初始的溶胶粒子, 经 500°C 高温煅烧得到项链状的 TiO_2 纳米颗粒。而在形成项链状的 TiO_2 纳米颗粒过程中, 随着反应时间的增加 (约 20d), 初始的溶胶粒子逐步增长形成如图 2(a)、2(b) 所示的由 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 聚集体串起来的不连续的球型 TiO_2 纳米颗粒, 这种不连续性可能归因于模板转录作用不是同时发生的结果。随后, 继续增长形成如图 2(c)

所示的连续的“项链”型 TiO_2 纳米颗粒, 这可能是相邻 TiO_2 纳米颗粒从正曲率半径向负曲率半径方向净生长的结果^[17]。由于体系中尚存在少量游离的 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 分子, 以其为模板可以形成如图 2(c) 所示单个的 TiO_2 纳米颗粒。由于钛酸四丁酯相对于模板分子过量, 在 FE-SEM 及 TEM 照片中出現煅烧后收缩的无定形氧化钛聚集体。

3.2 项链状 TiO_2 纳米颗粒的形成机理

为了探讨项链状 TiO_2 纳米颗粒的形成机理, 分别测定了 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 聚集体 (不含钛酸四丁酯的超分子水凝胶冻干除水后) 的 FT-IR 谱图 (图 3, 谱线 a), 以及未除去 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 聚集体模板的含 TiO_2 纳米颗粒 (冻干除水后) 的 FT-IR 谱图 (图 3, 谱线 b)。与 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 化合物的 FT-IR 谱图相比, 在 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 聚集体的 FT-IR 谱图 (谱线 a) 中, 3288cm^{-1} (N-H of amide), 1641cm^{-1} (C=O of amide I) 和 1553cm^{-1} (N-H of amide II) 波段的酰胺的 C=O 和 N-H 振动峰都出现在低波数处, 说明在 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 聚集体中酰胺与酰胺基团之间形成了分子间氢键^[18,19]。谱线 b 表明, C=O (酰胺 I 带) 和 N-H (酰胺 II 带) 的峰分别位于 1640 和 1551cm^{-1} , 与谱线 a 相比, 基本上没有移动, 由此可以判断, 未除去模板的含 TiO_2 纳米颗粒的干凝胶中酰胺基

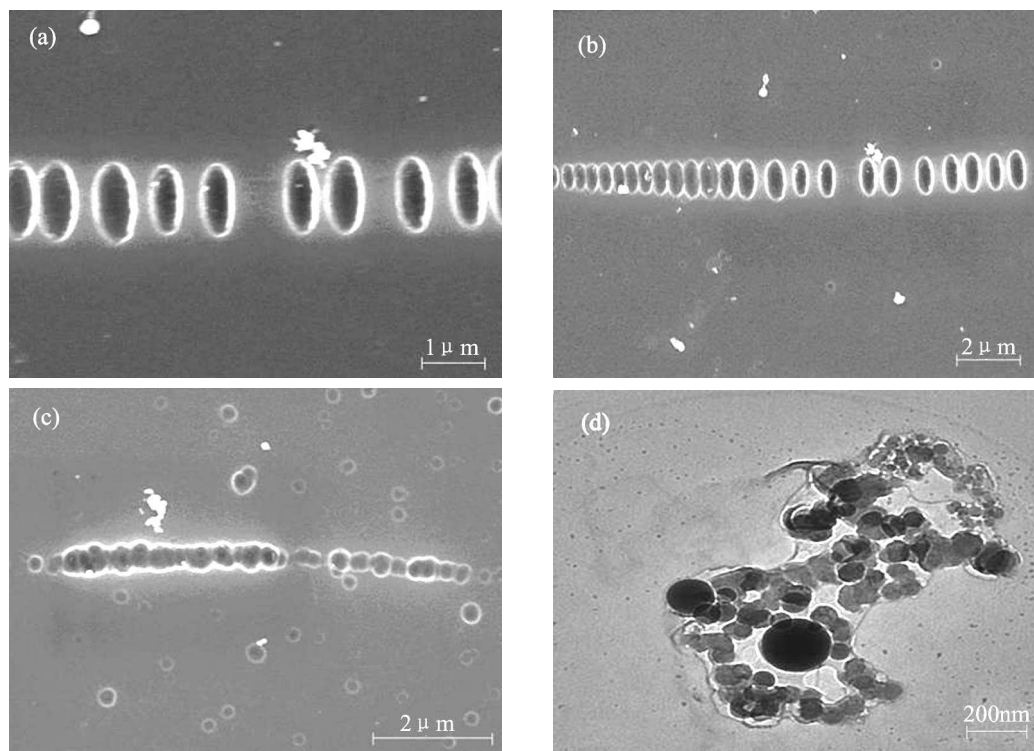


图 2 超分子水凝胶模板法制备的 TiO_2 纳米颗粒的 FE-SEM(a, b 和 c) 以及 TEM(d) 照片

Fig. 2 FE-SEM (a, b and c) and SEM (d) images of TiO_2 nanoparticles prepared by supramolecular hydrogel as templates

团间的氢键仍然存在,同时观察到凝胶中羧基负离子的不对称振动峰从 1464cm^{-1} 位移到 1442cm^{-1} . 这表明钛酸四丁酯水解形成的带负电荷的低聚物与 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 中季铵盐正离子之间存在静电相互作用^[20,21]. 由此推测 TiO_2 纳米颗粒是通过 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 的季铵盐正离子的静电作用自组装形成的.

根据上述 FT-IR 的研究结果,推测的项链状 TiO_2 纳米颗粒的形成机理如图 4 所示. 即钛酸四丁酯在水溶液中形成的分子团簇首先吸附在凝胶剂 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 纤维状聚集体表面(图 4(a)),随后逐步增长形成不连续的 TiO_2 纳米颗粒(图 4(b), (c)) 和连续的“项链”状 TiO_2 纳米颗粒(图 4(d)).

3.3 TiO_2 纳米颗粒的 XRD 分析

图 5 为 TiO_2 纳米颗粒的 XRD 谱图,图中 11 个 XRD 衍射峰的晶面指数 (hkl) 列于图内,它们与 TiO_2 的标准峰 (21-1277) 相吻合,对应的晶面分别为 XRD 谱图中的 (101), (103), (004), (112), (200), (211), (116), (220) 和 (215). 数据表明,煅烧除去模

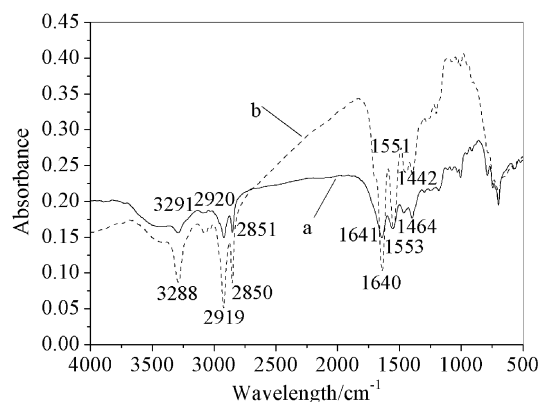


图 3 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 聚集体 (a) 及未除去 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 聚集体模板的含 TiO_2 纳米颗粒的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ aggregates (a) and TiO_2 nanoparticles with $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ (b)

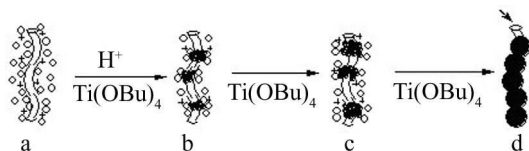


图 4 项链状 TiO_2 纳米颗粒的形成过程示意图

Fig. 4 Schematic illustration of the formation of the pearl-necklace TiO_2 nanoparticles

(a) $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ adsorbed on the templates of $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ fibril-like aggregates; (b) Formation of initial sol particle; (c) Formation of un-continued spherical nanoparticles; (d) Formation of necklace-like TiO_2 nanoparticles

○: $\text{Ti}(\text{OBu})_4$; ●: TiO_2 nanoparticles

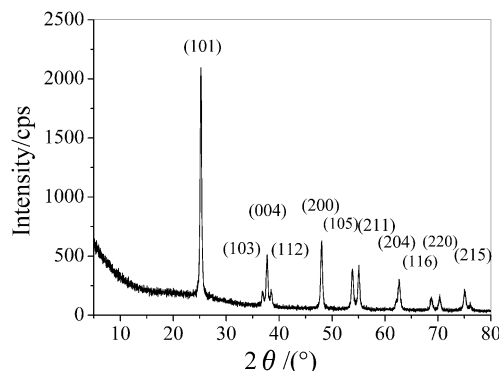


图 5 以超分子水凝胶为模板制得的 TiO_2 纳米颗粒的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD pattern of TiO_2 nanoparticles prepared by supramolecular hydrogel as a template

板后所得的 TiO_2 纳米颗粒为锐钛矿晶型 TiO_2 .

4 结论

利用凝胶剂 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 在水中自组装形成的纤维状聚集体为模板,以钛酸四丁酯为原料,经溶胶-凝胶缩聚制得项链状 TiO_2 纳米颗粒. 场发射扫描电镜 (FE-SEM)、傅立叶红外光谱 (FT-IR) 和 X 射线衍射 (XRD) 研究表明,所制备项链状 TiO_2 纳米颗粒为锐钛矿晶型. 项链状 TiO_2 纳米颗粒的形成机理为: 钛酸四丁酯水解形成的带负电荷的低聚物与 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 中季铵盐正离子之间的静电相互作用使得钛酸四丁酯低聚物吸附在凝胶剂 $\text{TC}_{18}\text{PheBu}$ 纤维状聚集体表面,随后逐步增长形成不连续或连续的项链状 TiO_2 纳米颗粒.

参考文献

- [1] Liu P, Lee S H, Tracy C E, et al. *Adv. Mater.*, 2002, **14** (1): 27-30.
- [2] 徐伏秋, 熊 飞, 张秋芬, 等 (XU Fu-Qiu, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22** (1): 163-166.
- [3] 刘芹芹, 杨 娟, 孙秀娟, 等 (LIU Qin-Qin, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22** (1): 70-74.
- [4] Hoffmann S T, Martin W, Choi D Bahnemann. *Chem. Rev.*, 1995, **95** (1): 69-96.
- [5] 周武艺, 唐绍裘, 张世英, 等 (ZHOU Wu-Yi, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 587-592.
- [6] Imai H, Takahashi N, Tamura R, et al. *Langmuir*, 2001, **17** (1): 17-20.
- [7] 邱健全, 赵 翔, 金敏超, 等 (QIU Jian-Quan, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (3): 558-564.

- [8] Caruso R A, Susha A, Caruso F. *Chem. Mater.*, 2001, **13** (2): 400–409.
- [9] Jung J H, Ono Y, Shinkai S. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39** (10): 1862–1865.
- [10] Jung J H, Ono Y, Hanabusa K, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122** (20): 5008–5009.
- [11] Ono Y, Kanekiyo Y, Inoue K, *et al.* *Chem. Lett.*, 1999, **32** (9): 475–479.
- [12] Van Bommel K J C, Jung J H, Shinkai S. *Adv. Mater.*, 2001, **13** (19): 1472–1476.
- [13] Jung J H, Kobayashi H, van Bommel J C K, *et al.* *Chem. Mater.*, 2002, **14** (4): 1445–1447.
- [14] Chang X L, Wang L, Yang Y J, *et al.* *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **99** (1): 61–65.
- [15] Yang Y G, Suzuki M, Fukui H, *et al.* *Chem. Mater.*, 2006, **18** (5): 1324–1329.
- [16] Fu Xinjian, Wang Ningxia, Zhang Shengzu, *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **315** (1): 376–381.
- [17] Brinker C J, Scherer G W. *Sol-Gel Science*. Academic Press: San Diego, 1990. 360–362.
- [18] Terech P, Weiss R G. *Chem. Rev.*, 1997, **97** (8): 3133–3160.
- [19] Van Esch J, Schoonbeek F, de Loos M, *et al.* *Chem. Eur. J.*, 1999, **5** (3): 937–950.
- [20] Tan C H, Zhu Y L, Lu R, *et al.* *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **91** (1): 44–47.
- [21] Van Bommel K J C, Shinkai S. *Langmuir*, 2002, **18** (12): 4544–4548.

科技动态

硅基沉积氮化镓, 碳化硅, III-V 族及其合金材料研究进展

硅基沉积氮化镓, 碳化硅, III-V 族及其合金材料是近年来的研究热点. 氮化镓, 碳化硅及其 III-V 材料在光电子和电子元件领域有着广泛的应用. 例如大功率, 高速器件, 大型激光器, 紫外探测器等等. 尽管硅基片具有低成本, 大的尺寸和极好的电热导性能等优点, 硅基片仍没有成为氮化镓, 碳化硅及 III-V 的主要沉积基片, 其原因在于硅基片与氮化镓, 碳化硅及 III-V 材料之间的热膨胀系数和晶格常数之间的失配. 自从 1998 年, IBM 的课题组用分子外延方法在硅基片上沉积氮化镓, 并且成功地制备了氮化镓激光器之后, 硅基氮化镓的研究开始备受关注. 近年来的研究发现, 使用氧化铝和氮化铝镓作为过渡层. 硅基氮化镓的热应力及与硅基片之间的晶格失配可以明显降低. 在 6 英寸的 (111) 取向的硅基片上用化学气相方法可以成功地沉积超过一个微米厚的无裂纹的单晶氮化镓. 德国的 AZZURRO 公司成功地制备硅基片氮化镓的大功率的蓝色激光器. 美国的 NITRINEX 公司也生产了硅基氮化镓大功率电子元件. 超大功率的硅基氮化镓电子元件仍在研究中. 在 2007 年, 英国政府设立了一个固体照明器件的研究项目. 主要着手研究 6 英寸的硅基氮化镓激光器. 另一方面, 在过去的 40 年, 超大规模硅基 CMOS 技术已有了长足的发展, 下一代低功耗高速逻辑电路要求低的驱动电流, 小的活门尺寸低于 30nm 和快速反应性能. 这就要求器件通道材料具有很高的电子 (或空穴) 迁移率. III-V 材料, 例如 InSb, InAs 和 InGaAs 具有电子迁移率高达 $80000\text{cm}^2/\text{Vs}$. 它们将是下一代低于 30nm 硅基 CMOS 器件最好的候选材料. 在 2007 年, 美国 DARPA/MTO 设立了一个研究项目来发展硅基 III-V 材料器件, 着重于发展高速硅基 III-V 材料 CMOS 器件. 第一届“硅基氮化镓, 碳化硅, III-V 及其合金材料研究进展”国际会议也将于 3 月 24 日 -28 日在旧金山 MRS 2008 年初春季会议上召开.

李廷凯

夏普美国实验室

E-mail: TLi@sharplab.com