

文章编号: 1000-324X(2006)03-0547-06

钛酸纳米管的制备及 TEM 表征

黄 琮^{1,4}, 张开坚^{2,3}, 党 志¹, 李新军⁴

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640; 2. 重庆大学经济与工商管理学院, 重庆 400044; 3. 攀钢集团攀枝花钢铁研究院, 攀枝花 617000; 4. 中科院广州能源研究所, 广州 510640)

摘 要: 采用水热合成法以金红石型纳米 TiO_2 粉为原料制备钛酸纳米管, 考察了搅拌、酸洗及焙烧温度对纳米管的形成和结构的影响, 并通过 TEM 观察了产物的形貌、结构. 结果显示: 持续搅拌能促进原料粉末的定向生长, 有利于形成钛酸纳米片; 酸洗是纳米管的形成阶段; 300°C 是纳米管转变为长棒状晶柱的临界温度. 实验表明以优化的水热合成法制得的纳米管形貌均一, 长度超过 $1\mu\text{m}$, 钛酸纳米管长径比为 125:1.

关 键 词: 钛酸纳米管; 制备; TEM 表征

中图分类号: 0643 **文献标识码:** A

1 引言

自 Iijima S^[1] 发现碳纳米管和 Tenne R^[2] 成功制备无机纳米管 (WS_2) 以来, 无机非碳纳米管因其独特的物理化学性质而逐渐受到重视. TiO_2 纳米管由 Hoyer P^[3] 于 1996 年采用多孔阳极氧化铝膜模板法首先制得, 但由于该制备工艺复杂, 所得纳米管管径大、管壁厚、比表面积小, 在焙烧过程中容易坍塌破碎等缺点, 未能引起人们的重视. 1998 年, Kasuga T^[4] 采用水热合成法制备了具有管径小、管壁薄、比表面积大和孔隙度高的 TiO_2 纳米管, 才真正引发了对其的研究热潮. 杜高辉^[5]、陈清^[6] 等人采用 HRTEM(EDX) 对纳米管的组成和结构做了细致的研究, 发现纳米管是由层状 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 卷积而成, 因此通常所说的 TiO_2 纳米管实际上应该称为钛酸纳米管. 作为近年来无机非碳纳米管的研究热点之一, 钛酸纳米管的制备、组成、形成机理乃至改性等方面还需作进一步研究. 探讨钛酸纳米管的制备工艺因素, 可以为更高效高质合成纳米管提供理论依据. 本试验采用优化的水热合成法制备了钛酸纳米管, 并主要运用 TEM 表征手段分析搅拌、酸洗及焙烧温度等实验条件对钛酸纳米管的形成和结构的影响.

2 实验

2.1 试剂

收稿日期: 2005-05-23, 收到修改稿日期: 2005-07-11

基金项目: 广东省自然科学基金 (32708)

作者简介: 黄 琮 (1976-) 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 李新军. E-mail: lixj@ms.giec.ac.cn;
党 志. E-mail: chzdang@scut.edu.cn

金红石型 TiO_2 粉末 (自制), NaOH (AR, 广州化学试剂厂), HCl (AR, 广州市东红化工厂), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (AR, 安徽特酒总厂), 自制蒸馏水.

2.2 钛酸纳米管的水热合成法制备

原料金红石型 TiO_2 粉末采用 TiCl_4 水解法制备.

将 2g 金红石型 TiO_2 粉末与 40mL 10mol/L NaOH 溶液加入配备冷凝管的聚四氟乙烯烧瓶中, 在相同实验条件下分别于 110°C 下搅拌和无搅拌反应 12h, 反应完毕降至室温后用蒸馏水洗涤白色沉淀物数次至电导率低于 $70\mu\text{S}/\text{cm}$, 过滤并烘干得到样品 A 和样品 B. 将样品 A 用 0.1mol/L 的 HCl 洗涤并静置 0.5h 后再用蒸馏水洗涤至电导低于 $5\mu\text{S}/\text{cm}$, 过滤并烘干记为样品 C; 将样品 A 用相同方法处理, 静置时间延长为 5h, 记为样品 D. 将样品 D 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温并于 300°C 下恒温焙烧 0.5h, 自然冷却至室温, 记为样品 E. 将样品 D 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温并于 700°C 下恒温焙烧 0.5h, 自然冷却至室温, 记为样品 F.

2.3 表征

用 DDS-11A 型数字电导率仪测定悬浮液的电导率.

用荷兰飞利浦 FEI-Tecna 12 分析型透射电子显微镜观察所得样品的形貌, 加速电压为 100kV. 原料粉末平均颗粒直径通过测量 10 个颗粒求算术平均值得到, 样品的高分辨 TEM 照片在日本电子 JEM-2010HR 上获得, 加速电压为 200kV.

BET 检测在北京北分瑞利 ST-03A 表面孔径测定仪上采用低温氮吸附容量法测得.

3 实验结果

实验以平均粒径为 100nm 金红石型 TiO_2 为原料, 如图 1(b) 所示, 分别在持续搅拌和无搅拌下水热反应 12h, 探讨搅拌对纳米管形成的影响, 图 1 为样品 A、B 及原料的 TEM 照

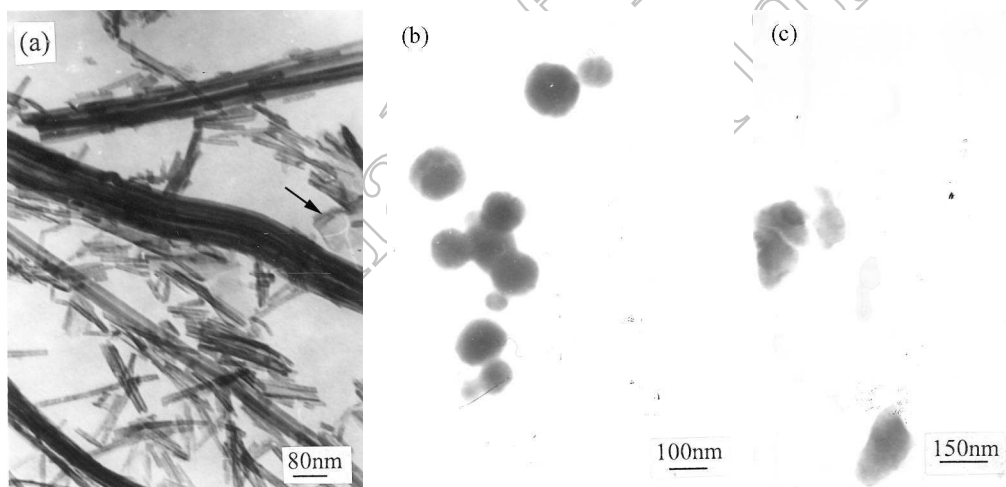


图 1 样品 A、B 及原料的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of nanoflakes by hydrothermal reactions with (a) stirred (b) raw materials (c) unstirred for 12h

片, 由图 1(a) 所示, 参考 Zhang J.W 等^[7] 的研究, 我们认为在水热反应过程中, TiO_2 晶体定向生长形成长条形片状产物, 即钛酸纳米片. 这些产物长短不一, 依据图中标尺可以估计多数纳米管长度已超过 $1\mu\text{m}$. 大量产物堆积在一起, 具有类似长棒状形态, 但此时片

状产物并未卷积形成管状结构, 故所有长棒状产物均未表现出类似于管状的中空结构. 同时在产物中还观察到一些未完全生长的薄膜产物 (如箭头所指), 但并未发现颗粒物, 说明原料粉未经低于 20h 的水热反应已全部转化为片状产物, 只有小部分未完全形成长条形纳米片. 而在无搅拌作用下水热反应 12h TiO_2 颗粒与原料的球形颗粒相比也呈现出定向生长的趋势, 如图 1(c) 所示, 由此可推断在无搅拌的情况下, 只有延长水热反应时间才能使颗粒完全生长成如图 1(a) 的长条形纳米片, 这也就是以前的研究者采用 20~168h 的原因.

蒸馏水洗涤后的钛酸纳米片经 0.1mol/L 的 HCl 洗涤卷积形成钛酸纳米管, 如图 2 所示. 图 2(a) 和 (b) 分别为样品 C 和 D 的 TEM 照片. 由图 2(a) 可知, 堆积在一起的钛酸纳米片在 HCl 作用下相互分离并卷积形成管状结构, 卷积方向垂直于纳米片生长方向, 同时还存在未卷积的膜状纳米片 (如箭头所指), 这些未能卷积的纳米片多数是水热反应时不能完全生长的薄膜产物, 由此也说明生长完全的长条形纳米片是形成纳米管的必需条件. 照片中还能发现不规则颗粒物, 这些颗粒物表面粗糙, 有毛刺, 在高分辨透射电镜下观察发现其实是纳米管与纳米片的团聚物. 由于酸洗不完全, 加之表面能较高, 许多纳米管及纳米片易团聚在一起, 毛刺其实是细小的纳米管. Bavykin D.V 等^[8] 用 SEM 观察样品也得到了相同结论. 对比图 2(a) 与 (b) 可发现酸洗时间延长, 纳米管产率和成管质量均有提高, 很多钛酸纳米管长度超过 $1\mu\text{m}$. 原因可能是酸洗时间的延长使尽可能多的钛酸纳米片与酸反应从而卷积成管. 由于大多数纳米片转化为纳米管, 表面能降低, 不易团聚, 因此在照片中未发现如图 2(a) 中的颗粒物. 本试验经过不同酸洗时间对比发现酸洗时间存在最佳值, 5h 酸洗已基本满足所有钛酸纳米片的卷积需要.

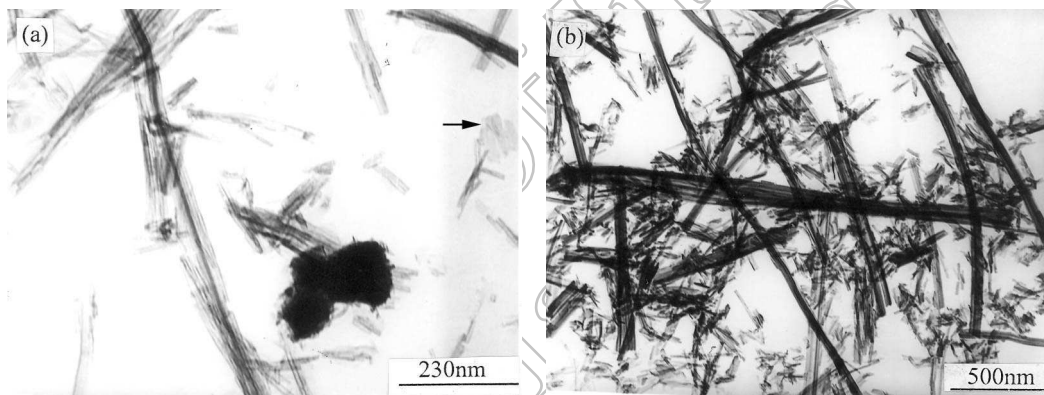


图 2 样品 C 和 D 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of samples rinsed with HCl for (a) 0.5h (b) 5h

图 3 为样品 D 的高分辨 TEM 照片和选区电子衍射照片. 观察图 3(a) 发现钛酸纳米管具有两端开口, 形貌均一的中空管状结构, 在高分辨透射电镜下能看到所有钛酸纳米管均为多层管, 无单壁管, 管壁在 3~5 层不等, 如图 3(a) 插图所示, 且纳米管两侧管壁层数不同, 据此可推断纳米管由钛酸纳米片卷积而成, 导致在某一方向上观察管壁两侧层数不一致. 这就解释了钛酸纳米管与碳纳米管结构不同, 不存在单壁管的原因, 陈清等^[6] 也得到相同结论. 依据图 3(a) 照片中的标尺可测得纳米管壁厚 2~3nm, 管内径 4~6nm, 外径 8~12nm, 与 Hoyer P^[3] 和李晓红^[9] 等学者用模板法制备的纳米管相比小了许多, 对提高纳米管的比表面积有益. 同时在样品中还存在未卷积成管的膜状产物 (如箭头所指), 如上文所述, 这些

产物是水热反应中未完全生长的钛酸纳米片. 图 3(b) 为单根纳米管的放大照片, 管壁的晶格条纹清晰可见, 该条纹垂直于管轴且晶格间距约为 0.2nm, 与 Akita T^[10] 观察的结果一致, 由此可推知纳米管结晶有序, 图 3(c) 的多晶衍射环也与该结果相吻合.

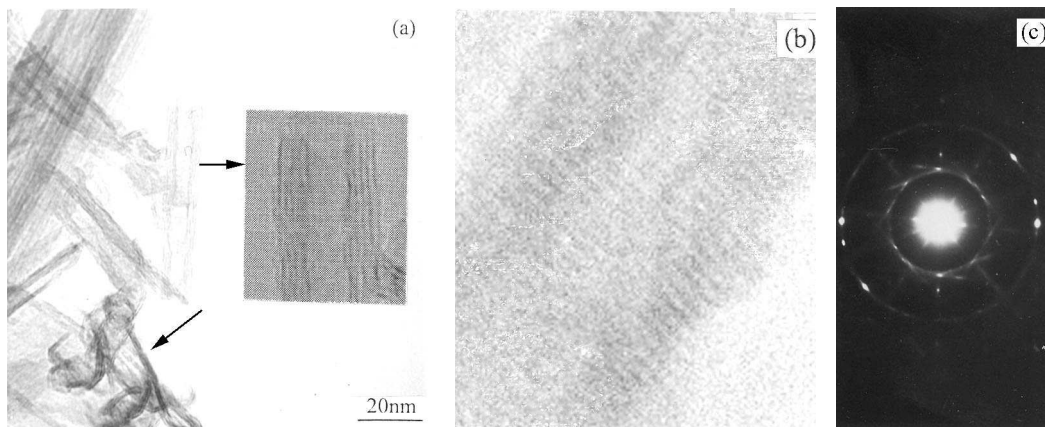


图 3 样品 D 的 HRTEM 和 SAED 照片

Fig. 3 (a) HRTEM image of nanotube. Inset is the enlarged picture of nanotube. (b) The enlarged picture of single nanotube wall. (c) SAED image of nanotubes

在高分辨透射电镜下观察发现大部分钛酸纳米管的管状结构未受到破坏. 也许由于焙烧使结晶更加完善, 纳米管管壁显得更加笔直, 使得 TEM 照片也更加清晰, 如图 4(a) 所示. 同时发现有少量纳米管的管状结构已被破坏, 发生坍塌, 部分管烧结在一起, 形成长棒状晶柱, 见图 4(b), 其中插图为其长棒状晶柱的电子衍射照片, 与纳米管的衍射图片 (图 3(c)) 相比有很大差异, 说明纳米管的结构已发生变化. 本研究还做了在 100 和 200°C 下的对比焙烧实验, 发现纳米管的形态结构并未发生变化, 由此可知 300°C 是纳米管相变的临界温度, 这与王保玉^[11] 的实验结果相一致.

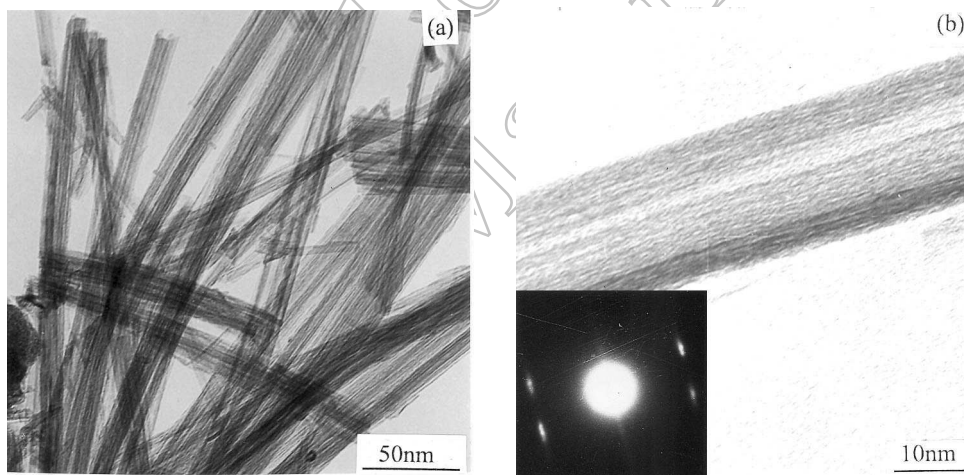


图 4 样品 E 的 TEM 和 SAED 照片

Fig. 4 (a) TEM image of nanotubes. (b) TEM image of long stick crystalline column. Inset is the SAED image of the columns

实验还采用 BET 法分析纳米管在高温下焙烧的结构变化, 得到样品 E 和 F 的比表面积

分别为 212.229 和 45.194 m²/g, 说明高于 300°C 的热处理导致纳米管结构的进一步破坏, 管状结构消失, 比表面积大大减小, 样品逐步由管状产物变成柱状产物。

4 讨论

在无搅拌下水热法制备钛酸纳米管的反应时间多数认为反应时间需超过 20h^[12~14], 且颗粒尺寸越小转化率越高。以粒径 >100nm 的金红石为原料无搅拌反应 20h 后, 得到的是颗粒与纳米管的混合物^[15]。本实验在持续搅拌下仅用 12h 即将粒径为 100nm 左右的 TiO₂ 转化为纳米片, 说明搅拌对纳米片的生长有重要的促进作用。我们认为在水热反应过程中, 搅拌除将热量均匀传递外, 还起到促进 TiO₂ 晶粒生长和膜状中间产物(钛酸纳米片)从伸长的晶体上剥离的重要作用。Yang J.J.^[12] 用 TEM 跟踪搅拌条件下原料粉末在水热反应过程中的变化, 发现反应 2min 后有颗粒直径由 30nm 生长为 60nm, 12min 后有膜状中间产物开始从生长的晶体表面剥离, 从而也验证了我们的推测。因此在水热反应中持续搅拌不仅能缩短反应时间, 促进原料晶体的定向生长并向纳米片的转变, 还能提高转化率。

纳米管的形成阶段目前仍存在争议, 部分学者^[16,17] 认为钛酸纳米管形成于水热反应阶段, 酸洗仅仅增加纳米管缺陷, 而本实验中, 钛酸纳米管确实形成于酸洗阶段, 这也与 Ma R.Z 等^[18,19] 观察到的现象相一致。根据 Zhang S 等^[20] 运用密度泛函理论的计算, 结合实验现象, 我们认为钛酸纳米管可能的形成机理是: 在水热条件下, 晶体在强碱环境中部分 Ti-O 键断裂, 与其他断键的晶体定向结合, 逐渐长大形成长条形钛酸纳米片 (Na₂Ti₃O₇), 这些纳米片由于表面积大、表面能高, 易形成由许多纳米片堆叠在一起的层状产物, 而 Na⁺ 较强的静电引力也使其在强碱和水溶液中稳定。当用酸洗涤纳米片时, Na⁺ 被 H⁺ 交换。而纳米片表面的 H⁺ 很活泼, 可与水中的 OH⁻ 反应生成 H₂O, H₂O 分子的体积大于 Na⁺, 削弱了纳米片之间的静电引力, 使层状产物逐渐被分散。同时 H⁺ 的缺失导致钛酸纳米片表面悬空键增多, 使纳米片产生一定程度的收缩。随着 H⁺ 的缺失不断增加, 纳米片表面张力不断增大。当纳米片的表面张力大于纳米片之间的结合能时, 纳米片便卷曲形成纳米管。因此钛酸纳米管是经由颗粒—纳米片—纳米管不断相变的反应过程而逐渐形成的。酸洗阶段是纳米管的形成阶段。

比较图 3 和 4 的异同, 参考 Zhang M 等^[21] 的分析, 可推测在热处理过程中, 钛酸纳米管经历层内脱水和层间脱水两次结构变化。首先纳米管的多层结构随着温度的升高, 发生层内脱水, 但层状结构并未改变, 纳米管的整体形态变化不大, 反而在某种程度上使其结晶更加完善; 当温度达到 300°C 时, 纳米管发生层间脱水, 层与层之间形成化学键, 原有的层状结构消失, 同时内部的中空结构被破坏而坍塌, 烧结在一起, 从而改变纳米管的形态结构, 形成长棒状晶柱。具体机理有待进一步实验验证。

5 结论

通过考察制备过程中搅拌、酸洗及焙烧温度对钛酸纳米管的形成和结构的影响, 确定了纳米管制备的优化工艺: 金红石型 TiO₂ 原料在持续搅拌下反应 12h 并经 0.1mol/L HCl 酸洗 5h 完全转化为钛酸纳米管, 所制得纳米管形貌均一, 长度超过 1μm, 钛酸纳米管长径比为 125:1。搅拌促进原料粉末向纳米片转变, 酸洗是纳米管的形成阶段, 300°C 是纳米管开

始转变为长棒状晶柱的临界温度.

参考文献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, **354** (6348): 56–58.
- [2] Tenne R, Margulis L, Genut M, *et al.* *Nature*, 1992, **360**(6403): 444–446.
- [3] Hoyer P. *Langmuir*, 1996, **12**: 1411–1413.
- [4] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, *et al.* *Langmuir*, 1998, **14**: 3160–3163.
- [5] Du G H, Chen Q, Che R C, *et al.* *Applied Physics Letters*, 2001, **79**(22): 3702–3704.
- [6] Chen Q, Du G H, Peng L M. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2002, **21**(6): 265–269.
- [7] Zhang J W, Guo X Y, Jin Z S, *et al.* *Chinese Chemical Letters*, 2003, **14**(4): 419.
- [8] Bavykin D V, Parmon V N, Lapkin A A, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*, 2004, **14**: 3370–3377.
- [9] 李晓红, 张校刚, 力虎林. 高等学校化学学报, 2001, **22**(1): 130–132.
- [10] Akita T, Okumura M, Tanaka K, *et al.* *Surface and Interface Analysis*, 2005, **37**: 265–269.
- [11] 王保玉, 郭新勇, 张治军. 等. 高等学校化学学报, 2003, **24**(10): 1838–1841.
- [12] Yang J J, Jin Z S, Wang X D, *et al.* *Dalton Transactions*, 2003, (20): 3898–3901.
- [13] Suzuki Y, Yoshikawa S. *Journal of Materials Research*, 2004, **19**(4): 982–985.
- [14] Nakahira A, Kato W, Tamai M, *et al.* *Journal of Materials Science*, 2004, **39**: 4239–4245.
- [15] 张青红, 高 濂, 郑 珊, 等. 化学学报, 2002, **60**(8): 1439–1444.
- [16] Chen Q, Zhou W Z, Du G H, *et al.* *Advanced Materials*, 2002, **14** (17): 1208–1211.
- [17] Zhang J W, Guo X Y, Jin Z S, *et al.* *Chinese Chemical Letters*, 2003, **14** (4): 419.
- [18] Ma R Z, Bando Y, Sasaki T. *Chemical Physics Letters*, 2003, **380**: 577.
- [19] Tsai C C, Teng H. *Chemical materials*, 2004, **16**: 4352–4358.
- [20] Zhang S, Peng L M, Chen Q, *et al.* *Physical Review Letters*, 2003, **91**(25): 2561031–2561034.
- [21] Zhang M, Jin Z S, Zhang J W, *et al.* *Journal of Molecular catalysis A: Chemical*, 2004, **217**: 203–210.

Preparation of Trititanate Nanotube and TEM Observation

HUANG Cong^{1,4}, ZHANG Kai-Jian^{2,3}, DANG Zhi¹, Li Xin-Jun⁴

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Economy, Industry and Business Management College, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 3. Panzhihua Iron & Steel Research Institute, Panzhihua I & S Ltd. Co, Panzhihua 617000, China; 4. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Trititanate nanotubes were synthesized from rutile TiO₂ *via* hydrothermal process. The influences of process parameters such as stirring, acid leaching and calcination temperature on formation and structure of nanotubes were observed by TEM. The results show that continuous stirring could improve the directional growth of TiO₂ particles and formation of trititanate nanoflakes, and nanotubes are formed in the acid leaching process. It also reveals that 300°C is the critical transformation temperature between nanotubes and long-stick crystalline column. The nanotubes synthesized under optimal condition are uniform and longer than 1 μm, and the ratio of length to diameter is 125:1.

Abstract: trititanate nanotube; preparation; TEM