

# 核-壳结构的 TiO<sub>2</sub>/ZnO 纳米材料的制备

徐青, 吕伟

(山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100)

**摘要:** 采用电化学阳极氧化法在含氟溶液中制得结构规则、有序核-壳结构的 TiO<sub>2</sub> 纳米管, 再以上述 TiO<sub>2</sub> 纳米管为基质, 在一定条件下水热合成制得 TiO<sub>2</sub>/ZnO 纳米复合材料, 对所制备的纳米复合材料进行表征。在阳极氧化电压为 60 V、反应时间 9 h、溶液 pH=6 时制得的 TiO<sub>2</sub> 纳米管形貌最佳, 当锌浓度为 0.2 mmol/L 时制得 TiO<sub>2</sub>/ZnO 纳米复合材料的包覆明显且清晰; 同等条件下采用 SDS 制得的纳米材料尺寸比用 CTAB 的小。

**关键词:** 二步法; 核-壳结构; TiO<sub>2</sub>/ZnO; 纳米复合材料

中图分类号: TQ139.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)05-0055-03

## Preparation of highly ordered TiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposites with core-shell structure

XU Qing, LU Wei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

**Abstract:** Highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube is fabricated by electrochemical anodic oxidation in the solution containing fluoride ion, then the TiO<sub>2</sub> nanotube is used as a substrate to react under certain conditions of hydrothermal to get TiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposites. The product is characterized. TiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposites can be clearly coated when the anode voltage is 60 V with 9 hours of reaction time, 6 of pH value, and 0.2 mmol/L of zinc. Under the same conditions the nanomaterial prepared using SDS as surfactant can be smaller in particle size than that of using CTAB.

**Key words:** two-step method; core-shell structure; TiO<sub>2</sub>/ZnO; nanocomposite

自发现 n 型半导体 TiO<sub>2</sub> 电极上水的光催化分解现象以来<sup>[1-2]</sup>, 光催化技术引起了极大的关注。目前应用较为广泛的半导体光催化剂有 TiO<sub>2</sub>、ZnO、CdSe、CdS 等十几种<sup>[3]</sup>, 其中 TiO<sub>2</sub> 是目前应用最广泛的光催化剂<sup>[4-6]</sup>。但纳米 TiO<sub>2</sub> 存在太阳能利用率低, 仅为 10%<sup>[7]</sup>, 限制了 TiO<sub>2</sub> 的应用。将 ZnO 与 TiO<sub>2</sub> 复合有望能较好地抑制 TiO<sub>2</sub> 载流子的复合, 提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化效率和活性, 同时使 TiO<sub>2</sub> 的光吸收范围扩大至可见光区, 增加对太阳光的利用率。目前制备 TiO<sub>2</sub>/ZnO 纳米复合材料的研究还处于起步阶段, 制备方法以沉淀法<sup>[8]</sup>和溶胶-凝胶法<sup>[9]</sup>居多。笔者通过二步法(阳极氧化法和水热法)得到结构规则、有序核-壳结构的 TiO<sub>2</sub>/ZnO 纳米复合材料, 研究了 TiO<sub>2</sub>/ZnO 纳米复合材料的晶型、组成及表面活性剂和锌含量对其形貌的影响, 并初步探讨了形成机理。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和仪器

纯钛片(纯度 99.99%)、乙二醇、氟化铵、六水硝酸锌、碳酸铵、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、

十二烷基苯磺酸钠(SDS)、无水乙醇, 均为分析纯; 水为二次蒸馏水。样品形貌由日本 JEOL 公司的 JEM-100CX II 型透射电镜和 JSM-6700F 型扫描电子显微镜来表征。样品的 X 射线衍射测试(XRD)采用 D8 Advance X-ray Diffractometer X 射线粉末衍射仪, 工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 辐射源为 CuK $\alpha$ 。样品的电子能谱(EDS)测试采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜上的 Oxford INCA SightX EDS 电子能谱仪。

### 1.2 TiO<sub>2</sub> 纳米管的制备

**预处理:** 纯钛片分别用水磨砂纸和金相砂纸打磨后, 依次经过盐酸、丙酮、二次蒸馏水超声清洗。将清洗后的钛片放入干燥箱中于 60℃ 干燥 30 min。

**阳极氧化:** 分别以预处理钛片和铂电极为阳极、阴极, 在含质量分数 0.25% 的 F<sup>-</sup> 的乙二醇溶液中于 60 V 电压下阳极氧化 9 h。反应完毕后用水冲洗除去表面残留的离子<sup>[10-11]</sup>。待干燥后, 置于 500℃ 马弗炉中煅烧 2 h。

### 1.3 TiO<sub>2</sub>/ZnO 纳米复合材料的制备

将一定浓度的 Zn(NO<sub>3</sub>) $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 以体积比 1:1 混合, 得到白色沉淀物, 作为前驱体。将此前驱体离心、洗涤数次至中性后, 和溶有表面

收稿日期: 2010-01-22

基金项目: 济南市高校自主创新项目(200815063)

作者简介: 徐青(1983-), 女, 硕士生; 吕伟(1965-), 男, 博士, 副教授, 主要从事无机功能纳米材料合成与性质研究, 通讯联系人, lwei@sdu.edu.cn。

活性剂的醇/水溶剂一起转移到高压反应釜中,超声 30 min 后,加入采用 1.2 中方法制得的  $\text{TiO}_2$  纳米管,以此  $\text{TiO}_2$  纳米管为基质,在  $200^\circ\text{C}$  下水热反应 10 h。将反应后的钛片用水洗数次,洗去表面残留的离子,即得核-壳结构的  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  纳米复合材料。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ 复合材料的 XRD、SEM 图和 EDS 分析

图 1(a) 分别为  $\text{TiO}_2$  纳米管和  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  纳米复合材料的 XRD 图,对照 JCPDS 卡,可知样品在  $2\theta$  值为  $25.2^\circ$ 、 $37.9^\circ$ 、 $48.2^\circ$ 、 $54.2^\circ$  处出现的峰属于锐钛型  $\text{TiO}_2$  的特征峰,并且没有金红石的衍射峰。样品中  $\text{ZnO}$  的衍射峰并未明显出现,可能是因为所制复合物中  $\text{ZnO}$  含量太少。比较复合前后的 XRD 图谱,发现复合后的 XRD 图较复合前衍射峰变宽,这应是复合时在原来  $\text{TiO}_2$  纳米管的间隙间生成了  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  纳米复合材料,使物相尺寸变大。这与 SEM 图一致。

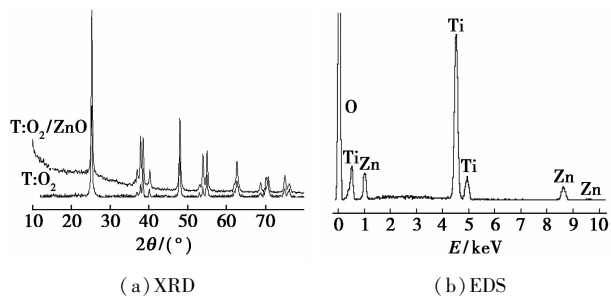
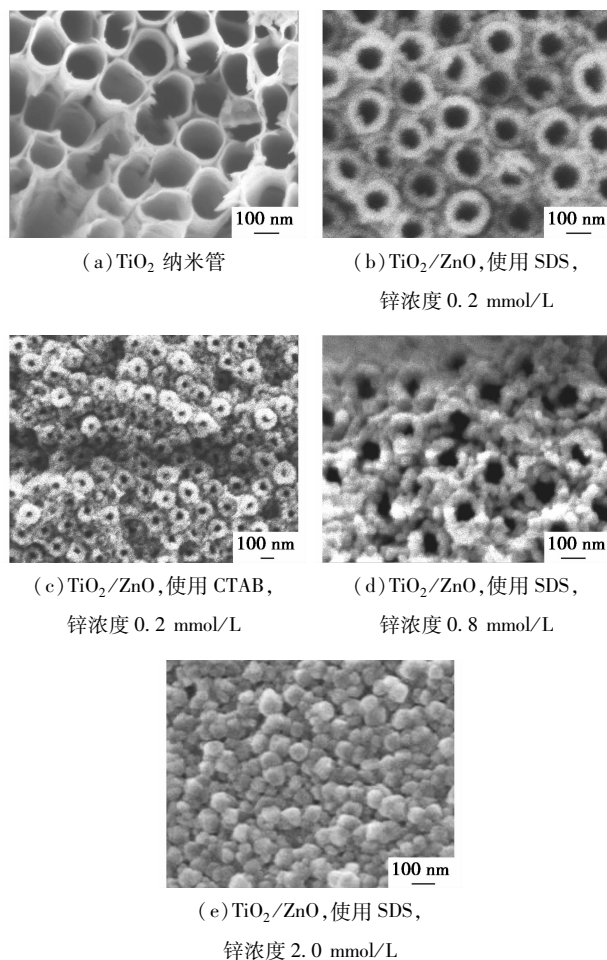


图 1  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  纳米复合材料的 XRD 和 EDS 图谱

确定纳米复合材料的组成采用 EDS 分析。图 1 (b) 为  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  纳米复合材料的 EDS 图谱,可知复合纳米材料由钛、锌、氧 3 种元素组成,钛在 4.51 keV 和 4.92 keV 处有强衍射峰,氧在 0.52 keV 有衍射峰,锌在 1.03 keV、8.60 keV、9.60 keV 有衍射峰。

图 2(a)、(b) 分别为复合前的  $\text{TiO}_2$  纳米管和复合后的  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  纳米复合材料的 SEM 图。复合前  $\text{TiO}_2$  纳米管表面排列规则、整齐且紧密,管径约 100 nm,采用二步法(阳极氧化-水热法)制备的  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  纳米复合材料,保持了原有  $\text{TiO}_2$  纳米管的有序形貌,且在两  $\text{TiO}_2$  纳米管之间分布着颗粒直径在 10 nm 左右的  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  复合纳米颗粒,形成了以  $\text{TiO}_2$  纳米管为核、复合纳米颗粒为壳的独特的核-壳结构。



(b)、(d)、(e) 为不同锌含量的  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  纳米复合材料

图 2  $\text{TiO}_2$  纳米管与  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  纳米复合材料的 SEM 照片

### 2.2 表面活性剂对 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ 复合材料的影响

以 60 V 电压下阳极氧化 9 h 制得的  $\text{TiO}_2$  纳米管为基质,以  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  为原料,锌浓度为 0.2 mmol/L,  $200^\circ\text{C}$  下水热反应 10 h,分别以 SDS、CTAB 做表面活性剂制得  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  纳米复合材料。图 2(b)、(c) 为在相同条件下分别采用 SDS、CTAB 做表面活性剂生成的  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  纳米复合材料的 SEM 图,颗粒尺寸分别为约 10 nm 和约 30 nm,可知表面活性剂的种类能影响  $\text{ZnO}$  纳米棒的尺寸。

CTAB 为阳离子表面活性剂使颗粒分散性提高、粒度减小,但同时增大了纳米材料间吸引力,使粒度增大。SDS 为阴离子表面活性剂,能降低  $\text{ZnO}$  纳米棒表面能、提高分散性,同时其提供的电子能使纳米棒之间的斥力增加,晶粒生长受阻<sup>[11]</sup>。因此在同等实验条件下,采用 SDS 作表面活性剂比采用 CTAB 作表面活性剂所得的  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  复合材料其

尺寸较小。

### 2.3 锌含量对TiO<sub>2</sub>/ZnO纳米复合材料形貌的影响

从图2(b)、(d)、(e)可见,锌浓度为0.2 mmol/L时TiO<sub>2</sub>纳米管表面清晰地包覆着一层复合纳米颗粒,当锌含量增大为0.8 mmol/L时钛管表面白色的复合纳米颗粒层明显增厚,当锌含量继续增大至2.0 mmol/L时,几乎见不到管状结构,只见ZnO纳米颗粒堆积。这可能是因为ZnO含量过大,使过多的ZnO在TiO<sub>2</sub>纳米管表面生成,将TiO<sub>2</sub>纳米管包覆得过于严密而见不到TiO<sub>2</sub>纳米管。

### 2.4 TiO<sub>2</sub>/ZnO复合材料形成机理<sup>[12]</sup>

TiO<sub>2</sub>/ZnO纳米复合材料的形成可以描述为以下几步:首先在F<sup>-</sup>存在下通过阳极氧化反应生成TiO<sub>2</sub>纳米管,此过程中控制反应液pH很关键。H<sup>+</sup>浓度过低,钛片表面形成多孔TiO<sub>2</sub>,H<sup>+</sup>浓度过高,则易发生酸解反应生成TiF<sub>6</sub><sup>-</sup>,使TiO<sub>2</sub>纳米管前端腐蚀,影响形貌。其次,Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>热水解生成Zn<sup>2+</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,TiO<sub>2</sub>纳米管部分溶解形成[Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>,与此同时,Zn<sup>2+</sup>在碱性条件下形成Zn(OH)<sub>2</sub>。最后在TiO<sub>2</sub>纳米管表面发生异相成核,形成ZnO。随着TiO<sub>2</sub>的部分溶解和ZnO形成的同步进行最终形成TiO<sub>2</sub>/ZnO纳米复合材料。

## 3 结语

采用二步法成功地制备了形貌规整、清晰的核-壳结构的TiO<sub>2</sub>/ZnO纳米复合材料,由EDS分析确定其元素组成为钛、锌、氧;表面活性剂影响纳米复合材料中氧化锌的尺寸,可能是由表面活性剂的极性导致而成,采用SDS作表面活性剂得到的尺寸

比CTAB小;锌含量对复合纳米材料表面形貌影响较大,锌含量在0.02 mol/L时制得的TiO<sub>2</sub>/ZnO纳米复合材料形貌最佳,过多的锌会使钛管被堵塞而见不到孔洞状。

## 参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 239: 37.
- [2] 张景臣. 纳米二氧化钛光催化剂[J]. *合成技术及应用*, 2003, 18(3): 32.
- [3] 阎俊萍, 张中太, 唐子龙, 等. 半导体基纳米复合材料光催化研究进展[J]. *无机材料学报*, 2003, 18(5): 980.
- [4] 彭晓春, 陈新庚, 黄鸽, 等. *n*-TiO<sub>2</sub>光催化机理及其在环境保护中的应用研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2002, 3(3): 1.
- [5] 徐俊. 太阳能裂解水制氢[J]. *太阳能*, 2004(1): 30.
- [6] Carp O, Huisman C L, Relier A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide[J]. *Progress Solid State Chem*, 2004, 32: 33.
- [7] Pilizzetti E. Fine particles science and technology from micro nanoparticles[M]. London: Kluwer, Ltd., 1996: 657-673.
- [8] 刘亮, 王小华, 宋卫坤, 等. ZnO-TiO<sub>2</sub>在三相光催化反应器中降解酸性大红的研究[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(2): 31-34.
- [9] Jiang Yinhua, Wu Min, Wu Xiaojuan. Low-temperature hydrothermal synthesis of flower-like ZnO microstructure and nanorod array on nanoporous TiO<sub>2</sub> film[J]. *Materials Letters*, 2009, 63: 275-278.
- [10] Xiao Peng, Liu Dawei, Garcia B B. Electrochemical and photoelectrical properties of titania nanotube arrays annealed in different gases[J]. *Sensors and Actuators: B*, 2008, 134: 367-372.
- [11] 饶兴堂, 王萍萍, 李珍, 等. 表面活性剂、pH对ZnO光致发光及光催化性能的影响[J]. *材料导报网刊*, 2008, 3(3): 19-22.
- [12] Wang Ning, Li Xinyong, Wang Yuxin, et al. Synthesis of ZnO/TiO<sub>2</sub> nanotube composite film by a two-step route[J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 3691-3693. ■

## 性能好 效率高 噪声低 节能又环保 低碳经济使浙江丰利机械粉碎设备成市场“宠儿”

日前,全国高新技术企业、粉碎设备行业龙头企业——浙江丰利粉碎设备有限公司生产的QWJ系列气流涡轮粉碎机、高效节能HWV旋风磨等机械式超微粉碎设备,以其过硬的产品质量和高效的节能效果,热销加拿大、澳大利亚等国家;同时打入了美国、德国等多家世界500强企业,成为欧美、东南亚等外商在中国采购粉体工程设备定点供应商。

超微粉体加工设备历来是国家优先支持发展的重点领域,在低碳经济、节能减排中更是大有可为。专家指出,迄今为止的超细粉碎方法主要采用机械方法。机械式粉碎机是采用机械力对物料进行粉碎的,属物理法粉碎,无废气污染,环保节能。被粉碎物体经过撞击、摩擦、剪切、碾压等方式达到粉碎的效果,形式多样,适用范围非常广,而且机械式粉碎还可演变成其他要求的加工方式,例如颗粒改性、混合等,具有造价低、能耗小、细度相对较高、产量大等优点。

据了解,QWJ型气流涡轮粉碎机是浙江丰利研发的国家重点新产品,能同时完成物料粉碎和微粉分选两道粉体加工工序,适合加工多种物料,对热敏性和纤维性物料均能粉碎,产品质地均一,细度可达到微米级和亚微米级。

整机及其耐磨装置拥有国家专利的HWV旋风磨,是一种适合无机物、有机物粉碎的通用超微粉碎机,解决了热敏性、纤维性物料在常温下的超微粉碎同时进行干燥操作、表面改性的难题,其主要性能指标处于国际先进水平,可替代进口,而价格显著低于进口同类设备。

经过国内外无数用户使用证实,这两类超微粉碎设备是目前性能好、效率高、噪声低的环保节能型理想微粉设备。

在倡导节能环保、低碳经济的全球背景下,浙江丰利粉碎设备有限公司生产的机械式超微粉碎设备顺应时代潮流,得到了越来越广泛的应用。(吴宏富)