

纳米微晶纤维素诱导制备方形 纳米二氧化钛及其光催化性能

周 艳^{1,2}, 丁恩勇^{1,3}

(1. 中国科学院广州化学研究所纤维素化学重点实验室, 广东 广州 510650; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:利用纳米微晶纤维素(CNC)作为形貌诱导剂,以TiCl₄为原料,在90℃下反应,时间为4.5 h,制备了出方形纳米二氧化钛。其形貌规整,尺寸分布窄,都在200 nm左右,且相结构为锐钛型单晶。对方形二氧化钛的形成机理作了简要探讨,提出“方框”机理。产物对甲基橙有优良的光催化降解性能。

关键词:纳米二氧化钛;方形;纳米微晶纤维素;锐钛型;光催化

中图分类号:TQ426.6;TQ134.11

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)04-0041-03

Synthesis of titania nanocubes induced by cellulose nanocrystal and its photocatalytic properties

ZHOU Yan^{1,2}, DING En-yong^{1,3}

(1. Key Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A novel method for preparing titania nanocubes at 90 °C in 4.5 h was put forward with TiCl₄ and cellulose nanocrystal (CNC) as the starting materials. CNC can act as a morphology-inducing and coordinate agent which resulted in accelerating the crystal growth of TiO₂ particles and promoting the formation of nanocubes. The regular cube-shaped particles with uniform particle size is about 200 nm with single crystal structure of anatase phase. The formation of cubic shape through “cube frame” process was proposed. The product has good photo-catalytic performance in degradation of methyl orange solution under UV light.

Key words: nano-TiO₂; cubes; cellulose nanocrystal (CNC); anatase; photocatalysis

纳米二氧化钛因其优良的光催化、光电、亲水性能具有广阔的应用前景^[1-3],目前已有一些文献报道不同形貌的TiO₂纳米颗粒的制备方法^[4-9],但方形纳米二氧化钛的研究报道还不多见^[10-11],已有的方法其晶化时间较长,或需高温培烧,条件较严苛,工序复杂,且经高温处理后,纳米晶易发生变形。笔者利用纳米微晶纤维素(CNC)作为形貌诱导剂,同时与二氧化钛产生化学键合的协同作用,促进二氧化钛结晶生长,可在低温条件且较短时间内制备出形貌规整、尺寸均一的方形纳米二氧化钛。

1 实验部分

1.1 方形纳米二氧化钛的制备和表征

实验所用试剂有:纳米微晶纤维素,自制^[12-13];四氯化钛,分析纯(99%),天津化学试剂有

限公司;蒸馏水。配制质量分数为0.3%纳米纤维素水分散液,经超声处理,向纳米微晶纤维素水分散液中滴加四氯化钛,使[Ti]=0.015 mol/L,在90℃下搅拌反应,反应时间为4.5 h。经过滤,洗涤,真空干燥,得到方形纳米二氧化钛。

用FEI-Tecna 12型透射电镜(TEM)观测纳米二氧化钛的形貌及尺寸大小,同时通过选区电子衍射(SAED)观测其相结构。用Rigaku D/max 2550型X射线衍射仪(XRD)检测二氧化钛的晶型,采用CuK_α辐射作为X射线源,λ为0.15418 nm,管电压为40 kV,管电流为300 mA。用Nicolet-750红外光谱仪确定该材料的化学组成。用TA2050热重分析仪(TGA)检测该材料的失重变化,升温速度为10℃/min。

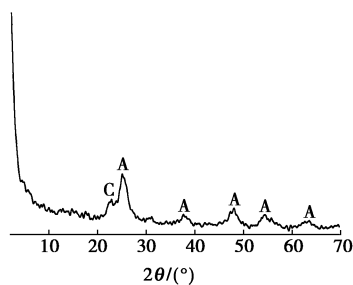
1.2 光催化性能的评价

采用甲基橙作为光降解对象来评价样品在紫外光下的光催化性能。将 0.08 g 方形纳米二氧化钛粉末加入到 50 mL 质量浓度 20 mg/L 甲基橙溶液中,搅拌,以使催化剂与甲基橙充分接触,然后用 250 W 的紫外高压汞灯进行照射,光照距离 13 cm,每隔 5 min 取一次样,经离心分离后,用 Shimadzu UV-2550 型分光光度计测定其吸光度。通过吸光度与浓度的线性关系,得到甲基橙的降解率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和形貌分析

图 1 为 X 射线衍射图,可见纳米二氧化钛为具有光催化活性的锐钛型(特征峰 2θ 为 $25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 55^\circ, 64^\circ$),并出现纳米纤维素特征峰(特征峰 2θ 为 23°)。



A—锐钛型二氧化钛;C—纤维素

图 1 方形纳米二氧化钛的 XRD 图

图 2 为纳米微晶纤维素诱导得到的方形纳米二氧化钛的 TEM 和 SAED 图。由图 2 TEM 图可见,所

得的二氧化钛为方形,形貌规整且边缘较光滑,颗粒尺寸分布比较均匀,都约为 200 nm。结合图 2 左上小图(选区电子衍射图),衍射点排列规整,可知该方形二氧化钛为锐钛型单晶。

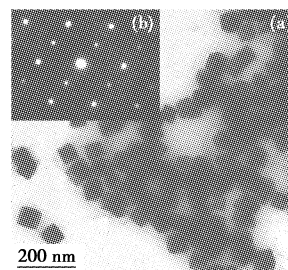
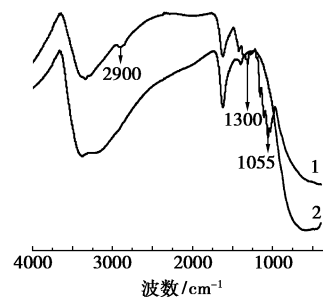


图 2 方形纳米二氧化钛的 TEM 和 SAED 图

2.2 IR 和 TGA 分析

由图 3 可见,谱线 1 中 3300 cm^{-1} 为 TiO_2 表面吸附水和 CNC 的—OH 伸缩振动吸收峰, 1600 cm^{-1} 为水分子—OH 的弯曲振动峰, $400 \sim 800\text{ cm}^{-1}$ 宽而



1—CNC 诱导制备的方形纳米二氧化钛,温度 90°C ,反应时间 4.5 h;
2—未加 CNC 而制备的二氧化钛,温度 90°C ,时间 12 h

图 3 不同制备方法的二氧化钛红外谱图(IR)

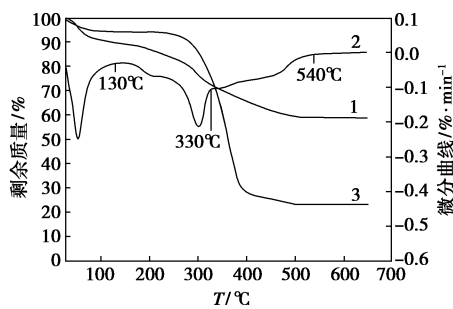
(上接第 40 页)

- [4] 冯志强,辛伟,孔瑛,等. DBA-AM 共聚物驱油剂分子结构对其耐温耐盐性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(6): 150-153.
- [5] 戴玉华,吴飞鹏,李妙贞,等. 新型缔合聚合物 P(AM/POEA) 溶液的流变性质[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 121-124.
- [6] 唐善法,罗平亚. 疏水缔合水溶性聚合物的研究进展[J]. 现代化工, 2002, 22(3): 10-15.
- [7] 陈鸿,张熙,梁兵. 疏水改性阳离子型高分子絮凝剂 P(AM-DM-DAAC-BA) 的合成与性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 97-100.
- [8] 郑怀礼,舒型武. 阳离子型有机絮凝剂研究进展[J]. 现代化工, 2001, 21(10): 13-16.
- [9] 王琛. 天然改性淀粉絮凝剂的研制与应用[J]. 现代化工, 2001, 21(10): 17-20.
- [10] 杨福廷. 疏水缔合型聚丙烯酰胺共聚物在水处理中的应用[J]. 精细化工, 2001, 18(3): 144-147.

- [11] 耿同谋,吴文辉. 李尾疏水缔合丙烯酰胺/丙烯酸钠/*N,N*-二辛基丙烯酰胺共聚物的合成与性能[J]. 应用化学, 2005, 22(10): 1112-1116.
- [12] 步怀天,杨振忠,章云祥. 氟碳改性聚丙烯酰胺共聚物的溶液性质[J]. 化学学报, 2002, 60(9): 1707-1711.
- [13] 王云芳,孔瑛,杨金荣,等. 氟碳丙烯酸酯对聚丙烯酰胺的改性[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 145-148.
- [14] 郑怀礼,舒型武. 新型高效复合絮凝剂 PFCNS 的制备与性能研究[J]. 现代化工, 2001, 21(11): 28-30.
- [15] 马俊涛,赵林,张熙,等. 非离子型疏水缔合聚合物 PBAM 的合成[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(4): 89-92.
- [16] 罗开富,叶林,黄荣华. AM/MEDMDA 阳离子型疏水缔合水溶性聚合物溶液性能的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(1): 145-148.
- [17] Xiong Fei, Li Jing, Wang Hao, et al. Synthesis, properties and application of a novel series of one-ended monooleate-modified poly(ethylene glycol) with active carboxylic terminal[J]. Polymer, 2006, 47(19): 6636-6641. ■

平峰为 TiO_2 的特征峰。与没有加入 CNC 制备的 TiO_2 (谱线 2) 比较, 谱线 1 在 2900 cm^{-1} 出现纤维素的饱和烷基伸缩振动峰, 在 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 出现纤维素的醚键伸缩振动峰, 在 1300 cm^{-1} 出现 Ti—O—C 振动吸收峰^[14], 证实 CNC 已接枝到 TiO_2 上, CNC 与 TiO_2 之间存在化学键合作用。

图 4 是该方形纳米二氧化钛和 CNC 的 TGA 图。可知方形纳米二氧化钛失重经历 4 个主要过程: 在 130°C 之前的失重为吸附水、CNC 的初级氧化降解; $130\sim 330^\circ\text{C}$ 的失重是由没有与 TiO_2 发生化学键合的 CNC 的完全炭化降解引起的; 从 $330\sim 540^\circ\text{C}$ 的失重是与 TiO_2 存在化学作用的 CNC 完全降解产生; 540°C 之后, TGA 曲线表现为平台, 没有失重。TGA 图进一步证实, CNC 与 TiO_2 存在化学键合, 有利于 CNC 诱导 TiO_2 成核生长。

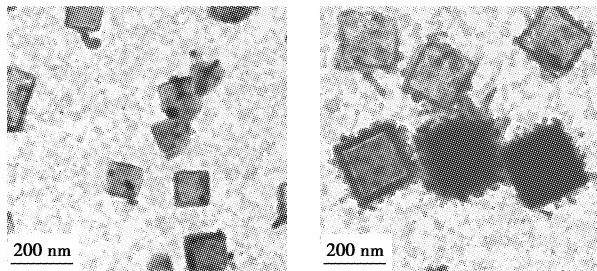


1、2—方形纳米二氧化钛的 TGA 和 DTG; 3—CNC 的 TGA

图 4 CNC 诱导制备的方形纳米二氧化钛的 TGA/DTG 图及 CNC 的 TGA 图

2.3 方形形貌的形成机理探讨

从图 5 讨论方形形貌形成机理, 其间存在“由外到内”、“由方框到方块”的生长方式。 TiO_2 先形成方框状形貌, 方框状 TiO_2 诱导周围的 TiO_2 细颗粒再向方框内部填充, 可能经历“溶解—再结晶”过程, 最终形成实心方块形貌。纳米微晶纤维素加入后, 在低温条件下, 较短时间内就能得到锐钛型的方形纳米二氧化钛。CNC 所特有的纳米纤维素的纳米结构、



(a)

(b)

图 5 反应 2 h 时的样品 TEM 图

多羟基分子构造及其高分子链, CNC 与二氧化钛化学键合, 对二氧化钛的结晶生长产生诱导和协同作用, 有利于方形初期阶段——方框状形貌的发育, 加速二氧化钛晶体生长^[15], 促成具有锐钛晶相的特殊方形形貌的形成。

2.4 光催化性能的研究

实验证明, 在紫外光照 30 min 后方形纳米二氧化钛可将甲基橙 100% 催化降解, 降解历经开始较慢, 中间快, 最后又变慢的过程, 使用很少量的纳米二氧化钛也可达到好的效果。锐钛型的光催化活性本身较强, 而纳米纤维素与 TiO_2 之间的化学作用, 可能增加 TiO_2 的光催化活性点, 有利于其光催化性能的增强。

参考文献

- [1] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. *J Photoch Photobio C*, 2000(1): 1-21.
- [2] 郭刚, 曹建军, 涂铭旌. 金红石型纳米二氧化钛改性聚酯/异氰脲酸三缩甘油酯粉末涂料研究[J]. *现代化工*, 2004, 24(5): 38-40.
- [3] 林原, 周晓文, 杨雷, 等. 固态染料敏化二氧化钛纳晶薄膜太阳能电池的研究进展[J]. *科技导报*, 2006, 24(6): 11-15.
- [4] 陈洪龄, 王延儒, 时钧. 单分散超细二氧化钛颗粒的制备及粒径控制[J]. *物理化学学报*, 2001, 17(8): 713-717.
- [5] Weng C C, Chen C P, Ting C H, *et al.* Using a solution crystal growth method to grow arrays of aligned, individually distinct, single-crystalline TiO_2 nanoneedles within nanocavities[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(13): 3328-3330.
- [6] 崔婷, 唐绍裘, 朱雁峰, 等. 纳米二氧化钛薄膜的制备及性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2006(2): 121-124.
- [7] 张世英, 周武艺, 周艺, 等. 纳米二氧化钛纤维的制备及其光催化活性[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(1): 55-59.
- [8] 国伟林, 杨中喜, 宋广智, 等. 纳米二氧化钛的超声化学法合成[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(8): 1008-1011.
- [9] Jun Y W, Casula M F, Alivisatos A P, *et al.* Surfactant-assisted elimination of a high energy facet as a means of controlling the shapes of TiO_2 nanocrystals[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(51): 15981-15985.
- [10] Fukui H, Nishimura H, Suzuki H, *et al.* Preparation and size control of cube-shaped hydrous Titanium (VI) Oxide fine particles by a colloid aging method[J]. *J Ceram Soc Jap*, 1996, 104(6): 540-544.
- [11] Wang H, Wu Y, Xu B Q. Preparation and characterization of nanosized anatase TiO_2 cuboids for photocatalysis[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2005, 59: 139-146.
- [12] 丁恩勇, 李小芳, 黎国康. 一种纳米微晶纤维素及制法: 中国, 00117261.1[P]. 2002-02-06.
- [13] 王能, 丁恩勇. 酸碱处理后纳米微晶纤维素的热行为分析[J]. *高分子学报*, 2004, 6: 925-928.

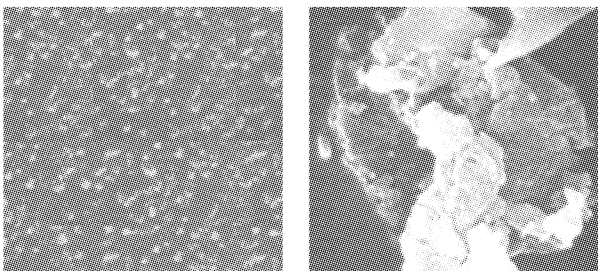
(下转第 45 页)

于已预热到 500℃ 设定温度的电阻炉内进行反应合成。观察反应现象。取出产品,并在干燥环境中冷却研磨,用扫描电镜及激光粒度测试仪对产物的颗粒形貌、颗粒尺寸进行分析。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

反应物在放入电阻炉后,透明溶液混合物迅速沸腾蒸发。剩余固体迅速反应,燃烧膨胀,生成白色珊瑚状蓬松固体。该蓬松固体在干燥环境中冷却研磨后即做扫描电镜分析,结果示于图 1。由图 1(a) 可以看到所得到的产品为尖晶石相 $ZnAl_2O_4$, 产物颗粒较小,分布比较均匀,完全可以达到纳米级的要求。图 1(b) 为放置 0.5 h 后产品扫描电镜分析图样,产品颗粒聚集在一起形成大的颗粒。



(a) 新制

(b) 放置 0.5 h 后

图 1 $ZnAl_2O_4$ 粉体的 SEM 照片

在干燥环境中冷却研磨后的粉末即用激光粒度测试仪进行颗粒粒度分布分析。结果表明粒度小于 63.408 nm 的占 10%, 小于 82.099 nm 的占 50%, 小于 101.874 nm 的占 90%, 产品完全达到了纳米级别; 产品放置 0.5 h 后小于 1.947 μm 的占 10%, 小于 9.854 μm 的占 50%, 小于 20.996 μm 的占 90%, 可以基本达到超细粉体的要求。

2.2 原料化学配比的计算

低温燃烧合成所用的氧化剂(金属盐)与有机燃料的配比,按推进剂化学的热化学理论计算氧化剂的总氧化价和燃料的总还原价,它们平衡时的系数就是燃料与氧化剂的摩尔比。氧化还原混合料按化

学计量配料,燃烧释放的能量最大。根据推进剂热化学理论,燃烧产物一般为 CO_2 、 H_2O 和 N_2 。元素 C 和 H 分别是 +4 价和 +1 价的还原剂, O 是 -2 价的氧化剂, N 是零价的中性元素。所以 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 总化合价是 $+2 + (+4) \times 4 + (+1) \times 6 + (-2) \times 4 = +16$, 是还原剂, 结晶水与燃烧化学无关, 不影响硝酸盐的总化合价计算; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 总化合价为 $+3 + 0 \times 3 + (-2) \times 9 = -15$, 是氧化剂, 结晶水与燃烧化学无关, 不影响硝酸盐的总化合价计算; NH_4NO_3 总化合价为 $0 \times 2 + (+1) \times 4 + (-2) \times 3 = -2$, 是氧化剂; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的总化合价为 $+4 + (-2) + (+1) \times 4 = +6$, 是还原剂。所以燃烧反应时, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4NO_3 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的化学计量比为 1:2:2:3, 质量比为 22:75:16:18。

2.3 铝酸锌超细粉体团聚机理分析

高的比表面积和高的表面能使超细粉强烈吸附外来杂质(如水), 反应生成新的表面结构(如 R—O—H 结构), 增加了粉体间相互作用力和表面活性是铝酸锌超细粉体放置 0.5 h 后团聚的根本原因。控制和消除铝酸锌超细粉体团聚的发生, 必须采取如下措施: 防止(或消除)表面羟基的产生; 提高粉体间的排斥能, 增加粉体间的距离, 减少羟基间相互作用力(Van Der Waals 力、氢键); 将羟基屏蔽起来、避免羟基起作用; 减少电解质的产生和引入等。降低或消除表面羟基相互作用, 才有可能有效地防止和降低团聚, 详细机理有待进一步研究。

参考文献

- [1] 向勇, 谢道华. 尖晶石结构功能材料的新进展[J]. 磁性材料及器件, 2001, 32(3): 21-25, 46.
- [2] Moore J J, Feng H J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters[J]. Progress in Materials Science, 1995, 39(4-5): 243-273.
- [3] 陆大勤, 张龙, 赵忠民, 等. 自蔓延高温合成技术的研究动态[J]. 军械工程学院学报, 2005, 17(2): 59-63.
- [4] 宿新泰, 燕青芝, 葛昌纯, 等. 低温燃烧合成超细陶瓷微粉的最新研究[J]. 化学进展, 2005, 17(3): 430-436. ■

(上接第 43 页)

[14] Zeng T Y, Qiu Y, Chen L S, et al. Microstructure and phase evolution of TiO_2 precursors prepared by peptization-hydrolysis method using polycar-

boxylic acid as peptizing agent[J]. Mater Chem Phys, 1998, 56: 163-170.

[15] Lu Q Y, Gao F, Komarneni S. Cellulose-directed growth of Selenium nanobelts in solution[J]. Chem Mater, 2006, 18(1): 159-163. ■