

负载有 MTiO_3 ($M = \text{Sr}$ 或 Ba) 的 TiO_2 纳米棒 复合材料的制备和表征

刘 扬, 嵇天浩*, 朱如镇, 孙家跃

北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100048

摘 要 以 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和 TiO_2 纳米带为前驱物, 通过水热反应直接制得了立方相 MTiO_3 ($M = \text{Ba}$ 或 Sr) 纳米粒子负载的 TiO_2 纳米复合材料。采用 XRD, SEM, TEM, HRTEM 和 UV-Vis 等测试手段对产物的组成、物相、形貌、结构和光学性质进行了详细表征。结果表明, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的加入量或反应时间皆对 MTiO_3 纳米粒子负载量有较大影响, 在一定程度上, 氢氧化物加入量增多以及反应时间延长, 纳米粒子负载量就会增大; 无论是纯 TiO_2 纳米带还是复合纳米棒, 其吸收和发射光谱基本相同。对罗丹明 B 可见光催化降解实验结果证实, 这些纳米复合材料皆具有较高的光催化活性, 远高于 P-25 的光降解活性。

关键词 水热处理; 纳米复合材料; TiO_2 纳米线; 钙钛矿型纳米粒子; 光催化

中图分类号: TF123 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)12-3290-05

引 言

MTiO_3 ($M = \text{Ba}$ 或 Sr) 是一类重要的钙钛矿型电子陶瓷材料, 因其具有优异的铁电、压电和绝缘性, 已广泛用在电容器、传感器、非线性元件、介质放大器、非冷却红外探测器、声压转换器和催化剂等, 被誉为“电子工业的支柱”, 但目前人们对这类材料的研究主要集中在粉体和薄膜上^[1-6]; TiO_2 也是一种很重要的半导体氧化物, 已经在化妆品、涂料、气体净化、医用设备、催化剂或催化剂载体等领域获得应用, 然而, 据我们所知, 将 MTiO_3 纳米粒子负载在 TiO_2 纳米棒上制成纳米复合材料还未见报道。复合纳米材料就是将两种或两种以上不同纳米化合物通过一定方式组装在一起所形成的材料。这种材料不仅具有多功能性, 而且还有可能由于不同材料间发生耦合作用而呈现有趣的性质。本文制备了负载在 TiO_2 纳米棒上且含量可控的 MTiO_3 纳米粒子。

关于氧化物纳米粒子如 Nb_2O_5 , SnO_2 , ZrO_2 或 WO_3 与 TiO_2 纳米粒子或纳米管复合制成复合纳米材料的报道已有很多^[7-10], 也有关于 SrTiO_3 或 BaTiO_3 与 TiO_2 纳米粒子复合的报道^[11, 12]。在不同半导体纳米材料复合后, 光电或光催化性质都在一定程度上得到了改善, 因此, 选择恰当的纳米材料与 TiO_2 复合对提高 TiO_2 性能将有明显的帮助。本文采用氢氧化物作为前驱物, 与 TiO_2 纳米带简单混合, 在水热

条件下简单地制得了 MTiO_3 纳米粒子负载的 TiO_2 纳米棒复合材料; 通过控制氢氧化物的加入量以及反应温度和时间, 可以控制 MTiO_3 纳米粒子的负载量。

1 实验部分

1.1 样品制备

取 0.3 g 锐钛矿型 TiO_2 纳米带 (室温干燥) 与含一定量 $M(\text{OH})_2$ ($M = \text{Sr}$ 或 Ba) 的悬浊液在反应釜中混合, 简单搅拌后, 于 120 或 160 $^{\circ}\text{C}$ 反应一定时间, 自然冷却, 用去离子水沉降洗涤两次, 再加入稀盐酸沉降洗涤两次, 以便去除少量未反应的氢氧化物和因吸收 CO_2 而产生的碳酸盐。最后用去离子水洗至中性放置。具体的前驱物取量和反应条件见表 1 和表 2。

1.2 样品表征

所有样品的粉末 X 射线衍射 (XRD) 谱图皆在 Shimadzu XRD-6000 上测得。实验采用 $\text{Cu K}\alpha$ 靶 ($\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$), 管流 30 mA, 管压 40 kV, 扫描范围为 $10^{\circ} \sim 65^{\circ}$; 采用 JEOL-JSM 6490 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的尺寸和形貌; 采用 JEOL-JSM 2010 型高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察样品的形貌、表面情况和条纹相; 样品的发射谱在 Hitachi F4500 上获得。可见光催化反应在自制的反应器中进行。在烧杯中加入 100 mL 浓度为 $1.0 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗

收稿日期: 2010-01-10, 修订日期: 2010-03-30

基金项目: 国家 (973 计划) 项目 (2006CB932605) 和北京工商大学高层引智科研基金资助项目

作者简介: 刘 扬, 1986 年生, 北京工商大学化学与环境工程学院硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: jitianhao@th.btbu.edu.cn

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

丹明 B 溶液和 0.1 g 干燥的催化剂, 混合液先在黑暗中搅拌 0.5 h(吸脱附平衡), 再在离液面 0.2 m 的钨灯(300 W)从上往下照射下进行可见光催化反应, 在光照一定时间间隔后, 取 6 mL 悬浊液, 离心后取上层清液, 在波长为 555 nm 下测定罗丹明 B 溶液的吸光度值变化。

Table 1 Preparation condition of the SrTiO ₃ -supported TiO ₂ nanorods				
Sample No.	TiO ₂ NBs / g	Sr(OH) ₂ / g	Reaction T/ °C	Reaction t/ h
ST-01	0.3	0.29	120	6
ST-02	0.3	0.56	120	6
ST-03	0.3	0.82	120	6
ST-04	0.3	0.56	120	3
ST-05	0.3	0.56	120	20
ST-06	0.3	0.56	160	6

Table 2 Preparation condition of the BaTiO ₃ -supported TiO ₂ nanorods				
Sample No.	TiO ₂ NBs / g	Ba(OH) ₂ / g	Reaction T/ °C	Reaction t/ h
BT-01	0.3	0.35	120	6
BT-02	0.3	0.98	120	6
BT-03	0.3	0.35	120	3

2 结果与讨论

2.1 负载有 SrTiO₃ 的 TiO₂ 纳米棒

图 1 是表 1 中 6 个样品 ST-01~ST-06 在 2θ 为 15°~65° 扫描范围内的 XRD 谱图。从图中可以看出, 在 6 个样品中不同程度上皆含有 TiO₂ 和 SrTiO₃ 晶体。由衍射峰峰位可知, 它们分别属于四方相锐钛型 TiO₂ (JCPDS No. 21-1272) 和立方相钙钛矿型 SrTiO₃ (JCPDS No. 73-0661) 晶体, 除此之外, 未发现其他杂峰存在。但是, 它们的衍射峰相对强度却随着样品的不同而不同, 这说明它们的相对含量也不同, 例如, 在 ST-01 的衍射谱图中 TiO₂ 的 (101) 峰强度与 SrTiO₃ 的 (110) 峰强度之比最大, 由此推断 TiO₂ 的含量最多, 而在 ST-03 谱图中几乎观察不到 TiO₂ 的衍射峰, 因此 TiO₂ 的含量也最低。

SrTiO₃ 是以纳米粒子形貌存在的, 可由 Scherrer 公式 $d = (57.3 \lambda k) / (\beta \cos \theta)$ 估算其平均粒径, 式中 d 为纳米粒子的平均粒径, λ 为 X 射线的波长 (Cu Kα $\lambda = 0.154056$ nm), k 为粒子形状因子, 一般取 0.89, β 为衍射峰的半峰宽 (以度表示), θ 为衍射峰对应的角度。由 SrTiO₃ 的 (200) 衍射峰计算出六个样品 ST-01~ST-06 的平均粒径 d 分别为 34, 28, 28, 28, 28 和 19 nm, 其中 ST-01 和 ST-06 的平均粒径相差较大, 可能是由于 Sr(OH)₂ 在水中微溶, 导致与 TiO₂ 反应不均匀, 因此反应快慢不均, 产物 SrTiO₃ 纳米粒子粒径也不均。

通过 SEM 照片可以了解到 SrTiO₃ 纳米粒子的负载情

况。图 2 是前驱物 TiO₂ 纳米带及表 1 中 5 个样品 ST-01, ST-02, ST-03, ST-05 和 ST-06 的 SEM 照片。由此图可知, 在用 Sr(OH)₂ 处理 TiO₂ 纳米带后, 纳米带变短, 形成纳米棒, 这可能与在 TiO₂ 纳米带上的缺陷有关, 当 Sr(OH)₂ 与 TiO₂ 纳米带反应时, 缺陷处更易反应; 纳米棒表面有许多颗粒状物质出现, 颗粒的多少与 Sr(OH)₂ 加入量、反应时间和温度都有关系。加入的 Sr(OH)₂ 量越多, 在一定条件下参与反应的 Sr(OH)₂ 量也越大, 表面生成的颗粒也越多 (从样品 ST-01~ST-03); 若反应时间在一定范围内延长, 因有更多的 Sr(OH)₂ 反应生成 SrTiO₃ 纳米粒子, 表面颗粒也会变得更多。然而, 若反应温度过高, 如 ST-06 是在 160 °C 下进行反应制得的样品, 由于反应过快, 将导致生成的 SrTiO₃ 纳米粒子在 TiO₂ 纳米棒上团聚较严重, 负载情况不理想。因此, 从 Sr(OH)₂ 加入量的变化以及反应时间和温度对纳米棒表面颗粒多少的影响角度分析, 表面出现的颗粒就是反应产物 SrTiO₃, 这个结论也由下面的 TEM 和 HRTEM 测试结果直接得到的证实。

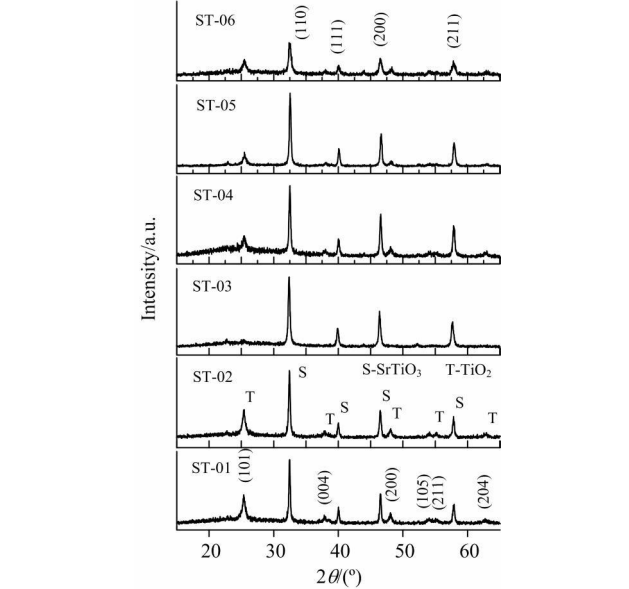


Fig 1 XRD patterns of the six samples in Table 1

图 3 是样品 ST-03 的 TEM 和 HRTEM 照片。从图中可以更清楚地看出, 样品中每根棒都由粒径在 35 nm 左右的纳米粒子构成, 与前面用 Scherrer 公式估算的 SrTiO₃ 平均粒径在一定程度上相符合, 其中的差值可能是由于将 SrTiO₃ 粒子假设为球形粒子进行计算造成的, 因此可以初步判断这些粒子是 SrTiO₃。HRTEM 的测试结果, 尤其是通过对条纹相的精确计算可进一步判断 SrTiO₃ 和 TiO₂ 的存在。由图中晶格条纹间距 0.28 和 0.35 nm 断定, 条纹相分别对应立方相 SrTiO₃ 和四方相 TiO₂ 的 (110) 和 (101) 面, 再与 TEM 照片中的相应位置比较可知, 棒上表面的纳米粒子就是 SrTiO₃, 不仅这些纳米粒子间相连, 而且也与未反应的 TiO₂ 相连, 所以, TiO₂ 纳米棒不仅是在 SrTiO₃ 纳米粒子形成过程中起到前驱物的作用, 而且也起到连接和固定 SrTiO₃ 纳米粒子的模板作用。

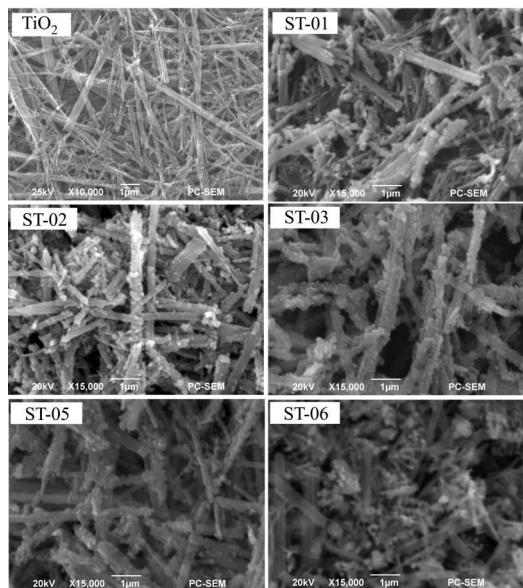


Fig 2 SEM images of the nanocomposites for SrTiO_3 supported TiO_2 nanorods

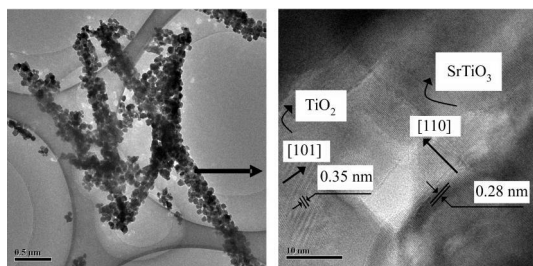


Fig 3 TEM and HRTEM images of the SF 03

2.2 负载有 BaTiO_3 的 TiO_2 纳米棒

制备 SrTiO_3 纳米粒子负载的 TiO_2 纳米棒复合材料的合成过程同样适用于制备 BaTiO_3 纳米粒子负载的 TiO_2 纳米棒。表 2 是在与表 1 中样品合成条件相似情况下获得的 3 个典型样品 BT-01, BT-02 和 BT-03。由表 2 可以看出, 既有 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 加入量的变化, 也有反应时间的变化。图 4 是这 3 个样品的 XRD 谱图。由此图可知, 它们由四方相锐钛矿型 TiO_2 和立方相钙钛矿型 BaTiO_3 晶体的衍射峰构成, 未发现其他物质的衍射峰存在。同样地, 用 Scherrer 公式可以估算生成的 BaTiO_3 纳米粒子平均粒径。由 BaTiO_3 在 2θ 为 45.3° 附近的 (200) 衍射峰计算得出 BT-01, BT-02 和 BT-03 中 BaTiO_3 的平均粒径分别是 28, 20 和 21 nm。由 BaTiO_3 的 (110) 衍射峰和 TiO_2 的 (101) 衍射峰强度相对比值可知, BT-03 中未反应的 TiO_2 量要远多于 BT-01, 再由粒径数据综合分析说明, 生成 BaTiO_3 的反应和生长是同时进行的, 一旦生成 BaTiO_3 晶核, 很快又进一步生长为较大的粒子, 这个生长过程是奥氏熟化过程^[13]。

图 5 是样品 BT-01 和 BT-02 的 SEM 和 TEM 照片。如同制备 SrTiO_3 负载的 TiO_2 纳米棒一样, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 加入量和反应时间对 BaTiO_3 的负载情况也有显著影响。对比图 5 (a) 和 5 (d) 可知, 在反应温度和时间都是 120°C 和 6 h 的条

件下, 若 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 加入量偏低, 在图 5 (a) 中棒的表面上很难观察到 BaTiO_3 纳米粒子生成, 其表面相对比较光滑, 只有在将照片进一步放大后[图 5 (b)], 才能观察到棒表面实际上相对较粗糙; 若加入的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 量较多, 就很容易从 SEM 照片上观察到大量粒径在 100 nm 左右的颗粒负载在棒上, 再与前面由 XRD 谱峰计算的平均粒径 20 nm 相比较可知, 负载的颗粒应该是由更小的纳米粒子聚集而成。由图 5 (c) 的 TEM 照片可知, 在 BT-01 中的单根棒是多孔材料, 孔隙大小不均, 但大部分孔隙尺寸处在 20 nm 以内, 通过与纯 TiO_2 纳米带相比较可断定, 孔隙是因 TiO_2 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 反应消耗掉 TiO_2 而产生的。

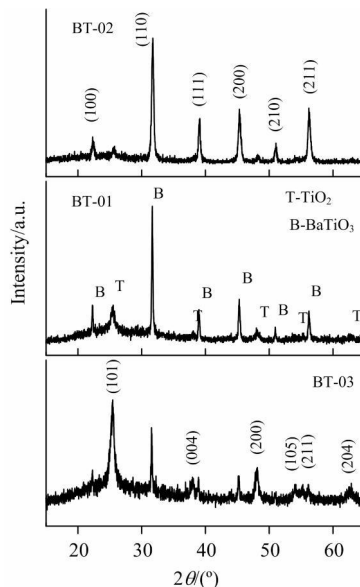


Fig 4 XRD patterns of the three samples in Table 2

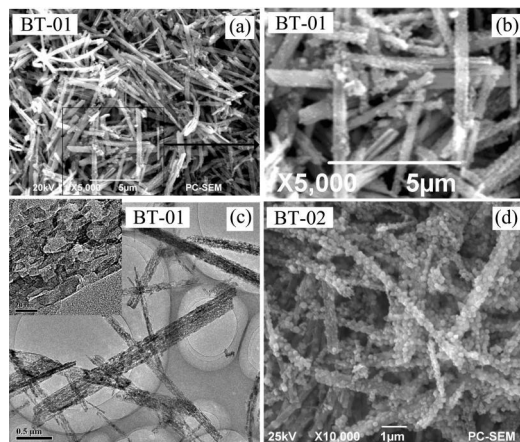


Fig 5 SEM and TEM images of the nanocomposites for BaTiO_3 supported TiO_2 nanorods

(a) and (b) SEM images of the BT-01; (c) TEM image of BT-01 (Ir set is the TEM image with higher magnification); (d) SEM image of the BT-02

图 6 是样品 TiO_2 NBs, BT-01, BT-02, ST-01 和 ST-03 的吸收和发射光谱。它们的吸收边皆处在近紫外区且基本相同, 处在波长 388 nm 附近, 而它们的发射谱强度却非常低,

这也说明这些材料的电子-空穴复合率较小, 光催化活性将较高。因 TiO_2 是直接跃迁宽禁带半导体氧化物, 所以用 300 nm 的光激发样品, 在 396 nm 处产生一个弱发射峰, 它是由电子直接从导带跃迁到价带产生的, 而在 466 nm 处产生一个更弱的发射峰, 此峰可能是由带内缺陷能级和表面态电子跃迁共同作用的结果^[14]。无论是 TiO_2 纳米带, 还是 SrTiO_3 或 BaTiO_3 负载的 TiO_2 纳米棒, 这两个发射峰的位置基本没有改变, 说明反应生成的 SrTiO_3 或 BaTiO_3 纳米粒子的负载作用几乎没有影响到 TiO_2 的禁带宽度, 也没有影响到 TiO_2 的发光强度。

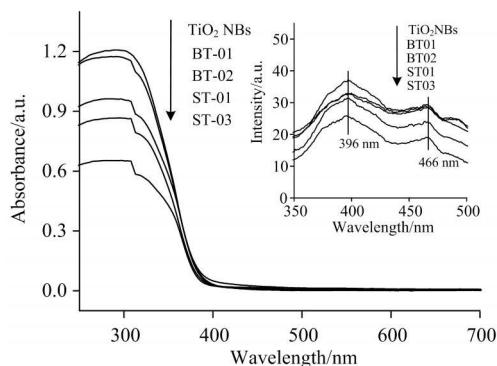


Fig 6 Absorption and emission spectra of the TiO_2 NBs, BT-01, BT-02, ST-01 and ST-03

尽管图 6 中 5 个样品的吸收光谱相近, 但由于除了 TiO_2 NBs 之外其他样品都在 TiO_2 上负载有不同量的 SrTiO_3 或 BaTiO_3 纳米粒子, 因此, 它们所表现的光催化活性也将有所不同。图 7 是这 5 个样品和 P-25 (商品化的 Degussa P-25) 在可见光下对罗丹明 B 的光催化降解活性图。由于所有样品皆先在黑暗中先与罗丹明 B 溶液混合 0.5 h 后才开始光催化反应, 因此在光辐照之前样品对罗丹明 B 分子有不同程度的吸附, 相对吸附量可以从图中操作时间为 30 min 时对应的 C_t/C_0 值再换算成 $(1 - C_t/C_0)$ 获得。由图可知, 光辐照前样品对罗丹明 B 的吸附相近, 处在 C_t/C_0 值为 0.7 左右, 因此, 吸附量在 30% 附近。随着光照时间的延长, 光催化活性的差别逐渐显现出来, 其中 TiO_2 NBs 和负载的 TiO_2 纳米棒皆明显优于 P-25, 而 BT-01 和 BT-02 的催化活性与 TiO_2 NBs 的

相似, ST-01 的稍好些, 最好的是 ST-03, 但与 TiO_2 NBs 的活性差别不大。由于在光照下 P-25 纳米粒子产生的电子-空穴对比 TiO_2 NBs 的更易复合, 因此, 它的光催化活性更低; 而 BaTiO_3 负载的样品几乎不能降低 TiO_2 纳米棒上的电子-空穴复合率, 它们的可见光催化活性基本上与 TiO_2 NBs 的相同, 但 SrTiO_3 负载的样品在一定程度上可以降低 TiO_2 纳米棒上的电子-空穴复合率, 当光照时, 从 TiO_2 的价带跃迁到导带上的电子再注入到 SrTiO_3 的导带上, 进而降低了 TiO_2 的电子-空穴复合率, 提高了光催化活性, 且 SrTiO_3 负载量越大, 光催化活性越高^[15]。

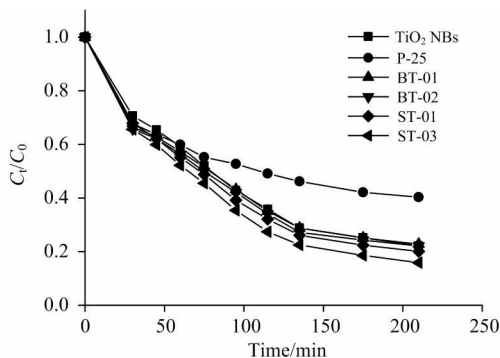


Fig 7 Visible photodegradation of rhodamine B solution under the existence of the P25, TiO_2 NBs, BT-01, BT-02, ST-01 and ST-03

3 结 论

在中低温的水热条件下, 利用 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 与 TiO_2 纳米带直接反应制备了立方相 SrTiO_3 或 BaTiO_3 纳米粒子负载在锐钛矿型 TiO_2 纳米棒上的纳米复合材料。由实验结果可知, 在一定程度上, 纳米粒子负载量随着前驱物氢氧化氧化物加入量的增多而增大, 也随着反应时间的延长而增大; 负载的纳米粒子对 TiO_2 的吸收和发射光谱几乎没有影响。在可见光下对罗丹明 B 的光催化降解活性实验证实, 无论是未负载的 TiO_2 纳米带还是负载的 TiO_2 纳米棒, 其光催化活性皆优于商品化的 P-25 TiO_2 纳米粒子。

参 考 文 献

- [1] WANG Gui, WANG Yairji, SONG Baorjun, et al (王 桂, 王延吉, 宋宝俊, 等). Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 2003, 19: 988.
- [2] Zhang S C, Liu J X, Han Y X, et al. Mater. Sci. Eng. B, 2004, 110: 11.
- [3] LI Yuefeng, LAI Qiong-yu (李月峰, 赖琼钰). Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 2005, 21: 915.
- [4] Xie J, Ji T H, Ouyang X H, et al. Solid State Commun., 2008, 147: 226.
- [5] XIE Jian, ZHANG Hong-ye, OUYANG Xi hui, et al (谢 健, 张宏晖, 欧阳喜辉, 等). J. Inorg. Mater. (无机材料学报), 2008, 23: 262.
- [6] LUAN Wei ling, GAO Lian, GUO Jing-kun (栾伟玲, 高 廉, 郭景坤). J. Inorg. Mater. (无机材料学报), 1999, 14: 861.
- [7] Hattori A, Tokihisa Y, Tada H, et al. J. Electrochem. Soc., 2000, 147: 2279.
- [8] Young T K, Kang Y S, Wan I L, et al. J. Catal., 2000, 191: 192.
- [9] Tatsuma T, Saitoh S, Ohko Y, et al. Chem. Mater., 2001, 13: 2838.

- [10] SANG Lixia, ZHONG Shunhe, XIAO Xirfen, et al(桑丽霞, 钟顺和, 肖秀芬, 等). Chem. J. Chin. Univ. (高等学校化学学报), 2004, 25: 1115.
- [11] Otsuka Y, Matsuo S, Omata T, Ueno S, et al. Mater. Trans. JIM, 2003, 44: 2124.
- [12] Ueda M, Otsuka Y, Matsuo S. Sci. Technol. Adv. Mater., 2004, 5: 187.
- [13] Tang M Y, Ji T H, Xie J. Chinese J. Aeronautics, 2007, 20: 177.
- [14] Liu Y J, Claus R O. J. Am. Chem. Soc., 1997, 119: 5273.
- [15] Chen S F, Chen L, Gao S, et al. Mater. Chem. Phys., 2006, 98: 116.

Simple Preparation and Characterization of MTiO₃ (M= Sr or Ba) Supported on TiO₂ Nanorods

LIU Yang, JI Tianhao*, ZHU Ruizhen, SUN Jiayue

College of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China

Abstract Cubic phase MTiO₃ (M = Ba or Sr) nanoparticle supported TiO₂ nanocomposites were prepared using Sr(OH)₂ or Ba(OH)₂ and TiO₂ nanobelts as precursors by hydrothermal process. Their component, phase, morphology, structure and optical property were characterized using various XRD, SEM, TEM, HRTEM and UV-Vis techniques. The measurement results show that the more or less MTiO₃ nanoparticles are affected by the amount of added Sr(OH)₂ or Ba(OH)₂ and the change in reaction time, and to some extent, the content of the MTiO₃ is increased with the increase in the added hydroxide precursor and the prolonging of reaction time. Either the pure TiO₂ nanobelts or the nanocomposites show the similar absorption and emission spectra. Their visible photodegradation activities of rhodamine B appear much higher than that of P 25.

Keywords Hydrothermal treatment; Nanocomposite; TiO₂ nanobelts; Perovskite nanoparticles; Photocatalysis

(Received Jan. 10, 2010; accepted Mar. 30, 2010)

* Corresponding author