

文章编号: 1000-2278(2007)02-0093-06

钴离子置换钛酸盐纳米管的制备和光催化活性

刘志海 李澄 贾丽萍

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 210016)

摘要

以掺杂钴的金红石相 TiO_2 纳米粉体为前驱体, 采用水热法合成了一系列钴离子置换的钛酸盐纳米管, 并用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、粉末 X 射线衍射(XRD)、能谱(EDS)等手段对产物进行表征和分析。研究了钛酸盐纳米管对染料罗丹明 B 的降解的影响。结果表明: 钛酸盐纳米管的管径在 35nm 左右, 管长均在 200~800nm 之间, 经钴离子置换后, 钛酸盐纳米管对罗丹明 B 的光催化降解有不同程度的提高, 钴离子的掺杂量和纳米管在体系中加入量均存在一个最佳值, 光催化性能随着罗丹明 B 溶液初始浓度的提高而下降。

关键词 水热法, 钴离子置换, 钛酸(盐) 纳米管

中图分类号: TQ174.75 文献标识码: A

1 前言

自 1972 年日本科学家 Fujishima 和 Honda^[1]发现二氧化钛单晶电极光分解水以来, 以二氧化钛作为催化剂的光催化反应一直吸引着人们的兴趣。二氧化钛作为催化剂在光催化降解大气和水中的污染物方面获得了比较广泛的应用^[2]。以往对于纳米级二氧化钛的研究主要集中在纳米粉体和纳米膜方面。自碳纳米管被发现后, WS_2 ^[3]、 V_2O_5 ^[4]等非碳纳米管也被报道。与 TiO_2 纳米粉体相比, TiO_2 纳米管具有更大的比表面积和孔体积, 有望作为一种新型的催化剂和吸附剂而获得应用, 因而备受关注。

以往在对 TiO_2 纳米粉体和纳米膜材料在光催化研究中, 由于二氧化钛纳米材料具有较大的禁带宽度, 只能在近紫外区才能发生光催化作用, 大大降低了其对太阳能的利用率。为此人们使用过渡金属离子掺杂等多种手段对 TiO_2 进行改性研究, 但钛酸纳米管相类似的研究还很少有报道。宋旭春等人研究了对锐钛型钛酸盐纳米管的过渡金属离子置换^[5-6], 但对金红石型的钛酸盐纳米管进行过渡金属离子置

换还未见报道。

通过对钛酸盐纳米管的组成和结构研究^[7], 其组成为 $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$, Na^+ 含量随酸洗程度变化, 但其管状结构与 Na^+ 含量无关。这一现象给予我们启示, 如果对具有更大的比表面积的钛酸纳米管中的 Na^+ 进行过过渡金属离子交换, 那么经过过渡金属离子交换后的钛酸纳米管有望在提高光能利用率和光催化效率方面获得改善。

常用的制备钛酸盐纳米管的方法有模板法和水热法, 由于模板法制备的纳米管管径大, 制备过程及工艺复杂, 产量十分有限, 限制了实际应用。本工作采取了水热法制备钛酸盐纳米管。以金红石相钴离子掺杂的二氧化钛纳米粉体为前驱体, 通过反应过程中钴离子掺杂的二氧化钛纳米粉体不断地与强碱反应, 并逐渐释放出掺杂的钴离子, 与钛酸钠中的钠离子置换。最后水热产物经稀盐酸处理后形成钴离子置换的钛酸盐纳米管, 并对其晶型、结构、形貌及光催化性能进行了研究。

2 试验部分

2.1 试剂与仪器

钛酸丁酯、盐酸为化学纯试剂,乙酸、乙醇、氢氧化钠、硫酸钴、罗丹明 B 为分析纯试剂。试验用水为去离子水。

LEO-1530 VP 型扫描电子显微镜 (德国 LEO 公司); FEI Tecnai G² 20 S-TWIN 型透射电子显微镜 (FEI 公司), EDAX 9100 型能谱仪 (日本电子公司), Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (德国布鲁克公司) (用 CuK 辐射, Ni 滤光片, 光源波长 $\lambda = 0.15418\text{nm}$, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速率为 $1.2(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$); 9200 型紫外分光光度计 (成都科析电子商务有限公司); 自动 ST-08A 型比表面积测定仪 (北分谱齐中心分析仪器与自动化研究所); TUV30W 紫外灯 (长沙市鑫辉特种光源电器厂); TD5A 型离心机 (上海浦得离心机械有限公司)。

2.2 钴离子置换钛酸盐纳米管的制备

纯的 TiO_2 粉体及采用共沉淀法掺杂钴的 TiO_2 粉体采用溶胶凝胶法制备。以钛酸丁酯为前驱体, 将

20 mL 钛酸丁酯在不断搅拌的条件下缓慢滴加到 20 mL 乙醇中配置成溶液 A, 再将 10.4 mL 乙醇、4.3 mL 乙酸和 1.6 mL 水配置成溶液 B, 在不断搅拌的条件下将溶液 A 缓缓滴加到溶液 B 中, 得到钛溶胶。将钛溶胶 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 48 h 得干凝胶, 干凝胶在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 5 h 可得纯的 TiO_2 粉体。共沉淀法制备掺杂钴的 TiO_2 则是将按计算量 (按金属氧化物摩尔比 0.5%、1%、2%) 的硫酸钴和一定量的水配置成溶液滴加到钛溶胶中, 之后步骤和制备 TiO_2 粉体相同。

称取 1 g 钴掺杂的二氧化钛纳米粉体置于装有 25 mL 的 10 mol/L 的 NaOH 溶液的高压釜中, 在 130 $^{\circ}\text{C}$ 反应 48 h, 取出沉淀物用去离子水洗至中性, 用 0.1 mol/L 的盐酸酸化, 继续用去离子水洗至中性。过滤后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干, 得到钴置换的钛酸盐纳米管。

2.3 钴置换钛酸盐纳米管的光催化活性评价

配制一定体积的 $1.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 罗丹明 B 溶液, 取 0.2 g 纯的钛酸盐纳米管投入 100 mL 的该浓度的罗丹明 B 溶液中, 在紫外光的照射下, 不断搅拌,

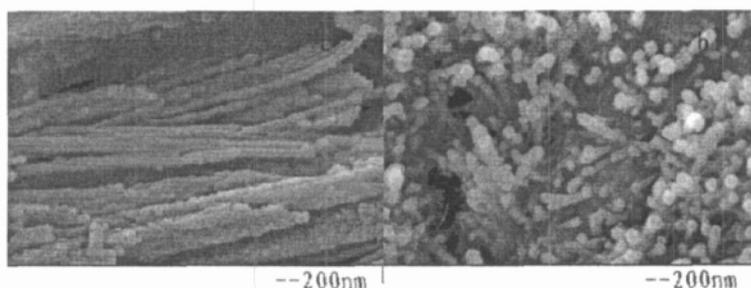


图 1 纯的(a)和钴离子置换的(b)钛酸盐纳米管的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of pure(a), Co-substituted(b) titanate nanotubes

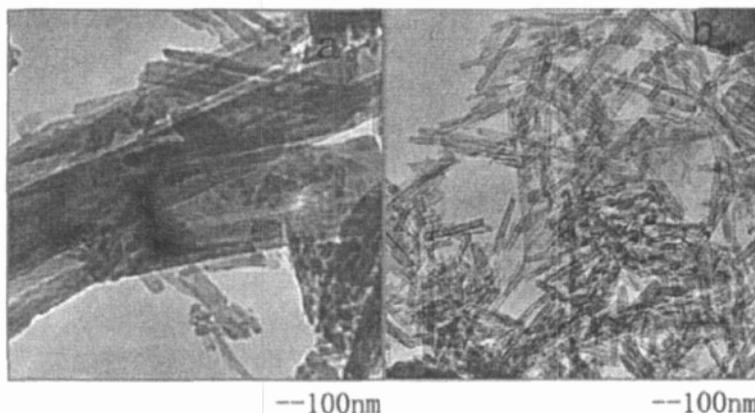


图 2 纯的(a)和钴离子置换的(b)钛酸盐纳米管的 TEM 图像

Fig. 2 TEM images of pure(a), Co-substituted(b) titanate nanotubes

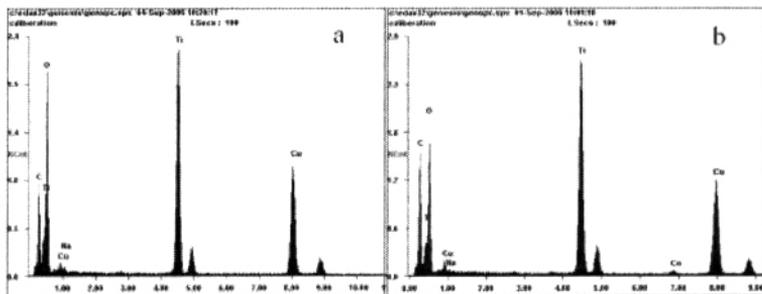


图 3 纯的(a)和钴离子置换的(b)钛酸盐纳米管的 EDS 图谱

Fig. 3 EDS patterns of pure(a), Co-substituted(b) titanate nanotubes

每隔一段时间取样进行离心分离，取上层清液在 553.5nm 处测定其吸光度值，计算罗丹明 B 溶液的分解率(以 $(E_0 - E_t) / E_0$ 表示，式中， E_0 为初始配制的罗丹明 B 溶液的吸光度； E_t 为紫外光照射一定时间后罗丹明 B 溶液的吸光度)，并在相同条件下进行空白实验。钴离子置换的钛酸盐纳米管的光催化活性评价亦以此方法进行。

2.4 性能表征

采用扫描电子显微镜对样品进行外观形貌观测；采用透射电子显微镜对其进行内部结构的观测；采用能谱仪对其组成进行分析；采用 X 射线衍射仪对其的晶型进行研究；采用比表面积测定仪对其进行比表面积测定；采用紫外分光光度计对加入样品的罗丹明 B 溶液在经过不同时间的紫外光照射后的吸光度进行了研究。

3 结果与讨论

3.1 SEM 分析

图 1 是纯的和钴掺杂量为 2% 制备的钛酸盐纳米管的 SEM 图像。从图 1 看出，纯的钛酸盐纳米管，其管径在 35nm 左右，其长度在 200 ~ 600nm 之间；而经钴离子置换的钛酸盐纳米管，其管径在 35nm 左右，其长度均在 200 ~ 800nm 之间。这也说明了通过钴离子置换，钛酸盐纳米管在形貌上未发生变化。

3.2 TEM 和 EDS 分析

图 2 是纯的和初始钴掺杂量为 2% 制备的钛酸盐纳米管的 TEM 图像，图 3 为其上某一部分对应 EDS 图谱。从图 2 可以看出，这些纳米管是开口、中空管，管的直径在 35nm 左右，其长度均在 200 ~ 800nm 之间，这与 SEM 的分析结果是比较吻合的。

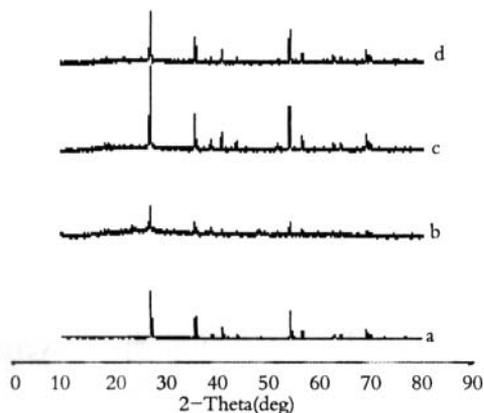


图 4 纯的(a)和初始 Co 掺杂量 0.5%(b),1%(c),2% (d)制备的(b)钛酸盐纳米管的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of pure (a), primal Co-doped 0.5% (b), 1% (c), 2% (d) titanate nanotubes

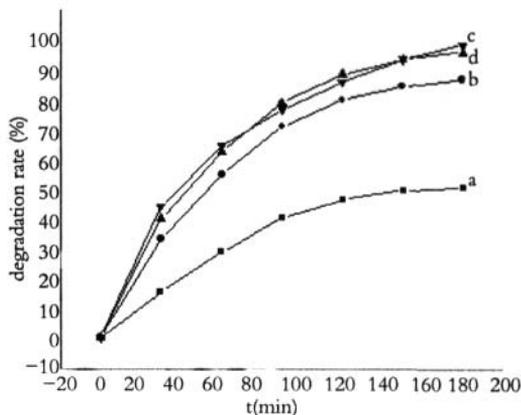


图 5 纯的(a)和初始 Co 掺杂量 0.5%(b),1%(c),2%(d)制备的(b)钛酸盐纳米管对罗丹明 B 溶液的降解曲线

Fig. 5 The analysis curve of pure (a), primal Co-doped 0.5% (b), 1% (c), 2% (d) titanate nanotubes for rhodamine B

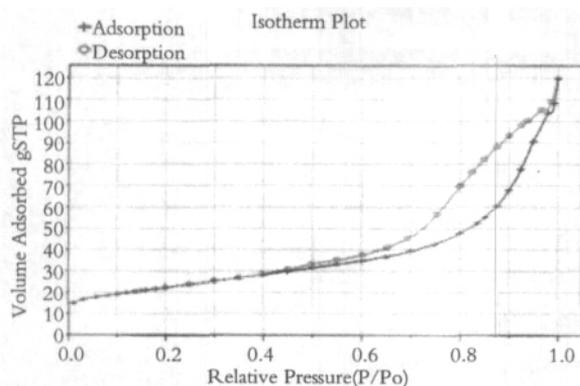


图6 金红石型钴离子置换的钛酸盐纳米管的比表面积测定曲线

Fig. 6 BET curve of Co-substituted rutile titanate nanotube

合成的金属离子置换的钛酸纳米管均包含我们预期的化学组份。通过仪器自带软件对钴离子含量进行分析,随着初始制备的掺杂粉体中的钴离子含量的提高,在钴离子置换的钛酸盐纳米管中钴离子的含量相应的提高,两者之间成正比关系。纯的钛酸盐纳米管,其钠元素含量(按所含元素原子比计算)为3.07%。对于钴离子置换的钛酸盐纳米管,钴元素的含量(按所含原子比计算)为0.92%~1.54%之间,钠元素的含量(按所含元素原子比计算)为0.26%~0.88%之间。

3.3 XRD 分析

图4是纯的钛酸盐纳米管和不同钴置换量的钛酸盐纳米管的X射线衍射图谱。经与标准X射线衍射数据比较,从图上可以看出,谱图中只有金红石型TiO₂的特征峰($2\theta = 28^\circ$),没有CoO的特征峰出现。可能是由于经钴离子置换后形成的钛酸盐纳米管,形成的Co²⁺没有堆积在TiO₂晶粒表面而是进入了TiO₂晶格内部。或是由于掺杂量比较小,特征峰未显现出来。

纯的钛酸盐纳米管的组成是Na₂H_{2-x}Ti₃O₇,而在由钴离子掺杂制备得的二氧化钛纳米粉体作为前驱体通过水热法制备钛酸盐纳米管的过程中,TiO₂与NaOH之间有如下反应:



(反应条件为110~130 °C, 0.15MPa)

Na₂TiO₃为层状结构,由[TiO₆]八面体组成,它们

互相公棱并形成Z字形的带状,Na⁺处于层与层的间隙以平衡电荷。Bunker等人^[7]的研究表明层间Na⁺能与其它正离子,如H⁺进行离子交换。与此同时,原先掺杂在二氧化钛纳米粉体中的钴离子被释放出来,与纳米管中的Na⁺进行交换,一部分钴离子由于冲洗而流失。因而我们推断,经过钴离子掺杂后,其组成为Co_xNa_{2-2x}Ti₃O₇。钴离子位于层与层的间隙中。与原先的纳米粉体掺杂钴离子(钴离子进入TiO₂的晶格)相比,钴离子在钛酸盐纳米管中的存在方式发生了变化。

通过观察可以发现未掺杂和钴离子掺杂的钛酸盐纳米管的各衍射峰的强度略有差异,表明钴离子置换对其结晶度有一定的影响。

3.4 钴离子置换的钛酸纳米管的光催化活性

3.4.1 钴离子掺杂量不同的影响

从图5可以看出,与未掺杂钛酸盐纳米管相比,经钴离子掺杂后,对罗丹明B的降解明显增强。未掺杂钛酸盐纳米管经180min降解后,降解率为47.9%,而经钴离子掺杂后,降解率提高到80%以上。

这是由于钴离子的掺杂,增加了水溶液中TiO₂表面的羟基数量,使得TiO₂表面易于吸附酸,从而增加了对于罗丹明B的吸附,使得其降解速率加快。在初始制备掺杂钴的纳米粉体过程中,由于钴离子的掺杂,抑制了TiO₂颗粒的长大,使其粒径变小,从而使得其具有更大的比表面积。在制备成纳米管后,比表面积进一步增大,而增大了比表面积则增加了表面活性中心,有利于光催化反应。

图6为初始钴离子掺杂量1%的钛酸盐纳米管的比表面积曲线,由比表面积测定仪的自带软件分析得:金红石型未掺杂钛酸盐纳米管的BET比表面为78.9531 m²/g,而作为原料的金红石型二氧化钛纳米粉体的BET比表面为2.9272 m²/g。

从图5的降解曲线可以看出,随着钴离子掺杂量的增加,降解率先提高而后下降,这说明钴离子掺杂量的大小直接影响了钛酸盐纳米管的光催化效率,并存在一个最佳掺杂量。初始钴掺杂计算量为1%的钴离子掺杂(即纳米管中钴原子比为0.46%)的钛酸盐纳米管光催化效果最好。而其他两种含量的掺杂均不及它。这可能是由于掺杂量小于最佳值时,随着掺杂量的增加,掺杂的钴离子提供捕获陷阱

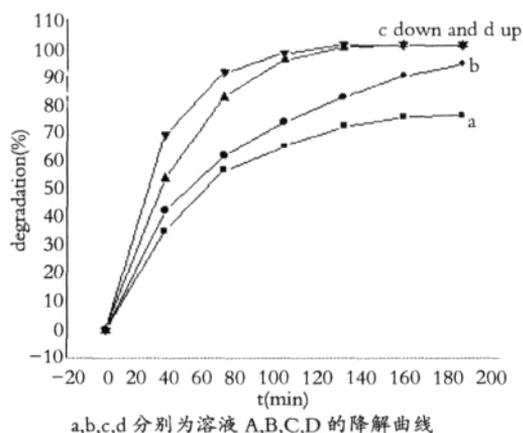


图 7 钴离子置换的钛酸盐纳米管对不同初始浓度的罗丹明 B 的降解曲线

Fig. 7 The analysis curve of Co-substituted titanate nanotubes for different concentration rhodamine B

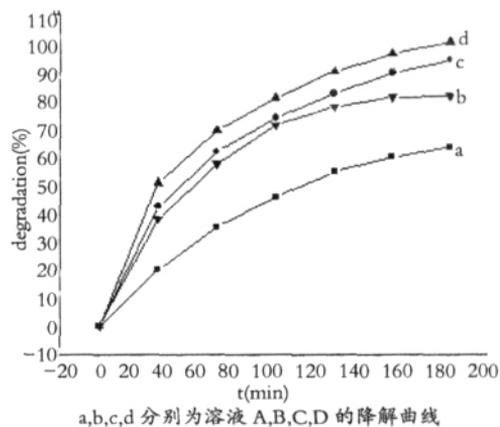


图 8 钴离子置换的钛酸盐纳米管不同加入量对罗丹明 B 的降解曲线

Fig. 8 The analysis curve of different adding amount of Co-substituted titanate nanotubes for rhodamine B

数随之增加,对电子-空穴复合的抑制能力增强,光催化性能随之改善;当掺杂量大于最佳值时,由于捕获载流子的捕获位间距离变小,掺杂离子演变为电子和空穴的复合中心,且过大的掺杂浓度也可能使掺杂离子在二氧化钛中饱和产生新相,减小 TiO₂ 的有效表面积,从而降低了光催化效率。

3.4.2 罗丹明 B 溶液的初始浓度的影响

分别配制一定体积的 2.0×10^{-5} mol/L, 1.0×10^{-5} mol/L, 2.0×10^{-6} mol/L, 1.0×10^{-6} mol/L 罗丹明 B 溶液待用。再分别称取四份 0.2g 金红石型初始钴离子掺杂量为 1% 的钛酸盐纳米管。将其分别投入到不同初始浓度的罗丹明 B 溶液中。其光催化活性评价方

罗丹明 B 溶液的代号	浓度
溶液 A	2.0×10^{-5} mol/L
溶液 B	1.0×10^{-5} mol/L
溶液 C	2.0×10^{-6} mol/L
溶液 D	1.0×10^{-6} mol/L

法按上述实验部分所描述的方法进行。

从图 7 可以看出,与初始浓度较高的罗丹明 B 溶液相比,钴离子置换的钛酸盐纳米管对初始浓度较低的罗丹明 B 的降解效果更好。

罗丹明 B 的初始浓度对光催化效率的影响可以从两个方面分析:(1)根据光催化反应理论,光催化反应的

子在催化剂表面的吸附将影响反应的进行,浓度越高,吸附在催化剂表面的罗丹明 B 分子越多,导致催化剂表面活性部位减少,活性降低,从而光催化效率降低;(2)罗丹明 B 溶液初始浓度越高,光穿透溶液的能力越弱,能参与光催化反应的光子数量越少,光催化降解率越低。

3.4.3 钛酸盐纳米管加入量的影响

分别称取初始钴离子掺杂量为 1% 的金红石型钛酸盐纳米管 0.1g, 0.2g, 0.4g 和 0.8g 各一份。将其分别投入到 1.0×10^{-5} mol/L 的罗丹明 B 溶液中。其光催化活性评价方法按 4.2 实验部分所描述的方法

不同 TiO ₂ 纳米管加入量的溶液的代号	纳米管加入量
溶液 A	0.1g
溶液 B	0.2g
溶液 C	0.4g
溶液 D	0.8g

进行。

从图 8 可以看出,在初始阶段,随着钴离子置换的钛酸盐纳米管的加入量的增加,对罗丹明 B 的光催化降解效率增强。这是由于在催化剂增加的初期,尽可能多的催化就意味着尽可能多的有效光子生成,从而加速了催化反应的速率;当钴离子置换的钛酸盐纳米管的加入量为 0.4g 时,催化效果达到了最大值,经 180min 降解后,降解效率为 99.7%。但当催

化剂投加量增加到一定程度时, 过量的催化剂反而造成光的散射, 再加上催化剂相互间的掩蔽作用等, 使有效光子产率降低, 导致光催化降解率下降。

4 结论

(1) 由水热法制得的钛酸盐纳米管, 均为开口、中空管, 管径均在 35nm 左右, 管长在 200nm~600nm 之间。

(2) 与纯的钛酸盐纳米管相比, 经钴离子置换后, 其光催化活性有一定的提高。且钴离子对于钛酸盐纳米管的置换, 存在着一个最佳置换量。

(3) 随着初始罗丹明 B 浓度的增加, 钴离子置换的钛酸盐纳米管对罗丹明 B 的降解率下降; 钴离子置换的钛酸盐纳米管的加入量存在着一个最佳值, 小于或超过这一最佳值, 光催化降解效率均下降。

参考文献

- 1 Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 37(1): 238- 245
- 2 张焯, 纳米二氧化钛光催化技术在环境科学中的应用. *大理学院学报*, 2006, 5(4): 57- 60
- 3 高宾, 赵鹏, 许启明等. MS_2 纳米管形成机理的研究进展. *中国钨业*, 2005, 20(4): 28- 32
- 4 陈文, 麦立强, 徐庆等. 氧化钒纳米管的自组装合成机理. *无机材料学报*, 2005, 20(1): 65- 70
- 5 宋旭春, 郑遗凡, 殷好勇等. 过渡金属离子置换钛酸(盐)纳米管的合成和表征. *物理化学学报*, 2005, 21(10): 1076- 1080
- 6 宋旭春, 郑遗凡, 曹广胜等. 过渡金属离子置换钛酸纳米管的制备和光催化活性. *无机化学学报*, 2005, 21(12): 1097- 1900
- 7 Bunker B, Peden C, Tallant D, et al. Raman and NMR studies of hydrous sodium titanates. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1990, 24(121): 105- 109
- 8 Bickley I B, Gonzalez C T, Lees J S, et al. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *J. Solid State Chem.*, 1991, 92: 105- 109

SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TRANSITION COBALT SUBSTITUTED TITANIC ACID NANOTUBES

Liu Zhihai Li Cheng Jia Liping

(Department of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 210016)

Abstract

Transition element substituted titanic acid nanotubes were fabricated by hydrothermal method using Co doped rutile TiO_2 nanopowders as precursors. The properties of products were characterized by SEM, TEM, XRD and EDS. The photodegradation performances of Co- substituted titanic acid nanotubes for rhodamine B were studied. The results show that the diameter of the nanotube was around 35 nm with the length ranging from 200 nm to 800 nm. Compared with pure titanic acid nanotubes, the photocatalytic behavior of the Co- substituted nanotubes is much better under the same condition. There was the most appropriate doping ratio of Co for Co -substituted titanic acid nanotubes. The photocatalysis performance of nanotubes will descend with the increasing original concentration of rhodamine B. There was a most suitable adding amount of nanotubes in the system.

Keywords hydrothermal method, Co- substituted, titanate nanotube