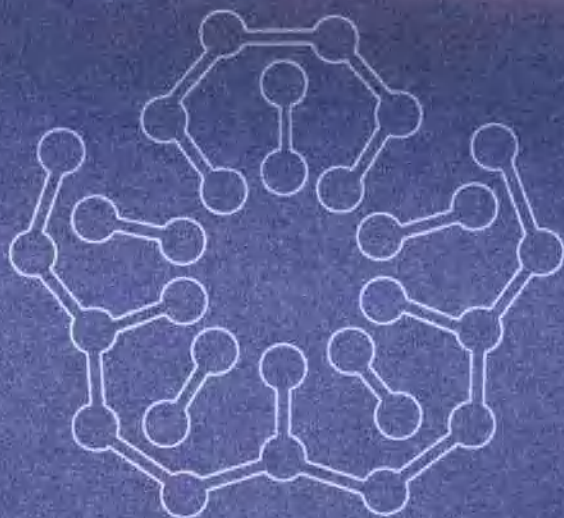


张元广 著

过渡金属

纳米功能材料的研究

GUODU JINSHU NAMI GONGNENG CAILIAO DE YANJIU



合肥工业大学出版社

本书由安庆师范学院出版基金资助出版



过渡金属纳米功能材料的研究

张元广 著

合肥工业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

过渡金属纳米功能材料的研究/张元广著. —合肥:合肥工业大学出版社, 2007. 11

ISBN 978-7-81093-688-0

I. 过… II. 张… III. 纳米材料—文集 IV. TB383-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 164347 号

过渡金属纳米功能材料的研究

张元广 著 责任编辑 疏利民 责任校对 方丹

出 版	合肥工业大学出版社	版 次	2007 年 11 月第 1 版
地 址	合肥市屯溪路 193 号	印 次	2007 年 11 月第 1 次印刷
邮 编	230009	开 本	710×1000 1/16
电 话	总编室:0551 2903038	印 张	15.5
	发行部:0551 2903198	字 数	286 千字
网 址	www.hfutpress.com.cn	印 刷	合肥现代印务有限公司
E-mail	press@hfutpress.com.cn	发 行	全国新华书店

ISBN 978-7-81093-688-0

定价:25.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社发行部联系调换。

前 言

近年来,纳米科技和纳米材料已经成为当今世界最热门的研究领域之一。当材料达到纳米尺度后,将体现出与传统材料不同的性质,产生了块材所不具备的小尺寸效应、表面效应、界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等,使其显示出独特的性能,在磁性、电子、光学、高密度的烧结、光催化、传感、陶瓷增韧,尤其是生物、医学等领域中都有着广阔的应用前景。

我们对过渡金属纳米材料的研究得到了两项国家自然科学基金、安徽省科技厅“十五”科技攻关项目和安徽省教育厅自然科学研究项目的资助,在该领域中顺利地完成了课题计划,取得了一定的成果。本文收录了作者在此领域的主要研究成果,分为三个专题,第一专题:纳米金属氧化物;第二专题:纳米金属复合氧化物;第三专题:纳米金属硫化物。共计收录了25篇专题学术论文,已全部在国内外出版物上公开发表。在作者所研究的领域中,感谢陈友存教授的指导和帮助!感谢刘奕副教授、万松明副研究员、范海博士、邵伟萍硕士等支持!

需要说明的是,本文集主要收录了作者作为第一作者或通讯联系人发表的论文,同时收录了极少部分作者作为主要参与者发表的论文。

出版本文集的目的,一是总结本人此研究领域的成果,为学校学科建设做出贡献;二是由于本人与众多的同行相比,相距甚远,以便向众多同行请教。

本文集收录的论文和文集的编辑难免存在错误、不当之处,欢迎读者批评指正,不胜感谢。

本文集的出版得到安庆师范学院学科建设基金的资助,在此表示感谢!

作 者

2007年8月11日于安庆师范学院

目 录

前 言	(1)
-----------	-----

第一专题

第米金属氧化物

精细结构 SnO_2 纳米球的制备与表征	(3)
纳米 TiO_2 微球的制备及光催化性能的研究	(9)
Co_3O_4 纳米棒的溶剂热合成及形成机理分析	(18)
棒状和球状氧化锌微晶的控制合成及其表征	(26)
Controlled Synthesis of SnO_2 Hollow Microspheres via a Facile Template-free Hydrothermal Route	(34)
SnO_2 纳米晶的水热合成及其气敏特性	(41)
金属离子对纳米 TiO_2 悬浊液的光催化性能影响的光谱研究	(49)
MnOOH 纳米棒的低温水热合成	(56)
水热法生长棒状 MnOOH 和 MnO_2 晶体	(63)

Morphology-controlled Synthesis of Co_3O_4 Crystals by Soft Chemical Method	(71)
Formation of $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ Nanorods via a Hydrothermal- assisted Cleavage-Decomposition Mechanism	(86)
Synthesis and Characterization of Co_3O_4 Hollow Spheres	(98)
Synthesis and Magnetic Properties of Co_3O_4 Nanoflowers	(110)

第二专题

纳米金题复合氧化物

纳米 ZnFe_2O_4 微晶的自控合成及其气敏性	(129)
在油酸表面活性剂中制备高晶度纳米 CaCO_3 微晶	(137)
Hydrothermal Synthesis of Single-crystal $\beta\text{-AgVO}_3$ Nanowires and Ribbon-like Nanowires	(144)
Hydrothermally Controlled Growth of $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Single-crystal Rods	(151)
Growth of CdWO_4 Nanorods and Nanowires by a Surfactant Directed Adsorption Mechanism	(169)
A Facile Hydrothermal Process of Fabricating Beta- $\text{Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ Single-crystal Nanowires	(182)

第三专题

纳米金属硫化物

纳米 CdS 微粒的制备、表征及光催化性质研究	(197)
Hydrothermal-Reduction Synthesis of Co_9S_8 Single-Crystal Flakes and Magnetic Property	(204)
水热法合成六角片状 Co_9S_8 晶体	(209)
Single-step Synthesis of Copper Sulfide Hollow Spheres by a Template Interface Reaction Route	(217)
In Situ Deposition of Co_9S_8 Nanocrystallite on Its Single-Crystal Flakes at Low Temperatures	(225)
Formation of CdSe Nanorod-assembled Microtubes in an Ethanolamine-PEG Solution	(235)

纳米金属氧化物

金属氧化物纳米材料在化工、电子、食品、生物、医学等方面有着广阔的应用前景。目前,世界各国对纳米金属氧化物研究主要包括其制备、微观结构、宏观物性和应用等四个方面,其中纳米微粒的制备最为关键。因为制备工艺和过程控制对纳米微粒的微观结构和宏观性能具有重要的影响。传统的纳米金属氧化物粉体材料的制备方法主要有沉淀法、水解法、固相热分解法、化学气相沉淀法等,近年来,又发展了如室温固相反应法、溶胶—凝胶法、微乳液法、水热法、辐射合成法等方法。其中水热法具有原料成本相对较低,所得纳米颗粒纯度高,分散性好,晶型好,且大小可控等优点,已成为制备纳米氧化物的主要方法之一。在此基础上发展起来的溶剂热法,不仅扩大了水热技术的应用范围,而且由于溶剂处于近临界状态,能够实现通常条件下无法实现的反应,并能生成具有介稳态结构的材料。本部分收录了溶剂热法合成 SnO_2 、 TiO_2 、 Co_3O_4 、 ZnO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 等氧化物纳米材料发表的学术论文 13 篇,其中被 SCI、EI 收录 9 篇。

精细结构 SnO_2 纳米球的制备与表征

摘 要: 以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料, 用溶剂热技术在油酸体系中成功地合成了具有精细结构的 SnO_2 纳米球。X-射线衍射 (XRD) 和选区电子衍射 (SAED) 结果表明, 制备出的 SnO_2 微晶具有良好的结晶性; 透射电镜 (TEM) 结果表明, 得到的产物中含有尺寸约为 $50\text{nm} \sim 80\text{nm}$ 的 SnO_2 纳米球, 放大的 TEM 照片进一步揭示了此纳米球含有粒度为 $2\text{nm} \sim 6\text{nm}$ 超细粒子的精细结构。这种结构趋向于高的比表面积, 适合于气敏探测器方面的应用。

关键词: 油酸; 制备; 纳米晶; 二氧化锡

1. 引 言

纳米 SnO_2 光电材料的研究在国内外日益受到广泛的重视。这种材料可应用于液晶显示、太阳能电池、透明导电电极等领域^[1-3]。近年来, 这种材料在作为气体传感器方面的潜在应用越来越受到关注^[4]。用于制备这类材料的常用方法有化学气相沉积^[5,6]、热解喷射^[7-9]、真空蒸发^[10]、辉光放电^[11]和射频溅射^[12]等。除此之外, 溶胶-凝胶法以及水热法制备这类材料已有相关报导^[13,14]。然而以上制备纳米 SnO_2 材料的方法容易导致纳米颗粒无规则团聚, 造成这类材料对气体吸附力下降、敏感度降低^[15,16]。因此, 如何制备出具有特殊高比表面积的纳米 SnO_2 颗粒, 是一项值得研究的课题。本文报道了在油酸体系中, 用溶剂热技术合成具有精细结构的 SnO_2 纳米球。

2. 实验部分

2.1 纳米 SnO_2 微晶的制备

将适量的分析纯 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加到容积为 100mL 的聚四氟乙烯容器中, 用无水乙醇溶解, 接着加入一定量的油酸混合。然后将此聚四氟乙烯容器装进不锈钢容器内, 密封。在温度为 150°C 时进行热处理 12 小时, 然后自然冷却到室温。将反应混合物离心、抽滤, 所得的灰色沉淀依次用蒸馏水、无水乙醇洗涤三次, 得到细小的灰色粉末, 将灰色粉末放在真空干燥箱中 80°C 下干燥 2 小时, 即得到产物纳米 SnO_2 微晶。

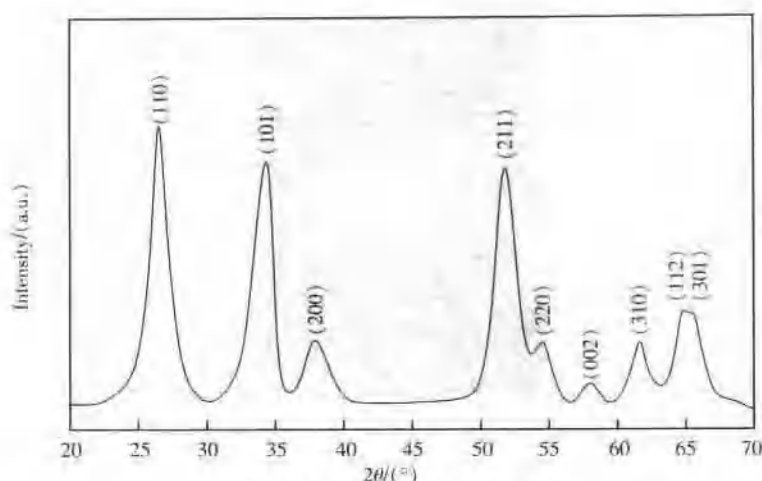
2.2 表征和测试

用日本理学 D/max- γ A 型 X-射线衍射仪 (Cu K_α , 0.15418nm) 分析产物的物相; 用日本 H-800 透射电子显微镜观测产物的形貌和粒径, 并对产物进行电子衍射分析。

3. 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为产物纳米 SnO_2 微晶的 XRD 图谱。图谱中每个衍射峰均能指标化, 无杂峰且峰有宽化现象。结果表明在反应中合成了纯相的纳米 SnO_2 微晶。参照晶面 (110)、(101) 和 (211) 的衍射峰, 利用 Scherrer 公式计算出纳米 SnO_2 微晶的平均粒度约为 3nm。

图1 纳米 SnO_2 微晶的 XRD 图谱Fig. 1 XRD pattern of as-prepared nanocrystalline SnO_2

3.2 TEM 分析

图 2 (a) 为产物纳米 SnO_2 微晶的 TEM 照片。透射电镜结果表明, 纳米 SnO_2 颗粒呈球形分布, 尺寸大约为 $50\text{nm} \sim 80\text{nm}$, 大于 XRD 的计算结果。放大的 TEM 照片 [图 2 (b)] 进一步揭示了此球形颗粒具有微孔结构。其中含有平均粒度约为 $2\text{nm} \sim 6\text{nm}$ 的超细粒子, 超细粒子的平均尺寸与 Scherrer 公式的计算结果基本一致。

图 3 为产物纳米 SnO_2 微晶的选区电子衍射照片。照片上所有的电子衍射环均能指标为 SnO_2 , 与 XRD 分析结果一致。

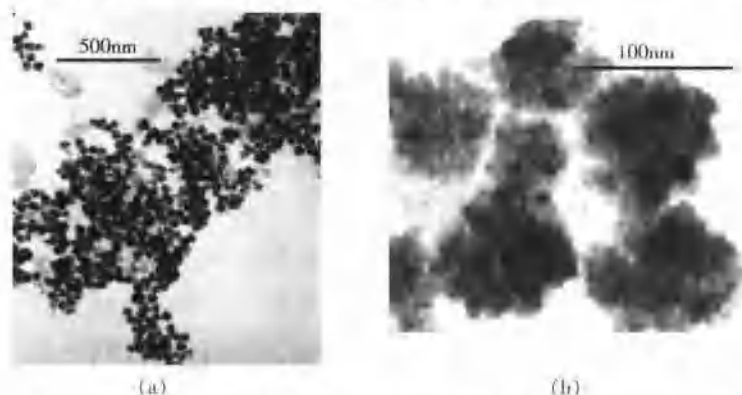
图2 纳米 SnO_2 微晶的 TEM 照片 (a) 和选区放大 TEM 照片 (b)Fig. 2 TEM image of prepared SnO_2 sample (a) and image of its selected area (b)

图3 纳米 SnO_2 微晶样品的电子衍射图Fig. 3 Electron diffraction pattern of prepared nanocrystalline SnO_2

3.3 球形纳米 SnO_2 微粒精细结构的形成机理

水热法或溶胶凝胶法合成的纳米 SnO_2 颗粒均未呈现精细结构。在我们的实验中,含有精细结构的 SnO_2 纳米球是在乙醇和油酸共存的体系中合成的。这说明高纯度的油酸有利于纳米 SnO_2 微晶精细结构的形成。精细结构的形成机理能很好地用临界胶束浓度模型(CMC)来解释。油酸是一种亲油性的表面活性剂,乙醇是极性溶剂,当油酸的浓度超过临界胶束浓度时,过量的油酸在乙醇中则易于形成球状胶束,且羧基朝向乙醇中,然后锡离子迁移到球形胶束的表面成核、生长,结果形成含精细结构的二氧化锡纳米球。关于这种机理的确定还需做进一步的工作。

4. 结 论

在油酸体系中,用溶剂热技术成功地合成了含精细结构的 SnO_2 纳米球:尺寸为 $50\text{nm}\sim 80\text{nm}$ 的球形颗粒含有粒度为 $2\text{nm}\sim 6\text{nm}$ 的超细粒子,且具有微孔结构,这种结构具有高的比表面积,可望改善材料的气敏性。根据球形胶束的形成模型解释了球形 SnO_2 纳米颗粒微孔结构的形成机理。有关 SnO_2 纳米球的气敏性测量正在进行中。

致谢

感谢国家自然科学基金(20171001)项目资助

参考文献

- [1] A. L. Daw and J. C. Johsi, J Mater. Sci. , 1984, 19; 1.
- [2] K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, Thin Solid Films, 1983, 102; 1.
- [3] J. L. Vossion, Phys, Thin Films, 1997, 7; 1.
- [4] R. Lalauze, P. Breuil and C. Pijolat, Sensors Actuators B. , 1991, 3; 175.
- [5] J. Kane, H. P. Scheweizer and W. Kern, J. Electrochem. Soc. , 1976, 123; 270.
- [6] B. J. Baliga and S. K. Gandhi, J. Electrochem. Soc. , 1976, 123; 941.
- [7] A. Rohatgi, T. R. Viverio and L. H. Slack, J. Am. Ceram. Soc. , 1974, 57; 278.
- [8] H. Kim and H. A. Laitinen, J. Am. Ceram. Soc. , 1975, 58; 23.
- [9] M. Miki-Yoshida and E. Andrade, Thin Solid Films, 1993, 224; 87.
- [10] H. Watanabe, J. Appl. Phys. , 1970, 9; 1551.
- [11] D. E. Carson, . Electrochem. Soc. , 1975, 122; 1334.
- [12] H. W. Lahmann and R. Widmer, Thin Solid Films, 1975, 27; 359.
- [13] Sidney J. L. Ribeiro, Sandra H. Pulcinelli and Celso V. Santilli and Celso V. Santilli, Chem. Phys. Lett. , 1992, 190; 64.
- [14] Sung-SoonPark, Haixing Zhang and J. D. Mackenzie, Mater. lett. , 1993, 17; 346
- [15] H. Ogawa, A. Abe, N. Nishikawa and S. Hayakawa, J. Electrochem Soc. , 1981, 128; 2020.
- [16] T. Pisarkiewicz and T. Stapinski, Thin Solid Films, 1989, 174; 277.

Preparation and Characterization of SnO_2 Nanospheres with Fine Structure

Abstract: SnO_2 nanospheres with fine structure were prepared with $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ raw materials by a solvothermal process. The X-ray diffraction (XRD) pattern and selected area electron diffraction (SAED) showed the as-prepared SnO_2 crystallites were well crystallized. Transmission electron microscope (TEM) showed the prepared product contains nanospheres with a size of $50\text{nm} \sim 80\text{nm}$. Magnified TEM image further reveals that the nanospheres display fine structure consisted of $2\text{nm} \sim 6\text{nm}$ ultrafine particles. This structure tends to have high specific surface area and favorable for the application in gas-sensitive detection.

Key Words: Oleic acid; Preparation; Nanocrystalline; Tin oxide

本文原载于《无机材料学报》，2003，18（1）：243—245

纳米 TiO_2 微球的制备及光催化性能的研究

摘 要：以钛酸四丁酯为前驱体，在油酸和正己烷的混合溶剂中，采用溶剂热技术成功地合成了纳米 TiO_2 微球。以 X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM) 等方法对产物进行了表征，并对其光催化降解甲基橙溶液的性能进行了研究。实验结果表明：纳米 TiO_2 微球的平均尺寸约为 60nm，其中含有粒径平均约 4.5nm 的超细粒子。此种结构趋向于高的比表面积，与 P-25 型光催化剂相比，两者对甲基橙溶液的脱色具有相近的光催化活性。

关键词：二氧化钛；纳米微球；甲基橙；光催化

近年来，光催化剂在环境污染物降解中的应用已受到人们的广泛注意。目前，用于光催化降解环境污染物光催化剂多为 N 型半导体材料，如 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 SnO_2 、 WO_3 、 Fe_2O_3 等，其中锐钛矿型 TiO_2 因兼有好的化学稳定性和高的光催化效率而被认为是一种很有前景的光催化剂。制备大比表面积的锐钛矿型纳米 TiO_2 是提高光催化活性的有效途径之一。然而已有的研究表明对同样的光化学反应，因原料、制备方法和热处理温度等的不同，会明显影响 TiO_2 光催化剂的活性^[1,2]。用作光催化的 TiO_2 一般由硫酸氧钛、硫酸钛或四氯化钛通过沉淀（或水解）法制得，但原料钛盐的阴离子残留在生成物中会影响产物的性能。为避免阴离子的干扰，可选用钛酸酯为原料，采用醇盐水解法^[3]、水热法和溶胶—凝胶法^[4] 制备。本文在对已往文献分析的基础上，以钛酸四丁酯为原料在表面活性剂溶液中，采用溶剂热技术直接得到了具有精细结构的锐钛矿型 TiO_2 纳米晶，并以具有典型意义的偶氮染料结构的甲基橙为目标污染物，对纳米 TiO_2 的光

催化活性进行了评价。

1. 实验部分

1.1 纳米 TiO_2 微晶的制备

取一定量的钛酸四丁酯（化学纯），加到装有按比例混合的油酸和正己烷溶剂的聚四氟乙烯容器中，然后将此聚四氟乙烯容器装进不锈钢容器内，密封。在温度为 200°C 时进行热处理 12 小时，自然冷却到室温。将反应混合物离心、抽滤，所得的白色沉淀依次用蒸馏水、无水乙醇洗涤三次，再以丙酮为提取剂对白色沉淀进行索氏提纯， 80°C 下真空干燥 4 小时，得到细小的白色粉末，即纳米 TiO_2 微晶。

1.2 光催化实验

实验在 NDC-3 型光化学反应仪（南京长宁无线电厂）中进行，反应容器为 500mL，中心用 500W 高压汞灯作为光源，通过石英夹套用水冷却后，可利用波长为 $200\text{nm}\sim 450\text{nm}$ ，投入一定量的纳米 TiO_2 光催化剂，甲基橙溶液初始浓度为 $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，以 $240\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 流速通入空气，反应过程中定时取样测定甲基橙溶液的吸光度。

1.3 表征和测试

用日本理学 D/max- γA 型 X-射线衍射仪分析产物的物相；用日立 H-800 型透射电子显微镜观测产物的形貌和粒径；用日本 UV-2501PC 型紫外光谱仪测定甲基橙溶液的吸光度。

2. 结果和讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是纳米 TiO_2 产物的 X 射线衍射图。图中每个衍射峰均能指标化，