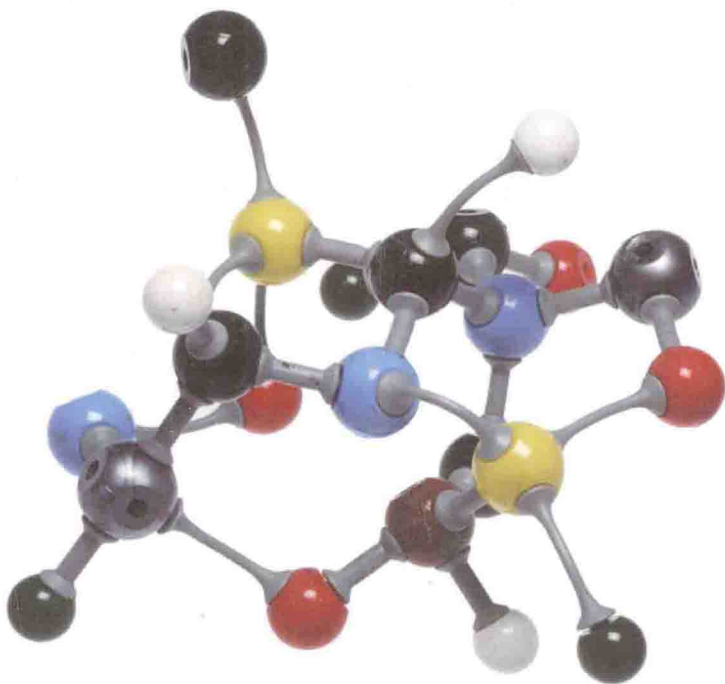




纳米TiO₂及其复合体的 控制合成与性能研究

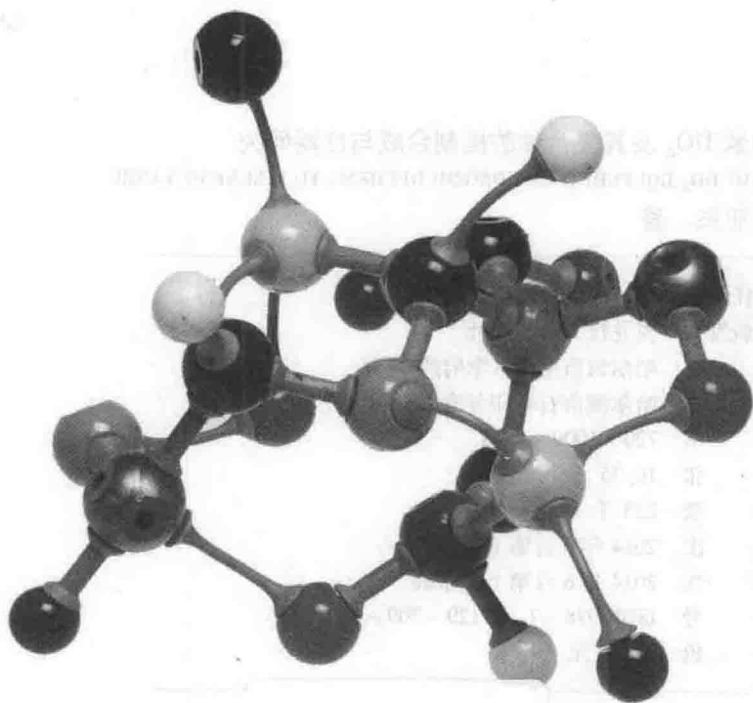
陈亚杰◇著





纳米 TiO_2 及其复合体的 控制合成与性能研究

陈亚杰◇著



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

纳米 TiO_2 及其复合体的控制合成与性能研究 / 陈亚杰著. -- 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2014. 6

ISBN 978-7-81129-709-6

I. ①纳… II. ①陈… III. ①纳米材料-二氧化钛-复合材料-合成-研究②纳米材料-二氧化钛-复合材料-性能-研究 IV. ①TB383②O614.41

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 048410 号



纳米 TiO_2 及其复合体的控制合成与性能研究

NAMI TiO_2 JIQI FUHETI DE KONGZHI HECHENG YU XINGNENG YANJIU

陈亚杰 著

责任编辑 李 丽 肖嘉慧

出版发行 黑龙江大学出版社

地 址 哈尔滨市南岗区学府路 74 号

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 720×1000 1/16

印 张 16.75

字 数 225 千

版 次 2014 年 6 月第 1 版

印 次 2014 年 6 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-81129-709-6

定 价 37.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

前 言

纳米二氧化钛因其在光催化和表面增强拉曼领域有着很好的应用前景而被广泛关注。但是,从实际应用的角度来看,纳米二氧化钛的性能还有待进一步提高。

针对这一问题,本书对纳米二氧化钛的形貌、结构等进行了调控,达到了提高其性能的目的。主要包括几方面:首先,我们通过阳极氧化的电化学方法制备出了二氧化钛纳米管阵列,并在 TiO_2 纳米管阵列的纳米管口和管的内壁原位均匀负载了 Au 纳米粒子。Au 纳米粒子尺寸的大小可以通过改变其生长时间来有效地控制。所制备的 Au 修饰的 TiO_2 纳米管阵列作为基底可应用于 SERS 测试,并表现出了极高的 SERS 增强效果。该 Au 修饰的 TiO_2 纳米管阵列基底具有较好的均一性、光催化性能和稳定性。采用有(无)分子对纳米粒子表面进行表面束缚,可达到提高其稳定性的目的,同时也可通过非金属掺杂来提高可见光利用率,进而制备出高稳定性、高活性的可见光催化剂。此外,采用溶剂热法制备出一系列不同形貌的二氧化钛纳米材料,如二氧化钛纳米花、纳米带、纳米线阵列、刺状纳米管等,并在其表面负载贵金属等纳米材料构筑成复合体来提高其光催化和表面增强拉曼性能。以上一系列研究表明,纳米二氧化钛的性能是可以通过调控其形貌、结构等自身性质,以及通过引入其他氧化物和贵金属材料来协同提高的。

本书可作为普通院校、师范院校等有关专业本科生、研究生和教师,以及相关领域的科研人员进行学习、科研与教学的参考用书。由

于作者水平有限,本书难免存在错误与不当之处,敬请各位同行专家和广大读者批评指正。

陈亚杰

2014年3月

言 前

本书是根据作者多年从事《机械制图》课程的教学和教材编写工作的经验编写而成的。本书可作为机械类、近机类、材料类、能源动力类等专业的《机械制图》课程教材,也可供从事机械工作的工程技术人员参考。

本书共分10章。第1章为绪论,主要介绍《机械制图》课程的作用、任务、学习方法及国家标准。第2章为制图的基本知识和基本技能,主要介绍制图的基本规定、比例、字体、图线、图例、尺寸标注、徒手绘图、正投影法等。第3章为投影法,主要介绍投影法的基本概念、三视图的投影规律、轴测投影法等。第4章为基本视图,主要介绍基本视图的投影规律、视图的画法、视图的标注等。第5章为剖视图,主要介绍剖视图的画法、剖视图的标注等。第6章为断面图,主要介绍断面图的画法、断面图的标注等。第7章为零件图,主要介绍零件图的画法、零件图的标注等。第8章为装配图,主要介绍装配图的画法、装配图的标注等。第9章为机械制图的其他知识,主要介绍机械制图的其他知识。第10章为机械制图的其他知识,主要介绍机械制图的其他知识。

本书在编写过程中,参考了国内外有关文献资料,并得到了有关专家、学者的帮助,在此表示衷心的感谢。

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 纳米材料简介	1
1.2 几种常见的半导体纳米材料	2
1.3 表面增强拉曼光谱简介	9
1.4 SERS 活性基底的研究	23
1.5 TiO_2 的光催化研究进展	35
1.6 提高 TiO_2 可见光催化的途径	38
参考文献	43
第 2 章 实验部分	57
2.1 实验材料	57
2.2 材料表征方法	59
2.3 样品性能测试	66
第 3 章 $\text{Au}(\text{Ag})$ 在 TiO_2 纳米管阵列内的原位沉积生长 及 SERS 研究	68
3.1 引言	68
3.2 实验部分	70
3.3 结果与讨论	74
3.4 本章小结	95
参考文献	97

第 4 章 Ag 修饰的单层多孔多晶锐钛矿型 TiO_2 纳米带的 制备及 SERS 研究	101
4.1 引言	101
4.2 实验部分	102
4.3 结果与讨论	103
4.4 本章小结	126
参考文献	127
第 5 章 Ag 修饰的 ZnO/TiO_2 分级结构复合膜的制备 及 SERS 研究	132
5.1 引言	132
5.2 实验部分	133
5.3 结果与讨论	135
5.4 本章小结	144
参考文献	146
第 6 章 有机胺表面束缚提高二氧化钛纳米粒子稳定性 和活性	148
6.1 引言	148
6.2 高稳定性纳米 TiO_2 的制备	150
6.3 纳米 TiO_2 的结构表征	150
6.4 纳米 TiO_2 的光催化活性	160
6.5 本章小结	164
参考文献	165
第 7 章 有机胺分子表面束缚提高 TiO_2 活性的 合成方法	169
7.1 引言	169
7.2 纳米 TiO_2 的合成方法	170
7.3 纳米 TiO_2 的结构表征	171

7.4 高稳定性纳米 TiO_2 的合成机理	182
7.5 纳米 TiO_2 的光催化活性	188
7.6 本章小结	191
参考文献	192
第 8 章 分级花状 TiO_2 的可控制备及光催化研究	194
8.1 引言	194
8.2 实验部分	195
8.3 结果与讨论	196
8.4 本章小结	214
参考文献	215
第 9 章 $\text{Ag} - \text{AgBr}$ 修饰的锐钛矿刺状 TiO_2 纳米管复合	
材料的可控合成及模拟太阳光催化研究	221
9.1 引言	221
9.2 实验部分	222
9.3 结果与讨论	224
9.4 本章小结	247
参考文献	249

第1章 概述

1.1 纳米材料简介

纳米材料是指粒子尺寸在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 之间的材料,它有着常规的块体材料所没有的优越性。纳米材料大致可分为纳米粉末、纳米膜、纳米纤维、纳米块体等四类。其中纳米粉末开发时间最长、技术最为成熟,是生产其他三类产品的基础。在科学技术高速发展的今天,机械制造技术、信息、空间技术、能源和国防的发展对纳米材料提出了更高、更新的需求,而新型纳米材料的研究是对社会和经济的发展、繁荣最有效的促进手段,同时,纳米材料也是当今新材料研究领域中最富有活力的研究对象,对社会发展和科技进步有着十分重要的影响。

1.1.1 纳米材料的性质

纳米材料是纳米科技的基础,它在信息、能源、环境、国防等多个领域具有广阔的应用前景。随着科学技术的发展,纳米材料的研究在近些年不断深入,应用领域不断拓宽。纳米粒子是纳米材料的基本组成单元,众所周知,当物质的尺寸逐渐减小时,它的表面原子数的相对比例就会增大,这就使单原子的表面较快增大。当物质的尺寸减小到纳米级别时,这种形态上的变化就会反馈到物质的结构和性能上,材料就会表现出特异的效应,主要包括量子尺寸效应、体积效应、表面效

应以及宏观量子隧道效应等,同时具有奇异的光、热、电、化学以及力学性能。^[1]

1.1.2 半导体纳米材料性质

半导体材料是介于导体和绝缘体之间的一种物质结构体,具有独特的性质。随着半导体尺寸的减小,带隙逐渐增加,导致光吸收谱和发射光谱的移动,当减小到纳米量级时,即物理长度与电子自由程相当,载流子的输运过程将呈现出显著的量子力学特征,这正是纳米材料具有的特殊性质,它扩大了半导体材料在催化、光、电等领域的应用范围。近年来,由于纳米材料的迅速发展,半导体材料和纳米技术结合得也越来越紧密,这为半导体材料的应用提供了更广阔的应用前景。^[2]

1.2 几种常见的半导体纳米材料

1.2.1 二氧化钛

二氧化钛(TiO_2)是一种白色粉末,是一种具有宽禁带的半导体材料,同时也是一种用途较广的功能材料,具有优良的化学稳定性和热稳定性,良好的介电性质和光催化特性,抵抗电化学腐蚀的特性,等。由于其特殊的性能使得其在光电能量转换、光催化、气敏材料、太阳能电池等领域有着广泛的应用。^[3-5]目前,包括二氧化钛纳米晶,一维、二维、三维特殊形貌二氧化钛在内的多种二氧化钛材料已成功地被人们合成出来,并在实验室层面探索了其在光电转换领域的应用。目前,合成方法有模板法、化学处理法、电化学阳极氧化法和静电纺丝法等。^[6,7]

现在 TiO_2 纳米晶的制备方法有很多种,由于二氧化钛的形貌、晶

体结构、比表面积等性质极大地影响着其性能和应用领域,因此,目前有关于它的制备方法也是多样化的,且发展较快。目前,实验室中的制备方法主要有以下几种。

(1) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是指将钛醇盐或无机钛盐,如钛酸四丁酯、钛酸异丙酯、钛酸四乙酯、四氯化钛、硫酸氧钛,与水溶液混合,经过溶胶、凝胶、固化等过程,再经热处理而成为氧化物或其他固体化合物的方法。^[8]目前的溶胶-凝胶法制备的二氧化钛主要是纳米级的,具有比表面积大、纯度高、分布均匀、粒子尺寸小等特点,但成本较高。

(2) 水热法

水热法是指在一定温度(100~1 000 ℃)和压强(1~100 MPa)下利用溶液中物质的化学反应所进行的一种合成方法,它是利用湿化学法直接合成单晶体和高性能金属化合物粉体的先进方法之一。^[9]其优点是能耗低、产品纯度高,粉体分散性和产物的尺寸可通过反应条件控制。而且在水热条件下 TiO_2 晶粒同质变体的生成与反应介质的酸碱度、前驱物有关。

(3) 溶剂热法

溶剂热法与水热法类似,但是所用的溶剂不是水,而是一些非水有机溶剂,也是在一定温度和压强条件下利用溶液中物质的化学反应所进行的一种合成方法,它避免了水与钛源进行的反应,有时可以得到特殊形貌的多级结构的二氧化钛,从而提高其性能和应用范围。由此可见,在某种程度上,溶剂热法具有溶胶-凝胶法和水热法没有的优点。

(4) 模板法

模板法是以模板为主体构型去控制、影响和修饰材料的形貌,并通过反应条件来控制尺寸进而决定材料性质的一种合成方法。在实际应用中,作为模板的原材料的性质也是很重要的,有的模板在反应过程中形貌会逐渐消失并参加反应,既作为反应物又作为模板,故也可称为自牺牲模板。这种方法对于制备具有特定形貌的物质具有其

独特的优势。

(5) 电化学阳极氧化法

电化学阳极氧化法是在两电极体系中,通过加入一定电压的直流恒电位(或电流),在确定的电解液(主要是多元醇和一定量盐)中将金属片(Ti片)经过阳极氧化得到具有一定管径和管壁厚的纳米管阵列,或通过改变阳极氧化的条件得到管长、管径和壁厚适中的纳米管阵列,也可以通过改变实验条件得到多孔的二氧化钛薄膜的方法。这种方法避免了常规方法制备的 TiO_2 粉体催化剂在使用过程中存在分离和回收困难的问题,具有一定的优越性。^[10]

1.2.2 ZnO 简介

(1) ZnO 性质和结构简介

ZnO 是一种宽禁带化合物半导体材料,属于六方晶系,包括闪锌矿和纤锌矿两种晶型。晶体中负离子配位多面体为 ZnO_4 四面体,禁带宽度达到 3.4 eV ^①,适合于短波光电器件和光催化应用。^[11]同时,ZnO 在可见光范围内是透明的,它可以通过掺杂而获得较高的导电性。纳米 ZnO 作为优异的半导体氧化物材料,由于纳米 ZnO 粒子尺寸小、比表面积大,与普通 ZnO 体材料相比,显示出许多新颖的光、电、热等物理化学性质。所以其除了具有一般纳米材料的特点外,还在光电转换、光催化以及化学传感器等领域中有特殊性能。到目前为止,多种氧化锌纳米材料已经被成功合成并有着常规的纳米粒子所没有的特殊性能和新用途。随着材料科学的发展,ZnO 纳米材料在各个领域中正发挥着越来越重要的作用。

(2) ZnO 主要制备方法

① 化学气相氧化法

这种方法是以 O_2 为氧源,锌粉为锌原料,在高温下,以 N_2 作为载

① $1 \text{ eV} = (1.602\ 177\ 33 \pm 0.000\ 000\ 49) \times 10^{-19} \text{ J}$

气,发生氧化还原反应把锌蒸气气相氧化获得纳米氧化锌的方法。该方法原料易得、产品粒度细、单分散性好,但反应往往不充分,从而导致产物纯度较低。

②激光诱导化学气相沉积法

这种方法是利用反应气体分子对特定波长激光束的吸收,引起反应气体分子激光热解、激光分解、激光光敏化和激光诱导化学合成反应,从而合成纳米粒子的方法。^[12]制备纳米氧化锌粉体是以惰性气体为载气,以锌盐为原料,用 CWCO₂激光器为热源加热反应原料,使之与氧发生反应生成纳米氧化锌。这种方法具有能量转换效率高、粒子大小均一、可准确控制、团聚少等优点。但该方法成本高、产率低,难以实现工业化生产。

③气相冷凝法

该方法是通过真空蒸发、加热、高频感应等手段将氧化锌物料气化或形成等离子体,再经气相骤冷、成核,控制晶体长大,制备纳米粉体的方法。该方法具有反应速度快,制得的产品纯度高、结晶组织好等优点;但对技术设备要求较高。

④液相法

液相法是目前实验室里常用的主要的合成方法,具有实验条件比较简单、实验设备易得、产物纯度高、实验过程易控制等特点,主要分为以下几种。

a. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是以金属醇盐为原料,在有机液相介质中进行水解、缩聚反应,使溶液经溶胶化过程得到凝胶,凝胶经干燥、煅烧成粉体的方法。此法的优点是产物颗粒均匀、反应过程易控制、纯度高,但是制备成本高。

b. 直接沉淀法

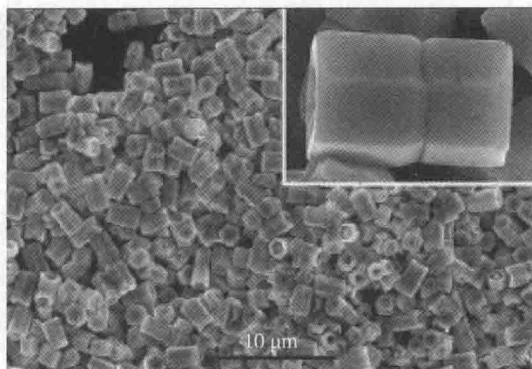
直接沉淀法是制备纳米氧化锌时比较广泛使用的一种方法,其原理是在包含一种或几种离子的可溶性盐溶液中加入沉淀剂,在一定条件下可溶性盐生成沉淀并从溶液中析出,然后将阴离子洗涤除去,再

将沉淀经过热分解,从而得到纳米氧化锌。^[13]

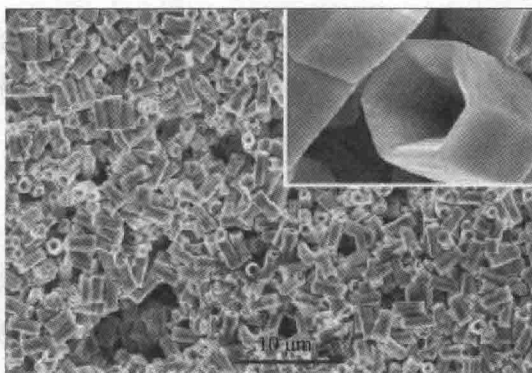
c. 醇盐水解法

醇盐水解法是金属醇盐在水中快速发生水解,并形成氢氧化物沉淀,沉淀经水洗、干燥、焙烧得到纳米氧化锌粉体的方法。该方法成核不太均匀,反应原料成本高。

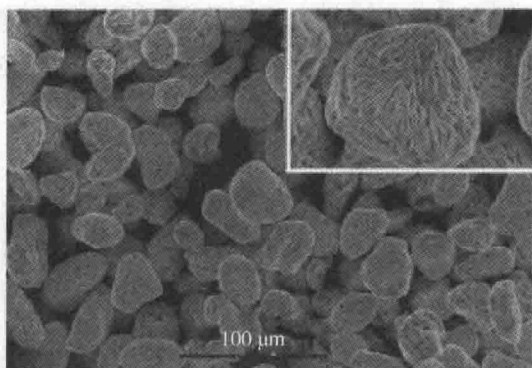
Tian 等人^[13]采用醇盐水解法制备了多种形貌的 ZnO 材料,表现出了较好的光催化活性,如图 1-1 所示。



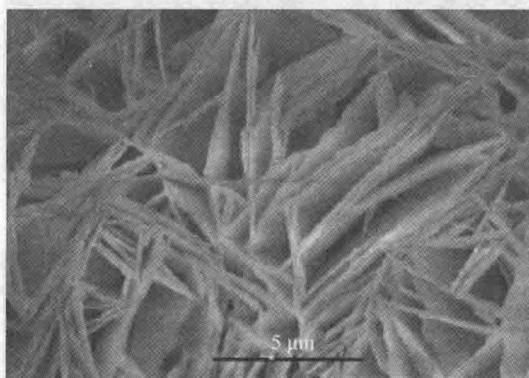
(a)



(b)



(c)



(d)

图 1-1 Zn-EG-AC 在不同体系下水解得到的 ZnO 的 SEM 图

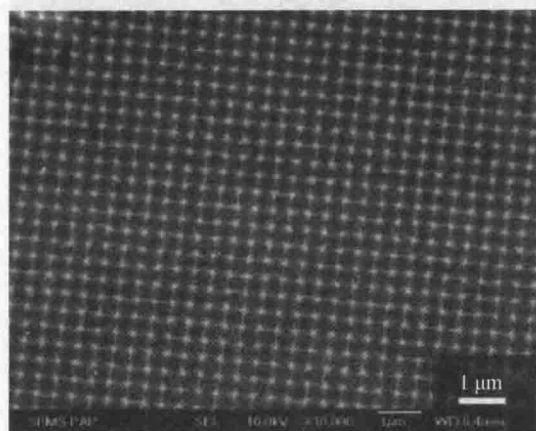
(a) P123;(b) PVP;(c, d) SDS;

(内图分别为相应的放大的 SEM 图)

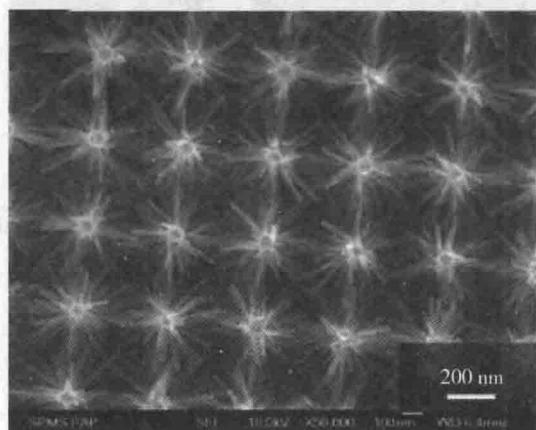
⑤ 水热合成法

水热合成法是利用水热反应制备多种纳米氧化物粉体的一种方法。它是在高温高压下水溶液或蒸气等流体中进行的有关化学反应。^[14]水热合成法相对于其他制备方法具有晶粒发育完整、形貌多样化、团聚程度较轻、易得到合适的化学计量比的产物等优点。目前该方法已经被广泛应用到制备各种形貌和大小可控的材料,有关氧化锌的水热合成法的研究较多。图 1-2 是采用刻蚀结合水热合成法制备

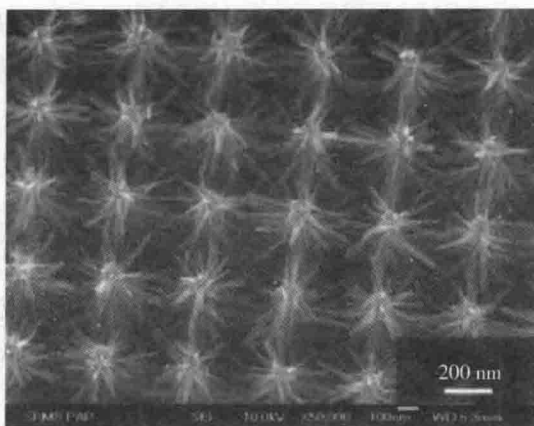
的氧化锌纳米树阵列的 SEM 图。由于特定形貌的氧化锌具有广阔的应用前景,因此形貌控制制备特定形貌的纳米氧化锌已经逐渐成为研究氧化锌的热点。



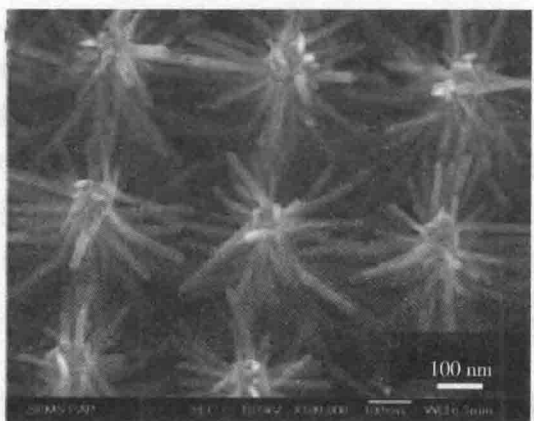
(a)



(b)



(c)



(d)

图 1-2 刻蚀结合水热合成法制备的 ZnO 纳米树阵列的 SEM 图

(a, b) 俯视; (c, d) 20° 倾斜角

1.3 表面增强拉曼光谱简介

1.3.1 拉曼散射

表面增强拉曼现象的发现最初是在 1974 年由 Fleischmann 等