

镶嵌 Pt 的二氧化钛纳米管的合成及其光催化性能研究

李海龙¹, 罗武林¹, 田文字¹, 陈涛¹, 黎春¹,
孙茂¹, 朱地¹, 刘冉冉¹, 赵宇亮², 刘春立^{1*}

1. 北京分子科学国家实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871
2. 中国科学院高能物理研究所, 核分析技术开放重点实验室及
国家纳米中心-高能物理研究所纳米生物效应联合实验室, 北京 100049

摘要 以金红石相二氧化钛(TiO_2)粉体为原料, 采用水热法合成了二氧化钛纳米管(Titania nanotubes, 简称为 TNTs), 然后把 H_2PtCl_6 的无水乙醇溶液引入到 TNTs 中, 得到镶嵌 Pt 的二氧化钛纳米管(Pt/TNTs)。利用透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)和紫外-可见光谱(UV-Vis)对产物进行了表征, 并重点研究了 Pt/TNTs 的光催化性能。结果表明, 有直径约为 3 nm 的 Pt 纳米粒子插入到了 TNTs 中, 且 Pt 粒子以 Pt 单质的形式存在。Pt/TNTs 在可见光区域表现出较强的吸收, 并且其起始吸收带边发生明显红移。紫外光催化降解甲基橙实验结果表明, 金红石相 TiO_2 , TNTs 和 Pt/TNTs 对甲基橙溶液的降解率分别达到 46.8%, 57.2% 和 84.6%, Pt/TNTs 的光催化活性较金红石相二氧化钛粉体和纯 TNTs 有显著的提高。

关键词 纳米管; Pt; 二氧化钛; 水热法; 光催化

中图分类号: O644 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)06-1623-04

引言

TiO_2 作为一种重要的无机材料, 在工业领域有着广泛的应用。自 1972 年 Fujishima 报道了在光电池中受到辐照的 TiO_2 半导体电极上可以发生持续的水氧化还原反应后^[1], TiO_2 半导体材料光催化氧化技术得到迅速发展, 特别是在光催化降解环境有机污染物领域引起了研究者极大的关注^[2]。相对于 TiO_2 纳米粉体, 二氧化钛纳米管(titania nanotubes, 简称为 TNTs)具有更大的比表面积、特殊的表面区域和孔体积, 而表现出独特的物理化学性质^[3]。常用的制备 TNTs 的方法有模板法^[4, 5]、电化学阳极氧化法^[6, 7]和水热法^[8-10]。其中水热法操作简单、设备简单、过程易控制, 制得的纳米管形貌均一、孔径小, 因此, 水热法被日益广泛地用于 TNTs 的制备。但是由于 TiO_2 具有较大的禁带宽度, 光吸收只是限于紫外范围, 而且光生电子-空穴易重新复合, 这些都影响了其对太阳能的利用率, 影响其光催化效果。研究表明经表面负载贵金属的 TNTs, 能促进电子-空穴的有效分

离, 显著改善 TNTs 的光催化活性^[11-13], 而有关贵金属在 TNTs 的管内修饰, 特别关于光催化性能的研究还鲜有报道。

本文以金红石相 TiO_2 粉体为原料, 先采用水热法合成了 TNTs, 然后将 H_2PtCl_6 的无水乙醇溶液引入到 TNTs 中, 得到镶嵌 Pt 的二氧化钛纳米管(Pt/TNTs), 并对其晶型、结构、形貌及光催化性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂

金红石相二氧化钛(TiO_2)粉体, 氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 氢氧化钠, 盐酸, 丙酮, 乙醇和甲基橙等。所有试剂均为分析纯, 实验用水为二次去离子水。

1.2 镶嵌 Pt 的二氧化钛纳米管(Pt/TNTs)的制备

TNTs 的水热合成参考文献^[8]所述方法进行。将 2 g 金红石相纳米 TiO_2 原料和 80 mL NaOH(浓度 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 混和均匀后, 移入带有聚四氟乙烯内衬的 100 mL 高压釜中。

收稿日期: 2008-03-28, 修订日期: 2008-06-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(104901802, 0471005, 10775008), 教育部博士点基金项目(20060001032), 国防科工委军工遗留专项基金项目(科工计[2007]840)和国家大学生创新训练计划项目资助

作者简介: 李海龙, 1976 年生, 北京大学化学与分子工程学院博士后 e-mail: lihl@pku.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: liucl@pku.edu.cn

密封后置于烘箱内, 在 110 °C 加热 24 h。然后在室温下自然冷却, 用二次去离子水将产物洗至中性, 然后加入适量 0.1 mol · L⁻¹ HCl, 超声 3 min, 用二次去离子水洗至中性, 过滤后在烘箱中 60 °C 干燥, 产物置于干燥器中密封保存。

结合文献^[14], 我们制备得到了 Pt/TNTs, 主要步骤如下: 将 0.2 g 制得的 TNTs 样品在丙酮中干燥 36 h 后, 置于真空干燥器中, 室温下保持真空 24 h, 然后加入饱和 H₂PtCl₆ 乙醇溶液震荡 36 h, 过滤并用丙酮洗涤, 然后在 60 °C 下干燥, 产物置于干燥器中密封保存。

1.3 样品的表征方法

使用 Philips 公司 TECNAI F30 场发射透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的形貌特征, 用 MSAL XD2 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的晶型结构; 样品的光学吸收性能在岛津 (SHIMADZU) 公司 UV-3100 紫外-可见分光光度计上测得。

1.4 样品的光催化性能评价

在 250 mL 的石英反应器中加入 0.1 g Pt/TNTs 和 200 mL 甲基橙溶液 (20 mg · L⁻¹), 在黑暗条件下充分搅拌 15 min, 使甲基橙达到吸附饱和, 然后置于 250 W 高压汞灯下持续光照 (主发射波长为 365 nm) 进行反应, 每隔一段时间取出样品, 用日立 (Hitachi) 公司 U3010 紫外-可见分光光度计测定, 扫描波长范围 250~800 nm, 甲基橙的最大吸收波长为 464 nm。

2 结果与讨论

图 1(a) 是 TNTs 的 TEM 照片。可以观察到金红石相 TiO₂ 原料在强碱条件下经热处理后, 得到产物为内径 5~7 nm, 外径 9~11 nm, 末端开口的中空纳米管。图 1(b) 为 Pt/TNTs 的 TEM 照片。与纯 TNTs 相比, 管的形状没有发生明显改变, 但可以清楚的观察到椭圆型或圆形的 Pt 纳米粒子插入到了 TNTs 中, Pt 纳米粒子直径在大约在 3 nm 左右, 除在纳米管内发现有 Pt 纳米粒子, 并没有发现在管外单独存在的 Pt 纳米粒子。

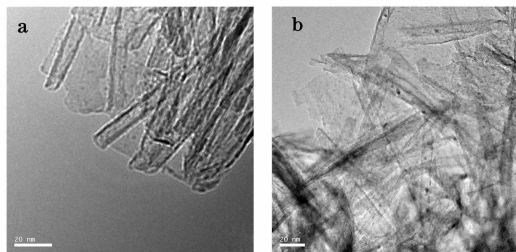


Fig. 1 TEM images of as-prepared sample

(a): TNTs; (b): Pt/TNTs

图 2b 为 TNTs 的 XRD 图谱, 其特征衍射峰与金红石相原料图 2a 相比, 发生了明显变化, 经物相检索, 特征衍射峰应归属于 H₂Ti₂O₅ · H₂O (JCPDS No. 47-0124)。图 2c 为 Pt/TNTs 的 XRD 图谱, 经 Ag 表面修饰后, 纳米管的晶型结构没有发生明显变化, 只是相对 TNTs 的衍射峰, 在 2θ = 27.3° 和 31.6° 和 56.5°, 可以观察到 3 个明显的新衍射峰, 分别

属于 NaCl 的 (111), (200), (220) 晶面 (JCPDS No. 05-0628), 而在 TiO₂ 纳米管的 XRD 图谱中没有发现 NaCl 峰的存在, 说明 Pt 修饰过程中生成了 NaCl。另外在 2θ = 39.8° 出现的新的衍射峰, 应归属于 Pt 单质的特征衍射峰 (JCPDS No. 04-0802), 可以推测在管内生成了单质 Pt, 这可能是由于纳米管内良好的催化环境, 使得 Pt(IV) 被还原成 Pt⁰, 并且由于管内的封闭环境, 避免了 Pt 单质被再次氧化, 从而得到稳定的镶嵌 Pt 单质的二氧化钛纳米管。

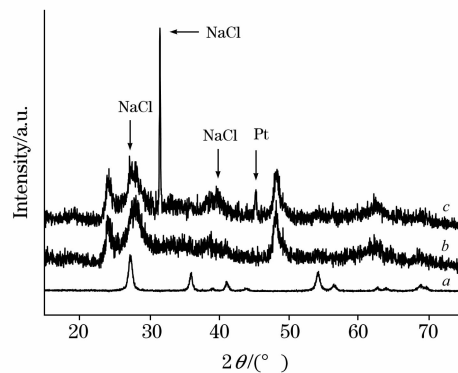


Fig. 2 XRD pattern of samples

(a): Rutile raw material; (b): TNTs; (c): Pt/TNTs

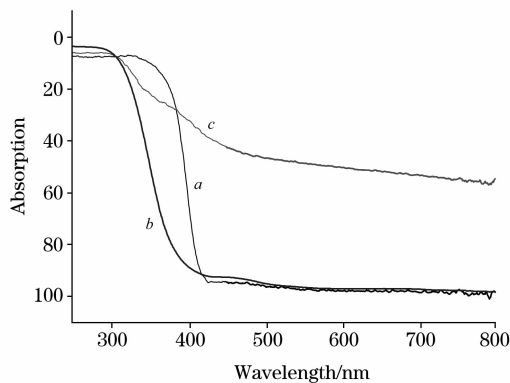


Fig. 3 UV-vis spectra of samples

(a): Rutile raw material; (b): TNTs; (c): Pt/TNTs

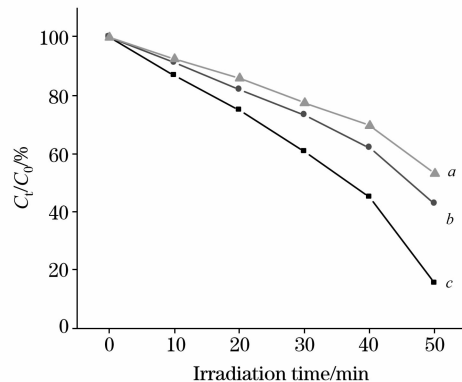


Fig. 4 Photocatalytic activities of samples

(a): Rutile raw material; (b): TNTs; (c): Pt/TNTs

图 3 为金红石相 TiO₂, TNTs 和 Pt/TNTs 在 250~800 nm 范围的紫外-可见吸收光谱, 表明 TNTs 和金红石相 TiO₂

的起始吸收带边相近, 而镶嵌 Pt 后, Pt/TNTs 样品在可见光区域出现了较强的吸收, 起始吸收带边明显发生红移($\lambda_0 \approx 457 \text{ nm}$), 这对于提高样品的光催化性能可能具有重要影响。

图 4 给了 Pt/TNTs 紫外光催化降解甲基橙的曲线。为了进行对比, 在同等实验条件下同时进行了金红石相 TiO_2 和 TNTs 的光催化降解实验。实验结果表明, 光催化降解 60 min 后, 金红石相 TiO_2 , TNTs 和 Pt/TNTs 对甲基橙溶液的降解率分别达到 46.8%, 57.2% 和 84.6%。TNTs 的光催化性能要优于比金红石相 TiO_2 , 而镶嵌 Pt 后, Pt/TNTs 的光催化活性较纯 TNTs 的光催化性能更有显著的提高。

3 结 论

本文以金红石相 TiO_2 粉体为原料, 采用水热法合成了二氧化钛纳米管(TNTs), 然后将 H_2PtCl_6 的无水乙醇引入到 TNTs 中, 得到了管内插入 Pt 的二氧化钛纳米管(Pt/TNTs)。插入 TNTs 中的 Pt 纳米粒子直径约为 3 nm, 以 Pt 单质的形式存在。Pt/TNTs 在可见光区域表现出较强的吸收, 并且其起始吸收带边明显发生了红移($\lambda_0 \approx 457 \text{ nm}$)。光催化降解甲基橙实验结果表明, Pt/TNTs 的光催化活性较金红石相二氧化钛粉体和纯 TNTs 有显著提高。

参 考 文 献

- [1] Fujishim A, Honda K. Nature, 1972, 238(5358): 37.
- [2] ZHENG Huai-li, ZHANG Jun-hua, XIONG Wen-qiang(郑怀礼, 张峻华, 熊文强). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(8): 1003.
- [3] Yu J G, Yu H G, Cheng B, et al. J. Mol. Catal. A-Chem., 2006, 249(1-2): 135.
- [4] Hoyer P. Langmuir, 1996, 12(6): 1411.
- [5] Jung J H, Kobayashi H, van Bommel K J C, et al. Chem. Matter, 2002, 14(4): 1445.
- [6] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, et al. J. Mater. Res., 2001, 16(12): 3331.
- [7] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2006, 90(14): 2011.
- [8] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. Langmuir, 1998, 14(12): 3160.
- [9] Yao B D, Chan Y F, Zhang X Y, et al. Applied Physics Letters, 2003, 82(2): 281.
- [10] Suzuki Y, Yoshikawa S. J. Mater. Res., 2004, 19(4): 982.
- [11] Chien S H, Liou Y C, Kuo M C. Synth. Metals, 2005, 152(1-3): 333.
- [12] Zhu B L, Guo Q, Huang X L, et al. J. Mol. Catal. A-Chem., 2006, 249(1-2): 211.
- [13] Paramasivam I, Macak J M, Schmuki P. Electrochemistry Communications, 2008, 10(1): 71.
- [14] Ma X Q, Feng C X, Jin Z S, et al. J. Nanopart. Res., 2005, 7(6): 681.

Fabrication and Photocatalytic Activity of Pt-Inserted Titania Nanotubes

LI Hai-long¹, LUO Wu-lin¹, TIAN Wen-yu¹, CHEN Tao¹, LI Chun¹, SUN Mao¹, ZHU Di¹, LIU Ran-ran¹, ZHAO Yu-liang², LIU Chun-li^{1*}

1. Beijing National Laboratory for Molecular Science, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China
2. Laboratory for Bio-Environmental Health Sciences of Nanoscale Materials and Nanosafety and Key Laboratory of Nuclear Analytical Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Titania nanotubes (TNTs) were synthesized by hydrothermal treatment of rutile-phase TiO_2 nanoparticles in NaOH solution at 110 °C for 24 hours. After drying in acetone for 36 h, the TNTs were under vacuum drying for 24 h at room temperature. The Pt-inserted titania nanotubes (Pt/TNTs) were obtained by filling H_2PtCl_6 ethanol solution into the TNTs after vacuum drying. The characterizations of the as-synthesized samples were confirmed by TEM, XRD, and UV-Vis. The photocatalytic activity of the Pt/TNTs was investigated by photo-induced decomposition of methyl orange(MO) under the main 365 nm UV-light. In order to comparison, the photocatalytic activity of both the rutile-phase TiO_2 nanoparticles and pure TNTs were also investigated at the same time under the same experimental conditions. The TEM images show that the TNTs are hollow, a few hundred nanometers long, and the inner/outer diameter is about 6/10 nm. The crystal structure of TNTs is $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with a little Na. Both the shape and the crystalline of the TNTs are not changed after the modification. The oval or round Pt⁰ nanoparticles, about 3 nm in diameter, are found only in the nanotubes. Pt/TNTs exhibit enhanced absorption at the visible range in the UV-Vis spectra and its start absorption band edge($\lambda_0 \approx 457 \text{ nm}$) is obviously redshifted compared to the rutile-phase

TiO₂ nanoparticles and pure TNTs. The Pt nanoparticles are found to significantly enhance the photocatalytic activity of TNTs. Pt/TNTs are demonstrated to be highly efficient for the UV-light induced photocatalytic decomposition of MO compared to both the rutile-phase TiO₂ nanoparticles and pure TNTs. After irradiation for 60 min, the photocatalysis decomposition rate of MO in rutile-phase TiO₂ nanoparticles, TNTs and Pt/TNTs are 46.8%, 57.2% and 84.6% respectively.

Keywords Nanotubes; Pt; Titania; Hydrothermal method; Photocatalysis

* Corresponding author

(Received Mar. 28, 2008; accepted Jun. 29, 2008)

2010 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry

Fort Myers, Florida, January 4-9, 2010

Call for Papers

The 16th biennial international Winter Conference will be held at the Sanibel Harbour Resort & Spa (www.sanibel-resort.com) in Fort Myers, Florida (www.fortmyers-sanibel.com). More than 600 scientists are expected, and over 300 papers on modern plasma spectrochemistry will be presented. Six plenary lectures and 24 invited speakers will highlight critical topics in 12 symposia. Oral paper and poster titles and short abstracts are requested by July 10, 2009.

Symposium Features

- Applications of plasma spectrochemical techniques and methods
- Elemental speciation, species sample preparation, and biological imaging
- Excitation mechanisms and plasma phenomena
- Glow discharge atomic and mass spectrometry
- Inductively coupled plasma atomic and mass spectrometry
- Laser ablation and induced breakdown spectrometry
- Microwave plasma atomic and mass spectrometry
- Plasma chromatographic detectors and combined systems
- Plasma instrumentation, microplasmas, automation, and software innovations
- Sample introduction, transport phenomena, and modelling
- Sample preparation, treatment, and automation; high-purity materials
- Spectrochemical chemometrics, expert systems, and novel software
- Spectroscopic standards, reference materials, databases, and quality control
- Stable isotope analyses and applications

Also

- Continuing Education Short Courses, Saturday-Monday, January 2-4
- Manufacturer's Seminars, Saturday-Sunday, January 2-3
- Annual Golf Tournament, Sunday, January 3
- Spectroscopy Instrumentation Exhibition, Tuesday-Thursday, January 5-7
- Six Daily Heritage Lectures
- Workshop on New Plasma Instrumentation, Tuesday-Thursday, January 5-7

Information

For program, registration, hotel, and transportation details, visit the Conference website at <http://icpinformation.org>, or contact Ramon Barnes, ICP Information Newsletter, Inc., P. O. Box 666, Hadley, MA01003-0666, telephone: 239-674-9430, fax 239-674-9431, e-mail: wc2010@chem.umass.edu.