文章编号:1000-5773(2007)03-0305-06

Eu^{3+}离子掺杂钛酸盐纳米管的直接水热合成与发光性能*

宋功保,王美丽,苗兰冬,李 健,张宝述

(西南科技大学建筑材料四川省重点实验室,四川绵阳 621010)

摘要:采用纳米管制备和离子掺杂同步进行的直接水热合成方法,合成了纯钛酸盐纳米管(TNT)和 Eu^{3+} 离子掺杂的纳米管(TNT-Eu);并利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、光致发光谱仪研究了纳米管的形貌特征、物相组成、热稳定性和发光性能。结果显示:这种方法简便易行、稳定性好、产率高。钛酸盐纳米管物相可近似表示为 $(H,Na)_2Ti_3O_7$ 或 $(H,Na)_2(Ti,Eu)_3O_7$。高温处理对钛酸盐纳米管的结构产生很大的影响,450 ℃下纳米管的层状结构被破坏,晶体结构转化为锐钛矿型的 TiO_2。TNT-Eu 样品的发光性能较强,出现的 393.5 nm、593 nm、614 nm 的谱带归属于 $^5D_0$-$^7F_1$ 和 $^5D_0$-$^7F_2$ 电子的跃迁。

关键词:直接水热合成;钛酸盐纳米管;Eu^{3+} 离子;掺杂;发光性能

中图分类号:O521.2 **文献标识码**:A

1 引 言

TiO_2 是 n-型半导体材料和典型的光催化剂材料,无论在基础研究和实际应用方面都引起了很多关注[1-2],目前已被广泛应用在包括环境净化、太阳能储元、气敏材料、颜料和化妆品等许多领域[2]。在用 TiO_2 作为前驱体,采取溶胶凝胶法、以多孔氧化铝和有机凝胶为模板合成纳米管以来[3-4],很多研究者试图探索新的方法来控制纳米结构 TiO_2 的颗粒尺寸和形貌特征[5-12]。在这些方法中,一种简单的方法——多晶 TiO_2 颗粒和 NaOH 水溶液的热液处理,是目前最为流行的制备高质量 TiO_2 纳米管的方法,而且纳米管直径在 10 nm 左右,颗粒均匀[13-16]。

近年来,大量文献报道了源于 TiO_2 纳米管的物相组成和合成条件对纳米管的影响[17-19]。最新的结果认为,源于 TiO_2 和 NaOH 水溶液合成的纳米管物相组成既不是锐钛矿相也不是金红石相[16],而是钛酸盐,分子式可能是 $(Na,H)_2Ti_3O_7$ 或者 $(Na,H)_2Ti_nO_{2n+1}$[20-21]。

本研究首次采用纳米管制备和离子掺杂同步进行的直接水热合成方法,合成了纯钛酸盐纳米管和 Eu^{3+} 离子掺杂的纳米管;利用 X 射线衍射分析(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、光致发光谱仪研究了纳米管的形貌特征、物相组成、热稳定性和发光性能,为钛酸盐纳米管的进一步开发应用奠定了基础。

2 实 验

2.1 样品制备

(1) TiO_2 前驱体的制备。取一定量的四异醇钛,慢慢滴入不停搅拌的蒸馏水中,得到白色沉淀,继续保持搅拌,反应 1 h 后滴加 3~5 滴氨水,用蒸馏水离心洗涤多次后,用无水乙醇洗涤一次,最后在300 ℃焙烧 2 h,即得 TiO_2 前驱体。图 1(a)为该 TiO_2 前驱体的 TEM 形貌像,显示 TiO_2 颗粒尺寸为6~8 nm,颗

* **收稿日期**:2006-04-30;**修回日期**:2006-10-08

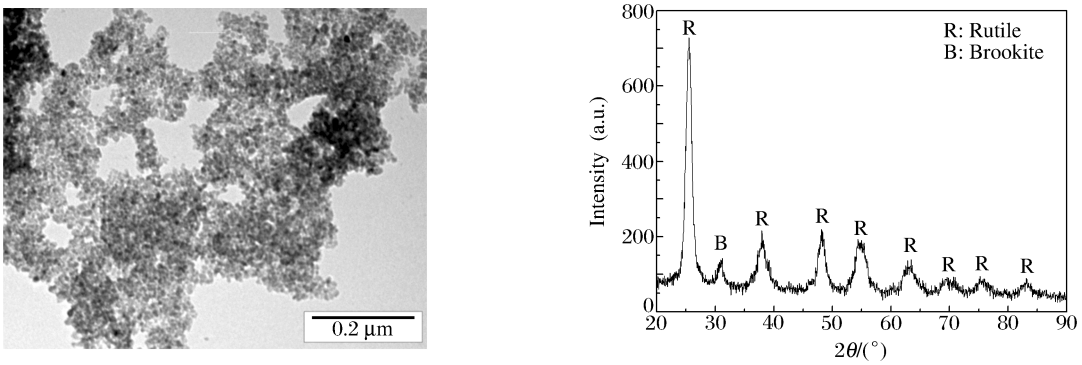
基金项目:四川省教育厅重点项目和重点专项(2005D006)

作者简介:宋功保(1966—),男,博士,研究员,主要从事功能材料的制备、表征和性能研究. E-mail:gbsong931@yahoo.com.cn

粒均匀。图 1(b)为 TiO_2 前驱体的 XRD 图谱,结果显示,前驱体主要为锐钛矿相,有痕量的板钛矿。

(2) 纯钛酸盐纳米管的制备。称取 0.5 g 上述 TiO_2 前驱体粉体,置于 50 mL 装有 6～10 mol/L 的 NaOH 水溶液的高压釜中,将溶液搅拌 2 h 后,密封于高压釜,在 140 ℃下反应 7 d,取出沉淀物,首先用 0.1 mol/L HNO_3 洗涤 3 次,然后用蒸馏水洗涤多次,最后用无水乙醇洗涤一次,自然风干,得到纯钛酸盐纳米管,记为 TNT。

(3) Eu^{3+} 离子掺杂钛酸盐纳米管的制备。称取 0.5 g TiO_2 前驱体粉体,并按照 Eu∶Ti 摩尔比为 1∶10的比例称取一定量的 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$(99.99%),把称取的 TiO_2 前驱体粉体和 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 同时置于 50 mL 装有 6～10 mol/L 的 NaOH 水溶液的高压釜中,然后将溶液搅拌 2 h 后,密封于高压釜,在 140 ℃下反应 7 d,取出沉淀物,首先用 0.1 mol/L HNO_3 洗涤 3 次,然后用蒸馏水洗涤多次,最后用无水乙醇洗涤一次,自然风干,得到 Eu^{3+} 离子掺杂的钛酸盐纳米管,记为 TNT-Eu。



(a) (b)

图 1 TiO_2 前驱体的形貌(a)和物相组成(b)

Fig. 1 Morphology (a) and phase composition (b) of the TiO_2 precursors

2.2 表征

利用日本 D/max-RB 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析;利用日本 JEOL-2010 透射电子显微镜(TEM)观察样品的形貌和结构;高分辨透射电镜照片是用日本 JEOL-3010 型透射电子显微镜在加速电压 300 kV 下获得的。透射电镜分析样品的制备过程是:首先把样品置于无水乙醇中,然后在超声波仪中分散 2 h,最后滴在 Cu 网上,自然干燥即得。采用美国康塔公司的 Autosorb-1 自动吸附仪测试样品的比表面积和孔容;钛酸盐纳米管的光致发光谱是利用美国 Perkinelmer 公司的 LS50B 型光谱仪获得的。

3 结果与讨论

3.1 钛酸盐纳米管形貌特征

图 2 是纯钛酸盐纳米管的 TEM 形貌照片。从图 2 可以看出:制备的纯钛酸盐纳米管直径为 8～12 nm,长为 250～400 nm,为中空、两端开口的纳米管;而且颗粒均匀,长短、粗细非常接近,分散性好。图 2 的右上插图更加清晰地显示了钛酸盐纳米管的形貌和直径大小,右下电子衍射斑插图也证实了纳米管的管状结构。

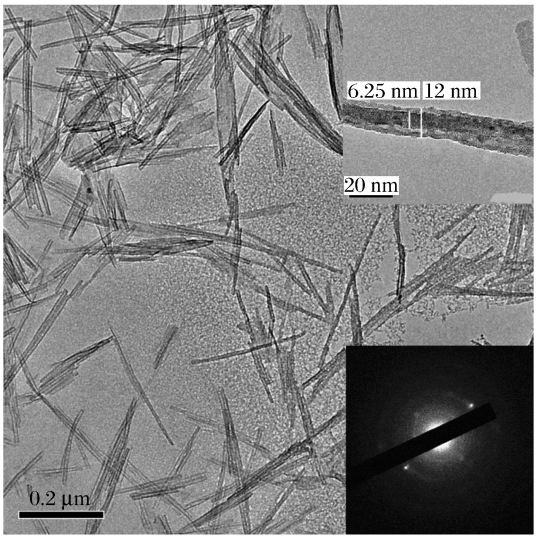


图 2 纯钛酸盐纳米管的 TEM 形貌

Fig. 2 TEM image of pure titanate nanotubes

3.2 钛酸盐纳米管物相组成

图 3 是纯钛酸盐纳米管的 XRD 谱图。由图 3 谱线可以看出,其 TNT 图谱同锐钛矿相 TiO_2 的图谱不

吻合，说明纳米管的组成成分不是 TiO_2；TNT 在 $2\theta=10°$附近出现了最强的衍射峰，表明纳米管的物相组成为钛酸盐[7]，并与 ICDD 卡片 47-561(分子式为 $H_2Ti_3O_7$)比较吻合。图 4 是纯钛酸盐纳米管的 EDS 分析结果，证实了纳米管中 Na^+ 离子的存在(图中的 Cu 源于承载样品的 Cu 网)，说明尽管纳米管制备完成后经过多次洗涤，仍然有少量 Na^+ 离子残留。因此制备的纯钛酸盐纳米管可近似表示为$(Na,H)_2Ti_3O_7$。

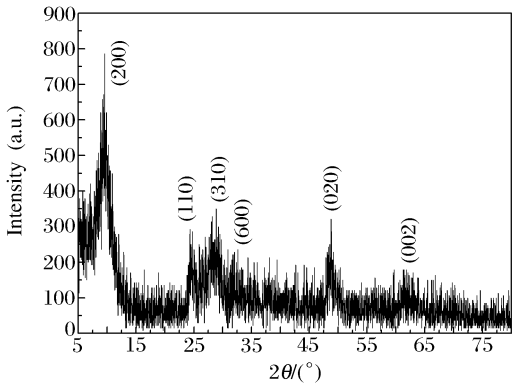


图 3　纯钛酸盐纳米管的 XRD 谱图

Fig. 3　XRD spectrum of pure titanate nanotubes

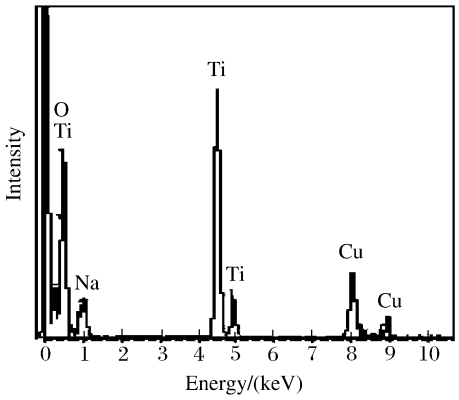


图 4　纯钛酸盐纳米管的 EDS 谱图

Fig. 4　EDS results of pure titanate nanotubes

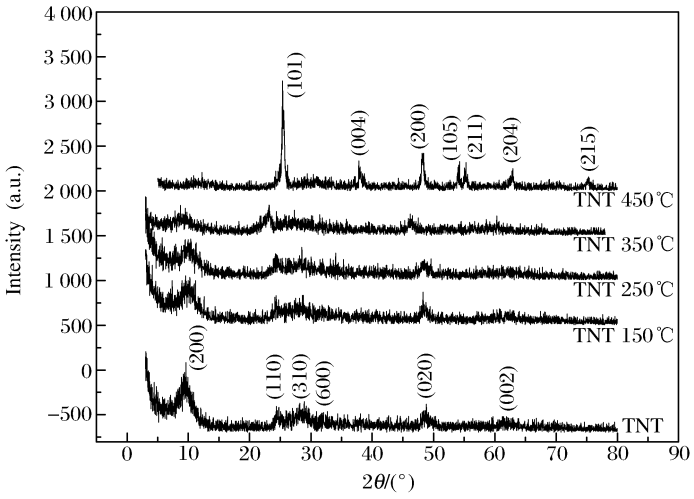


图 5　不同温度处理 TNT 样品的 XRD 谱图

Fig. 5　XRD spectra of TNT samples treated at different temperatures

3.3　钛酸盐纳米管的热稳定性

图 5 为纯 TNT 样品分别在 150、250、350 和 450 ℃下热处理 2 h 后纯钛酸盐纳米管样品的 XRD 谱图。图 5 显示：150、250 ℃处理的样品的 XRD 图谱没有明显的变化，说明钛酸盐纳米管基本上还保持纳米管结构。在烧结温度为 350 ℃时，由衍射峰发现，此时纳米管结构开始被破坏，产物中有部分锐钛矿相 TiO_2 存在。此外，在 $2\theta=10°$附近的衍射峰随着烧结温度的升高，慢慢地向高角度方向移动。这一衍射峰的移动可能与纳米管的层间距变化有关，衍射峰向高角度移动意味着纳米层间距降低。当烧结温度高于 450 ℃时，纳米管的层状结构被破坏，晶型结构发生转化，转化为锐钛矿型的 TiO_2，这与 Du 等[13]和洪剑等[10]的研究结果一致。

从样品的比表面积和孔体积(表 1)可知，纳米管的比表面积和孔体积很大，随着热处理温度的升高，比表面积和孔体积逐渐减小。在温度为 350 ℃时，比表面积突然降低，说明 350 ℃下纳米管的层状结构已经开始破坏，晶体结构发生了变化。在温度为 450 ℃时，产物的比表面积已大幅度下降，基本和原材料的比表面积相等，说明纳米管的管状结构已破坏，全部转化为锐钛矿型的 TiO_2 纳米颗粒。这一结果和 X 射线衍射图谱(图 3)得到的结果相吻合。

3.4　Eu^{3+} 离子掺杂钛酸盐纳米管的发光性能

图 6 为纯钛酸盐纳米管(TNT)和 Eu^{3+} 离子掺杂钛酸盐纳米管(TNT-Eu)的 XRD 谱图。谱图显示：TNT-Eu 与 TNT 非常一致，只是在 $2\theta=10°$附近的衍射峰强度略有减小；同样，TNT-Eu 的物相组成与 ICDD 卡片 47-561的分子式为 $H_2Ti_3O_7$ 的钛酸盐比较吻合；未见有其它物相的衍射线出现。ICP 的化学成分分析说明，Na∶Ti∶Eu 的离子摩尔比为 0.25∶2.47∶0.08，从一个方面证实获得了 Eu^{3+} 离子掺杂钛酸盐纳米管；同时，也证明了在纳米管中同样有 Na^+ 离子的残留。因此，TNT-Eu 分子式可近似表示为$(H,Na)_2(Ti,Eu)_3O_7$。

表 1 TiO_2 前驱体和钛酸盐纳米管的比表面积和孔容

Table 1 Surface area and pore volume of TiO_2 precursors and titanate nanotubes

Sample	Sintered temp. /(℃)	Surface area /($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volume of holes /($cm^3 \cdot g^{-1}$)
TiO_2		275.8	0.49
Nanotubes	150	400.1	0.707
	250	386.2	0.695
	350	311.1	0.646
	450	220.6	0.635

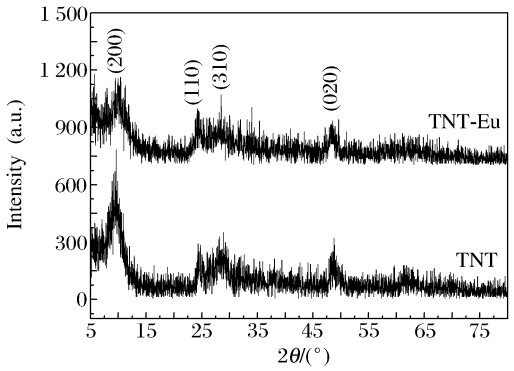


图 6 TNT 和 TNT-Eu 样品的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD spectra of TNT and TNT-Eu samples

图 7 为 TNT-Eu 的 TEM 图像。图 7(a)显示 TNT-Eu 纳米管外径接近 10 nm，内径约 5～6 nm；纳米管末端开口，管壁层状结构清晰可辨；而且，管壁层状结构面网间距为 0.785 nm，与 $H_2Ti_3O_7$ 相的(100)面网间距吻合，这也证实了 XRD 的分析结果。图 7(b)的纳米管横断面照片和图 7(c)中的电子衍射斑也证实了纳米管的管状结构。

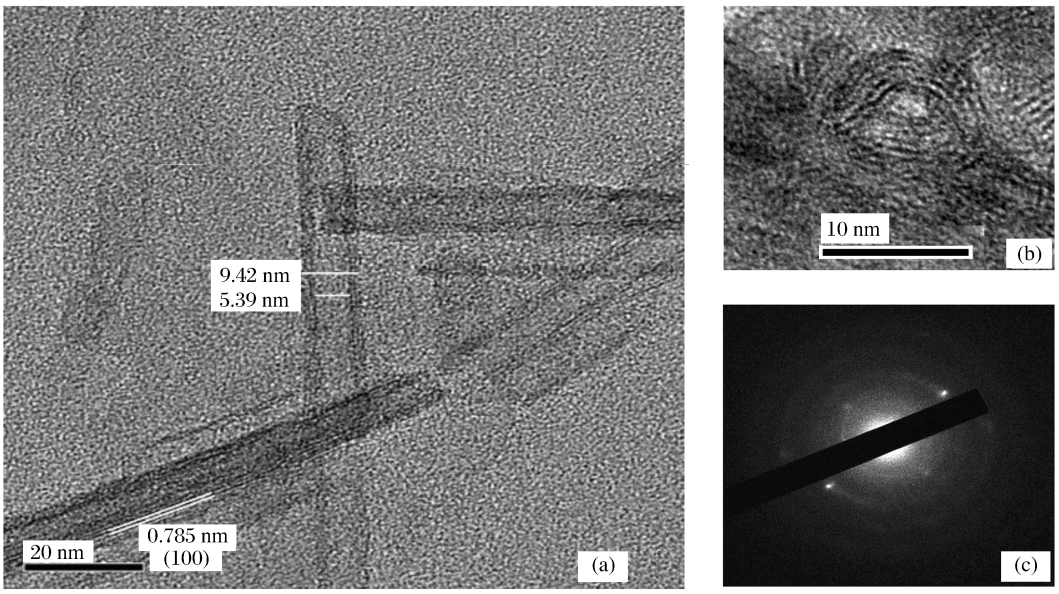


图 7 TNT-Eu 样品的 TEM 分析结果

Fig. 7 TEM images of TNT-Eu sample

关于稀土离子掺杂对 TiO_2 及钛酸盐陶瓷发光性能的影响已有文献报道[22-24]。最近，Sun 等采取在钛酸盐纳米管制备后与有关离子进行离子交换的方式对钛酸盐纳米管进行离子掺杂，并研究了其磁学性能[25]。图 8 是本研究 TNT-Eu 样品的光致发光谱。图 8 显示在394 nm波长的光波激发下，TNT-Eu 样品出现了 393.5、529.5、593、614 nm 处强烈的谱带。其中，529.5 nm 的谱带源于钛酸盐纳米管母体。Eu^{3+} 离子的光致发光源于 $4f$ 壳层电子的跃迁，TNT-Eu 样品出现的 393.5、593、614 nm 的谱带应该归属于 $^5D_0$-$^7F_1$ 和 $^5D_0$-$^7F_2$ 电子的跃迁，这个结果与前人的结果是一致的[26]。

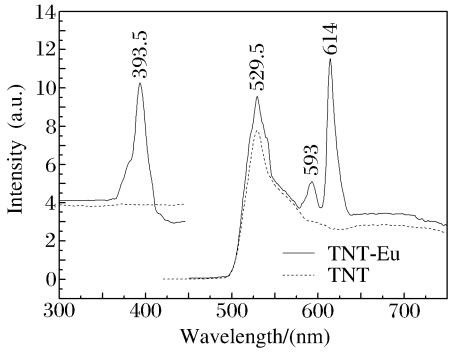


图 8 TNT-Eu 样品的光致发光谱

Fig. 8 Luminescence spectrum of TNT-Eu sample

4 结　论

利用水热合成法，首次采用纳米管制备和离子掺杂同步进行的直接水热合成方法，合成了纯钛酸盐纳米管和 Eu^{3+} 离子掺杂的纳米管；利用 XRD、TEM、光致发光谱仪研究了纳米管的形貌特征、物相组成、热稳定性和发光性能。结果显示：这种方法简便易行、成本低廉、稳定性好、产率高。钛酸盐纳米管物相可近似表示为 $(H,Na)_2Ti_3O_7$ 或 $(H,Na)_2(Ti,Eu)_3O_7$。

热稳定性研究显示：150、250 ℃处理的样品的 XRD 图谱没有明显的变化，基本上还保持纳米管结构；350 ℃下处理的纳米管其结构开始被破坏，产物中有部分锐钛矿相 TiO_2 出现；当处理温度高于 450 ℃时，纳米管的层状结构被破坏，晶体结构转化为锐钛矿型的 TiO_2。与结构变化相一致，钛酸盐纳米管的比表面积在 350 ℃下开始下降，到 450 ℃时，产物的比表面积大幅度下降，基本和 TiO_2 前驱体的比表面积相等。

通过对 TNT-Eu 样品发光性能的研究表明，这种纳米管制备和离子掺杂同步进行的方法是可行的，得到了具有较强发光性能的 Eu^{3+} 离子掺杂的钛酸盐纳米管。

References：

[1] Dagan G, Tomkiewicz M. Titanium Dioxide Aerogels for Photocatalytic Decontamination of Aquatic Environments [J]. J Phys Chem 1993, 97: 12651-12655.

[2] Regan B O, Graetzel M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO_2 Films [J]. Nature, 1991, 353: 737-740.

[3] Hoyer P. Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array [J]. Langmuir, 1996, 12: 1411-1413.

[4] Jung J H, Kobayashi H, van Bommel K J C, et al. Creation of Novel Helical Ribbon and Double-Layered Nanotube TiO_2 Structures Using an Organogel Template [J]. Chem Mater, 2002, 14: 1445-1447.

[5] Narayanasamy A, Maroni V A, Siegel R W. Raman-Spectroscopy of Nanophase TiO_2 [J]. J Mater Res, 1989, 4: 1246-1250.

[6] Hoyer P. Semiconductor Nanotube Formation by a Two-Step Template Process [J]. Adv Mater, 1996, 8: 857-859.

[7] Lakshmi B B, Patrissi C J, Martin C R. Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro- and Nanostructures [J]. Chem Mater, 1997, 9: 2544-2550.

[8] Michailowski A, AlMawlawi D, Cheng G S, et al. Highly Regular Anatase Nanotubule Arrays Fabricated in Porous Anodic Templates [J]. Chem Phys Lett, 2001, 349: 1-5.

[9] Kobayashi S, Hanabusa K, Hamasaki N, et al. Preparation of TiO_2 Hollow-Fibers Using Supramolecular Assemblies [J]. Chem Mater, 2000, 12: 1523-1525.

[10] Hong J, Sun J Zh, Cao J, et al. Control of Microscopic Morphology and Structure of One Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2004, 18: 6-10. (in Chinese)
洪　剑，孙景志，曹　健，等. 一维 TiO_2 纳米材料的微观形态与结构的控制 [J]. 材料研究学报，2004，18：6-10.

[11] Imai H, Takei Y, Shimizu K, et al. Direct Preparation of Anatase TiO_2 Nanotubes in Porous Alumina [J]. J Mater Chem, 1999, 9: 2971-2972.

[12] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A. Formation of Titanium Oxide Nanotube [J]. Langmuir, 1998, 14: 3160-3163.

[13] Du G H, Chen Q, Che R C, et al. Preparation and Structure Analysis of Titanium Oxide Nanotubes [J]. Appl Phys Lett, 2001, 79: 3702-3704.

[14] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing [J]. Adv Mater, 1999, 11: 1307-1311.

[15] Yao B D, Chan Y F, Zhang X Y, et al. Formation Mechanism of TiO_2 Nanotubes [J]. Appl Phys Lett, 2003, 82(2): 281-283.

[16] Yuan Z Y, Su B L. Titanium Oxide Nanotubes, Nanofibers and Nanowires [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2004, 241: 173-183.

[17] Yoshida R, Suzuki Y, Yoshikawa S. Effects of Synthetic Conditions and Heat-Treatment on the Structure of Partially Ion-Exchanged Titanate Nanotubes [J]. Mater Chem Phys, 2005, 91: 409-416.

[18] Suzuki Y, Pavasupree S, Yoshikawa S, et al. Natural Rutile-Derived Titanate Nanofibers Prepared by Direct Hydrothermal Processing [J]. J Mater Res, 2005, 20(4): 1063-1070.

[19] Bavykin D V, Parmon V N, Lapkina A A, et al. The Effect of Hydrothermal Conditions on the Mesoporous Structure of TiO_2 Nanotubes [J]. J Mater Chem, 2004, 14: 3370-3377.

[20] Zhu Y C, Li H L, Koltypin Y, et al. Sonochemical Synthesis of Titania Whiskers and Nanotubes [J]. Chem Commun, 2001, 24: 2616-2617.

[21] Zhang S, Peng L M, Chen Q, et al. Formation Mechanism of $H_2Ti_3O_7$ Nanotubes [J]. Phys Rev Lett, 2003, 91(25): 256103.

[22] Chen S Y, Ting C C, Hsieh W F. Comparison of Visible Fluorescence Properties between Sol-Gel Derived Er^{3+}-Yb^{3+} and Er^{3+}-Y^{3+} Co-Doped TiO_2 Films [J]. Thin Solid Films, 2003, 434(1-2): 171-177.

[23] Frindell K L, Bartl M H, Robinson M R, et al. Visible and Near-IR Luminescence via Energy Transfer in Rare Earth Doped Mesoporous Titania Thin Films with Nanocrystalline Walls [J]. J Solid State Chem, 2003, 172(1): 81-88.

[24] Iakovlev S, Solterbeck C H, Es-Souni M, et al. Rare-Earth Ions Doping Effects on the Optical Properties of Sol-Gel Fabricated $PbTiO_3$ Thin Films [J]. Thin Solid Films, 2004, 446(1): 50-53.

[25] Sun X M, Li Y D. Synthesis and Characterization of Ion-Exchangeable Titanate Nanotubes [J]. Chemistry-A European Journal, 2003, 9(10): 2229-2238.

[26] Conde-Gallardo A, García-Rocha M, Palomino-Merino R, et al. Photoluminescence Properties of Tb^{3+} and Eu^{3+} Ions Hosted in TiO_2 Matrix [J]. Appl Surf Sci, 2003, 212-213: 583-588.

Direct Hydrothermal Synthesis and Luminescence Property of Titanate Nanotubes Doped with Eu^{3+} Ions

SONG Gong-Bao, WANG Mei-Li, MIAO Lan-Dong, LI Jian, ZHANG Bao-Shu

(*Key Laboratory of Building Materials of Sichuan Province, Southwest University of Science and Technology, Mianyang* 621010, *China*)

Abstract: Pure titanate nanotubes and titanate nanotubes doped with Eu^{3+} ions were synthesized by hydrothermal method. In this process, the preparation of nanotubes is synchronously finished by doping with Eu^{3+} ions. The morphology, structure, thermal stability and luminescence property of titanate nanotubes were characterized by transmission electron microscope(TEM), X-ray diffraction(XRD), and photoluminescence instrument. The results show that the method is simple, stable and high-yield. The structure of the nanotube could be approximately indexed by $(H, Na)_2Ti_3O_7$ or $(H, Na)_2(Ti, Eu)_3O_7$. Treatment of high temperature will bring into big changes to structures of titanate nanotubes. When the calcine temperature is higher than 450 ℃, tubulous structure of titanate nanotube was destroyed and transformed into structure of anatase phase. Sample of TNT-Eu shows strong luminescence property. There exist three peaks(393.5 nm, 593 nm, 614 nm) in its luminescence spectrum which are associated to $^5D_0$-$^7F_1$ and $^5D_0$-$^7F_2$ Eu^{3+} electronic transition respectively.

Key words: direct hydrothermal synthesis; titanate nanotube; Eu^{3+} ion; doping; luminescence property