

文章编号: 1000-324X(2007)02-0237-06

离子交换法制备钛酸钾纳米纤维及其表征

王晓冬^{1,2,3}, 金振声², 张经纬^{1,2,3}, 杨建军², 张治军²

(1. 中国科学院 兰州化学物理研究所, 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 河南大学 特种功能材料重点实验室, 开封 475001; 3. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用离子交换法, 即以 KOH 溶液与钛酸纳米管 ($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$) 反应, 制备了钛酸钾纳米纤维. 透射电镜 (TEM) 和 X 射线衍射分析 (XRD) 结果表明, 经过离子交换, 形貌由纳米管变为纳米纤维, 晶体结构亦发生改变. 利用原子吸收分光光度法, 比色法和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对离子交换产物的 Ti, K 元素的原子比和化学价态进行分析, 结果表明, 离子交换产物的经验式为: $\text{K}_{1.34}\text{H}_{0.66}\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ 与 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ 纳米管相比, 钛酸钾纳米纤维的热稳定性较好, 700°C 以上的热处理才使其晶型发生改变, 出现单斜型的 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. 高温处理导致钛酸钾纳米纤维的直径增加, 但仍保持较大长径比. 该材料的 BET 比表面积为 $104\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

关键词: 钛酸纳米管; 钛酸钾; 纳米纤维; 离子交换

中图分类号: O614 文献标识码: A

Ion-exchanging Preparation and Characterization of Potassium Titanate Nanofiber

WANG Xiao-Dong^{1,2,3}, JIN Zhen-Sheng², ZHANG Jing-Wei^{1,2,3}, YANG Jian-Jun², ZHANG Zhi-Jun²

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Laboratory for Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001, China; 3. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Potassium titanate nanofibers ($\text{K}_{1.34}\text{H}_{0.66}\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$) were prepared by using ion-exchange reaction between KOH solution and titanate acid nanotube ($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$). TEM and XRD results show that the nanotubes change into nanofibers and the crystalline structure alters. K/Ti atomic ratio, chemical state of K and Ti elements for the product were determined by means of atomic absorption spectrophotometry, colorimetric method, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results indicate that the empirical formula of the product is $\text{K}_{1.34}\text{H}_{0.66}\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. Compared with $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ nanotubes, the thermal-stability of potassium titanate nanofibers is higher. At $T > 700^\circ\text{C}$, the crystalline structure of this material changes into monoclinic phase $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. High temperature treatment results in nanofibers' sizes increasing, but the aspect ratio is still high. The BET surface area of the material is $104\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Key words titanate acid nanotube; potassium titanate; nanofiber; ion-exchange

1 引言

钛酸钾晶须作为一种优良的摩擦材料和复合材料增强剂受到了国内外广泛地研究^[1-4]. 近年来, 随着纳米科技的迅速发展, 像纳米管、纳米线、纳米

纤维和纳米带等一维纳米结构的碱金属钛酸盐的可控合成越来越广泛地引起人们的兴趣^[5-15]. 一维纳米结构的钛酸钾, 如纳米线, 因在电极材料领域具有潜在的应用价值而备受青睐^[16]. 大量文献表明^[5-7,13], 以多晶 TiO_2 和 NaOH 为原料, 用水

收稿日期: 2006-04-03, 收到修改稿日期: 2006-05-31

基金项目: 国家自然科学基金 (20071010)

作者简介: 王晓冬 (1976-), 男, 博士研究生, 讲师. 通讯联系人: 金振声. E-mail: zhenshengjin@henu.edu.cn

热法可以制备出钛酸钠纳米管,而以多晶 TiO_2 和 KOH 为原料,采用水热法却不能制备钛酸钾纳米管,只能得到钛酸钾纳米线或纳米带^[12,17-19].

本工作用 KOH 溶液与 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ 纳米管进行离子交换反应,以 K^+ 离子取代 H^+ ,得到了钛酸钾纳米纤维,并对其进行了表征.

2 实验部分

2.1 试剂

$\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ 纳米管,自制;氢氧化钾,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心.

2.2 样品的制备

$\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ 纳米管的制备见文献 [7],将 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ 纳米管记作样品 A. 钛酸钾纳米纤维的制备如下:将新制的 2g $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ 纳米管和 500mL $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液一同加入到聚四氟乙烯烧杯中,常温常压下磁力搅拌 2h,再浸泡 3d;然后倾去上层清液,用无水乙醇漂洗下层固体,以去除这种材料表面粘附的 KOH ,再经过滤、室温常压干燥,得到白色粉末,记作样品 B. 样品 B 体相的 K 和 Ti 元素含量的分析分别采用原子吸收分光光度法和过氧化氢比色法,分别在日立 180-60 型原子吸收分光光度仪和 HELIOS α 型紫外可见吸收光谱仪(英国 UNICAM 公司)上检测.

2.3 表征

将样品 A 和 B 分别在 100、200、300、400、500、600、700 和 800 $^\circ\text{C}$ 的温度下焙烧 2h,然后分别做在不同温度焙烧的样品 A 和 B 的 XRD 表征和样品 B 的 TEM 分析. 样品的 TEM 图是在 JEM-2010 型电子显微镜上获得的;样品的 XRD 谱是在 Philips X'Pert Pro X 射线衍射仪上分析的,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 线,激发电压 40kV,电流 40mA;样品的 XPS 谱是 AXIS ULTRA 型(KRATOS ANALYTICAL Ltd., UK)X 射线光电子能谱仪上测定. 样品的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布测量使用 Micromeritics ASAP-2010 型比表面和孔隙率测定仪,比表面积由 BET 方法计算,孔径分布采取 BJH 模型对脱附曲线进行计算得到.

3 结果和讨论

样品 A 的组成和结构分析见文献 [7,20]. 样品 B 的组成分析结果表明,体相 K/Ti 原子比为 0.67. 化学分析电子能谱(ESCA)结果表明,样品 B 表面

K/Ti 原子比为 0.60,与体相接近. 图 1(a)、1(b)分别是样品 B 的 $\text{Ti}2p$ 和 $\text{K}2p$ 的 XPS 谱, $\text{Ti}2p_{3/2}$ 的结合能为 458.2eV,为正四价 Ti^{4+} ^[21], $\text{K}2p_{3/2}$ 的结合能为 292.6eV,为正一价 K^+ . 基于上述,样品 B 的经验式可以表示为 $\text{K}_{1.34}\text{H}_{0.66}\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$.

图 2(a)、2(b)分别是样品 A 和样品 B 的 XRD 谱,与样品 A 相比,样品 B 的衍射峰位置和强度稍有变化,但仍属正交晶型. 图 3(a)是样品 A 的 TEM 图,可能看出,纳米管的管径均匀,外径大约为 10nm,长度约几百纳米,高分辨电镜(HRTEM)(图

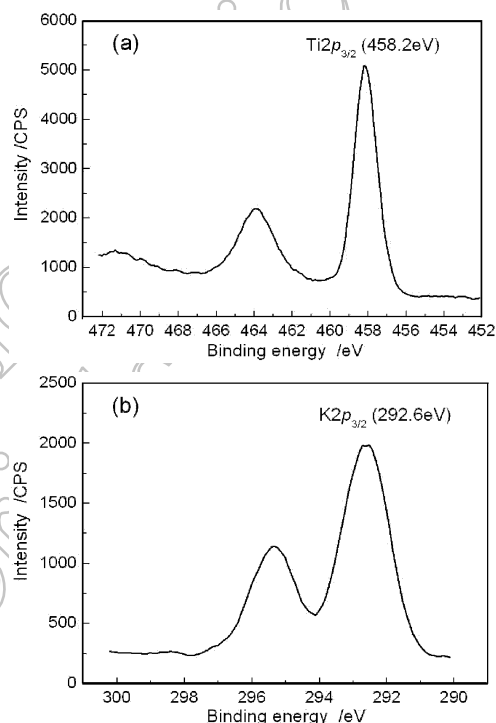


图 1 样品 B 的 $\text{Ti}2p$ (a) 和 $\text{K}2p$ (b) XPS 谱
Fig. 1 XPS spectra of (a) $\text{Ti}2p$ and (b) $\text{K}2p$ of sample B

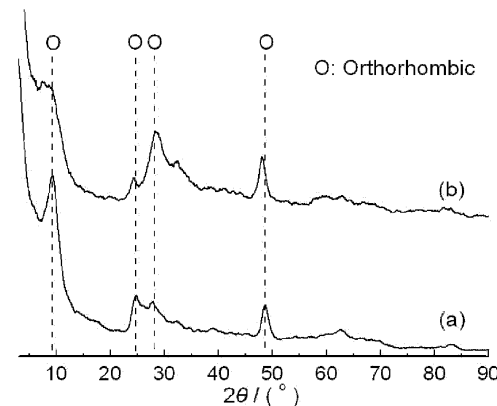


图 2 样品 A(a) 和样品 B(b) 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of sample A (a) and sample B (b)

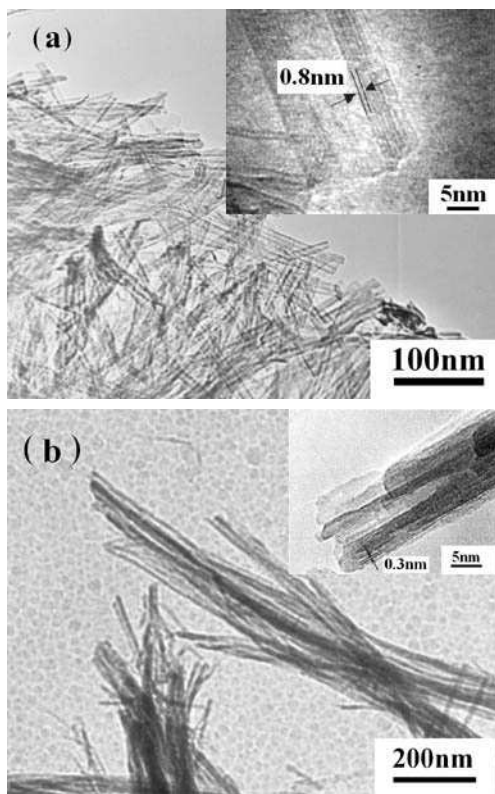


图3 样品 A(a) 和样品 B(b) 的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of sample A (a) and sample B (b)

Insets are HRTEM images

3(a) 插图) 显示多层管的相邻层间距为 0.8nm. 由图 3(b) 可以看出样品 B 为纳米纤维, HRTEM 图 (图 3(b) 插图) 显示层间距为 0.3nm. 由此可以看出, K^+ 离子与 H^+ 发生交换后, 改变了原样品的结构和形貌, 所以用此方法不能制备纳米管状的钛酸钾. 但是, K^+ 离子的置入却改善了这种一维纳米材料的热稳定性.

图 4(a)、4(b) 分别为样品 A 和 B 经不同温度处理后的 XRD 谱. 当处理温度 $T > 300^\circ\text{C}$ 时, 样品 A 会转变为锐钛矿结构, 这是因为, 当 $T > 300^\circ\text{C}$ 时, $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ 纳米管会发生层间脱水形成锐钛矿相, 纳米管状的形貌和正交晶系的结构遭到破坏^[22], 当处理温度进一步升高至 800°C 时出现金红石相. 与 $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ 纳米管相比, 当 $T > 300^\circ\text{C}$, $K_{1.34}H_{0.66}Ti_2O_4(OH)_2$ 纳米纤维中没有出现锐钛矿相; 当焙烧温度 $T > 500^\circ\text{C}$ 时, 图 4(b) 中归属于正交晶系的衍射峰更加尖锐且峰强更强, 表明随着焙烧温度的升高, 样品的晶粒尺度不断增大, 结晶度不断提高; 当焙烧温度 $T > 700^\circ\text{C}$ 时, 除原有晶型外, 新出现了单斜型 $K_2Ti_4O_9$ ^[23]. 这些结果表明, 样品 B 具有较好的热稳定性. 经 700°C 以下的温度处

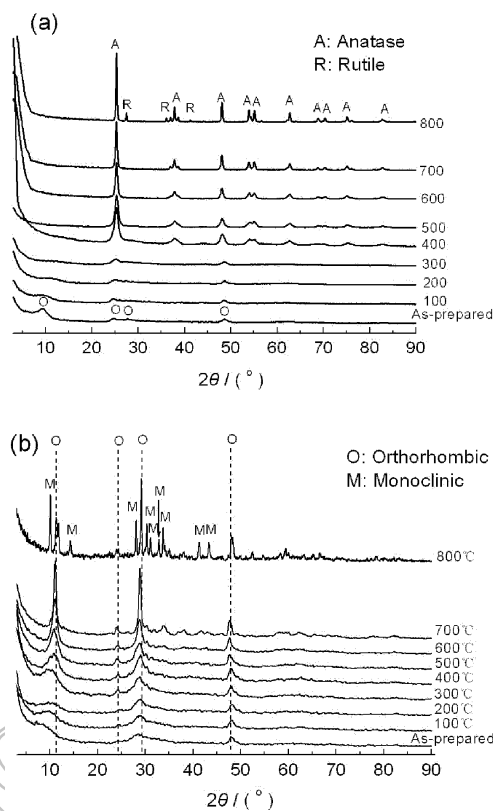


图4 不同温度下焙烧 2h 的样品 A(a) 和样品 B(b) 的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of sample A (a) and sample B (b) annealed in air at different temperatures for 2h

理, 不改变样品 B 的晶型, 只是结晶度不断提高. 图 5 是不同温度下焙烧 2h 的样品 B 的 TEM 图, 可以看出, 随着焙烧温度的升高, 钛酸钾纳米纤维的直径逐渐增加, 当 $T=800^\circ\text{C}$ 时, 样品 B 已不再呈纤维状, 而是变成尺寸较大的棒状 (图 5(f)), 这可能是因为, 在高温下纳米纤维之间发生聚集, 形成了棒状的形貌, 同时晶型发生转变, 出现单斜型的 $K_2Ti_4O_9$.

图 6(a) 是样品 A 的 N_2 吸附-脱附等温线. 样品 A 具有典型的 II 型吸附特征. 在相对压力 P/P_0 较低的范围, 吸附量随 P/P_0 缓慢增加, 吸附曲线较平缓, 这是 N_2 分子以单层吸附于钛酸纳米管表面引起的; 在较高相对压力区, 试样的 N_2 吸附量随 P/P_0 的加大而迅速增加, 吸附曲线陡峭上升, 并一直到接近饱和蒸气压也未呈现出吸附饱和现象, 归结为 N_2 分子的单层、多层吸附至钛酸纳米管内和纳米管间隙内发生毛细管凝聚引起的. 在相对压力 P/P_0 较高范围内的滞后环表明纳米管的存在. 图 6(c) 是样品 B 的 N_2 吸附-脱附等温线. 样

品 B 也具有 II 型吸附特征, 在相对压力 P/P_0 较低的范围, 吸附曲线较平缓, 这是 N_2 分子以单层吸附于钛酸钾纳米纤维表面引起的; 在较高相对压力区, 吸附曲线陡峭上升, 并一直到接近饱和蒸气压也未呈现出吸附饱和现象, 归结为 N_2 分子的单层、多层吸附至钛酸钾纳米纤维间隙内发生毛细管凝聚引起的. 在相对压力 P/P_0 较高范围内的滞后环表明纳米纤维间隙的存在. 对比图 6(a) 和 6(c), N_2 在样品 B 上的最大吸附量显著低于在样品 A 上

的, 归因于样品 A 的纳米管结构具有内外两个表面而样品 B 仅具有外表面. 所以样品 A 比样品 B 具有更大的 BET 比表面积 (样品 A: $379\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 样品 B: $104\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). 图 6(b) 和 6(d) 分别是样品 A 和样品 B 的 BJH 孔径分布曲线, 可以看出, 样品 A 的最可几孔径分布大约在 12nm , 对应于钛酸纳米管的管径尺寸, 样品 B 的最可几孔径分布大约在 5nm , 对应于钛酸钾纳米纤维的间隙尺寸.

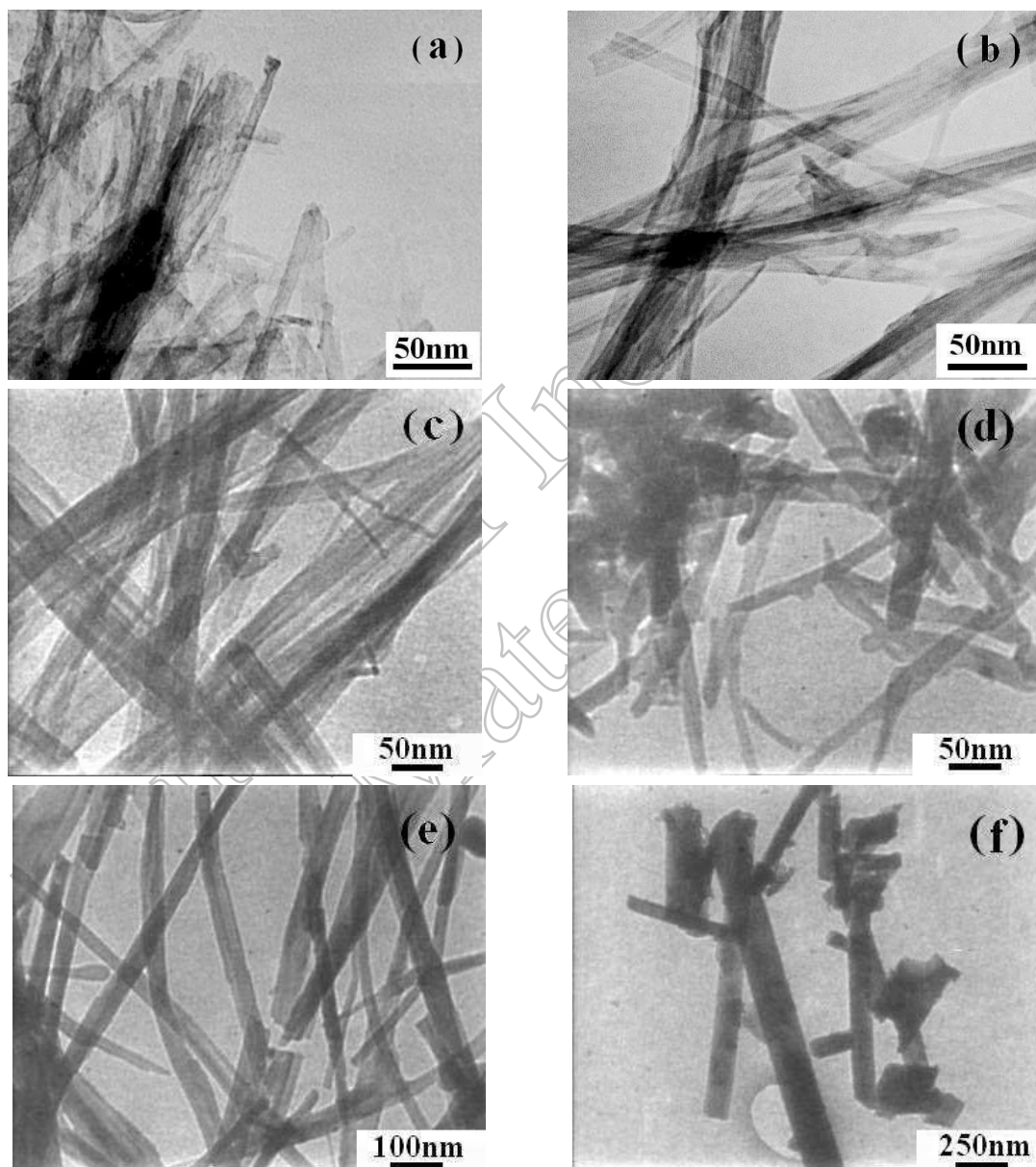


图 5 不同温度下焙烧 2h 的样品 B 的 TEM 图

Fig. 5 TEM images of sample B annealed in air at different temperatures for 2h

(a) 100°C ; (b) 300°C ; (c) 500°C ; (d) 600°C ; (e) 700°C ; (f) 800°C

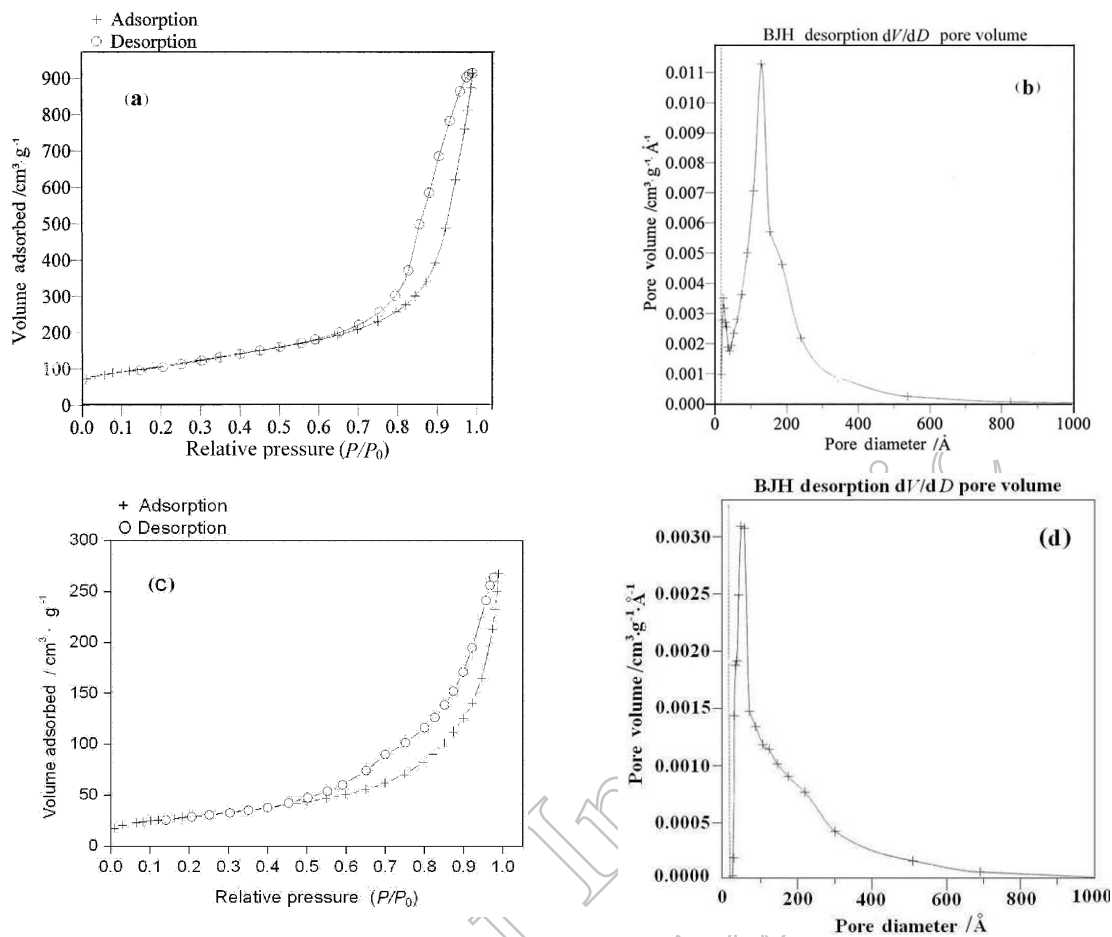


图 6 样品 A 和 B 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 6 N_2 adsorption-desorption isotherms and BJH pore-size distribution curves of sample A and B

(a),(b) Sample A; (c),(d) Sample B

为什么 $Na_2Ti_2O_4(OH)_2$ 纳米管通过与 H^+ 交换可生成 $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ 纳米管, 而 $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ 纳米管通过与 K^+ 离子交换却不能生成 $K_2Ti_2O_4(OH)_2$ 纳米管? 我们认为主要原因可能是: K^+ 离子的半径比 Na^+ 离子的大 ($r_{K(I)}=137\text{pm}$, $r_{Na(I)}=99\text{pm}$, $r_{H(I)}=0.001\text{pm}$), 当 K^+ 离子取代 H^+ 的位置后, 原子间作用力必将发生变化, 从而引起结构重组, 因而难以保持纳米管状的结构, 而转变为结构更稳定的纳米纤维. 详细的转变机理有待进一步的研究. 但是, 这种钛酸钾纳米纤维有较大的长径比, 热稳定性较好, BET 表面积较大, 所以在复合材料增强剂、催化材料和电极材料等领域具有潜在的应用前景.

4 结论

我们采用一种离子交换法, 即以 KOH 溶液与 $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ 纳米管进行反应, 用 K^+ 离子取代 $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ 纳米管中的 H^+ , 制备钛酸钾

纳米管. TEM 和 XRD 结果表明, 采用此法改变了纳米管的结构和形貌, 不能制备钛酸钾纳米管, 只能得到钛酸钾纳米纤维. 原子吸收分光光度法、比色法和 XPS 的分析结果表明, 其经验式为 $K_{1.34}H_{0.66}Ti_2O_4(OH)_2$. 但以此法得到的钛酸钾纳米纤维与 $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ 纳米管相比, 具有较高的热稳定性, 700°C 以上的热处理才使其晶型发生改变, 出现单斜型的 $K_2Ti_4O_9$. 高温处理导致钛酸钾纳米纤维的直径增加, 但仍保持较大长径比. 该材料的 BET 比表面积为 $104\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

参考文献

- [1] Halberstadt M L, Rhee S K, Mansfield J A. *Wear*, 1978, **46** (1): 109-126.
- [2] Kim S J, Cho M H, Lim D S, *et al.* *Wear*, 2001, **251** (1-12): 1484-1491.
- [3] Tjong S C, Meng Y Z. *Polymer*, 1998, **39** (22): 5461-5466.
- [4] Yu D M, Wu J S, Zhou L M, *et al.* *Composites Science and Technology*, 2000, **60** (4): 499-508.
- [5] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, *et al.* *Langmuir*, 1998,

- 14 (12):** 3160–3163.
- [6] 张顺利, 周静芳, 张治军, 等. 科学通报, 2000, **45 (10):** 1533–1536.
- [7] YANG J J, JIN Z S, WANG X D, *et al.* *Dalton Trans.* 2003, **(20):** 3898–3901.
- [8] SUN X M, Li Y D. *Chem. Eur. J.*, 2003, **9 (10):** 2229–2238.
- [9] Ma R, Bando Y, Sasaki T. *Chemical Physics Letters*, 2003, **380 (5-6):** 577–582.
- [10] ZHU H Y, GAO X P, LAN Y, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126 (27):** 8380–8381.
- [11] MENG X D, WANG D Z, LIU J H, *et al.* *Materials Research Bulletin*, 2004, **39 (14-15):** 2163–2170.
- [12] YUAN Z Y, SU B L. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, **241 (1-3):** 173–183.
- [13] 付敏, 江志东, 马紫峰, 等 (FU Min, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20 (4):** 808–814.
- [14] ZHU H Y, LAN Y, GAO X P, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127 (18):** 6730–6736.
- [15] Hodos M, Horváth E, Haspel H, *et al.* *Chemical Physics Letters*, 2004, **399 (4-6):** 512–515.
- [16] WANG B L, CHEN Q, HU J, *et al.* *Chemical Physics Letters*, 2005, **406 (1-3):** 95–100.
- [17] WANG B L, CHEN Q, WANG R H, *et al.* *Chemical Physics Letters*, 2003, **376 (5-6):** 726–731.
- [18] YUAN Z Y, ZHANG X B, SU B L. *Appl. Phys. A*, 2004, **78 (7):** 1063–1066.
- [19] SUN X M, CHEN X, LI Y D. *Inorg. Chem.*, 2002, **41 (20):** 4996–4998.
- [20] 王晓冬, 李伟, 杨建军, 等. 化学研究, 2003, **14 (2):** 5–8.
- [21] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, *et al.* *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 1979.
- [22] ZHANG M, JIN Z S, ZHANG J W, *et al.* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, **217 (1-2):** 203–210.
- [23] Joint Committee on Powder Diffraction Standard, 32–0861.