

制备单分散 TiO_2 微球的两种方法研究

王培卿, 陈奕伸, 乔建强, 诸跃进*

(宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 利用水解法和热溶剂法分别制备了 TiO_2 微球. 所得样品形貌及结构采用热场发射扫描电镜(TFE-SEM)、X射线衍射(XRD)、氮气吸附-脱附等测试方法进行分析表征. 结果表明: 水解法和热溶剂法所制备的 TiO_2 微球均为锐钛矿相, 比表面积较高, 分别为 $116.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $165.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 且粒径均匀、分散性良好. 热溶剂法制备样品的均匀性和可重复性更佳.

关键词: 水解法; 热溶剂法; 单分散; 球形 TiO_2

中图分类号: O469; O648

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2013) 01-0069-04

作为一种具有高折射率、高催化活性、高稳定性的宽禁带半导体材料, 二氧化钛在涂料、光催化、光电转换及电流变液^[1-3]等领域都有着广泛应用. 微米级球形粒子能够有效的反射入射光, 从而增加对光的利用, 并有高比表面积、低滑动摩擦系数等特点, 因而更具应用前景和研究价值. 但是, 相较于聚苯乙烯微球及二氧化硅微球, 粒径分布窄且分散性好的 TiO_2 微球较难制备.

目前制备单分散 TiO_2 微球多以水解法为主, 其具有经济、低耗等优点, 但钛酸盐^[4-7]、钛醇盐^[8-11]水解速度都很快, 为抑制其水解, 需要对反应物浓度、溶剂成分、环境温度、酸碱性等多种因素进行严格控制. 这些精细控制增加了实验的复杂性, 所得 TiO_2 粒子往往粘连较多, 粒径分布范围较宽. 热溶剂法制备的产物纯度高、粒径均匀、分散性好, 并且无需对反应中各项参数进行精细控制, 但应用此方法制备的 TiO_2 一般是棒状^[12]、线状^[13]或纳米微晶^[12,14], 而微米级 TiO_2 球的相关报道尚不多见. 笔者利用水解法和热溶剂法分别制备了 TiO_2 微球, 所得产物粒径均匀、大小可控且分散性较好.

1 实验部分

1.1 实验药品

钛酸四丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ 、分析纯)购于景颜化

工科技; 尿素(H_2NCONH_2 、分析纯)购于天津致远化学试剂有限公司; 三氯化钛(TiCl_3 、分析纯), 聚乙二醇 20000($\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 、优级纯), 冰醋酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 、分析纯), 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 、分析纯)均购于国药集团化学试剂有限公司; 所用去离子水由 Millipore-Q 制备($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

1.2 水解法制备 TiO_2

取 50 mL 无水乙醇和 1 mL 去离子水混合, 加入 0.6 g 聚乙二醇(PEG)并充分搅拌, 形成溶液 A. 取 2 mL 钛酸四丁酯溶于 50 mL 无水乙醇搅拌均匀, 为溶液 B. 在磁力搅拌的同时, 将溶液 B 滴入溶液 A 中, 滴加完成后静置 4 h, 得到白色沉淀. 反应产物经去离子水洗涤、离心 3 次, 在 80°C 下烘干, 并经 300°C 煅烧 2 h. 所得白色粉末命名为 H- TiO_2 .

1.3 热溶剂法制备 TiO_2

取 0.3 mL 三氯化钛和 2.4 mL 冰醋酸溶于 30 mL 无水乙醇中, 搅拌均匀. 向所得透明溶液中加入 0.6 g PEG 和 0.6 g 尿素, 磁力搅拌 30 min. 将溶液转移到聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 保持温度为 150°C , 12 h. 所得产物经去离子水洗涤、离心 3 次, 在 80°C 下烘干. 所得白色粉末命名为 S- TiO_2 .

1.4 测试方法

TiO_2 微球形貌和尺寸采用(日本 Hitachi, SU-70)热场发射扫描电镜(TFE-SEM)分析; TiO_2 微球比表

面积和孔径采用(北京精微高博, JW-BK)比表面及孔隙率分析仪分析; 样品的物相结构采用(德国 Bruker, D8 Focus)X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

将水热法和热溶剂法制备的 TiO_2 微球进行 X 射线衍射(XRD)分析。由图 1 分析可知, H- TiO_2 和 S- TiO_2 的 X 射线衍射图谱均对应于 TiO_2 的 JCPDS 标准卡片(PDF#21-1272), 因此, 2 个样品均为纯锐钛矿相 TiO_2 。而 H- TiO_2 和 S- TiO_2 的一次粒径可由 Scherrer 公式计算得出, 分别为 13.2 nm 和 12.8 nm。

Scherrer 公式如下:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

式中, D 为样品的一次粒径; k 为常数, 取 0.89; λ 为 X 射线的波长(0.154 06 nm); β 为衍射最强峰的半高宽; θ 为衍射角。

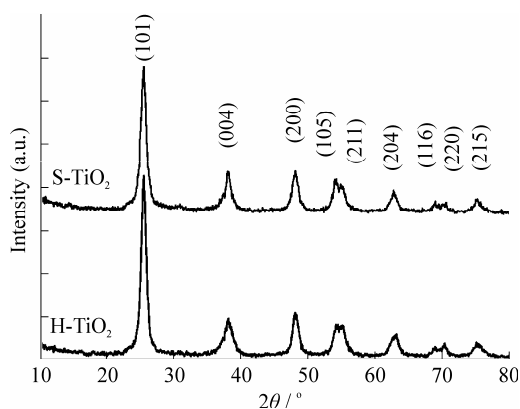


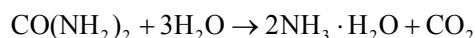
图 1 水解法和热溶剂法制备 TiO_2 微球的 XRD 图

2.2 TFE-SEM 分析

图 2 为样品沉积于碳导电胶上的 TFE-SEM 图。由图 2(a)可知, 水热法制备的 H- TiO_2 微球表面光滑, 粒径在 0.8 μm 左右, 分布范围较窄。由图 2(d)可知, 热溶剂法制备的 S- TiO_2 微球表面粗糙, 粒径在 1.3 μm 左右, 粒径分布较窄。

由图 2(b)和图 2(e)可知, H- TiO_2 和 S- TiO_2 均由小纳米颗粒组成, 小纳米颗粒的粒径在 10~15 nm 之间, 与上述由 Scherrer 公式计算得出的一次粒子直径相符。同时可发现, 构成 H- TiO_2 微球的纳米颗粒之间连接紧密, 而构成 S- TiO_2 微球的纳米颗

粒之间连接松散, 这可能与两种不同的微球形成机制有关。在利用水解法制备 TiO_2 微球时, PEG 吸附于 TiO_2 表面^[9-10], 抑制颗粒聚合, 从而束缚 TiO_2 微球的生长; 而在利用热溶剂法制备 TiO_2 微球时, PEG 长链聚集为球状胶束, 同时钛酸四丁酯和尿素吸附于长链上^[11], 当溶剂在高压釜中反应时, 尿素在调节溶液 pH 值的同时会释放 CO_2 :

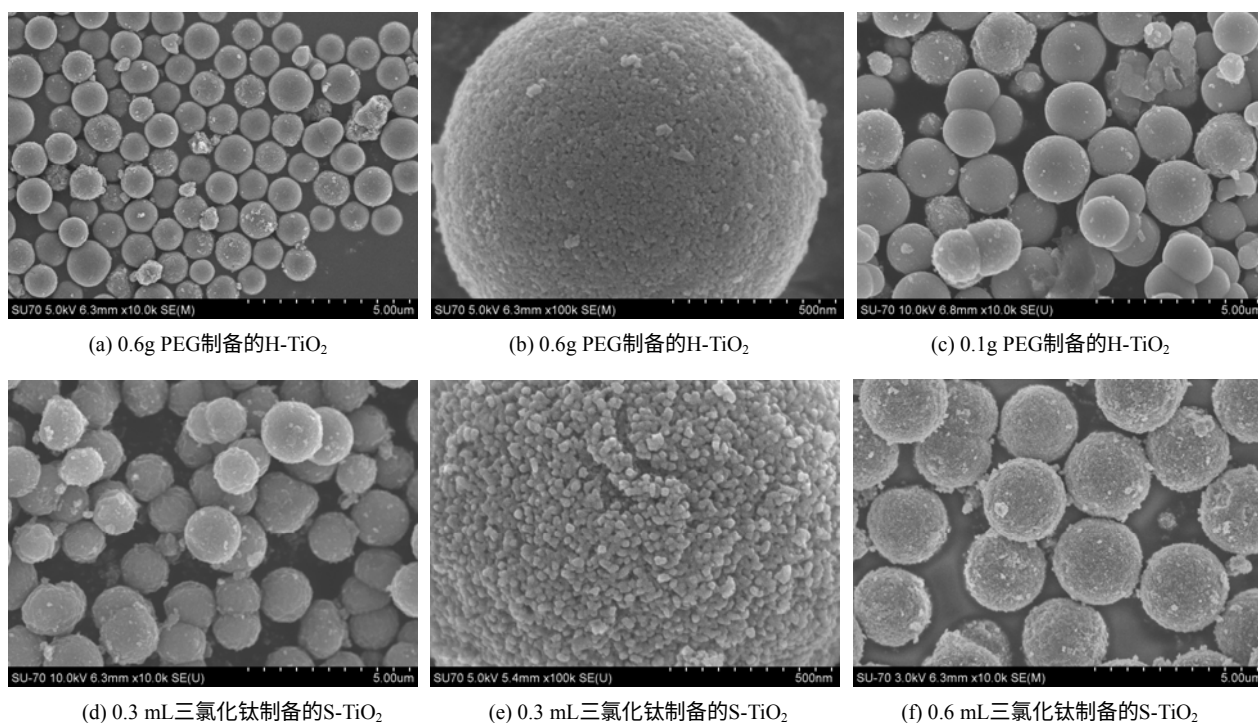
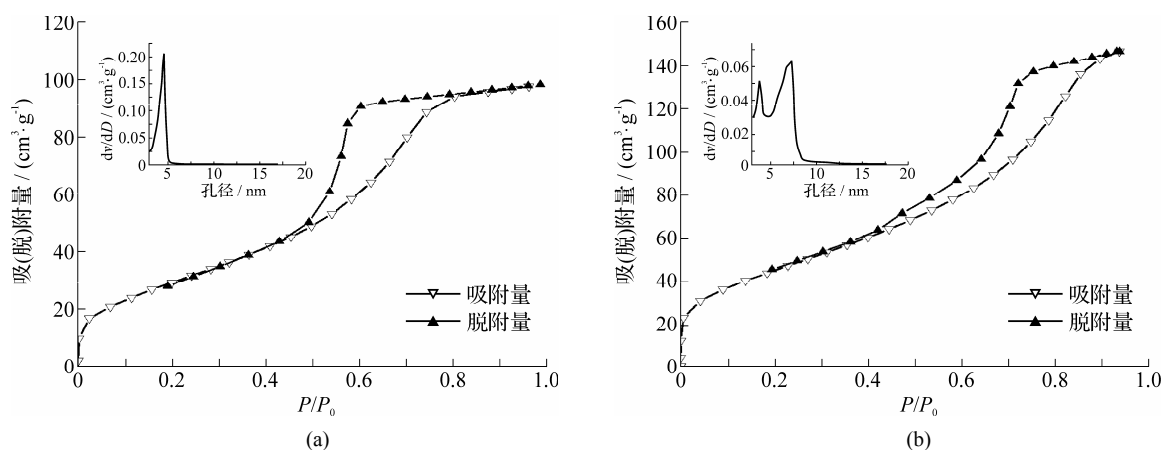


因此, 在 PEG 约束微球生长的同时, PEG 长链上释放出的细小 CO_2 气泡, 起到了增加 S- TiO_2 微球疏松度的作用。

为调控 TiO_2 微球的大小, 以下分析两种制备方法中的关键变量。对于水热法, PEG 的用量是关键; 对于热溶剂法, 三氯化钛的用量对微球大小的影响更为明显。由图 2(c)所示, 制备 H- TiO_2 微球时, 将 PEG 用量由 0.6 g 减少为 0.1 g, H- TiO_2 微球的直径相应由 0.8 μm 增加到 1.8 μm 。由图 2(f)所示, 制备 S- TiO_2 微球时, 将三氯化钛用量由 0.3 mL 增加为 0.6 mL, S- TiO_2 微球的直径相应由 1.3 μm 增加到 2.5 μm 。同时由图 2(c)和图 2(f)对比, 可观察到图 2(c)中粒径的分布范围变宽, 有粘连及不规则形貌出现, 图 2(f)中的粒径均匀度要明显优于图 2(c)。说明, 虽然热溶剂法比水解法稍微复杂, 但是热溶剂法不需要严格控制实验条件, 因而产物的均匀性和可重复性均要优于水解法。

2.3 氮气吸附-脱附分析

为研究 TiO_2 微球的孔结构和孔径分布, 对样品进行了氮气吸附-脱附分析, 得到了样品的比表面积和孔径。由图 3 所示, 样品 H- TiO_2 和 S- TiO_2 的氮气吸附-脱附等温曲线均为典型的 IV 型曲线。在低压阶段($P/P_0 < 0.4$)等温线表现为线性吸收; 在高压阶段($0.4 < P/P_0 < 0.8$)等温线表现为明显的回滞曲线, 显示出氮气在孔道中发生了毛细凝聚, 回滞曲线说明 2 种样品均存在大量的介孔结构^[15]。插图为利用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)方法, 由脱附曲线得到的孔径分布图。样品 H- TiO_2 和 S- TiO_2 的 BET 比表面积分别为 116.1 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 165.1 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 最可几孔径分别为 4.83 nm 和 7.39 nm。这说明两种方法制备的 TiO_2 微球均有较高的比表面积, 而且 S- TiO_2 的比表面积更高与上述中 TFE-SEM 的分析结果相符。

图 2 TiO_2 微球的 TFE-SEM 图图 3 TiO_2 微球的氮气吸附-脱附等温线及相应的 BJH 孔径分布曲线(插图(a) H- TiO_2 , (b) S- TiO_2)

3 结论

利用水热法和热溶剂法分别制备了 TiO_2 微球。H- TiO_2 和 S- TiO_2 均为锐钛矿相, BET 比表面积分别为 $116.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $165.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 最可几孔径分别为 4.83 nm 和 7.39 nm。在热溶剂法的制备过程中会产生细小 CO_2 气泡, 有利于提高 S- TiO_2 的比表面积。由于热溶剂法无需严格控制实验条件, 所得样品均匀性和可重复性均优于水解法。并且, 两种方法均可通过改变实验参数, 实现对微球粒径的调控。

参考文献:

- [1] O'Regan B, Grätzel M. A low cost high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO_2 films[J]. Nature, 1991, 353:737-740.
- [2] Liu F, Xu G, Wu J, et al. Synthesis and electrorheological properties of oxalate group-modified amorphous titanium oxide nanoparticles[J]. Colloid and Polymer Science, 2010, 288(18):1739-1744.
- [3] Li J G, Tang D, Li D, et al. Monodispersed spherical particles of Brookite-type TiO_2 : Synthesis, characterization, and photocatalytic property[J]. J Am Ceram Soc,

- 2004, 87(7):1358-1361.
- [4] 郭广生, 侯莉萍, 王志华, 等. TiO_2 微粒子的制备[J]. 北京化工大学学报, 2001, 28(3):76-77.
- [5] 沈毅, 张智丹, 沈上越, 等. 二氧化钛微米球形颗粒的制备与研究[J]. 硅酸盐通报, 2005(3):96-98.
- [6] 扈玫珑, 白晨光, 徐盛明. 粒径可控球形 TiO_2 的制备[J]. 物理化学学报, 2008, 24:2287-2292.
- [7] 扈玫珑, 徐盛明, 白晨光. 水解制备球形 TiO_2 及其水解过程动力学[J]. 物理化学学报, 2009(8):1511-1516.
- [8] 王鹏, 陈东, 刘建树, 等. 单分散 TiO_2 亚微米球的制备与表征[J]. 物理化学学报, 2006, 22:365-368.
- [9] 唐芳琼, 侯莉萍, 郭广生. 单分散纳米二氧化钛的研制[J]. 无机材料学报, 2001, 16(4):615-619.
- [10] 向礼琴, 尹剑波, 高文帅, 等. 准单分散球形二氧化钛颗粒的可控制备研究[J]. 无机材料学报, 2007, 22(2): 253-258.
- [11] Eiden-Assmann S, Widoniak J, Maret G. Synthesis and characterization of porous and nonporous monodisperse colloidal TiO_2 Particles [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16:6-11.
- [12] Kim C S, Moon B K, Park J H, et al. Solvothermal synthesis of nanocrystalline TiO_2 in toluene with surface-tant[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 257(3/4):309-315.
- [13] Wen B M, Liu C Y, Liu Y. Solvothermal synthesis of ultralong single-crystalline TiO_2 nanowires[J]. New Journal of Chemistry, 2005, 29(7):969-971.
- [14] Li X L, Peng Q, Yi J X, et al. Near monodisperse TiO_2 nanoparticles and nanorods[J]. Chemistry-A European Journal, 2006, 12(8):2383-2391.
- [15] Sing K S W, Verett D H E, Haul R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603-619.

Study: Two Methods of Preparing Monodisperse Titania Spheres

WANG Pei-qing, CHEN Yi-shen, QIAO Jian-qiang, ZHU Yue-jin*

(Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The monodisperse titania spheres are prepared by hydrolysis and solvothermal synthesis. The titania spheres are characterized by means of thermal-field emission scanning electron microscopy (TFE-SEM), X-ray diffraction (XRD) and nitrogen absorption-desorption technique. The results show that the spheres from both methods are pure anatase. BET surface area is about $116.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $165.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The titania spheres possess narrow size distribution and excellent dispersibility. In terms of uniformity and reproducibility of the titania spheres, the solvothermal synthesis is found to be a better method.

Key words: hydrolysis; solvothermal; monodisperse; titania sphere

(责任编辑 章践立)