

文章编号: 1000-324X(2005)06-1409-08

以 PSA-A 乳胶粒为模板批量制备 TiO_2 空心球

韩春蕊, 吕伟丽, 吴秀勇, 傅 洵, 胡正水

(青岛科技大学化学与分子工程学院, 青岛 266042)

摘 要: 以表面富羧马来酸基的聚(苯乙烯-丙烯酸酯)阴离子(PSA-A)乳胶粒为模板, 硫酸钛为原料, 水为分散介质, 制备了 PSA-A/ 钛水解产物核壳微球, 然后在空气中适当温度下煅烧得到粒径约为 450nm 的 TiO_2 空心球壳, 用 TG、SEM、TEM、IR 和 XRD 对样品进行了分析表征, 并研究了核壳结构形成的过程和各实验条件对陈化过程中体系 pH 值变化速率的影响. 得出影响核壳结构的关键因素为体系的 pH 值变化速率, 以此依据设计出钛盐浓度为 1mol/L, 乳胶粒浓度为 230g/L 的高浓度条件下批量制备 TiO_2 空心球壳的新实验方案, 最终产物保持良好的空心球结构.

关 键 词: TiO_2 ; 空心球; PSA-A; 批量; pH 值

中图分类号: TB 383 **文献标识码:** A

1 引言

TiO_2 是一种重要的无机功能材料, 具有特殊的光学及催化性能, 可作为光催化剂、传感器材料、杀菌材料、太阳能电池原料、防紫外线材料等, 具有广泛的应用前景. 由于 TiO_2 的形态对其用途有重要的影响, 因此, 人们制备了各种形态的 TiO_2 材料^[1~3], 其中 TiO_2 空心球壳, 由于具有较大比表面积、较小密度以及特殊的力学性能等优点而受到人们的广泛关注. 人们已经用乳胶粒模板法^[4,5]、液相沉积法^[6]、双模板法^[7]、L-b-L 组装法^[8]等制备了 TiO_2 空心球壳, 其中, 直接模板法比较简单方便. 目前, 乳胶粒模板法制备无机空心微球^[4,5,8,9]还主要以聚苯乙烯(PS)为模板, 在低浓度模板物和低浓度盐条件下^[4,5,9~11](钛盐浓度仅为 10^{-3}mol/L 左右)制备, 无机空心球产量低, 批量生产较困难. 本文以表面富含马来酸基的 PSA-A 乳胶粒为模板制备了 PSA-A/ 钛水解产物核壳结构, 通过研究核壳形成的过程以及影响该核壳结构的各实验条件, 得出体系的 pH 值变化速率是影响核壳结构制备的主要条件和得到最佳 pH 值变化速率, 设计出钛盐和乳胶粒均在高浓度条件下批量制备 TiO_2 空心球的实验方案; 而且文献中制备 TiO_2 空心球壳多以有机钛化合物为原料, 乙醇为分散介质^[4,5], 本文以廉价的硫酸钛为原料, 水为分散介质, 是一种成本较低、环保、批量生产 TiO_2 空心球的优良方法.

2 实验部分

2.1 原料

收稿日期: 2004-10-26, 收到修改稿日期: 2005-01-18

作者简介: 韩春蕊(1980-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 胡正水. E-mail: huzhengshui@qdcnc.com

苯乙烯、丙烯酸、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯,以上药品均为工业级;过硫酸铵,AR(中国爱建试剂厂);聚(C9-马来酸酐)[P(C9-MA)],自制(制备方法见文献[12]);氢氧化钠,AR;蒸馏水;尿素,AR(烟台三和化学试剂有限公司);硫酸钛,CP,(中国医药集团上海化学试剂公司);聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分子量5000~700000)上海.

2.2 仪器

JEM-2000EX 型透射电子显微镜(JEOL);JSM-5700F 型场发射扫描电子显微镜(JEOL);D/Max r-B 型转靶 X 射线衍射仪(Rigaku);Vector-22 型傅立叶变换红外光谱仪(Bruker);STA-449C 型差热-热重分析仪(Netzsch).

2.3 制备

2.3.1 PSA-A 乳胶粒的制备

制备方法见文献[13],乳化剂用聚(C₉-MA)替换聚(C₉-丙烯酸),制备出表面富含马来酸羧基的 PSA-A 乳胶粒.

2.3.2 核壳微球的制备

方案 1: 将硫酸钛超声分散于含尿素、PVP、PSA-A 乳胶粒的水溶液中,在一定温度下陈化一定时间后,离心分离去掉上层清液,所剩沉淀用蒸馏水洗涤三次并重复包覆三次,得到 PSA-A/ 钛水解产物核壳结构. 实验结果如表 1 中的样品 1~9.

方案 2: 将硫酸钛溶于水中,然后超声分散于含尿素、PVP、PSA-A 乳胶粒的水溶液中,并用氢氧化钠中和溶液 pH 值到 2.0~2.5,以下操作同方案 1. 实验结果如表 1 中的样品 10 和 11.

2.3.3 TiO₂ 空心球壳的制备

将所得核壳微球在 60°C 干燥后放入管式炉中,在高于或等于 500°C 的温度下煅烧 1h,即制得 TiO₂ 空心球壳,升温速率控制在 1°C/min.

3 结果

3.1 PSA-A/ 钛水解产物核壳微球

为防止胶体粒子在陈化过程中的团聚,需要在体系中加入一定量的保护剂,实验结果表明 PVP 的加入能有效地阻止乳胶粒以及核/壳复合微球的团聚,当 PVP 加入量为 10g/L 时,核/壳复合结构微球分散较好(图 1(b)),本实验中 PVP 的用量均采用 10g/L.

表 1 列出了制备核壳微球的实验条件与对核壳进行透射电镜观察的结果. 其中样品 9~11 的初始钛盐浓度明显增大,样品 9 按方案 1 制备,样品 10 和 11 按方案 2 制得. 图 1 中照片(a)、(b)、(c)和(d)分别为 PSA-A 乳胶粒、光滑的核壳微球(记为 S)、粗糙的核壳微球(记为 R)及包括核壳微球和游离钛盐水解产物粒子的混合体系(记为 M)的透射电镜照片. 由照片(a)可看出 PSA-A 乳胶粒为粒径均匀、表面光滑的乳胶粒,图 1(b)中核壳微球的表面有一层均匀的絮状物,表明在 PSA-A 乳胶粒表面均匀包覆了一层钛化合物,形成了 PSA-A/ 钛水解产物光滑核壳结构,该核壳微球的粒径大约为 450nm. 图 1(c)中核壳微球表面较粗糙,有蘑菇状絮状物,是由于钛水解产物在乳胶粒表面包覆不均匀所致. 图 1(d)中在粗糙核壳结构周围有一些游离的钛水解产物,形成了含核壳结构和游离钛水解产物的混合体系.

表 1 核壳微球制备结果(10g/L PVP)

Table 1 Results in preparation of core-shell spheres(10g/L PVP)

Sample	PSA-A/g·L ⁻¹	T/°C	Ti ⁴⁺ /mol·L ⁻¹	t/h	Urea/mol·L ⁻¹	System characterization	$W_{\text{Ti}^{4+}}/W_{\text{PSA-A}}$
1	5	90	5.0×10^{-3}	6	0.90	S	0.24
2	8	90	5.0×10^{-3}	6	0.90	S	0.14
3	5	90	1.5×10^{-3}	6	0.90	M	0.072
4	5	90	1.0×10^{-2}	6	0.90	R	0.48
5	5	90	5.0×10^{-3}	6	2.25	M	0.24
6	5	90	5.0×10^{-3}	6	0.45	N	0.24
7	5	80	1.5×10^{-2}	8	0.90	R	0.72
8	5	70	1.5×10^{-3}	10	0.90	N	0.72
9	50	80	0.50	8	4.5	N	2.4
10	50	90	0.50	4	4.5	S	2.4
11	230	90	1.0	6	9.0	S	1.0

S: Smooth coated spheres; R: Rough coated spheres; N: No coating on the PSA spheres; M: Mixed systems consisting of coated particles and separated inorganic particles

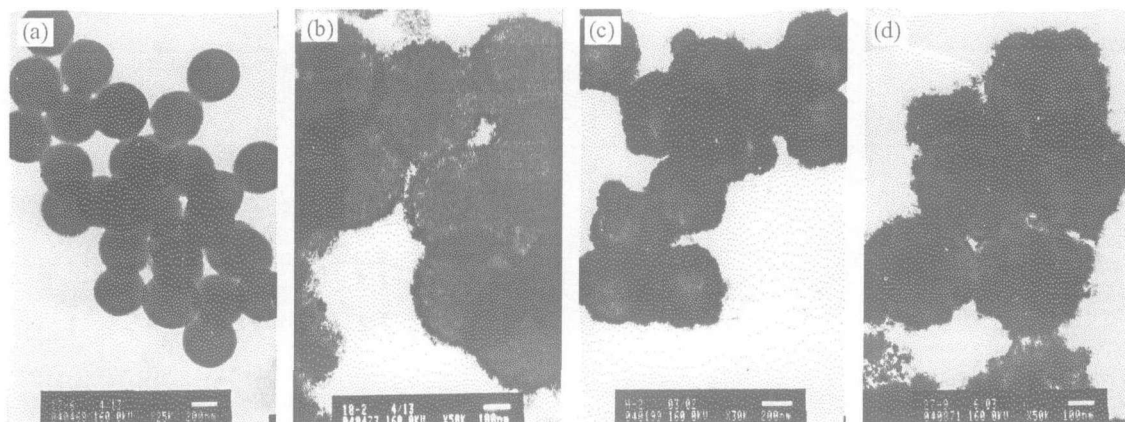


图 1 PSA-A 乳胶粒以及核壳微球的 TEM 照片

Fig. 1 TEM photographs of PSA-A latex spheres and coated spheres

(a) PSA-A latex spheres; (b) Smooth coated spheres of sample 1; (c) Rough coated spheres of sample 4; (d) Mixed systems consisting of coated spheres and separated inorganic particles of sample 5

3.2 TiO_2 空心球壳

煅烧核壳结构去除 PSA-A 乳胶粒核, 可得到 TiO_2 空心球壳. 为确定最佳煅烧温度, 对样品 1 的核壳结构做 TG 分析如图 2. 图 2 表明, 核壳结构在 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 和 $250 \sim 450^\circ\text{C}$ 有两个明显的失重. 前一失重是由核壳结构表面钛水解产物失水 (包括结晶水) 导致的, 第二失重是由 PSA-A 乳胶粒核的分解所致. 在 500°C 以后核壳结构基本不再失重, 表明 PSA-A 核基本分解完全. 因此制备空心球的煅烧温度应控制在 500°C 以上以去除 PSA-A 核.

图 3 中 (a) 和 (b) 分别是样品 1 在 550°C 煅烧制备的空心球壳的 SEM 照片和 TEM 照片, 图 3 中 (c) 为样品 11 在 500°C 煅烧时制备的空心球壳的 TEM 照片. 由 TEM 照片 (b) 和

(c) 可看出煅烧后的微粒中心显透明, 边缘颜色较深, 说明微球为空心结构. SEM 照片中有一些微球呈破壳状, 也说明微球为空心结构. 对比图 3 中 (b) 和 (c) 可看出样品在 550°C 煅烧时比在 500°C 煅烧时空心球破碎厉害, 这可能是由于煅烧温度较高导致的, 而且从表 1 中可看出, 样品 1 的 $W_{Ti^{4+}}/W_{TiO_2/PSA-A}$ 为 0.24, 样品 11 的 $W_{Ti^{4+}}/W_{PSA-A}$ 为 1.0, 同样条件下, 样品 11 的包覆层厚度要大些, 煅烧后的样品 1 比样品 5 破碎厉害与此也有关系. 样品 1 和 11 得到的微粒基本均为空心球, 游离的二氧化钛粒子较少, 因此, 高浓度下制备的空心球 (样品 11) 基本与低浓度下制备的 (样品 1) 具有相同的效果.

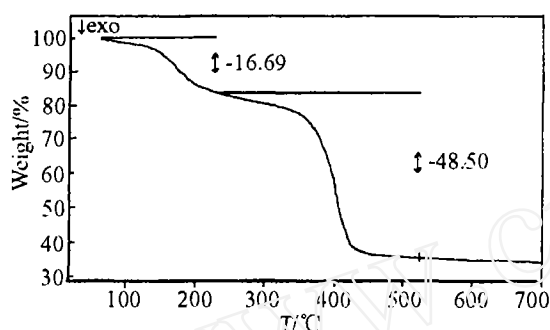


图 2 核壳微球的 TG 图

Fig. 2 TG curve of core-shell spheres

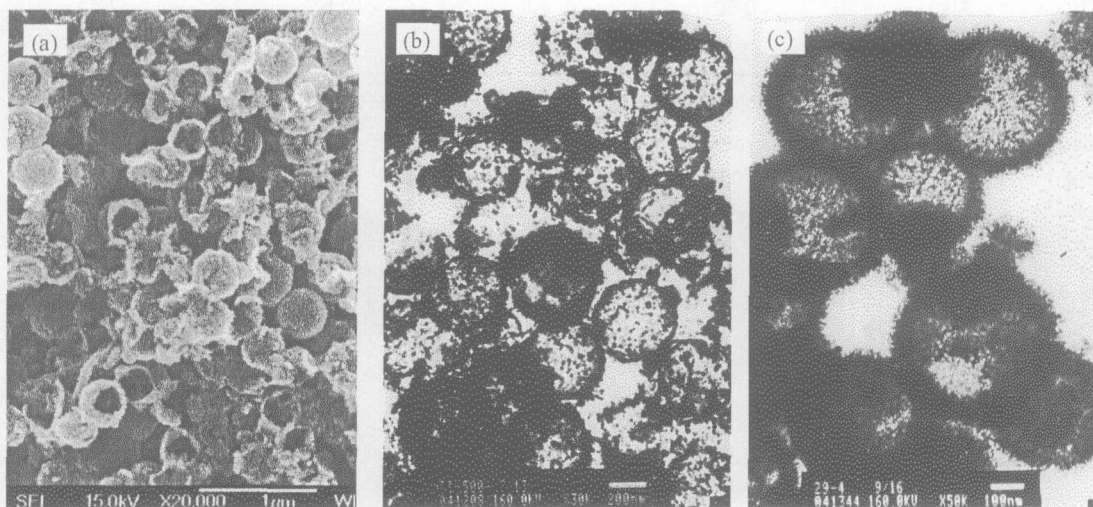


图 3 样品 1 在 550°C 煅烧后的 (a) 扫描电镜照片、(b) 透射电镜照片、(c) 样品 11 在 500°C 煅烧后的透射电镜照片

Fig. 3 (a) SEM photo and (b) TEM photo of sample 1 calcined at 550°C, (c) TEM photo of sample 11 calcined at 500°C

用红外光谱分析核壳结构煅烧前后的物质变化如图 4 所示. 曲线 (a) 中 701、1453 和 3027 cm^{-1} 为苯环的特征吸收峰, 1724 cm^{-1} 处为羰基的特征峰, 2932 cm^{-1} 处为酯中饱和 C-H 键的吸收峰, 3438 cm^{-1} 处为 -OH 伸缩峰. 图 4(b) 中这些特征峰除 3440 cm^{-1} 左右处水中 -OH 峰外都基本消失, 说明 PSA-A 乳胶粒已经完全分解, 煅烧后的微球中不含 PSA 核的成分, b 线中仅存 600 cm^{-1} 左右的吸收为无机物的特征峰.

用 XRD 研究煅烧后 TiO_2 空心球的晶相特征如图 5 所示. 当煅烧温度为 500 和 600°C 时, 空心球为锐钛矿 (A) 晶体结构, 采用 Scherrer 方程计算平均晶粒尺寸, 分别为 24 和 32nm; 当煅烧温度升到 700°C 时, 开始出 现金红石相 (R), 为锐钛矿和金红石相两种晶型, 晶粒尺寸分别为 34 和 37nm, 相对含量分别为: 7.53% 和 92.47%. 由 XRD 分析表明, 随着煅烧温度的升高, 壳层中的二氧化钛晶粒尺寸长大, 这也会导致空心球破碎 (与电镜照片相符).

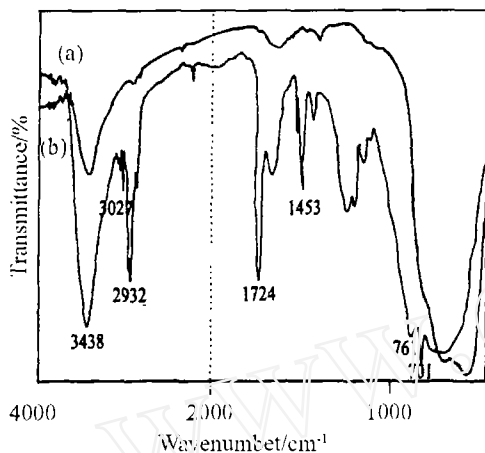


图 4 (a) 核壳结构和 (b) 样品 1 在 500°C 煅烧后空心球的红外光谱图

Fig. 4 IR spectra of (a) the core-shell spheres and (b) hollow spheres of sample 1 calcined at 500°C

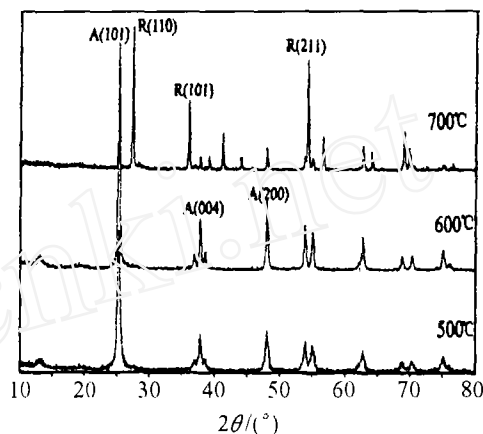


图 5 TiO_2 空心球的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD of TiO_2 hollow spheres

4 讨论

4.1 核壳结构形成过程和各实验条件的影响

PSA-A 乳胶粒表面负载的大量马来酸羧基基团具有比普通阴离子电荷更强的吸附络合能力, 而且 PVP 大分子侧链吡咯环上的氧原子与 PSA-A 乳胶粒表面羧基间以微弱氢键吸附, PVP 上的氧原子也具有一定的络合能力, 因此体系中钛水解产物较多地被吸附于乳胶粒表面或乳胶粒表面上的 PVP 上, 形成一层钛水解化合物, 因此体系中 PSA-A 表面的 Ti^{4+} 浓度比游离在介质 (水) 中的浓度要相对较大一些, 此时, Ti^{4+} 的水解为一个不完全均相体系的水解过程。

钛的水解产物受表面电荷吸附, 向乳胶粒表面迁移吸附, 并在乳胶粒表面形成一层包覆层, 即形成核壳结构。当钛盐形成水解产物的速率 (即钛的水解速率) 与迁移吸附速率相当时, 在乳胶粒表面将形成一层均匀的包覆层, 而当水解速率大于迁移吸附速率时, 介质中游离的水解产物过多, 开始聚集生长, 不利于被吸附, 而在介质中形成游离的颗粒, 即使被包覆在乳胶粒表面, 也将形成粗糙的包覆层, 因此, 实验中要控制钛水解速率与迁移速率相当才能制备出光滑的核壳结构, 钛的水解速率直接受体系 pH 值变化速率的影响, 控制 pH 值变化速率即可控制钛盐水解速率。

体系中乳胶粒和钛水解产物间的作用力主要为电荷间的作用力, 因此钛盐水解产物的迁移吸附速率主要受两者间电荷性质的影响, 经测定, PSA-A 乳胶粒和形成钛水解产物的等电点分别为 3.2 和 4.2, 当体系 pH 值 < 3.2 时, PSA-A 乳胶粒和钛水解产物的表面电荷均为正, 两者间为电荷的排斥力, 不利于钛水解产物的迁移吸附, 电荷迁移速率非常慢; 当体系 pH 值处于 3.2 和 4.2 之间时, 乳胶粒表面为负电荷, 而钛水解产物表面为正电荷, 两颗粒间为电荷引力作用, 钛水解产物的迁移吸附速率较快。

由以上分析, 当体系 $\text{pH} < 3.2$ 时, 钛盐水解产物吸附到乳胶粒表面的速率非常小, 可控制体系水解速率较慢 (即体系 pH 值变化速率较慢), 但当该阶段陈化时间较长时, 钛盐水解

产物会团聚并长大,因此该阶段的陈化时间不宜过长,即 pH 值变化速率不可太慢;当体系 pH 值在 3.2~4.2 时,形成的钛盐水解产物很快被吸附到乳胶粒表面,此时, pH 变化速率可快些,但不可太快,要有一定陈化时间以使在乳胶粒表面形成一层包覆层;当体系 pH>4.2 时,形成的壳层表面的钛盐水解产物会继续吸附水解产物而使壳层长厚,该阶段要有一定的陈化时间.因此,控制好整个体系的 pH 值变化速率即可制备出光滑的核壳结构,体系的 pH 值变化速率是制备核壳结构的主要因素.

体系 pH 变化速率主要受陈化温度、尿素浓度、钛盐浓度的影响(由表 1 可看出,这三个实验条件对实验结果影响较大,与分析相符),因此需要研究三实验条件对体系 pH 值的影响,以得到最佳包覆 pH 值速率变化条件.

4.1.1 陈化温度对体系 pH 变化的影响

控制体系 PVP 浓度为 10g/L,尿素浓度为 0.90mol/L,乳胶粒浓度为 5.0g/L,钛盐浓度为 5×10^{-3} mol/L.改变陈化温度时 pH 值随陈化时间的变化关系如图 6.由该图可看出,当温度为 70 和 80°C 时,体系的 pH 值都变化非常缓慢,在陈化 6h 后, pH 值才开始有所上升,导致粗糙核壳结构(样品 7)或无包覆的结构(样品 8)产生.当陈化温度为 90°C 时,体系 pH 值变化较适中,在陈化 3h 时, pH 开始急剧上升,在陈化 5~6h 时, pH 值已经上升至 7 左右,该陈化过程可制备出光滑的核壳结构(样品 1).

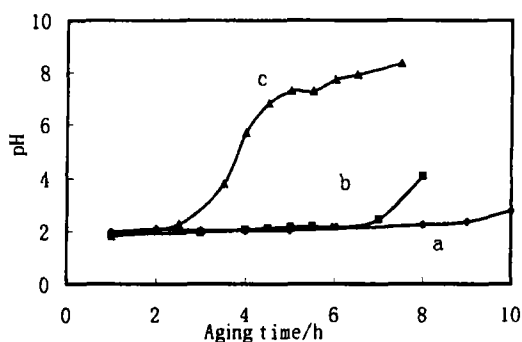


图 6 不同温度时 pH 值随陈化过程的变化
Fig. 6 pH value changes of dispersions at different temperatures with aging time

a. 90°C; b. 80°C; c. 70°C

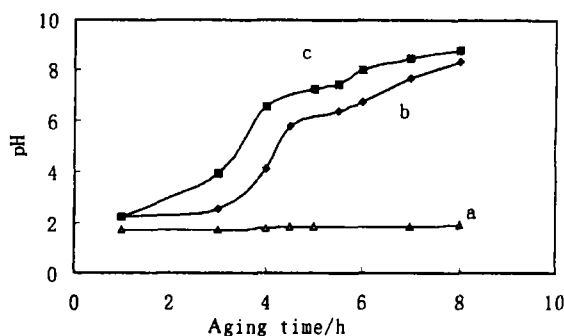


图 7 不同尿素浓度时 pH 值随陈化时间的变化
Fig. 7 pH value changes of dispersions at different concentrations of urea with aging time

a. 0.45mol·L⁻¹; b. 0.90mol·L⁻¹; c. 1.80mol·L⁻¹

4.1.2 尿素浓度对体系 pH 值变化的影响

控制体系中 PVP 浓度为 10g/L,钛盐浓度为 5×10^{-3} mol/L,乳胶粒浓度为 5.0g/L,陈化温度 90°C.改变尿素浓度时溶液 pH 随陈化时间的变化如图 7.由该图可看出,当体系尿素浓度较小时(0.45mol/L)时,在陈化 8h 后,体系 pH 值仍基本无变化,将产生无包覆结果(样品 6).当尿素浓度为 0.90 和 1.80mol/L 时,体系 pH 值变化较温和,可制备光滑的核壳结构(样品 1).

4.1.3 钛盐浓度对体系 pH 值变化的影响

控制体系 PVP 浓度为 10g/L,尿素浓度为 0.90mol/L,乳胶粒浓度为 5.0g/L,陈化温度 90°C.钛盐浓度变化时溶液中 pH 值随陈化时间的变化如图 8 所示.当钛盐浓度太低(2×10^{-3} mol/L)(线 b、c)时,体系 pH 值上升过快,在陈化 1h 后体系 pH 值即快速上升,在陈化 2h 后体系 pH 值即可达到 4.5 左右,导致形成混合体系(样品 3).

以上讨论, 制备光滑核壳结果的最佳 pH 值变化速率为: 体系的 pH 值在 2.5h 后开始上升至 3 左右 (图 6 中线 c、图 7 中线 b、c, 图 8 中线 c、d), 并于 4~6h 左右上升到 7 左右. 即当体系 $\text{pH} < 3.2$ 时, 陈化时间不可太长 (图 6 中线 a、b 和图 7 中线 a), pH 值在 3.2~4.2 之间时要有一定的陈化时间, 不可变化太快 (图 8 中线 a、b), $\text{pH} > 4.2$ 时也要保持一定时间. 通过调节实验条件控制体系 pH 值变化速率在最佳条件应可获得光滑的核壳结构.

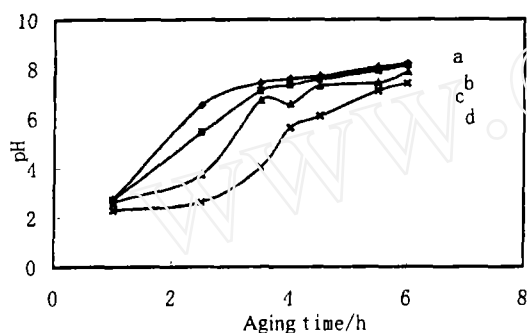


图 8 不同钛盐浓度时 pH 值随陈化过程的变化
Fig. 8 pH value changes of dispersions at different concentrations of titanium salt with aging time
a. $1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b. $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; c. $2.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; d. $5.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

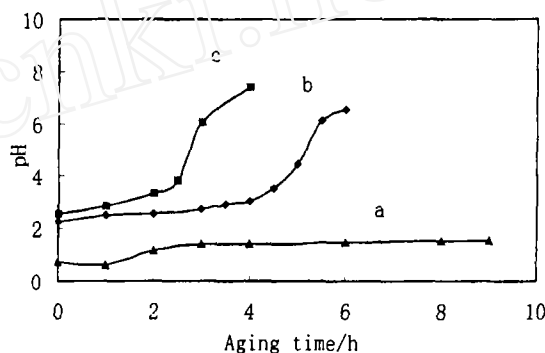


图 9 a 为样品 9, b 为样品 10, c 为样品 11 体系 pH 值随陈化时间的变化时间
Fig. 9 pH changes of sample 9, sample 10 and sample 11 with aging time

4.2 方案 2 的可行性

方案 1 中, 钛盐浓度约为 $5\times 10^{-3}\text{mol/L}$, PSA-A 乳胶粒也约为 5g/L , 使得 TiO_2 空心球壳的产量低, 要想实现批量化生产 TiO_2 空心球壳, 必须把体系中 PSA-A 乳胶粒浓度以及钛盐浓度增大. 样品 9~11 便是 PSA-A 乳胶粒和钛盐浓度均在高浓度状态下制备 TiO_2 空心球壳的配方.

图 9 中 a、b 和 c 曲线分别为样品 9、10 和 11 条件下的陈化过程 pH 值变化曲线. 由曲线 a 可看出当钛盐浓度为 0.5mol/L 时, 陈化前体系 pH 值仅为 0.6 左右, 这是由钛盐浓度较大所至 (PSA-A 乳胶粒基本影响体系 pH 值), 此时, 用尿素水解控制体系 pH 值变化较难. 因此我们陈化前将体系 pH 值用氢氧化钠溶液调节到 2.0~2.5 左右 (见图 9 中 b 和 c 线), 但不可将体系 pH 值调节太高, 否则会导致钛盐水解成沉淀. 然后再用尿素调节体系 pH 值的变化速率在最佳的范围内. 方案 2 就是用该方法设计的.

在样品 10 和 11 条件下, 体系 pH 值在陈化过程中的变化速率基本在最佳制备光滑核壳微球 pH 变化速率的范围内 (图 9 中曲线 b 和 c), 可制备出光滑的核壳微球. 而在样品 9 的条件下却得不到核壳结构 (如表 1), 主要是因为陈化过程 pH 值变化太慢, pH 值 < 3.2 时陈化时间过长造成的 (图 9 中 a 线).

方案 2 中的样品 10 和 11 中 TiO_2 空心球壳的制备 (图 3 中照片 c), 证明了乳胶粒及钛盐在高浓度条件下 (方案 2) 批量制备 TiO_2 空心球壳的可行性.

5 结论

1. 采用廉价的硫酸钛为原料, 水为分散介质, 以表面富含马来酸羧基的 PSA-A 乳胶

粒为模板制备了 PSA-A/ 钛水解产物核壳微球, 在适当温度下煅烧该微球制备出 TiO_2 空心球.

2. 详细研究了核壳结构形成过程以及各实验条件的影响, 研究表明, 影响制备核壳结构的关键因素为体系的 pH 值变化速率, 制备核壳结构的最佳 pH 值变化速率为: 体系的 pH 值在 2.5h 后开始上升至 3 左右, 并于 4~6h 左右上升到 7 左右.

3. 将陈化前体系 pH 值用氢氧化钠溶液先调节到 2.0~2.5 左右, 然后再用尿素调节体系 pH 值变化在制备核壳结构的最佳范围内, 在乳胶粒浓度为 230g/L, 钛盐浓度为 1mol/L 的高浓度下批量制备出 TiO_2 空心球壳.

参考文献

- [1] Cochran J K. *Current Opin Solid State & Mater. Sci.*, 1998, 3: 474-479.
- [2] 李 谦, 祝迎春, 毛立群, 张治军, 华 贲 (Li Qian, et al). 无机材料学报 (Journal of inorganic materials), 2003, 18(4): 951-954.
- [3] 李 敏, 王振岭, 石恒真, 曾 毅 (Li Min, et al). 无机材料学报 (Journal of inorganic materials), 2003, 18(6): 1261-1266.
- [4] Eiden S, Maret G. *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, 2250: 281-284.
- [5] Shiho H, Kawahashi N. *J. Colloid Polym. Sci.*, 2000, 278 (3): 270-274.
- [6] Strohm H, Löbmann P. *J. Materials Chemistry*, 2004, 14: 138-140.
- [7] Renganrajan R, Jiang P, Colvin V, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77: 3517-3519.
- [8] Caruso R A, Susha A, Caruso F. *J. Chem. Mater.*, 2001, 13 (2): 400-409.
- [9] Song Caixia, Gu Guohua, Lin Yusheng, et al. *Materials Research Bulletin*, 2003, 38: 917-924.
- [10] Song Caixia Wang, Debao, Hu Zhengshui, et al. *J. colloid and Interface Science*, 2004, 272: 340-344.
- [11] Kawahashi N, Matijevic E. *J. Colloid Interface Sci.*, 1990, 138 (2): 534-542.
- [12] 古国华, 胡正水, 等. 精细化工, 2003; 20(9): 545-553.
- [13] 古国华, 胡正水, 等. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 40-43.

Batch Preparation of TiO_2 Hollow Spheres by Templating Against PSA-A Latex

HAN Chun-Rui, LÜ Wei-Li, WU Xiu-Yong, FU Xun, HU Zheng-Shui

(Academy of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: With $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ as raw material, and water as dispersion medium, the PSA-A latex/titanium hydrolysis compounds core-shell microspheres were prepared by templating against PSA-A latex with carboxyl. The TiO_2 hollow spheres of 450nm were obtained by calcining the as-prepared core-shell microspheres. TG-DSC, SEM, TEM, IR and XRD measurements were used to characterize the samples. The investigations of the core-shell formatting process and the effect of experimental conditions on pH value changes indicated that the varying rate of pH value was the determining factor for a successful coating. The optimum varying rate of pH value for core-shell microspheres formation was obtained and TiO_2 hollow spheres were prepared in batches under the conditions of 230g/L PSA-A latex and 1mol/L $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$.

Key words TiO_2 ; hollow spheres; PSA-A; patch; pH value