

文章编号: 1000-324X(2007)02-0253-06

准单分散球形二氧化钛颗粒的可控制备研究

向礼琴, 尹剑波, 高文帅, 赵晓鹏

(西北工业大学 理学院电流变技术研究所, 西安 710072)

摘要: 采用表面活性剂辅助的溶胶-凝胶法制备了粒径在 200~900nm 之间可调控的球形 TiO_2 颗粒. 基于 SEM、TEM、XRD、氮气吸附-脱附等分析手段, 系统研究了不同种类和链长的非离子表面活性剂 ODA、Span-80、F-127、PEG 系列对颗粒粒径和分散性的影响, 结果表明 TiO_2 颗粒的形貌、粒径及尺寸分布与所加入表面活性剂分子的空间位阻有关. 对于同一种类型的表面活性剂, 所加入分子的空间位阻越大得到颗粒的形貌越规则、颗粒的粒径越小、单分散性越好. BET 分析表明, 加入 F-127 及 PEG-20000 所得到的 TiO_2 颗粒经 500°C 处理后具有介孔结构, 平均孔径分别为 3.4 和 2.6nm.

关键词: 二氧化钛; 准单分散; 球形颗粒; 可控制备

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Controllable Preparation of Quasi-monodispersed Spherical Titania Particles

XIANG Li-Qin, YIN Jian-Bo, GAO Wen-Shuai, ZHAO Xiao-Peng

(Institute of Electrorheological Technology, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Quasi-monodispersed spherical titania particles with variable sizes were prepared by the sol-gel synthesis with the addition of surfactant. The particles were characterized by the scanning electron microscope, transmission electron microscope, X-ray diffraction and nitrogen absorption. The influence of surfactant of ODA, Span-80, F-127 and PEG with various molecular weight on the morphology, the size, and the size distribution of particles was investigated respectively. The research results show that the steric hindrance of surfactant is very important to morphology, size and size distribution of titania particles. Perfect spherical particles can be obtained when the steric hindrance of surfactant is big enough. Nitrogen absorption measurements reveal that titania particles synthesized by addition of F-127 or PEG-20000 possess meso-pore structure, and the pore diameter is about 3.4nm and 2.6nm, respectively.

Key words titania; quasi-monodispersed; spherical particles; controllable preparation

1 引言

二氧化钛以其独特的优异性能被广泛地应用于颜料、涂料、化妆品、陶瓷等传统工业领域; 由于具有优异的光催化性能^[1,2], TiO_2 在光电转换、光催化等新兴产业中也获得了大量的应用. 近年来, 单分散球形 TiO_2 颗粒吸引了广大研究者的关注.

这是因为直径为几个纳米到几个微米、具有窄粒径分布的球形 TiO_2 颗粒, 在高性能陶瓷、催化剂、光子晶体、电子墨水芯材等高科技领域具有广泛的应用前景^[3]. 目前, 制备单分散球形 TiO_2 颗粒的方法主要有溶胶-凝胶法^[4,5]、沉淀法^[6,7]以及乳液法^[8-11]. 溶胶-凝胶法主要依靠控制金属醇盐的水解以获得球形颗粒, 而钛醇盐的水解速率非常

收稿日期: 2006-04-03, 收到修改稿日期: 2006-07-17

基金项目: 国家自然科学基金 (50272054)

作者简介: 向礼琴 (1976-), 女, 硕士, 工程师. E-mail: ermrlab@nwpu.edu.cn. 通讯联系人: 赵晓鹏. E-mail: xpzhaoh@nwpu.edu.cn

快, 因此要很好地控制颗粒的形貌与尺寸是非常困难的. 在用沉淀法制备单分散球形颗粒的过程中有两个非常关键的步骤, 即成核与核的生长, 成核过程与核的生长过程必须严格分开, 在核的生长过程中不能有新核产生. 因此采用沉淀法制备单分散球形 TiO_2 颗粒必须精确地控制各阶段的反应条件, 如温度、pH 值、反应物的加入方式、反应物浓度等. 由于制备工艺复杂、影响因素多, 用沉淀法制备不同粒径的单分散 TiO_2 颗粒也非常困难^[3,7]. 乳液法的关键是制备微观尺寸均匀、可控、稳定的乳液或微乳液, 这种方法可以制备出单分散的纳米 TiO_2 微粉, 但降低成本和减轻团聚还是乳液法需要解决的两大难题.

本工作采用表面活性剂辅助的溶胶-凝胶法, 制备了不同粒径的准单分散球形 TiO_2 颗粒, 并研究了不同表面活性剂及表面活性剂分子链的长短对 TiO_2 颗粒的形貌、粒径及单分散性的影响.

2 实验

2.1 主要实验原料

钛酸丁酯 (TBT, $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$), 化学纯, 成都科龙化工试剂厂; Pluronic F-127($(\text{PEO})_{106}(\text{PPO})_{70}-(\text{PEO})_{106}$), Sigma-Aldrich 公司; 十八胺 (ODA, $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$), 化学纯, 常州市新华活性材料研究所; 聚乙二醇 (PEG, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$), 成都科龙化工试剂厂; Span-80($\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$), 化学纯, 天津市天新精细化工开发中心; 无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 分析纯, 西安三浦精细化工厂.

2.2 制备方法

将一定量的表面活性剂加入装有 100mL 无水乙醇的三口烧瓶中使其溶解, 再往烧瓶内加入少量的去离子水并搅拌均匀, 然后给体系通入氮气, 接着在搅拌的条件下加入 2.0mL 的钛酸正丁酯 (TBT), 待体系变浑浊后停止搅拌, 将体系在室温通氮的条件下静置 8h. 反应产物经离心分离、乙醇洗涤、真空干燥后转入马弗炉中经 200°C 0.5h、 300°C 0.5h、 400°C 1h、 500°C 2h 的煅烧处理即可得到 TiO_2 颗粒.

2.3 材料表征

用 JSM-5800 型扫描电子显微镜 (日本) 和 JEM-200CX 透射电子显微镜 (日本) 观测颗粒的微观形貌; 根据 SEM 的结果用 Data Translation 图像软件 (Global Lab Image V. 3.1) 分析颗粒的粒径, 并作出

粒径分布图; 用日本理学 D/MAX-III C 型 X 射线衍射仪对颗粒进行晶相分析; 用 NOVA-2000e 型比表面积和孔径分析仪对颗粒的比表面积与孔径分布进行测试.

3 结果分析与讨论

3.1 SEM 与 TEM 分析

图 1、2 分别给出了相同条件下加入不同表面活性剂分子所得到的 TiO_2 颗粒的 SEM 图及颗粒的粒径分布图. 从图中可以看出, 加入十八胺 (ODA)、Span-80、F-127 均可获得球形 TiO_2 颗粒, 但颗粒的微观形貌、粒径尺寸与粒径分布存在很大的差别. 由图 1(a) 可见加入 ODA 所得到的 TiO_2 颗粒的形貌不规则, 甚至有少部分颗粒不是球形, 从图 2(a) 可知颗粒的平均粒径约为 600nm, 粒径分布较宽. 图 1(b) 显示加入 Span-80 可得到形状较规则的球形 TiO_2 颗粒, 颗粒的表面较光滑, 由粒径分布图 (图 2(b)) 可知颗粒的平均粒径约 800nm, 颗粒的尺寸分布较窄; 图 1(c)、1(d) 和图 2(c) 分别为加入 F-127 得到的 TiO_2 颗粒的 SEM 图、TEM 图和粒径分布图, 从图中可看出颗粒为规则的球形, 平均粒径约为 270nm, 粒径分布很窄. 在溶胶-凝胶反应中, TiO_2 颗粒的形成可包含水解形核和聚合生长两个阶段, 表面活性剂分子的亲水基团易与初生的 TiO_2 纳米粒子作用, 疏水基团则朝向溶剂产生空间位阻, 使颗粒聚合生长受到约束. 这里 TiO_2 颗粒的大小及形貌出现如此大的差异可能主要是由于表面活性剂分子的空间位阻不同所引起的. ODA 是直链分子且分子链较短, 其空间位阻小, 在核的增长过程中出现了颗粒的聚集与合并, 从而使得颗粒的形貌不规则且粒径大而分布较宽; Span-80 的分子中含有多个亲水基团, 它可以很好的吸附于 TiO_2 表面起到阻碍颗粒聚集的作用, 从而可以获得形貌较规则的颗粒, 但由于 Span-80 的分子链较短, 所形成的空间位阻仍小, 在反应过程中核的增长速率仍过快, 从而使所获得的颗粒的粒径较大; F-127 是三嵌段共聚物, 其分子量超过一万, 分子中不仅含有大量的亲水的 PEO, 还含有链段很长的疏水的 PPO. 它在体系中将 TiO_2 包裹得较为严实, 这样既限制了核的增长速率又使不同的颗粒无法进一步聚集与合并, 从而使得所获得的 TiO_2 颗粒的粒径小且单分散性好.

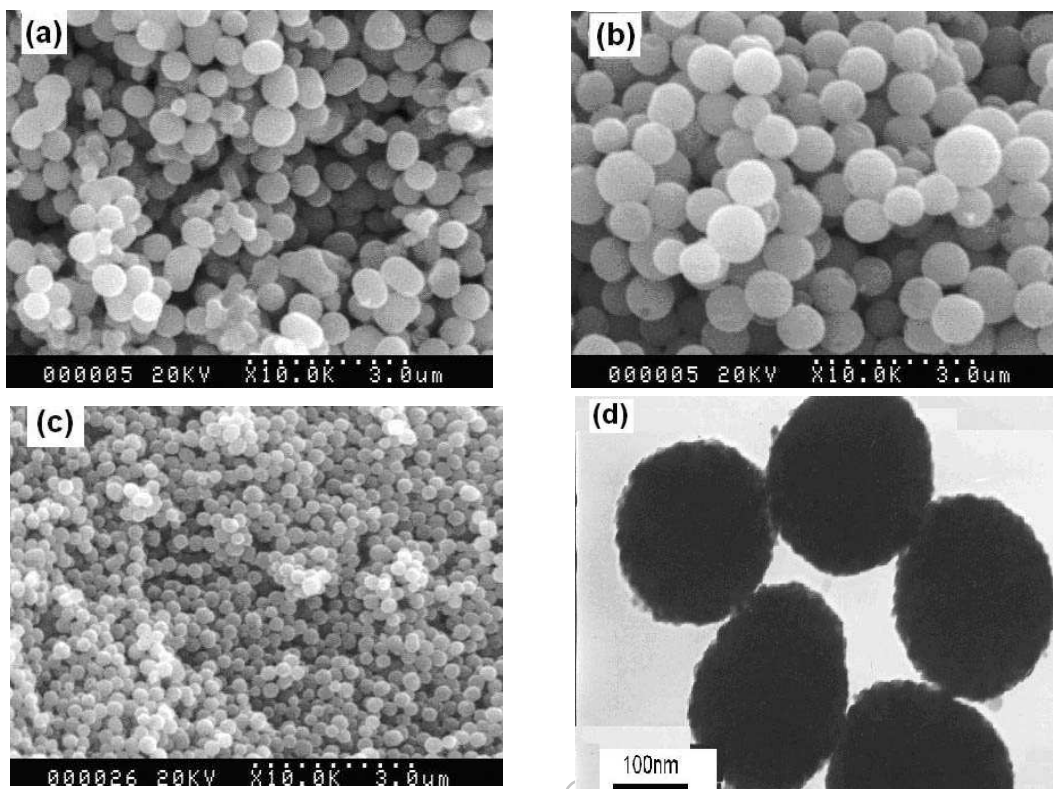


图 1 加入不同表面活性剂得到的 TiO_2 颗粒的 SEM 图及 TEM 图

Fig. 1 SEM and TEM images of titania particles synthesized by addition of different surfactant

(a) ODA; (b) Span-80; (c) F-127; (d) F-127(TEM)

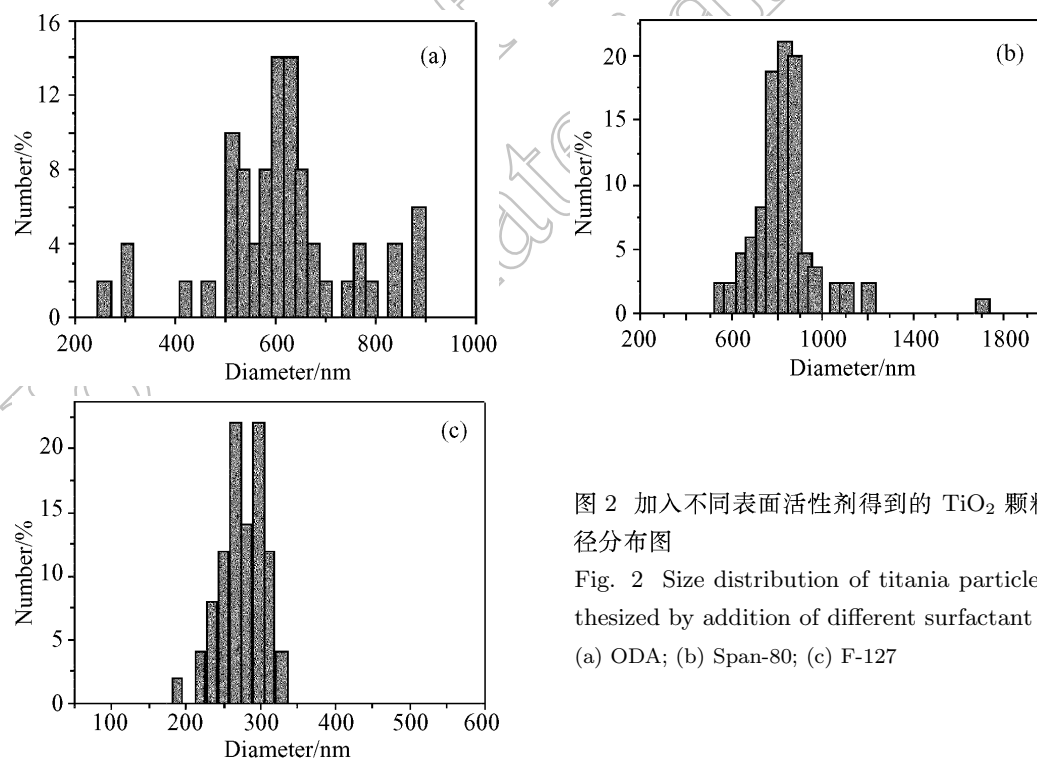


图 2 加入不同表面活性剂得到的 TiO_2 颗粒的粒径分布图

Fig. 2 Size distribution of titania particles synthesized by addition of different surfactant

(a) ODA; (b) Span-80; (c) F-127

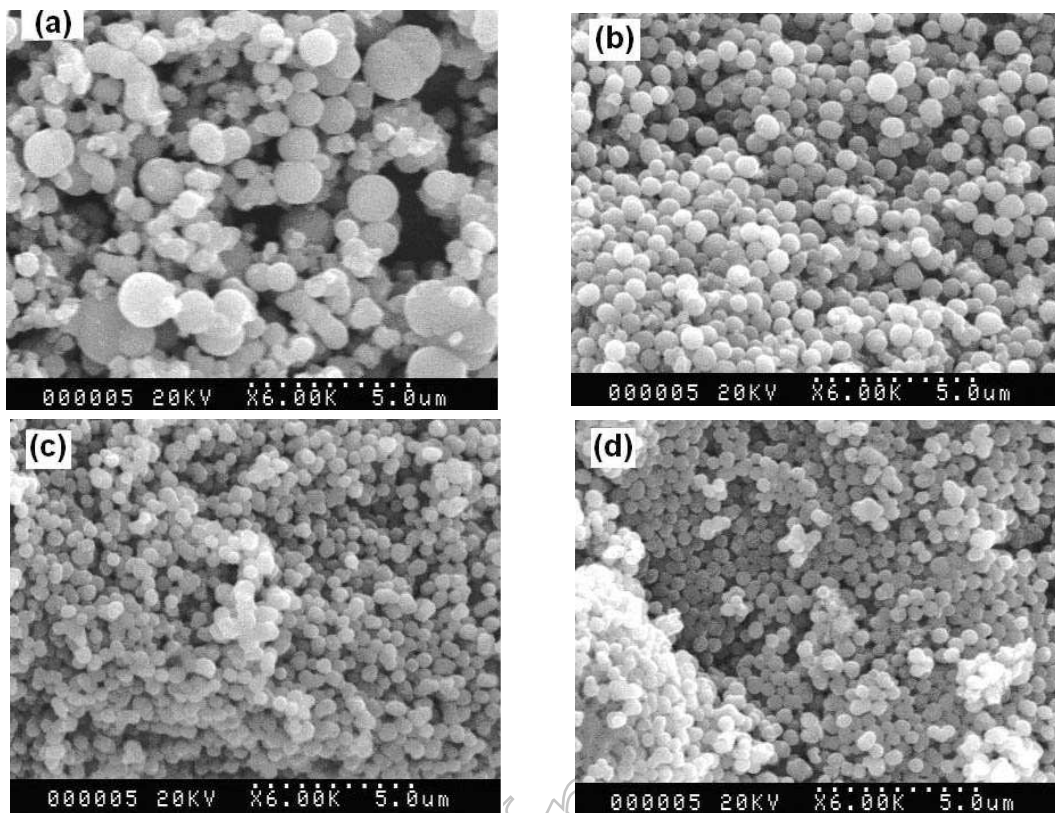


图 3 加入不同分子量的 PEG 得到的 TiO_2 颗粒的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of titania particles synthesized by addition of PEG with various molecular weight

(a) PEG-400; (b) PEG-4000; (c) PEG-10000; (d) PEG-20000

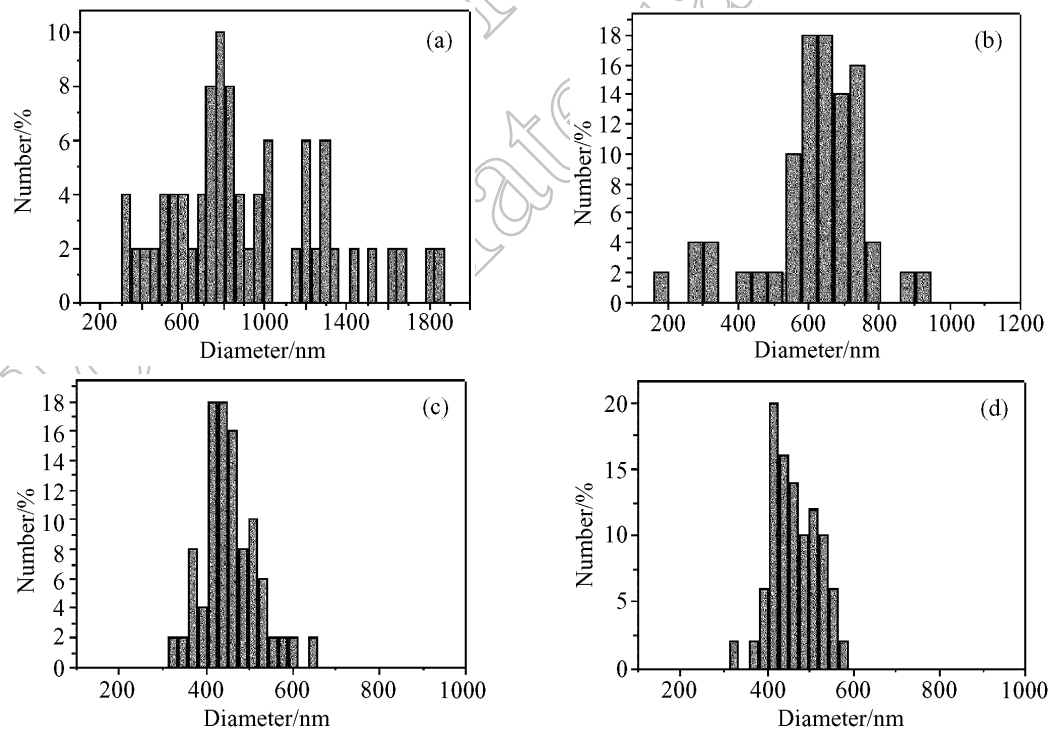


图 4 加入不同分子量的 PEG 得到的 TiO_2 颗粒的粒径分布图

Fig. 4 Size distribution of titania particles synthesized by addition of PEG with various molecular weight

(a) PEG-400; (b) PEG-4000; (c) PEG-10000; (d) PEG-20000

为了进一步证实分子空间位阻对颗粒的粒径及形貌的影响, 我们改用直链但分子量不同的聚乙二醇 (PEG400、4000、10000 和 20000) 作为控制剂, 所制得的 TiO_2 颗粒的 SEM 图及粒径分布图如图 3、4 所示. 由图 3(a) 可见, 加入分子量为 400 的 PEG 所得到的颗粒的形貌极不规则, 其中出现许多不呈球形的颗粒, 颗粒的大小不均; 图 3(b) 显示加入分子量为 4000 的 PEG 所得到的颗粒的粒径开始减小且均匀性和形貌有所改善, 但其中还存在少量不呈球形的颗粒; 从图 3(c)、3(d) 可看出, 加入分子量为 10000 和 20000 的 PEG 所得颗粒为规则的球形, 颗粒的单分散性更好. 从颗粒的粒径分布图 (图 4) 可知, 加入 PEG-400 得到的颗粒的平均粒径约为 850nm, 尺寸分布很宽; 加入 PEG-4000 得到的颗粒的平均粒径约为 650nm, 尺寸分布较窄; 加入 PEG-10000 和 PEG-20000 得到的颗粒的平均粒径约为 450nm, 尺寸分布很窄. 由此可见, 控制剂分子的空间位阻效应确实会影响颗粒的形貌、粒径大小及尺寸分布. 在一定的范围内, 分子的空间位阻越大所制得颗粒的形貌越规则、粒径越小、颗粒的尺寸分布越窄. 值得注意的是, 加入分子量为 10000 的 PEG 与分子量为 20000 的 PEG 所得 TiO_2 颗粒的形貌、粒径及单分散性均无明显差别, 这也说明当分子的空间位阻大到一定的程度时再增加空间位阻也不会对颗粒的形貌、粒径及单分散性产生影响.

3.2 XRD 分析

图 5 给出了一组在相同条件下经 500°C 煅烧的 TiO_2 颗粒的 XRD 图谱. 由图可见, 表面活性剂的加入对二氧化钛的结晶状态产生了影响, 加入 ODA、F-127 制得的 TiO_2 颗粒经 500°C 热处理后形成了锐钛矿和少量金红石组成的晶体, 但加入 Span-80、PEG-20000 制得的 TiO_2 颗粒中仅生成了锐钛矿晶体, 而且衍射峰的峰强随表面活性剂

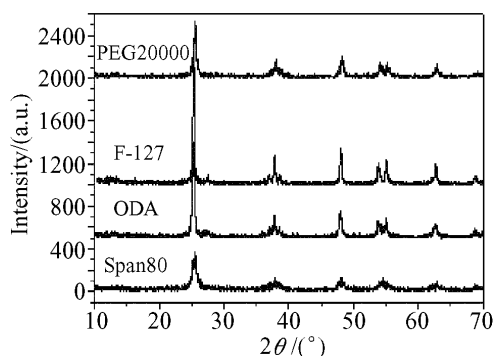


图 5 TiO_2 颗粒的 XRD 分析图谱

Fig. 5 XRD patterns of titania particles

不同也有很大差别, 加入 Span-80 制得的 TiO_2 颗粒的 XRD 衍射峰最弱, 加入 F-127 制得的 TiO_2 颗粒的 XRD 衍射峰最强. 同时, 表面活性剂的加入还影响了晶粒大小. 依据 Scherrer 公式, 用衍射峰 (用锐钛矿的 (101) 晶面) 的半高宽进行计算可得, 加入 PEG-20000、F-127、ODA 和 Span-80 制得的 TiO_2 颗粒的晶粒尺寸分别为 27.4、40.3、30.7 和 14.3nm. 可见, 表面活性剂分子不仅影响颗粒的形貌与粒径, 对颗粒的结晶状态及晶粒大小也有一定的影响, 其具体机理我们仍在做进一步的研究.

3.3 氮气吸附 - 脱附分析

为了了解颗粒内部结构, 我们对所制得的 TiO_2 颗粒作了氮气吸附 - 脱附分析. 图 6 所示为经 500°C 热处理的 TiO_2 粉末在 77K 下的 N_2 吸附 - 脱附等温曲线及孔径分布图. 从图 6(a) 的插图中可以看到, 加入 F-127 制得的 TiO_2 粉末的 N_2 吸附等温曲线为典型的 IV 型吸附等温线, 表明该 TiO_2 颗粒内部存在介孔. 当 N_2 分压 $P/P_0 < 0.4$ 时, 吸附量随 P/P_0 的升高而缓慢增加, 此时 N_2 分子以单层或多层吸附在孔的内表面; 当 $P/P_0 = 0.4 \sim 0.8$ 时有一明显的滞后环, 这是由于 N_2 在孔道中的毛细凝结作用所致, 说明吸附和脱附不可逆过程十分显著. 它的 BET 比表面积为 $68.93\text{m}^2/\text{g}$, BJH 平均孔径为 3.4nm. 该结果表明在颗粒的形成过程中, 表面活性剂分子 F-127 不仅吸附于颗粒的表面还进入了颗粒的内部, 从而使颗粒经热处理后形成了孔状结构. 由图 6(a) 还可以看出, 加入十八胺 (ODA)、Span-80 所制得的 TiO_2 颗粒并没有产生孔结构, 根据 BET 计算出颗粒的比表面积都非常小, 分别为 4.12、 $2.00\text{m}^2/\text{g}$. 这可能与表面活性剂本身的分子结构有关, ODA、Span-80 的分子量小, 在颗粒中所占据的空间小, 颗粒经 500°C 高温处理后其结构已塌缩, 因此不具有孔状结构. 这种推测亦可从图 6(b) 得到证实. 在 PEG 系列中只有加入 PEG-20000 制得的 TiO_2 颗粒具有孔状结构, 孔径分布较窄, 平均孔径为 2.6nm. 根据 BET 分析, 加入 PEG-400、PEG-4000、PEG-10000 及 PEG-20000 制得的 TiO_2 颗粒的比表面积分别为 2.41、3.74、7.24 和 $22.51\text{m}^2/\text{g}$. 由此可见, 能否产生介孔结构及孔隙率的大小也与表面活性剂分子的链段长短或空间位阻有关, 分子量大的表面活性剂在颗粒中占的空间大, 热处理后容易获得介孔结构. 引起注意的是, PEG-20000 的分子量比 F-127 的还大, 但相同条件下加入 PEG-20000 制得的 TiO_2 颗粒的平均孔径及比表面积均比加入 F-127 制得的颗粒小

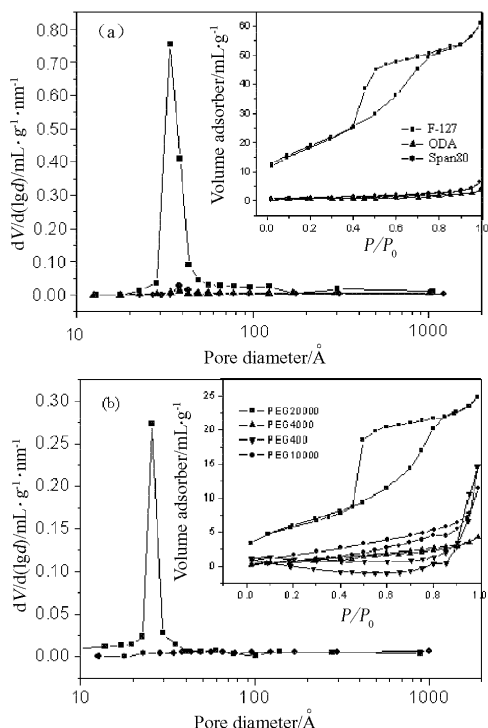


图 6 TiO_2 颗粒的孔径分布图 (a) 及氮气吸附 - 脱附曲线 (b)

Fig. 6 Pore size distribution (a) and N_2 adsorption-desorption isotherms (b) of titania particles

得多. 对此我们分析认为, PEG-20000 虽然分子量较大, 但它是由直链的全亲水基团组成, 而 F-127 是三嵌段共聚物, 分子中既有长的亲水链段又有长的疏水链段, 长的疏水链段使 F-127 比 PEG-20000 在颗粒内部占据的空间大, 因此颗粒在热处理后的孔径大比表面积较高.

4 结论

采用表面活性剂辅助的溶胶 - 凝胶法, 制备了不同粒径的亚微米级准单分散球形二氧化钛微粒, 研究得到的主要结论如下:

1. 加入表面活性剂 ODA、Span-80、F-127、

PEG 均可以获得球形 TiO_2 颗粒, 颗粒的粒径为 200~900nm.

2. 所加入表面活性剂分子的空间位阻对 TiO_2 颗粒的形貌、粒径及尺寸分布均有很大的影响, 对于同种分子结构的表面活性剂, 分子的空间位阻越大, 所得颗粒的形貌越规则, 颗粒的粒径越小, 单分散性越好.

3. 加入表面活性剂 F-127、PEG-20000 得到的颗粒经 500°C 热处理后具有介孔结构, 平均孔径分别为 3.4 和 2.6nm; 而加入表面活性剂 ODA、Span-80、PEG-400、PEG-4000 及 PEG-10000 得到的颗粒经 500°C 热处理后不具有孔状结构.

参考文献

- [1] 周时凤, 洪樟连, 赵芙蓉, 等 (ZHOU Shi-Feng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (4): 783-788.
- [2] 刘红艳, 高 濂 (LIU Hong-Yan, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (2): 470-474.
- [3] Xia Y, Gates B, Yin Y, *et al.* *Adv. Mater.*, 2000, **12** (10): 693-713.
- [4] Widoniak J, Eiden-Assmann S, Maret G. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, **270-271**: 329-334.
- [5] Eiden-Assmann S, Widoniak J, Maret G. *Chem. Mater.*, 2004, **16**: 6-11.
- [6] Chen K Y, Chen Y W. *J. Sol-gel Sci. Tech.*, 2003, **27**: 111-117.
- [7] Gao Y F, Masuda Y, Seo W S, *et al.* *Ceramics International*, 2004, **30** (7): 1365-1368.
- [8] Porras M, Martinez A, Solems C, *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, **270-271**: 189-194.
- [9] Zhang R B, Gao L. *Materials Research Bulletin*, 2000, **37** (9): 1659-1666.
- [10] Zhang R B, Gao L, Zhang Q H. *Chemosphere*, 2004, **54** (3): 405-411.
- [11] Kim K D, Kim S H, Kim H T. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, **254** (1-3): 99-105.