

文章编号: 1673-3851 (2012) 02-0249-05

纳米 TiO₂ 的溶胶—凝胶法制备及其表征

申兴丛, 徐 杰, 张 睿, 陈智杰, 戚栋明

(浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘 要: 以钛酸正丁酯(TNB)-去离子水-盐酸-乙酰丙酮(Acac)的乙醇溶液为反应体系, 采用溶胶—凝胶法制备纳米 TiO₂ 溶胶颗粒。通过 DLS、XRD 和 HRTEM 等表征手段对 TiO₂ 颗粒的生成过程、其粒径和晶型的调控等方面进行研究。发现低温环境下 TiO₂ 的生成主要经历水解反应形成螯合物、缩合反应生成 TiO₂ 溶胶、TiO₂ 溶胶颗粒融合这三个阶段。并且通过调节反应温度和催化剂浓度, 可在无需高温煅烧的情况下, 制得具有典型锐钛矿晶型的高分散性 TiO₂ 溶胶颗粒。

关键词: 纳米 TiO₂; 溶胶凝胶法; 粒径; 晶型

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A

0 引 言

纳米 TiO₂ 具有来源广泛、价格低廉、无毒无污染、功效显著等特点^[1], 已广泛应用于生产实践中的多个领域。但其显著的优良性能(如光催化性、抗老化性等)与粒径和晶型等性状有很大关联, 这些性状最终又取决于制备方法和制备过程中工艺条件的优化^[2-3]。

溶胶—凝胶法具有反应温度低、设备简单、工艺可控可调、过程重复性好等优点, 便于实验室操作, 因而是研究较多的一种纳米 TiO₂ 制备方法^[4-7]。但通常认为通过该方法只能得到无定型态的纳米 TiO₂ 颗粒, 须经后续煅烧才能得到所需的晶型, 而煅烧过程中易引起纳米粒子的硬团聚, 这些硬团聚体一般无法通过高速剪切和强力超声等简易方法打散。而一些研究需要稳定分散于液相中又具有某一特定晶型的纳米 TiO₂, 故现有的常规溶胶凝胶法已无法满足需要^[4]。

本文采用改进的溶胶—凝胶法制备纳米 TiO₂, 通过监控制备过程中 TiO₂ 粒径和钛酸丁酯转化率的变化情况, 分析 TiO₂ 的生长过程, 考察反应体系

各因素对 TiO₂ 产物形貌和晶型的影响, 期望得到一种高分散性的锐钛矿型纳米 TiO₂ 溶胶。

1 实验部分

1.1 实验试剂

钛酸丁酯(TNB)和乙酰丙酮(Acac)由天津市永大化学试剂有限公司提供, 无水乙醇、盐酸、去离子水。

1.2 TiO₂ 的制备

搅拌状态下, 将钛酸丁酯、乙酰丙酮和部分无水乙醇在夹套反应釜中混合均匀后, 在设定温度下进行缓慢反应。将一定量的水、盐酸和剩余无水乙醇混合均匀后, 逐滴加入上述反应体系中, 反应体系为淡黄色的均一透明溶液。

标准配方为: TNB 0.25 mol/L, Acac 0.075 mol/L, H₂O 1.0 mol/L, HCl 0.5 mol/L, 以乙醇为溶剂。

1.3 样品表征

采用动态光散射纳米粒度仪 DLS(日本 Honda 公司, LB-550 型)测量乙醇介质中 TiO₂ 溶胶的粒径

收稿日期: 2011-07-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(50803058); 浙江省自然科学基金项目(Y4100221)。

作者简介: 申兴丛(1987-), 女, 河南南阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为功能性纺织化学品开发。

通讯作者: 戚栋明, 电子邮箱: dongmingqi@zstu.edu.cn

大小及其分布。

反应产物在高真空状态下室温干燥 12 h, 得到 TiO_2 和未反应完全 TNB 的混合物, 称重标记为 m_1 。放入氮气保护下的马弗炉中, 并于 600°C 下高温煅烧 6 h, 以将未反应 TNB 转变为 Ti 金属, 即脱去 TNB 分子中的四个丁氧基, 取出最终产物称重并记为 m_2 。按下式计算得到前驱物钛酸丁酯的转化率 r 。

$$r = \frac{m_2 - 0.1407m_1}{0.7653m_2 + 0.0940m_1} \times 100\% \quad (1)$$

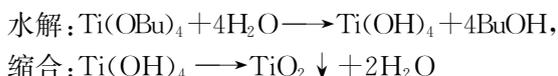
采用高分辨透射电镜 HRTEM(日本 JEOL 公司, JSM-1200EX T20 型)分析 TiO_2 溶胶的粒度、形貌和结晶状态。

采用多晶粉末 X-射线衍射仪 XRD(美国电热 ARL 公司, ARL XRTA 型)分析真空干燥后 TiO_2 溶胶粉末的结晶情况。测试条件为: Cu 靶 $K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.15404 \text{ nm}$), 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描范围 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$, 扫描步长 $2^\circ/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO_2 溶胶颗粒的生成

一般认为溶胶—凝胶法由水解和缩聚两步反应构成^[4]:



其中水解反应主要是 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 逐渐被水中的 $-\text{OH}$ 取代, 生成 $\text{Ti}(\text{OH})_4$, 而缩合反应是 TiO_2 溶胶颗粒表面的羟基脱去一分子 H_2O , 生成 Ti-O-Ti , 使得纳米 TiO_2 致密化。

实验中发现, 随着盐酸、水和乙醇混合催化液的缓慢滴加, 体系逐渐由无色变成淡黄的均一透明体系。由此判断体系中的钛离子与其中的酸根和乙酰丙酮等物质结合, 形成六次配位八面体, 形成了相应的淡黄色螯合物^[8]。而随着反应的继续进行, 体系颜色逐渐减淡, 但始终均一透明, 且无沉降。由此判断在此过程中发生了脱水缩合反应, 并且这些颗粒在体系中具有高度的分散均匀性和分散稳定性。

进一步, 以反应温度为 60°C 的体系为例, 在反应过程中取样, 更精细地考察体系中 TiO_2 颗粒尺寸和 TNB 转化率的变化, 其结果如图 1 和图 2 所示。

从图 1 的钛酸丁酯转化率曲线可见: 在反应的初始阶段, TNB 转化率即已发生急剧增大, 并在反应 6 h 后达到 84% 的平衡转化率, 之后不再发生明显变化。因为氮气保持下 TNB 煅烧主要生成 Ti 金

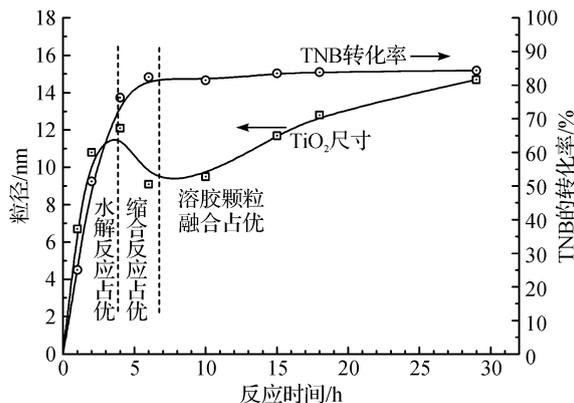


图 1 反应过程中 TiO_2 平均粒径和 TNB 转化率的变化

属, 而螯合物煅烧后主要生成 TiO_2 。因而认为在反应进行 6 h 后, 体系已基本完成螯合物的生成。而图 1 的表观粒径变化曲线可见: 分散相的平均粒径先是逐渐增大, 并在 4 h 左右时达到相对高值, 然后快速减小后再缓慢增大。由此认为在初始阶段缩合反应不占优, 螯合物表面存在着大量未脱除的有机物, 这层弥散有机物层的存在导致分散颗粒表观粒径较大。而在反应 4 h 后缩合反应开始占优, 伴随着螯合物表面烷氧基链的大规模脱除, 分散相的表观粒径反而会明显下降。

在反应 6 h 之后, 转化率不再发生明显变化, 而表观粒径不断增大, 由此推断体系中分散相正在不断发生聚集或合并。这种因缺少有机物位阻保护而导致裸露溶胶小颗粒间的致密堆积和无间隙融合, 在纳米晶 ($< 20 \text{ nm}$) 的生成过程中可普遍观察到^[9-10]。认为本溶胶凝胶体系中, 正是 TiO_2 溶胶颗粒的融合现象导致了分散相数量的急剧减少和分散相尺寸的不断增大。

另外, 从图 2 的粒径分布峰变化中也可观察到, 反应 6 h 后的分布峰都比较窄, 而且都是以平推的方式在向大尺寸方向移动。这同样佐证此阶段体系内 TiO_2 溶胶颗粒正在发生大规模的颗粒融合。

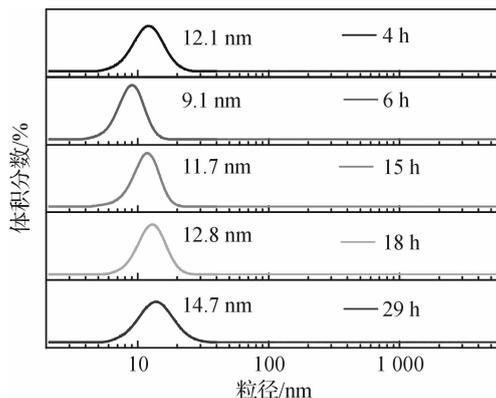
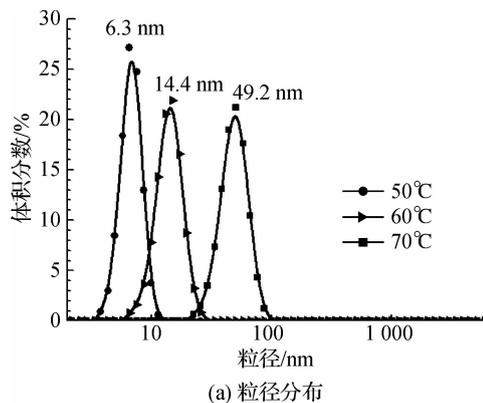
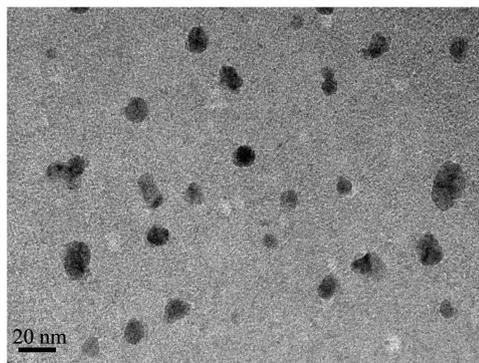


图 2 反应过程中 TiO_2 溶胶的粒径分布峰

因此认为: 溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 过程可划分为以下三个主要发展阶段: 初始阶段以水解反应形成弥散状的螯合物为主; 之后以螯合物表面烷氧基链等有机物的脱吸和缩合反应生成 TiO₂ 溶胶颗粒为主; 最后纳米晶范畴内的 TiO₂ 溶胶颗粒会不断发生颗粒融合, 从而可生成更大粒径的 TiO₂ 颗粒。



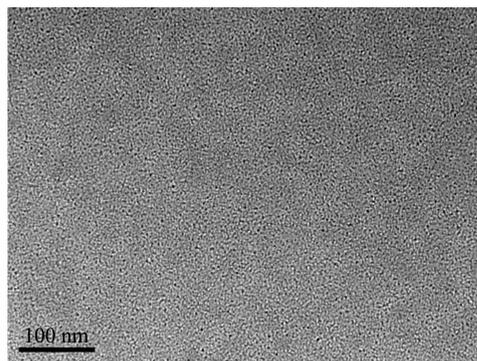
(a) 粒径分布



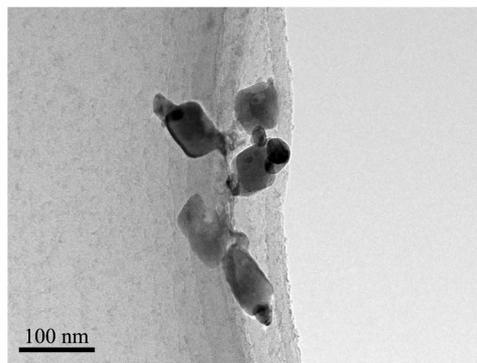
(c) TEM照片(60°C)

2.2 纳米 TiO₂ 的形貌和粒度

研究表明通过改变体系温度、钛源浓度、水和盐酸催化剂的用量, 可比较方便地调节纳米 TiO₂ 的粒径大小^[4]。本体系中, 不同反应温度下制备的 TiO₂ 溶胶的粒径分布及其典型透射电镜照片如图 3 所示。



(b) TEM照片(50°C)



(d) TEM照片(70°C)

图 3 不同反应温度下制备 TiO₂ 溶胶的粒径分布及其典型 TEM 照片

从图 3(a) 的粒径分布可见, 所得产物粒径规整、分布窄, 且随着反应温度从 50°C 增大到 60°C, 再增大到 70°C, 制得的 TiO₂ 溶胶颗粒尺寸不断增大, 其平均粒径分别为 6.3、14.4 nm 和 49.2 nm。由此可见, 仅仅通过改变反应体系的温度, 就可在纳米范围内对 TiO₂ 粒径进行有效调节, 这是对常规溶胶-凝胶法制备纳米粒子的一种改进。

从图 3 的 TEM 照片可见, 50°C 下制备的 TiO₂ 颗粒主要呈球状, 并以弥散的形式均匀充斥在整个体系中; 60°C 下制备的 TiO₂ 溶胶颗粒中, 有部分已具有非球状的规则几何形貌; 这一现象在 70°C 制备的 TiO₂ 颗粒中更加明显。在图 3(d) 中可明显观察到颗粒的长方体形态特征。由此推测该温度下制备的 TiO₂ 具有更规整的结晶状态。

此外, 实验发现不同温度下所制产物在室温下放置 1 月后, 仍透明稳定, 始终没有明显的沉降和沉积现象。同时综合图 3 中各分图可见, 粒径分布图

中各温度下所制 TiO₂ 的粒径大小与相应 TEM 照片中 TiO₂ 初级粒子的粒径相吻合, 由此认为溶胶中的 TiO₂ 始终是以初级粒子的形式存在(图 3d 中 TiO₂ 颗粒间的小规模聚集粘结很可能来源于 TEM 制样过程中介质蒸发所导致的颗粒相互靠拢)。因此认为, 不同温度所制溶胶体系中的 TiO₂ 均具有良好的分散性和分散稳定性。

2.3 纳米 TiO₂ 的晶型

分别通过多晶粉末 X-射线衍射仪(XRD) 和高分辨透射电镜(HRTEM) 对 50、60、70°C 下制得纳米 TiO₂ 的结晶情况进行分析, 其结果如图 4 所示。

从图 4 的 TiO₂ 溶胶 XRD 曲线可见, 反应温度对于特定晶态结构的形成具有非常明显的影响。体系温度在 50°C 和 60°C 时制备的样品, 其曲线中只有一些不明显的隆起, 说明上述颗粒主要以无定型态为主。而 70°C 下制得的 TiO₂ 颗粒, 其 X 射线衍射峰已非常尖锐, 并且可与锐钛矿型纳米 TiO₂ 的标

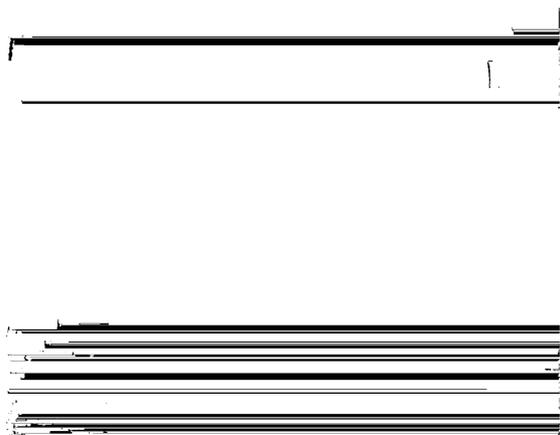


图4 TiO₂溶胶干燥后粉末的XRD曲线

准特征峰一一对应。其中 $2\theta=25.2, 37.8, 48.0, 54.3, 62.8, 69.3^\circ$ 处的衍射峰,分别对应于锐钛矿型TiO₂的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(215)晶面。

通过高分辨TEM观察70℃下制备TiO₂溶胶颗粒的局部区域(图5),可发现颗粒绝大部分区域晶格条纹清晰、规整。这较好地从微观结构角度证明了70℃下制备的纳米TiO₂具有较规整的晶型^[11-12]。另外,从电子衍射环也可发现,结晶产物电子衍射图案衬度明显,曲线峰尖锐。这些都充分证实通过本溶胶—凝胶法制备的TiO₂溶胶颗粒的确具有较为完好的锐钛矿晶型。而之所以体系温度会对晶态的形成有如此明显的影响,这可能与反应温度的提高可促进体系水解/缩合反应加剧,同时显著加大晶核运动能力,从而最终促进晶核之间可不断发生大规模的规整重排等原因有关^[13]。

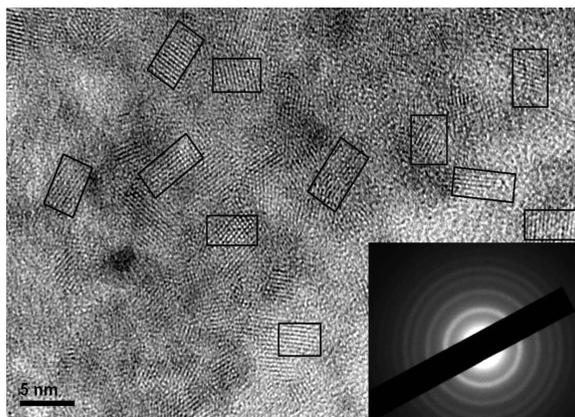


图5 TiO₂干溶胶的HRTEM照片
(内嵌为傅里叶变换图)

3 结论

溶胶—凝胶法制备纳米TiO₂过程中需经历水解反应形成弥散状螯合物、螯合物表面有机物脱吸

和缩合反应生成TiO₂溶胶颗粒、TiO₂溶胶颗粒发生颗粒融合这三个阶段。通过调节反应体系温度,可制得不同粒径的纳米TiO₂溶胶颗粒。特别是当反应温度为70℃,催化剂盐酸用量为0.5 mol/L,去离子水与TNB摩尔比为4时,无需高温煅烧,即可在低温环境下制得具有典型锐钛矿晶型的高分散性TiO₂溶胶。

参考文献:

- [1] Supphasirongjaroen P, Kongsuechart W, Panpranot J, et al. Dependence of quenching process on the photocatalytic activity of solvothermal-derived TiO₂ with various crystallite sizes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47: 693-697.
- [2] Komoda Y, Rao T N, Fujishima A. Photoelectrorheology of TiO₂ nanoparticle suspensions [J]. *Langmuir*, 1997, 13: 1371-1373.
- [3] 倪星元,姚兰芳,沈军,等. 纳米材料制备技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2007: 100-127.
- [4] Hart J N, Bourgeois L, Cervini R, et al. Low temperature crystallization behavior of TiO₂ derived from a sol-gel process[J]. *Sol-Gel Sci Techn*, 2007, 42: 107-117.
- [5] 高基伟,杨辉,申乾宏. 锐钛矿晶体的液相原位制备及结构分析[J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(S1): 34-37.
- [6] 黎胜,申乾宏,邢翰学,等. 溶剂热合成法制备锐钛矿型TiO₂溶胶及粉体[J]. *陶瓷学报*, 2009, 30(1): 6-9.
- [7] 姚超,汪信. 纳米TiO₂合成、表面处理及防团聚研究[D]. 南京:南京理工大学, 2005.
- [8] 柯扬船. 聚合物纳米复合材料[M]. 北京:科学出版社, 2009: 371-408.
- [9] Chen X C, Green P F. Structure of thin film polymer/nanoparticle systems: polystyrene (PS) coated-Au nanoparticle/tetramethyl bisphenol-A polycarbonate mixtures (TMPC)[J]. *Soft Matter*, 2011, 7: 1192-1198.
- [10] Meli L, Green P F. Aggregation and coarsening of ligand-stabilized gold nanoparticles in poly(methylmethacrylate) thin films[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(6): 1305-1312.
- [11] Mohammadi M R, Cordero-Cabrera M C, Ghorbani M, et al. Synthesis of high surface area nanocrystalline anatase-TiO₂ powders derived from particulate sol-gel route by tailoring processing parameters [J]. *Sol-Gel Sci Techn*, 2006, 40: 15-23.
- [12] Wen C Z, Jiang H B, Qiao S Z, et al. Synthesis of high-reactive facets dominated anatase TiO₂ [J]. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, 21(20): 7052-7061.
- [11] Mai Y W, Yu Z Z. 聚合物纳米复合材料[M]. 杨彪,译. 北京:机械工业出版社, 2009: 372-373.

Preparation of Nano-TiO₂ via Sol-Gel Method and Its Characterization

SHENG Xing-cong, XU Jie, ZHANG Rui, CHEN Zhi-jie, QI Dong-ming

(Engineering Research Center of Eco-Dyeing & Finishing of Textiles(Zhejiang Sci-Tech University),
Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Nano-TiO₂ sol particle is prepared by sol-gel method using the designed ethanol solution of butyl titanate (TNB), deionized water, hydrochloric acid and acetylacetone (Acac). The generation process of TiO₂ and its particle size and crystal are characterized by dynamic light scattering (DLS), X-ray diffraction (XRD) and high resolution transmission electron microscope (HRTEM). It is found that TiO₂ generation process consists of three stages: hydrolysis reaction, condensation reaction, and sol-particle combination. The particle size and crystal can be controlled by reaction temperature and catalyst concentration. Especially when the reaction temperature is 70°C, the amount of hydrochloric acid catalyst 0.5 mol/L, the molar ratio of deionized water to TNB 4, a kind of nano-TiO₂ sol particle with high dispersion and typical anatase crystal can be obtained just via a low-temperature sol-gel process.

Key words: nano-TiO₂; sol-gel; particle size; crystal

(责任编辑: 张祖尧)

(上接第 224 页)

Modeling Simulation and Processing of Skew Bevel Gear Based on Parametric Design

ZHANG Hua, YANG Wen-zhen, YU Shi-guang, FU Yuan, QIN Cong, CHEN Guang-wen

(School of Machinery and Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Spiral bevel gears have more stable transmission, less vibration and noise, high load bearing capacity, high speed and many other advantages. Based on parametric design thinking, the authors use spiral bevel gears as the study object; firstly, established the involute equation to generate an accurate tooth shape, and then set up relations between variable and basic parameters to carry out quick modeling of various modulus and teeth number. We can pre-discover and improve the actual processing problems, reduce production costs and enhance productivity by simulation and analysis of spiral bevel gear and sports and NC processing.

Key words: spiral bevel gear; parametric modeling; motion simulation

(责任编辑: 杨元兆)