

# 单分散二氧化钛球形粒子的制备及表征

苏琪映, 徐友峰, 吕南南, 龚依雯, 王 驷, 王 晟

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

**摘 要:** 以钛酸四丁酯为钛源, 乙二醇作为螯合剂, 通过溶胶-凝胶法制备了单分散的球形二氧化钛粒子, 并通过 SEM、XRD、TGA 等测试方法对其结构和形貌进行了表征。探讨了水在丙酮中的含量、乙二醇的用量、陈化时间以及煅烧条件等对球形粒子形态的影响。结果表明, 将 1 mL 的钛酸四丁酯分散到 100 mL 的乙二醇中, 混合均匀后倒入含水的丙酮溶液中(水的体积分数为 0.25%), 搅拌 30 min 后陈化的方法是制备球形二氧化钛粒子的最佳实验条件。

**关键词:** 二氧化钛; 单分散; 球形粒子; 溶胶-凝胶法; 钛酸四丁酯

**中图分类号:** TQ325.12 **文献标志码:** A

## 0 引 言

自从 1972 年 Fujishima 等<sup>[1]</sup> 研究发现了二氧化钛的光催化特性以来, 以  $\text{TiO}_2$  为先驱的光催化材料越来越引起人们的兴趣和关注<sup>[2-5]</sup>。 $\text{TiO}_2$  具有优异的物理化学性能, 在太阳能电池<sup>[6]</sup>、光催化<sup>[7]</sup>及自清洁涂料<sup>[8]</sup>等方面有广阔的应用前景, 其制备与性质在近几年得到了广泛的研究。除此之外, 单分散的亚微米级二氧化钛球形胶体颗粒也是一种非常理想的实现基于胶体晶体排列的三维光子晶体<sup>[9]</sup>的材料, 因为二氧化钛的折射率高于常用的聚苯乙烯和二氧化硅等材料, 并在可见光以及近红外波段对光的吸收很低。

制备球型二氧化钛的方法很多, 主要有溶胶-凝胶法<sup>[10]</sup>、沉淀法<sup>[11-13]</sup>、微乳液法<sup>[14]</sup>和喷雾干燥法<sup>[15]</sup>等, 其中溶胶-凝胶法由于方法简便, 可以通过对实验条件的简单控制来控制产物的形态和均匀性等, 是一种比较理想的  $\text{TiO}_2$  制备方法<sup>[16]</sup>。目前多数是在醇体系中添加电解质或表面活性剂做为稳定剂,

采用不同烷基钛酸酯为原料水解的方法制备<sup>[17-21]</sup>。由于二氧化钛前驱体水解速度较快, 导致最终产物尺寸分布较宽, 单分散性较差, 因此如何通过简单的方法, 改变反应条件与参数, 制备分散良好的球形二氧化钛粒子仍然非常重要。

本研究以乙二醇为螯合剂, 钛酸四丁酯为前驱体, 控制水解和缩合反应速度, 来合成单分散亚微米级球形  $\text{TiO}_2$  粒子。通过调节实验参数及条件, 研究各种因素对粒子形貌及分散性的影响, 并对制备的粒子进行了性能表征。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

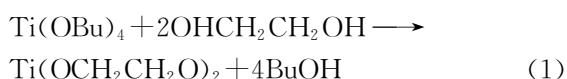
由于钛酸四丁酯(TBT)的水解速度太快, 形核和核的生长不能分成两个阶段进行, 因此常规的溶胶-凝胶法不能得到单分散的球形粒子。乙二醇作为常用螯合剂, 可以用于制备纳米级  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  等纳米粒子<sup>[22-23]</sup>。在溶胶-凝胶法体系中, 采用乙二醇作为螯合剂, 可以降低 TBT 的反应活性<sup>[24]</sup>:

收稿日期: 2013-04-25

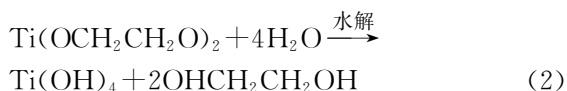
基金项目: 国家自然科学基金(31070888, 50802088, 21103152); 浙江省杰出青年科学基金(R2101054); 浙江省自然科学基金项目(Y4080392); 浙江省科技厅公益性项目(2012C23050); 浙江省创新团队项目(2011R50003); 浙江理工大学材料科学与工程研究生教育创新示范基地(编号 3)

作者简介: 苏琪映(1988-), 女, 宁波余姚人, 硕士研究生, 研究方向为纳米半导体光催化材料。

通信作者: 王 晟, E-mail: wangsheng571@hotmail.com



以丙酮作为溶剂,可以改变 TBT 与乙二醇螯合溶液的反应速度:



## 1.2 实验试剂

钛酸四丁酯(TBT,  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ ),化学纯,上海美兴化工股份有限公司;无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ),分析纯,杭州龙山精细化工有限公司;乙二醇(EG,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ),分析纯,无锡海硕生物有限公司;丙酮( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ),分析纯,浙江杭州大方化学试剂厂;去离子水。

## 1.3 实验方法及步骤

将 1 mL TBT 加入到 100 mL 的 EG 中,在室温下搅拌 8 h 使其充分螯合,得到无色透明的溶液,作为  $\text{TiO}_2$  的前驱体。将一定量的  $\text{H}_2\text{O}$  加入到 200 mL 丙酮中,作为溶剂。然后在 1 800 r/min 的转速下,将  $\text{TiO}_2$  的前驱体溶液在 3 s 内倒入丙酮中,并继续搅拌 30 min。搅拌结束后,将产物陈化一段时间,得到白色悬浊液。将产物在转速为 5 500 r/min 下离心,并用去离子水洗涤 1 次,乙醇洗涤 3 次,在 60℃ 恒温干燥,得到  $\text{TiO}_2$  粉末。将白色粉末在马弗炉中煅烧 2 h (500~900℃),可以得到不同晶型的  $\text{TiO}_2$ 。

## 1.4 材料表征

颗粒的尺寸和形貌采用 S-4800 型场发射扫描电镜进行观察;样品的晶型在美国热电 ARL 公司 X'TRA 型 X 射线多晶粉末衍射仪上测定;热失重-差示扫描分析(TG-DSC)由 Pyris Diamond 1 型热

重分析仪(美国)进行分析,扫描温度从室温到 800℃,升温速率为 20℃/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{H}_2\text{O}$ 的用量对 $\text{TiO}_2$ 球形粒子形貌的影响

为了考察体系中  $\text{H}_2\text{O}$  的量对所制备  $\text{TiO}_2$  形态的影响,在其它实验条件相同的情况下改变加入  $\text{H}_2\text{O}$  的量,分别制备了  $\text{H}_2\text{O}$  在丙酮中的体积分数为 0.05%、0.15%、0.25%、0.5% 时的  $\text{TiO}_2$  胶体颗粒。图 1 是所得  $\text{TiO}_2$  胶体颗粒的 SEM 图。当  $\text{H}_2\text{O}$  在丙酮中的体积分数为 0.05% 时,陈化足够长的时间(3 d)体系都不出现沉淀,无法离心得到产物,可能是  $\text{H}_2\text{O}$  的量太少,不足以使 TBT 完全水解。当  $\text{H}_2\text{O}$  在丙酮中的体积分数为 0.15% 时,得到的产物形貌如图 1(a) 所示。从中可以看出粒径大小为 350 nm 左右,粒子之间容易粘连在一起,且体系中有尚未完全成球的颗粒。当  $\text{H}_2\text{O}$  在丙酮中的体积分数为 0.25% 时,粒子如图 1(b) 所示,可以看出随着加入  $\text{H}_2\text{O}$  的量增加,粒子尺寸变大,粒径大小为 500 nm 左右,且粒子之间几乎不粘连,分散性较好。当  $\text{H}_2\text{O}$  在丙酮中的体积分数为 0.5% 时,粒子如图 1(c) 所示,可以看出粒子尺寸明显增大,大小为 800 nm 左右,而且球与球之间的粘连严重。由此可知,随着  $\text{H}_2\text{O}$  量的增加,二氧化钛的粒径不断增加。出现上述现象的原因是随着  $\text{H}_2\text{O}$  的增加,发生水解的 TBT 增多,生成的二氧化钛的粒径自然就会不断增大。但  $\text{H}_2\text{O}$  的量太多会导致水解迅速,晶核之间来不及分散就长成球形颗粒,因而造成粘连现象。因此,  $\text{H}_2\text{O}$  在丙酮中的体积分数为 0.25% 时粒子的形态和分散性都比较好。

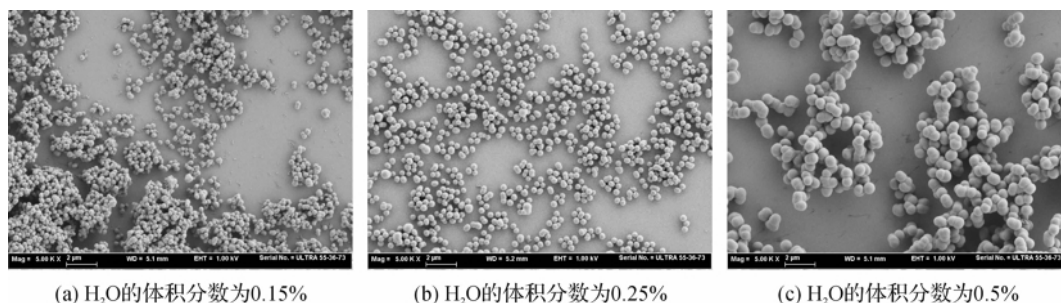


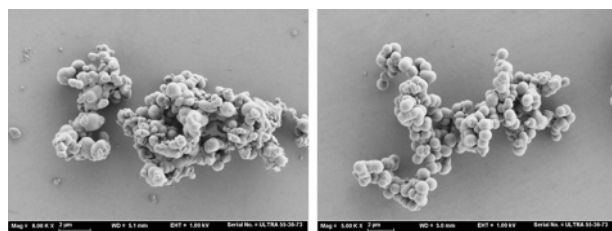
图1 不同  $\text{H}_2\text{O}$  含量下的  $\text{TiO}_2$  颗粒的 SEM 图

### 2.2 乙二醇用量对 $\text{TiO}_2$ 球形粒子形貌的影响

乙二醇在本实验的作用是作为螯合剂降低 TBT 的活性,通过改变乙二醇的用量,研究形核过程对粒子形貌的影响。图 2 为乙二醇的用量分别

为 10 mL 和 50 mL 时制备得到粒子的 SEM 图。从图中可以看出,乙二醇的用量越少,形成球形  $\text{TiO}_2$  粒子的整个体系越混乱,且大小不均一。随着乙二醇用量的增加,有利于成球。因为乙二醇

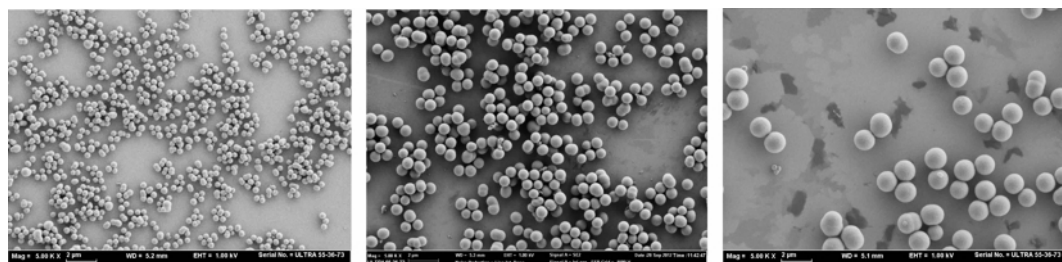
可以螯合钛酸四丁酯,若乙二醇用量少,就不足以完全螯合 TBT,未被反应的 TBT 一遇水就会水解,因此体系混乱。



(a) 乙二醇的量为10 mL

(b) 乙二醇的量为50 mL

图2 不同乙二醇用量下的  $\text{TiO}_2$  颗粒的 SEM 图



(a) 陈化时间为2 h

(b) 陈化时间为12 h

(c) 陈化时间为24 h

图3 不同陈化时间得到的  $\text{TiO}_2$  颗粒的 SEM 图

#### 2.4 煅烧对于 $\text{TiO}_2$ 球形粒子形貌及晶型的影响

图4为  $\text{H}_2\text{O}$  在丙酮中的体积分数为 0.25%、乙二醇 100 mL、陈化 12 h 条件下制备的单分散  $\text{TiO}_2$  胶体颗粒未经处理、在  $500^\circ\text{C}$  以及  $900^\circ\text{C}$  下烧结 2 h 得到的样品物相衍射图,图5(a、b、c)为对应的 SEM 图。从图4可以看出,所得样品未经处理时没有衍射峰,为无定型;经  $500^\circ\text{C}$  高温烧结 2 h,由无定型完全转化为锐钛矿型,由扫描电镜观察发现  $500^\circ\text{C}$  烧结后,颗粒仍保持良好的球形结构,只是球的粒径有所减小,由原来的 750 nm 减小至 500 nm 左右。这是因为在煅烧中,样品中残留的—OH 基团与—OR 基团脱去,煅烧后  $\text{TiO}_2$  粒子转化为锐钛矿型,锐钛矿相比较于无定形结构具有更高的密度,从偶尔有几个破开的球可以看出  $\text{TiO}_2$  是由一颗颗很小的晶粒组成。而经  $900^\circ\text{C}$  高温烧结 2 h 后,样品

#### 2.3 陈化时间对 $\text{TiO}_2$ 球形粒子形貌的影响

陈化过程其实就是  $\text{TiO}_2$  晶核的生长过程,因此本实验考查了陈化时间对于  $\text{TiO}_2$  球形粒子的影响。图3为陈化时间分别是 2、12、24 h 后得到粒子的 SEM 图。从图中可以看出随着陈化时间的增加,  $\text{TiO}_2$  颗粒的尺寸不断增加。图3(a)为陈化 2 h 后所得的  $\text{TiO}_2$  粒子,粒径大小为 500 nm 左右;图3(b)为陈化 12 h 后所得的  $\text{TiO}_2$  粒子,粒径大小为 750 nm 左右;图3(c)为陈化 24 h 后所得的  $\text{TiO}_2$  粒子,粒径大小为  $1.4\ \mu\text{m}$  左右。实验的结果与预期相符合。

基本转化为金红石型,这说明样品颗粒由锐钛矿型向金红石型转化温度在  $900^\circ\text{C}$  附近。由电镜观察发现颗粒晶化后形貌发生严重变形,不具有完整的球形结构。

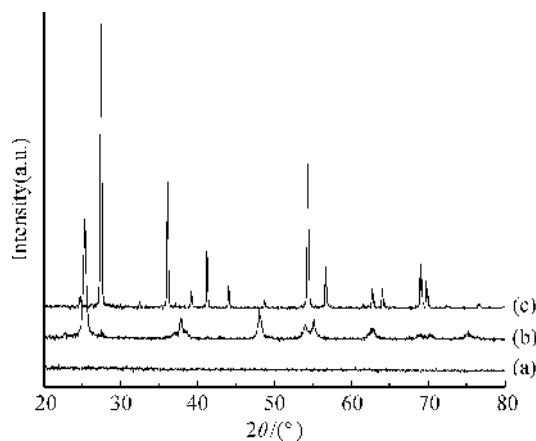
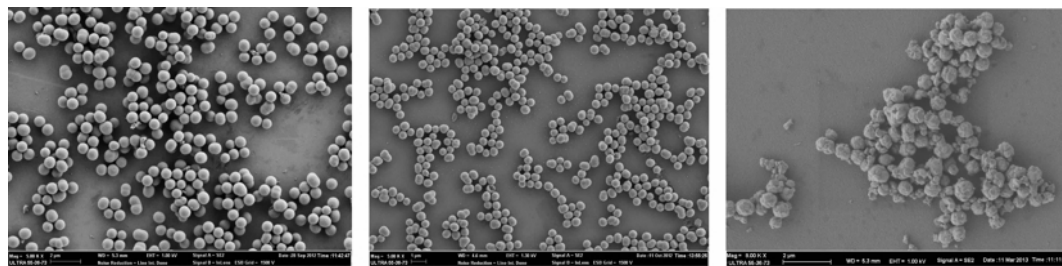


图4 不同温度烧结后的  $\text{TiO}_2$  颗粒的 XRD 图



(a) 未煅烧

(b)  $500^\circ\text{C}$  煅烧2 h

(c)  $900^\circ\text{C}$  煅烧2 h

图5 不同温度烧结后的  $\text{TiO}_2$  颗粒的 SEM 图

## 2.5 TG-DSC 分析

图6是未煅烧的 $\text{TiO}_2$ 粒子的TGA曲线。由TG-DSC曲线可以看出在升温的过程中有3个阶段的热失重:在 $300^\circ\text{C}$ 以下,随着温度的升高,二氧化钛粒子物理吸附的水分子不断挥发,失重约为15%;温度升高到 $300^\circ\text{C}$ 以上后, $\text{TiO}_2$ 粒子中化学吸附的 $-\text{OH}$ 及未水解的 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 消去不断失重,直至稳定,失重约为15%;当温度升到 $500^\circ\text{C}$ 附近出现一个明显的放热峰,这主要是二氧化钛由无定型向锐钛矿型转化放热引起的,这也与XRD图中所示 $500^\circ\text{C}$ 烧结转化为锐钛矿型相一致。

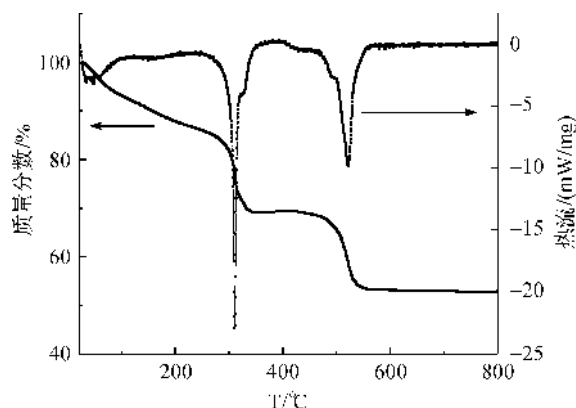


图6 未煅烧 $\text{TiO}_2$ 样品的TGA图谱

## 3 结 论

以乙二醇为螯合剂,丙酮作为溶剂,采用溶胶-凝胶法制备了不同粒径的单分散球形二氧化钛粒子,并且讨论了实验参数对粒子的影响,研究主要得出的结论如下:

a)  $\text{H}_2\text{O}$ 在丙酮中的体积分数越大, $\text{TiO}_2$ 粒子粒径越大,当体积分数为0.05%时,粒子的形态和分散性最好;

b) 乙二醇的用量越少,越不利于 $\text{TiO}_2$ 的分散和成球,用量为100 mL时最佳;

c) 陈化时间越长,形成的 $\text{TiO}_2$ 粒子粒径越大;

d) 未经煅烧的 $\text{TiO}_2$ 粒子为无定型, $500^\circ\text{C}$ 煅烧2 h后得到锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ ,煅烧后粒子形态完整,但粒径减小, $900^\circ\text{C}$ 煅烧后转化为金红石型,并且破坏了原有的球形结构。

## 参考文献:

[1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 5358: 37-38.  
[2] 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.

[3] Tong T Z, Zhang J L, Tian B Z, et al. Preparation of  $\text{Fe}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$  catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation[J]. *J Hazard Mater.*, 2008, 155(3): 572-579.  
[4] 孟庆磊, 刘百军. 高比表面积二氧化钛制备研究新进展[J]. *无机盐工业*, 2009, 41(8): 1-5.  
[5] 李宗任, 陈小泉, 刘焕彬, 等. 用硫酸氧钛制备纳米二氧化钛的研究进展[J]. *涂料工业*, 2009, 39(2): 64-67.  
[6] O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films[J]. *Nature*, 1991, 353: 737-740.  
[7] 史载锋, 任学昌, 孔令仁. 溶胶制备工艺对 $\text{TiO}_2$ 光催化活性的影响[J]. *环境化学*, 2005(4): 525-527.  
[8] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces[J]. *Nature*, 1997, 388: 431-432.  
[9] 丁敬, 陈东, 唐芳琼. 胶体自组合法形成光子带隙材料[J]. *化学进展*, 2004, 16(4): 492-499.  
[10] 沈勇, 邬泉周, 李玉光, 等. 溶胶凝胶法制备三维规则排列大孔 $\text{TiO}_2$ 材料[J]. *中山大学学报*, 2002, 41(3): 45-47.  
[11] Fang S J, Xu M X, Hao J J, et al. Preparation and characterization of nanometer  $\text{TiO}_2$  hydrolysis precipitation method[J]. *Transactions of University*, 2002, 8(2): 79-82.  
[12] 黄晖, 官华, 罗宏杰, 等. 水热沉淀法制备 $\text{TiO}_2$ 纳米粉体影响因素的研究[J]. *中国陶瓷*, 2002, 38(2): 11-14.  
[13] 段学臣, 高桂兰, 吴湘伟, 等. 纳米二氧化钛粉末的研制[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2002, 30(4): 17-20.  
[14] Li G L, Wang G H. Synthesis of nanometer-sized  $\text{TiO}_2$  particles by a micromulsion method[J]. *Nanostru Mater.*, 1999, 11(5): 663-668.  
[15] Kimura I, Kase T, Taguchi Y, et al. Preparation of titania/silica composite microspheres by sol-gel process in reverse suspension[J]. *Mater Res Bull*, 2003, 38(4): 585-597.  
[16] Mine E, Hirose M, Nagao D, et al. Synthesis of sub-micrometer-sized titania spherical particles with a sol-gel method and their application to colloidal photonic crystals[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 291: 162-168.  
[17] Look J L, Zukoski C F. Alkoxide-derived titania particles: use of electrolytes to control size and agglomeration levels[J]. *J Am Ceram Soc*, 1992, 75(6): 1587-1595.  
[18] Look J L, Zukoski C F. Colloidal stability and titania

- precipitate morphology: influence of short-range repulsions[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(1): 21-32.
- [19] Jean J H, Ring T A. Processing monosized  $\text{TiO}_2$  powders generated with HPC dispersant[J]. *Am Ceram Soc Bull*, 1986, 65(12): 1574-1577.
- [20] Eiden-Assmann S, Widoniak J, Maret G. Synthesis and characterization of porous and nonporous monodisperse colloidal  $\text{TiO}_2$  particles[J]. *Chem Mater*, 2004, 16(1): 6-11.
- [21] 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.
- [22] Khushalani D, Ozin G A, Kuperman A. Glycometalate surfactants part 1: non-aqueous synthesis of mesoporous silica[J]. *J Mater Chem*, 1999, 9: 1483-1489.
- [23] Khushalani D, Dag O, Ozin G A, et al. Glycometallate surfactants part 2: non-aqueous synthesis of mesoporous titanium, zirconium and niobium oxides[J]. *J Mater Chem*, 1999, 9: 1491-1500.
- [24] Jiang X C, Herricks T, Xia Y N. Monodispersed spherical colloids of titania: synthesis, characterization, and crystallization[J]. *Adv Mater*, 2003, 15: 1205-1209.

## Preparation and Characterization of Monodisperse $\text{TiO}_2$ Spherical Particles

SU Qi-ying, XU You-feng, LÜ Nan-nan, WANG Tao, WANG Sheng

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** This paper prepares monodisperse spherical titanium oxide particles with sol-gel method with tetrabutyl titanate as titanium source and ethylene glycol as chelating agent, characterizes its structure and morphology with such test methods as SEM, XRD and TGA and mainly discusses the influence of some factors on the form of spherical particles, such as water content in acetone, dosage of ethylene glycol, aging time and calcination conditions. The result shows that dispersing 1 mL tetrabutyl titanate in 100 mL ethylene glycol, mixing them uniformly, putting them into hydrous acetone solution (volume fraction of water is 0.25%), stirring for 30 min and then aging them are the best experimental conditions for preparing spherical titanium dioxide particles.

**Key words:** titanium dioxide; monodisperse; spherical particles; sol-gel method; tetrabutyl titanate  
(责任编辑: 许惠儿)