

# LSS 法制备 $\text{TiO}_2$ 球形晶体及机理研究

欧阳申坤, 王 颢, 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:** 文章通过液相(liquid)-固相(solid)-溶液相(solution)合成法制备单分散  $\text{TiO}_2$  球形晶体。考察了 LSS 体系中各反应组分(NaOH、油酸、水、乙醇)对于反应终产物  $\text{TiO}_2$  球形晶体的形貌的影响,在单组分和两组分实验中,醇系体系主要得到球形产物,强碱体系得到长菱形和棒状结构,油酸作为表面活性剂可减少产物团聚;四组分体系得到形貌较规整的球形。根据不同的产物形态对 LSS 合成法的反应机理进行了探讨。

**关键词:** 液相-固相-溶液相; 二氧化钛; 球形晶体; 机理

**中图分类号:** O649.1

**文献标志码:** A

## 0 引 言

2005 年,李亚东研究小组<sup>[1-5]</sup>设计并利用物质相界面转移与分离原理,液相-固相-溶液相开发出一种普适性的通用合成方法合成法(简称 LSS 法),实现了用简单、廉价的无机盐类为原料合成各种类型的单分散球形晶体。这种方法在无机盐水溶液中同时加入油酸、氢氧化钠和乙醇,形成三相共存的体系,通过三相间的相转移和相分离<sup>[6-7]</sup>可制备出各种单分散金属、半导体、氧化物及复合氧化物。相应产物可应用于金属、磁介/电介质、半导体、稀土荧光体、生物医药等多方面领域。研究证明这种方法简单可控<sup>[4]</sup>,通过改变实验条件(前驱体浓度、反应温度、反应时间、反应物的比例等)可实现对球形晶体组成成分、晶相、形貌和尺寸的精确调控。

纳米二氧化钛<sup>[8]</sup> ( $\text{TiO}_2$ ) 作为一种新型功能性材料,由于其特殊光学性能、光催化性能、光电转换性能以及电学性能,近年来得到了人们的广泛关注<sup>[9]</sup>。 $\text{TiO}_2$  纳米材料的各种性质与其晶粒的形貌、尺寸、晶体学结构密切相关,目前,制备  $\text{TiO}_2$  纳米材料的方法主要有水热法<sup>[10]</sup>、离子液体法<sup>[11]</sup>、微乳液法<sup>[12]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[13]</sup>、溶剂热法<sup>[14]</sup>等。形貌主要

为纳米粒子<sup>[8]</sup>、纳米管<sup>[15]</sup>、纳米球<sup>[16]</sup>、纳米花<sup>[17]</sup>、纳米棒<sup>[18]</sup>等,这些不同结构的功能性纳米材料可满足各种特殊应用需求,不断拓宽  $\text{TiO}_2$  的应用领域。

本文基于 LSS 法制备  $\text{TiO}_2$  球形晶体,使用  $\text{TiOSO}_4$  溶液作为钛源,以 NaOH、乙醇/油酸和水/乙醇分别作为反应中的固相,液相和溶液相,在水热条件下制备分散性较好的二氧化钛球形晶体。并对 4 种组分(水, NaOH、乙醇和油酸)进行单独以及正交实验,讨论各组分及其相互作用下产物形貌的变化,从而进一步研究 LSS 法制备  $\text{TiO}_2$  球形晶体的反应机制。

## 1 实验药品与仪器

### 1.1 样品制备

本实验所有原料均购自杭州华东医药集团公司,分析纯级。LSS 法合成二氧化钛球形晶体实验方法如下:将 0.3 g NaOH 加入到 10 mL 去离子水中搅拌 10 min 后,依次加入 10 mL 无水乙醇与 5 mL (3 mL/1 mL/0 mL) 油酸,搅拌 1 h 后,再缓慢加 2 mL 浓度为 1 mol/L 的  $\text{TiOSO}_4$  水溶液,搅拌 1 h 后转移到 100 mL 聚四氟乙烯水热釜中,在烘箱中以 200℃ 反应 1、5、10、15、20 h。反应结束后,冷却

收稿日期: 2013-09-25

基金项目: 国家自然科学基金(51372227, 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)

作者简介: 欧阳申坤(1987—), 女, 山西长治人, 硕士研究生, 主要从事纳米催化剂的研究。

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

至室温,收集白色沉淀物,分别以乙醇和水各离心洗涤3遍(5 500 r/min, 10 min)。最后在 60℃干燥箱中干燥 12 h 得到固体粉末。正交实验中单组分、二组分、三组分实验材料添加顺序、 $\text{TiOSO}_4$  水溶液添加量、水热反应温度和反应时间均与上述实验方法相同。

## 1.2 材料表征

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, S-4800, Hitachi)对样品进行形貌分析。采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, 美国热电 ARL 公司)检测产物的结晶性和相纯度,工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,  $2\theta$  的范围为  $10^\circ$  到  $70^\circ$ , 以  $0.02^\circ/2\text{ s}$  的扫描速度进行测定;采用 X 射线能谱仪(INGA-Energy 200, 英国 Oxford 公司)分析产物元素组成。

## 2 结果讨论

为了验证 LSS 反应机理,探究各组分对产物形貌的影响,在相同的实验条件下对水、NaOH、乙醇和油酸四组分进行单组分、两组分、三组分、四组分实验。四组分产物的扫描电镜照片由图 1 所示。产物为形貌规整、尺寸不均一的球形晶体,其表面光滑,平均直径约为  $1.6\ \mu\text{m}$ 。参考 LSS 法反应机理<sup>[4]</sup>,在反应过程中,氢氧化钠(固态),乙醇-油酸(液相)和水-乙醇溶液(溶液相)通过相转移与相分离在水热条件下形成二氧化钛球形晶体。反应机理由图 2 所示:固相的氢氧化钠与液相的油酸生成油酸钠进入溶液相,油酸钠与钛前驱体反应生成钛的油酸盐。原位生成的外表面有烷基链的油酸钛由于其疏水性的表面与水环境不兼容,且在重力作用下发生相分离后收集在反应容器底部。在水热条件下油酸钛生成二氧化钛。

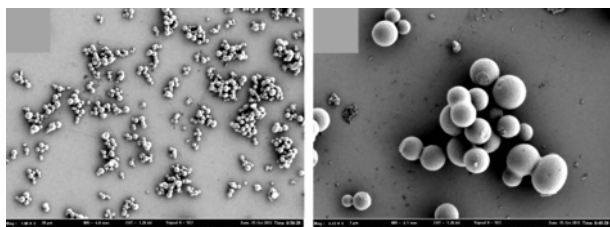


图 1 四组分产物形貌 (a) 反应时间为 20 h 的产物形貌图 (b) 为(a)放大的图(放大 6 000 倍)

图 1 四组分产物形貌

在三组分正交实验中,将水、NaOH、油酸和乙醇进行三组分正交组合,依序加入体系进行水热反应后观测反应产物的形貌。在未加入 NaOH 的体系(图 3(a)),油酸不作为反应物参与反应,使得

过量的油酸包覆在产物表面而看不到产物形貌。在未加入水的体系(图 3(b)),NaOH 固体不能进入含有  $\text{TiOSO}_4$  的溶液相,从而不能与液相的油酸进行反应,使得油酸过量将产物包覆,其多孔结构可能是因乙醇的挥发而形成的。NaOH/水/油酸体系按序加入后,由于没有乙醇作为两相的中间介质,所以溶液相与液相无法均匀混合,同时产生皂化反应形成凝胶而致使实验无法继续进行。为进一步证实各组分对产物形貌的作用,进行了两组分与单组分实验。

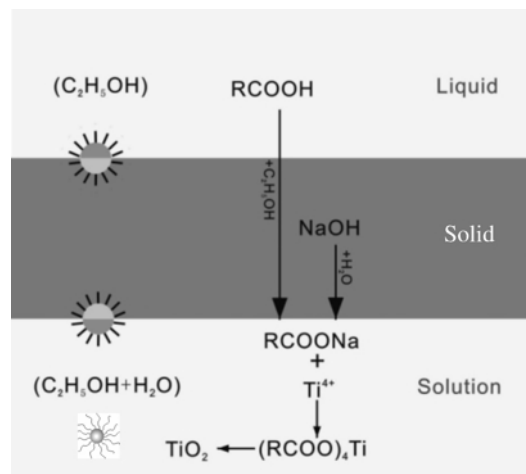
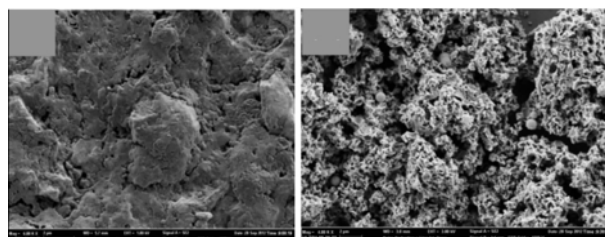


图 2 LSS 法反应机理



(a) 未加NaOH(放大6 000倍) (b) 未加水(放大4 000倍)

图 3 LSS 体系三组分产物的形貌

### 2.1 乙醇与水的作用机理

在只有钛前驱体的体系中得到团聚的无定形产物(图 4(a))。在加水的单组分体系中仍得到团聚的无定形产物,这说明水对 LSS 体系中球形产物的形貌无明显作用,但不加入水则使固相 NaOH 不能进入溶液相参与反应,所以水在 LSS 体系中起溶化固体的作用。

加乙醇的单组分体系(图 4(b))为醇体系,得到团聚的不规则空心球形产物。而水/乙醇(图 4(c))的两组分体系中,乙醇对产物形貌仍起主导作用,产物为尺寸不均一的空心球。在不加油酸的条件下产物均有明显的团聚现象。由参考文献<sup>[13,19]</sup>可知醇体系中空心球的形成是由于乙醇在高温下引起

Oswalt 熟化效应所致。在 LSS 四组分体系中未得到空心结构,说明乙醇在本体系中对产物形貌未产生直接作用。但 LSS 体系若不加入乙醇则会发生

皂化反应,水/油相无法融合进入均一的反应体系,这说明 LSS 体系中乙醇的作用是作为中间介质将溶液相与液相均匀混合。

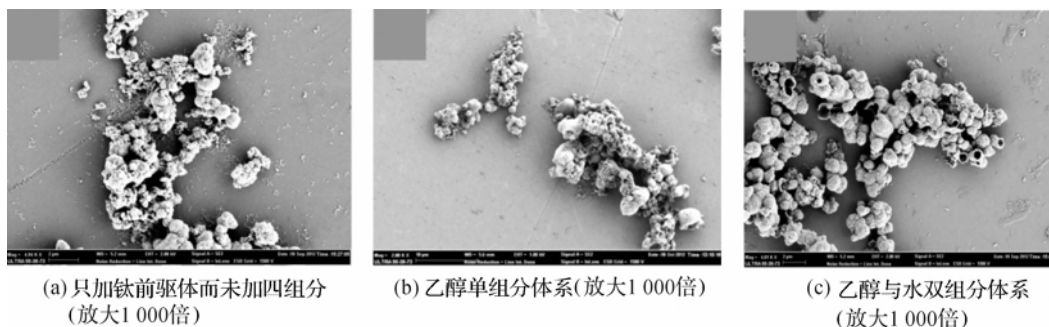


图 4 乙醇体系产物的形貌

## 2.2 氢氧化钠的作用机理

固体 NaOH 作为固相需要通过水或乙醇进行溶解后进入反应体系,在不加入油酸的条件下形成的是碱性体系。根据文献[15,17]可知,碱性体系在水热条件下生成的氧化钛晶体有纵向生长的趋势。随着反应体系中加入不同量的水与乙醇,产物的形貌不同。在  $200^\circ\text{C}$ 、20 h 的水热反应条件下,碱性体系中钠离子使氧化钛晶体分离成片层状,反应方程式为:

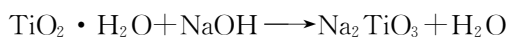


图 5 为片状氧化钛形成的机理示意,由图 5 可知,钠离子的掺杂作用维持 Ti-O 四面体结构,当钠离子被抽走后,Ti-O 片层分离。随着水体系中乙醇

量的增多发生由片层状→带状→管状→线状的变化<sup>[17]</sup>。在 NaOH、水的两组分体系中(图 6(a)), $V(\text{水}):V(\text{醇})=1.2:0$ ,得到长米粒状产物,纵向长约  $9\ \mu\text{m}$ 。在 NaOH、水、乙醇的三组分体系中(图 6(b)) $V(\text{水}):V(\text{醇})=1.2:1$ ,产物为长片形。在 NaOH、乙醇的三组分体系中(图 6(c)), $V(\text{水}):V(\text{醇})=0.2:1$ ,产物为尺寸不均一的带状,其直径在  $50\ \text{nm}\sim 1\ \mu\text{m}$  之间。由实验结果可知在 NaOH 的水体系以及其醇体系都促使晶体进行各向异性生长,且形貌变化规律与文献所述相符合。而 LSS 四组分体系得到的产物为球形,说明 NaOH 在体系进行了中和反应从而未能形成碱性环境而促使产物各向异性生长。

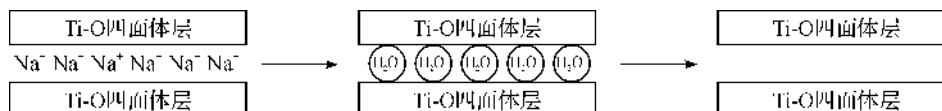
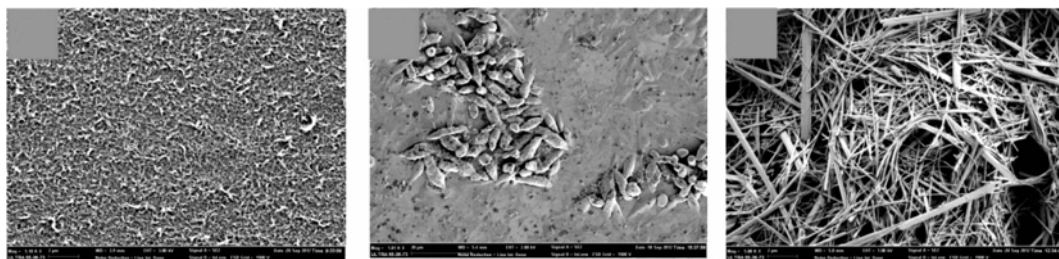


图 5 碱性体系中片状氧化钛形成机理



(a) NaOH/水双组分体系(放大1 000倍) (b) NaOH/醇三组分体系放大1 000倍 (c) NaOH/乙醇双组分体系放大5 000倍

图 6 NaOH 体系产物的形貌

## 2.3 油酸的作用机理

在只有油酸的单组分体系中(图 7(a))生成团聚的不规则球形产物,而在乙醇/油酸的两组分体系中(图 7(b))却得到分散性较好的空心球形产物,其空心结构说明在乙醇与油酸同时存在的条件下乙醇对产物形貌起主导作用。实验结果说明

油酸需要在乙醇的作用下进入均匀混合的体系,从而产生分散产物的作用。为了证实 LSS 体系中油酸具有作为反应物和分散产物的双重作用,以加入的油酸量为变量进行了对比实验。当加入的油酸为 3 mL(图 8(a))时,产物为无定形与球形的混合,说明油酸量不足而使产物未能全部生成形

貌良好的球形。进一步减少油酸量到 1 mL(图 8(b)),其产物与不加油酸的体系(NaOH/乙醇/水三组分体系)(图 8(c))的产物形貌相似均为片层状,说明油酸量少而使体系中 NaOH 相对过量,从而形成碱性环境而促进晶体各向异性生长。这说明油酸不仅作为表面活性剂使产物分散,并且作为反应物与 NaOH 反应。

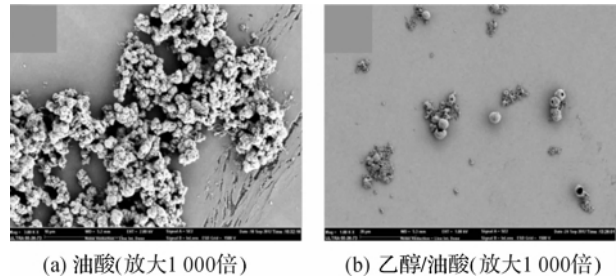


图 7 油酸体系产物形貌图

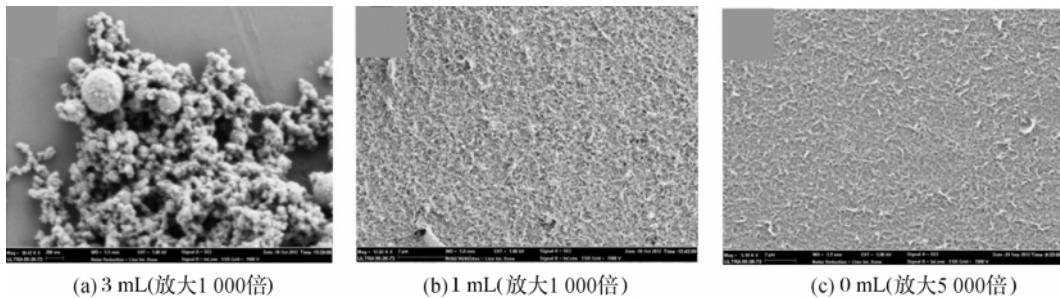
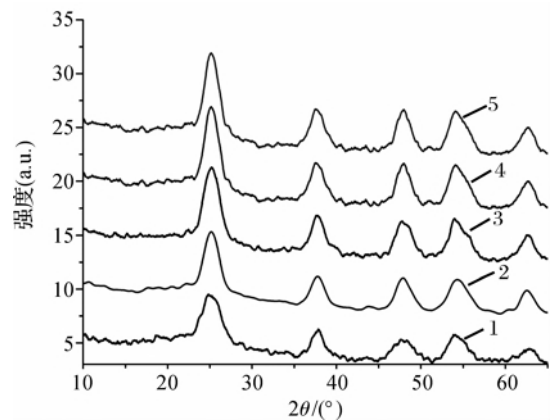


图 8 LSS 体系加入不同油酸量产物的形貌

#### 2.4 球形晶体生长机理

为了观察 LSS 体系球形晶体的生长过程,以反应时间作为变量进行实验,产物的扫描电镜图和 XRD 图分别如图 9、图 10 所示。在 200℃ 水热条件下反应 1 h(图 9(a))产物为形状不规则的小颗粒。当反应进行到 5 h(图 9(b))时,产物为表面有缺陷的球形,可以看出球体是由小颗粒组合而成。当延长反应时间到 10 h(图 9(c))时,得到表面光滑、形貌规整且分散较好的球形产物。进一步延长反应时间至 15 h(图 9(d))和 20 h(图 1),得到的产物形貌与 10 h 时相比变化不明显。不同反应时间产物的 XRD 图(图 10a)所示,LSS 体系中钛前驱体在 200℃ 水热条件下反应 1 h 开始生成锐钛矿二氧化

钛,随着时间的延长锐钛矿的特征峰逐渐尖锐化说明结晶度的提高。在反应 10 h 后形成结晶度较高的锐钛矿氧化钛晶体,进一步延长反应时间结晶度变化不明显。



1. 1 h; 2. 5 h; 3. 10 h; 4. 15 h; 5. 20 h

图 10 不同反应时间下产物 XRD 图及参考标准

LSS 法生成二氧化钛球形晶体的生长机理如图 11 所示:固相的 NaOH 通过水进入钛前驱体的溶液相,而液相的油酸在乙醇的介质作用下进入溶液相,在固-液-溶液三相均匀混合后,油酸与 NaOH 进行中和反应生成油酸钠,进一步与钛前驱体发生反应生成表面有油酸烷基链的钛产物,在 200℃ 水热条件下逐渐生成锐钛矿的二氧化钛小颗粒,进行相分离后收集在反应釜底部,随着反应时间的延长由小颗粒组合成微米级的球形,在反应 10 h 后形成表面光滑、形貌良好的微米级球形锐钛矿的氧化钛晶体。

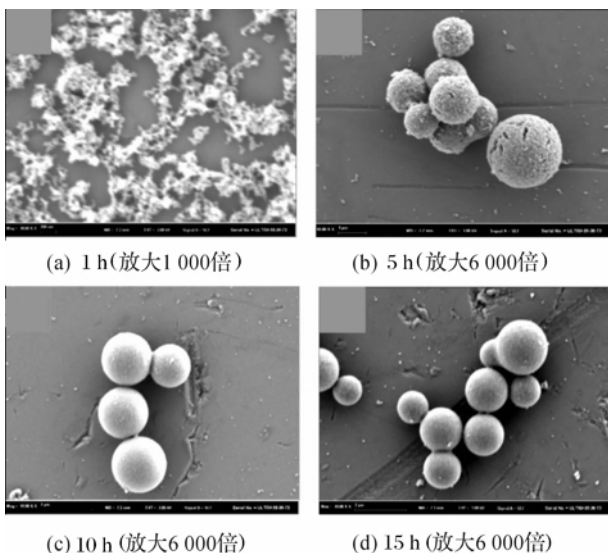


图 9 LSS 体系不同的反应时间产物形貌图

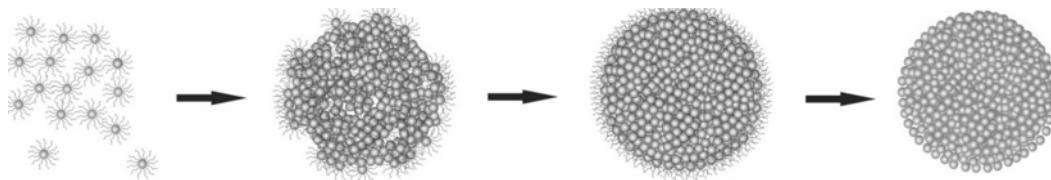


图 11 LSS 球晶生长机理

### 3 结 论

通过讨论各实验组分在体系中的作用,研究了 LSS 法制备二氧化钛球形晶体的反应机理。对 LSS 体系中 4 种组分:水/ $\text{NaOH}$ /乙醇/油酸进行单独与正交组合实验,研究各组分单独及其相互作用对二氧化钛产物形态的影响。认为水在反应中作为溶液相的溶剂,起到为溶解固相的氢氧化钠的作用;乙醇作为中间介质使液相/溶液相充分混合形成均一体系;油酸作为反应物与  $\text{NaOH}$  进行反应以外,同时还起分散产物的作用。在反应过程中通过固相/液相/溶液相三相间发生相转移与相分离,在  $200^\circ\text{C}$  水热条件下生成锐钛矿的二氧化钛小颗粒,随着时间延长进一步结晶并组合成微米级球晶,在反应 10 h 后形成表面光滑、形貌良好的微米级球型锐钛矿氧化钛晶体。

### 参考文献:

- [1] Wang X, Zhuang J, Peng Q, et al. A general strategy for nanocrystal synthesis [J]. *Nature*, 2005, 437 (7055): 121-124.
- [2] Bai F, Wang D, Huo Z, et al. A Versatile bottom-up assembly approach to colloidal spheres from Nanocrystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(35): 6650-6653.
- [3] Wang L, Li Y. Controlled synthesis and luminescence of lanthanide doped  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(4): 727-734.
- [4] 王定胜, 彭 卿, 李亚栋. 单分散球形晶体的合成、组装及其介孔材料的制备[J]. *中国科学*, 2009, 38(11): 1434-1454.
- [5] Zhuang Z, Peng Q, Li Y. Controlled synthesis of semiconductor nanostructures in the liquid phase[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(11): 5492-5513.
- [6] Li X, Tan G, Chen W, et al. Nanostructural and magnetic studies of virtually monodispersed  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanocrystals synthesized by a liquid-solid-solution assisted hydrothermal route [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, 14(3): 1-9.
- [7] 刘凌云, 谢瑞士, 陈 强, 等. 液-固-溶液法制备  $\text{ZnSe}$ - $\text{Fe}$  球形晶体及其光学性能研究[J]. *功能材料*, 2011, 42(5): 933-935.
- [8] Wang X, Li Y. Monodisperse nanocrystals: general synthesis, assembly, and their applications[J]. *Chemical Communications*, 2007 (28): 2901-2910.
- [9] Chen X, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(7): 2891-2959.
- [10] 展红全, 江向平, 李小红, 等. 水热界面反应制备二氧化钛空心微球[J]. *中国陶瓷*, 2011, 47(11): 7-11.
- [11] Nakashima T, Kimizuka N. Interfacial synthesis of hollow  $\text{TiO}_2$  microspheres in ionic liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125 (21): 6386-6387.
- [12] Rossmanith R, Weiss W K, Geserick J, et al. Porous anatase nanoparticles with high specific surface area prepared by miniemulsion technique[J]. *Chem. Mater.*, 2008, 20(18): 5768.
- [13] Rossmanith R, Weiss C K, Geserick J, et al. Porous anatase nanoparticles with high specific surface area prepared by miniemulsion technique[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(18): 5768-5780.
- [14] Zhang X, Quan Z, Yang J, et al. Solvothermal synthesis of well-dispersed  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) nanocrystals and their optical properties[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(7): 075603.
- [15] 王志义, 周成凤.  $\text{KOH}$  碱性环境中  $\text{TiO}_2$  纳米管的水热制备及机理探讨[J]. *材料导报*, 2009, 8(23): 8.
- [16] 史慧娟, 陈其凤, 徐 耀, 等. PMMA 为模板合成多孔  $\text{TiO}_2$  微米球及紫外光催化性能[J]. *化学学报*, 2011, 69(8): 863-869.
- [17] 沈晓军, 张金龙, 田宝柱. 晶型可控纳米  $\text{TiO}_2$  的制备及光催化研究[C]//昆明: 全国太阳能光化学与光催化学术会议, 2010: 364-365.
- [18] Liu B, Aydil E S. Growth of oriented single-crystalline rutile  $\text{TiO}_2$  nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(11): 3985-3990.
- [19] Li H, Bian Z, Zhu J, et al. Mesoporous titania spheres with tunable chamber structure and enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(27): 8406-8407.

## Research on Preparation of $\text{TiO}_2$ Spherical Crystal with LSS Method and Its Mechanism

OUYANG Shen-shen, 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  $\text{TiO}_2$  spherical crystal with liquid-solid-solution synthesis method and investigates the influence of each reaction component (NaOH, oleic acid, water and ethyl alcohol) in LSS system on the morphology of the final product  $\text{TiO}_2$  spherical crystal. In monocomponent and two-component experiments, alcoholic system mainly produces spherical product and alkali system produces rhomboid and rodlike structures. Oleic acid used as surfactant can reduce product agglomeration. Four-component system produces a sphere with regular morphology. The reaction mechanism of LSS synthesis method is discussed according to different product forms.

**Key words:** LSS; titanium dioxide; spherical crystal; mechanism

(责任编辑: 许惠儿)

(上接第 640 页)

## Research on Synthesis and Solution Properties of Polyether Modified Fluorosilicone Surfactant

TIAN Xiao-ping<sup>1,2</sup>, YI Ling-min<sup>1,2</sup>, MENG Xiao-mei<sup>1,2</sup>

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education;

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

**Abstract:** This research obtains polyether modified fluorosilicone surfactant and polyether modified siloxane surfactant through anion ring opening polymerization and hydrosilylation reaction and characterizes their structure through nuclear magnetism and infrared. The research on solution properties of polyether modified organosilicone surfactant, fluorosilicone surfactant and perfluoro surfactant finds that perfluoro surfactant has the lowest minimum surface tension and polyether modified fluorosilicone surfactant has a higher minimum surface tension than polyether modified siloxane; for the same polyether modified fluorosilicone in hydrophilic chain and hydrophobic chain segments, its critical micelle concentration (CMC) is lower than that of polyether modified siloxane; CMC decreases with the increase of length of hydrophilic chain segment of polyether modified siloxane; CMC increases with the increase of length of hydrophobic chain segment of polyether modified fluorosilicone.

**Key words:** fluorosilicone; hydrosilylation; surfactant; solution property

(责任编辑: 张祖尧)