

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

## 单分散 TiO<sub>2</sub> 亚微米球的制备与表征

王 鹏<sup>1,2</sup> 陈 东<sup>1</sup> 刘建树<sup>1</sup> 唐芳琼<sup>1\*</sup><sup>1</sup>中国科学院理化技术研究, 北京 100101; <sup>2</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要** 采用乙腈与乙醇混合溶剂体系制备出了单分散的亚微米级 TiO<sub>2</sub> 球形胶体颗粒, 并对乙腈相对含量以及实验温度等参数的影响进行了研究. 结果表明 5 °C 下乙腈相对含量为 70% 时可制得高质量单分散胶体颗粒. 通过 TEM、SEM、粒度分析等表征手段, 表明所得胶体颗粒平均直径约为 540 nm, 标准偏差在 5% 以内, 颗粒的多分布系数为 0.013, TG-DSC 分析表明胶体颗粒为含水量很少的水合 TiO<sub>2</sub>; XRD 分析表明单分散 TiO<sub>2</sub> 胶体颗粒在 600 °C 高温烧结由无定型转变为锐钛矿型, 在 900 °C 高温烧结则开始出现金红石型.

**关键词:** 二氧化钛, 单分散, 混合溶剂, 低温

**中图分类号:** O648, O614.24

## Synthesis and Characterization of Monodisperse TiO<sub>2</sub> Colloid Particles

WANG, Peng<sup>1,2</sup> CHEN, Dong<sup>1</sup> LIU, Jian-Shu<sup>1</sup> TANG, Fang-Qiong<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, P. R. China;<sup>2</sup>Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

**Abstract** The monodisperse spherical particles of TiO<sub>2</sub> were prepared by sol-gel process in mixed solvents at low temperature. The TEM, SEM, and size distribution analysis showed that the size variation of as-synthesized spherical TiO<sub>2</sub> colloidal particles is within 5% and the polyindex is 0.013. The thermal analysis clearly demonstrated that as-synthesized particles were hydrous amorphous TiO<sub>2</sub>. The structure of the TiO<sub>2</sub> colloids after annealed at different temperatures were determined by XRD. The results showed that the phase transition from amorphous to anatase occurred at a temperature around 600 °C and both rutile and anatase appeared at 900 °C.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, Monodisperse, Mixed solvents, Low temperature

早在20世纪初,单分散球形胶体颗粒的制备就已经成为胶体科学中一个重要的研究方向,并在催化、流变流体等领域有着广泛的应用.但由于制备技术的限制,到目前为止,单分散性较好的且易于制备的球形颗粒主要还限于聚合物以及二氧化硅等材料<sup>[1]</sup>,这也就限制了单分散球形颗粒在各种领域的更广泛应用.因此,拓展制备材料的范围及制备方法是现在研究的热点,其中,二氧化钛作为一种宽带隙半导体材料有着很多优异性能,除了在光催化、涂料、太

阳能电池<sup>[2-3]</sup>等领域具有广泛的应用外,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>[4]</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.然而利用二氧化钛胶体颗粒自组装光子晶体时,对其单分散性有着严格要求,当胶体颗粒的单分散性高于 5% 时,禁带将会衰减乃至消失<sup>[5]</sup>.

目前单分散的亚微米级二氧化钛球形颗粒制备

Received: August 8, 2005; Revised: October 8, 2005. \*Correspondent, E-mail: tangfq@mail.ipc.ac.cn; Tel: 8610-64888064.

国家高科技研究发展 863 纳米专项基金(2002AA302108, 2004AA302012, 2002AA305301), 国家自然科学基金(20301015)资助项目.

刘建树现为北京化工大学化学工程学院硕士研究生

已有报道,其中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>[6-10]</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;另外也有报道通过对前驱体改性,降低水解速度,这种方法虽然有助于得到单分散性较好的二氧化钛胶体颗粒<sup>[11]</sup>,但是这样的反应过程复杂、耗时,不利于大规模生产;还有报道采用混合溶剂法<sup>[12-14]</sup>,即在混合溶剂体系中制备胶体 TiO<sub>2</sub> 颗粒,虽然他们工作中所制备 TiO<sub>2</sub> 胶体颗粒尺寸分布很宽,不具有高的单分散性,但这种混合溶剂的制备方法提供了一种有益的尝试,尤其是通过混合溶剂比例的调配可以很好地对反应体系的各种参数进行调节,从而有利于实现控制制备.

本研究采用乙腈和乙醇混合溶剂作为反应体系,在低温条件下以钛酸四丁酯为原料,制备高单分散的 TiO<sub>2</sub> 球形胶体颗粒.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

钛酸四丁酯(TBOT, 99%)、乙腈(99.98%)分别购自 Acros 和 Sharlau 公司,无水乙醇(99.8%)、氨水均为分析纯,购于北京化工厂.

### 1.2 TiO<sub>2</sub> 胶体颗粒的合成

将一定体积的无水乙醇和乙腈混合均匀,其中乙腈的体积分数分别为 0、30%、70%、85%,然后取 60 mL 混合溶液,0.5 mL 氨水加入反应容器,在不同温度水浴中磁力搅拌 30 min, N<sub>2</sub> 保护下将 5 mmol TBOT 溶于 60 mL 乙醇和乙腈的混合溶液中,然后以一定的速度注入到反应容器,磁力搅拌反应 2 h,即得二氧化钛胶体颗粒样品.将样品离心并用去离子水超声洗涤三次后待用.

### 1.3 样品表征

颗粒尺寸和形貌采用 JEOL-200CX 型透射电子显微镜(TEM)和 Hitachi 4300-S 型扫描电子显微镜(SEM)分析;颗粒的尺寸及多分布系数(polyindex)由 Malvern Zetasizer 3000HS 粒度分析仪表征;样品物相结构分析采用 Rigaku D/MAX 2400 X 射线衍射仪(Cu K<sub>α</sub>, λ=0.15418 nm),由 NETZSCH STA 449C 型热重分析仪进行热失重-差示扫描分析(TG-DSC).

## 2 结果与讨论

### 2.1 乙腈含量的影响

为了考察乙腈在混合溶剂中的体积分数对形成单分散 TiO<sub>2</sub> 胶体颗粒的影响,在 5 °C 下,乙腈体积分数分别为 0、30%、70%、85%的条件下制备了 TiO<sub>2</sub> 胶体颗粒.图 1 是所得 TiO<sub>2</sub> 胶体颗粒的透射电镜图,从图中可以看出,在反应体系中不加乙腈时,反

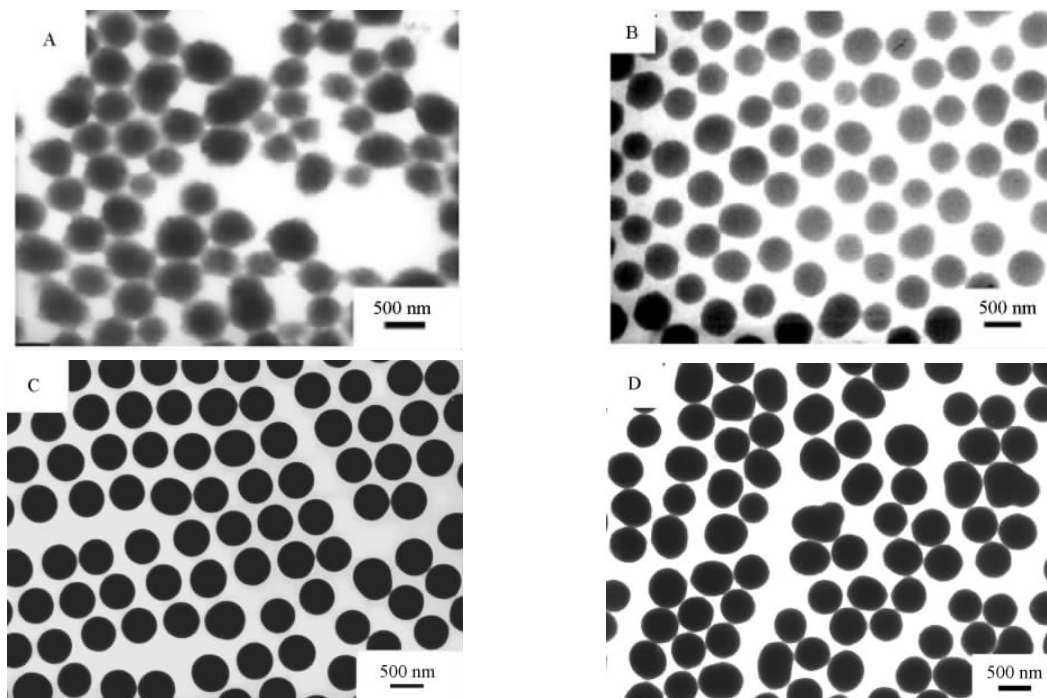


图 1 不同乙腈/乙醇配比中制备二氧化钛颗粒的透射电子显微镜图

Fig.1 TEM images of colloid TiO<sub>2</sub> particles prepared in acetonitrile/ethanol mixed solvent  
volume fraction of acetonitrile: A, 0; B, 30%; C, 70%; D, 85%

应生成的胶体 TiO<sub>2</sub> 颗粒形状不规则, 表面粗糙, 尺寸分布较宽; 当反应体系中引入乙腈并随着乙腈含量的增加, TiO<sub>2</sub> 胶体颗粒的表面光滑性增加, 尺寸分布相对较窄, 在乙腈含量为 70% 时所得 TiO<sub>2</sub> 胶体颗粒为高单分散的光滑球形, 乙腈含量进一步增加后所制备的胶体颗粒仍为光滑的球形, 但是颗粒间的牵连严重, 单分散性下降。

这说明体系中乙腈含量对均匀单分散 TiO<sub>2</sub> 胶体颗粒的形成起决定性作用。由于 TBOT 水解反应很快, 二氧化钛胶体颗粒成核后的生长过程是扩散控制生长过程<sup>[5]</sup>, 颗粒形貌取决于 TBOT 及其水解产物从溶剂体系中扩散到二氧化钛核表面进而缩聚的速度。由于 TBOT 在乙腈中溶解性很低, 即乙腈与 TBOT 分子间作用力较弱, 因此乙腈的加入可以降低 TBOT 及其水解产物与溶剂分子间的作用力, 随着乙腈含量的增加, 这种分子间作用力减小, TBOT 及其水解产物扩散速度便会相应加快, 扩散到颗粒表面的时间缩短。在实验中, 当乙腈含量达到 70% 时, TBOT 及其水解产物在溶剂体系中具有适宜的扩散速度, 从而形成光滑的均匀的球形颗粒; 而当乙腈含量进一步增加时, 前驱体扩散速度过快, 最终导致形成颗粒均匀性变差。

## 2.2 温度的影响

温度对于钛源的水解速度有较大影响, 因此分别在 35、20、10、5 °C 下制备了二氧化钛胶体颗粒, 实验中保持乙腈体积分数为 70%。

结果发现, 反应在 35 °C 时, 所得颗粒均为较光滑的球形, 但分布很宽, 颗粒间的牵连严重, 类似于 TEM 图 1 中的 D, 随着温度的降低, 颗粒分布变窄, 颗粒间牵连减少, 当反应温度为 5 °C 时, 所得颗粒 TEM 图如图 1 中的 C。这说明, 低温条件对光滑均匀单分散 TiO<sub>2</sub> 球形颗粒的形成有利。这主要是由于

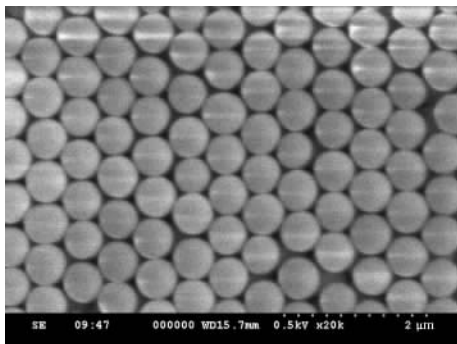


图 2 二氧化钛扫描电子显微镜图

Fig.2 SEM image of monodisperse TiO<sub>2</sub> particles

在低温条件下, TBOT 水解缩聚反应相对缓慢有序, 因此在成核生长过程中每个 TiO<sub>2</sub> 核在各个方向上可以机会均等地相对缓慢生长, 从而有利于形成均匀单分散的 TiO<sub>2</sub> 球形胶体颗粒。

## 2.3 TBOT 量及加入速度的影响

本方法是一种混合溶剂体系中的溶胶-凝胶法, 属于成核-生长机理, 因此主要通过加入反应体系中 TBOT 的量对颗粒尺寸的进行控制。由于 TBOT 水解速度在低温条件下也相对较快, 当滴加速度过快时, 容易使反应体系中部分水解产物瞬时达到过饱和浓度而自成核, 因此, 需要控制滴加速度约为 14 mL·h<sup>-1</sup>, 避免自成核现象, 才可以得到高单分散均匀 TiO<sub>2</sub> 球形胶体颗粒。

## 2.4 SEM 分析

图 2 为在乙腈体积分数为 70% 时, 5 °C 条件下制备的单分散 TiO<sub>2</sub> 球形胶体颗粒分散在乙醇中, 在铝箔上沉积的 SEM 图。从图 2 可以看出 TiO<sub>2</sub> 颗粒形成紧密的有序结构。这是由于乙醇的自然挥发过程中, 毛细管作用力<sup>[6]</sup>将高单分散性的 TiO<sub>2</sub> 胶体颗粒自组装形成的有序结构。从图 2 测量得到颗粒平均直径约为 540 nm, 标准偏差在 5% 以内。

## 2.5 粒度分析

图 3 为在乙腈体积分数为 70% 时, 5 °C 条件下制备的单分散 TiO<sub>2</sub> 胶体颗粒分散在水中进行粒度分析得到的按体积分布尺寸柱状图。从图 3 可以看出, 样品颗粒尺寸分布很窄, 仪器测得的多分布系数 (polyindex) 为 0.013, 说明颗粒为均匀单分散的, 这与 TEM 图和 SEM 图表征的结果相一致。

## 2.6 TG-DSC 分析

图 4 为乙腈体积分数为 70% 时, 5 °C 条件下制备的单分散 TiO<sub>2</sub> 胶体颗粒烘干后的热失重-差示扫描分析 (TG-DSC), 升温速率为 20.0 °C·min<sup>-1</sup>。TBOT

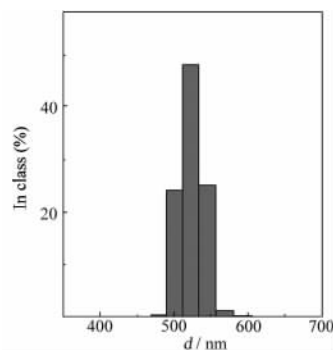


图 3 二氧化钛的尺寸分布柱状图

Fig.3 Size distribution of monodisperse TiO<sub>2</sub> particles



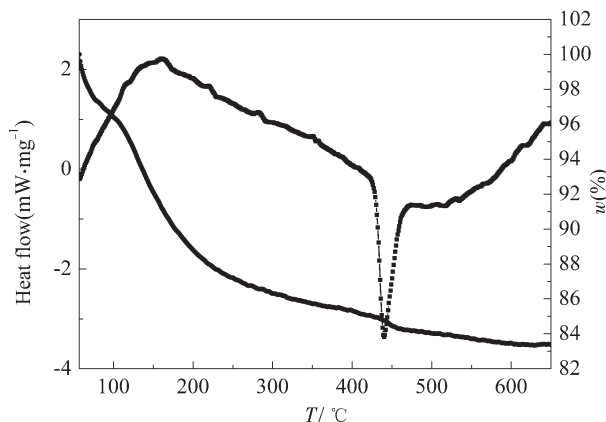


图4 二氧化钛颗粒的 TG-DSC 曲线

Fig.4 TG-DSC curves of TiO<sub>2</sub> particles

完全水解产物可以用分子式 TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O 来表示<sup>[17]</sup>. 由 TG-DSC 曲线可以看出, 在 60~160 °C 失重较快, 失去的主要是物理吸附的水及溶剂分子, 从 160~400 °C 失重缓慢, 主要是羟基间反应脱水, 失重为 5.92%, 据此得到水解产物结构式为 TiO<sub>2</sub>·0.27H<sub>2</sub>O, 这说明在混合溶剂体系中反应得到的无定型 TiO<sub>2</sub> 为含水量较少的完全水解产物. 此外, 在 440 °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 °C 烧结转化为锐钛矿型相一致.

### 2.7 XRD 分析

图 5(a、b、c) 分别为在乙腈体积分数为 70% 时, 5 °C 条件下制备的单分散 TiO<sub>2</sub> 胶体颗粒未经处理, 以及在 600 °C 和 900 °C 下烧结 2 h 得到的样品物相衍射图. 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 600 °C 高温烧结 2 h, 由无定型完全转化为锐钛矿型, 由透射电镜观察发现 600 °C 烧结后, 颗粒仍保持良好的球形结构; 而经 900 °C 高温烧结 2 h 后, 其中部分样品由无定型转化为锐钛矿型, 另一部分转化为金红石型, 这说明样品颗粒由锐钛矿型向金红石型转化温度在 900 °C 附近. 由电镜观察发现颗粒晶化后形貌发生严重变形, 不具有球形结构(透射电镜图片未附).

## 3 结论

采用乙腈和乙醇混合溶剂体系, 在低温条件下制备出了 TiO<sub>2</sub> 亚微米球形胶体颗粒. 通过调节乙腈含量及反应体系温度, 可以实现均匀单分散 TiO<sub>2</sub> 球形颗粒的制备. 所制备的球形 TiO<sub>2</sub> 胶体颗粒的平均粒径为 540 nm, 多分布系数为 0.013, 标准偏差小于

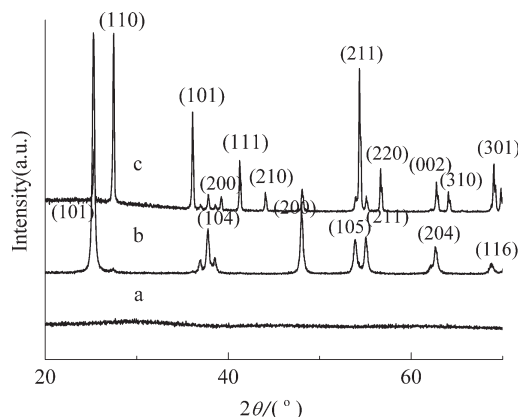


图5 不同温度烧结后的二氧化钛颗粒的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> sample treated at different temperatures

a) room temperature; b) 600 °C; c) 900 °C

5%. TG-DSC 分析表明胶体颗粒为含水量很少的水合 TiO<sub>2</sub>. XRD 分析表明经过 600 °C 高温烧结 TiO<sub>2</sub> 胶体颗粒可以由无定型转变为锐钛矿型, 900 °C 高温烧结则开始向金红石型转变.

## References

- Xia, Y. N.; Gates, B.; Yin, Z.; Lu, Y. *Adv. Mater.*, **2000**, *12*(10): 693
- Zhao, W. K.; Fang, Y. L. *Acta phys. -Chim. Sin.*, **2002**, *18*(4): 368 [赵文宽, 方佑龄. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2002**, *18*(4): 368]
- Gao, N. Q.; Zhang, L.; Yang, M. Z.; Cai, S. M. *Acta phys. -Chim. Sin.*, **2001**, *17*(2): 177 [高恩勤, 张莉, 杨迈之, 蔡生民. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, *17*(2): 177]
- Ding, J.; Chen, D.; Tang, F. Q. *Prog. Chem.*, **2004**, *16*(4): 492 [丁敬, 陈东, 唐芳琼. 化学进展(*Huaxue Jinzhan*), **2004**, *16*(4): 492]
- Li, Z. Y.; Zhang, Z. Q. *Phys Rev. B*, **2000** *62*: 1516
- Look, J. L.; Zukoski, C. F. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, *75*(6): 1587
- Look, J. L.; Zukoski, C. F. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, *78*(1): 21
- Jean, J. H.; Ring, T. A. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1986**, *65*(12): 1574
- Eiden-Assmann, S. J.; Maret, W. G. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*(1): 6
- Tang, F. Q.; Hou, L. P.; Guo, G. S. *J. Inorg. Mater.*, **2001**, *16*(4): 615 [唐芳琼, 侯莉萍, 郭广生. 无机材料学报(*Wuji Cailiao XueBao*), **2001**, *16*(4): 615]
- Jiang, X. C.; Herricks, T.; Xia, Y. N. *Adv. Mater.*, **2003**, *15*(14): 1205
- Fang, C. S.; Chen, Y. W. *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, *78*: 739
- Chen, K. Y.; Chen, Y. W. *J. Sol-gel. Sci. Techn.*, **2003**, *27*: 111
- Guo, G. S.; Hou, L. P.; Wang, Z. H.; Zhang, Y. X.; Tang, F. Q. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, **2001**, *28*(3): 76 [郭广生, 侯莉萍, 王志华, 张云霞, 唐芳琼. 北京化工大学学报(*Beijing Huagong Daxue Xuebao*), **2001**, *28*(3): 76]
- Kim, K. D.; Bae, H. J.; Kim, H. T. *Colloid. Surf. A.*, **2003**, *221*: 163
- Im, S. H.; Lum, Y. T.; Suh, D. J. *Adv. Mater.*, **2002**, *14*(9): 1367
- Skalil, K. M. S.; Zaki, M. I. *Powder Technology*, **1997**, *92*: 233