

Characterization and Controlled Synthesis of TiO₂ Hollow Microspheres

Jun-qi Li^{1,2}, Zuo-li He¹, Zhen-feng Zhu¹

¹School of Materials science and engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, Shaani, 710021 China

² Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an, Shaani, 710021, China

Email: lijunqi@sust.edu.cn

Abstract: Well-defined hollow spherical TiO₂ with mesoporous structure have been synthesized via a facile combination of sol-gel and solvothermal processes. The solvothermally treated mesoporous TiO₂ hollow microspheres were found to have a high crystallinity with a nanocrystalline anatase structure, whereas untreated materials were found to have an amorphous phase. XRD, SEM, TEM and N₂ adsorption were used to characterize the morphology and crystalline phase of the mesoporous TiO₂ hollow microspheres. Structural characterization indicates that these mesoporous TiO₂ hollow microspheres have an obvious mesoporous structure with an average diameter of about 1 μm. The average pore sizes and BET surface areas of the mesoporous TiO₂ hollow microspheres are 16.5 nm and 90.1 m²/g, respectively.

Keywords: TiO₂ hollow microspheres; sol-gel; solvothermal processes

TiO₂ 空心微球的控制合成及表征

李军奇^{1,2}, 何作利¹, 朱振峰¹

¹ 陕西科技大学材料科学与工程学院 西安 710021

² 陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室 西安 710021

Email: lijunqi@sust.edu.cn

摘要: 采用溶胶凝胶法和溶剂热合成相结合, 以溶胶凝胶法制备的无定形 TiO₂ 为前驱物, 通过在溶剂热合成过程中引入 NaF 制备出平均粒径 1 μm, 比表面积为 90.1 m²/g, 平均孔径 16.5 nm 的锐钛矿型 TiO₂ 空心微球。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)及 N₂ 吸附-脱附对所合成的 TiO₂ 空心微球进行了表征。结果表明, 溶剂热处理后, 无定形的前驱物转变为锐钛矿型 TiO₂ 微球, 该微球具有中空结构。

关键词: TiO₂; 空心微球; 溶胶凝胶; 溶剂热

1 引言

具有空心结构的纳米材料在环境净化、催化、涂料、光电转换等领域具有广泛的应用前景, 使得可控制备空心结构材料成为研究的热点。与此同时, 空心球纳米材料的合成方法也得到了诸多发展。模板法作为一种常规的合成空心结构材料的方法已经得到了广泛的应用, 并合成了众多空心结构材料。根据所用模板剂类型可分为, 软模板(离子型或非离子型表面活性剂、聚合物、有机配合物等)和硬模板(多孔硅、PS 微球等)^[1-5]。

二氧化钛(TiO₂)是一种重要的、具有多重功能的半导体材料, 同时由于 TiO₂ 在可见及近红外区吸收较弱

及折射率较高, 使得纳米 TiO₂ 空心球成为制备光子晶体的理想材料, 近年来逐渐成为研究的热点。采用模板法制备 TiO₂ 空心球时往往需要通过煅烧处理去除模板, 虽然煅烧处理可以提高材料的晶化程度, 但这个过程也会带来纳米材料的团聚及空心结构的塌陷, 因此, 发展无模板法制备空心 TiO₂ 微球就显得尤为重要^[6-8]。

本文报道了一种无模板法制备 TiO₂ 空心微球的方法, 采用溶胶凝胶法和溶剂热合成相结合, 以溶胶凝胶法制备的无定形 TiO₂ 为前驱物, 通过控制溶剂热合成过程, 制备出具有空心结构的 TiO₂ 微球。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)及 N₂ 吸附-脱附对所合成的 TiO₂ 空心微球进行了表征。

资助信息: 陕西省教育厅专项科研项目 (09JK352)

2 试验

将 0.4mL 浓度为 0.1M 的 NaCl 溶液和 100mL 无水乙醇混合均匀后,取一定量钛酸四丁酯(TBT)缓慢滴加到上述混合溶液,磁力搅拌直至出现白色沉淀,静置 10h 待反应完全,离心分离后并清洗后得到 TiO₂ 前驱物。将此 TiO₂ 前驱物分散于无水乙醇和去离子水的混合溶液中,加入一定量的 NaF,充分搅拌混合均匀,置于高压反应釜中,微波加热至 180℃保温 1h,自然冷却至室温,离心分离并用去离子水和无水乙醇清洗,真空干燥得到最终产物。

样品的 N₂ 吸附-脱附等温线测试在 JW-004 型比表面积测定仪上进行,并用 BET 方程计算样品的比表面积, BJH 法计算孔径;使用日本 Rigaku 的 D/max-2200 型 X 射线衍射仪对样品的晶相组成等进行测试(Cu K_α 辐射, λ=0.15418nm);样品的形貌及微观结构采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)和 JEM2010 型透射电子显微镜(TEM)进行观察。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 是溶胶凝胶制备的前驱物(a)和溶剂热处理后样品(b)的 XRD 图谱。从图中可以看出,采用溶胶凝胶制备的前驱物为无定形,经溶剂热处理后,在衍射角 2θ=25.26°、37.88°、47.78°处有明显的衍射峰出现,分别对应锐钛矿型 TiO₂ 的(101)面、(004)面和(200)面。这与 JCPDS 卡中 21-1272 号锐钛矿型 TiO₂ 的 d 值完全一致,图谱中无其他杂峰,表明经过溶剂热处理后无定形 TiO₂ 已经完全转变为单一锐钛矿型 TiO₂。根据 Scherrer 公式计算 TiO₂ 的平均晶粒尺寸为 16.88nm。

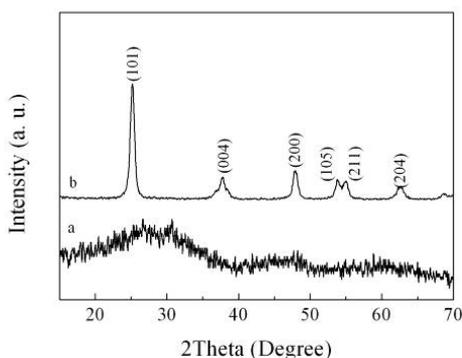


Fig. 1 XRD patterns of the hollow TiO₂ microspheres. The precursor TiO₂ (a) and solvothermal treatment (b).

图 1 TiO₂ 空心微球的 XRD 图谱

3.2 形貌分析

图 2 是 TiO₂ 空心微球的 SEM 和 TEM 照片,可以看出,溶剂热处理后样品为单分散球形颗粒,粒径约为 1μm(图 2a)。图 2b, c 是单个微球的 SEM 照片, TiO₂ 微球表面较为粗糙,由纳米晶突起构成,纳米晶尺寸为 16.7±0.8nm,这与通过 XRD 图谱计算的晶粒尺寸相一致。在图 2b 插图中可以看到破碎的 TiO₂ 微球具有空心结构,从图 2d 的 TEM 照片中观察到空心壳层厚度约为 0.15μm。图 2e 是 TiO₂ 空心微球表面的 TEM 照片,可以看出溶剂热处理后微球表面晶粒并没有紧密的堆积在一起,只是部分相互重叠形成类似蠕虫的结构,晶粒间孔径在 16.5nm 左右,是典型的介孔结构。图 2f 是样品表面单个晶粒的高分辨 TEM 照片,可以观察到清晰的晶格条纹,条纹间距为 0.36nm,该值对应锐钛矿型 TiO₂(101)晶面面间距,表明溶剂热处理后样品为结晶性良好的锐钛矿型 TiO₂,这与 XRD 分析的结果相一致。

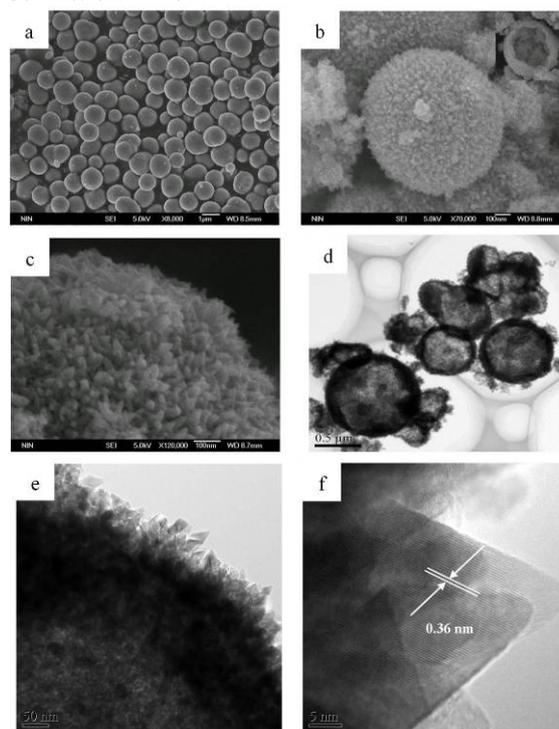


Fig. 2 SEM and TEM images of the mesoporous TiO₂ hollow microspheres

图 2 TiO₂ 空心微球的 SEM 和 TEM 照片

3.3 N₂ 吸附-脱附分析

介孔材料具有发达的孔道结构和大的比表面积,进行 N₂ 等温吸附-脱附时,氮气在介孔孔道内发生毛

细管凝聚, 由于吸附-脱附不完全可逆而引起等温线成迟滞环形状, 可根据等温曲线分析计算孔道结构参数。

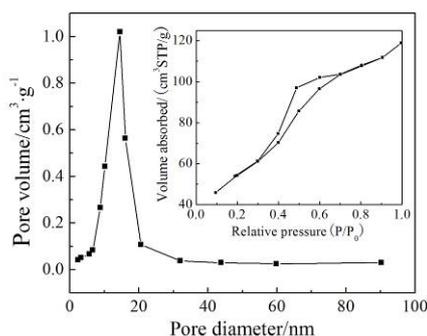


Fig. 3 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) pore size distribution and Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the mesoporous TiO₂ hollow microspheres

图 3 TiO₂ 空心微球的等温吸附-脱附曲线及孔径分布

图 3 是合成的 TiO₂ 空心微球的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。可以看出, TiO₂ 空心微球的 N₂ 吸附-脱附等温线在相对压力为 0.3-0.7 范围有明显的迟滞环, 形状为典型的第 IV 类 Langmuir 吸附-脱附等温线, 迟滞环呈 H1 型, 表明样品具有典型的介孔结构特征。迟滞环在相对压力 0.3-0.7 之间较陡的升降, 说明介孔结构比较丰富。TiO₂ 空心微球孔径分布曲线为一窄而尖的峰, 孔径分布窄, 最可几孔径为 16.5nm, BET 法计算得到 TiO₂ 空心微球的比表面积为 90.1m²/g。

4 结论

本文以溶胶凝胶法制备的无定形 TiO₂ 为前驱物, 在 NaF 存在的条件下溶剂热处理, 通过前驱物在溶剂热处理过程中的溶解-沉淀得到了粒径为 1μm 的 TiO₂ 空心微球, 该微球为锐钛矿型 TiO₂, 比表面积为 90.1m²/g, 平均孔径 16.5nm。微球表面晶粒并没有紧密的堆积在一起, 只是部分相互重叠形成类似蠕虫的结构, 晶粒间孔径在 16.5nm 左右, 具有典型的介孔结构。

References (参考文献)

- [1] Mitchell D T, Lee S B, Trofin L, Li N C, Nevanen T K, Soderlund H, Martin C R. Smart Nanotubes for Bioseparations and Biocatalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 11864-11865.
- [2] Dinsmore A D, Hsu M F, Nikolaides M G, Marquez M, Bausch A R, Weitz D A. Colloidosomes: Selectively Permeable Capsules Composed of Colloidal Particles[J]. *Science*, 2002, 298: 1006-1009.
- [3] Caruso R A, Schattka J H, Greiner A. Titanium Dioxide Tubes from Sol-Gel Coating of Electrospun Polymer Fibers[J]. *Adv Mater*, 2001, 13: 1577-1579.
- [4] Valtchev V. Core-shell polystyrene/zeolite a microbeads[J]. *Chem Mater*, 2002, 14: 956-958.
- [5] Qi L M, Li J, Ma J M. Biomimetic Morphogenesis of Calcium Carbonate in Mixed Solutions of Surfactants and Double-Hydrophilic Block Copolymers[J]. *Adv Mater*, 2002, 14: 300-303.
- [6] Liu B, Zeng H C. Fabrication of ZnO "Dandelions" [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 16744-16746.
- [7] Teo J J, Chang Y, Zeng H C. Fabrications of Hollow Nanocubes of Cu₂O and Cu via Reductive Self-Assembly of CuO Nanocrystals[J]. *Langmuir*, 2006, 22: 7369-7377.
- [8] Yang H G, Zeng H C. Preparation of hollow anatase TiO₂ nanospheres via ostwald ripening[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 3492-3495.