

溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂ 及粒径控制工艺

付贵欣 王超宇 庄志萍

(牡丹江师范学院化学化工学院,牡丹江 157011)

文 摘 采用溶胶-凝胶法,以钛酸丁酯为前驱体,乙二醇作为螯合剂制备纳米 TiO₂ 粒子。考察钛的乙二醇盐的浓度、pH 值、温度等因素对 TiO₂ 粒径的影响,并用红外光谱和 SEM 对纳米 TiO₂ 粒子进行结构和形貌表征。结果表明,采用溶胶凝胶法可以制备出呈椭圆形且粒径分布均匀的 TiO₂ 纳米粒子。使用硝酸铵可以有效阻止 TiO₂ 纳米粒子团聚。当 pH 值为 2~3、温度为 20~40℃,钛的乙二醇盐在丙酮中的浓度为 0.03、0.05 及 0.07 M 时,粒径分别为 150、240 及 600 nm。

关键词 溶胶-凝胶法, 纳米 TiO₂, 团聚, 粒径可控

中图分类号: TG4

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.06.008

Nanometer Titanium Dioxide Particle and Size Control Technology by Sol-Gel Method

FU Guixin WANG Chaoyu ZHUANG Zhiping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157011)

Abstract Nanometer titanium dioxide particles have been prepared by the sol-gel method, in which butyl titanate as precursor, ethylene glycol as a chelating agent. And the glycol of titanium salt concentration, pH value, temperature on the influence of the particle size titanium dioxide were studied. Moreover, the structure and morphology of nanometer titanium dioxide particles were characterized by infrared spectroscopy and SEM. The experimental results show that uniform size distribution of nanoparticles titanium dioxide can be prepared by sol-gel method. Using ammonium nitrate could effectively prevent the titanium dioxide nanoparticles reunion. When pH value is 2 to 3, the temperature is 20℃ to 40℃, the concentration of titanium salt of ethylene glycol in the acetone is 0.03 M, the diameter of titanium dioxide nanoparticle is 150 nm; the concentration of titanium salt of ethylene glycol in the acetone is 0.05 M, the particle size is 240 nm; and when the concentration of titanium salt of ethylene glycol in the acetone is 0.07 M, the diameter of titanium dioxide nanoparticles can reach to 600 nm.

Key words Sol-Gel method, Nanometer TiO₂, Reunion, Particle size controllable

0 引言

TiO₂ 是一种新型的多功能材料,化学性质稳定、具有优良的光催化性能等优点。在环境、信息、材料、医药和卫生等方面有着广泛的应用。目前,国内外制备纳米 TiO₂ 的方法较多^[1],包括溶胶-凝胶法^[2-3]、水热法^[4-5]、微乳法^[6]、溶剂热法等等^[7]。其中溶胶-凝胶法具有操作简单、反应条件温和、合成产物分散性好、表面积大、品质高等优点^[8]。但工艺

条件对 TiO₂ 粒径影响较大,在焙烧时凝胶颗粒之间易于团聚^[9-10]。本文采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 纳米粒子,考察钛的乙二醇盐的浓度、PH 值、温度等因素对 TiO₂ 粒径大小的影响。使用硝酸铵阻止 TiO₂ 纳米粒子团聚,并用红外光谱、SEM 对 TiO₂ 粒子进行表征。

1 实验

1.1 试剂和仪器

收稿日期:2014-06-20

基金项目:黑龙江省教育厅科技项目(12511579)

作者简介:付贵欣,1985 年出生,硕士,研究方向:纳米材料。E-mail:fgx6511765@163.com

通讯作者:庄志萍,1963 年出生,教授。E-mail:zhuangzhiping63@163.com

钛酸丁酯(TBT),天津市光复精细化工研究所;乙二醇,分析纯,天津市永大化学试剂开发中心;丙酮,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;硝酸铵,哈尔滨化工化学试剂厂;冰醋酸,天津市北方天医化学试剂厂;双向定时磁力搅拌器 90-3,金坛市岸头林丰实验仪器厂;电热恒温鼓风干燥 DHG-9070,上海三发科学仪器有限公司;离心机 800 型,山东省菏泽市南城益发仪器厂;扫描电子显微镜 S-4800,株式会社日立制作所;超声波清洗器 KQ-100E,昆山市超声仪器有限公司;高温箱型电阻炉 SX₂-5-12,天津市科学器材设备厂。

1.2 纳米 TiO₂ 的制备

在室温下,取 10 mL TBT 加入到 100 mL 的乙二醇中,在氮气保护下搅拌 10 h,得到钛的乙二醇盐,作为 TiO₂ 的前驱体。把一定体积的丙酮和定量硝酸铵溶液混合,再将 TiO₂ 的前驱体快速倾倒入其中,用醋酸调解 pH 值,剧烈搅拌 0.5 h,陈化 1 h,完成水解缩聚反应,生成 TiO₂ 粒子,混合液由无色透明变为乳白色。将生成的 TiO₂ 进行离心分离并用去离子水和乙醇反复洗涤以去除表面残留的乙二醇。将洗涤后的 TiO₂ 置于 80℃ 下干燥 24 h,然后在高温箱型电阻炉中 500℃ 下煅烧 2 h,得到 TiO₂ 粉末。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

从图 1 可看到,3 400 cm⁻¹ 为—OH 的伸缩振动吸收峰,1 600 cm⁻¹ 为—OH 的变形振动吸收峰,500 ~ 700 cm⁻¹ 为—Ti—O—的特征峰。由图可知合成产物为 TiO₂。

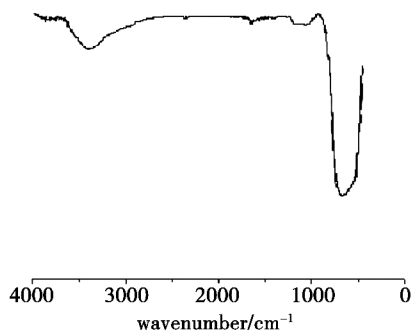


图 1 纳米 TiO₂ 的红外谱图

Fig. 1 Infrared spectra of nanometer TiO₂

2.2 pH 值对凝胶时间的影响

在制备凝胶的过程中,pH 值是影响成胶时间的因素之一,用醋酸作为水解催化剂。在不改变其他条件下,仅改变反应 pH 值,得到 pH 值对凝胶时间影响的变化趋势,结果见图 2。由图 2 可知,随着 pH 值的增大凝胶时间越长。pH 值在 2 ~ 3,凝胶状况较好,且成胶时间适中,成胶时间为 1 ~ 3 h。

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 6 期

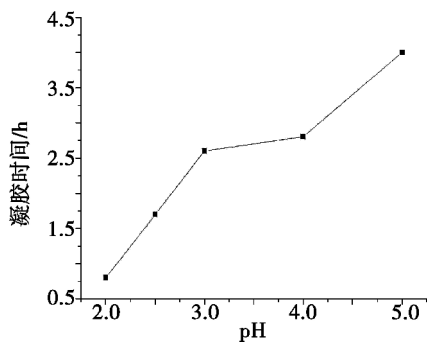


图 2 pH 值对凝胶时间的影响

Fig. 2 Effect of pH value on the gel time

2.3 反应温度对凝胶时间的影响

在不改变其他条件下,仅改变反应温度,得到温度对凝胶时间影响的变化趋势,结果见图 3。

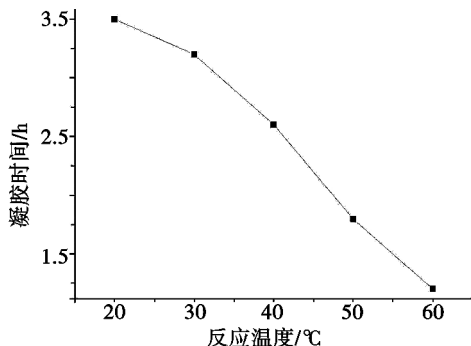


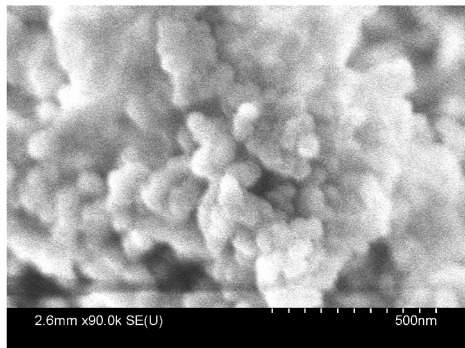
图 3 温度值对凝胶时间的影响

Fig. 3 Effect of temperature on gel time

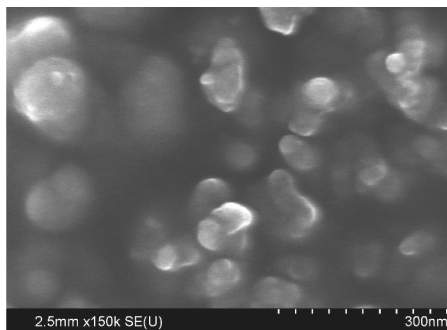
由图 3 可知,温度越高,水解速率越快,凝胶时间越短,凝胶不稳定;另外,温度越高,乙醇溶剂挥发越快,凝胶速率也随之加快。实验表明,20 ~ 40℃ 水浴下进行反应,得到的凝胶相对稳定,且反应时间在 2 ~ 3 h,所以采用在室温下制备 TiO₂ 凝胶的工艺。

2.4 NH₄NO₃ 防团聚作用分析

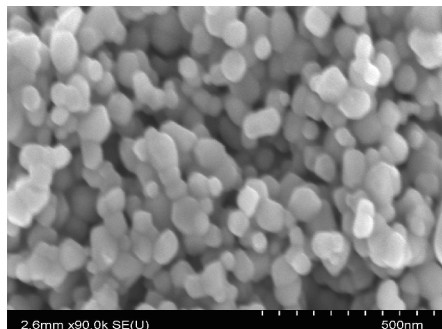
在不改变其他条件的情况下,加入一定量的 NH₄NO₃ 在一定程度上可以防止团聚现象的产生。因为 NH₄NO₃ 是强电解质,在水中完全电离,使纳米粒子表面吸引异电离子形成双电层,通过双电层之间的库仑排斥作用,使粒子之间发生团聚的引力大大减小,从而实现分散纳米粒子的目的,结果见图 4。



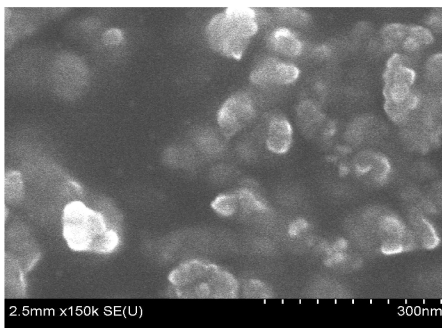
(a) NH₄NO₃ = 0



(b) TBT:NH₄NO₃ = 3 : 1



(c) TBT:NH₄NO₃ = 2 : 1



(d) TBT:NH₄NO₃ = 1 : 1

图4 NH₄NO₃ 的量对纳米 TiO₂ 的影响

Fig. 4 Influence of the amount of NH₄NO₃ on nanometer

由图4(a)可知,在未加入 NH₄NO₃ 时,粒子团聚比较严重。当 TBT:NH₄NO₃ 为 2:1 时,效果较好,随着 NH₄NO₃ 量的增加,粒径随之减小。

2.5 钛的乙二醇盐在丙酮中的浓度

在实验中不改变其他条件时,尝试改变钛的乙二醇盐在丙酮中的浓度,结果见图5。

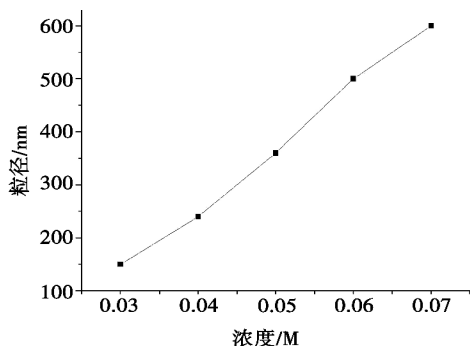


图5 钛的乙二醇盐在丙酮中的浓度与粒径关系

Fig. 5 Relationship between concentration of titanium salt of ethylene glycol in the acetone and particle size

由实验可知, TiO₂ 粒径随着钛的乙二醇盐的浓度的增加而增大。当钛的乙二醇盐在丙酮中的浓度为 0.03、0.05 及 0.07 M, 粒径分别为 150、240 及 600 nm。

3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂ 纳米球。红外光谱和 SEM 结果表明, 采用溶胶-凝胶法可以制备出呈椭圆形且粒径分布均匀的 TiO₂ 纳米球;

(2) 当 pH 值在 2 ~ 3、温度为 20 ~ 40℃、TBT : NH₄NO₃ = 2 : 1 时为制备纳米 TiO₂ 的最佳条件;

(3) 通过控制钛的乙二醇盐的浓度可以实现控制粒径的目的。当钛的乙二醇盐在丙酮中的浓度为 0.03、0.05 及 0.07 M, 粒径分别为 150、240 及 600 nm。

参考文献

- [1] Chen X B, Mao S S. Synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanomaterial [J]. *Nanosci Nanotechnol*, 2006 (6) : 906-925
- [2] Lu Z L, Lindner E, Mayer H A, et al. Applications of sol-gel-processed interphase catalysts [J]. *Chemical Reviews*, 2002 (102) : 3543-3578
- [3] Pierre A C, Pajonk G M, Chemistry of aerogels and their applications [J]. *Chemical Reviews*, 2002 (102) : 4243-4266
- [4] Ryu Y B, Jung W Y, Lee M S, et al. Effect of synthesis temperature on preparation of titanium dioxides by the hydrothermal method photocatalytic activity [J]. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2008, 84 (1) : 101-108
- [5] Yang J, MEI S, Ferreira J M F, et al. Hydrothermal synthesis of nanosized titania powders influence of tetraalkyl ammonium hydroxides on particle characteristics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84 (8) : 1696-1702
- [6] Lim K T, Hwang H S, Ryoo W, et al. Synthesis of TiO₂ nanoparticles utilizing hydrated reverse micelles in CO₂ [J]. *Langmuir*, 2004, 20 : 2466-2471
- [7] Chen X B, Mao S S, Titanium dioxide nano materials: synthesis, properties, modifications, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107 : 2891-2959
- [8] Adnan S, Fadhil A R, MaJida A A, et al. TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2009, 3 (12) : 81-84
- [9] 冯光峰, 黎汉生. 微乳液溶胶凝胶法制备 TiO₂ 纳米光催化剂及结构表征 [J]. *广东化工*, 2009, 36 (6) : 56-60
- [10] 魏绍东. 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂ 技术的研究进展 [J]. *材料导报*, 2004, 18 (2) : 50-53

(编辑 吴坚)