

刘斌¹ 姚义俊¹ 周凯¹ 仲坤¹ 苏义¹ 盛群¹

TiO₂ 纳米晶多孔微球的制备方法及其形成机理

摘要

TiO₂ 纳米晶多孔微球具有颗粒大、晶粒尺寸小及比表面积较高等优点。以明胶作为模板,以钛酸丁酯为原料,采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂ 纳米晶多孔微球,并采用透射电镜、X 射线衍射仪对其性能进行了表征。实验结果表明:采用溶胶-凝胶法成功制备了纯锐钛矿型 TiO₂;明胶的加入对样品的物相组成没有影响,但改变了其晶粒尺寸和排布方式,得到了一种由纳米晶组成的多孔微球;微球直径约为 200~500 nm,其中孔隙约为 2~5 nm,平均晶粒尺寸为 (14.3±0.9) nm。在此基础上对 TiO₂ 纳米晶多孔微球的形成机理进行了分析。

关键词

明胶; 纳米晶; TiO₂; 多孔; 微球

中图分类号 0643

文献标志码 A

收稿日期 2013-10-16

资助项目 国家级大学生实践创新训练计划(N1885012127); 南京信息工程大学大学生实践创新计划(N1885013135); 南京信息工程大学实验室开放基金(N1081005179); 江苏省高校自然科学基金(13KJB140007)

作者简介

刘斌,男,博士,讲师,主要研究纳米功能材料.liubinnuist@nusi.edu.cn

0 引言

近年来,半导体光催化剂在环境净化、太阳能转化的应用中引起了广泛关注。二氧化钛(TiO₂)作为一种半导体光催化剂,以其氧化能力强、无毒和长期稳定性(耐光和化学腐蚀)在净化环境方面表现出了重要的应用前景^[1]。TiO₂的晶型、比表面积和形貌是决定其光催化效率的关键因素。锐钛矿结构较金红石、板钛矿型等其他晶型具有更优异的光催化性能^[2]。同时,不同的 TiO₂ 形貌影响其比表面积,对有机污染物的吸附及光生电子空穴对的分离疏运等特性也有重要影响。

纳米尺寸的 TiO₂ 带来大的比表面,而且极大缩短了光生电子空穴对向液固界面迁移的距离,从而提高光生电子空穴对的分离效率。因此将纳米 TiO₂ 粉末分散于污水中形成悬浮体系,在紫外光照射下具有极高的光催化效率^[3-4]。但是纳米颗粒在制备和回收过程中分离极为困难,存放过程中易团聚,严重制约了 TiO₂ 在光催化技术中的实际应用。鉴于此,有研究者将 TiO₂ 负载于各种载体,以解决催化剂的分离回收问题。文献[5-6]研究表明,同等条件下负载于载体上的 TiO₂ 其催化效率只有分散于溶液中的 TiO₂ 纳米粉体的 1/4。由 TiO₂ 纳米晶组成的多孔微球具有颗粒大、晶粒尺寸小及比表面积较高等优点。大的比表面积使催化剂拥有更多的反应活性点。多孔有利于反应物向内部孔道的扩散、传质和在催化剂表面的吸附以及光催化降解产物从内表面脱附^[7-8]。另外,多孔结构可以使光激发产生的电子和空穴更容易到达光催化材料表面参加表面化学反应,从而提高量子转换效率^[9]。而较大的粒径有利于催化剂的分离、回收和重复利用。因此 TiO₂ 纳米晶多孔微球有望在一定程度上解决上述问题。

用于制备 TiO₂ 多孔微球的方法有很多,主要包括模板法、溶胶-凝胶法、自组装法和喷雾反应法等^[10-13]。其中自组装法和喷雾反应法在制备纳米晶多孔微球上有着独特的优势,但苛刻的工艺条件和设备限制了它们的发展和利用。模板法是通过控制前驱体在模板表面的沉淀或表面反应得到纳米或微米级的微球结构,制备过程中常有相当数量前驱体以沉淀的形式析出。溶胶-凝胶法是制备纳米 TiO₂ 的一种重要方法,该法具有起始物质反应活性高、合成温度低、过程易控制等优点。但该方法很难独立得到多孔微球结构。

本文结合模板法和溶胶-凝胶方法的技术特点,以明胶为模板,采用溶胶-凝胶方法制备多孔结构的 TiO₂ 纳米晶微球。通过透射电镜

1 南京信息工程大学 物理与光电工程学院, 南京, 210044

(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)对其微观形貌和晶相组成进行表征,研究了明胶对其结构和性能的影响,并分析了纳米晶多孔微球的形成机理.

1 实验部分

1.1 TiO₂ 微球粉体的制备

室温下量取 10 mL 钛酸丁酯,缓慢滴入到 1/2 份无水乙醇中,用磁力搅拌器强力搅拌 10 min,混合均匀,形成黄色澄清溶液 A.将一定量的冰醋酸和适量的明胶水溶液(质量分数为 5%)加到另 1/2 份无水乙醇中,剧烈搅拌,得到溶液 B,调节 pH≤3.将溶液 A 缓慢滴入溶液 B 中并剧烈搅拌,滴速大约 10 mL/min.滴加完毕后得浅黄色溶液,继续搅拌 3 h 后得到白色凝胶.置于 50 °C 下烘干,得淡黄色粉末,然后经 450 °C 下热处理 2 h,得到纯白色粉体.

1.2 粉体性能表征

采用荷兰 FEI Tecnai G2 型透射电镜(TEM)观察 TiO₂ 粉体的形貌和大小.采用日本 SHIMADZU 公司的 XD-3A 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行晶相分析,实验条件为:Cu-K_α 辐射,电压 40 kV,电流 30 mA,测量角度误差小于±0.01°.

2 实验结果与讨论

2.1 明胶对产物晶体性质的影响

为了研究明胶对 TiO₂ 的影响,本文首先分析了直接溶胶-凝胶法得到的产物以及加入明胶溶液后产物的结构组成.图 1 是 2 组样品经 450 °C 热处理后的 X 射线衍射图谱.其中图 1a 是 PDF 标准数据库中锐钛型 TiO₂(#782486)的标准峰.对比发现本研究得到的 2 组样品其衍射峰主要出现在 2θ 分别为 25.39°、37.94°、48.06°、54.36°和 54.96°的位置,与标准峰的位置基本对应,并没有发现其他的杂相峰.这说明 2 组样品均为纯锐钛型 TiO₂,且化学纯度较高.2 组样品的衍射峰的主要区别在于,加入明胶溶液得到的物相衍射峰明显较宽(图 1c),可能是 2 组样品的晶粒尺寸不同的结果.利用 TiO₂(101)晶面衍射峰的半峰宽,根据 Scherer 公式计算样品的晶粒尺寸,直接溶胶-凝胶法和加入明胶溶液得到的 TiO₂ 平均晶粒尺寸分别为 (74.9±0.6) nm 和 (14.3±0.9) nm.

2.2 明胶对 TiO₂ 微观形貌的影响

本研究通过 TEM 观察 TiO₂ 的微观形貌.图 2 是直接溶胶-凝胶法和加入明胶溶液制备样品的 TEM

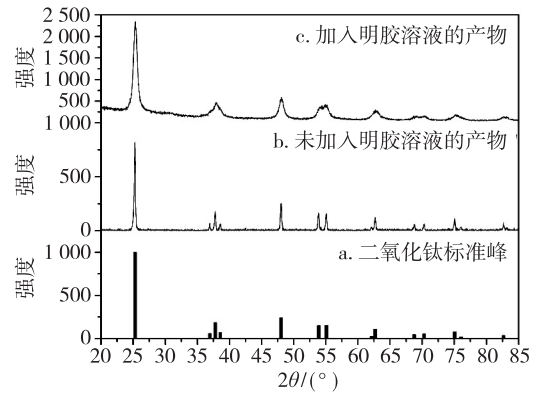


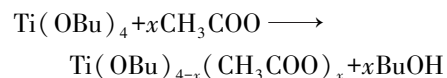
图 1 TiO₂ 干凝胶在 450 °C 热处理 2 h 后产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of titania dried gel calcinated at 450 °C for 2 h, with for standard peaks of TiO₂, and for sample before and after adding gelatin solution

照片.由图 2 可知,直接溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 颗粒粒径分布较为均匀,大约为 30~120 nm 之间(图 2a).较大倍数下观察,这些颗粒表面较为光滑,并表现出类似于锐钛型 TiO₂ 晶体的方晶结构(图 2b),结合 XRD 图谱计算的晶粒尺寸,可以认为这些颗粒实为单个的晶粒.加入明胶后得到的 TiO₂ 颗粒尺寸明显增加,约为 200~500 nm,且多呈球形(图 2c).进一步观察发现这些颗粒是由一些纳米级的超细颗粒堆积而成,颗粒与颗粒之间还存在很多纳米级空隙(图 2d).更高倍数下可以看到这些空隙尺寸约为 2~5 nm,而纳米颗粒的尺寸约大于 10 nm(图 2e),这与根据 XRD 结果计算的晶粒尺寸是相符的.由此说明加入明胶后,能够形成纳米级 TiO₂ 晶粒,这些纳米晶粒在巨大的表面能作用下定向组装,进而构成具有纳米空隙的微球.

2.3 TiO₂ 纳米晶多孔微球形成机理分析

溶胶-凝胶工艺中,钛酸丁酯在乙醇溶液中发生水解反应和缩聚反应逐渐生成 Ti(OH)₂,并形成凝胶状物质.为了得到纳米粒子,通常加入适量的冰醋酸,冰醋酸与钛酸丁酯的反应为^[14]:



其中 CH₃COO⁻ 作为一个二配位基团取代了钛酸丁酯中的正丁氧基,Ti 直接与 CH₃COO⁻ 相连,形成了水解和缩聚功能较差的 Ti(OBu)_{4-x}(CH₃COO)_x,从而延缓了凝胶粒子形核和生长的速率.由图 2a 和 2b 可知,实验中通过该工艺得到了 100 nm 左右的锐钛型 TiO₂ 颗粒.

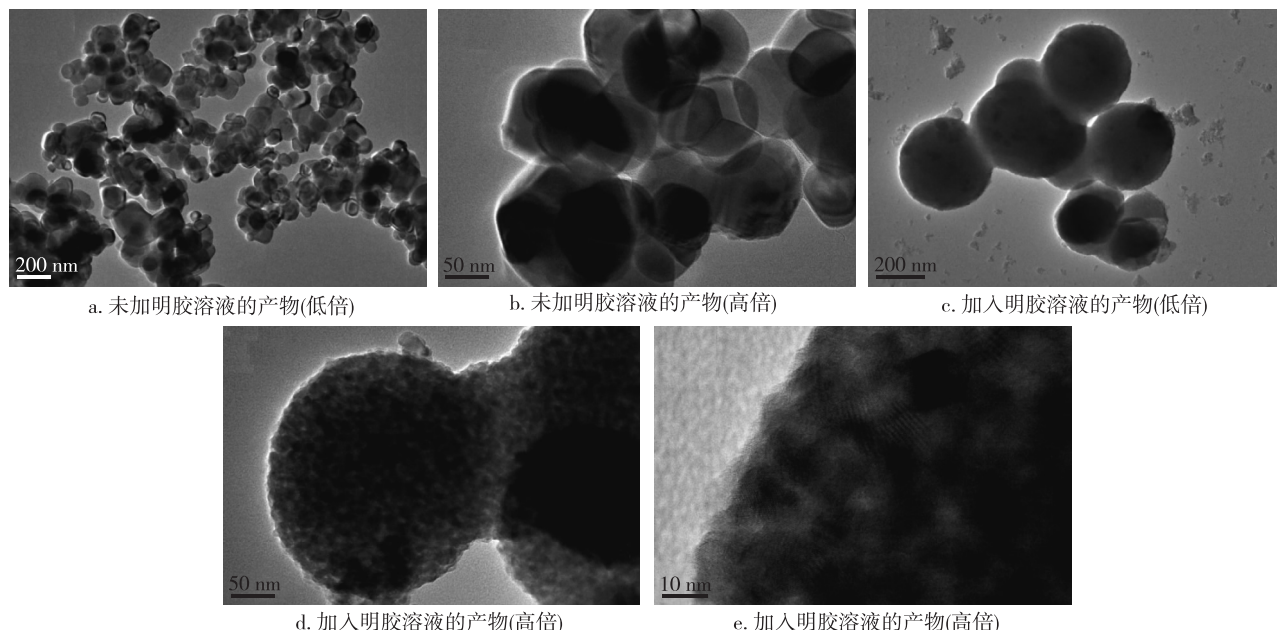


图2 TiO₂干凝胶在450 °C热处理2 h后的TEM照片

Fig. 2 TEM images of titania dried gel calcinated at 450 °C for 2 h before(a and b) and after adding gelatin solution(c, d and e)

明胶是动物结缔组织的胶原蛋白经过热变性和共价键水解断裂而得到的一种大分子蛋白质.加入明胶溶液后,得到的TiO₂无论从晶粒尺寸,还是排布方式上都发生明显的变化,并最终形成纳米晶多孔微球.从透射电镜照片和XRD衍射分析结果可以清楚地看到,明胶参与反应后得到的TiO₂晶粒在尺寸上要小得多(图1和图2d),说明明胶对凝胶粒子有分散作用和抑制晶粒生长的作用.谭军军等^[15]在研究明胶对纳米羟基磷灰石晶粒生长的影响时认为,明胶中蛋白质分子上的NH₂基团对阳离子(Ca²⁺)有吸引作用,从而使Ca²⁺能均匀分散在每个-COOH基团上,形成化学键合,这样大大降低了溶液中自由的Ca²⁺浓度,从而抑制生成物的形核和长大.Liu等^[4,16]采用明胶为分散剂制备纳米TiO₂颗粒的研究中也认为,明胶的分散机理是明胶肽链中的C=O通过水分子与Ti⁴⁺之间产生如图3所示的氢键结合,从而进一步降低了钛酸丁酯的水解速率.因此可以认为明胶中-COOH基团与Ti⁴⁺的化学键合对溶液中自由Ti⁴⁺的束缚,是本实验中TiO₂晶粒细化(约大于10 nm)的主要原因.

TiO₂成球成孔机理可以由图4来解释.由于肽链-COOH基团上键合了Ti⁴⁺,明胶在抑制粒子的形核和生长的同时,也成为凝胶粒子的形核位点.缓慢的水解缩聚反应过程使凝胶粒子逐渐在明胶长链上

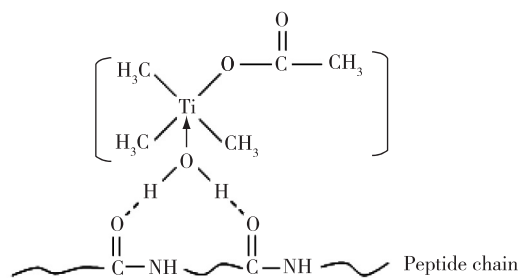
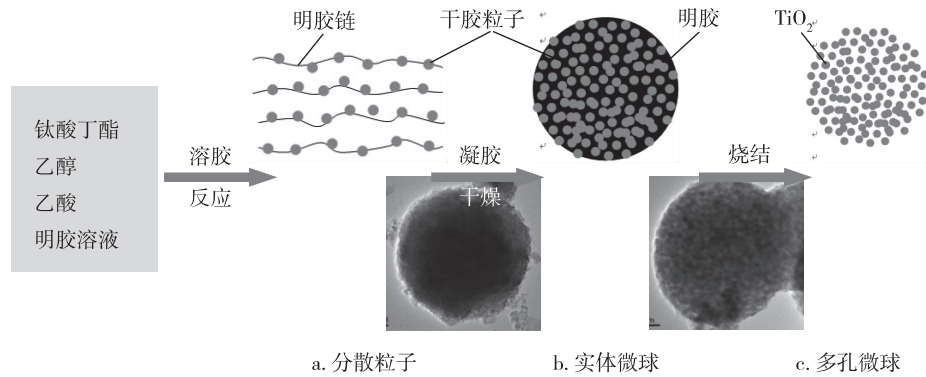


图3 明胶对TiO₂凝胶粒子的分散机制

Fig. 3 Schematic view of proposed mechanism of gelatin dispersing titania gel

原位形核和生长,如图4a所示.随着干燥过程溶剂的蒸发,受表面能的驱动,明胶收缩成球形,原来生长在明胶长链上的凝胶粒子也被包埋在明胶微球中(图4b).当450 °C烧结时,凝胶粒子转化成TiO₂晶体,微球中的明胶被去除,形成空隙.同时由于纳米晶在粒径较小时,其比表面积大,颗粒边界表面能很大,根据动力学原理,粒子簇总是由高能状态向低能状态转化,故随着烧结的进行,小粒子逐渐聚集,粒子间的孔隙缩小.但明胶不完全氧化燃烧产生的碳等杂质吸附在TiO₂表面,可能阻滞了晶粒的进一步溶合长大,因此形成了纳米晶结构的多孔微球(图4c).

图4 TiO₂ 多孔微球形成机理示意Fig. 4 Schematic view of proposed formation mechanism of porous TiO₂ microspheres

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法,以明胶为模板制备了锐钛矿型 TiO₂ 纳米晶多孔微球,微球制备约为 200~500 nm,纳米晶平均尺寸为 (14.3±0.9) nm,孔隙尺寸约为 2~5 nm.

2) 明胶在 TiO₂ 纳米晶多孔微球的形成过程中起着关键作用,它不仅可以分散凝胶粒子和抑制晶粒生长,从而得到纳米晶颗粒,同时还是 TiO₂ 成球成孔的模板.

参考文献

References

- [1] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1(1): 1-21
- [2] Fujishima A, Zhang X T. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches [J]. Comptes Rendus Chimie, 2006, 9(5/6): 750-760
- [3] Jing J, Feng J, Li W, et al. Low-temperature synthesis of water-dispersible anatase titanium dioxide nanoparticles for photocatalysis [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 396: 90-94
- [4] Liu X H, Wang X, Zhang J R, et al. A study of nanocrystalline TiO₂ preparation with inorganotitanates and gelatin dispersant: thermal analysis of complex gel [J]. Thermochimica Acta, 1999, 342(1/2): 67-72
- [5] Noorjahan M, Kumari V D, Subrahmanyam M, et al. A novel and efficient photocatalyst: TiO₂-HZSM-5 combine thin film [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47(3): 209-213
- [6] Byrne J A, Eggins B R, Brown N M D, et al. Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 17(1/2): 25-36
- [7] Widoniak J, Eiden-Assmann S, Maret G. Synthesis and characterisation of porous and non-porous monodisperse TiO₂ and ZrO₂ particles [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 270/271: 329-334
- [8] Eiden-Assmann S, Widoniak J, Maret G, et al. Synthesis and characterization of porous and nonporous monodisperse colloidal TiO₂ particles [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(1): 6-11
- [9] Zhang B L, Chen B S, Shi K Y, et al. Preparation and characterization of nanocrystal grain TiO₂ porous microspheres [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2003, 40(4): 253-258
- [10] Naldoni A, Bianchi C L, Pirola C, et al. Porous TiO₂ microspheres with tunable properties for photocatalytic air purification [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2013, 20(1): 445-451
- [11] Lee P F, Zhang X W, Sun D D, et al. Synthesis of bimodal porous structured TiO₂ microsphere with high photocatalytic activity for water treatment [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 324(1/2/3): 202-207
- [12] Liu Z Y, Bai H W, Sun D. Facile fabrication of hierarchical porous TiO₂ hollow microspheres with high photocatalytic activity for water purification [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 104(3/4): 234-238
- [13] Takeda M, Tanabe E, Iwaki T, et al. Importance of dispersibility of TiO₂ in preparation of TiO₂-dispersed microspheres by Shirasu porous glass (SPG) membrane emulsification [J]. Advanced Powder Technology, 2009, 20(4): 361-365
- [14] Alzamami M, Shokuhfar A, Eghdam E, et al. Sol-gel fabrication and enhanced optical properties, photocatalysis, and surface wettability of nanostructured titanium dioxide films [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, 16(4): 1063-1069
- [15] 谭军军, 陈民芳. 明胶对纳米羟基磷灰石晶体生长的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(增刊 1): 473-476
- [16] TAN Junjun, CHEN Minfang. Effects of gel on the growth of hydroxyapatite nanocrystalline [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(sup1): 473-476
- [16] Liu X H, Wang H Z, Chen D Y, et al. Study of nanocryst-

talline TiO₂ prepared with raw and modified gelatin dispersants[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999,

73(13):2569-2574

Fabrication and formation mechanism of porous TiO₂ microspheres with nanocrystalline

LIU Bin¹ YAO Yijun¹ ZHOU Kai¹ ZHONG Kun¹ SU Yi¹ SHENG Qun¹

¹ School of Physics and Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

Abstract Porous TiO₂ microspheres with nanocrystalline have the advantages of big grain size, small crystalline size and high specific surface. In this study, porous TiO₂ microspheres with nanocrystalline were fabricated by using butyl titanate as raw material and gelatin as a template with the sol-gel method. Then their properties were characterized by transmission electron microscope and X-ray diffraction. The results showed that the pure anatase TiO₂ was gained and its composite was not changed when the gelatin solution was added. However, the gelatin refined and rearranged TiO₂ crystallizes. It was demonstrated that porous TiO₂ microspheres with the diameter of about 200-500 nm were formed, and consisted of nanocrystallizes with the average size of (14.3 ± 0.9) nm and pores about 2-5 nm. Moreover, the formation mechanism of porous TiO₂ microspheres was analyzed.

Key words gelatin; nanocrystalline; TiO₂; porous; microspheres