

微乳液法低温制备纳米金红石型二氧化钛的研究

贺进明¹ 彭旭红¹ 吕辉鸿¹ 赵继华^{*,1} 沈伟国^{1,2}

(¹ 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

(² 华东理工大学化学系, 上海 200237)

摘要: 以 TiCl_4 为原料、在十六烷基三甲基溴化铵/正己醇/水组成的微乳液体系中、在较低温度下, 制备了球形、花状、捆绑丝和星形的金红石型二氧化钛纳米颗粒。研究了 w 值(水与 CTAB 物质的量之比)、反应物浓度、反应温度以及 P 值(正己醇与 CTAB 的物质的量之比)等因素对产品形貌的影响, 并用 TEM、XRD 对产品进行了表征。

关键词: 微乳液; 金红石; 纳米颗粒

中图分类号: O614.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)02-0191-04

Synthesis of Rutile Nanoparticles by Microemulsion Method at Low Temperature

HE Jin-Ming¹ PENG Xu-Hong¹ LU Hui-Hong¹ ZHAO Ji-Hua^{*,1} SHEN Wei-Guo²

(¹Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(²Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract: Spherical, flower-like, truss-like and star-like rutile nanoparticles were synthesized at relatively low temperature in cetyl trimethyl ammonium bromide(CTAB)/*n*-hexanol/water microemulsion with TiCl_4 as raw material. The products were characterized by TEM and XRD. The effects of the water-to-surfactant molar ratio (w), the concentration of reactants, the reaction temperature and the *n*-hexanol-to-surfactant molar ratio (P) on the morphology of products were studied.

Key words: W/O microemulsion; rutile; nanoparticles

二氧化钛(TiO_2)主要以锐钛矿、金红石和板钛矿 3 种晶形存在, 它们的物理性质、光学活性以及应用领域都不相同, 其中锐钛矿型和金红石型是当前 TiO_2 的主要产品, 金红石型比锐钛矿型 TiO_2 更稳定、紧密, 而且有着较高的硬度、密度和介电常数及折射率, 因此在热稳定性、化学稳定性等方面均优于锐钛矿型 TiO_2 ^[1-3]。目前, 制备纳米金红石型 TiO_2 的方法很多, 如凝胶-溶胶法^[4-7]、水热法^[8-12]、气相沉积法^[13,14]等等, 但这些方法的反应条件都比较苛刻。近年来, 出现了用微乳液法制备金红石型 TiO_2 纳米材料的报道。此种方法制备纳米颗粒的特点是操作简单、粒径大小可控、粒子分散性好等, 与传统的化学

制备方法相比具有明显的优势。Li 等^[15]以 TiCl_4 、氨水为原料, 在 NP5-NP9/环己烷/水相微乳液体系中制备 TiO_2 纳米材料, 在 500 °C 下煅烧得锐钛矿, 在 800 °C 煅烧得金红石。Kim 等^[16]在 NP-5/环己烷/水相微乳液体系中, 以钛酸异丙酯为前驱体制备无定型纳米 TiO_2 , 加热到 450 °C 转变为锐钛矿, 加热到 700 °C 完全转变为金红石。Lee 等^[17]以钛酸异丙酯为原料, 在 Tween60/环己烷/水相微乳液体系中制备 TiO_2 纳米材料, 在 500 °C 下煅烧得锐钛矿, 在 600 °C 煅烧得金红石。以上这些方法在制备金红石型 TiO_2 时都需要高温焙烧, 不仅耗费能源, 而且在焙烧的过程中颗粒容易团聚长大, 影响产品的形貌和性能。

收稿日期: 2007-08-27。收修改稿日期: 2007-11-27。

自然科学基金(No.20603014, 20473035)和上海市科委纳米技术专项基金(No.0652nm010)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhaojihua@lzu.edu.cn; Tel: 0931-8912541

第一作者: 贺进明, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米材料的制备与性质研究。

本工作在 CTAB/正己醇/水微乳液体系中,以 TiCl_4 为原料、在比较低的温度下制备了不同形貌的金红石型 TiO_2 纳米颗粒,并用 XRD、TEM 对产品进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(北京化学试剂公司, A.R.), 正己醇(天津市光复精细化工研究所, A.R.), 无水乙醇(天津化学试剂有限公司, A.R.), TiCl_4 (上海金山区兴塔化工试剂厂, C.P.), HCl (甘肃白银化学试剂厂, A.R.), 试验中均采用二次蒸馏水。

仪器: 日本日立 H-600 型透射电子显微镜(TEM)(工作电压 100 kV), Philips X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15406$ nm, Ni 滤波片, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描范围 $20^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速率 $0.02^\circ\cdot\text{s}^{-1}$), 上海安亭 TGL-16C 型台式高速离心机, 上海司乐 81-2 型恒温磁力搅拌器。

1.2 金红石的制备

将 2.0 g CTAB、5.0 mL 正己醇和 0.7 mL $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TiOCl_2 溶液(参照文献^[8]的方法, 制备 TiOCl_2 溶液), 加到 50 mL 三角瓶中, 强烈磁力搅拌 15 min, 得到澄清透明的反相微乳液, 其水与表面活性剂物质的量之比 $w(w=n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{CTAB}})$ 值为 10.8。P 值($P=n_{\text{正己醇}}/n_{\text{CTAB}}$)为 6.4。将以上配置的微乳液置于 70°C 油浴中, 在磁力搅拌下反应 6 h, 然后离心分离, 用水、乙醇将沉淀各洗 3 遍, 最后用乙醇分散, 待测。

2 结果与讨论

2.1 产品的 XRD 表征

我们分别研究了 w 值、反应物浓度、反应温度

以及 P 值等因素对产品的影响, 并对产品进行了 XRD 表征, 结果如图 1 所示。XRD 图与 PDF 标准卡片 21-1276 对照可知, 4 种条件下制备的 TiO_2 纳米颗粒都属于纯金红石型。

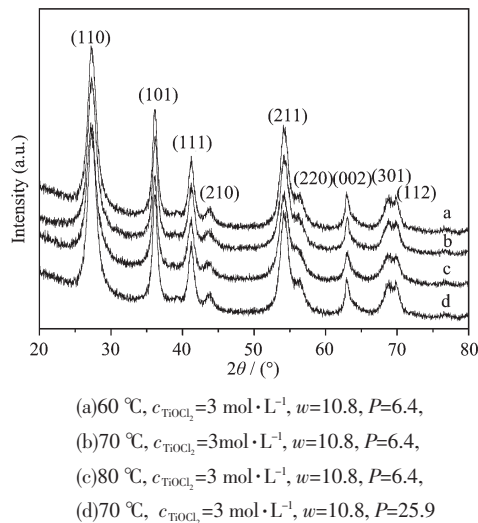
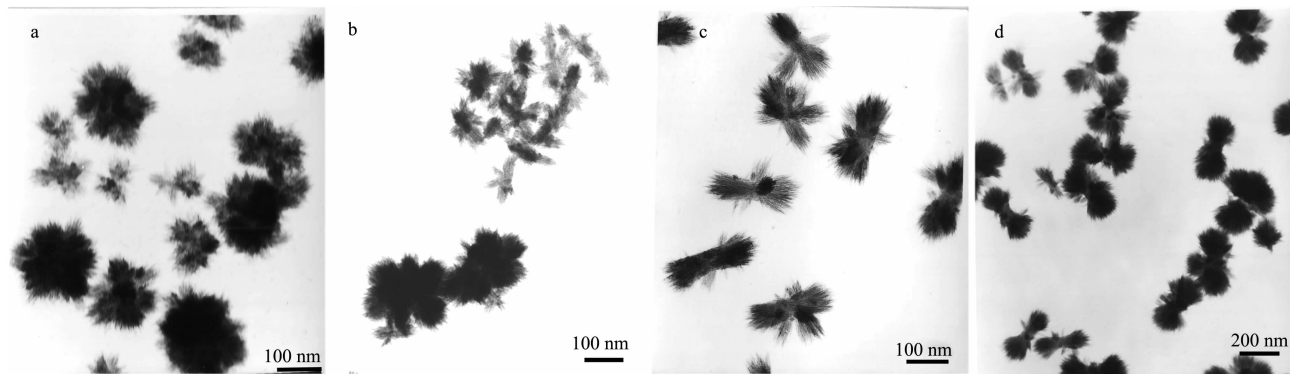


图 1 TiO_2 纳米颗粒的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of TiO_2 nanoparticles

2.2 TiOCl_2 的浓度对产物形貌的影响

在 $w=10.8$ 、反应温度为 70°C 、反应时间为 6 h 时, 改变 TiOCl_2 的浓度, 得到不同形貌的二氧化钛(见图 2)。从图可以看出, 当 TiOCl_2 溶液的浓度为 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 得到了类似于球形和花状的二氧化钛颗粒(图 2a); 当 TiOCl_2 溶液浓度增加到 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 产品主要为花状(图 2b); 当 TiOCl_2 溶液浓度为 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 得到 50×200 nm 捆绑丝, 可以很明显的看出单丝的直径不到 10 nm(图 2c)。当 TiOCl_2 溶液浓度进一步增加到 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 产品的形貌(图 2d)与图 2c 类似, 捆绑丝在长度上没太大的变化, 而宽度有所增加。



(a) $c_{\text{TiOCl}_2}=1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, (b) $c_{\text{TiOCl}_2}=2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, (c) $c_{\text{TiOCl}_2}=3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, (d) $c_{\text{TiOCl}_2}=4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 2 TiOCl_2 浓度对产物形貌的影响

Fig.2 Effect of concentration of TiOCl_2 on the morphologies of products

2.3 反应温度对产物形貌的影响

在 TiOCl_2 的浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $P=6.4$, $w=10.8$ 时,考察了反应温度对产物形貌的影响。当反应温度为 60°C 和 80°C 时,所得产物在外形上和 70°C (图 2c) 时的一样,都是捆绑丝(图 3),而且长度基本一致,但在 80°C 时捆绑丝宽度增加到 100 nm 。这是因

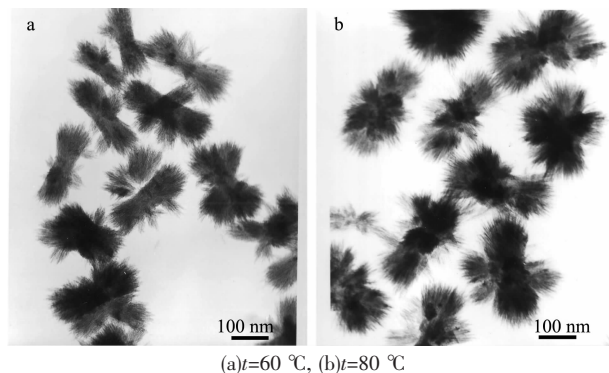
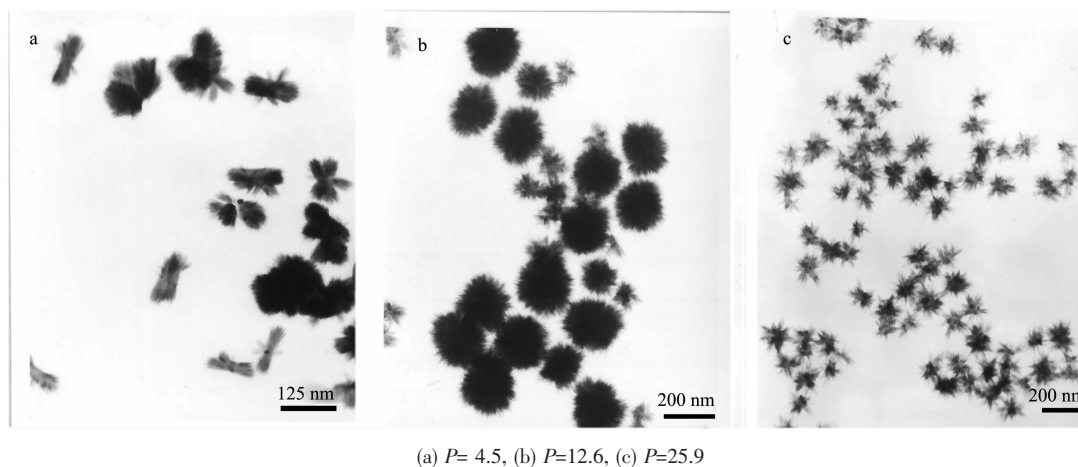


图3 反应温度对产物形貌的影响

Fig.3 Effect of temperature on the morphologies of products



(a) $P=4.5$, (b) $P=12.6$, (c) $P=25.9$

图4 不同 P 值时产品的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of products under different P values

2.5 P 值对产物形貌的影响

在 w 值为 10.8 , 反应物浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间为 6 h 时, P 值对产品形貌的影响如图 4 所示。当 P 为 4.5 , 产品为类球形及捆绑丝状共存的较大粒子,稍有团聚(图 4a)。当 $P=12.6$, 主要得到了 $100\sim 200 \text{ nm}$ 的刺状圆球(图 4b)。当 $P=25.9$, 得到了分散性很好的、均匀的、大小为 $80\sim 100 \text{ nm}$ 的星状产品(图 4c)。随着含油量的增大,颗粒的粒径减小且更加均匀。这是因为随着作为油相的正己醇含量的增加^[20],水池之间的距离有所增大,水池之间碰撞机会减少,使得产品的团聚作用减弱。

为随着反应温度的增加,水核的尺寸有一定的增大,晶体生长速度也较快些,从而导致产物宽度有所增加^[19]。

2.4 w 对产物形貌的影响

当 TiOCl_2 的浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $P=6.4$, 反应时间为 6 h 时,考察了水与表面活性剂物质的量之比 w 对产物的影响。当 $w=5.4$ 时,本体系很难形成透明微乳液;在 $w=10.8$ 时可以得到分散性较好和粒径分布较集中的 $50\times 200 \text{ nm}$ 捆绑丝(图 2c); $w=16.2$ 时,产品为梭形颗粒($40\times 100 \text{ nm}$),但是团聚严重。当 w 增大到 21.6 和 32.4 时,产品的团聚更加严重。这是由于微乳液水池的直径取决于 w 值的大小,当 w 值较小时,水池的直径也较小,且此时体系也较稳定,表面活性剂组成的膜强度较大,水池对晶体生长影响较大,因此产物的直径较小且分散性较好;当 w 值增大时,水池直径增大,表面活性剂组成的膜强度降低,水池之间的物质交换几率增加,致使产品团聚。

2.6 金红石型 TiO_2 的形成机理

微乳液水池里的 TiOCl_2 溶液首先水解转化为由 TiO_2 组成的 Ti-O_6 八面体的初级粒子,含有 2 个初级粒子的水池经过碰撞而聚集构成共顶点的相连晶核(即 2 个共顶点相连的 Ti-O_6),CTAB 这种阳离子表面活性剂很容易吸附在晶核的表面,使得这些晶核沿着共棱(c 轴)方向生长为针形^[21],为降低针形颗粒的表面能,数个针形颗粒将产生聚集,形成了针形聚集体球形、花状、捆绑丝和星形的金红石。另外,微乳液水池这种特殊的微环境可能对金红石晶型的形成有很大的促进作用,然而,影响晶核的生长因素

相当复杂,其详细的反应机理还有待进一步研究。

3 结 论

以低廉的 TiCl_4 为原料,通过制取 TiOCl_2 溶液,在比较低的温度下,用 CTAB/正己醇/水组成的微乳体系获得了球形、花状、捆绑丝和星形金红石型二氧化钛纳米颗粒,反应条件直接影响着它的形貌及大小。

参考文献:

- [1] Chhabra V, Pillai V, Mishra B K, et al. *Langmuir*, **1995**,**11**: 3307~3311
- [2] ZAN Ling(竺 菱), ZHONG Jia-Cheng(钟家桢), LIU Zhong-Shi(刘忠士). *Journal of Functional Materials (Gongneng Cailiao)*, **2001**,**32**(3):332~333
- [3] LI Yuan-Yuan(李园园), JIA Zhi-Jie(贾志杰). *Chemical Industry and Engineering Progress (Huagong Jinzhan)*, **2005**,**24**(10):1155~1157
- [4] Parala H, Devi A, Bhakta R, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**6**: 1625~1627
- [5] Uekawa N, Kajiura J, Kakegawa K, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**,**250**:285~290
- [6] Su C, Hong B Y, Tseng C M. *Catalysis Today*, **2004**,**96**(3): 119~126
- [7] Baiju K V, Shukla S, Sandhya K S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**:7612~7622
- [8] DU Zuo-Juan(杜作娟), GU Ying-Ying(古映莹). *Fine Chemical Intermediates (Jingxi Huagong Zhongjianti)*, **2002**,**32**(5):24~25
- [9] WANG Xin(王 新), JIA Zheng-Bin(贾振斌), WEI Yu(魏 雨), et al. *Journal of Synthetic Crystals (Rengong Jingti Xuebao)*, **2003**,**32**(6):622~625
- [10] Li X X, Xiong Y J, Li Z Q, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**: 3493~3495
- [11] Jiang B P, Yin H B, Jian T S, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2006**,**98**:231~235
- [12] Li X B, Liu Y K, Li T W, et al. *Chem. Lett.*, **2006**,**35**:898~899
- [13] Shi L, Li C Z, Chen Y H, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2000**,**66**:51~57
- [14] Achta M K, Pratisnis S E, Mastrangelo S V R, *J. Mater. Res.*, **1994**,**99**:1241~1249
- [15] Li G L, Wang G H. *Nanostructured Materials.*, **1999**,**11**: 663~668
- [16] Kim E J, Oh S H, Hahn S H. *Chem. Eng. Com.*, **2001**,**187**: 171~184
- [17] Lee M S, Park S S, Lee G D, et al. *Catalysis Today*, **2005**,**101**:283~290
- [18] LI Y Z, Lee N H, Hwang D S, et al. *Langmuir*, **2004**,**20**: 10838~10844
- [19] Streletsky K, Phillips G D J. *Langmuir*, **1995**,**11**:42~47
- [20] Tai C Y, Hsiao B Y, Chiu H Y. *Colloids and Surfaces A*, **2004**,**237**:105~111
- [21] WEI Yu(魏 雨), ZHANG Yan-Feng(张艳峰), HAN Mei-Juan(韩梅娟), et al. *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2001**,**59**(9):1424~1429