

## 反相微乳法制备纳米 $\text{TiO}_2$ 粒子 及 $w$ 和反应物浓度对粒径的影响

曹剑瑜<sup>1</sup>, 卢文庆<sup>2,3</sup>, 吴华强<sup>1</sup>, 焦程敏<sup>2</sup>

( 1. 安徽师范大学化学与材料科学学院, 241000, 安徽 芜湖 )

( 2. 南京师范大学材料科学实验室, 化学与环境科学学院, 210097, 江苏 南京 )

( 3. 南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 210093, 江苏 南京 )

[ 摘要 ] 在 Triton X-100/正己醇/环己烷/水体系中以钛酸正丁酯为原料, 制备了粒径小, 分散均匀的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子, 研究了水与表面活性剂的摩尔比  $w$  ( $w = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{表面活性剂}]$ ) 以及钛酸正丁酯浓度对粒径的影响. 结果表明粒子平均粒径 ( $D$ ) 与  $w$  存在明显的线性相关, 可表示为  $D = 5.60 + 2.40w$ . 而钛酸正丁酯浓度的影响较复杂, 随着浓度从 0.120 mol/kg 增加到 0.246 mol/kg, 粒子粒径先减小, 然后增大. 此外, 还采用激光粒度散射的方法表征了反相微乳体系水核的大小及分布, 水核直径在 5.5 ~ 8.8 nm.

[ 关键词 ] 纳米  $\text{TiO}_2$ , 反相微乳液, 锐钛矿, 金红石

[ 中图分类号 ] O648, [ 文献标识码 ] A, [ 文章编号 ] 1001-4616(2005)02-0059-05

## Preparation of Nanometer Sized $\text{TiO}_2$ in W/O Microemulsion and Effects of $w$ and the Reactant Concentration-on the Particle Size

Cao Jianyu<sup>1</sup>, Lu Wenqing<sup>2,3</sup>, Wu Huaqiang<sup>1</sup>, Jiao Chengmin<sup>2</sup>

( 1. College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, 241000, Wuhu, China )

( 2. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, China )

( 3. National Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, 210093, Nanjing, China )

**Abstract** By using titanium butoxide as reagent, Monodispersed  $\text{TiO}_2$  nanoparticle with small size has been prepared in water-cyclohexane-hexanol-TritonX-100 microemulsion. The experiment shows that the molar ratio of water to surfactant ( $w = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{surfactant}]$ ) is the predominant factor to the particle size of  $\text{TiO}_2$  and the concentration of titanium butoxide is in the next place. The relation between the average particle size ( $D$ ) and the value of  $w$  can be shown:  $D = 5.60 + 2.40w$ . On the other hand, the effect of titanium butoxide is complex. As the concentration of titanium butoxide increases from 0.120 mol/kg to 0.246 mol/kg, the  $\text{TiO}_2$  particle size decreases firstly and increases subsequently. The size and distribution of water-cell in W/O microemulsion is investigated by laser scattering measurement. It can be shown from experimental results that the diameter of the droplet is between 5.5 nm and 8.8 nm and the average diameter is 7.0 nm when the water-to-surfactant molar ratio is 6.1.

**Key words** nanometer sized  $\text{TiO}_2$ , W/O microemulsion, anatase, rutile

## 0 引言

$\text{TiO}_2$  是一种重要的无机功能材料, 在许多领域内都有广泛的应用前景. 例如用作太阳能电池<sup>[1]</sup>、电子陶

收稿日期: 2004-11-25.

基金项目: 南京大学固体微结构物理国家重点实验室资助项目( M031810 ).

作者简介: 曹剑瑜, 1976—, 助教, 硕士, 主要从事物理化学的教学与研究. E-mail: cjtian@sohu.com

通讯联系人: 卢文庆, 1953—, 教授, 主要从事物理化学的教学与研究. E-mail: luwenqing@njnu.edu.cn

瓷、湿度传感器、高级涂料和防晒化妆品等. 随着人们对环境保护的关注,  $\text{TiO}_2$  作为光催化材料一直是近年来材料科学和催化化学研究的热点<sup>[2-4]</sup>. 纳米级的  $\text{TiO}_2$  由于其粒径小, 表面活性高, 具有独特的小尺寸效应、表面效应和量子效应, 成为光催化的首选材料. 纳米  $\text{TiO}_2$  能有效地减少光生电子和光子的复合, 增强  $\text{TiO}_2$  的氧化还原能力. 同时纳米  $\text{TiO}_2$  巨大的表面能, 可以将反应物吸附在其表面, 有利于催化反应的进行. 而且  $\text{TiO}_2$  无毒, 具有良好的化学稳定性, 对许多细菌具有杀菌作用, 是环保型催化剂. 纳米粒子的制备方法有多种, 利用反相微乳液作为媒介制备纳米  $\text{TiO}_2$  已引起人们的日益重视<sup>[5-6]</sup>. 反相微乳液( W/O 型 )是在表面活性剂作用下, 由水相高度分散在油相中形成热力学稳定的体系. 油水界面上表面活性剂形成有序组合体, 水核被表面活性剂单分子层包围, 类似于“ 微型反应器 ”, 是制备纳米粒子理想的媒介. 在反相微乳液中, 适当控制反应条件可以大大降低粒子间的团聚, 得到粒径均匀的纳米粒子.

Chhabra 等<sup>[7]</sup>以氨水与  $\text{TiCl}_4$  为原料, 在反相微乳液中反应制备纳米  $\text{TiO}_2$ , 粒子粒径在 20 ~ 30 nm, 但是粒子团聚比较严重. 本文采用在 Triton X-100/正己醇/环己烷/水体系中水解钛酸正丁酯( TNB )制备了粒径小、分散均匀的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子, 并考察了水与表面活性剂摩尔比和钛酸正丁酯浓度对粒子粒径的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

辛烷基苯酚聚氧乙烯醚( TritonX-100,  $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$ , 相对分子质量 646, Alfa ), 钛酸正丁酯( 简称 TNB, Alfa ), 正己醇、环己烷、丙酮. 正己醇为化学纯, 其余试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水.

### 1.2 纳米 $\text{TiO}_2$ 样品的制备

( 1 ) Triton X-100 为表面活性剂、正己醇为助表面活性剂、油相为环己烷, 配制反相微乳液( W1 ~ W4 ), 其组成见表 1. 在磁力搅拌下, 将 TNB 滴加至 Triton X-100/正己醇/环己烷/水微乳体系. 充分反应 4 ~ 5 h 后, 加入 80 mL 3 : 1( v : v )的丙酮-水混合液, 分离出沉淀, 用丙酮反复洗涤, 得到白色凝胶. 50℃ 真空干燥 12 h 以上, 然后 100℃ 干燥 12 h, 得到纳米  $\text{TiO}_2$  前驱体.

( 2 ) 前驱体在马福炉中升温至 550℃ 焙烧 4 h, 得到  $\text{TiO}_2$  样品. 将 4 个不同组成的微乳体系( 见表 1 )制备的样品, 分别记作 W1- $\text{TiO}_2$ 、W2- $\text{TiO}_2$ 、W3- $\text{TiO}_2$  和 W4- $\text{TiO}_2$ .

表 1 Triton X-100/正己醇/环己烷/水微乳液的组成比例

编 号	TX-100/mol/kg	正己醇/mol/kg	环己烷/mol/kg	$W = C_{\text{H}_2\text{O}}/C_{\text{TX-100}}$
W1	0. 268	1. 13	8. 23	3. 9
W2	0. 265	1. 11	8. 14	6. 1
W3	0. 261	1. 10	7. 99	10. 0
W4	0. 259	1. 05	7. 63	20. 0

### 1.3 表征仪器与方法

Triton X-100/正己醇/环己烷/水微乳液的液滴大小及分布在英国马尔文公司 3000HS 型激光粒度分布与 Zeta 电位分析仪上测定,  $\text{TiO}_2$  前驱体的热重分析和差热分析在北京光学仪器厂的 WCT-2A 微机差热天平上进行. 纳米  $\text{TiO}_2$  样品的晶型结构在日本理学 D/MAX-RC 型 X-射线粉末衍射仪( Cu 靶  $\text{K}\alpha$  线 )上测定, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 步长为 0. 02°, 实验扫描范围(  $2\theta$  )为 20° ~ 80°; 纳米  $\text{TiO}_2$  样品的微观大小和形貌采用日本 JEOL JEM-200CX 型透射电子显微镜观察.

## 2 结果和讨论

### 2.1 反相微乳液的拟三元相图和表征

Triton X-100/正己醇/环己烷/水体系的拟三元相图见图 1. 图中的实线即为相变线, 相变线上方为微乳单相区. 可以看出, 该体系有相当宽的微乳稳定区域存在, 适合作为微乳媒介制备纳米粒子. 在制备纳米粒子时, 须使体系的组成位于微乳单相区, 以保证微乳液体系的稳定. 从图 1 可以看到, 实验中所选定的 W1 ~ W4 四个组成均在微乳单相区靠近油相的一侧.

Triton X-100/正己醇/环己烷/水微乳液是一种各向同性的热力学稳定的体系, 其分散相“ 水核 ”被由 Triton X-100 和正己醇组成的单分子层界面所包围, 因此可将其看作一个理想的“ 纳米微反应器 ”. 图 2 是微乳

— 60 — 万方数据

体系中水核尺寸与分布的测定结果图. 水核呈单分散分布,直径分布范围为 5.5 ~ 8.8 nm,平均直径 7.0 nm. 既然分散相(水核)尺寸处在纳米级(100 nm 以下),而前驱体反应在如此微小的“水池”内发生,那么由此获得的产物粒子的大小必然也能得到较好的控制.

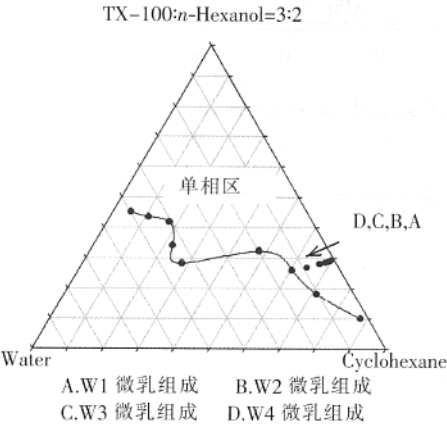


图 1 Triton X-100/正己醇/环己烷/水体系的拟三元相图(25°C)

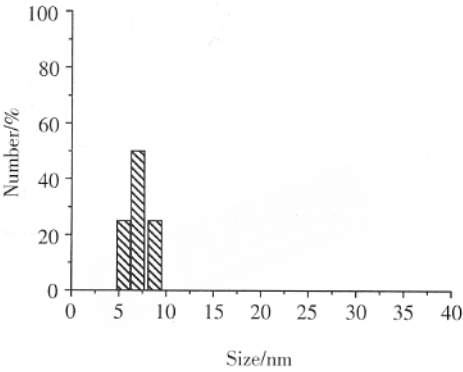


图 2 W2-微乳液水核的尺寸分布图

2.2 纳米粒子的表征

图 3 是纳米 TiO<sub>2</sub> 的 TEM 照片,可以看到 TiO<sub>2</sub> 粒子颗粒均匀,近似呈球形,粒径分布范围在 10 ~ 30 nm.

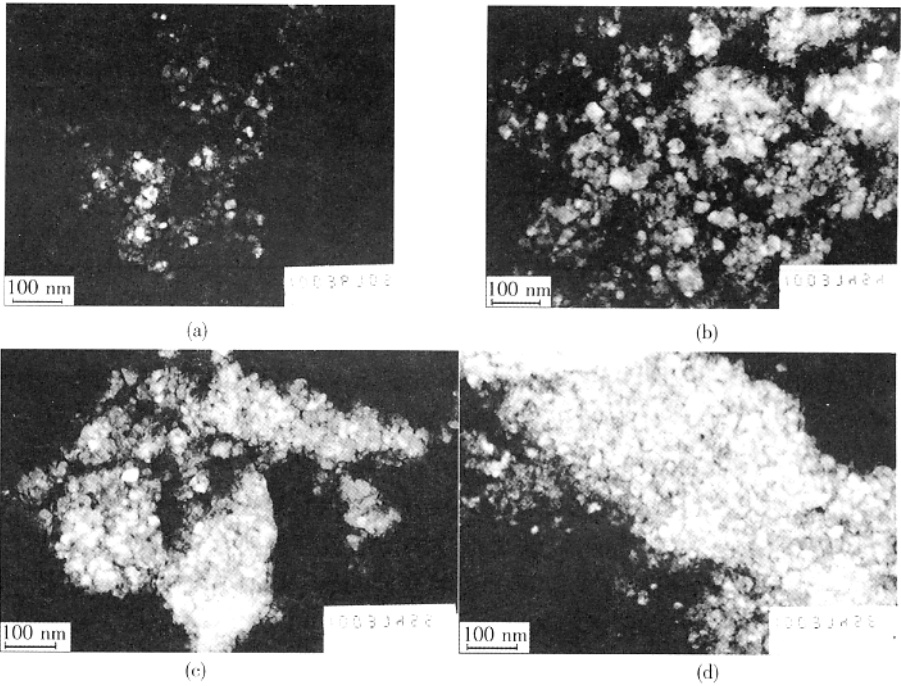


图 3 纳米 TiO<sub>2</sub> 的 TEM 显微照片(×100 000)

图 4 是样品(W1-TiO<sub>2</sub>)的 XRD 图谱,其中谱线 a 为前驱体的 XRD 图谱.可以看出,前驱体是无定型的,随着煅烧温度的提高,转变为锐钛矿相,然后转变为更稳定的金红石相.350°C 时样品的 XRD 图已出现锐钛矿的特征衍射峰,但强度较弱,峰型宽化.550°C 时出现完整的锐钛矿衍射峰.750°C 时大部分的锐钛矿相转变为金红石相.850°C 时则完全为金红石相.且随着温度的提高,衍射峰峰型宽化减弱,尖锐化趋势增强.

表 2 为样品粒子粒径的数据.粒子粒径(D)由 XRD 谱图最强衍射峰(锐钛矿型为(101)面,金红石型为(110)面)的积分峰宽 $\beta$ ,由 Scherrer 公式<sup>[8]</sup>求得,即  $D = k\lambda / (\beta \cos \theta)$ ,  $\beta = (\beta_{\text{测}}^2 - \beta_{\text{标}}^2)^{0.5}$ .式中  $\beta_{\text{测}}$  是测定的样品积分峰宽(FWHM), $\beta_{\text{标}}$  为仪器的积分峰宽, $\beta_{\text{标}}$  用晶型完整的大粒子  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> 粉末样品测定(图略). $\lambda$  是 X 射线的波长, $\theta$  是晶体衍射角, $k$  是 Scherrer 常数,锐钛矿型和金红石型均属四方晶系, $k = 0.89$ .

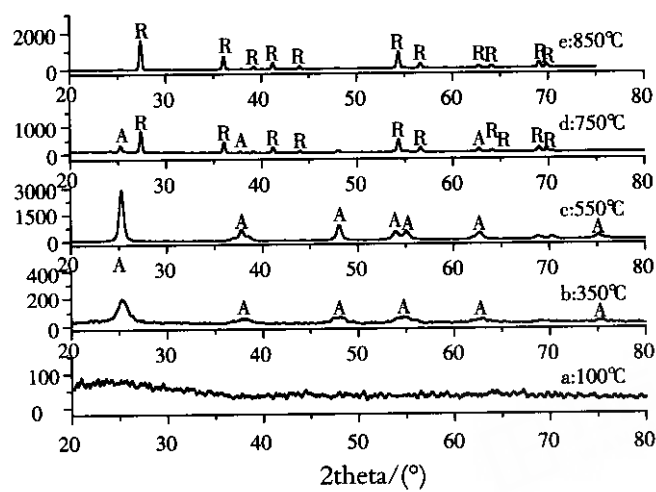


图 4 样品(W1-TiO<sub>2</sub>)的 X 射线衍射图谱比较  
表 2 样品粒子粒径的数据

编号	微乳液组成	$C_{\text{TNB}}/(\text{mol/kg})$	焙烧温度/ $^{\circ}\text{C}$	晶粒平均粒径 $D/\text{nm}$
1	W1	0.120	550	15.4
2	W1	0.161	550	12.4
3	W1	0.200	550	14.7
4	W1	0.246	350	9.8
5	W1	0.246	550	15.5
6	W1	0.246	750	43.3
7	W1	0.246	850	54.3
8	W2	0.242	550	20.5
9	W3	0.233	550	28.5
10	W4	0.238	550	54.1

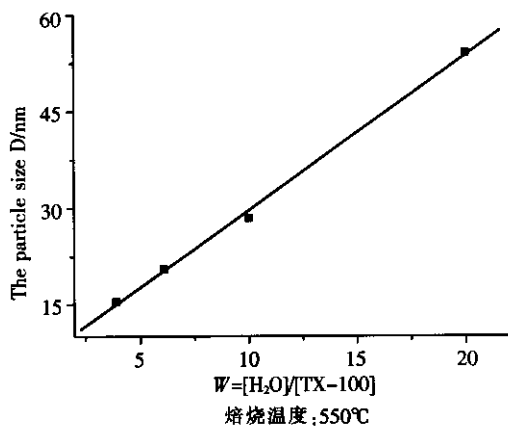
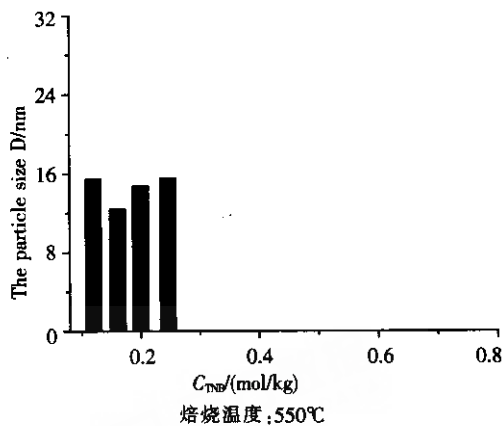
2.3 粒子粒径的影响因素分析

由于反相微乳液的水核大小与水和表面活性剂的组成比例密切相关,而水核的大小限制了纳米颗粒的生长,因此粒子粒径可通过调节组成中的水量来控制。从图 5 可以看出,粒子粒径( $D$ )随着  $w$  值的增加而逐渐变大,两者间存在明显的线性相关: $D=5.60+2.40w$ (相关系数  $R=0.9989$ )。这表明在选定的  $w$  值范围( $3.9\sim20.0$ )水核对纳米粒子粒径的控制效果较好。有分析认为<sup>[9]</sup>,对于某一固定的微乳液配比,对应有一个合适的水核尺寸范围,在此范围内,表面活性剂能够较好的对水核实现包覆,W/O 界面膜的稳定性好。而当水量过多时,表面活性剂不能实现对水核的良好包覆,W/O 界面膜的稳定性变差,水核容易变形、破裂,对粒径的控制能力削弱,导致获得的纳米粒子的粒径增大。

另一方面,反应物 TNB 的浓度对粒子粒径的影响较复杂些。从图 6 中可以看到,随着 TNB 浓度的增加,粒子粒径先减小,然后增大。当 TNB 浓度为  $0.161\text{ mol/kg}$  时得到的  $\text{TiO}_2$  的粒子粒径最小,为  $12.4\text{ nm}$ 。

3 结论

- 归纳以上的实验结果可以得出如下结论:
- (1) 在 Triton X-100/正己醇/环己烷/水体系中,制备了粒径为  $10\sim30\text{ nm}$ 、分散均匀的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子。
  - (2) 纳米粒子的粒径可通过调节微乳液水与表面活性剂的摩尔比( $w=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Triton X-100}]$ )来控制,粒子粒径( $D$ )随着  $w$  值的增大而增大,两者间存在明显的线性相关: $D=5.60+2.40w$ 。TNB 的浓度对粒子粒径的影响较复杂,随着浓度的增加,粒子粒径先减小,然后增大。
  - (3) 通过激光粒度分布仪表征了反相微乳液体系水核的大小及分布,水核直径在  $5.5\sim8.8\text{ nm}$ ,平均直径  $7.0\text{ nm}$ 。

图 5  $w$  与  $\text{TiO}_2$  晶粒粒径  $D$  的相关性曲线图 6 TNB 浓度对  $\text{TiO}_2$  晶粒粒径的影响

## [ 参考文献 ]

- [ 1 ] O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films[ J ]. Nature, 1991, 353 ( 6346 ): 737—740.
- [ 2 ] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A, *et al.* Titanium dioxide photocatalysis[ J ]. J Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1( 1 ): 1—21.
- [ 3 ] Serpone N, Lawless D, Khairutdinov R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase  $\text{TiO}_2$  particles: Size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor[ J ]. J Phys Chem, 1995, 99( 45 ): 16646—16654.
- [ 4 ] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized  $\text{TiO}_2$ : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[ J ]. J Phys Chem, 1994, 98( 51 ): 13669—13675.
- [ 5 ] Yasushige M, Yasuhiro O, *et al.* Titanium dioxide nanoparticles produced in water-in-oil emulsion[ J ]. J Nanoparticle Research, 2001, 3( 3 ): 219—225.
- [ 6 ] 冯悦兵, 卢文庆, 曹剑瑜, 等. 纳米碳酸锌的制备和热分解动力学参数的测定[ J ]. 无机化学学报, 2002, 19( 4 ): 428—432.
- [ 7 ] Chhabra V, Pillai V, *et al.* Synthesis, characterization, and properties of microemulsion mediated nanophase  $\text{TiO}_2$  particles[ J ]. Langmuir, 1995, 11( 9 ): 3307—3311.
- [ 8 ] Klug H P, Alexander L E. X-ray Diffraction Procedures[ M ]. New York: Wiley, 1974.
- [ 9 ] 王笃金, 吴瑾光, 徐光宪. 反胶团或微乳液法制备超细颗粒的研究进展[ J ]. 化学通报, 1995, 58( 9 ): 1—5.

[ 责任编辑: 孙德泉 ]