



Y1799065

**CHARACTERIZATION AND PREPARATION OF
MESOPOROUS TiO₂**

A Thesis Submitted to

Shaanxi University of Science and Technology

in Partial Fulfillment of the Requirement for the Degree of

Master of Engineering

By **Guo Liying**

Thesis Supervisor: Professor **Zhu Zhenfeng**

Postdoctor **Li Junqi**

May, 2010



介孔二氧化钛的制备与表征

摘要

过渡金属氧化物有很多独特的性质,自从 1992 年 Mobile 的研究人员成功合成出介孔二氧化硅后,众多的研究人员致力于过渡金属氧化物介孔材料的合成和应用。二氧化钛就是一种非常重要的过渡金属氧化物半导体材料,广泛应用在催化、光催化、传感器、太阳能电池和光电转换等领域。尽管研究人员已经成功制备出具有无定型孔壁或有纳米晶镶嵌于无定型孔壁之上的介孔二氧化钛,但是其应用受到了很大的限制,因为只有晶态的二氧化钛才能在近紫外光激发下有效地产生光生电子和光生空穴。同时具有长程有序介孔结构和高度结晶孔壁的二氧化钛将在催化和光催化领域发挥良好的应用价值。

以钛酸丁酯(TBT)为主要原料,采用表面活性剂辅助的溶胶-凝胶法和盐溶液辅助的溶胶-凝胶法(sol-gel),成功制备出了粒径可控的二氧化钛,再辅以表面活性剂,成功制备出了介孔状的二氧化钛。

采用表面活性剂辅助的溶胶-凝胶法,制备二氧化钛的研究中,研究了表面活性剂量、原料配比、添加原料顺序等的影响;采用盐溶液辅助的溶胶-凝胶法,制备粒径可控的二氧化钛研究中,研究了钛酸丁酯加入量、添加原料顺序、氯化钠盐溶液加入量、不同盐溶液种类、不同盐溶液浓度、煅烧温度、煅烧时间等的影响,并对其成球机理进行了探讨;采用盐溶液辅助的溶胶-凝胶法制备二氧化钛的研究中,再辅以表面活性剂,成功制备介孔状二氧化钛研究中,研究了不同分子量聚乙二醇(PEG),尤其是聚乙二醇 20000(PEG20000)对二氧化钛形貌等的影响,对其实验机理进行了探讨。

采用 X 射线粉末衍射分析(XRD)、紫外-可见光谱分析(UV)、氮气吸附/脱附等温线分析(BET)、粒径分析红外光谱分析(IR)、透射电镜分析(TEM)、扫描电镜分析(SEM)、热重-差示扫描热量法(TG-DSC)等测试方法对产物晶体结构、晶体形貌、晶粒尺寸、颗粒尺寸等进行了表征,同时也对制备的介孔二氧化钛的孔状结构进行了表征。

结果表明:采用表面活性剂辅助的溶胶-凝胶法,研究了在不同合成条件下对制备的二氧化钛的粒径及晶型的影响,结果发现,加入的表面

活性剂量越大，粒径越小，且得到的均为锐钛矿型的二氧化钛；当水与钛酸丁酯（TBT）配比越大时，粒径越小，且得到的也为锐钛矿型的二氧化钛；改变试验工艺，先加入水后加入钛酸丁酯（TBT），得到锐钛矿型的二氧化钛，反之，先加入钛酸丁酯（TBT）后加入水，得到无定型的二氧化钛。

采用盐溶液辅助的溶胶-凝胶法，在不同合成条件下对制备的二氧化钛的粒径及晶型的影响，并对其研究机理进行了分析。

采用盐溶液辅助的溶胶-凝胶法，再加入不同的表面活性剂，研究了对制备的介孔二氧化钛的粒径及晶型的影响，并对其形成介孔结构的原因进行了分析。结果发现：

- (1) 加入分子量不同聚乙二醇（PEG）均可以获得二氧化钛微球；
- (2) 加入聚乙二醇 20000（PEG20000）制得的二氧化钛会出现孔状结构，这可能是与表面活性剂分子的链段长短或空间位阻等有关，并且孔径分布较窄，平均孔径为 10nm，表明具有介孔结构；
- (3) 加入聚乙二醇 20000（PEG20000）制备的二氧化钛介孔结构是由于有机物被去除所致。

关键词：溶胶-凝胶法；二氧化钛；球形；介孔

CHARACTERIZATION AND PREPARATION OF MESOPOROUS TiO₂

ABSTRACT

Since the mesoporous silica was successfully synthesized by Mobile in 1992, many efforts have been devoted to the field of mesoporous transition metal oxides for their distinctive properties. Titanium dioxide is one of the most important oxide semiconductor materials applied in many fields such as catalysis, photocatalysis, sensor, solar cell, photo-electrochemical conversion and so on. Although mesoporous titania materials with amorphous walls and nanocrystalline particles embedded in the amorphous matrix have been synthesized, the amorphous walls restricted applications, because only crystalline titania can generate photo-electrons and photo-holes under irradiation of near-UV light. Titania with long-range order mesopores and highly crystallized walls may have useful applications in catalysis and photocatalysis.

Using tetrabutyl titanate (TBT) as raw material, titanium dioxide (TiO₂) with controllable particle size was synthesized by applying surfactant or salt solution assisted Sol-gel method, and with the assistant of surfactants, mesoporous TiO₂ was prepared successfully.

The influence of surfactant amount, mixture ratio of raw materials and subsequence to adding the raw materials on the preparation of TiO₂ using surfactant assisted Sol-gel technique was investigated. And in the process to synthesize TiO₂ by applying salt solution assisted Sol-gel method, effects of a series of technological factors were studied, such as the adding amount of TBT and solution of sodium chloride, subsequence in addition of raw materials, variation and concentration of salt solution, as well as the temperature and time of calcinations. The balling mechanism was also investigated. In the preparation of mesoporous TiO₂ with the assistant of surfactant on the basis of salt solution assisted Sol-gel method, the influence of molecular weight of polyethylene glycol (PEG), especially the PEG 20000 on the morphologies of as-prepared TiO₂ and the experimental mechanism

were researched primarily.

The crystal structure, morphologies, mean grain size and particle size of as-prepared samples, as well as the structure of mesoporous TiO_2 were characterized using X-ray powder diffraction analysis (XRD), ultraviolet-visible spectroscopy (UV), BET, infrared spectroscopy (IR), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric- differential scanning calorimetry (TG-DSC).

Results show that in the process of surfactant assisted Sol-gel technique, with the increase of amount in adding surfactant or the mixture ratio of H_2O to TBT, the size of as-prepared TiO_2 will both be decreased, and the obtained TiO_2 are all in anatase structure. Through variation of process, anatase- TiO_2 can be synthesized by adding H_2O before TBT, while amorphous TiO_2 will be prepared by changing the subsequence.

The influence of preparation conditions on particle size and crystal structure of TiO_2 prepared by salt solution assisted Sol-gel method, as well as the mechanism, was investigated.

The effect of surfactant variation on particle size and crystal structure of mesoporous TiO_2 prepared by salt-assisted Sol-gel was investigated, as well as the formation mechanism of mesoporous structure.

(1) TiO_2 can be synthesized by adding PEG with different molecular weight.

(2) TiO_2 with narrow pore distribution and mean pore size of 10 nm can be prepared by adding PEG20000, which may attribute to the chain length of surfactant or space steric hindrance.

(3) The formation of mesoporous structure may attribute to the removal of organic substance in the process to prepare TiO_2 by adding PEG20000.

KEY WORDS: Sol-Gel, TiO_2 , Spherical shape, Mesoporous

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
目 录	I
1 绪论	1
1.1 二氧化钛材料的概述	1
1.1.1 二氧化钛基本性质	1
1.1.2 二氧化钛的制备方法	2
1.1.3 二氧化钛在各领域的应用	5
1.2 介孔材料	6
1.2.1 介孔材料的合成与表征	6
1.2.2 介孔材料的形成机理	7
1.2.3 介孔材料的制备方法	8
1.3 介孔二氧化钛的研究进展	9
1.4 本课题的研究内容、目的和意义	9
2 实验与测试	11
2.1 实验仪器与药品	11
2.2 实验部分	12
2.2.1 表面活性剂辅助的溶胶-凝胶法	12
2.2.2 盐溶液辅助的溶胶-凝胶法	12
2.3 表征手段	12
2.3.1 X 射线粉末衍射分析(XRD)	12
2.3.2 热重-差示扫描热量法 (TG-DSC) 分析	14
2.3.3 扫描电镜(SEM)分析	15
2.3.4 透射电镜(TEM)分析	16
2.3.5 红外光谱 (IR) 分析	18
2.3.6 粒径分析	20
2.3.7 氮气吸附/脱附等温线 (BET) 分析	20

2.3.8 紫外-可见光谱 (UV) 分析	21
3 二氧化钛的合成与表征	23
3.1 表面活性剂辅助的溶胶-凝胶法	23
3.1.1 表面活性剂量的影响	23
3.1.2 原料配比的影响	24
3.1.3 添加原料顺序的影响	24
3.2 盐溶液辅助的溶胶-凝胶法	25
3.2.1 粒径分析	25
4 介孔二氧化钛的合成与表征	37
4.1 实验过程	37
4.2 SEM 分析	37
4.3 样品 XRD 分析	37
4.4 介孔结构形成机理	39
4.6 热分析	41
5 结论	42
参考文献	43
致谢	46
原创性声明及关于学位论文使用授权的声明	48

1 绪论

1.1 二氧化钛材料的概述

1.1.1 二氧化钛基本性质

二氧化钛又叫做钛白粉, 无毒无害, 是一种非常重要的无机化工原料, 是钛最重要的产品之一, 自然界的钛资源是十分丰富的, 世界上钛资源的 90% 都用于制造二氧化钛, 钛白粉在农业、现代工业、科学技术和国防领域得到了比较广泛的应用, 与国民经济和人民的生活中有着极为密切的联系。二氧化钛有着非常稳定的物理化学性质, 是一种偏酸性的两性氧化物, 在常温条件下几乎不与其他元素和化合物作用, 既不溶于水, 也不溶于稀酸和弱无机酸, 在长时间加热条件下可以溶于浓硫酸, 若是与碱反应则生成钛酸盐。

二氧化钛是一种多晶型的化合物, 有金红石(Rutile)、板钛矿(Brookite)和锐钛矿(Anatase)三种晶型, 金红石和锐钛矿均属于正方晶系, 板钛矿则属于正交晶系。在这三种晶型中, 锐钛矿型和金红石的二氧化钛应用比较广泛。

锐钛矿型二氧化钛在常温条件下是比较稳定的, 但在高温条件下却要向金红石型二氧化钛转化。其转化温度要根据制造方法以及燃烧时是否加有抑止剂或促进剂等条件来确定。一般来说, 在 165℃ 以下几乎不转化, 超过 730℃ 时转化的就十分快。锐钛矿型二氧化钛既存在于自然界的矿石中, 又可用人造的方法来制得。

板钛矿型二氧化钛是一种不稳定的晶型, 在 650℃ 以上可以直接转化为金红石型。板钛矿只存在于自然界的少数矿石之中, 数量也不多, 并且它不能用合成的方法来制造, 在工业上没有太大的实用价值。

金红石型二氧化钛是二氧化钛中最稳定的结晶形态, 它的结构致密, 与锐钛矿相比有着较高的硬度、介电常数、折光率与密度。这些特点可能是由于二氧化钛在完成金红石型转化时发生了晶体表面收缩的缘故。金红石型二氧化钛在自然界的矿石中数量不多, 多为人工的方法来制造。

(1) 亲水性

二氧化钛的表面亲水性质是由于其表面结构的变化。在紫外光的照射下, 二氧化钛价带的电子受到激发, 被激发到导带, 空穴和电子向二氧化钛表面迁移, 在二氧化钛表面就会形成电子空穴对, 空穴与表面桥氧离子反应形成氧空位, 电子则与正四价钛离子反应形成正三价的钛离子。此时, 空气中的水会发生解离作用, 吸附在氧空位中, 成为化学吸附水, 即形成表面羟基, 化学吸附水可进一步吸附空气中的水分, 形成物理吸附层。例如涂了二氧化钛的膜表面由于显示出非常强的超亲水性能, 当与水的接触角度减小到 5 度以下, 甚至达到 0 度时, 其表面附着的水滴会迅速扩散成均匀的水膜, 维持高度

的透明性,而不会产生引起光散射的水雾,同时具有防污自清洁的效应^[1]。

(2) 电性

在干粉状态下二氧化钛颗粒通常带有静电荷,在液态(尤其是极性的)介质中,因二氧化钛颗粒表面带有电荷,就会吸附相反的电荷而形成扩散双电层,使颗粒的有效直径增加,当两颗粒彼此接近时,因同性电荷而发生互相排斥,这样就会有利于分散体系的稳定。纯的二氧化钛属于中性至两性氧化物,金红石型二氧化钛的等电点为4.7,锐钛矿型二氧化钛的等电点为6.2,表面带负电荷。但是由于在制造过程中以及在分散介质中吸附离子的影响,这些影响因素包括浓度的高低、水合程度的大小以及离子类型等,常常会使二氧化钛带上不同种类的电荷,这些因素决定了电位的大小,也就是说支配着二氧化钛颗粒周围双电层中所持有的电荷数量。

(3) 光活性

锐钛矿型二氧化钛和金红石型二氧化钛这两种晶型的二氧化钛主要用作光催化,其中锐钛矿型二氧化钛的催化活性较高。根据半导体粒子的光催化氧化反应机制,金红石型二氧化钛颗粒表面吸附氧的能力大大弱于锐钛型二氧化钛颗粒表面吸附氧的能力。另外锐钛矿型二氧化钛粒子禁带宽度为3.2eV,该禁带宽度相当于387.5nm光子能量的带隙能,当受到波长相当或小于387.5nm波长的紫外光照射激发时,价带电子会被激发到导带,而产生具有高活性的电子-空穴对。而金红石型二氧化钛的禁带宽度仅为3.0eV,受紫外光照射激发产生的电子-空穴对易复合,从而降低了粒子的催化活性。

1.1.2 二氧化钛的制备方法

目前研究较多的二氧化钛的形貌及结构包括:二氧化钛微米球、二氧化钛纳米线、二氧化钛纳米管、二氧化钛核壳结构、二氧化钛有序介孔结构等等。二氧化钛的制备方法也是多种多样,大致来分可以分为化学法和物理法。化学法一般可以根据反应物系的形态分为气相法、液相法和固相法。常用的化学方法有:溶胶-凝胶法^[2,3]、沉淀法^[4,5]、微乳液法^[6,7]、水热合成法^[8,9]、气相合成法^[10,11]等。物理法包括气相冷凝法和粉碎法(球磨法)等。

a 溶胶凝胶法

溶胶-凝胶法(sol-gel)是合成无机膜的一种十分重要的制备方法,该方法多是以金属醇盐作为原料,先将醇盐溶解于有机溶剂中,在有机溶剂中通过搅拌等使之充分溶解,等醇盐完全水解后再加入去离子水,在去离子水中强烈快速搅拌发生水解反应,通过适当控制某些影响因素,比如搅拌时间、溶液的pH值、原料的选择、溶液的浓度和反应温度等达到控制醇盐水解的目的,当醇盐水解一段时间后形成溶胶,溶胶再经过低温干燥处理形成凝胶,控制一定温度与湿度继续干燥凝胶样品得到样品。由于醇盐水解的速率十分快,并且有的醇盐水解相当剧烈,水解速率难以得到控制,因此要很好的控制颗粒

的形貌和尺寸是非常困难的。

采用溶胶-凝胶法制备有机-无机杂化材料时需要主要解决的问题是：首先无机原料与有机原料之间的分散性和相容性问题，其次凝胶干燥过程中会出现相当大的体积收缩。采用溶胶-凝胶法制得的二氧化钛颗粒具有以下优点，燃烧温度低、工艺操作简单、分布均匀、纯度高、反应易控制、分散性好、副反应少，但具有以下缺点，干燥时收缩大、原料使用成本比较高、易造成颗粒间的团聚、凝胶颗粒之间烧结性差。已开发出的一种溶胶-凝胶超临界流体干燥法，可以克服干燥过程中颗粒间容易出现的团聚问题。在超临界状态下，胶体会变成流体，存在表面张力和气液界面，在表面张力和气液界面的作用下可把溶剂在其超临界状态下抽提除去，由此可避免干燥过程中凝胶结构的破坏，从而保持了凝胶的多孔结构。

b 沉淀法

沉淀法通常是指将不同化学成分的物质在溶液状态下混合，将适当的沉淀剂加入混合液中制备前驱体沉淀物，再将沉淀物进行干燥以及锻烧处理，即可以制得相应的粉体颗粒，该方法适用于制备氧化物。根据沉淀方式的不同，将沉淀法分为：水解沉淀法，共沉淀法，均相沉淀法和直接沉淀法等。直接沉淀法就是使溶液中的某一种金属阳离子发生化学反应而形成沉淀物，共沉淀法是指在溶液中含有两种或者两种以上阳离子，它们以均相存在于溶液中，当加入沉淀剂后，经沉淀反应后，可以得到各种成分的均一的沉淀物，它是一种制备含有两种或两种以上金属元素的复合氧化物超细粉体的重要方法。沉淀法具有设备简单、工艺过程易控制、易于商业化等优点，能制取超细粉，虽然具有以上所述的优点，但是该方法会使无机离子大量引入到沉淀物中，需要经过反复洗涤才能除去，所以存在如下缺点，比如工艺流程长、废液多、产物损失较大等，而且因完全洗净无机离子比较困难，因而制得的粉体纯度不高。

c 微乳液法

微乳液法是指把两种互不相溶的溶剂在表面活性剂的作用下混合形成乳液，反应物在微泡中经过成核、聚结、团聚、热处理等过程后得到所需的粒子。当微乳液体系确定后，粒子的制备是通过混合两种含有不同反应物的微乳液实现的，其反应机理简单表述如下：首先将含有不同反应物的两个微乳液混合，其次由于胶团微粒之间的互相碰撞，发生了水池内物质之间的相互交换和传递，这种交换是十分快的，对于大多数常用的微乳液体系来说，这种交换在混合过程中就会发生，各种化学反应就在水池内进行，因而粒子的粒径大小可以得到控制，在这个水池里发生了成核反应，由于分子间力的作用会发生团聚现象，最后进行热处理得到所需样品。微乳液法制备粒子的特点是粒子的单分散性和界面性好，II~VI族半导体粒子多用此方法制备。

微乳液法制备二氧化钛粒子的技术关键有以下几点：

(1) 选择一个适当的微乳体系。首先要选定用来制备二氧化钛粒子的化学反应, 确定相应的化学试剂。然后要选择一个能够增溶有关试剂的微乳液体系, 体系对试剂的增溶能力越大越好。另外, 构成微乳液体系的所有组分(油相、助表面活性剂和表面活性剂)应不和试剂发生反应, 对所选定的化学反应也不应该起到抑制作用。例如, 为了得到 α -氧化铁(α - Fe_2O_3)超细颗粒, 如用三氯化铁(FeCl_3)水溶液作为试剂, 就不宜选择十二烷基磺酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(DBS)、2-乙基己基琥珀酸酯磺酸钠(AOT)等阴离子表面活性剂, 因为它们能和 Fe^{3+} 反应产生不必要的沉淀物。

(2) 选择适当的沉淀条件来获得粒径均匀, 分散性良好的二氧化钛颗粒。选定微乳液体系后, 要优化生成二氧化钛颗粒的各种影响因素, 例如: 试剂的浓度、水和表面活性剂的浓度、水和表面活性剂的相对比例以及微乳液中水核界面的性质等。众多影响因素中, 水和表面活性剂的相对比例非常重要, 因为它决定了微乳液的水核半径, 从而决定了颗粒的尺寸。调节反应物的浓度也很重要, 因为它可以控制颗粒的大小。

(3) 为了保证形成的微乳液颗粒或反胶团在反应过程中不发生二次团聚, 界面的性质非常重要。要选择合适的表面活性剂成膜, 从而保证在反胶团或微乳液颗粒碰撞时界面膜不易被破坏, 以避免不同水核内的晶核或超细颗粒之间的物质交换。

(4) 选择适当的后处理条件, 以保证二氧化钛颗粒聚集态的均匀性。所制得的二氧化钛颗粒在经过长时间的沉淀, 多次离心分离洗涤, 一定条件下干燥处理后总是以某种聚集态的形式出现。这种聚集态需要再分散, 但接下来的高温煅烧处理过程可能导致颗粒发生化学分解, 使聚集态难以再分散。因此, 选择适当的后处理条件, 尤其是煅烧(活化)条件, 才能保证获得粒度均匀的二氧化钛微细颗粒。

d 水热合成法

水热合成法是指在温度为 $100\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$, 压力为 $1\text{MPa}\sim 1\text{GPa}$ 条件下利用水溶液中的物质进行的化学合成反应。在超临界和亚临界水热条件下, 由于反应处于分子水平, 反应速度得到了提高, 因而可以水热反应来替代某些高温固相反应。又由于水热合成反应的均相成核及非均相成核机理与固相反应的扩散机制不同, 因而用水热合成法可以创造出其它方法无法制备的新材料和新化合物。水热合成法为各种前驱物的反应和结晶提供了一个在常压条件下无法得到的反应环境, 粉体的形成经历了一个溶解-结晶过程, 相对于其他粉体制备方法来说, 它有很多优点, 比如所制备的产物分散性好, 纯度高, 粒度易控制, 成分纯净, 无需后期的晶化处理, 所制得的粉体粒度分布窄, 而且制备过程污染小, 团聚程度低等, 尤其是水热合成法制备的陶瓷粉体不需要再进行高温煅烧处理, 从而避免了燃烧过程中的晶粒长大, 缺陷形成以及杂质的引入等问题, 因此所制得的粉体具有较高的烧结活性。用水热合成法已制备出了许多氧化物粉体以及电介质、快离子导体、

磁性材料、压电、铁电的超微粉。但是水热合成法也存在很多缺点,比如该制备方法大部分采用的是钛的有机化合物或难以制得的中间产物作为前驱物,成本较高,制备工艺也较复杂。

e 气相合成法

气相合成法主要有如下两种:一种是在系统中不发生化学反应的蒸发-凝聚法,也就是气相物理反应法(PVD),另一种是气相化学反应法(CVD)。气相物理反应法是将原料采用电弧或等离子流等方法加热至高温,使之气化,接着在较大温度梯度条件下急冷,这个较大的温度梯度是由于较高的电弧焰和等离子焰与较低的冷却环境之间的温度差造成的,凝聚成微粒状物料的方法。采用这种方法能制备得到直径在50-1000Å范围内的颗粒,这种方法适用于制备复合氧化物、单一氧化物、碳化物等。使金属在惰性气体中蒸发-凝聚,然后通过调节气压,就能达到控制生成金属颗粒的大小。液态的蒸气压低,如果颗粒是按照蒸气-液体-固体那样经过液相中间体后合成的,那么颗粒就会成为球状或接近球状。化学气相沉积法以气体为原料,在气相中通过化学反应形成构成物质的基本粒子,再经过形核和生长两个阶段得到所需要的材料。按加热方式的不同,气相化学反应法又可分为电弧加热合成法、激光诱导气相沉积法、等离子气相合成法等。通过选择适当的流速、温度、浓度和组成配比等工艺条件,控制粉体的形貌尺寸、组成、晶相等。从原理上说,气相化学反应法是利用金属钛或无机盐或钛的醇盐在较高的温度下水解或氧化得到二氧化钛。气相合成法由于反应温度高,形核过程快,粉体结晶度高,反应的产物无需经过反复洗涤来提高产品的纯度,是一种快速制备二氧化钛粉体的方法。

1.1.3 二氧化钛在各领域的应用

二氧化钛光活性催化技术起源于20世纪70年代,当时日本的科学工作者 Fujishima 等和 Honda^[12]在《Nature》杂志上报道了一篇关于在光电池中光辐射二氧化钛可持续发生水的氧化还原分解的文章,这标志着多相光催化新时代的开始。1991^[13]年 Grätzel 等以纳米多孔二氧化钛为半导体电极发展了一种新型的二氧化钛纳米晶染料敏化太阳能电池(DSC),并且其光电转换效率达到了7.1%,由于DSC原料价格低廉、制造成本低,对环境负面影响小,因而是具有很好应用前景的光电转换材料。

二氧化钛对大肠杆菌、绿脓杆菌、金黄色葡萄球菌等病菌具有较强的杀菌力,常被用于医院手术台、浴缸瓷砖和墙壁等,能起到灭菌、防污、除臭、自洁等作用^[14]。二氧化钛的半导体性质还被广泛地用作导电涂料、电流变液材料、复印纸、导电塑料、电磁波吸收、气敏传感器和湿度传感器^[15-17]。

二氧化钛是当今世界使用最多的颜料。涂料是二氧化钛最大的消费领域,使用量占生产总量的57%左右,其次是塑料业,使用量占生产总量的20%左右,再然后是造纸,使用量占生产总量的13%左右,最后是油墨和陶瓷,使用量分别占生产总量的3%和2

%左右。

(1) 涂料工业。涂料习惯上称为油漆，实际上漆料中的植物油已逐步被合成的树脂所取代。涂料生产中必不可少的最佳白色颜料就是二氧化钛。它不仅大大降低了颜料用量，而且涂膜不易泛黄，并且有耐酸、耐碱、耐硫等化学稳定性和耐热性，特别是金红石型二氧化钛，具有耐紫外线照射而不分化等优点。涂料用二氧化钛主要是金红石型二氧化钛。高级工业用涂料，首推汽车表面涂料，最近日本生产一种“纯白”的白色轿车用的是氯化法生产的金红石型涂料二氧化钛。国外在涂料工业中二氧化钛用量占涂料总产量的 8.6%，而我国仅占 4%左右。

(2) 油墨工业。刷油墨用二氧化钛占二氧化钛用量的比例，在有的国家仅次于涂料。除了印制书报、图画用油墨外，更多的是印制铁、其他金属、胶片、橡胶、瓷、塑料、无线电和半导体的印刷电路板等。油墨生产中，加入具有印刷适用性的二氧化钛作为色料，特别在高级白色油墨中，是不可缺少的。

(3) 造纸工业。造纸工业中常用少量二氧化钛作纸浆的色料和填料，可提高纸张的白度，重量减轻 15~30%，不透明度也比普通填料高大约 10 倍左右，特别是制造字典纸、画报纸等高级纸。卷烟纸、照相纸、合成纸等也要用二氧化钛，装饰板纸则需耐光线较好的金红石型二氧化钛。

(4) 塑料、橡胶、化纤工业。二氧化钛的颗粒细，耐光性好，分散性也好，适用于塑料作不透明剂，白色、浅色塑料的着色填充剂，和其他颜料配合使用时，可使塑料的色泽鲜艳。塑料用二氧化钛应用于塑解降解和食品用具时，无毒性；用于塑料薄膜或绝缘材料时，对性能无影响。

1.2 介孔材料

多孔材料由于具有发达的孔隙结构和较高的比表面积，常被用作吸附剂、催化剂和催化剂载体等。根据国际纯粹与应用化学协会 (IUPAC) 定义^[18]，多孔材料根据它们的孔径大小大致可以分为三大类：微孔材料，即孔径小于 2nm 的材料；介孔或者中孔材料，即孔径介于 2nm 和 50nm 之间的材料；大孔材料，即孔径大于 50nm 的材料。介孔材料具有许多其它多孔材料所不具有的优异特性：比如孔径单一分布，且孔径尺寸可在较宽范围变化；具有高度有序的孔道结构；通过优化合成条件可以得到高热稳定性和水热稳定性；介孔形状多样，孔壁组成和性质可调控。由于介孔材料具有孔径分布很窄，孔道排列规则以及组成的灵活性等特点，介孔材料可以作为良好的催化剂和催化剂载体，应用于大分子催化反应；介孔材料也可以用来分离生物大分子，介孔材料也可以是良好的主体，应用在微电子和光学等方面。它的诱人之处在于其在催化，吸附，分离及光、电、磁等许多领域的潜在应用价值。

1.2.1 介孔材料的合成与表征

合成介孔材料涉及的主要组分是：作为反应场所介质的溶剂，比如无水乙醇(C_2H_5OH)等；用来生成无机孔壁的无机物种，即前驱物如正硅酸乙酯(TEOS)、钛酸丁酯(TBT)、硅溶胶($mSiO_2 \cdot nH_2O$)、硅酸钠(Na_2SiO_3)、无定形二氧化硅(SiO_2)等，这些前驱物可以在一定条件下，比如浓度、温度、压力、pH等，聚合生成无机陶瓷、玻璃等凝聚态物质的无机分子；在介孔结构生成过程中起决定性导向作用的模板剂，即表面活性剂，表面活性剂可以是阳离子型表面活性剂，如季铵化物，也可以是阴离子型表面活性剂，如硬脂酸($C_{18}H_{36}O_2$)，十二烷基苯磺酸钠($C_{18}H_{29}NaO_3S$)，还可以是非离子表面活性剂，如脂肪酸甘油酯，脂肪酸山梨坦，聚山梨酯等。以阳离子型季铵盐类表面活性剂的使用最为普遍，如十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等，对应的阴离子为卤素离子或氢氧根等。

介孔材料的合成包含着诸多复杂的反应和组装过程，可分成两个主要的阶段：(1)有机-无机液晶相的生成，即介孔结构的生成过程。利用具有双亲性质(含有亲水和亲油基团)的表面活性剂有机物分子，与可聚合无机单体分子或低聚物的无机源在一定的环境下，通过自组装技术生成有机物-无机物的液晶态结构相；(2)介孔材料的生成。利用高温热处理或其他物理化学方法，脱除有机模板剂，即表面活性剂，留下的空间即构成介孔孔道。

介孔材料的合成过程通常如下：首先是在无机物种的水溶液中加入表面活性剂，然后在一定温度下磁力搅拌进行水解反应，将所得到的水解产物在室温下陈化或者水热处理，然后在离心分离机里面进行离心分离，再用无水乙醇或去离子水洗涤，再在真空干燥箱里干燥处理，最后经过萃取或煅烧处理除掉表面活性剂后，就得到了所需要的材料。总之，该过程可以简单的总结为，有机物与无机物相互作用形成了介孔结构，有机物在其中起的主要作用为：(1)作为结构导向剂，由于有机物具有自组装能力，在反应时可以对所要形成的物质结构起到导向的作用；(2)满足与无机物骨架之间的电荷匹配，即电荷匹配原理；(3)在形成无机物骨架过程中作为空间填充剂，即支撑稳定骨架。由于在合成过程中涉及到众多的物理化学过程，影响因素众多，并且各影响因素之间彼此关联，使得合成过程中的每一个步骤都有可能对产物的结构和性能产生影响，从而使的介孔材料的合成规律复杂化，增加了对其合成机理研究的难度。

1.2.2 介孔材料的形成机理

介孔材料的形成机理中简单总结一下有如下几种：

(1) 液晶模板机理 (Liquid crystal templating mechanism, 缩写 LCT)

最早的是由 Beck^[19]等人提出的液晶模板机理(LCT)。他们提出了两种主要的路线：(1)无机相以某种方式存在，干预表面活性剂形成六角相的有序排列；(2)前驱体填充在预先已存在的六角相溶胶离子的液晶相之间，并且沉积在液晶相的胶束棒上。该机理与表

面活性剂在水溶液中形成液晶结构的原理相似。之所以会有以上两种观点,可能原因如下:棒状胶束容易在表面活性剂的溶液中形成,并且在溶液中形成液晶相,在液晶相中排列成为规则的六方结构,但是当有无机物种加入后,它们就会沉积在棒状胶束的周围,从而形成以液晶相为模板的有机-无机复合物。但是,由于表面活性剂的液晶结构对溶液的性质十分敏感,无机物种的加入可能导致无机物种与表面活性剂胶束一起,通过自组装作用而形成了有序的六方结构。至于选择哪种合成路线反应,要由其他离子的存在和表面活性剂在水中的浓度来决定。

(2) 棒状自组装模型 (Silicate rod assemble model)

该模型认为对液晶结构的形成起重要的作用的是引入的硅酸根离子。该模型假定认为发生相互作用的是硅酸根离子与随机分布的有机棒状胶束,这样在有机棒状胶束表面就会形成 2-3 层氧化硅,然后这些有机-无机的棒状胶束复合物之间会发生自组装作用,形成六方排列结构,并且这些六方排列结构是长程有序的。由于长时间的反应,使得硅醇键之间的缩合能够比较充分,这样棒状胶束进行结构调整就有足够充足的时间,从而获得 MCM-41 (一种介孔材料),这种介孔材料长程并且有序度良好的,反之,如果反应时间不够,反应不充分,则硅醇键就没有足够充分的时间进行缩合,棒状胶束也就没有足够充分的时间来进行结构调整,这样得到的材料的长程有序度与反应时间长的相比,就不是特别好,但是该材料的优点是比表面积仍然非常高,这与许多实验中的事实情况相符。

(3) 协同作用机理 (The cooperative formation mechanism, 缩写 CFM)

该机理认为表面活性剂中间相的形成是由于无机物种和胶束之间的相互作用。这种相互作用表现为无机物种的缩聚反应对胶束形成类液晶结构有序体的促进作用,以及胶束加速无机物种的缩聚过程。该机理认为表面活性剂无需首先形成长程有序的排列,胶束加速无机物种在界面的浓缩而产生,无机-有机离子的动力学作用在形成介孔材料的过程中起决定作用。由于无机物种与表面活性剂结合时是通过电荷间相互作用的结果,即电荷匹配理论,按照这种理论来说,对终产物的结构和自组装作用起决定作用的是电荷密度的匹配,因此可以推断出无机-有机离子相互作用的几种方式。目前该理论已经成为较为广泛接受的理论。

1.2.3 介孔材料的制备方法

根据孔的空间排列(分布),介孔材料可分为有序介孔材料和无序介孔材料两种,前者的孔在空间呈规则排列,而后者的孔呈无规分布。无序介孔材料中的孔形状复杂、不规则并且相互连通,但是孔的形状常常可用圆柱形、平行板形及细颈瓶状(或墨水瓶状,细颈处相当于孔间通道)来近似。

目前介孔材料的合成方法主要有溶胶-凝胶法^[20-21]、模板法^[22-24]、超声辐照法^[25-26]、

沉淀法^[27-29]等。问题在于选择的方法要能够简单地控制介孔材料的性质与结构,从而得到所希望的介孔材料,为介孔材料的应用提供选择。总之,可根据具体要求制订相应工艺进行定量控制。

从介孔材料的制备方法来看,无序介孔材料的制备比较简单。溶胶-凝胶(sol-gel)法是制备有序介孔阵列体系和高比表面积无序介孔材料的主要方法。所谓溶胶-凝胶法,就是通过前驱体水解-缩合反应,形成初生粒子,粒子长大形成溶胶后,经过脱水、脱醇,溶胶粒子相互交联接枝等,获得具有三维网络结构的凝胶,凝胶通过老化与干燥进一步稳固骨架,同时形成多孔体。利用溶胶-凝胶法可制备 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、VO₂、Al₂O₃-ZrO₂、SiO₂-Al₂O₃ 等介孔块体或介孔薄膜材料。孔径和孔隙率可通过热处理和老化或加入改性剂来控制。老化可促进凝胶骨架的强化,从而减少干燥过程中的收缩,获得较大的孔径和孔隙率。而热处理的作用则相反,在较高温度下处理,由于孔壁表面张力的作用将减小孔径和孔隙率。

1.3 介孔二氧化钛的研究进展

热稳定性良好的介孔二氧化钛具有大的比表面积、表面易于改性、孔径尺寸在一定范围内可调和、有序的孔道结构等特点,能够有效地增强二氧化钛的光电转换、光催化等功能,在气相传感器^[30]、光催化剂^[31]、光学镜片^[32]、光电池^[33]等方面表现出广阔的应用前景。1995年, Antonelli等^[34]首次合成了具有热稳定性的六面体结构的介孔二氧化钛材料。Yuan^[35]等人将一定量的嵌段共聚物聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯(EO₂₀PO₇₀EO₂₀, P123)溶解在正丁醇中,然后依次加入钛酸四丁酯,浓盐酸和二次蒸馏水,将得到的透明溶液转移至敞口培养皿中,室温下大约陈化一星期左右,刮下培养皿中的薄层,在413 K 煅烧2小时,最后在623 K煅烧1小时,冷却后即得到介孔二氧化钛粉末。Zheng等通过四丁氧基钛的溶胶-凝胶过程,用季戊四醇,甘油^[36], β-环糊精^[37]等为模板剂制得了介孔二氧化钛材料,比表面积大约300m²/g,孔径均一且分布较窄,大约3.2nm左右。

介孔二氧化钛出于以下几个原因,使其合成比较困难:

- (1) 钛源(烷氧基钛或氯化钛)的水解和缩聚较快,难以控制;
- (2) 当用煅烧的方法去除模板剂的时候,易发生转晶而引起骨架坍塌;
- (3) 二氧化钛介孔结构的有序度和有序区域的延展性也比较差。

1.4 本课题的研究内容、目的和意义

本课题是以二氧化钛为研究对象,希望通过盐辅助的溶胶-凝胶法制备出粒径可控的介孔二氧化钛。系统研究了盐溶液的种类和浓度对微球粒径及粒径分布的影响,并对其生长机理进行了简单分析。同时研究了加入不同分子量的聚乙二醇(PEG)对所制备的二氧化钛结构的影响,重点对 PEG20000 形成的介孔结构进行了分析。并通过 X 射线粉

末衍射分析(XRD),透射电镜分析(TEM),扫描电镜分析(SEM),红外光谱分析(IR),紫外-可见光谱分析(UV),热重-差示扫描热量法分析(TG-DSC),选区电子衍射(SAED),氮气脱附吸附,粒径分析等多种现代测试手段对本课题所制备出二氧化钛的晶型结构、形貌、粒径、表面性质等进行研究。

二氧化钛对化工、石化、环保、能源等领域都具有十分重要的科学和实际意义。目前,在一些工业发达国家,二氧化钛作为催化剂和催化剂载体,已工业化生产,并已应用到了工业催化反应中。在我国,虽然二氧化钛作为一种新型催化材料而受到重视,但多半还处于实验室研究阶段,所用原料二氧化钛靠进口或市售级二氧化钛。而介孔材料首次报道至今虽然已经几十年了,但人们对其兴趣方兴未艾。介孔二氧化钛作为一种性能优良的光催化剂,具有合适的禁带宽度、大的比表面积、高的光化学稳定性以及催化效率高、无毒、成本低等优点,对于降低运行费用、保护环境、维持生态平衡、实现可持续发展具有重大意义,在治理环境污染等众多领域有着广泛而诱人的前景。介孔二氧化钛材料在催化方面的潜力已初露端倪,但是这项技术还处于由实验室向工业化发展的阶段,广泛应用于工业生产还有待进一步发展。

2 实验与测试

2.1 实验仪器与药品

2.1.1 实验仪器

电动搅拌仪	杭州三立仪器厂
DZF 型真空干燥箱	北京科伟永兴仪器有限公司
RJM-28-10 型马弗炉	沈阳电炉厂
HJ-6 磁力磁拌器	巩义市予华仪器有限责任公司
JW-004 型全自动氮吸附比表面仪	北京精微高博科技开发中心
KQ-300DE 型数控超声波清洗仪	昆山市超声仪器有限公司
DK-98-1 型电热恒温水浴锅	天津市泰斯特仪器有限公司
DT5-1 低速台式离心机	北京时代背利离心机有限公司
MP200B 型电子天平	上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂

2.1.2 实验药品

表 2-1 实验所用化学试剂
Table 2-1 Chemical of experiment

名称	分子式	分子量	纯度	产地
无水乙醇	C_2H_5OH	46.00	分析纯	西安化学试剂厂
氯化钠	$NaCl$	58.5	分析纯	天津市化学试剂三厂
氯化钾	KCl	74.5	分析纯	天津市化学试剂三厂
氯化锂	$LiCl$	42.5	分析纯	天津市化学试剂三厂
聚乙二醇 1000	$HO(CH_2CH_2O)_nH$	1000	化学纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
聚乙二醇 2000	$HO(CH_2CH_2O)_nH$	2000	化学纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
聚乙二醇 4000	$HO(CH_2CH_2O)_nH$	4000	化学纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
聚乙二醇 20000	$HO(CH_2CH_2O)_nH$	2000	化学纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
钛酸丁酯	$C_{16}H_{36}O_4Ti$	340.36	分析纯	西安化学试剂厂

2.2 实验部分

2.2.1 表面活性剂辅助的溶胶-凝胶法

称取一定量的表面活性剂聚乙二醇 20000 (PEG20000), 加入到 200ml 无水乙醇 (C_2H_5OH) 溶液中, 接着在 $50^{\circ}C$ 水浴锅中进行恒温处理, 待完全溶解后, 缓慢滴加一定量的去离子水溶液, 接着继续搅拌 2 小时, 然后在常温条件下给体系通入氮气, 在搅拌条件下缓慢滴加一定量的钛酸丁酯(TBT)溶液, 继续搅拌 2 小时后, 停止搅拌, 同时停止通入氮气, 将样品从恒温水浴锅中取出, 在常温下静置陈化若干小时。将得到的反应产物经离心分离, 去离子水和无水乙醇溶液反复洗涤若干次后, $80^{\circ}C$ 真空干燥 24 小时, 最后在马弗炉中煅烧得到样品。

2.2.2 盐溶液辅助的溶胶-凝胶法

在室温下分别配置若干量一定浓度的氯化锂 (LiCl) 溶液, 氯化钠 (NaCl) 溶液, 氯化钾 (KCl) 溶液, 将 100mL 无水乙醇与配置的盐溶液混合, 磁力搅拌一段时间后, 同时再缓慢滴加一定量的钛酸丁酯 (TBT, $C_{16}H_{36}O_4Ti$) 溶液, 至产生白色浑浊物停止搅拌, 在室温下静置 10 小时, 将得到的反应产物离心分离, 去离子水和无水乙醇溶液反复洗涤若干次后, 最后在 $80^{\circ}C$ 真空干燥 24 小时, 最后在马弗炉中煅烧得到样品。

2.3 表征手段

2.3.1 X 射线粉末衍射分析(XRD)

X 射线是一种波长非常短, 但是频率很高的电磁波, 其波长介于 $(20\sim 0.06) \times 10^{-8}$ 厘米, 介于紫外线和 γ 射线之间的, 又被称为伦琴射线, 其具有很高的穿透本领, 这种肉眼看不见的射线能透过许多对可见光不透明的物质, 也可以使很多固体材料发生可见的荧光, 比如墨纸、木料等, 亦可以使照相底片感光, 以及可以发生空气电离等效应。当用电子束轰击金属“靶”, 当然必须用几万伏至几十万伏的高压加速电子、电子束轰击靶极, X 射线才会从靶极发出, 在其发出的所有的 X 射线中, 只有具有特定波长的、并且包含有与靶中元素相对应的 X 射线, 才能称之为特征 (或者标识) X 射线。X 射线谱由标识谱和连续谱两部分组成, 标识谱重叠在连续谱背景上, 连续谱是由于高速电子受靶极阻挡而产生的韧致辐射, 其短波极限 λ_0 由加速电压 V 决定: $\lambda_0 = hc/(ev)$ 为普朗克常数, 其中 e 为电子电量, c 为真空中的光速。标识谱是由一系列线状谱组成, 它们是因靶元素内层电子的跃迁而产生, 每种元素各有一套特定的标识谱, 反映了原子壳层结构的特征。同步辐射源可产生高强度的连续谱 X 射线, 现已成为重要的 X 射线源。由于 X 射线的波长和晶体内部原子间的距离相近, 故 1912 年德国物理学家劳厄(M.von Laue)提出了一个科学预见: 将晶体作为 X 射线的空间衍射光栅, 简单表述如下, 当一束 X 射线通过晶体时将发生衍射, 衍射波叠加, 就会使射线的强度在某些方向上加强, 在

其他方向上减弱,分析在照相底片上得到的衍射花样,便可确定晶体结构。这一预见于1913年被英国物理学家布喇格父(W.H.Bragg,W.L.Bragg)进一步证实,并且在此基础上成功地测定了氯化钠、氯化钾等的晶体结构,并且提出了著名公式—布喇格定律:

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (2-1)$$

式中 d ——晶面间距, nm;

λ ——入射 X 射线的波长, nm;

n ——衍射级数, 为整数;

θ ——X 射线对晶面的入射角, 或称布拉格角, 2θ 称为衍射角。

XRD 衍射谱图是利用衍射原理, 主要功能是对照标准谱图精确测定物质的晶体结构、织构及应力, 分析粒子的组成、分析粒径、结晶度等, 是一种表明衍射强度与衍射角度关系的曲线衍射谱图, 可以精确的进行物相分析, 定性分析以及定量分析。广泛应用于冶金, 石油, 化工, 科研, 航空航天, 教学, 材料生产等领域。不同晶型的样品在谱图上将会表现出不同的衍射特征, 具体表现为一系列的衍射峰, 通过此方法来探求不同晶体内部的结构特征。峰的面积表示晶体含量, 面积越大, 晶相含量越高。峰窄说明晶粒大, 可以用谢乐公式算晶粒尺寸。峰高表示晶相含量高, 跟面积表示晶相含量一致。峰高如果是 A 峰相对 B 峰高很多, “两峰的高度比 A/B” 相对标准粉末衍射图对应峰的高度比要大很多, 那么这个材料是 A 方向择优取向的。

还需要特别说明的就是 X 射线粉末衍射分析的小角衍射分析和宽化以及偏移现象。X 射线粉末衍射分析的小角衍射分析通常是指在低角度范围 (常指 $2\theta < 10^\circ \sim 20^\circ$) 的 X 射线散射。X 射线粉末衍射分析的小角衍射, 一般应用于测定超细粉体或疏松多孔材料孔分布的有关性质。大的孔需要大的周期, 或者说是“孔面”间距, 类似于“晶面间距”。“孔”意味晶体中该区域没有原子填充, 没有填充原子就无衍射峰。而孔洞的边界是原子紧密排列的, 原子密度相对较高, 对应发生较强的衍射, 强度较大。大孔孔径大, 空间重复周期大 (即长周期), 对应的晶面距大, 发生的衍射在小角区。

宽化是一种畸变现象, 是一种微观应变。假如一个晶粒内部存在着微观的缺陷, 也就是说, 一个晶粒由多个亚晶粒构成, 由于外力的作用, 使亚晶粒产生变形。一个晶粒内部, 某些亚晶在某方向 (衍射面 HKL) 被压缩, 而另一些亚晶在某方向被拉长。那个被压缩的晶格常数会变小, 衍射角会增大, 产生的衍射线在原来的右边 (高角度一边); 相反地, 那些被拉长的衍射角会变小, 产生的衍射线出现在标准位置的左边, 这样一左一右, 一高一低的两个峰的叠加结果就使的衍射峰变宽了。

与标准卡相比, 衍射峰向低角度偏移, 则表示晶面间距比标准样品对应的变得大了; 反之, 则是样品晶体的晶面间距变小了。原因可能是晶格中存在半径不同的杂质原子。举例来说, 我们知道, 纯铝的晶格常数是 4.0497Å, 如果往其中加入镁原子, 并使其形

成一种固溶体,那么,每固溶 XX 的镁,就会使固溶体的晶胞参数增大 YY。这可能是由于当一个原子进入到一种晶格中后,就会使原来的原子间距变化,至于变大还是变小,一般要看具体情况,这种间距变化并不只是在这个异类原子位置或附近,影响是极其深远的,我们往往称为种原子间距的变化为“晶格畸变”,这种晶格畸变的大小只是随异类原子的加入量而成正比,不会因为量的变化,一会是正畸变,一会是负畸变。因此,这一结果就使衍射峰位置偏离原来的位置。

本文章采用日本理学 D/max 2200pc 型 XRD 对产物进行物相分析、晶体结构的测定以及晶粒尺寸的计算。扫描角度从 15° 到 75°,扫描速率 8°/min, CuKα(40KV, 40mA), 采样宽度 0.02°。

晶粒的大小用 Scherrer 公式(2-2)进行计算。

$$D=0.89\lambda/(B-b)(\pi/180)\cos\theta \quad (2-2)$$

式中 D——晶粒尺寸, nm;

λ ——入射 X 射线的波长, nm;

θ ——X 射线对晶面的入射角, 或称布拉格角;

B——半峰宽的衍射值;

b——仪器产生的峰的宽化值。

样品中锐钛矿、金红石和板钛矿的含量用式子(2-3)-(2-5)来计算。

$$W_{\text{anatase}}=K_A A_A/K_A A_A+A_R+K_B A_B \quad (2-3)$$

$$W_{\text{rutile}}=A_R/K_A A_A+A_R+K_B A_B \quad (2-4)$$

$$W_{\text{brookite}}=K_B/K_A A_A+A_R+K_B A_B \quad (2-5)$$

式中 W_{anatase} ——锐钛矿的重量含量;

W_{rutile} ——金红石的重量含量;

W_{brookite} ——板钛矿的重量含量;

A_A ——锐钛矿 (101) 峰积分强度;

A_R ——金红石 (110) 峰积分强度;

A_B ——板钛矿 (121) 峰积分强度;

$K_A=0.886$, $K_B=2.721$ 。

2.3.2 热重-差示扫描热量法 (TG-DSC) 分析

通过程序控制温度以测量物质的物理参数与温度关系的一类技术, 统称为热分析。根据测定的物理参数不同又可分为以下几种方法。测定质量的有热重量分析法 (Thermogravimetric analysis, 缩写 TG)、逸出气体分析法 (缩写 EGA) 等; 测定温度的主要有差热分析法 (Differential thermal analysis, 缩写 DTA); 测定热量的有差示扫描热量法 (Differential scanning calorimetry, 缩写 DSC); 测定力学特性的有热机械分析法 (Thermomechanical analysis, 缩写 TMA)、动态热机械法 (Dynamic mechanical thermal

analysis, 缩写 DMTA) 等; 测定尺寸或体积、声学、光学、电学和磁学特性的有热膨胀法、热发声法、热传声法、热光学法、热电学法和热磁学法等。

热重量分析法(缩写 TG)是在程序控制温度下, 测量物质的质量和温度关系的一种技术, 当被测物质在加热过程中有升华、汽化、分解出气体或失去结晶水时, 被测的物质质量就会发生变化。这时热重曲线就不是直线而是有所下降。通过分析热重曲线, 就可以知道被测物质在多少度时产生变化, 并且根据失重量, 可以计算失去了多少物质。

差示扫描热量分析法(缩写 DSC)是在程序控制温度下, 测量输给物质和参比物的功率差与温度关系的一种技术。当测量时, 试样会发生物理化学变化, 发生变化时释放或者吸收的热量会使试样温度发生变化, 或高于或低于参比物的温度, 这样在差热曲线上就会得到吸热峰或放热峰。

做热分析时对样品有如下要求: (1) 注明送检样品有无磁性、放射性、毒性和腐蚀性; (2) 送检样品量不少于 30 mg; (3) 送样时请注明检测温度范围, 实验气氛(空气、N₂ 或 Ar), 升温速率, 气体流量(如有特殊要求)。

本文采用日本 SIMASDZU 的 DTG-60AH 热分析仪对样品的吸、放热峰进行测试。升温速率 10°C/min。

2.3.3 扫描电镜(SEM)分析

扫描电镜全称为扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, 缩写 SEM), 是上世纪 60 年代作为商用电镜面世以来迅速发展起来的一种新型的电子光学仪器。由于它具有制样简单、放大倍数可调范围宽、图像的分辨率高、景深大等特点, 故被广泛地应用于化学、生物、医学、冶金、材料、半导体制造、微电路检查等各个研究领域和工业部门。

扫描电镜的制造是依据电子与物质的相互作用原理。利用电子和物质的相互作用, 就能够获取被测样品本身的各种物理、化学性质等相关的信息, 比如形貌、晶体结构、电子结构、组成、内部电场或磁场等等。其产生机理简单说就是, 当一束高能入射电子轰击物质表面时, 电子与物质会发生相互作用, 正是由于这个相互作用, 产生了透射电子、俄歇电子、二次电子、背散射电子、特征 X 射线和连续谱 X 射线, 以及在可见、紫外、红外光区域产生电磁辐射, 与此同时, 也可能产生晶格振动、电子-空穴对、电子振荡等。扫描电子显微镜就是根据产生不同信息的机理不同, 再采用不同的信息检测器, 来实现选择检测的。比如想得到有关物质微观形貌的信息, 就需要采集背散射电子、二次电子; 想得到物质化学成分的信息, 就需要对 X 射线进行采集。正因为如此, 根据不同需求, 就可以制造出各种功能、各种配置的扫描电子显微镜。

根据不同的分类方法可以分为立式扫描电子显微镜、台式扫描电子显微镜、卧式扫描电子显微镜; 根据放大倍数不同又可以分为钨灯丝扫描电子显微镜和场发射扫描电子

显微镜。场发射扫描电子显微镜具有超高分辨率，能做各种固态样品表面形貌的二次电子象、反射电子象观察及图像处理。具有高性能 X 射线能谱仪，能同时进行样品表层的微区点线面元素的定性、半定量及定量分析，具有形貌、化学组分综合分析能力。广泛用于生物学、医学、金属材料、高分子材料、化工原料、地质矿物、商品检验、产品生产质量控制、宝石鉴定、考古和文物鉴定及公安刑侦物证分析。可以观察和检测非均相有机材料、无机材料及在上述微米、纳米级样品的表面特征。该仪器的最大特点是具备超高分辨扫描图像观察能力，尤其是采用最新数字化图像处理技术，提供高倍数、高分辨扫描图像，并能即时打印或存盘输出，是纳米材料粒径测试和形貌观察最有效仪器。也是研究材料结构与性能关系所不可缺少的重要工具。

本文章采用的是日本 JEOL 公司生产的 JSM-6360 型场发射扫描电子显微镜对样品的微观形貌进行分析。

2.3.4 透射电镜(TEM)分析

透射电镜全称为透射电子显微镜(Transmission electron microscope, 缩写 TEM), 是一种具有高分辨、高放大倍数的电子光学仪器, 被广泛应用于材料科学等研究领域, 在材料科学研究中主要用于材料微区的组织形貌观察、晶体缺陷分析和晶体结构分析。透射电子显微镜是以电子束透过样品经过聚焦与放大后所产生的物像, 投射到荧光屏上或照相底片上进行观察。透射电子显微镜的分辨率为 $0.1\sim 0.2\text{nm}$, 放大倍数为几万~几十万倍。由于电子易散射或被物体吸收, 故穿透力低, 必须制备更薄的超薄切片(通常为 $50\sim 100\text{nm}$)。其制备过程与石蜡切片相似, 但要求极严格。电子束投射到样品上时, 可随材料构成成分的密度不同而发生相应的电子发射, 如电子束投射到质量大的结构时, 电子被散射的多, 因此投射到荧光屏上的电子少而呈暗像, 电子照片上则呈黑色, 称电子密度高 (electrondense)。反之, 则称为电子密度低 (electronlucent)。透射电镜以波长极短的电子束作为光源, 电子束经由聚光镜系统的电磁透镜将其聚焦成一束近似平行的光线穿透式样, 再经成像系统的电磁透镜成像和放大。然后电子束透射到主镜筒下方的荧屏上而形成所观察的图片。

透射电子显微镜是根据电子光学原理, 用电子束和电子透镜代替光束和光学透镜, 使物质的细微结构在非常高的放大倍数下成像的仪器。电子显微镜的分辨能力以它所能分辨的相邻两点的最近距离来表示。20 世纪 70 年代, 透射式电子显微镜的分辨率约为 0.3 纳米(人眼的分辨本领约为 0.1 毫米)。现在电子显微镜最大放大倍率超过 300 万倍, 而光学显微镜的最大放大倍率约为 2000 倍, 所以通过电子显微镜就能直接观察到某些重金属的原子和晶体中排列整齐的原子点阵。

根据不同的样品制样有着不同的要求, 简单表述如下:

(1) 常见纳米粉末颗粒的制备方法

取少量待观察的粉末颗粒，放入洁净的小烧杯或试管中，加入少量无水乙醇，放入超声清洗机中振荡 3~5 分钟，使其成为悬浊液，滴 1~2 滴到微栅或支撑膜上，干燥即可。大于 1 微米的颗粒需经研磨粉碎后，按上述方法制备粉末样品。

(2) 超细粉末的制备方法 (小于 200nm)

① 将分散剂溶于无水乙醇溶液中，直至形成饱和粘稠胶体溶液。

② 取 0.5g 超细粉末置于红外灯下烤 10 分钟，去除水分，以减少因潮湿一起的粘结。

③ 将粉装入滴有分散剂的玻璃试管中，用一根细玻璃棒搅拌充分后，再用超声波搅拌，使粉末均匀的分散在分散剂中。

④ 用滴管取无水乙醇加到试管中，将分散剂稀释，并用超声波搅拌均匀。

⑤ 用细滴管直接取出正在承受超声波搅拌的分散液，滴 1~2 滴在带有支撑膜的铜网 (或微栅上)，置红外灯下迅速烤干。

所谓支撑膜是在 $\phi 3\text{mm}$ 铜网上附上一层碳或塑料-碳复型膜，用于承载粉末颗粒。其中带微孔的支撑膜称为微栅。

本文章采用的为如是制样方法：用超声波分散器将需要观察的粉末在溶液中 (一般是无水乙醇) 分散成悬浮液。用滴管滴几滴在覆盖有碳加强火棉胶支持膜的电镜铜网上。待其干燥后，再蒸上一层碳膜，即成为透射电子显微镜观察用的粉末样品。

(3) 薄膜样品的制备

块状材料是通过减薄的方法制备成对电子束透明的薄膜样品。制备薄膜一般有以下步骤：

① 切取厚度小于 0.5mm 的薄块；

② 用金相砂纸研磨，把薄块减薄到 0.1mm-0.05mm 左右的薄片。为避免严重发热或形成应力，可采用化学抛光法；

③ 用电解抛光，或离子轰击法进行最终减薄，在孔洞边缘获得厚度小于 500nm 的薄膜。

(4) 复型样品的制备

样品通过表面复型技术获得。所谓复型技术就是把样品表面的显微组织浮雕复制到一种很薄的膜上，然后把复制膜 (叫做“复型”) 放到透射电镜中去观察分析，这样才使透射电镜应用于显示材料的显微组织。复型方法中用得较普遍的是碳一级复型、塑料二级复型和淬取复型。

值得一提的是高分辨率透射电子显微镜 (High resolution transmission electron microscope, HRTEM) 和选区电子衍射 (Select area electron microscope, SAED)。高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 是观察微观世界的最重要的设备，具有很高的分辨率，

它是利用电子束与样品的相互作用进行成像，能直接观察原子结构，是从原子尺度评价物质内部结构的最有力的仪器，被用于各种尖端材料的研究，并广泛应用于冶金、资源、化工、生物等领域。选区电子衍射借助设置在物镜像平面的选区光栏，可以对产生衍射的样品区域进行选择，并对选区范围的大小加以限制，从而实现形貌观察和电子衍射的微观对应。

选区电子衍射 (SAED) 的基本原理简述如下：选区光栏用于挡住光栏孔以外的电子束，只允许光栏孔以内视场所对应的样品微区的成像电子束通过，使得在荧光屏上观察到的电子衍射花样仅来自于选区范围内晶体的贡献。实际上，选区形貌观察和电子衍射花样不能完全对应，也就是说选区衍射存在一定误差，选区域以外样品晶体对衍射花样也有贡献。选区范围不宜太小，否则将带来太大的误差。通常的纳米晶体都是多晶体，而多晶体的电子衍射花样为一系列同心圆环，也就是衍射环；而单晶则是一系列圆点，不会出现衍射环。选区电子衍射一般有以下几个方面的应用。

(1) 根据电子衍射花样斑点分布的几何特征，可以确定衍射物质的晶体结构；再利用电子衍射基本公式 $Rd=L\lambda$ ，可以进行物相鉴定。

(2) 确定晶体相对于入射束的取向。

(3) 在某些情况下，利用两相的电子衍射花样可以直接确定两相的取向关系。

(4) 利用选区电子衍射花样提供的晶体学信息，并与选区形貌像对照，可以进行第二相和晶体缺陷的有关晶体学分析，如测定第二相在基体中的生长惯习面、位错的布氏矢量等。

本文章采用的是日本公司生产的 JEM-3010 型透射电子显微镜观测样品的微观形貌，用高倍透射电子显微镜对样品的孔状结构进行了观测，并用选区电子衍射对其晶型结构进行了。

2.3.5 红外光谱 (IR) 分析

红外光谱与分子的结构密切相关，是研究表征分子结构的一种有效手段，与其它方法相比较，红外光谱由于对样品没有任何限制，利用物质对红外光波的吸收不进行定性及定量的，不同的物质具有不同的化学键，其吸收波长不同，而对光波吸收的多少与物质的量成正比，因此可以用来定量，是公认的一种重要分析工具。在分子构型和构象研究、化学化工、物理、能源、材料、天文、气象、遥感、环境、地质、生物、医学、药物、农业、食品、法庭鉴定和工业过程控制等多方面的分析测定中都有十分广泛的应用。

红外光谱可以研究分子的结构和化学键，如力常数的测定和分子对称性等，利用红外光谱方法可测定分子的键长和键角，并由此推测分子的立体构型。根据所得的力常数可推知化学键的强弱，由简正频率计算热力学函数等。分子中的某些基团或化学键在不同化合物中所对应的谱带波数基本上固定的或只在小波段范围内变化，因此许多有机

官能团例如甲基、亚甲基、羰基，氰基，羟基，胺基等等在红外光谱中都有特征吸收，通过红外光谱测定，人们就可以判定未知样品中存在哪些有机官能团，这为最终确定未知物的化学结构奠定了基础。

由于分子内和分子间相互作用，有机官能团的特征频率会由于官能团所处的化学环境不同而发生微细变化，这为研究表征分子内、分子间相互作用创造了条件。分子在低波数区的许多简正振动往往涉及分子中全部原子，不同的分子的振动方式彼此不同，这使得红外光谱具有像指纹一样高度的特征性，称为指纹区。利用这一特点，人们采集了成千上万种已知化合物的红外光谱，并把它们存入计算机中，编成红外光谱标准谱图库。人们只需把测得未知物的红外光谱与标准库中的光谱进行比对，就可以迅速判定未知化合物的成份。

在红外光谱分析的具体操作中，对于固体样品，常用的制样方法有以下四种：

(1) 压片法，是把固体样品的细粉，均匀地分散在碱金属卤化物中并压成透明薄片的一种方法；

(2) 粉末法，是把固体样品研磨成 $2\mu\text{m}$ 以下的粉末，悬浮于易挥发溶剂中，然后将此悬浮液滴于溴化钾片基上铺平，待溶剂挥发后形成均匀的粉末薄层的一种方法；

(3) 薄膜法，是把固体试样溶解在适当的溶剂中，把溶液倒在玻璃片上或溴化钾窗片上，待溶剂挥发后生成均匀薄膜的一种方法；

(4) 糊剂法，是把固体粉末分散或悬浮于石蜡油等糊剂中，然后将糊状物夹于两片 KBr 等窗片间测绘其光谱。

其中最常用的是压片法，但此法常因样品浓度不合适或因片子不透明等问题需要一再返工，本文章采用的亦是这种方法。

对于液体样品，常用的制样方法有以下三种：

(1) 液膜法，是在可拆液体池两片窗片之间，滴上 1~2 滴液体试样，使之形成一薄的液膜；

(2) 溶液法，是将试样溶解在合适的溶剂中，然后用注射器注入固定液体池中进行测试；

(3) 薄膜法，用刮刀取适量的试样均匀涂于窗片上，然后将另一块窗片盖上，稍加压力，来回推移，使之形成一层均匀无气泡的液膜。其中最常用的是液膜法，此法所使用的窗片是由整块透明的溴化钾（或氯化钠）晶体制成，制作困难，价格昂贵，稍微使用不当就容易破裂，而且由于长期使用也会被试样中微量水分将其慢慢侵蚀，到一定时候这对窗片也就报废了。

现在采用溴化钾压片作片基，在得到同等效果图谱的情况下，降低了重新压片的次数，减少了清洗液体池和窗片的时间，避免了窗片破裂和损耗的可能性，而且此方法成

本很低。

本文采用 JASCO FT/IR-470 型红外可见光谱分析仪对样品进行红外分析。主要是对样品结构进行了分析。

2.3.6 粒径分析

(马尔文)粒度分析仪是一种激光控制仪器，它是根据光线通过被测量粒子后的散射进行测量。先把粉状物分散到合适的溶剂中配成悬浮液，再将其放置在激光通道上。通过探测器透镜能观察溶剂中的粒子反射后的遮光时间。亚筛分法粒度仪是另外一种测量粒子大小的设备。它是利用空气浸透原理来测量粉末粒子大小的。在流速、表观体积和空隙百分率相同的条件下，大粒子对流动的空气阻力较小。当流动空气通过一个粒子床后，使用精密压力计可以精确地测量压力变化，并通过预先校正好的图谱来表征粒子的大小。

本文采用马尔文 Zet 粒度分析仪进行粒径分析。表示粒径分布的称之为粒径分布图，粒径分布图是指不同粒径范围内的颗粒的个数（或质量或表面积）所占的比例。以颗粒的个数表示所占的比例时，称为个数分布；以颗粒的质量（或表面积）表示时，称为质量分布（或表面积分布），从粒径分布图中可以看出粒径分布范围是宽还是窄。根据不同要求，可以作出不同的粒径分布图，可以是粒径分布柱状图，可以是粒径分布曲线图。但是粒径分布只是一个大致范围的测量，并且涉及到一次粒径和二次粒径的问题，还有制样过程中超声分散时间过长也会造成团聚等而引起的二次粒径。一般来说测试的结构都是二次粒径，所以不是特别准确，所得结果只能作为一个参考。本文章根据不同要求分别绘制了粒径分布柱状图和粒径分布曲线图。

2.3.7 氮气吸附/脱附等温线 (BET) 分析

BET 是三位科学家 (Brunauer、Emmett 和 Teller) 的首字母缩写，BET 比表面积测试法简称 BET 测试法，该方法是以著名的 BET 理论为基础而得名，三位科学家从经典统计理论推导出的多分子层吸附公式基础上，即著名的 BET 方程，成为了颗粒表面吸附科学的理论基础，并被广泛应用于颗粒表面吸附性能研究及相关检测仪器的数据处理中。气体吸附法测定比表面积原理，是依据气体在固体表面的吸附特性，在一定的压力下，被测样品颗粒（吸附剂）表面在超低温下对气体分子（吸附质）具有可逆物理吸附作用，并对应一定压力存在确定的平衡吸附量。通过测定出该平衡吸附量，利用理论模型来等效求出被测样品的比表面积。由于实际颗粒外表面的不规则性，严格来讲，该方法测定的是吸附质分子所能到达的颗粒外表面和内部通孔总表面积之和。

氮气因其易获得性和良好的可逆吸附特性，成为最常用的吸附质。通过这种方法测定的比表面积我们称之为“等效”比表面积，所谓“等效”的概念是指：样品的比表面积是通过其表面密排包覆（吸附）的氮气分子数量和分子最大横截面积来表征。实际测定出

氮气分子在样品表面平衡饱和吸附量 (V_m), 通过不同理论模型计算出单层饱和吸附量 (V_m), 进而得出分子个数, 采用表面密排六方模型计算出氮气分子等效最大横截面积 (A_m), 即可求出被测样品的比表面积。计算公式如(2-6)下:

$$S_g = 10^{-18} V_m N A_m / 22400 W (\text{m}^2/\text{g}); \quad (2-6)$$

S_g : 被测样品比表面积 (m^2/g);

V_m : 标准状态下氮气分子单层饱和吸附量 (ml);

A_m : 氮分子等效最大横截面积 (密排六方理论值 $A_m = 0.162 \text{ nm}^2$);

W : 被测样品质量 (g);

N : 阿佛加德罗常数 (6.02×10^{23}).

代入上述数据, 得到氮吸附法计算比表面积的基本公式(2-7):

$$S_g = 4.36 V_m / W (\text{m}^2/\text{g}) \quad (2-7)$$

由上式可看出, 准确测定样品表面单层饱和吸附量 V_m 是比表面积测定的关键。本文采用 JW-004 型全自动氮吸附比表面仪对样品孔状结构进行表征。本文章中比表面积测试前的准备工作简单表述如下:

- (1) 称量空管重量;
- (2) 称量管和样品的总重量;
- (3) 对样品进行吹扫, 时间大约两个小时, 一次一共可以吹扫六个样品;
- (4) 再次称量管和样品的总重量;
- (5) 进行比表面积吸附脱附测试。

2.3.8 紫外-可见光谱 (UV) 分析

紫外-可见吸收光谱是物质中分子吸收 200-800nm 光谱区内的光而产生的。这种分子吸收光谱产生于价电子和分子轨道上的电子在电子能级跃迁 (原子或分子中的电子, 总是处在某一种运动状态之中。每一种状态都具有一定的能量, 属于一定的能级。这些电子由于各种原因 (如受光、热、电的激发) 而从一个能级转到另一个能级, 称为跃迁。) 当这些电子吸收了外来辐射的能量就从一个能量较低的能级跃迁到一个能量较高的能级。因此, 每一跃迁都对应着吸收一定的能量辐射。具有不同分子结构的各种物质, 有对电磁辐射显示选择吸收的特性。吸光光度法就是基于这种物质对电磁辐射的选择性吸收的特性而建立起来的, 它属于分子吸收光谱。跃迁所吸收的能量符合波尔条件。

紫外-可见吸收光谱主要用于异构物的确定、化合物的鉴定、位阻作用的测定、纯度检查、氢键强度的测定以及其他相关的定量分析之中, 但通常只是一种辅助分析手段, 还需借助其他分析方法。样品若是溶液的话, 浓度必须适当, 且必须清澈透明, 不能有气泡或悬浮物质存在, 液体样品量 $> 2 \text{ ml}$; 若是固体粉末, 可以通过配置的压片装置, 将固体粉末压成薄片, 但是以样品量 $> 0.2 \text{ g}$ 为好。

本文采用采用日本岛津 UV-2550 型紫外可见光谱仪对样品进行了漫反射光谱测试。

3 二氧化钛的合成与表征

3.1 表面活性剂辅助的溶胶-凝胶法

3.1.1 表面活性剂量的影响

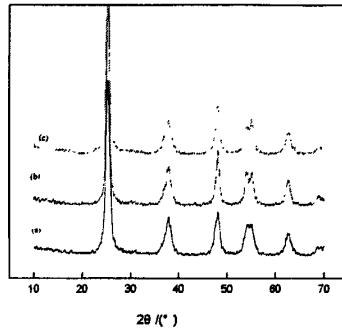


图 3.1 加入不同 PEG20000/TBT 摩尔比得到的二氧化钛的 XRD

Fig.3.1 XRD patterns of titania by addition of PEG20000 with different amounts

(a)8.5 (b)12.8 (c)16.0

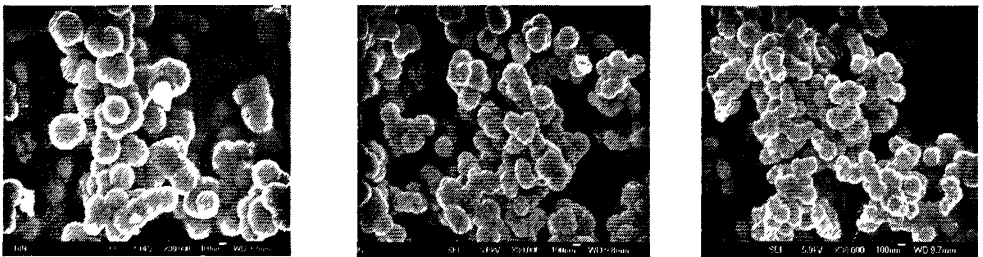


图 3.2 加入不同加入不同 PEG20000/TBT 摩尔比量得到的二氧化钛的 SEM

Fig.3.2 SEM patterns of titania by addition of PEG20000 with different amounts

(a)8.5 (b)12.8 (c)16.0

本实验以 PEG20000 作为表面活性剂,研究了不同量的表面活性剂对形成单分散球形二氧化钛的影响。分别取 10g,15g,20g 的 PEG20000 进行实验,最后对样品进行了 XRD 和 SEM 分析。图 3.1 为各个样品的 XRD 图。从图中可以看出,所得到的样品为纯锐钛矿结构的二氧化钛,没有金红石型结构的存在,也没检测到其它任何杂相。说明加入不同量的 PEG20000 对其晶型结构不产生影响。

图 3.2 为各个样品的 SEM 图。从图中可以看出,得到的二氧化钛为规则的球形颗粒,但是随着 PEG20000 量的增加,粒径逐渐变小,这可能是由于 PEG20000 为直链结构,存在空间位阻,随着量的加入空间位阻效应会增大,空间位阻越大所得颗粒形貌越规则,粒径越小,粒径的尺寸分布越窄。

3.1.2 原料配比的影响

本实验取 10g PEG20000 作为表面活性剂,研究了不同量的水与 TBT 对形成单分散球形二氧化钛的影响。分别取 2ml 水, 4mlTBT; 4ml 水, 8mlTBT; 6ml 水, 12mlTBT 进行实验, 最后对样品进行了 XRD 和 SEM 分析。图 3.3 为各个样品的 XRD 图。从图中可以看出, 所得到的样品为纯相锐钛矿结构的二氧化钛, 没有金红石型结构的存在,也没检测到其它任何杂相。

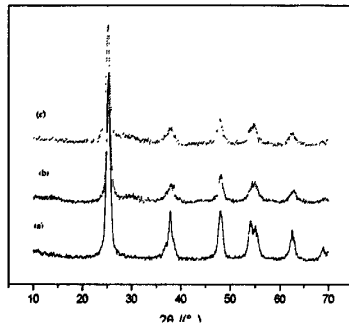


图 3.3 不同原料配比得到的二氧化钛的 XRD

Fig.3.3 XRD patterns of titania by addition of PEG20000 with different material ration

(a)2mlH₂O, 4mlTBT (b)4mlH₂O, 8mlTBT (c)6mlH₂O, 12mlTBT

图 3.4 为各个样品的 SEM 图。从图中可以看出, 得到的二氧化钛为规则的球形颗粒, 但是随着加入的水与二氧化钛配比量的增加, 颗粒尺寸越来越小, 这可能是由于加入的原料越多, 水解进行的越快, 进行的越完全, 形成的粒径就越小。

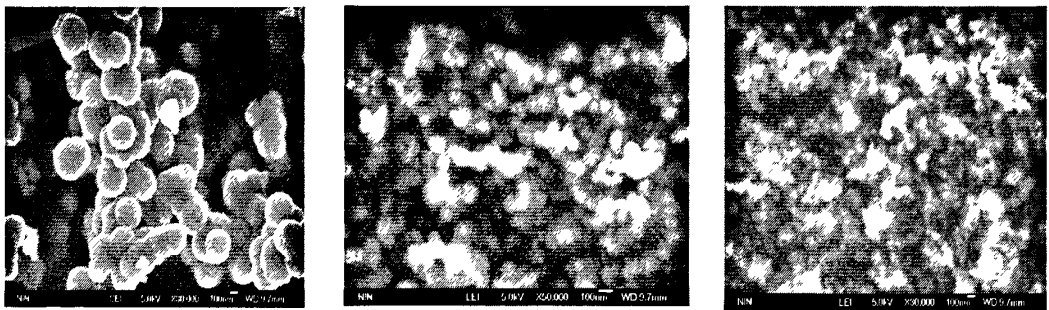


图 3.4 不同原料配比得到的二氧化钛的 SEM

Fig.3.4 SEM patterns of titania by addition of PEG20000 with different material ration

(a)2mlH₂O, 4mlTBT (b)4mlH₂O, 8mlTBT (c)6mlH₂O, 12mlTBT

3.1.3 添加原料顺序的影响

本实验调整了加入水与 TBT 的先后顺序,也就是说待表面活性剂完全溶解后先加入 TBT, 搅拌 2h 后加入水, 然后再进行后处理, 得到的实验样品为淡黄色粉末。图 3.5 为各样品的 XRD 图, 由图 (a) 中可以看出, 先加入 TBT 后加入水, 进行后处理之后为无定形的二氧化钛, 而图 (b) 先加入水后加入 TBT, 进行后处理之后为锐钛矿的二氧化钛, 说明原料的添加顺序对二氧化钛晶型有着很大的影响。

用 SEM 对其形貌进行了表征。从图 3.6(a)和图(b)的对照中可以看出, 颗粒的粒径没有变化, 只是先加入水后加入 TBT 的颗粒比较光滑, 可能是由于后加入水的溶液水解不完全, 还没有完全形成颗粒。

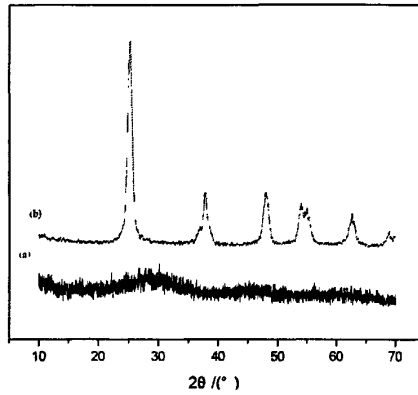


图 3.5 不同实验工艺得到的二氧化钛的 XRD

Fig.3.5 XRD patterns of titania by different experimental process

(a)先加 TBT

(b)后加 TBT

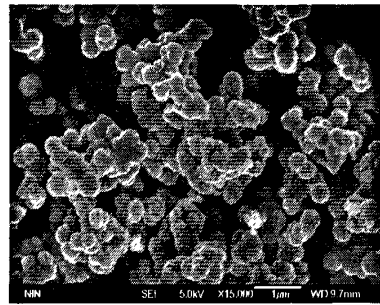
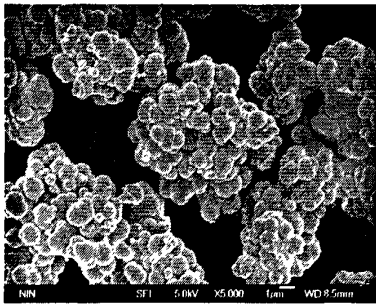


图 3.6 不同实验工艺得到的二氧化钛的 SEM

Fig.3.6 SEM patterns of titania by different experimental process

(a)先加 TBT

(b)后加 TBT

3.2 盐溶液辅助的溶胶-凝胶法

3.2.1 粒径分析

(1) TBT 加入量的影响

为了考察加入的 TBT 的量对所制备的二氧化钛的影响, 我们在相同实验条件下改变加入 TBT 的量, 分别考察了当加入的 TBT 为 2ml, 5ml, 8ml 时二氧化钛形貌, 从 SEM 图可以看出二氧化钛为球形颗粒, 随着 TBT 量的增加, 二氧化钛的粒径不断增加。当加入的 TBT 为 2ml 时, 粒径大小为 $1\mu\text{m}$ 左右, 如图 3.7 (a) 所示, 为了进一步确定粒径的分布, 做了粒度分析, 如图 3.7 (b) 所示, 从图中可以看出其平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 左右, 粒径分布相对比较窄, 与 SEM 做出来的结果基本上对应; 当加入的 TBT 为 5ml 时, 粒径大小为 $1.7\mu\text{m}$ 左右, 如图 3.7 (c) 所示, 同样是做了粒度分析, 如图 3.7 (d) 所示, 从

图中可以看出其平均粒径为 $1.7\mu\text{m}$ 左右, 粒径分布相对比较窄, 与 SEM 做出来的结果基本上对应; 当加入的 TBT 为 8ml 时, 粒径大小为 $2.5\mu\text{m}$ 左右, 如图 3.7 (e) 所示, 同样是做了粒度分析, 从图中可以看出其平均粒径为 $2.5\mu\text{m}$ 左右, 如图 3.7 (f) 所示, 粒径分布较窄, 与 SEM 做出来的结果基本上对应。出现上述现象的原因是由于随着钛源的增加, 发生水解的 TBT 增多, 生成的二氧化钛的粒径自然就会不断增大。

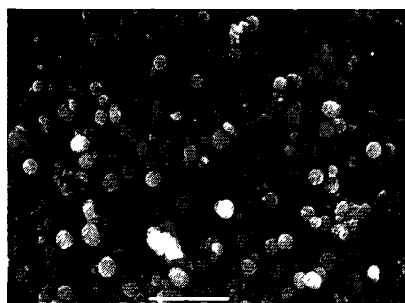


图 3.7 (a) 加 2ml TBT 制得的二氧化钛的 SEM
Fig 3.7(a) SEM of titania by addition of 2ml TBT

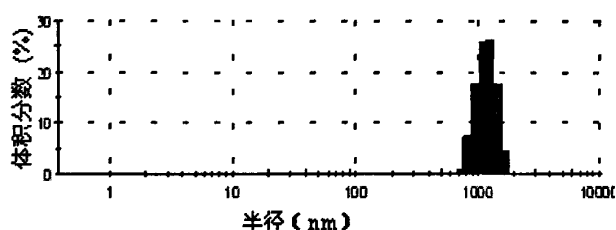


图 3.7 (b) 加 2ml TBT 的制得的二氧化钛的粒径分布图
Fig 3.7(b) Size distribution of of titania by addition of 2ml TBT

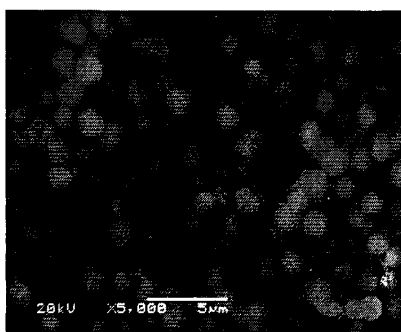


图 3.7 (c) 加 5ml TBT 制得的二氧化钛的 SEM
Fig 3.7(c) SEM of titania by addition of 5ml TBT

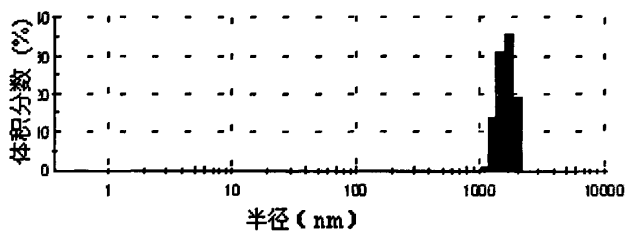


图 3.7 (d) 加 5ml TBT 制得的二氧化钛的粒径分布图
Fig 3.7(d) Size distribution of of titania by addition of 5ml TBT

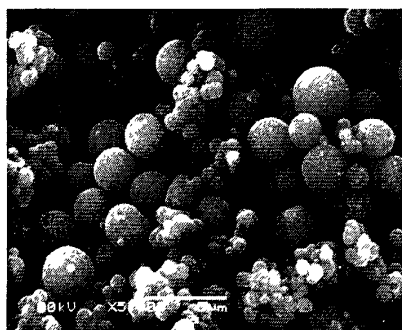


图 3.7 (e) 加 8ml TBT 制得的二氧化钛的 SEM
Fig 3.7(e) SEM of titania by addition of 8ml TBT

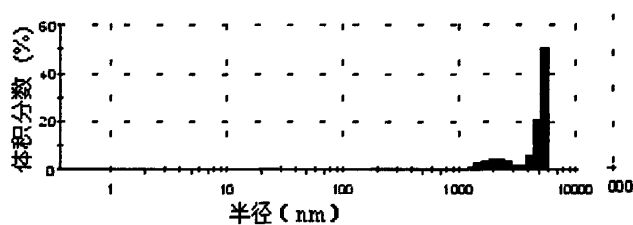


图 3.7 (f) 加 8ml TBT 制得的二氧化钛的粒径分布图
Fig 3.7(f) Size distribution of titania by addition of 8ml TBT

(2) NaCl 溶液加入量的影响

图 3.8 所示为加入浓度为 $4 \times 10^{-4} \text{M}$ 的 NaCl 溶液所制备二氧化钛微球的 SEM 照片，从图中可以看出得到的二氧化钛为粒径均匀的球形颗粒，单分散性良好，粒径大约在 $1 \mu\text{m}$ 左右。

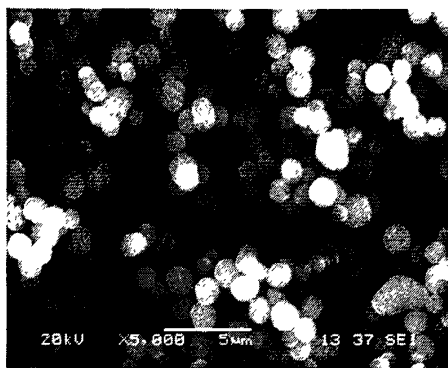


图 3.8 二氧化钛微球的 SEM
Fig.3.8 SEM of the titania microspheres

为了考察加入的氯化钠溶液的量对所制备的二氧化钛的影响,我们在相同实验条件下改变加入氯化钠溶液的量,分别考察了当加入的氯化钠溶液为 0.4ml, 0.8ml, 1.2ml 时二氧化钛形貌。从图可以看出二氧化钛为球形颗粒,随着氯化钠溶液加入量的增加,二氧化钛的粒径不断减小。当加入的氯化钠溶液为 0.4ml 时,粒径大小为 $1.7\mu\text{m}$ 左右,如图 3.9 (a) 所示,为了进一步确定粒径的分布,做了粒度分析,如图 3.9 (b) 所示,从图中可以看出其平均粒径为 $1.7\mu\text{m}$ 左右,粒径分布相对比较窄,与 SEM 做出来的结果基本上对应;当加入的氯化钠溶液为 0.8ml 时,粒径大小为 $0.7\mu\text{m}$ 左右,如图 3.9 (c) 所示,为了进一步确定粒径的分布,做了粒度分析,如图 3.9 (d) 所示,从图中可以看出其平均粒径为 $0.7\mu\text{m}$ 左右,粒径分布相对比较窄,与 SEM 做出来的结果基本上对应;当加入的氯化钠溶液为 1.2ml 时,粒径大小为 $0.3\mu\text{m}$ 左右,如图 3.9 (e) 所示,为了进一步确定粒径的分布,做了粒度分析,如图 3.9 (f) 所示,从图中可以看出其平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 左右,粒径分布相对比较窄,与 SEM 做出来的结果基本上对应。出现上述结果的原因,可能是由于随着加入的氯化钠溶液量的增加,其水含量增加,更有利于钛酸丁酯的水解,所以粒径越来越小。

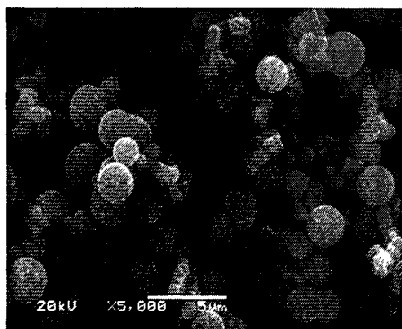


图 3.9 (a) 加入 0.4ml 的 NaCl 溶液制得的二氧化钛的 SEM
Fig.3.9(a) SEM of titania by addition of 0.4ml NaCl

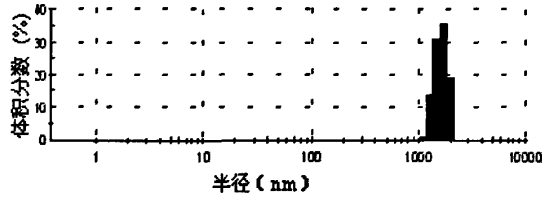


图 3.9 (b) 加入 0.4ml NaCl 溶液制得的二氧化钛的粒径分布图
Fig3.9(b) Size distribution of titania by addition of 0.4ml NaCl

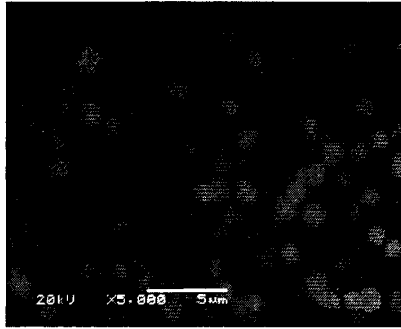


图 3.9 (c) 加入 0.8ml 的 NaCl 溶液制得的二氧化钛的 SEM
Fig3.9(c) SEM of titania by addition of 0.8 ml NaCl

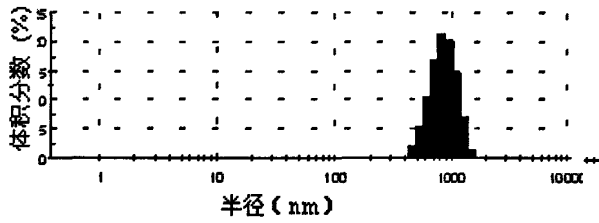


图 3.9 (d) 加入 0.8ml NaCl 溶液制得的二氧化钛的粒径分布图
Fig3.9(d) Size distribution of titania by addition of 0.8 ml NaCl

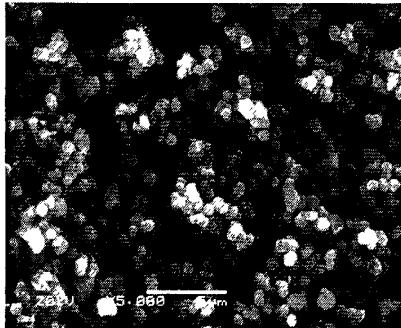


图 3.9 (e) 加入 1.2ml 的 NaCl 溶液制得的二氧化钛的 SEM
Fig3.9(e) SEM of titania by addition of 1.2 ml NaCl

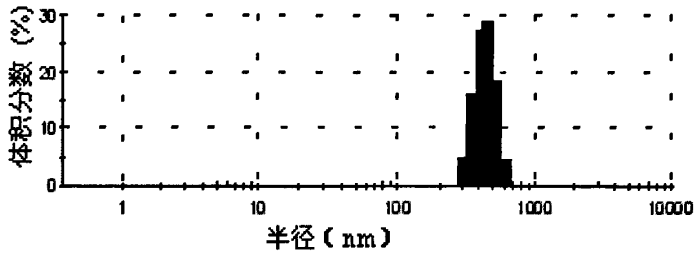


图 3.9 (f) 加入 1.2ml 的 NaCl 溶液制得的二氧化钛的粒径分布图
Fig3.9(f) Size distribution of titania by addition of 1.2 ml NaCl

(3) 添加原料顺序的影响

加入相同量的原料，只是调换了加入的 TBT 与 NaCl 溶液的先后顺序。从图中可以看出先加入 NaCl 溶液后加入 TBT 溶液得到的颗粒粒径为 $0.7\mu\text{m}$ 左右，如图 3.10 (a) (b) 所示；先加入 TBT 溶液后加入 NaCl 溶液得到的颗粒粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 左右，如图 3.10 (c) (d) 所示。

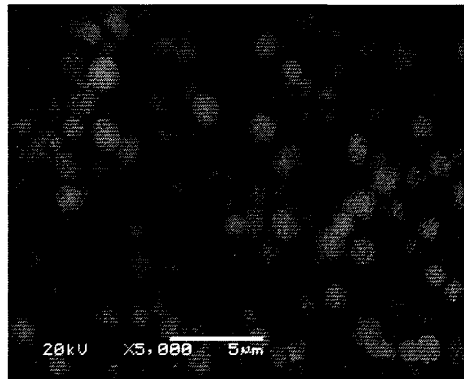


图 3.10 (a) 先加入 NaCl 溶液制得的二氧化钛的 SEM
Fig 3.10(a) SEM of titania by addition of NaCl first

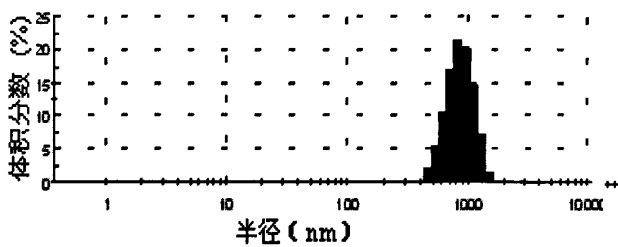


图 3.10 (b) 先加入 NaCl 溶液的粒径分布图
Fig3.(b) Size distribution of titania by addition of NaCl first

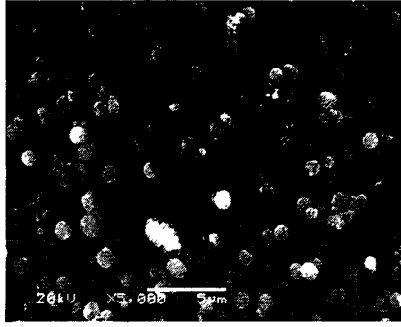


图 3.10 (c) 先加入 TBT 溶液制得的二氧化钛的 SEM

Fig 3.10(c) SEM of titania by addition of TBT first

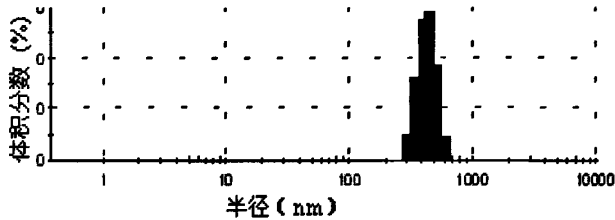


图 3.10 (d) 先加入 TBT 溶液制得的二氧化钛的粒径分布图

Fig3.(d) Size distribution of titania by addition of TBT first

(4) 不同盐溶液种类的影响

图 3.11 所示为加入 $4 \times 10^{-4} \text{M}$ 不同种类盐溶液时所制备的二氧化钛微球的粒径分布图。当前驱液中分别加入 $4 \times 10^{-4} \text{M}$ 的 KCl 和 NaCl 盐溶液时，从曲线 a 和 b 可以看出，所制备的二氧化钛微球的粒径分布范围较窄，平均粒径分别为 600nm 和 1000nm。而当前驱液中加入 $4 \times 10^{-4} \text{M}$ 的 LiCl 盐溶液时，所制备的二氧化钛微球的粒径分布范围较宽，平均粒径约为 1600nm（如曲线 c 所示）。这可能是由于对带有相同电荷的离子来说，它们的聚沉差别虽不大，但也存在差异，对于不同的阳离子，随着阳离子半径的增加，电荷密度减小，其水化半径也相应减小，故微球半径减小。

(5) 不同盐浓度的影响

图 3.12 所示为加入不同浓度 KCl 溶液时所制备的二氧化钛微球的粒径分布图，当前驱液中分别加入 $8 \times 10^{-4} \text{M}$ 和 $4 \times 10^{-4} \text{M}$ 的 KCl 溶液时，从曲线 a 和 b 可以看出，所制备的 TiO_2 微球的粒径分布范围较窄，平均粒径约为 450nm 和 600nm；但是当前驱液中加入浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{M}$ 的 KCl 溶液时，所制备的二氧化钛微球的粒径分布范围较宽，平均粒径约为 1500nm（如曲线 c 所示）。当溶胶内电解质浓度较低时，胶粒周围的反离子扩散层就会产生斥力，防止胶粒碰撞而聚集沉淀。如果溶液中加入大量的电解质，由于离子总浓度的增加，大量的离子进入扩散层内，迫使扩散层中的反离子向胶粒靠近，扩散层就会变薄，因而增加胶粒间的相互作用，减少了电性排斥作用，聚沉能力增大，半径增大。同时，由于离子浓度的增加，相对减少了胶粒所带电荷，使胶粒之间的静电斥力减弱，

胶粒之间的碰撞变的更容易，聚沉的机会就增加了。但是浓度太大的话，反而不会形成粒子，这可能是由于离子束缚了水，导致没有足够的水发生水解生成二氧化钛。

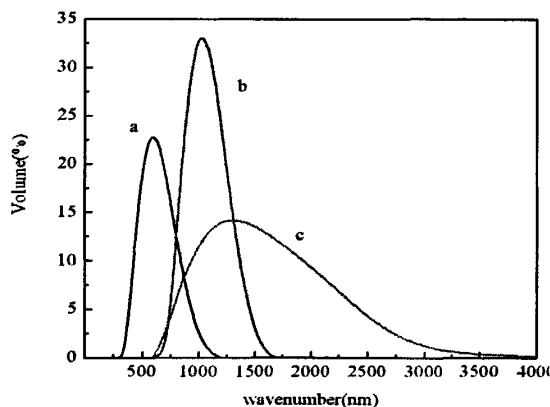


图 3.11 不同种类盐溶液制备的二氧化钛微球的粒径分布图
Fig.3.11 Size distribution of titania microspheres synthesized by addition of different salts : (a) KCl (b) NaCl (c) LiCl

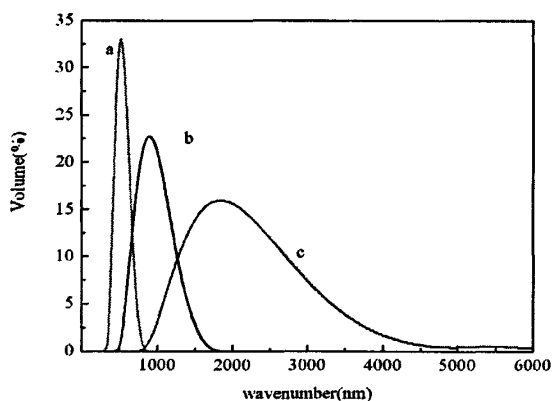
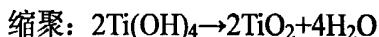
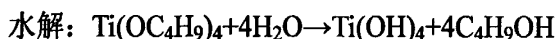


图3.12不同浓度KCl溶液制备的二氧化钛微球的粒径分布图
Fig.3.12 Size distribution of titania microspheres synthesized by addition of different concentrations KCl : (a) $2 \times 10^{-4} M$ (b) $4 \times 10^{-4} M$ (c) $8 \times 10^{-4} M$

3.2.2 二氧化钛微球形成机理

TBT 制备二氧化钛分为水解和缩聚两个过程，其过程用化学反应方程式表示如下：



如图 3.13 所示^[38]：TBT 加入到反应混合溶液中首先形成过饱和溶液，由于粒子成核需要克服势垒，所以气泡或者缺陷的地方首先成核，成核之后出现浓度不均匀的现象，根据扩散机理晶核会逐渐长大，形成了大约 5-20nm 左右的初始二氧化钛胶体粒子。随着盐溶液加入，在与胶体粒子带相反电荷的电解质作用下，形成的初始二氧化钛胶体粒子，在布朗运动和剪切力作用下会相互靠近，若一次粒子具有足够的动能克服阻碍微粒

发生碰撞形成团聚体的势垒，则会发生一次粒子之间的团聚，形成水合二氧化钛二次粒子聚集在一起而聚沉，得到了最终的二氧化钛微球。

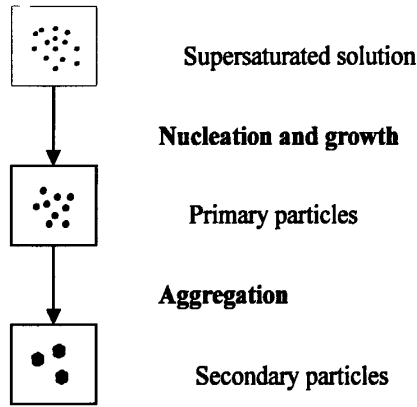


图3.13 二氧化钛微球的形成机理示意图

Fig.3.13 Formation of microspheric titania

3.2.3 热分析

图 3.14 为二氧化钛粉体的热分析曲线，从 DSC 曲线上可以看出，在 100℃ 出现一个宽的吸热峰，这是由于水和无水乙醇的脱附作用所致，TG 曲线上可以观察到快速失重现象，该过程质量损失将近 20%；在 480℃ 又出现一个放热峰，对应于无定形 TiO_2 转变为晶态锐钛矿，与 XRD 图谱相对应。

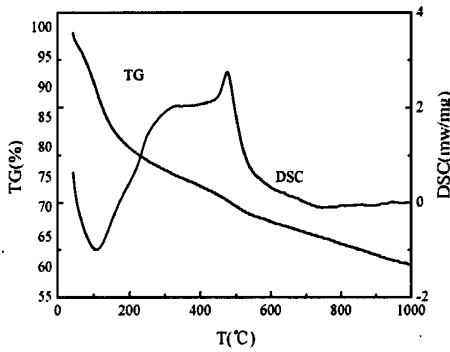


图3.14 二氧化钛的热重差热分析曲线

Fig.3.14 Thermoanalysis of the titania particles

3.2.4 XRD 分析

(1) 是否煅烧的影响

将样品在 500℃ 进行煅烧处理，如图 3.15b 所示，与未煅烧的样品做 XRD 进行比较，如图 3.15a 所示，发现没有煅烧的样品全部为无定形态的二氧化钛，经过煅烧的样品为锐钛矿的二氧化钛，也就是说二氧化钛在 500℃ 已经发生了晶型转变，与热分析结果相一致，且全部转换为锐钛矿，不存在任何其他杂峰。用 Scherrer 公式计算其平均晶粒尺寸为 12.5nm 左右。

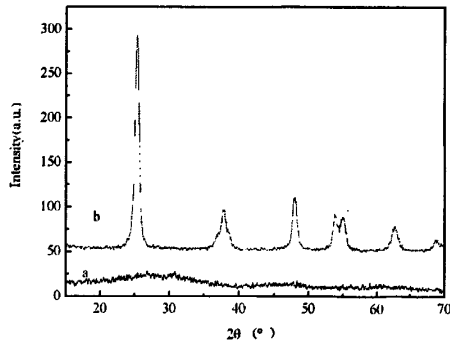


图3.15 不同热处理制得的二氧化钛的XRD图谱

Fig.3.15 XRD patterns of the titania particles by different heat treatment
(a) without calcined (b) calcined 500°C

(2) 煅烧温度的影响

将样品分别在 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C 煅烧两个小时, 得到的样品晶型如图 3.16 所示。从图 3.16 (a) 中可以看出在 200°C 煅烧两个小时, 得到的样品为无定形态; 当提高煅烧温度到 300°C, 从图 3.16 (b) 可以看出所得的样品为锐钛矿状二氧化钛; 继续提高煅烧温度至 400°C, 从图 3.16 (c) 可以看出掺杂有金红石状的二氧化钛, 出现了新的晶型, 并且锐钛矿状二氧化钛的强度有所提高, 晶型发育更好, 在这个温度已经出现了稍微的金红石状二氧化钛; 不断提高煅烧温度至 500°C, 仍然是锐钛矿状、金红石状的二氧化钛并存, 较图 3.16 (c) 相比, 图 3.16 (d) 中的金红石状的二氧化钛较多, 也就是说此时的金红石状二氧化钛已经占据了主体地位; 而图 3.16 (e) 是在 600°C 煅烧得到的图谱, 从图中可以看出此时峰的强度没有在 500°C 煅烧强度大。

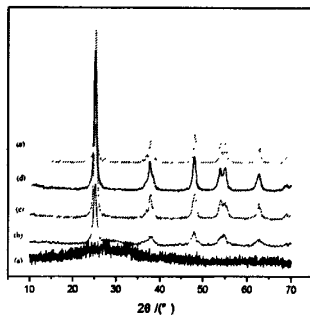


图3.16 不同煅烧温度下制得的二氧化钛的XRD

Fig.3.16 XRD of the titania particles by different calcined temperature
(a)200°C (b)300°C (c)400°C (d)500°C (e)600°C

(3) 煅烧时间的影响

将样品在 400°C 煅烧 1h, 2h, 3h, 得到的样品晶型如下图所示 3.17 所示。从图中可以看出, 随着煅烧时间的延长, 晶化程度越来越好。

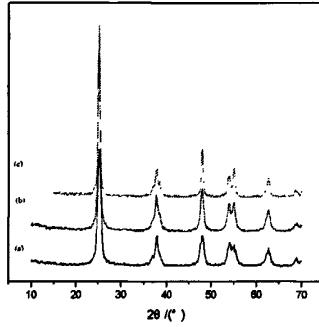


图3.17 不同煅烧时间下制得的二氧化钛的XRD
Fig3.17 XRD of the titania particles by different calcined time
(a)1h (b)2h (c)3h

3.2.5 红外光谱分析

将制备的二氧化钛水合粒子洗涤后离心分离，真空干燥后测红外光谱，如图 3.18 所示，a 曲线为未经热处理的二氧化钛的红外光谱图，b 曲线为经过煅烧处理的二氧化钛的红外光谱图。未经煅烧处理的二氧化钛粒子在 3300cm^{-1} 附近出现强吸收峰，对应于 OH 的伸缩振动吸收，是吸附水的吸收，经过热处理之后吸附水完全消失；在 660cm^{-1} 处是 Ti-O-Ti 的伸缩振动吸收峰； 1402cm^{-1} 附近谱带区域归属于 TiO_2 表面上吸附的 CO_2 ，当进行了煅烧处理后对应的峰减弱； 1604cm^{-1} 附近谱带区域归属于 Ti^+ 与 OH 的协同作用，当进行了煅烧处理后钛的氢氧化物被分解，但由于二氧化钛上存在有结构 OH，故相对应的峰减弱了。

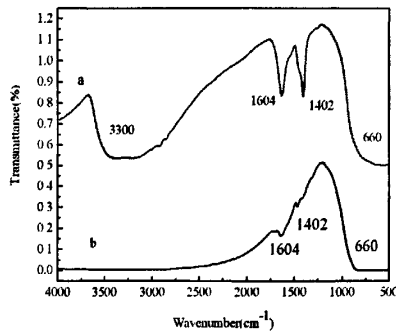


图3.18 二氧化钛的红外光谱图
Fig.3.18 Infrared absorption spectrum of titania particles
(a) without calcined (b) calcined at 500°C

3.2.6 紫外可见光谱分析

图 3.19 为二氧化钛微球在不同煅烧温度处理后的紫外可见光吸收光谱，二氧化钛微球在不同煅烧温度处理后在波长 $<400\text{nm}$ 区域均有很强的吸收，但在 500°C 煅烧处理后二氧化钛微球光吸收强度最强为 1.65 左右，这部分吸收对应于锐钛矿型二氧化钛的本征

禁带宽度(3.2eV), 在 300℃煅烧处理后二氧化钛微球光吸收强度略低于未经煅烧处理的, 表明适当的煅烧处理才有助于二氧化钛微球的光学活性, 与未经煅烧处理的二氧化钛微球相比, 在 300℃和 500℃煅烧处理后二氧化钛微球的波长发生了 10nm 左右的蓝移, 所有二氧化钛微球在 400~500nm 均没有明显的变化。

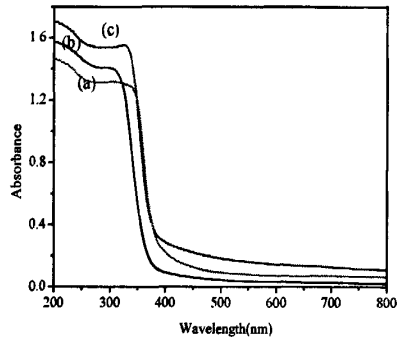


图3.19 二氧化钛的紫外光谱图

Fig.3.19 UV absorption spectra of titania particles

(a) calcined at 300℃ (b) without calcined (c) calcined at 500℃

4 介孔二氧化钛的合成与表征

4.1 实验过程

将一定量的 PEG 溶解在 100ml 无水乙醇中，磁力搅拌一段时间，再滴加浓度为 0.1mol/L 的氯化钠溶液，继续搅拌直至溶液混合均匀，再缓慢滴加一定量的钛酸丁酯至产生白色浑浊物停止搅拌，室温下静置 10h，经离心分离在 80℃真空干燥 24h 得到白色粉末，最后在 500℃煅烧 2h 得到样品。

4.2 SEM 分析

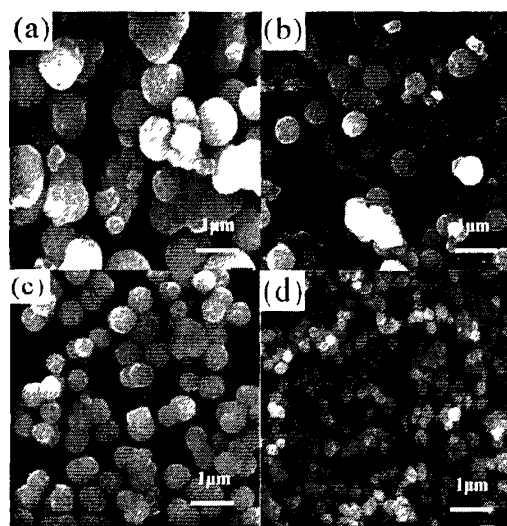


图4.1不同分子量的PEG得到的二氧化钛SEM图

Fig.4.1 SEM images of titania by addition of PEG with various molecular weight
(a)PEG-1000 (b)PEG-2000 (c)PEG-4000 (d)PEG-20000

图4.1分别给出了加入同一系列不同分子量的PEG所得到的二氧化钛SEM图。从图4.1(a)可以看出，加入PEG1000所得到的颗粒形貌极不规则，其中出现许多不呈球形的颗粒，颗粒的大小也不均匀；图4.1(b)显示加入分子量为2000的PEG所得到的颗粒的粒径开始减小且均匀性和形貌有所改善，但其中还存在少量不呈球形的颗粒；图4.1(c)所示为加入分子量为4000的PEG所得到的颗粒基本上为规则球形，粒径也有所减小，单分散性较之改变了很多；图1(d)显示加入分子量为20000的PEG所得颗粒为规则球形，颗粒的单分散性更好。

4.3 样品 XRD 分析

图4.2所示为加入不同分子量的PEG在500℃煅烧处理后二氧化钛的XRD图谱以及小角度图谱。产物的广角XRD衍射图谱均有明显的衍射峰出现，其位置和强度与锐钛

矿型二氧化钛特征衍射峰一致，不存在其他杂峰，表明合成样品为锐钛矿型二氧化钛。从小角度图中可以看到只有 PEG20000 即曲线(a)在 $2\theta = 1.480^\circ$ 附近有一很强烈的衍射峰出现，其余分子量的 PEG 在小角度范围均没有衍射峰出现，曲线(a)衍射峰对应的 d 值为 6.93nm，与介孔材料的衍射谱图一致。为了进一步证明这种介孔结构，对其做了 TEM 测试，如图 4.3 所示，从图谱中可以看到致密的且无规则排列的孔状结构，孔径大约 10nm。

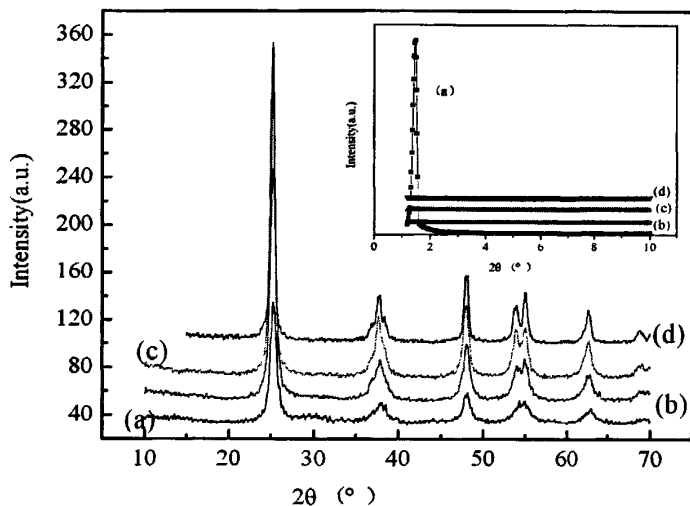


图 4.2 二氧化钛的广角和低角(内)XRD 图谱

Fig.4.2 wide-angle and low-angle(inset)XRD patterns of titania
(a) PEG-20000 (b)PEG-4000 (c)PEG-2000 (d)PEG-1000

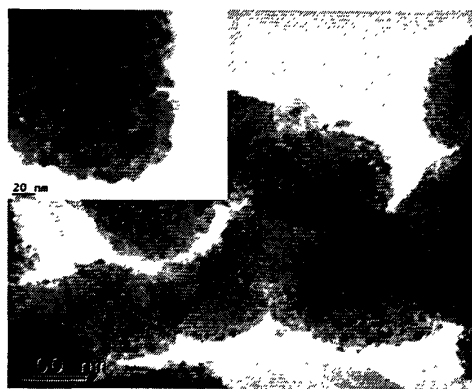


图 4.3 加入 PEG20000 制得的介孔二氧化钛的 TEM 图谱

Fig.4.3 TEM image of mesoporous titania by addition of PEG20000

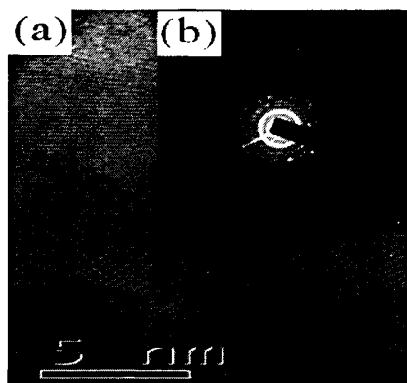


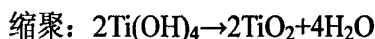
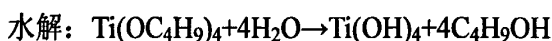
图 4.4 加入 PEG20000 得到的介孔二氧化钛的 HRTEM 照片(a)和 SAED 图谱(b)

Fig.4.4 HRTEM image(a) and SAED pattern of mesoporous titania
by addition of PEG20000(b)

图 4.4 所示为加入 PEG20000 得到的介孔二氧化钛的高分辨率透射电镜(HRTEM)照片及选区电子衍射图谱(SAED)。HRTEM 照片(图 4.4(a))可见在样品边缘的表面有明显规整清晰地条纹,条纹间距约为 3.5Å,该值对应于锐钛矿型二氧化钛的(101)晶面间距,这与前面的广角衍射分析结果一致。产物 HRTEM 照片中条纹的选取电子衍射图谱(图 4.4(b))中出现多条清晰地 Debye-Scherrer 电子衍射环,这些衍射环与锐钛矿型二氧化钛的电子衍射图谱一致^[19],表明合成产物为锐钛矿型二氧化钛。电子衍射环条纹细且清晰,表明样品结晶性好,晶型明显,这与前面的广角 XRD 衍射分析结果吻合。

4.4 介孔结构形成机理

在溶胶凝胶反应中,二氧化钛的形成分为水解和缩聚两个过程,其过程用化学反应方程式表示如下:



表面活性剂有二嵌段共聚物和三嵌段共聚物之分,如下图 5^[39]所示,图(a)为二嵌段共聚物与二氧化钛粒子相互作用的示意图,表面活性剂分子的亲水基团易与初生的二氧化钛粒子作用,疏水基团则朝向溶剂产生空间位阻,使颗粒聚合生长受到约束;而三嵌段共聚物的两个亲水基团全部将二氧化钛粒子包围,如图(b)所示。

二氧化钛的大小和形貌出现较大的差异可能主要是由于表面活性剂分子的空间位阻不同所引起的。实验所用表面活性剂为 PEG 系列,均为直链二嵌段共聚物,若分子量较小,分子链就短,其空间位阻就小,在核的增长过程中出现了颗粒的聚集与合并,从而使得颗粒的形貌不规则且粒径大而分布宽;若含有多个亲水基团,它可以很好的吸附于颗粒表面起到阻碍颗粒聚集的作用;若含有疏水基团,它可以限制核的增长速率,最终得到粒径小且单分散性好的二氧化钛微球。

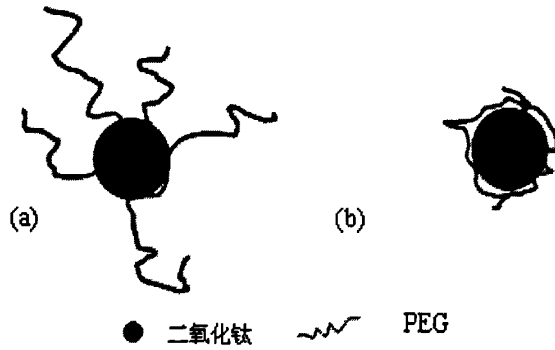


图 4.5 (a)二嵌段共聚物与二氧化钛粒子的相互作用示意图
 (b)三嵌段共聚物与二氧化钛粒子的相互作用示意图
 Fig.4.5 (a)Action between diblock-copolymers and titania
 (b) Action between triblock-copolymers and titania

二氧化钛形成机理如下图 4.6^[40]所示, PEG 的亲水基团吸附到二氧化钛里面, 憎水基团朝外, 由于正负电荷作用, 进一步长大, 经过煅烧处理后, PEG 作为模板被烧掉, 形成孔状的二氧化钛。

4.5 氮气吸附-脱附分析

图 4.7 所示为加入不同表面活性剂得到的二氧化钛的氮气脱附吸附曲线以及孔径分布图。从图 4.7(b)可以看出, 只有加入 PEG20000 制得的二氧化钛的吸附-脱附等温曲线有明显的迟滞环, 形状为典型的第 IV 类 Langmuir 吸附-脱附等温线, 迟滞环呈 H1 型, 表明产物具有典型的介孔结构特征。迟滞环曲线在相对压力 0.4~0.8 之间较陡的升降, 表明产物二氧化钛具有圆筒形的细长介孔孔道; 图 4.7(a)中可以看出孔径分布曲线为一窄而尖的峰, 孔径分布较窄, 平均孔径为 10nm, 与 TEM 图谱相对应。根据 BET 分析, 加入 PEG1000, PEG2000, PEG4000, PEG20000 制得的二氧化钛的比表面积分别为 24.589 m²/g, 25.840 m²/g, 28.00 0m²/g, 37.817m²/g。由此可见, 是否产生介孔结构也与表面活性剂分子的链段长短或空间位阻有关, 分子量大的表面活性剂在颗粒中占的空间大, 热处理后容易获得介孔结构。

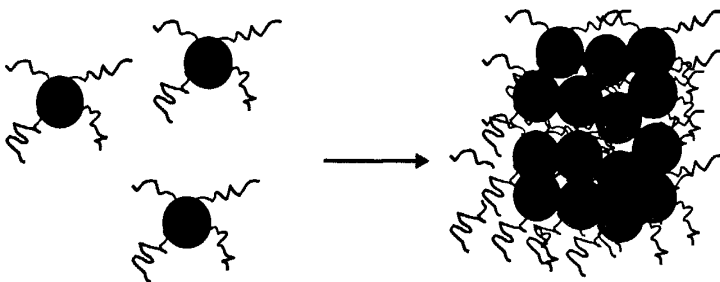


图 4.6 介孔二氧化钛的形成机理模型示意图
 Fig.4.6 Formation mechanism of mesoporous titania

4.6 热分析

图 4.8 为二氧化钛的热分析曲线, 从 DSC 曲线上可以看出, 在 118.9°C 出现一个宽的吸热峰, 这是由于水和无水乙醇的脱附作用所致, TG 曲线上可以观察到快速失重现象, 该过程质量损失将近 20%; 在 260.9°C 出现一个放热峰, 这可能是由于有机物 PEG 的分解所致, 在 TG 曲线上对应着质量损失; 在 453.2°C 又出现一个放热峰, 对应于无定形二氧化钛转变为晶态锐钛矿, TG 曲线表明有质量损失; 在 787.0°C 又出现一个放热峰, 这可能是由于晶态锐钛矿转变成晶态金红石所致。

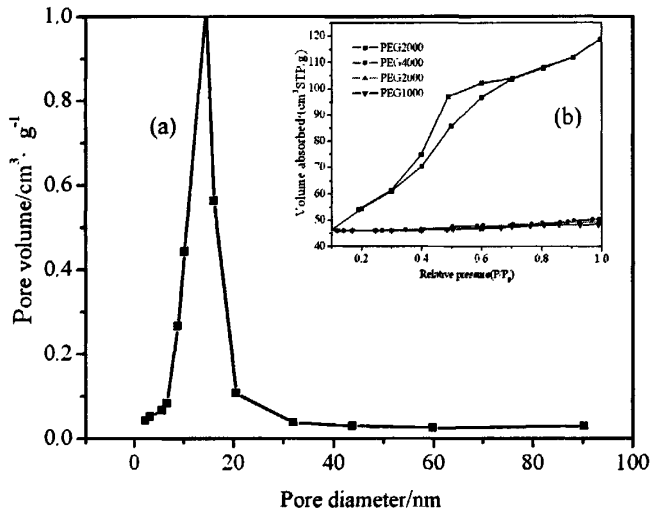


Fig.4.7 介孔二氧化钛的孔径分布曲线(a)与 N_2 吸附-脱附等温线(b)

Fig.4.7 Pore size distribution (a) and nitrogen isotherms of mesoporous titania (b)

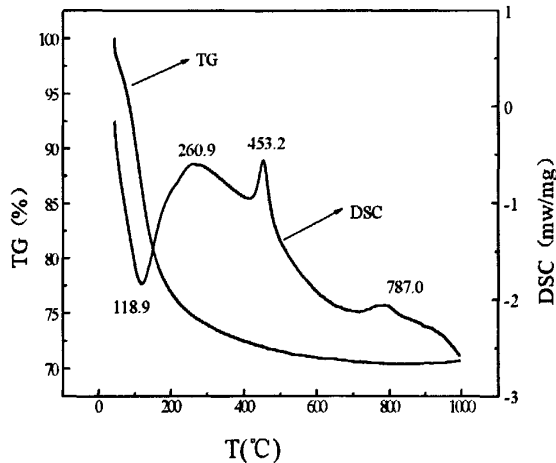


图 4.8 介孔二氧化钛的热分析曲线

Fig.4.8 Thermoanalysis of the titania

5 结论

本论文采用表面活性剂辅助溶胶-凝胶法和盐溶液辅助的溶胶-凝胶法制备了二氧化钛。采用表面活性剂辅助的溶胶-凝胶法制备了介孔二氧化钛。系统研究了制备二氧化钛的条件。采用各种表征手段,对合成的产物进行了表征。基于上述的研究,得出以下结论:

一、采用表面活性剂辅助的溶胶-凝胶法和盐溶液辅助的溶胶-凝胶法制备的二氧化钛的结果表明,在本实验研究中,两种方法都得到了二氧化钛,而采用表面活性剂辅助溶胶-凝胶法可以成功合成介孔二氧化钛。

二、本文考察了采用表面活性剂辅助的溶胶-凝胶法在不同合成条件对制备的二氧化钛的粒径及晶型的影响,结果发现,加入的表面活性剂量越大,粒径越小,且得到的为锐钛矿的二氧化钛;当水与 TBT 配比越大,粒径越小,且得到的也为锐钛矿的二氧化钛;改变试验工艺,先加入水后加入 TBT,得到锐钛矿的二氧化钛,反之,先加入 TBT 后加入水,得到无定形的二氧化钛。

三、本文考察了采用盐溶液辅助的溶胶-凝胶法在不同合成条件对制备的二氧化钛的粒径及晶型的影响,并对其研究机理进行了分析。结果发现,TBT 的加入量越多,二氧化钛的粒径越大;NaCl 溶液的加入量越多,二氧化钛的粒径越小;先加入 TBT 后加入 NaCl 溶液,二氧化钛的粒径较小;在 200℃煅烧得到无定形的二氧化钛,在 300℃、400℃、500℃、600℃煅烧得到既有金红石又有锐钛矿的二氧化钛;在 400℃煅烧下,煅烧的时间越长晶化程度越好;加入不同盐溶液 LiCl, NaCl, KCl 均可以获得球形二氧化钛微球,微球的粒径为 450~1600nm 之间;当改变盐溶液的浓度及种类时,粒径均会发生改变,粒径在 450~1600nm 之间随着反应条件的不同而变化;对于不同的盐溶液,随着阳离子半径的增大,微球的粒径越小;盐溶液浓度越大,微球的粒径越大;对于不同种类的盐溶液,随着阳离子半径的增大,二氧化钛微球的粒径变小,这可能是由于阳离子半径越大,其水化半径越小;相同种类的盐溶液浓度越大,二氧化钛微球的粒径越大,这可能是由于浓度变大,扩散层变薄,同时碰撞机会也增大,聚沉能力增大。

四、本文考察了采用表面活性剂辅助的溶胶-凝胶法在不同合成条件对制备的介孔二氧化钛的粒径及晶型的影响,并对其形成介孔结构的原因进行了分析。结果发现,加入分子量不同 PEG 均可以获得二氧化钛微球;加入 PEG20000 制得的二氧化钛会出现孔状结构,这可能是与表面活性剂分子的链段长短或空间位阻有关,并且孔径分布较窄,平均孔径为 10nm,表明具有介孔结构;加入 PEG20000 制备的二氧化钛介孔结构是由于有机物被去除所致。

参考文献

- [1] 高善民, 孙树声, 刘兆明. 纳米材料的应用前景展望[J], 化学世界, 2000, 41 (11): 613-616
- [2] J. Widoniak, S. Eiden-Assmann, G. Maret. Synthesis and characterisation of porous and non-porous monodisperse TiO_2 and ZrO_2 particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. aspects*, 2005, 270-271: 329-334
- [3] Eiden-Assmann S, Widoniak J, Maret G. Chem. Synthesis and characterization of porous and nonporous monodisperse colloidal TiO_2 particles[J]. *Mater.*, 2004, 64: 6-11
- [4] Chen K Y, Chen Y W J. Synthesis of Spherical Titanium Dioxide Particles by Homogeneous Precipitation in Acetone Solution[J]. *Sol-gel Sci. Tech.*, 2003, 27[2]: 111-117
- [5] Gao Y F, Masuda Y, Seo W S, et al. TiO_2 nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution[J]. *Ceramics International*, 2004, 30(7): 1365-1368
- [6] Porras M, Martinez A, et al. Ceramic particles obtained using W/O nano-emulsions as reaction media[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, 270-271: 189-194
- [7] Kim K D, Kim S H, Kim H T. Applying the Taguchi method to the optimization for the synthesis of TiO_2 nanoparticles by hydrolysis of TEOT in micelles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, 254(1-3): 99-105
- [8] 余家国, 熊建锋, 程蓓. 高活性二氧化钛光催化剂的低温水热合成[J]. *催化学报*, 2005, 26(9): 745-749
- [9] 刘超, 赵修建, 刘保顺, 何鑫. 表面活性剂辅助水热合成氧化钛纳米针溶胶[J]. *无机化学学报*, 2007, 23 (2): 354-360
- [10] 姚超, 吴凤芹, 林西平, 汪信. 纳米二氧化钛的气相合成[J]. *现代化工*, 2004, 24 (9): 14-21
- [11] 施利毅, 李春忠. 气相合成二氧化钛超细粒子的形态及其光催化性[J]. *环境科学学报*, 2000, 20 (2): 134-138
- [12] Fujishima, Akira. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode[J]. *Nature*, 1972(5358): 37-38
- [13] Regan, O.B., Grätzel, M. A low-cost high efficiency solar cell based on dye-Sensitized colloidal TiO_2 film[J]. *Nature*, 1991, 353: 737-739
- [14] 李晓娥, 祖庸. 纳米 TiO_2 光催化机理及应用[J]. *化工进展*, 1999, 18(4): 35-37
- [15] 高荣杰, 王之昌. 超微粒子制备及相转位动力学[J]. *无机材料学报*, 1997, 12(4):

599-603

- [16] 施利毅, 李春忠, 陈爱平. TiCl_4 高温气相氧化合成二氧化钛纳米颗粒的研究以及颗粒粒度控制[J]. 功能材料, 2000, 31(6): 625-627
- [17] Sclafani A., Palmisano L., Schiavello M., Influence of the preparation methods of TiO_2 on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersions[J]. Phys. Chem., 1990, 94: 829
- [18] 吴越, 刘持标. 介孔无机固体材料的合成、特性和应用前景[J]. 石油化工, 1998, 27: 212-219
- [19] J S. Beck, J C. Vartuli, W. J. Roth, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. Am. Chem. Soc. 1992. 114: 10834-10843
- [20] 王海滨, 贾娜, 霍冀川. 介孔纳米二氧化钛的制备、表征及光催化性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25 (4): 97-100
- [21] 于宏燕, 杨儒等. 二氧化钛介孔材料合成及应用[J]. 材料导报, 2003, 17(3): 27-30
- [22] FRINDELL Karen L, JING TANG, HARRELD John H, STUCKY Galen D. Enhanced mesostructural order and changes to optical and electrochemical properties induced by the addition of cerium(III) to mesoporous titania thin films[J]. Chem Mater, 2004, 16: 3524-3532
- [23] Wang Jin- Zhong Zhao Yan Zhang Cai- Bei. Synthesis of Ordered Mesoporous TiO_2 on a Composite Surfactant Template. Acta Phys-Chim. Sin, 2003, 19(3): 251-255
- [王金忠, 赵岩, 张彩碚. 复合模板剂下有序介孔二氧化钛的制备研究[J]. 物理化学学报, 2003, 19(3): 251-255
- [24] 张雪红, 罗来涛. 室温水解制备介孔二氧化钛的表征[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(1): 12-16
- [25] WANG Y, CHEN S, TANG X, et al. Mesoporous titanium dioxide: sonochemical synthesis and application in dye sensitized solar cells[J]. Mater Chem, 2001, 11: 521-527
- [26] Wang Y, Tang X, et al. Sonochemical Synthesis of Mesoporous Titanium Oxide with wormhole-like Framework Structures[J]. Adv Mater. 2000, 12. 16: 1183-1186
- [27] Wang H Miao J, Zhu J M. et al. Mesoporous Spherical Aggregates of Anatase Nanocrystals with Wormhole-like Framework Structures: Their Chemical Fabrication, Characterization, and Photocatalytic Performance[J]. Langmuir, 2004, 20: 11738-11747
- [28] Samuel V, Muthukumar P, Gaikwad S P, et al. Synthesis of mesoporous rutile TiO_2 [J]. materials Letters, 2004, 58: 2514-2516
- [29] Li Y Z, Lee N H. Lee E G, et al. The characterization and photocatalytic properties of

- mesoporous rutile TiO₂ powder synthesized through self-assembly of nano crystals[J]. Physics Letters, 2004, 389: 124-128
- [30] Ferroni, M., Carotta, M.C., Guldi V, et al. Preparation and characterization of Nanosized film. Sens. Actuator, B: Chem; 2001, 77(1-2): 163-166
- [31] 王怡中, 符雁, 汤鸿霄. 甲基橙溶液多相光催化降解研究[J]. 环境科学. 1998, 19(1): 1-4
- [32] Sotomayor J, Will.G, Fitzmaurice.D. Photoelectronic heterosupramolecular assemblies[J]. Mater chem. 2000, 10: 685-692
- [33] The L. M., Schmitz.C., Schmidt.H.W. Full vapor-deposited thin-layer titanium dioxide solar cells[J]. Adv. Mater.. 2002, 14: 577-581
- [34] JU Xingsong, HUANG Pei, XU Nanping. et, al. Studies on the preparation of mesoporous titania membrane by the reversed micelle method[J]. Membrane, 2002, 202: 63-71
- [35] Shuai Yuan, Qiaorong Sheng, et al. Synthesis of La³⁺ doped mesoporous titania with highly crystallized walls[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 79(1-3): 93-99
- [36] 郑金玉, 丘坤元, 危岩. 有机小分子模板法合成二氧化钛中孔材料[J]. 高等学校化学学报. 2000, 21: 647-650
- [37] Jin-YuZheng, Jie-BinPang, Kun-YuanQiu, et al. Synthesis of mesoporous titanium dioxide materials by using a mixture of organic compounds as anon-surfactant template[J]. Mater.Chem. 2001, 11: 3367-3372
- [38] JONGSOON PARK, et al. Model of Formation of Monodispersed Colloids[J]. Phys Chem B, 2001, 105(47): 11630-11635
- [39] J. Widoniak, S. Eiden-Assmann, G. Maret. Synthesis and characterisation of porous and non-porous onodisperse TiO₂ and ZrO₂ particles[J]. Colloids and Surfaces A, 2005, 329-34
- [40] S. Eiden-Assmann, J. Widoniak, and G. Maret. Synthesis and Characterization of porous and nonporous Monodisperse Colloidal TiO₂ Particles[J]. Chem. Mater., 2004, 16 (1) : 6-11

致谢

本论文是在朱振峰老师和李军奇老师的悉心指导下完成的。从论文选题、研究到完成，一直得到老师的热情指导和教诲，导师渊博的知识、严谨的治学态度，忘我的工作作风都给我留下了深刻的印象，并且是我受益终生。两位老师给予我的不仅仅是学术上的指导和帮助，在生活上朱老师也给予亲切的关怀和指导，他们的人格魅力将永远激励我前进。在此论文完成之际，谨向两位老师表示最真诚的谢意。

同时也感谢刘辉老师衷心感谢刘辉老师等在完成实验测试过程中给与我的支持与帮助，以及在文章写作方面给与我的帮助，让我学会了论文写作的基本技巧与方法。感谢本实验室孙红军、杨东、张维权等，他们营造出良好的学术气氛，使我受益颇多。还要感谢师弟师妹们，正是由于与他们的不断交流，我的学识才有更大的提高。

最后还要感谢我的父母以及家人，在我学习生活以及工作方面给予我的支持与帮助。感谢所有帮助我，支持我的老师和同学！

攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] 朱振峰, 郭丽英, 刘辉等, 氧化钛基核/壳复合材料的研究进展, 材料导报, 2009, 23 (9), 114-118
- [2] 郭丽英等, 单分散球形二氧化钛的制备, 陶瓷, 2009, 7, 28-31
- [3] 郭丽英等, TiO₂ 微球的制备与表征, 陶瓷, 2009, 12, 25-27
- [4] 郭丽英等, 盐溶液辅助的溶胶-凝胶法制备粒径可控 TiO₂ 微球, 功能材料, 2010,
- [5] 朱振峰, 郭丽英等, 盐溶液辅助的溶胶-凝胶法制备介孔 TiO₂ 微球, 硅酸盐学报 (审稿中)

原创性声明及关于学位论文使用授权的声明

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：郭丽英 日期：2010年6月

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解陕西科技大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权陕西科技大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名：郭丽英 导师签名：Y. Zhang 日期：2010年6月