

TiO₂/SiO₂ 气凝胶微球的制备及其表征*

庞颖聪 甘礼华 郝志显 徐子韵 陈龙武

(同济大学化学系, 上海 200092)

摘要 以 TiOSO₄ 和硅溶胶为原料, 加入甲酰胺作为干燥控制化学添加剂, 采用 W/O 乳状液中的溶胶-凝胶法制备 TiO₂/SiO₂ 凝胶微球, 通过正硅酸乙酯母液浸泡、溶剂交换、陈化和常压干燥技术制备 TiO₂/SiO₂ 气凝胶微球, 采用光学显微镜、SEM、TEM 和 BET 比表面及孔分布测定等手段对所得样品进行表征. 典型的气凝胶微球样品是由粒径 15 nm 左右, 粒度分布相当均匀的球状纳米粒子构成的轻质纳米多孔材料, 表观密度为 177 kg·m⁻³, 比表面积 372 m²·g⁻¹, 平均孔径 22.78 nm, 孔隙率高达 92.0%, 微球的宏观粒径为 50 μm. 依据制备条件的变化, TiO₂/SiO₂ 气凝胶微球的宏观粒径可控在 10~200 μm 之间, 表观密度为 150~300 kg·m⁻³, 比表面积为 300~400 m²·g⁻¹, 平均孔径在 18.71~22.78 nm 之间变化.

关键词: 气凝胶微球, TiO₂/SiO₂, 制备, 表征, W/O 乳状液

中图分类号: O648

气凝胶是一种由胶体粒子聚结而成的轻质纳米多孔材料, 其孔隙尺寸在介孔范围内, 与普通硅胶相比, 气凝胶具有很高的孔隙率(80%~90%)、比表面积和吸附效率^[1]. 通过反应物配比和制备条件的调节, 气凝胶的微观结构和孔分布能够得到严格的控制^[2], 可以满足高效液相色谱中分离生物大分子的吸附以及催化反应中对反应组分良好扩散的基本要求. 然而目前已有报道的气凝胶多为不规则的块状固态材料, 严重制约了气凝胶在色谱分离和催化中的实际应用, 因此, 微米级气凝胶微球的制备研究具有重要意义. 目前有关微球型功能材料合成的研究已有一些报道, 如 Chun 等^[3]采用 O/W 乳液法制备了一种疏水的生物可降解的微球; Li 等^[4]采用 O/W/O 乳液模板技术合成了一种空心的钛硅复合微球; Zhang 等^[5]也以 O/W/O 乳液模板技术合成了一种微球型分子筛材料. 考虑到纳米二氧化钛具有良好的化学稳定性、两性离子交换性能和优良的光催化活性, 以及在液相色谱填料和光催化空气净化等方面具有广阔的应用^[6,7], 本文报道以廉价的 TiOSO₄ 和硅溶胶为原料, 通过在 W/O 乳状液中的溶胶-凝胶法和常压干燥技术制备宏观粒度可控的 TiO₂/SiO₂ 复合气凝胶微球的方法, 并对其结构进行表征.

1 实验

1.1 TiO₂/SiO₂ 混合溶胶的制备

钛溶胶的制备 称取一定量的 TiOSO₄ (优级品, 丹东市化学试剂厂) 加入去离子水中, 搅拌使其完全溶解, 得到 0.2 mol·L⁻¹ 的 TiOSO₄ 溶液, 强烈搅拌下滴加 7%(w) 的氨水, 直到溶液 pH 值为 7~8. 此时, 硫酸氧钛先水解形成偏钛酸, 再进一步反应生成二氧化钛沉淀. 用去离子水充分洗涤所得沉淀物, 直至洗涤液中没有 SO₄²⁻ 离子检出为止. 在洗涤后的沉淀物中加入一定量的硝酸溶液, 强烈搅拌至完全变为溶胶, 最终溶胶中二氧化钛的含量为 1 mol·L⁻¹.

SiO₂ 醇溶胶的制备 取一定量的 25%(w) 硅溶胶(分析纯, 上海恒信化学试剂公司) 加入一定体积的 5%(w) 硝酸, 在搅拌条件下加入无水乙醇(分析纯, 上海振兴化工一厂) 制得 SiO₂ 醇溶胶(V(硅溶胶):V(乙醇):V(5%硝酸水溶液)=10:16:4).

将上述钛溶胶与 SiO₂ 醇溶胶按一定比例混合均匀, 加入适量甲酰胺, 强烈搅拌即得颗粒均匀分散的 TiO₂/SiO₂ 混合溶胶, 其中 $n(\text{甲酰胺}) = (n(\text{TiO}_2) + n(\text{SiO}_2)) \times 25\%$.

1.2 TiO₂/SiO₂ 气凝胶微球的制备

油相的制备 在室温下, 取一定量的正庚烷(分

2005-06-02 收到初稿, 2005-07-04 收到修改稿. 联系人: 甘礼华 (ganlh@tongji.edu.cn; Tel: 021-65982654-802). * 国家自然科学基金(20473057)和上海市科技发展基金(0352nm094)资助项目

析纯, 上海化学试剂公司), 搅拌下加入一定量的 Span-80(亲水亲油值 HLB=4.3), Tween-85(HLB=11)(分析纯, 上海化学试剂公司)作为乳化剂, 正丁醇(分析纯, 上海化学试剂公司)为乳化助剂, 均匀混合后得到油相。

TiO₂/SiO₂ 气凝胶微球的制备 在搅拌条件下将上述方法制得的混合溶胶加入到油相中制成乳状液, 继续搅拌 30 min, 加入一定量的氨水, 继续搅拌 10 min, 离心分离, 得到 TiO₂/SiO₂ 凝胶微球。反应产物用丙酮洗涤数次, 以无水乙醇在 60 °C 下浸泡两次, 每次 24 h; 用正硅酸乙酯(分析纯, 上海化学试剂公司)的乙醇溶液(*V*(正硅酸乙酯):*V*(乙醇)=1:3)在 60 °C 下浸泡 24 h, 重复操作一次; 最后用无水乙醇浸泡 24 h 以除去剩余的正硅酸乙酯。将经过上述处理的复合凝胶微球于 70 °C 下干燥, 即得到 TiO₂/SiO₂ 复合气凝胶微球。

1.3 TiO₂/SiO₂ 气凝胶微球的基本性质的表征

用本原纳米有限公司的 CSPM-2000W 扫描探针显微镜配备的光学显微镜镜头, 观察复合气凝胶微球的外观形状, 测量宏观粒径; 根据微球的质量和体积计算其表观密度; 用 Philips 的 XL30 扫描电镜对气凝胶微球的形貌和微观结构进行观察; 用日本 JEOL 的 JEM-1230 透射电镜观察构成气凝胶微球的粒子的形状和大小; 样品的比表面积、孔体积和孔径分布在 Micromeritics 的 Tristar 3000 自动物理吸附仪上测定。

2 结果与讨论

W/O 乳液中的溶胶-凝胶法是在含有乳化剂以及乳化助剂的有机相中(搅拌条件下)加入水相-TiO₂/SiO₂ 复合溶胶, 溶胶以细小的液滴分散在有机相中, 成为油包水(W/O)乳状液, 每一个溶胶液滴就是一个微小的反应池, 溶胶液滴的大小决定最终气凝胶微球的粒径的大小。氨水的加入使乳状液的 pH 值迅速增大, 反应池中的酸性复合水溶胶在环境 pH 值急剧增大的情况下迅速凝胶化, 得到凝胶微球。根据胶体与界面化学原理, 通过对制备过程中影响凝胶微球宏观特性的因素进行详细考察, 发现选择正己烷、正庚烷、环己烷等作为有机相, 均可以方便地制备出均匀的凝胶微球。在有机相中形成的微球的大小与水相和油相的体积比有关, 乳液中水相所占的体积越多, 形成的微球越大, 但其宏观粒径分布越不均匀。进一步的实验结果表明, 当水相与油相的体

积比为 0.15~0.25 时制备出的凝胶微球分布比较均匀。乳化剂的 HLB 对形成液滴的大小有着明显的影响, HLB 较小, 亲油性强的乳化剂对形成稳定的油包水乳液十分有利, 选用非离子型表面活性剂 Span-80(HLB=4.3)和 Tween-85(HLB=11)作为乳化剂的实验结果表明, 复配表面活性剂的 HLB 值在 4.5~6 时乳状液是稳定的; 同时乳化剂的浓度不宜过高, 浓度过高, 对后续的破乳、洗涤带来麻烦, 其体积分数在 2%~15% 范围内为宜。在有机相中加入少量中等碳链长度的醇类有机物做乳化助剂, 可以大大提高乳状液的稳定性, 用正丁醇作为乳化助剂时, 适宜体积分数约 5%; 搅拌速率是控制液滴颗粒大小的重要因素, 搅拌速率越大形成的液滴越小, 搅拌速率越小则液滴越大, 且搅拌速率过小则会导致液滴分散不均匀而难以形成稳定的乳状液。为制备满足实际应用要求的宏观粒径在 10~200 μm 内的气凝胶微球, 搅拌速率可控制在 700~1200 r·min⁻¹ 范围内。

湿凝胶在干燥过程中随着凝胶内溶剂的挥发, 产生毛细管作用力, 导致凝胶发生开裂和收缩, 因此气凝胶的制备一般需要超临界干燥工艺得以实现^[6], 但超临界干燥对设备、技术以及实验操作要求都很高, 因此, 目前有关气凝胶的常压干燥制备的研究也逐渐增多^[8-11]。本文通过添加甲酰胺作为干燥控制化学添加剂来提高凝胶孔洞的均匀性, 通过正硅酸乙酯的乙醇溶液的浸泡来提高凝胶的结构强度, 在常压下干燥制备了 TiO₂/SiO₂ 复合气凝胶微球。图 1 为 TiO₂/SiO₂ 气凝胶微球样品的光学显微镜照片, 从图

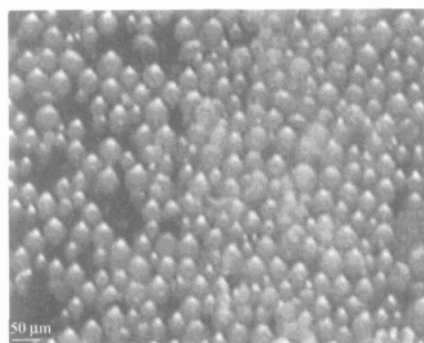
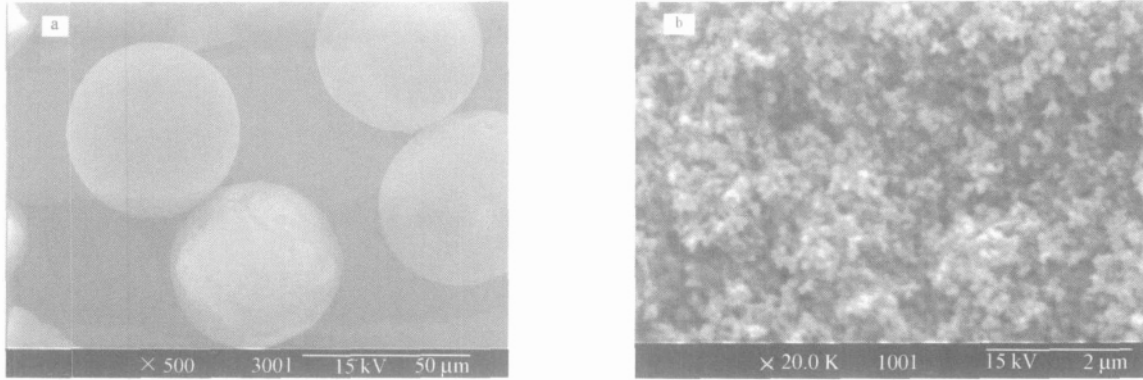


图 1 TiO₂/SiO₂ 气凝胶微球样品的光学显微镜照片
Fig.1 Optical micrograph of TiO₂/SiO₂ aerogel microspheres sample

c (surfactant)=0.7 g·L⁻¹; *V*(water):*V*(oil)=0.2; *V*(*n*-butanol):
V(*n*-heptane)=0.05:1; *w*(Span-80):*w*(Tween-85)=10:1;
stirring speed: 900 r·min⁻¹; *n*(TiO₂):*n*(SiO₂)=1:5

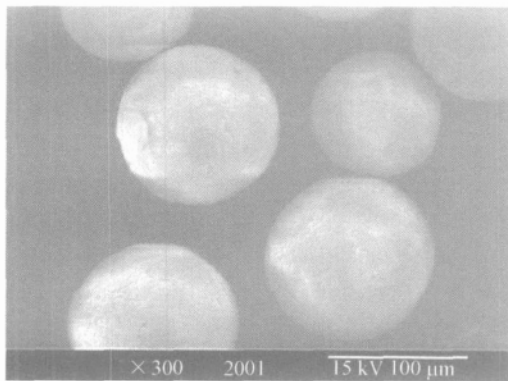
图2 TiO₂/SiO₂气凝胶微球样品的扫描电镜照片Fig.2 SEM images of TiO₂/SiO₂ aerogel microspheres sample

$c(\text{surfactant})=0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $V(\text{water}):V(\text{oil})=0.2$, $V(n\text{-butanol}):V(n\text{-heptane})=0.05:1$, $w(\text{Span-80}):w(\text{Tween-85})=10:1$,
stirring speed: $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $n(\text{TiO}_2):n(\text{SiO}_2)=1:5$

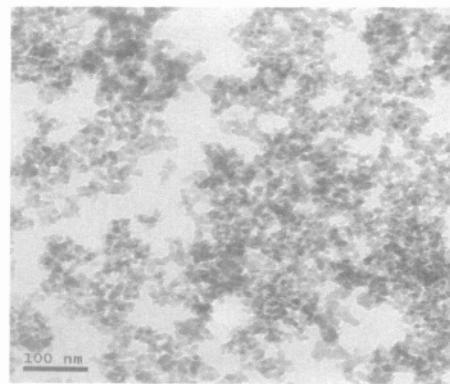
1 可知 TiO₂/SiO₂ 气凝胶微球样品为乳白色透明固体, 平均粒径在 50 μm 左右, 而且微球粒径分布比较均匀. 图 2 是 TiO₂/SiO₂ 气凝胶微球样品的扫描电镜照片, 从图 2a 可看出, 微球样品的粒径为 50 μm 左右, 此结果与光学显微镜的观测结果一致. 从图 2 还可看出, 该微球样品为规则的圆球形且表面布满了不规则的凹凸, 在较大倍率下可以观察其微细结构, 如图 2b 所示. 从图 2b 中可以很清晰地看到这些凹凸为 TiO₂ 和 SiO₂ 均匀分散的纳米颗粒以及开放型孔洞构成的网络结构, 它与普通块状 TiO₂/SiO₂ 气凝胶的微观结构相一致^[9]. 通过调节乳液的制备条件来调节微反应池的大小, 达到对凝胶微球颗粒的大小的控制, 可以制得不同粒径大小的 TiO₂/SiO₂ 气凝胶微球. 当我们调节乳液的配比与制备条件时制得

的某一典型微球样品的扫描电镜照片如图 3 所示, 从图中可知所得的微球样品的宏观粒径约为 110 μm, 微球的宏观粒径分布也较为均匀.

TiO₂/SiO₂ 气凝胶微球具有纳米级的颗粒尺寸和孔洞尺寸, 其透射电镜照片如图 4 所示. 从图 4 可看出, 制得的气凝胶微球样品是由粒径 15 nm 左右, 粒度分布相当均匀的球状纳米粒子构成, TiO₂ 与 SiO₂ 均匀分散构成团簇. 图 5 是 TiO₂/SiO₂ 气凝胶微球样品的孔径分布曲线(a)和对 N₂ 的吸附-脱附等温线(b), 该气凝胶微球样品的表观密度约为 177 kg·m⁻³, 比表面积 372 m²·g⁻¹, 孔体积 2.074 cm³·g⁻¹, 平均孔径 22.78 nm, 孔隙率约 92.0%. 从图 5a 可以看出, 样品的孔径分布比较集中, 最可几孔径约为 25 nm; 从图 5b 可知, 样品吸附与脱附曲线能很好地吻合, 说

图3 TiO₂/SiO₂气凝胶微球样品的扫描电镜照片Fig.3 SEM image of TiO₂/SiO₂ aerogel microsphere sample

$c(\text{surfactant})=0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $V(\text{water}):V(\text{oil})=0.2$; $V(n\text{-butanol}):V(n\text{-heptane})=0.05:1$; $w(\text{Span-80}):w(\text{Tween-85})=10:1$;
stirring speed: $750 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; $n(\text{TiO}_2):n(\text{SiO}_2)=1:5$

图4 TiO₂/SiO₂气凝胶微球样品的透射电镜照片Fig.4 TEM image of TiO₂/SiO₂ aerogel microsphere sample

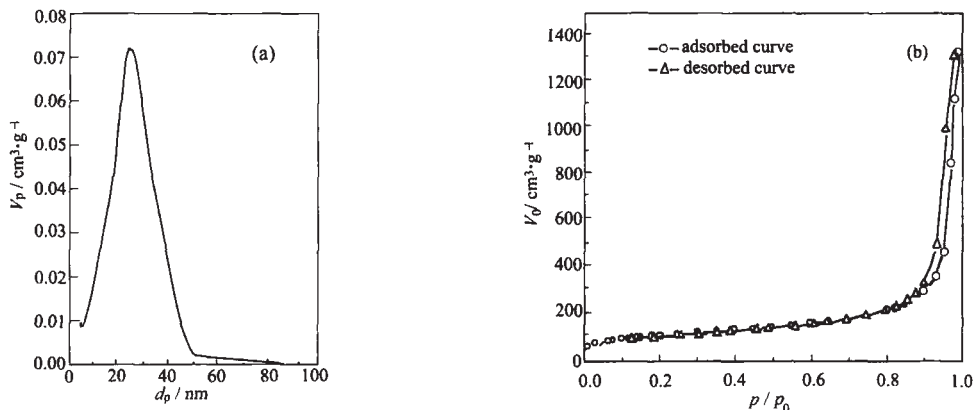


图5 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 气凝胶微球样品的孔径分布曲线(a)和对 N_2 的吸附-脱附等温线(b)

Fig.5 Pore size distribution curve(a), nitrogen adsorption-desorption isotherm (b) for $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerogel microspheres sample

明 N_2 与 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 气凝胶微球样品表面的吸附是多分子层吸附,是典型的气凝胶的吸附-脱附等温线类型.此外通过调节气凝胶微球的制备条件如催化剂(硝酸)的用量,甲酰胺的添加量,搅拌速率,陈化时间,干燥浸泡过程中正硅酸乙酯的浓度等,最终所得的气凝胶微球表观密度可控在 $150\sim 300\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$,比表面积为 $300\sim 400\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,平均孔径在 $18.71\sim 22.78\text{ nm}$ 内变化.

3 结论

以廉价的 TiOSO_4 和硅溶胶为原料,经过W/O乳液中的溶胶-凝胶法制备了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 凝胶微球,在常压下干燥得到乳白色透明的轻质微球形 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶微球.

(1)气凝胶微球样品由粒径 15 nm 左右,粒度分布相当均匀的球状纳米粒子构成, TiO_2 与 SiO_2 均匀分散构成团簇,各团簇之间再聚合构成多孔网络结构,其宏观粒径在 $50\text{ }\mu\text{m}$ 左右;

(2)气凝胶微球样品的比表面积 $372\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔体积 $2.074\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,平均孔径 22.78 nm ,孔隙率约 92.0% ,密度 $177\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$;

(3)控制乳液的制备条件可控制最终气凝胶微球的大小(粒径可控在 $10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 之间)与均匀度;

(4)通过正硅酸乙酯母液浸泡、溶剂交换、陈化以及添加干燥控制化学添加剂实现了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 气凝胶微球的常压制备;

(5)控制气凝胶的制备条件,可控制其表观密度

在 $150\sim 300\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$,比表面积在 $300\sim 400\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,平均孔径在 $18.71\sim 22.78\text{ nm}$ 之间变化.

References

- Chen, L. W.; Gan, L. H. *Chem.*, **1997**, *8*: 21 [陈龙武, 甘礼华. 化学通报(*Huaxue Tongbao*), **1997**, *8*: 21]
- Chen, L. W.; Gan, L. H.; Hou, X. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, *19*(9): 819 [陈龙武, 甘礼华, 侯秀红. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, *19*(9): 819]
- Chun, K. W.; Yoo, H. S.; Yoon, J. J.; Park, T. G. *Biotechnol. Prog.*, **2004**, *20*: 1797
- Li, W. J.; Coppens, M. O. *Chem. Mater.*, **2005**, ASAP Article
- Zhang, H.; Hardy, G. C.; Khimyak, Y. Z.; Rosseinsky, M. J.; Cooper, A. I. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*: 4245
- Pesek, J. J.; Matyska, M. T.; Ramakrishnan. *J. Chromatographia*, **1997**, *44*: 538
- Tani, K.; Miymoto, E. *J. Liq. Chrom. Relat. Technol.*, **1999**, *22*: 857
- Gan, L. H.; Chen, L. W.; Zhang, Y. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, *19*(6): 504 [甘礼华, 陈龙武, 张宇星. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, *19*(6): 504]
- Xu, Z. J.; Gan, L. H.; Pang, Y. C.; Chen, L. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, *21*(2): 221 [徐子颀, 甘礼华, 庞颖聪, 陈龙武. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2005**, *21*(2): 221]
- Wang, Y. D.; Chen, L. W.; Gan, L. H.; Hou, J. X. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2004**, *25*(2): 325 [王玉栋, 陈龙武, 甘礼华, 侯继敦. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2004**, *25*(2): 325]
- Douglas, M. S.; David, S.; Julie, M. A.; William, A. *J. Non-Cryst. Solids*, **1995**, *186*: 104

Preparation and Characterization of TiO₂/SiO₂ Aerogel Microspheres*

PANG, Ying-Cong GAN, Li-Hua HAO, Zhi-Xian XU, Zi-Jie CHEN, Long-Wu
(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract TiO₂/SiO₂ aerogel microspheres were prepared by using TiOSO₄ and silica sols as raw materials, and formamide as a drying control chemical additive, which was used to improve the gel texture and the structure evolution. Wet gel microspheres were formed by sol-gel process in W/O emulsion, and then aged by a successively solvent exchanging of alcohol, tetraethylorthosilicate (TEOS)/alcohol and alcohol at a certain temperature. The aged gel microspheres were dried at ambient pressure to obtain TiO₂/SiO₂ aerogel microspheres. The aerogel microsphere samples were characterized with optical microscope, SEM, TEM and BET techniques. The results show that the aerogel microsphere samples were comprised of dispersed TiO₂, and SiO₂ nanoparticles with sizes of about 15 nm. The density of the typical sample is 177 kg·m⁻³, the specific surface area is 372 m²·g⁻¹ and the average pore size is 22.78 nm with porosity of 92.0%. By changing the preparation condition, the diameters of TiO₂/SiO₂ aerogel microspheres can be varied in the range of 10 μm to 200 μm, the densities in the range of 150~300 kg·m⁻³, the specific surface areas in 300~400 m²·g⁻¹, and the average pore sizes in the range of 18.71~22.78 nm.

Keywords: Aerogel microspheres, TiO₂/SiO₂, Preparation, Characterization, W/O emulsion

Received: June 2, 2005; Revised: July 4, 2005. Correspondent: GAN, Li-Hua (ganlh@tongji.edu.cn; Tel: 021-65982654-802). *The Project Supported by NSFC (20473057) and Science and Technology Development Foundation of Shanghai(0352nm094)