

SiO₂/TiO₂ 核壳纳米复合粒子的制备与表征

黄彦奕, 陈鼎宁, 叶晓云

(福建工程学院 材料科学与工程学院, 福建 福州 350118)

摘要: 利用钛酸丁酯的水解缩合在 SiO₂ 微球表面沉积 TiO₂ 层, 制得二氧化硅/二氧化钛 (SiO₂/TiO₂) 核壳纳米复合材料。采用 TEM、EDS、FT-IR 和 XRD 等对所得的复合材料的形貌及结构进行表征。结果表明, 该复合物具有明显的核壳结构。内核 SiO₂ 粒子粒径约 220 nm, 表面 TiO₂ 包覆层厚度约 20 nm, 两者之间形成了 Ti-O-Si 键。TiO₂ 层的厚度随着钛源的量增加而增大。该 SiO₂/TiO₂ 核壳结构复合物经高温处理后, 壳层 TiO₂ 由无定型转化为锐钛矿型。

关键词: SiO₂; TiO₂; 核壳; 形貌

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2015)01-0070-04

Preparation and characterization of SiO₂/TiO₂ core-shell nanocomposites

Huang Yanyi, Chen Dingnin, Ye Xiaoyun

(College of Materials Sciences and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: SiO₂/TiO₂ core-shell nanocomposites were prepared by the modification of titania on silica microspheres through the hydrolysis of tetra-butyl ortho-titanate (TBOT) precursor. The morphology and structure of the core-shell nanocomposites were characterized by transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the composites comprise obvious core-shell structure composed of SiO₂ core with an average diameter of about 220 nm and an outer TiO₂ layer with a thickness of about 20 nm. In addition, Ti-O-Si chemical bonds are formed between the SiO₂-shell and the outer TiO₂ layer (during the formation of the core-shell composite particles). The thickness of the TiO₂ layer is increased with the increase of TBOT precursor, whereas the amorphous crystalline TiO₂ layer is transferred into anatase after the heat treatment.

Keywords: SiO₂; TiO₂; core-shell; morphology

近年来,核壳结构纳米复合材料的研究引起了越来越多的关注^[1-2]。核壳结构材料由于其可变的形貌、可控的化学组成,以及材料性能的多样性,在光、电、催化、生物医药等领域都有广泛的应用。

目前,国内外关于双氧化物复合物的研究较多,但涉及核壳结构复合氧化物的制备的报道还

较少。黄惠华^[3]等用液相法在棒状 SiO₂ 表面沉积针刺状的 TiO₂ 层,得到棒状结构 SiO₂-TiO₂ 核壳复合粒子。夏海龙^[4]等采用双注控制沉积法将反应物添加到含有 SiO₂ 的溶液中,通过直接的表面反应来制备 SiO₂-ZnO 复合粒子,在 SiO₂ 表面得到一层 ZnO 纳米颗粒或薄层。Kim Ki Do^[5]等人采用多步法制备 SiO₂/TiO₂ 单分散的球形复

收稿日期: 2014-12-21

基金项目: 福建省高校产学研合作科技重大专项(2012H6001); 福建工程学院实验教改项目(SJ2013002)

第一作者简介: 黄彦奕(1986-),男(汉),福建漳州人,助理工程师,硕士,主要从事材料微观结构表征以及高温合金的研究。

合粒子包覆厚度约为 5 ~ 10 nm。Hua F J^[6] 等人通过两步沉淀法, 制备纳米级 TiO₂ 包覆 SiO₂ 粒子。尽管合成含有不同化学组分、形貌和尺寸的无机复合粒子的方法很多, 但直接将包覆物沉积在悬浮的核上形成壳, 并调节包覆层厚度与晶型的研究报道相对较少。

本文采用 Stöber 法^[7] 制备 SiO₂ 纳米粒子, 并以此为基底, 通过钛源水解沉积 TiO₂ 壳层, 制备 SiO₂/TiO₂ 核壳纳米复合材料。通过控制反应物的添加量可控制外层 TiO₂ 的壳厚。采用 TEM、EDS、FT-IR 和 XRD 等手段对复合材料的形貌、组成和结晶性进行表征, 为核壳结构纳米材料的制备作前期基础性研究工作。

1 实验

1.1 原料

正硅酸乙酯 (TEOS, 分析纯), 用前减压蒸馏; 钛酸丁酯 (TBOT, 分析纯)。其它所用试剂均为市售分析纯, 使用前未经进一步纯化。实验用水均为二次去离子水。

1.2 方法

SiO₂ 微球的制备: 按照文献 Stöber-Fink-Bohn 方法制备^[7]。具体步骤如下: 将 100 mL 无水乙醇、16 mL 去离子水和 9 mL 氨水依次加入三颈瓶中, 室温下搅拌均匀。随后将 8 mL TEOS 缓慢滴加到混合均匀的上述溶液中。一段时间后, 混合液由透明澄清变为白色悬浊液。反应 3 h 后, 将产物离心分离, 用去离子水和乙醇洗涤 3 次, 干燥后即得到 SiO₂ 微球。

SiO₂ 表面包覆 TiO₂: 取 100 mg SiO₂ 粉末分散于 100 mL 无水乙醇中, 在恒温水浴中逐渐升温至 80 ℃, 快速搅拌下, 缓慢滴加一定浓度的盐酸、去离子水和钛酸丁酯 (0.01 mol/L、0.02 mol/L), 在回流下反应 3 h。反应结束后, 将产物离心, 用去离子水和无水乙醇交替洗涤 3 次后烘干, 即得 SiO₂/TiO₂ 核壳复合粒子。不同 TiO₂ 包覆量 (0.01、0.02 mol/L) 的核壳复合粒子分别标记为 SiO₂/TiO₂ (1) 和 SiO₂/TiO₂ (2)。包覆后的复合粒子在 650 ℃ 下进行热处理。

1.3 表征

样品的形貌、组分和晶型分别采用 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) (工作电压 200 kV), 英国牛津 Oxford 透射电镜能谱仪 (EDS),

Nicolet 6700 型红外光谱仪 (FT-IR) 和布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD, X 射线为 Cu 线, 波长 λ 为 0.154 056 nm, 40 kV/30 mA) 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 为纯的 SiO₂ 和 SiO₂/TiO₂ 核壳复合粒子的 TEM 照片。可以看出, SiO₂ 成球形, 直径约 220 nm, 大小均一, 表面光滑且分散性良好 (图 1a、b)。当钛源加入量较少时, SiO₂ 球形粒子表面形成一层薄且均匀的 TiO₂ 壳层, 处于 SiO₂ 表面的 TiO₂ 增加了 SiO₂ 球形粒子表面的粗糙度 (图 1c)。当钛源加入量较多时, TiO₂ 层明显变厚, 约为 20 nm (图 1d)。同时, 没有看到其他散落的 TiO₂ 粒子, 表明经钛源水解生成的 TiO₂ 都包覆到 SiO₂ 球形粒子表面, 形成了更加连续、均匀的 TiO₂ 壳层。对比图 1b 纯 SiO₂ 核可以看出, 图 1d 的 SiO₂ 表面几乎被 TiO₂ 层所包覆, 包覆后粒子的分散性依然保持良好。

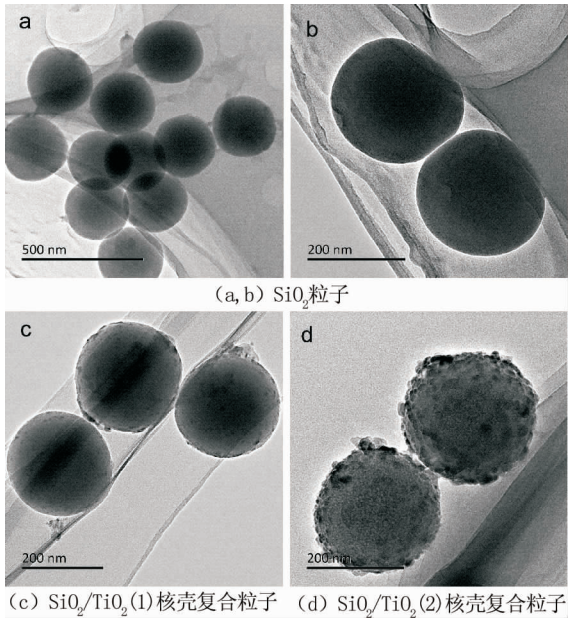


图 1 样品的 TEM 照片

Fig. 1 TEM photograph of samples: (a, b) SiO₂ particles; (c) SiO₂/TiO₂ (1) core-shell composites; (d) SiO₂/TiO₂ (2) core-shell composites

2.2 成分分析

图 2 和表 1 为各样品元素成分的 EDS 能谱和测量值。可以看出, 各样品均只含有 O、Si、Ti

三种元素,样品 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (1) 与样品 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (2) 相比,随着钛源加入量的增加(0.01 mol/L 至 0.02mol/L), SiO_2 表面 TiO_2 的沉积量逐渐增大,

从而进一步证明 TiO_2 在 SiO_2 表面包覆成功,得到了 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 核壳复合粒子。

表 1 各样品的元素组成

样品	质量百分比/%		
	O	Si	Ti
SiO_2	29.32	39.98	0
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (1)	34.32	37.23	0.41
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (2)	41.05	35.18	2.37

2.3 XRD 分析

图 3 中 a 和 b 分别为纯 SiO_2 粒子和 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (2)核壳复合粒子的 XRD 谱。从图中可以看出,纯 SiO_2 粒子在衍射角 $2\theta = 23^\circ$ 附近存在一明显而宽泛的衍射峰包,该峰与无定型 SiO_2 的特征衍射峰相对应,证明该方法制得的 SiO_2 粒子为无定型。该复合物经 650°C 高温处理后,在衍射角 2θ 为 $25.3^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 55^\circ$ 和 63° 出现明显的衍射峰,分别对应锐钛矿型 TiO_2 的 (101)、(004)、(200)、(211) 和 (204) 晶面,表明沉积在 SiO_2 表面的 TiO_2 层经高温煅烧后发生晶型转变,为锐钛矿。同时,也证明了 TiO_2 在 SiO_2 表面的成功沉积,得到 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 核壳复合粒子。

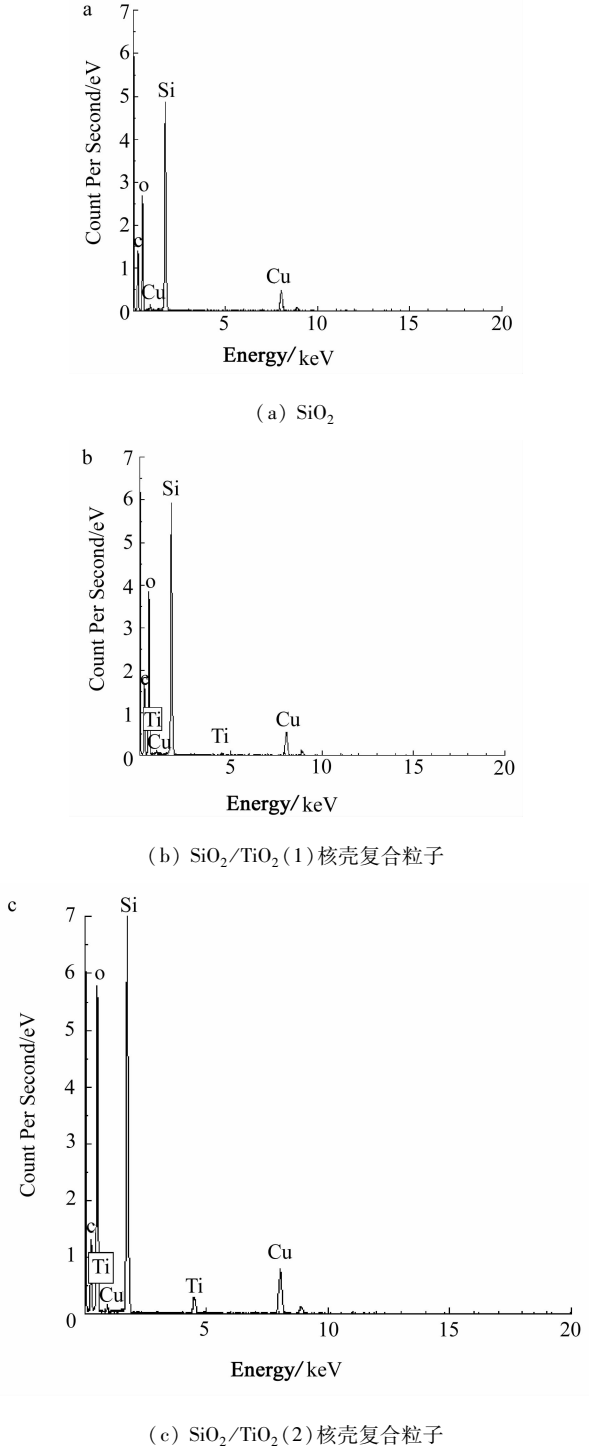


图 2 样品的 EDS 能谱图

Fig. 2 EDS energy spectrum of samples: (a) SiO_2 particles; (b) $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (1) core-shell composites; (c) $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (2) core-shell composites

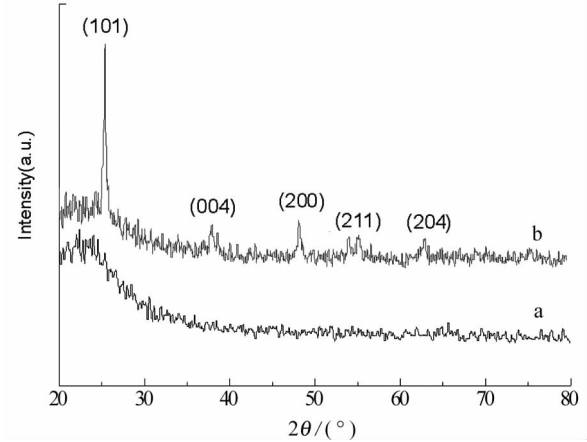


图 3 样品的 XRD 谱图: (a) SiO_2 粒子; (b) $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (2) 核壳复合粒子

Fig. 3 XRD pattern of samples: (a) SiO_2 particles; (b) $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (2) core-shell composites

2.4 红外光谱分析

为了证明该核壳纳米复合粒子的基本组成,

采用红外光谱进行分析,如图4。从图4a中可以看到,纯的SiO₂粒子在3 420和1 630 cm⁻¹处出现的特征吸收峰,分别对应—OH的反对称伸缩振动和—OH的弯曲伸缩振动峰。另外,在

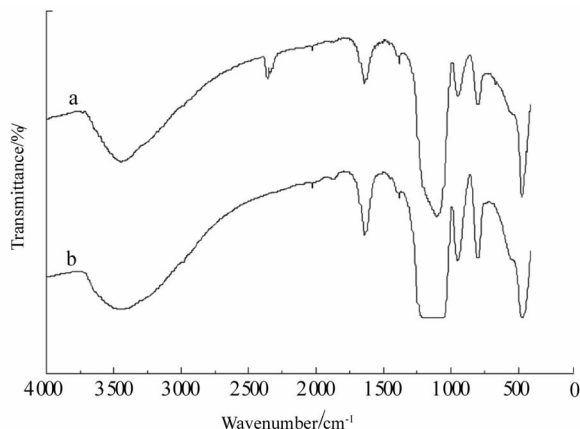


图4 样品的IR谱图:(a) SiO₂粒子;(b) SiO₂/TiO₂ (2)核壳复合粒子

Fig. 4 IR spectra of the samples: (a) SiO₂ particles; (b) SiO₂/TiO₂ (2) core-shell composites

1 100 cm⁻¹处存在一很强的吸收峰,是由 Si-O-Si 的不对称伸缩振动引起。而 800 ~ 1 000 cm⁻¹处两个较弱的吸收峰,为 Si-O-Si 键的对称伸缩振动峰。在 477 cm⁻¹处存在一较强的吸收峰,为 Si-O-Si 键的弯曲振动峰^[8]。当 SiO₂ 表面包覆上 TiO₂ 层后(图4b),原来 3 420、1 100 和 477 cm⁻¹的吸收峰都变得更加宽泛。同时,曲线 a 中 Si-O-Si 键的对称伸缩振动峰 952 cm⁻¹红移到 940 cm⁻¹附近,这可能是由于 Ti-O-Si 的不对称伸缩振动峰造成的^[9]。Ti-O-Si 键的形成打破了四面体 Si-OH 的对称性,从而使吸收峰向低波数移动,表明在核壳界面 Ti-O-Si 的形成。

3 结论

1) 采用 Stöber 法制得大小均匀、分散性好的球形 SiO₂ 粒子,并在其上包覆 TiO₂ 层,得到 SiO₂/TiO₂ 核壳复合粒子。

2) SiO₂/TiO₂ 核壳复合粒子经过 650 °C 高温煅烧后,TiO₂ 包覆层由无定型转变为锐钛矿型。

3) SiO₂/TiO₂ 粒子中两复合层为化学键合,存在 Ti-O-Si 键。核壳复合粒子通过 TBOT 水解,与 SiO₂ 表面的羟基等基团作用,脱水形成 Si-O-Ti 键的化学键合。

参考文献:

- [1] Jo C, Lee H J, Oh M. One-pot synthesis of silica-coordination polymer core-shell microspheres with controlled shell thickness[J]. Adv Mater, 2011, 23(15): 1716 - 1719.
- [2] 李广录,何涛,李雪梅. 核壳结构纳米复合材料的制备及应用[J]. 化学进展, 2011, 23(6): 1081 - 1089.
- [3] 黄惠华,孙爱华,储成义,等. 棒状 SiO₂ - TiO₂ 核壳结构粒子的制备和表征[J]. 中国粉体技术, 2013, 19(1): 45 - 48.
- [4] 夏海龙,唐芳琼. SiO₂/ZnO 复合纳米粒子的制备及表征[J]. 无机化学学报, 2002, 18(8): 769 - 772.
- [5] Kim K D, Joo B H, Taik K H. Synthesis and characterization of titania-coated silica fine particles by semi-batch process[J]. Colloids Surf A, 2003, 224(1/2/3): 119 - 126.
- [6] Hua F J, Sun J, Hong K, et al. Synthesis of nanoscale shell-core titania coated silica particles in the presence of polyether polyamine and the phase transition[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2002, 18(1): 70 - 74.
- [7] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. J Colloid and Interface Sci, 1968, 26(1): 62 - 68.
- [8] Fidalgo A, Ciriminna R, Iharco L M, et al. Role of the alkyl alkoxide precursor on the structure and catalytic properties of hybrid sol gel catalysts[J]. Chem Mater, 2005, 17: 6686 - 6694.
- [9] 姜东,徐耀,侯博,等. SiO₂/TiO₂ 催化剂的制备及其光催化性能[J]. 无机材料学报, 2008, 23(5): 1080 - 1084.