

# 水凝胶模板制备纳米 $\text{TiO}_2$ 及微流控合成 $\text{TiO}_2$ 微球

丁学强<sup>1</sup>, 张 骋<sup>1</sup>, 董利民<sup>2</sup>, 王 晨<sup>2</sup>, 梁彤祥<sup>2</sup>

(1. 上海应用技术学院 材料科学与工程学院, 上海 201418; 2. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 精细陶瓷北京市重点实验室, 北京 100084)

**摘 要:** 以聚丙烯酰胺丙烯酸和聚乙二醇/聚丙烯酸两种水凝胶作为模板, 丙烯酸做抑制剂合成纳米颗粒。水凝胶的缓慢吸水和网络结构, 减缓了钛酸四丁酯的水解速率, 并抑制  $\text{TiO}_2$  的颗粒长大, 制备出的  $\text{TiO}_2$  纳米粉粒径分布窄, 且为锐钛矿相结构。对比研究发现, 聚乙二醇/聚丙烯酸水凝胶的吸水膨胀率更小, 前驱体溶液的稳定性更高。选用聚乙二醇/聚丙烯酸前驱体溶液, 采用微流控技术制备  $\text{TiO}_2$  微球, 制备出的微球具有球形度好、单分散的优点, 焙烧后  $\text{TiO}_2$  的晶体结构为锐钛矿。

**关 键 词:** 水凝胶; 水解;  $\text{TiO}_2$ ; 微流控

中图分类号: TQ133 文献标识码: A

## Synthesis of $\text{TiO}_2$ Nanoparticles Using Hydrogel as Template and $\text{TiO}_2$ Microspheres Using Microfluidic

DING Xue-Qiang<sup>1</sup>, ZHANG Cheng<sup>1</sup>, DONG Li-Min<sup>2</sup>, WANG Chen<sup>2</sup>, LIANG Tong-Xiang<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. Beijing Key Lab of Fine Ceramics, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Poly (acrylamide-co-acrylic acid) and polyethylene glycol/polyacrylic acid as templates and acrylic acid as an inhibitor were used to prepare  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. Hydrogel with low speed of absorption and network structure suppressed the speed of hydrolysis of tetrabutyl titanate and growth rate of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. The as-prepared titanium dioxide nanoparticles have anatase phase structure with a narrow size distribution. As compared with poly (acrylamide-co-acrylic acid), polyethylene glycol/polyacrylic acid has lower expansion rate of water-absorption and higher stability of precursor solution. Using microfluidic process, precursor solution of polyethylene glycol/polyacrylic acid is chosen to prepare  $\text{TiO}_2$  microspheres. These as-prepared  $\text{TiO}_2$  microspheres have a uniform size distribution and good sphericity, which crystal structure is anatase phase after calcination.

**Key words:** hydrogel; hydrolysis; titanium dioxide; microfluidic

$\text{TiO}_2$  作为一种功能材料, 具备一系列优良的性能, 如光电转换效应、紫外线屏蔽、化学稳定性和催化活性等, 已得到广泛应用。微纳米量级的球形颗粒在科技领域和实际应用中有着重要的价值, 其制备方法受到越来越多的关注, 其中微流控技术具有单

分散性好、便于形成核壳结构等优点<sup>[1-3]</sup>, 近年来相关研究报道越来越多<sup>[4-6]</sup>。Zhang等<sup>[7]</sup>通过微流控装置产生水包油的双乳液微球, 在双乳液液滴中扩散-引导溶胶凝胶反应, 制备出尺寸和球形度一致的 $\text{ZrO}_2$ 微球, 并比较了双乳液和单乳液在制备微球时的差

收稿日期: 2014-11-17; 收到修改稿日期: 2015-01-13

基金项目: 国家自然科学基金(21271114, 91326203); 校复合材料学科建设项目(10210Q140001)

National Natural Science Foundation of China (21271114, 91326203); Key Discipline Grant for Composite Materials from Shanghai Institute of Technology (10210Q140001)

作者简介: 丁学强(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: ding\_xueqiang@126.com

通讯作者: 梁彤祥, 教授. E-mail: txliang@tsinghua.edu.cn

异。Chen等<sup>[8]</sup>通过微流控和双乳液技术制备聚合物微胶囊,通过改变流体流动速率、装置的孔径等,对微球尺寸、壳厚度、渗透性、力学性能和微观结构实现控制。Wang等<sup>[9]</sup>利用微流控装置实现了可控形成G/W/O双乳液,既可以通过改变三相的流速来改变双乳液的结构,也可以通过吸附二氧化碳来扩大密封微气泡的直径,微气泡通过原位光聚合制备出中空水凝胶微球。由于钛酸四丁酯易于水解,采用微流控技术制备TiO<sub>2</sub>微球首先要保证前驱体溶液的稳定,否则在制备过程中水解产物易造成管路的堵塞。

水凝胶是一种聚合网络结构,它可以吸收和保存大量的水<sup>[10]</sup>,并且内部含有丰富的基团(如-COO-),能够吸附金属离子<sup>[11]</sup>,利用水凝胶的这些性质可以合成纳米颗粒和微球<sup>[12-13]</sup>。Sahiner等<sup>[14-15]</sup>利用乙酰胺、乙烯基膦酸等作为单体,加入交联剂进行聚合形成网络结构,然后将聚合物浸泡在含有Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>等的水溶液中,使金属离子进入到水凝胶网络中,然后再将水凝胶放入NaBH<sub>4</sub>溶液中,通过在网络结构中发生还原反应,制备出纳米的Ni、Co和Cu颗粒。裘慕书等<sup>[16]</sup>用聚丙烯酰胺作为凝胶模板,将其浸入到稀土盐溶液中,然后经过水热反应生成纳米颗粒。由于网络结构的空位阻作用,制备的纳米颗粒尺寸均一、分散性好。控制聚合程度可以控制颗粒的尺寸,纳米颗粒的粒径随着水凝胶交联强度的增大而减小。Li等<sup>[17]</sup>以聚丙烯酰胺水凝胶为模板,通过电泳法和离子扩散法制备出羟基磷灰石,且都呈现花形多孔中空球状,球的直径可以控制在500 nm到28 μm之间,三维凝胶模板和静电的共同作用是形成花形多孔中空球的原因。

本工作以聚丙烯酰胺丙烯酸和聚乙二醇/聚丙烯酸两种水凝胶作为模板,采用微流控技术制备TiO<sub>2</sub>微球,利用水凝胶的缓慢吸水来控制钛酸四丁酯的水解速率,获得具有纳米结构的TiO<sub>2</sub>微球。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

制备纳米粉:称取2 g 丙烯酸或聚乙二醇,加入2 mL 丙烯酸、2 mL 乙酰丙酮、1 mL 浓硝酸和微量N,N-亚甲基双丙烯酸和过硫酸铵。(1)将上述混合物放入烧杯中搅拌溶解,待混合溶液变澄清后,向溶液中加入4 mL 钛酸四丁酯,搅拌5 min,搅拌过程中向混合液中缓慢滴加15 mL 去离子水。(2)将烧杯置于水浴锅中加热,80℃保温15 min后加入

100 mL 去离子水,静置1 h。(3)反应产物过滤后,用去离子水洗涤两次,80℃干燥12 h。(4)将干燥后的产物在500℃焙烧1 h,获得TiO<sub>2</sub>粉体。

制备微球:采用自制的微流控装置(图1)制备TiO<sub>2</sub>微球,取上述(1)步骤得到的溶液作为分散相,80℃硅油作为连续相。液滴在硅油中成球,经过加热后形成聚合物微球,将微球放入去离子水中,依靠水凝胶吸水将钛酸四丁酯水解。水解的微球经过干燥、焙烧获得TiO<sub>2</sub>微球。

### 1.2 样品表征

采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)对体系进行分析;利用热重-差热分析仪(TG-DSC)测定聚合物的热分解温度和TiO<sub>2</sub>的晶相转变温度,升温速度为10°/min;采用日本Rigaku的D/max-2500型X射线衍射仪分析试样的晶相组成,管压为40 kV,电流为200 mA。

## 2 结果与讨论

图2是聚丙烯酰胺丙烯酸水凝胶和聚乙二醇/聚丙烯酸水凝胶的红外光谱图。图2曲线a中2923和2853 cm<sup>-1</sup>分别是烷烃C-H反伸缩振动和伸缩振动峰,1448 cm<sup>-1</sup>是C-H的弯曲振动峰。在1654 cm<sup>-1</sup>

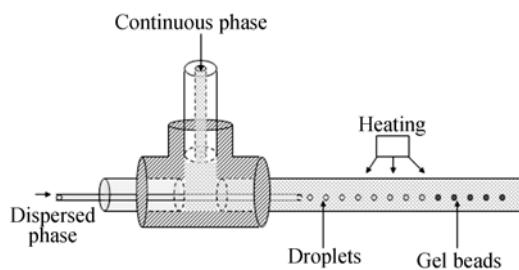


图1 微流控装置示意图

Fig. 1 Schematic of the microfluidic device

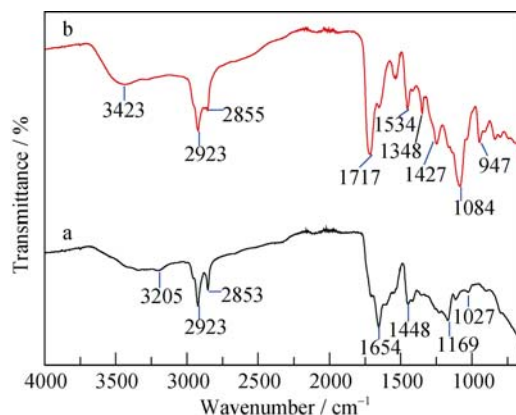


图2 聚丙烯酰胺丙烯酸(a)和聚乙二醇/聚丙烯酸(b)的红外光谱  
Fig. 2 IR spectra of poly(acrylamide-co-acrylic acid) (a) and polyethylene glycol/polyacrylic acid (b)

处出现的振动峰是酰胺键中  $\text{C}=\text{O}$  的振动峰;  $3205\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰是  $\text{N}-\text{H}$  的伸缩振动峰,  $1169\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动峰, 由于存在共轭和缔合使得两种吸收峰向低波数偏移。 $1027\text{ cm}^{-1}$  吸收峰是  $\text{C}-\text{O}$  的振动峰, 未出现酯基的吸收峰, 表明在水凝胶当中醇的含量和酯含量很低, 说明聚合物中的钛酸四丁酯基本没有发生水解。图 2 曲线 b 中  $2923$  和  $2855\text{ cm}^{-1}$  分别是烷烃  $\text{C}-\text{H}$  反伸缩振动和伸缩振动峰;  $1717\text{ cm}^{-1}$  是羧酸或者酯中羰基的振动峰;  $1084\text{ cm}^{-1}$  是伯醇的  $\text{C}-\text{O}$  振动峰, 说明其中有大量的伯醇, 并且可能生成了部分的酯。聚乙二醇体系中是否发生钛酸四丁酯的水解通过红外谱图还不能确定, 需要借助溶胀性实验进行观察。

在溶液制备过程时, 为了调节浓度和促进水凝胶的形成, 虽然加入了一定量的去离子水, 但是水凝胶中钛酸四丁酯基本不发生水解, 这是由于在水凝胶网络中同时含有硝酸和存留的乙酰丙酮, 抑制了钛酸四丁酯的水解<sup>[18-19]</sup>; 水凝胶中含有吸附性官能团(如羧基等)<sup>[20]</sup>, 可与钛酸四丁酯中的钛螯合, 进而抑制其水解。将制备的水凝胶放入去离子水中, 随着时间增长, 可以观察到聚丙烯酰胺丙烯酸和聚乙二醇/聚丙烯酸逐渐变色, 逐渐形成白色物质, 即发生钛酸四丁酯的水解。

图 3 是聚丙烯酰胺丙烯酸水凝胶和聚乙二醇/聚丙烯酸水凝胶的热重-差热曲线。采用聚丙烯酰胺丙烯酸时, 失重主要发生在  $200\sim 300^\circ\text{C}$  之间, 此时水凝胶发生热分解, 伴随吸热和气体产生;  $490^\circ\text{C}$  时出现明显的放热峰,  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿转变为金红石相。聚乙二醇/聚丙烯酸水凝胶的热分解温度在  $300\sim 400^\circ\text{C}$  之间; 在  $494^\circ\text{C}$  出现明显的放热峰,  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿转变为金红石相。丙烯酸体系水凝胶的热分解温度比聚乙二醇体系低, 两种水凝胶制备的  $\text{TiO}_2$  的晶型转变温度相近。

图 4 为两种水凝胶制备的  $\text{TiO}_2$  粉末, 并经过  $500^\circ\text{C}$  焙烧后产物的 XRD 图谱。二者的衍射峰基本相同, 晶体结构为锐钛矿相。利用谢乐公式, 计算 (204) 晶面  $\text{TiO}_2$  的平均晶粒尺寸, 可得聚丙烯酰胺丙烯酸和聚乙二醇/聚丙烯酸制备的  $\text{TiO}_2$  平均晶粒尺寸分别为  $11$  和  $13\text{ nm}$ , 尺寸相差不大。激光粒度仪测试结果表明两种体系制备的  $\text{TiO}_2$  粉末平均粒径分别为  $18$  和  $21\text{ nm}$ , 粒度分布较窄。钛酸四丁酯在水凝胶网络中发生水解, 陈化过程中虽然伴随有 Ostward 熟化过程, 但由于凝胶网络对颗粒长大起到抑制作用, 因此粉体粒度和晶粒尺寸较小。

称取干燥后的聚合物质量  $m_1$ , 将其放入去离子水中, 隔段时间称取质量  $m_2$ , 直到  $m_2$  不发生变化

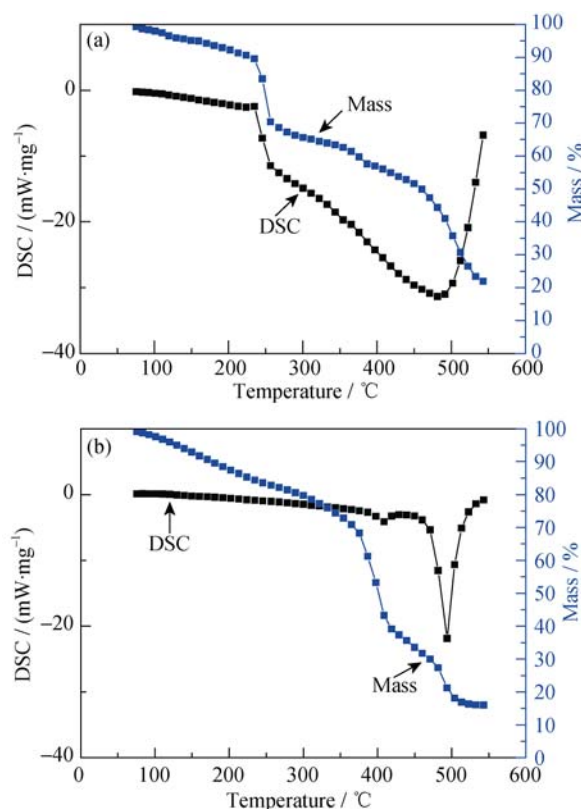


图 3 聚丙烯酰胺丙烯酸(a)和聚乙二醇/聚丙烯酸(b)TG-DSC 曲线

Fig. 3 TG-DSC curves of poly (acrylamide-co-acrylic acid) (a) and polyethylene glycol/polyacrylic acid (b)

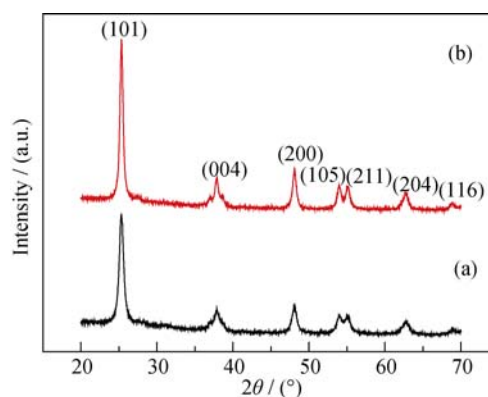


图 4 聚丙烯酰胺丙烯酸(a)和聚乙二醇/聚丙烯酸(b)水凝胶制备的  $\text{TiO}_2$  粉末的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  prepared by poly (acrylamide-co-acrylic acid) (a) and polyethylene glycol/polyacrylic acid (b)

即达到平衡, 利用溶胀率  $= (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$  进行计算。将  $80^\circ\text{C}$  干燥  $24\text{ h}$  的聚合物放入去离子水中, 测试其吸收溶胀率。聚丙烯酰胺丙烯酸的最终溶胀率为  $884.9\%$ , 聚乙二醇/聚丙烯酸的最终溶胀率为  $47.5\%$ 。从图 5 可以看出, 聚丙烯酰胺丙烯酸的吸水溶胀率总是比聚乙二醇/聚丙烯酸的大。聚丙烯酰胺丙烯酸在吸水后, 由于体系内存在浓硝酸, 使得侧链的酰胺键发生水解; 丙烯酸的羧基对邻位酰胺的



水解产生加速作用。上述因素导致共聚物在吸水后内部水溶性带电离子含量增多,渗透压增大。

将聚合物放入去离子水中,随着时间增长,聚合物中产生的白色物质逐渐增多,即钛酸四丁酯逐步发生水解。结合红外分析结果,可以发现,一定时间内,在聚丙烯酰胺丙烯酸和聚乙二醇/聚丙烯酸两种聚合物中钛酸四丁酯未发生水解。

对于两个聚合物的前驱体溶液,由于水的存在将导致钛酸四丁酯的水解,将开始发生明显水解的时间定义为溶液稳定时间,聚丙烯酰胺丙烯酸前驱体溶液的稳定时间为 20 min,而聚乙二醇/聚丙烯酸前驱体溶液的稳定时间为 90 min,可见聚乙二醇/聚丙烯酸前驱体溶液的稳定时间明显高于聚丙烯酰胺丙烯酸前驱体溶液。采用微流控技术制备  $\text{TiO}_2$  微球时,前驱体溶液稳定存放的时间是获得微球的一个重要条件。稳定存放时间短,形成的水解产物将堵塞管路,无法保证液滴分散过程的连续进行。以聚丙烯酰胺丙烯酸前驱体溶液,采用微流控技术制备  $\text{TiO}_2$  微球时,分散 100 mL 溶液需要 60 min,而该溶液只能稳定存放 20 min,即 20 min 后溶液逐渐水解,粘度增大、水解产物堵塞管路,造成分散无法进行;而且溶胀率高容易造成微球的开裂。而采用聚乙二醇/聚丙烯酸前驱体溶液,90 min 内溶液稳定存在,制球过程能够顺利进行。

聚丙烯酰胺丙烯酸体系水解速度快的原因是丙烯酰胺在酸性条件下会发生强酸向弱酸的变化,即丙烯酰胺在浓硝酸的作用下变成丙烯酸,导致前驱体溶液的 pH 升高,从而加快了钛酸四丁酯的水解速率,增加了前驱体溶液的不稳定性。实验表明,溶液的稳定时间随着丙烯酰胺加入量的增大而减少。

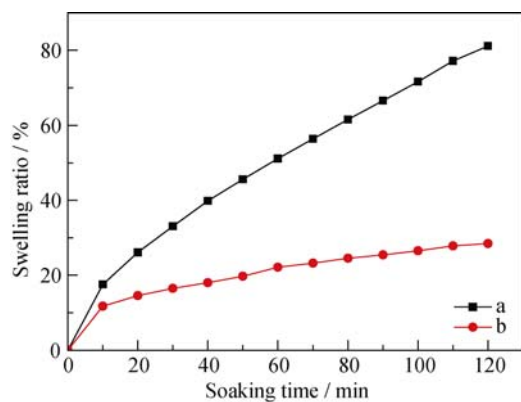


图 5 两种水凝胶的溶胀率曲线

Fig. 5 Swelling ratio curves of two kinds of hydrogel (a) Poly (acrylamide-co-acrylic acid); (b) Polyethylene glycol/polyacrylic acid

根据溶胀率和前驱体溶液稳定性结果,选用聚乙二醇/聚丙烯酸前驱体溶液,采用微流控技术合成微球,其成球过程如图 6 所示:含钛酸四丁酯(TBT)前驱体溶液分散的液滴进入油相之后以球形状态存在,加热后引发聚合反应,微球得到固化,将聚合后的微球浸泡在去离子水中,通过聚合物吸水引发钛酸四丁酯水解,进而形成  $\text{TiO}_2$  微球。图 7 是选用聚乙二醇/聚丙烯酸前驱体溶液合成的微球,从图中可以看出,制备的  $\text{TiO}_2$  微球尺寸均匀,500℃焙烧 1 h 后平均直径为 52  $\mu\text{m}$ ,标准偏差 4  $\mu\text{m}$ ,微球具有较高的球形度。将微球研碎后对粉末进行 XRD 分析,表明  $\text{TiO}_2$  的晶粒尺寸 15 nm,晶体结构为锐钛矿相。

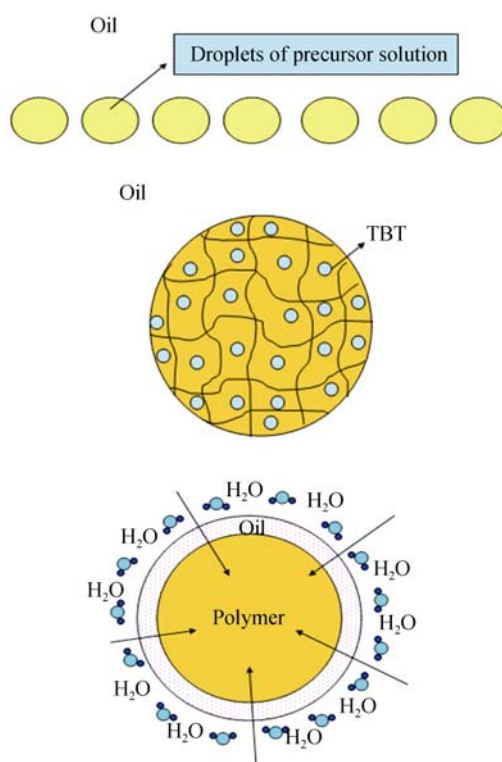


图 6 微球成球过程示意图

Fig. 6 Formation process of microspheres

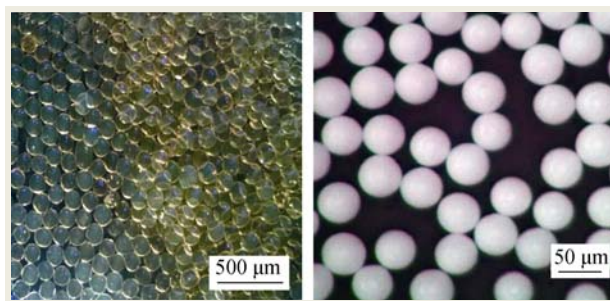


图 7 (a)焙烧前和(b)焙烧后  $\text{TiO}_2$  微球的形貌

Fig. 7 Microspheres morphologies of  $\text{TiO}_2$  microspheres before (a) and after (b) calcinations

### 3 结论

1) 水凝胶的缓慢吸水和网络结构可以减缓钛酸四丁酯的水解速率并抑制颗粒长大, 最终获得尺寸均匀的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒。

2) 含有钛酸四丁酯的聚丙烯酰胺丙烯酸水凝胶的吸水溶胀率远大于聚乙二醇/聚丙烯酸, 吸水后微球容易开裂。低溶胀率的聚乙二醇/聚丙烯酸前驱体溶液, 稳定性好, 适合于微流控技术的应用, 制备的 TiO<sub>2</sub> 微球, 具有单分散性和球形度好的特点。

### 参考文献:

- [1] UTADA A S, LORENCEAU E, LINK D R, *et al.* Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device. *Science*, 2005, **308**: 537–541.
- [2] CHU L Y, UTADA A S, Shah R K, *et al.* Controllable monodisperse multiple emulsions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**: 8970–8974.
- [3] ABATE A R, WEITZ D A. High-order multiple emulsions formed in poly(dimethylsiloxane) microfluidics. *Small*, 2009, **5(18)**: 2030–2032.
- [4] ZHAO H, XU J H, WANG T, *et al.* A novel microfluidic approach for preparing chitosan-silica core-shell hybrid microspheres with controlled structures and their catalytic performance. *Lab Chip*, 2014, **14**: 1901–1906.
- [5] WATANABE T, LOPEZ C G, DOUGLAS G F, *et al.* Microfluidic approach to the formation of internally porous polymer particles by solvent extraction. *Langmuir*, 2014, **30**: 2470–2479.
- [6] LEE S K, BAEK J, JENSEN K F. High throughput synthesis of uniform biocompatible polymer beads with high quantum dot loading using microfluidicjet-mode breakup. *Langmuir*, 2014, **30**: 2216–2222.
- [7] ZHANG L, HAO S, LIU B, *et al.* Fabrication of ceramic microspheres by diffusion-induced Sol-Gel reaction in double emulsions. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2013, **5(22)**: 11489–11493.
- [8] PHILIPP W C, RANDALL M E, STUART A R. Designer polymer-based microcapsules made using microfluidics. *Langmuir*, 2012, **28**: 144–152.
- [9] WANG W T, CHEN R, XU J H, *et al.* One-step microfluidic approach for controllable production of gas-in-water-in-oil (G/W/O) double emulsions and hollow hydrogel microspheres. *RSC Adv.*, 2014, **4**: 16444–16448.
- [10] DARNELL M C, SUN J Y, MEHTA M, *et al.* Performance and biocompatibility of extremely tough alginate/polyacrylamide hydrogels. *Biomaterials*, 2013, **34(33)**: 8042–8048.
- [11] SHEN J S, CHEN Y L, HUANG J L, *et al.* Supramolecular hydrogels for creating gold and silver nanoparticles in situ. *Soft Matter*, 2013, **9(6)**: 2017–2023.
- [12] ACHARYA G, SHIN C S, MCDERMOTT U, *et al.* The hydrogel template method for fabrication of homogeneous nano/microparticles. *J. Controlled Release*, 2010, **141**: 314–319.
- [13] WANG L F, LIU F J, YANG W T, *et al.* Synthesis of multiple-shell porous CeO<sub>2</sub> hollow spheres by a hydrogel template method. *Mater. Lett.*, 2013, **107**: 42–45.
- [14] SAHINER N, BUTUN S, TURHAN T. P (AAGA) hydrogel reactor for *in situ* Co and Ni nanoparticle preparation and use in hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Chem. Eng. Sci.*, 2012, **82(12)**: 114–120.
- [15] SAHINER N, SAGBAS S. The preparation of poly (vinylphosphonic acid) hydrogels as new functional materials for *in situ* metal nanoparticle preparation. *Coll Surf A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2013, **418**: 76–83.
- [16] QIU M S, LIN M, ZHAO Y, *et al.* Synthesis of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> upconversion nanoparticles using hydrogel networks as a template. *J. Inorg. Mater.*, 2014, **29(5)**: 545–549.
- [17] LI Z, WEN T, Su Y, *et al.* Hollow hydroxyapatite spheres fabrication with three-dimensional hydrogel template. *Cryst. Eng. Comm.*, 2014, **16**: 4202–4209.
- [18] HE J P, ZHANG I, SHEN J, *et al.* Effects of acid on synthesis of mesoporous titania. *J. Inorg. Mater.*, 2009, **1(24)**: 43–48.
- [19] LEGRAND-BUSCEMA C, MALIBERT C, BACH S. Elaboration and characterization of thin films of TiO<sub>2</sub> prepared by Sol-Gel process. *Thin Solid Films*, 2002, **418**: 79–84.
- [20] FIRLAK M, KAHRAMAN M V, YETIMOĞLU E K. Preparation and characterization of photocured thiol-ene hydrogel: adsorption of Au (III) ions from aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **126**: 322–332.