



二氧化钛微球的制备及应用研究进展

裴 阳, 曾丹林

(武汉科技大学 化学工程与技术学院, 湖北 武汉 430081)

摘要:从二氧化钛微球的制备方法入手,综述各种方法的制备原理、原料和所得 TiO_2 微球的结构性能和形貌特征,归纳不同方法的优缺点;详述不同结构和性能的 TiO_2 微球在环境净化、染料电池、电子墨水等应用领域研究进展,深入讨论 TiO_2 微球结构对其性能和应用的影响。基于 TiO_2 微球制备和研究中的不足,指出未来 TiO_2 微球研究发展的3个主要方向:设计特异的形貌结构、掺杂拓展可响应波长范围以及探寻简易经济的制备方法。

关键词: TiO_2 ; 微球; 制备; 应用

中图分类号: TQ426 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548 (2017) 01-0071-07

Development of preparation and application of titanium dioxide microspheres

PEI Yang, ZENG Danlin

(Institute of Chemical Engineering and Technology,
Wuhan University of Science and Technology,
Wuhan 430081, China)

Abstract: Started from the preparation of titania microspheres, the method principle, raw materials of various methods and the structural performance and appearance characteristic of the obtained microspheres were reviewed. The advantages and the drawbacks of such methods were summarized. This review detailed the latest advances in application of this material in environmental pollution, dye-sensitized solar cells and electronic ink with varying structure and performance of titania microspheres and extensively discusses the influence of titania microspheres structure on its properties and applications. Furthermore, based on the disadvantage existing in preparations

and applications, the three main directions in future research of TiO_2 microspheres were pointed out: to design specific structure, to dopant to expand the reactivity wavelength range, and to explore the simple and economic preparation.

Keywords: titania; microspheres; preparation; applications.

纳米 TiO_2 具有氧化活性高、化学稳定性好、节能无毒、成本低等优点,对有机物分解彻底,是一种优异的光催化材料,在环境污染治理领域发挥着重要作用。然而,纳米 TiO_2 在使用过程中存在难回收、易失活、易团聚、循环性差的缺点,严重阻碍了 TiO_2 光催化技术实现工业化的进程。近年来,随着研究不断深入到介观领域,人们发现微纳米材料具备很多独特的物理化学性质。现已制备得到的微纳米尺寸的 TiO_2 的粉体颗粒有管状^[1]、棒状^[2]、纺锤状^[3]、球状^[4]等形态。它们在继承了纳米级材料的特殊性质的同时,又克服了纳米 TiO_2 的缺点,拓宽了 TiO_2 在生产实践中的应用。其中球状颗粒具有良好的流动性、高堆积密度、优越的延展性、较大的比表面积、不易团聚等特点,并且微纳米级球形粒子能够有效反射入射光,从而增加对光的利用率,具有广泛的应用前景和研究价值。它可以应用于太阳能电池^[5]、有机物降解^[6]、电子墨水^[7]、锂电池^[8]及传感器^[9]等方面。对 TiO_2 材料来说,形貌的差异决定它的实际应用方向,本文中主要就不同形貌的 TiO_2 微球的制备方法及应用进行概述。

1 TiO_2 微球的特点

TiO_2 微球是指直径在 20 nm~2 000 μm 之间或更大的球形粒子。从 TiO_2 微球的结构上可以分为空心球、实心球以及分级结构球^[10-12]。不同的结构有着不同的理化性质。空心 TiO_2 微球相比于实心 TiO_2 微球具有质轻、比表面积大、表面渗透能力好等特点,其内部独特的空腔结构使其在光电转换、药物载体、反应器、传感器等应用领域更具优势。现有研究报道了磁性 Fe_3O_4 - TiO_2 空心球的制备,利用磁场有效解决其污水处理时易流失的问题,拓宽了 TiO_2 在光催化领域的实际应用^[13]。分级结构 TiO_2 微球是由低维纳米尺寸的粒子如纳米链^[5]、纳米针^[14]、纳米片^[15]

收稿日期 2016-04-22, 修回日期 2016-09-11。

基金项目 国家自然科学基金项目,编号 21473126 湖北省教育厅基金项目,编号 B2014094 湖北省煤转化与新型碳材料重点实验室开放基金项目,编号 WKDM201506。

第一作者简介 裴阳 (1993—),女,硕士研究生,研究方向为清洁能源与化工环保。E-mail: 1096312087@qq.com。

通信作者简介 曾丹林 (1977—),男,博士,教授,硕士生导师,研究方向为清洁能源与化工环保。E-mail: zdanly@163.com。

等组装而成的三维分级亚微米尺寸球形结构。与实心球和空心球相比,分级结构 TiO_2 微球的通常具有大的比表面积、大量的孔道结构、更多的活性位点、良好的光吸收效率和折射率,因而在染料太阳能电池、污染物富集分离、催化剂、锂电池等领域更具应用前景。

TiO_2 材料从晶型上又可以分为金红石型 (rutile)、锐钛矿型 (anatase) 和板钛矿型 (brookite)。一般来说,作为光催化剂的主要是锐钛矿型和金红石型 2 种晶型,其中锐钛矿表现出更高的光催化活性。由于锐钛矿型 TiO_2 禁带宽度 (3.2 eV) 略大于金红石型 (3.0 eV),且锐钛矿型的比表面积较大,因此对有机物的吸附能力更强。实验研究表明,锐钛矿型和金红石型的混合相 TiO_2 往往比纯的锐钛矿型或金红石型有更好的催化活性^[16],而电子墨水中常见报道的 TiO_2 晶型常为金红石型,原因是金红石型 TiO_2 的稳定性高、白度高、耐候性强、折射率高、遮盖力高,用于制备白色电泳颗粒

更具优势^[17]。

2 TiO_2 微球的制备

专家对 TiO_2 微球的合成制备方法进行了广泛的研究,研究的重点在于制备出球形度好、粒径大小可控且分布较窄、不易团聚 (单分散性好)、比表面积大的微球,现有常用的制备技术主要有模板法、溶胶-凝胶法、溶剂热法、液相沉积法、喷雾反应法。

2.1 模板法

模板法是用来合成空心 TiO_2 微球最直接有效的方法。空腔的大小由模板颗粒的大小决定,壳层的厚度可以通过前驱物的浓度和反应时间来控制,利用模板法能达到形貌尺寸可控的目的。同时还可以合成具有有序的微孔、介孔、大孔等特殊形貌的 TiO_2 微球。模板法可分为硬模板法和软模板法,随后又在 2 种方法的基础上发展出层层自组装模板法 (LBL)。表 1 为 3 种模板法的区别。

表 1 3 种模板法的区别

Tab. 1 Difference between three template methods

方法	原理	模板	优缺点	参考文献
硬模板法	利用静电吸附或化学沉积等作用,控制前驱体反应生成 TiO_2 粒子包裹在模板粒子表面,形成均匀完整的包覆层,再通过溶解或高温煅烧去除模板	SiO_2 微球、碳微球、金属、有机聚合物等	具有较高的稳定性和较好的空间局限性,可以严格控制空心微球的形貌及大小,但包覆时常有大量的游离壳层粒子析出	[18]
软模板法	利用表面活性剂形成的胶束或和微乳液自发形成液滴作为模板,通过在表面张力和静水力的动态平衡中寻求控制点来完成的	表面活性剂、微气泡、微乳液等	操作方法简单,通常可以省略掉去除模板的过程,但生产影响因素多,控制结构复杂,且制备过程中使用大量的有机试剂,不利于环境保护	[19]
LBL 模板法	通常以乳胶粒子作为模板,利用静电作用使带相反电荷的壳层材料与聚电解质层层交替包覆在胶粒表面形成壳层结构	高分子乳胶粒、无机纳米颗粒、生物蛋白质等	在一定程度上克服壳层厚度不均的缺点,可以任意调节壳层的组成及厚度,但步骤繁琐、费时且效率低,制备的空心结构易坍塌,难以实现工业化生产	[20]

模板法是一种有效控制材料形貌的合成方法,但其制备 TiO_2 微球的最后一步往往需要通过煅烧或化学刻蚀去除模板,煅烧的过程往往会导致空心球的结构塌陷,而破坏其球形形貌,也可能造成颗粒的严重团聚;而化学刻蚀用到的试剂则会引入杂质,导致得到的样品被污染,因此寻找稳定且易去除的模板是模板法成功的关键。

2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 通常是以有机钛醇盐或无机钛盐为原料,将钛盐溶于有机溶剂中形成均相溶液,经水解和缩合得溶胶,再进一步陈化缩聚形成三

维网络结构的凝胶,凝胶经干燥去除多余的水和有机溶剂后得到干凝胶,最后研磨、煅烧得 TiO_2 微球。Sol-Gel 过程中钛醇盐的水解速度非常快,且需要煅烧使无定型 TiO_2 转化为晶体,这些过程都会导致晶粒团聚和晶型转化,而影响产物的结构及分散性。为了在 Sol-Gel 中获得粒径分布均匀 TiO_2 微球,防止颗粒团聚显得极为重要。

朱振峰等^[21]利用溶胶-凝胶法,以钛酸丁酯为钛源,通过加入 KCl 溶液,成功制备了单分散性良好的 TiO_2 微球。KCl 的加入在反应体系中引入了 K^+ 和 Cl^- ,使聚合物微粒表面带电,从而抑制微粒的团聚长大。

另外,通过改变溶液中 KCl 的浓度,实现了调节 TiO_2 微球颗粒尺寸的目的。

Chen 等^[22]则是利用溶胶-凝胶法以十六烷基胺(HDA)为结构导向剂,加入 KCl 溶液,陈化干燥后得到 TiO_2 微球前驱体。将一部分直接煅烧后得到表面光滑的介孔 TiO_2 微球;另一部分前驱体微球则以水和乙醇为溶剂,加入氨水,利用水热法得到了比表面积高、

结晶度高、形貌良好的大孔径 TiO_2 微球。在 HAD 的诱导下形成介孔球形结构前驱体的机理如图 1 所示^[22]。钛酸异丙酯的水解产物 $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4-x(\text{OH})_x$ 和 HAD 上的氨基通过氢键作用形成复合体,这种复合体包含疏水长链烷基而自组装形成棒状混合胶粒,在凝聚阶段会进一步聚合组装形成球形胶粒来降低表面自由能。

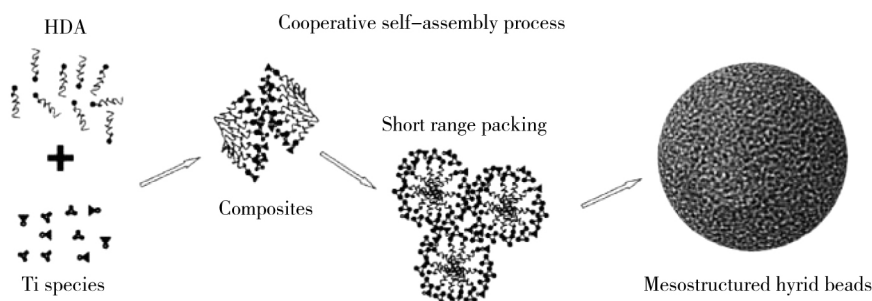


图1 形成介孔球形结构前驱体的机理示意图

Fig. 1 Schematic representation of formation mechanism of precursor beads

Chen 等^[23]的课题组报道了以 SiO_2 为模板,钛酸丁酯(TBOT)为钛源, NH_3 为催化剂,采用乙醇和丙酮作为反应体系,快速制备出单分散性好、壳层完整均匀的 $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ 核壳结构。在此过程中,当丙酮和乙醇的比例合适时,丙酮作为典型的非质子溶剂,可以降低水解产物与乙醇分子之间的作用力,减少其溶解量,减小反应体系的黏度,提高钛氧团簇($\equiv \text{Ti}-\text{O}-\text{Ti} \equiv$)的缩聚速率,实现水解和缩聚反应之间的平衡,加快反应进度的同时,又不会发生凝聚现象,可以很好地控制产物的形貌并快速完成产品的制备。

溶胶-凝胶法采用液体化学试剂或溶胶为原料,反应物在液相下均匀混合,增进了多元组分的均匀性,均匀度可达到分子或原子尺度,可制得比表面积较大的粉体,也易于进行微量元素的掺杂。

2.3 溶剂热法

溶剂热法通常在高压釜中进行,以水溶液或有机溶剂为反应介质,与溶胶-凝胶法的区别在于温度与压力的不同,在压力大于 0.1 MPa、温度高于 100 °C 环境下使前驱物经历溶解、成核、生长过程,形成 TiO_2 微球。

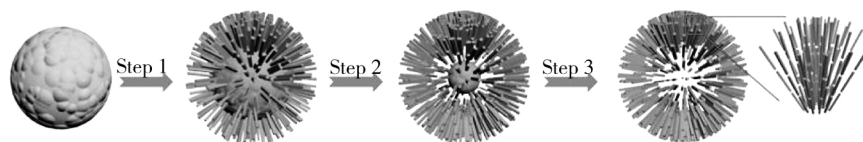
莫剑臣等^[24]报道将钛酸四丁酯(TBOT)与乙酰丙酮络合后,分散到水中形成 O-W 型乳液体体系,利用乙酰丙酮的络合作用来控制 TBOT 的水解速率,在水热条件下制备出高比表面积的 TiO_2 微球。研究发现,TBOT 液滴首先经水解、缩聚反应形成 TiO_2 无定型凝胶体微球,再经晶化过程逐步转化为锐钛矿型 TiO_2 。

Tao 等^[25]则是采用水热法在 NaOH 溶液中处理钛粉,制备出了分别由纳米针和纳米带组装而成的 TiO_2

分级结构微球。研究发现,水热温度和浓度共同决定了微球表面纳米晶体的生长方向,高浓度和高温都有利于晶体的横向生长,容易得到纳米带组装的微球;低浓度或是低温则利于晶体径向生长,易得到纳米针组装的微球。将它们与商品 TiO_2 P25 的光催化性能进行对比,发现其光催化活性为: TiO_2 纳米针微球 > TiO_2 纳米带微球 > P25,这是由于一维纳米针可为电子的快速转移提供通道,纳米针微球具备更大的比表面积,同时该形貌的微球结构有利于增强光散射。

采用水为溶剂时往往会因为水解速度过快而难以实现微球形貌的有效控制,因此,采用非水溶剂的制备方法应运而生。Jin 等^[26]利用溶剂热法将 TiCl_4 分散在异丙醇中合成了由分级纳米链组装成的空心 TiO_2 微球,利用异丙醇在醚化过程中逐步释放的水能有效控制 TiCl_4 的水解速度。通过比较不同反应时间的样品 SEM 图像,其形成机理如图 2 所示^[26]。首先形成的是实心准球形 TiO_2 粒子,在高温下,内部 TiO_2 晶粒由于具有更高的表面能而溶解,并在 Cl^- 的引导下,自发在外部晶粒提供的生长点上沿 {001} 晶面径向生长形成 TiO_2 空心微球。同时 Cl^- 吸附在纳米链表面能增加纳米链之间的斥力,实现对纳米链的尺寸控制,并且 Cl^- 的浓度对空心微球粒径的也具有调节的作用。

众多研究显示,溶剂热法制备的 TiO_2 微球的形貌一般是由纳米球、纳米片、纳米管等组装而成,形貌特殊,具有较大的比表面积,表现出更优异的光催化性能。溶剂热法的优点是避免了高温烧结引起的产物硬团聚,省去研磨步骤及由此引入的杂质,该方法具有能耗低、污染小、产量高、投资少的特点,但对设备要

图 2 分级纳米链空心 TiO₂ 微球形成示意图Fig. 2 Schematic illustration of hierarchical nanorods chain-constructed TiO₂ hollow microspheres

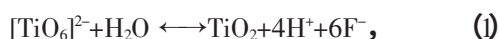
经受高温高压, 因而对容器材质和安全性要求较高, 导致成本增加。

2.4 液相沉积法

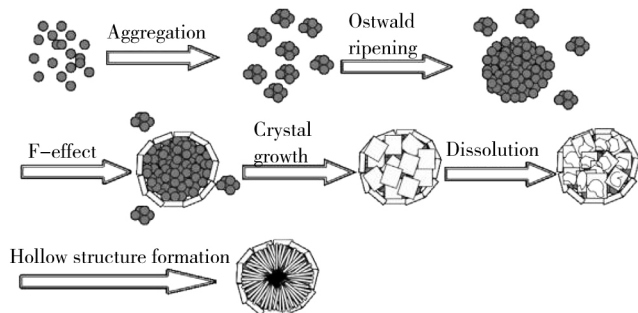
液相沉积法 (LPD) 主要的反应原料是钛盐氟化物, 通过溶液中的氟代络合离子与氟离子捕获剂之间的配位体置换反应, 驱动水解平衡生成 $[\text{TiO}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$ 的方向移动, $[\text{TiO}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$ 经脱水反应后, 逐步成核、吸附、长大, 形成 TiO₂ 微球。

Yuan 等^[27]报道以碳微球为模板, 利用 SnF₂ 的水解沉积得到包覆有 SnO₂ 涂层的微球, 将其离心干燥后浸入六氟钛酸铵和硼酸的混合溶液中, 水解沉积后表面生成 TiO₂ 包覆层, 通过煅烧除去碳微球模板, 得到具备异质结结构的 TiO₂-SnO₂ 空心微球。将微球对罗丹明 B 的光催化效果分别与 SnO₂ 微球和 TiO₂ 微球进行对比, 发现 TiO₂-SnO₂ 空心微球的催化效果最好, 这主要归因于异质结引起的量子产率的提高。

Lei 等^[28]将传统的液相沉积法与水热法相结合, 制备出具有高活性 {001} 晶面且结晶度高的锐钛矿型 TiO₂ 微球。具体的实验操作是将 (NH₄)₂TiF₆ 和 H₃BO₃ 溶液按一定比例混合后放入反应釜中, 在 110~170 °C 下反应 1~10 h, 洗涤、离心、干燥后得到样品。TiO₂ 晶粒在液相沉积过程中的形成机理为



研究发现, 随前驱体浓度的增加, {001} 晶面发生溶解现象并呈现出典型的空腔结构, 其可能的形成过程如图 3 所示^[28], 在反应初期, 主要是 (NH₄)₂TiF₆ 水解形成的 TiO₂ 晶粒经 Ostwald 熟化, 逐步生长为是由纳米

图 3 形成锐钛矿型 TiO₂ 空心微球示意图Fig. 3 Simplified schematic process of formation of anatase TiO₂ hollow microsphere

颗粒组装而成的 TiO₂ 实心微球。随着反应时间的延长, 在氟的作用下, 表面微粒表现出更好的结晶度, 并出现裸露 {001} 晶面的纳米片。当反应时间进一步延长, 由于 Ostwald 效应及水解产生的 HF 的作用, 表面纳米片出现了溶解现象, 而球体内部则形成空腔结构。

该方法可在常温下进行, 不需要特殊的设备, 且反应速度快、设备简单、价格低廉。但吸附沉积只能发生在表面存在或是能够吸附 OH⁻ 的基体上, 反应溶液的组成、反应温度, 反应时间等对微球的粒径形貌都存在较大影响。

2.5 喷雾反应法

喷雾反应法的一般步骤是: 将配制的 TiO₂ 前驱体溶液置于喷雾机中利用物理方法 (超声、静电等手段) 分散雾化, 形成雾滴, 再经过喷嘴进入另一个反应体系, 通过热解、水解或干燥煅烧得到 TiO₂ 微球的粉末样品。Charu 等^[29]报道利用钛酸异丙酯溶于乙醇溶液中制成钛源前驱体, 采用连续喷雾热解法成功制备了 TiO₂ 空心微球。将其应用于太阳能染料电池能达到 7.5 % 的光电转化效率。

Li 等^[30]采用喷雾热解法制备了 N 掺杂的 TiO₂ 多孔微球, 通过控制热解温度制备了不同 N 含量的 TiO₂ 微球, 研究了不同温度对含氮量、TiO₂ 形貌结构、催化性能的影响, 对结果表明, 当热解温度为 700 °C 时, 含氮量最大达到了 5 700 mg/L, N 掺杂有利于提高 TiO₂ 的可见光催化活性, 900 °C 处理时具有最好的光催化能力。

近年来可在常温下进行的喷雾水解法也得到了广泛的研究。Nagamine 等^[31]创新性提出了将雾化后的水滴喷入溶有钛酸异丙酯 (TTIP) 有机溶液中, 在水-油界面上水解形成 TiO₂ 球壳层, 干燥后得到空心 TiO₂ 微球。研究发现有机溶剂与水的相溶程度低时, 产物的质量较好, 采用己烷和环己烷作溶剂得到的 TiO₂ 微球表面更光滑, 分散性好。Akhotiya 等^[32]在此基础上使用己烷作为溶剂, 研究了前驱体浓度对颗粒形貌的影响, 发现前驱体溶液浓度低时才会生成 TiO₂ 微球, 而浓度达到 3 mol/L 时, 形成的是形状不规则的凝聚 TiO₂ 颗粒。主要原因是浓度较低时, 水解主要发生在水-油界面, 不向液滴内部扩散; 浓度高时, 大量钛醇盐水解产生的亲水型水解产物会朝液滴中自由扩散, 进一步水解缩聚成核, 形成不规则的凝聚颗粒。

该方法的实验装置简单、连续操作、可以大批量生产,目前这种方法已经被广泛的应用在工业方面制备极其细小的纳米粒子和薄膜沉积样品。作为一种合成方法,喷雾反应方法与其他的传统方法相比制备样品的纯度高、可重复操作、容易控制样品的组分、重复性很好、工序简单,非常有利于大规模的工业化生产。

3 TiO₂ 微球的应用

不同方法制备的 TiO₂ 微球的结构和性能不尽相同,这决定其适用领域也各不一样。模板法可制备具有有序介孔结构的微球,这种孔道结构有利于光电子的传输及反应物扩散和传质,在光催化和电极材料领域更具优势。溶剂热法制得的 TiO₂ 微球常为分级结构,该结构对 TiO₂ 在光、电、化学等方面的性能皆有显著的优化效果。液相沉淀法制备的 TiO₂ 微球通常具有高活性的{001}晶面,使其在催化剂、光电转化、锂电池等领域得到广泛应用。根据其应用领域的不同,合理的设计构建 TiO₂ 微球的结构,对 TiO₂ 微球未来的发展是极其重要的。另外,掺杂改性也是现有改变 TiO₂ 的结构和组成常用手段,利用该方法可以控制 TiO₂ 晶体结构和缺陷,降低晶粒尺寸,抑制光生电子空穴对的复合,拓展可响应波长范围,提高 TiO₂ 的光催化活性。此法进一步拓宽了 TiO₂ 微球的应用领域范围。

3.1 TiO₂ 微球在环境污染净化中的应用

TiO₂ 光催化剂具有氧化能力强、反应速率快、能耗低等优点,且在光照条件下能无选择性地将近大部分有毒有害的污染物降解为无害的无机物,这使其在无论是空气污染、水体污染、土壤污染的治理上都具有广泛的应用前景。相比于纳米 TiO₂,TiO₂ 微球具有更大的比表面积、发达的孔道结构,和更好的稳定性,表面易于改性,便于回收循环使用,是一种更为高效的催化剂。

叶长英^[33]则研究了 TiO₂ 微球和经 Gd 掺杂的 TiO₂ 微球对苯酚模拟废水的催化效率,发现 TiO₂ 微球和 Gd-TiO₂ 微球的比表面积约为商品化 P25 的 3 倍之多,实际光催化效率分别是 P25 的 3.5 倍和 6.5 倍。随后又分析比较了 TiO₂ 微球和 Gd-TiO₂ 微球内分泌干扰物双酚 A (BPA) 的降解效率,结果显示,Gd-TiO₂ 微球的光催化降解效率更大,在最佳条件下 Gd-TiO₂ 微球对 BPA 的降解率高达 99 %。并且 Gd-TiO₂ 微球在重复使用 3 次后降解效率变化不大,在实际应用中有较大前景。

Feng 等^[34]以多孔交联聚苯乙烯-二乙烯基苯 (PS-DVB) 微球为模板,调整包覆过程中的压强,改变煅烧气氛,得到一系列 TiO₂ 空心微球。将该样品在紫外光照射下对孔雀绿染料进行降解,其中在包覆过程中周

期性的改变压强,且在惰性气氛煅烧得到的 TiO₂ 空心微球对孔雀绿染料的光催化效果最好。这可能是由于在制备微球过程中,压力的改变使 TiO₂ 渗透到 PS-DVB 的孔洞中,通过煅烧后得到了内部孔洞多、比表面积大的空心微球,使光催化活性提高。

由于 TiO₂ 的催化反应需要光的驱动,在一定程度上限制了 TiO₂ 的应用,大多数污水的透光性较弱,因此 TiO₂ 通常是用来处理低浓度高污染的水体,现有的光催化降解技术与其他协同降解,可以得到了更好的处理效果,如光电协同催化降解净化、臭氧协同光催化降解、双氧水协同光催化降解、Fenton 光催化降解等。

3.2 太阳能电池的工作电极的应用

染料敏化太阳能电池 (DSSCs) 相比于传统的硅基太阳能电池具有价廉、高效、无毒等优点,在解决能源危机问题上具有巨大的开发前景。以 TiO₂ 薄膜制成的工作电极是 DSSCs 中的核心,TiO₂ 微球拥有较大的表面积来吸附足够多的染料分子,并且它对可见光的散射性强,能有效提高电池的量子产率从而改善光电转化率,是理想的染料敏化太阳能电池的光阳极材料。Huang 等^[35]利用改进的溶胶凝-胶法并通过调节前驱体浓度,合成了粒径可控的尺寸为 100~475 nm 的多孔 TiO₂ 微球,再用电泳沉积法将合成的小球作为光散射层引入 DSSCs 中,发现它表现出优异的光伏性质,尤其是粒径为 475 nm 的微球作为光散射层时,其光电转化率可以达到 6.3 %。

TiO₂ 分级球形结构材料在 DSSCs 领域的应用也十分广泛,并取得了突破性进展。郭薇等^[36]结合模板法和水热法合成了 2 种由微小纳米粒子堆积而成的分级介孔 TiO₂ 微球材料,最高的转化率达到 10.15 %,其研究表明微球堆积形成的孔道对物质的传输和电解液的扩散有利。Tang 等^[37]报道了利用简易溶剂热法制备得到由纳米片组成 TiO₂ 分级球,其{001}晶面接近 100 %暴露,然后采用电泳沉积的方法将其作为散射层引入 DSSCs 中,使电池的光电转化率较基于纳米 TiO₂ 颗粒的 DSSCs 有明显提高,这主要是因为这种分级球形结构具有更好的染料吸附性能和光散射性能。

目前为提高染料敏化太阳能电池的光电转化效率,研究者主要采用增大 TiO₂ 光阳极比表面积,提高 TiO₂ 材料的结晶性,或是通过掺杂改性等方法,来增大染料吸附量、增强光散射性能、减少载流子的复合。这些都能使染料电池的转化效率得到有效提高。

3.3 TiO₂ 微球在电子墨水技术中的应用

电子墨水是一种结合了化学、电子学和物理学的一种新型电子显示技术,其中集成了无数包裹着带有电荷的颗粒及染料溶液的微胶囊,利用电泳的原理而

呈现出对比度分明的可视化效果。电泳颗粒是电子墨水中最为重要的组成部分之一。 TiO_2 微球稳定性好、比表面积大、遮盖力强、折射率大,是制作白色电泳颗粒的理想材料,但其本身密度较大,在分散体系中易沉淀,通常需采用表面包裹、表面改性或制备中空结构微球的方法来匹配电泳介质密度。

Wang 等^[38]利用模板法制备 TiO_2 空心微球,创新地使用冷冻干燥技术减少了空心微球的破碎,煅烧后得到白色 TiO_2 微球,密度仅为 1.62 g/cm^3 ,无需在表面包裹有机物来减小密度,从而避免溶胀现象的发生。与炭黑颗粒在电泳溶液中混合后制成微杯电泳显示器,在低电压下实现了黑白双色显示。侯欣妍等^[39]采用硅烷偶联剂改性来改善 TiO_2 电泳颗粒在有机介质中的分散能力及电泳性能,也得到显示均匀的电泳液。

王培源等^[40]通过表面改性使聚乙烯醇(PVA)接枝在 TiO_2 表面,发现改性后的 TiO_2 颗粒的团聚减少,在四氯乙烯电泳溶液中分散性良好,且具有更好的循环电泳运动性能和更快的电泳速率。

在白色电泳颗粒的发展基础上,彩色电泳颗粒随之诞生,采用着色剂对白色 TiO_2 微球进行染色来制备彩色电泳颗粒。Fang 等^[41]采用 PMMA-BA 共聚物为模板制备了 TiO_2 微球,随后在表面包覆 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,煅烧得到红色 Fe-TiO_2 电泳颗粒。在此基础上又制备出颜色更鲜艳的 Fe-Co-Al-TiO_2 微球,将该电泳颗粒的与白色 TiO_2 颗粒混合后制成电泳液,表现出良好的显示性能。

电泳颗粒的制备及表面改性决定了其在分散介质中的稳定性和表面荷电量,是决定显示器的反应速度、对比度等显示品质的重要影响因素。笔者认为今后的研究方向是制备球形度好、粒径均匀、分散性好的电泳颗粒,及探索新型电泳颗粒表面改性方法。

4 结语

TiO_2 微球的常用制备方法较多,各有其优缺点。其中模板法是合成空心 TiO_2 最有效直接的方法,且制备的微球粒度均一,分散良好;喷雾反应法可实现 TiO_2 空心微球的大批量连续生产,但其粒度难以控制,而分级结构 TiO_2 微球则常由溶剂热法制得。并且其应用价值已在环境污染、太阳能染料电池、电子墨水等领域得到了认可。

另外,形貌结构是材料理化性质的重要决定因素,通过结构设计上来提高 TiO_2 微球的性能仍存在很大的突破可能,如 Albert 等^[42]设计制备了含大量中孔和大孔的 TiO_2 微球,其在氮氧化物的分解上明显优于商品 P25;Chen 等^[43]设计出状似石榴的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 微球,对甲基橙表现出优异光催化降解活性。并且 TiO_2

作为一种宽带隙半导体,存在太阳能和量子利用率低的弊端,需通过掺杂改性提高光催化能力,实现可见光响应。除此之外,空心和分级结构 TiO_2 微球的结构稳定性差、制备过程复杂,目前还仅局限于实验室研究阶段,因此,今后的研究仍是围绕材料的形貌设计和掺杂改性,以及在已有研究基础上采用简单经济的方法,制备出结构多元、性能多样 TiO_2 微球,使其在更加广泛的研究领域得到合理利用。

参考文献(References) :

- [1] LIU B T, PENG L L. Facile formation of mixed phase porous TiO_2 nanotubes and enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *J Alloys Compd*, 2013, 571 :145–152.
- [2] MASOUD I, FATEMEH D N, EBRAHIM A, et al. Controlled growth of vertically aligned TiO_2 nanorod arrays using the improved hydrothermal method and their application to dye-sensitized solar cells [J]. *Journal Alloys Compds*, 2016, 659 :44–50.
- [3] WANG G X, ZHU X J, YU J G. Bilayer hollow/spindle-like anatase TiO_2 photoanode for high efficiency dye-sensitized solar cells [J]. *J Power Sources*, 2015, 278 :344–351.
- [4] LI J Q, HE Z L, GUO L Y, et al. Synthesis and characterization of size-controlled TiO_2 microspheres with wormhole mesoporous structure[J]. *Mater Manuf Processes*, 2010, 25 :990–993.
- [5] CHU L, QIN Z F, ZHANG Q X, et al. Mesoporous anatase TiO_2 microspheres with interconnected nanoparticles delivering enhanced dye-loading and charge transport for efficient dye-sensitized solar cells [J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 360 :634–640.
- [6] WU J M, SONG X M, YAN M. Alkaline hydrothermal synthesis of homogeneous titania microspheres with urchin-like nanoarchitectures for dye effluent treatments[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 194 :338–344.
- [7] LI D, LE Y, HOU X Y, et al. Colored nanoparticles dispersions as electronic inks for electrophoretic display[J]. *Synth Met*, 2011, 161 :1270–1275.
- [8] GENG H B, CAO X Q, ZHANG Y, et al. Hollow nanospheres composed of titanium dioxide nanocrystals modified with carbon and gold for high performance lithium ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2015, 294 :465–472.
- [9] LI X G, LI X X, WANG J, et al. Highly sensitive and selective room-temperature formaldehyde sensors using hollow TiO_2 microspheres[J]. *Sens and Actuator B Chem*, 2015, 219 :158–163.
- [10] WANG Q, QIN Z N, CHEN J, et al. Green synthesis of nickel species in situ modified hollow microsphere TiO_2 with enhanced photocatalytic activity[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 364 :1–8.
- [11] LI H X, BIAN Z F, ZHU J, et al. Mesoporous titania spheres with tunable chamber structure and enhanced photocatalytic activity[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129 :8406–8407.
- [12] TSAI M C, LEE J Y, CHEN P C, et al. Effects of size and shell thickness of TiO_2 hierarchical hollow spheres on photocatalytic behavior: an experimental and theoretical study[J]. *Appl Catal, B: Environ*, 2014, 147 :499–507.
- [13] 梁瀚房, 李纲, 阳启华. 磁性 TiO_2 空心球的制备及其光催化性能 [J]. *钛工业进展*, 2012, 29 (2) :19–23.
- [14] LAI L L, WU J M. Hollow TiO_2 microspheres assembled with rutile

- mesocrystals: low-temperature one-pot synthesis and the photocatalytic performance[J]. *Ceram Int*, 2015, 41 :12317-12322.
- [15] LEI B X, ZHANG P, XIE M L, et al. Constructing hierarchical porous titania microspheres from titania nanosheets with exposed {001} facets for dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 173 :497-505.
- [16] ZHANG G W, YE Y, ZHU F, et al. Fabrication of mono-dispersed hollow titania nanospheres with enhanced photocatalytic property [J]. *Rare Metal Mater Eng*, 2014, 43 (4) :1324-1328.
- [17] CHUNG C, JEAN J. Dispersion of titania powder in an electronic ink for electrophoretic display[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90 (11) : 3490-3495.
- [18] KADRIYE Ö H, BEKIR C, EBRU S, et al. A new method for the synthesis of monodisperse-porous titania microbeads by using polymethacrylate microbeads as template[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2015, 207 :17-26.
- [19] WANG R, CAI X, SHEN F L. Preparation of TiO₂ hollow microspheres by a novel vesicle template method and their enhanced photocatalytic properties[J]. *Ceram Int*, 2013, 39 :9465-9470.
- [20] LIU J N, ZHANG G W, AO W, et al. Hollow mesoporous titania microsphere with low shell thickness/diameter ratio and high photocatalysis[J]. *Appl Sur Sci*, 2012, 258 :8083-8089.
- [21] 朱振峰, 朱春奎, 刘辉, 等. 单分散 TiO₂ 微球合成与表征[J]. *功能材料*, 2013, 23 (44) :3478-3480.
- [22] CHEN D H, CAO L, HUANG F Z, et al. Synthesis of monodisperse mesoporous titania beads with controllable diameter, high surface areas, and variable pore diameters (14-23 nm) [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132 (12) :4438-4444.
- [23] CHEN W H, TAKAI C, KHOSROSHAHI H R, et al. A modified sol gel method using acetone ethanol mixed solvent for fast constructing nanometric TiO₂ shells[J]. *Ceram Int*, 2016, 42 :559-568.
- [24] 莫剑臣, 董如林. 乳液辅助水热法合成 TiO₂ 微球光催化剂[J]. *化工新型材料*, 2015, 43 (3) :32-34.
- [25] TAO J, DENG J, DONG X, et al. Enhanced photocatalytic properties of hierarchical nanostructured TiO₂ spheres synthesized with titanium powders[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2012, 22 :2049-2056.
- [26] JIN J, HUANG S Z, SHU J, et al. Highly porous TiO₂ hollow microspheres constructed by radially oriented nanorods chain for high capacity, high rate and long cycle capability lithium battery [J]. *Nano Energy*, 2015, 16 :339-349.
- [27] YUAN J J, ZHANG X K, LI H D, et al. TiO₂/SnO₂ double-shelled hollow spheres-highly efficient photocatalyst for the degradation of rhodamine B[J]. *Catal Commun*, 2015, 60 :129-133.
- [28] LEI C X, JIANG X L, HUANG X, et al. Improved liquid phase deposition of anatase TiO₂ hollow microspheres with exposed {001} facets and their photocatalytic activity[J]. *Appl Sur Sci*. 2015, 359 :860-867.
- [29] CHARU D, VIRESH D, ARAVIND K C, et al. Anatase TiO₂ hollow microspheres fabricated by continuous spray pyrolysis as a scattering layer in dye-sensitized solar cells [J]. *Energy Procedia*, 2013, 33 :223-227.
- [30] LI D, HANED H, HISHITA S, et al. Visible-light-active nitrogen-containing TiO₂ photocatalysts prepared by spray pyrolysis[J]. *Chem Mater*, 2005, 31 (4) :331-341.
- [31] NAGAMINE S, SUGIOKA A, KONISHI Y, et al. Preparation of TiO₂ hollow microparticles by spraying water droplets into an organic solution of titanium tetraisopropoxide[J]. *Mater Lett*, 2007, 61 : 444-447.
- [32] AKHOTIYA H, SINGH R, BAHADUR J, et al. Micro-structural investigations of spray hydrolyzed TiO₂ [J]. *J Alloys Compd*, 2014, 584 :101-107.
- [33] 叶长英. 微球型 TiO₂ 的超声制备、表征及光催化降解内分泌干扰素双酚 A 的研究[D]. 重庆:重庆理工大学, 2011.
- [34] FENG Z L, WEI W R, WANG L T, et al. Hollow mesoporous titania microspheres: new technology and enhanced photocatalytic activity[J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 357 :759-765.
- [35] HUANG H, WEI Y L, BAO C X, et al. Size-controlled nanoporous TiO₂ spheres with high dye-loading: facile synthesis and application as scattering layers in dye-sensitized solar cells[J]. *Chin J Inorg Chem*, 2013, 29 (10) :2169-2175.
- [36] 郭薇, 王开, 沈艺花, 等. 简易模板剂法制备多级介孔 TiO₂ 微球及其在染料敏化太阳能电池中的性能[J]. *物理化学学报*, 2012, 29 (1) :82-88.
- [37] TANG Z K, HUANG H, GUAN J, et al. Dye-sensitized solar cells with an electrophoresis-deposited layer of {001} exposed nanosheet-based hierarchical TiO₂ spheres [J]. *Chin J Inorg Chem*, 2012, 28 (11) :2401-2406.
- [38] WANG S R, MEI Y M, LI X G, et al. Preparation of high efficiency hollow TiO₂ nanospheres for electrophoretic displays[J]. *Mater Lett*, 2012, 74 :1-4.
- [39] 侯欣妍, 毕硕, 陈建峰, 等. 用于微杯显示的黑白电子墨水的制备研究[J]. *高校化学工程学报*, 2012, 26 (1) :119-125.
- [40] 王培源, 胡文波. 电子墨水用由聚乙烯醇改性的 TiO₂ 颗粒电泳性能研究[J]. *化工新型材料*, 2015, 43 (8) :44-47.
- [41] FANG Y, WANG S R, XIAO Y, et al. Preparation and properties of red inorganic hollow nanospheres for electrophoretic display[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 317 :319-324.
- [42] ALBERTO N, CLAUDIA B, CARLO P, et al. Porous TiO₂ microspheres with tunable properties for photocatalytic air purification[J]. *Ultrason Sonochem*, 2013, 20 :445-451.
- [43] CHEN X C, PANG J L, ZHOU G W, et al. Synthesis and characterization of SiO₂-PMMA-POEOMA structures and SiO₂-TiO₂ pomegranate-like hybrid microspheres for the photodecomposition of methyl orange[J]. *Colloids Sur A Physicochem Eng Aspects*, 2015, 481 :176-185.