

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09C 3/08

C09C 1/38



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011301.0

[43] 公开日 2005 年 7 月 6 日

[11] 公开号 CN 1635032A

[22] 申请日 2004. 12. 3

[21] 申请号 200410011301.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 潘道成 赵娜娜 王 强 姬相玲

蒋世春 安立佳

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 合成有机配体包覆的二氧化钛纳米粒子的方法

[57] 摘要

本发明属于合成有机配体包覆的二氧化钛纳米粒子的方法，采用钛酸甲酯、钛酸乙酯、钛酸正丙酯、钛酸异丙酯、钛酸丁酯或四氯化钛为原料，在油酸或有机包覆剂包覆下，钛盐的甲苯溶液与碱性物质的水溶液在界面反应，在 25 - 280℃ 条件下反应 0.5h - 240h，得到含有二氧化钛纳米微粒的透明溶胶，直径为 1 - 100nm。制备过程具有反应条件温和，方法简便易行的特点，且制备周期短，因而易于实现工业化。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种合成有机配体包覆的二氧化钛纳米粒子的方法，其特征在于采用的钛源为钛酸甲酯、钛酸乙酯、钛酸正丙酯、钛酸异丙酯、钛酸丁酯或四氯化钛，有机包覆剂采用油酸、三正辛基氧化磷、十烷基羧酸、十二烷基羧酸、十四烷基羧酸、十六烷基羧酸、十八烷基羧酸或正辛羧酸，碱性物质为氢氧化铵、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、叔丁胺、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四异丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、氧化三甲胺、氧化三乙胺、氧化三丙胺、氧化三丁胺、氢氧化钠或氢氧化钾，钛源与碱性物质的摩尔比为 100-1:1-100，先将钛源的甲苯溶液与有机包覆剂混合，有机包覆剂与钛盐的摩尔比为 1000-1:1-10，然后加入碱性物质的水溶液，在常压下或者高压釜中进行，在 25-280℃条件下反应 0.5h—240 h，得到含有二氧化钛纳米微粒的透明溶胶。

合成有机配体包覆的二氧化钛纳米粒子的方法

技术领域

本发明属于合成有机配体包覆的二氧化钛纳米粒子的方法。

背景技术

纳米二氧化钛材料是近三十年来材料科学研究的热点，二氧化钛纳米粒子是被最广泛研究的氧化物，因为它在光催化，传感器，太阳能电池，介孔薄膜等方面有着广泛的应用。另外，由于其纳米尺度的特点，使得纳米二氧化钛材料易于同有机高分子或小分子材料进行复合，通过旋涂等方法制备太阳能电池等器件。二氧化钛纳米粒子在光电转换中有着十分诱人的应用前景。所以合成纳米二氧化钛粒子的方法已经被广泛的研究。到目前为止，可以采取许多种方法合成纳米二氧化钛粒子，其中主要包括水热法（*Chem. Mater.* **1995**, 7, 663; *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2770; *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1974）和溶胶凝胶法（*Science*, **1994**, 266,1961; *Langmuir*, **1996**, 12, 1411; *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1216），这两种方法所合成的二氧化钛纳米粒子一般粒径较大，很难合成粒径小于 10 nm 的二氧化钛纳米粒子，所合成的纳米二氧化钛粒子不能很好地分散在有机溶剂中，而且合成的粒子尺寸分布广。而用两相法结合高压釜的方法所合成的二氧化钛纳米粒子尺寸小，尺寸分布窄，且能溶于非极性溶剂中，这解决了二氧化钛纳米粒子的在应用中的加工

处理难题。

发明内容

本发明的目的是提供一种合成有机配体包覆的二氧化钛纳米粒子的方法。

本发明利用两相合成方法的优势,以钛酸甲酯、钛酸乙酯、钛酸正丙酯、钛酸异丙酯、钛酸丁酯或四氯化钛的甲苯溶液与碱性物质的水溶液在常压下或者高压釜中反应,二氧化钛纳米微粒在界面成核与生长,同时被油酸或包覆剂包覆,生成的二氧化钛纳米微粒能稳定的分散在甲苯等有机非极性溶剂中。这一方面克服了传统单相合成时反应温度高,反应时间长,难于合成小尺寸的二氧化钛纳米粒子的缺点。同时合成的纳米粒子的尺寸分布窄,并能稳定的分散在非极性有机溶剂中。另一方面又有效地控制了半导体纳米微粒的尺寸。

本发明的合成技术路线是采用采用的钛源为钛酸甲酯、钛酸乙酯、钛酸正丙酯、钛酸异丙酯、钛酸丁酯或四氯化钛,有机包覆剂采用油酸、三正辛基氧化膦、十烷基羧酸、十二烷基羧酸、十四烷基羧酸、十六烷基羧酸、十八烷基羧酸或正辛羧酸,碱性物质为氢氧化铵、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、叔丁胺、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四异丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、氧化三甲胺、氧化三乙胺、氧化三丙胺、氧化三丁胺、氢氧化钠或氢氧化钾,钛源与碱性物质的摩尔比为 100-1:1-100,先将钛源的甲苯溶液与有机包覆剂混合,有机包覆剂与钛盐的摩尔比为 1000-1:1-10,然后加入碱性物质的水溶液,在常压下或者高压釜中进行,在 25-280℃条件下反应

0.5h—240 h, 得到含有二氧化钛纳米微粒的透明溶胶。

本发明整个材料的制备过程具有反应条件温和, 方法简便易行的特点, 且制备周期短, 因而易于实现工业化。

具体实施方式

实施例 1:

含有二氧化钛纳米微粒溶胶的制备:

将 0.2843g (1mmol) 钛酸丙酯、1.0ml 油酸和 10 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 10ml 含 0.4ml (4mmol)三甲胺的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 12 h, 冷却后在油相便有浅绿色的纳米二氧化钛粒子生成。其粒径约为 6nm。

实施例 2:

含有二氧化钛纳米微粒溶胶的制备:

将 0.1720g (0.6mmol)钛酸甲酯、0.5ml 油酸和 10 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 20ml 含 0.70ml (7mmol)三丁胺的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 120°C 加热 24 h, 冷却后在油相便有浅绿色的纳米二氧化钛粒子生成。其粒径约为 10nm。

实施例 3:

含有二氧化钛纳米微粒溶胶的制备:

将 0.3400g (1mmol)钛酸丁酯、5.0ml 油酸和 20 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明, 等冷却到室温后,

再将 5.0ml 含 0.1ml 氢氧化铵的水溶液加入体系，将高压釜封好并放入炉内在 160°C 加热 5h，冷却后在油相便有浅绿色的纳米二氧化钛粒子生成。其粒径约为 4nm。

实施例 4:

含有二氧化钛纳米微粒溶胶的制备:

将 0.2280g (1mmol)钛酸乙酯、1.0g 三辛基氧化膦和 5 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明，等冷却到室温后，再将 20ml 含 0.1ml 氧化三甲胺的水溶液加入体系，将高压釜封好并放入炉内在 280°C 加热 48h，冷却后在油相便有浅绿色的纳米二氧化钛粒子生成。其粒径约为 20nm。

实施例 5:

含有二氧化钛纳米微粒溶胶的制备:

将 0.2280g (1mmol)钛酸乙酯、1.0g 十二烷基羧酸和 10 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明，等冷却到室温后，再将 2ml 含 0.24g 四异丙基氢氧化铵的水溶液加入体系，将高压釜封好并放入炉内在 100°C 加热 120h，冷却后在油相便有浅绿色的纳米二氧化钛粒子生成。其粒径约为 40nm。

实施例 6:

含有二氧化钛纳米微粒溶胶的制备:

将 0.2280g (1mmol)钛酸乙酯、5.0g 十八烷基羧酸和 5 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明，等冷却到室温后，再将 30ml 含 0.5 g 氢氧化钠的水溶液加入体系，将高压

釜封好并放入炉内在 100°C 加热 120h, 冷却后在油相便有浅绿色的纳米二氧化钛粒子生成。其粒径约为 100nm。

实施例 7:

含有二氧化钛纳米微粒溶胶的制备:

将 0.2280g (1mmol)钛酸乙酯、1.0ml 油酸和 10 ml 甲苯加入到 100 ml 的三口烧瓶内加热 100°C 至无色透明, 在搅拌的条件下将 10 ml 含 0.8ml 三乙胺的水溶液快速加入到烧瓶中, 将反应瓶在 100°C 加热 2h, 冷却后在油相便有浅绿色的纳米二氧化钛粒子生成。其粒径约为 8nm。

实施例 8:

含有二氧化钛纳米微粒溶胶的制备:

将 0.2843g (1mmol)钛酸异丙酯、0.1ml 油酸和 10 ml 甲苯加入到 100 ml 的三口烧瓶内加热 100°C 至无色透明, 在搅拌的条件下将 2 ml 含 0.4ml 四丁基氢氧化铵的水溶液快速加入到烧瓶中, 将反应瓶在 60°C 加热 4h, 冷却后在油相便有浅绿色的纳米二氧化钛粒子生成。其粒径约为 15nm。

实施例 9:

含有二氧化钛纳米微粒溶胶的制备:

将 2.843g (10mmol)钛酸异丙酯、0.1ml 油酸和 10 ml 甲苯加入到 100 ml 的三口烧瓶内加热 25°C 至无色透明, 在搅拌的条件下将 2 ml 含 0.4ml 氧化三丁胺的水溶液快速加入到烧瓶中, 将反应瓶在 25°C 加热 240h, 冷却后在油相便有浅绿色的纳米二氧化钛粒子生成。其

粒径约为 8nm。

实施例 10:

含有二氧化钛纳米微粒溶胶的制备:

将 0.19g (1mmol)四氯化钛、1.0g 三辛基氧化膦和 5 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 25ml 含 0.1ml 氧化三乙胺的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 280°C 加热 48h, 冷却后在油相便有浅绿色的纳米二氧化钛粒子生成。其粒径约为 20nm。

实施例 11:

含有二氧化钛纳米微粒溶胶的制备:

将 0.2843g (1mmol) 钛酸异丙酯、1.0g 三辛基氧化膦和 5 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 25ml 含 0.1ml 氧化三丙胺的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 280°C 加热 240h, 冷却后在油相便有浅绿色的纳米二氧化钛粒子生成。其粒径约为 5nm。

实施例 12:

含有二氧化钛纳米微粒溶胶的制备:

将 0.2843g (1mmol) 钛酸异丙酯、1.0g 三辛基氧化膦和 25 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 5ml 含 0.1ml 氧化三丁胺的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 280°C 加热 240h, 冷却后在油相便有浅绿色的纳米二氧化钛粒子生成。其粒径约为 5nm。

实施例 13:

含有二氧化钛纳米微粒溶胶的制备:

将 0.2843g (1mmol) 钛酸异丙酯、0.5g 硬脂酸和 25 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 5ml 含 0.2ml 叔丁胺的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 120°C 加热 12h, 冷却后在油相便有浅绿色的纳米二氧化钛粒子生成。其粒径约为 6nm。

实施例 14:

含有二氧化钛纳米微粒溶胶的制备:

将 0.2843g (1mmol) 钛酸异丙酯、0.5g 硬脂酸和 10 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 10ml 含 0.5ml 四甲基氢氧化铵的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 5h, 冷却后在油相便有浅绿色的纳米二氧化钛粒子生成。其粒径约为 8nm。

实施例 15:

含有二氧化钛纳米微粒溶胶的制备:

将 0.2843g (1mmol) 钛酸异丙酯、0.1ml 油酸和 10 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 10ml 含 0.01ml 四乙基氢氧化铵的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 0.5h, 冷却后在油相便有浅绿色的纳米二氧化钛粒子生成。其粒径约为 3nm。