

反应介质 pH 值和前驱体用量对 PSt/TiO₂ 复合微球结构形态 及 TiO₂ 空心微球形貌的影响*

程冠之 胡 杨 邓 伟 阚成友**

(清华大学化工系 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 首先用聚乙烯亚胺(PEI)对粒径为 360 nm 的单分散无皂聚苯乙烯(PSt)乳胶粒进行修饰,得到表面荷正电的 PSt 种子乳液,然后将其滴加到溶有钛酸正丁酯(TBT)的乙醇与水的混合介质中,通过溶胶-凝胶(sol-gel)法制备出了核壳结构 PSt/TiO₂ 复合微球,系统研究了体系 pH 和 TBT 用量对复合微球结构形态的影响.研究表明,酸性条件不利于核壳结构 PSt/TiO₂ 复合微球的形成;当体系 pH 值为 7.2 时,可得到包覆完整、TiO₂ 壳层厚度均一的 PSt/TiO₂ 复合微球,此后随着体系 pH 值的升高,包覆厚度逐渐提高;当 pH 值升高到 11.0 时,壳层厚度达到最大,但出现了包覆层不完整的复合微球.在固定聚合体系 pH 为 8.5, EtOH/H₂O 质量比为 100/6,表面修饰 PSt 种子乳液用量为 0.5 g(固含量为 4%)的条件下,随着 TBT 用量从 0.01 g 增加到 0.16 g,复合微球壳层厚度从约 0 nm 逐渐增加到 60 nm;当 TBT 用量增加到 0.32 g 时,壳层厚度迅速降至 12 nm,微球表面变得粗糙,并出现大量未包覆微粒;此后随着 TBT 用量的增加,包覆层厚度逐渐减少,未包覆微球逐渐增多.结果显示,当复合微球中 TiO₂ 包覆层达到一定厚度时,经煅烧后才能得到形貌完整的 TiO₂ 中空微球.

关键词 PSt/TiO₂ 复合微球, TiO₂ 中空微球, 形态, pH, 前驱体

具有特殊微观结构和形貌的微球材料近年来受到人们的广泛关注,其中核壳结构微球和中空微球更受研究人员青睐.对于以聚合物微球为核、以 SiO₂、TiO₂、ZnS、ZrO₂、氧化铁等无机材料为壳的核壳复合微球,由于可以通过调节核与壳的组成、尺寸及结构来控制微球的表面电荷电性、功能性、反应性和物化特性,在功能性微球、特种填料和催化剂等领域具有广阔的应用前景^[1-4],因而成为近年来最活跃的研究领域之一^[5-9].而无机中空微球因具有低密度、高比表面积和高稳定性等特点,在化学、材料科学等领域具有广泛的应用前景^[10,11],在制备方法、结构形态控制、以及结构与性能的关系等方面均取得了很好的研究进展^[12-14].

近年来,纳米 TiO₂ 因其特殊的光催化性能而受到关注,聚合物/TiO₂ 复合微球和 TiO₂ 中空微球的研究时有报道.在制备聚合物/TiO₂ 复合微球的研究中,溶胶-凝胶法扮演了最为重要的角色. Shisho 等^[15]以被聚乙烯吡咯烷酮(PVP)稳定的 PSt 乳胶粒为种子,通过钛酸正丁酯(TBT)的水解与缩合反应,得到了壳层厚度为 30 nm 的

PSt/TiO₂ 复合微粒. Imhof^[16]用类似的方法,发现以钛酸四异丙酯为前驱体,可以较容易地调节 TiO₂ 包覆层的厚度. Wang^[17]等首先用无皂乳液聚合法制备出表面带负电荷的 PSt 微球,然后将其分散在乙醇和乙腈的混合介质中,使 TBT 在碱性条件下进行水解与缩合反应,同样得到了 PSt/TiO₂ 复合微粒. TiO₂ 中空微球的制备多以聚合物/TiO₂ 复合微球为前体,将其中的聚合物以溶解或煅烧的方法除去而得到目标产品. Agrawal 等^[18]以苯乙烯和甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯的共聚乳胶粒为种子,通过加入冰醋酸促使钛酸正乙酯通过水解和缩聚反应包覆在乳胶粒表面,而后用四氢呋喃溶去聚合物,即得到了厚度可控的 TiO₂ 中空微球. Qiao 等^[19]首先将苯乙烯乳胶粒分散于溶有氨的乙醇中,然后向其中滴加 TBT 和三乙醇胺的乙醇溶液,将所得复合微球于 500℃ 下煅烧,得到了掺杂 N 元素的 TiO₂ 中空微球. 王金刚等^[20]首先用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷对无皂 PSt 乳胶粒进行改性,然后在乙醇溶液中通过 TBT 的水解缩合反应得到 PSt/TiO₂ 复合微球,最后用四氢呋喃溶去 PSt 内核,同样得到了 TiO₂ 中空微

* 2011-06-20 收稿, 2011-08-05 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: kancy@tsinghua.edu.cn

doi: 10.3724/SP.J.1105.2012.11211

球.

最近我们采用一种较为简单的方法,将乳胶粒表面荷正电的 PSt 种子乳液加入到 TBT/EtOH 介质中进行水解与缩合反应,制备出了核壳结构 PSt/TiO₂ 复合微球^[21].在此基础上,本文系统研究了该制备方法中体系 pH 值以及前驱体 TBT 用量对 PSt/TiO₂ 复合微球结构形态的影响,并对煅烧法制备 TiO₂ 中空微球进行了探讨.

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯 (St) 和甲基丙烯酸 (MAA),分析纯,经减压蒸馏后使用;过硫酸铵 (APS),分析纯,用去离子水重结晶后使用;钛酸正丁酯 (TBT) 和无水乙醇 (EtOH),分析纯;聚乙烯亚胺 (PEI),99 wt%, M_w 为 10000;所用水均为去离子水.

参照文献[21]的方法制备粒径单分散无皂 PSt 乳液.所得乳液固含量为 30%,数均粒径为 360 nm,单分散指数 (poly index) 为 0.005, D_w/D_n 为 1.001,zeta 电位为 -40.3 mV.

1.2 PSt 乳胶粒的表面修饰

将 4.0 g 上述 PSt 乳液 (含 1.2 g PSt 微球) 和 30 g 水加入到 250 mL 的三口瓶中,超声分散 20 min,然后在搅拌下缓缓加入 180 g 1.0 mg/mL 的 PEI 水溶液,并于 25℃ 下反应 2 h.然后经离心分离-超声分散重复水洗 3 次,最后配成固含量为 4% 的表面修饰 PSt 种子乳液.

1.3 核壳结构 PSt/TiO₂ 复合微球的制备

首先将 10.00 g 的 EtOH 和计量的 TBT 依次放入 50 mL 试管内混匀,然后在旋涡混合器震荡条件下,加入 0.62 g 稀释后已测定 pH 值的表面修饰 PSt 种子乳液 (0.5 g 固含量为 4% 的表面修饰 PSt 种子乳液,用氨水或盐酸调节 pH 值,用水补至 0.62 g 后,混合均匀),得到 EtOH/H₂O 质量比为 100/6 的混合体系,震荡 1 min 后将试管置于 25℃ 恒温摇床中,在 200 r/min 条件下 2 h,得到核/壳结构 PSt/TiO₂ 复合乳液.将该乳液在 1500 r/min 下离心 10 min,所得固体用 EtOH 超声分散-离心分离洗涤 3 次,得到 PSt/TiO₂ 复合微球.

1.4 TiO₂ 中空微球的制备

将 1.3 中所得核壳结构 PSt/TiO₂ 复合微球先在室温下干燥 24 h,然后置于马弗炉中,以 10 K/min 的速率升至 500℃,煅烧 4 h 后得到 TiO₂

中空微球.

1.5 表征

乳液的 zeta 电位在 ZetaSizer 3000HSA 型激光粒度及 zeta 电位分析仪 (Malvern, UK) 上测定;种子乳胶粒和复合微球的数均粒径 (D_p) 及结构形态在 H-7650 型透射电镜 (TEM, Hitachi, Japan) 上表征;用 JEM-7401F 型扫描电镜 (SEM, JEOL, Japan) 观察微球的形貌.

2 结果与讨论

我们曾就单分散无皂 PSt 种子乳胶粒的制备以及表面修饰方法进行过系统研究,经 PEI 表面修饰后,其 zeta 电位由原来的 -40.3 mV 升高到了 38.3 mV,修饰前后乳胶粒的大小和形态没有发生变化.

研究表明,酸和碱均可催化 TBT 的水解与缩合反应^[22].在一定条件下,TBT 水解产物与修饰后 PSt 乳胶粒表面的胺基会产生一定的氢键作用^[23],诱导 TBT 水解产物缩聚时在 PSt 乳胶粒表面生成均匀致密的 TiO₂ 层,从而得到核壳结构 PSt/TiO₂ 复合微球.反应体系的 pH 值和 TBT 用量会直接影响到 PSt/TiO₂ 复合微球的形成、形态、壳层厚度及表面形貌.

2.1 介质 pH 值的影响

固定表面修饰 PSt 种子乳液 (固含量为 4%)、TBT 和 EtOH 的用量分别为 0.50 g、0.26 g 和 10.00 g,控制 EtOH/H₂O 质量比为 100/6,反应时间为 7 h,通过在表面修饰 PSt 种子乳液中加入氨水或盐酸,考察了介质 pH 值对 PSt/TiO₂ 复合微球结构形态的影响.

从表 1 数据和 TEM 照片 (图 1) 可以看出,在低的 pH 下没有形成具有核壳结构的复合微球;当体系 pH 值为 7.2 时,所得微球具有明显的核壳结构,随后 TiO₂ 壳层厚度随着体系 pH 的升高而增加;当 pH 升高到 8.5 时,壳层厚度达到 54 nm,微球表面仍较光滑;体系 pH 继续升高至 11.0 时,复合微球的壳层厚度已达 70 nm,但此时微球表面变得很粗糙;当 pH 值高于 11.0 后,复合微球表面已很粗糙,微球之间的界面已无法分辨.

尹荔松等^[24]曾就 TBT 的水解反应机理进行过研究,发现在酸性和碱性介质中反应所经历的中间过渡态不同.在酸性介质中,H⁺首先进攻分子中 Ti—OR 基上的氧原子并使之质子化,造成

电子云向该—OR 基团偏移,使反应过渡态呈正电性;而本研究中所用改性 PSt 种子乳胶粒的 zeta 电位为 38.3 mV,表面也带正电荷,由于静电排斥作用,使得改性 PSt 乳胶粒表面的胺基难以和 TBT 水解产物形成氢键,同时 TBT 自身反应形成的 TiO₂ 纳米粒子也难以吸附到改性 PSt 乳胶粒表面,从而得不到核壳结构 PSt/TiO₂ 复合微球。

当体系呈碱性时,OH⁻ 将直接对 Ti-OR 基上的钛原子进行亲核进攻,使钛原子带部分负电荷,而改性 PSt 种子乳胶粒表面带正电荷,因而碱性条件下 TBT 的水解产物可以通过静电作用吸附在改性 PSt 乳胶粒表面,同时也利于改性 PSt 乳胶粒表面的胺基和 TBT 水解产物形成氢键,从而形成 TiO₂ 包覆层。

Table 1 Influence of pH on the diameter and the shell thickness of PSt/TiO₂ core-shell composite microspheres

Sample	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
pH	1.5	3.2	5.6	7.2	8.0	8.5	11.0
D _p (nm)	360	370	370	418	430	468	500
Shell thickness (nm)	0	5	5	29	35	54	70

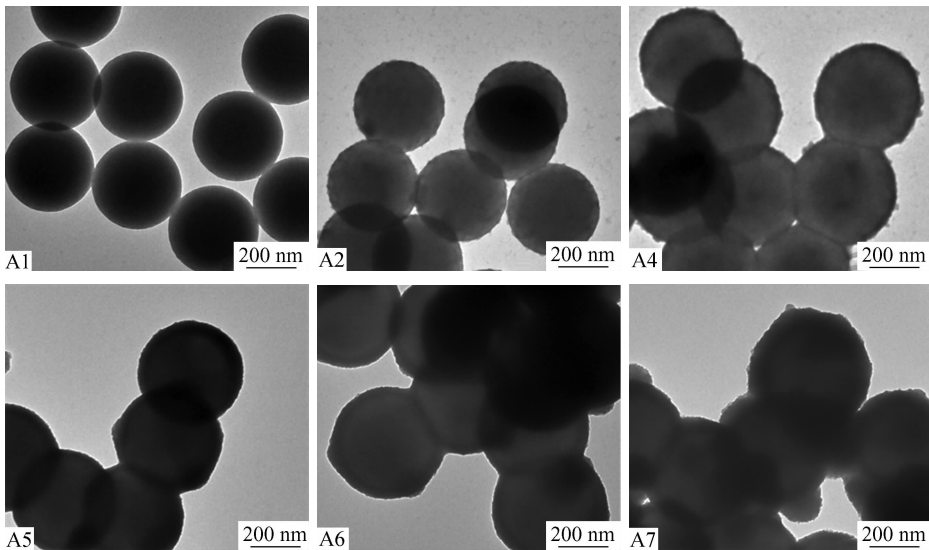


Fig. 1 TEM photos of PSt/TiO₂ core-shell composite microspheres prepared at different pH: 1.5 (A1), 3.2 (A2), 7.2 (A4), 8.0 (A5), 8.5 (A6) and 11.0 (A7)

用 SEM 进一步研究了体系 pH 值对包覆效果和 PSt/TiO₂ 复合微球表面形貌的影响,结果见图 2。仔细观察在强酸性介质中形成的微球(样品 A2)会发现,只有少量的 TiO₂ 纳米颗粒吸附在 PSt 微球表面,微球表面比较粗糙;对于在近中性

介质中制备出的样品(样品 A4),TiO₂ 对 PSt 微球已实现完全包覆,且表面比较平整;当体系 pH 提高到 11.0 时,体系中出现大量 TiO₂ 颗粒,被部分包覆微球的比例增加。

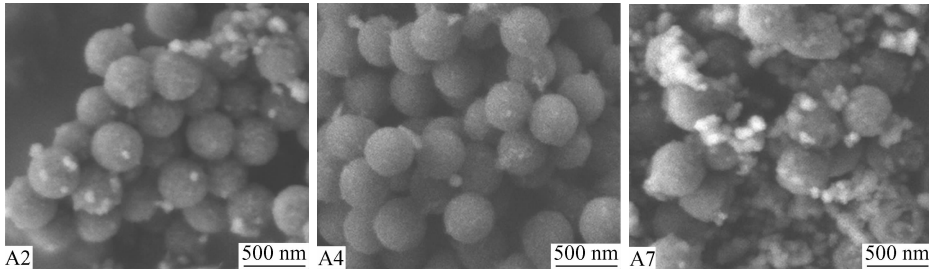


Fig. 2 SEM photos of PSt/TiO₂ core-shell composite microspheres prepared at different pH: 3.2 (A2), 7.2 (A4) and 11.0 (A7)

研究表明,不同 pH 值时 TBT 的水解缩合速率也有所不同^[22]。当不加氨水时,由于此时体系

的 pH 只有 7.2, TBT 水解速率较慢, 水解不完全, 反应初期生成的水解中间产物 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n$ 和 TiO_2 微凝胶粒子数量较少, 它们可通过静电引力向改性 PSt 乳胶粒表面迁移和沉积, 形成较薄的包覆层; 当将体系 pH 调高时, TBT 的水解及缩合速率加快, 反应初期生成的中间产物和 TiO_2 微凝胶粒子的数量增多, 它们会快速沉积到改性 PSt 乳胶粒表面, 形成均匀的沉积层; 当体系 pH 值升高到 11.0 时, TBT 的水解及缩合速率进一步提高, TBT 水解反应中间产物浓度大大增加, 它们之间的缩合速率、以及 TiO_2 微凝胶次级粒子间并聚的几率迅速增加, 结果使所形成的 TiO_2 微凝胶粒子的数目相对减少, 粒径变大, 这也导致了 PSt/ TiO_2 复合微球表面的缺陷必然增多。

2.2 TBT 用量的影响

固定表面修饰 PSt 种子乳液(固含量为 4%) 和 EtOH 的用量分别为 0.50 g 和 10.00 g, 控制 EtOH/ H_2O 质量比为 100/6, 表面修饰 PSt 种子乳液 pH 值为 8.5, 反应时间为 7 h, 考察了 TBT 用量对 PSt/ TiO_2 复合微球结构形态的影响。

从表 2 数据和 TEM 照片(图 3)可以看出, 复合微球均具有明显的核壳结构, 壳层厚度均一。当 TBT 用量从 0.01 g 增加到 0.16 g 时, 复合微球的壳层厚度先从 0 nm 增加到 60 nm; 当 TBT 用量增加到 0.32 g 时, 复合微球壳层厚度迅速降低至 12 nm, 微球表面变得粗糙, 并出现大量未包覆微粒; 此后, 随着 TBT 用量的提高, 包覆厚度逐渐减少, 未包覆微粒逐渐增多。

Table 2 Influence of TBT amount on the diameter and the shell thickness of PSt/ TiO_2 core-shell composite microspheres

Sample	B1	B2	B3	A6	B4	B5	B6	B7
TBT (g)	0.01	0.07	0.16	0.26	0.32	0.56	0.90	1.20
D_p (nm)	361	404	480	468	384	382	378	370
Shell thickness (nm)	ca. 0	22	60	54	12	11	9	5

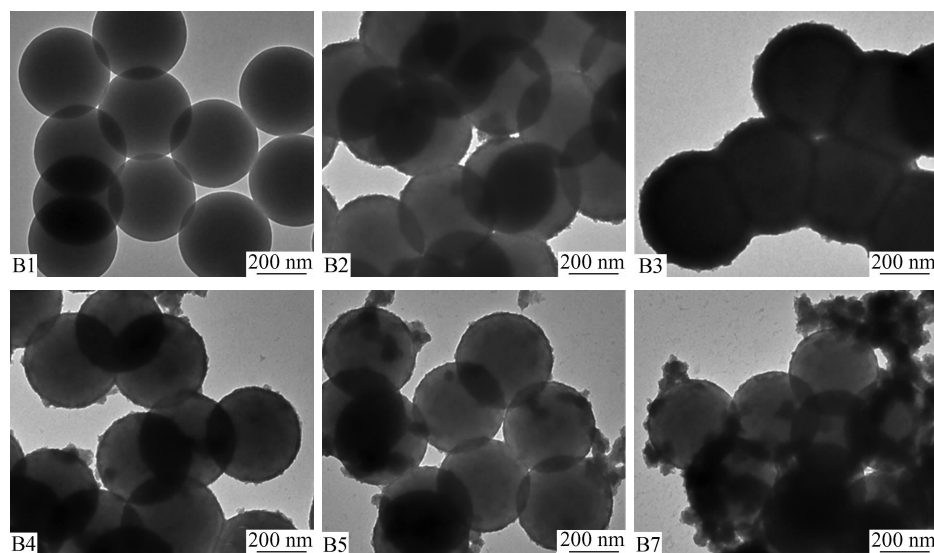


Fig. 3 TEM photos of PSt/ TiO_2 core-shell composite microspheres prepared using different amounts of TBT: 0.01 g (B1), 0.07 g (B2), 0.16 g (B3), 0.32 g (B4), 0.90 g (B5) and 1.20 g (B7)

TBT 用量不仅决定了核壳结构 PSt/ TiO_2 复合微球的壳层厚度, 而且对微球的表面形貌有重要影响。从 TEM 照片(图 3)和 SEM 照片(图 4)可以看出, 对于 TBT 用量较少的 B1、B2 和 B3 样品, 微球表面平整, 包覆比较完整, 且随着 TBT 用量的增加, 未包覆到微球上的 TiO_2 纳米颗粒逐渐增多; 当 TBT 用量增加到 0.32 g 时(图 3(B4)), 分

散在介质中和吸附到微球表面的 TiO_2 纳米颗粒迅速增多, 复合微球表面已变得比较粗糙。

产生上述现象的主要原因在于 TBT 的水解速率与其初始浓度成正比。当 TBT 用量较少时, 体系中水解中间产物的浓度也较低, 它们可以直接与改性 PSt 乳胶粒表面的胺基形成氢键, 在微球表面形成致密均匀的壳层; 随着 TBT 用量的增

加,水解速率加快,更多的水解中间产物在改性 PSt 乳胶粒表面进行共缩聚,形成较厚的均匀壳层;当 TBT 用量增加到一定值后,水解反应中间产物浓度进一步升高,而改性 PSt 乳胶粒的数量

一定,导致中间产物分子间发生缩聚反应的几率增大,结果在介质中产生了很多 TiO₂ 纳米颗粒,在干燥过程中,这些小颗粒吸附在微球上使微球表面变得粗糙。

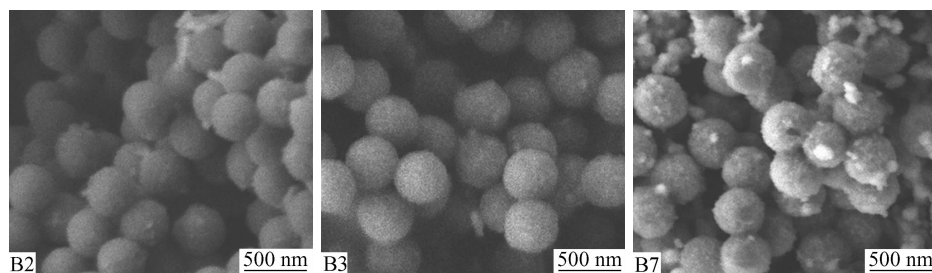


Fig. 4 SEM photos of PSt/TiO₂ core-shell composite microspheres prepared using different amounts of TBT: 0.07 g (B2), 0.16 g (B3) and 1.20 g (B7)

2.3 TiO₂ 中空微球的结构形态

图 5 给出了不同 pH 下所得部分 PSt/TiO₂ 复合微球煅烧后所得 TiO₂ 中空微球的电镜照片。在煅烧过程中,聚合物模板和凝胶层中的有机残基均会发生高温裂解反应,产生的小分子将通过凝胶的缺陷处排出。在这一过程中,凝胶骨架需承受一定的应力,较薄和有缺陷的凝胶层会因强度较低而导致壳层的破裂。可以看出,若煅烧前的复合微球 TiO₂ 包覆层较薄,煅烧除去 PSt 模板后会因强度低而导致壳层破裂,尽管有部分微球的中空

结构得以保留,但壳层较薄且结构松散,得不到形貌完整的 TiO₂ 中空微球(样品 A2-void)。当复合微球的包覆层厚度达到一定厚度(29 nm 及以上)时,壳层强度因其厚度的增加而提高,复合微球煅烧后的壳层保持了球形形貌,但部分微球表面仍会出现一些裂纹(样品 A4-void)。当复合微球的包覆层厚度继续增加时,壳层强度进一步提高,煅烧后的壳层不再开裂,但复合微球上的部分 TiO₂ 颗粒会在煅烧过程中脱落下来,使其表面更加粗糙(样品 A7-void)。

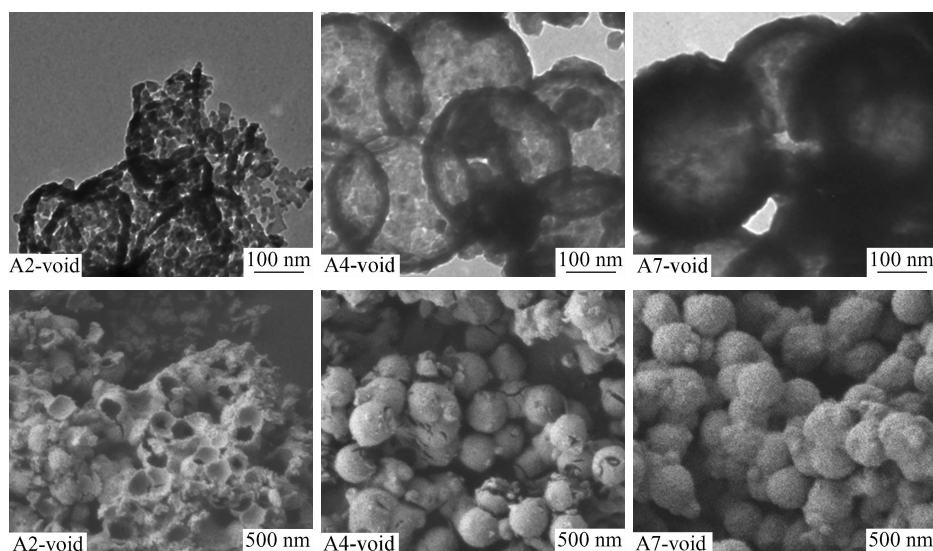


Fig. 5 TEM (above) and SEM (below) photos of voided TiO₂ microspheres prepared from different PSt/TiO₂ core-shell microspheres at prepared different pH: 3.2 (A2-void), 7.2 (A4-void) and 11.0 (A7-void)

3 结论

前驱体 TBT 用量和反应体系 pH 对 PSt/TiO₂ 复合微球的结构形态有重要影响。酸性环境不利

于 PSt/TiO₂ 复合微球的形成;当体系 pH 值为 7.2 时,可得到包覆完整、TiO₂ 壳层厚度均一的 PSt/TiO₂ 复合微球,此后随着体系 pH 值的升高,包覆厚度逐渐提高;当 pH 值为 11.0 时,尽管包覆层

厚度继续增加,但出现被部分包覆的复合微球. TBT 用量不仅决定了复合微球的壳层厚度,而且对复合微球的表面形貌有重要影响,随着 TBT 用量的增加,复合微球 TiO_2 壳层厚度先增加后降

低,微球表面也由平整变得粗糙. 复合微球煅烧后的结构形态与壳层厚度有直接关系,在包覆层厚度达到一定厚度时,煅烧后的壳层可保持球形形貌.

REFERENCES

- 1 Caruso F, Spasova M, Susha A. *Chem Mater*, 2001, 13: 109 ~ 116
- 2 Goia D V, Matijevic E. *New J Chem*, 1998, 22: 1203 ~ 1215
- 3 Xia Y, Gates B, Yin Y, Lu Y. *Adv Mater*, 2000, 12: 693 ~ 713
- 4 Luna-Xavier J L, Bourgeat-Lami E, Guyot A. *Colloid Polym Sci*, 2001, 279: 947 ~ 958
- 5 Chen Gou(陈国), Deng Wei(邓伟), Wang Manyin(王满意), Zhang Qingwu(张庆武), Kan Chengyou(阚成友). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2010, (6): 753 ~ 758
- 6 Deng Z W, Chen M, Gu G X, Wu L M. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 16 ~ 22
- 7 Tanaka M, Taguchi Y, Sawatari N, Saito N. *J Mater Sci*, 2006, 41: 4215 ~ 4220
- 8 Caruso F, Lichtenfeld H, Giersig M, Mohwald H. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 8523 ~ 8524
- 9 Cheng X J, Zhao Q, Yang Y K, Tjong S C, Robert K Y. *J Collid Interface Sci*, 2008, 326: 121 ~ 128
- 10 Hore S, Nitz P, Vetter C, Prah C, Niggemann M, Kem R. *Chem Commun*, 2005, 15: 2011 ~ 2013
- 11 Zelikin A N, Li Q, Caruso F. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 7743 ~ 7745
- 12 Wang Z X, Chen X B, Chen M, Wu L M. *Langmuir*, 2009, 25(13): 7646 ~ 7651
- 13 Cheng X J, Zhao Q, Yang Y K, Tjong S C, Li R K. *J Mater Sci*, 2010, 45: 777 ~ 782
- 14 Deng Wei(邓伟), Chen Guo(陈国), Jia Liankun(贾连昆), Wang Manyi(王满意), Gong Lixiang(宫理想), Kan Chengyou(阚成友). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2010, 19: 2000 ~ 2006
- 15 Shisho H, Kawahashi N. *Colloid Polym Sci*, 2000, 278: 270 ~ 274
- 16 Imhof A. *Langmuir*, 2001, 17: 3579-3585
- 17 Wang P, Chen D, Tang F Q. *Langmuir*, 2006, 22: 4832 ~ 4835
- 18 Agrawal M, Pich A, Zafeiropoulos N E, Stamm M. *Colloid Polym Sci*, 2008, 286: 593 ~ 601
- 19 Qiao M, Chen Q, Wu SS, Shen J. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2010, 55: 377 ~ 384
- 20 Wang Jingang(王金刚), Yu Jiemei(于洁玫), Xu Yunjian(徐云剑), Kong Xiangzheng(孔祥正). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, (7): 778 ~ 783
- 21 Cheng Guanzhi(程冠之), Deng Wei(邓伟), Hu Yang(胡杨), Kan Chengyou(阚成友). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2012, (2): 111 ~ 116
- 22 Lopez T, Sanchez E. *React Kinet Catal Lett*, 1992, 48(1): 295 ~ 300
- 23 Schubert U. *J Mater Chem*, 2005, 15: 3701 ~ 3715
- 24 Yin Lisong(尹荔松), Zhou Qifa(周歧发), Tang Xingui(唐新桂), Lin Guangming(林光明), Zhang Jjinxiu(张进修). *Journal of Functional Materials* (功能材料), 1999, 3(14): 407 ~ 409

INFLUENCES OF pH AND TBT AMOUNT ON THE MORPHOLOGY OF PSt/TiO₂ CORE-SHELL COMPOSITE MICROSPHERES AND VOID TiO₂ MICROSPHERES

Guan-zhi Cheng, Yang Hu, Wei Deng, Cheng-you Kan

(*Department of Chemical Engineering and Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract A negatively charged monodisperse polystyrene (PSt) seed emulsion was first synthesized via batch emulsifier-free emulsion polymerization, and polyethyleneimine (PEI) aqueous solution was then added into the diluted emulsion to modify the particle surface at 25°C to prepare the positively charged PSt seed particles. Then, the core-shell PSt/TiO₂ composite microspheres were obtained by adding the diluted modified PSt seed emulsion into the medium of ethanol containing certain amount of tetrabutyl titanate (TBT). Influences of pH and TBT amount on the morphology of PSt/TiO₂ core-shell composite microspheres were investigated by TEM and SEM observation. Results showed that it was difficult to form PSt/TiO₂ core-shell microspheres under acidic conditions, and a uniform TiO₂ shell with about 29 nm in thickness was obtained when pH increased to 7.2, and then the thickness of the TiO₂ shell increased with the increase of pH value. When pH was 11.0, the thickness of the TiO₂ shell reached 70 nm, but some of the composite microspheres were partially encapsulated. With the increase of TBT amount from 0.01 g to 0.16 g, the thickness of PSt/TiO₂ core-shell composite microspheres gradually increased from about 0 nm to 60 nm when the amount of PSt seed emulsion was 0.5 g (solid content was 4% by weight) and pH was controlled at 8.5. While the TBT amount increased to 0.32 g, the thickness of the TiO₂ shell reduced to 12 nm, and the surface of the composite microspheres became rough gradually. After that, with the increase of TBT amount, the thickness of the TiO₂ shell decreased, and a number of TiO₂ nanoparticles appeared. The voided TiO₂ microspheres were obtained by calcining the PSt/TiO₂ composite microspheres at 500°C for 4 h when the thickness of TiO₂ shell in the composite microspheres reached a certain level.

Keywords PSt/TiO₂ composite microspheres, Voided TiO₂ microspheres, Morphology, pH value, Precursor