

TiO₂ 微粒子的制备

郭广生¹⁾ 侯莉萍¹⁾ 王志华¹⁾ 张云霞¹⁾ 唐芳琼²⁾

(1) 北京化工大学 可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 100029 北京;

2) 中国科学院感光化学研究所, 100101 北京)

摘要: 实验以 Ti(SO₄)₂ 为原料, 在水和正丙醇混合溶剂中制备 TiO₂ 粒子, 较为系统地研究了制备条件(反应物浓度、溶剂、空间分散剂、反应时间、温度等)对产物粒子颗粒大小的影响, 采用 TEM、X-射线衍射等技术对所得产品性能进行了表征。实验结果表明, 制得的 TiO₂ 水合粒子为均匀的球形粒子, 经热处理后的粉体为锐钛矿型。

关键词: 微粒子; 二氧化钛; 空间分散剂

中图分类号: TQ 134.11

引言

TiO₂ 作为新型无机功能材料具有优异的颜料性能及紫外线吸收能力, 并在精细陶瓷、半导体及催化材料方面具有广泛应用。水解法制备 TiO₂ 粒子是最简便、也是最经济的方法, 一般利用钛醇盐作为原料^[1], 但是其成本较高, 且粉体的后处理过程复杂。本实验以无机盐 Ti(SO₄)₂ 为原料, 在水和正丙醇混合溶剂中水解制得形状规则、粒径可控的 TiO₂ 粒子, 并对其制备条件进行了探讨。

1 实验部分

1.1 TiO₂ 颗粒的制备

将硫酸钛于室温下溶解于去离子水中, 然后加入一定体积的正丙醇, 将溶液搅拌均匀。以羟丙基纤维素(HPC)作为空间分散剂。

制备的溶液放置于 80℃ 恒温水浴中, 不搅拌, 几分钟后白色产品沉淀出来, 反应一定时间后, 将沉淀物离心分离。

1.2 测试方法

采用 JEM-100 型透射电镜(TEM)对产物粒子的形貌及大小进行测试, 采用 Rigaku D/max RB 型 X-射线衍射仪对粒子的晶型进行测试, 并用 Bio-Rad FTS 165 红外光谱仪对颗粒分子结构进行分析。

收稿日期: 2000-12-13

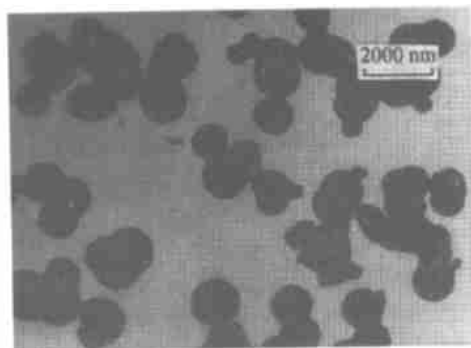
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29881001, 29971003); 教育部高等学校骨干教师资助计划基金资助项目

第一作者: 男, 1963 年生, 教授

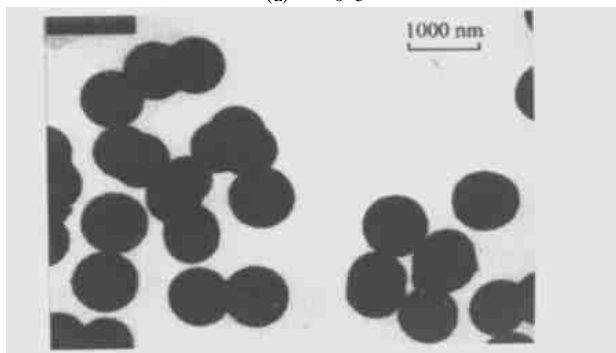
2 结果与讨论

2.1 溶剂组成对产物粒子的影响

溶剂的组成会影响粒子形态, 这一点已得到普遍认可。溶剂组成的变化可能会改变粒子表面及溶剂的性质, 如粒子的表面电势、溶剂的介电常数等^[2]。实验发现, 当溶剂 RH(正丙醇与水)体积比为 0 时, 粉体聚集严重。如图 1 所示, 反应生成的粒



(a) $\phi = 0.5$



(b) $\phi = 1.0$

图 1 TiO₂ 颗粒电镜照片

Fig. 1 TEM images of TiO₂ particles

子随溶剂 RH 比的增大趋于球形且均匀,尤其当 RH 比为 1.0 时,粉末具有规则的球形形态,然而至 RH 比为 1.5 时,粒子又容易发生聚集。这些结果表明,溶剂的组成极大地影响了粒子形态,溶剂 RH 比为 1.0 为形成球形粒子 TiO_2 的基本条件。

实验中试图寻求更经济的试剂来部分或全部代替正丙醇,结果发现异丙醇的加入可有效地改善分散情况,但粒子不够均匀。关于其他溶剂对制备结果的影响需进一步深入探讨。

2.2 反应物浓度对产物粒子的影响

如表 1 所示,当其它条件不变时,随着反应物 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 浓度的减小,水解反应生成的 TiO_2 颗粒粒径逐渐减小,呈规则的球形颗粒。

表 1 反应物浓度对产物粒子的影响

Table 1 Effect of reactant concentration on particle size

$c(\text{Ti}(\text{SO}_4)_2)/(\text{mol L}^{-1})$	$D_v/\mu\text{m}$	$(s/D_v)/\%$
0.12	1.138	4.95
0.08	1.064	3.74
0.05	0.846	4.62
0.02	0.374	8.16

D_v —颗粒平均直径, s —标准偏差

2.3 空间分散剂对产物粒子分散性的影响

实验中使用 HPC 作为空间分散剂,它起到空间位阻作用,达到改善分散性的目的。HPC 在醇盐制备球形粒子中应用很多, Jean 和 Ring 的研究表明^[3], HPC 作为空间稳定剂有利于形成窄分布非聚集的粒子,它通过吸附于粒子上的高分子形成空间阻碍而产生排斥作用。

HPC 的种类及用量影响到粒子的尺寸及分散性,实验发现,当 HPC 浓度达到一定值后,对粒子的分散性才能起到改善作用。而且使用粘度大的 HPC 可使分散性增强,但粒子粒径会增大。粘度大的 HPC 其相对分子质量较大,当其包覆粒子后容易在周围吸附较小的粒子,使粒径变大,由于体系粘度较大,颗粒不易发生聚沉。

2.4 反应温度对产物粒子的影响

考察了反应温度对产物粒子性能的影响。结果表明,在反应能够顺利进行的范围内改变反应温度^[4],产物粒子的大小及形态没有明显变化,但产物的生成速率随反应温度的升高而增大。其原因可能是,在高的反应温度下,溶剂的介电常数减小,正丙醇和水的混合溶剂加速了 TiO_2 粒子的沉淀。

2.5 粒子性能表征

将制备的 TiO_2 水合粒子烘干、压片,测红外光谱(图 2)。如图 2 所示,在波数为 3400 cm^{-1} 和 3199 cm^{-1} 处有两个强宽峰,分别为水的氢氧键的不对称伸缩振动和对称伸缩振动;在波数 1630 cm^{-1} 处的弱尖峰对应水中羟基的面内弯曲振动;波数为 1350 cm^{-1} 处和 $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 处的强宽峰与 TiO_2 红外标准谱图中的特征峰完全对应。

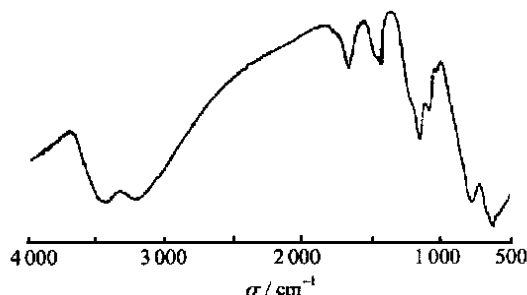
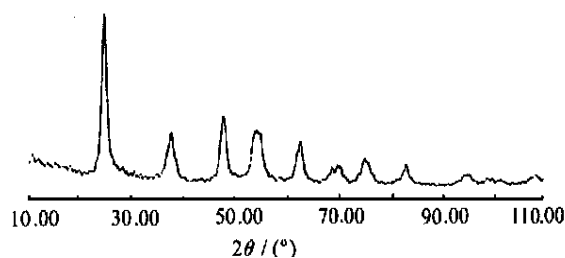


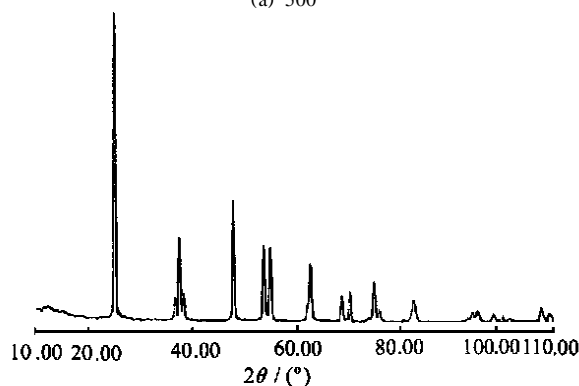
图 2 TiO_2 样品的红外谱图

Fig. 2 IR spectrum of TiO_2 particles

将制备的 TiO_2 粒子分别在 500 和 800 下处理 1 h 后进行 X-射线衍射(XRD)分析,由图 3 中可以看出,800 明显好于 500 处理的结晶情况,在两个温度下得到产物均为锐钛矿型。



(a) 500



(b) 800

图 3 TiO_2 粉体的 XRD 谱图

Fig. 3 X-ray diffraction of TiO_2 particles

(下转第 80 页)

- [5] 姜朝东, 申开智, 方八军. 在单方向往复低剪切应力场中生成双向自增强 HDPE 试样的研究(). 塑料工业, 1998, 26(4): 99 ~ 102
- [6] 申开智, 姜朝东, 李效玉, 等. 几种采用熔体注射成型实现聚合物自增强的方法. 高分子通报, 2000(3): 1 ~ 7
- [7] Jiang C D, Shen K Z, Li X Y. Structure and Properties of Biaxially Self-reinforced Polyethylene Prepared by Uniaxially Shearing Injection Molding. In: Yang K. The Proceedings of the 1st International Conference on Die & Mould Technology. Beijing: China Machine Press, 2000. 409 ~ 421

Morphology investigation of bi-axially self-reinforced high density polyethylene by transmission electron microscope

J IANG Chao-dong¹⁾ L I Xiao-yu¹⁾ ZHANG Quan¹⁾ SHEN Kai-zhi²⁾ FANG Ba-jun²⁾

(1) College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2) Department of Polymer Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The morphology of bi-axially self-reinforced high-density polyethylene samples, prepared from uni-axially shearing injection molding, was investigated by transmission electron microscopy. The characteristic crystal microstructure of bi-axially self-reinforced high-density polyethylene consisted of a low percentage of shish-kababs and a high percentage of aligned lamellae. The lamellar outgrowths of shish-kababs and the aligned lamellae interlocked laterally and thus formed the interlocking shish-kababs.

Key words: interlocking shish-kababs; bi-axial self-reinforcement; high density polyethylene

(上接第 77 页)

参 考 文 献

- [1] Jean J H, Ring T A. Nucleation and growth of monosized TiO₂ powders from alcohol solution. Langmuir, 1986(2): 251 ~ 255
- [2] Harris Michael T, Byers Charles H. Effect of solvent on the homogeneous precipitation of titania by titanium ethoxide hydrolysis. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 103: 49 ~ 64
- [3] Jean J H, Ring T A. Effect of a sterically stabilizing surfactant on the nucleation, growth and agglomeration of monosized ceramic powders. Colloids Surf., 1988, 29: 273 ~ 291
- [4] 于网林, 杨平, 徐秋云, 等. 均分散氧化钛粒子的制备研究. 高等学校化学学报, 1994, 15(11): 1686 ~ 1689

Preparation of superfined TiO₂ particles

GUO Guang-sheng¹⁾ HOU Li-ping¹⁾ WANG Zhi-hua¹⁾
ZHANG Yun-xia¹⁾ TANG Fang-qiong²⁾

(1) The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 2) Institute of photographic, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: TiO₂ particles were prepared by the hydrolysis of Ti(SO₄)₂ in the solvent of water and *n*-propanol. The effect of reaction conditions (reactant concentration, solvent, steric dispersant, reaction time, temperature, et al) on particle sizes and its distribution was investigated systematically. The sizes of prepared particles varied from 300 ~ 1 100 nm along with the change of reaction conditions. The particles were characterized by TEM and X-ray diffraction, the shape of particles was uniformly spherical and the powders obtained by heat treatment were anatase.

Key words: superfined particle; titania; steric dispersant agent