

金红石型纳米二氧化钛制备中的若干影响因素

侯 强 郭 奋

(北京化工大学教育部超重力工程研究中心,北京 100029)

摘 要: 实验以 TiCl_4 为原料,采用液相沉积法在低温条件下直接制备了金红石型纳米二氧化钛。重点研究了反应物浓度、温度、pH 值、添加剂和煅烧等条件对产物形貌和尺寸的影响。经透射电子显微镜(TEM)、X-射线衍射(XRD)和比表面分析(BET),得到的样品为金红石型,其粒子近似呈球形,通过控制反应条件可以得到不同粒径的分散均匀的纳米二氧化钛粉体。

关键词: 液相沉积法;二氧化钛;金红石型

中图分类号: TM201

金红石型纳米二氧化钛在精细陶瓷,高档涂料,防晒化妆品等许多领域有极广泛的用途^[1-4]。金红石型是最稳定的晶型,结构致密,与锐钛型相比有较高的硬度、密度、介电常数与折光率。但是,传统金红石型二氧化钛的制备需经高温固相反应,经历由无定形 锐钛矿 金红石的转化过程。通常情况下,锐钛型到金红石型 TiO_2 的相转变温度为 400 ~ 1000 ,转变温度与反应条件及前驱物结构密切相关。通常认为钛盐(TiCl_4 和 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$)溶液室温水解产物如不经热处理为不稳定形物。以 TiCl_4 为前驱体制备 TiO_2 超微粉的方法有气相水解法、火焰水解法和激光热解法,均系高温反应过程,对设备的耐腐蚀材质要求很高,技术难度较大^[5-7]。通过查阅相关文献[5],发现一定浓度的 TiCl_4 溶液在低温下可以获得结晶完好的纳米金红石型 TiO_2 颗粒,避免了实现晶型转化的煅烧过程,具有流程短、能耗少、成本低的优势,使得低成本低温液相一步合成纳米金红石型二氧化钛成为可能。本文重点研究了在金红石型纳米二氧化钛制备中的若干影响因素:反应物浓度、温度、pH 值、添加剂和煅烧。

1 实验方法

将装有定量去离子水的四口烧瓶置于冰水浴中,加入定量六偏磷酸钠作为分散剂,将浓盐酸加

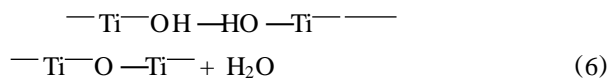
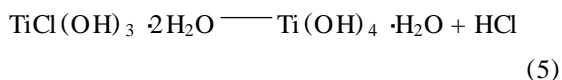
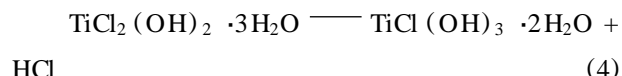
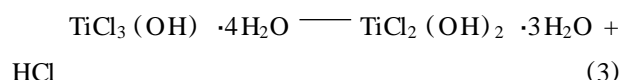
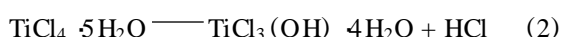
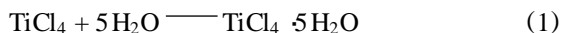
入水中,调节水溶液的 pH 值为 0.5 ~ 3.0,缓慢滴加浓度一定的四氯化钛溶液,滴加氨水调节 pH 值为一恒定值,加热至 70 水解 3 h,陈化 12 h,过滤、水洗、醇洗、干燥,即可得到 TiO_2 样品。

利用日立 H-800 型电子显微镜观测粒子的形貌和尺寸,X 射线衍射仪(X'Pert Philips)来确定纳米二氧化钛的晶型,比表面分析仪测定颗粒的比表面积,从而推算出纳米 TiO_2 粒径大小。

2 结果和分析

2.1 水解机理分析

TiCl_4 和水之间的反应剧烈且复杂,这与温度和其它条件有关。其反应产物通常为 $\text{TiCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (水量充足)或 $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (水量不足或低温),然后该化合物继续发生如下水解反应



水解产物 $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在静置、洗涤或加热过程中会逐渐失去水而变成 (H_2TiO_3) ,以上反应是可逆、分步水解反应过程,同时水解产物 $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot$

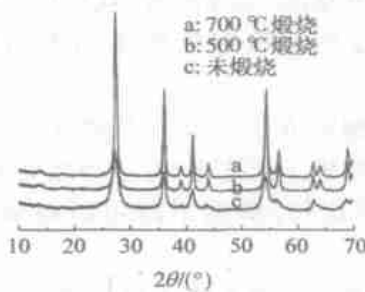
收稿日期: 2003-12-23

第一作者: 男,1978 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: guof@mail.buct.edu.cn

H_2O 将发生如 (6) 式的缩聚反应, 形成高相对分子质量的产物。实际上只要溶液中有 OH^- 和 Cl^- 存在, OH^- 和 Cl^- 即可延伸至网状结构氧化物 ($-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$) 链端, 致使水解产物不可能全部为 $\text{Ti}(\text{OH})_4$, 通常采用加入氨水来中和水解反应释放的 H^+ 和 Cl^- , 使反应趋于完全。由于水解产物为 $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 而且 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 为类金红石相, 对于金红石型 TiO_2 的生成有一定的促进作用, 在某种程度上起到了晶型促进剂的作用; 图 1 是加添加剂制备的 TiO_2 粉体的 XRD 图, 室温干燥后不经过任何



TiCl_4 的浓度为 0.3 mol L^{-1}
氨水调节 pH 值为 3.0, 70 水解 3 h

图 1 煅烧对 TiO_2 的影响

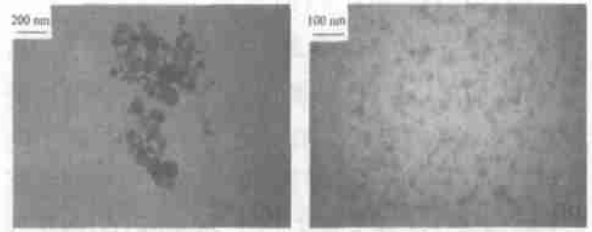
Fig. 1 Influence of calcine on TiO_2

热处理即有金红石晶相存在, 并且没有出现锐钛晶型的信号。在实验中发现: 在没有加入添加剂的水解中, 70 时, 水解液才出现浑浊, 随后水解迅速发生, 大量白色沉淀生成。将添加剂配成溶液加入水解液中, 溶液未加热就会慢慢变浑浊, 随着时间的延长, 会有极细的沉淀产生。当加热水解时, 溶液逐渐失透, 沉淀渐渐变多。显然添加剂的加入改变了反应的机理, 新生成的物质充当了水解中的晶种, 使水解直接生成了金红石型 TiO_2 。其机理有待进一步研究。

2.2 TiCl_4 溶液浓度对水解的影响

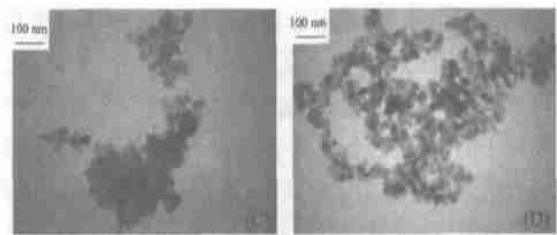
在搅拌条件下, 氨水加入 TiCl_4 与六偏磷酸钠的混和液中, 随着 TiCl_4 浓度的增大, TiO_2 粒度范围变大, 粒径也增大, 分散性和粒子形貌均变差 (如图 2(C) 和 (D))。图 2 中 (C) 的反应初始条件为氨水调节 pH = 3.0, 70 水解 3 h, TiCl_4 的浓度为 0.5 mol L^{-1} , 而 (D) 的反应初始条件为氨水调节 pH = 3.0, 70 水解 3 h, TiCl_4 的浓度为 0.1 mol L^{-1} 。从图 2 中可以看出, (C) 中的粒子比 (D) 中的粒子的粒径明显增大, 且分散性变差, 团聚现象严重, 这是因为当 TiCl_4 浓度提高, 溶液过饱和度增大, 成核数量增加

($\text{TiCl}_4/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 一定), 粒子碰撞几率加大, 易于凝并、团聚。



TiCl_4 的浓度为 0.3 mol L^{-1}
pH 值为 1.0 (未加氨水), 70
水解 3 h

TiCl_4 的浓度为 0.3 mol L^{-1}
pH 值为 1.0 (加氨水), 70
水解 3 h



TiCl_4 的浓度为 0.5 mol L^{-1}
氨水调节 pH 值为 3.0, 70
水解 3 h

TiCl_4 的浓度为 0.1 mol L^{-1}
氨水调节 pH 值为 3.0, 70
水解 3 h

图 2 TiCl_4 低温合成 TiO_2 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photographs of TiO_2 particles at low temperature from TiCl_4 solution

2.3 水解温度对水解的影响

TiCl_4 的水解反应是吸热反应, 因此水解温度对水解影响较大, 随着水解温度的升高水解率也增大。从动力学角度^[8]来看, 锐钛矿相晶胞中为共顶点结构, 而金红石相为共棱结构, 共棱结构的要比共顶点结构的稳定, 所以温度的提高有利于金红石相的生成, 但是由于温度过高, 在反应中形成大量溶胶, 不利于洗涤与过滤。同时实验发现: 水解温度越低, TiO_2 粒径越小。原因为水解温度越低, 水解反应生成的 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 分子的热运动就越慢, 相对碰撞聚结的几率就小, 所以 TiO_2 的粒径也就越小。如表 1 所示, 随着水解温度的升高, 其比表面积将减小, 粒径将增大。

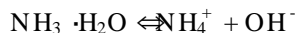
2.4 pH 值对水解的影响

从钛盐水解的反应式中看出, 提高体系的 pH 值, 即降低 H^+ 浓度有助于水解反应向右进行, 使水解率随着 pH 值的升高而升高。

2.5 添加剂的影响

试验发现, 以氨水为沉淀剂恒定调节 pH 值所得 TiO_2 分散性较好, 所得 TiO_2 为均匀分散的球形

金红石型纳米粒子(如图 2(A))。分析其原因,氨水属于弱碱,反应过程中存在如下电离平衡



TiCl_4 水解释放出大量氢离子,而在添加氨水时,由于 NH_4^+ 的缓冲作用,溶液的 pH 值缓慢升高,既能中和反应产生的氢离子,使反应向有利于形成 TiO_2 晶核的方向移动,又可避免 pH 值的迅速改变造成的快速沉淀导致沉淀成分不均匀。图 2(A) 为未加氨水所得到的 TiO_2 粒子,可以发现其粒径比加入氨水所得到的粒子较大且分散不均匀。

2.6 煅烧的影响

实际工作中,常用煅烧来改变纳米粉体的结晶度。通过对已制备出的金红石型 TiO_2 进行煅烧,使得 TiO_2 的结晶度提高,随着煅烧温度的升高,分子和原子的运动加剧,其比表面积下降,纳米 TiO_2 的尺寸将长大。如图 1 中所示,未煅烧所制备的 TiO_2 的峰较宽,经过煅烧以后所得到的 TiO_2 衍射峰变得窄而尖锐,这就说明颗粒平均粒径在增大,并且结晶更加好,随着煅烧温度的升高,衍射峰变得更加窄而尖锐。因此,可以通过控制煅烧温度来得到不同尺寸的纳米 TiO_2 。

2.7 TiO_2 的 XRD 分析

纳米 TiO_2 样品的 XRD 分析结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在 $2\theta = 27.3867^\circ, 36.1140^\circ, 54.1692^\circ$ 这 3 个位置获得最强峰,对照其标准谱图进行峰位分析可知,制得的 TiO_2 为金红石型。

2.8 TiO_2 的 BET 分析

表 1 是比表面积测试结果,其粒径由 $d_{\text{BET}} = 6 / (S_w \cdot \rho)$ 公式^[9]计算得到(ρ 为 TiO_2 的密度, S_w 为 TiO_2 的比表面积),约为 9.68 nm,这与 TEM 照片的结果相差无几。由表 1 可知,随着加热温度的升高,比表面积迅速缩小,粒子开始长大。因此,本文可以通过控制反应温度来控制粒子的大小,制备不同大小和比表面积的纳米金红石型 TiO_2 。

表 1 TiO_2 的 BET 分析

Table 1 BET analysis of TiO_2

$t/$	$S_w / (\text{m}^2/\text{g})$	$d_{\text{BET}} / \text{nm}$
70	156.00	9.03
80	147.75	9.53
90	134.53	10.47

3 结论

(1) 以 TiCl_4 为原料,低温下液相沉积法直接制备金红石型纳米 TiO_2 的实验中,六偏磷酸钠的加入可制得金红石型 TiO_2 纳米颗粒,同时也起到一定的分散作用。

(2) 以氨水作为添加剂所制得的 TiO_2 粒径小且分散均匀,粒径在 5 ~ 10 nm。

(3) TiCl_4 浓度增大, TiO_2 分散性和粒子形貌均变差,粒径明显增大;水解温度越高, TiO_2 粒径越大;煅烧温度越高,结晶越好,且粒径也明显增大,因此可以通过控制反应条件得到不同粒径的纳米 TiO_2 。

(4) 该制备方法具有工艺简单,工艺参数易控制,易于大规模工业化生产,不需热处理和特定的晶型转化剂等优势,室温下即可制得金红石相纳米 TiO_2 。

(5) 添加剂的加入使水解直接生成了金红石型 TiO_2 ,其反应机理有待进一步深入研究。

参 考 文 献

- [1] 董国利,高荫本,陈诵英. 纳米级 TiO_2 粉体的制备研究[J]. 燃料化学学报, 1998, 26(3): 225 - 229
- [2] 魏刚,黄海燕,熊蓉春. 纳米二氧化钛的光催化性能及其在有机污染物降解中的应用[J]. 现代化工, 2003, 23(1): 20 - 23
- [3] 石玉龙,谢光文. 二氧化钛的用途及其薄膜的制备方法[J]. 材料与工艺, 2000(3): 37 - 41
- [4] 陶宁,康斌,王兰武. 纳米 TiO_2 制备及应用技术开发[J]. 四川冶金, 2002(2): 51 - 55
- [5] 姚超,朱毅青,成庆堂,等. 纳米级二氧化钛粉体的制备方法和发展趋势[J]. 现代化工, 2000, 20(7): 19 - 22
- [6] 张喜梅,陈玲,李琳,等. 纳米材料制备研究现状及其发展方向[J]. 现代化工, 2000, 20(7): 13 - 16
- [7] 李文兵,杨成斌,黄文来. 钛白粉材料历史、现状与发展[J]. 现代化工, 2002, 22(12): 5 - 9
- [8] 高濂,郑珊,张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2002, 25 - 35
- [9] 咎菱,钟家桢,刘忠士. 纳米金红石 TiO_2 的低温制备[J]. 功能材料, 2001, 32(3): 332 - 333

参 考 文 献

- [1] 欧育湘. 工程塑料用新型阻燃剂[J]. 江苏化工, 2000, 28(23): 25 - 27
- [2] 黄汉生. 日本非卤素阻燃剂发展动向[J]. 现代化工, 2002, 22(12): 52 - 55
- [3] 李少康. 无机镁铝阻燃剂及其应用发展趋势浅析[J]. 无机盐工业, 2003, 35(3): 11 - 13
- [4] 王 平, 陈伟红, 郑兰芳. 纳米无机阻燃剂在聚合物基复合材料中的应用研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(1): 122 - 125
- [5] 李巧玲, 魏 雨, 李 琳, 等. 纺锤形 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 成核前水解机理研究[J]. 无机材料学报, 2000, 15(6): 1093 - 1096
- [6] 吴权义, 张玉峰, 黄校先, 等. 原位生长棒晶氧化铝陶瓷的制备[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(6): 585 - 588
- [7] 施尔畏, 夏长泰, 仲维卓. 水热法制备的 BaTiO_3 微粒的特性[J]. 无机材料学报, 1995, 10(4): 385 - 388
- [8] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987, 257 - 264
- [9] 邵学俊, 董平安, 魏益海. 无机化学[M]. 第二版. 武昌: 武汉大学出版社, 2003, 229 - 231

Chemical modification of aluminium hydroxide

Ma Shu-hua Guo Fen Chen Jian-feng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Sodium aluminate was carbonated by CO_2 in a stirred tank reactor to form aluminium hydroxide, which was subsequently chemically modified with a special non-halogen modifier under a high temperature and pressure to yield a substance X. By means of TG, TEM, XRD and FTIR, it is found that the substance X is a new flat rhombic substance whose decomposition temperature is higher than 340 °C, weight loss approximately 50 %, and enthalpy of thermal decomposition 2352.5 kJ/kg. The main mechanism of the modification is coordination effect of aluminium atom with empty p orbitals and oxygen atom with isolated pairs of electrons in the modifier.

Key words: aluminium hydroxide; chemical modification; new substance; coordination

(责任编辑 云志学)

(上接第 18 页)

Key factors on preparation of rutile nano-titania

Hou Qiang Guo Fen

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Nanometer titania was directly prepared using TiCl_4 solution at lower temperature by liquid phase deposition. The effects of reactant concentration, reaction temperature, pH value, additive and calcine on TiO_2 crystalline size and morphology were discussed. The TiO_2 particles were characterized by TEM, XRD and BET. The result shows the product is quasi spherical rutile titania nanoparticles with stable product quality. The nano-titania powders can be prepared with different sizes and even dispersion by controlling reaction conditions. This method is simple and may be employed to prepare rutile nanocrystals without heat treatment.

Key words: liquid phase deposition; titania; rutile

(责任编辑 云志学)