·冶　炼·

水解法制备纳米二氧化钛

龙海云[1]，李芬芳[1]，樊玉川[2]，梁逸曾[1]，李景胜[3]，汤　颖[3]

（1. 中南大学，湖南 长沙　410083；2. 湖南有色金属研究院，湖南 长沙　410015；
3. 株州化工集团，湖南 株州　412004）

摘　要：以工业 $TiOSO_4$ 为原料，采用水解法制备了纳米二氧化钛粉体，并用 XRD、SEM、激光粒径分析仪对其形貌、晶型、粒径分布进行了表征。试验表明：晶种的质量对于诱导 $TiOSO_4$ 水解成核和控制偏钛酸的原生粒子大小有较大影响；在偏钛酸粒子沉淀中加入不同的促进剂，煅烧后，可以得到锐钛型和金红石型的二氧化钛粉体，以满足市场的不同需求。

关键词：纳米二氧化钛；水解法；晶种；促进剂

中图分类号：TF111.3　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1003－5540(2006)01－0013－03

纳米二氧化钛是当前应用前景最为广阔的一种纳米材料。具有良好的紫外光吸收性能和催化性能，广泛用于化妆品、废水处理、特种颜料、太阳能电池等。硫酸法钛白生产工艺用热浓硫酸分解经精选粉碎过的钛铁矿，并用铁粉作还原剂制得钛，二价铁及其它伴生金属的硫酸盐混合溶液，俗称钛液。将钛液微压水解生成水合二氧化钛，即偏钛酸，然后通过两次水洗和漂白得到净化的偏钛酸。盐处理后的偏钛酸经过过滤，煅烧制得粗颗粒二氧化钛。经粉碎、包装即得二氧化钛成品。相对于新研发纳米钛白粉生产工艺，该法具有生产工艺成熟、稳定、产量大、成本低等优点，但是产品粒径分布宽、颗粒大，不能满足新的需求。本文重点研究了外加晶种的质量对 $TiOSO_4$ 水解的影响，对传统的热水解硫酸法钛白生产工艺进行了改进，应用于工厂生产中，使产品质量得到了大大改善。

1　主要化学反应、水解原理和偏钛酸粒子控制的理论分析

1.1　主要化学反应

烧碱中和钛液制备晶种的反应：

$$TiOSO_4 + 2NaOH + H_2O \xrightarrow{<50℃} Ti(OH)_4\downarrow + Na_2SO_4 \quad (1)$$

钛液的热水解反应：

$$TiOSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{沸腾} TiO(OH)_2\downarrow + H_2SO_4 \quad (2)$$

盐处理过程的反应：

$$K_2CO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + CO_2\uparrow \quad (3)$$

$$Fe(OH)_3 + H_3PO_4 = FePO_4\downarrow + 3H_2O \quad (4)$$

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O \quad (5)$$

1.2　水解原理

钛液水解是可溶性的硫酸钛和硫酸氧钛在加热和外加晶种的诱导下，转化成水合二氧化钛，俗称偏钛酸的过程。水解的目的，是制取符合一定组成和粒子大小的偏钛酸，而且要求水解率要高，水解是本工艺的核心。

1. 热水解过程可分成三个阶段：即晶核形成阶段；晶核成长与沉淀的形成阶段；偏钛酸粒子的凝聚沉析阶段。外加晶种的热水解过程中，第一阶段显得不明显，但第二、第三阶段进行得很迅速，因粒子比较均匀，水解也比较彻底。

2. 晶核成长与沉淀的形成阶段是水解过程的核心，它的推动力来自外加热量，晶种的诱导和搅拌的刺激，而偏钛酸晶粒的凝聚主要是因为硫酸根离子的价键吸引力而引起的。

3. 由外加晶种热水解所得到的偏钛酸，可认为是一种三次粒子。一次粒子是直径为 0.006 μm 左右，又称胶粒，胶束或原生粒子。三次粒子是由数量不等的胶粒结合而成的，一般称为絮凝粒子或絮凝团，厚度为 0.025 μm 左右，而直径为 0.08～0.1 μm 左右。

基金项目：湖南省 2005 年科技计划支助项目(05JT1016)

作者简介：龙海云(1980－)，男，研究生，主要从事有色金属材料研究。

1.3 偏钛酸粒子控制的理论分析

根据晶体的热力学原理，TiO^{++} 与 OH^- 结合，得到稳定最小晶体 $TiO(OH)_2$ 的半径与过饱和比的关系，用 Kelvin 公式表示：

$$r_k = 2\sigma_{s-l}M/RT\rho\ln S \quad (6)$$

式中 r_k 表示与过饱和比 S 相对应的临界颗粒半径；σ_{s-l}表示新生的晶体与溶液间的固液表面自由能；M 表示结晶物质 $TiO(OH)_2$ 的分子量；R 表示气体常数；T 表示形成晶体时系统的绝对温度；S 表示过饱和比，$S = C/C^*$，C、C^* 分别为溶液中$TiO(OH)_2$的浓度及溶液中 $TiO(OH)$的饱和浓度；ρ 表示晶体密度。

偏钛酸粒子的大小主要决定于溶液的过饱和度。成核速度随过饱和度的增加而增长，对于一定过饱和比条件下，一方面由于反应生成的 $TiO(OH)_2$ 要生成新的晶核；另一方面，生成的 $TiO(OH)_2$ 分子要扩散到已形成晶核的表面，按照特定的晶体结构在晶核表面座落，使晶体生长。由于过饱和度对晶核生成的贡献远大于晶核生长的贡献，在高的过饱和比下，构晶分子绝大多数形成新核，致使构晶分子过度亏损，晶核的生长受到遏制。因此过饱和度高，水解粒子细；晶种在水解过程中所起的作用是加快水解速度，缩短水解周期，提高水解率，控制偏钛酸的原生粒子的大小。

2 试验条件和方法

2.1 原料和试剂

硫酸氧钛溶液：株洲化工厂工业硫酸钛溶液（成分分析结果见表 1）

氢氧化钠：分析纯

表 1 工业硫酸氧钛的成分分析结果

TiO_2/g·L^{-1}	Ti^{3+}/g·L^{-1}	Fe/TiO_2(质量比)	F 值(酸度系数)
201	1.3	0.34	3.7

2.2 试验方法

按一定比例分别量取钛液（193 ~ 198 g/L）和碱液（88 g/L）若干，于 3 ~ 6 min 内将碱液缓慢均匀地注入钛液中制备出高活性晶种溶液，然后将此晶种快速注入到 90 ℃的 $TiOSO_4$ 溶液中。沸腾后，在磁力搅拌下反应 3 h，反应过程中不断给水浴补加热水。反应完后，过滤，用去离子水洗涤除去杂质。经过不同的盐处理，煅烧后即得 TiO_2 纳米粉体。

2.3 样品分析

原料成分及中间过程的成分测试均采用化学分析。总 Ti 的测试采用 Al 片还原法和高铁盐氧化还原滴定法；钛液中 Ti^{3+} 直接用高铁盐氧化还原滴定法测定；铁含量用 $KMnO_4$ 氧化还原滴定法进行分析。

晶种稳定性（活性）的测定方法：用 10 mL 移液管准确吸取 10 mL 晶种放入三角烧瓶中，在不断搅拌下加入 25 ± 1 ℃的蒸馏水，直至三角烧瓶内的溶液明显变白为止。将此溶液倒入量筒中计量，扣除 10 mL 即为晶种稳定性指标。

采用日本理光公司 BD - 86 型 X 射线衍射仪、日本 JEOL 电子公司 5600LU 型透射电镜、英国仪器有限公司 MS - 2000 型激光粒度分析仪等对 TiO_2 粉体进行结构表征和形貌分析。

3 结果与讨论

3.1 NaOH/TiO_2 质量比对晶种稳定性的影响

将碱液缓慢均匀地注入钛液中中和制备出高活性晶种溶液，晶种稳定性可用晶种活性指标来表示，而晶种活性指标是衡量晶种质量的标准，晶种质量的好坏对 $TiOSO_4$ 水解反应控制有重要的影响。NaOH/TiO_2 质量比与晶种稳定性的关系如图 1 所示。

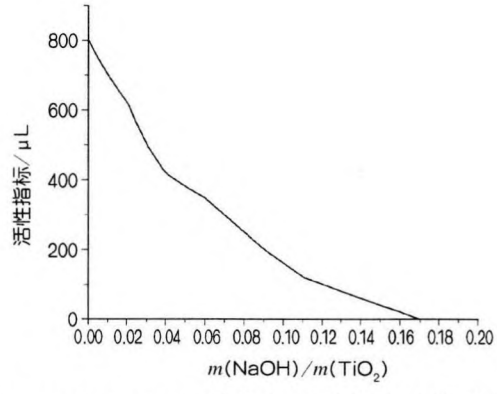

图 1 NaOH/ TiO_2 质量比对晶种稳定性的影响

当恒定 NaOH 和 $TiOSO_4$ 溶液浓度，将 NaOH 溶液滴加到 $TiOSO_4$ 溶液中，并取溶液测试晶种的稳定性，随着 NaOH 溶液的滴加，晶种的稳定性也随着下降，当 NaOH/TiO_2 质量比为 0.17 晶种时的活性指标为 0，继续滴加 NaOH 溶液时会生成白色沉淀。

3.2 晶种活性指标对 TiO_2 产品粒径的影响

将不同活性指标的晶钟溶液加入到 $TiOSO_4$ 溶液中水解反应后，经洗涤、煅烧、粉碎后得到的粉体用激光粒度分析仪测定其粒径，结果如图 2 所示。

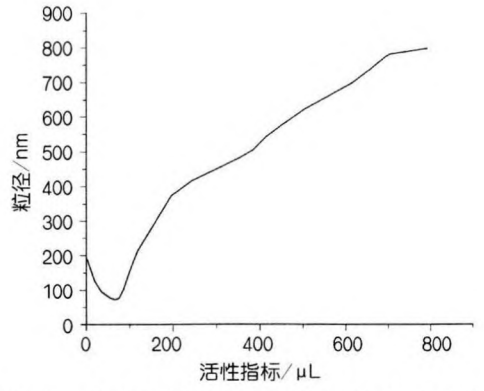

图 2　晶种活性指标对 TiO_2 粒径的影响

从图 2 中结果可以看出，晶种活性指标在 60 ~ 100 μL 的范围时，TiO_2 的平均粒径最小，大约为 100 nm。当晶种活性指标过高时，溶液的活性晶种很少，难以快速大量生成晶核，不能有效控制晶核的生长。晶种活性指标低于 60 ~ 100 μL 的范围时，当将晶种加入到硫酸钛溶液中时，晶种边溶解边诱导成核，并吸附 $TiO(OH)_2$ 分子生长。从而产生多个放热反应，溶液局部浓度不均，因此难以控制其水解反应，产品的粒径变大。

3.3　不同的促进剂对 TiO_2 晶型的影响

将偏钛酸沉淀进行不同的表面盐处理、煅烧、粉碎后得到的粉体，TiO_2 在不同促进剂中的 XRD 如图 3 所示，其 XRD 图表明晶型为锐钛型、金红石型。

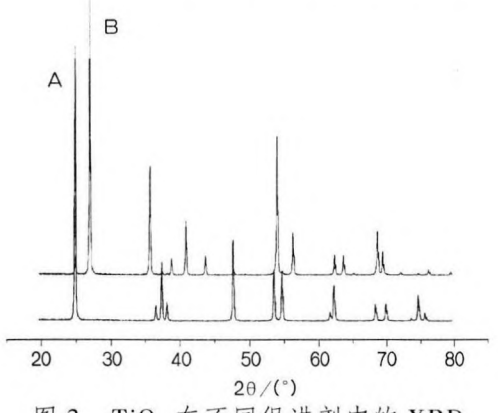

图 3　TiO_2 在不同促进剂中的 XRD

图 3 结果表明，A 与标准锐钛型 XRD 完全符合，没有杂质；B 表明 95% 以上的是金红石型 TiO_2，但有少量的锐钛型杂质。在偏钛酸沉淀中加入少量碳酸钾、磷酸，可以得到锐钛型的 TiO_2 纳米粉体，碳酸钾和磷酸都是金红石型化的负催化剂，在煅烧中能有效地抑制锐钛型向金红石型转化，磷酸能与浆液中残留的三价铁反应生成浅黄色的磷酸高铁，从而可遮盖一部分高铁氧化物的红棕色，使成品的白度得以提高。金红石盐处理方法是加入少量 ZnO、H_3PO_4、正钛酸钠，其中正钛酸钠和 ZnO 是晶型转化剂。

3.4　不同晶型 TiO_2 粉体的 SEM 分析

图 4，图 5 分别是锐钛型和金红石型的扫描电镜图，可以看出，锐钛型的 TiO_2 粒径在 100 nm 左右，成圆形，分布比较均匀，但是有 TiO_2 粉体团聚现象；金红石型的 TiO_2 粒径约在 200 nm，成方形，有少量成圆形，但同样有 TiO_2 粉体团聚。

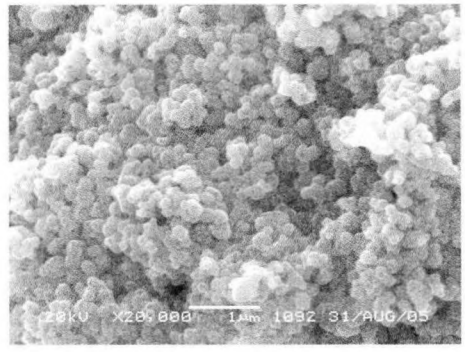

图 4　锐钛型的 SEM 图

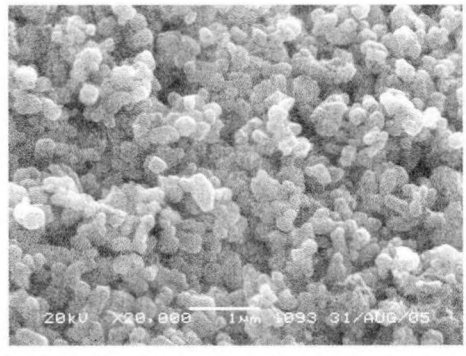

图 5　金红石型的 SEM 图

由外加晶种热水解所得到的偏钛酸是一种三次粒子，由数量不等的胶粒结合而成的絮凝团。经高温煅烧，脱去结晶水，由于传热不均导致絮凝团收缩而发生硬团聚，絮凝团之间发生软团聚。纳米粒子具有很大的比表面，表面原子数多，键态严重失配，高温下极易发生团聚。

4　结　论

根据晶体热力学原理，研究了晶种对 $TiOSO_4$ 水解中反应的影响，当控制晶种活性指标在 60 ~ 100 μL 的范围时，TiO_2 平均粒径最小，锐钛型 TiO_2 在 100 nm 左右；金红石型的 TiO_2 粒径在 200 nm 左右。在偏钛酸沉淀中加入少量碳酸钾、磷酸时，可以

（下转第 77 页）

Discussion on Enterprise Internal Control under Account Informatization Condition

GUO Ming

(*Hunan Research Institute of Nonferrous Metals*, *Changsha* 410015, *China*)

Abstract: With economic globalize and market competition pricking up, Enterprises quicken the informatization, step to advance competitive energy。 Telematics did not change the aim of internal control in enterprises, but transform in enterprises alter the view and method of internal control a lot, and accountant informatization make internal more complex, the article based on the new characteristics of internal control in enterprises, under informatization condition, expatiate on construct the internal control system.

Key words: accountant informatization; new characteristic; internal control

(上接第 15 页)

得到锐钛型 TiO_2 纳米粉体;当加入少量 ZnO、H_3PO_4、正钛酸钠时,可以得到金红石型的 TiO_2 粉体。经高温煅烧后,由于传热不均导致偏钛酸絮凝粒子发生团聚,使得 TiO_2 粉体都有较强的团聚和烧结。

参考文献:

[1] 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.

[2] HONG-KYUP, YOUNG-TAEM, DO-KYUNGK. Formation of TiO_2 powders by thermal hydrolysis of $Ti(SO_4)_2$[J]. Jam Geram SOC, 1996, 79(10): 27 - 32.

[3] PEPEROLE, SANGALETTIL, ALLERIETALB, etal. Correlation between crystallite sizers and microstrains in TiO nanopowder [J], JCryst Growth, 1999, (198/199): 517 - 1 028.

[4] 裴润 . 硫酸法钛白生产[M]. 北京:化学工艺出版社,1982.

[5] 张克从,张乐惠 . 晶体生长[M]. 北京:科学出版社,1981.

[6] 上海科技大学 . 电子陶瓷工艺[M]. 上海:上海人民出版社,1977.

收稿日期:2005 - 10 - 20

Hydrolysis Preparation of TiO_2 Nanopowder

LONG Hai-yun[1], LI Fen-fang[1], FAN Yu-chuan[2],
LIANG Yi-zeng[1], LI Jing-sheng[3], TANG Ying[3]

(1. *Central South University*, *Changsha* 410083, *China*;
2. *Hunan Research Institute of Nonferrous Metals*, *Changsha* 410015, *China*;
3. *Zhuzhou Chemical Group Corp*, *Zhuzhou* 412004, *China*)

Abstract: The TiO_2 nanopowder was prepared with starting material of industrial $TiOSO_4$ by hydrolysis method. The morphology, size and crystal shape of TiO_2 nanopowder was characterized by related technogies. The study shows that the quality of seed plays an important role in inducing the hydrolysis of $TiOSO_4$ and controlling the size of H_2TiO_3; adding different additives to H_2TiO_3, the anatase and rutile TiO_2 which can be gained to meet social need.

Key words: TiO_2 nanopowder; hydrolysis; seed; additives