

四氯化钛低温水解直接制备金红石型纳米二氧化钛

周忠诚*, 阮建明, 邹俭鹏, 李松林, 符乃科
(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083)

摘要: 以四氯化钛为原料, 在低温条件下水解, 直接得到金红石型纳米二氧化钛粉体。通过对粉体进行 XRD, TEM 和 BET 等的表征表明, 四氯化钛的盐酸溶液在低温水解中直接生成金红石相质量分数高达 99.24% 的沉淀产物, 经干燥或进一步在较低温度 (200, 300, 400 °C) 下煅烧即可得到金红石型二氧化钛粉体, 制得的粉体粒子呈椭圆形, 粒径为 10~30 nm, 且分散性好, 比表面积大。

关键词: 纳米二氧化钛; 金红石型; 四氯化钛; 水解

中图分类号: TF123 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7076(2006)05-0653-04

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^[1~3]。金红石型是最稳定的晶型, 结构致密, 与锐钛矿型相比有较高的硬度、密度、介电常数与折光率。研究发现, 纳米二氧化钛、纳米氧化锌、纳米氧化硅等纳米无机粉体对紫外线有较强的吸收和反射能力, 尤其是纳米金红石型的二氧化钛对紫外线的吸收和反射能力最强。一般粒径为 30nm 的金红石型二氧化钛对 UVA 和 UVB 的吸收反射功能最强, 是同等粒径氧化锌和二氧化硅的 3~6 倍, 并且纳米二氧化钛具有很高的化学稳定性、热稳定性、非迁移性、无味、无毒、无刺激性, 使用很安全, 因此是无机类抗紫外线的首选。

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^[4~6]。而高温往往会造成纳米颗粒的硬团聚, 这为后续使用过程所需的分散带来了不便。目前仅有几种室温下合成金红石型纳米晶体的方法报道^[7~10], 但都消耗了大量的酸或乙醇, 有时还需要较长的时间陈化。本文在低温条件下由 TiCl₄ 水解直接制备金红石型二氧化钛纳米晶体, 并用 XRD, TEM, BET, 激光粒度法等分析其成分和形貌特征。

1 实验

1.1 原料

四氯化钛(化学纯, 金山区塔美化工厂); 异丙醇(分析纯, 广东汕头市西陇化工厂); 钛酸丁酯(分析醇, 天津市科密欧化学试剂开发中心); 盐酸(分析纯, 湖南株洲市化学工业研究所); 聚乙二醇-200(分析醇, 广东汕头市西陇化工厂); 无水乙醇(分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司); 氨水(分析纯, 长沙延风化学试剂有限公司)。

1.2 实验方法

取 100 ml 去离子水加入到四口烧瓶中, 并将该烧瓶置于冰水浴中, 按异丙醇:H₂O = 1:5, 取 20 ml 异丙醇加入烧瓶中作为分散剂, 将浓盐酸滴加到水溶液中, 调节水溶液的 pH 值为 0.5~3.0 之间, 再缓慢滴加浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 的 TiCl₄ 溶液, 滴加氨水调节溶液的 pH 约为 8, 加热至 70 °C 保温 3 h, 陈化 24 h, 过滤, 用无水乙醇洗 2~3 次, 80 °C 干燥, 得到 TiO₂ 粉末。然后分别在 300, 400 °C 煅烧 2 h 得到样品。

1.3 分析测试

采用 Rigaku D/max255VB + 18 kW 转靶 X 射线衍射仪, 对所制备的 TiO₂ 样品进行物相分析与表征; 采用 HIACHI H-800 Electron MICROSCOPE 透射电镜, 对所制备的 TiO₂ 样品微观结构进行分析与表征; 采用英国康塔 (Quamtachrome) Autosorb-1 静态体积吸附分析仪, 对制备的不同 TiO₂ 样品进

收稿日期: 2005-10-18; 修订日期: 2005-12-10

作者简介: 周忠诚 (1970-), 男, 湖南新化人, 博士, 副教授; 研究方向: 功能材料

* 通讯联系人 (E-mail: zhouzc@mail.csu.edu.cn)

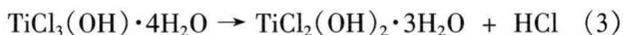
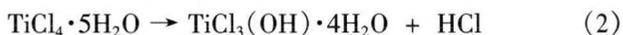
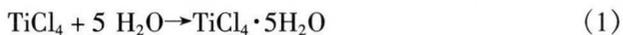
行比表面积的检测与表征。

2 结果与讨论

2.1 水解机制

二氧化钛有金红石、锐钛矿和板钛矿 3 种结构,前两者为四方晶系,后者为斜方晶系,金红石和锐钛矿结构虽均为四方晶系,但由于锐钛矿、板钛矿和金红石的结构不同,稳定性不同,板钛矿和锐钛矿是低温相,金红石是高温相,前二者可以在 600 °C 以上转变为金红石型,这种转化不是突跃式的,而是渐进的和不可逆的,这个转化除了受温度影响外,还受到能加速或阻止晶型转化的促进剂和抑制剂的影响。

TiCl_4 和水之间的反应剧烈且复杂,这与温度和其他条件有关。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^[7-10]:



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 $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 将发生如(6)式的聚合反应,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(—Ti—O—Ti—)链端,致使水解产物不可能全部为 $\text{Ti}(\text{OH})_4$,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,因此我们认为氨水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热处理即有金红石晶相存在,并且没有出现明显的锐钛晶型。

2.2 XRD 分析

将经 80 °C 干燥后的沉淀产物以及分别在 300,

400 °C 下空气气氛中煅烧 2 h 的粉体样品进行 XRD 分析,如图 1 所示。从干燥后粉体的 XRD 图谱(图 1(a))可以看出,出现的晶体衍射峰 2θ 对应的 d 值与 JCPDS21-1276 卡片上的 d 值基本吻合,仅在 25.38° 处出现较弱锐钛矿型(101)衍射峰,但 2θ 为 22.84° 和 32.58° 处出现了窄而尖锐的 NH_4Cl 衍射峰,这说明 80 °C 干燥后的沉淀产物的晶相主要为金红石型,但有 NH_4Cl 杂质存在。300 和 400 °C 煅烧后的衍射峰(图 1(b, c))尖锐化,窄而尖锐的 NH_4Cl 衍射峰完全消失,粉体的结晶度增加,27.38° 处的锐钛矿型(101)衍射峰更加明显地显露出来。煅烧温度达 400 °C 时,锐钛矿型(101)的衍射峰几乎完全消失,粉体晶相向金红石型转化。

根据下面的公式计算干燥和煅烧后各粉体的金红石相含量^[8]。

$$F_r = 1 / (1 + 0.8 I_A / I_R) \quad (7)$$

式中: F_r 为粉体中金红石相的质量分数; I_A 和 I_R 分别为锐钛矿相的(101)衍射面和金红石相的(110)衍射面的衍射强度。计算结果列于表 1,由表 1 可以看出,干燥(80 °C)后粉体中的金红石相质量分数高达 99.24%,这说明, TiCl_4 在含盐酸的水溶液中低温水解生成了以金红石相为主的白色沉

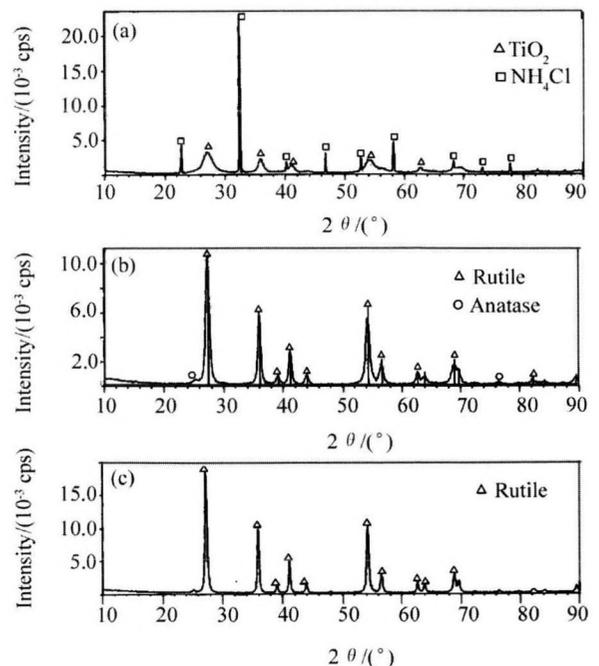


图 1 不同温度煅烧后 TiO_2 的 XRD

(a) 干燥后的样品; (b) 300 °C; (c) 400 °C

Fig. 1 XRD patterns of TiO_2 powders calcined at different temperatures

表 1 不同温度煅烧后金红石相的含量

Table 1 Rutile content of TiO₂ powders calcined at different temperatures

| 煅烧温度/℃ | 金红石相含量/% |
|--------|----------|
| 80 | 99.24 |
| 300 | 99.63 |
| 400 | 100 |

淀产物。煅烧温度为 300 ℃时, 金红石相的含量变为 99.63%, 这说明煅烧温度在 300 ℃以下时, 粉体中金红石相的含量变化不大, 在这个温度范围内只有少量锐钛矿相向金红石相转化, 当煅烧温度上升为 400 ℃时, 粉体中金红石相的含量从 300 ℃的 99.63% 上升到了 100%, 此时粉体中锐钛矿相已经完全转化金红石相, 并且粉体的结晶度显著增大晶粒生长进一步完整, 得到的是纯金红石相的粉体。

2.3 粉体的 TEM 和比表面积分析

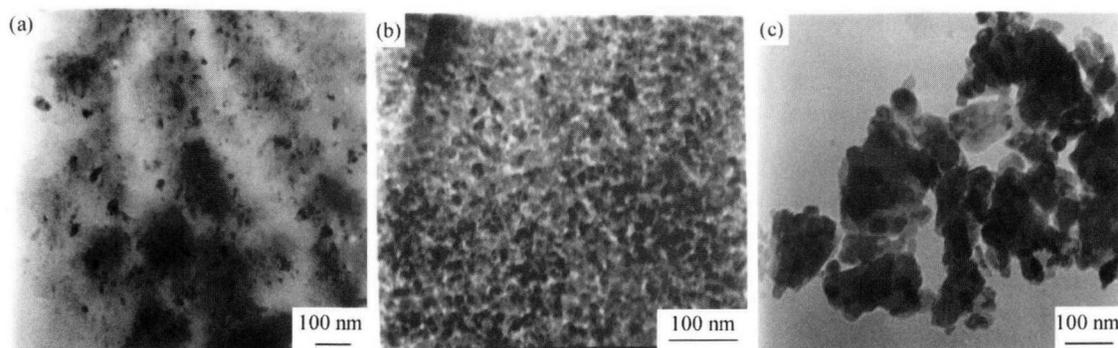
图 2 为水解产物经 80 ℃干燥及 300, 400 ℃煅烧后所得样品, 用 HITACHI H-800 Electron MICROSCOPE 观测到的 TEM 照片。从图 2(a) 看出, 沉淀产物的颗粒呈椭圆形或近球形, 分散性好, 粒

径大都在 10~30 nm 范围内。采用 BET 法测定粉体的比表面积, 表 2 列出了不同温度煅烧后金红石相二氧化钛纳米晶的比表面积的变化, 在真空 80 ℃下干燥得到纳米金红石相的比表面积为 154.53 m²·g⁻¹。300 ℃煅烧后的粉体(图 2(b))粒子稍有团聚, 但颗粒大小变化不大, 这是因为在此煅烧温度内粒子生长速度较慢的缘故。煅烧后的粉体的比表面积为 70.56 m²·g⁻¹, 较未煅烧粉体的比表面积有所下降。400 ℃煅烧后(图 2(c))部分粒子团聚, 金红石相粒径迅速长大, 其比表面积下降为 55.09 m²·g⁻¹。随着煅烧温度的升高, 比表面积迅速减小, 粒子开始长大, 因此, 可以通过控制反应温度来制备粒子的大小, 制备不同颗粒尺寸和比表面积的纳米金红石型 TiO₂。

表 2 不同温度煅烧后金红石相的比表面积

Table 2 Specific surface area of rutile phase calcined at different temperatures

| 煅烧温度/℃ | 金红石相颗粒尺寸/nm | 比表面积/(m ² /g ⁻¹) |
|--------|-------------|---|
| 80(干燥) | 9.98 | 154.53 |
| 300 | 21.85 | 70.56 |
| 400 | 27.98 | 55.09 |

图 2 不同温度煅烧后 TiO₂ 的 TEM 照片

(a) 80 ℃干燥; (b) 300 ℃煅烧; (c) 400 ℃煅烧

Fig.2 TEM images of TiO₂ powders calcined at different temperatures

3 结 论

1. 以 TiCl₄ 为原料, 低温下液相水解可以直接制备金红石型纳米 TiO₂; 异丙醇的加入起到一定的分散作用; 只经干燥, 而不需煅烧即可得到金红石相质量分数高达 99.24% 的纳米 TiO₂ 粉体。该工艺大大降低了金红石相的转化温度, 具有原料便

宜、能耗小的特点, 是一条粉体收率高、质量好、成本低的液相合成纳米 TiO₂ 粉体的新途径, 特别是对制备金红石型纳米 TiO₂ 粉体具有十分明显的优势。

2. 以氨水作为添加剂使水解直接生成了金红石型 TiO₂, 可制得的 TiO₂ 粒径小且分散均匀, 粒径在 10~30 nm; 氨水不仅促进 TiCl₄ 水解而且起

到了晶型转化促进剂的作用。

3. 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金红石相纳米 TiO_2 。如在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧得到的产品的粒径为 30 nm 左右的金红石型二氧化钛, 非常适合作为抗紫外线的添加剂。

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. 25.
- [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.
- [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.
- [4] Lucas A R, Katia J C, Herica C S, et al. Influence on deposition speed and stirring type in the obtention of titania films [J]. *Material Chemistry and Physics*, 2004, 85 (4): 245.
- [5] Ding Xiaozhao, Liu Xinaghuai. Synthesis and microstructure control of nanocrystalline titania powder via a sol-gel process [J]. *Material and Engineering*, 1997, A(224): 210.
- [6] Kyeong Youl Jun, Seung Bin Park, Hee Dong Jang. Phase control and photocatalytic properties of nano-sized titania particles by gas-phase pyrolysis of TiCl_4 [J]. *Catalysis Communications*, 2004, (5): 491.
- [7] 侯 强, 郭 奋. 金红石型纳米二氧化钛制备中的若干影响因素 [J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(4): 16.
- [8] 方晓明, 农云军, 杨卓如, 等. 四氯化钛强迫水解制备金红石型纳米二氧化钛 [J]. 无机盐工业, 2003, 35(6): 24.
- [9] Fang Chia-Szu, Chen yuwen. Preparation of titania particles by thermal hydrolysis of TiCl_4 in n-propanol solution [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 78: 739.
- [10] Yang Shao, Liu Yanhua, Guo Yupeng, et al. Preparation of rutile titania nanocrystals by liquid method at room temperature [J]. *Material Chemistry and Physics*, 2002, (77): 501.

Preparation of Nanosized Rutile TiO_2 Powders by Direct Hydrolysis of TiCl_4

Zhou Zhongcheng*, Ruan Jianming, Zou Jianpeng, Li Songlin, Fu Naike (*State Key Laboratory for Power Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China*)

Abstract: A simple technology processing using TiCl_4 as raw material at low temperature to prepare directly nanosized rutile TiO_2 powders was presented. The products were characterized by XRD, TEM and BET. The results show that the precipitates with 99.24% rutile content are directly produced by hydrolysis of

Key words: nanosized TiO_2 ; rutile; TiCl_4 ; hydrolysis

HCl solution of TiCl_4 at low temperature and nanosized rutile TiO_2 powders are obtained by direct drying the precipitates, or further baking at low temperatures ($200, 300, 400\text{ }^\circ\text{C}$); and that the particles of TiO_2 powders are of ellipsoid wise, $10\sim 30\text{ nm}$ in diameter, with good dispersity and large surface area.