

## 液相法制备纳米二氧化钛粉体及工艺研究

席细平, 陈小宾, 王 伟, 马重芳

(北京工业大学 环境与能源工程学院 传热强化与过程节能教育部重点实验室, 北京 100022)

**摘要:**以四氯化钛为原料, 采用液相法制备出粒径约 12 nm, 比表面积 229.77 m<sup>2</sup>/g 的纳米二氧化钛粉体。通过实验, 用 XRD, SEM 对粒子的形貌、晶型、粒径进行了表征对比, 并结合二氧化钛粉体制备的产率, 对主要工艺参数进行了分析与讨论。

**关键词:**四氯化钛; 纳米二氧化钛; 制备; 产率; 工艺参数

**中图分类号:** TQ2134.1<sup>+</sup>1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7906(2007)01-0031-04

## Research on the preparation of nanometer titanium dioxide powder by liquid phase method

*Xi Xiping, Chen Xiaobin, Wang Wei, Ma Chongfang*

(Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, the Key Laboratory of Ministry of Education, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:** Using titanium tetrachloride as raw material, the nanometer titanium dioxide powder with the particle diameter of 12 nm and the specific surface area of 229.77 m<sup>2</sup>/g is prepared by liquid phase method. The appearance, crystallographic form and particle diameter of the products are characterized and compared by XRD and SEM. Combined with the yield of titanium dioxide powder, the main technical parameters are analyzed and discussed.

**Key words:** Titanium tetrachloride; Nanometer titanium dioxide; Preparation; Yield; Technical parameters

纳米材料是一种新兴材料, 一般是指粒径介于 1~100 nm 之间的超细微粒。这种超细微粒因其尺寸小、比表面积大、表面活性高以及良好的催化特性, 既具有金属又具有非金属的特异性能。随着现代科学技术的快速发展, 纳米材料的应用也越来越广泛。纳米二氧化钛是当前应用前景最为广阔的一种纳米材料, 由于其具有很强的吸收紫外线能力, 奇特的颜色效应, 较好的热稳定性、化学稳定性和优良的光学、电学及力学等方面的特性, 其中锐钛矿型具有较高的催化效率, 金红石型结构较稳定且具有较强的覆盖力、着色力和紫外线吸收能力, 因此在光催化、空气净化、紫外线吸收剂、高效光敏催化剂、防晒护肤化妆品、太阳能电池原料、水处理、精细陶瓷及气敏传感器元件等领域具有广泛和潜在的应用前景。目前, 纳米二氧化钛的合成已成为科研单位和

生产厂商关注的热点<sup>[1]</sup>。

本研究采用液相法制备锐钛型二氧化钛, 对其结构进行表征, 分析并讨论实验的工艺参数。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验原料

四氯化钛、正辛醇、碳酸铵、无水乙醇、蒸馏水。

#### 1.2 实验原理

以 TiCl<sub>4</sub>、正辛醇和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为原料, 首先配制成四氯化钛的正辛醇溶液有机相, 然后通过相转移反应, 将正辛醇中的 TiCl<sub>4</sub> 转移到含饱和

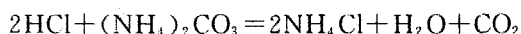
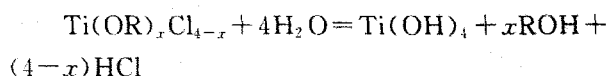
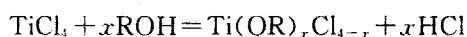
收稿日期: 2006-10-16

作者简介: 席细平 (1979-), 男, 江西抚州人, 硕士研究生, 从事纳米粒子制备研究。

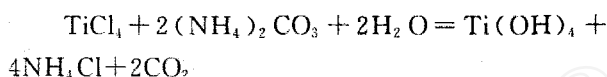
E-mail: xxp1019@emails.bjut.edu.cn; sniperramble@yahoo.com.cn

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的水相并发生水解反应,生成 Ti(OH)<sub>4</sub>沉淀,分离出有机相,沉淀经过滤、洗涤、干燥、焙烧而制得纳米 TiO<sub>2</sub>粉体。

主要反应方程式<sup>[2]</sup>如下:



总反应方程式为:



加入(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的目的是为了及时中和水解时产生的 HCl,使反应继续朝着生成 Ti(OH)<sub>4</sub>的方向进行。反应结束后静置分层,得到可回收循环使用的正辛醇。通过控制正辛醇中 TiCl<sub>4</sub>的质量分数、反应温度、沉淀陈化时间,从而获得纳米 TiO<sub>2</sub>粉体。

### 1.3 制备的工艺流程

工艺流程示意图 1。

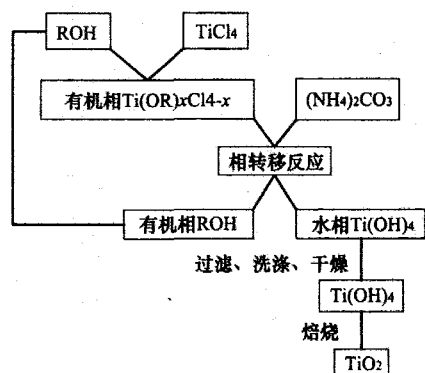


图 1 制备纳米 TiO<sub>2</sub>工艺流程示意

将 TiCl<sub>4</sub>慢慢倒入装有正辛醇的烧杯中,并用磁力搅拌器不断搅拌,使其均匀缓慢反应,逐渐生成淡黄色清晰透明的四氯化钛正辛醇溶液,以避免因 TiCl<sub>4</sub>与水发生剧烈的水解作用导致水溶液难以配制。再将配制的四氯化钛正辛醇溶液装入分液漏斗中,并装在磁力搅拌器上。烧杯中盛饱和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液,启动磁力搅拌器,中速搅拌,通过水浴加热控制其温度保持恒定,向烧杯中滴入四氯化钛正辛醇溶液,Ti(IV)从有机相缓慢转入水相,发生水解反应生成 Ti(OH)<sub>4</sub>沉淀。滴加完毕继续搅拌反应 0.5 h,使有机相中的钛全部转移到水相,静止分层后分离出正辛醇以便循环使用。Ti(OH)<sub>4</sub>沉淀用无水乙醇洗涤,用浓度 0.1 mol/L 的 AgNO<sub>3</sub>溶液检验无氯离子,然后将沉淀真空干燥<sup>[3]</sup>,最后将

其分解焙烧即得纳米 TiO<sub>2</sub>粉体。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 正辛醇溶液中四氯化钛质量分数的影响

在饱和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液温度 50 ℃、四氯化钛正辛醇溶液滴加速度 3 s/滴、真空干燥温度 110 ℃、焙烧温度 350 ℃、焙烧时间 3 h 的条件下,改变正辛醇溶液中四氯化钛的质量分数,实验结果见表 1。

粒子平均粒径根据 XRD 衍射图谱和 Scherrer 公式计算得出:

$$D_{hkl} = K\lambda / B_{hkl} \cos\theta$$

式中:  $D_{hkl}$ ——垂直平面 hkl 的晶粒尺寸;

$B_{hkl}$ ——衍射峰的半宽度;

$K$ ——常数(取 0.89);

$\lambda$ ——入射波长;

$\theta$ ——布拉格衍射角。

表 1 正辛醇溶液中四氯化钛质量分数对粒径和产率的影响

实验编号	1	2	3	4
四氯化钛质量分数, %	15	20	25	30
粒子平均粒径/nm	7.6	8.9	15.8	19.4
二氧化钛产率, %	74.6	92.3	84.2	80.5

由表 1 可见,产物二氧化钛的粒径随 TiCl<sub>4</sub>质量分数的增大而增大。这是因为 TiCl<sub>4</sub>溶于正辛醇中生成 Ti(OR)<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub>,从平衡角度考虑, TiCl<sub>4</sub>质量分数低,  $x$  增大,生成 Ti—OR 键增多,在相转移时 Ti(IV)从有机相到水相时水解速率缓慢,因而形成的 Ti(OH)<sub>4</sub>颗粒微小而均匀,使得在相同后处理条件下得到的二氧化钛粉体粒径更小。但考虑到 TiCl<sub>4</sub>质量分数太低,二氧化钛产率不高,因此 TiCl<sub>4</sub>质量分数为 20% 较好。

### 2.2 碳酸铵饱和溶液温度的影响

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>饱和溶液中和了反应产生的 HCl,并使反应始终在弱碱性条件下进行。实验过程中应及时补充水相,并使溶液温度恒定,这有利于反应的进行。由于 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>具有挥发性,因此, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>饱和溶液温度的选取在制备时也很关键。

在四氯化钛质量分数 20%、其正辛醇溶液滴加速度 3 s/滴的条件下,改变碳酸铵饱和溶液的温度进行对比实验,产物经真空干燥(110 ℃)后,在 350 ℃下焙烧 3 h,其 X 射线衍射(XRD)图谱见图 2。与标准卡片对照可确定为锐钛矿型。

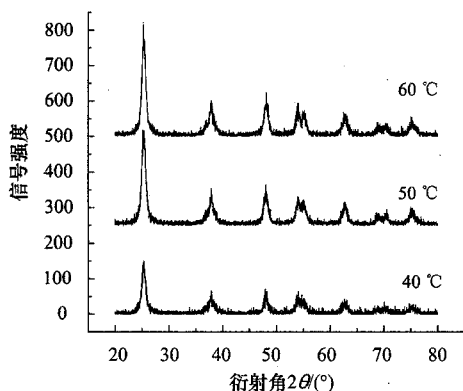


图2 产物的X射线衍射图(XRD)

根据 XRD 图中衍射面  $2\theta=25.4^\circ$  附近慢扫描的谱图中的半峰宽和 Scherrer 公式, 计算得到纳米二氧化钛的粒径, 见表2。由表2可见,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  饱和溶液温度的变化对  $\text{TiO}_2$  的产率有很大的影响, 这是因为  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  饱和溶液的不稳定性, 使得  $\text{TiCl}_4$

未能很好地转化成  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , 从而使  $\text{TiO}_2$  的产率变化较大。因此,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  饱和溶液温度在  $50^\circ\text{C}$  时较好。

表2  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  饱和溶液温度对粒径和产率的影响

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 饱和溶液温度/ $^\circ\text{C}$	40	50	60
粒子平均粒径/nm	9.0	9.8	10.4
$\text{TiO}_2$ 的产率, %	64.1	92.4	90.6

2.3 焙烧温度的确定

焙烧温度是液相法制备纳米粉体的一个重要指标, 它决定了纳米粒子的晶型, 很大程度上影响了粒子的分散性、均匀性和粒径大小。图3为在四氯化钛质量分数 20%、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  饱和溶液温度  $50^\circ\text{C}$ 、四氯化钛正辛醇溶液滴加速率  $3\text{ s/滴}$ 、焙烧时间 3 h 的条件下, 改变焙烧温度, 得到产物的扫描电镜图 (SEM)。

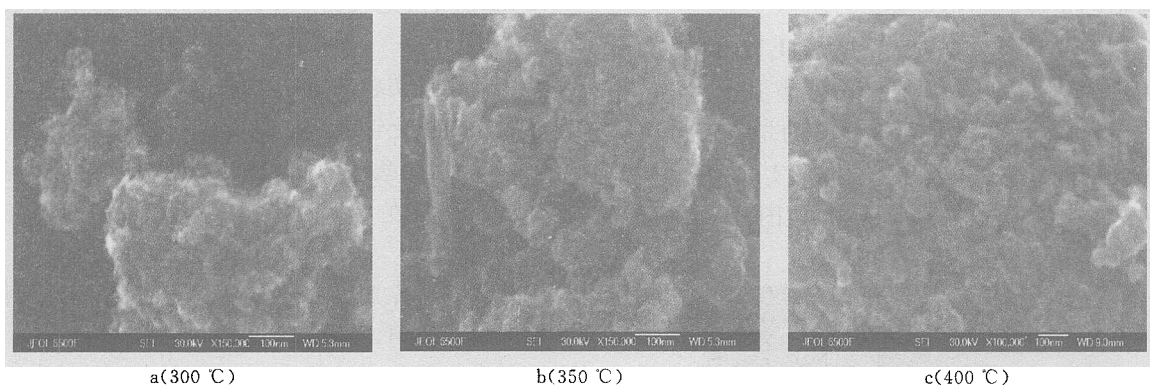


图3 产物的扫描电镜图(SEM)

由图3可见, 焙烧温度  $350^\circ\text{C}$  时, 粒子粒径在  $12\text{ nm}$  左右, 与 XRD 图计算结果接近。该产物存在一些团聚现象, 将样品粉末进行 BET 测试, 其比表面积为  $229.77\text{ m}^2/\text{g}$  (见图4)。当焙烧温度升高到  $400^\circ\text{C}$  时, 粒子粒径变大, 分散性变差。因此, 焙烧温度在  $350^\circ\text{C}$  时较合适。

2.4 四氯化钛正辛醇溶液滴加速率的确定

四氯化钛正辛醇溶液滴加速率的快慢直接影响到生成的  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  沉淀的状态, 为减少粒子的团聚, 提高生成的  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  沉淀的均匀性, 既达到高产率, 又满足粒径的要求, 对四氯化钛正辛醇溶液滴加速率进行了考察。在四氯化钛质量分数 20%、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  饱和溶液温度  $50^\circ\text{C}$ 、焙烧温度  $350^\circ\text{C}$ 、

焙烧时间 3 h 的条件下, 改变四氯化钛正辛醇溶液滴加速率进行实验, 结果见表3。

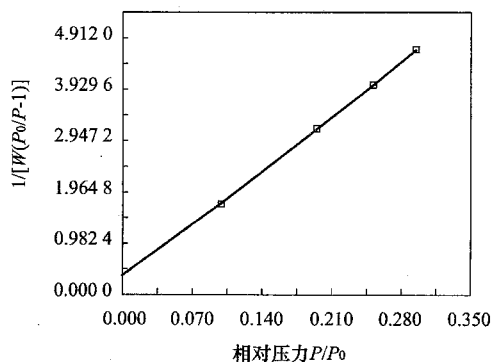


图4 产物的比表面积图(BET)

表 3 四氯化钛正辛醇溶液滴加速率对制备纳米二氧化钛的影响

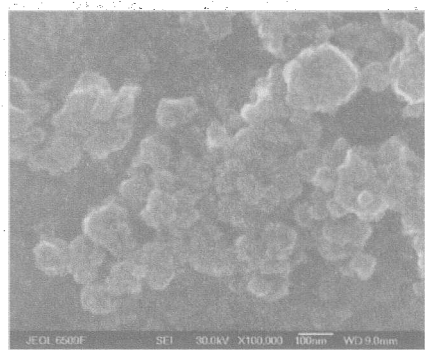
滴加速率/ (s·滴 <sup>-1</sup> )	实验现象
1	速率过大,生成的 Ti(OH) <sub>4</sub> 沉淀团聚很严重,效果不好
3	速率合适,生成均匀的乳状 Ti(OH) <sub>4</sub> 沉淀,产率较高
5	速率小,生成的沉淀均匀,产率不高

由表 1 可见,四氯化钛正辛醇溶液滴加速率 1 s/滴时,滴加的速率过快,使生成沉淀的速率过快,随着反应的进行,Ti(OH)<sub>4</sub> 沉淀团聚在一起;滴加速率 5 s/滴时,由于滴加的速率偏慢,反应时间延长,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的挥发增多,生成的 Ti(OH)<sub>4</sub> 沉淀减少,使产率降低。因此,四氯化钛正辛醇溶液滴加速率选取 3 s/滴较合适。

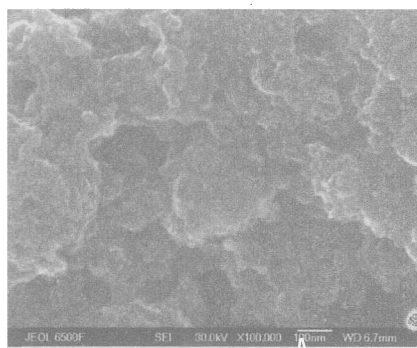
### 2.5 焙烧时间的确定

在一定温度下焙烧时间的长短对纳米粒子间的团聚有影响。为减少纳米粒子的团聚,提高分散性,选择合适的焙烧时间很重要。

在四氯化钛质量分数 20%,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 饱和溶液温度 50 °C,四氯化钛正辛醇溶液滴加速率 3 s/滴的条件下,将制备的样品在 350 °C 的焙烧温度下分别按焙烧时间 3 h,3.5 h 和 4 h 进行实验,并将制备的纳米二氧化钛做扫描电镜测试,如图 5,其中焙烧时间 3 h 的样品的 SEM 图见图 3b。



a(3.5 h)



b(4 h)

图 5 扫描电镜图(SEM)

由图 3b、图 5a 和图 5b 可见,在 350 °C 焙烧时,随着焙烧时间的延长,纳米粒子的团聚现象愈加严重,粒径增大,分散性变差。这是因为随着焙烧时间的延长,纳米粒子间的纳米作用能的影响更为突出,将形成的纳米粒子团聚在一起。因此,焙烧时间选取 3 h 较合适。

### 3 结论

a)以四氯化钛为原料,采用液相法制备了粒径 12 nm 左右、比表面积 229.77 m<sup>2</sup>/g 的纳米二氧化钛粉体。

b)通过实验确定了主要的工艺参数,即正辛醇溶液中四氯化钛的质量分数 20%,该溶液的滴加速率 3 s/滴,碳酸铵饱和溶液的温度 50 °C,沉淀物的真空干燥温度 110 °C,焙烧温度 350 °C,焙烧时间 3 h。

c)该制备方法工艺简单,生产成本低,原料正辛醇可循环使用,具有很好的工业应用前景。

### 参考文献:

- 雷阎盈,余历军,吴金龙等.年产 5 t 纳米二氧化钛中试研究[J].西北大学学报(自然科学版),2003,33(1):37~40
- 顾达,何碧,胡黎明.相转移法制备高纯超细 TiO<sub>2</sub> 技术研究[J].压电与声光,1995,17(5):45~48
- 杨柯,刘阳,尹虹.纳米二氧化钛的制备技术研究[J].中国陶瓷,2004,40(7):8~12

### 简 讯

### 构建节约型化工发展模式的几个重点

- 1)重要化工元素全生命周期节约。
- 2)建立醇醚能源体系。首先要大力开发先进技术,特别是煤气化技术、甲醇二甲醚合成技术以及先进的多联产耦合技术;二是在煤和天然气资源丰富的地区,发展以煤为原料的多联产型生态工业园区建设;三是进一步完善醇醚消费系统。
- 3)建设大型多资源集成化工基地。如柴达木是我国最大的钾、锂、镁和溴资源基地,目前仅钾肥利用较好,要重视其他资源的开发,以形成大型产业化基地。
- 4)构建大宗化学品节约型生产模式。如合成氨生产,大

型装置应采用先进节能工艺、新型催化剂和高效节能设备,提高转化率,加强余热的回收利用;中小型装置应采用节能设备和变压吸附回收技术,降低能源消耗。煤造气采用水煤浆或先进的粉煤气化技术替代传统的固定床造气技术。

5)发展精细化工与新材料。集约化经营是未来我国精细化工发展的方向,要注重有发展优势、对国民经济有重要支撑作用、量大面广的短缺产品。在化工新材料方面,首先要加强基础性、战略性材料的研发,促进成果快速转化;其次要重点发展高性能、多功能的复合材料与组装材料。