

文章编号: 1000-324X(2002)01-0149-05

四氯化钛络合法制备单分散纳米二氧化钛

陈洪龄, 王延儒, 时 钧

(南京工业大学化工学院, 南京 210009)

摘 要: 以四氯化钛为原料, 通过和三乙醇胺反应形成可溶性络合物, 在 145°C 陈化反应, 制得单分散性较好的二氧化钛颗粒. 用 TEM 和 XRD 测定了颗粒的晶型和形貌. 颗粒的大小可通过改变陈化液的 pH 值进行调节. 讨论了钛可溶性络合物的形成和水解过程, 测定了该络合物的紫外吸收特性.

关 键 词: 二氧化钛; 纳米颗粒; 单分散性; 锐钛矿

中图分类号: TF 123 **文献标识码:** A

1 引言

超细纳米粉体的制备技术作为纳米科技的基本内容越来越受到人们的重视. 二氧化钛超细纳米粉体在材料、光催化、涂料等许多领域有着十分广泛的用途^[1~3], 其制备方法一直是粉体制备技术中研究的热点. 随着纳米科技的发展, 对纳米粉体也提出更高的要求. 良好的单分散性, 包括形态的统一、大小的一致, 是高质量纳米粉体的重要标志. 此外, 较低的制备成本, 并适合规模化工业生产是先进的纳米技术由实验室走向社会造福人类的必要前提. 目前, 工业上生产纳米二氧化钛一般是通过形成偏钛酸, 经煅烧、分级等工艺, 单分散性还不能得到很好的控制. Matijevic 等^[4]通过四氯化钛在硫酸条件下水解获得单分散性很好的球形锐钛矿型和金红石型混合的二氧化钛颗粒, 其水解时间长达 15~37 天. H. Fukui 等^[5]直接水解四氯化钛得到大小均匀的立方体颗粒, 经 300°C 煅烧得金红石型二氧化钛. 其水解浓度只能控制在 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下, 否则, 将严重影响单分散性. T. Ikemoto 等^[6]通过水解钛酸四乙醇酯, 经煅烧制得球形二氧化钛颗粒. 钛的有机盐价格较高, 且难于控制水解条件. 本文通过四氯化钛和三乙醇胺形成可溶性络合物, 在较高钛的浓度下控制水解, 不需要经过煅烧, 直接制备出形状统一、大小均匀的二氧化钛纳米颗粒粉体. 其粒径在 5~110nm 之间可调. 经 X 射线衍射分析, 结晶类型属于锐钛矿型.

2 实验

2.1 钛可溶性络合物的形成

在干燥的氮气环境下, 将 2.2mL 四氯化钛滴加到 15mL 乙醇和 6g 三乙醇胺 (TEA) 的混合液中, 将形成的混合物在 90°C 下保温 6h, 加水稀释溶解, 并加一定量的 5N 氨水, 最终形成一定 pH 值的 100mL 透明液体.

2.2 单分散二氧化钛纳米粉体的制备

收稿日期: 2001-02-07, 收到修改稿日期: 2001-04-03

作者简介: 陈洪龄 (1963-), 男, 博士, 副教授.

将 2.1 制备的透明液体转移至 200mL 不锈钢压力釜中, 145°C 下陈化 48h. 将陈化产物经离心分离, 加入二次蒸馏水, 超声波洗涤, 再进行离心分离. 反复洗涤 3 次, 然后经真空冷冻干燥得粉末状产物.

2.3 测试和分析

用 UV-2500PC 型紫外-可见光谱仪测定钛可溶性络合物水溶液的光谱吸收特性, 测试浓度 (以钛计) $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

用 JEM-1200X 型透射电镜观测粉体颗粒的形貌和大小.

用 Rigaku Rad-B 型 X 射线衍射仪分析颗粒的晶型.

颗粒大小测定采用框计法, 读取颗粒最大径 (长轴方向), 统计计算平均值.

3 结果和讨论

3.1 钛可溶性络合物的形成和特性

四氯化钛是一种化学性质十分活泼的化合物, 常温下, 当它直接加水时, 极易生成 $\text{Ti}(\text{OH})_x$, $x = 1 \sim 4$, 形成沉淀^[7]. 而在实验中, 四氯化钛在乙醇介质中和三乙醇胺经保温反应生成常温下可溶性化合物, 加水时无任何沉淀生成. 本文认为, 这是由于四氯化钛和三乙醇胺发生如下反应, 形成 Ti-2TEA 络合物:



三乙醇胺有三个羟基, 当四氯化钛和三乙醇胺以 1:2 的摩尔比反应时, 未参与反应的羟基提供了亲水性基团, 从而使产物在常温下成为稳定的可溶物.

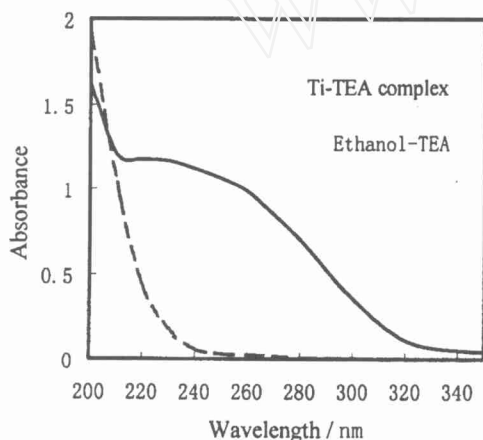


图 1 紫外光谱图

Fig. 1 UV spectra of Ti-TEA TEA and ethanol

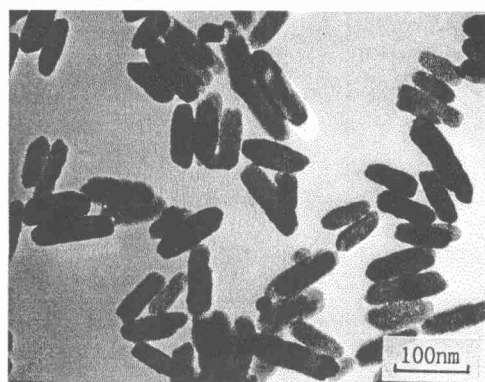


图 2 陈化钛溶性络合物溶液制得的 TiO_2 TEM 照片

Fig. 2 TEM photo of TiO_2 prepared from the soluble Ti-2TEA complex

Aging temperature 145°C; Aging time 48h; pH=10.5

反应介质乙醇中的羟基和 Ti^{4+} 也有可能发生反应生成钛酸酯, 即醇盐. 但生成的醇盐极易和三乙醇胺发生酯交换反应, 且反应是不可逆的^[8,9]. 因此, 即便乙醇中的羟基和 Ti^{4+} 先反应生成醇盐, 通过酯交换反应, Ti^{4+} 最终将是和以三乙醇胺形成络合物的形式存在.

另一方面,乙醇仅有一个羟基.若乙醇和 Ti^{4+} 发生反应,其反应产物没有多余的羟基作为亲水基团,不能成为稳定可溶性的化合物,将会很快水解形成沉淀.

为进一步考察可溶性钛络合物的特性,本文在 $\text{pH}=10.5$ 时,测定了其水溶液紫外-可见光谱吸收情况,测试浓度(以钛计) $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. 在相同 pH 值条件下,测定了 2.1 中未加入四氯化钛的空自乙醇和三乙醇胺溶液的光谱吸收. 结果如图 1 所示.

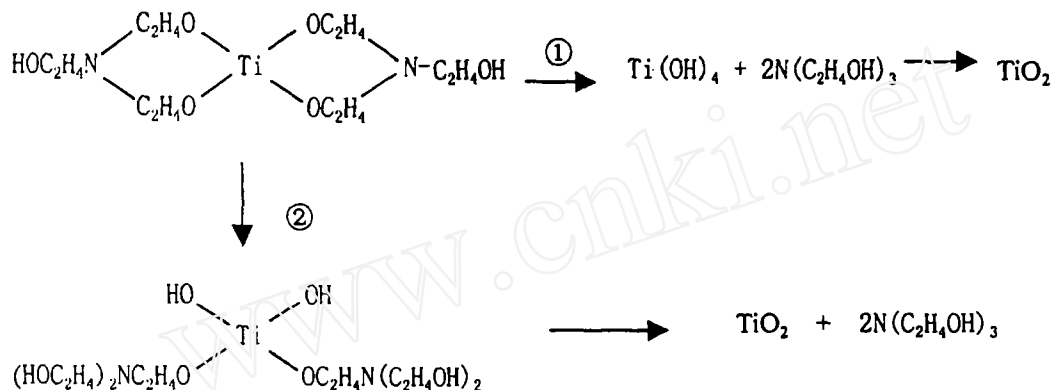
由图可以看出,乙醇和三乙醇胺混合溶液仅在 $<230\text{nm}$ 有吸收.而钛络合物在 $220\sim 270\text{nm}$ 之间有一吸收平台.

3.2 单分散纳米二氧化钛的形成

图2为钛可溶性络合物溶液在 pH=10.5, 温度 145°C 下陈化 48h 所得颗粒的电镜照片. 由图2可以看出, 颗粒的形状统一, 大小一致, 有较好的单分散性.

我们知道, 四价钛离子 Ti^{4+} 由于其较强的正电荷, 在常温下便发生水解, 形成氢氧化钛, 经煅烧成为二氧化钛. 而当 Ti^{4+} 离子和三乙醇胺形成稳定络合物时, Ti^{4+} 离子的正电荷被中和, 需要在较高温度下使 Ti-O 键变弱, 水解方能进行.

水解可能按以下两种方式进行.



一种水解可能方式是四个 Ti-O 键完全水解形成氢氧化钛再转化成二氧化钛。另一种可能方式是部分 Ti-O 键水解, 然后在分子内消除三乙醇胺直接形成二氧化钛。

本实验的水解液中,虽然存在着大量的四价钛 Ti^{4+} ,但大都是以可溶性络合物的方式存在.水解不像单个 Ti^{4+} 离子进行的那样快.二氧化钛分子是缓慢的形成和释放的.因而,颗粒的生成将按照 Lamer 模型的方式完成^[10].即,当 TiO_2 的浓度达到成核所需的过饱和度时,首先形成大量的晶核,使过饱和度迅速下降,离开成核区域.

由于晶核长大所需的过饱和度远低于成核所需的过饱和度, 此后缓慢形成的二氧化钛将主要用于晶核的长大, 而不再有新的晶核生成. 由于成核和长大的分离, 最终得到形状统一、大小均匀的单分散颗粒. 图 2 的电镜照片也说明了这一点.

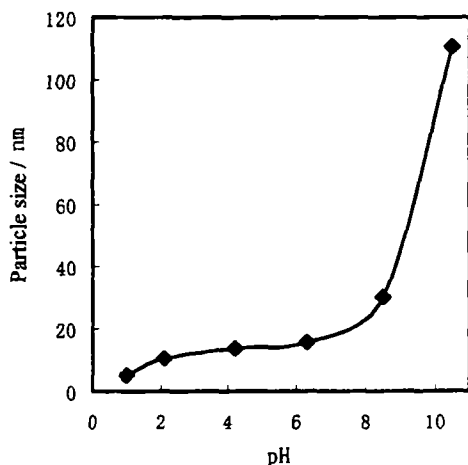


图 3 颗粒大小与 pH 的关系

Fig. 3 Particle size vs pH

3.3 pH值对颗粒形成的影响

钛可溶性络合物水解时, pH 值对生成颗粒的大小有显著的影响. 随着 pH 由小到大的变化, 颗粒的尺寸也变大. 如图 3 所示.

图 4(a) 和 (b) 为 pH=8.5 和 2.5 时所得的 TEM 照片. 可以看出, 颗粒的尺寸远 < pH=10.5 时得到的颗粒, 但仍维持较好的单分散性.

当 pH 较低时, H^+ 离子浓度较高. 由于氧存在孤对电子, H^+ 离子很容易与其形成氢键, 从而削弱了 Ti-O 键的强度, 或者说, 在酸性条件下, Ti-O 键不稳定, 易发生水解.

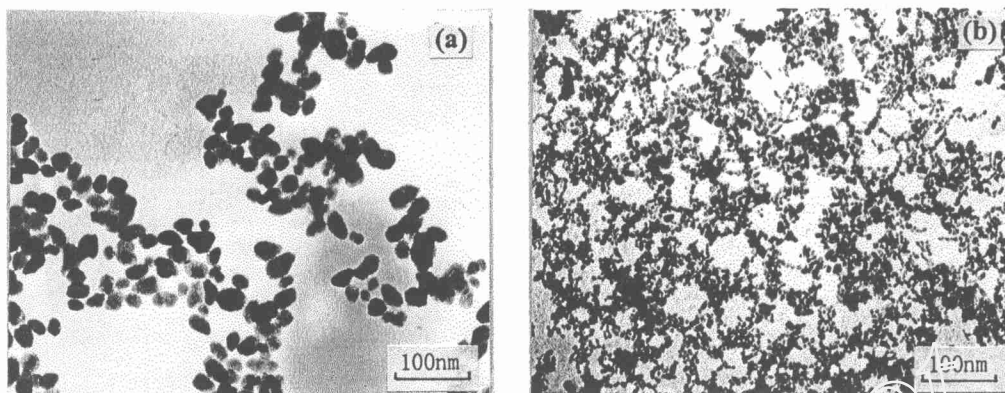


图 4 不同 pH 下得到的 TiO_2 颗粒 TEM 照片
Fig. 4 TEM photos of TiO_2 particles prepared at different pH values
(a) pH=8.5; (b) pH=2.5

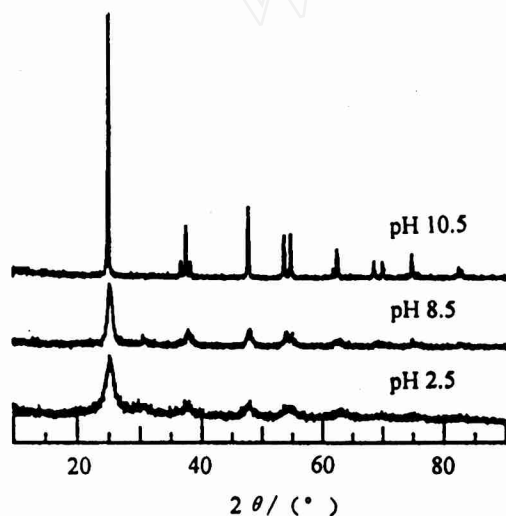
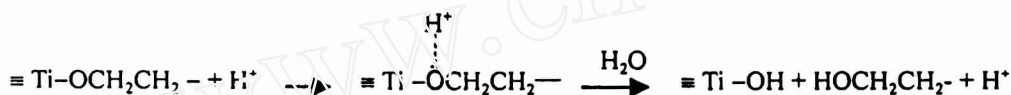


图 5 不同 pH 值得到的 TiO_2 颗粒粉体的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD profiles of TiO_2 powders prepared at different pH values

因此, 在 $145^\circ C$ 高温下陈化时, 酸度越大, 水解越容易进行, 二氧化钛形成的速度越快, 过饱和度越大, 晶核生成的数目就越多, 便得到更小的颗粒. 这为制备不同尺寸的单分散纳米二氧化钛粉体提供了新的途径.

3.4 产物的 X 射线衍射分析

四氯化钛 $90^\circ C$ 下直接水解时, 所得颗粒需经 $300^\circ C$ 以上的高温煅烧才能转化成晶格完整的金红石型二氧化钛^[5]. 以四氯化钛为原料, 在 $>200^\circ C$ 水热法制备二氧化钛时, 晶型随 pH 值的变化而变化^[11]. 本实验条件下的产物直接进行 X 射线衍射分析, 其结果如图 5 所示. 可以看出, 虽然陈化温度为 $145^\circ C$, 但不需要经过更高温度煅烧, 产物即为晶格发育较完整的锐钛矿型二氧化钛, 晶型不随 pH 值的变化而变化.

随着 pH 值的增大, 衍射峰变得窄而尖锐, 说明颗粒平均粒径在增大, 这和图 2、4 的 TEM 照片的结果是一致的。

4 结论

1. Ti^{4+} 离子和三乙醇胺可形成常温下较为稳定的水溶性络合物, 从而避免了 Ti^{4+} 离子的直接迅速水解。该络合物在 220~270nm 有吸收。

2. 钛—三乙醇胺络合物在 145°C 下水解可直接生成晶格完好, 单分散锐钛矿型二氧化钛颗粒; 颗粒的大小可通过调整水解液的 pH 进行调节。

参考文献

- [1] Malhotra K, Okabe S. *Ceram. Trans.*, 1992, **22**: 57-62.
- [2] Dauscher A, Touroude R, Maire G, et al. *J. of Catalysis*, 1993, **143**: 155-165.
- [3] Takata T, Tanaka A, Hara M, et al. *Catalysis Today*, 1998, **44**: 17-26.
- [4] Matijevic E, Budnik M, Meties L. *J. Colloid interf. Sci.*, 1977, **61** (2): 302-311.
- [5] Fukui H, Nishimura H, Suzuki H, et al. *J. of the Ceram. Soc. of Japn.*, 1996, **104** (6): 540-544.
- [6] Ikemoto T, Uematsu K, Mizutani N, et al. *yogyo-Kyokai-Shi*, 1985, **93** (5): 261-265.
- [7] Clark R J H. *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, London: Elsevier publishing Co., 1968. 156-162.
- [8] Bradley D C, Mehrotra R C, Gaur D P. *Metal Alkoxides*, London: Academic Press, 1978. 227.
- [9] 刘汉兴, 尹成烈, 有机化学, 1989, **9**: 417-422.
- [10] Lamer V K, Dinegar R H. *J. of Amer. Chem. Soc.* 1950, **72** (17): 4847-4854.
- [11] Cheng Huming, Ma Jiming, Zhao Zhenguo, et al. *Chem. Mater.* 1995, **7**: 663-671.

Preparation of Monodispersed Nanometer Titanium Dioxide by the Complex from Titanium Tetrachloride

CHEN Hong-Ling, WANG Yan-Ru, SHI Jun

(Institute of Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Monodispersed titanium dioxide nanoparticles were prepared by the hydrolysis of the titanium complex at 145°C, the complex was obtained by the reaction of TiCl_4 with tri-ethanolamine. The crystalline phase and morphology of the nanoparticles were characterized by means of TEM and XRD techniques. The sizes of the particles can be regulated by changing pH values of the complex solution. The UV spectra of the complex solution were measured. The formation and hydrolysis of the complex were discussed.

Key words titanium dioxide; nanoparticle; monodispersion; anatase