

超临界流体干燥法制备纳米级 TiO_2 的研究*

张敬畅 曹维良 于定新 石锦华 窦正仓

(北京化工大学应用化学系 北京 100029)

摘 要

本文以廉价无机盐为原料,采用溶胶-凝胶法(Sol-Gel)结合超临界流体干燥(Supercritical Fluid Drying 简称 SCFD)制备了纳米级 TiO_2 ,并采用 XRD、DTA-TG、TEM 技术研究了 Sol-Gel 过程中溶液的 pH 值、浓度、陈化时间及 SCFD 技术等条件对 TiO_2 粒径大小的影响,实现了干燥晶化一步完成.用该方法制得的 TiO_2 超细粉体,粒径大都在 3~6nm 之间,呈球形微粒,粉体晶型为锐钛矿型,并具有纯度高、热稳定性好、失重小和粒度分布均匀等特性.

关 键 词 超临界流体干燥, 二氧化钛, 气凝胶, 纳米材料

分 类 号 TF 123

1 引言

TiO_2 超细颗粒的问世是本世纪 80 年代后期 TiO_2 领域的一个新进展,这种新型无机材料的粒径仅为普通 TiO_2 的 1/10 左右,多为 10~50nm,具有很高的化学活性、良好的耐热性和耐化学腐蚀性,可用作性能优良的催化剂、催化剂载体和吸附剂^[1],也可用作功能陶瓷、高级油漆和涂料的原料,同时纳米 TiO_2 又是许多电子材料的重要组成部分^[2]. TiO_2 超细粉体可以采取多种不同方法制备,常用的方法有化学气相沉积(CVD)法、醇盐水解法和气相氧化法等.化学气相沉积法^[3]和激光热解法^[4]可制备出 5~20nm 清洁表面的 TiO_2 超细粉体,但产量低、设备复杂、成本高.用钛醇盐水解^[5]制备 TiO_2 超细粒子的方法研究的很多,但钛的有机盐价格较高,且难于控制水解条件,气相氧化法^[6]制得超微细 TiO_2 也存在纯度较低的问题.目前开展的超临界流体干燥^[7]可制备出大孔、高比表面积、低密度氧化物气凝胶超细粉.由于在超临界状态下,液体变成了流体,不存在气液界面,表面张力和毛细管作用力也被消除.因此把溶剂在其超临界状态下抽提除去,便可制得超微粒的高表面金属氧化物或多组份的金属氧化物.目前采用 SCFD 法制备超细 TiO_2 尚未见文献报道.本文采用 Sol-Gel 法制备出 TiO_2 水合物,经相转移再经 SCFD 法制得锐钛矿型 TiO_2 超细粒子.并分别运用 XRD、TG-DTA 和 TEM 等技术,考查了水凝胶 pH 值、老化时间、钛盐溶液浓度及 SCFD 技术及煅烧条件等参数对其性能和粒度的影响,以期制备高比表面积 TiO_2 超细粉体选择最佳工艺条件.

* 1998-04-06 收到初稿, 1998-06-12 收到修改稿

国家自然科学基金资助项目(29643001)

2 实验部分

2.1 溶胶 - 凝胶法制备 TiO_2 水合物

首先在 N_2 保护下称取一定量的 TiCl_4 , 制得 1M 含 HCl 的 TiCl_4 水溶液, 置于密闭容器中. 使用时先稀释到一定浓度, 为保证均匀沉淀的条件, 必须加入适量已优选好的表面活性剂, 例如 SDBS, 并在不断搅拌条件下加入 TiCl_4 溶液中, 常温下缓慢滴加一定量的氨水, 滴加速度约 $2\text{mL}/\text{min}$, 搅拌速度 45rpm , 调节 pH 在 $4.0\sim 9.0$ 之间, 停止滴加氨水, 并在室温下陈化 $3\sim 60\text{h}$, 制得不同浓度的水凝胶 (hydrogel).

2.2 相转移过程

将 2.1 制得的水凝胶经离心分离, 多次洗涤至无 Cl^- , 同时也将吸附在沉淀表面的 SDBS 洗净, 然后用定量无水乙醇分 $3\sim 5$ 次分别交换水凝胶的水. 每次以凝胶表面抽干为准, 得到 TiO_2 醇凝胶 (alcogel).

2.3 SCFD 法制 TiO_2 粉体

将醇胶置于高压釜中密封, 升压使液体压力高于饱和蒸气压, 再升温使体系达到超临界状态, 凝胶中的流体无表面张力, 且乙醇与残留水相溶为同相流体, 保温一定时间, 在保持恒温条件下缓慢释放流体, 可较大程度地消除使凝胶粒子团聚的表面张力, 同时用 N_2 取代流体, 以驱除乙醇和残留水, 冷却至室温, 即得白色 TiO_2 气凝胶超细粉.

2.4 TiO_2 粉体处理

将 2.3 制得的 TiO_2 粉体准确称量 5 份放在马弗炉内, 在 220°C 煅烧 3h . 取出第一份为 1# 样, 并称重; 再继续升温至 450°C 煅烧 3h . 取出第二份为 2# 样, 并称重, 如此下去分别在 650 、 800 、 1000°C 下煅烧 3h , 得到 3#、4#、5# 样, 并称重计算失重率, 样品留待 TEM 和 XRD 测试用.

2.5 物性分析测试

(1) 粒子的粒径与形貌由透射电子显微镜 (日本理学 TEM-2000 型) 测试, 放大倍数为 10 万倍.

(2) XRD 是 DMAX-2400 型多晶粉末衍射仪上完成的, 光源波长 1.5412nm . 铜靶 X 射线管工作电压和电流为 40.0kV 和 100.0mA . 分别测试了不同处理条件下晶体结构的变化.

(3) 用理学高温型热分析仪测定粒子在热处理过程中失重情况和热变规律, 先称样 4.4mg , 以流动氮气为介质, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 由室温升到 1000°C . 记录仪直接绘出 DTA 和 TG 曲线.

3 结果和讨论

3.1 钛盐溶液浓度对 TiO_2 的影响

图 1 给出了 TiCl_4 浓度在 $0.1\sim 0.7\text{M}$, pH 为 7 制备 Sol-Gel, 陈化 12h , 经 SCFD 法制得粉体的 TEM 结果. 可见当浓度在 $0.1\sim 0.5\text{M}$ 时, 均可制得粒径为 $5\sim 10\text{nm}$, 而且形状较一致的球形超微粒子, 当 TiCl_4 浓度逐渐增大达到 0.7M 时, 粒子的大小和形状变得不规则, 不能制得均匀分散粒子 (参见图 1). 由此可见, 溶液浓度增加时, 粒子的粒径增大, 与文献 [8] 报道相一致.

3.2 pH 值的影响

在 Sol-Gel 制备过程中 pH 值对最终超微粒子的粒径大小及形态都有一定影响. 图 1 绘出 pH=7 条件下制得粒径大都在 5~10nm. 实验结果表明, 当 pH 在 4~8 之间, 对粒径大小影响不大. 但 pH 过小 ($\text{pH}<4$) 会抑制水解速度使沉淀不完全, 在离心洗涤沉淀过程中易发生

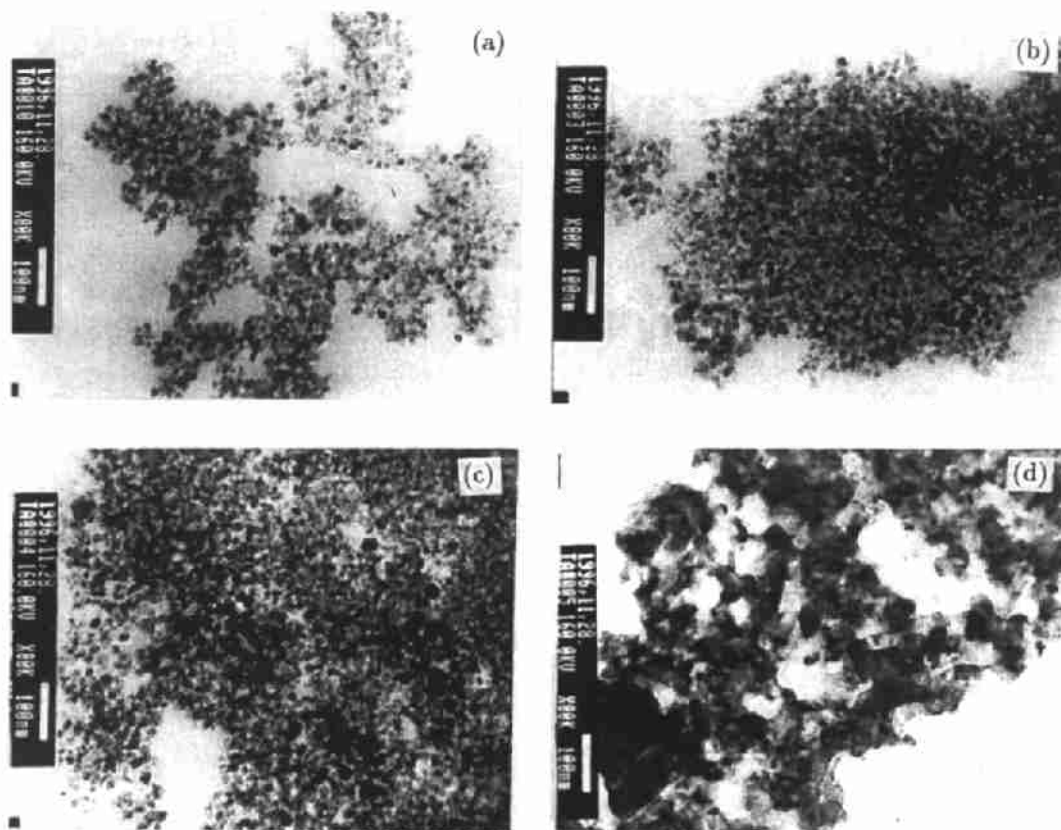


图 1 不同的 Ti^{4+} 浓度下制得 TiO_2 粉体的 TEM 照片

Fig. 1 TEM photos of TiO_2 powder prepared with various Ti^{4+} concentration

(a) 0.1M; (b) 0.3M; (c) 0.5M; (d) 0.7M Conditions: $\text{pH}=7$; ageing time: 12h

胶溶现象, 造成离心分离困难, 且影响 TiO_2 的收率, 当 $\text{pH}>9$ 时, 粒子形态变得不规则. 这种现象在有关文献中有类似的讨论. 而且当 pH 过大时, Cl^- 易被包覆在沉淀中, 难以洗涤, 影响产品的纯度, 可见 pH 值对制备超微粒的影响不容忽视, 实验结果证明, $\text{pH}=7\sim 8$ 最佳.

3.3 陈化时间与粒度的关系

图 2(a)、图 1(b) 和图 2(b) 分别是陈化 0.5、12、60h, 浓度为 0.3M, $\text{pH}=7$ 条件下制得的 TiO_2 粉体的 TEM 照片. 结果表明, 随陈化时间的延长, 虽形态无明显变化, 但从 TEM 图可以观察到颗粒间有逐渐连接三维网络状态, 平均粒径变化不大, 都在 5~6nm 之间. 陈化时间太短 (0.5h), 粒子强度不够大, 经 SCFD 法制出的 TiO_2 气凝胶超细粉呈絮状, 边缘不清晰, 随着老化时间的延长 (60h), 凝胶粒子间边接增强, 骨架收缩更为坚固, 颗粒间孔径随

之减小,造成颗粒之间边缘不清晰,同时实验也发现,陈化时间太短,在洗涤 Cl^- 过程中会产生溶胶现象,这与粒子强度不够有关。

3.4 超临界流体干燥条件与 TiO_2 物性关系

传统的干燥法是暴露于大气环境下,或放在烘箱中蒸发干燥,其主要缺点是蒸发干燥过程中,由于凝胶中气液界面的形成,在凝胶的孔中因液体表面张力的作用产生一个弯月面,随着蒸发干燥的进行,弯月面消退到凝胶本体中,作用在孔壁上的力增加,使凝胶的骨架塌陷,导致凝胶收缩团聚,使粒径长大,一般干燥法难以得到粒径小的超细粉体。

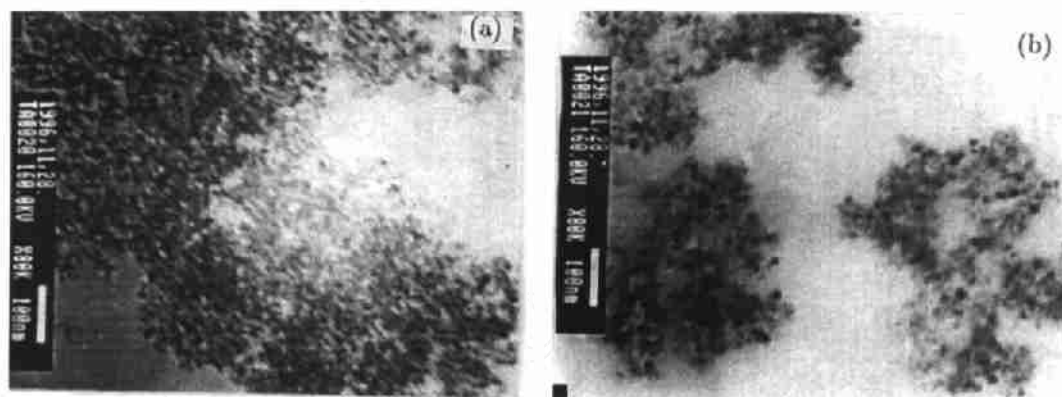


图 2 陈化时间与粒径关系

Fig. 2 Dependence of ageing time on particle

Ageing time: (a) 0.5h; (b) 60h Conditions: pH=7; concentration: 0.3M

为解决上述问题采用超临界流体干燥法。超临界流体干燥技术是利用液体的超临界特性,即在超临界点以上,气液界面消失的流体状态下,分子间相互作用减小,液体的表面张力下降。使液体的压力高于其饱和蒸气压,从而凝胶中的液体无须形成气液界面而直接转化为无气液相区别的流体,即在其超临界状态下,使流体缓慢脱出而不影响凝胶的骨架结构,该流体再用惰性气体取代而制得气凝胶。

由于水的临界温度 (T_c) 和压力 (P_c) 较高,且在超临界条件下易引起凝胶化,因而通常水凝胶不直接用于超临界干燥,早在 1864 年, Graham 就证实了渗透在凝胶中的液体是一连续相,它可被另一种完全不同的液体所取代。超临界干燥介质可采用 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 醇及 CO_2 。本文采用乙醇。图 3 为乙醇的 $p \sim V \sim T$ 图^[9],以一定的速率增大压力,使压力首先达到超临界压力 (a-b 点),随着温度的升高,通过释放少量溶剂,保持压力不变,最后达到所选超临界温度 (b-c 点),此时,凝胶中的液体无须形成气液界面而直接转化为无气液相区别的流体,即达到超临界状态,超临界流体兼具气体和液体性质,且具有极好的渗透性,较低的粘度和高的传质速率,粘度为对应流体的 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 倍^[10]。在超临界状态下,凝胶孔中的液相全部转化为流体,且醇凝胶中所含少量水与乙醇混溶而转变为二元单相均质流体,通过适当调节,在保持超临界温度不变的情况下,缓缓释放流体,直到常压 (d 点),c-d 过程中,超临界流体不会逆转为液体,因而可在无液相表面张力的情况,将凝胶分散相除去,同时用惰性气体 (如 N_2) 取代,以防在冷却过程中凝结,当冷至室温后,即得超细粉体。

乙醇的临界温度为 243°C , 临界压力为 6.3MPa 。实验过程中发现, 影响 TiO_2 超细粉性能和粒度的因素主要有两方面, 一方面 SCFD 操作温度过高, 会发生类似于气凝胶超细粉在空气中焙烧时的情况, 使颗粒烧结聚集而长大; 另一方面操作温度的改变所引起的流体密度的变化也会对超细粉结构性能产生影响, 而前者的影响占主导地位, 因此要制备大孔、高比表面积 TiO_2 超细粉, 操作温度越低越好, 若操作温度过高, 粉体颗粒过大或开成独石, 考虑到超临界状态的达到和保持, 以选取操作温度 $240\sim 270^\circ\text{C}$ 为宜, 压力 $6.0\sim 8.4\text{MPa}$ 较佳, 同时也考虑到水交换后制得的醇凝胶的液相水含量 (即醇水交换度) 对 SCFD 操作温度和压力影响, 很明显, 所用乙醇量越大, 交换次数越多, 醇凝胶中液相水含量越小, SCFD 操作温度和压力相应降低。文献 [11] 测定了 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 二元体系的临界温度 (T_c), 含水量为 11.5% 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系临界温度为 248°C 。利用 Patele-Tja 的立方型状态方程, 采用新的局部组成混合规则进行处理, 计算 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的临界参数, 得出含 11.5% 水的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系临界压力为 6.8MPa [12], 本文做了不同含水量的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 的超临界体系, 测得不同 p_c 和 T_c 值, 证明了无水乙醇的 $p_c=6.3\text{MPa}$, $T_c=243^\circ\text{C}$, 随含水量增加 p_c 、 T_c 增大, 验证了上述理论。

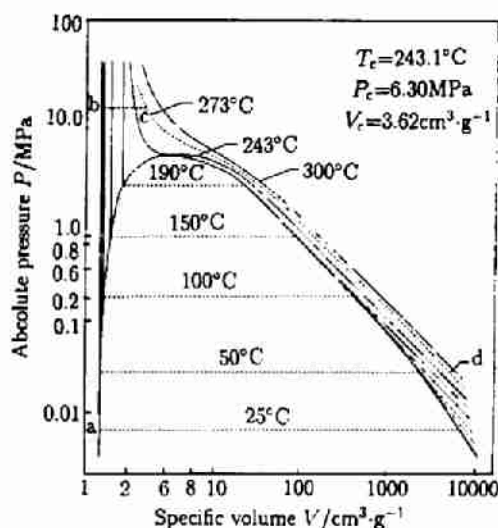
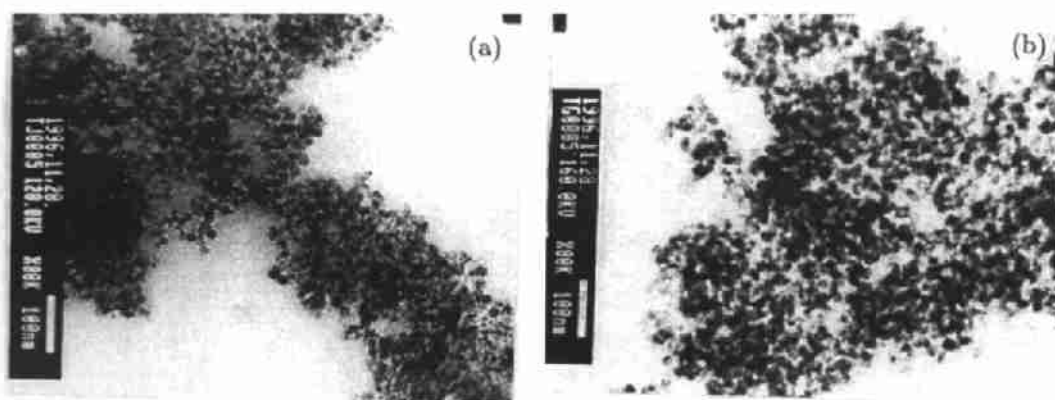
图 3 乙醇的 $p \sim V \sim T$ 图Fig. 3 $p \sim V \sim T$ diagram of ethanol

图 4 经高温处理的粉体 TEM 照片

Fig. 4 TEM photos of TiO_2 powders treated with high temperatures(a) 450°C ; (b) 650°C

3.5 热处理温度对 TiO_2 粒度的影响

图 4 是由 SCFD 制得粉体 (见图 1(a)) 经在空气中 450、650°C 高温处理后的 TEM 结果. 由于经 220°C 处理的 TEM 结果与图 1(b) 相同, 因此不再重复列出. 比较图 1(b) 图 4(a)、4(b) 可见, 利用 SCFD 制得粉体在低于 450°C 条件下处理, 粉体粒径变化不大, 增长速度缓慢, 粒径大都保持在 5~6nm (见图 1(b) 和图 4(a)), 说明用 SCFD 法制备粉体热稳定性好, 粒子不易团聚长大, 而当处理温度 >650°C 时, 粉体粒度增长速度加快, 粒径增大可达 8~10nm (见图 4(b)).

实验结果也表明, 仅在 220°C 处理前后粉体重量减小 3%, 继续升高温度 450、650°C 燃烧粉体重量保持恒量不再失重. 这与本文 TG 测试结果一致 (参见 3.6 讨论).

3.6 XRD 和 DTA-TG 分析测试结果

图 5 为 SCFD 制得纳米级 TiO_2 及经高温 220、450、650、800、1000°C 处理的 1#~5# 粉体的 XRD 谱图. 由图可见, 经 Sol-Gel 和 SCFD 技术制得的 TiO_2 粉体即为锐态型 (图 5(a)). 这和一般用 Sol-Gel 法制备 TiO_2 凝胶粉末具有的非晶态结构^[13] 完全不一致. 而且随处理温度越高, 晶型就越好 (见图 5, 1#~5#). 值得注意的是, 无论怎样升高处理温度, 650、800、1000°C 都观察不到由锐态形向金红石形转化的现象发生.

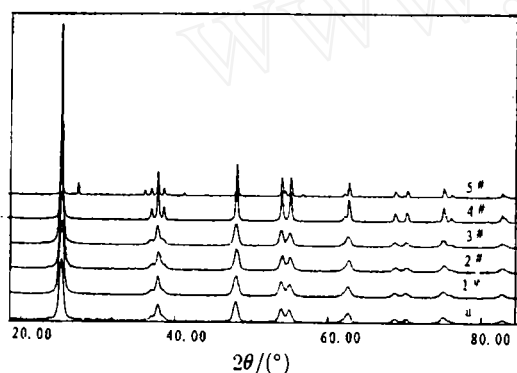


图 5 TiO_2 高温处理 XRD 谱图

Fig. 5 XRD profile of TiO_2 powders treated at high temperatures

将 SCFD 制得的 TiO_2 粉体经 DTA-TG 测试结果表明, 仅在 214°C 有一个吸热峰, 同时在 TG 曲线有失重现象发生. 温度再继续升高至 1000°C, 再无热效应和失重峰出现. 这是由于在超临界过程中, 大量乙醇在球型 TiO_2 颗粒表面形成稳定 R-O 层^[13], 几乎包围了整个球体, 即使在超临界干燥后这层醇仍然存在, 因为纳米级 TiO_2 粒径小, 具有较高的表面能, 乙醇在 TiO_2 表面的吸附不是物理吸附, 而是化学吸附, 形成较稳定的化学键. 因此乙醇从超细 TiO_2 表面脱附下来, 要克服与 TiO_2 表面形成的较高化学结合能, 需要的脱附温度要远远大于乙醇的沸点. 同时 XRD 测试结果与 DTA-TG 结果也是一致的. 再次证明 SCFD 技术可实现干燥晶化一步完成, 这一奇特现象是由于 SCFD 技术特殊性导致的.

4 结论

1. 以无机盐为原料, 采用 Sol-Gel 法制备粒径小 (半径约为 5~10nm) 的 TiO_2 气凝胶超细粉末, 且颗粒分布均匀, 呈近似球状.

2. 超临界流体干燥法是制备纳米材料的一种新技术和新方法, 制得的粉体具有良好的热稳定性, 且具有收集性好、制样量大、溶剂回收率高和样品纯等特点, 而且 SCFD 的温度压力取决于超临界干燥介质以及溶剂的浓度, 并影响粉体的粒度及形态.

3. 详细考查了各个制备参数对 TiO_2 气凝胶超细粉性能的影响, 包括初始水凝胶 pH 值、水凝胶在母液中的陈化时间、钛盐溶液浓度, 其 pH 值在 4~9 之间时, 用该方法制得的 TiO_2 粉体粒径变化不大; 浓度越大, 粒径越大, 陈化时间对粒径大小无影响, 但对粉体外貌形态和下一步的实验操作有影响。

4. XRD 和 TEM 结果表明, 通过 SCFD 法制得的 TiO_2 气凝胶超细粉为锐钛型, 实现干燥晶化一步完成。随着焙烧温度的升高, 颗粒略有长大, 但增长速度缓慢, 晶型仍保持锐钛型, 进一步证明用 SCFD 技术可制备热稳定性好的锐钛型超微粒 TiO_2 粉体。

参 考 文 献

- 1 Haro-Paniatowski E, Rodirgrez Talavera, *et al.*, *J. Mater. Res.*, 1994, **9** (8): 2102-2107
- 2 Doeff S, Henry M, Sanchez C, *et al.* *Journal of Non-cryst. solids*, 1987, **89**: 207-211
- 3 Karch J, Birringer R, Gleiter H. *Nature*, 1987, **330**: 55-59
- 4 高晓云, 张敬畅, 王伟洁等 (GAO Xiao-Yun, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1993, **8** (1): 57-62
- 5 Mazdidasni K S, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1969, **52** (10): 523-526
- 6 李学富. 化工新型材料, 1995, **23** (5): 36-38
- 7 相宏传, 钟 炳, 彭少逸等. 燃烧化学学报, 1994, **22** (2): 119-205
- 8 Huizhen Chen, Ruckenstein F. *J. of Colloid and Interface Science*, 1991, **145** (2): 581-590
- 9 Gesser H D, Goswami P G. *Chem. Rev.*, 1989, **89**: 765-785
- 10 Matson D W, Smith R D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72** (6): 871-876
- 11 White J F. *Trans. A. I. Ch. E.*, 1942, **38**: 435-439
- 12 左有祥. 石油大学学报, 1990, **14** (1): 56
- 13 黄军华, 高 濂, 陈锦元等 (HUANG Jun-Hua, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11** (1): 51-57

Preparation of TiO_2 Ultrafine Powder in Terms of SCFD Technique

ZHANG Jing-Chang CAO Wei-Liang YU Ding-Xin SHI Jin-Hua DOU Zheng-Chang
(Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology Beijing 100029 China)

Abstract

Titanium dioxide ultrafine powders were prepared by sol-gel and supercritical fluid drying (SCFD) methods from cheap inorganic salts as raw materials. The ultrafine powders were characterized in terms of XRD, DTA-TG and TEM techniques. The dependence of particle size on solution pH value, concentration, ageing time and SCFD condition was also investigated. It was found that the ultrafine powders so obtained exhibit small crystallite sizes of 3~6nm, better thermal stability and less weight loss.

Key words supercritical fluid drying, nanometer material, TiO_2 , gasgel