

文章编号: 1000-324X(2007)01-0053-06

## 渗透水解 $\text{TiCl}_4$ 制备纳米 $\text{TiO}_2$

陈云华, 林 安, 甘复兴  
(武汉大学资源与环境科学学院, 武汉 430079)

**摘 要:** 利用渗透膜使  $\text{TiCl}_4$  溶液中  $\text{H}^+$  和  $\text{Cl}^-$  慢慢渗透出来而水解得到凝胶, 然后用有机溶剂置换出其中的水分而干燥, 焙烧后即得纳米  $\text{TiO}_2$ . 采用 TEM、XRD、氮气吸脱附实验对样品进行了表征和分析. 所得产品颗粒细小、均匀, 比表面积大. 晶体相转变温度高,  $700^\circ\text{C}$  焙烧仍然为锐钛矿型晶体,  $900^\circ\text{C}$  转变为金红石型晶体. 文中还将该法和加热水解法、氨水沉淀法以及钛酸丁酯溶胶-凝胶法进行了比较.

**关 键 词:** 凝胶; 纳米;  $\text{TiO}_2$ ; 制备

**中图分类号:** TF123 **文献标识码:** A

## Preparation of Nano- $\text{TiO}_2$ by Dialysis Hydrolysis of $\text{TiCl}_4$

CHEN Yun-Hua, LIN An, GAN Fu-Xing

(College of Resource and Environmental Science of Wuhan University, Wuhan 430079, China)

**Abstract:** A dialysis membrane was used to make  $\text{H}^+$  and  $\text{Cl}^-$  dialyze out slowly during the hydrolysis of  $\text{TiCl}_4$ , and then  $\text{TiO}_2$  gel was obtained. The gel was dried by different methods and then calcined. The samples were characterized by transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), BET surface area and BJH pore size distribution. For comparison, the hydrolysis of  $\text{TiCl}_4$  by the methods of heating and adding ammonia, and the hydrolysis of tetrabutyl titanate by the sol-gel method were researched. The product prepared by the dialysis method has an enormous specific surface area and the crystallites are small and uniform. It has a high phase transform temperature, keeping anatase after calcination at  $700^\circ\text{C}$  and transforming into rutile phase at  $900^\circ\text{C}$ .

**Key words** gel; nanometer;  $\text{TiO}_2$ ; preparation

## 1 引言

$\text{TiO}_2$  广泛应用于催化剂、电子陶瓷、高级涂料、化妆品等领域. 纳米级的  $\text{TiO}_2$  更具有其优良的性能而被广泛研究. 制备纳米  $\text{TiO}_2$  的方法有气相法和液相法. 气相法往往需要比较复杂的设备, 液相法所需设备简单, 适合实验室和小规模生产. 报道较多的是采用钛醇盐水解制备纳米  $\text{TiO}_2$ <sup>[1~4]</sup>. 醇盐价格高而  $\text{TiCl}_4$  便宜, 且含钛量比醇盐高, 用  $\text{TiCl}_4$  制纳米  $\text{TiO}_2$  的研究报道不断出现, 有用氨水直接沉淀法<sup>[5]</sup>、水热尿素均匀沉淀法<sup>[6]</sup>、胶溶法<sup>[7]</sup>、微乳液法<sup>[8]</sup>, 以及其他条件水解法<sup>[9,10]</sup>等. 所有这些方法都需加碱和  $\text{TiCl}_4$  反应.

本文采用渗透膜使  $\text{TiCl}_4$  水解生成的  $\text{H}^+$  和  $\text{Cl}^-$  慢慢渗出, 水解和聚合反应得以进行, 得到了半透明的凝胶. 干燥并煅烧后即得纳米  $\text{TiO}_2$  粉末. 该法既克服了加氨水造成的沉淀不均匀性, 且不需要添加化学试剂. 实验考察了溶液浓度、温度、水解程度、干燥方法等因素的影响.

## 2 实验部分

### 2.1 纳米 $\text{TiO}_2$ 的制备

将  $\text{TiCl}_4$  滴加到冰水中(边加边搅拌), 然后将溶液转入渗透膜袋中, 放入缓慢溢流更新的自来水中, 直到溶液变成凝胶. 将凝胶抽滤, 并用蒸馏水

收稿日期: 2006-01-16, 收到修改稿日期: 2006-04-24

基金项目: 国家自然科学基金 (50499330-4)

作者简介: 陈云华 (1965-), 男, 博士研究生, 副教授. E-mail: chenylh@whu.edu.cn. 通讯联系人: 甘复兴. E-mail: fgan@whu.edu.cn

进一步洗涤至滤液中无  $\text{Cl}^-$  (用  $0.1\text{mol/L}$   $\text{AgNO}_3$  检验), 干燥后焙烧即得纳米  $\text{TiO}_2$ .

对比  $\text{TiCl}_4$  的加热、加碱水解: 将  $\text{TiCl}_4$  溶液  $60^\circ\text{C}$  恒温, 溶液由混浊到形成白色沉淀; 直接向溶液中滴加氨水, 当加入到一定量时很快产生大量沉淀.

钛酸丁酯水解: 将组分 A (10mL 钛酸丁酯和 10mL 乙醇) 加入组分 B (40mL 乙醇、1mL 醋酸和 2mL 水), 搅拌均匀后放置约 15 天溶液凝胶化.

样品表示法: m 后面数字表示水解法: 1 为渗透, 2 为加热, 3 为加氨水, 4 为钛酸丁酯溶胶-凝胶法; d 后面数字表示干燥: 1 为直接红外干燥, 2 为乙醇洗涤后红外干燥, 3 为正丁醇共沸置换后红外干燥, 4 为乙醇超临界干燥; c 后面数字表示煅烧温度, t 后面数字表示时间 (h).

## 2.2 纳米 $\text{TiO}_2$ 的表征

用 JEM-2010 透射电子显微镜观察样品形貌及粒径大小; 用日本 Rigaku 公司 D/max-rA 型 X 射线衍射仪测定晶相结构; 用美国 Coulter 公司 SA3100 比表面仪测量纳米粉末的比表面积和孔径分布.

## 3 结果和讨论

### 3.1 水解结果

随着  $\text{H}^+$  的渗出, 溶液逐渐成胶冻状, 继续放置水中老化, 颜色逐渐转变为半透明直至变为白色. 凝胶搅散后呈絮状, 很容易洗涤干净. 为防止干燥过程中形成硬团聚, 采用有机溶剂置换后干燥. 置换方法分别采用乙醇洗涤或正丁醇共沸蒸馏. 从图 1 看出, 共沸干燥凝胶是由许多非常小的颗粒组成的软团聚体, 可以看见其中的孔道结构. 粉末隐约出现了衍射花样, 说明粉末为晶体.  $700^\circ\text{C}$  焙烧后的颗粒变大, 衍射花样也更清晰 (图 2).

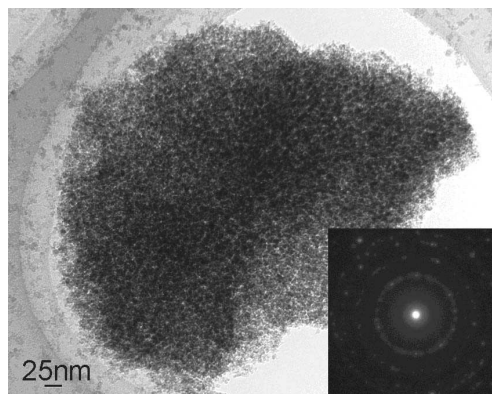


图 1 m1d3 的 TEM 照片及其衍射花样

Fig. 1 TEM and ED of m1d3

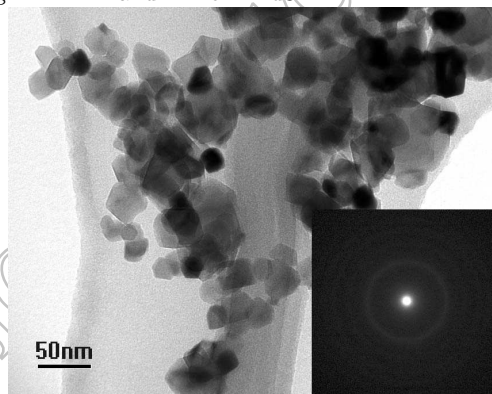


图 2 m1d3c700t5 的 TEM 照片及其衍射花样

Fig. 2 TEM and ED of m1d3c700t5

### 3.2 影响因素

#### 3.2.1 $\text{TiCl}_4$ 浓度

当  $\text{TiCl}_4$  浓度太小时不能形成凝胶. 浓度增加, 凝胶形成时间缩短, 透明度降低. 干燥后的比表面积增大, 但太大的浓度又会使比表面积减小. 当  $\text{TiCl}_4$  浓度较大时, 均相成核多, 凝胶化快, 初级粒子没有足够的时间生长及二次成核, 得到的晶粒小, 比表面积大. 浓度太大时, 溶解后易混浊, 而且单位体积内粒子过多会不可避免地造成粒子的凝并, 比表面积反而会略有减小.

表 1 不同条件下渗透水解结果

Table 1 Results of dialysis hydrolysis under different conditions

$c(\text{TiCl}_4)$ /mol·L <sup>-1</sup>	Temperature /°C	Time to form gel and phenomenon	Washed with ethanol $\text{s/m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Calcination( $500^\circ\text{C}3\text{h}$ ) $\text{s/m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
0.0046	17~20	there isn't gel		
0.0184	17~20	4~5 days later, slight white and soft	418.2	149.4
0.046	17~20	2 days later, get to white and shrink to split	474.7	177.6
0.276	17~20	Unclear solution, white gel in less than 2 days	434.1	166.8
0.046	8~12	3 days later, get to white and shrink to split		
0.046	25~27	30~35h later, get to white and shrink to split		

### 3.2.2 温度

溶解  $\text{TiCl}_4$  时水温不能太高, 否则溶液会混浊, 因为溶解放热会促进  $\text{TiCl}_4$  水解. 渗透水解过程中温度越高形成凝胶时间越短. 因为温度越高, 离子扩散速度越快, 水解缩聚反应的速度加快.

### 3.2.3 水解程度

当溶液刚变为胶冻状时, 溶液仍然呈酸性, 需继续渗析, 让  $\text{H}^+$  进一步渗出. 随水解程度的提高, 胶冻渐渐变为凝胶, 继续于水中老化, 凝胶渐渐开始收缩开裂. 如果胶冻不经过一定时间的老化则难过滤洗涤. 如果将这种胶冻直接干燥, 由于残余  $\text{Cl}^-$  存在, 煅烧后形成的晶粒较大而且容易团聚. 充分水解和老化有利于后续处理, 产品质量好.

### 3.2.4 焙烧

为了得到较好的晶体粉末, 需将干燥后的粉末焙烧. 图 3 的 XRD 图谱显示, 共沸干燥后粉末呈现锐钛矿晶体结构,  $500^\circ\text{C}$  和  $700^\circ\text{C}$  仍然是锐钛矿晶体,  $900^\circ\text{C}$  煅烧后转变为金红石型晶体. 晶体衍射峰随温度升高更加尖锐, 说明晶粒逐渐增大, 结晶度渐高. 产物比表面积随焙烧温度的升高而降低.

### 3.2.5 干燥方法

$\text{TiCl}_4$  的凝胶含有大量的水, 干燥后呈现晶体结

构, 但采用普通的干燥方法形成的晶粒易团聚. 从图 4 看出, 直接红外干燥凝胶焙烧后的晶粒发生了严重的硬团聚, 当采用醇置换出凝胶中的水分后再煅烧, 团聚大大减轻. 将粉末于水中超声处理后观察其沉降情况, 然后用 G5 砂芯漏斗过滤观察其穿滤情况, 明显看出直接干燥法得到的产品分散性差.

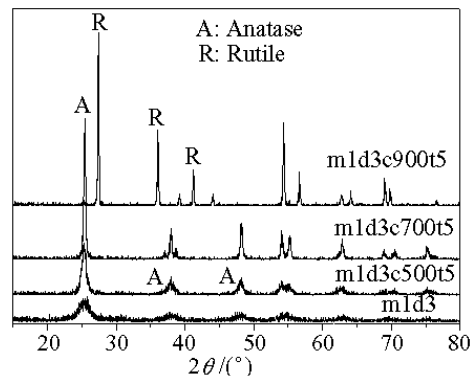


图 3 凝胶处理后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of treated hydrogel

图 5 为干燥样品的吸脱附曲线和孔径分布, 脱附曲线和吸附曲线间的滞后环说明样品存在着孔隙. 直接红外干燥样品的孔径为  $3.82\sim 3.48\text{nm}$ , 总孔体积为  $0.037\text{mL/g}$ , 比表面积为  $339.7\text{m}^2/\text{g}$ ; 用乙醇洗涤后干燥样品的孔径为  $4.2\sim 3.65\text{nm}$ , 总孔体积为

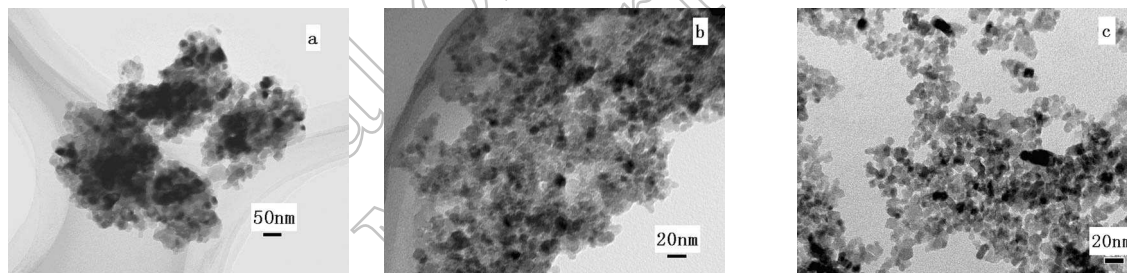


图 4 不同干燥样品  $500^\circ\text{C}$  煅烧 3h 后的 TEM 照片

Fig. 4 TEM of samples dried and calcined at  $500^\circ\text{C}$  for 3h

a: IR-drying; b: Washing with ethanol; c: Azeotropic drying with *n*-butanol

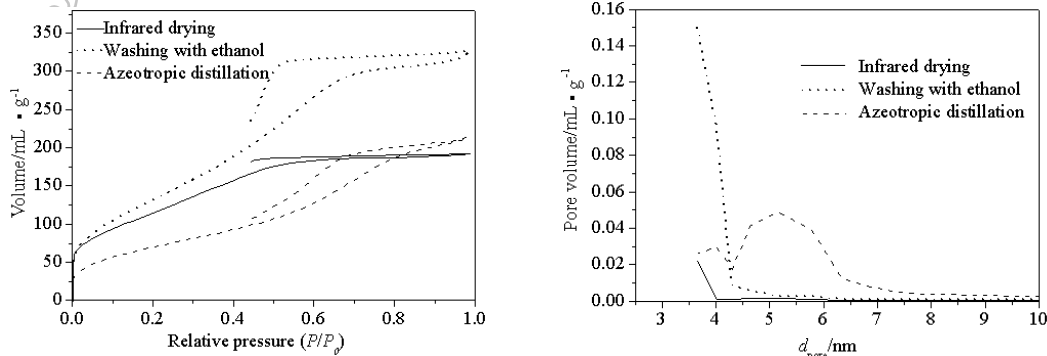


图 5 干燥样品的吸脱附曲线和孔径分布

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of dried samples and BJH pore size distributions

0.287mL/g, 比表面积为 474.7m<sup>2</sup>/g; 用正丁醇共沸干燥样品的孔径为 6.14~3.48nm, 总孔体积为 0.272mL/g, 比表面积为 257.6m<sup>2</sup>/g. 乙醇洗涤干燥减轻了晶粒的团聚, 孔径和孔体积增大, 比表面积增大. 共沸蒸馏过程中的溶剂热作用使晶粒增大, 表面变得平滑, 故比表面积减小, 孔体积的增大说明团聚减轻了, 而孔径的增大一方面与晶粒增大有关, 另一方面与团聚减轻有关. 500°C 煅烧后各样品的比表面积均大于 Degussa 公司的 P25(50m<sup>2</sup>/g), 但通过沉降分析和过滤观察其分散性却不如 P25. 因为 P25 为高温气相反应产物熔结形成的晶粒, 表面更加平滑. 而且不存在气液界面, 没有导致团聚的附加压力, 故其分散性好.

### 3.3 几种水解方法的比较

渗透水解得到的水凝胶干燥后, 都呈锐钛矿晶体结构. 当将 TiCl<sub>4</sub> 溶液室温放置一段时间会产生

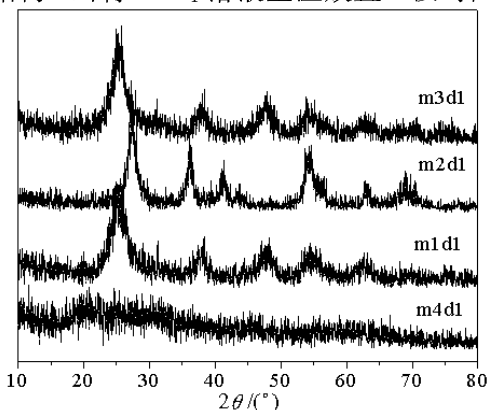


图 6 不同方法所得产物干燥后的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of dried samples with different methods

白色沉淀, 稍稍加热 (60°C 恒温) 则沉淀更快. XRD 显示, 沉淀干燥后为金红石型晶体 (图 6), 而且颗粒呈须状, 这种颗粒容易相互咬合而形成团聚体大颗粒 (图 7). 当采用回流加热促进水解时, 得到的是金红石型和锐钛矿型的混合晶体. 张青红在 70°C 恒温水解得到的是混合晶体 [9]. 刘宝春 [11]、

李燕 [12] 加热 TiCl<sub>4</sub> 的 HCl 溶液得到的是金红石晶体. Shaofeng Yang [13] 在用 HNO<sub>3</sub> 胶溶法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 时发现, 低于 70°C 胶溶处理得到的是金红石晶体而高于 70°C 胶溶处理得到的是混合晶体. 说明温度和 Cl<sup>-</sup> 影响了结晶. 李国华曾研究了几种沉淀剂对晶相的影响 [14].

当向 TiCl<sub>4</sub> 溶液中滴加氨水至某一定量时, 很快形成大量沉淀. 由于沉淀核心形成不均匀, 瞬间大量形成的沉淀虽然其初级粒子较小, 但局部浓度大, 容易发生团聚、凝并而将 Cl<sup>-</sup> 包裹其中, 难以洗涤干净, 会影响到产品纯度. 当小颗粒表面存在未洗净的无机离子时易导致晶桥作用而形成大颗

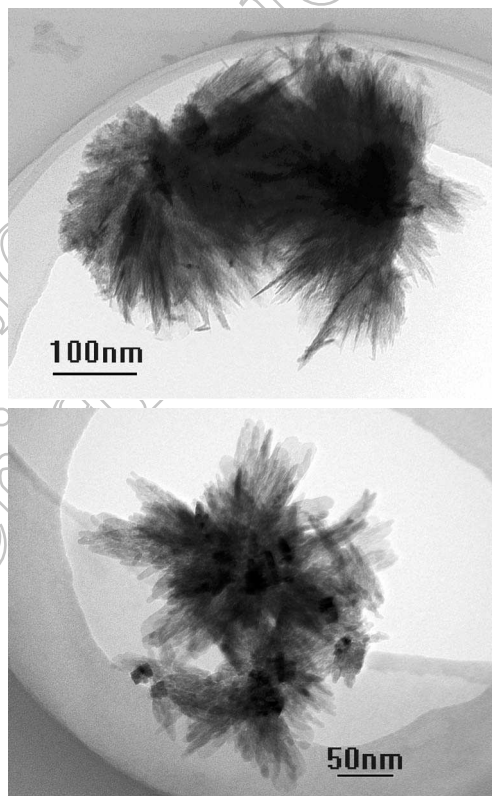


图 7 m2d2 及其 700°C 煅烧 3h 的 TEM 照片

Fig. 7 TEM photos of m2d2 and calcined powder at 700°C for 3h

表 2 粉体晶粒粒径

Table 2 Crystallite sizes

Sample	m1d2	m2d2	m3d2	m1d2c700t3		m2d2c500t3		m3d1c700t3		m4d1c700t3		m4d4c700t3	
Crystal face	101	110	101	101	200	110	101	101	200	110	101	101	200
$2\theta/(^{\circ})$	25.3	27.5	25.3	25.3	48.1	27.5	36.2	25.3	48.1	27.5	36.2	25.3	48.1
Half-peak													
width/ $^{\circ}$	1.9	1.3	2.0	0.3	0.43	0.25	0.22	0.27	0.35	0.09	0.1	0.35	0.46
Size/nm	4.2	6.2	4.0	26.9	19.3	32.4	37.6	29.8	23.7	90	83	23	18.1
Mean size/nm	4.2	6.2	4.0	23.1		35		26.8		87		20.6	

粒. 采用渗透水解, 随着  $\text{H}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的渗出, 沉淀核心均匀形成, 而且由于凝胶效应, 防止了形成的初级粒子相互碰撞而凝并. 实验发现, 相同浓度的  $\text{TiCl}_4$  采用渗透水解比滴加氨水得到的产品的比表面积大. 不过氨水沉淀法的产率高, 因为渗透水解法总有部分钛离子渗出而损失, 其产率只能达到 70%.

可根据 Scherrer 公式  $L = K\lambda/\beta\cos\theta$  计算颗粒的平均直径 ( $K$  取 0.89,  $\text{Cu}$  靶的  $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ). 表 2 列出了一些样品的晶粒计算值.

### 3.4 与钛酸丁酯溶胶 - 凝胶法比较

由钛酸丁酯得到的凝胶即使长时间老化后也仍然是透明的, 凝胶普通干燥后为非晶态 (图 6). 其小角 XRD 出现一较宽的衍射峰, 而  $\text{TiCl}_4$  的水凝胶干燥后小角 XRD 没有衍射峰. 这是由于钛酸丁酯在乙醇中水解形成的聚合核心同  $\text{TiCl}_4$  在水中水解形成的聚合核心具有不同的结构. 因为钛酸丁酯为四面体结构, 而且反应系统中的水量很少, 水解核心结构与  $\text{TiO}_2$  晶体结构差异大. 聚合物链的扩展形成了三维空间网络结构, 且聚合物分子上残留很多有机基团影响了晶化, 所以表现为非晶体.  $\text{TiCl}_4$  在水溶液中, 钛离子水解核中心已经形成了与  $\text{TiO}_2$  晶体类似的六配位的八面体, 所以进一步的聚合容易导致晶化, 小角 XRD 衍射峰消失.

$\text{TiCl}_4$  的水凝胶煅烧后的晶粒均匀, 而钛酸丁酯的乙醇凝胶煅烧后的晶粒大且不均匀. 这是因为钛酸丁酯干凝胶的非晶聚合物团簇高温时熔结凝并为不均匀大颗粒. 而  $\text{TiCl}_4$  水凝胶已经晶化, 避免了高温熔结形核造成的不均匀性.

$\text{TiCl}_4$  的水凝胶晶型转变温度高,  $700^\circ\text{C}$  煅烧后为锐钛矿型晶体,  $900^\circ\text{C}$  才转化为金红石型晶体, 而钛酸丁酯的干凝胶晶型转变温度低,  $700^\circ\text{C}$

煅烧后就已经完全转化为金红石型晶体. 如果将钛酸丁酯的凝胶水热回流, 或将其在正庚烷中加热回流后也转变为锐钛矿晶体, 再煅烧后则形成的晶粒均匀多了, 而且晶型转变温度也提高了. 从图 12 看出, 经过溶剂热晶化后再  $700^\circ\text{C}$  煅烧时只有部分转化为金红石型晶体, 按公式  $\chi = I_{\text{R}}/(0.8I_{\text{A}} + I_{\text{R}})$  可计算出其中金红石型晶体的质量分数为 70%.

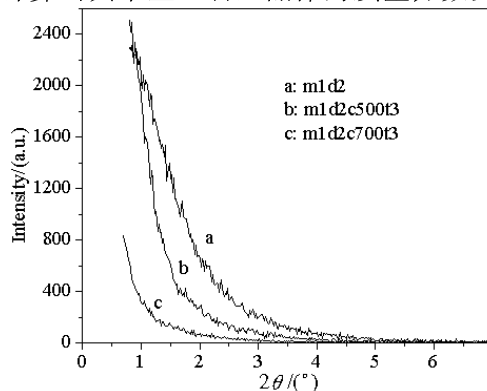


图 8 渗透水解法制得  $\text{TiO}_2$  的小角 XRD 图谱

Fig. 8 Small angle XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  prepared by dialysis hydrolysis

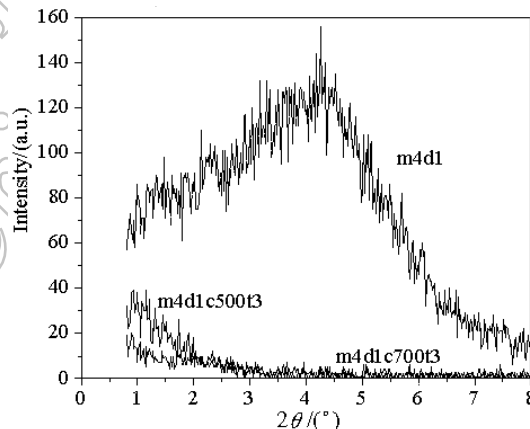


图 9 溶胶 - 凝胶法制得  $\text{TiO}_2$  的小角 XRD 图谱

Fig. 9 Small angle XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  prepared by the sol-gel method

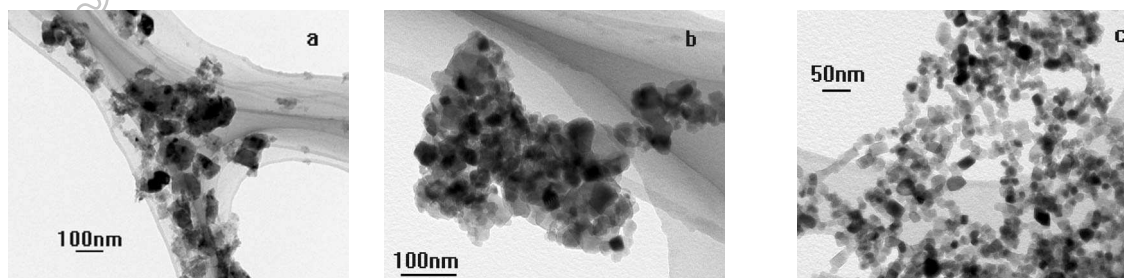


图 10 钛酸丁酯的乙醇凝胶经过不同处理后的 TEM 照片

Fig. 10 TEM photos of treated alcogel

a: m4d1c700t3; b: Calcined at  $700^\circ\text{C}$  after crystallization in heptane; c: m4d4c700t3

当用乙醇超临界干燥后能得到很好的锐钛矿晶体,再 700°C 煅烧则仍然为锐钛矿型晶体. 这是由于超临界溶剂热温度高,更有利于形成好的晶核.

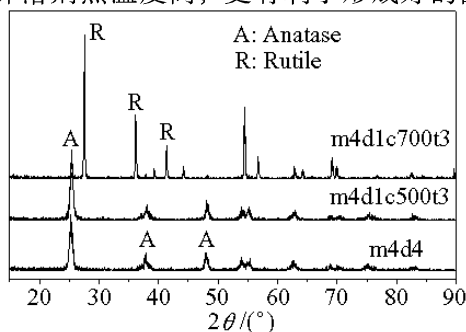


图 11 钛酸丁酯制得凝胶热处理后的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD patterns of treated gel made from tetrabutyl titanate

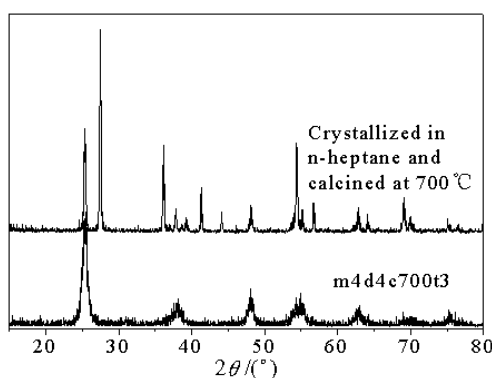


图 12 钛酸丁酯凝胶处理后再 700°C 煅烧后的 XRD 图谱

Fig. 12 XRD patterns of calcined gel after treatment

### 3.5 纳米颗粒的微观形貌

从微观结构上看,  $\text{TiCl}_4$  水解聚合物的发展是  $\text{TiO}_6$  八面体三维堆积的过程<sup>[15]</sup>, 各个方向可能不一致, 表面会呈现不规则形状. 因此, 实际测得的 BET 表面积会偏大.

根据 XRD 可计算出, 对 m1d2 粉末, 晶粒  $r=2.1\text{nm}$ , 如果将纳米颗粒看作球形, 则表面积为

$$s = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho} = \frac{3}{r\rho}$$

由于锐钛矿型晶体密度  $\rho=3.894\text{g/cm}^3$ , 所以  $s=367\text{m}^2/\text{g}$ , 而测量值为  $474.7\text{m}^2/\text{g}$ . 随着煅烧温度的升高, 晶粒长大, 不规则表面对比表面积的影响相对变小, 所以测量的比表面积与计算值也越接近.

## 4 结论

用渗透膜控制  $\text{TiCl}_4$  水解可制得凝胶, 疏松的

网状结构凝胶由许多低结晶度的小颗粒组成, 易于洗涤过滤. 该方法既克服了滴加氨水造成的沉淀不均匀, 而且由于其凝胶效应防止了形成的初级粒子相互碰撞而凝并. 另外, 该法不需要其他化学试剂.

该法所得产物不同于加热水解法, 加热水解得到的是金红石型  $\text{TiO}_2$ , 而且颗粒较大, 容易团聚. 所得水凝胶亦不同于用钛酸丁酯制得的乙醇凝胶. 水凝胶容易晶化, 干燥后即为锐钛矿晶体, 而且其相转变温度高, 700°C 煅烧后仍为锐钛矿晶体. 由钛酸丁酯制得的乙醇凝胶普通干燥后为非晶结构, 需经过特殊处理才转变为晶体, 其相转变温度亦随处理方式而不同.

凝胶的干燥处理很重要, 普通干燥易形成硬团聚体, 采用有机溶剂置换干燥或超临界干燥可防止硬团聚.

## 参考文献

- [1] 高 谦, 陈锦元, 黄军华, 等 (GAO Lian, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1995, **10** (4): 423-427.
- [2] Souhir Boujday, *et al.* Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004, **83**: 421-433.
- [3] Hu Z S, *et al.* Powder Technology, 1999, **101**: 205-210.
- [4] 赵文宽, 方佑龄, 张开诚, 等 (ZHAO Wen-Kuan, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13** (4): 608-612.
- [5] 曹爱红, 等. 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2002, 增刊: 83-86.
- [6] 黄 晖, 等. 硅酸盐通报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2000, (4): 8-12.
- [7] Zeng Tingying, *et al.* Materials Chemistry and Physics, 1998, **56**: 163-170.
- [8] 施利毅, 等. 华东理工大学学报, 1998, **24** (3): 291-297.
- [9] 张青红, 高 谦, 郭景坤, 等 (ZHANG Qing-Hong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15** (6): 992-998.
- [10] 陈洪龄, 王延儒, 时 钧, 等 (CHEN Hong-Ling, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (1): 149-153.
- [11] 刘宝春, 等, 南京化工大学学报, 1997, **19** (4): 76-79.
- [12] 李 燕, 等. 安徽建筑工业学院学报, 1997, **5** (3): 54-56.
- [13] Yang Shaofeng, *et al.* Materials Chemistry and Physics, 2002, **77**: 501-506.
- [14] 李国华, 等. 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2003, **31** (3): 272-277.
- [15] Gopal M, *et al.* J. Mater. Sci., 1997, **32**: 6001-6008.