

文章编号: 1000-324X(2006)03-0553-05

水热合成法制备锐钛矿型纳米 TiO_2 粉体的研究

冉凡勇, 曹文斌, 李艳红, 张小宁

(北京科技大学材料科学与工程学院无机非金属材料系, 北京 100083)

摘 要: 以工业硫酸氧钛为原料, 尿素作沉淀剂, 固定 6MPa 的初始压力和 300r/min 的搅拌速度, 在 110~150°C 的反应温度、2~8h 的反应时间、0.25~1.5mol/L 的硫酸氧钛反应浓度的条件下, 采用水热合成法制备了锐钛矿型纳米 TiO_2 粉体. 采用 XRD、TEM、BET 等测试手段对在不同条件下所制备粉体的物相组成、晶粒度、比表面积等进行了分析. 结果表明, 所制备的粉体均为锐钛矿型纳米 TiO_2 . 粉体的比表面积分布在 124~240 m^2/g 、晶粒度分布在 6.7~10.6nm. 随着反应温度的升高和反应时间的延长, 晶粒度增大, 比表面积降低. 随前驱体浓度的提高, 晶粒度也增大, 当前驱体浓度 <0.5mol/L 时, 比表面积随着前驱体浓度的增大而增大. 当前驱体浓度 >0.5mol/L 时, 比表面积随着前驱体浓度的增大而减少.

关 键 词: 水热法; 纳米 TiO_2 ; 锐钛矿; TiOSO_4

中图分类号: TF 123 **文献标识码:** A

1 引言

TiO_2 有锐钛矿、金红石、板钛矿三种晶型, 其中金红石相最稳定, 但锐钛矿相由于拥有良好的光催化特性^[1], 受到人们的重视. 自从 1972 年 Fujishima 等^[2] 发现锐钛矿 TiO_2 拥有光催化性能以来, 对它的研究和应用日益深入, 现在已经广泛应用于光降解污染有机物和无机物^[3], 太阳能电池^[4] 等领域. 尤其是它的抗菌、杀菌性能近年来更是得到了人们的青睐, 利用 TiO_2 制备出的抗菌陶瓷^[5]、抗菌自洁玻璃^[6]、抗菌涂料^[7] 等产品已经投放市场, 受到人们欢迎.

纳米 TiO_2 由于具有尺寸效应、高比表面积等特殊性能, 光催化性能更优良. 目前制备纳米 TiO_2 的方法主要有气相氢氧焰水解法^[8]、醇盐水解法^[9]、均匀沉淀法^[10]、溶胶-凝胶法^[11]、水热法^[12] 等, 其中水热法由于能直接制得结晶良好且高纯的粉体, 不需作高温灼烧处理, 避免了在此过程中粉体的硬团聚, 更适合于制备纳米粉体^[13].

制备 TiO_2 粉末的原料主要有醇盐及 TiCl_4 等. TiCl_4 价格相对低廉, 但水解剧烈, 反应控制比较困难, 且在有 Cl^- 离子存在时, 很难制得纯的锐钛矿相, 因为它有利于金红石相的生成^[14]. 而各种醇盐如钛酸四丁酯等, 价格较高. 基于以上原因本实验采用了价格便宜, 而且含有有利于锐钛矿相生成的 SO_4^{2-} 离子的 TiOSO_4 作为原料, 用于合成制备锐钛矿型纳米二氧化钛粉体.

收稿日期: 2005-05-13, 收到修改稿日期: 2005-07-08

基金项目: 国家自然科学基金 (50472094)

作者简介: 冉凡勇 (1980-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 曹文斌. E-mail: wbcao@mater.usth.edu.cn

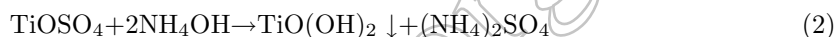
2 实验

2.1 实验原料

实验采用工业级 TiOSO_4 做前驱体、以尿素为沉淀剂制备纳米 TiO_2 . TiOSO_4 为工业上硫酸法制备钛白粉的中间产物, 其主要成分为: $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \geq 93\%$, 游离 $\text{H}_2\text{SO}_4 \leq 7\%$, $\text{TiO}_2 \geq 38\%$, $\text{H}_2\text{O} \leq 5\%$.

2.2 实验方法

按 TiOSO_4 : 尿素 = 1:2(摩尔比) 称量后, 把尿素用蒸馏水溶解. 在高速机械搅拌下, 慢慢把尿素溶液加入到硫酸氧钛溶液中搅拌 0.5h. 再把混合溶液放入聚四氟乙烯内衬中, 后放入反应釜中(容积—2L, 填充度—75%), 充入氮气使釜中初始压力为 6MPa(反应过程中釜内压力最大可达 10MPa 左右), 采用磁力搅拌, 控制搅拌速度为 300r/min, 将混合体系加热至一定温度下保温一定时间后自然降温, 温度降到室温后, 放出釜中气体, 取出产品. 将所得产品抽滤至检测不到硫酸根离子(用 0.5mol/L 的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液检验滤液中的硫酸根离子), 干燥后研磨. 在此过程中, 发生了如下反应^[15,16]:



2.3 实验检测方法

用日本马可公司生产的 MAX21VAHF 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析, 检测 TiO_2 粉体的物相组成, 用 Scherrer 公式计算粉体的晶粒度; 用 JEM2000FX 型透射电子显微镜进行形貌分析, 用 S-18 型表面性质分析仪测量比表面积.

3 结果和讨论

3.1 反应温度对合成 TiO_2 的影响

图 1 是 TiOSO_4 浓度为 0.25mol/L, 初始压力为 6MPa、搅拌速度为 300r/min 时, 分别在 110、120、130、140、150°C 保温 2h 所制得粉体的 XRD 图谱. 从图 1 可以看出, 所制得的粉体均为锐钛矿相, 没有出现金红石相的衍射峰. 经过计算, 在上述条件下, 粉体的晶粒度分别为: 6.7、7.5、8.1、8.6 和 10.2nm; 采用 BET 法测得的比表面积分别为: 226.6、208.1、178.0、163.4 和 146.4m²/g. 粉体的晶粒度随反应温度的升高而增大. 一方面是由于温度越高, 晶体生长速率越大, 所以相同保温时间, 温度高的晶粒大; 另一方面为成核过程是一个放热过程, 温度的升高将不利于水解反应向成核方向进行, 使体系中晶核数量相对较少, 而且温度的升高还会导致能稳定存在的临界晶核尺寸增大^[17]. 粉体的比表面积则随反应温度的升高而降低. 这是因为随着温度升高, 晶粒数量变少, 晶粒变大, 颗粒间及颗粒中的孔隙逐渐变小, 从而使比表面积随温度升高而逐渐减小. 图 2 为 120°C 下保温 2h 所得粉体的 TEM 照片, 如图 2 所示, 颗粒的晶粒尺寸在 10nm 以下, 与采用 Scherrer 公式的计算结果一致. 此外, 从图 2 中还可见, 所合成的锐钛矿型纳米 TiO_2 颗粒呈等轴状球形颗粒, 颗粒大小均匀, 表明水热合成锐钛矿型纳米 TiO_2 的优越性.

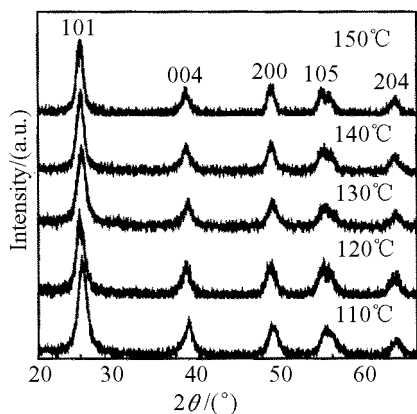


图 1 不同温度下保温 2h 所得粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples prepared at different temperatures for 2h

3.2 保温时间对合成 TiO_2 的影响

为研究保温时间对所制粉体的物相、晶粒度、比表面积的影响, 在固定 TiOSO_4 浓度为 0.25mol/L 、初始压力为 6MPa 、搅拌速度为 300r/min 、温度为 120°C 的条件下, 分别保温 2、4 和 8h 进行 TiO_2 粉体的制备研究. 图 3 是这三个样品的 XRD 图谱.

从图 3 可见, 在上述条件下, 所制备的粉体均为锐钛矿相, 没有金红石相的衍射峰出现. 经过计算和测试表明, 当保温时间分别为 2、4、8h 时, 晶粒尺寸分别为: 7.5、8.3 和 8.7nm , 比表面积分别为: 208.1 、 184.2 和 $173.6\text{m}^2/\text{g}$. 上述结果表明, 随着保温时间的增长, TiO_2 晶核生长时间变长, 晶体逐渐长大, 比表面积则随之降低, 但是晶粒的长大速率和比表面积减小速率逐渐变小, 这是由于溶液的过饱和度在反应过程中随反应时间的延长而逐渐降低, 长大的驱动力逐渐减小, 导致晶粒长大速率逐渐减小.

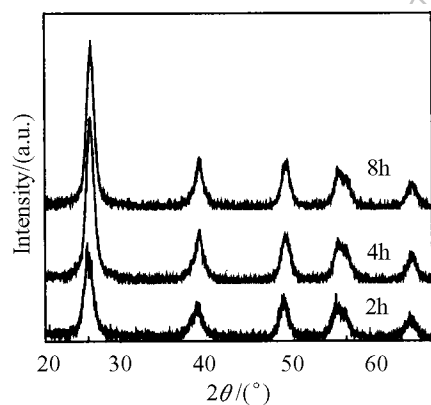


图 3 在 120°C 下保温不同时间所制得粉体的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the powders prepared at 120°C for different time

3.3 前驱体浓度对合成 TiO_2 的影响

为研究前驱体浓度对所制粉体的物相、晶粒度、比表面积的影响, 在固定反应温度为

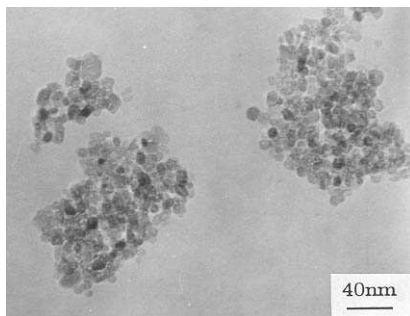


图 2 120°C 下保温 2h 所得粉体的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photograph of TiO_2 powders prepared at 120°C for 2h

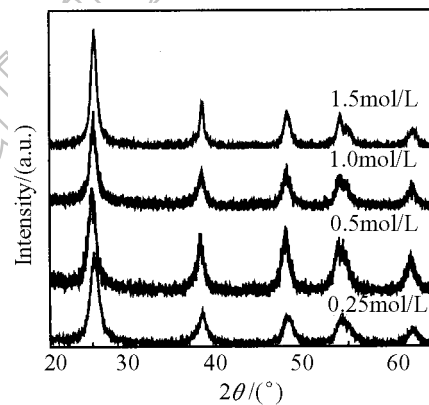


图 4 不同硫酸氧钛浓度反应所得粉体的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the powders prepared with different concentration of TiOSO_4

110°C, 反应时间为 2h, 初始压力为 6MPa、搅拌速度为 300r/min 的条件下, 使 TiOSO_4 浓度分别为 0.25、0.5、1.0 和 1.5mol/L 时进行 TiO_2 的制备. 所得粉体的 XRD 图谱如图 4 所示. 由图 4 可以知道, 所得粉体均为锐钛矿, 没有金红石相的衍射峰出现. 前驱体浓度越高, XRD 图谱的主峰高度越低, 其晶型质量越差. 经过计算和测试表明, 前驱体浓度分别为 0.25、0.5、1.0 和 1.5mol/L 时, 对应的晶粒度分别为: 6.7、7.3、8.4 和 10.6nm, 比表面积分别为: 226.6、240.8、234.7 和 181.3 m^2/g . 所制得粉体的晶粒度随前驱体浓度的增大而增大, 比表面积在浓度 <1.0mol/L 时随前驱体浓度增大变化不大, 在浓度 >1.0mol/L 时随前驱体浓度的增大而迅速减少, 总体来看, 在浓度 <0.5mol/L 时随前驱体浓度的增大而增大, 当浓度 >0.5mol/L 时随前驱体浓度的增大而减小.

一般认为, 浓度越大, 在反应过程中过饱和度越高, 形核速度越快, 所产生晶核数量越多, 由于竞争机制, 在此条件下, 晶粒生长缓慢, 晶粒度就会越小. 但是, 由于本实验所采用的原料中含有约 7% 的硫酸, 因此, 反应物的浓度越大, 则其中含有的硫酸浓度也会越大, 此时, 溶液中的酸就会越多地中和反应 (1) 中所生成的氢氧根离子, 造成尿素分解, 反应向生成 CO_2 气体方向推进, 而不利反应 (2) 的进行, $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 生成量随之降低, 从而使得晶核数量大大减少, 晶粒长大速度就会提高. 从前面的晶粒度数据可见, 晶粒度与反应物的浓度呈线性增加的关系, 更进一步, 也即与硫酸浓度的关系是线性的.

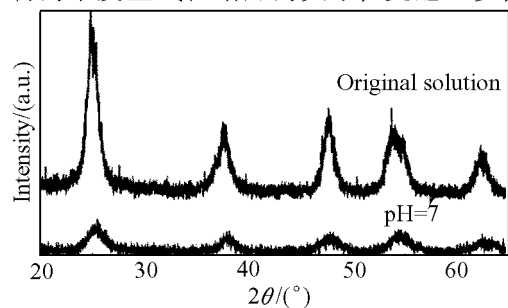


图 5 原始溶液及 pH=7 时反应所制得粉体的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the powders prepared with the original solution and pH=7

图 5 为在 TiOSO_4 浓度为 0.25mol/L 时, 反应溶液未中和情况下及用氢氧化钠把反应溶液中和至 pH=7 时在 120°C 下反应 2h 所制得的粉体的 XRD 图谱. 经过计算, 在反应溶液未中和的情况下和中和至 pH=7 时所制备粉体的晶粒度分别为 7.5 和 4.6nm. 此外, 从图 5 还可看出, 在反应溶液未中和的情况下比中和至 pH=7 时所制备的粉体的晶型更加完整, 这也更进一步证明了前面实验所提及的反应物中酸的含量对 TiO_2 形核和长大的影响.

4 结论

1. 以工业硫酸氧钛为原料, 尿素作沉淀剂, 在 6~10MPa 压力和 300r/min 搅拌速度的初始条件下, 利用水热反应制得了单一锐钛矿型纳米 TiO_2 粉体.
2. 当反应温度从 110°C 升高到 150°C, 晶粒度逐渐从 6.7nm 增大到 10.2nm, 比表面积逐渐从 226.6 m^2/g 减小到 146.4 m^2/g .
3. 随着反应时间从 2h 延长到 8h, 晶粒度逐渐从 7.5nm 增大到 8.7nm, 且增大的速率逐渐减小. 比表面积逐渐从 208.1 m^2/g 减小到 173.6 m^2/g .
4. 随着前驱体浓度从 0.25mol/L 增大到 1.5mol/L, 晶粒度逐渐从 6.7nm 呈线性增大到 10.6nm. 比表面积在浓度 <0.5mol/L 时随着前驱体浓度的增大而增大 (226.6~240.8 m^2/g), 当浓度 >0.5mol/L 时随着前驱体浓度的增大而减小 (240.8~181.3 m^2/g).
5. 氢离子的存在可促进晶粒的生长, 提高晶型的完整性.

参考文献

- [1] Yasir V Ahmed, MohanDas P N, Yusuff K K M. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, **3** (7): 593–596.
- [2] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **238** (5358): 37–38.
- [3] Chiang K, Amal R, Tran T. *Advances in Environmental Research*, 2002, **6** (4): 471–485.
- [4] Brian O'regan, Michael Grätzell. *Nature*, 1991, **353** (6346): 737–739.
- [5] 汪良贤. 山东陶瓷, 2000, **23** (4): 5–9.
- [6] 魏建红, 赵修建, 余家国等 (Wei Jian-Hong, *et al*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2001, **29** (1): 93–96.
- [7] 冒爱琴, 宋洪昌, 沙菲等. 江苏化工, 2003, **31** (6): 1–4.
- [8] 杨海堃, 李学富. 化工新型材料, 1995, **9**: 1–6.
- [9] 尚 静, 徐自力, 杜尧国等 (SHANG Jing, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (6): 1211–1216.
- [10] 胡晓力, 尹 虹, 胡晓洪. 中国陶瓷, 1997, **33** (4): 5–9.
- [11] Sivakumar S, Pillai P Krishna, Mukundan P, *et al*. *Materials Letters*, 2002, **57** (2): 330–335.
- [12] Yuri V Kolen'ko A, Alexander A, Burukhin B, *et al*. *Materials Letters*, 2003, **570** (5): 1124–1129.
- [13] 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 等 (SHI Er-Wei, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11** (2): 193–206.
- [14] Puma G L, Yue P L. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41** (23): 5594–5600.
- [15] 祖 庸, 任 莉, 马 沛. 钛工业进展, 1997, **16** (1): 30–33.
- [16] 雷闫盈, 俞 行. 无机盐工业, 2001, **33** (2): 3–6.
- [17] 黄 晖, 罗宏杰, 杨 明, 等. 硅酸盐通报, 2000, **19** (4): 8–12.

Preparation of Anatase Nano-TiO₂ Powders by Hydrothermal Synthesis

RAN Fan-Yong, CAO Wen-Bin, LI Yan-Hong, ZHANG Xiao-Ning

(Department of Inorganic Nonmetallic Materials, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: By using technical grade TiOSO₄ as the precursor and urea as the precipitating agent, nano-crystalline anatase TiO₂ powders were prepared by hydrothermal synthesis. The initial pressure of the system was 6MPa. Stirring speed was fixed at 300r/min. Reaction temperature was ranged from 110°C to 150°C with holding time from 2h to 8h and the concentration of the precursor was ranged from 0.25~1.5mol/L. The grain size, phase composition and specific surface area of the synthesized powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and BET methods. XRD results show that the synthesized powders are all anatase. Calculated grain size is from 6.7 to 10.6nm by Scherrer method. The specific surface area of the powders is ranged from 124 to 240m²/g. The grain size of the powders increases with the increase of the reaction temperature, holding time and precursor concentration. When the precursor concentration is more than 0.5mol/L, the specific surface area decreases with the increase of holding temperature, holding time and precursor concentration. When the precursor concentration is less than 0.5mol/L, the specific surface area increases with the increase of precursor concentration.

Key words hydrothermal synthesis; nano-TiO₂; anatase; TiOSO₄