

由工业硫酸钛液制备 TiO_2 纳米微粉

陈代荣* 孟永德 樊悦朋

(山东大学化学系, 济南 250100)

本文首次报道了通过加入乙二醇单甲醚由工业硫酸钛液热水解制备 TiO_2 纳米微粉的工艺过程, 并对其水解、煅烧条件进行了探讨。表征了 TiO_2 的晶型和颗粒度、分析了其纯度。结果表明, TiO_2 为金红石型, 颗粒大小为 35~42nm, 平均为 38nm, 杂质含量小于 0.1ppm。

关键词: 纳米 TiO_2 工业硫酸钛液 液相水解

引言

金红石型 TiO_2 纳米微粉具有较高的化学稳定性、热稳定性及优异的光学性能, 广泛应用于电子材料、开然及人造纤维、效应颜料、化妆品等领域。 TiO_2 制备方法很多⁽¹⁻³⁾, 但直接利用工业钛液作原料, 通过添加有机试剂进行液相水解制备金红石型 TiO_2 纳米微粉的方法还未见报道。本工作对此进行了探讨并取得了很有意义的结果。

实验部分

一. 试剂及仪器

工业硫酸钛液由济南裕兴化工厂提供, 浓度及主要杂质含量为 Ti^{4+} (以 TiO_2 计) 212g/l, Ti^{3+} 0.7g/l, Fe^{2+} 0.5g/l, Cr^{3+} 0.2g/l, Mn^{2+} 0.4g/l, 其他杂质 0.2g/l, F 值 1.92。0.1mol·l⁻¹ 盐酸、0.1mol·l⁻¹ 氨水由三次水吸收超高纯 HCl 气、 NH_3 气制得⁽⁴⁾。乙二醇单甲醚为化学纯, 2mol·l⁻¹ 盐酸由分析纯浓盐酸配制。

D/max-AB 型 X-射线衍射仪; JEM-100C 型透射电子显微镜; 180 型原子吸收分光光度计; 7502 型 ICP 光谱计。

二. 制备及分析方法

取一定量的工业硫酸钛液和少量乙二醇单甲醚于四颈瓶中加热回流并恒速搅拌, 升温至沸, 恒沸一段时间后降至室温, 将水合 TiO_2 沉淀与母液分离并洗涤, 在 60℃ 用 0.1mol·l⁻¹ 氨水将其打浆后干燥、煅烧后即得 TiO_2 纳米微粉。

加入适量三乙醇胺将水合 TiO_2 及煅烧后的 TiO_2 在水中分散后利用 TEM 观察并随机选取 1000 个颗粒测量其粒度。将颗粒均匀度定义为: $\delta = (|r_1 - \bar{r}| + |r_2 - \bar{r}| + \dots + |r_n - \bar{r}|) / (\bar{r} \times n) \times 100\%$ 。 $\bar{r}$: 所选取粒子的总的平均直径; $r_1, r_2, \dots, r_n$, 各个粒子的平均直径, $n = 1000$ 。利用 X-射线衍射跟踪分析水合 TiO_2 的分解及晶型转换过程, 用原子吸收及发射光谱检测 TiO_2 中

收稿日期: 1994-04-27.

山东省科技发展基金资助项目。

* 第一作者、通讯联系人: 陈代荣, 男, 28 岁, 讲师。研究方向: 无机合成及材料化学。

的杂质成份。

结 果 与 讨 论

一. 钛液热水解的控制

1. 乙二醇单甲醚的影响

乙二醇单甲醚影响水合 TiO_2 的颗粒均匀度及其在母液中的聚集状态。加入量太少, 水合 TiO_2 颗粒不均匀, 难以得到理想的纳米微粉; 加入量太多, 则水合 TiO_2 难以聚集, 不易和母液分离。在本实验中选择每 100ml 钛液中加入 0.5g 乙二醇单甲醚。

2. 温度及搅拌速率的影响

钛液温度升至 90°C 时, 观察到有微弱水解, 100°C 时水解明显加快, 108°C 时开始沸腾。研究了不同升温速度对水合 TiO_2 颗粒均匀度的影响, 发现在不同温度区间内升温速度对水合 TiO_2 的颗粒均匀度影响不同。室温至 102°C 温度区间内, 升温速度越快, 水合 TiO_2 的粒度越均匀, 而在 102°C 至 108°C 区间内, 水合 TiO_2 的颗粒均匀度反随升温速度的加快而减小。见图 1。

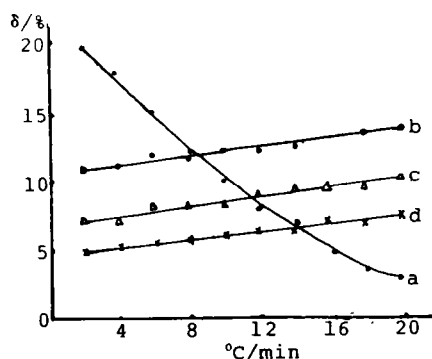


图1 不同温度区间内水合 TiO_2 颗粒均匀度 σ_T 与升温速度 v_T 的关系

Fig.1 σ_T of $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ vs v_T

(a) $\sigma_{102^\circ\text{C}}$ vs v_T ;

(b) $\sigma_{102^\circ\text{C}} = 4.6\%$, $\sigma_{108^\circ\text{C}}$ vs v_T ;

(c) $\sigma_{102^\circ\text{C}} = 3.5\%$, $\sigma_{108^\circ\text{C}}$ vs v_T ;

(d) $\sigma_{102^\circ\text{C}} = 2.0\%$, $\sigma_{108^\circ\text{C}}$ vs v_T

实验中发现, 水合 TiO_2 的颗粒度随沸腾时间的增加而增大, 但均匀性降低, 同时钛液水解率随沸腾时间的增加而增大, 但经过一段时间后又有所降低。这是因为溶液中同时发生较大水合 TiO_2 颗粒的增长和较小颗粒的溶解两个过程, 相互竞争的结果是随着时间的增加, 大的颗粒愈大, 小的愈小, 开始大颗粒的增长占优势, 一定时间后溶液酸度增加, 小颗粒的溶解反而占优势。

搅拌速度对水合 TiO_2 颗粒均匀度及聚集态也有影响, 速度太慢, 水合 TiO_2 颗粒大且均匀性差; 太快, 则难以在母液中聚集, 不利于分离。依据实验结果, 选择下述条件使钛液水解: 室温 $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{分}}$ 102°C $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{分}}$ 108°C 恒沸 1.2 小时, 搅拌速度为 108 转/分。最后钛液水解达到平衡, 得到的水合 TiO_2 的颗粒大小为 $0.14 \sim 0.22\mu\text{m}$, 平均 $0.17\mu\text{m}$, 钛液水解率为 21.3%。

二. 水合 TiO_2 的洗涤及 TiO_2 纯度

原料钛液中含有较多杂质, 水解析出的水合 TiO_2 由于颗粒较小, 吸附了大量 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ti^{3+} 离子, 使用通常的洗涤方法^[5] 难以将其除去。利用 $2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{HCl}$ 、 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{HCl}$, 三次水依次洗涤, 使杂质离子降至 40ppm 后再用大环配合物水溶液洗涤,

最后用三次水洗涤。煅烧后的 TiO_2 微粉中只检出 Fe、Mn，含量分别为 0.05ppm，0.01ppm。

三. 煅烧条件的控制

将水合 TiO_2 和 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 氨水混合打浆于 120°C 干燥，经不同温度处理后的 X-射线衍射分析结果(见图 2)表明， 500°C 时水合 TiO_2 分解为锐钛矿型 TiO_2 微粉，然后随着温度的升高，逐渐向金红石型转化， 640°C 时转化完全。实验发现，升温速率对最终 TiO_2 颗粒度及晶型影响较大，升温速度大于 $16^\circ\text{C}/\text{分}$ ，易得到混晶，锐钛矿型 TiO_2 转化不完全；低于 $4^\circ\text{C}/\text{分}$ ，则 TiO_2 颗粒度较大且不均匀。另外，在 NH_3 气氛中煅烧易得到理想的 TiO_2 微粉。真空、空气及 N_2 气氛中 TiO_2 的颗粒均匀度均不理想。这说明 NH_3 是一种很好的晶型导向剂。

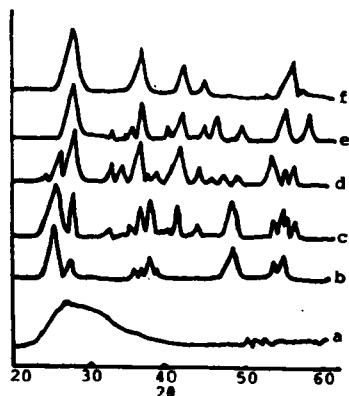


图2 水合 TiO_2 在不同温度处理后的 XRD 谱

Fig.2 XRD of $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pretreated at various temperature

(a) 100°C ; (b) 500°C ; (c) 570°C ;
(d) 600°C ; (e) 620°C ; (f) 640°C

在 NH_3 气氛中，用管式炉煅烧水合 TiO_2 ，选择下述控温条件：室温 $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{分}}$ 500°C ，恒温 15 分钟 $\xrightarrow{8^\circ\text{C}/\text{分}}$ 640°C ，恒温 1.5 小时 $\xrightarrow{\text{自然降温}}$ 室温，最后得到完全金红石型的 TiO_2 (见图 3)。利用 TEM 观察 TiO_2 粒度，其大小范围为 $35 \sim 42\text{nm}$ (见图 4)。进一步用低角 X 射线法测量 TiO_2 粒度，其大小范围为 $34.5 \sim 41\text{nm}$ ，平均 38nm ，与电镜观测结果一致。

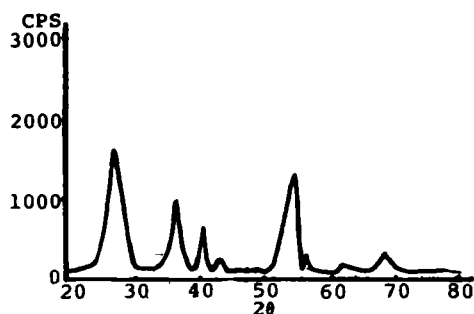


图3 TiO_2 纳米微粉的 XRD 谱

Fig.3 XRD of TiO_2 nanometer powders



图4 TiO_2 纳米微粉的透射电镜照片

Fig.4 TEM of TiO_2 nanometer powders (72000x)

参 考 文 献

- [1] 伊藤征司朗等, 色材协会志, 57(6), 305-308(1984).
- [2] Casey, J. D., Haggerty, J. S., *J. Mater. Sci.*, 22, 4307-4312(1987).
- [3] Lothar, E. et al, EP0499863(1992).
- [4] 徐如人主编, 无机合成化学, 高等教育出版社, p.23-24, p.40(1991).
- [5] 裴润等编, 硫酸法钛白生产, 化学工业出版社, p.112, p.142(1982).
- [6] 孟永德, 硕士毕业论文, 山东大学, 济南, (1993).

PREPARATION OF TiO_2 NANOMETER POWDERS FROM INDUSTRIAL TITANIUM SULPHATE SOLUTION

Chen Dairong Meng Yongde Fan Yucpeng

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

The rutile TiO_2 fine powders of the order of 35-42nm were prepared through the thermohydrolysis of the industrial titanium sulphate solution by adding the $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$. The influences of synthetic conditions for product were investigated. The TiO_2 particles were well distributed and the content of foreign matter was less than 0.1ppm.

Keywords: nanometer TiO_2 powder industrial $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ solution liquid-phase hydrolysis