

研究简报

纳米级 TiO_2 粉体的制备研究

II. 絮凝剂及其浓度的影响

董国利* 高荫本 陈诵英

(中科院山西煤化所煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

采用溶胶-凝胶-超临界流体干燥(SCFD)法制备纳米级 TiO_2 超细粉, 详细考察了不同絮凝剂及其浓度对 TiO_2 织构和结构性质的影响。结果表明, 利用强碱溶液作为絮凝剂, 浓度为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 是制备大孔高比表面 TiO_2 超细粉较为适宜的条件。

二氧化钛 纳米级

关键词: 超临界流体干燥法 TiO_2 超细粉 絮凝剂

TiO_2 是一种重要的化工产品^[1], 超细 TiO_2 具有独特的性能, 作为催化材料, 具有广阔的应用前景^[2]。特别是作为光催化剂^[3]以及用在 DeNO_x 过程中的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ ^[4] 催化剂, 更是吸引着广大催化工作者的青睐。超临界流体干燥(Supercritical Fluid Drying)法是制备大孔高比表面低堆积密度的超细粒子有效方法之一^[5]。采用不同的制备参数, 如 pH 值、老化时间、SCFD 操作条件等, 就会得到具有不同性质的超细粉^[6,7]。文献报道多以价格昂贵的钛的有机醇盐为前驱体, 制备 TiO_2 气凝胶^[2,4,5]。作者以 TiCl_4 为原料, 采用超临界流体干燥法制备出大孔高比表面的超细 TiO_2 粒子。前文^[8]已详细考察了初始水凝胶 pH 值对纳米级 TiO_2 粉体性质的影响, 实验结果表明, pH 值是影响 TiO_2 超细粉性质的重要参数之一。在此基础上, 本文考察了不同絮凝剂及其不同浓度对纳米级 TiO_2 粉体在织构和结构性质方面的影响。

1 材料、制备及表征

1.1 材料

所用试剂均为 A. R. 级, TiCl_4 在使用前需经过蒸馏提纯。利用 PHS-25 型酸度计控制制备体系的 pH 值。

1.2 样品制备

取新蒸馏过的 TiCl_4 溶液, 搅拌下, 在低温控制水解, 水解产物用 4# 砂芯玻璃漏斗过滤。选用不同的絮凝剂: a) 浓氨水 (28%); b) NaOH 水溶液 ($2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $7.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 控制一定的 pH 值, 其他步骤同前文^[8]。超临界流体干燥时, 升温速率为 100 K/h , 控制超临界平衡条件 ($T=260^\circ\text{C}$, $P=8.5 \text{ MPa}$) 0.5 h 。

收稿日期: 1997-05-21。 收修改稿日期: 1997-08-12。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 董国利, 女, 27 岁, 博士研究生, 研究方向: 超细 TiO_2 粒子的制备及其应用。

1.3 表征方法

样品织构和结构性质的测定方法同前文^[6]。平均晶粒大小的测定是根据晶粒尺寸的变化引起 XRD 衍射谱线变化,按照 X 射线衍射宽化分析法所得的 Scherrer 公式^[9]计算出不同 TiO₂ 超细粉的晶粒尺寸。Scherrer 公式为:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中: D 为晶体厚度, k 为常数, λ 为 X 射线波长, θ 为布拉格角, β 为 XRD 衍射峰的半高峰宽。

2 结果与讨论

表 1 为分别采用浓氨水和氢氧化钠水溶液 (5 mol · L⁻¹) 作絮凝剂,所得到的 TiO₂ 超细粉在孔结构性质方面的影响,包括比表面积 (S_{BET}),孔体积 (V_{PN}),平均颗粒大小 (d_{TEM}) 和平均晶粒大小 (D_{hkl})。图 1、图 2 分别为采用不同的絮凝剂,在不同 pH 值下所制得的 TiO₂ 超细粉的 TEM 电镜照片和 XRD 衍射图的对比。

表 1 不同絮凝剂在不同 pH 值下制备的 TiO₂ 超细粉的织构性质
Table 1 Comparison of the Textural Properties of Ultrafine TiO₂ Particles
Prepared at Various pH Values by Different Flocculating Agents

textural properties pH values	flocculating agents	aqueous ammonia (28%)				NaOH (5 mol/L)			
		S_{BET} (m ² /g)	V_{PN} (cc/g)	d_{TEM} (nm)	D_{hkl} (nm)	S_{BET} (m ² /g)	V_{PN} (cc/g)	d_{TEM} (nm)	D_{hkl} (nm)
	3.0	193.6	1.22	5-10	10.9	189.5	0.39	5-10	10.6
	6.5	100.6	0.36	10-15	13.9	142.2	0.45	10-15	11.2
	9.5	98.2	0.40	10-20	15.6	297.1	1.13	3-5	5.9
	11.5	82.4	0.30	15-20	17.8	409.8	1.55	3-5	5.1

实验结果表明:采用浓氨水作为絮凝剂制得的超细 TiO₂ 粉体,随着溶液 pH 值的增大, S_{BET} 和 V_{PN} 减小(如表 1 所示)。从 TEM 图中可以看到,颗粒间的网络结构渐弱,逐渐以孤立粒子状态存在,粒径逐渐增大,近似成斜方柱体。XRD 衍射图显示锐钛矿晶型,且晶型峰随着 pH 值的增大逐渐升高并且峰形尖锐,表明晶型发展的愈加完善,晶粒逐渐长大。而采用 NaOH 水溶液作为絮凝剂得到的超细 TiO₂ 粉体,在织构和结构性质方面表现出与上述不同的变化趋势(见表 1 和图 1、2 所示)。随着溶液 pH 值的增大, S_{BET} 和 V_{PN} 首先减小然后迅速增大。从 TEM 图可以看出与之相对应的变化趋势:TiO₂ 粒子开始增大然后明显减小,颗粒间逐渐连接成三维网络结构状态。XRD 衍射图同样表现出与之相应的变化:锐钛矿晶型峰随着溶液 pH 值的增大而升高,峰形逐渐尖锐,表明锐钛矿晶型越来越好。但当溶液 pH 值增大至碱性后再进一步增大时, XRD 晶型衍射峰趋向宽化弥散,有向无定型结构转变的趋势。总的说来,在酸性 (pH ≤ 7) 溶液中,利用不同絮凝剂制备的超细 TiO₂ 粒子,在织构和结构性质方面比较相似。然而,在碱性 (pH > 7) 体系中,采用不同的絮凝剂将得到在织构和结构性质方面差异很大的超细 TiO₂ 粒子。但是,无论是在酸性还是碱性介质中,对于不同絮凝剂在不同 pH 值下制备的超细 TiO₂ 粒子,由 TEM 照片估计得到的颗粒大小与由 XRD 衍射谱线根据 Scherrer 公式计算得到的晶粒大小是基本一致的,说明制得的 TiO₂ 超细粉的每一个小颗粒是由一个小晶粒组成的。这也表明了

采用超临界流体干燥法制备的 TiO_2 粉体,分散性好,基本不发生团聚现象。

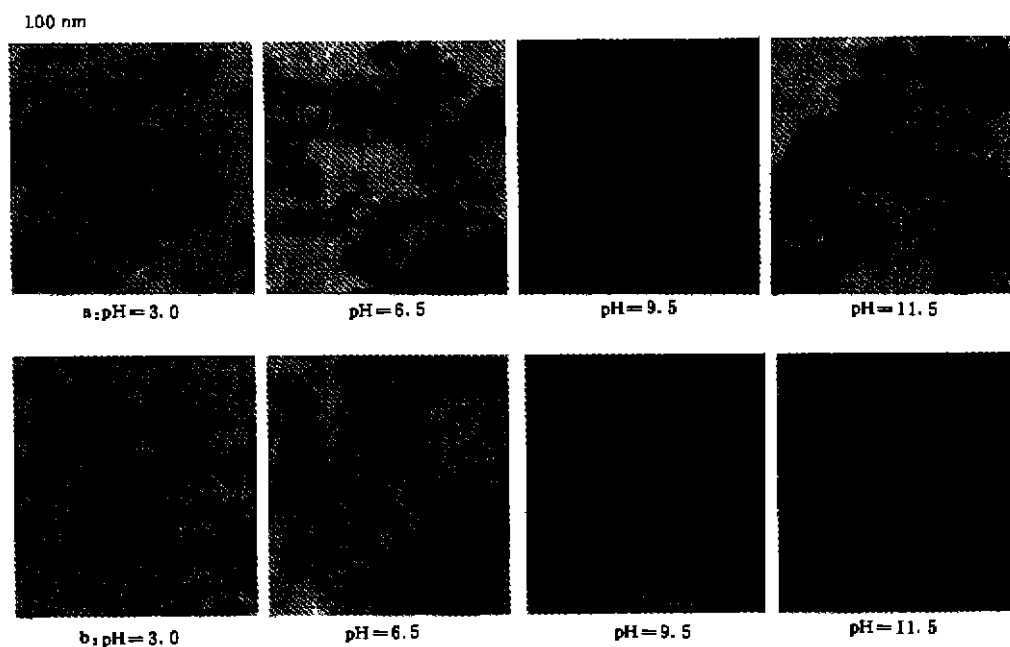


图 1 不同絮凝剂在不同 pH 值下制备的 TiO_2 超细粉的 TEM 照片 ($\times 100,000$)

Fig. 1 TEM diagrams of ultrafine TiO_2 particles prepared at various pH values by different flocculating agents

a; aqueous ammonia (28%), b; NaOH solution ($5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) as flocculating agent

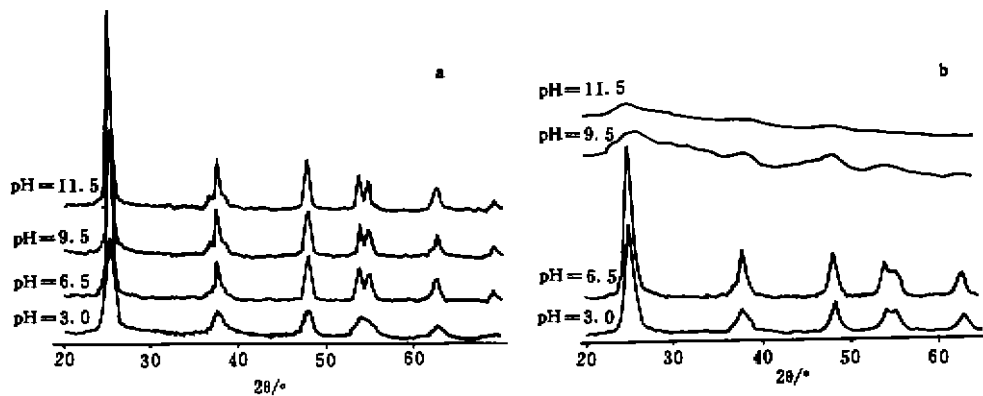


图 2 不同絮凝剂在不同 pH 值下制备的 TiO_2 超细粉的 X-射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of ultrafine TiO_2 particles prepared

at various pH values by different flocculating agents

a; aqueous ammonia (28%); b; NaOH solution ($5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) as flocculating agent

对于上述结论,我们可以从胶体的稳定性结合 SCFD 过程的特点来进行粗浅的讨论。根据胶体聚沉理论^[10],产生聚沉作用的内在决定因素,是胶体颗粒的布朗运动和颗粒间的相互作用。电解质聚沉胶体时,一般分两个阶段:一是缓慢聚沉段。这个阶段,聚沉速率同所加电解质的性质和浓度有关,意味着颗粒间的斥力还在起作用。另一是快速聚沉段,这时体系中电解质浓度较高,聚沉速度已与电解质的性质和浓度无关,意味着颗粒间的斥力可以忽略,只有引力起作用。因此,只在初始的酸性溶液中,不同性质的絮凝剂的加入,对形成凝胶粒子的快慢以及大小影响较大。 TiCl_4 水解后可形成含有 $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$ 和 $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ 等低聚合度的胶体粒子^[11],随着碱的滴入,溶液中的双电层变薄,导致颗粒凝聚,粒子随 pH 值的增大而增大。又因为 NaOH 与浓氨水相比,属于强电解质,在相同 pH 值下,NaOH 的离子强度和离子浓度比浓氨水要大。因此 NaOH 会加速溶胶粒子的凝胶化过程,导致生成的粒子较大(图 1, pH 为 3.0 的 TEM 照片比较)。但这种不同,随着碱的加入,电解质浓度的增大,会越来越小,而粒子间的引力越来越大。因而在碱性环境中,形成的凝胶粒子的聚合度增大。而胶粒聚合度的大小,网络结构的强弱,在 SCFD 过程中是关键因素,是制备大孔高比表面超细 TiO_2 粒子的前提之一。如果凝胶的机械强度不够,一方面在水洗、醇交换过程中网络结构容易被破坏;另一方面在 SCFD 过程中也难以保持原有凝胶结构而不发生塌陷收缩。因此,我们认为,在酸性介质中,尤其在 pH 值很小的情况下,采用不同的絮凝剂,虽然对形成凝胶粒子的快慢及大小有不同影响。但由于凝胶粒子的聚合度都很低,织构强度弱,所以经过 SCFD 过程制得的 TiO_2 超细粉,在织构和结构性质方面基本相似。在碱性环境中,浓氨水受自身酸碱度的制约,形成的凝胶粒子聚合度虽高,但强度不大,在 SCFD 过程中,同样不能保持湿凝胶的网络结构,因而在织构和结构性质方面,表现出与在酸性条件下一致的变化趋势;而 NaOH 水溶液($5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)碱性较强,形成的凝胶粒子由高聚体组成,彼此连接成强度较大的三维网络织构状态,凝胶中的颗粒间结构足够坚固,在 SCFD 干燥过程中不会发生颗粒的生长与凝并,因而得到的超细 TiO_2 粒子不仅能够保持湿凝胶的特点,而且随 pH 值增大, S_{BET} 和 V_{PN} 迅速增大,颗粒细化,晶型度不好。

表 2 考察了 NaOH 水溶液浓度对 TiO_2 超细粉的织构和结构性质的影响。图 3,图 4 分别为在不同碱浓度条件下制备的 TiO_2 超细粉的 TEM 照片和 XRD 衍射图。

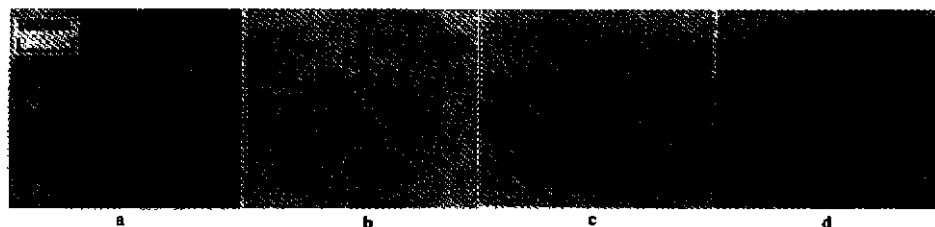


图 3 不同浓度的 NaOH 水溶液制备的超细 TiO_2 粉体的 TEM 照片($\times 100,000$)

Fig. 3 TEM diagrams of ultrafine TiO_2 particles prepared by different concentration of NaOH solution

a: $C_{\text{M}} = 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, b: $C_{\text{M}} = 5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, c: $C_{\text{M}} = 7.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d: $C_{\text{M}} = 10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

表2 不同浓度的 NaOH 水溶液制备的超细 TiO_2 粉体的织构性质。Table 2 Textural Properties of Ultrafine TiO_2 Particles Prepared by Different Concentration of NaOH Solution

C_M ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{PN} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_{TEM} (nm)
2.5	279.3	1.13	3-5
5.0	286.5	1.13	3-5
7.0	250.9	1.36	3-10
10.0	206.2	0.86	3-20

$C_{\text{TiCl}_4} = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 12.0$, aging time: 2 h, aging temperature: 20°C

从表2及其TEM图中可以看出:当碱浓度为 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,所得到的超细 TiO_2 ,不仅 S_{BET} 和 V_{PN} 较大,颗粒较小,而且颗粒大小均匀,颗粒间保持着三维网络结构状态。随着碱浓度的进一步增大, S_{BET} 减小,颗粒粒径增大,颗粒大小分布很不均匀,这种不均匀程度随着碱浓度的增大加深。而当碱浓度较小($2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)时,超细 TiO_2 的 S_{BET} 和 V_{PN} 与碱浓度为 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时所得到的 S_{BET} 和 V_{PN} 数值相近,颗粒大小及分布也比较相似。

由此可见,选择强碱溶液作絮凝剂,溶液浓度要适中。浓度太大,在成胶过程中,局部溶液碱性较强,胶体粒子的晶核形成速度快慢不一,因而晶核的生长时间不同,从而形成的粒子大小不均匀。浓度太小,加入的水量就越多,造成制备体系的环境发生变化。因而我们认为,碱浓度在 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右是制备大孔高比表面超细 TiO_2 粉体较适宜的条件。

3 结 论

利用溶胶-凝胶-超临界流体干燥法制备超细 TiO_2 粉体时;

(1)采用浓氨水作絮凝剂,随着初始水凝胶 pH 值的减小,所制得的超细粒子, S_{BET} 和 V_{PN} 逐渐增大,颗粒粒径逐渐减小;

(2)选用强碱溶液作絮凝剂,有一合适的浓度范围。

(3)采用浓度为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液作絮凝剂,随着初始水凝胶 $\text{pH}(>7)$ 值的增大,所制得的超细粒子, S_{BET} 和 V_{PN} 迅速增大,颗粒粒径迅速减小;

(4)不论是采用浓氨水还是强碱溶液作为絮凝剂,所制得的超细 TiO_2 粉体的每一个小颗粒都是由一个晶粒组成。

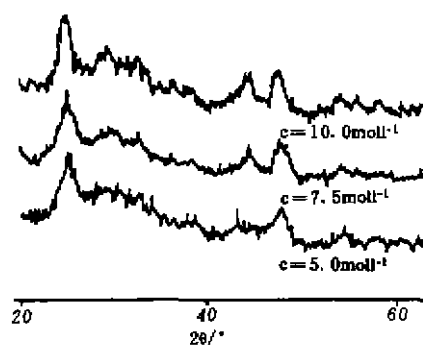


图4 不同浓度的 NaOH 水溶液制备的超细 TiO_2 粉体的 XRD 衍射图。

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of ultrafine TiO_2 particles prepared by different concentration of NaOH solution

参 考 文 献

- [1] Whitehead, J.; *Titanium Compounds, Inorganic*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., executive ed. M. Grayson, Wiley, New York, 1983, Vol. 23, p. 131.
- [2] Ayen, R. J.; Lacobucci, P. A. *Rev. Chem. Eng.*, 1988, 5, 158.
- [3] Linsebigler, A. L.; Lu, G. Q.; Yates, Jr., J. T. *Chem. Rev.*, 1995, 95, 735.
- [4] Schneider, M.; Baker, A. *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, 1995, 37(4), 515.
- [5] Payonk, G. M. *Appl. Catal.*, 1991, 72, 217.
- [6] 相宏伟, 钟 炳、彭少逸等, 燃料化学学报, 1994, 22(2), 119~124.
- [7] 相宏伟, 钟 炳、彭少逸等, 燃料化学学报, 1994, 22(2), 125~129.
- [8] 董国利、高荫本、陈诵英, 燃料化学学报, 1998, 26(3).
- [9] Analysis Center(ed), *XRD Handbook*, Rigaku Electromachinery Co. Ltd., 1967.
- [10] 王果庭, 胶体稳定性, 科学出版社, 1990.
- [11] Serpone, N.; Lawless, D.; Khairutdinov, R. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 16646.

A STUDY OF THE PREPARATION OF ULTRAFINE TiO₂ PARTICLES

I. EFFECTS OF FLOCCULATING AGENTS AND CONCENTRATION

Dong Guoli Gao Yinben Chen Songying

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

Ultrafine titania powders were prepared by hydrolysis of titanium tetrachloride at room temperature followed by the supercritical drying method. The influence of preparation parameters on the textural and structural properties of titania, including the different flocculating agents and concentration, had been studied in detail. The titania powders had the smaller BET surface area and pore volume with the increase of pH values using aqueous ammonia as the flocculating agent. On the contrary, using NaOH solution ($5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) as the flocculating agent, the titania powders obtained had the larger BET surface area and pore volume with the increase of pH (>7) values. All the titania powders were crystallized in the form of anatase regardless of the preparation conditions.

Keywords: supercritical fluid drying TiO₂ ultrafine powder flocculating agent