第7期 2002年7月 Vol. 18, No. 7 Jul., 2002

# 钛氧有机化合物常压低温液相合成纳米二氧化钛晶体的研究

陈小泉\* 古国榜 (华南理工大学化工学院,广州 510640)

关键词:	纳米粒子	二氧化钛	钛氧有机化合物	液相合成
分类号:	0641,41*1			

二氧化钛晶体有三种晶型,锐钛矿型、金红石型 和板钛矿型,每一种晶型都表现出不同的性质,如 光折射指数、化学反应性和光催化活性。锐钛矿 和金红石型纳米二氧化钛在催化剂<sup>11,21</sup>、太阳能转 化<sup>[3-6]</sup>、功能陶瓷<sup>[7-9]</sup>、湿度和高温氧气的敏感元 件1101、化妆品1111和无机膜1121等许多方面都有广泛的 应用前景。金红石型 TiO2 比锐钛矿型稳定,有较高 的硬度、密度、介电常数和折射率,因此在高级涂料、 化妆品和电子陶瓷等方面有着更重要的应用价值。 锐钛矿型纳米 TiO2 晶体已发展的制备法主要有 Sol-Gel 法<sup>[13, 14]</sup>、水热合成法<sup>[15]</sup> 和气相热分解法<sup>[16]</sup> 等,通常制备金红石纳米晶体的方法有 TiCl。高温分 解法<sup>[17]</sup>和锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 高温(700℃以上)焙烧转化 成金红石晶体法, 高压釜中高温水热也可以合成金 红石晶体[15.18,19]。为了免除高温高压操作和避免高 温焙烧中晶粒的过度烧结,人们设法在低温液相中 合成金红石晶体, Gopal 等<sup>[20]</sup>水解很稀的钛酸异丙 酯(水和钛酸异丙酯的摩尔比为1000:1)形成凝胶, 用超声波使其转变为溶胶, 该溶胶体在不同的加热 速率和温度下得到不同晶型的晶体、或二者的混合 体; TiCl4 在矿化剂 (如 SnCl4、SnO2)<sup>[12, 21, 22]</sup>存在下水 解结晶也可以得到金红石型纳米 TiO<sub>2</sub> 晶体, 但是产 物中存在杂质。

本文报道钛氧有机物在纯水或不同浓度的硝酸 溶液中,低于100℃反应合成纳米二氧化钛晶体的 新方法。本文报道的纳米 TiO₂ 晶体的液相合成法, 反应温度低,反应物浓度高,产品纯净、并且可以容 易地控制反应条件得到锐钛矿和金红石两种不同晶 型的纳米 TiO2 晶。

1 实验部分

#### 1.1 钛氧有机化合物的制备和分析

一定量的钛酸丁酯与过量的乙酐加热至 60℃ 反应,反应体系逐渐形成混浊,将生成的固体物分 离,丙酮洗涤,自然干燥得钛氧有机化合物粉体。德 国 BRUKER 公司 VECTOR33 型富利叶变换红外光 谱仪做红外分析。德国 BRUKER 公司 AVACHE 400MHz 型核磁共振分析仪作乙酸丁酯的 NMR 分 析。

#### 1.2 纳米晶体二氧化钛的制备和表征

将上述制得的钛氧有机化合物粉体与水或不同 浓度的硝酸溶液混合(按H<sub>2</sub>O:TiO<sub>2</sub> 摩尔比为50:1 的比例),搅拌加热反应,粉体在水和0.5mol・L<sup>-1</sup> 的硝酸溶液中溶解缓慢,当硝酸溶液浓度大于 1.0mol・L<sup>-1</sup>时,常温下很快溶解得到透明溶液。上 述溶液加热过程中逐渐变混浊,反应一定时间后,高 速离心分离,用水和丙酮洗涤固体物至中性,60℃真 空干燥,得到纳米二氧化钛晶体样品。

D/max-ⅢA型日本理学X射线衍射仪确定二 氧化钛的晶型和粒径,依 Scherrer 方程计算晶粒大 小。Cu石墨单色器,30kV/30mA,扫描角度范围 18° ~65°(2*θ*),晶型含量按下式计算<sup>[23]</sup>。

 $X_{\rm A} = [1 + 1.26(I_{\rm R} / I_{\rm A})]^{-1}$ 

式中 X<sub>A</sub> 为锐钛矿晶型的含量, I<sub>x</sub> 和 I<sub>R</sub> 分别为 锐钛矿(101)和金红石(110)的衍射峰面积。

日本 JEM-100CX II 型显微电镜观察粒子形貌。

第一作者:陈小泉,男,39岁,博士研究生;研究方向:TiO2纳米晶体制备和应用。

收稿日期:2002-01-23。收修改稿日期:2002-04-05。

<sup>\*</sup> 通讯联系人。E-mail: xqchenchina@ 21cn. com

美国 ALTAMIRA 公司 AMI-100 型仪器测定粉体的 比表面积, BET 法, 100℃下 He 气流吹扫 1 小时, 气 体流量 30mL・min<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

## 2.1 钛氧有机化合物的基本组成分析

图 1 是实验 1.1 制得粉体的红外谱图,1553.81 cm<sup>-1</sup>和 1453.33cm<sup>-1</sup>两处是乙酸根离子的对称伸 缩振动吸收,这是羧酸盐独有的特征吸收, 757.98cm<sup>-1</sup>和 657.51cm<sup>-1</sup>是 Ti-O 键的吸收, 1029.26cm<sup>-1</sup>是 R-O 键的吸收,这些红外特征吸收 表明粉体中含有 CH<sub>3</sub>COO、Ti-O和 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO 基团。将分离母液与水混合,除去乙酐,得到的油层 有酯香,并与乙酸丁酯的标准红外谱相符,核磁共振 分析表明存在 5 种类型的 H,其位移值分别为 0.85ppm(三重峰)、1.29ppm(多重峰)、1.50ppm(多 重峰)、1.95ppm(单峰)和 3.95ppm(三重峰),与乙 酸丁酯的氢原子种类和峰的分裂情况相同,说明该 油层物为乙酸丁酯。根据上述分析可以写出钛酸丁 酯和乙酐的反应式如下:

 $x\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 + (3 x - \gamma)(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \rightarrow$ (TiO),(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2x-y</sub>(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), + (4 x - \gamma)CH<sub>3</sub>COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>



图 1 钛酸丁酯与乙酐反应固体产物 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectrum of solid product obtained from reaction of titanium tetrabutoxy with acetic anhydride

如果 OC<sub>4</sub>H<sub>3</sub> 完全被 CH<sub>3</sub>COO 取代,即 y = 0,则固体物的计量式为 TiO(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,(TiO)、 (OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2、-y</sub>(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>),长时间加热可能发生一定的 聚合(该反应的反应过程和产物的可能结构将另文 讨论)。综上所述,实验制得的钛氧有机化合物为乙 酸氧钛和丁氧基乙酸氧钛的混合物。表面吸附物主 要是乙酐吸水分解形成的乙酸,反映在 IR 图谱中 1716.68cm<sup>-</sup><sup>-</sup> 处羧酸的羰基吸收和 3000cm<sup>-1</sup> 左右 羧酸的羟基吸收。

## 2.2 硝酸溶液的浓度对二氧化钛晶型的影响

钛氧有机化物乙酸氧钛与水或不同浓度的硝酸 水溶液回流 3h 所得二氧化钛晶体的 XRD 谱图如图 2, XRD 结果表明随着硝酸浓度的增大, 晶型以锐钛 矿 → 锐钛矿和金红石混合体 → 金红石的顺序发 生变化, 纯水中的反应得到的是锐钛矿型晶体、 0. 1mol・L<sup>-1</sup> 硝酸溶液中得到的是二种晶型的混合 体, 大于 0. 3mol・L<sup>-1</sup> 硝酸溶液得到金红石型晶体、 各样品晶体粒径大小和晶型含量见表 1。、



图 2 水中和不同硝酸溶液中反应得到样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of nanometer titania crystal samples prepared in water and different HNO<sub>3</sub> solutions

### 2.2 不同反应时间对二氧化钛晶型的影响

图 3 是乙酸氧钛在 0. 3mol·L<sup>-+</sup> 硝酸溶液中不同时间水解得到的二氧化钛晶体 XRD 谱图,从谱图中可以看出,随着反应时间的增长,晶型从锐钛矿和金红石混合体转化为纯金红石型晶体,反应时间为 0. 5h 和 1. 0h 时,所得样品的 XRD 谱中均有锐钛矿型晶体峰, 1. 5h 时的样品锐钛矿晶型峰消失,为纯金红石晶体,显然,随着反应的进行,初始还末完好



- 图 3 0.3mol · L <sup>-1</sup> 硝酸溶液中不同反应时间得到 TiO2 晶体样品的 XRD 谱图
- Fig. 3 XRD patterns of nanocrystalline titania samples prepared in 0. 3mol  $\cdot L^{-1}$  HNO<sub>3</sub> at different reaction time

· 751 ·

ole 1 Influence o	of Different Concentra	tion HNO3 Solutio	ns on Particle Size	s and Crystal Phase	s of Samples Prepa
$C_{\text{IINO}} \neq (\text{mol} \cdot L^{-4})$	particle size/nm	crystal phase	reaction time/h	particle size/nm	crystal phase
0	6. 1	100% A	0.5	A3.0 R1.5	A R
0.1	A4. 1R0. 9	26% A 74% R	1.0	A3. 3 R3. 9	A R
0.3	8.7	100% R	1.5	4.6	100% R
0. 6	11	100% R	2.0	5.8	100% R
1.0	7.6	100% R	3.0	8.7	100% R

结晶的锐钛矿晶体发生了转化形成金红石型晶体, 并且随反应时间增长晶体逐渐长大,粒径从 0.5h 的 1.5nm 增大到 3.0h 的 8.7nm(见表 1)。

### 2.3 金红石晶体的比表面积

表 2 是 0. 3mol・L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 中得到的金红石晶 体和经不同温度焙烧后的粉体比表面积,从表中的 数据可以看出,液相合成的金红石晶体有大的比表 面积,即使经过 700℃ 3h 的焙烧后,粉体比表面积 仍然有 37. 5m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>。

- 表 2 0.3mol・L<sup>-1</sup> HNO3 中得到的纳米金红石晶体样品和经 不同温度焙烧 3h 后的比表面积
- Table 2Specific Areas of Nano-Crystal Rutile Sample from0. 3mol · L<sup>-1</sup> HNO3 and the Samples after

Calcination at Different Temperatures for 3h

calcination temperature	uncalcination	300℃,3h	500℃,3h	700℃,3h
$S/(m^2 \cdot g^{-1})$	149.3	136.5	88.0	37.5

2.4 水溶液和硝酸溶液中得到的二氧化钛晶体的 形貌

图 4 中 a、b 分别是钛氧有机化物在纯水中和 0. 6mol·L<sup>-1</sup>和硝酸溶液中水解得到的二氧化钛晶 体的 TEM 图,图 4a 为纯水中水解得到的产物,属锐 钛矿型晶体,呈粒状,大小 5~8nm;图 4b 为 0. 6mol·L<sup>-1</sup>硝酸中得到的晶体,单分散体约为 5~ 10nm×50~100nm条形,附聚体约为 20~40nm× 60~200nm大小的纺锤体。金红石晶体的生长在平 行于 *c* 轴的方向上更为优先<sup>124</sup>,因此条形金红石晶 体长的方向常常为晶格的 *c* 轴向,而成束的附聚表 明,条形金红石晶体的附聚主要沿着垂直 *c* 轴的方 向进行。

# 3 结 论

钛氧有机化合物乙酸氧钛在水或硝酸溶液中 60℃反应可以分别得到锐钛矿型和金红石型纳米 TiO₂晶体。晶体粒径的大小和形态与反应时间和酸 的浓度有关,水中反应得到的锐钛矿型纳米 TiO₂晶 体为粒状,其粒径介于 5~8nm 之间,酸性溶液中得



图 4 纯水中和 0.6mol · L<sup>-1</sup> 硝酸溶液中反应 3 小时所得纳米 TiO2 晶体的 TEM 图

到的金红石晶体,其中 0.6mol·L<sup>-+</sup>的硝酸溶液 3h 反应得到的金红石晶体是沿 *c* 轴附聚的纺锤形附聚体,大小约为 20~40nm×60~200nm。BET 测定表明,低温液相合成的金红石晶体即使经高温焙烧仍然具有较大的比表面积。

#### 参考文献

- [1] Hagfeldt A., Gratzel M. Chem Rev., 1995, 95, 49.
- [2] QI Jian-Yang(戚建英), YANG Qi-Yun(杨启云)、LIU Zheng-Yi(刘振义), LI Xian-Jun(李贤均) Guodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities), 1999, 20(4), 640.
- [3] Fujishima A., Honda K. Nature, 1972, 238, 37.

Fig. 4 TEM micrographs of TiO<sub>2</sub> nano-crystal samples synthesized in water and 0. 6mol • L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> solution after reaction 3h

· 752 ·

[4] Wrighton M. S. Acc Chem. Res., 1979, 12, 303.

- [5] Khaselev O., Turner J. A. Science, 1998, 280, 425.
- [6] LUO Jin(罗 瑾), ZHOU Jing(周 静), ZU Yan-Bing(祖 延兵), LIN Zhong-Hua(林仲华) Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities), 1998, 19 (9), 1484.
- [7] Karch J., Birringer R., Gleiter H. Nature, 1987, 330, 556.
- [8] Mayo M. J., Siegel R. W., Narayanasamy A., Nix W. D. J. Mater. Res., 1990, 5, 1073.
- [9] WANG Ting-Ji(王廷籍), LIU Xiao-Dong(刘小东), GUAN Qing-Bing(关庆彬) Guisuanyan Xuebao(J. of Chinese Ceramics Society), 1997, 25(3), 356.
- [10]Siefering K. L., Griffin G. L. J. Electrochem Soc., 1990, 137(3), 814.
- [11] ZHANG Ping(张 萍), DIN Shi-Hua(丁世华). ZHOU Da -Li(周大利) Riyong Huaxue Gongye (China Surfactant Detergent and Cosmetics), 1999, 1, 58.
- [12]Kumar K. N. P., Keizer K., Burggraaf O., Nagamoto H. J. Mater. Chem., 1993, 3(9), 923.
- [13] Haro P. E., Rodigue T. J. Mater. Res., 1994, 14(1), 2102.
- [14] Ding X. Z. J. Mater. Sci. Lett., 1995, 14(10), 21.
- [15] ZHENG Yan-Qing(郑燕青), SHI Er-Wei(施尔畏), YUAN Lu-Lin(元如林), LI Wen-Juen(李汶军), WANG Bu-Guo(王步国), ZHONG Wei-Chuo(仲维卓), HU Xin-Fang(胡行方) Zhongguo Keuxue(E)(Science in China

(Series E)), **1999**, **29**(3), 206.

- [16]Katz J. L., Miguel P. F. Nanostruct Mater., 1994, 4(5), 551.
- [17]GAO Rong-Jie(高荣杰), SHI Ke-Xin(史可信), WANG Zhi-Chang(王之昌) Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials), 1998, 13(5), 729.
- [18] Aruna S. T., Tirosh S., Zaban A. J. Mater. Chem., 2000, 10, 2388.
- [19] WEI Yu(魏 雨)、ZHANG Yan-Feng(张艳峰)、HAN Mei -Juan(韩梅娟)、JIA Zhen-Bin(贾振斌) Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)、2001, 59(9), 1424.
- [20] Gopal M., Moberly Chem W. J., De Jonghe L. C. J. Mater. Sci., 1997, 32, 6001.
- [21]Kumar K. N. P., Keizer K., Burggraaf A. J. J. of Mater. Sci. Lett., 1994, 13, 59.
- [22]YANG Shao-Feng(杨少凤)、ZHAO Chun(赵 纯), SONG Li-Zhu(宋利珠), ZHAO Jing-Zhe(赵敬哲), WANG Zi-Chen(王子忱), XU Hui-Fang(徐慧芳), LI Bo-Fu(李伯 符) Caoding Xuexao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities), 2001, 22(6), 980.
- [23]Spurr R. A., Myers H. Analytical Chemistry, 1957, 29(5), 760.
- [24] LI Wen-Juen(李汶军), ZHENG Yan-Qing(郑燕青), SHI Er-Wei(施尔畏), CHEN Zhi-Zhan(陈之战), YIN Zhi-Wen(殷之文) Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials), 2000, 15(6), 968.

# Study on Synthesis of Nanometer TiO<sub>2</sub> Crystal from Titanyl Organic Compound in Liquid Phase at Normal Pressure and Low Temperature

CHEN Xiao-Quan\* GU Guo-Bang

(South-China University of Technology, Guangzhou 510640)

FTIR and NMR results show that a majority of the solid product prepared from the reaction of  $Ti(OC_4H_9)_4$  and excessive  $(CH_3CO)_2O$  is titanyl acetoxyl  $[TiO(OOCCH_3)_2]$ . The particle size, shape and forming process of the crystal were studied with XRD and TEM. The specific area data of a rutile  $TiO_2$  sample and the powders obtained after calcination at different temperatures have been measured with BET method.

Keywords:

nanometer particle

TiO<sub>2</sub> titanyl

titanyl organic compound

synthesis in liquid phase