维普资讯 http://www.cqvip.com

1998年2月
第28卷第1期

西北大学学报(自然科学版)
Journal of Northwest University(Natural Science Edition)

Feb. 1998
Vol. 28 No. 1

(15) 51-56

超细 TiO_2 的合成研究
——溶胶—凝胶法*

O614.411
TQ134.11

祖 庸 李晓娥 卫志贤

(西北大学化学工程学系,710069,西安;第一作者60岁,女,教授)

摘 要 采用溶胶—凝胶法研制超细 TiO_2,对反应的机理及影响因素进引了讨论。制得的超细 TiO_2 的粒径为 8 nm～25 nm。

关键词 超细粉;二氧化钛;溶胶—凝胶法

分类号 O614.411

超细 TiO_2 是80年代开发成功的产品。利用超细 TiO_2 的特性,开拓了许多新颖的应用领域,成为一些行业质量上等级的重要支柱,引起科技界的高度重视。如何开发、应用、研究超细 TiO_2 成为材料科学领域的重要课题。

溶胶通常是指固体分散在液体中的胶体溶液。凝胶是在溶胶聚沉过程的特定条件下,形成的一种介于固态和液态间的冻状物;它是由胶粒聚集成的三度空间网状结构,网络了全部或部分介质,是一种相当稠厚的物质。

溶胶—凝胶法(Sol-Gel method,以下简称S-G法)是制备材料的湿化学方法中新兴的一种方法。由于所制得的产品均匀度高、纯度好、烧成温度比传统方法约低400℃～500℃、反应过程易于控制、副反应少、工艺操作简单、易实现工业化生产等。所以S-G法已成为无机材料合成中的一个独特方法。日、美、法等国已采用此法生产超细粉体的品种多达100余种,日益受到科学家的青睐[1]。

本文论述了溶胶—凝胶法制备超细 TiO_2 的机理,采用多因素正交设计法寻找出最佳工艺条件。分别就溶剂类型、抑制剂选择、原料配比、搅拌速度、滴加料速度、反应器尺寸和反应总加料量等工程因素对产品粒径和收率的定量影响进行了探讨。直至目前为止,这些工程因素定量影响的描述,国内外文献尚未见到报道。

1 S-G法的理论基础[2~4]

在S-G法中所用的前驱物,既有有机化合物又有无机化合物,它们的反应机理不同。本文采用钛酸丁酯为原料、乙醇为溶剂、盐酸为抑制剂。

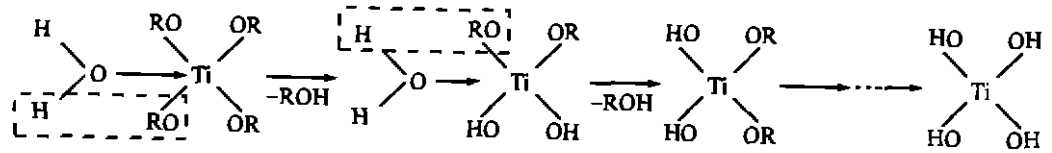
水解反应

$$M(OR)_n + xH_2O \rightarrow M(OR)_{n-x}(OH)_x + xROH$$

式中M为钛;R为有机基团,因原料不同而异,本文为 $-C_4H_9$。

反应可延续进行,直到生成 $M(OH)_n$。

钛酸丁酯的水解反应可看作是双分子亲核取代反应,其反应历程为:



* 收稿日期:1997-03-05

维普资讯 http://www.cqvip.com

缩聚反应

氢氧化物一旦形成,缩聚反应就发生。它可分为:

失水缩聚:$-M-OH+HO-M- \rightarrow -M-O-M- +H_2O$

失醇缩聚:$-M-OR+HO-M- \rightarrow -M-O-M- +ROH$

溶剂化反应(酯醇解反应)

$$M(OR)_n+xR'OH \rightleftharpoons M(OR)_{(n-x)}(OR')_x+x\,ROH$$

其中R′与R差别愈大,转化率愈高。

国内外许多科学工作者对上述反应机理进行了研究。发现:总反应为一可逆反应,平衡随温度和水的初始浓度而变化;水解反应比缩聚反应快;一般情况下,钛酸酯正常的反应速率随烷基链的增长而降低等等。Michael T 等在假定溶液由开始反应到开始变混浊所需时间为粒子成核的诱导时间的前提下,导出一醇盐水解缩聚反应机理如下:

水解:$Ti(OR)_4+xH_2O \rightarrow Ti(OH)_x+xROH$

缩聚:$Ti(OH)_x \rightarrow TiO_{y(s)}+(x-y)H_2O$

式中R为 C_2H_5。

实验得出诱导时间为:$\tau \propto a[H_2O]\cdot[Ti(OR)_4]^2$。

TiO_2 颗粒假设是通过均相成核和生长而形成的,过程如图1所示。图中C为水解速度限制组分的浓度;C_s为其饱和浓度。当C大于临界过饱和度C^*时,开始成核,随后核迅速生长为产物粒子。由于粒子成核时核的浓度近似等于缩聚反应开始时的浓度,所以诱导时间的长短便表示了达到C^*的速率。因此,实测τ可以直接关联水解反应,其中过饱和过程即为速度控制步骤。此时,实验可得动力学速率方程为

$$r=k[Ti(OR)_4][H_2O]^3$$

因而得出其水解缩聚反应机理如下:

水解:$Ti(OR)_4+4H_2O \xrightleftharpoons{ROH} Ti(OH)_4+4ROH$

缩聚:$Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_{2(s)}+2H_2O$

水解反应可能由以下4步组成:

(1)$Ti(OR)_4+H_2O \rightarrow Ti(OR)_3(OH)+ROH$

(2)$Ti(OR)_3(OH)+H_2O \rightarrow Ti(OR)_2(OH)_2+ROH$

(3)$Ti(OR)_2(OH)_2+H_2O \rightarrow Ti(OR)(OH)_3+ROH$

(4)$Ti(OR)(OH)_3+H_2O \rightarrow Ti(OH)_4+ROH$

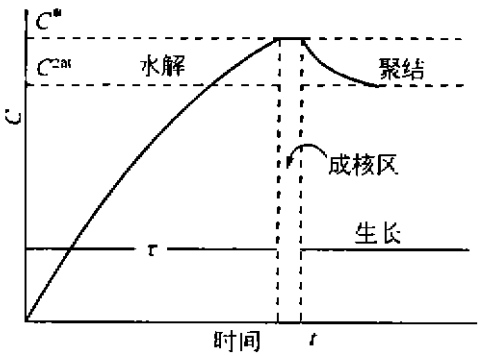


图1 金属盐水溶液加热均相沉淀

Fig. 1 Homogeneous Precipitation Diagram of Heating Metal-Salt aq

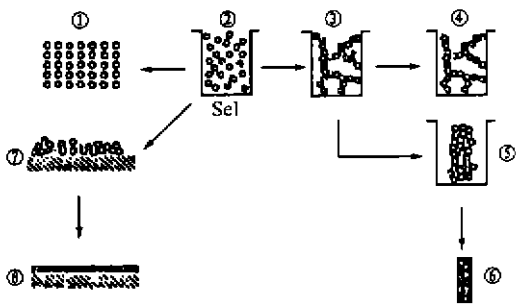


图2 溶胶—凝胶法过程示意图

Fig. 2 Process Schematic Diagram of Sol-Gel Method

该水解反应是可逆放热反应,且反应温度升高,颗粒粒径增大,故反应温度不宜过高,本实验结果为33℃最佳。

S-G法的全过程可用图2示意。从均匀的溶胶(2)经适当处理可得粒度均匀的颗粒(1)。溶胶(2)向

维普资讯 http://www.cqvip.com

凝胶转变得湿凝胶(3)，经萃取或蒸发去溶剂，分别得到气溶胶(4)或干凝胶(5)。后者经烧结得致密的陶瓷体。从溶胶(2)直接可以纺丝成纤维，或者得涂层，再凝胶化和蒸发得干凝胶(7)，加热后得致密薄膜制品。全过程揭示了从溶胶经不同处理可得到不同的制品。

2　实验结果与讨论

2.1　工艺流程

S-G 法制备超细 TiO_2 的工艺流程见图 3。

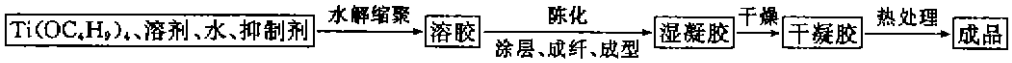


图 3　溶胶—凝胶法制备超细 TiO_2 的工艺流程图

Fig. 3　Processing Flow Diagram of Preparing Ultrafine TiO_2 by Sol-Gel Method

由于钛酸丁酯在水中溶解度不大，故采用乙醇作溶剂。另外，钛酸丁酯的水解活性高，加水时很容易生成沉淀，但加入抑制剂(如盐酸等)，则可得稳定的溶胶。

2.2　采用多因素正交设计法，优选工艺操作条件[5]

因为影响反应的因素很多，本实验采取多因素正交设计法。根据实验条件，分别使用正交表 $L_{16}(4^5)$ 和改造的正交表 $L_{16}(4^4\times2^3)$ 来安排试验。正交实验结果的综合直观分析图见图 4～10。

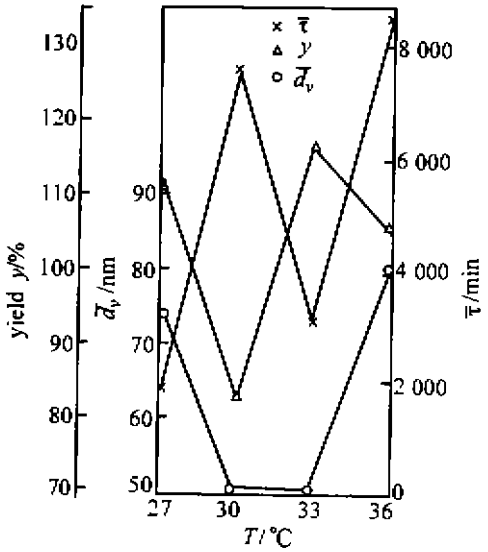


图 4　温度对反应时间、收率、粒径的影响

Fig. 4　Influence of Temperature on Reaction Time, Yield and Particle Size

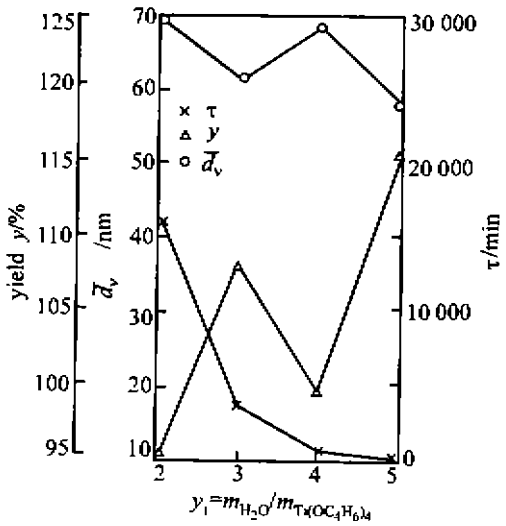


图 5　加水量对反应的影响

Fig. 5　Influence of Water Capacity on Reaction

2.2.1　*反应温度优化*　反应温度在 33℃时，产品收率最高，平均粒径最小，而反应时间适中(见图 4)。故最佳温度宜选取 33℃。

2.2.2　*反应物配比的选择*　加水量的多少对反应时间影响显著。水与钛酸丁酯的比例为 3∶1 合适(见图 5)。

醇作为溶剂，其加入量过多时，将会延长反应时间；但加入量过少时，金属醇盐浓度过高，水解缩聚产物浓度过高，也容易引起粒子的聚集或沉淀。从图 6 看出收率较高、粒径较小的醇量为醇量/钛酸丁酯＝9。

抑制剂盐酸的加入，可使水解反应速度减慢。为使收率达到最高，选取盐酸/钛酸丁酯＝0.28(见图 7)。

2.2.3　*溶剂类型对产品粒径的影响*　溶剂类型对产品粒径有很大影响。选乙醇为溶剂时，粒径最小，收率也较高(图 8)，且价廉。

维普资讯 http://www.cqvip.com

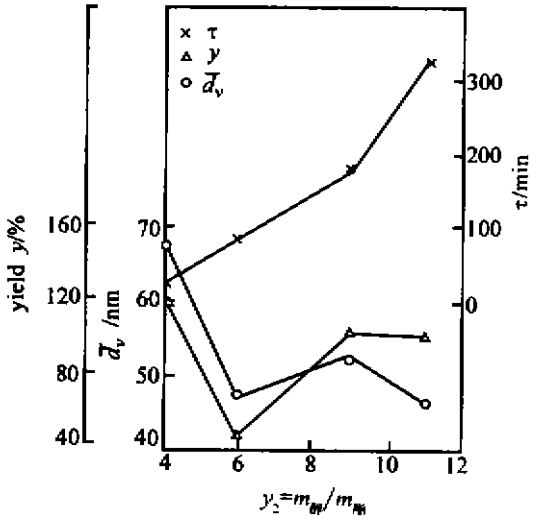


图 6 醇量对反应的影响

Fig. 6 Influence of Alcohol Capacity on Reaction

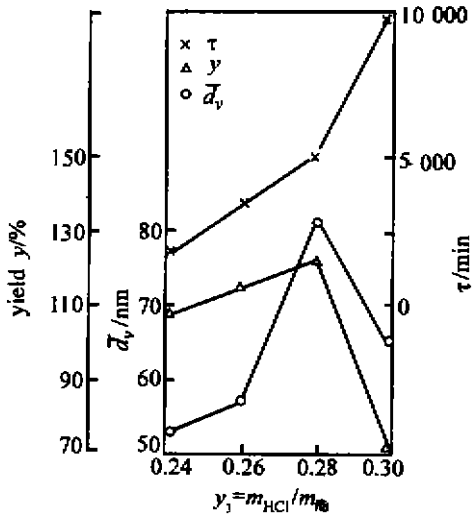


图 7 加酸量对反应的影响

Fig. 7 Influence of Acid Capacity on Reaction

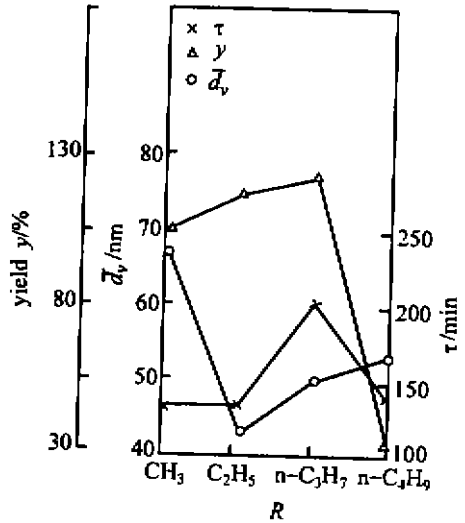


图 8 溶剂类型对反应的影响

Fig. 8 Influence of Solvent Type on Reaction

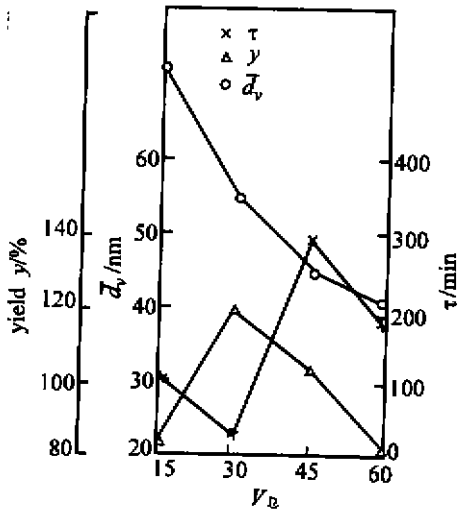


图 9 总加料量对反应的影响

Fig. 9 Influence of Total Input on Reaction

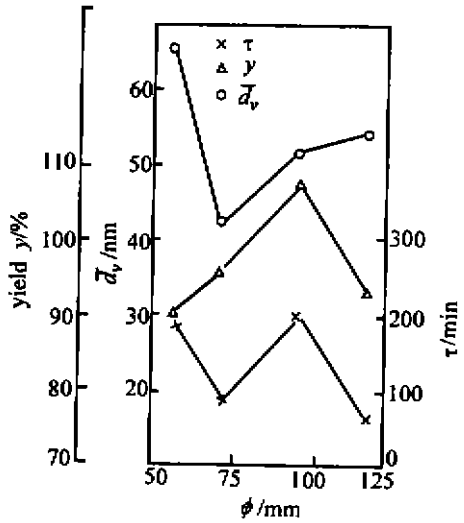


图 10 反应器尺寸对反应的影响

Fig. 10 Influence of Reactor Size on Reaction

图 11 超细 TiO_2 的 TEM 照片

Fig. 11 TEM Photograph of Ultrafine TiO_2

维普资讯 http://www.cqvip.com

2.2.4　反应器最佳高径比　从图9和图10看出,反应器最佳高径比为2～3时,收率高、粒径小、反应时间适中,且反应易控制等。

此外,我们还进行了滴加速度和反应器搅拌速率大小的研究,以消除扩散影响,使反应均匀,在此不再赘述。

3　各种分析测试结果

图11为超细 TiO_2 的透射电镜照片(TEM)。粒子呈球形,粒径分布介于5 nm～42 nm,粒度分布均匀,单分散性好。

图12(a,b)为产品的X射线衍射图谱。煅烧温度为500℃时,产物为纯锐钛型;煅烧温度为800℃时,为纯金红石型。X衍射数据与文献值完全吻合,说明制备的纳米级 TiO_2 具有很高的化学纯度。

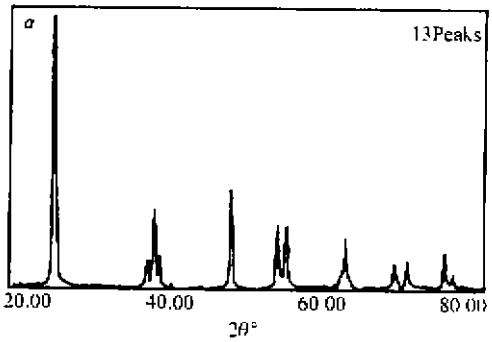


图12　TiO_2 的X射线衍射图谱

Fig. 12　X-ray Diagram of Ultrafine TiO_2

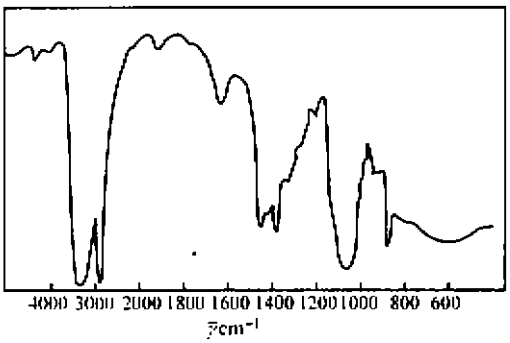


图13　凝胶的红外谱图

Fig. 13　Infra-red Spectro-gram of Gel

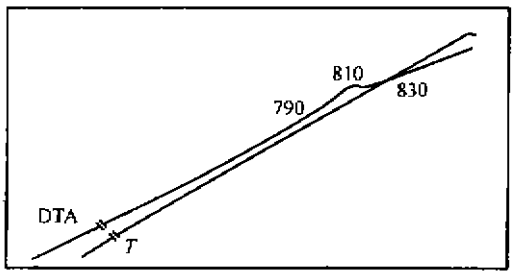


图14　超细 TiO_2 的DTA图

Fig. 14　DTA Diagram of Ultrafine TiO_2

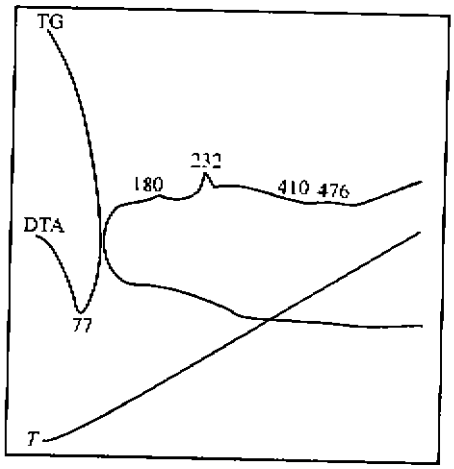


图15　凝胶在25℃～560℃之间的热分解图

Fig. 15　Thermal Decomposition Result of Gel at 25℃～560℃

图13为凝胶的红外谱图。它表明以盐酸作抑制剂时不同于以醋酸作抑制剂,未形成螯合物,只是增加质子化 $-OC_4H_9$ 基团的活性,使之易与亲电试剂反应。

图14为超细 TiO_2 的差示热(DTA)分析图。由图看出 TiO_2 的晶型转变温度为790℃～830℃之间,即为锐钛型向金红石型的转变。

图15为凝胶的热分解图。它表明77℃左右有一吸热峰,238℃附近DTA上有一强的放热峰,而大于410℃后,样品已无失重现象,这说明热分解已基本完成。

维普资讯 http://www.cqvip.com

4 结束语

溶胶—凝胶法合成超细 TiO_2 的最佳工艺条件为:反应温度33℃;反应物配比:钛酸丁酯:醇:水:盐酸 =1:9:3:0.28;反应器的高径比为(2~3):1;溶剂选取乙醇,抑制剂选取盐酸,晶型转变温度介于790℃~830℃之间。

制得的超细 TiO_2 粒径为8 nm~25 nm;收率为97.1%,属于纳米级。

参 考 文 献

1 祖 庸,李晓娥.超细 TiO_2 的合成技术进展.西北大学学报(自然科学版),1995,25(4):319~324

2 Haro P E, Rodigue T. Crystallization of nanosized titania particles prepared by the Sol-Gel process. J. Mater. Res., 1994, 9(8):2 102~2 108

3 Ding X Z. Effect of hydrolysis water on the preparation of nano-crystalline titania powders via a Sol-Gel process. J. Mater. Sci. Lett., 1995, 14(1):21~22(Eng)

4 Judeinstein P. Dynamics of the Sol-Gel transition in organicinorganic nanocomposites. Chem. Phys. Letter, 1994, 220(1~2):35~39(Eng)

5 上海科学技术交流站组编.正交试验设计法.上海:上海人民出版社,1975

责任编辑 [illegible]

Study on Synthesis Ultrafine Titanium Dionide Via the Sol-Gel Process

Zu Yong Li Xiaoe Wei Zhixian

(Department of Chemical Engineering, Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract Ultrafine titanium dioxide is prepared via the Sol-Gel process and the reaction mechanism and the influence factors discussed. The mean particle size of the Titanium dioxide is found to be between 8 nm to 25 nm.

Key words synthesis; ultrafine; Titanium dioxide; Sol-Gel process