

不同干燥过程对超细 TiO_2 粉体性质的影响*

董国利 高荫本 陈诵英

(中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

摘要 考察了采用不同干燥工艺制备的 TiO_2 粉体在粒子形貌、颗粒大小与分布、晶相组成以及比表面积和孔结构等织构和结构性质方面的差异。结果表明, 利用常规的干燥方法, 由水凝胶脱水所得的颗粒, 颗粒间严重团聚, 颗粒粒径大且分布不均匀, 比表面积和孔体积最小; 由醇凝胶直接脱水, 则可以显著提高粉体的织构性能。而采用超临界流体干燥法则可以进一步提高粉体的性能, 比表面积由水凝胶的 $4.88\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增大到 $113.8\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 提高了近 30 倍; 孔体积由 $0.027\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 增大到 $0.41\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 大约提高了 15 倍, 而且其能够有效地防止粒子间的团聚, 较好地保持了湿凝胶的网络结构, 使颗粒尺寸降低且分布均匀, 可重复性好。

关键词: 超临界流体干燥法, 常规干燥法, TiO_2

近十几年来, 超细粒子以其特有的性质引起了世界的关注, 逐渐成为跨世纪材料科学研究的热点, 被科学家誉为“21 世纪最有前途的材料”, 而超细粒子的制备则是其研究的基础。超细颗粒的制备有很多方法, 总体上可分为物理方法和化学方法。物理法有蒸发冷凝法及机械粉碎法; 化学法又分固相、气相、液相法。其中液相法是目前实验室和工业上广泛采用的方法之一, 主要包括沉淀法、水解法、溶胶凝胶法、微乳液法等等。在液相法中, 溶剂脱除是关键之一。由于在脱除溶剂时所产生的表面张力和毛细管作用, 常常使颗粒团聚, 而达不到制备目的。超临界流体干燥法在溶剂脱除过程中, 避免了气液两相共存, 消除了表面张力的作用, 使干燥过程中凝胶粒子的团聚, 凝胶结构的塌陷与收缩现象得到控制, 从而得到粒度分布均匀、大孔体积、高比表面的超细粉。 TiO_2 是重要的陶瓷、半导体及催化材料^[1]。超微 TiO_2 更具有独特的性能, 例如: 优异的紫外线屏蔽作用、透明无毒、奇特的颜色效应以及量子尺寸效应等等, 使其在催化、食品包装、护肤产品及颜料领域得到了广泛的应用^[2]。超微 TiO_2 粉末的制备方法^[3-6] 很多, 本文应用湿化学法, 以无机盐作为前驱物, 采用不同的干燥方法制备粉体, 研究了干燥方法对产品粉体性能的影响, 同时也进一步验证了超临界流体干燥法是制备可重复的大孔、高比表面、低堆积密度的超细粉体的一种较好的手段之一。

1 实验方法

取一定量的新蒸馏过的 TiCl_4 溶液, 搅拌下, 在冰水混合物中控制水解, 得澄清透明的氢氧化钛水溶胶。为了尽量减少灰尘杂质等对生长粒子的影响, 水解产物用玻璃烧结漏斗过滤。然后在搅拌下滴加 NaOH 水溶液, 调节 pH 值 (用 PHS-25 型酸度计准确测定), 制得水凝胶。水凝胶

1997-05-23 收到初稿, 1997-09-15 收到修改稿。联系人: 董国利。* 国家自然科学基金资助项目

在母液中陈化 2h, 抽滤, 用去离子水洗涤至无 Cl^- (用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液检验), 将水凝胶分为两份 A 和 A', 凝胶 A' 用无水乙醇分数次交换其中的水后得醇凝胶. 将醇凝胶分成两份 B 和 C, 将 A 和 B 同时置于烘箱中, 先在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘 3h, 再在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘 24h, 分别得干燥物 970119A 和 970119B. 凝胶 C 采用超临界流体干燥, 无水乙醇作超临界介质, 以 $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 $260\text{ }^\circ\text{C}$, 8.0MPa 下恒温恒压 30min 后在等温下缓慢释放乙醇流体并在 N_2 气吹扫下冷却至室温, 启釜即得原粉 970119C. 将上述干燥物置于马弗炉中, 在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 焙烧 3h 后, 分别得样品 970119A55、970119B55 和 970119C55.

2 样品测试

利用美国 ASAP2000 自动吸附仪测试样品的 N_2 吸脱附曲线, 比表面积及孔分布特征. 日本 HitachiH-600 透射电镜观察样品的形貌, 平均颗粒大小. 日本理学 D/max- γA 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 线, 40kV , 40mA) 分析样品的晶型.

3 结果与讨论

表 1 为样品的比表面积, 孔体积及平均颗粒大小.

比较表中的数据可以看出, 利用常规的干燥方法, 由水凝胶脱水所得的颗粒, 比表面积及孔体积最小. 醇凝胶则可以显著地提高粉体的性质. 而采用超临界流体干燥法可以进一步增大粉体的比表面积和孔体积. 同时还可以有效地防止硬团聚体的生成, 较好地保持了原凝胶的三维网络结构, 有效地降低了粒子的尺寸大小.

图 1 为样品的 TEM 显微图. 结果表明, 由超临界流体干燥法制备的粉体, 原粉 (970119C) 的粒子大小为 $5\text{--}10\text{nm}$. 焙烧后 (970119C55) 粒子有所长大, 近似呈斜方柱体, 粒径约为 $10\text{--}20\text{nm}$. 该法制备的粉体颗粒均匀, 颗粒间联接成三维网络结构, 较好地保留了湿凝胶的网络结构特征. 而采用普通干燥方法所得的粉体 (970119A55, 970119B55), 颗粒间团聚现象都比较严重. 从 TEM 分析结果初估其粒径为 $0.05\text{--}0.1\mu\text{m}$, 且组成粉体的粒子形状不规则, 颗粒大小不均匀, 完全失去了湿凝胶的网络状结构特点, 说明超临界流体干燥法不仅可以增大粒子的比表面积和孔体积, 而且还可有效地防止团聚体的生成, 较好地保持了原凝胶的三维网络结构, 使粒子尺寸大幅度地下降.

图 2 和图 3 分别为样品的吸附-脱附等温线和孔分布曲线. 三个样品的吸附-脱附等温线均出现因毛细管凝结而引起的滞后环. 粉体 970119A55 的吸附等温线按 BDDT 分类近似属于 IV 型^[7], 其滞后环形状按 de Boer 分类可归为 C 类^[8], 说明其孔分布不均匀, 孔形为锥形管状. 粉体 970119B55 与粉体 970119C55 的吸附等温线也属于 IV 型, 显示出具有完好发达中孔的特征, 其滞后环形状属 A 类, 表明其孔型为两端开口的毛细管状. 而从样品的孔分布曲线可以看到, 粉体 970119A55 的孔分布呈现双峰形状, 最可几孔径分布在 $4\text{--}10\text{nm}$, 从侧面也说明了孔分布不均匀. 粉体 970119B55 的孔分布呈现单峰状.

表 1 经过不同干燥方法制备的 TiO_2 粉体的结构性质

Table 1 The properties of TiO_2 powders prepared by different drying methods

Sample	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{PN}}/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	d_{TEM}/nm
970119A55	4.88	0.027	50-100
970119B55	60.7	0.34	20-40
970119C	360.4	1.41	5-10
970119C55	113.8	0.41	10-20

图 4 为样品的 XRD 衍射图, 将其 XRD 衍射数据同 JCPDS 标准卡片 35-88(单斜) 号对照, 发现样品 970119A55, 970119B55, 970119C55 均由单斜晶相组成, 衍射峰都比较弥散, 说明这些粉体的晶型发展不完善. TiO_2 在自然界中有三种晶型, 即板钛矿, 锐钛矿和金红石. 常见的为后两种. 单斜晶相是由 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 用 HNO_3 溶液处理后, 在 500°C 焙烧后得到的. 本实验采用 NaOH 强碱溶液作絮凝剂, 控制初始水凝胶的 pH 值在碱性范围, 经过超临界流体干燥后得到的原粉, 其 XRD 衍射图趋向无定型结构. 原粉在 550°C 焙烧 3h 后, 其 XRD 衍射图表现为单斜结构. 初步认为是由于强碱作用而导致了晶相的转变, 具体的原因有待于进一步的探讨.

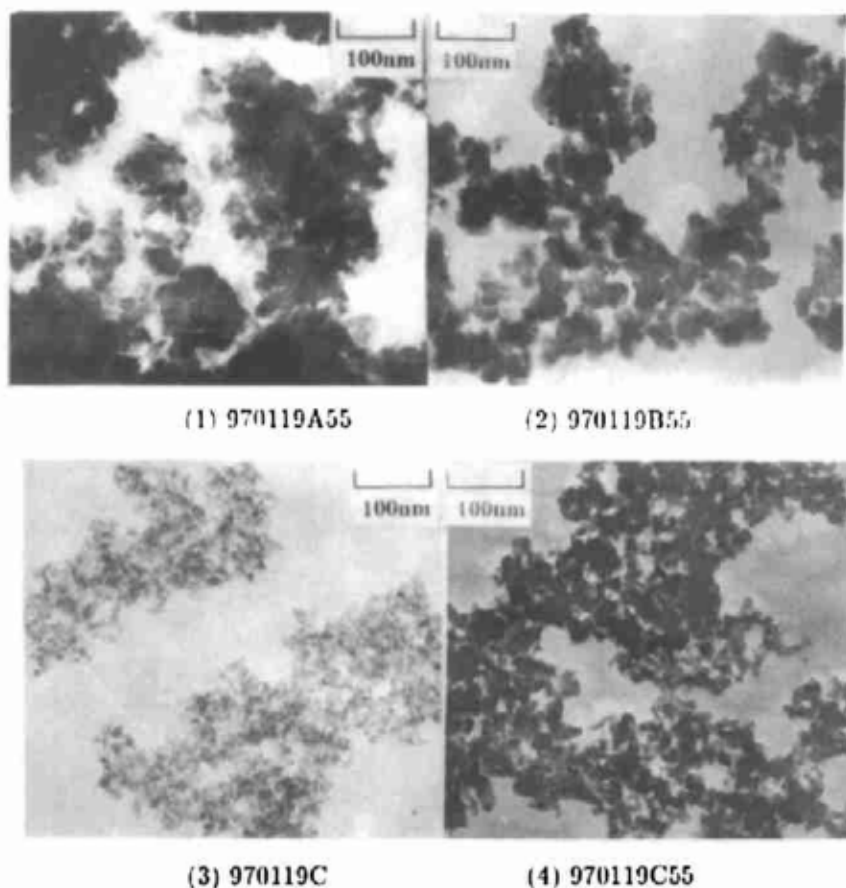


图 1 不同干燥方法制备的 TiO_2 粉体的 TEM 照片

Fig.1 TEM diagrams of TiO_2 powders prepared by different drying methods

对于一种制备方法, 可重复性是其应用的基础. 表 2 所示的是采用超临界流体干燥法, 在相同条件下制备的超细 TiO_2 粉体的三个平行实验结果.

由表 2 可见, 样品的主要性能参数, 如比表面积 (S_{BET}), 比孔体积 (V_{PN}), TEM 初估粒径 (d_{TEM}) 等都比较接近, 说明超临界流体干燥法具有很好的重复性.

采用溶胶-凝胶法制备粉体时首先要发生胶体质点的聚集, 因而, 就有相当数量的溶剂(水)会因机械作用而夹带在凝聚的质点之间; 同时, 由于胶体粒子表面具有很高的表面能, 因而依靠胶体粒子表面吸附分散介质(水)来降低其表面能, 这样就产生了许多毛细管, 在干燥过程中,

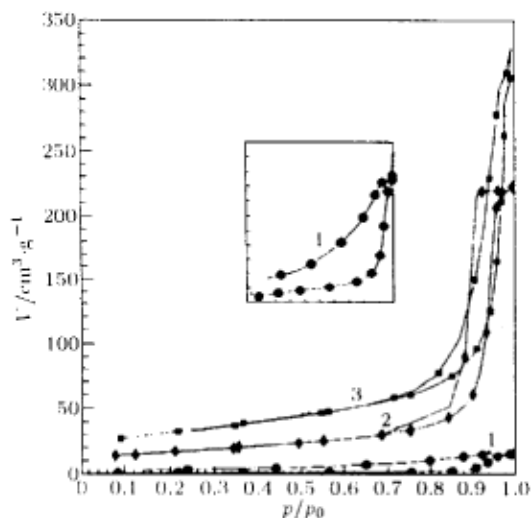


图2 不同干燥方法制备的 TiO₂ 粉体的 N₂ 吸附等温线

Fig.2 Adsorption-desorption isotherms of N₂ on TiO₂ powders prepared by different drying methods

1) hydrogel, 2) alcolgel, 3) aerogel

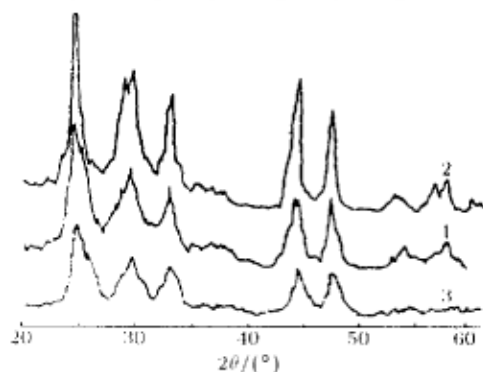


图4 不同干燥方法制备的 TiO₂ 粉体的 XRD 衍射图

Fig.4 XRD patterns of TiO₂ powders prepared by different drying methods

1) hydrogel, 2) alcolgel, 3) aerogel

凝胶脱去水分子时, 由于表面张力和表面能的作用使凝胶进一步收缩聚积, 颗粒间的凝聚合并导致凝胶结构的塌陷, 在很大程度上改变了原有粒子的性能. 因而, 普通的干燥方法得到的粉体, 比表面和孔体积都很小, 粒子间的团聚相当严重. 干燥前, 采用无水乙醇交换凝胶中的水, 由于乙醇的表面张力 ($22.3\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$) 小于水的表面张力 ($72.8\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$), 干燥过程中, 由表面张力引起的毛细管力大大减小, 凝胶的塌陷程度减弱, 明显地改善了粒子的性能. 在超临界流体干燥中, 将醇凝胶置于高压釜中, 并加入适量的无水乙醇作溶剂, 然后以适当的速率升温升压, 醇凝胶周围的溶剂首先达到超临界状态, 成为贫水流体. 随着温度压力的进一步升高, 醇凝胶液相转化为富水流体. 在实验超临界

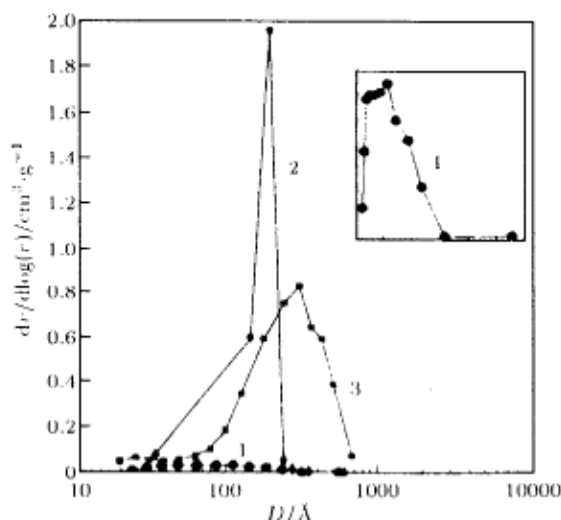


图3 不同干燥方法制备的 TiO₂ 粉体的孔分布曲线

Fig.3 Pore size distribution of TiO₂ powders prepared by different drying methods

1) hydrogel, 2) alcolgel, 3) aerogel

表2 SCFD 法制备的超细 TiO₂ 粉体性能测试的平行结果

Table 2 Parallel test result of ultrafine TiO₂ powders

Sample	$S_{\text{DET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{PS}}/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	d_{TEM}/nm
1	286.5	1.13	5-10
2	285.7	1.03	5-10
3	284.2	0.98	5-10

Note: $c_{\text{TiCl}_4}=0.15\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=12.0$, Gel Temp.: $20\text{ }^\circ\text{C}$ Aging Temp. and time: $20\text{ }^\circ\text{C}$, 2h

凝胶脱去水分子时, 由于表面张力和表面能的作用使凝胶进一步收缩聚积, 颗粒间的凝聚合并导致凝胶结构的塌陷, 在很大程度上改变了原有粒子的性能. 因而, 普通的干燥方法得到的粉体, 比表面和孔体积都很小, 粒子间的团聚相当严重.

条件下, 保持适当时间, 由于流体具有极好的渗透性, 在无表面张力的情况下, 贫水流体和富水流体相容为 $C_2H_5OH-H_2O$ 二元均质流体. 这样凝胶中的水转移到流体中去, 然后在不改变流体状态的等温条件下, 缓缓释放流体. 并用氮气替代流体, 最终得到的凝胶粒子不发生聚集, 保持原有凝胶织构状态的 TiO_2 气凝胶, 表现出高比表面, 大孔体积, 粒度小且分布均匀等特点.

4 结论

(1) 超临界流体干燥法是制备高比表面、大孔容、粒径小且分布均匀的超细 TiO_2 粉体的最有效方法之一;

(2) 采用超临界流体干燥法制备出的超细粉体的性能, 可重复性好, 具有一定的应用价值.

参 考 文 献

- 1 Kato A.(加藤昭夫), Kagakukoguo(化学工业, 日文), 1982, 46:524
- 2 Michael Schneider, Alfons Baiker. *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, 1995, 37:515
- 3 A Matsumoto, S Sakamoto, J Shiokawa, et al. *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1967, 70:2115
- 4 Vesa Pekka Judin. *PPCJ*, 1992, 182:8
- 5 Matijevic E, Budnik M, Meites L. *J. Colloid Interface Sci.*, 1977, 61:302
- 6 Hu Liming (胡黎明), Gu Yanfang (顾燕芳), Gu Jiajian (顾家建), et al. *Huadong Huagong Xueyuan Xuebao* (华东化工学院学报), 1990, 16:260
- 7 Gregg S J, Sing K S W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd., London: Academic Press, 1982
- 8 de Boer J H. *The Structure and Properties of Porous Materials*, London: Butter worths, 1958

Effects of Different Drying Methods on the Properties of TiO_2 Particles*

Dong Guoli Gao Yinben Chen Songying

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

Abstract The effects of different drying methods on the properties of TiO_2 powders have been studied. Usually in the case of conventional drying, various forces mainly in the form of capillary press cause differential macroscopic and microscopic shrinkage and the gel structure cracks, so the specific surface areas and pore volumes are small for hydrogel or alcogel prepared. The supercritical fluid drying (SCFD) can eliminate any liquid-vapor interface inside the gel during solvent extraction, so avoiding the macroscopic or microscopic collapse and preserving the structure of the wet gel, so the specific surface areas and pore volumes of aerogel obtained has the largest values.

These ultrafine powders prepared by the supercritical drying have reproductive high surface areas and large pore volumes.

Keywords: Supercritical fluid drying, Conventional drying, TiO_2 , Ultrafine particle

Received 1997-05-23, revised 1997-09-29. Correspondent: Dong Guoli. * The Project Supported by NSFC