

## TiCl<sub>4</sub> 溶胶凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体\*

朱永法 张 利 高 翀 姚文清 曹立礼

(清华大学化学系, 北京 100084)

**摘要** 利用 TiCl<sub>4</sub> 的乙醇溶液作为前驱体, 运用溶胶凝胶法制备了 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体. 研究结果表明, 在 TiCl<sub>4</sub> 与乙醇混合成溶液的过程中, TiCl<sub>4</sub> 即与乙醇及乙醇中的微量水发生醇解和部分水解脱氯反应形成钛酸酯. 在随后的成胶化过程中, 则主要是钛酸酯吸收气氛中的水气, 脱去乙醇基形成 Ti-OH 键并发生缩脱水聚合形成无机聚合物溶胶. 增加成胶化时间, 可以促进乙醇基的脱去和无机聚合物的形成, 促进锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的形成.

**关键词:** TiO<sub>2</sub>, 溶胶凝胶, TiCl<sub>4</sub>

**学科代码:** B030502, B030505

锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 材料是一种重要的氧化物 *n* 型半导体材料, 能带间隔为 3.2 eV, 具有很好的光催化性能<sup>[1-3]</sup>, 是目前最有应用前景的环境净化光催化剂之一<sup>[4,5]</sup>. 由于纳米级 TiO<sub>2</sub> 光催化剂具有光催化效率高, 无毒性和化学稳定性好等特性, 可应用于空气和水的净化和杀菌<sup>[6,7]</sup>. 目前针对纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体的制备和催化性能已进行了大量的研究<sup>[8,9]</sup>, 合成纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体的液相法多以 TiOSO<sub>4</sub><sup>[10]</sup> 和 Ti(OBu)<sub>4</sub><sup>[11]</sup> 等为原料, 也有用 TiCl<sub>4</sub> 氨解成沉淀然后再解胶或水热的方法制备<sup>[12]</sup>, 这些方法的缺点是成本较高和过程复杂. 本文利用原料易得的 TiCl<sub>4</sub> 为前驱体, 通过简单易控的溶胶凝胶工艺过程成功地制备了 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体. 并运用红外光谱、热分析及 X 射线衍射等技术揭示了 TiCl<sub>4</sub> 的成胶机理和对 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体晶相结构的影响因素.

### 1 实验部分

#### 1.1 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体的制备

室温下将 1.5 mL 的 TiCl<sub>4</sub>(C P) 溶液缓慢滴加到 15 mL 无水 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 中, 经 15 min 超声振荡, 得到均匀透明的淡黄色溶液. 将该溶液在密闭环境中静置一定时间进行成胶化, 就可获得具有一定粘度的透明溶胶. 该溶胶经 353 K 加热处理, 除去溶剂就可形成淡黄色的干凝胶. 前驱体干凝胶经不同温度 (573 ~ 773 K) 热处理 (恒温 1 h) 就可形成 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体. 为了抑制结块的生成, 刚开始的升温速率必须很缓慢, 控制在 5 K · min<sup>-1</sup>, 以促进有机物的完全分解.

#### 1.2 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体的表征

TiCl<sub>4</sub> 溶胶化过程的红外追踪实验是在 PE-2000 FT-IR 谱仪上进行的. 前驱体样品的热重和差热分析则是在 Dopund-1090 热分析仪上进行的, 升温速率为 10 K · min<sup>-1</sup>, 气氛为空气.

1998-10-09 收到初稿, 1999-01-18 收到修改稿. 联系人: 朱永法. E-mail: zhuyf@chem.tsinghua.edu.cn. \* 国家教育部留学回国启动基金及清华大学基础研究基金资助项目

气.  $\text{TiO}_2$  粉体样品的晶相结构分析是在理学 D/max-2400 型 X 射线衍射仪上进行的, 采用  $\text{Cu K}\alpha$  X 光源.  $\text{TiO}_2$  纳米粉体的颗粒大小和形貌是在日立 H-800 透射电子显微镜上测定的, 加速电压为 200 kV.

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱原位研究 $\text{TiCl}_4$ 的成胶过程

图 1 是  $\text{TiCl}_4$  的乙醇溶液在不同成胶化阶段的红外光谱图. 从图上可见, 当  $\text{TiCl}_4$  与乙醇刚刚开始混合后, 在红外谱图中就可以发现在  $3240\text{cm}^{-1}$  有较强的  $-\text{OH}$  吸收峰. 由于  $\text{NaCl}$  盐片上的乙醇很快挥发掉, 因此该吸收峰主要是由  $\text{TiCl}_4$  与乙醇中的微量水反应所形成的  $\text{Ti}-\text{OH}$  基团所致. 同样  $1623\text{cm}^{-1}$  的弱峰也表明了缔合  $-\text{OH}$  峰的存在. 此外, 在  $2978, 2930, 2890\text{cm}^{-1}$  及  $1456, 1390\text{cm}^{-1}$  等处可以发现甲基和亚甲基的吸收峰, 这些吸收峰是由与  $\text{Ti}$  原子结合的  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$  基团中的  $-\text{CH}_2, -\text{CH}_3$  所产生. 该结果说明  $\text{TiCl}_4$  分子已经和乙醇分子发生反应形成了钛酸乙酯. 对比钛酸正丁酯的标准红外谱图可见,  $621\text{cm}^{-1}$  处的小峰对应于新形成的  $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$  键. 该结果也表明  $\text{TiCl}_4$  和乙醇反应形成了钛酸乙酯. 随着成胶化时

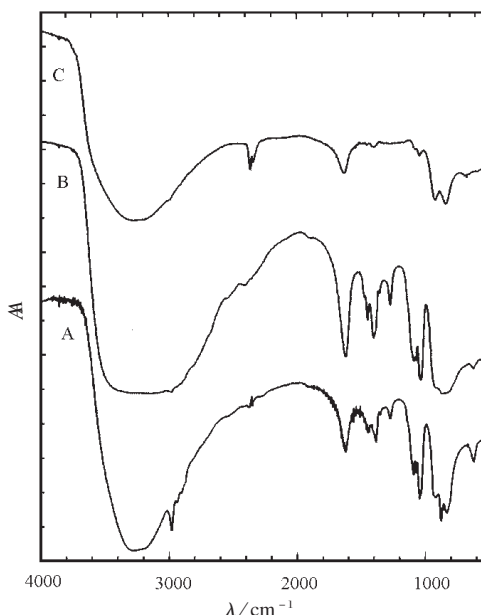


图 1  $\text{TiCl}_4$  乙醇溶液成胶化过程中的红外光谱图  
Fig. 1 The IR spectra of  $\text{TiCl}_4$  ethanol solution varied with gelatinizing time  
A) 0 h, B) 42 h, C) 144 h

间的增加, 对应于  $\text{Ti}-\text{OH}$  键的峰明显加高加宽, 说明形成溶胶的水解度和聚合度明显增加. 而且, 随着成胶化时间的增加, 有机物的红外峰明显降低, 也说明溶胶体系逐渐脱除醇基演变为无机溶胶. 对应于  $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$  键的  $621\text{cm}^{-1}$  吸收峰也随成胶时间的增加, 逐步减弱. 该结果也表明形成的钛酸酯逐步被水解形成  $\text{Ti}-\text{OH}$  键. 在经过 144 h 成胶化处理后, 再继续增加成胶化时间, 红外光谱的变化不明显, 表明成胶化反应已趋于平衡. 此时形成的溶胶和干凝胶基本为白色. 从上面的结果可以得出  $\text{TiCl}_4$  的成胶化机理如下. 首先,  $\text{TiCl}_4$  与乙醇分子发生醇解反应形成钛酸乙酯, 脱除大部分氯. 同时乙醇中的微量水与  $\text{TiCl}_4$  反应脱除部分  $\text{Cl}$  基, 形成少量的  $\text{Ti}-\text{OH}$  键. 这是一个快速反应过程, 在溶液混合的过程就可以完成. 在长时间的成胶化过程中, 主要是吸收气氛中的水气, 脱除乙醇基和  $\text{Cl}$  基, 逐步形成无机聚合溶胶. 由于在溶胶中有  $\text{HCl}$  的存在, 该过程较能忍耐环境中的水气, 使得成胶工艺容易控制.

### 2.2 热分析研究前驱体的热分解过程

热重和差热分析可以提供前驱体样品的化学组成和热分解过程. 图 2 是经 24 h 成胶化处理后凝胶样品的热分析和差热分析结果. 从热重曲线可见,  $\text{TiO}_2$  前驱体在加热过程中有三个失重区. 从 298 K 到 400 K 的失重区来自于前驱体中溶剂的脱除过程; 从 400 K 到 550 K 的失重来自于前驱体的脱羟基和有机物的分解过程; 而从 550 K 到 770 K 的失重则来自于前驱体的脱氯过程. 各失重区的失重百分数表明了该物种在前驱体中的残留量. 由此可见, 经 24 h 成

胶化处理后,前驱体中有机物和氯的残留量分别为 20% 和 7%。从差热曲线也可见,从 298 K 到 400 K 的吸热过程来自于前驱体的脱水过程。从 400 K 到 525 K 的放热过程来自于前驱体的脱羟基形成  $\text{TiO}_2$  的过程。从 556 K 的尖锐放热峰来自于前驱体的有机物的氧化过程。结合 XPS 的结果,认为 679 K 的放热峰则来自于前驱体的氯的脱除过程。从图 3 可见,经 120 h 成胶化处理后,其前驱体的热重和差热分析谱均产生了很大的变化。有机物分解和脱氯过程的失重峰变得不明显,在差热曲线上有机物分解和脱氯过程对应的放热峰也消失了。该结果表明经过 120 h 成胶化作用后,  $\text{TiCl}_4$  和乙醇及水发生了成胶反应,逐步脱去了氯和乙醇,最后形成了无机钛氧键构成的无机聚合物前驱体溶胶。该结果与红外光谱研究的结果是吻合的。

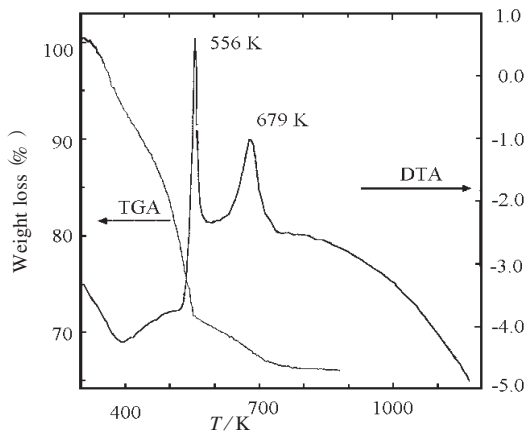


图 2 经 24 h 成胶化处理后  $\text{TiO}_2$  前驱体的热分析结果

Fig. 2 The results of TGA and DTA of  $\text{TiO}_2$  precursor gelatinized for 24 h

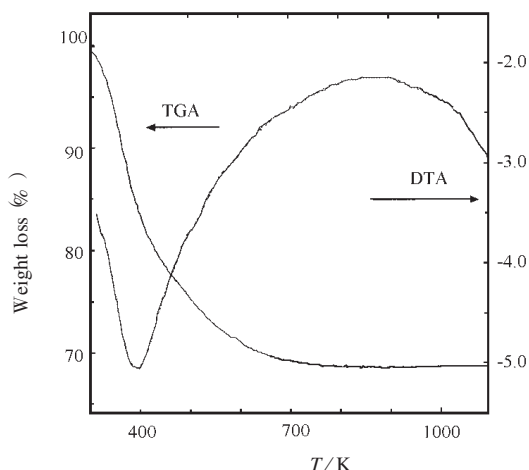


图 3 经 120 h 成胶化处理后  $\text{TiO}_2$  前驱体的热分析结果

Fig. 3 The results of TGA and DTA of  $\text{TiO}_2$  precursor gelatinized for 120 h

### 2.3 成胶时间对 $\text{TiO}_2$ 粉体晶相结构和颗粒大小的影响

成胶过程直接影响前驱体的组成和结构,并对形成的  $\text{TiO}_2$  颗粒的结构有直接的影响。图 4 是经成胶化处理不同时间的前驱体凝胶经 673 K 热处理 1 h 后形成的  $\text{TiO}_2$  粉体的 XRD 图。从图上可见,经 24 h 成胶化处理的样品,其晶相特征峰不明显,仍以无定型态的包峰为主。说明在成胶化时间较短时,形成的凝胶的聚合度较低,不易形成晶相  $\text{TiO}_2$ 。当成胶化时间增加到 48 h 后,在 XRD 谱上开始出现锐钛矿型的  $\text{TiO}_2$  的特征峰,但峰较宽,并包含有包峰存在。该结果说明仍有大量的  $\text{TiO}_2$  以无定型态存在。随着成胶化时间的增加,包峰的强度减弱,而锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的晶相特征峰变强变锐。这结果说明成胶化时间的增加,可以增加前驱体的聚合度,有利于锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  晶相的形成。此外,从透射电镜和电子衍射的结果也可知,成胶化时间短的样品,形成的  $\text{TiO}_2$  样品以非晶态的片状存在,其颜色为深褐色。该结果说明成胶化时间短的样品中包含有大量有机物,在煅烧过程中形成结碳,阻碍了  $\text{TiO}_2$  的结晶。随着成胶化时间的增加,煅烧后形成的样品的颜色逐步过渡到白色。形成的片状结构也逐步演变为分离的颗粒结构。经 120 h 成胶化的样品在 673 K 煅烧 1 h 后,形成的颗粒非常均匀,其平均粒径为 10 nm。电子衍射表明已形成了很好的晶相结构。由此可见,增加成胶化时间可以促进锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  晶相结构的形成。

## 2.4 热处理过程对 TiO<sub>2</sub> 粉体晶相结构和颗粒大小的影响

前驱体的煅烧过程对纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体的形成也有很大的影响。图 5 是经成胶化处理 120h 后前驱体样品在不同温度煅烧 1h 后形成 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱。从图上可见, 573K 煅烧后的样品已基本形成了锐钛矿型的晶相结构。在 673 K 煅烧后的样品已形成较好的晶相结构。但主峰的

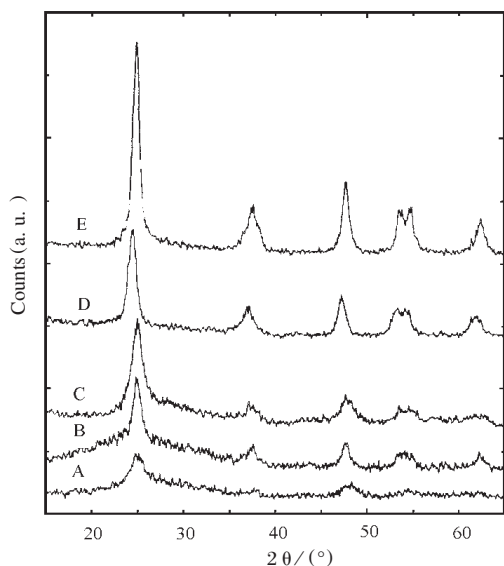


图 4 成胶化时间对形成的 TiO<sub>2</sub> 晶相结构的影响

Fig. 4 The influence of gelatinizing time on the crystalline structure of TiO<sub>2</sub> powder

A)24 h, B)48 h, C)72 h, D)96 h, E)120 h

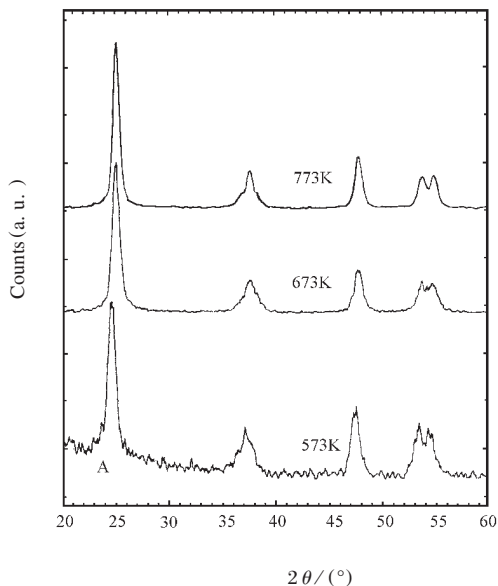


图 5 煅烧温度对 TiO<sub>2</sub> 晶体结构的影响

Fig. 5 The effect of calcination temperature on the crystalline structure of TiO<sub>2</sub> powder

半高宽增加很小, 说明晶粒长大作用很小。经 773 K 煅烧 1 h 样品的 TEM 图也显示, 形成的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒大小的分布是很均匀的, 平均颗粒大小为 10 nm。电子衍射证实这些颗粒具有锐钛矿型晶相结构。

## 3 结 论

(1) 以 TiCl<sub>4</sub> 作为前驱体运用溶胶凝胶法成功地制备了锐钛矿型的 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体。

(2) 成胶过程可分为: 首先 TiCl<sub>4</sub> 与乙醇反应形成醇盐, 脱除 Cl。然后是在水分子的作用下, 脱除乙醇形成无机凝胶。

(3) 延长成胶化时间, 有利于无机聚合物凝胶的形成和锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的形成。煅烧温度的增加, 可以促进锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 晶相的形成, 煅烧时间的影响相对较小。

## 参 考 文 献

- 1 Carey J, Lawrence J, Tesine H M. *Bull Environ Contam Toxicol*, **1976**, **16**: 697
- 2 O'Regan B, Gratzel M. *Nature*, **1991**, **353**: 737
- 3 Sopyan I, Watanabe M, Murasawa S, et al. *J Photochem Photobiol. A: Chem.*, **1996**, **98**: 79
- 4 Matthews R W. *J Chem.*, **1987**, **40**: 667

- 5 Serpore N, Borgarello E, Harris R, *et al. Solar Energy Mater.*, **1986**, **14**: 121
- 6 Sabin F, Turk T, Vogler A. *J Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1992**, **63**: 99
- 7 Hidaka H., Nohara K, Zhao J, *et al. J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1992**, **64**: 247
- 8 Takcuchi K, Yazawa T, Ibusuki T, *Atmospheric Environment*, **1983**, **17**: 2253
- 9 Matsuda S, Kato A. *Applied Catalysis*, **1983**, **8**: 149
- 10 Zhang Qichao. Paint Industry, **1989**, **5**: 15; 张启超. 涂料工业 (*Tuliao Gongye*), **1989**, **5**: 15
- 11 Sun Fenyu, Wu Ming, LI Wenzhao, *et al.* **1998**, **19**: 229;  
孙奉玉, 吴 鸣, 李文钊. 催化学报 (*Cuihua Xuebao*), **1998**, **19**: 229
- 12 Cheng H M, Ma J M, Zhao Z G, Qi L M. *Chemistry of Materials*, **1995**, **7**(4): 663

## The Preparation of Nanosized Anatase TiO<sub>2</sub> Powder by Using TiCl<sub>4</sub> as a Precursor\*

Zhu Yongfa      Zhang Li      Gao Chong      Yao Wenqing      Cao Lili

(*Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084*)

**Abstract:** Nanosized anatase TiO<sub>2</sub> powder was prepared by using TiCl<sub>4</sub> ethanol solution as a precursor. The distribution of particle size was homogeneous, and the particle size of TiO<sub>2</sub> was about 10 nm after the precursor was calcined at 773 K for 1 h. The gelatinizing mechanism of TiCl<sub>4</sub> in ethanol solution can be described as followings. When TiCl<sub>4</sub> was mixed with ethanol, the former reacted with ethanol to form Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> species which during the gelatinizing process, absorbed water from the atmosphere to form Ti(OH)<sub>4</sub> precursor. The formation of inorganic polymer of Ti(OH)<sub>4</sub> was intensified with the increase of gelatinizing time, but the organic component decreased. The formation of anatase TiO<sub>2</sub> can also be promoted by the increase of gelatinizing time.

**Keywords:** Titanium dioxide, Sol-gel, TiCl<sub>4</sub>

---

Received 1998-10-09, revised 1999-01-18. Correspondent: Zhu Yongfa. e-mail: zhuyf@chem. tsinghua. edu. cn

\* The Project Supported by the Scientific Research Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars, Minister of Education and Granting Aid for Scientific Fundamental Research, Tsinghua University