

文章编号:1000-582X(2009)12-1431-05

## 工业钛液直接水解制备球形二氧化钛

扈玫珑<sup>1,2</sup>, 白晨光<sup>2</sup>, 徐盛明<sup>1</sup>, 徐刚<sup>1</sup>, 邱贵宝<sup>2</sup>

(1. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084;

2. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400030)

**摘要:**以工业钛液为原料, 聚乙烯吡咯烷酮为表面活性剂, 在正丙醇和去离子水的混合溶剂中水解制备得到了粒径分布窄、分散性好的球形二氧化钛。通过对表面活性剂浓度、溶液 pH 值和水解时间等影响因素的研究, 得到了高品质球形二氧化钛制备的最佳条件。实验结果主要以扫描电镜和 X-ray 衍射分析直观的表现出来。结果表明在正丙醇和去离子水体积比为 1:1 的混合溶剂中, 适量的表面活性剂、较高的 pH 值及一定的水解老化时间是制备球形颗粒的必要条件。

**关键词:**工业钛液; 水解; 球形二氧化钛; 制备

中图分类号: O648

文献标志码: A

### Synthesis of spherical titania by hydrolysis using industrial titanium sulfate solution

HU Mei-long<sup>1,2</sup>, BAI Chen-guang<sup>2</sup>, XU Sheng-ming<sup>1</sup>, XU Gang<sup>1</sup>, QIU Gui-bao<sup>2</sup>

(1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China;

2. College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China)

**Abstract:** Spherical titania is successfully prepared from industrial titanium sulfate solution by hydrolysis method. Effects of the PVP concentration, pH values and hydrolysis time on morphology of Titania are studied. The results show that the optimum PVP concentration, relatively high line pH and certain hydrolysis time are necessary to prepare spherical titania in the mixed solvent of 1-propanol and de-ionized water.

**Key words:** industrial titanium sulfate; hydrolysis; spherical titania; synthesis

由于球形颗粒具有比表面积大、流动性好、堆积密度大等特点, TiO<sub>2</sub> 具有优良的白度、消色力、遮盖力、分散性等特性, 因此球形 TiO<sub>2</sub> 在众多领域有着广泛的应用, 如涂料、光催化剂、油墨、造纸、化纤、化妆品, 等等。近年来, 粒径可控超细球形 TiO<sub>2</sub> 的制备一直是研究者所追逐的研究目标, 但球形颗粒的分散性问题一直是研究的难点。到目前为止, 人们的研究热点主要集中在纳米 TiO<sub>2</sub> 制

备研究, 邓建国等以 TiCl<sub>4</sub> 为前驱物水解制备得到了二氧化钛纳米粉体<sup>[1]</sup>, Kim 等以 TENOH 为沉淀剂采用水热法以钛酸四丁酯为前驱物制备得到纳米 TiO<sub>2</sub><sup>[2]</sup>, Venkatachalam 等以钛酸四丁酯为反应前驱物采用 sol-gel 方法制备光催化用纳米 TiO<sub>2</sub><sup>[3]</sup>。随着社会的进步和科技的发展, 各工业领域对粒径分布窄、分散性好的亚微米级及微米级超细球形专用锐钛型和金红石型 TiO<sub>2</sub> 的需求量日益

收稿日期: 2009-06-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50274045, 50674060)

作者简介: 扈玫珑(1980-), 女, 重庆大学博士, 主要从事熔盐电解制备钛及二氧化钛等新材料的制备研究。

白晨光(联系人), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, (E-mail) bguang@cqu.edu.cn.

增加,对  $\text{TiO}_2$  的品质提出了更高的要求,已有大量的文献报道了超细  $\text{TiO}_2$  的制备<sup>[4-12]</sup>,根本目的在于以低成本制备分散性好、粒径分布窄的球形产物。为了满足各行业  $\text{TiO}_2$  的需求,用无机钛盐为前驱物制备球形  $\text{TiO}_2$  成为目前研究者关心的重点。赵旭等以硫酸钛溶液与尿素共混<sup>[13]</sup>,以适量的表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(DBS)、稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、乙醇以控制产物形状及粒径。沈毅等以硫酸钛和尿素的混合液制备微米球形颗粒<sup>[14]</sup>。从文献中扫描电镜图片来看,仍存在颗粒团聚严重的问题。从降低成本和满足社会需求的角度出发,以无机钛盐为原料直接进行水解制备球形  $\text{TiO}_2$  是比较理想的途径,如何控制无机钛盐水解来制备分散性好、粒径分布窄的球形  $\text{TiO}_2$  是目前研究的热点和难点。

从我国二氧化钛生产现状及经济性的角度出发,以工业硫酸法生产二氧化钛的中间产物  $\text{TiOSO}_4$  为前驱物,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为表面活性剂,在正丙醇与去离子水的混合溶剂中通过水解制备粒径分布窄、分散性好的球形  $\text{TiO}_2$ 。通过对 PVP 浓度、溶液 pH 值和水解时间等影响因素的研究,确定制备高品质球形  $\text{TiO}_2$  的基本条件,为实现工业化奠定基础。

## 1 实验

### 1.1 球形 $\text{TiO}_2$ 的制备

室温条件下,将体积比为 1:1 的正丙醇和去离子水加入单口烧瓶中混合、摇匀,再将适量的表面活性剂 PVP 加入混合溶剂中摇匀,最后将一定体积的工业钛液加入上述混合溶液中摇匀,此时观察溶液呈澄清状,测溶液的 pH 值。然后将烧瓶放入室温水浴中,为了混合充分,在未进行水浴加热前将溶液再进行磁力搅拌约 10 min。当溶液混合完全后在搅拌的情况下开始升温至 343 K 进行水解,到达水解温度后在搅拌的情况下保温 2 h 使之充分水解,2 h 后停止搅拌、停止保温,水解溶液自然冷却至室温,为了老化充分,溶液冷却到室温后放置一段时间。最后将溶液进行洗涤,先用去离子水洗涤以除去溶液中大量的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,再用无水乙醇洗涤除去大量的有机溶剂、表面活性剂及其它吸附在颗粒表面的杂质,然后将得到的白色沉淀物在 80 °C 的干燥箱中干燥 12 h 左右,研磨后封装。如果需要检测焙烧温度对晶型的影响作用,对干燥后的粉末再进行高温焙烧。

### 1.2 表征

通过 X 射线衍射(XRD, Rigaku D · max-2000, 日本)和扫描电镜(SEM-4500, 日本日立公司)对制备得到  $\text{TiO}_2$  的物相和形貌进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面活性剂的影响

表面活性剂的用量对二氧化钛颗粒分散性的影响非常大<sup>[15]</sup>,在以工业钛液为前驱物水解过程中进行了表面活性剂浓度对颗粒分散性及粒径分布的影响作用的研究。图 1 是不同 PVP 浓度下制备得到的二氧化钛的形貌图。由图可以看到二氧化钛的形貌随着 PVP 浓度的增加而改善,在钛液浓度一定的情况下,当 PVP 浓度增加到一定值时颗粒的分散性及粒径分布均得到改善,如图 1(c)所示。当 PVP 浓度再增加时,可看到粒径分布又有变宽的趋势,主要是过量 PVP 自发形核造成的<sup>[16]</sup>,因此适量的表面活性剂浓度是制备良好分散性二氧化钛的前提条件之一。

### 2.2 pH 值的影响

图 2 是溶液初始 pH 分别为 1.8、5.5、11.5 时制备得到二氧化钛的形貌。当溶液酸性较强时,虽然二氧化钛的分散性较好,但颗粒的形貌呈不规则的球形,且粒径分布变化大,另外,颗粒表面呈毛刺状,光滑性差,据方程 1 可知,工业钛液的水解过程是放出  $\text{H}^+$  的过程,因此溶液中的  $\text{H}^+$  对水解过程起到阻碍作用,当溶液中有大量  $\text{H}^+$  存在时,水解过程进行较缓慢,先水解得到的二氧化钛颗粒逐渐长大,随着时间的不断延长,最后水解得到的小颗粒附着在了之前长大的大颗粒表面,即使是经过长时间的老化后,吸附的小颗粒也不会溶解,因此在酸性较强的条件下水解制备二氧化钛由于水解时间太长而导致颗粒表面较粗糙。随着溶液酸性减弱,制备得到的二氧化钛颗粒表面逐渐趋向光滑化、球形化,分散性也进一步改善,如图 2(b)所示。当 pH 值进一步增加时,二氧化钛颗粒的性质得到了进一步改善,这是因为在碱性较强的条件下,溶液中  $\text{H}^+$  浓度相对较低,工业钛液水解过程在相对较短的时间内完成,晶核短时间内接受单体同时长大,因此不会有大量的小颗粒存在,从而得到粒径分布窄、分散性好的球形二氧化钛,图 2(c)所示。

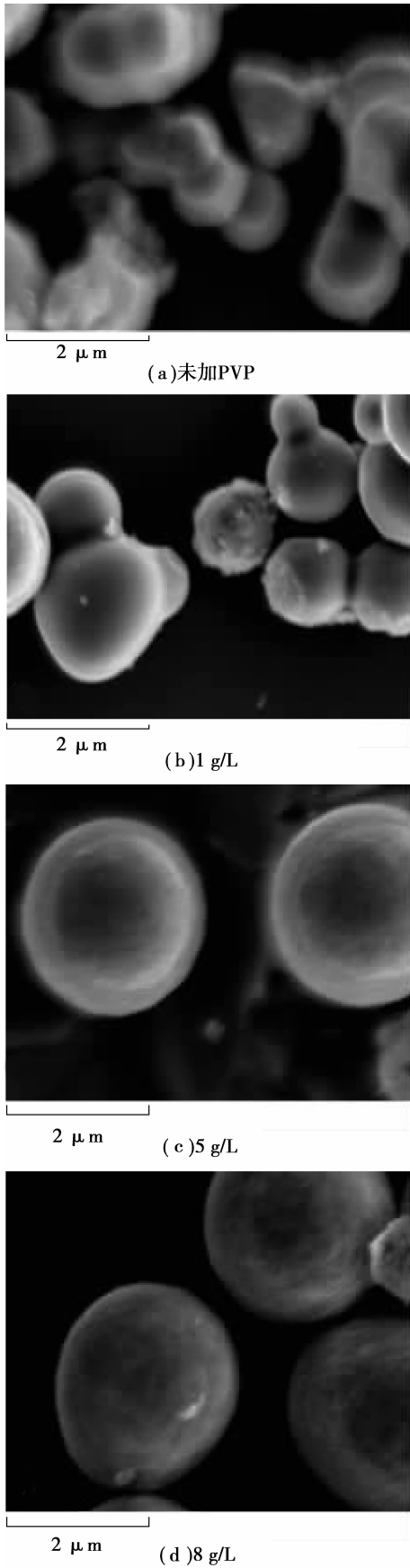


图 1 不同表面活性剂浓度下钛液为前驱物水解制备得到的二氧化钛的形貌

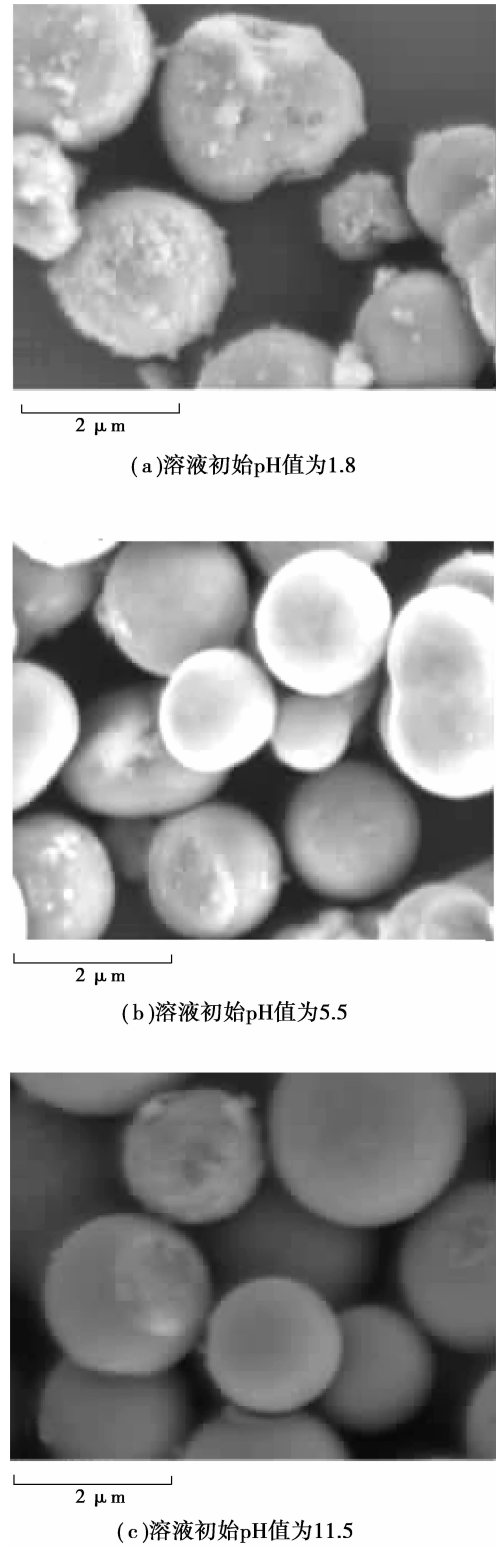
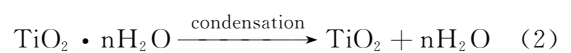
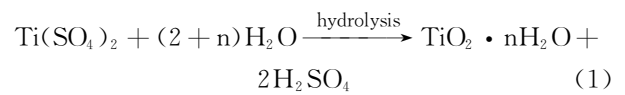


图 2 不同 pH 值下钛液为前驱物水解制备得到二氧化钛的形貌



可见在以工业钛液为前驱物进行水解制备球形二氧化钛的过程中, pH 值对颗粒的形貌、粒径分布、分散性等有很大的影响作用。主要原因是工业硫酸法生产钛液的过程中, 是以过量的硫酸酸解钛矿, 经过一系列的后续处理后, 钛液本身仍呈酸性。在一定温度下, 溶液碱性越高水解速率越快, 如果形核过程在相当短时间内完成后, 晶核的成长过程基本相同, 得到的颗粒粒径分布较理想。因此以工业钛液为前驱物水解制备二氧化钛颗粒时, 合适溶液 pH 值是制备高品质二氧化钛颗粒的关键因素之一。

图 3 是不同 pH 值下制备得到二氧化钛的物相, 可看到在不同的 pH 值下均可制备得到纯度较高的二氧化钛, 且不同 pH 值下各晶面的峰宽及峰高无明显差异, 说明 pH 值对二氧化钛颗粒晶化过程的影响不大。

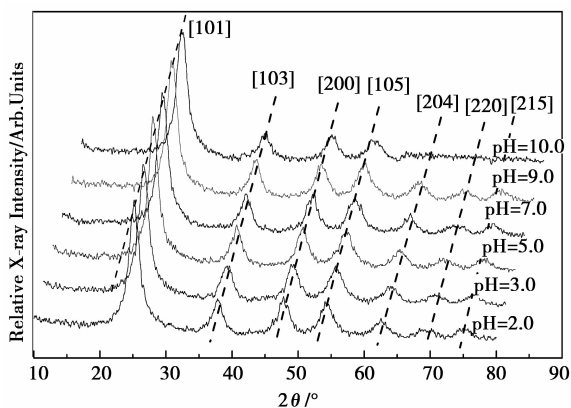
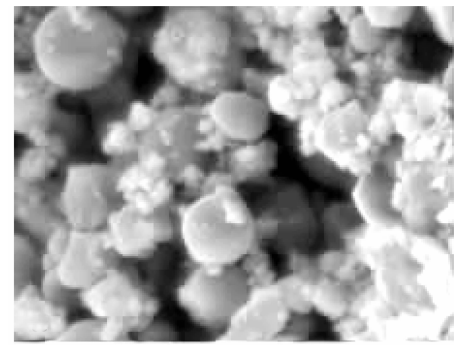


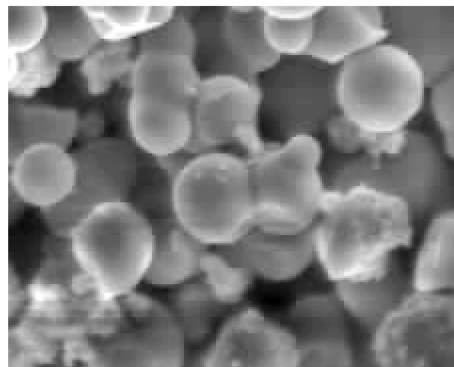
图 3 不同 pH 值下钛液为前驱物水解制备得到二氧化钛的物相

### 2.3 水解时间的影响

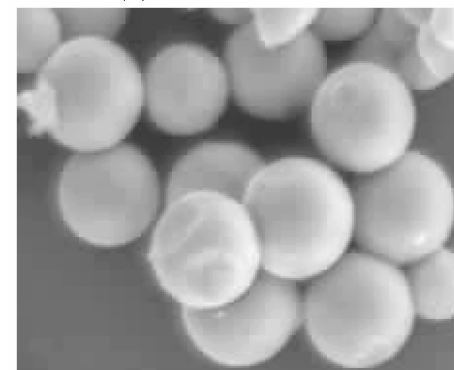
图 4 是不同水解时间下二氧化钛颗粒的形貌。可看到随着水解时间的延长颗粒质量不断改善。当水解较短时间时, 二氧化钛呈分散的絮状, 颗粒之间团聚现象比较严重, 随着水解时间的延长, 无论是颗粒形貌还是分散性均较时间短时好, 主要原因可能是时间短时水解小颗粒未溶解、大颗粒成长不完全, 随着反应时间的延长, 小颗粒溶解, 大颗粒进一步聚集长大, 粒径分布逐渐趋于均匀, 此过程起关键作用的环节应该是老化过程, 水解在较短的时间内完成, 在老化过程中小颗粒再溶解, 大颗粒质量进一步改善, 因此用工业钛液水解制备球形二氧化钛过程中, 足够的老化时间是十分必要的。



2  $\mu\text{m}$   
(a) 水解时间为 30 min



2  $\mu\text{m}$   
(b) 水解时间为 60 min



2  $\mu\text{m}$   
(c) 水解时间为 90 min



2  $\mu\text{m}$   
(d) 水解时间为 120 min

图 4 不同水解时间下钛液为前驱物水解制备得到二氧化钛的形貌

### 3 结 论

1) 以工业钛液为前驱物在正丙醇与去离子水的混合溶剂中直接水解可制备得到粒径分布窄、分散性好的球形二氧化钛。

2) 适量的表面活性剂(PVP)浓度是颗粒分散的前提条件之一。

3) 工业钛液为前驱物时,较强的碱性溶液是制备粒径分布窄的二氧化钛的必要条件。

4) 适当长的水解时间是保证  $\text{TiO}_2$  粒径分布窄、分散性好的又一重要条件。

#### 参考文献:

- [1] 邓建国,金永中. 影响纳米二氧化钛制备的因素[J]. 四川理工学院学报:自然科学版, 2007, 20(2):81-85.  
DENG JAN-GUO, JIN YONG-ZHONG. Effects on the Properties of Nano-sized  $\text{TiO}_2$  [J]. Journal of Sichuan University of Science & Engineering : Natural Science Edition, 2007, 20(2):81-85.
- [2] KIM J H, JUNG W Y, BAEK S H, et al. Hydrothermal synthesis of titanium dioxides using basic peptizing agents and their photocatalytic activity[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(18-20): 5154-5159.
- [3] VENKATACHALAM N, PALANICHAMY M, MURUGESAN V. Sol-gel preparation and characterization of nanosize  $\text{TiO}_2$ : Its photocatalytic performance [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 104(2-3):454-459.
- [4] PAL M, GARCIA SERRANO J, SANTIAGO P, et al. Size-Controlled Synthesis of Spherical  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles; Morphology, Crystallization, and Phase Transition [J]. J Phys Chem, 2007, 111, 96-102.
- [5] QU Y D, LI X J, LI R Y. Preparation and characterization of the  $\text{TiO}_2$  ultrafine particles by detonation method [J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43 (1): 97-103.
- [6] 王鹏,陈东,刘建树,等. 单分散  $\text{TiO}_2$  亚微米球的制备与表征[J]. 物理化学学报, 2006, 22(3):365-368.  
WANG PENG, CHEN DONG, LIU JIAN-SHU, et al. Synthesis and Characterization of Monodisperse  $\text{TiO}_2$  Colloid Particles[J]. Acta Phys-Chim. Sin, 2006, 22 (3):365-368.
- [7] 郑翠红,谭杰,黄显怀. 超细  $\text{TiO}_2$  粉体光催化剂的制备[J]. 应用化工, 2007, 36(4):342-344.  
ZHENG CUI-HONG, TAN JIE, HUANG XIAN-HUAI. Preparation of superfine titanium dioxide powder photocatalyst[J]. Applied Chemical Industry, 2007, 36(4):342-344.
- [8] 赵旭,王子忱,赵敬哲,等. 球形二氧化钛的制备[J]. 功能材料, 2000, 31(3):303-304.  
ZHAO XU, WANG ZI-CHEN, ZHAO JIN-ZHE, et al. Preparation of Spherical  $\text{TiO}_2$  [J]. Functional Materials, 2000, 31(3):303-304.
- [9] 谢冰,章少华,黄安,等. 纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒的分散[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(2):114-116.  
XIE BING, ZHANF SHAO-HUA, HUANG AN, et al. Dispersion of Nano Titania Powders [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36 (2): 114-116.
- [10] 陆军,高新蕾. 纳米级二氧化钛的制备[J]. 武汉工业学院学报, 2006, 25(1):62-64.  
LU JUN, GAO XIN-LEI. The Preparation of Nanometer Titanium Dioxide [J]. Journal of Wuhan Polytechnic University, 2006, 25(1):62-64.
- [11] 阎建辉,黄可龙,司士辉,等. 单分散纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂的水解-溶胶制备法[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3):788-792.  
YAN JIAN-HUI, HUANG KE-LONG, SI SHI-HUI, et al. Preparation of photocatalytic activity nanosized  $\text{TiO}_2$  by hydrolysis-sol method [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3):788-792.
- [12] CHO K, CANG H, PARK J H, et al. Effect of molar ratio of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  on the properties of particles synthesized by flame spray pyrolysis [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2008, 14 (6): 860-863.
- [13] 沈毅,张智丹,沈上越,等. 二氧化钛微米球形颗粒的制备与研究[J]. 硅酸盐通报, 2005, 24(3):96-98, 101.  
SHEN YI, ZHANG ZHI-DAN, SHEN SHANG-YUE, et al. Study and Preparation of the Micrometer Titania Spherical Particles [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2005, 24(3):96-98, 101.
- [14] ZHENG M P, GU M Y, JIN Y P, et al. Effects of PVP on structure of  $\text{TiO}_2$  prepared by the sol-gel process [J]. Materials Science and Engineering B, 2001, 87: 197-201.
- [15] 任俊,沈健,卢寿慈. 颗粒分散科学与技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2005, 144-149.
- [16] FANG C S, CHEN Y W. Preparation of titania particles by thermal hydrolysis of  $\text{TiCl}_4$  in n-propanol solution [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78:739-745.

(编辑 陈移峰)