

文章编号:1000-582X(2011)05-053-06

微波辅助条件下单分散球形 TiO₂ 的制备

扈玫珑¹, 白晨光¹, 徐盛明², 邱贵宝¹, 吕学伟¹, 张生富¹

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 清华大学 核能与新技术研究院, 北京 100084)

摘要:以微波作为热源,在正丙醇与水的混合溶剂体系中水解制备粒径分布窄、分散性好的球形 TiO₂。主要对前驱物浓度、微波功率、微波加热方式及溶液的 pH 值等对制备颗粒的影响作用进行实验研究,结果表明在正丙醇与水体积比为 1:1 的条件下,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为表面活性剂、在较短的微波加热时间内可制得粒径分布窄、分散性好的高质量球形 TiO₂ 颗粒;颗粒粒度大小及粒径分布受微波加热方式、前驱物浓度及 pH 值的影响较大,而微波加热功率相对其他因素来说影响较小。

关键词:微波辅助;球形 TiO₂;单分散;制备

中图分类号:TF 123

文献标志码:A

Microwave assisted preparation of spherical monodispersed TiO₂

HU Mei-long¹, BAI Chen-guang¹, XU Sheng-ming², QIU Gui-bao¹, LÜ Xue-wei¹, ZHANG Sheng-fu¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China;
2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

Abstract: Spherical titania (TiO₂) with narrow size distribution and nice dispersibility has been obtained by hydrolysis in the mixed solvent of 1-propanol to de-ionized water using microwave as heat source. Parameters like precursor concentration, heating method, microwave power, and pH value have been investigated. The results show that the high quality TiO₂ can be synthesized using PVP as surfactant when the volume ratio of 1-propanol to de-ionized water is 1:1. The results display that size and size distribution of the particles are affected by heating method, precursor concentration and pH value. However, the effect of microwave power is comparatively less obvious.

Key words: microwave assisted; spherical titanium dioxide; monodispersed; preparation

TiO₂ 具有高白度、优良消色力和遮盖力及好的分散性等特性,球形颗粒有比表面积大、流动性好、填充性好等特点,因此球形 TiO₂ 在众多领域有着广泛的应用,如涂料^[1]、光催化剂^[2-3]、化纤^[4]、陶瓷^[5],等等。但由于钛盐极易发生水解反应,粒度、粒径分布及分散性是制备过程中的难点所在,因此大量的研究主要是以钛醇盐为原料,在有机溶剂中控制水解速率制备纳米材料,采用的方法大多是水热法和

Sol-gel 法。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 TiO₂ 的需求量日益剧增,对 TiO₂ 的品质提出了更高的要求。已有大量的文献报道了超细 TiO₂ 的制备^[6-13],而用无机钛盐直接水解法制备球形 TiO₂ 的研究较少。

近年来,随着微波技术的发展,微波在材料领域的应用得到了广泛重视,它已发展成为一种新的材

收稿日期:2010-12-09

基金项目:国家自然科学基金重大项目资助(51090383)

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研究。

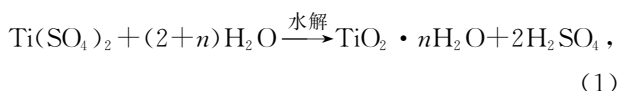
(Tel)023-65112631;(E-mail)qtml2003@163.com。

料合成的技术,特别是纳米材料的合成,如李冬梅等用微波水热法制备超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子^[14],李生英等在微波辐射条件下制备得到了 CeO_2 纳米粉末^[15],Zhu 等采用微波法在乙二醇中一步合成了聚丙烯酰胺-金属(Ag,Pt,Cu)纳米复合材料^[16],Patra 等采用微波法合成了稀土磷酸盐纳米棒^[17],Yang 等用微波法合成了 CeO_2 纳米粒子^[18],等等。而很少见到在微波场中水解合成球形二氧化钛的研究报道,笔者利用微波加热速度快、整体加热的特点,在微波辅助下以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 为原料,在正丙醇和水的混合溶剂中水解制备粒径分布窄、分散性好的球形 TiO_2 ,并通过各影响因素的研究确定微波辅助加热条件下水解制备超细球形 TiO_2 的最佳实验参数,为以后扩大实验奠定基础。

1 实验部分

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,测溶剂的 pH 值,再将适量的表面活性剂 PVP 加入混合溶剂中摇匀,最后将一定浓度的 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液加入上述混合溶液中摇匀,此时观察溶液呈澄清状。然后将烧瓶放入微波炉中,在一定微波功率下加热,待溶液产生混浊后停止加热,间隔几分钟再加热,然后再停止加热,反复几次后停止待溶液冷却至室温,将反应器拿出微波炉放置一段时间,用去离子水和乙醇洗涤反应后溶液,最后将得到的白色沉淀在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥箱中干燥 12 h 左右,研磨后封装。

反应机理如下,公式中的 n 主要由实验条件来确定:

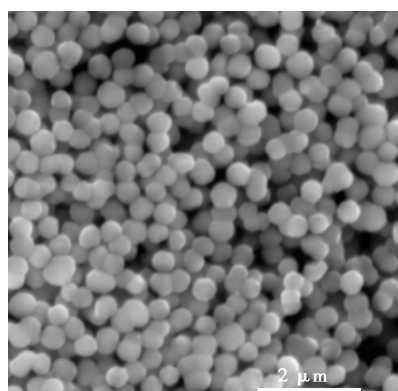


2 结果与讨论

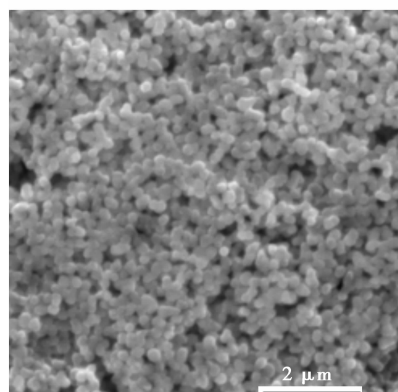
2.1 加热方式对粒度及粒径分布的影响

图 1 是在微波功率一定,微波加热时间相同而加热方式不同的条件下, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 水解后制备得到 TiO_2 的形貌。图 1(a) 是间断加热方式下水解得到的 TiO_2 形貌,图 1(b) 是连续加热方式下水解得到的 TiO_2 形貌,可见不同的微波加热方式对水解得到的产物性质有非常大的影响。这可能主要由微波整体加热的特性造成的,在微波辅助下溶液各部分受热均匀,在很短的时间内溶液整体达到水解温度,便

整体克服形核势能而形核,使得每个核心均有基本相同的生长过程,形核过程过饱和度的变化如图 2 中 LaMer 模型所示^[19],形核在微波场辅助下可能在很短的时间内完成,然后停止加热,再加热再停止的过程为颗粒老化结晶的过程,而无新核产生,因此可制备粒径分布窄、分散性好的 TiO_2 颗粒。连续加热使得晶核没有足够时间老化、结晶、长大,从而导致颗粒发生一定程度的团聚。



(a) 间断加热



(b) 连续加热

图 1 不同微波加热方式下制备得到 TiO_2 的形貌

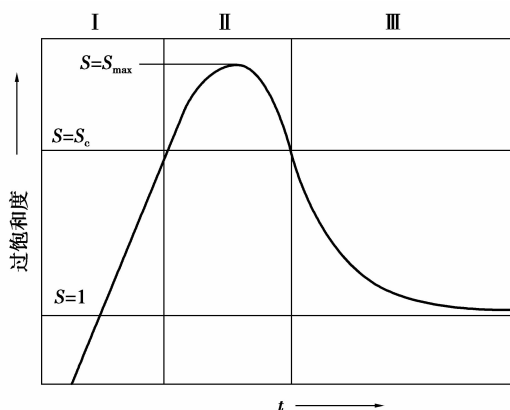


图 2 LaMer 模型直观图(过饱和度随时间的变化)

图3是微波连续加热、非连续加热及200℃焙烧后TiO₂的物相检测结果。可见在微波辅助条件下无论是连续加热还是非连续加热制备得到的样品物相均为非定型的TiO₂,而在200℃焙烧后,样品为锐钛型,这主要是因为低于100℃的温度下制备过程中TiO₂的结晶不完全,在微波场辅助作用下,要想制备得到结晶较好的锐钛型或金红石型TiO₂,必须对低温干燥后的试样进行高温焙烧,焙烧温度及时间根据具体所需的晶形确定。

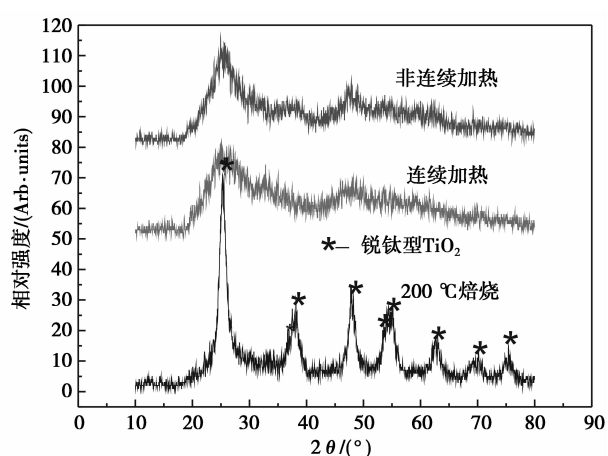


图3 不同加热方式下制备得到TiO₂的XRD

2.2 前驱物浓度对粒度及粒径分布的影响

在微波加热条件下,Ti(SO₄)₂浓度分别为

0.05、0.04、0.02 mol/L时水解制备球形TiO₂,制备TiO₂试样的SEM如图4所示。

可见Ti(SO₄)₂浓度对TiO₂的形貌影响非常大,随着前驱物浓度的降低,TiO₂颗粒的粒度减小、粒径分布变窄、分散性变好、形貌趋于球形化。当前驱物浓度较高时,制备得到的TiO₂试样颗粒大多呈不规则形状,且颗粒团聚明显、粒度差别大,如图4(a)所示。当前驱物浓度降低时,TiO₂颗粒的粒度明显减小,形貌也更趋于球形,但颗粒的团聚仍然比较严重,粒径分布也较宽,如图4(b)所示。当前驱物浓度进一步降低后,颗粒的粒度减小,粒径分布明显变窄,形貌呈光滑球形,如图4(c)所示。由此可见,在微波加热水解制备球形TiO₂的过程中,前驱物的浓度对水解后颗粒的形貌、粒径分布、分散性等影响非常大,这与传统水浴加热制备球形TiO₂的影响是一致的^[20]。在溶液pH值一定的条件下,微波加热溶液的温度上升很快,在很短的时间内溶液迅速达到过饱和且克服形核势能而形核,当前驱物浓度较低时,Ti(SO₄)₂立即完全形核并一起长大,而当前驱物浓度升高时,Ti(SO₄)₂水解使得溶液的过饱和度过高而有未水解的Ti(SO₄)₂剩余,溶液中剩余的前驱物在结晶过程中有些继续溶解,有些则成了形核中心,由此导致最终颗粒的形貌、粒径分布、分散性等性质均没有低温前驱物浓度时理想。

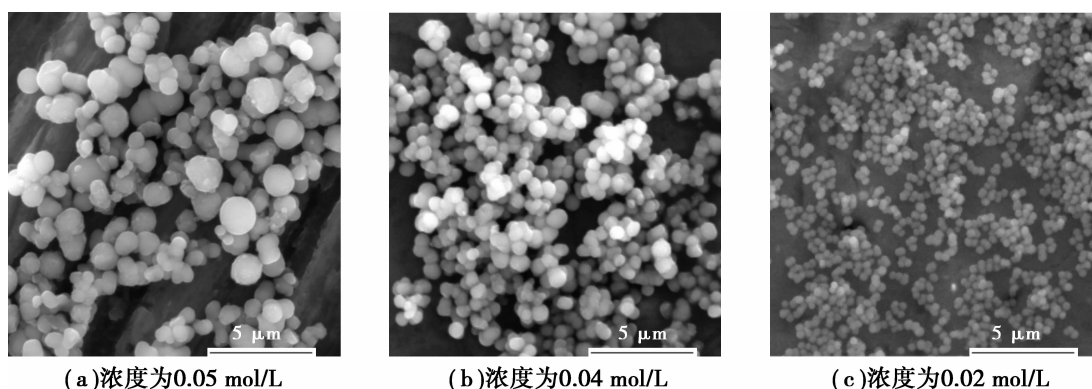


图4 不同Ti(SO₄)₂浓度下制备得到TiO₂的形貌

2.3 微波功率对粒度及粒径分布的影响

图5是不同微波功率下制备得到TiO₂试样的SEM图片。可见,在不同的微波功率下均可制备得到粒径分布窄、分散性好的球形TiO₂。微波功率只影响颗粒的大小,当微波功率较高时,颗粒的粒径较小,图5(c)所示,微波功率较低时,颗粒的粒径较大,图5(a)和(b)所示,这主要是因为微波功率高时,溶液的升温速率相应较快,因此前驱物水解过程在相

对较短的时间段内完成,根据形核机理得知^[21],晶核数量与前驱物溶质的供给速率呈正比关系,由此可见,在微波功率高时,颗粒的粒径小而数目多,而微波功率低时,颗粒的粒径大而数目少。

2.4 pH值对粒度及粒径分布的影响

图6是不同pH值条件下制备得到TiO₂的SEM图片,可见溶液的pH值也是影响TiO₂性质的重要因素之一。传统加热水解制备TiO₂颗粒时,

随着溶液 pH 值的增加颗粒的粒度逐渐变小,而与
传统加热不同,用微波加热只有在 pH 值为 5.5 时
可制备粒经分布窄、分散性好的球形 TiO_2 颗粒,随
着溶液 pH 值的增加,颗粒的形貌、分散性及粒径分

布等性质均变差。因此,微波辅助条件下加热与传
统加热水解 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 制备 TiO_2 球形颗粒存在本质
的区别。

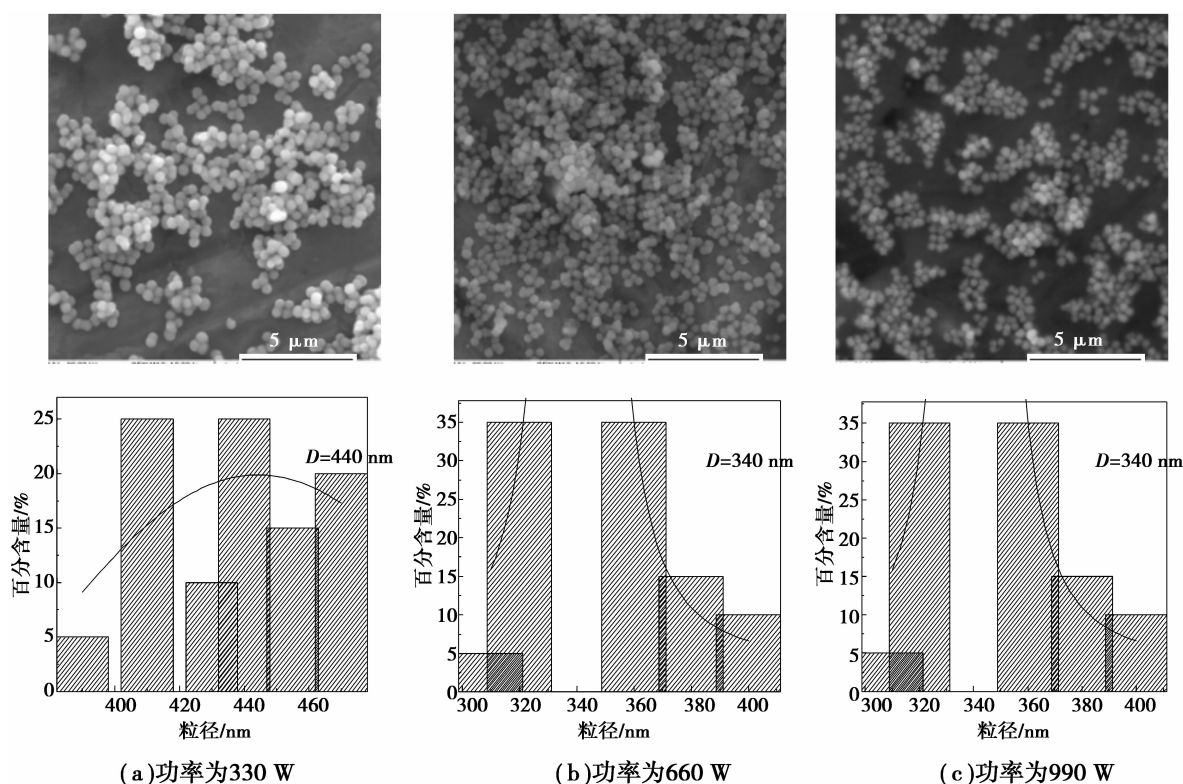


图 5 不同微波功率下制备得到 TiO_2 的形貌和平均统计粒径

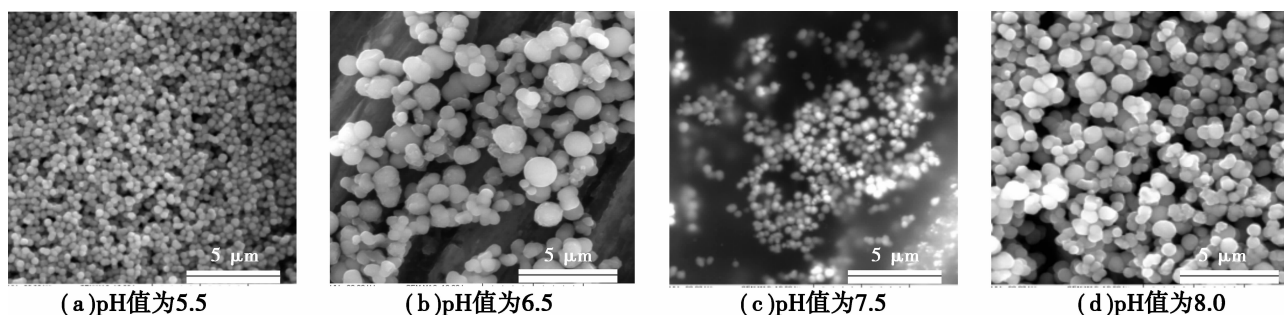
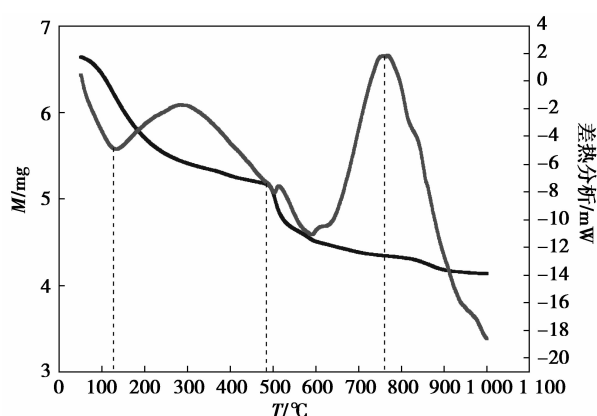
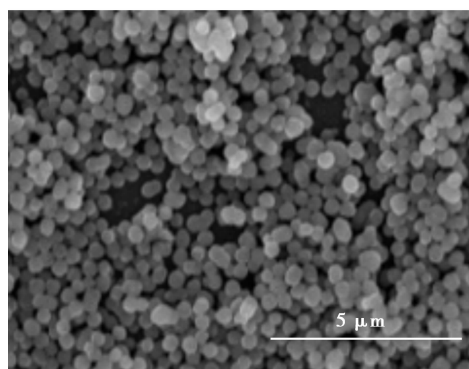


图 6 不同 pH 值下制备得到 TiO_2 的形貌

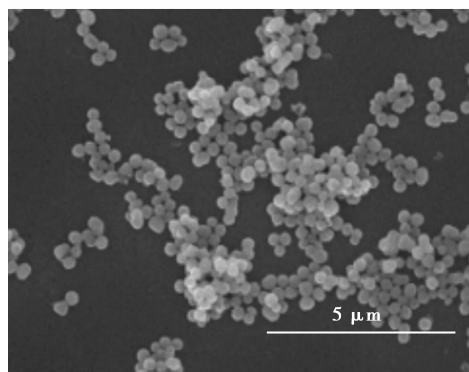
图 7 是对 80 °C 干燥后的 TiO_2 试样进行热重-
差热分析曲线。由图可知在 200 °C 以前有一明显
的失重区,且在此区间出现明显的吸热峰,这主要是
试样中物理吸附水脱出造成的,在 200~480 °C 的区
间试样仍有失重,这主要是由试样失去结晶水造成
的。在接近 500 °C 的时候试样又有明显的失重,这
主要是由表面活性剂 PVP 分解造成的。在 600 °C
和 760 °C 左右分别有一吸热峰和放热峰,而重量没
有明显减少,这是发生锐钛型和金红石型晶形转变

成的。由此可见,要制备得到纯度较好的 TiO_2 试
样时,应对干燥后的试样进行 500 °C 左右的焙烧,需
要结晶较好的锐钛型 TiO_2 时,需在 600~760 °C 的
温度焙烧,而要得到结晶较好的金红石 TiO_2 时需
在高于 760 °C 的温度进行焙烧。

由图 7 可见低温制备得到的试样在高温焙烧后
质量有明显变化,并在超过 700 °C 后发生了晶形
转化。为了检测高温焙烧对制备得到试样的形貌
及分散性的影响,将制备得到的试样进行 800 °C 的
焙烧,

图7 制备得到的 TiO₂ 试样热重-差热分析

(a)80 °C



(b)800 °C

图8 80 °C 制备得到试样形貌及 800 °C 焙烧后形貌

图8(a)和(b)分别是80 °C制备得到的试样和800 °C焙烧后试样的形貌,由图可见,试样经高温焙烧后分散性较低温时变差,但未见明显的团聚现象,说明高温焙烧对球形 TiO₂ 的分散性影响较小。而颗粒的形貌未发生变化,仍为球形,但由于水分及分散剂的挥发使得球形颗粒粒径变小。

3 结 语

微波加热条件下,在正丙醇与水体积比为1:1的混合溶剂中水解工业纯 Ti(SO₄)₂ 成功制备得到了球形 TiO₂,通过反应前驱物浓度、微波加热方式、

微波功率及溶液 pH 值等参数的控制和调节可使球形 TiO₂ 颗粒具有粒径分布窄、分散性好等特点。微波加热方式、前驱物浓度及溶液 pH 值对 TiO₂ 粒度及粒径分布的影响大,而微波功率相对其他条件来说对颗粒粒度、粒径分布及分散性的影响较小,只对颗粒的大小有一定的影响。高温焙烧对颗粒的分散性有一定影响,对颗粒形貌无明显影响。

参考文献:

- [1] 罗武生,喻胜飞. 水性涂料专用钛白粉生产的盐处理及煅烧工艺优化[J]. 中国粉体工业,2006(6):3-5.
LUO WU-SHENG, YU SHENG-FEI. Water-borne coating titanium dioxide production of salt-specific treatment and calcination process optimization [J]. China Powder Industry,2006(6):3-5.
- [2] LU M C, ROAM G D, CHEN J N, et al. Factors affecting the photocatalytic degradation of dichlorvos over titanium dioxide supported on glass[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1993, 76(1/2): 103-106.
- [3] LU T J, BLACKBURN S, DICKINSON C, et al. Production of titania nanoparticles by a green process route[J]. Powder Technology,2009,188(3):264-271.
- [4] 欧阳明娥,肖志明,肖翰. 用涂料钛白粉制备聚酯消光化纤钛白[J]. 湖南有色金属,2008,24(3):24-25,53.
OUYANG MING-E, XIAO ZHI-MING, XIAO HAN. Using coating titanium dioxide to prepare polyester dulling chemical fiber titanium dioxide [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2008,24(3):24-25,53.
- [5] HEIKENFELD J, ZHOU K, KREIT E, et al. Electrofluidic displays using Young-Laplace transposition of brilliant pigment dispersions[J]. Dyes and Pigments, 2009,80(3):292-296.
- [6] 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 JIAN-GUO, JIN YONG-ZHONG. Effects on the properties of Nano-sized TiO₂ [J]. Journal of Sichuan University of Science and Engineering: Natural Science Edition,2007,20(2):81-85.
- [7] 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.
- [8] VENKATACHALAM N, PALANICHAMY M, MURUGESAN V. Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: its photocatalytic

- performance [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 104(2/3): 454-459.
- [9] PAL M, GARCÍA SERRANO J, SANTIAGO P, et al. Size controlled synthesis of spherical TiO₂ nanoparticles; morphology, crystallization and phase transition [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(1): 96-102.
- [10] QU Y D, LI X J, LI R Y, et al. Preparation and characterization of the TiO₂ ultrafine particles by detonation method [J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(1): 97-103.
- [11] 王鹏, 陈东, 刘建树, 等. 单分散 TiO₂ 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 TiO₂ colloid particles [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2006, 22(3): 365-368.
- [12] JIANG X C, HERRICKS T, XIA Y N. The generation of spherical colloidal titania with uniform diameter [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(14): 1205-1209.
- [13] 郑翠红, 谭杰, 黄显怀. 超细 TiO₂ 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-HUAL. Preparation of superfine titanium dioxide powder photocatalyst [J]. *Applied Chemical Industry*, 2007, 36(4): 342-344.
- [14] 李冬梅, 徐光亮, 熊坤, 等. 微波水热法制备超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子 [J]. *化工进展*, 2008, 27(7): 1056-1060.
LI DONG-MEI, XU GUANG-LIANG, XIONG KUN, et al. Preparation of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticle by microwave hydrothermal method [J]. *Chemical Engineering Progress*, 2008, 27(7): 1056-1060.
- [15] 李生英, 徐飞, 王永红, 等. 微波辐射下 CeO₂ 纳米粉末的制备及表征 [J]. *稀土*, 2007, 28(5): 112-114.
LI SHENG-YING, XU FEI, WANG YUN-HONG, et al. Preparation and characterization of CeO₂ nanopowders under microwave irradiation [J]. *Chinese Rare Earths*, 2007, 28(5): 112-114.
- [16] ZHU J F, ZHU Y J. Microwave-assisted one-step synthesis of polyacrylamide-metal (M = Ag, Pt, Cu) nanocomposites in ethylene glycol [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(17): 8593-8597.
- [17] PATRA C R, ALEXANDRAI G, PATRA S, et al. Microwave approach for the synthesis of rhabdophane-type lanthanide orthophosphate (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd and Tb) nanorods under solvothermal conditions [J]. *New Journal of Chemistry*, 2005, 29(5): 733-739.
- [18] YANG H M, HUANG C H, TANG A D, et al. Microwave-assisted synthesis of ceria nanoparticles [J]. *Material Research Bulletin*, 2005, 40(10): 1690-1695.
- [19] PARK J, JIN J, KWON S G, et al. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2007, 46(25): 4630.
- [20] 扈玫瑰, 白晨光, 徐盛明, 等. 粒径可控球形 TiO₂ 的制备 [J]. *物理化学学报*, 2008, 24(12): 2287-2292.
HU MEI-LONG, BAI CHEN-GUANG, XU SHENG-MING, et al. Preparation of the size-controlled TiO₂ with spherical morphology [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008, 24(12): 2287-2292.
- [21] PARK J, JOO J, KWON S G, et al. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2007, 46(25): 4630-4660.

(编辑 王维朗)