

文章编号 : 1003 - 7837(2002)01 - 0039 - 04

# 纳米级二氧化钛的研制

张招贤, 高远, 张建华

(广州有色金属研究院化工冶金研究室, 广东 广州 510651)

**摘要:**采用溶胶-凝胶法制备了纳米级二氧化钛, 晶粒大小为 10~30 nm. 对络合剂种类、离子交换水添加量等工艺条件进行了研究.

**关键词:**纳米级二氧化钛; 溶胶-凝胶法; 络合剂; 离子交换水

**中图分类号:** TQ134.11      **文献标识码:** A

现行的污水处理方法对水体中存在的某些浓度低、生物难降解的有机污染物无法去除, 近 20 年来出现的光催化技术, 利用太阳能对水体中的多种有机污染物进行降解, 有着很好的发展前景<sup>[1]</sup>. 目前, 用于光催化降解环境污染物的催化剂中,  $\text{TiO}_2$  稳定性好、催化效率高、无毒无害, 是研究的热点. 同时, 纳米级二氧化钛可广泛用于食品包装材料、汽车高档面漆、透明涂料、感光材料等.

我们用溶胶-凝胶工艺制备了纳米级二氧化钛, 并对络合剂种类、离子交换水添加量等工艺条件进行了研究.

## 1 试验方法

### 1.1 试剂

钛酸丁酯(化学纯), 无水乙醇(分析纯), 离子交换水, 柠檬酸(化学纯), 硝酸(分析纯)和盐酸(分析纯).

### 1.2 纳米级 $\text{TiO}_2$ 的制备

将钛酸丁酯缓慢滴加到剧烈搅拌的无水乙醇中, 再滴加络合剂, 搅拌一段时间后, 把一定量的离子交换水缓慢加进去, 继续搅拌, 即得到液体溶胶, 将其放置一段时间后即形成干凝胶. 将干凝胶置于红外灯下烘烤, 尽量除去水分和有机物, 然后置于马弗炉中, 高温煅烧, 便得到纳米级  $\text{TiO}_2$ .

### 1.3 测试

用日本产 JEM-1010 型透射电子显微镜分析二氧化钛晶粒大小. 用日本理学公司产 D/Max-RC 型 X 射线衍射仪分析  $\text{TiO}_2$  的晶型, 衍射仪参数为 Cu 靶 40 kV, 100 mA.

收稿日期: 2001-09-30

作者简介: 张招贤(1942-), 男, 广东顺德人, 教授级高工, 大学本科.

万方数据

## 2 试验结果和讨论

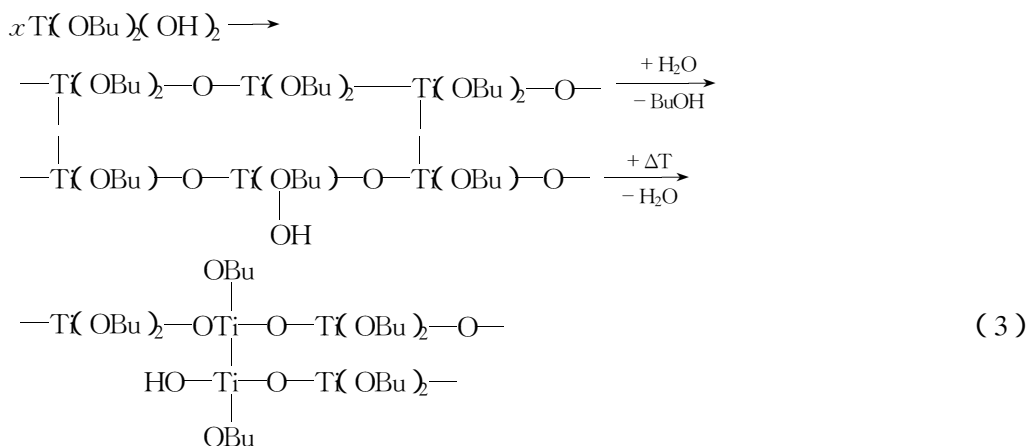
### 2.1 络合剂的作用

溶胶-凝胶法是将金属醇盐水解形成溶胶,然后使溶质聚合凝胶化.为了控制钛醇盐水解与聚合的反应速度,一般添加络合剂,如柠檬酸、硝酸或盐酸.形成溶胶、凝胶的主要化学过程如下<sup>[2,3]</sup>:

水解反应

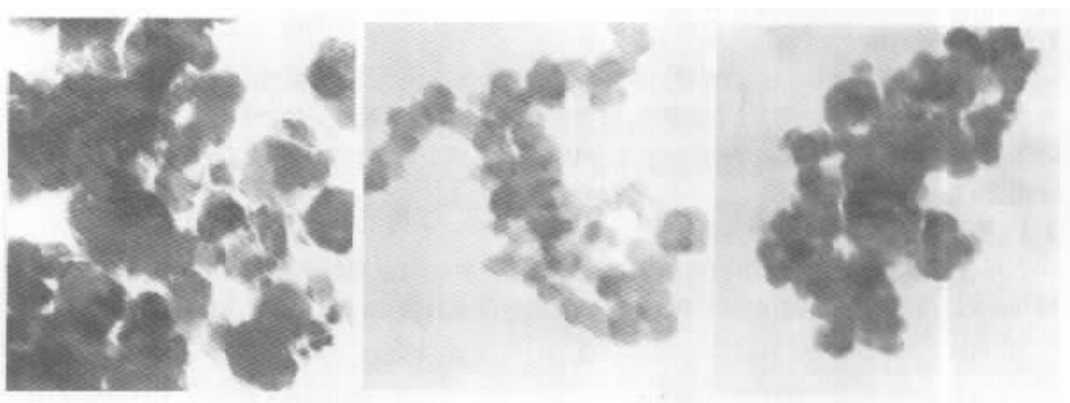


聚合反应



### 2.2 络合剂种类的研究

用柠檬酸、硝酸、盐酸分别作络合剂,按溶胶-凝胶工艺方法制备二氧化钛粉体,其透射电镜分析如图1a~图1c所示.



(a) 200k×

(b) 150k×

(c) 200k×

图1 用柠檬酸(a)、硝酸(b)、盐酸(c)分别作络合剂所制得TiO<sub>2</sub>的透射电镜图

Fig.1 TEM patterns of TiO<sub>2</sub> prepared from different complex reagents

(a) C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, (b) HON<sub>3</sub> and (c) HCl, respectively

图 1a 所示 TiO<sub>2</sub> 晶粒尺寸较大,且分散性差些,图 1b 所示 TiO<sub>2</sub> 晶粒尺寸较小,分散性也较好,图 1c 所示 TiO<sub>2</sub> 晶粒大小及分散性介于上述两者之间.图 1a~图 1c 表明,用三种络合剂制备的 TiO<sub>2</sub> 晶粒尺寸为 10~30 nm.

### 2.3 离子交换水用量的影响

用硝酸作络合剂,离子交换水用量加大 1 倍,制得 TiO<sub>2</sub>,其透射电镜分析如图 2 所示.图 2 说明,离子交换水用量加大后,TiO<sub>2</sub> 晶粒尺寸变小,分散性变好.

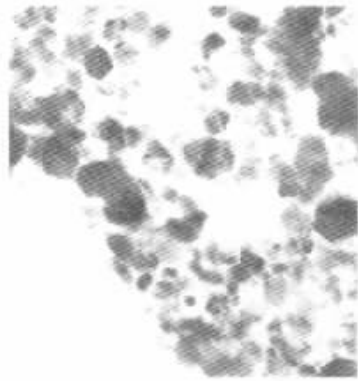


图 2 TiO<sub>2</sub> 透射电镜图,150k×

Fig.2 TEM patterns of TiO<sub>2</sub>,150k×

### 2.4 X 射线衍射仪分析

#### 2.4.1 TiO<sub>2</sub> 晶型分析

用 X 射线衍射仪对用硝酸和盐酸分别作络合剂制得的纳米级 TiO<sub>2</sub> 进行晶型分析.图 3(a)(b)分别为用硝酸和盐酸作络合剂制得的纳米级 TiO<sub>2</sub> 的 X 射线衍射图,从特征衍射峰可以看到,制得的纳米级 TiO<sub>2</sub> 晶型均为锐钛矿型.

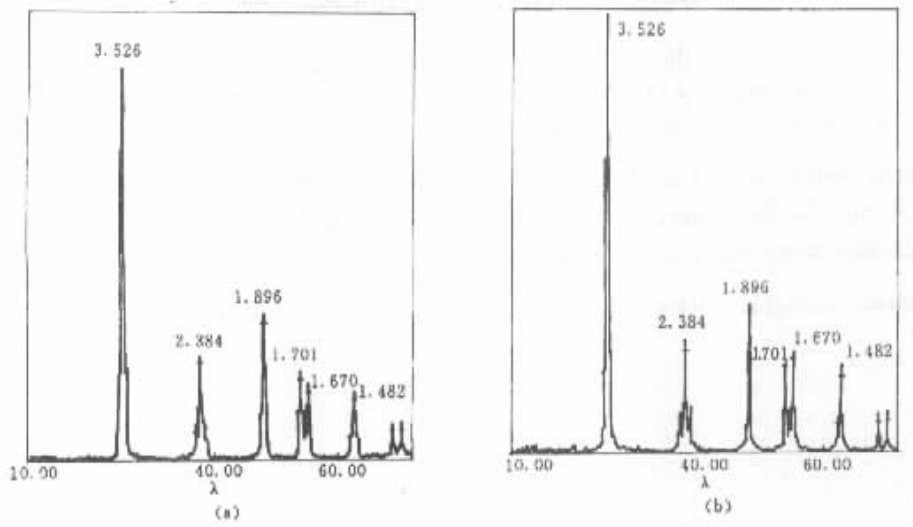


图 3 用 HNO<sub>3</sub>(a)和 HCl(b)分别作络合剂制得纳米级 TiO<sub>2</sub> 的 X 射线衍射图

Fig.3 XRD patterns of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> prepared from different complex reagents (a)HNO<sub>3</sub> and (b)HCl, respectively

#### 2.4.2 TiO<sub>2</sub> 晶粒计算

从 XRD 谱图最强衍射峰(101)面的半高宽,运用 Scherrer 公式

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{4}$$

可计算出晶粒尺寸.式中:D—晶粒尺寸;K—常数,为 0.89;λ—X 射线波长;β—衍射峰的半高宽;θ—衍射角.

把 X 射线衍射仪测得的数据代入公式(4)中,计算得到用硝酸作络合剂制得的  $\text{TiO}_2$  平均晶粒尺寸为 17 nm,用盐酸作络合剂制得的  $\text{TiO}_2$  平均晶粒尺寸为 9 nm. 这个计算数据和透射电镜的测试结果基本相吻合.

### 3 结论

用本研究的溶胶-凝胶工艺制得纳米级  $\text{TiO}_2$ ,其晶粒尺寸为 10~30 nm,晶型为锐钛矿型.用硝酸作络合剂制得的纳米级  $\text{TiO}_2$ ,晶粒尺寸较小,分散性较好.

#### 参考文献:

- [1] 吴凤清,阮圣平,李晓平, *et al.* 纳米  $\text{TiO}_2$  的制备、表征及光催化性能的研究[J]. 功能材料, 2001, 32(1): 69-71.
- [2] 高远.  $\text{M/TiO}_2$  纳米材料的制备及其光催化活性研究[D]. 广州:中山大学物理化学系, 2001.
- [3] Samuneva B, Kozhukharov V, Trapalis C, *et al.* Sol-gel processing of titanium-containing thin coatings[J]. J Mater Sci, 1993, 28: 2353-2360.

## Development of nanophase $\text{TiO}_2$

ZHANG Zhao-xian, GAO Yuan, ZHANG Jian-hua

(Research Department of Chemicals Engineering & Nonferrous Metallurgy, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

**Abstract:** Nanophase  $\text{TiO}_2$  has been prepared by the sol-gel process, whose grain size is from 10 to 30 nm. In this paper, some technological factors such as kinds of complex reagent, ion-exchange water and so on were studied.

**Key words:** nanophase titanium dioxide; sol-gel process; complexing agents; ion-exchange water