

## 液相法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 微粒的研究进展\*

吴迎春, 徐章法

(华东师范大学 环境科学系, 上海 200062)

**摘要:** 纳米二氧化钛的制备方法主要有气相法和液相法。其中液相法由于制备形式的多样性, 操作简单、粒度可控的特点而倍受人们重视。液相法主要有沉淀法、水热法、溶胶凝胶法和 W/O 微乳法等。介绍了液相法制备纳米二氧化钛的研究现状、表征方法, 并提出了研究方向。

**关键词:** 液相法; 纳米二氧化钛; 研究; 制备; 表征

**中图分类号:** TF123

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-5092(2001)04-0025-03

TiO<sub>2</sub> 的纳米材料, 也称超细二氧化钛, 是一种新型的无机材料, 粒径在 10~50 nm, 相当于普通钛白粉粒径的十分之一。超细二氧化钛具有很强的吸收紫外线能力和奇特的颜色效应, 在防晒护肤化妆品、塑料薄膜制品、木器保护、透明耐用面漆、精细陶瓷、高效光敏催化剂、汽车面漆等领域, 获得广泛应用。在开发超塑性陶瓷材料方面也具有诱人的前景。国内外许多著名的化工公司竞相开发这种产量虽小、但附加值高、性能优异的高功能精细无机材料。其制备研究及其理化性质一直是人们关注的课题。纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备方法概括起来分为三大类: 固相法、液相法和气相法。其中液相法由于制备形式的多样性, 操作简单、粒度可控的特点而倍受人们重视。液相化学法大体上可分为沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法和 W/O 微乳法等。

### 1 沉淀法

沉淀法是在包含一种或多种粒子的可溶性盐溶液中加入沉淀剂(如 OH<sup>-</sup> 等)后, 或于一定温度下使溶液发生水解, 形成不溶性的氢氧化物或盐类从溶液中析出, 并将溶液中原有的阴离子洗去, 经热分解即得到所需的氧化物粉料。沉淀法一般分为共沉淀法和均匀沉淀法。

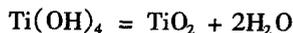
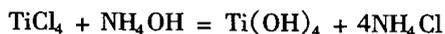
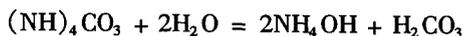
#### 1.1 共沉淀法(液相沉淀法)

含有多种阴离子的溶液中加入沉淀剂后, 所有粒子完全沉淀的方法称为共沉淀法。共沉淀法制备 TiO<sub>2</sub> 所用的反应物为无机物, 如 TiCl<sub>4</sub>, Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, TiOSO<sub>4</sub> 等, 该方法是最经济的方法。

##### 1.1.1 TiCl<sub>4</sub> 水解法

以四氯化钛为原料, 加入碱性溶液进行中和水解, 所得 TiO<sub>2</sub> 水合物经洗涤、干燥和煅烧处理后的纳米 TiO<sub>2</sub> 产品。

例如: 利用 TiCl<sub>4</sub> 溶液和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 饱和液反应生成 Ti(OH)<sub>4</sub> 沉淀, 经洗涤, 过滤, 干燥, 煅烧后可制得 TiO<sub>2</sub> 超微粉末。其中主要的化学反应有:



另外, 高荣杰等人采用液-固前驱体法, 以 TiCl<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为原料一步合成了金红石型 TiO<sub>2</sub> 纳米晶体。

##### 1.1.2 TiOSO<sub>4</sub> 水解法

以 TiOSO<sub>4</sub> 为原料, 与碱进行中和水解或加热水解, 形成的 TiO<sub>2</sub> 水合物经解聚、洗涤、干燥处理后, 根据不同的煅烧温度便得到不同的纳 TiO<sub>2</sub> 产品。

有人将硫酸氧钛溶于水, 用氨水中和, 过滤, 洗涤, 再用稀硝酸溶解滤饼, 配制成硝酸氧钛溶

\* 收稿日期: 2001-04-29

作者简介: 吴迎春(1974-), 女, 江苏建湖人, 盐城工学院助教, 华东师范大学在职硕士研究生。

液,水解后过滤并去掉母液,最后加入氨水中和,过滤,洗涤,干燥,煅烧后得到制品。

### 1.1.3 $Ti(SO_4)_2$ 水解法

以硫酸钛为原料,加入碱形成沉淀,沉淀经一系列处理后得到纳米级二氧化钛。

有人在硫酸钛溶液中加入氨水,然后用硝酸溶解所形成的氢氧化钛,配成硝酸钛溶液,然后加入适量的聚乙二醇,脱水形成溶胶,自然冷却形成凝胶,烘干后,在不同温度下灼烧,以得到不同粒径的二氧化钛纳米晶。

### 1.2 均匀沉淀法

一般的沉淀过程是不平衡的,但如果控制溶液中的沉淀剂浓度,使之缓慢地增加,这使溶液中的沉淀处于平衡状态,且沉淀能在整个溶液中均匀的出现,这种方法称为均相沉淀。通常是通过溶液中的化学反应使沉淀缓慢地生成,从而克服了由外部向溶液中加入沉淀剂而造成沉淀剂的局部不均匀性,结果沉淀不能在整个溶液中均匀出现的缺点。

有人采用均匀沉淀法制备纳米  $TiO_2$  粉末。他们利用尿素在溶液中缓慢地、均匀地释放出  $OH^-$ 。在此方法中,加入溶液中的沉淀剂不立刻与  $TiOSO_4$  发生反应,而是通过反应使沉淀在整个溶液中缓慢地生成,从而避免了沉淀剂的局部溶度过高而使沉淀中夹有杂质,从而控制粒子的生长速度,获得粒度均匀、致密、便于洗涤、纯度高的纳米粒子。

赵旭等采用均匀沉淀法,将硫酸钛和尿素共混制得球形纳米二氧化钛。

### 1.3 钛醇盐水解法

利用一些金属有机醇盐能溶于有机溶剂并可能发生水解,生成氢氧化物或氧化物沉淀的特性,制备超细粉末,这种方法称为钛醇盐水解法。

例如赵文宽等利用钛酸四丁酯在有机溶剂中高温热水解与结晶同时进行的方法,制备了锐钛型  $TiO_2$  纳米粉体。

这种制备方法的特点是:采用有机试剂作金属醇盐的溶剂,由于有机试剂纯度高,因此  $TiO_2$  粉末纯度高。可制备化学计量的复合  $TiO_2$  粉末。

## 2 水热法

水热反应是在高温高压下在水(水溶液)或蒸汽等流体中进行有关化学反应的总称。自 1982

年开始用水热反应制备超细微粉的水热法已引起国内外的重视。

水热法的基本操作是:在内衬耐腐蚀材料的密闭高压釜中加入纳米  $TiO_2$  的前驱体(充填度为 60~80),按一定的升温速度加热,待高压釜到所需的温度值,恒温一段时间,卸压后经洗涤、干燥即可得到纳米级的  $TiO_2$ 。目前用水热法制备纳米  $TiO_2$  微粒的实际类型很多,它被称作是最有前景的纳米  $TiO_2$  合成技术之一。

李燕利用水热法和自制高压容器,以无水  $TiCl_4$  和浓盐酸为原料制备了纳米级金红石型  $TiO_2$  超细粉末,并对水热温度和焙烧温度对粒径的影响进行了研究。

## 3 溶胶-凝胶法(胶体化学法)

醇盐水解法最常用的方法是溶胶凝胶法。它是以醇钛盐  $Ti(OR)_4$  为原料,无水醇为有机溶剂,加入一定量的酸,起抑制水解作用,也可加入一定量的  $NH_3$ ,诱导所得粒子间产生静电排斥力,阻止粒子间的碰撞,防止进一步产生大粒子。为防止  $Ti(OR)_4$  强烈水解,先将一定量的醇与  $Ti(OR)_4$  混合,再把醇、水、酸的混合液逐滴滴入溶液中,充分混合。为了防止发生团聚,需加入分散剂,如三乙胺、羟基丙酯纤维素或三醇硅烷作为反应的中间体。经 5~7 d 凝胶化过程完成后,将湿凝胶置于真空炉中,于 50~60 °C 干燥数小时,得到松散干凝胶粉末,再把干凝胶粉末在氧气气氛中进行不同的热处理。所得  $TiO_2$  粒子粒径为 20~100 nm,干凝胶粉体为无定型结构。经 250~300 °C 热处理后,出现锐钛型,480 °C 左右时,全为锐钛型,温度大于 550 °C 时,出现金红石型结构,温度为 800 °C 时,所有晶粒为金红石型。所制得的纳米  $TiO_2$  均为球形。

溶胶凝胶法的特点是反应温度较其他方法低,能形成亚稳态化合物,纳米粒子的晶型、粒度可控,且粒子均匀度高,纯度高,反应过程易于控制,副反应少,分相,并可避免结晶等,从同一种原料出发,改变工艺过程即可获得不同的产品。

醇盐水解 S-G 法已成功制备出  $TiO_2$  纳米微粒( $<6$  nm),有的粉体平均粒径只有 1.8 nm。改制备方法的工艺过程如下:在室温下(288 K)40 ml 钛酸丁酯逐滴加到去粒子水中,水的加入量为 256 ml 和 480 ml,边滴加边搅拌并控制滴加和搅

拌速度,钛酸丁酯经过水解、缩聚,形成溶胶。超声振荡 20 min,在红外灯下烘干,得到疏松的氢氧化钛凝胶,将此凝胶磨细,然后在 673 K 和 873 K 下煅烧 1 h,得到 TiO<sub>2</sub> 超微粉。

#### 4 W/O 微乳法

微乳液法或 W/O 反胶团法制备超细微粒是近 10 年发展起来的新方法。这种方法的实验装置简单,操作容易,并且有可能人为地控制微粒的粒度,正引起人们的重视。

用来制备纳米粒子的微乳液往往是 w/o 体系,常有 4 个组分:表面活性剂、助表面活性剂、有机溶剂和水溶液。微乳液法制备超细颗粒的特点在于:粒子表面包覆一层表面活性剂分子,使粒子间不易聚结;通过选择不同的表面活性剂分子可对粒子表面进行修饰,并控制微粒的大小。

施利毅报道了用微乳液反应法合成 TiO<sub>2</sub> 超细粒子,其主要过程为:

(1)微乳液制备:TX-100 和正己醇(助表面活

性剂)按质量比 3:2 混合,加入适量环己烷,使 TX-100 浓度为 0.77 mol/l,混和均匀呈透明体系,取 5 ml 混合液加入 0.3 ml 的 0.14 mol/l 的 TiCl<sub>4</sub> 盐酸溶液(液浓度 0.1 mol/l)及 0.25 ml 的 3.5 mol/l 氨水,充分乳化。

(2)粒子制备:含不同水溶液热乳液混和,充分搅拌 3 h 后,体系呈白色半透明,以 4 000 r/min 速度离心分离 10 min,汲取清液,沉淀物用 1:1(v/v)丙酮-乙醇混合液充分洗涤,离心,反复 3 次,然后干燥至重量基本不变,得水合 TiO<sub>2</sub> 粉末。

近来微乳液法引起了人们广泛重视,因为微乳液结构从根本上限制了粒子生长,是制备超细粒子的理想反应介质。

#### 5 纳米 TiO<sub>2</sub> 的表征

纳米级粒子的测试和表征与普通粉体的表征不同。纳米粒子的形貌、大小用普通的光学显微镜无法分辨,只有借助电子显微镜检测。目前常用的测试手段和方法列于表 1 中。

表 1 纳米 TiO<sub>2</sub> 的分析测试与表征

Table 1 The analysis test and characterization of nanometer TiO<sub>2</sub>

分析仪器	型号	内容
透射电镜	日立 H-600	粒子的形貌、大小
热重(TG)、差热分析(DTA)	LGT-1 型	表征颗粒表面吸附、脱附机理及晶型转变温度
BET 方法		粒子的比表面积
X 射线衍射仪(XRD)	日本岛津 XD-3A 型	晶型及大小

#### 6 结束语

随着高科技的迅速发展和对合成新材料的迫切需要,纳米 TiO<sub>2</sub> 的开发、应用研究已受到高度重视。尽管利用 sol-gel 方法可制得不同的纳米 TiO<sub>2</sub> 粒子。但此法在转化剂的选择,条件控制及后处理方面仍有一些问题。而且,更突出的问题是团聚问题,即纳米粒子重新团聚成较大的粒子,给制备、稳定化出存及在复合时的均匀分散和高密度素坯的形成带来了极大的困难。显然,防止团聚现象发生,以获得粒径小,粒径分布窄,分散

性好的纳米 TiO<sub>2</sub> 粒子,是目前本领域最关心的问题之一。

目前,国际上超细 TiO<sub>2</sub> 的研究方向是:a. 降低生产成本,减轻纳米及超细 TiO<sub>2</sub> 产品的团聚提高其分散性;b. 通过表面处理提高产品的性能,拓宽产品应用领域;c. 如何对粒子大小、形状进行有效的控制;d. 以纳米级超细 TiO<sub>2</sub> 为主体的高效光、电材料的开发。

我国的钛源丰富,应当利用这个优势,结合国情,研制出有中国特色的超细 TiO<sub>2</sub> 产品。

#### 参考文献:

- [1] Hu Z S. Preparation of nanometer titanium oxide with n-butanol supercritical drying[J]. Powder Technology, 1999, 101: 205 ~ 208.
- [2] 高荣杰. 纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末的制备[J]. 金属学报, 1996, 32(10): 1097 ~ 1099.
- [3] 姚超. 纳米级二氧化钛粉体的制备方法和发展趋势[J]. 现代化工, 2000, 20(7): 20 ~ 24.
- [4] 刘志强, 李小斌. 湿化学法制备超细粉末过程中的团聚机理及消除方法[J]. 化学通报, 1999, 7: 54 ~ 58.
- [5] 张青红, 高濂, 郭景坤. 四氯化钛水解法制备纳米氧化钛超细粉体[J]. 无机材料学报, 2000, 15(1): 21 ~ 25.
- [6] 赵旭. 球形氧化钛的制备[J]. 功能材料, 2000, 3(3): 71 ~ 74.

[7] 郭学锋,丁维平,颜其洁.一种新的制备纳米微粒的方法—快速均匀沉淀法[J].无机化学学报,2000,16(3):25~26.

[8] 岳林海,水森,徐铸德.水解法制备的掺铁二氧化钛超微粉的热分析、晶体生长和结构相变[J].无机化学学报,2000,16(5):47~53.

[9] 张庆今,胡晓红,杨敏.液相沉淀法制备 TiO<sub>2</sub> 超微粉末的影响因素分析[J].华南理工大学学报,1996,7:52~55.

[10] 全学军,李大成.制备高纯微细钛白粉过程中氯化铵的作用和影响[J].无机盐工业,2000,32(6):5~8.

[11] 毛日华,郭存济.液相反应制备纳米锐钛矿相二氧化钛[J].无机材料学报,2000,15(4):761~764.

[12] 李燕.水热法二氧化钛的制备[J].安徽建筑工业学院学报,1997,13:3~7.

[13] 高思勤.水热法合成纳米 TiO<sub>2</sub> 及其在 Gratzel 电池中的应用[J].物理化学学报,2000,17(2):177~179.

[14] 吴风清.纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备、表征及光催化性能的研究[J].功能材料,2001,32(1):69~72.

[15] 岳林海,刘清.纳米掺铁二氧化钛的 sol-gel 法制备与表征(1)[J].无机化学学报,2000,16(6):73~78.

[16] 施利毅.微乳液反应法合成二氧化钛超细粒子[J].功能材料,1999,30(5):53~56.

[17] 崔正刚,殷福珊.微乳化技术及应用[M].北京:中国轻工业出版社,1999.

[18] 张志琨,崔作林.纳米技术与纳米材料[M].北京:国防工业出版社,2000.

[19] 张立德,牟季美.纳米材料和纳米结构[M].北京:科学出版社,2001.

## Progress in Study on Nanometer Titanium Oxide Prepared By liquid-phase Reaction

WU Ying-chun, XU Zhang-fa

(Dept. of Environmental Science, East China of Normal University 200062, PRC)

**Abstract:** Nanometer titanium dioxide can be made by gas-phase method and liquid-phase method. The later is focused on for its benefits. Current research progress in liquid-phase reaction preparation processes and characterization methods of nanometer are reviewed in the paper. Suggestions on research orientation are also raised.

**Keywords:** liquid-phase method; nanometer titanium dioxide; study; preparation; characterization

(上接第 21 页)

### 3 结论

(1)标准差不仅是随机误差的分布特征参数,而且标准差可以理解为随机误差绝对值的统计均值。标准差能够比较全面地描述随机误差。

(2)标准差的定义式和贝塞尔公式是一致的,应当用同一个代号表示它们。贝塞尔公式是标准差从理论过渡到实际应用的桥梁,应当注意区分贝塞尔公式与实验标准差表达式或样本标准差表达式之间的差别。

#### 参考文献:

[1] 朱洪海.对贝塞尔公式证法的探讨[J].计量与测试技术,2001,(6):8~9.

[2] 刘次华,万建平.概率论与数理统计[M].北京:高等教育出版社,1999.

[3] 施雨,李耀武.概率论与数理统计应用[M].西安:西安交通大学出版社,1998.

[4] 国家质量技术监督局计量司.测量不确定度评定与表示指南[M].北京:中国计量出版社,2000.

## Thinking of Standard Error of Random Error

ZHU Hong-hai

(Department of Mechanical Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, PRC)

**Abstract:** Further understanding meanings of standard error in various ways is useful to application. And it is unsuitable to use different letters to indicate the Bessel formula and the definition formula of standard error.

**Keywords:** Random Error; Standard Error; Statistical Mean; Bessel Formula