

pH 值对溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂ 的影响

周利民^{1,2}, 王一平¹, 黄群武²

(1. 东华理工大学应用化学系, 核资源与环境教育部重点实验室, 江西 抚州 344000; 2. 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 利用溶胶-凝胶法制备了纳米 TiO₂ 颗粒, 采用透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)对产物进行了表征, 考察了 Ti⁴⁺-三乙醇胺(Ti-TEOA)络合体系组成随陈化时间的变化及 pH 对 TiO₂ 粒径、结晶习性、产率及 Ti-TEOA 稳定性的影响。结果表明, 产物为锐钛型 TiO₂, 140 °C 陈化时, Ti(OH)₄ 凝胶在 10 h 后全部转化为 TiO₂ 颗粒, 平均粒径 5~22 nm; 随 pH 升高, 粒径增大, 但 TiO₂ 产率在 pH>10.6 时显著下降, 至 pH 12 时无 TiO₂ 颗粒生成; 不同 pH 时 TiO₂ 结晶习性变化明显。25 °C 下 pH>6 时 Ti-TEOA 络合体系稳定。

关键词: 溶胶-凝胶法; 纳米 TiO₂; pH; 结晶习性

中图分类号: O646.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)03-0556-05

1 前言

TiO₂ 具有优良的光催化性能、光电特性和化学稳定性, 广泛用于陶瓷釉面、颜料、塑料和造纸填料、化妆品、发光材料、光学玻璃及催化降解水体中有机污染物等^[1,2]。其制备方法主要有气相沉积法、液相沉积法及溶胶-凝胶法^[2]。工业上 TiO₂ 的生产主要采用硫酸法和氯化法。硫酸法是铁矿经硫酸酸化后再水解、锻烧得锐钛型或金红石型 TiO₂^[3]。氯化法则采用品位相对较高的原矿, 经氯化、高温气化和氧化后得金红石型 TiO₂。

溶胶-凝胶法制备纳米颗粒的前驱体主要为氢氧化物、金属盐、醇盐及金属络合物, 产物为金属氧化物、硫化物及金属单质^[4]。Huang 等^[5]以磷酸为催化剂, 制得高比表面积(294 m²/g)和高孔容(0.545 cm³/g)的锐钛型 TiO₂。Golubko 等^[6]采用溶胶-凝胶法, 通过醇盐水解制备出粒径 25~55 nm 的锐钛型和金红石型 TiO₂。Cot 等^[7]发现 HNO₃ 浓度为 0.25 mol/L 时, Ti(OH)₄ 在 60 °C 下陈化 24 h, 可得到纯锐钛型 TiO₂, HNO₃ 浓度进一步增加, 则锐钛型 TiO₂ 逐渐转化为金红石型。有关纳米 TiO₂ 制

备及应用的研究虽较多^[5-11], 但对于 pH 这一关键因素及如何控制 TiO₂ 粒径和形貌的研究尚未深入。本研究较全面地考察了 pH 对纳米 TiO₂ 粒径、结晶习性、产率及 Ti-TEOA 体系稳定性的影响, 以便控制 TiO₂ 粒径和结晶习性。

2 实验

2.1 纳米 TiO₂ 的制备

纳米 TiO₂ 的制备过程如图 1 所示。将钛酸异丙酯 {TIPO, Ti[OCH(CH₃)₂]₄} 与三乙醇胺 [TEOA, N(CH₂CH₂OH)₃]按 1:2(摩尔比)在 25 °C 混合, 形成稳定的 Ti⁴⁺-TEOA 络合体系, 再加入 2 倍体积的去离子水, 制成 0.5 mol/L 的 Ti⁴⁺贮备液。取 10 mL 该溶液与同体积去离子水混合, 加 0.1 mol/L HClO₄ 溶液或 0.1 mol/L NaOH 调节至不同 pH。将 Ti⁴⁺溶液于 100 °C 下陈化 24 h(第一段陈化), 形成 Ti(OH)₄ 凝胶, 再转入 50 mL 反应釜中, 密闭后于 140 °C 继续陈化 72 h(第二段陈化), 冷却后得产物锐钛型纳米 TiO₂。

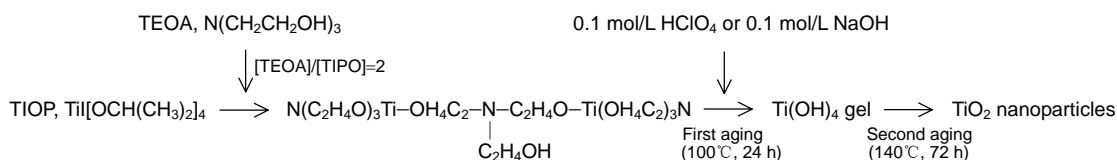


图 1 纳米 TiO₂ 的制备

Fig.1 Preparation of TiO₂ nanoparticles

2.2 体系组成分析

取样品高速离心分离, 取 5 mL 上层清液 1(总体积 V₁, Ti⁴⁺浓度 C₁); 固相用甲醇洗涤后过滤, 加入 40 mL 2

mol/L 的 HNO₃, 搅拌溶解 3 h, 以溶解固相中 Ti(OH)₄, 再离心分离, 取 5 mL 上层清液 2(总体积 V₂, Ti⁴⁺浓度 C₂), 剩余固相为 TiO₂(本实验粒径范围内 TiO₂ 不溶于 2

收稿日期: 2006-07-24, 修回日期: 2006-10-08

基金项目: 江西省教育厅科技基金资助项目(编号: 050002); 东华理工大学核资源与环境工程技术中心开放测试基金资助项目(编号: 051107)

作者简介: 周利民(1970-), 男, 湖南省邵阳市人, 博士, 副教授, 从事纳米材料研究, Tel: 0794-8808495, E-mail: minglzh@sohu.com.

mol/L HNO₃). 用 ICP 测定清液 1 和 2 中 Ti⁴⁺浓度.

$$\text{TiO}_2 \text{ (mmol)} = \text{Ti}^{4+} (20 \text{ mL} \times 0.25 \text{ mmol/mL}) - V_1 C_1 - V_2 C_2.$$

2.3 分析测定

粒子形貌由 JEM2010HT 场发射电子显微镜表征, 将制得的纳米粒子用乙醇稀释后超声 30 min, 滴于涂碳铜网上挥发至干, 测试粒子的大小和形貌; 用日本 XRD 2000 型 X 射线衍射仪测定晶型(Cu 靶, K α 射线, 石墨滤波, $\lambda=0.1542 \text{ nm}$); UV 吸收由紫外-可见分光光度计 (Shimadzu-2500PC)测定, 为避免产生 Ti(OH)₄ 沉淀, Ti⁴⁺浓度为 $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

3 结果与讨论

3.1 产物的表征

图 2 为产物 TiO₂ 的 XRD 图, 出现锐钛型 TiO₂ 的 5 个特征峰($2\theta=25.32^\circ, 37.96^\circ, 48.04^\circ, 54.74^\circ, 62.7^\circ$), 与文献^[5]及锐钛型 TiO₂ 的 JCPDS 标准数据^[12]相符. TiO₂ 分锐钛型、金红石型和板钛型, 不同类型的 TiO₂ 物化性能存在差异, 用途也不相同, 其中锐钛型 TiO₂ 比其他类型的 TiO₂ 具有更优良的光催化活性^[5], 可广泛用于光催化降解有机污染物^[11]及太阳能光伏电池等领域.

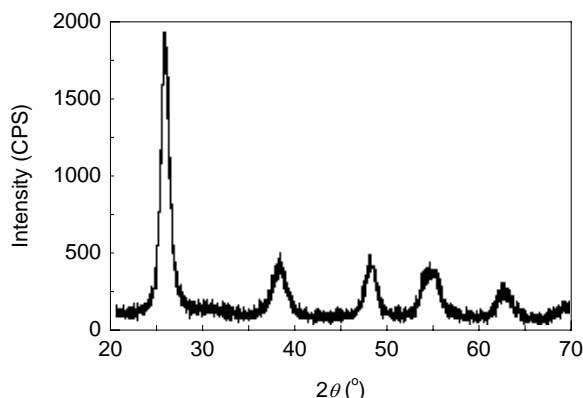


图 2 锐钛型 TiO₂ 的 XRD 图
Fig.2 X-ray diffraction pattern of anatase TiO₂

3.2 体系组成随时间的变化

图 3 反映了体系中液相 Ti⁴⁺浓度随陈化时间的变化, 表明 Ti-TEOA 体系在 100 °C 陈化开始后 Ti⁴⁺浓度迅速下降, 这是由于 Ti-TEOA 水解生成 Ti(OH)₄. 140 °C 陈化阶段 Ti⁴⁺浓度变化很小, 即 TiO₂ 晶核在较低的恒定过饱和度下生长, 这有利于生成粒径较均匀的 TiO₂ 粒子. 这一阶段主要发生如下反应: $\text{Ti(OH)}_4 \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

图 4 是 140 °C 陈化阶段体系组成随陈化时间的变化, 0~6 h 内 Ti(OH)₄ 量(以 Ti⁴⁺计)迅速下降, 而 TiO₂ 量迅速升高, 说明 Ti(OH)₄ 消失, 转化为 TiO₂. 140 °C 陈化 10 h 后 Ti(OH)₄ 几乎完全转化为 TiO₂, 体系中 Ti⁴⁺浓度随陈化时间变化很小.

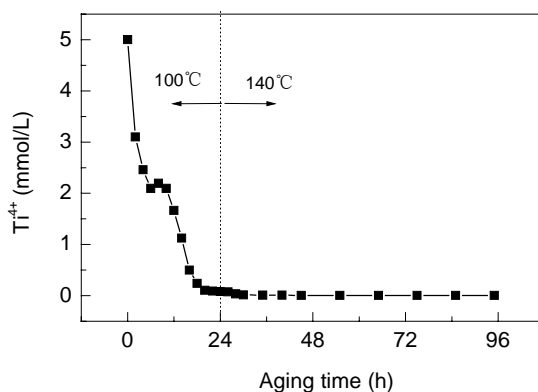


图 3 Ti⁴⁺浓度随陈化时间的变化
Fig.3 Ti⁴⁺ concentration vs. aging time

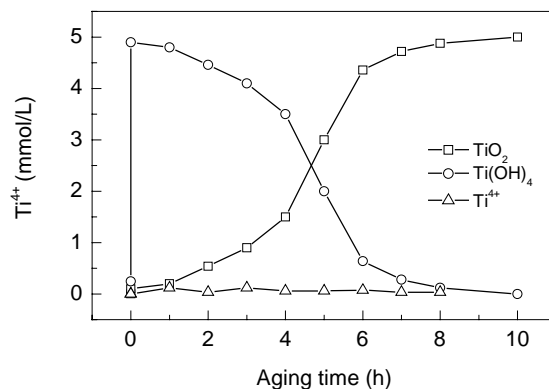


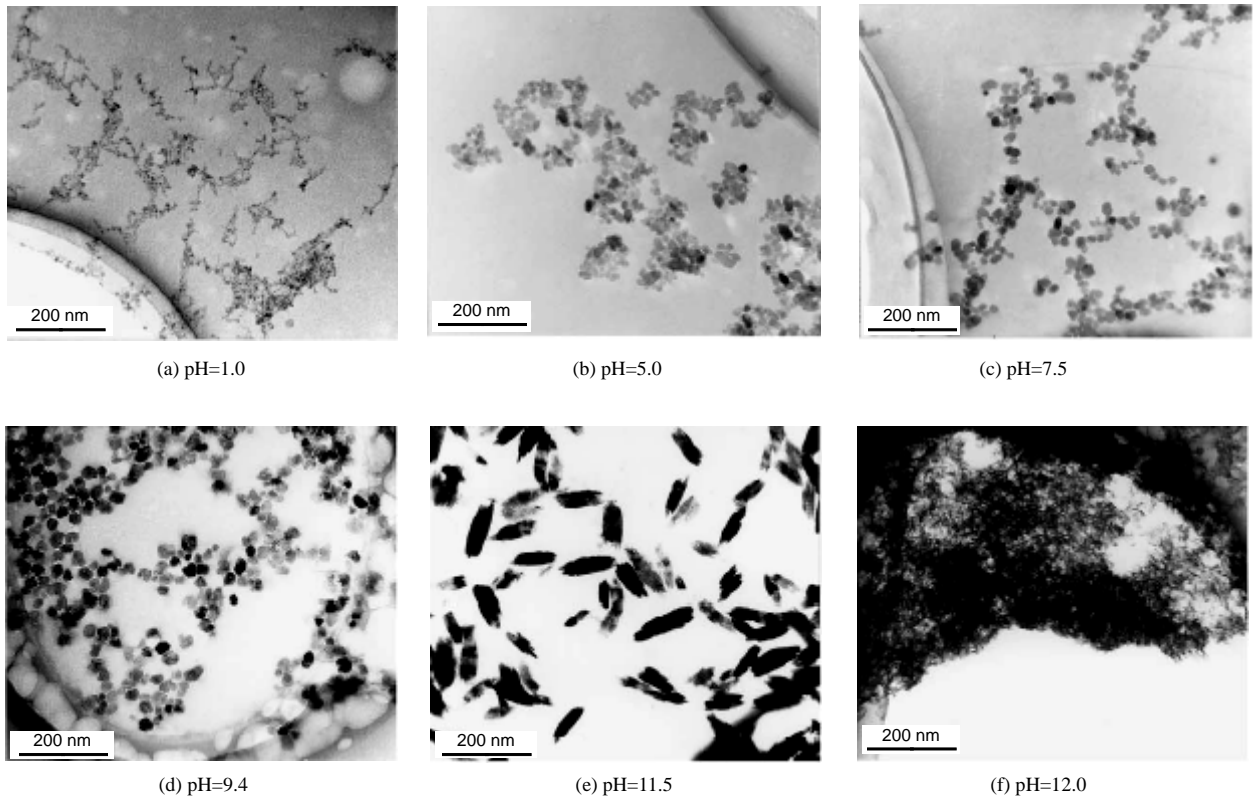
图 4 140 °C 陈化阶段体系组成随时间的变化曲线
Fig.4 The composition of the system vs. time in the aging stage at 140 °C

3.3 初始 pH 值对结晶习性的影响

图 5 为不同初始 pH 下 TiO₂ 的 TEM 照片. pH 1.0 时平均粒径约 5 nm, 随 pH 升高, 粒径增大, 至 pH 9.4 时逐渐变为较规则的立方晶体. 即随 pH 减小, TiO₂ 粒径减小, 晶体结构尚不完整, 各晶面之间的比表面能差异减小. pH 继续增加至 11.5, TiO₂ 结晶习性发生了明显改变, 尺寸进一步增大, 变为橄榄球形. 但 pH 至 12.0 时, 并未观察到 TiO₂ 生成, 说明在高碱性条件下, Ti(OH)₄ 基本不转化为 TiO₂.

3.4 初始 pH 值对 TiO₂ 产率和粒径的影响

表 1 为初始 pH 对 TiO₂ 产率和平均粒径的影响. 无 TEOA 时, 初始 pH 1.0~7.5, 经第一段陈化(100 °C, 24 h)后, Ti(OH)₄ 全部转化为 TiO₂; pH 9.4~12.0, 随 pH 升高, Ti(OH)₄ 产率迅速下降, 至 pH 12.0 时, 基本无 TiO₂ 生成. pH>9.4 时, 即使经过第二段陈化(140 °C, 72 h), TiO₂ 产率也不能达到 100%. 存在 TEOA 时, 仅在 pH 1.0 时经第一段陈化, TiO₂ 产率为 95%, 而在 pH 5.0~12.3, 均无 TiO₂ 生成, 说明 TEOA 能明显抑制 Ti(OH)₄ 向 TiO₂ 转化; 经第二段陈化后, pH 1.0~9.8 范围内 TiO₂ 产率均为 100%, 但 pH 继续升高, TiO₂ 产率明显下降.

图5 初始 pH 对 TiO₂ 结晶习性的影响Fig.5 Effect of initial pH on crystallization habit of TiO₂ particles表1 初始 pH 对 Ti-TEOA 体系组成及 TiO₂ 粒径的影响Table 1 The effect of initial pH on composition of the Ti-TEOA system and the mean diameter of TiO₂ particles

[TEOA]/[TIPO]	Initial pH	After 1st aging (100 °C, 24 h)			After 2nd aging (140 °C, 72 h)			Average size (nm)
		Composition (% mol)		pH	Composition (% mol)		pH	
		Ti(OH) ₄	TiO ₂		Ti(OH) ₄	TiO ₂		
0	1.0	0	100	1.2	0	100	1.1	5
	5.0	0	100	6.6	0	100	5.3	7
	7.5	0	100	8.8	0	100	7.6	7
	9.4	3	97	10.3	0	100	10.0	9
	11.5	30	70	10.4	2	98	10.3	15×9
	12.0	100	0	10.9	73	27	11.0	—
2	1.0	1	95	0.6	0	100	0.6	5
	5.0	100	0	7.0	0	100	6.6	14
	7.2	100	0	7.6	0	100	7.4	15
	9.8	100	0	9.6	0	100	9.7	20
	11.2	100	0	10.6	33	67	11.2	70×22
	12.3	100	0	11.4	91	9	11.6	—

从表 1 还可以看出, 无论 TEOA 是否存在, TiO₂ 平均粒径均随 pH 增大而增加, 但当 TEOA 存在时, 这一趋势更为明显. TEOA 存在时 TiO₂ 平均粒径明显增大可能与 TiO₂ 晶核数减少有关. Ti⁴⁺ 与 TEOA 形成 Ti-TEOA 络合体系, 起使体系稳定的作用, 防止 TIPO 过快水解成 Ti(OH)₄, 同时 TEOA 由于吸附在无定形 Ti(OH)₄ 凝胶表面及 TiO₂ 晶核表面, 还能起抑制 TiO₂ 成核及改变结晶习性的作用.

3.5 25 °C 下 pH 对 Ti-TEOA 体系稳定性的影响

图 6 是 Ti(OH)_n⁽⁴⁻ⁿ⁾⁺ (TIPO 1.25×10⁻⁴ mol/L), Ti-TEOA

(TIPO:TEOA=1:2, 摩尔比, TIPO 1.25×10⁻⁴ mol/L) 及 TEOA 的吸光度随 pH 的变化. 为避免测试时出现 Ti(OH)₄ 凝胶, 造成干扰, TIPO 浓度固定为 1.25×10⁻⁴ mol/L. 测定 Ti(OH)_n⁽⁴⁻ⁿ⁾⁺ 的紫外吸收时, TIPO 和 HClO₄ 先混合, 混合液中 TIPO 和 HClO₄ 浓度分别为 1.25×10⁻³ 和 0.1 mol/L, 再用 NaOH 溶液稀释至 TIPO 浓度 1.25×10⁻⁴ mol/L 及相应的 pH 值后, 立即测定. 其他体系, 除 TEOA 的吸光度于 220 nm 下测定外(260 nm 时 TEOA 无吸收, 见图 7), 均于 260 nm 下测定. pH 通过加 0.1 mol/L HClO₄ 溶液或 0.1 mol/L NaOH 调节. pH>6

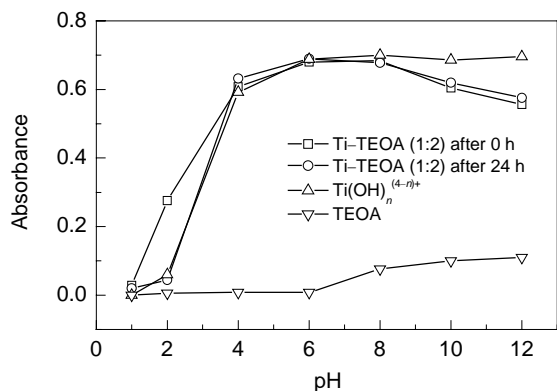


图6 吸光度随pH变化
Fig.6 Absorbance as a function of pH

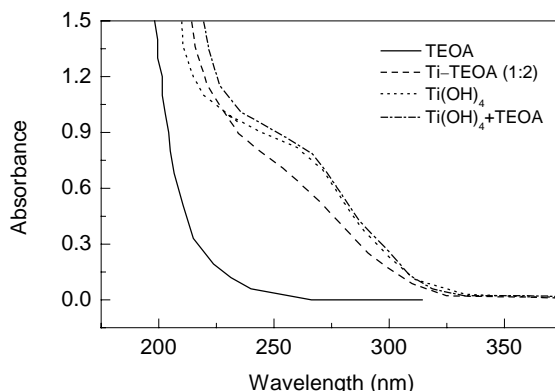


图7 pH 11.5时的UV吸收谱
Fig.7 UV absorbance spectra at pH 11.5

时, Ti-TEOA 体系 24 h 时测定的吸光度与 0 h(TIPO 与 TEOA 混合后测定)的吸光度基本相等, 说明体系在 pH 6~12 范围内较稳定; pH<6 时, Ti-TEOA 24 h 的吸光度与 $\text{Ti}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$ 的吸光度基本相等, 说明经 24 h 后, Ti-TEOA 几乎完全转化为 $\text{Ti}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$, 体系不稳定。

3.6 pH 的影响机理

由于第二段陈化 Ti^{4+} 浓度很低($<2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$), 且变化很小(图 3, 4), 即在此阶段 TiO_2 成核和晶体生长维持在稳定的过饱和度, 因此 TiO_2 粒径、结晶习性及产率的变化不是由 Ti^{4+} 过饱和度引起的。但随 pH 升高(>9.4), 体系组成中 TiO_2 摩尔分率迅速下降(表 1), 这是由于随 pH 升高, 体系中生成的 TiO_2 的前驱体 $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ 浓度下降, 使 TiO_2 产率下降。此外, 随 pH 升高, TiO_2 粒径增大, 晶核数减少(图 5), 也是由于 TiO_2 前驱体浓度随 pH 升高而下降, 以及更多 OH^- 吸附在 TiO_2 晶核表面, 不利于前驱体向 TiO_2 转化, 使 TiO_2 成核速率下降; 但 TiO_2 晶核数的减少反而有利于 TiO_2 晶体长大, 从而使粒径增大。不同 pH 时, TiO_2 结晶习性存在明显差异, 是由于不同 pH 下 TiO_2 晶体不同晶面或不同方向(轴向)吸附 H^+ 和 OH^- 存在差别, 使各方向的晶体生长速率不同, 从而改变结晶习性^[4,5]。

4 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法在 pH 1.0~11.5 范围内可制得粒径 5~22 nm 的锐钛型纳米 TiO_2 。

(2) 初始 pH 对粒径和结晶习性有重要影响。pH 1.0 时平均粒径约 5 nm; 随 pH 升高, 粒径增大, 至 pH 9.6 时变为较规则的立方晶体, 至 pH 11.6 时变为橄榄球形, 但 pH 至 12.0 时, 无 TiO_2 生成。

(3) 随初始 pH 升高, TiO_2 成核受到抑制, TiO_2 产率下降。这是由于体系中生成的 TiO_2 的前驱体 $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ 浓度下降及更多 OH^- 吸附在 TiO_2 晶核表面, 抑制了前驱体向 TiO_2 转化。

(4) Ti-TEOA 体系在 pH 6~12 范围内较稳定, 但 pH<6 时 24 h 几乎全部转化为 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 。

(5) TEOA 存在时, TiO_2 晶核数减少, 粒径明显增大。

参考文献:

- [1] Stathatos E, Tsiourvas D, Lianos P. Titanium Dioxide Films Made from Reverse Micelles and Their Use for the Photocatalytic Degradation of Adsorbed Dyes [J]. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1999, 149: 49-56.
- [2] Jiang X, Wang T, Wang Y W. Preparation of TiO_2 Nanoparticles on the Surface of SiO_2 in Binary Liquids [J]. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, 234: 9-15.
- [3] 魏绍东, 王玉倩. 以硫酸氧钛为原料制备纳米二氧化钛 [J]. *无机盐工业*, 2006, 38(2): 6-9.
- [4] Baraton M, Merhari L. Surface Chemistry of TiO_2 Nanoparticles: Influence on Electrical and Gas Sensing Properties [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 24: 1399-1404.
- [5] Huang D, Luo G S, Wang Y J. Using Phosphoric Acid as a Catalyst to Control the Structures of Mesoporous Titanium Dioxide Materials [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, 84: 27-33.
- [6] Golubko N V, Yanovskaya M I, Romm I P. Preparation of Barium Titanate and Related Materials by the Alkoxide-Hydroxide Route [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2001, 20: 135-143.
- [7] Cot F, Larbot A, Nabias G, et al. Preparation and Characterization of Colloidal Solution Derived Crystallized Titania Powder [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998, 18: 2175-2181.
- [8] 郭雨, 董秀芳, 石国亮, 等. 络合沉淀法制备高纯纳米二氧化钛 [J]. *无机盐工业*, 2006, 38(4): 19-21.
- [9] 种法国, 赵景联. 微波水热晶化制备纳米二氧化钛光催化剂及其性能研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2006, 20(1): 138-141.
- [10] István Ilisz, András Dombi, Károly Mogyorósi, et al. Photocatalytic Water Treatment with Different TiO_2 Nanoparticles and Hydrophilic/Hydrophobic Layer Silicate Adsorbents [J]. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, 230: 89-97.
- [11] Xie Y B, Yuan C W, Li X Z. Photocatalytic Degradation of X-3B Dye by Visible Light Using Lanthanide Ion Modified Titanium Dioxide Hydrosol System [J]. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, 252: 87-94.
- [12] JCPDS International Center for Diffraction Data. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Diffraction Data File 21-1272 [S]. Swarthmore, PA, 1971.

The Effect of pH Value on Preparation of TiO₂ Nanoparticles with Sol–Gel Method

ZHOU Li-min^{1,2}, WANG Yi-ping¹, HUANG Qun-wu²

(1. Key Lab. Nuclear Resources & Environ., East China Inst. Technol., Ministry of Education, Fuzhou, Jiangxi 344000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: TiO₂ nanoparticles were prepared with sol–gel method and characterized by transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The composition changes of Ti⁴⁺–triethanolamine (Ti–TEOA) complex system with aging time and the effect of pH value on particles size, crystallization habit and yield of TiO₂, and the stability of Ti–TEOA were investigated. The results showed that the synthesized product was anatase TiO₂. Ti(OH)₄ gel was totally converted into TiO₂ after 10 h of aging at 140 °C. The mean diameter of TiO₂ particles was 5~22 nm and increased with increasing pH. However, the yield of TiO₂ decreased dramatically at pH>10.6 and no TiO₂ particles were found at pH 12. The crystallization habit of TiO₂ was greatly changed with different pH values. Ti–TEOA complex system was stable at pH>6 and 25 °C.

Key words: sol–gel method; TiO₂ nanoparticles; pH; crystallization habit