

用工业钛液制备纳米偏钛酸的影响因素

于延芬^{1,2}, 柴立元¹, 彭 兵¹, 韦顺文¹, 苏维丰¹, 苑 春¹

- (1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083;
2. 长沙环境保护职业技术学院 环境工程系, 湖南 长沙, 410011)

摘要: 以廉价的工业 TiOSO_4 溶液为原料, 通过热水解法制备纳米二氧化钛的前驱体偏钛酸(H_3TiO_3)。研究钛液酸度、钛液浓度、水解时间和水解温度等主要因素对 TiOSO_4 溶液水解率和偏钛酸粒径的影响。采用激光粒径分析仪对偏钛酸粉末粒径及粒径分布进行检测; 采用透射电镜观察偏钛酸的形貌和粒径。研究结果表明: 水解条件直接影响偏钛酸的粒径及其分布, 其中, 钛液酸度的影响最大; 水解条件对 TiOSO_4 水解率和偏钛酸粒径的影响存在着最佳结合点, 即当 $c(\text{H}^+)$ 为 2.6~2.8 mol/L, $\rho(\text{TiOSO}_4)$ (按 TiO_2 计) 为 25~28 g/L, 水解时间为 60 min, 水解温度为 125 °C 时, TiOSO_4 的水解率可达 95% 以上, 得到的偏钛酸呈球形且粒径为 40 nm。

关键词: 工业钛液; 纳米偏钛酸; 热水解法; 水解因素

中图分类号: TQ134.11 文献标识码: A 文章编号: 1672-7207(2006)01-0052-06

Preparation of nanometer H_3TiO_3 by hydrolyzation with industrial titanic solution

YU Yan-fen^{1,2}, CHAI Li-yuan¹, PENG Bing¹, WEI Shun-wen¹, SU Wei-feng¹, YUAN Chun¹

- (1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Department of Environmental Engineering, Changsha Environmental Protection College, Changsha 410011, China)

Abstract: The nano-meter particle of metatitanic acid was prepared by thermohydrolysis method with industrial titanic solution. The effects of process parameters including acidity, TiOSO_4 concentration, temperature of hydrolysis and time of hydrolysis on the yield of TiOSO_4 solution and the particle size were studied by using laser diffraction particle size analyzer(LPA) and transmission electron microscope(TEM). The results show that the particle size of H_3TiO_3 and the yield of the TiOSO_4 are affected by the technical parameters of hydrolysis, and the parameter of acidity has the strongest effect. There exists the optimum technical parameters about the effects of hydrolysis conditions. When the concentration of H^+ is 2.6~2.8 mol/L, the concentration of TiOSO_4 is 25~28 g/L, the time of hydrolyzation is 60 min and the temperature of hydrolyzation is 125 °C respectively, the yield of TiOSO_4 reaches 95%, the particle size of H_3TiO_3 is less than 40 nm, and the powder of H_3TiO_3 is spheral.

Key words: industrial titanium sulphate solution; nano-metatitanic acid; thermohydrolysis; hydrolysis factors

纳米 TiO_2 比表面积大, 表面活性高, 无毒, 具有较强的化学稳定性和优良的光催化性能, 被广泛

收稿日期: 2005-04-16

基金项目: 湖南省科技计划重点项目(04GK2007)

作者简介: 于延芬(1979-), 女, 河南南阳人, 硕士, 从事环境材料研究

论文联系人: 柴立元, 男, 教授; 电话: 0731-8836804(0); E-mail: lychai@mail.csu.edu.cn

应用于许多领域^[1-3]。目前, 国内外合成纳米 TiO₂ 的方法主要有气相法和液相法。气相法^[4]存在对技术和反应设备要求苛刻、工艺复杂、投资大等不足, 从而限制了其应用和发展。液相法主要包括溶胶-凝胶法^[5]、胶束法^[6]、水热合成法^[7]和水解沉淀法^[8-10]。其中, 溶胶-凝胶法应用最为普遍, 但该方法需要以昂贵的有机物为原料, 成本较高, 不适宜工业化。而热水解沉淀法具有工艺简单, 反应温度低, 原料来源广, 便于大规模生产等特点, 已成为最具应用前景的方法之一。

对于纳米 TiO₂, 颗粒形貌、粒径和粒径分布是影响其性能的重要因素, 而这些因素直接受其前驱体偏钛酸颗粒性状的影响。由于偏钛酸的这些物理性能在很大程度上受水解条件的控制, 因此, 要得到纳米 TiO₂, 控制水解条件和制备纳米偏钛酸前驱体是关键。目前, 国内外不少学者对热水解沉淀工艺进行了研究, 但主要是生产大颗粒(粒径 > 300 nm) TiO₂, 在生产过程中要尽量避免小颗粒偏钛酸的生成^[11-14]。而采用工业 TiOSO₄ 为原料制备纳米级 TiO₂, 目前少有报道。在此, 作者以工业钛液为原料, 研究水解因素对 TiOSO₄ 水解率和偏钛酸粒径的影响, 制备纳米偏钛酸。

1 实验

1.1 实验过程

将株洲化工厂生产的工业钛液过滤除杂后加碱水解得到大颗粒偏钛酸, 经多次洗涤过滤后打成浆

料溶于一定浓度的硫酸中, 获得高浓度的 TiOSO₄ 溶液。将此溶液调节到需要的浓度, 置于 RXQ-SG46-280 型高压反应釜中, 在温度为 100~130 °C、压力为 0.14 MPa 的水热条件下保温一段时间, 待冷却至室温后取出得到偏钛酸(即水合二氧化钛); 再依次用蒸馏水、无水乙醇洗涤, 经干燥、研磨后获得纳米偏钛酸。

1.2 分析方法

水解率是反映水解完成程度的一个重要参数, 采用下列公式计算^[15]:

$$\eta = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\%$$

其中: η 为水解率, %; c_0 和 c_1 分别为水解前、后母液中 Ti⁴⁺ 浓度。

利用 LS601 型激光粒径分析仪检测偏钛酸的平均粒径, 用 H-800 透射电镜观察偏钛酸的形貌和团聚状态^[16]。

2 结果与讨论

2.1 钛液的水解原理

钛液在稀释或加热的条件下水解, 得到偏钛酸沉淀:



事实上, 钛液的水解机理非常复杂^[17, 18], 目前很多人认为钛液的热水解是一个 H⁺ 的转移与胶体凝聚的过程^[19, 20], Ti⁴⁺ 在溶液中是一种 6 配位的水合络离子 [Ti(H₂O)₆]⁴⁺。加热时, 发生络合物的水解和聚合。TiOSO₄ 溶液水解过程如图 1 所示。

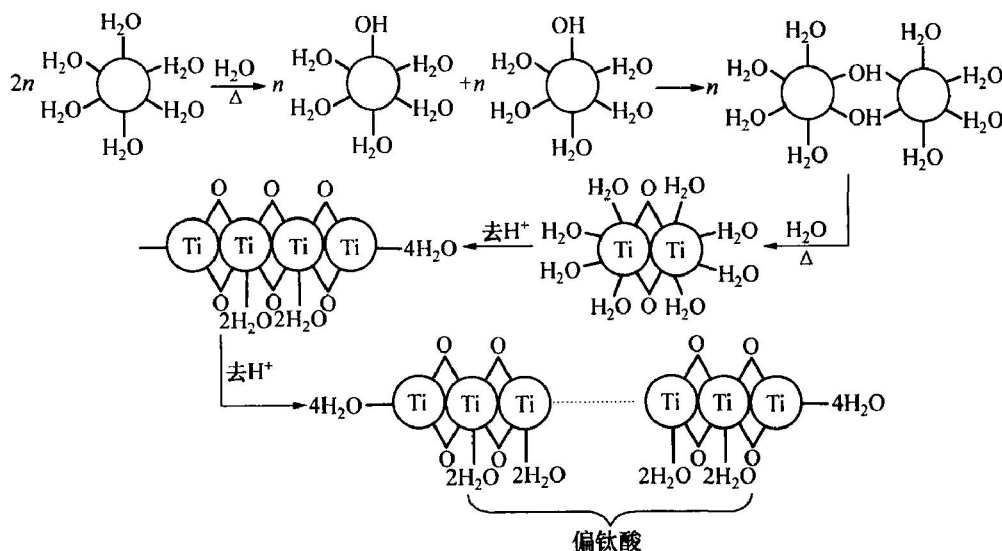


图 1 TiOSO₄ 溶液水解过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of TiOSO₄ system

钛络合物中的中心原子都被配位体(即羟基)包围,并借助“羟桥”彼此联结着,形成多核络合物。随着热水解反应的进行,钛的“羟桥”络合物上的 H^+ 继续转移,形成更稳定的“氧桥”络离子,氧桥络合物上水分子中的 H^+ 继续转移。随着水解的进行,逐步形成多核络合物,络合物凝聚到胶粒大小而形成钛的胶体溶液,随着水解、 H^+ 转移的进行,胶粒继续聚集,聚集到一定程度后,便开始沉淀,即得到偏钛酸。

2.2 $TiOSO_4$ 浓度对 $TiOSO_4$ 水解的影响

当水解时间、水解温度和酸度保持不变时,钛液浓度对 $TiOSO_4$ 水解率和偏钛酸粒径的影响如图 2 所示,其中, $TiOSO_4$ 浓度按 TiO_2 计。图 3 和图 4 所示分别为最优钛液浓度($\rho(TiOSO_4) = 28 \text{ g/L}$)时偏钛酸的 TEM 照片和激光粒径图。

由图 2 可以看出, $TiOSO_4$ 浓度对其水解率和偏钛酸粒径的影响都很大。随着 $TiOSO_4$ 浓度的增

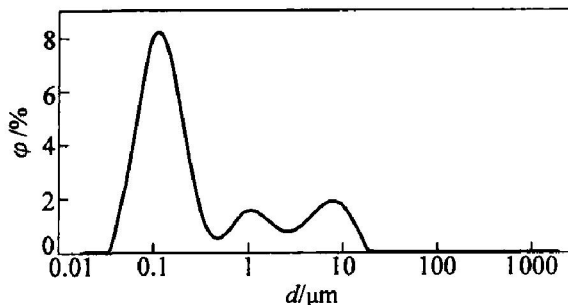


图 4 $\rho(TiOSO_4) = 28 \text{ g/L}$ 时偏钛酸微粉的激光粒径分布图

Fig. 4 Laser particle size map of H_3TiO_3 when $\rho(TiOSO_4) = 28 \text{ g/L}$

加,其水解率降低,生成偏钛酸的粒径先减小后增大。这是因为当钛液浓度增加时,反应迅速发生, H^+ 迅速转移,溶液的酸性变化很大。根据水解原理,平衡左移,不利于水解反应的正常进行,水解率随之降低。同时,增加 $TiOSO_4$ 浓度,相当于增加了反应体系中沉淀离子的过饱和度,增强了偏钛酸的成核推动力。在反应开始瞬间,晶核形成速率远大于晶核生长速率,溶液中迅速形成大量晶核,这些晶核聚集成细小的胶粒、沉淀颗粒。但当 $TiOSO_4$ 浓度过高时,一方面生成的偏钛酸晶核碰撞的几率增大,晶体的粒径变大,另一方面溶液的酸度增加,钛液水解受到抑制,晶体生成缓慢,粒子的团聚更加容易,沉淀粒子的粒径增大。从上述分析可知,钛液的浓度过高或过低都不利于生成均匀小颗粒偏钛酸,钛液质量浓度对其水解率和沉淀物粒径的影响存在着最佳结合点,当钛液质量浓度为 25~28 g/L 时, $TiOSO_4$ 的水解率超过 92%,偏钛酸分布比较均匀(图 4),平均粒径仅为 156 nm。从图 3 可以发现,偏钛酸颗粒呈球形,大小均匀,其粒径为 50 nm 左右,激光粒径分布图测量的平均粒径正是纳米偏钛酸形成的软团聚颗粒物的粒径。

2.3 水解时间对 $TiOSO_4$ 水解的影响

当钛液浓度、水解温度和酸度保持不变时,水解时间对 $TiOSO_4$ 水解率和偏钛酸粒径的影响如图 5 所示。图 6 所示为最优水解时间(60 min)时得到的偏钛酸的 TEM 照片。

$TiOSO_4$ 的水解率随着水解时间的延长而升高^[20],因此,要得到高的水解率就必须维持一定的反应时间。由图 5 可以看出,当水解时间少于 45 min 时, $TiOSO_4$ 的水解率随水解时间延长而迅速上升,之后水解率增加相对缓慢,在 60 min 时水解反应趋于平衡,再延长水解时间,水解率的变化

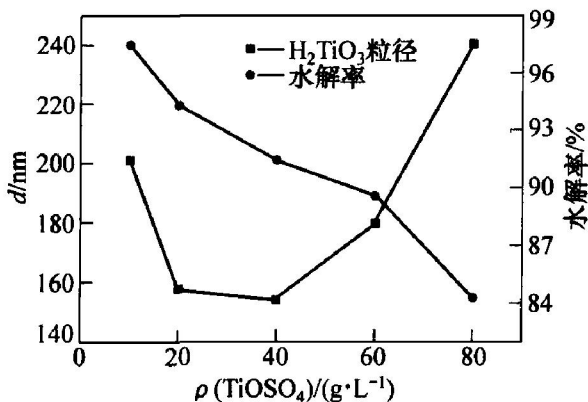


图 2 $\rho(TiOSO_4)$ 对 $TiOSO_4$ 水解率和偏钛酸粒径的影响

Fig. 2 Influence of $\rho(TiOSO_4)$ on hydrolytic velocity and H_3TiO_3 particle size

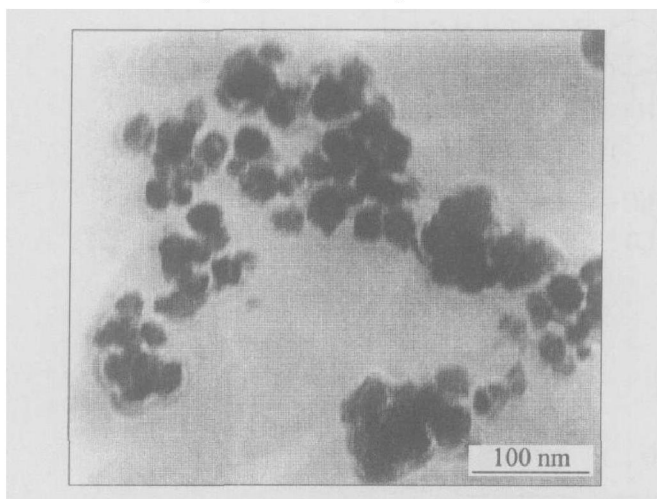


图 3 $\rho(TiOSO_4) = 28 \text{ g/L}$ 时偏钛酸微粉的 TEM 照片

Fig. 3 TEM image of H_3TiO_3 powders when $\rho(TiOSO_4) = 28 \text{ g/L}$

甚微。此外, 随着水解时间的延长, 偏钛酸的粒径增加, 而且一直呈增长趋势。这是因为晶核随着时间的延长逐渐长大, 到一定时间后, 晶核长大速率大于生成速率, 同时多个晶核聚集在一起, 形成团聚体, 导致沉淀的平均粒径增大。因此, 水解的时间也不宜太长。水解时间为 60 min 时水解率达到 94% 以上, 偏钛酸平均粒径为 75 nm, 其软团聚颗粒的粒径为 164 nm(见图 6)。

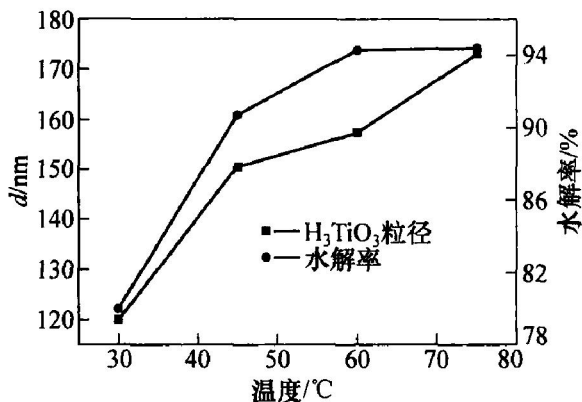


图 5 水解时间对 TiOSO₄ 水解率和偏钛酸粒径的影响

Fig. 5 Influence of hydrolyzing time on hydrolytic velocity and H₃TiO₃ particle size

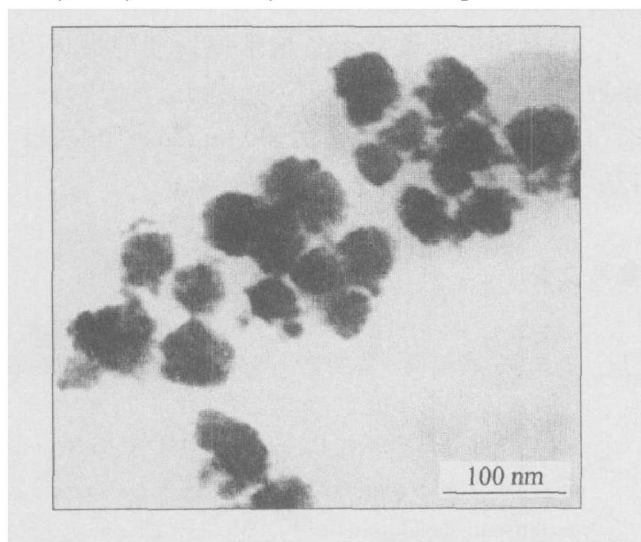


图 6 水解 60 min 时偏钛酸粉的 TEM 照片

Fig. 6 TEM image of H₃TiO₃ powders hydrolyzed for 60 min

2.4 水解温度对 TiOSO₄ 水解的影响

当钛液浓度、水解时间和酸度保持恒定时, 水解温度对 TiOSO₄ 水解率和偏钛酸粒径的影响如图 7 所示。图 8 所示为最优水解温度(125 °C)时得到的偏钛酸的 TEM 照片。

水解温度对晶粒的生成和长大有着重要的影响。实验结果(图 7)表明, 随着水解温度的升高,

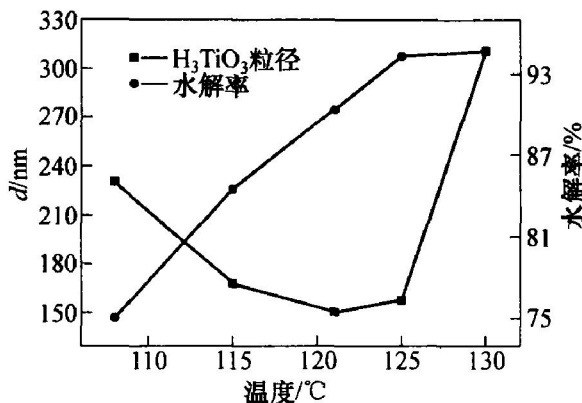


图 7 水解温度对 TiOSO₄ 水解率和偏钛酸粒径的影响

Fig. 7 Influence of hydrolyzing temperature on hydrolytic velocity and H₃TiO₃ particle size

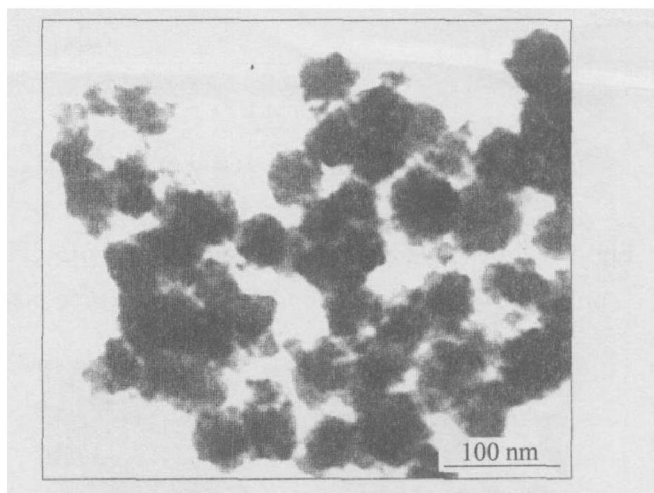


图 8 水解温度 125 °C 时偏钛酸微粉的 TEM 照片

Fig. 8 TEM image of H₃TiO₃ powders hydrolyzed at 125 °C

TiOSO₄ 水解率增加。开始水解率增加很快, 温度升至 125 °C 以后, 水解率的提高不很明显, 水解率基本维持在 95% 左右。这是由于 TiOSO₄ 的水解是吸热反应, 温度的提高有利于水解反应的进行, 温度越高, 水解越充分。偏钛酸粒子的粒径随着水解温度的升高先减小后增加。当温度很低时, 晶粒的生成速度很小, 缓慢的生成使得小颗粒有时间聚合长大, 表现为低温时粒径较大(图 7); 随着温度的升高, 晶粒的生成速度增大直至极大值, 随着反应温度的升高, 晶粒生成速度迅速增加, 颗粒来不及长大, 表现为粒径较小的一段区间(图 7)。继续提高温度, 一方面会引起过饱和度下降, 水解速率下降, 另一方面溶液中分子动能快速增加, 晶粒之间的重结晶增强。同时, 溶液的粘度降低, 传质系数增大, 晶体的长大速度大大加快, 从而晶粒增大。因此, 水解温度选择 125 °C 比较适宜。于 125 °C 获得的偏钛酸, 颗粒呈球形, 偏钛酸的粒径为 90 nm,

其软团聚颗粒的平均粒径为 157 nm。

2.5 酸度对 TiOSO₄ 水解的影响

当钛液浓度、水解时间和水解温度保持恒定时, 钛液酸度对 TiOSO₄ 水解率和偏钛酸粒径的影响如图 9 所示。图 10 所示为最优酸度时 (2.8 mol/L) 得到的偏钛酸 TEM 照片。

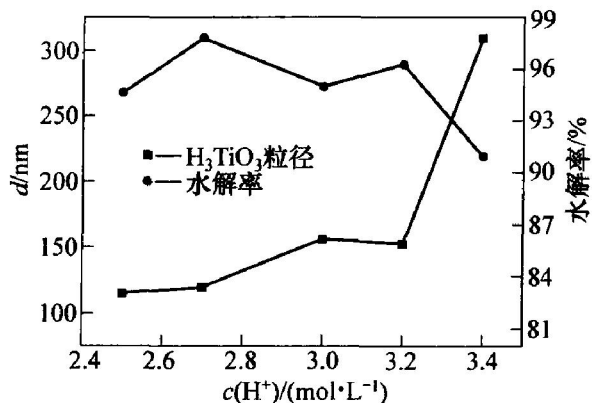


图 9 TiOSO₄ 水解率和偏钛酸粒径随 $c(H^+)$ 的变化图

Fig. 9 Influence of initial concentration of $c(H^+)$ on hydrolytic velocity and H_3TiO_3 particle size

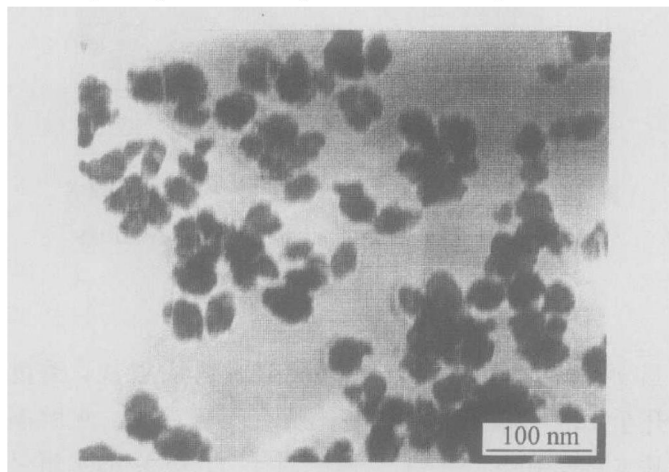


图 10 $c(H^+) = 2.8 \text{ mol/L}$ 时偏钛酸微粉的 TEM 照片

Fig. 10 TEM image of H_3TiO_3 powders when $c(H^+) = 2.8 \text{ mol/L}$

钛盐水解时, 溶液的 $c(H^+)$ 对水解程度和生成的偏钛酸粒径都有很大影响^[21, 22]。从图 9 可以看出, 偏钛酸的粒径随体系中 $c(H^+)$ 增大而增大。当 $c(H^+) < 3.2 \text{ mol/L}$, 偏钛酸粒径的增加很缓慢, 水解率变化不很明显; 当 $c(H^+) > 3.2 \text{ mol/L}$ 时, 偏钛酸的粒径迅速增大, 水解率也急剧下降。在实验中发现, 当 $c(H^+) < 3.2 \text{ mol/L}$ 时, 水解得到胶体, 不分层, 这是因为酸度低, 胶体成核时间短, 成核温区窄, 水解速度快, 在很短的时间内就有大量的粒子生成, 粒子不易长大, 粒径较小。当

$c(H^+) > 3.2 \text{ mol/L}$ 时, 酸度的提高有利于提高体系中钛离子的浓度, 从而加快了偏钛酸粒子的结晶速度, 提高了偏钛酸粒子的平均粒径, 但降低了偏钛酸的成核速率, 同时, $c(H^+)$ 过高使水解反应很难进行, 还可以使一部分小颗粒的偏钛酸溶于酸中, 水解率急剧下降, 原来生成的晶核也有足够的时间长大和聚合成大颗粒, 最终导致形成大颗粒偏钛酸。综合考察偏钛酸粒径和钛液水解率, 当 $c(H^+) = 2.6 \sim 2.8 \text{ mol/L}$ 时, 粒径和水解率的影响存在最佳结合点。当 $c(H^+) = 2.8 \text{ mol/L}$ 时, 获得的偏钛酸的粒径为 30~40 nm (见图 10)。

3 结 论

a. 以工业钛液为原料, 采用热水解法, 获得粒径为 40 nm、易于分散的纳米球形偏钛酸团聚颗粒。

b. 随着 TiOSO₄ 浓度的增加和水解温度的提高, 偏钛酸粒径先减小后增大; 随着水解时间的延长和钛液酸度的升高, 偏钛酸粒径增大。其中酸度对偏钛酸粒径和钛液水解率的影响最大。

c. 利用工业钛液制备纳米偏钛酸的最优工艺参数如下: $c(H^+) = 2.6 \sim 2.8 \text{ mol/L}$, $\rho(TiOSO_4) = 25 \sim 28 \text{ g/L}$, 水解时间为 60 min, 水解温度为 125 °C。

参考文献:

[1] 李文兵, 杨成砚, 黄文来, 等. 钛白粉材料历史现状与发展[J]. 现代化工, 2002, 22(12): 5-9.
LI Wenbing, YANG Chengyan, HUANG Wenlai, et al. Titanium pigment material, history, present situation and development [J]. Modern Chemical Industry, 2002, 22(12): 5-9.

[2] Khaselev O, Turner J A. Monolithic photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting [J]. Science, 1998, 280(5362): 425-427.

[3] 牛新书, 许亚杰. 二氧化钛纳米材料的合成与其在环保领域的应用研究进展[J]. 化工环保, 2002, 22(4): 203-208.
NIU Xirshu, XU Yajie. Research progresses in synthesis of nano-sized titanium dioxide material and its application in environmental protection [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2002, 22(4): 203-208.

- [4] Hyeon-lee, Sotiris E, Beaucage, et al. Fractal analysis of flame-synthesized nanostructured silica and titania powders using small-angle X-ray scattering [J]. *Langmuir*, 1998, 14(20): 5751 - 5756.
- [5] Haro-Poinawski E. Crystallization of nanosized titania particles prepared by the sol-gel process [J]. *J Mater Res*, 1994, 9(8): 2102 - 2108.
- [6] Moran P D, Bartlett J R, Bowmaker G A, et al. Formation of TiO₂ sols, gels and nanopowders from hydrolysis of Ti((OPr)-Pr)₄ in AOT reverse micelles [J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 1999, 15(3): 251 - 262.
- [7] Wada S, Chikamori H, Noma T, et al. Hydrothermal synthesis of barium titanate crystallites using new stable titanium chelated complex in aqueous solution [J]. *J Mater Sci Lett*, 2000, 19: 245 - 247.
- [8] 黄 晖, 罗宏杰, 杨 明. 水热沉淀法制备 TiO₂ 纳米粉体的研究[J]. *硅酸盐学报*, 2000, 28(4): 8 - 12.
HUANG Hui, LUO Hong-jie, YANG Ming. Preparation of nanocrystalline titania powders by hydrothermal precipitation [J]. *J Chinese Ceramic Society*, 2000, 28(4): 8 - 12.
- [9] 戴智铭, 陈爱平, 杨 阳, 等. TiOSO₄ 热水解法制备超细 TiO₂ 粉末光催化剂[J]. *中国粉体技术*, 2001, 7(2): 14 - 17.
DAI Zhiming, CHEN Aiping, YANG Yang, et al. Photocatalyst of TiO₂ ultrafine powders prepared by thermohydrolysis of TiOSO₄ solution [J]. *China Powder Science and Technology*, 2001, 7(2): 14 - 17.
- [10] 段学臣, 高桂兰, 吴湘伟, 等. 纳米二氧化钛粉末的研制[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2002, 30(4): 17 - 20.
DUAN Xuechen, GAO Guilan, WU Xiangwei, et al. Preparation of nanometer titanium dioxide powder [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2002, 30(4): 17 - 20.
- [11] 裴 润. 硫酸法钛白生产[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982.
PEI Run. *Titania produced by sulfuric acid* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1982.
- [12] 彭 兵, 易文质, 彭 及, 等. 复杂硫酸盐溶液体系水解制取钛白的研究[J]. *湖南有色金属*, 1997, 13(1): 39 - 42.
PENG Bing, YI Wen-zhi, PENG Ji, et al. Study on the preparation of titania from complicated sulfate solution system [J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 1997, 13(1): 39 - 42.
- [13] Sotiris E P, Hebi B, Pratim B. Kinetics of titanium chloride oxidation [J]. *J Am Chem Soc*, 1990, 73(7): 2158 - 3162.
- [14] Eastman J A. Microstructural development in nanophase TiO₂ during annealing [J]. *J Appl Phys*, 1994, 75(2): 770 - 776.
- [15] Kamal A M, Srinivas V, Sotiris E P. Competition between TiCl₄ hydrolysis and oxidation and its effect on product TiO₂ powder [J]. *AICHE J*, 1994, 40(7): 1183 - 1188.
- [16] 廖寄乔. 粉末冶金实验技术[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003.
LIAO Jiqiao. *Powder metallurgy experimental technique* [M]. Changsha: Central South University Press, 2003.
- [17] 周武艺, 唐绍裘, 魏 坤. 影响钛盐水解制备二氧化钛纳米晶粒大小的因素[J]. *应用化工*, 2002, 31(4): 1 - 4.
ZHOU Wuyi, TANG Shaoyu, WEI Kun. Influence factor of preparation TiO₂ nanoscale particle by hydrolyzing titanium-salt [J]. *Applied Chemical Industry*, 2002, 31(4): 1 - 4.
- [18] 李 娟, 孙 华, 吴桂兰. 钛白生产中水解反应温度及反应速度的控制[J]. *涂料工业*, 2001, 31(4): 14 - 16.
LI Juan, SUN Hua, WU Guilan. Study on the hydrolyzing temperature and reaction ratio in the processing titania [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2001, 31(4): 14 - 16.
- [19] 袁军文, 段学臣. 纳米二氧化钛粉末的制备[J]. *硬质合金*, 2002, 19(4): 218 - 220.
YUAN Junwen, DUAN Xuechen. Preparation of nanotitania powders [J]. *Cemented Carbide*, 2002, 19(4): 218 - 220.
- [20] 刘 强, 柳清菊, 吴兴惠, 等. 纳米 TiO₂ 工业化生产实现途径的研究[J]. *功能材料*, 2003, 34(4): 447 - 449.
LIU Qiang, LIU Qingju, WU Xinghui, et al. Research on realizing way of nanometer TiO₂ industrialization produces [J]. *Functional Materials*, 2003, 34(4): 447 - 449.
- [21] 谷 菱, 罗其荣. 纳米 TiO₂ 制备过程中的若干影响因素[J]. *无机材料学报*, 1999, 14(2): 264 - 270.
JU Ling, LUO Qirong. Influence factors on preparing process of TiO₂ nanoscale particles [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1999, 14(2): 264 - 270.
- [22] 张庆今, 胡晓洪, 杨 敏. 液相沉淀法制备 TiO₂ 超微粉末的影响因素分析[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 1996, 24(7): 52 - 56.
ZHANG Qingjin, HU Xiaohong, YANG Min. Analysis of the influences on the preparation of TiO₂ UFP by liquid phase precipitation [J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science*, 1996, 24(7): 52 - 56.