

用低温水热法制备可控形貌金红石型纳米TiO₂*

周利民^{1,2} 梁喜珍¹ 蔡俊青²

1. 东华理工大学核资源与环境教育部重点实验室 抚州 344000
2. 天津大学化工学院 天津 300072

摘要 以四氯化钛为反应前驱体,用低温水热法制备纯金红石相纳米 TiO₂,研究了反应温度和反应时间对 TiO₂ 微结构和形貌的影响。X-射线衍射分析表明,所有产物均为纯金红石型纳米 TiO₂,晶粒尺寸范围 4.0—11.5 nm。红外光谱和热重分析表明,产物 TiO₂ 存在表面羟基和表面水。TEM 分析表明,反应温度为 60—80 ℃的 TiO₂ 样品呈梭形,且彼此聚集呈束状,但反应温度高于 120 ℃时呈粒状,且粒径增加。随着反应时间(4—40 h)的延长,TiO₂ 呈棒状、梭状及颗粒状。

关键词 无机非金属材料,金红石型 TiO₂,低温水热法,形貌,反应温度,反应时间

分类号 TN304

文章编号 1005-3093(2010)02-0208-05

Preparation of the Shape-Controlled Rutile Nano-TiO₂ by Low Temperature Hydrothermal Method

ZHOU Limin^{1,2**} LIANG Xizhen¹ CAI Junqing²

1. Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment of Ministry of Education, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000

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

* Supported by Science & technology Project of Education Department of Jiangxi No.GJJ10494, Project in Science & technology pillar program of Jiangxi No.2009BSB08600, and ECIT Open Foundation of Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment No.090910.

Manuscript received October 12, 2009; in revised form January 18, 2010.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0794)8258320, E-mail: minglzh@sohu.com

ABSTRACT The pure rutile phase nano-TiO₂ was prepared by low temperature hydrothermal method using titanium tetrachloride as reaction precursors. The effects of reaction temperature and reaction time on the microstructure and the morphology of the TiO₂ samples were investigated. The X-ray diffraction patterns showed that all of the TiO₂ samples were pure rutile phase. The average crystallite size was found to vary in the range of 4.0–11.5 nm. Fourier transform infrared spectra and thermogravimetry analysis showed that the nano-TiO₂ samples have surface hydroxyl group and surface adsorbed water. Transmission electron microscopy analysis showed that the morphology and average size of the synthesized rutile nano-TiO₂ were strongly effected by both hydrothermal reaction temperature and time. The rutile nano-TiO₂ shows a similar shuttle-like morphology and were bunched together at the reaction temperature of 60–80 ℃, however, at the reaction temperature above 120 ℃ they tended to resolve into spherical particles and attained larger sizes. The morphology of the rutile nano-TiO₂ samples changed from rod-like to shuttle-like and spherical-like with increase of reaction time from 4 h to 40 h.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, rutile TiO₂, low temperature hydrothermal method, shape, reaction temperature, reaction time

TiO₂ 主要以锐钛矿、金红石和板钛矿 3 种晶型存在,其中最稳定的金红石具有较小的吸收禁带

($E_g=2.98-3.01$ eV)^[1]。金红石型 TiO₂ 具有良好的化学稳定性、耐腐蚀性、耐候性、对人体无害性以及较高的折射率和介电常数、优良的透光性和很强的紫外线屏蔽性能,在高级涂料、化妆品、高分子材料、光催化及光电子等领域有广泛的应用。

Aruna 等^[2] 将钛酸异丙酯水解制备金红石型 TiO₂, Zhang 等^[3] 将钛盐水解制备金红石型纳米 TiO₂, Pedraza 等^[4] 用 TiCl₃ 氧化制备金红石型纳米

* 江西省教育厅科技项目 GJJ10494, 江西省科技支撑项目 2009BSBb08600 和东华理工大学核资源与环境开放基金 090910 资助项目。
2009 年 10 月 12 日收到初稿; 2010 年 1 月 18 日收到修改稿。
本文联系人: 周利民

TiO₂。用这些方法制备金红石型 TiO₂, 需将锐钛矿型 TiO₂ 高温煅烧, 或经高温火焰氧化。而高温处理易造成颗粒的硬团聚, 使 TiO₂ 的颗粒增大, 比表面积减小; 且产物多为锐钛矿和金红石型 TiO₂ 的混晶, 从混晶中分离出单一晶相的难度较大; 此外, 产物的形貌和尺寸也难以控制。加添加剂如 SnCl₄、NH₄Cl、NaCl 可改善 TiO₂ 的分散性和晶相结构^[5], 但是添加剂难以去除。采用模板法可控制 TiO₂ 形貌, 但是其制备工艺复杂, 且在分离模板时容易破坏 TiO₂ 的形状。近年来也有在低温条件下合成金红石型纳米 TiO₂ 的报道, 但是对其形貌多未加以控制。Tang 等^[6] 使用钛酸正丁酯溶液在强酸性条件下水热低温制备出金红石型 TiO₂; Yin 等^[7,8] 以钛酸异丙酯为原料用低温溶解-沉淀法或以无定型 TiO₂ 为原料用低温水热法合成了金红石 TiO₂; 龙震等^[9] 用高浓度硝酸 (17–22 mol/L) 处理由 TiOSO₄ 生成的 Ti(OH)₄, 制备出金红石型纳米 TiO₂; 周忠诚等^[10] 在低温条件下水解 TiCl₄, 将产物在 200–400 °C 煅烧制备出粒径 10–30 nm 的椭圆形金红石型纳米 TiO₂。

本文以成本较低的 TiCl₄ 为原料, 用低温水热法制备纯金红石型纳米 TiO₂, 研究反应温度和反应时间对纳米 TiO₂ 微结构和形貌的影响。

1 实验方法

在 100 mL 去离子水中加入 8 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 TiCl₄ 溶液, 加 50% 的 HCl 使溶液的 pH<1。将溶液充分搅拌 1 h 后转入带有聚四氟乙烯内衬的 200 mL 高压釜中, 升温至预定温度 (60–150 °C) 后水热保温适当时间 (4–40 h), 然后使高压釜在空气中自然冷却。将分离出的 TiO₂ 样品用无水乙醇洗涤, 在相应反应温度下真空干燥 24 h 后研成细粉。将 TiO₂ 样品标记为 TIN-T-t, 例如: TIN-100-16, 表示 TiO₂ 样品的反应温度为 100 °C, 反应时间为 16 h。

用 JEM2010HT 场发射电子显微镜 (日本 JEOL 公司) 测试粒子的大小和形貌; 将制得的纳米 TiO₂ 粒子用乙醇稀释后超声 30 min, 然后滴于涂碳铜网上挥发至干后测定; 用 XRD-2000 型 X 射线衍射仪测定晶相 (Cu 靶 K_α 射线, 石墨滤波, λ=0.1541 nm)。FTIR 由 Nicolet Magna550 红外光谱仪经 KBr 压片后测定; 用岛津 TGA-50H 进行热重分析 (N₂ 流量 20 mL/min, 升温速率 10 °C/min)。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对纳米 TiO₂ 微结构和形貌的影响

反应时间 16 h, 反应温度分别为 60、80、100、120、150 °C 产物的 XRD 如图 1 所示, 图中 4 个主峰均

出现在 2θ=27、36、41 和 54° 处, 分别对应金红石型 TiO₂ 的 (110)、(101)、(111) 和 (211) 晶面 (与 JCPDS21-1276 吻合)。未出现锐钛矿和板钛矿 TiO₂ 的峰, 表明产物为纯金红石型 TiO₂。反应温度低至 60 °C 时, 产物仍为金红石型 TiO₂。

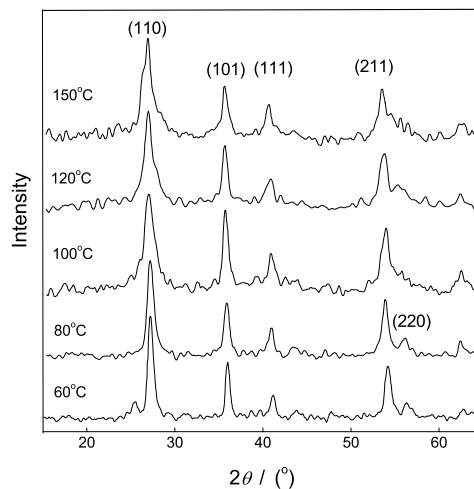


图 1 不同合成温度下的金红石型纳米 TiO₂ 的 XRD 图 (反应时间 16 h)

Fig.1 XRD patterns of rutile nano-TiO₂ obtained at different reaction temperatures (reaction time: 16 h)

反应时间为 16 h, 在不同反应温度合成的产物其 TEM 形貌如图 2 所示。可以看出, TiO₂ 样品 TIN-60-16 的形貌呈梭形 (与 TIN-80-16 的相近), 且彼此聚集呈束状。获得梭形 TiO₂ 的原因是, 金红石 TiO₂ 均沿 c-轴的选择性生长使其沿 (110) 晶面方向晶体生长较快^[11], 在图 1 中表现为 (110) 晶面衍射峰最强。呈束状则表明晶体沿与 c-轴垂直的方向聚集。反应温度升至 100 °C 时, 晶形更完整, 尺寸也较大, 但聚集较少。反应温度至 120 °C (150 °C 时 TiO₂ 形貌相似) 时, 梭形 TiO₂ 样品变短变粗, 逐渐变为粒状。这表明, 由梭形向粒状的转变呈现温度效应。具有梭形二级结构的 TiO₂ 是由初级粒状结构的 TiO₂ 构成, 高于一定温度后梭形结构 TiO₂ 分裂为粒状结构 TiO₂ (图 3)。由图 2 还可以看出, 反应温度为 60–80 °C 的 TiO₂ 粒径相近, 约为 15 nm; 随着反应温度的进一步升高, TiO₂ 粒径有所增大, 反应温度为 100 °C 时约为 20 nm, 反应温度为 120 °C 时约为 25 nm。

2.2 反应时间对纳米 TiO₂ 微结构及形貌的影响

反应温度 100 °C, 反应时间分别为 4、8、16、24、32、40 h 时, 产物的 XRD 如图 4 所示, 图中也在 2θ=27、36、41 和 54° 处出现纯金红石型 TiO₂ 的 4 个主峰。说明产物均为金红石型 TiO₂。

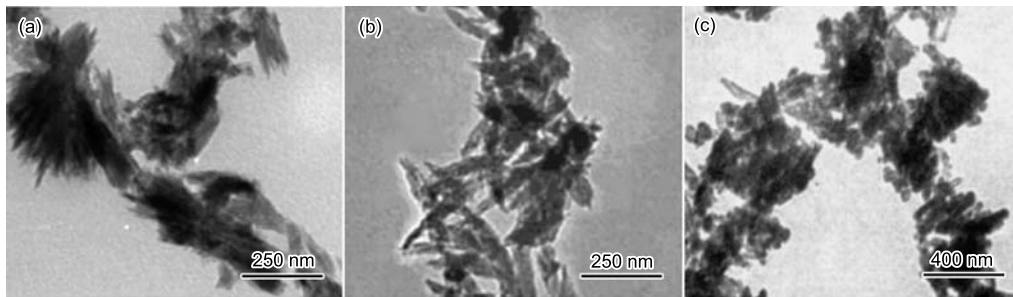


图2 不同合成温度下的金红石型纳米 TiO₂ 的 TEM 形貌 (反应时间 16 h)

Fig.2 TEM of rutile nano-TiO₂ obtained at different reaction temperatures (reaction time: 16 h)



图3 金红石纳米 TiO₂ 的形貌转变

Fig.3 Morphological transformations of rutile nano-TiO₂

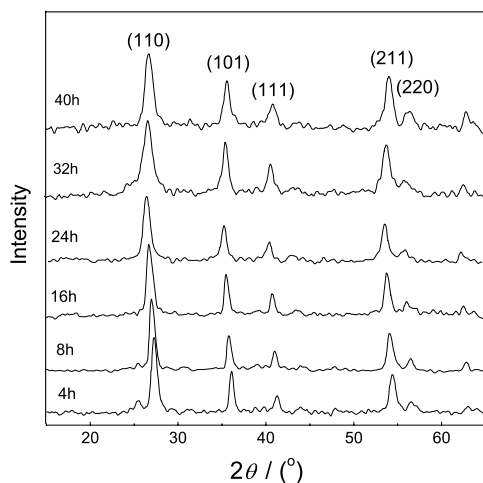


图4 反应温度为 100 °C 反应时间不同的金红石型纳米 TiO₂ 的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of rutile nano-TiO₂ obtained at different reaction time (reaction temperature: 100 °C). (a) TIN-100-4, (b) TIN-100-8, (c) TIN-100-24, (d) TIN-100-40

从图 5 可以看出,随着反应时间的延长 TiO₂ 粒径有所增加,形貌也发生变化。样品 TIN-100-4 主要呈棒状,长约 1000 nm,粒径 35-70 nm;长径比 15-30,此外还有少量粒状 TiO₂。TIN-100-8 的长度缩短(长径比 ~12),两端呈尖顶;TIN-100-16 的长度更短(图 2b),呈梭状。TIN-100-24 形貌发生明显变化,

TiO₂ 由梭状变为粒状,但晶形不完整(与 TIN-100-32 的相近)。TIN-100-40 为颗粒状且晶形完整(粒径 ~90 nm)。这些结果说明, TiO₂ 由梭形向粒状转变也呈现时间效应,超过一定反应时间后梭形结构 TiO₂ 分裂为粒状结构的 TiO₂。

用 Scherrer 公式 $D_{hkl} = K\lambda / (\beta_{1/2} \cos\theta)$ 计算样品的平均晶粒大小,式中 D_{hkl} 为 (h, k, l) 晶面的粒径, K 为形状因子(取 0.89), $\lambda = 0.1541$ nm, θ 为衍射角, $\beta_{1/2}$ 为最强衍射峰的半峰宽(弧度)。图 6 表明,样品的平均晶粒尺寸范围为 4.0-11.5 nm;反应温度为 60-80 °C TiO₂ 样品的晶粒尺寸随反应时间变化较小(4-6 nm);反应温度为 100-150 °C 样品的晶粒尺寸随反应时间延长而增大;反应时间一定时, TiO₂ 样品晶粒尺寸随反应温度升高而增加。这与 TEM 分析给出的 TiO₂ 粒径变化规律一致。

2.3 FTIR 和 TG-DTG 分析

在不同条件下合成的金红石 TiO₂ 样品 (TIN-60-16, TIN-100-16, 以及 TIN-100-16 再经 350 °C 煅烧 5 h 后的样品的 FTIR 如图 7 所示。图中 500-1200 cm⁻¹ 处的宽峰为 TiO₂ 的特征吸收峰^[2]; 1640 cm⁻¹ 附近的尖峰和 3100-3600 cm⁻¹ 处的宽峰分别对应羟基的弯曲振动和伸缩振动,表明存在表面羟基和表面水。TIN-100-16 经 350 °C 煅烧后羟基吸收峰强度显著下降,是表面脱水及羟基减少所致。图 8 中在 105 °C 和 250 °C 附近有两个较明显的失重峰,前者是吸附和氢键结合的表面水脱去所致,后者是 TiO₂ 表面脱羟基化或羟基缩合引起的。

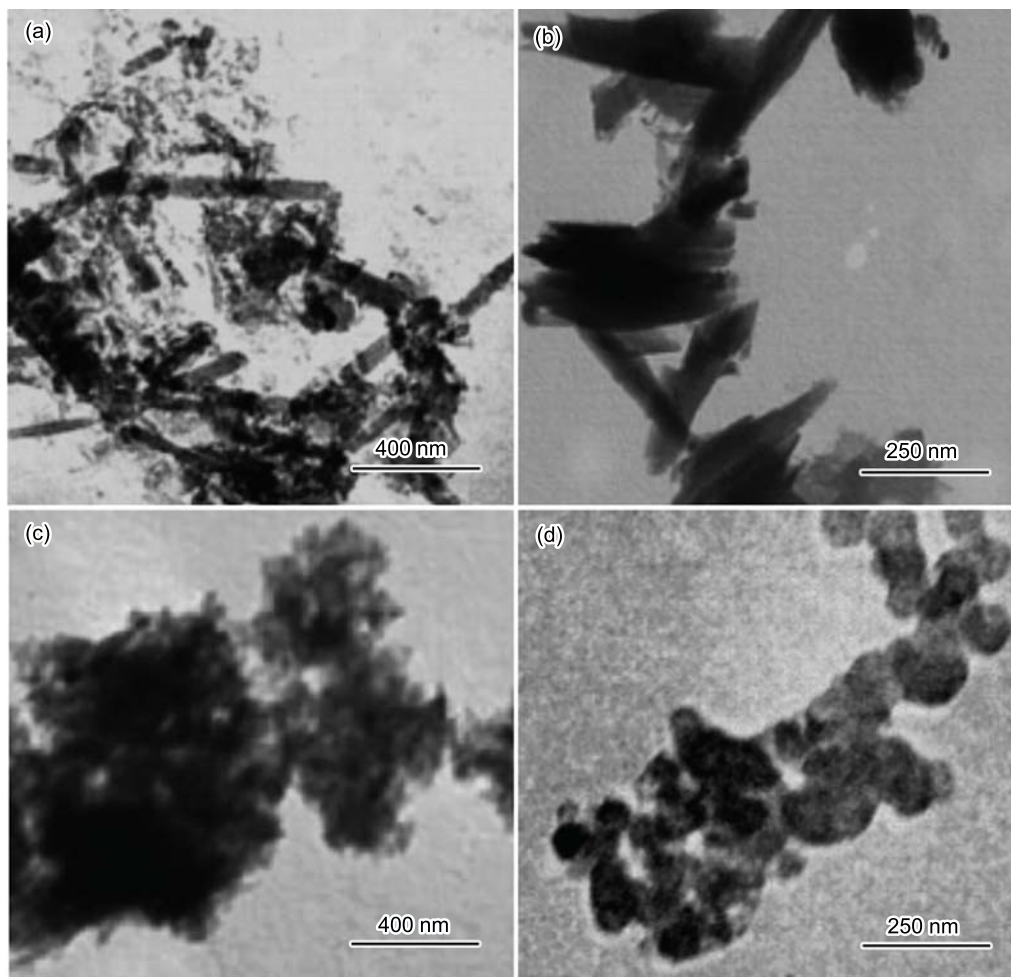


图 5 反应温度为 100 °C 反应时间不同的金红石型纳米 TiO₂ 的 TEM 形貌

Fig.5 TEM of rutile nano-TiO₂ obtained at different reaction time (reaction temperature: 100 °C)

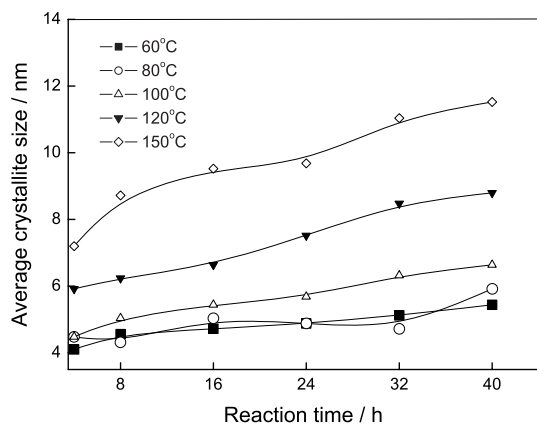


图 6 平均晶粒尺寸随反应温度和反应时间变化曲线

Fig.6 Variation curves of the average crystallite size (nm) as a function of reaction temperature and time

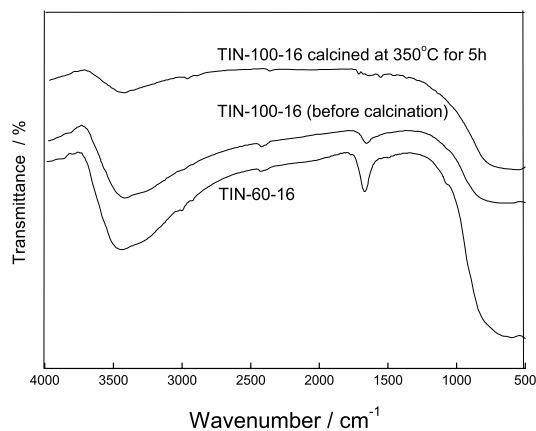


图 7 不同金红石型纳米 TiO₂ 样品的 FTIR 谱图

Fig.7 FTIR spectra of different rutile nano-TiO₂ samples

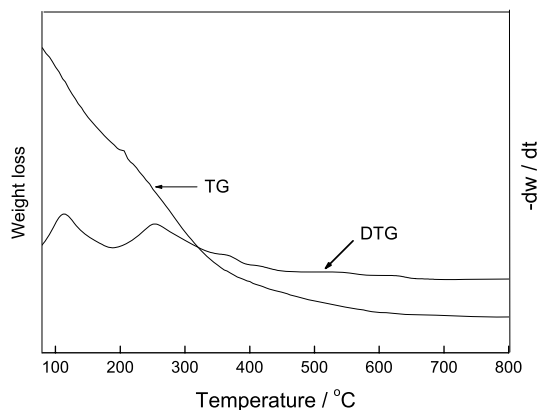


图8 TIN-60-16 的 TG-DTG 曲线
Fig.8 TG-DTG curves for TIN-60-16

3 结 论

1. 用低温水热法可制备具有不同形貌的金红石型纳米 TiO_2 , 存在表面羟基和表面水, 晶粒尺寸范围 4.0–11.5 nm, 平均晶粒尺寸随反应温度升高或反应时间延长有所增加。

2. TiO_2 的形貌及尺寸随着反应温度变化。反应温度为 60–80 °C 的 CTiO_2 形貌相似, 均为梭形, 且沿与 c -轴垂直的方向的彼此聚集呈束; 反应温度高于 120 °C 时, 逐渐变为球形。随反应温度升高, 晶形更完整, 尺寸也较大。

3. TiO_2 的形貌及尺寸随反应时间变化。反应时间为 4 h 时, 主要呈棒状; 反应时间为 16 h 时呈梭状。反应时间为 24 h 时呈粒状, 但晶形不完整。反应时间为 40 h 时为粒径 ~90 nm 的颗粒状纳米粒子。随反应时间延长, 晶体粒径增加。

参 考 文 献

1 HE Jinming, PENG Xuhong, LU Huihong, ZHAO Jihua, SHEN Weiguo, Synthesis of rutile nanoparticles by microemulsion method at low temperature, Chinese Journal of Inorganic Chemistry, **24**(2), 191(2008)
(贺进明, 彭旭红, 吕辉鸿, 赵继华, 沈伟国微乳液法低温制备纳米金红石型二氧化钛的研究, 无机化学学报, **24**(2), 191(2008))

2 S.T.Aruna, S.Tirosh, A.Zaban, Nanosize rutile titania particle synthesis via a hydrothermal method without mineralizers, J. Mater. Chem., **10**(10), 2388(2000)

3 Q.Zhang, L.Gao, J.Guo, Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO_2 powders prepared by TiCl_4 hydrolysis. Appl. Catal. B Environ., **26**(3), 207(2000)

4 F.Pedraza, A.Vazquez, Obtention of TiO_2 rutile at room temperature through direct oxidation of TiCl_3 , J. Phys. Chem. Solids, **60**(4), 445(1999)

5 K.N.Kumar, K.Keizer, A.Burggraaf, Stabilization of the porous texture of nanostructured titanic by avoiding a phase transformation, J. Mater. Sci. Lett., **13**(1), 59(1994)

6 Z.L.Tang, J.Y.Zhang, Z.Cheng, Z.T.Zhang, Synthesis of nanosized rutile TiO_2 powder at low temperature, Mater. Chem. Phys., **77**(2), 314(2002)

7 S.Yin, R.Li, Q.He, T.Sato, Low temperature synthesis of nanosize rutile titania crystal in liquid media, Mater. Chem. Phys., **75**(1), 76(2002)

8 S.Yin, K.Ihara, Y.Aita, M.Komatsu, T.Sato, Visible-light induced photocatalytic activity of $\text{TiO}_{2-x}\text{A}_y$ (A=N,S) prepared by precipitation route, J. Photochem. Photobio A, **179**(1), 105(2006)

9 LONG Zhen, HUAN Ximing, ZHONG Jiacheng, GONG Chuqing, ZAN Ling, LUO Qirong, WANG Jianbo, Preparation and characterization of nanosize rutile titania at low temperature, Journal of Functional Materials, **35**(3), 311(2004)
(龙震, 黄喜明, 钟家桢, 龚楚清, 管菱, 罗其荣, 王建波, 纳米金红石型二氧化钛的低温制备及表征, 功能材料, **35**(3), 311(2004))

10 ZHOU Zhongcheng, RUAN Jianming, ZOU Jianpeng, LI Songlin, FU Naike, Preparation of nanosized rutile TiO_2 powders by direct hydrolysis of TiCl_4 , Chinese Journal of Rare Metals, **30**(5), 653(2006)
(周忠诚, 阮建明, 邹俭鹏, 李松林, 符乃科, 四氯化钛低温水解直接制备金红石型纳米二氧化钛, 稀有金属, **30**(5), 653(2006))

11 X.Q.Chen, G.B.Gu, H.B.Liu, Z.N.Cao, Synthesis of nanocrystalline TiO_2 particles by hydrolysis of titanyl organic compounds at low temperature, J. Am. Ceram. Soc., **87**(6), 1035(2004)