

综 述

纳米钛白的制备及应用进展

李文兵¹, 武延兵²

(1. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100080; 2. 北京科技大学 应用化学系, 北京 100080)

摘 要 纳米钛白的制备方法大致可分为两类, 即气相法和液相法, 而液相法是研究的重点和热点。目前已经发现纳米钛白在催化及环境保护方面有广泛的应用前景, 已经形成了相关的产业, 并有可能成为本世纪利用太阳能净化环境的又一次技术革命。纳米钛白的分散性问题依然是未来相当一段时间内急待解决的技术核心, 这也是纳米钛白研究的关键技术之一。另外纳米钛白在环保、塑料、涂料等相关领域中的应用技术的开发同样具有重大意义。

关键词 纳米钛白 制备 应用 进展

中图分类号: TQ132.3²

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2004)05-0048-03

Development in Preparation and Application of Nano-sized titania

LI Wen-bing¹, WU Yan-bing²

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080; 2. Department of Applied Chemistry, Science and Technology University, Beijing, 100080, China)

Abstract: There are mainly two methods to prepare nano-sized titania, such as vapor-phase process and liquid-phase process. The liquid-phase process is the key process and is studied the most. Now it has been found many applications of nano-titania in catalysis and protection of environment. And it has formed new related industry in the application of nano-titania. It may lead to a new revolutionary in using of solar energy. The dispersion of nano-sized titania is one of the most important tasks to be solved out in the near future. At the same time, the application study of nano-titania in environment, plastic and paint are also very important.

Key words: nano-titania; preparation; application; development

钛白粉, 简称钛白(TiO_2), 是一种白色无机颜料, 主要有锐钛矿型和金红石型两种晶型, 图1是钛白的晶胞结构^[1]。由于它的密度、介电常数和折射率都很优越, 被认为是目前世界上性能最好的一种白色颜料, 广泛应用于涂料、塑料、造纸、印刷油墨、电子、化纤和橡胶等工业^[2-4]。而纳米钛白(指单个粒

子的直径小于 100 nm 的钛白粉, 其单个粒子的大小只相当于一个中等分子的大小)自 20 世纪 80 年代后期问世以来, 由于粒子的细小、比表面积扩大而产生了较常规材料所不具备的特殊效应, 如量子效应、隧道效应、独特的颜色效应, 以及其所具有的光催化作用及紫外屏蔽等功能, 在汽车工业、防晒化妆品、废水处理、杀菌、环保、陶瓷、涂料等领域有着特殊的用途^[5,6]。

1 纳米钛白的制备方法

目前, 纳米钛白的制备方法大致可分为两类, 即气相法和液相法。其中气相法包括气相氧化法和气相水解法。气相氧化法是将高纯度的四氯化钛高温下氧化, 生成非常光亮的纳米二氧化钛, 它适合大规模生产, 但副产物的腐蚀性强, 投资大, 设备结构复杂, 对材料要求高, 要耐高温、耐腐蚀, 装置难以维修, 研究开发难度大; 气相水解法是将高纯度的四氯化钛在氢焰中进行高温水解而制得纳米二氧化钛, 它具有产品纯度高、工艺复杂和投资大的特点^[7-9]。

液相法包括均匀沉淀法、萃取法、溶胶-凝胶法等。均匀沉淀法以硫酸法制备钛白粉工艺的中间产物——钛液为原料, 外加金红石型二氧化钛晶种为促进剂, 以十二烷基磺酸钠为表面活性剂, 尿素为沉淀剂, 制备出纳米金红石型二氧化钛粒子; 萃取

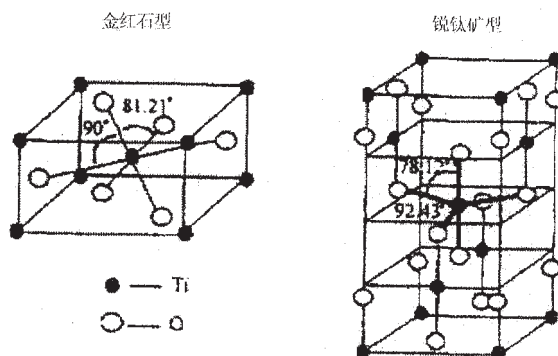


图1 二氧化钛的晶胞结构^[1]

收稿日期: 2003-09-03, 修回日期: 2003-12-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目, 编号: 20306030。

第一作者简介: 李文兵(1976-), 男, 博士研究生。

法也以硫酸法钛白生产过程的中间产品——钛液为原料,采用萃取法将 TiO_2 转为有机物溶胶,再将此溶胶蒸馏制成纳米钛白粉体;溶胶-凝胶法一般以钛醇盐及无水乙醇为原料,加入少量水及不同的酸或有机聚合添加剂,经搅拌、陈化制成稳定的涂膜溶胶,再利用溶胶将 TiO_2 附着在各种载体上。总的来讲,液相法较易控制纳米钛白的粒径,但生产周期长,产量低。目前,液相法是研究的重点和热点,其中获得工业应用的方法主要有以下几种。

1.1 料浆法

目前,国内外多采用此料浆法制备负载型催化剂。其具体过程是以 TiO_2 粉末(一般是 Degussa P25 粉末)为原料,将其分散在加有添加剂的水中制成 TiO_2 浆液,再将其负载在载体上,一定温度下干燥后,洗去附着不牢的 TiO_2 粉末,即可用于光催化反应。此法的特点是:可保持 Degussa P25 粉末良好的光催化性能;涂层厚度不易控制。国外有人以 Degussa P25 粉末料浆为原料,用特定的浸渍-包覆仪将 TiO_2 包覆在细紫外灯管外壁上并制成光催化反应器,用来降解染料,取得了较好的效果。

1.2 液相沉积法(LPD)

液相沉积法是利用水溶液中氟的金属配离子和金属氧化物之间的化学平衡反应,以此来将金属氧化物沉积到浸渍在反应液中的底物上。国外有人用此法得到了催化活性较高的锐钛矿型 TiO_2 膜。此种方法特点是:室温下不用特殊的设备就可将 TiO_2 膜沉积在大比表面积和各种形状的底物上;膜厚可控制; TiO_2 膜晶相可控制但不易得到纯的 TiO_2 膜。

1.3 溶胶-凝胶法(sol-gel)

溶胶-凝胶法一般以钛醇盐及无水乙醇为原料,加入少量水及不同的酸或有机聚合添加剂经搅拌、陈化制成稳定的涂膜溶胶。再利用溶胶将 TiO_2 附着在各种载体上。溶胶-凝胶法的特点是: TiO_2 膜与载体结合牢固,不易脱落;控制灼烧温度可得到所需晶相的 TiO_2 膜;膜的厚度可控制。当前采用溶胶-凝胶法技术可制得可控制膜的厚度的 TiO_2 膜,并证明用其光催化降解乙醛光催化活性高于 P-25 粉末,而且催化活性随着膜的厚度增加而提高。

另外,由于纳米二氧化钛粉末的强极性,在极性介质中易于凝聚,从而影响其优异性能的发挥。因此,在实际应用中,必须对纳米二氧化钛粉末进行表面处理。也就是说,对纳米二氧化钛粉末进行表面处理是纳米钛白工业化生产中必不可少的关

键步骤。对纳米二氧化钛处理的方法和包覆的程度直接影响产品的应用范围。目前的处理措施是在其表面包覆一层无机物或有机物膜以避免粉末粒子的团聚,今后的研究重点在于修饰剂的合适选择、在通常条件下表面包覆的实现以及化学原理的理论研究等。

2 纳米钛白的应用

经过世界各国科学家的研究,发现纳米级二氧化钛在催化及环境保护方面有广泛的应用前景,并已经形成了相关的产业,有可能成为本世纪利用太阳能净化环境的又一次技术革命^[9]。纳米钛白光催化降解有机物水处理技术的优点是具有巨大的比表面积,因而具有与废水中的有机污染物更充分的接触,可将有机物极大地吸附在它的粒子表面,其次是具有更强的紫外光吸收能力,因而具有更强的光催化降解能力,可快速将吸附在其表面的有机物分解掉。

当前,世界各国将纳米钛白作为光催化剂来应用的研究很活跃。纳米钛白颗粒作为光催化剂的理论基础在于:通过量子尺寸限域造成吸收边的蓝移;由散射的能级和跃迁选律造成光谱吸收及发射行为结构化;与半导体材料相比,量子阱中的热载流子冷却速度下降,量子效率提高;纳米二氧化钛所具有的量子尺寸效应使其导电和价电能级变成分立的能级,能隙变宽,导电电位变得更负,而价电电位变得更正。这使其获得了更强的氧化还原能力,这对催化反应是十分有利的。许多研究者在光催化有机废水、大气中的有机污染物方面进行了大量的研究工作,发现纳米二氧化钛作为光催化剂可以处理卤代脂肪烃、卤代芳烃、有机酸类、酚类、硝基芳烃、取代苯胺等以及空气中的诸如甲醇、丙酮等有害污染物。日本已在高速公路两侧、隧道内设置了涂覆了纳米级二氧化钛的光催化板,用于除去氮氧化物来防治汽车尾气。

纳米钛白的光催化作用还能杀菌。日本东京大学的腾岛昭教授等证明,纳米二氧化钛对绿脓杆菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等有强杀菌力,可将其用于医院手术台和墙壁、浴缸瓷砖及卫生间等地方。纳米钛白抗菌防霉机理是由于 TiO_2 电子结构所具有的特点,使其受光时生成化学活泼性很强的超氧化物阴离子自由基和氢氧自由基攻击有机物,达到降解有机污染物的作用。当遇到细菌时,直接攻

击细菌的细胞,致使细菌细胞内的有机物降解,以此杀灭细菌,并使之分解。一般常用的杀菌剂银、铜等能使细菌细胞失去活性,但细菌杀死后,尸体释放出内毒素等有害的组分。纳米钛白不仅能影响细菌繁殖力,而且能破坏细菌的细胞膜结构,达到彻底降解细菌,防止内毒素引起的二次污染。纳米钛白属于非溶出型材料,在降解有机污染物和杀灭细菌的同时,自身不分解、不溶出,光催化作用持久,并具有持久的杀菌、降解污染物效果。另外,纳米钛白还能使癌细胞失活,为治疗恶性肿瘤提供了一条途径。

纳米钛白还具有优异的紫外线屏蔽作用、透明性以及无毒等特点,使它成为防晒霜类护肤产品的理想材料。由于纳米钛白在色母粒中具有良好的分散性,因而采用纳米钛白所制备的塑料包装材料透明性很高。同时纳米钛白的防紫外线性能及无毒性,使得其可用作天然和人造纤维的良好紫外线屏蔽剂。纳米钛白还可用作树脂油墨着色剂、硅橡胶补强剂、固体润滑剂的添加剂、高效光敏催化剂、吸附剂等。在国外,纳米钛白在防晒化妆品、高级轿车金属色面漆、电子工业、复印机行业、高压绝缘材料、集成电路基板、荧光灯等方面已有广泛应用。而且已经在越来越多的领域得到了应用,仅美国就有六十多家公司使用纳米级二氧化钛。

近年来,纳米钛白由于其光稳定、无毒而成为研究光电太阳能转换电池最普遍使用的材料。Weller 等报道了具有量子尺寸的 Cds 对多孔多晶纳米二氧化钛电极的敏化作用,在单色光照射下,光电转换率达 6%。Gratzel 等报道了经三双吡啶钉敏化的纳米二氧化钛 PEC 电池卓越的性能,在模拟太阳光下,光电转换效率可达 12%,光电流密度大于 12 A/cm^2 。我国的蔡生民教授指导的研究小组先后报道了在导电高聚物与纳米二氧化钛的复合,以及其优越的性能。

目前,世界上仅有少数几家公司能够生产纳米级二氧化钛。据悉,在国际市场上,纳米级二氧化钛的卖价在 40 美元/kg 左右,成本为销售价格的 2/5。我国的武汉大学通过完成国家“九五”计划攻关项目“敏感陶瓷电子元件用电子级二氧化钛的产业化”的攻关,目前已经装备了一些可供中试的装备,也建成了一个初具规模的厂房和充足水、电供应的中试基地,并在中试设备上完成了放大实验,成批地制备出了纳米级二氧化钛,现正由有关单位试

用,但其真正走向工业化还有很长的路要走。

3 纳米钛白的发展方向

纳米技术是未来全球科技发展的九大关键技术之一,这门新兴的边缘学科将对 21 世纪的信息科学、生命科学、分子生物学、材料科学和生态科学的发展提供一个全新的界面。当前纳米技术的发展日新月异,进步很快。

与其它纳米材料一样,纳米钛白由于其单个粒子的尺寸极小,比表面能大,粒子极易团聚,因此纳米钛白的分散性问题依然是未来相当一段时间内急待解决的技术核心,这也是纳米钛白研究的关键技术之一。另外纳米钛白在环保、塑料、涂料等相关领域中的应用技术的开发同样具有重大意义。相信随着人们对纳米钛白特殊性能及应用领域的不断揭示,它必将显示出越来越广泛的发展前景。对我国来说,纳米钛白技术的开发并工业化,不仅能创造了良好的经济效益,打破外国的技术封锁,提高我国环保、塑料、汽车、精细化工等工业的技术水平,而且还能带动其它新型纳米材料的兴起,促进我国高新技术产业的发展。当前我国在纳米技术上和发达国家几乎处于同一水平,因此我们完全有实力开发出自己的纳米钛白的生产技术,使纳米钛白广泛用于我们的日常生活中。

参考文献:

- [1] 李茂琼,张学清,吴兴惠,等. 中和水解法制备纳米 TiO_2 的研究[J]. 中国陶瓷, 2002, 38(5): 19-21.
- [2] 王训,祖庸,李晓娥. 纳米钛白表面改性[J]. 化工进展, 2000, 1: 67-70.
- [3] 李文兵,杨成斌,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.
- [4] 姜海波,李春忠,丛德滋等. 气相燃烧合成二氧化钛纳米颗粒[J]. 中国粉体技术, 2001, 7(2): 28-32.
- [5] 黄家富,覃少雄,蔡永海. 萃取精馏法制备纳米钛白的研究[J]. 广西科学, 2002, 9(3): 178-180.
- [6] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [7] Yang F, Hlavacek V. Recycling titanium from Ti-waste by a low-temperature extraction process[J]. AIChE J, 2000, 46(12): 2499-2503.
- [8] 李永辉译. 耐候性钛白颜料生产工艺(杜邦公司)[J]. 钛钛, 1995, (3, 4): 34-42.
- [9] 曲颖. 我国钛白工业存在的问题与发展对策[J]. 化工技术经济, 1998, 16(2): 13-16.