

文章编号: 1000-2278(2003)02-0116-05

液相法制备纳米二氧化钛陶瓷粉体的研究现状及其应用前景

张世英^{*} 周武艺^{*} 唐绍裘

(长沙大学,^{*} 湖南大学)

摘 要

简要介绍了纳米二氧化钛的结构特征和特性,着重介绍了纳米二氧化钛的一些新的液相制备技术,并对其在陶瓷、环保、涂层、光电转化以及光催化等领域的应用作了简要的综述。最后,提出了今后纳米二氧化钛研究和发展的方向。

关键词: 纳米二氧化钛, 制备, 应用

中图分类号: TQ174.75⁺8 文献标识码: A

PREPARATION AND APPLIED PROGRESS OF Nano—TiO₂ CERAMIC POWDERS

Zhang Shiyong^{*} Zhou Wuyi^{*} Tang Shaoqiu

(Changsha University,^{*} Hunan University)

Abstract

The structural characters, properties and some novel preparation techniques of nano—TiO₂ powder were reviewed. Because of the application in ceramic, environmental protection, coating, transmission of photoelectricity and photo catalysis, the research of nano—TiO₂ have been attracting considerable interest in recent years.

Keywords nanometer TiO₂, preparation, application

1 前 言

二氧化钛有三种晶型,即板钛矿、金红石和锐钛矿,其中金红石和锐钛矿二氧化钛应用较广。它们均属四方晶系4 $\bar{1}$ mmm点群,晶胞结构如图1所示^[1]。金红石属于P4₂mmm(D_{4h}¹⁴)空间群,每两个TiO₂分子组成一个晶胞,光学模式的不可约表示为 $\Gamma_{\text{opt}} = A_g(R) + A_{2g}(\text{ia}) + B_g(R) + B_{2g}(\text{ia}) + E_g(R) + A_{2u}(\text{IR}) + 2B_{1u}(\text{ia}) + 3E_u(\text{IR})$ 。锐钛矿属I4₁/amd(D_{4h}⁹)空间群,每四个TiO₂分子组成一个晶胞,光学模式的不可约表示为

$\Gamma_{\text{opt}} = A_g(R) + 2B_g(R) + 3E_g(R) + B_{2u}(\text{ia}) + A_{2u}(\text{IR}) + 2E_u(\text{IR})$ ^[2]。金红石型较锐钛矿型二氧化钛稳定,而且其硬度、密度、介电常数、折射率以及遮盖力和着色力等性能都较锐钛矿型高,但是锐钛矿二氧化钛在短波部分的反射率较金红石要高,而且其光催化性能比金红石要好。

纳米二氧化钛由于具有表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应以及宏观量子隧道等特性,因而具有与常规二氧化钛所不具有的特殊光、电、热、磁、力学等特性^[3-4],使其用作光催化材料、光电转换材料、涂层材料,以及在陶瓷环保等领域得到广泛的应用。

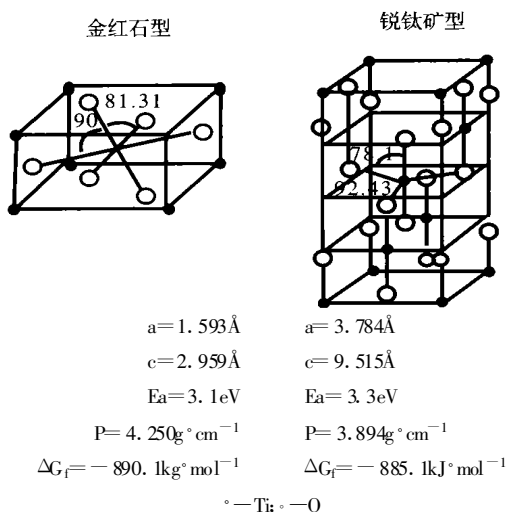


图1 二氧化钛的晶胞结构

Fig. 1 Crystal structure of TiO_2

2 TiO_2 纳米粉体的液相法制备技术

2.1 化学沉淀法^[5]

主要包括共沉淀法、均相沉淀法和金属醇盐水解法。共沉淀法是在含有多种阳离子的溶液中加入沉淀剂,使之完全沉淀的方法。林元华等用 Na_2CO_3 作沉淀剂与 TiOSO_4 反应共沉淀出 $\text{Ti}(\text{OH})_4$, 最后得到纳米 TiO_2 ^[6]。共沉淀法还可以用于制备 BaTiO_3 、 PbTiO_3 等 PZT 电子陶瓷, 与传统的固相反应相比, 共沉淀法可避免对材料性能不利的有害杂质, 生成的粉末具有较高的化学均匀性, 粒度较细, 颗粒尺寸分布较窄, 具有一定形貌; 均相沉淀法是指在沉淀过程中, 通过控制溶液中的沉淀剂浓度使之缓慢增加, 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出现, 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, 使沉淀不能在溶液中均匀进行的缺点, 本法多数在金属醇盐溶液采用尿素热分解生成沉淀剂 NH_4OH , 促使沉淀生成; 金属醇盐水解法是利用一些金属有机酸盐能溶于有机溶剂并能发生水解生成氢氧化物或氧化物沉淀的特性制备粉体的方法。武瑞涛等^[7]用沸腾回流强迫法以 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 为原料制备出纳米 TiO_2 , 该法制备的 TiO_2 纯度高, 操作简单, 但易引入杂质, 粒度不易控制, 产物损失多, 可制备出化学计量的复合金属氧化物粉末, 但制造成本高。

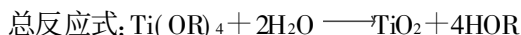
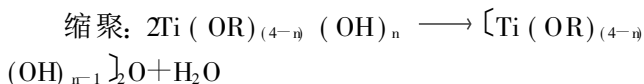
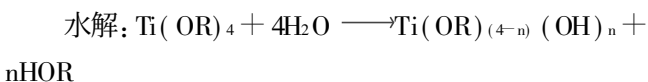
2.2 水热法

水热法是在高温、高压反应环境中, 采用水作反应

介质, 使得通常难溶的物质溶解的方法。该法的特点表现在两个方面: 一是其相对低的温度, 二是在封闭容器中进行, 避免了组分挥发。水解条件下粉体的制备有水热结晶法、水热合成法、水热分解法、水热脱水法、水热氧化法、水热还原法, 近年来还发展了电化学水热法以及微波水热合成法。水热法可直接得到分散且结晶良好的粉体, 不需作高温灼热处理, 避免了可能形成的微粒硬团聚。张青红等^[8]用廉价的 TiCl_4 为原料, 用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及氨水来控制水解, 调节 pH 值, 制备出粒径均匀的锐钛矿纳米 TiO_2 。陈代荣等^[9]以硫酸氧钛、 TiCl_4 或钛醇盐为原料, 在高温高压下, 在水溶液中合成粒径为 35—42nm 的纳米二氧化钛, 该法制备的 TiO_2 纯度高, 粒径分布窄, 晶型较好, 但粒子结晶时间长。

2.3 溶胶—凝胶法^[10]

溶胶—凝胶法的基本原料是将金属醇盐或无机盐经水解, 然后使溶质聚合凝胶化, 再将凝胶干燥煅烧, 最后得到所需纳米陶瓷 TiO_2 。溶胶—凝胶法包括溶胶的制备、溶胶—凝胶的转变以及凝胶的干燥三个过程, 通常根据溶胶—凝胶过程, 原料的种类可分为有机途径和无机途径两类。在有机途径中, 通常是以金属有机醇盐为原料, 通过水解和缩合反应制得溶胶, 并进一步缩聚而得到凝胶。其原料如下:



在无机途径中原料为无机盐, 通过水解可制得 TiO_2 , 即: $\text{Ti}^{4+} + n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ti}(\text{OH})_n + n\text{H}^+$

往溶液中加入碱液(如氨水)将加速该反应的正相进行, 将沉淀经水洗、过滤并分散于强碱溶液中得到稳定的溶胶, 再经热处理后变为凝胶, 经干燥煅烧后形成纳米 TiO_2 粉体。包定华^[11]等用钛酸丁酯与无水乙醇配置前驱液, 以冰醋酸作延迟剂制备出金红石 TiO_2 。Yangfa zhu 等^[12]以 TiCl_4 和乙醇混合液为前驱体, 通过溶胶—凝胶法制备出粒子分散均匀, 粒径约 4—12nm 的纳米 TiO_2 。溶胶—凝胶法制备的 TiO_2 化学均匀性好, 纯度高、得到的颗粒细。烘干后凝胶颗粒烧结性差, 以这种 TiO_2 粉体制备块状材料烧结性不好, 干燥时粉体收缩大, 溶胶—凝胶法可大大降低合成温度。

2.4 微乳液法

微乳液法是近几年发展起来的一种新的制备纳米

微粒的方法。微乳液是指热力学稳定分散的互不相溶的液体组成的宏观上均一而微观上不均匀的液体混合物^[13]。微乳液法通常由表面活性剂、助表面活性剂、油类等组成的透明、各相同性的热力学稳定体系,在微乳液中,由表面活性剂和助表面活性剂所组成的单分子层包围的微乳液颗粒,其大小在几个纳米至几十个纳米之间,它拥有很大的界面,有利于化学反应,在结构上抑制了晶粒的长大,是制备超细粒子的理想反应介质。与其它化学法相比,微乳液法制备的粒子不易聚结,大小可控,分散性好。Manjari 等采用微乳液法用 TiCl_4 中的 Ti^{4+} 离子代替 Na-DEHSS 中的 Na^+ 离子,反应原理: $4\text{Na-DEHSS} + \text{TiCl}_4 = \text{Ti(DEHSS)}_4 + 4\text{NaCl}$, 所得 Ti(DEHSS)_4 既可作为表面活性剂,又可作为反应物参与反应,制得 TiO_2 平均粒径 15nm ^[14]。该法可防止其它离子型表面活性剂对体系的污染,又可精确控制化学计量比。施利毅等^[15]用非离子表面活性剂 TX-100 配制稳定的含电解质微乳液,经混合反应制备水合 TiO_2 ,经 650°C 和 1000°C 煅烧后分别得到粒径约 $30\sim 50\text{nm}$ 的锐钛型和金红石型 TiO_2 粒子。

2.5 胶凝法^[16]

以 TiOSO_4 或 $\text{Ti(SO}_4)_2$ 为原料,采用以下工艺流程可合成单分散性的纳米 TiO_2 ,流程图如下:

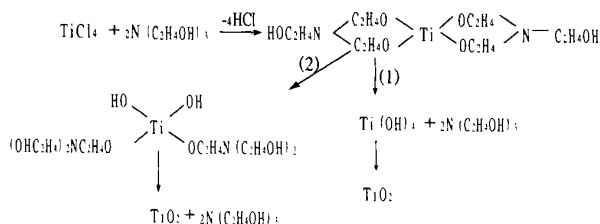
硫酸氧钛(或 TiOSO_4 水溶液) $\xrightarrow{\text{碱}}$ TiO(OH)_2 沉淀
 $\xrightarrow{\text{稀酸}}$ 水合 TiO_2 溶液 $\xrightarrow{\text{表面活性剂}}$ 凝聚胶粒 $\xrightarrow{\text{有机溶剂}}$ 抽滤
 分离 $\xrightarrow{\text{浆状胶粒}}$ 热处理 $\xrightarrow{\text{超细 TiO}_2}$

王小慧等^[17]以 $\text{Ti(SO}_4)_2$ 和 NaOH 为原料,以盐酸为胶溶剂,在 $\text{Ti(SO}_4)_2$ 浓度为 $0.1\sim 0.25\text{mol/L}$, NaOH 浓度为 $1.0\sim 2.5\text{mol/L}$, HCl 浓度为 $0.2\sim 0.4\text{mol/L}$,温度为 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 时,制得透明 TiO_2 超微粒子,粒子单分散性能好,平均粒径为 6.0nm 。吴凤清等^[18]以硬脂酸作为络合剂,采用硬脂酸凝胶法制得高活性 TiO_2 纳米微粒。该法工艺简单,原料价廉,适宜工业化生产。

2.6 络合法

将一些钛盐和某些高分子有机络合物如 EDTA、三乙醇胺等在一定条件下反应形成可溶性络合物,可在较高的钛的浓度下控制水解,而且不需经过煅烧,在常温下直接可制备出形状统一、大小均匀的 TiO_2 纳米微粒,粒径在 $5\sim 110\text{nm}$ 之间可调。陈洪龄等^[19]用 Ti^{4+} 离子和三乙醇胺在常温下形成较为稳定的钛的三乙醇胺络合物,从而避免了 Ti^{4+} 离子的直接迅速水解,在 145°C 水解直接得到晶格完好、单分散的锐钛矿型

二氧化钛颗粒。其反应原理为:



2.7 相转移法

相转移法是利用金属钛醇盐在一种介质相中水解生成纳米二氧化钛微粒,用互不相溶的另一介质相将纳米微粒萃取,从而达到分离的效果。顾达等利用相转移法制备出了高纯超细的 TiO_2 ^[20],胡国荣等^[21]也利用相转移法在金刚石表面上成功沉积纳米二氧化钛。

除了上述合成方法外,还有超临界流体干燥法、MOCVD 法、溅射法、电解法、激光热解法等。

3 纳米 TiO_2 陶瓷粉体的应用

3.1 在陶瓷领域中的应用

传统陶瓷质地硬而脆,韧性及强度较差,这使其应用受到极大限制。而纳米陶瓷可克服陶瓷材料的脆性,增强陶瓷的韧性,使陶瓷具有一定的柔韧性和可加工性。Gleiter 认为如果多晶陶瓷是由大小为几个纳米的晶粒组成,则能在低温下变为延性,能发生 100% 的塑性变形;且还发现,纳米 TiO_2 陶瓷材料在室温下具有优良的韧性,在 180°C 经受弯曲而不产生裂纹。陶瓷在烧结过程中不易控制晶粒长大,如能控制晶粒尺寸在 50nm 以下,则它将具有高强度、高韧性、低温超塑性等性能。实验证实:以粒径为 8nm 左右的粉体制备的 TiO_2 陶瓷在 180°C 、有外加作用力下,呈现正弦塑性弯曲,即使是带裂纹的 TiO_2 纳米陶瓷也能经受一定程度的弯曲而不断裂^[22]。

3.2 在环保领域中的应用

纳米二氧化钛由于粒径小,比表面积大,光催化效率高,因此可作为一种很好的光催化剂。目前,人们发现 TiO_2 光催化剂具有净化空气、杀菌、除臭等功能^[23],研究人员最近还发现 TiO_2 表面经紫外光照射后,具有超亲水性,这将为自清洁材料的研究开辟一个新的领域。Serpore 等^[24]报道了用 TiO_2 光催化法从 Au(CN)_4^- 中还原 Au ,同时氧化 CN^- 为 NH_3 和 CO_2 的过程,并指出将该法用于电镀工业废水的处理,不仅能还原镀液中的贵金属,而且还能消除镀液中的氰化物对环境的

污染,是一种有实用价值的处理方法。

3.3 在涂层材料领域中的应用

纳米涂层材料根据其组成为三类:完全为一种纳米材料体系;两种或两种以上纳米复合材料,称0—0复合;添加纳米材料的复合体系,称0—2复合。完全的纳米材料涂层距离商业化尚有一段距离,但借助传统的涂层技术,如添加纳米 Fe_2O_3 、 TiO_2 等做成的涂料,由于具有较高的导电性而起静电屏蔽作用。纳米涂层材料可提高基体的腐蚀防护能力,耐候性以及防紫外侵害,另外,卫生洁具、室内墙壁、用具等使用纳米材料涂层可产生杀菌保洁效果。

3.4 在光电转化材料领域中的应用

纳米 TiO_2 由于其光稳定、无毒而成为研究光电太阳能转化电池最普遍使用的材料。1990年Weller及其合作者^[25]报道了具有量子尺寸的CdS对多晶 TiO_2 电极的敏化作用,在单色光照射下($\lambda=460\text{nm}$, $J=867\text{W}/\text{cm}^2$),光电转化率达6%。1991年,Gratzel等^[26]报道了经三双吡啶敏化的纳米 TiO_2 PEC电池卓越的性能,在模拟太阳光下的光电转化率达12%,光流密度大于 $12\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 。 TiO_2 还可以作传感器材料检测某种气体^[27],如 TiO_2 可作为汽车尾气传感器,通过测定尾气中氧气的含量,可控制和减少汽车尾气中的CO和 NO_x 的污染,同时提高汽车发动机的效率。

3.5 在光催化材料领域中的应用

自1972年Fujishima等发现受辐射的 TiO_2 表面能发生持续氧化还原反应以来,以其为代表的光催化材料也得到广泛的研究。 TiO_2 作为光催化材料可用于降解有机污染物、废水处理、氮气和一氧化碳的还原等领域。近年来,人们还发现 TiO_2 光催化材料还有净化空气、杀菌、除臭等功能, TiO_2 在紫外光照射后具有超亲水性,使其在自清洁材料领域得到广泛应用^[28]。

此外,纳米 TiO_2 还可添加用于食品包装的聚乙烯薄膜中,由于日光中的紫外线会分解食物中的维生素和芳香族化合物, TiO_2 的加入可保护食物中的营养成分,防止食物因被氧化而引起的脱色。另外,在家具的油漆中加入0.5~4%的 TiO_2 可防止家具颜色变黑,延长家具的使用寿命。纳米 TiO_2 还广泛应用于造纸、塑料、印刷油墨、化纤、电焊等领域。

4 展 望

我国是一个钛资源相当丰富的国家,具有广阔的开发和应用空间。与欧美发达国家相比,我国在纳米 TiO_2 陶瓷粉体制备以及应用开发上还处于落后状态,要想赶上甚至超越他们,那还需要一段长远的路要走。为此,我们应注重从以下几个方面进行深入的研究:

(1) 深入研究纳米 TiO_2 粒子大小、形状、晶型及有效控制等方面的基础理论,为实现工业化生产奠定坚实的基础。

(2) 深入研究纳米 TiO_2 晶体结构与性能之间的关系,进一步提高纳米 TiO_2 的制备技术,使其为工业化生产搭起一架稳固的桥梁。

(3) 进一步提高纳米 TiO_2 表征手段和技术。

(4) 大力开展应用研究。

参 考 文 献

- 1 周芝骏等编. 钛及其应用. 北京: 高等教育出版社, 1993
- 2 潘晓燕, 马学鸣等. 材料科学与工程, 2001. 19(4): 139
- 3 曹茂盛等编. 纳米材料导论. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2001
- 4 Mills A, Hunte S L, J. Photochem Photobiol A: chem
- 5 高 濂等. 无机材料学报, 1995. 10(4): 423
- 6 林元华, 张中太等. 材料科学与工艺, 1997. 7: 60
- 7 武瑞涛, 魏 雨等. 无机材料学报, 1991. 14(3): 461
- 8 张青红, 高 濂, 郭景坤. 无机材料学报, 1999. 14(3): 461
- 9 陈代荣等. 无机材料学报, 1997. 12(1): 10
- 10 张密林, 赵 华等. [J]. 功能材料, 1996. 27(3): 202
- 11 沈兴海, 高宏成等. [J]. 化学通报, 1995. 11: 6—9
- 12 施利毅等. 功能材料, 1999. 30(5): 497
- 13 Kato A, Takeshita Y, Katatae Y. Preparation of Spherical Titania Particle from Inorganic Precursor by Homogenous Preparation
- 14 王晓慧等. 材料科学进展, 1992. 6(6): 536
- 15 吴凤清等. 功能材料, 2001. 32(1): 153
- 16 陈宏龄, 王延儒等. 无机材料学报, 2002. 17: 5
- 17 顾 达, 何 碧等. 压电与声光, 1995. 17: 5
- 18 胡国荣等. 中南工业大学学报, 1999. 6
- 19 S. C. Liao, K. D. Pae and W. E. Mayo Nanostuctured Materials
- 20 Mills A, Hunte SL, J. photochem photobiol A: chem, 1997: 108
- 21 Sepone N, Borgarella E, Barbeni Metal, J. Photochem, 1987. 36(3): 373—388
- 22 Vogek R, Pohlk, Waller H, Chemphy lett, 1990. 174: 241
- 23 Regan O, Grantzel M, Nature, 1991. 353(3): 137
- 24 周 伟, 孙成文等. [J]. 无机材料学报, 1998. 3: 275—281
- 25 藤屿昭. 工业材料, 1997. 45(10): 25