

金红石型 TiO₂ 的快速晶型转变

郭俊怀^{a*} 沈星灿^{a,b} 武丽艳^a 郑文君^a
(^a南开大学化学系 天津 300071; ^b广西师范大学化学化工系 桂林)

摘要 硫酸溶解钛铁矿经处理形成钛液,在钛液进行常压水解时,加入 SnCl₂与钛盐制成的复合晶种,引入质量分数为 7.0% 的 SnO₂作为晶型转变促进剂,能有效地使锐钛矿型 TiO₂转变为金红石型, TiO₂的晶型转变温度降低到 870 °C,并大大缩短完成晶型转变所需时间,避免物料烧结,得到大小适中,外形规整,光学性能良好的金红石型 TiO₂。研究还发现,在盐处理时加入质量分数为 0.5% 的 Zn²⁺,进一步加快了晶型转变过程。

关键词 TiO₂, 金红石, 晶型转变, SnO₂

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)07-0647-04

金红石型 TiO₂ 折射率高、遮盖力强、着色力好,是当前最佳的白色颜料,在工业、农业、国防等方面有广泛的应用。我国的钛铁矿资源丰富,但绝大多数生产的是附加值低的锐钛矿型产品,高档的金红石型 TiO₂ 大部分仍依赖进口。传统的硫酸法需要在 1 000 °C 左右的温度,且煅烧 9 h 以上^[1,2],才能使锐钛矿型 TiO₂ 完全转变为金红石型 TiO₂,且容易造成烧结,直接影响产品的光学性能。大量的研究发现,在 TiO₂ 晶型转变过程中加入一些化合物,如: Cl⁻、NH₄⁺、Al₂O₃、V₂O₅、SnO₂ 等能促进金红石型物相的生成,降低晶型转变温度,缩短晶型转变时间^[1~6]。本研究以 SnCl₂ 为锡源,转变为与金红石同晶型的氧化锡,形成复合晶核,有效地降低了晶型转变温度,缩短了完成晶型转变所需时间,且不带入杂色。研究发现,在盐处理时加入少量的 Zn²⁺,可进一步加快晶型转变过程。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

SnCl₂·2H₂O、ZnCl₂、H₃PO₄、氨水均为分析纯试剂;林菲林、NH₄CNS、TiOCl₂ 为试剂级;钛液为天津同生化工厂硫酸法生产锐钛矿型钛白粉所使用,其中 TiO₂ 的含量: 210 g/L; Fe²⁺: 33.4 g/L;有效酸: 459.4 g/L;钛液酸度系数(*F* 值)约为 2。

Em404SP 型透射电镜(荷兰, Philips 公司); D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪,铜靶,石墨单色器, 40 kV, 100 mA(日本,理学公司);光学显微镜(江光仪器总厂)。

1.2 晶种的制备

将 150 mL 二氯化亚锡溶液(0.153 8 g/mL)与 90 mL TiOCl₂ 溶液(折合 TiO₂ 的量: 0.195 g/mL)混合,快速搅拌下加入质量分数为 5% 的氨水,严格控制 pH 值在 1~1.5 之间,不断搅拌,可得到胶体状晶种,无絮凝物。

1.3 水解

在 70 °C 的钛液中,加入上述制备的晶种。在 104 °C 下煮沸 3 h,常压水解^[7],不加任何絮凝剂,所得水解偏钛酸粒子分布均匀,其水解率在 90% 左右。反复水洗得到的偏钛酸,用林菲林试剂检测 Fe²⁺,用 NH₄CNS 试剂检测 Fe³⁺,使其质量分数在 0.003% 以下即可。

1.4 盐处理与焙烧

在水解所得的偏钛酸中,加入占 TiO₂ 质量分数 0.5% 的 ZnCl₂,将其配制成质量分数为 10% 的 ZnCl₂ 溶液,搅拌均匀,陈化 30 min,抽滤烘干,进行煅烧处理。

2002-10-09 收稿, 2003-02-18 修回

教育部南开大学、天津大学科技合作基金和广西自然科学基金资助项目

通讯联系人: 郭俊怀,男,副教授; E-mail: guojh@public1.tpt.tj.cn; 研究方向: 钛化合物

2 结果与讨论

2.1 晶种的制备与钛液的水解

按上述方法,用 SnCl_2 与 TiOCl_2 制得的复合晶种,观察其电镜图(图1)。如图1所示,大多数的晶种呈近似的球形,粒径为 (3 ± 1) nm,基本上呈单粒分布,是高质量的晶种,能在 24 h 之内有效使用。在制备晶种的过程中,控制 pH 值是关键。若调 pH 值时氨水浓度高或加入过快,造成絮凝粒子出现,应再加入适量盐酸,降低 pH 值,再搅拌一段时间,使絮凝粒子分散开来。在晶种制备过程中若有絮凝出现,会造成晶种粒子分布极不均匀,以其作为水解产物的晶核出现,就会使水解后的偏钛酸粒子大小差别很大,分布不均,为金红石的相变转化带来不良影响。

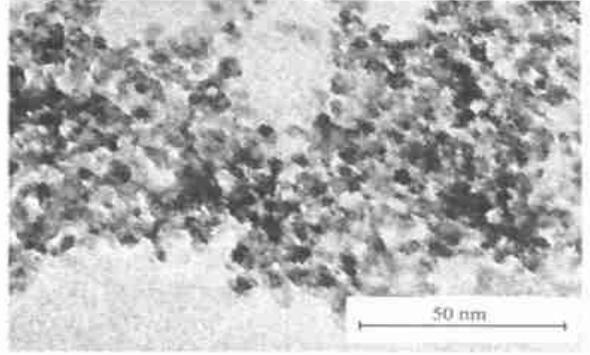


图1 复合晶种的透射电镜图

Fig. 1 TEM microphotos of composite crystal seeds

在钛液水解时,多采用加压自生成晶种的方法,但由于反应釜内传质传热的差异不易控制,造成不同的部位生成的晶核大小分布不均匀,这势必会影响水解的质量^[7]。在本研究中,采取外加晶种常压水解钛液的方法,所得到的偏钛酸粒子在显微镜下观察呈圆形,粒度 $< 0.5 \mu\text{m}$,大小适中,外形规整,水洗时不会出现跑滤和穿滤现象,容易洗涤,这为制备高质量的金红石型 TiO_2 奠定了良好基础。

2.2 SnO_2 对金红石晶型转变的促进作用

将水解所得的无定形的偏钛酸凝聚粒子进行焙烧。焙烧的初期是在较低温度下除去偏钛酸中的水分与 SO_3 , 此时得到的前驱体是以无定型和锐钛矿型为主的 TiO_2 。在焙烧后期锐钛矿型 TiO_2 在长时间的高温下逐渐转化成金红石型 TiO_2 , 在传统的生产中往往需要在 1000°C 左右的温度, 煅烧 9 h 以上, 才能使锐钛矿型 TiO_2 完全转变为金红石型 TiO_2 。这是由于锐钛矿型 TiO_2 与金红石型的晶胞结构完全不同(图2), 转化过程必须经过一系列的原子重排。由于转化是固相反应过程, 即使在高温下, 原子的迁移也是一个很慢的过程。尤其是原子经振动重排生成金红石的晶核, 就更加困难, 是反应中最慢的一步, 所以会导致时间过长^[1,2]。

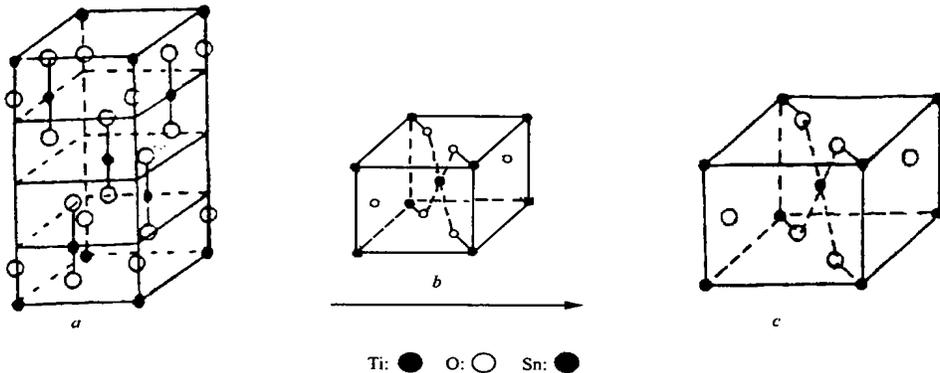


图2 锐钛矿型 TiO_2 在 SnO_2 的促进下转化为金红石型的晶胞结构示意图

Fig. 2 Phase transition sketch of titania from anatase to rutile after adding stannic oxide as accelerant

a. anatase titania; b. SnO_2 ; c. rutile titania

本研究中,在制备晶种中引入了 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为锡源,在水解与煅烧过程中, SnCl_2 在空气中 O_2 的氧化作用下已逐步转化为 SnO_2 。由于 SnO_2 晶体($P4/mnm$ 空间群)与金红石型 TiO_2 ($P42/mnm$ 空间群)是同晶型结构,均属四方晶系,其晶胞结构如图2所示。 SnO_2 的晶格常数为: $a = b = 0.4738 \text{ nm}$, $c =$

0.318 8 nm; 金红石型 TiO₂的晶格常数 $a=b=0.459\ 3\ \text{nm}$, $c=0.295\ 9\ \text{nm}$, 二者非常相近。这使同晶型的 SnO₂在焙烧过程中充当了晶核, 避免了金红石型 TiO₂自主成核这一缓慢的过程, 使锐钛矿型中钛和氧可直接在其上进行规则的晶胞排列长大, 使晶型转变过程大大加快, 煅烧温度也明显地降低到了 870 °C。

2.3 Zn(II)对金红石晶型转变的促进作用

用 SnO₂作为相变促进剂, 可以明显的将金红石晶型转变温度由 1 000 °C降低到 870 °C左右, 而完成晶型转变所需的时间与加入其它离子也有关。尤其是锌盐的加入, 能进一步缩短晶型转变时间。研究发现, 在 870 °C当加入质量分数为 3.0%的 SnO₂时, 完全相变需要 9 h, 如果再加入质量分数为 0.5%的 ZnCl₂, 其相变时间仅需要 7 h。由于 Zn²⁺是二价离子, TiO₂中的 Ti⁴⁺是四价离子, 在晶格中引入 Zn(II)后, 为保持电荷的平衡, 会产生氧负离子空位, 能加快半径较大的氧离子在固相反应中的迁移速度, 这对实现快速晶型转变是非常有利的。文献[1]中也有相似介绍, 并指出加入锌盐的质量分数可在 0.2%~1.2%之间变动。我们研究发现, 加入质量分数为 0.5%的锌盐, 既有利于加快晶型转变, 又不出现烧结现象, 而且得到的金红石型 TiO₂粒子大小适中, 外形规整, 并具有优良的光学性能。但如果加入的锌盐过多, 就会使金红石型 TiO₂粒子生长过快, 容易造成烧结, 分散性下降, 且颜色会泛红, 降低产品颜料性能。这是加 Zn²⁺盐与加 Sn⁴⁺盐不同之处。

2.4 SnO₂的最佳用量

由于 SnO₂的加入量对金红石型 TiO₂完成晶型转变的时间有直接影响, 又考虑到成本与产品的光学性能, 故在保证其晶型转变在较低温度下以较快的速度进行的前提下, SnO₂的使用量越少越好。因此, 研究 SnO₂的最佳用量对实际生产有重要的指导意义。根据 XRD 文献标准^[8], 锐钛矿型和金红石型 TiO₂分别在 25.30°与 27.44°这 2 处出现最强衍射峰, 因此, 用 XRD 跟踪所得的 TiO₂, 就可了解其中锐钛矿型与金红石型的含量, 计算锐钛矿型相变的转化率。在保持加入质量分数为 0.5%锌盐的条件下, 改变 SnO₂的加入量, 在 870 °C晶型转变温度下焙烧一定时间, 研究金红石型晶型转变所需时间和转化率。

例如, 当加入 SnO₂质量分数约为 3.0%时, 在 870 °C下焙烧 6 h 后, 所得的产物 XRD 结果如图 3a 所示。由图可见, 在 25.292°和 27.415°附近分别有弱、强 2 个特征峰。根据这 2 处峰的面积比可计算出金红石转化率约为 95%。而加入 SnO₂质量分数约为 7.0%时, 在 870 °C下煅烧 3 h 后, 其产物的 XRD 结果如图 3b 所示。图中可见, 仅在 27.444°出现 1 个强峰, 而观察不到锐钛相在 25.292°处的特征峰, 说明锐钛矿型 TiO₂已经完全转变为金红石型。加入不同量的 SnO₂与金红石相变时间以及转化率之间关

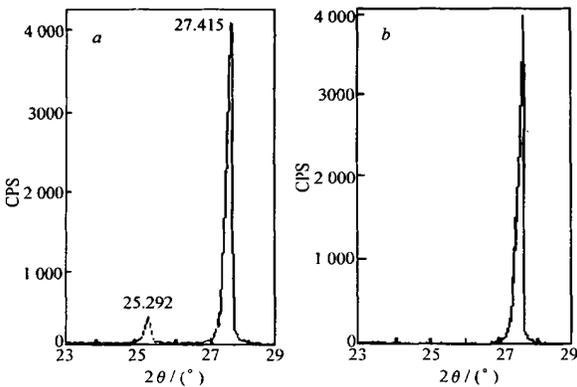


图 3 加入不同量的 SnO₂所得 TiO₂的 XRD 图
Fig. 3 The XRD spectra of titania with different mass content of stannic oxide
 $\omega(\text{SnO}_2)/\%$: a. 3.0; b. 7.0

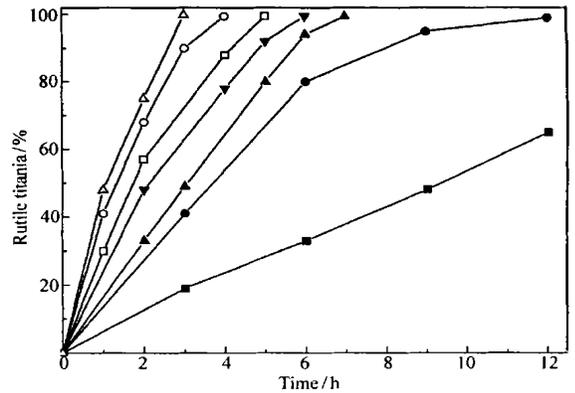


图 4 金红石 TiO₂转化率与不同量的 SnO₂的关系
Fig. 4 Plots of rutile yield vs phase transition time as function of SnO₂ added
phase transition temperature, 870 °C;
 $\omega(\text{SnO}_2)/\%$: ■ 1.5; ● 2.0; ▲ 3.0;
▼ 4.0; □ 5.0; ○ 6.0; △ 7.0

系如图4所示。结果表明,当加入质量分数为0.5%的 ZnCl_2 和7.0%的 SnO_2 时,在 $870\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧3h就可使锐钛矿型 TiO_2 完全转变为金红石型。研究还发现适当的 SnO_2 作为晶型转变促进剂后,还能有效地避免金红石型 TiO_2 的烧结,使产品优良的光学性能得到保证,产品的着色力、遮盖力有所提高。另一方面由于 TiO_2 、 SnO_2 是同晶型,且 Ti^{4+} 、 Sn^{4+} 离子半径又非常接近,虽然 SnO_2 的含量占7%,但从XRD图上区分不开。

参 考 文 献

- 1 FEI Run(裴润) Edr(编著). The Production of Titanium Pigment with Vitriol Method(硫酸法钛白生产)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社)
- 2 YU Shang-Yin(余尚银) Edr(编著). Material Physical Chemistry(材料物理化学)[M]. Xi'an(西安): Xi'an Jiaotong University Press(西安交通大学出版社), 1995
- 3 YUAN Zhi-Hao(袁志好), ZHANG Li-De(张立德). *Chem J Chin Univ*[J], 1999, **20**: 1 007
- 4 Gennari F C, Pasquevich D M. *J Mater Sci*[J], 1998, **33**: 1 571
- 5 CHEN Dai-Rong(陈代荣), MENG Xiang-Jian(孟祥建), LI Bo(李博), et al. *Inorg Mater Acta*(无机材料学报)[J], 1997, **12**: 110
- 6 Ding X Z, Liu L Xueming M, et al. *J Mater Sci Lett*[J], 1994, **13**: 462
- 7 LONG Xiao-Bing(龙小兵). *Coating Ind*(涂料工业)[J], 1993, **4**: 27
- 8 McLune F W, Chief-Edr. Powder Diffraction File Alphabetical Index Inorganic Phases[M]. USA: JCPDS International Center for Diffraction Data, 1980

The Accelerated Crystal Phase Transition for Rutile Titania

GUO Jun-Huai^{a*}, SHEN Xing-Can^{a, b}, WU Li-Yan^a, ZHENG Wen-Jun^a

^aDepartment of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071;

^bDepartment of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin)

Abstract The titanate solution has been prepared by dissolving ilmenite in sulfuric acid. A composite crystal seed was obtained from titanate solution and stannous dichloride in the course of hydrolysis of titanate solution under atmosphere pressure, using stannic oxide(7.0% in mass fraction) as an accelerant. Thus the temperature of crystal phase transition from anatase to rutile titania was decreased to $870\text{ }^\circ\text{C}$, the time for complete phase transition was shortened evidently. It was also found that introducing 0.5%(mass fraction) zinc ions in the salt treatment process could further shorten the phase transition time.

Keywords titania, rutile, phase transition, stannic oxide