

# 纳米二氧化钛的制备、表征及应用

刘孝恒 汪 信 杨绪杰 陆路德

(南京理工大学化工学院,南京,210094)

**摘 要** 综述了纳米二氧化钛的制备方法及其结构表征的基本概况,并介绍了10年来纳米二氧化钛的应用研究发展动态。

**关键词** 纳米材料 溶胶-凝胶法 粒径 二氧化钛

## PREPARATION, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF NANOCRYSTALLINE TITANIA

Liu Xiaoheng Wang Xin Yang Xujie Lu Lude

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094)

**Abstract** The general situation of preparation and characterization of nanocrystalline titania was reviewed. The last decade progress in the application studies of nanocrystalline titania was described.

**Key words** Nanosized materials Sol-gel method Particle size Titania

纳米材料是指微粒几何尺寸(至少在一维方向上)在1~100 nm范围内的固体材料<sup>[1]</sup>。自从Geiter等人于80年代初进行纳米材料的开拓性研究以来,有关此类新型材料的研究与开发已引起了各国科技界与产业界的广泛关注,我国90年代逐渐展开对纳米材料的理论与应用研究,部分研究(如纳米氯化镓、纳米碳管的制备)已达到国际先进水准,而有些纳米材料(如纳米二氧化钛)已经进入产业化开发与生产阶段。纳米材料的表面效应、量子尺寸效应和混沌现象<sup>[1]</sup>决定了其在化工、医药、冶金、电子、航空、核能等领域存在着巨大的潜在应用价值。纳米二氧化钛是目前应用最为广泛的一种纳米材料,本文将对其制备、表征及应用等方面的研究与进展进行一些介绍。

## 1 纳米二氧化钛的制备

纳米二氧化钛的制备手段可分为物理和化学两大类。在物理方法中,气相沉积、溅射等技术通常被用于制备纳米二氧化钛的粉末和薄膜,但这些方法的缺陷是设备复杂、生产成本较高。故化

学制备技术被较多的采用。在化学方法中又以溶胶-凝胶法(Sol-gel)最为成熟<sup>[2]</sup>。该法利用了所形成凝胶的优良分散功能及凝胶最终的热处理过程,所得产物的颗粒均匀性、分散性良好,并可有目的地控制产物的粒径。在Sol-gel法中,有机钛盐(或称钛酸酯)通常作为起始原料去合成目标产物。图1给出了一个示例<sup>[2]</sup>。



图1 由钛酸丁酯 $[Ti(O-Bu)_4]$  Sol-gel法合成纳米二氧化钛流程

另外也有一些利用无机钛盐结合其他分散介质(如高分子物质)的 Sol-gel 法制备纳米二氧化钛的研究报道,作者利用凝胶中明胶的优异分散功能来制备目标产物(见图 2)<sup>[3]</sup>,采用此法制备的纳米二氧化钛具有独特的催化功能。

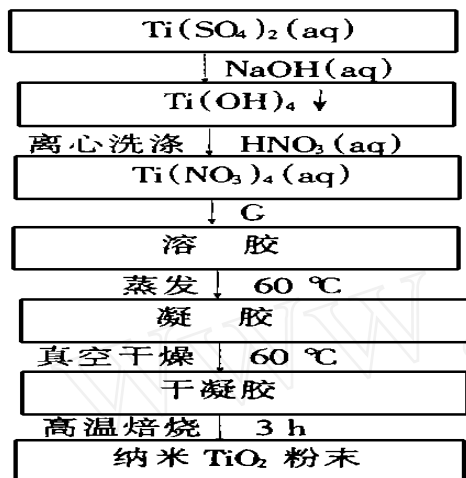


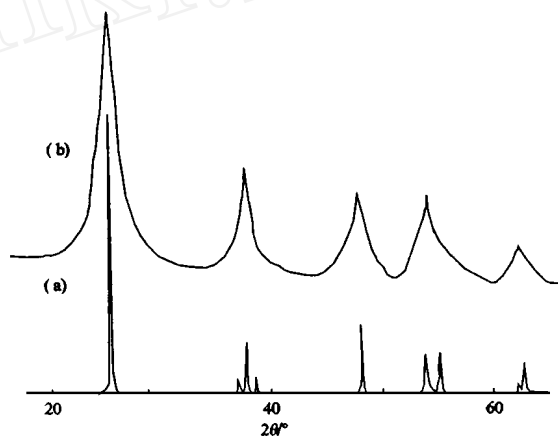
图 2 由无机钛盐结构朋胶(G)作分散剂 Sol-gel 法制备纳米二氧化钛流程

虽然 Sol-gel 法仍是工业化生产中常用的纳米二氧化钛制备技术,但还有一些诸如无机钛盐水解、直接沉淀等制备纳米二氧化钛的方法<sup>[4,5]</sup>。目前,纳米二氧化钛的制备在国内已进入产业化阶段,如江苏省泰兴市近期已有一家企业投资数千万元人民币进行该产品的批量生产,浙江省的相关产品已进入市场,如舟山明日纳米材料公司的产品,其销售价格约为 200 元/kg(产品粒径约 20 nm 左右)。

## 2 纳米二氧化钛的结构表征

进行纳米二氧化钛的结构表征通常所用的仪器有 X 光衍射仪(XRD)、电子显微镜(包括透射型 - TEM 和扫描型 - SEM)以及比表面分析仪(BET)等。XRD 技术所能解决的第一个问题是根据谱图中衍射峰的宽度定性判断所检测物质(粉末或薄膜)的粒径大小,因为同种晶体的粒径大小与其衍射峰的宽度成反比关系,这可用谢乐(Scherrer)公式<sup>[3]</sup>加以解释, $D = 0.89 / \cos$ ,式中  $D$  为平均粒径,为 X 光光源波长,为 XRD 谱图中最强衍射峰的半高宽(单位为弧度),为半衍射角。同时,利用该公式也可估算出所测试物质的平均

粒径。图 3(a)为市售二氧化钛 - 钛白粉的 XRD 谱图,它的平均粒径达到了微米级,而图 3(b)为作者新近用 Sol-gel 法<sup>[3]</sup>制备出的一种二氧化钛粉末 XRD 谱图,其平均粒径约为 4nm;再者,二氧化钛共有 3 种晶型:锐钛矿[Anatase,图 3(a)和(b)均为此结构]、金红石(Rutile)和板钛矿(Brookite),由于它们的稳定性不同,所表现出的一些性质也有较大差异,利用 XRD 技术可以区别鉴定这 3 种二氧化钛的晶型,即利用 XRD 谱图中的各衍射峰的位置,通过仪器附属计算机检索其标准数据库,比较后得出结果。



a—市售钛白粉;b—纳米材料

图 3 二氧化钛(锐钛矿型)XRD 谱图

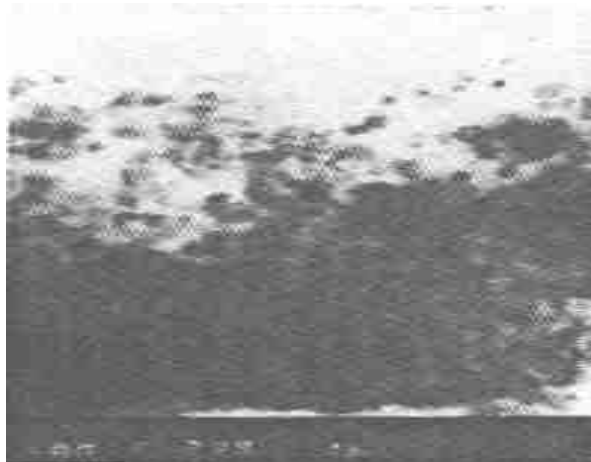


图 4 纳米二氧化钛的 TEM 图像(放大  $6 \times 10^4$  倍)

利用电子显微镜拍摄的照片可直观地观察纳米二氧化钛晶粒的大小、几何形状、均匀程度、团聚程度等微观情形。图 4 为用图 2 所示方法制备出的纳米二氧化钛的 TEM 图像,它的放大倍数为  $6 \times 10^4$ ,即图中 0.6 cm 等于真实长度 100 nm。该样品的平均粒径为 25 nm,晶粒呈不规则矩形,其

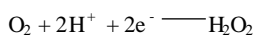
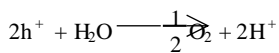
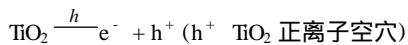
分散性良好。另外,纳米材料具有巨大的比表面积,所以可通过测定其比表面积来推算其平均粒径,纳米二氧化钛的相关测定值(以  $\text{m}^2/\text{g}$  为单位)最高可达数百<sup>[4]</sup>。

对于纳米二氧化钛进一步的深入性理论研究,其结构表征还可借助于高分辨电子显微镜(HREM),拉曼(Raman)光谱和电子顺磁共振(ESR)等手段<sup>[1]</sup>。这些技术可用于研究纳米二氧化钛表面原子排列(有序还是无序)、电子结构等更深层次的微观情形。

### 3 纳米二氧化钛的应用研究

二氧化钛最为常见的应用是作为油漆、涂料中的颜料,此外它还可用作化妆品中的遮光剂、催化剂的载体和制备半导体材料等。而当二氧化钛的晶体粒径达到纳米级后,上述这些功能将会得到极大改善乃至产生突跃性变化,以致可将二氧化钛的应用扩大到更大的领域。

目前相关应用性研究的一个热点是纳米二氧化钛(后来发展为二氧化钛与过渡金属或它们的离子所形成的纳米复合体)作为半导体光催化剂用于废水、废气的净化<sup>[6,7]</sup>。就废水处理而言,纳米二氧化钛光催化降解法特别适用于处理那些用生物或一般化学方法难以降解的芳烃和芳香化合物,以下过程表明了此类降解的机理:



所生成的过氧化氢为污水处理过程中的强氧化性介质。

纳米二氧化钛还可被应用在光学增益体系中,制成一种具极高发光纯度等奇特光学现象被称为“激光涂料”的新型发光材料<sup>[8]</sup>;纳米二氧化钛具有湿敏、气敏功能,如它对一氧化碳、氢气极为敏感,可用于传感器的制造<sup>[9]</sup>;作者最新的研究表明,用钠离子掺杂的纳米二氧化钛分别对双马来酰亚胺、马来酰亚胺的液相聚合反应具有明显

的催化作用,而且反应后剩余在聚合物中的纳米二氧化钛对聚合产物多项力学性能的改善还可起到较为理想的促进作用<sup>[10]</sup>。

在纳米二氧化钛晶型对其使用性能影响的研究方面,主要工作集中在锐钛矿和金红石 2 种晶型上,如对于  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  催化剂,使用锐钛矿型作为催化剂的载体其催化性能优越<sup>[2]</sup>;锐钛矿型比金红石型也更具光催化活性<sup>[4]</sup>。但对于光学材料研究而言,金红石型因其折射率高,因而应用广泛<sup>[5]</sup>。

### 参 考 文 献

- 1 丁星兆,柳襄怀. 纳米材料的结构、性能及应用. 材料导报,1997,11(4):1
- 2 Ding X, Liu X. Synthesis and Microstructure Control of Nanocrystalline Titania Powders Via a Sol-gel Process. Mater Sci and Eng, 1997, (A224):210
- 3 Liu X, Wang H, Chen D, et al. A Study of Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  Prepared with Raw and Modified Gelatin Dispersant. J Appl Polym Sci, 1999, in press
- 4 赵文宽,方佑龄,张开诚,等. 高热稳定性锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  纳米粉的制备. 无机材料学报,1998,13(4):608
- 5 赵敬哲,王子忱,刘艳华,等. 液相一步合成金红石型超细  $\text{TiO}_2$ . 高等学校化学学报,1999,20(3):467
- 6 Kato K, Niihara K. Roles of Polyethylene Glycol in Evolution of Nanostructure in  $\text{TiO}_2$  Coatings. Thin Solid Films, 1997, (298):76
- 7 Ollis D F, Al-Ekabi H. Photochemical Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier, Amsterda, 1993
- 8 Lawandy N M, Balachandran R M, Gomes A S L, et al. Laser Action in Strongly Scattering Media. Nature, 1994(368):436
- 9 包定华,顾豪爽,邝安详,等. Sol-gel 法合成  $\text{TiO}_2$  纳米粉末和薄膜. 无机材料学报,1996,11(3):453
- 10 Wang X, Chen D, Ma W, et al. Polymerization of Bismaleimide and Maleimide Catalyzed by Nanocrystalline Titania. J Appl Polym Sci, 1999,71:665

【作者简介】刘孝恒,讲师,硕士(博士在读)。1994年7月毕业于中国科技大学化学物理专业。现从事纳米材料、高分子材料等的理论与应用研究,参加省、部级研究课题多项。在国内外刊物上发表论文20余篇。

(收稿日期:1999-06-30)