

纳米 TiO₂ 的溶胶凝胶法制备与性能

刘向春, 冯雪丽, 周凯旋, 杨 洋, 左琛光, 杜慧玲

(西安科技大学, 陕西 西安 710054)

摘 要: 以钛酸丁脂、无水乙醇、冰醋酸为原料, 以无水焦磷酸钾、六偏磷酸钠为分散剂, 采用溶胶-凝胶法制备了纯相锐钛矿型纳米 TiO₂ 粉体, TEM 照片及 XRD 衍射峰宽化计算显示粉体的粒径在 25~40 nm; 纯相锐钛矿型纳米 TiO₂ 粉体在波长为 280~380 nm 区的紫外线有较好的屏蔽性, 在可见光区有较好的透过性, 可以被用来制作低成本高性能的紫外屏蔽材料。

关键词: 锐钛矿; TiO₂; 纳米; 紫外屏蔽

中图分类号: TG148

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)02-0436-03

纳米 TiO₂ 作为一种重要的无机功能材料, 因其具有高光催化活性、良好的耐候性、耐腐蚀性, 湿敏、气敏及强紫外线屏蔽能力, 以及能产生奇特颜色效应等独特的性能, 在环境保护、废水处理、防晒护肤、涂料和汽车工业、传感器、功能陶瓷、光催化剂、敏感器件和光电材料^[1-7]等诸多领域备受人们的关注。TiO₂ 作为光催化剂, 可用于废水废气的处理。TiO₂ 在光催化作用下可以分解氧化有害气体从而达到处理废气的目的。就废水处理而言, TiO₂ 在光照的条件下, 可使水中的烃类、卤代物、羧酸等发生氧化-还原反应, 并逐步降解。无机污水中的高价有毒离子 Cr⁶⁺和一些重金属离子如 Pt⁴⁺, Hg²⁺, Au³⁺等接触到 TiO₂ 催化剂表面时, 能够捕获表面的光生电子而发生还原反应, 使 Cr⁶⁺降解为毒性较低或无毒的 Cr³⁺并使重金属离子沉淀再回收, 从而起到净化污水的作用。近年来, 人们对紫外线对人体皮肤及机体的伤害越来越重视, 紫外线屏蔽剂的研究也随之成为一个热点。传统的紫外线屏蔽剂大多为有机物, 如水杨酸酯系、二苯甲酮系等, 这类有机紫外线屏蔽剂的屏蔽范围窄, 易分解, 皮肤不同程度的会对其有一定的过敏性, 且其紫外线屏蔽性能会随着接触日晒时间的延长而逐渐降低并最终失效。近年来诸如纳米级的 TiO₂、ZnO 及 SiO₂ 等无机粒子之类的紫外线屏蔽剂倍受青睐。它们具有很高的化学稳定性、热稳定性、无味、无毒、无刺激性, 其应用起来更为安全。但是, 用作光催化和紫外线屏蔽剂的 TiO₂ 要求纯度高、粒度小、分布窄, 单一纯相的 TiO₂ 纳米粉体是最佳选择, 也是其光催化性和紫外线屏蔽性能得以充分发挥的前提^[8-11]。本实验拟通过溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 来制备出单一纯相

的锐钛矿型 TiO₂, 为其进一步在光催化和紫外线屏蔽剂领域的应用提供基础。

1 实 验

以钛酸丁脂、无水乙醇、冰醋酸(HAC)为原料, 以无水焦磷酸钾、六偏磷酸钠为分散剂, 采用溶胶-凝胶法, 通过制备溶胶, 水浴 (溶胶-凝胶转化), 凝胶干燥, 研磨, 焙烧制备出纳米级 TiO₂; 制备过程中加入分散剂分散, 探索出合适比例, 同时控制烧成温度以获得纳米尺度较小的纯相物质。

配料比例为: $N_{H_2O}:N_{Ti}=25\sim35$; $V_{H_2O}:V_{HAC}=1.5\sim2$ 。根据配方, 称取钛酸丁脂, 滴加冰醋酸, 同时不断搅拌直至出现澄清透亮的溶胶, 将配置好的溶胶放置于水浴锅中进行静置水浴, 温度控制在 50 °C 以下。将已形成的凝胶放置于 80 °C 的烘箱内进行烘干处理, 得破碎的、淡黄色的凝胶干粉, 并将凝胶干粉研磨细, 同时留取少量进行表征测试。将研磨好的细粉放置于马弗炉分别升温到 550 和 600 °C, 并保温 1 h。

采用高分辨率透射电子显微镜 JEM-3010 观测分析粉体的微观形貌; 采用 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试试样的相结构, X 射线源为 Cu K α , 测试电压 40 kV, 电流为 30 mA, 测试过程中 2θ 变化范围为 10°~80°, 扫描速度为 6°/min; 采用北京普析通用仪器有限责任公司产的 TU-1900 型紫外分光光度计对制得的复相粉体进行紫外屏蔽性能测试; 利用 ZRY-2P 差热分析仪进行分析, 将样品放入仪器的试样容器内, 测试温度范围: 室温~600 °C, 升温速率为 10 °C/min, 气氛为空气, 热天平感量为 0.01 mg。

收稿日期: 2015-01-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51072162, 51372197); 陕西省教育厅专项项目 (14JK1483)

作者简介: 刘向春, 男, 1975 年生, 博士, 副教授, 西安科技大学材料学院, 陕西 西安 710054, 电话: 029-85587373, E-mail: liuxc@126.com

2 结果与讨论

图 1 是不同温度煅烧凝胶获得的粉体的 XRD 图谱。从图可见，550 和 600 °C 煅烧得到的粉体其晶体结构相同，通过 Search-match 软件分析可知为锐钛矿型 TiO₂。锐钛矿型 TiO₂ 是 TiO₂ 的低温物相，在高温下可转变成金红石结构。

通过对 (101)、(004)、(200)、(105) 4 条衍射峰的宽化分析，利用 Scherrer 公式：

$$D_{hkl} = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

其中，*D* 为垂直于晶面 (*hkl*) 方向的晶粒直径；*k* 为 Scherrer 常数，一般取 *k*=0.89； λ 为入射 X 射线的波长值，采用 Cu 作为阳极靶材料时，取 λ =0.154 18 nm； θ 为布拉格半衍射角； β 为衍射峰的半峰宽 (rad)；故将上式变形为：

$$D_{hkl} = \frac{0.89 \times 0.15418 \times 180}{\pi \beta \cos \theta} \quad (\mu\text{m}) \quad (2)$$

计算得到 550 °C 热处理的样品平均晶粒尺寸为 22~45 nm，600 °C 时则为 30~50 nm，均处于纳米尺度范围内。从图 1 也可见，热处理为 600 °C 的 XRD 图谱衍射峰的半峰宽变窄，强度增加，这是由于煅烧温度的增加，颗粒间的黏附，内聚力增加，从而使颗粒的尺寸增大，其结晶度较好。

图 2 为 600 °C 煅烧凝胶获得的粉体的 TEM 照片。可见 600 °C 煅烧所形成的 TiO₂ 粉体形态规整，晶粒发育完全，尺寸分布均匀，平均晶粒大小为 25~40 nm，与 XRD 分析结果相符。

图 3 所示为凝胶煅烧过程的 DTA-TG 分析图谱，

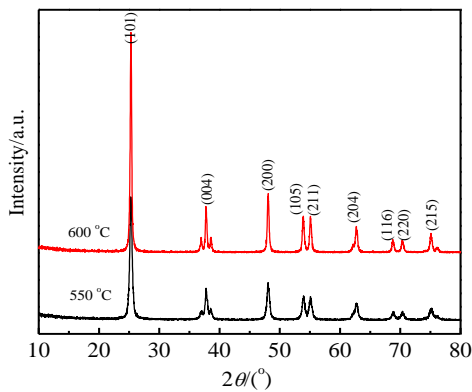


图 1 不同温度煅烧凝胶获得粉体的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the gel powders calcined at different temperatures

可以推断钛酸丁酯的水解产物主要为正丁醇和 Ti(OH)₄。由于正丁醇的沸点为 117 °C，自燃点为 365 °C；分析显示在 100 °C 附近存在 1 个吸热峰，同时伴随失重现象，则此阶段为吸附水的脱附热，正丁醇等物质的挥发过程；在 300~400 °C 存在 1 个放热峰，同时伴随失重现象，则此阶段表明样品中有机物的分解（与正丁醇的燃烧过程相符合）^[12]，这个反应应是吸热反应，但没有吸热峰出现，主要原因可能是正丁醇的燃烧过于剧烈，而正丁醇燃烧是一个放热反应，因此，放热峰将吸热峰掩盖；另外，无定形向结晶转变也是放热反应，结合 XRD 分析，Sol-Gel 制备的粉体结晶性好，说明结晶转变时放热效应也比较大。因此，整个过程放热效应大于吸热效应，导致只出现放热峰；在 400 °C 以后 Ti(OH)₄ 等物质完全分解为 TiO₂ 和 H₂O，这与 XRD 图谱的结果吻合。

图 4 为不同温度煅烧获得的纳米 TiO₂ 粉体的紫外吸收性能。可以看出，纳米粉体尺寸的微小变化对 TiO₂ 粉体的紫外吸收性能影响很小。锐钛矿型纳米 TiO₂

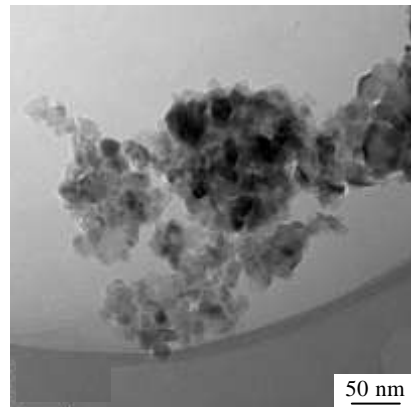


图 2 600 °C 煅烧凝胶获得的粉体的 TEM 照片
Fig.2 TEM micrograph of nanoparticles obtained at 600 °C

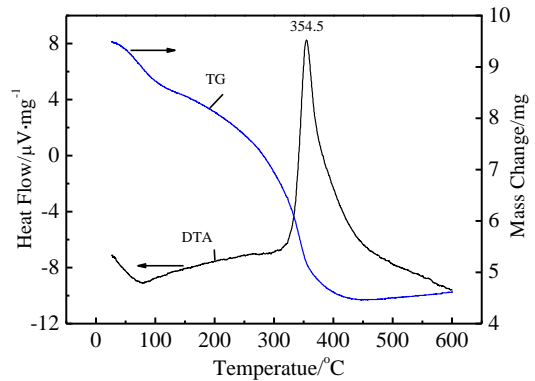


图 3 凝胶煅烧过程的 DTA-TG 分析图谱
Fig.3 TG-DTA curves of the gel powders

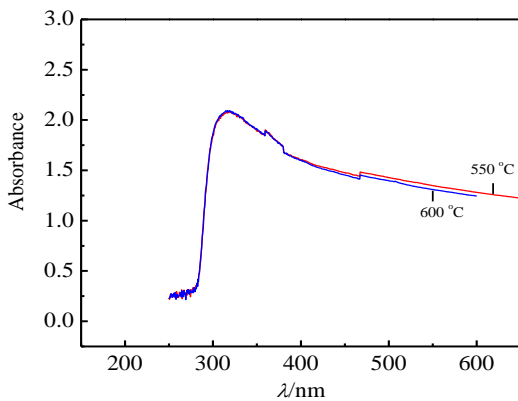


图 4 不同温度煅烧获得的纳米 TiO₂ 粉体的紫外吸收性能

Fig.4 Ultraviolet shielding properties of nanoparticles obtained at different temperatures

粉体在波长 280~380 nm 范围内, 即 UVB 和 UVA 区的紫外线都具有较好的屏蔽性, 对波长小于 280 nm 即 UVC 区的紫外线屏蔽性很差, 对可见光的透过性较好。由于太阳光中所含的 UVC 区紫外线基本都被臭氧层吸收, 对紫外线屏蔽剂的要求是能够屏蔽 UVB 和 UVA 区的紫外线。因此, 锐钛矿型纳米 TiO₂ 是一种很好的紫外屏蔽材料。

3 结 论

1) 采用溶胶-凝胶法成功制备了纯相锐钛矿型纳米 TiO₂ 粉体。

2) 粉体形态规整, 晶粒发育完全, 尺寸分布均匀, 平均晶粒大小为 25~40 nm; 纯锐钛矿相纳米 TiO₂ 粉

体在波长为 280~380 nm 区的紫外线有良好的屏蔽性, 在可见光区有良好的透过性。

参考文献 References

- [1] Nguyen T V, Lee H C, Yang O B. *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2006, 90: 967
- [2] Zhao Z, Zeng Q G, Zhang Z M et al. *Journal of Luminescence*[J], 2007, 122-123: 862
- [3] Matsumoto Y, Unal U, Tanaka N et al. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2004, 177: 4205
- [4] Dey G R, Nair K N, Pushpa K K. *Journal of Natural Gas Chemistry*[J], 2009, 18: 50
- [5] Dodd A, McKinley A, Tsuzuki T et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 489: L17
- [6] Mahmoudian M R, Basirun W J, Alias Y. *Progress in Organic Coatings*[J], 2011, 71: 56
- [7] Lu Z, Ren M, Yin H et al. *Powder Technology*[J], 2009, 196: 122
- [8] Ran Jing(冉 璟), Zhang Ping(张 萍), Li Zhe(李 哲) et al. *Sichuan Nonferrous Metals*(四川有色金属)[J], 2005, 3: 29
- [9] Mao Rihua(毛日华), Guo Cunji(郭存济). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2008, 15: 761
- [10] Zeng Ling(曾 翎), Yin Xianglong(尹炳龙), Gan Junjiang(干均江) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2010, 39(S2): 350
- [11] Li Li(李 莉), Lu Lu(路 露), Gao Yu(高 宇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1280
- [12] Zhao L L, Liu F Q, Wang X W et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2005, 33(1): 103

Properties of Nanometer TiO₂ Prepared by a Sol-Gel Method

Liu Xiangchun, Feng Xueli, Zhou Kaixuan, Yang Yang, Zuo Chenguang, Du Huiling

(Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The pure anatase phase nanometer TiO₂ powder was prepared by a sol-gel method using tetrabutyl titanate, absolute ethyl alcohol and glacial acetic acid as starting materials, and using anhydrous potassium pyrophosphate and sodium pyrophosphate as dispersants. TEM micrographs and XRD results show that the particle size is between 25 and 40 nm. The pure anatase phase nanometer TiO₂ powder exhibits good ultraviolet shielding properties in a wavelength range of 280~380 nm and good permeability in the visible region, which can be used to prepare ultraviolet shielding materials with low cost and high performance.

Key words: anatase; TiO₂; nanometer; ultraviolet shielding

Corresponding author: Liu Xiangchun, Ph. D., Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, P. R. China, Tel: 0086-29-85587373, E-mail: liuxc@126.com