

表面活性剂对 TiOSO_4 常温水解法 制备纳米 TiO_2 粉末的影响

唐小红, 周大利, 尹光福, 张云, 杨为中, 郑昌琼
(四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘要 论述了聚乙二醇在 TiOSO_4 常温水解反应制备纳米 TiO_2 粉末中的作用, 并对不同制备条件及热处理温度下的纳米 TiO_2 粉末结构、粒径大小和比表面积进行了表征。讨论了水解时聚乙二醇的加入与否和煅烧条件对纳米 TiO_2 粉末的团聚作用, 以及对晶型转变温度、粒径大小、比表面积等因素的影响。结果表明 水解时加入聚乙二醇制得的纳米 TiO_2 粉末团聚作用小, 颗粒为球形, 平均粒径为 7.4 nm, 平均比表面积为 $116.55 \text{ m}^2/\text{g}$, 最高比表面积达 $160.92 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

关键词 纳米 TiO_2 粉末; 团聚; 聚乙二醇; 水解

中图分类号 TQ643 **文献标识码** A **文章编号** 1000-6532(2004)06-0011-05

纳米 TiO_2 粉末由于其本身具有表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应, 从而使其具有优越的紫外线屏蔽作用、光电效应和光催化活性等特性^[1], 其应用范围越来越广泛。目前纳米 TiO_2 粉末的化学制备方法很多, 基本上可归纳为两类: 气相法和液相法^[2~4]。气相法制备的纳米 TiO_2 粉末具有粒度小、化学活性高、可见光透过性好等特点, 但产量低、成本高, 因而多采用液相法

制备光催化纳米 TiO_2 粉末。在液相法制备纳米 TiO_2 粉末的过程中, 为了得到晶粒尺寸小而均匀的粉体, 就必须在水解、干燥、煅烧过程中解决团聚问题, 而粉末的团聚与其表面状态有密切的联系。由于水解产物偏钛酸颗粒表面的羟基和配位水分子, 使表面结构不稳定, 通过表面羟基或配位水分子的缩合, 在水解、干燥时会产生团聚。在制备纳米 TiO_2 粉末的过程中如何消除 OH^- 的影响是

characterized by XRD, TEM and FT-IR. The interplanar crystal spacing of the exchanged rectorite by cetylamine hydrochloride varied from 2.22 nm to 2.81 nm. FT-IR spectra show that the reaction between the rectorite and epoxy matrix has occurred. X-ray diffraction and transmission electron microscopy results indicated that the intercalated and exfoliated structures were observed simultaneously, and the composites have realized nanometer dispersion. Mechanical and thermal testing shows that the properties of the nanocomposites containing 0.8% (weight) of rectorite are obviously improved in terms of the impact strength, the breaking elongation and the glass transition temperature compared to the neat epoxy.

Key words Nanocomposites; Epoxy resin; Rectorite

收稿日期 2003-10-20

基金项目 四川省科技厅重点攻关项目资助(01CC006-01) 四川大学青年基金资助项目

作者簡介 唐小红(1964-), 女, 四川省教育学院讲师, 在职博士生。

解决粉体团聚的关键。采用适当的表面活性剂进行处理,钝化表面,可有效的防止团聚的产生^[5~7]。

1 实 验

1.1 原料及试剂

钛原料为含 TiO_2 56% 左右的工业偏钛酸,所用表面活性剂为聚乙二醇试剂。浓硫酸、氨水为化学纯试剂。

1.2 纳米 TiO_2 粉末粉体的制备

将称量好的工业偏钛酸置于烧杯中,加入经计量的纯水,在超声条件下搅拌打浆,按条件实验得出的钛、酸比(H_2SO_4 (mol/L)/纳米 TiO_2 粉末 (mol/L) = 2.2) 加入浓硫酸(浓度为 8 mol/L),升温到 110℃ 并保温溶解 1h,得到较清亮的 TiOSO_4 溶液。向稠状硫酸氧钛中加纯水稀释到钛液为 2 mol/L 浓度,以 TiO_2 : C = 100:1 的比例(重量比)向钛液中加入活性炭进行搅拌吸附除杂,过滤后得到清澈透明的钛液。

取相等体积的 0.4 mol/L 硫酸氧钛(TiO-SO_4)水溶液两份,常温下,一份直接加入适量的氨水快速水解;另一份先加入适量的表面活性剂聚乙二醇,充分搅拌均匀,再加入适量的氨水,使硫酸氧钛水溶液快速水解。将加入聚乙二醇的水解沉淀产物过滤,并用蒸馏水反复清洗,得到纳米偏钛酸沉淀,烘干,在不同温度下煅烧 1.5h,得到研究组纳米 TiO_2 粉末。将直接加氨水水解制得的纳米 TiO_2 粉末作为对照组进行研究。

1.3 测试分析

纳米 TiO_2 粉末的 XRD 分析采用丹东东方仪器有限公司 DX-1000X 射线衍射仪。形貌观察采用日本电子公司 JEM-10X 型透射电镜及日本电子株式会社 JSM-5900LV 扫描电镜;比表面积测定采用美国麦克公司 ASAP201 型比表面空穴分析仪。

2 实验结果及表征

2.1 纳米 TiO_2 粉末的晶相与粒径分析

图 1-a、1-b 分别为研究组与对照组样品在不同煅烧温度下煅烧 1.5h 时的 XRD 图谱。

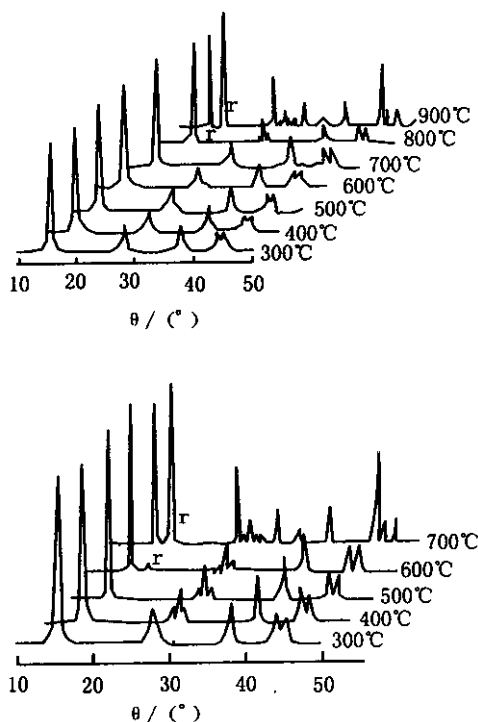


图 1 不同煅烧温度下制得的纳米 TiO_2 粉末的 XRD 图谱

从图 1-a 中可以看出研究组样品在煅烧温度为 300 ~ 700℃ 时,所得样品为锐钛型 TiO_2 ,在煅烧温度为 800℃ 时开始出 现金红石型(图中 r 峰,锐钛型与金红石型质量比为 97.7:2.3),当煅烧温度达到 900℃ 时出现大量的金红石型 TiO_2 ,说明加入表面活性剂后锐钛型向金红石型转化的起始温度为 800℃。从图 1-b 看出对照组样品在煅烧温度为 300 ~ 500℃ 时,所得样品为锐钛型 TiO_2 ,在煅烧温度为 600℃ 时开始出 现金红石型 TiO_2 ,当煅烧温度达到 700℃ 时出现大量的金红石 TiO_2 ,说明未加入表面活性剂制得的 TiO_2 锐钛型向金红石型转化的起始温

度为 600℃。

由谢乐公式^[8]知：

$$d = 0.89\lambda / R\cos\theta$$

据此可计算出研究组与对照组两组样品晶粒的平均粒径(如表 1 所示)。式中 d 为晶粒的平均粒径,nm;λ 为入射波波长,Å;θ 为入射角,(°);R 为单纯因晶粒粒度细化引起的宽化度,(°),等于实测衍射线峰高一半处的线宽度 R_m 与仪器宽化度 R_s 之差 R = R_m - R_s。

表 1 纳米 TiO₂ 粉末样品的平均粒径

煅烧温度/℃	300	400	500	600	700	800	900
研究组/nm	4.9	5.4	6.7	7.2	8.5	9.5	9.9
对照组/nm	46	47	53	57	64		

从表 1 中可知:所制备的研究组纳米 TiO₂ 粉末的平均粒径为 4.9~9.9nm,七个煅烧温度条件下的粒径算术平均值为 7.4nm;对照组样品的平均粒径为 46~64nm,五个煅烧温度条件下的粒径算术平均值为 53.4nm。数据表明,加入了表面活性剂制得的纳米 TiO₂ 粉末样品晶粒的平均粒径比未加入表面活性剂制得的对照组纳米 TiO₂ 粉末样品晶粒的平均粒径小一个数量级,且两组样品颗粒的平均粒径随着煅烧温度的增高而变大,其原因主要是由于随着温度的增高,超细粉末粒子与粒子之间会发生烧结所致。

2.2 纳米 TiO₂ 粉末的形貌观察

图 2 为研究组样品的 TEM 照片,图 3 为对照组样品的 SEM 照片。由图 2、图 3 可见:研究组纳米 TiO₂ 粉末的粒子形状为球形,粒径约为 10nm,而对照组纳米 TiO₂ 粉末的粒径约为 50nm。

2.3 纳米 TiO₂ 粉末的比表面积测定

图 4 为不同煅烧温度下制得的两组纳米 TiO₂ 粉末的比表面积的变化曲线。

从图 4 可以看出 随着煅烧温度的升高,研究组纳米 TiO₂ 粉末比表面积逐渐变小,而对照组纳米 TiO₂ 粉末的比表面积较研究组

的小一个数量级,虽然也随着煅烧温度的升高而变小,但变化趋势不明显。

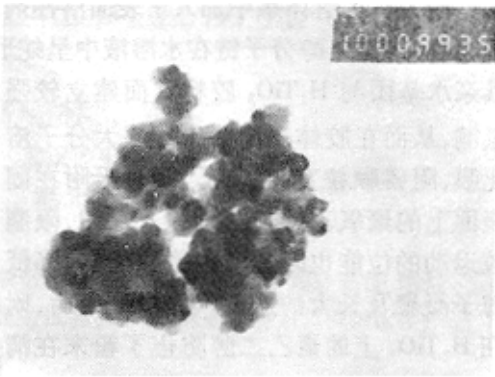


图 2 研究组纳米 TiO₂ 粉末的 TEM 照片
(800℃煅烧 1.5h)

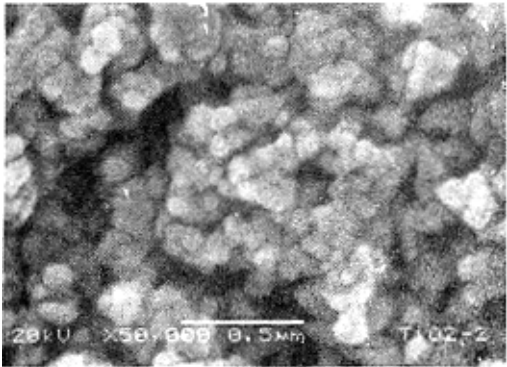


图 3 对照组纳米 TiO₂ 粉末的 SEM 照片
(600℃煅烧 1.5h)

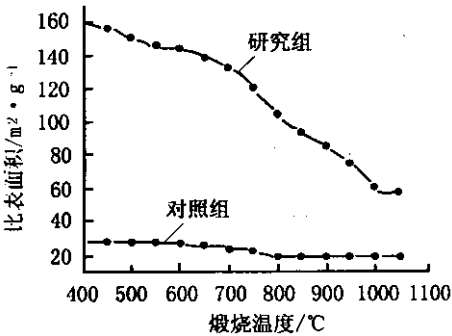


图 4 纳米 TiO₂ 粉末的比表面积曲线

3 讨 论

从两组纳米 TiO₂ 粉末的粒径大小及团

聚度来看,研究组表面团聚较弱,其粒径比对照组纳米 TiO_2 粉末的粒径小一个数量级。这是因为在水解体系中加入表面活性剂聚乙二醇,聚乙二醇分子链在水溶液中呈蛇形,其亲水基团与 H_2TiO_3 胶粒表面建立较强的氢键,从而在胶体表面形成一层大分子溶剂化膜,阻碍颗粒互相接近。同时吸附在固体表面上的聚氧乙烯长链延伸入水相,限制颗粒运动的位能也阻挡了颗粒的聚结,降低了粒子凝聚及长大的速度。反应结束后,附着在 H_2TiO_3 上的聚乙二醇防止了粉末在清洗及烘干过程中的团聚,而未加入表面活性剂的对照组的前驱体——偏钛酸由于表面吸附了大量水分子,在与其表面形成化学吸附的同时与其他颗粒表面的 O 离子形成氢桥键,使水分子在干燥过程中不易挥发,从而产生团聚。

研究组纳米 TiO_2 粉末的比表面积较对照组纳米 TiO_2 粉末的大,一方面是研究组的偏钛酸颗粒细,另一方面是表面活性剂在高温煅烧时迅速分解,起到了膨化剂的作用,防止了硬团聚长大。当煅烧温度为 400°C 时研究组纳米 TiO_2 粉末的比表面积达 $160.92\text{m}^2/\text{g}$,但随着煅烧温度的增高,其比表面积逐渐减小。高温下二氧化钛超细粉末粒子与粒子之间会发生烧结,导致颗粒变大,比表面积下降。

4 结 论

The Effect of Polyethylene Glycol on Nanometer TiO_2 Powder Prepared by Hydrolyzing TiOSO_4 Solution

TANG Xiao-hong, ZHOU Da-li, YIN Guang-fu, ZHANG Yun,

YANG Wei-zhong, ZHENG Chang-qiong

(Sichuan University, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract Nanometer TiO_2 powder was prepared by hydrolyzing the low-cost TiOSO_4 solution mixed with polyethylene glycol (PEG) to solve the agglomeration problem of nano- TiO_2 powder. The microstructures and morphology of the nano- TiO_2 powder were characterized by XRD, TEM and SEM analyses. The influence of hydrolysis conditions and calcination temperature on the crystalline pattern,

TiOSO_4 常温水解法制备纳米 TiO_2 粉末时,加入一定的表面活性剂聚乙二醇,能防止颗粒之间的团聚,有效地阻止粒子生长,从而减小了纳米 TiO_2 粉末的粒径,增大了比表面积。本方法工艺简单、成本低廉,适合工业生产。

参考文献:

- [1] Henglein, A. Small -particle research : physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles [J]. Chem. Rev. 1989, 89 : 1861 ~ 1873.
- [2] Hollmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95 : 69.
- [3] 戴智铭,朱中南,古宏晨. 半导体气相固相光催化氧化反应介绍 [J]. 化学反应工程与工艺, 2000, 16 (2) : 185 ~ 192.
- [4] Ovenstone J. Preparation of novel titania photocatalysts with high activity [J]. J. Mater. Sci. 2001, 36 : 1325 ~ 1329.
- [5] Ollis D F, Al - Ekabi H. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Publishers B V, 1993.
- [6] 唐芳琼,侯莉萍,郭广生. 纳米单分散二氧化钛的研制 [J]. 无机材料学报, 2001 (4) : 615 ~ 619.
- [7] 李国华,王大伟,黄志良. 水解法制备 TiO_2 纳米粉的脱水方法研究 [J]. 现代技术陶瓷, 2001, 88 (2) : 3 ~ 6.
- [8] 张立德. 超微粉体的制备与应用技术 [M]. 北京 中国石化出版社, 2001.

煤烧活性石灰工业性试验研究

冯小平¹, 张正文², 谢峻林¹, 姚青²

(1. 武汉理工大学, 湖北 武汉 430070;

2. 武钢矿业有限责任公司乌龙泉矿, 湖北 武汉 430080)

摘要 以煤为燃料,在工业回转窑上进行了活性石灰煅烧工业性试验。研究了煅烧温度、煅烧时间对活性石灰含硫量、活性度的影响,获得了系统的工业试验参数,为煤烧活性石灰回转窑生产线的建设提供了可靠的工艺参数。

关键词 活性石灰;燃煤;石灰石;煅烧;回转窑

中图分类号 TF525.1 **文献标识码** A **文章编号** 1000-6532(2004)06-0015-05

冶金用活性石灰是一种化学性能活泼、反应能力强,在炼钢造渣过程中熔炼速度快及造渣能力强的优质轻烧石灰。它是炼钢生产中最重要的辅助原料,其质量直接影响到炼钢过程、精炼阶段的成渣速度、能量的消耗等。随着我国炼钢工业的快速发展,对活性石灰的需求越来越大。近年来,国内也纷纷开展了这一方面的研究工作^[1~2]。本文在已有工作^[3]的基础上,以煤为燃料,在工业回转窑上进行了活性石灰煅烧工业性试验研究。着重研究了煅烧温度、煅烧时间对活性石灰质量的影响,确定了活性石灰的最佳的生产工艺参数,为煤烧活性石灰回转窑生产线的建设提供了可靠的参数。

1 实 验

1.1 原料

本次试验采用了两种石灰石原料和四种煤。石灰石分别为武钢矿业公司乌龙泉石灰石矿水洗后的优质石灰石(A),石灰石粒度为10~25mm;武钢北湖农场乌龙泉镇活性石灰生产线石灰石(B),石灰石粒度为10~35mm。燃煤的工业分析值、发热值、硫含量、煤灰熔点等见表1。

在实验中,还添加了由武汉理工大学研制开发的一种钙基脱硫剂。

1.2 工业试验用煅烧设备

煅烧设备为 $\Phi 1.5 \times 25\text{m}$ 中空回转窑。

1.3 检测仪器

窑内温度的测定采用英国生产的红外测温仪,煤、窑灰中硫含量的测定采用美国生产的SC-132型定硫仪,石灰中硫含量测定由

particle size and specific surface area of TiO_2 powder were also investigated. Results show that the nano- TiO_2 powder is possessed of spherical structure with little agglomeration. The average particle diameter and the average specific surface area of the powder are 7.4nm and $116.55\text{m}^2/\text{g}$ respectively, and the highest average specific surface area reaches $160.92\text{m}^2/\text{g}$.

Key words Nano- TiO_2 powder; Agglomeration; Polyethylene glycol; Hydrolyze