

文章编号: 1005- 8893 (2003) 03- 0001- 04

金红石型纳米 TiO_2 的制备及其屏蔽紫外线的研究^{*}

姚 超^{1, 2}, 吴凤芹², 林西平², 汪 信¹

(1. 南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 江苏工业学院, 江苏 常州 213016)

摘要: 以四氯化钛为原料, 低温合成了金红石型纳米 TiO_2 聚集体, XRD 和 TEM 表明, 这种聚集体是由更小的 TiO_2 微晶组合而成。聚集体经过不同温度的热处理, 制得不同粒径的纳米 TiO_2 颗粒, 结果显示, 当热处理在 500 $^{\circ}\text{C}$ 以下时, 是 TiO_2 纳米晶相互熔合成纳米颗粒的过程。当热处理在 600 $^{\circ}\text{C}$ 以上时, 纳米 TiO_2 粒子快速长大。在波长 200~ 800 nm 光区测定了纳米 TiO_2 分散液的透光率, 详细研究了纳米 TiO_2 粒径、含量和分散时间对紫外线的屏蔽效果和可见光透明性的影响。

关键词: 纳米 TiO_2 ; 金红石; 粒径; 紫外线屏蔽; 透明性

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

金红石型纳米 TiO_2 具有性质稳定、折射率高和相对较低的光催化活性等优点, 从而成为一种理想的紫外线屏蔽剂, 广泛应用于防晒化妆品、化纤、塑料、涂料玻璃等领域^[1~ 5]。紫外线屏蔽性和可见光透明性是纳米 TiO_2 应用时的两个重要技术指标, 本文以四氯化钛为原料制备了不同粒径的金红石型纳米 TiO_2 , 考察了热处理条件对纳米 TiO_2 粒径的影响, 并对其屏蔽紫外线性能和可见光的透明性进行了初步的探索和研究。

1 实验部分

1.1 试 剂

四氯化钛 (工业级, 天津化工厂), 氢氧化钠 (A. R.), 浓盐酸 (A. R.), 浓氨水 (A. R.), 硅酸钠 (A. R.)。

1.2 仪器与分析表征

纳米 TiO_2 的晶型用 X 射线衍射仪 (型号: D/Max- RA, 日本 Rigaku 公司) 测定, 晶粒尺寸由 Scherrer 公式计算。颗粒的原始粒径和形貌由 H-800 透射电子显微镜 (日立公司) 观察。紫外- 可

见光的透过率用 UV- 160A 紫外- 可见分光光度计 (日本岛津) 测定。分散设备为 QM- 1sp2 球磨机 (南京大学仪器厂)。

1.3 金红石型纳米 TiO_2 的制备

在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下, 向 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠水溶液中滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的四氯化钛水溶液, 到 pH = 10.0 时滴加完毕, 将 TiO_2 水合物过滤, 洗涤。用稀盐酸对滤饼在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下晶化处理, 制得 TiO_2 溶胶。将所得的 TiO_2 溶胶用 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀氨水中中和至 pH = 7.0, 过滤, 用去离子水洗涤除去可溶性盐, 再用无水乙醇充分置换滤饼中的水分, 然后在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 10 h, 得到未经煅烧的纳米 TiO_2 粉体。把制得的粉体置于马弗炉中在不同温度下热处理 2 h, 制得不同粒径的纳米 TiO_2 粉体。

1.4 纳米 TiO_2 紫外- 可见光透过率的测定

取 20 g 纳米 TiO_2 粉体置于 300 mL 氧化铝陶瓷罐中, 加入 200 mL 去离子水, 用硅酸钠水溶液调节 pH = 9.0, 再加入适量直径为 1 mm 的氧化锆球。用 QM- 1sp2 球磨机以 150 r/min 的速度球磨 40 min。将球磨好的纳米 TiO_2 分散体与研磨介质

* 收稿日期: 2003- 06- 05

基金项目: 江苏省“九五”科技攻关资助项目 (NO. BG 98010- 1)

作者简介: 姚超 (1969-), 男, 安徽怀远人, 博士研究生, 研究方向: 纳米材料制备及表面处理。

分离，将氧化锆球和球磨罐用去离子水洗涤干净，洗涤水放入TiO₂分散体中。将纳米TiO₂分散体稀释到一定浓度，用光程1 cm 的石英比色皿、以去离子水作参比，在UV-160A 紫外可见分光光度计上测量200~800 nm 之间光的透过率。

2 结果和讨论

2.1 纳米TiO₂ 的XRD 分析

图1 为煅烧前的纳米TiO₂ 粉体的X 射线衍射图谱，在XRD 图中2θ= 25.4°处未见有锐态型的特征衍射峰，在2θ= 27.28°、38.08°、41.16°、43.68°、54.18°、56.10°、63.06°、68.74° 和69.90°处均有金红石的衍射峰。

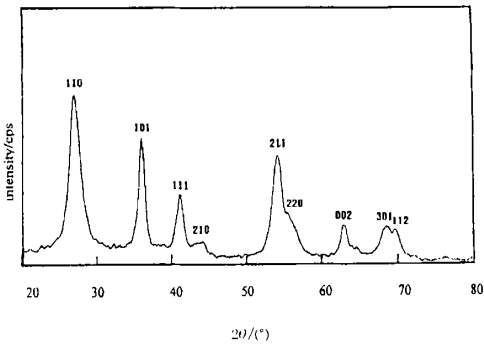
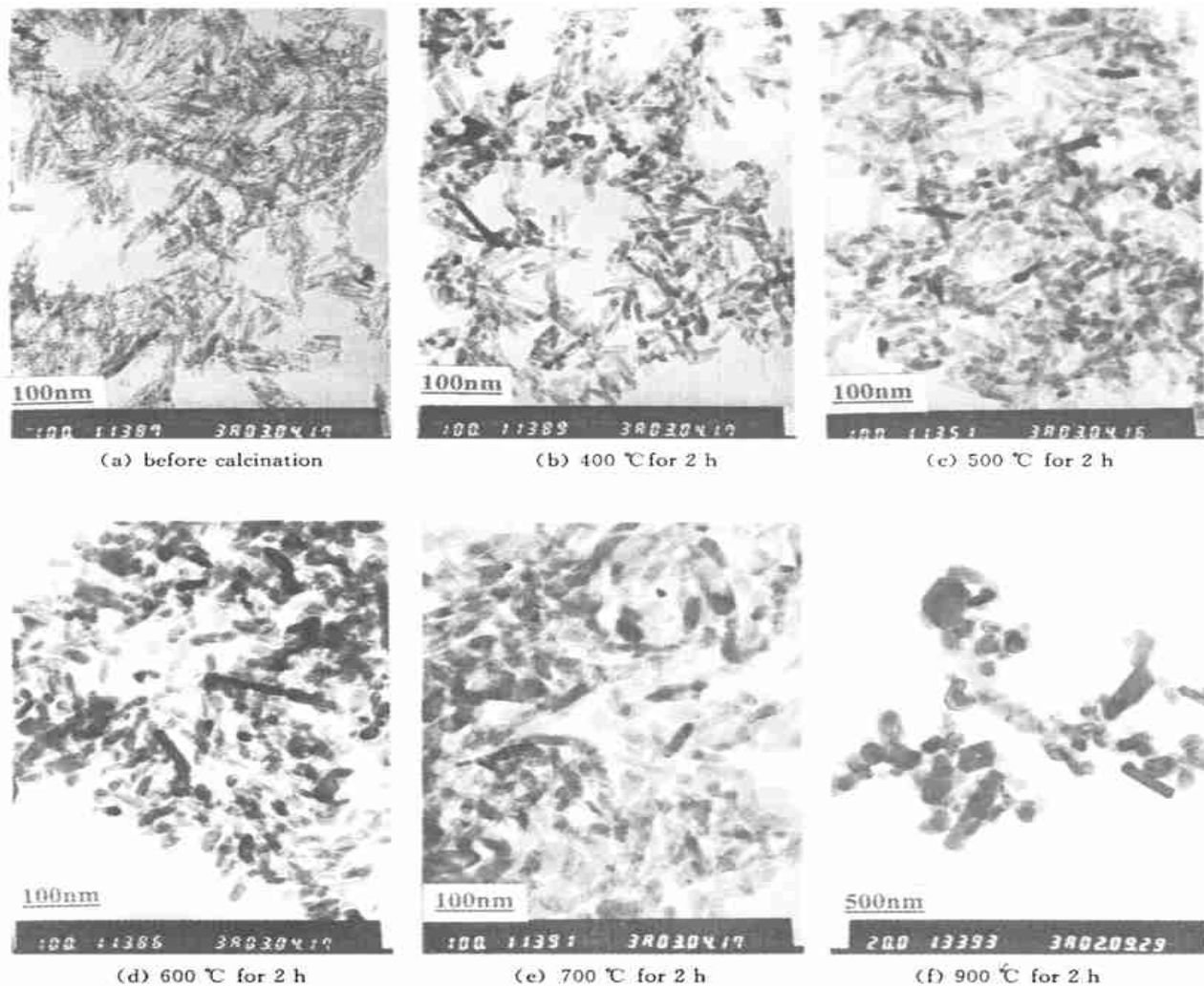


图1 100 °C干燥10 h 所得纳米TiO₂ 粉体的X 射线衍射图谱

2.2 纳米TiO₂ 的TEM 分析

图2 为经过不同温度的热处理，所得不同粒径金红石型纳米TiO₂ 的透射电镜照片。



(a) before calcination ; (b) 400 °Cfor 2 h; (c) 500 °C for 2 h; (d) 600 °C for 2 h; (e) 700 °C for 2 h; (f) 900 °C for 2 h

图2 不同热处理温度下纳米TiO₂ 的TEM 照片

图2 (a) 为未经热处理的纳米TiO₂ 的TEM 照片，结果显示，纳米TiO₂ 呈长条状长50~

80 nm，宽10~15 nm 左右，远大于XRD 的计算结果（利用Scherrer 公式计算出的纳米TiO₂110 面

晶粒尺寸为 6 nm 左右)。可以判断这是由 TiO₂ 微晶形成的聚集体。图 2 (b) 显示, 经过 400 °C 热处理 2 h, 纳米 TiO₂ 的颗粒表面已变得光滑, 颗粒之间界面明显, 说明纳米 TiO₂ 微晶已相互溶合成为宽度为 10~15 nm, 长度为 40~60 nm 的长条状完整颗粒。图 2 (c) 可以看出, 500 °C 热处理 2 h 与 400 °C 热处理 2 h 相比, 纳米 TiO₂ 的粒径基本上没有变化。图 2 (d) 表明, 600 °C 热处理 2 h, 纳米 TiO₂ 颗粒比 500 °C 热处理 2 h 显著长大, 颗粒间有明显的团聚现象。说明 600 °C 已可导致纳米 TiO₂ 颗粒间相互合并长大。图 2 (e) 显示, 700 °C 热处理 2 h, 纳米 TiO₂ 粒子的粒径已长大到 50~70 nm, 团聚现象进一步加剧。由图 2 (f) 可以看出, 当温度达到 900 °C 时, TiO₂ 的粒径为 150~350 nm, TiO₂ 已属微米级的范畴。

2.3 纳米 TiO₂ 的粒径对光透过率的影响

将图 2 中的样品 (b)、(d)、(e) 和 (f) 按 1.4 所述的方法制成分散体, 稀释至 $w(\text{TiO}_2) = 0.005\%$, 其光透过率曲线如图 3 所示。

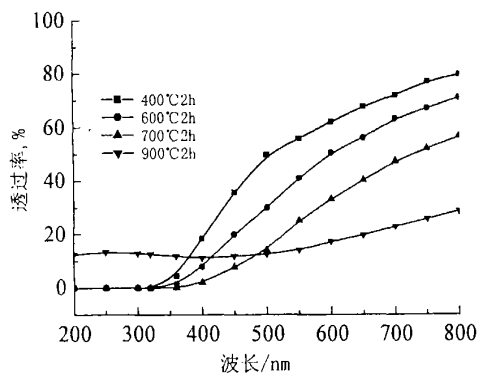


图 3 纳米 TiO₂ 的粒径对可见-紫外光透过率的影响

对照图 2 和图 3 可知, 当纳米 TiO₂ 粒径达到 200 nm 以上时, 可见光的透明性和紫外线的屏蔽效果均较差。透过率曲线还表明, 纳米 TiO₂ 粒径较小时, 对中、短波紫外线的屏蔽效果好, 且透明性高, 但对长波紫外线屏蔽效果较差。随着纳米 TiO₂ 粒径的增加, 其可见光的透明性下降, 但对波长在 320~400 nm 之间的长波紫外线屏蔽能力增加。当紫外线作用到介质中的纳米 TiO₂ 粒子时, 纳米 TiO₂ 粒子中的电子被迫振动 (其振动频率与入射光波的频率相同), 成为二次波源, 向各个方向发射电磁波, 这就是紫外线的散射。纳米 TiO₂ 对紫外线的散射符合 Rayleigh 光散射定律见文献 [6]。由此定律可知: 散射光强度与粒径的 6 次方

成正比, 与光波长的 4 次方成反比。当粒径减小时, 散射能力将急剧下降。所以随着纳米 TiO₂ 粒径的增加, 可见光的透明性下降, 而屏蔽紫外线的波长向长波方向移动。从透明性和紫外线屏蔽性综合考虑, 600 °C 下热处理 2 h, 粒径为 50 nm 左右的 TiO₂ 较合适。

2.4 热处理对光透过率的影响

将图 2 中的样品 (a) 和 (c) 按 1.4 所述的方法制备成分散体, 并稀释至 $w(\text{TiO}_2) = 0.005\%$, 其光透过率曲线如图 4 所示。

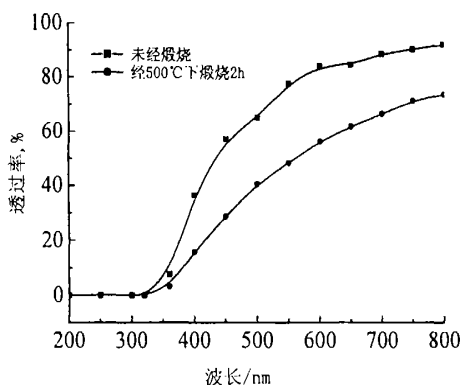


图 4 热处理对可见-紫外光透过率的影响

由图 4 可见, 未经热处理的纳米 TiO₂ 可见光的透过率明显高于经 500 °C 煅烧 2 h 的纳米 TiO₂。图 4 还显示, 对波长是 320~400 nm 的长波紫外线, 500 °C 热处理的纳米 TiO₂ 的屏蔽效果要比未经热处理的要好。这是由于经过热处理后的纳米 TiO₂, 团聚程度增加, 导致纳米 TiO₂ 的二次粒径相对较大, 从而对可见光和长波紫外线的散射增加。

2.5 纳米 TiO₂ 含量对光透过率的影响

取 500 °C 煅烧 2 h 的样品 (c), 按 1.4 所述的方法制备纳米 TiO₂ 分散体, 将分散体稀释到 $w(\text{TiO}_2)$ 分别为 0.01%、0.005%、0.0025%、0.001%, 其光的透过率如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 随着纳米 TiO₂ 含量的增加, 可见光的透过率逐渐下降, 紫外线的屏蔽效果逐渐增强。如果要屏蔽长波紫外线, 必须增加纳米 TiO₂ 的含量, 但这样却损害了透明性。

2.6 球磨时间对光透过率的影响

取 500 °C 煅烧 2 h 的样品 (c), 按 1.4 所述的方法分别球磨 20、40、120 和 240 min, 将制得的

分散体分别稀释到 $w(\text{TiO}_2) = 0.005\%$ ，其光的透过率如图 6 所示。

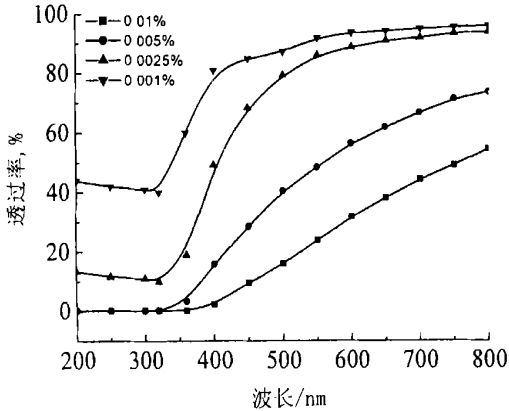


图 5 纳米 TiO_2 含量对可见-紫外光透过率的影响

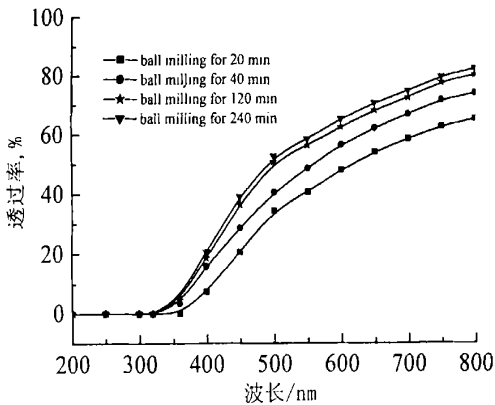


图 6 球磨时间对可见-紫外光透过率的影响

图 6 表明随着球磨时间的增加，可见光的透过率增加。这是因为随着分散时间的延长，越来越多的纳米 TiO_2 团聚体被分散开。二次粒径小的纳米 TiO_2 对可见光的散射能力较小，同时对长波紫外

线的散射能力也开始缓慢减弱。

3 结 论

¹ 以 TiCl_4 为原料，通过盐酸的结晶化处理，制备出金红石型纳米 TiO_2 微晶，这些微晶聚集成条状的聚集体。④纳米 TiO_2 聚集体经过 500°C 以下的热处理，相互溶合转化为纳米 TiO_2 颗粒，纳米 TiO_2 粒子的原始粒径基本不变。 600°C 以上的热处理，可以促使纳米 TiO_2 颗粒明显长大。(四) 纳米 TiO_2 具有良好的紫外线屏蔽性和可见光的透明性，纳米 TiO_2 的粒径、含量、团聚程度、分散状态均影响其紫外线屏蔽性和透明性。

参考文献:

- [1] 徐良, 步平. 防晒化妆品及其市场发展 [J]. 日用化学品科学, 1997, 20 (2): 17-20.
- [2] 涂国荣, 王武尚, 张利兴, 等. 纳米 TiO_2 与天然紫外吸收剂防晒效用的研究 [J]. 精细化工, 2001, 18 (7): 379-381.
- [3] 罗付生, 韩爱军. 化妆品用聚甲基丙烯酸甲酯-二氧化钛复合微球的制备及性能 [J]. 日用化学工业, 2002, 32 (2): 41-43.
- [4] Ogawa Katsuki, Takata Sadaki, Kumagaya Shigenori. Cosmetic Composition Containing Spindle Shaped Fine Particles of Titanium Dioxide [P]. US: 6123927, 2000-09-26.
- [5] McCaulley, James A, Hubbard Michael A. Transparent Barrier Coatings Exhibiting Reduced Thin Film Interference [P]. US: 6051296, 2000-04-18.
- [6] 沈钟, 王国庭. 胶体与表面化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 40-45.

Study on Preparation and UV-ray Shilding Property of Nanosized TiO_2 in the Rutile Phase

YAO Chao^{1,2}, WU Feng-qin², LIN Xi-ping², WANG Xin¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The nanoscale aggregate of TiO_2 in the rutile phase was synthesized by using titanium tetrachloride as source material at room temperature. XRD and TEM revealed that the aggregate was composed of much tinier nanocrystalline of TiO_2 . The different particle size of nanosized TiO_2 was obtained at different temperatures of heat treatment. Results showed when the temperature of heat treatment was lower than 500°C , it was the process of melting nanocrystalline of TiO_2 with nanometer particle. While the temperature of heat treatment was higher than 600°C , the primary particle of nanoscale TiO_2 grew rapidly. Transmittance of dispersion of nanosized TiO_2 had been tested between 200-800 nm. The effect of particle size, content, heat treatment and dispersing time on UV-ray shilding property and transparency of visible light was investigated in detail.

Key words: nanoscale TiO_2 ; rutile; particle size; UV-ray shilding; transparency