

文章编号: 1005—8893 (2003) 04—0001—04

SiO₂ 对金红石相纳米 TiO₂ 热稳定性的影响

姚 超^{1, 2}, 高国生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: 通过硅酸钠水解生成的无定形 SiO₂ 对金红石相纳米 TiO₂ 进行表面处理, 利用 X 射线衍射、透射电镜和比表面仪对纳米 TiO₂ 进行了表征。结果表明, SiO₂ 沉积在纳米 TiO₂ 的表面和颗粒之间。SiO₂ 的表面处理提高了纳米 TiO₂ 热稳定性, 抑制了 TiO₂ 晶粒和一次粒径的长大。当热处理温度低于 700 ℃ 时, 经 SiO₂ 处理的纳米 TiO₂ 的晶粒尺寸和一次粒径几乎不变; 当热处理温度高于 700 ℃ 时, 经 SiO₂ 处理的纳米 TiO₂ 的晶粒尺寸和一次粒径开始缓慢变大, 比表面积和孔容快速下降, 在 900 ℃ 下煅烧 2 h, 经 SiO₂ 处理的 TiO₂ 一次粒径仍为 20~30 nm。

关键词: 纳米二氧化钛; 金红石; 二氧化硅; 晶粒尺寸; 一次粒径

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

锐钛矿和金红石是 TiO₂ 的两种常见的物相, 锐钛矿相纳米 TiO₂ 作为一种理想的光催化材料, 在净化空气、水处理、抗菌、除臭等领域有广泛的运用^[1~4]。金红石相纳米 TiO₂ 由于性质稳定、折射率高和相对较低的光催化活性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^[5~8]。金红石相纳米 TiO₂ 的晶粒尺寸、结晶度、表面羟基含量等是影响其紫外线屏蔽效果和分散性的重要因素。热处理是改变金红石相纳米 TiO₂ 的结晶度和晶粒尺寸的一种有效方法, 但高温煅烧常造成纳米 TiO₂ 晶粒尺寸、一次粒径的快速长大, 甚至造成纳米 TiO₂ 粒子间的烧结。本文利用无定形的 SiO₂ 对金红石相纳米 TiO₂ 进行表面处理, 研究了 SiO₂ 的表面处理对纳米 TiO₂ 热稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 金红石型纳米 TiO₂ 的制备和处理

制备 TiO₂ 及表面处理的试剂为四氯化钛 (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.)。在 30 ℃ 下, 向 2 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠水溶液中滴加 2 mol·L⁻¹ 的四氯化钛水溶液, 到 pH=8.0 时停止滴加, 反应生成非晶状 TiO₂ 水合物, 将 TiO₂ 水合物过滤, 洗涤。用一定浓度的稀盐酸对滤饼在 60 ℃ 下进行处理, 制得纳米 TiO₂ 透明溶胶。维持 pH=1.5, 反应温度 85 ℃, 向纳米 TiO₂ 溶胶中并流滴加 1 mol·L⁻¹ 的硅酸钠的水溶液和 1 mol·L⁻¹ 的稀硫酸水溶液, 硅酸钠的加入量取 $m(\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) : m(\text{TiO}_2) = 1 : 2$, 滴完后继续搅拌 0.5 h; 用 2.0 mol·L⁻¹ 的稀氨水中和至 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 ℃ 下干燥 10 h, 得到经 SiO₂ 表面处理的纳米 TiO₂ 粉体。

1.2 分析表征

纳米 TiO₂ 的晶型用 D/M ax—RA 型旋转阳极 X 射线衍射仪 (日本 Rigaku 公司) 测定, 晶粒尺寸由 Scherrer 公式计算。颗粒的一次粒径和形貌由 H—800 透射电子显微镜 (日本 Hitachi 公司) 观察。比表面积在 ASAP2010MC 氮吸附仪上 (美国

* 收稿日期: 2003—08—24

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

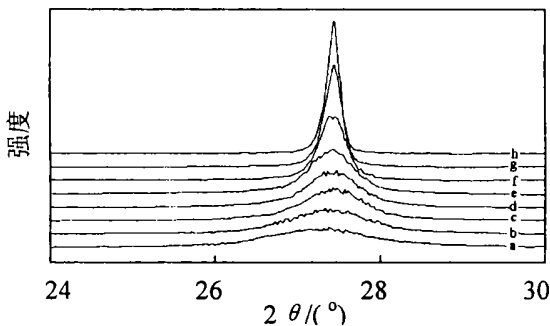
作者简介: 姚超 (1969—), 男, 安徽怀远人, 博士研究生, 从事纳米材料制备及表面处理研究。

Micromeritics 公司) 测试。

2 结果和讨论

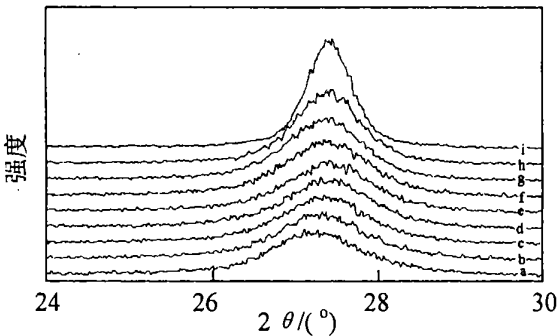
2.1 SiO₂ 对纳米 TiO₂ 晶粒尺寸的影响

图 1 和图 2 为不同热处理温度下纯纳米 TiO₂ 和经 SiO₂ 表面处理的纳米 TiO₂ 粉体的 X 射线衍射图谱。



(a) 200 ℃ for 2 h; (b) 300 ℃ for 2 h; (c) 400 ℃ for 2 h; (d) 500 ℃ for 2 h; (e) 600 ℃ for 2 h; (f) 700 ℃ for 2 h; (g) 800 ℃ for 2 h; (h) 900 ℃ for 2 h

图 1 纯纳米 TiO₂ 粉体的 X 射线衍射图谱



(a) 100 ℃ for 2 h; (b) 200 ℃ for 2 h; (c) 300 ℃ for 2 h; (d) 400 ℃ for 2 h; (e) 500 ℃ for 2 h; (f) 600 ℃ for 2 h; (g) 700 ℃ for 2 h; (h) 800 ℃ for 2 h; (i) 900 ℃ for 2 h

图 2 经 SiO₂ 表面处理纳米 TiO₂ 粉体的 X 射线衍射图谱

由图 1 和图 2 可见，随着热处理温度的升高，金红石相纳米 TiO₂ 110 面的衍射峰开始变得尖锐，说明晶粒逐渐长大；在同样的热处理温度下，表面包覆 SiO₂ 的纳米 TiO₂ 的衍射峰明显宽化，说明其晶粒较小。利用 Scherrer 公式展宽法估算出不同热处理温度下纳米 TiO₂ 的 110 面晶粒尺寸，其结果如表 1 所示。

由表 1 可知，当热处理温度大于 200 ℃ 时，纳米 TiO₂ 晶粒开始缓慢长大；当温度高于 600 ℃ 时，晶粒迅速长大。而经 SiO₂ 处理的纳米 TiO₂ 在

700 ℃ 以下晶粒尺寸几乎不变，当热处理温度高于 700 ℃ 时，晶粒尺寸才缓慢变大，说明用 SiO₂ 表面处理对纳米 TiO₂ 的晶粒生长有显著的抑制作用。

表 1 热处理温度与纳米 TiO₂ 的 110 面晶粒尺寸的关系

热处理温度 / ℃	晶粒尺寸 / nm	
	纯纳米 TiO ₂	SiO ₂ 表面处理的纳米 TiO ₂
100	5.82	5.82
200	5.82	5.82
300	7.24	5.82
400	9.26	5.82
500	9.97	6.48
600	11.78	6.69
700	21.60	7.20
800	30.10	8.94
900	34.10	12.34

2.2 SiO₂ 对纳米 TiO₂ 一次粒径的影响

由图 3 可见，随着热处理温度的升高，纳米 TiO₂ 的一次粒径逐渐增大。当热处理温度高于 600 ℃ 时，纳米 TiO₂ 粒子的长大速度明显加快，在 800 ℃ 下 2 h，一次粒径已接近 100 nm，900 ℃ 下 2 h，TiO₂ 粒径已达 200 nm 左右。当热处理温度 ≤ 800 ℃ 时，经 SiO₂ 表面处理的纳米 TiO₂ 颗粒形态、大小和聚集方式基本不变（见图 4）。从图 4 还可以看出，纳米 TiO₂ 粒子表面和颗粒间含有大量絮状无定形的 SiO₂，使得纳米 TiO₂ 粒子无法相互接触，从而有效阻止了高温造成的纳米 TiO₂ 粒子的生长和团聚。900 ℃ 下热处理 2 h 所得样品的 TEM 照片显示，纳米 TiO₂ 的一次粒径仍在 20 ~ 30 nm，纳米 TiO₂ 颗粒之间界面明显，絮状 SiO₂ 已完全消失，说明 SiO₂ 在 TiO₂ 上的沉积状态发生了根本性的变化。

2.3 SiO₂ 对纳米 TiO₂ 微结构的影响

表 2 为热处理温度与经 SiO₂ 表面处理的纳米 TiO₂ 比表面积、BJH 孔容和 BJH 平均孔径的关系。

表 2 热处理温度与纳米 TiO₂ 的比表面积、BJH 孔容和

BJH 平均孔径的关系

热处理温度 / ℃	BET 比表面积 / m ² ·g ⁻¹	BJH 孔容 / cm ³ ·g ⁻¹	BJH 平均孔径 / nm
400	103.70	0.209	12.14
500	90.83	0.209	14.29
600	72.96	0.173	13.90
700	46.96	0.064	12.16
800	13.63	0.021	13.89

由表 2 可见，当热处理温度 < 600 ℃ 时，含硅纳米 TiO₂ 的比表面积和 BJH 孔容基本不变，当热处理温度 ≥ 600 ℃ 时，含硅纳米 TiO₂ 的比表面积

和BJH 孔容快速下降, 说明表面包覆的 SiO₂ 由多 孔状态逐渐形成致密状态。

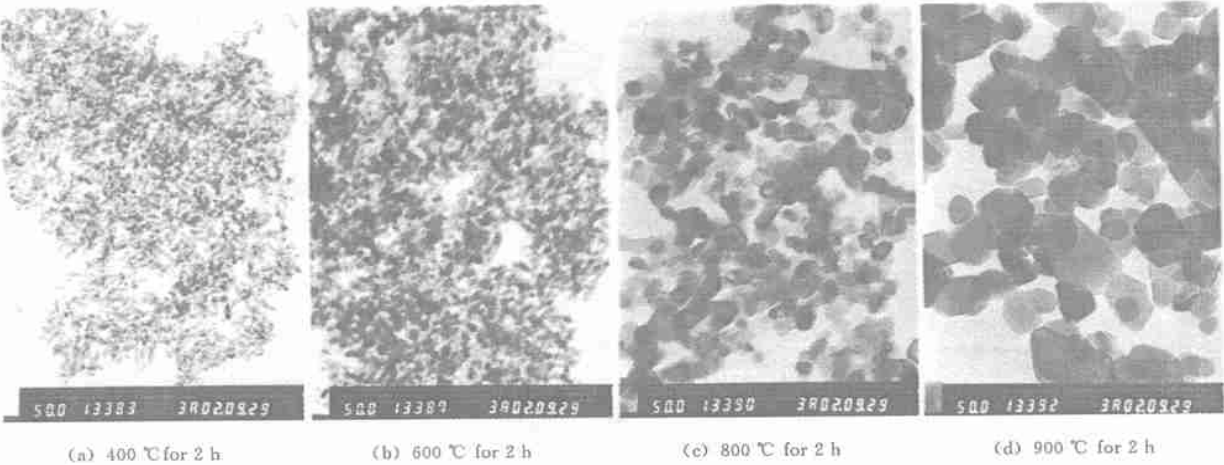


图 3 不同热处理温度下纯纳米 TiO₂ 的 TEM 照片

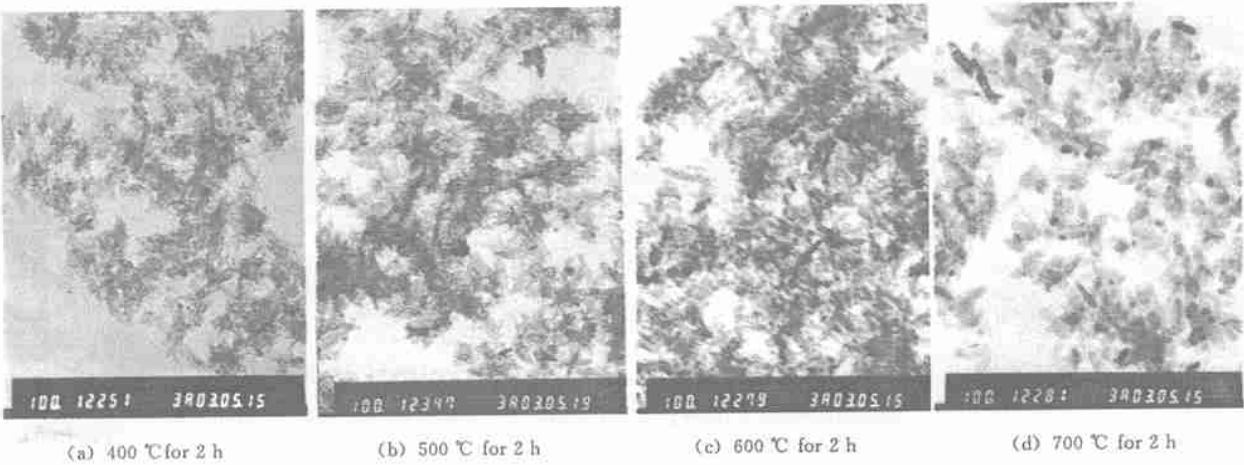


图 4 不同热处理温度下经 SiO₂ 处理的纳米 TiO₂ 的 TEM 照片

图 5 和图 6 分别为在不同热处理温度下, 经 SiO₂ 表面处理的纳米 TiO₂ 的 N₂ 吸附—脱附等温线和孔径分布曲线。

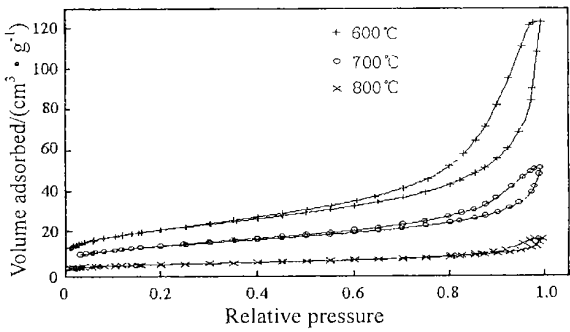


图 5 纳米 TiO₂ 的吸附—脱附等温线

从图 5 可以看出, 吸附等温线按 BDDT 分类属于 IV 等温线, 是具有完好发达中孔物质的特性吸附曲线, 其脱附曲线按照 IUPAC 分类属于 H1

型, 表明样品具有两端开放的管状毛细孔。当热处理

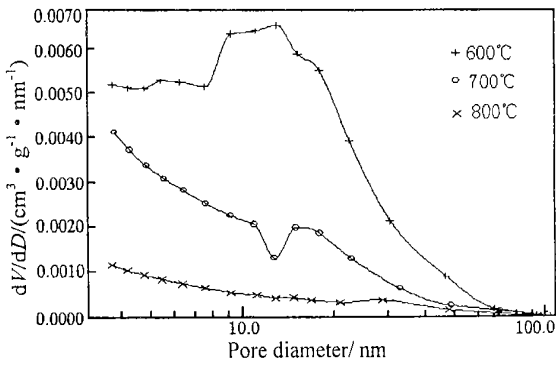


图 6 纳米 TiO₂ 的孔径分布

理温度 $\geq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 氮气吸附量急剧减少, SiO₂ 在纳米 TiO₂ 上的沉积方式由多孔状向致密膜转变。图 6 表明含硅纳米 TiO₂ 的孔径分布较宽, 这是 SiO₂ 沉积方式的多样性造成的, 如果沉积于纳米

TiO₂ 粒子之间则造成孔径变小, 如果沉积在纳米 TiO₂ 颗粒表面或 SiO₂ 粒子自身互相堆积, 则孔径变大。

3 结 论

(1) SiO₂ 表面包覆可以有效抑制纳米 TiO₂ 的晶粒和一次粒径的长大, 纳米 TiO₂ 的热稳定性增加。当热处理温度低于 700 ℃时, 经 SiO₂ 处理的纳米 TiO₂ 的晶粒尺寸和一次粒径几乎不变; 当热处理温度高于 700 ℃时, 经 SiO₂ 处理的纳米 TiO₂ 的晶粒尺寸和一次粒径开始缓慢变大, 900 ℃ 2 h, 纳米 TiO₂ 的一次粒径仍在 20~30 nm。

(2) 当热处理温度 < 600 ℃时, 经 SiO₂ 表面处理的纳米 TiO₂ 的微结构基本不变, 当热处理温度 ≥ 600 ℃时, SiO₂ 在纳米 TiO₂ 上的沉积形式由随机沉积的多孔状态逐渐变成致密膜状态。

(3) SiO₂ 在纳米 TiO₂ 上的沉积方式多样, 经 SiO₂ 处理的纳米 TiO₂ 的孔分布较宽。

参考文献:

- [1] 冯良荣, 谢卫国, 吕绍洁, 等. 纳米 TiO₂ 催化剂微晶结构对光催化反应的影响 [J]. 中国科学 (B 辑), 2001, 31 (6): 536—541.
- [2] 徐瑞芬, 许秀艳, 付国柱. 纳米 TiO₂ 在涂料中的抗菌性能研究 [J]. 北京化工大学学报, 2002, 29 (5): 45—48.
- [3] 孙福侠, 吴鸣, 王红, 等. 纳米 TiO₂ 光催化降解苯酚的动力学研究 [J]. 催化学报, 1999, 20 (3): 301—304.
- [4] 贺飞, 唐怀军, 赵文宽, 等. 二氧化钛光催化自洁功能陶瓷的研制 [J]. 武汉大学学报 (理学版), 2001, 47 (4): 419—424.
- [5] Futamata Hideo, Takahashi Hideo, Sakai Akito. Spindle-shaped Fine Particle Titanium Dioxide and its Production [P]. JP: 9—175821, 1997—07—08.
- [6] Brandt Rainer, Eggers Holger. Transparent, Deepdrawable and Easysealable Film with UV Barrier Properties and its Use as Food Packaging Material [P]. EP: 1138479, 2001—10—25.
- [7] Daute Peter, Foell Juergen, Lange Ilona, et al. Use of Nanoscale Titanium Dioxide as a UV-protection Component [P]. WO: 0136529, 2001—05—23.
- [8] 姚超, 吴凤芹, 林西平, 等. 金红石相纳米 TiO₂ 的制备及其屏蔽紫外线的研究 [J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15 (3): 1—4.

Effect of Silica Dioxide on the Thermal Stability of Nanosized Titanium Dioxide in the Rutile Phase

YAO Chao^{1,2}, GAO Guo—sheng², LIN Xi—ping², WANG Xin¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, 2. Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The nanosized titanium dioxide in the rutile phase was treated by amorphous silica using sodium silicate as source material to hydrolysis. The nanosized titanium dioxide was characterized by XRD, TEM and BET techniques. The results showed that silica deposited on the surface and gap of nanosized titanium dioxide. The thermal stability of nanosized titanium dioxide was promoted, the crystal grain and primary particles were suppressed from growing in the presence of silica. When the temperature of heat treatment was lower than 700 ℃, the crystal grain and primary particles of nanosized titanium dioxide treated by silica were almost unchanged. While the temperature of heat treatment was higher than 700 ℃, crystal grain and primary particles grew slowly, specific surface area and pore volume dropped quickly. With calcining at 900 ℃ for 2 h, the primary particle size of nanosized titanium dioxide treated by silica was 20—30 nm.

Key words: nanosized titanium dioxide; rutile; silica; crystal size; primary particle size