

# 纳米二氧化钛热处理过程研究

吴健春

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

**摘要:** 以四氯化钛为原料, 采用碱中和法制备水合二氧化钛, 然后在不同温度下热处理分别制备锐钛型纳米二氧化钛和金红石型纳米二氧化钛。采用拉曼光谱、XRD 和紫外可见光谱等手段分析了热处理过程对样品的晶体结构、比表面积、微孔体积、紫外吸收光谱等性能的影响。试验结果表明, 未经热处理的样品存在氧空位缺陷, 具有较大的晶格畸变, 随着热处理温度的提高, 样品晶粒尺寸从 6 nm 逐渐长大至 70 nm, 比表面积从  $186 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  减少至  $5.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 总孔体积从  $0.085 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  减小至  $0.0013 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 晶型由无定型向锐钛型和金红石相逐步转化, 晶格畸变逐渐减小。在  $600^\circ\text{C}$  以下热处理样品为锐钛型, 在  $600\sim 650^\circ\text{C}$  的温度下处理形成金红石与锐钛的混晶,  $680\sim 750^\circ\text{C}$  有六钛酸钠生成,  $800^\circ\text{C}$  以后全部转化为金红石结构。

**关键词:** 纳米二氧化钛; 四氯化钛; 热处理; 比表面积; 晶格畸变

**中图分类号:** TF823, TB34    **文献标志码:** A    **文章编号:** 1004-7638(2019)02-0013-05

**DOI:** 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.02.003

**开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



听语音  
与作者互动  
聊科研

## Study on Heat Treatment Process of Nano Titanium Dioxide

Wu Jianchun

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

**Abstract:** Titanium tetrachloride was used as raw material to prepare hydrated titanium dioxide by alkali neutralization method, and then anatase nano- $\text{TiO}_2$  and rutile nano- $\text{TiO}_2$  were prepared by heat treatment at different temperatures. The effects of heat treatment on the crystal structure, specific surface area, pore volume and UV absorption spectrum of the sample were analyzed by Raman spectroscopy, XRD and UV-visible spectroscopy, respectively. The experimental results show that the unheated samples have oxygen vacancy defects and have large lattice strain. With increase of the heat treatment temperature, the grain size of the samples grows from 6 nm to 70 nm with the specific surface area decreased from  $186 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  to  $5.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  and the total pore volume decreased from  $0.085 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  to  $0.0013 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively. Meanwhile, the crystal structure gradually transforms from amorphous phase into anatase and rutile phases accompanying gradual decrease of the lattice strain. The samples are composed of anatase phase with heat treatment temperature below  $600^\circ\text{C}$ , mixture of anatase and rutile phase at  $600\sim 650^\circ\text{C}$ , and rutile phase with heat treatment temperature higher than  $800^\circ\text{C}$ . At  $680\sim 750^\circ\text{C}$ , sodium hexatitanate is formed.

**Key words:** nano- $\text{TiO}_2$ ; titanium tetrachloride; heat treatment; specific surface area; lattice strain

收稿日期: 2018-11-01

基金项目: 四川省科技支撑计划(2015GZ0225)。

作者简介: 吴健春(1978—), 男, 四川简阳人, 主要从事纳米二氧化钛制备与应用研究及硫酸法钛白的工艺开发, E-mail:

wujianchun@126.com。

## 0 引言

纳米  $\text{TiO}_2$  因其光催化作用、紫外屏蔽效应、随角异色、光电效应等优异性能受到关注,被广泛应用到废水处理、空气净化、自清洁、太阳能电池、涂料、塑料和化妆品中<sup>[1-4]</sup>。通过纳米  $\text{TiO}_2$  的光催化作用,几乎所有的有机污染物都可被降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  以及相应的无机离子如  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  等<sup>[5]</sup>。Herrmann 等人<sup>[6]</sup> 利用光催化已经成功地回收了贵金属银。

纳米二氧化钛的制备方法有很多,主要分为物理法和化学法两类。物理法又称为机械粉碎法,对设备要求很高,而且粒子均匀性较差,又容易引入杂质。化学法包括气相化学法和液相化学法。气相法是利用挥发性金属化合物的蒸汽通过化学反应生成所需化合物。 $\text{TiCl}_4$  为原料的气相法包括气相氢氧焰水解法、气相氧化法、气体燃料燃烧法、常压微波等离子气相法、高频等离子体化学气相沉积法<sup>[7]</sup>。气相法制备纳米二氧化钛具有反应速度快,能连续生产,产品纯度高、颗粒细、分散性好、表面活性大等优点,其缺点是对反应器的构型、设备的材质、加热及进料方式等均有很高的要求。液相法是目前实验室和工业上广泛采用的制备纳米二氧化钛的方法。液相法主要有溶胶—凝胶法、水热合成法、沉淀法、醇盐水解法、微乳液法等。王琳等<sup>[8]</sup> 以钛酸丁酯为先驱物,乙醇为溶剂,醋酸为螯合剂,采用溶胶—凝胶法制备粉体纳米二氧化钛。牛新书等<sup>[9]</sup> 以  $\text{TiCl}_4$  为原料,在 CTAB/正丁醇/环己烷/水组成的微乳液体系中合成了纳米  $\text{TiO}_2$  具有良好的光催化氧化性能。丘永樑<sup>[10]</sup> 采用工业偏钛酸为原料,对水热法制备二氧化钛进行了研究。Hee-Dong Nam 等<sup>[11]</sup> 提出了一种不需煅烧工序的直接升温水解工艺。王祖鹁等<sup>[12]</sup> 常温下以锐钛矿型二氧化钛纳米晶为诱导剂,采用液相沉积法制备了二氧化钛薄膜。Wijndhoven<sup>[13]</sup> 用离心场形成的聚苯乙烯胶晶模板合成了  $\text{TiO}_2$  三维有序大孔材料。Brain 等<sup>[14]</sup> 采用聚苯乙烯胶晶模板得到紧密堆积的  $\text{TiO}_2$  大孔结构。

虽然制备纳米二氧化钛的方法很多,但是大多方法停留在实验室阶段。目前工业上用得较多的是液相沉积法,此种方法制备的纳米二氧化钛产品通常需要高温煅烧,煅烧强度对纳米二氧化钛的晶型、晶粒尺寸和应用性能均产生很大的影响。适当的煅烧制度是获得所需纳米二氧化钛的关键所在。因

此,有必要详细研究煅烧温度对纳米二氧化钛的晶型转化、晶粒尺寸变化、比表面积和空隙变化、晶体结构缺陷等的影响规律,以便确定适当的煅烧制度得到所需的纳米二氧化钛产品。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

试验所需主要原料为 1~3 mol/L 四氯化钛水热溶液,8%~10% 氢氧化钠溶液。

### 1.2 试验设备

试验所需主要设备见表 1。

表 1 试验所用主要仪器  
Table 1 The main experimental equipment

| 名称            | 型号              | 厂家           |
|---------------|-----------------|--------------|
| X-ray 衍射仪     | X'Pert Pro      | 荷兰帕纳科        |
| 紫外可见分光光度计     | UV-vis3200      | 上海美谱达仪器有限公司  |
| 全自动快速比表面积与孔隙度 | Gemini VII 2390 | 美国麦克仪器公司     |
| 拉曼光谱仪         | DXR532          | ThermoFisher |
| 热重分析仪         | TGA/DSC         | 梅特勒          |

### 1.3 样品制备

在冰水浴条件下,将 8%~10% 的氢氧化钠溶液缓慢滴入搅拌状态的 1~3 mol/L 的四氯化钛水溶液中,反应产生白色沉淀,当体系 pH 到 6.8~7.5 时停止加料。过滤浆料并用蒸馏水洗,然后将滤饼在不同温度进行热处理,得到纳米二氧化钛样品。

四氯化钛溶于水形成水溶液时进行部分水解,形成  $\text{H}^+$  和水解产物  $(\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n})^{2-}$ ,该产物和水作用形成络合物  $(\text{Ti}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n})\text{Cl}_{4-n}$ ,在加入氢氧化钠溶液过程中部分  $\text{H}^+$  被中和,促使水解进一步进行,  $\text{Cl}^-$  被  $\text{OH}^-$  取代,逐步形成  $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3)\text{Cl}_2$ ,  $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)\text{Cl}$ ,最终形成  $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ,在加热条件下,逐渐失去水得到二氧化钛。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热重分析

按 1.3 节的方法制备水合二氧化钛,过滤后滤饼进行热重分析,结果见图 1。

从图 1 的 TG 曲线可见,样品在 200 °C 之前质量迅速减少,该阶段主要是游离水脱水过程,与之对应 DSC 曲线在 100 °C 处出现了明显的吸热峰。在 200~400 °C,样品重量进一步减小,该部分主要是结合水的脱水过程。DSC 曲线在 476.44 °C,724.11 °C 和 747.53 °C 处

分别出现了放热峰,这三个阶段可能存在化学反应或相变过程,需要通过对热处理样做进一步分析。

## 2.2 热处理对晶体结构的影响

为了进一步分析样品在不同温度阶段的物理化学变化,分别在 105、300、500、650、700、750、800 °C 进行 1 h 保温热处理。然后,进行拉曼光谱分析,结果见图 2。

从图 2(a) 可见,在热处理温度为 105 °C 时只有一个宽化的拉曼峰,主要为无定型结构;300~600 °C,锐钛型的三个特征峰( $386.82\text{ cm}^{-1}$ ,  $508.03\text{ cm}^{-1}$ ,  $630.1\text{ cm}^{-1}$ ) 均出现,样品为纯锐钛结构,但是随温度的变化,  $386.82\text{ cm}^{-1}$  处的峰位有少量偏移,放大该部分图谱(b) 可见,105~600 °C 阶段,随着热处理温度的升高锐钛型二氧化钛的特征峰峰位由  $142.51\text{ cm}^{-1}$  移动到了  $133.3\text{ cm}^{-1}$ ,同时峰宽逐渐变窄。拉曼带的宽化和移动是缺氧的结果,样品在空气中退火可消除氧缺陷<sup>[1]</sup>;当温度升高到 650 °C 后,开始出现金红石的特征峰( $436.97\text{ cm}^{-1}$ ,  $599.91\text{ cm}^{-1}$ ),此时样品为金红石

与锐钛矿的混晶;当温度升到 680~700 °C 时,出现了多个非二氧化钛的拉曼峰,表明有未知的新相产生;当温度升到 800 °C 后样品全部转化为金红石结构。为了确定 680~750 °C 产生的未知相,对 680 °C 样品进行 XRD 分析,结果见图 3。

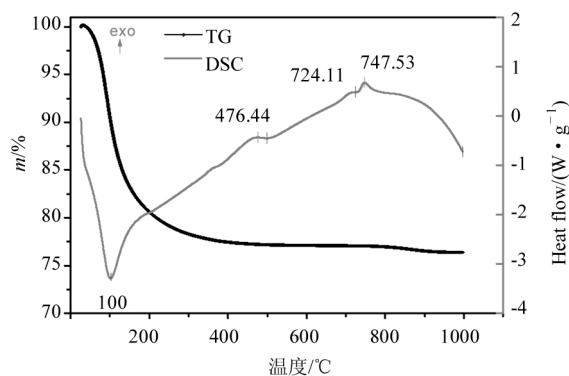


图 1 样品的 TG 和 DSC 曲线

Fig.1 TG and DSC curves of the sample

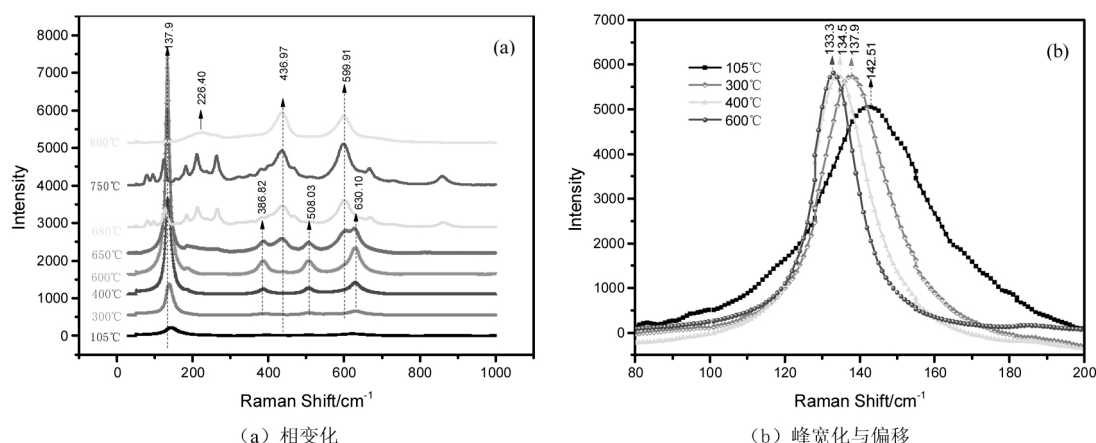


图 2 不同热处理后纳米二氧化钛的拉曼光谱

Fig.2 Raman spectra of nano-TiO<sub>2</sub> after heat treatment at different temperatures

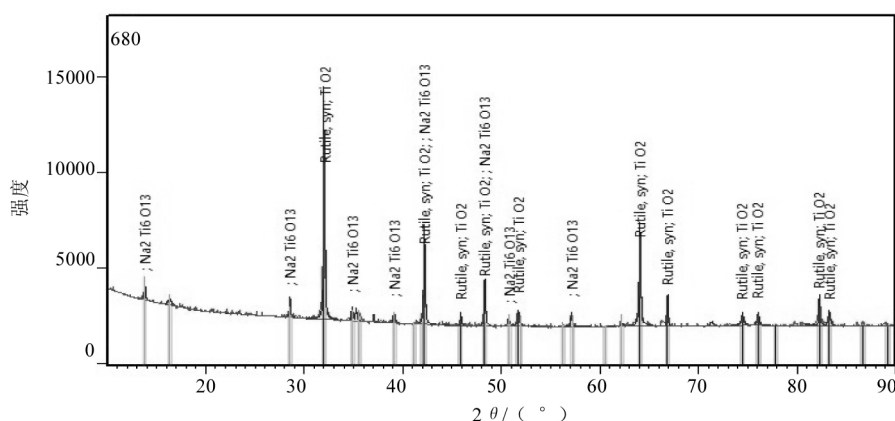


图 3 680 °C 热处理样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of sample with heat treatment at 680 °C

由 XRD 分析可知样品为金红石二氧化钛与六钛酸钠的混合物。由此可知,拉曼光谱中的未知相为六钛酸钠  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,其结构为单斜晶系。样品中之所以会产生六钛酸钠相,是因为样品洗涤过程中未将钠离子洗涤干净,在 680~700 °C 热处理过程中钠离子与二氧化钛发生反应而致。

锐钛型和金红石型二氧化钛均为四方晶系,锐钛型属于  $I4_1/amd$  (141) 群,金红石属于  $P4_2/mnm$  (136) 群。使用 xrd 数据,通过全谱拟合对其结构精修后计算样品晶胞参数、晶粒尺寸和 101 面的晶格畸变量,结果见表 2。

表 2 不同热处理样品的晶胞参数和晶粒尺寸

Table 2 Unit cell parameters and grain size of samples with different heat treatment temperatures

| 热处理温度/°C | 晶型  | a/nm     | c/nm     | 单包体积 $\times 10^6/\text{pm}^3$ | 晶粒尺寸/nm | 晶格畸变/% |
|----------|-----|----------|----------|--------------------------------|---------|--------|
| 标准物      | 锐钛  | 0.378 92 | 0.953 7  | 136.93                         |         |        |
| 标准物      | 金红石 | 0.459 37 | 0.295 88 | 62.40                          |         |        |
| 300      | 锐钛  | 0.379 10 | 0.949 68 | 136.5                          | 6       | 2.94   |
| 400      | 锐钛  | 0.378 41 | 0.950 23 | 136.0                          | 8       | 2.11   |
| 500      | 锐钛  | 0.378 44 | 0.949 86 | 136.0                          | 11      | 1.50   |
| 600      | 锐钛  | 0.378 28 | 0.950 60 | 136.0                          | 22      | 0.768  |
| 750      | 金红石 | 0.459 14 | 0.295 76 | 62.3                           | 63      | 0.151  |
| 800      | 金红石 | 0.459 21 | 0.295 77 | 62.4                           | 73      | 0.16   |

### 2.3 热处理对比表面积和孔径的影响

使用 BET 法检测样品的比表面积,使用 BJH 吸附法测量样品的孔体积,试验结果如图 4 所示。

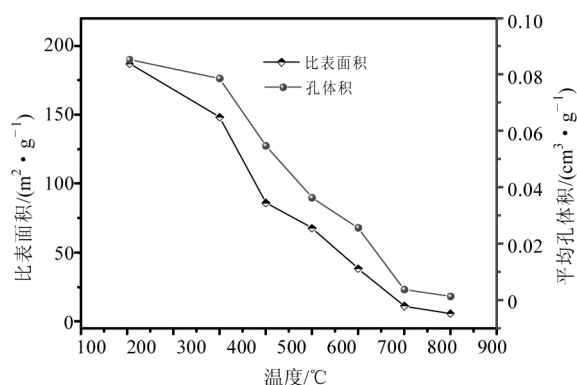


图 4 不同热处理样品的比表面积和孔体积

Fig.4 Specific surface area and pore volume of samples with different heat treatment temperatures

从图 4 可见,随着热处理温度增加,样品比表面积和微孔体积均逐渐下降。随着热处理温度由 105~800 °C 变化,样品晶粒尺寸从 6 nm 逐渐长大至 70 nm,部分界面消失,从而空隙减少,比表面积从  $186 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  减少至  $5.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,总孔体积从  $0.085 \text{ cm}^3$

从表 2 可见,金红石样的晶胞参数与标准金红石接近,锐钛型样品晶胞参数 a 值和标准样接近,但 c 值比标准样低。随热处理温度的升高,样品的晶粒尺寸逐渐增大,晶格畸变逐渐减小。纳米材料主要由纳米晶粒和晶粒界面两部分组成。晶粒内部的微观结构和传统晶体结构基本一样,只是由于每个晶粒包含有限个晶胞,晶格点阵必然会发生一定程度的弹性形变。晶格内部存在各种各样点阵缺陷,如空位,位错,晶格畸变等。随着温度升高,部分晶界消失,晶粒长大,晶格内部的晶格畸变逐渐降低。

•  $\text{g}^{-1}$  减小至  $0.0013 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

### 2.4 热处理对纳米二氧化钛紫外吸收的影响

将样品配制成 0.005% 的悬浮液,检测其吸光度变化,结果见图 5。

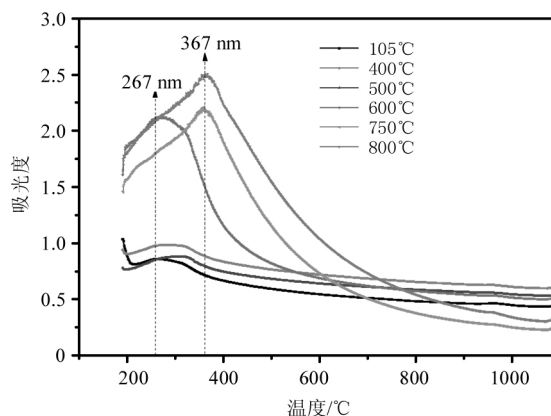


图 5 不同温度热处理样品的紫外可见光谱

Fig.5 UV-visible spectra of samples with heat treatment at different temperatures

从图 5 可见,500 °C 以下的样品对紫外线的吸收较弱,随着热处理温度的提高样品的紫外吸收强度逐步增加,并且 600 °C 以后吸收峰位从 267 nm 红移至

367 nm。 $\text{TiO}_2$  是一种 N 型半导体,当波长小于 400 nm 的紫外线照射到  $\text{TiO}_2$  表面时,价带上的电子可吸收紫外线而被激发到导带上,同时产生电子—空穴对,部分电子会迁移到表面,与  $\text{TiO}_2$  表面的羟基和吸附水作用形成羟氧自由基,羟氧自由基具有很强的氧化能力,会使其周围的有机物氧化分解。随着温度增加,样品结构由无定型→锐钛型→金红石转变,同时晶粒尺寸逐渐增加。由于锐钛型  $\text{TiO}_2$  的带隙宽度为 3.2 eV,金红石型  $\text{TiO}_2$  的带隙宽度为 3.0 eV,因而锐钛型的激发波长较金红石的低,在紫外光谱中表现为

锐钛型吸收峰波长比金红石吸收峰波长小。

### 3 结论

1) 在 600 °C 以下热处理样品为锐钛型,但是随着温度升高,其拉曼特征峰变窄且峰位发生偏移;在 650 °C 的温度下处理形成金红石与锐钛的混晶,800 °C 以后全部转化为金红石结构。

2) 随热处理温度提高样品的晶粒尺寸增加,晶格畸变减小,比表面积和微孔体积变小,紫外可见光谱吸收峰有红移的趋势。

### 参考文献

- [1] Yao Chao, Zhang Zhihong, Lin Xiping. Nanosized titanium dioxide in sunscreen preparations [J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2003, 33( 5) : 333–336.  
( 姚超, 张智宏, 林西平. 纳米技术与纳米材料( V) ——防晒化妆品中的纳米  $\text{TiO}_2$  [J]. 日用化学工业, 2003, 33( 5) : 333–336.)
- [2] Wu Jianchun, Sun Zuofeng, Huang Wanxia. Research on modifying exterior latex coating with nano- $\text{TiO}_2$  and nano- $\text{SiO}_2$  [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2005, 26( 1) : 34.  
( 吴健春, 孙作凤, 黄婉霞. 纳米  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  复合改性苯丙外墙乳胶漆的研究 [J]. 钢铁钒钛, 2005, 26( 1) : 34.)
- [3] Zhang Qinghong, Gao Lian. One-step preparation of size-defined aggregates of  $\text{TiO}_2$  nanocrystals with tuning of their phase and composition [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26 : 1535–1545.
- [4] Takeshi Morimoto, Hiroyuki Tomonaga, Akemi Mitani. Ultraviolet ray absorbing coatings on glass for automobiles [J]. Thin Solid Films, 1999, 351 : 61–65.
- [5] Wu Jianchun, Du Jianqiao, Wang Bin, et al. Application of rutile nano- $\text{TiO}_2$  in automotive paint [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39( 6) : 65–70.  
( 吴健春, 杜剑桥, 王斌, 等. 金红石纳米  $\text{TiO}_2$  及其在汽车漆中的应用 [J]. 钢铁钒钛, 2018, 39( 6) : 65–70.)
- [6] Wang Xu, Hu Xiaowen, Liang Jiye, et al. Preparation of nano- $\text{TiO}_2$  and its application in self-cleaning materials [J]. China Leather, 2018, 47( 2) : 28–34, 39.  
( 王旭, 胡小稳, 梁纪宇, 等. 纳米二氧化钛的制备及其在自清洁材料的应用 [J]. 中国皮革, 2018, 47( 2) : 28–34, 39.)
- [7] Andrew Mills, Richard H Davies, David Worsley. Water purification by semiconductor photocatalysis [J]. Chemical Society Review, 1993, 22 : 417.
- [8] Jean-Marie Herrmann, Jean Disdier, Pierre Pichat. Photocatalytic deposition of silver on powder titania: Consequences for the recovery of silver [J]. Journal of Catalysis, 1988 ( 113) : 72–81.
- [9] Wei Shaocong, Wang Xing. Research progress of nano- $\text{TiO}_2$  preparation by gasphase method [J]. China Paint, 2005, 20( 10) : 29–31.  
( 魏绍东, 王杏. 气相法制备纳米二氧化钛的研究进展 [J]. 中国涂料, 2005, 20( 10) : 29–31.)
- [10] Wang Lin, Wu Yining, Wang Yan. Study on preparation and characterization of nanometer-sized  $\text{TiO}_2$  by Sol-Gel method [J]. Journal of Harbin University of Commerce ( Natural Sciences Edition ), 2006, 22( 3) : 76–79.  
( 王琳, 吴忆宁, 汪炎. 溶胶—凝胶法制备纳米二氧化钛及其性能研究 [J]. 哈尔滨商业大学学报( 自然科学版), 2006, 22( 3) : 76–79.)
- [11] Niu Xinshu, Xu Yajie, Zhang Xuezhong, et al. Preparation in microemulsion and photocatalytic oxidation properties of nanosized  $\text{TiO}_2$  [J]. Journal of Functional Materials, 2003, 34( 5) : 548–552.  
( 牛新书, 许亚杰, 张学治, 等. 微乳液法制备纳米二氧化钛及其光催化活性 [J]. 功能材料, 2003, 34( 5) : 548–552.)
- [12] Qiu Yongliang. Studies on the preparation and modification of photocatalytic activity of titania by hydrothermal method [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2004.  
( 丘永樑. 水热法  $\text{TiO}_2$  制备及光活性修饰研究 [D]. 南京: 南京工业大学, 2004.)
- [13] Nam H D, Kim S J, Jung C H, et al. Preparation of ultrafine crystalline  $\text{TiO}_2$  powders from aqueous  $\text{TiCl}_4$  solution by precipitation [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1998, 37( 8) : 4603–4608.
- [14] Wang Zuyuan, Zhang Fengbao. The study on the preparation of titanium dioxide thin film by liquid phase deposition method [J]. Journal of Molecular Catalysis, 2003, 17( 6) : 421–424.  
( 王祖鹁, 张凤宝. 二氧化钛薄膜的液相沉积法制备研究 [J]. 分子催化, 2003, 17( 6) : 421–424.)
- [15] Wijn Hoven JEGJ, Vos W L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania [J]. Science, 1998, 281 : 802–804.
- [16] Brian T H, Christopher F B, Andreas S. Synthesis of macroporous minerals with high lyordered three-dimensional arrays of spherical voids [J]. Science, 1998, 281 : 538–540.
- [17] Zhang Zhikun, Cui Zuolin. Nanotechnology and nanomaterials [M]. Beijing: Defence Industry Press, 2000 : 69–70.  
( 张志焜, 崔作林. 纳米技术与纳米材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2000 : 69–70.)

编辑 杨冬梅