

电化学法制备高热稳定性锐钛矿型纳米 TiO_2

褚道葆* 周幸福

(安徽师范大学有机化学研究所 芜湖 241000)

林昌健 谭建光

(厦门大学材料科学系, 化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 以醇中加入少量有机胺导电盐作为电解液, 以工业纯钛作“牺牲”阳极, 控电流电解, 可分别得到乙醇钛、异丙醇钛、正丁醇钛等的相应醇溶液. 然后直接水解, 经溶胶-凝胶 (Sol-gel) 过程, 形成凝胶前体, 在 450、720 煅烧 30 min 后, 均得到高热稳定锐钛矿型 (anatase) 纳米 TiO_2 (10 nm 左右). 通过 FTIR, XRD, TEM 等测试手段, 对钛醇盐和纳米 TiO_2 进行了表征. 本文同时讨论了不同钛醇盐制备纳米 TiO_2 的优缺点, 发现钛酸乙酯制备的纳米 TiO_2 具有更好的晶型结构和热稳定性.

关键词 电合成, 钛醇盐, 纳米 TiO_2 , Sol-gel

TiO_2 作为一种重要的氧化物, 广泛用于光电材料、涂料、传感器、介电材料、催化剂及载体等重要领域. 其各种应用都与 TiO_2 粉体的性能有着直接关系, 晶型结构的热稳定性是影响纳米材料应用性能的关键因素之一. 由于锐钛矿型 TiO_2 比金红石型具有更高的光催化活性^[1], 因此, 研究高热稳定性纳米 TiO_2 的制备和相关性质具有重要意义.

随着纳米材料科学的发展, 纳米材料制备技术日益成熟. 近年来, 纳米 TiO_2 粉体制备方法有很大发展^[2], 如 TiCl_4 气相水解沉淀法, 乳浊液法和 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 水解沉淀法, Sol-gel 法等, 其中 Sol-gel 是制备纳米材料的有效方法, 但这些方法存在起始原料价格昂贵, 实验操作条件要求苛刻等缺点. 有机电解合成一般在常温常压下进行, 可通过调节电位控制电极反应的方向和电极反应的速度, 属于“绿色化学”范畴. 有机电解合成方法制备的金属醇盐纯度高, 工作环境好, 后处理容易, 成本低, 对环境污染少, 可望成为今后合成金属醇盐的一个方向. 本文采用电化学方法^[3~7], 一步法制备纳米材料的前驱体, 然后直接水解制备纳米 TiO_2 , 克服了传统方法的缺点, 生产成本低, 易于工业化生产.

1 实验

1.1 仪器及试剂

试剂均为分析纯, 乙醇、异丙醇、正丁醇和有机胺导电盐使用前均进一步除水. 采用工业纯

本文 1999-03-18 收到; 国家自然科学基金及安徽省教委科研基金资助项目

* 通讯联系人

钛(TA-1)为“牺牲”阳极. 电解电源为 WY-302 稳压电源, 电解槽自行设计. 红外分析采用 PERKIN ELMER FTIR Spectrometer spectrum 2000 光谱仪, 纳米 TiO_2 的 XRD 表征采用理学 (Rgaku) rotaflex D/max-C XRD, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ nm}$) 40 kV 系统.

1.2 纳米 TiO_2 制备

处理后的钛片作阳极, 铂片作阴极, 电解液为 0.005 mol/L 的 $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$ 醇溶液, 控制电流为 400 mA , 电解温度为 $50 \sim 70^\circ\text{C}$, 在无水条件下电解 8 h 后得到淡黄色钛醇盐溶液. 将钛醇盐的电解液直接水解, 由于钛酸乙酯极不稳定, 水解作用使溶液出现白色浑浊, 用醋酸滴至溶液变为澄清, 缓慢滴入高速搅拌的蒸馏水中, 此时水溶液变为白色乳胶液, pH 为 $5.02 \sim 5.30$ 左右, 放置 $4 \sim 5 \text{ h}$ 后, 未出现分层现象. 为了达到对溶胶进行洗涤, 采用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 $\text{pH} = 9.44$, 静置几分钟, 乳胶液开始分层, 吸取上层清液, 再加入蒸馏水, 高速搅拌形成乳液, 用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 $\text{pH} = 9.44$, 重复上述操作 $2 \sim 3$ 次, 达到洗涤除去杂质离子的作用.

将上面得到的下层絮状物, 用醋酸调节 pH 值至 5 左右, 使其成为稳定的乳白溶胶. 将此溶胶放置红外灯(温度范围 $69 \sim 72^\circ\text{C}$)下干燥蒸发除去水分, 随着水分的挥发, 溶胶逐渐浓缩, 粘度逐渐增大, 流动性减小, 呈现均匀乳白色稠状物, 最后, 形成果冻状弹性凝胶体. 在溶胶逐渐浓缩而弹性凝胶体尚未形成之时, 加入乙醇使溶解稀释, 然后放置红外灯下干燥, 即可得到分散很好的粉体. 再经 450°C , 720°C 煅烧 30 min 后, 得到纳米 TiO_2 晶体.

重复上述实验, 由钛酸异丙酯, 钛酸正丁酯也可制备纳米 TiO_2 .

2 结果与讨论

2.1 中间物的红外分析

分别对所得前体进行 FTIR 测试, 结果如表 1 所列. FTIR 谱证明了钛醇盐的存在, 红外光谱所示的特征峰与文献提供的钛醇盐 FTIR 谱符合. 451 cm^{-1} 和 606 cm^{-1} 是 Ti-O 键的强吸收, 1035 cm^{-1} 附近是 Ti-O-C 中 C-O 键的强吸收, 1446 cm^{-1} 附近是 C-H 的弯曲振动, 2967 cm^{-1} 附近是 C-H 的伸缩振动.

表 1 电化学方法制备金属醇盐及产物的性质

Tab. 1 Electrochemical preparation and characteristics of metal alkoxides

阳 极	电 解 液	电压/V	电流/A	时间/h	产物	产率/g	电流 效率/%	表面 性质	红外分析(cm^{-1})
Ti	EtOH	30	0.40	8	$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	5.16	80	浅黄 液体	2967, 2930, 2870, 1460, 1370 1141, 1035, 624, 547, 451
Ti	iPrOH	30	0.30	8	$\text{Ti}(\text{OPri})_4$	5.66	90	浅黄 液体	2971, 2930, 2884, 1465, 1340 1130, 1014, 620, 531, 486
Ti	BuOH	30	0.20	8	$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	3.29	65	黄色 液体	2958, 2932, 2870, 1462, 1382 1097, 1038, 645, 542, 492

2.2 不同钛醇盐制备的纳米 TiO_2 的表征与比较

由三种钛醇盐制备的粉体经水解后均为无定型. 在 450 、720 煅烧后, 粉体晶型均为锐钛矿型. 图 1 为钛酸乙酯水解后粉体的 XRD 谱图, 谱图表明水解后粉体呈现无定型态, 经 450 煅烧后, 粉体呈现锐钛矿型, 720 时粉体仍为锐钛矿型, 随着温度的升高, 主峰 (101 面) 变化不大, 说明粉体的颗粒尺寸未明显增大. 根据 Scherrer 公式计算, 颗粒度分别为: 10 nm; 20 nm. 图 2 为三种钛醇盐制备的纳米 TiO_2 分别在 450 、720 煅烧后的 XRD 比较谱

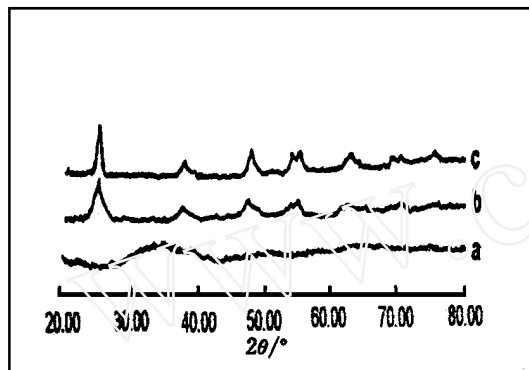


图 1 钛酸乙酯制备粉体的 XRD 谱图

Fig 1 XRD Patterns of powder from titanium ethoxide (a) : at 60 , (b) : at 450 , (c) : at 720

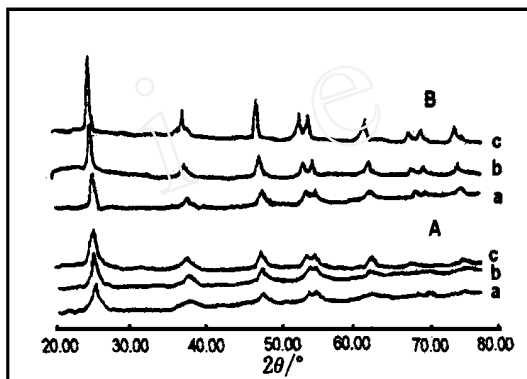


图 2 不同粉体 450 、720 煅烧后的 XRD 谱图

Fig 2 XRD patterns of powders calcined at 450 (A) , 720 (B) (a) : From $\text{Ti}(\text{OEt})_4$; (b) : $\text{Ti}(\text{Opr-i})_4$; (c) : $\text{Ti}(\text{Obu-n})_4$

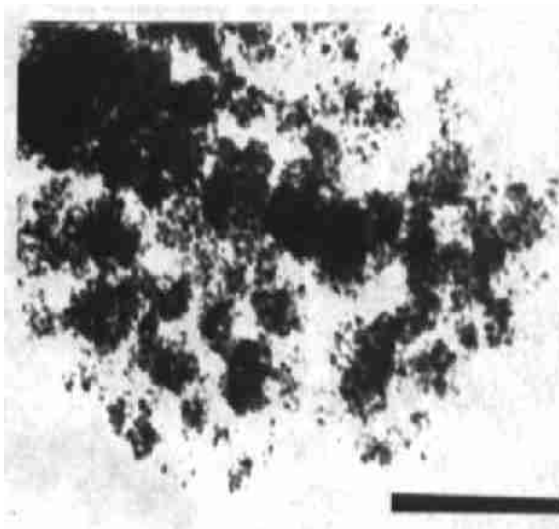


图 3 钛酸乙酯制备的 TiO_2 450 的 TEM 照片

Fig 3 TEM photograph of TiO_2 from titanium ethoxide ($\times 10^5$)



图 4 钛酸乙酯制备 TiO_2 在 720 的 TEM 照片

Fig 4 TEM photograph of TiO_2 from titanium ethoxide calcined at 450 calcined at 720 ($\times 10^5$)

图,表明三种方法制备的粉体在 450 ℃ 时的颗粒度均在 10 nm 左右. 其 720 ℃ 时的 XRD 谱图表明随着温度的升高,钛酸丁酯制备的纳米粉体颗粒度变化最大,而钛酸乙酯的颗粒度变化最小. 图 3、图 4 为钛酸乙酯制备的粉体分别在 450 ℃、720 ℃ 煅烧后的 TEM 照片,图中颗粒呈球状且粒度分布均匀.

表 2 总结了不同钛醇盐制备纳米粉体的过程及粉体的性质. 结果表明由电化学溶解阳极法制备的纳米 TiO_2 具有晶型结构的热稳定性. 根据 XRD 的 TiO_2 101 面半峰宽及 Scherrer 公式估算,结合 TEM 照片分析发现钛酸乙酯虽然水解速度快,反应不易控制,但其制备的纳米 TiO_2 具有单分散的球形结构,温度升高时纳米粒径增大趋势最小,并且具有更好的晶型结构和热稳定性. 钛醇盐的稳定性随着烷氧基碳链的增加而增加,水解速度逐渐减少.

表 2 不同钛醇盐制备纳米 TiO_2 的比较

Tab. 2 Comparason of TiO_2 products prepared by different titanium alkoxides

	钛酸乙酯	钛酸异丙酯	钛酸正丁酯
水解速度	很快	快	一般
水解后晶型	无定型	无定型	无定型
粉体的聚集状	单分散	多分散	多分散
粉体烘干后的颜色	草灰色	微黄色	淡黄色
450 ℃ 的晶型及粒径	anatase, ~ 10nm	anatase, ~ 10nm	anatase, ~ 10nm
720 ℃ 的晶型及粒径	anatase, ~ 20nm	anatase, ~ 50nm	anatase, ~ 80nm
不同温度时粒径变化	小	较大	大

3 结 论

- 1) 探索了一种电化学合成法制备纳米 TiO_2 材料的新途径.
- 2) 电化学法制备纳米材料,由于反应中没有引入其它杂质,产物纯度可以达到很高.
- 3) 不同前驱体制备的纳米 TiO_2 性能各异. 钛酸乙酯水解速度快,反应不易控制,但其制备的纳米粉体呈单分散状,煅烧时粒径变化小,热稳定性好.
- 4) 不同钛醇盐的性质不同. 随着烷氧基碳链的增加,钛醇盐稳定性增加,水解速度减小.

Preparation of Nanocrystalline TiO_2 (Anatase) with High Thermal and Textural Stability by Electrochemical Method

Chu DaoBao * Zhou Xingfu

(*Inst. of Org. Chem., Anhui Normal Univ., Wuhu 241000*)

Lin Changjian Tang Jianguang

(*Dept. Mat. Sci., Dept. Chem., State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surf.,
Xiamen Univ., Xiamen 361005*)

Abstract Titanium alkoxides were prepared by anodic dissolution of metallic titanium in absolute ethanol in the presence of $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$ (electro-conductive additives). The solution was directly hydrolyzed to prepare nanocrystalline of TiO_2 (about 10nm) by a sol-gel process. The precursor gels were calcined at $T = 450$ and 720 for 30 min, and nanocrystalline of TiO_2 (anatase) with high textural and thermal stability was obtained. FTIR, XRD, TEM, were used to characterize the structure of titanium alkoxides and nanocrystalline of TiO_2 . The characteristics of nanocrystalline of TiO_2 was depended on the properties of titanium alkoxides. The $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ as a source of titanium yielded the best textural and thermal stability nanocrystalline of TiO_2 .

Key words Electrosynthesis, Titanium alkoxides, Nanocrystalline TiO_2 , Sol-gel process

References

- 1 赵文宽,方佑龄等. 高热稳定性锐钛矿型 TiO_2 纳米粉体的制备. 无机材料学报, 1998, 13 (4): 608 ~ 612
- 2 Kavan L, O'Regan B, Kay A, Gratzel M. Preparation of TiO_2 (anatase) films on electrodes by anodic oxidative hydrolysis of TiCl_3 . J. Electroanal. Chem. 1993, 346: 291 ~ 307
- 3 Banait J S, Pahil P K. Electrochemical reactions of some polyhydric alcohols at a copper anode. Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 1986, 16: 1217
- 4 Bradley D C, Mehrotra R C, Gaut D P. Metal alkoxides. New York: Academic Press, 1978
- 5 Livage J, Sanchez C. Sol-gel chemistry. J. of Non-Crystalline Solids, 1992, 145: 11 ~ 19
- 6 Turova N Ya, Turevskaya E P. Physicochemical approach to the studies of metal alkoxides. Polyhedron 1998, 17(5 ~ 6): 899 ~ 915
- 7 Doeuff S, Henry M, Hydrolysis of titanium alkoxides. Journal of Non-Crystalline Solids 1987, 89: 206 ~ 216