

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710023945.5

[51] Int. Cl.

*C01G 23/047 (2006.01)*

*B82B 3/00 (2006.01)*

[43] 公开日 2008 年 12 月 31 日

[11] 公开号 CN 101333002A

[22] 申请日 2007.6.27

[21] 申请号 200710023945.5

[71] 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市 1110 信箱

[72] 发明人 孙爱华 郭鹏举 李志祥 陈 林

庄 重 李 勇 崔 平

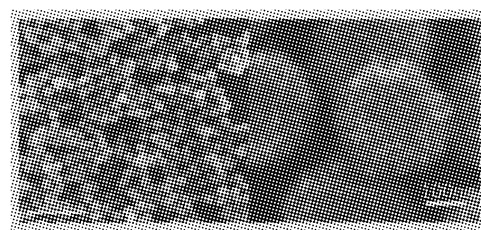
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体及其制备方法

## [57] 摘要

本发明公开了一种具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体及其制备方法。材料包括金红石相二氧化钛纳米粉体，特别是金红石相二氧化钛纳米粉体为球状物，球状物的球径为 100 ~ 200nm，其表面为刺状物；方法包括液相法，特别是(a)将四氯化钛于 0 ~ 10℃下加入搅拌中的与水部分互溶或不能互溶的有机溶剂中，得到摩尔浓度为 0.1 ~ 2mol/L 的四氯化钛溶液；(b)先向四氯化钛溶液中加入水进行稀释，其中，水与有机溶剂的体积比为 1 : 1 ~ 10，得到澄清透明的分层溶液，再将此分层溶液于 60 ~ 120℃下搅拌 1 ~ 4 小时，陈化至少 1 天后过滤、沉淀，制得具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体，其中的有机溶剂为醇类或烷类。它可广泛地用于涂料工



1、一种具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体，包括金红石相二氧化钛纳米粉体，其特征在于所说金红石相二氧化钛纳米粉体为球状物，所说球状物的球径为 100~200nm，其表面为刺状物。

2、根据权利要求 1 所述的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体，其特征是刺状物的长度为 5~15nm。

3、根据权利要求 1 所述的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体的制备方法，包括液相法，其特征于是按以下步骤完成的：

(a) 将四氯化钛于 0~10℃下加入搅拌中的与水部分互溶或不能互溶的有机溶剂中，得到摩尔浓度为 0.1~2mol/L 的四氯化钛溶液；

(b) 先向四氯化钛溶液中加入水进行稀释，其中，水与有机溶剂的体积比为 1:1~10，得到澄清透明的分层溶液，再将此分层溶液于 60~120℃下搅拌 1~4 小时，陈化至少 1 天后过滤、沉淀，制得具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体。

4、根据权利要求 3 所述的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体的制备方法，其特征是四氯化钛加入有机溶剂中时为缓慢滴入。

5、根据权利要求 3 所述的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体的制备方法，其特征是与水部分互溶或不能互溶的有机溶剂为醇类或烷类，其中，醇类为正丁醇或正戊醇或正己醇或正辛醇，烷类为正己烷或正戊烷或正辛烷或环己烷或正庚烷中的一种或其混合液。

6、根据权利要求 3 所述的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体的制备方法，其特征是水为去离子水或蒸馏水。

7、根据权利要求 3 所述的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体的制备方法，其特征是陈化的天数为 1~5 天。

8、根据权利要求 3 所述的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体的制备方法，其特征是在向四氯化钛溶液中加入水进行稀释前，向四氯化钛溶液中加入表面活性剂，其中，表面活性剂与四氯化钛溶液的质量比为 0.1~1:100。

9、根据权利要求 8 所述的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体的制备方法，其特征是表面活性剂为十六烷基三甲基溴化胺或聚乙烯基吡咯烷酮或羟

丙基纤维素或 2-乙基己基琥珀酸磺酸钠或十二烷基磺酸钠或十六烷基磺酸钠或十二烷基苯磺酸钠，或为非离子表面活性剂中的 TritonX 系列或 OP 类或聚乙二醇或其中的一种或几种。

10、根据权利要求 3 所述的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体的制备方法，其特征是将制得的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体于 300~600℃ 下热处理 2~3 小时。

## 具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体及其制备方法

**技术领域** 本发明涉及一种纳米粉体及制法，尤其是一种具有特殊形貌的二氧化钛（ $\text{TiO}_2$ ）纳米粉体及其制备方法。

**背景技术** 二氧化钛作为一种重要的金属氧化物，因其具有很高的化学稳定性、热稳定性、强紫外光屏蔽能力等性能，在很多领域均有着广泛的应用和潜在的利用价值。如功能陶瓷、化妆品、催化剂及传感材料等。研究表明，二氧化钛的晶型、形貌等物理特性对其应用性能有着至关重要的作用，例如，涂料工业、陶瓷介质材料和微波介质材料都大量使用金红石型的二氧化钛粉体；锐钛矿相的二氧化钛由于活性很高，常被用于热敏太阳能电池、敏感元件、空气、水的净化处理、防污、防雾和自清洁等方面；粒度分布与形状也会影响二氧化钛颜料的光学性能，一般情况下，其大小分布越窄、亮度越高、针状粒子比非针状的具有更大的着色力；而球形的粒子滑动摩擦系数最低，具有优异的扩展性、流动性和填充性，更易于和其他物料混合均匀。为此，人们作了不懈的努力，试图通过简单易控的方法制得不同晶相、结晶良好、不同形状的二氧化钛粉体，如在2007年2月21日公开的中国发明专利申请公布说明书CN 1915832A中披露的“一种蒲公英状二氧化钛微球及其制备方法”。它意欲提供一种三维蒲公英状二氧化钛微球粉体及其制备方法；其中，粉体由呈蒲公英形状的金红石相二氧化钛微球构成，微球的直径尺寸为 $0.2 \sim 2.5 \mu\text{m}$ ，制备方法为先使用氢氧化钠溶液调节含有 $\text{NaCl } 0 \sim 12\text{mol/L}$ 和 $\text{TiCl}_3 \text{ } 0.13 \sim 0.17\text{mol/L}$ 的水溶液pH值在 $3 \sim 8$ 之间，再于 $4 \times 10^5 \sim 14 \times 10^5$ 帕、 $160 \sim 210^\circ\text{C}$ 反应 $2 \sim 7$ 小时，然后，自然冷却到 $60^\circ\text{C}$ 以下，经清洗、过滤和干燥而得。但是，无论是二氧化钛微球粉体，还是其制备方法，都存在着不足之处，首先，二氧化钛微球的直径还是过大，使粉体的比表面积较低，难以充分地发挥二氧化钛粉体的功效；其次，制备方法繁杂，不仅需要引入氢氧化钠溶液作为pH的调节剂，还需在高压、高温下反应才能生成产物，这不但极易引进杂质，难以提高二氧化钛的纯度，还过多地消耗了能源，增大了生产的成本；再次，制备中所使用的反应设备高压釜的内壁需聚四氟乙

烯衬贴，使产物的制备受到了设备的制约，难以大规模的工业化生产。

**发明内容** 本发明要解决的技术问题为克服现有技术中的不足之处，提供一种有着“多刺”的特殊结构、比表面积较大、粒径分布较窄的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体。

本发明要解决的另一个技术问题为提供一种使用廉价原料来制备具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体的制备方法。

为解决本发明的技术问题，所采用的技术方案为：具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体包括金红石相二氧化钛纳米粉体，特别是所说金红石相二氧化钛纳米粉体为球状物，所说球状物的球径为 100~200nm，其表面为刺状物。

作为具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体的进一步改进，所述的刺状物的长度为 5~15nm。

为解决本发明的另一个技术问题，所采用的另一个技术方案为：具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体的制备方法包括液相法，特别是它是按以下步骤完成的：(a) 将四氯化钛于 0~10℃下加入搅拌中的与水部分互溶或不能互溶的有机溶剂中，得到摩尔浓度为 0.1~2mol/L 的四氯化钛溶液；(b) 先向四氯化钛溶液中加入水进行稀释，其中，水与有机溶剂的体积比为 1:1~10，得到澄清透明的分层溶液，再将此分层溶液于 60~120℃下搅拌 1~4 小时，陈化至少 1 天后过滤、沉淀，制得具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体。

作为具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体的制备方法的进一步改进，所述的四氯化钛加入有机溶剂中时为缓慢滴入；所述的与水部分互溶或不能互溶的有机溶剂为醇类或烷类，其中，醇类为正丁醇或正戊醇或正己醇或正辛醇，烷类为正己烷或正戊烷或正辛烷或环己烷或正庚烷中的一种或其混合液；所述的水为去离子水或蒸馏水；所述的陈化的天数为 1~5 天；所述的在向四氯化钛溶液中加入水进行稀释前，向四氯化钛溶液中加入表面活性剂，其中，表面活性剂与四氯化钛溶液的质量比为 0.1~1:100；所述的表面活性剂为十六烷基三甲基溴化胺或聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) 或羟丙基纤维素 (HPC) 或 2-乙基己基琥珀酸磺酸钠 (AOT) 或十二烷基磺酸钠 (SDS) 或十六烷基磺酸钠 (SDBS) 或十二烷基苯磺酸钠 (DBS)，或为非离子表面活性剂中的 TritonX 系列或 OP 类或聚乙二醇或其中的一种或几种；所述的将制得的具

有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体于 300~600℃下热处理 2~3 小时。

相对于现有技术的有益效果是，其一，对制得的纳米粉体分别多次使用场发射扫描电子显微镜和 X-射线衍射仪来进行形态和结构的表征，从得到的扫描电镜照片和 X-射线衍射谱图可知，粉体为球状物，球状物的表面为刺状物，其中，球状物的球径为 100~200nm，刺状物的长度为 5~15nm。球状物间的分散性很好，且粒度分布范围很窄，仅为 100nm。球状物和刺状物的晶体结构完全为金红石型的二氧化钛；其二，制备方法简便，既不需强碱氢氧化钠作为原料，又不需高压和高温的工艺过程，对生产环境无任何不利的影响，具有能耗低、绿色环保、生产的成本低、效率高的特点；其三，制备过程中对设备无任何特殊的要求，不仅适于工业化的大规模生产，还易于商业化的应用。

作为有益效果的进一步体现，一是四氯化钛加入有机溶剂中时优选缓慢滴入，利于四氯化钛溶液的均匀形成；二是与水部分互溶或不能互溶的有机溶剂优选醇类或烷类，其中，醇类优选正丁醇或正戊醇或正己醇或正辛醇，烷类优选正己烷或正戊烷或正辛烷或环己烷或正庚烷中的一种或其混合液，既使得原料的来源较为丰富，又使制备工艺更易实施且灵活；三是陈化的天数选为 1~5 天，即可使反应完全结束；四是在向四氯化钛溶液中加入水进行稀释前，向四氯化钛溶液中加入表面活性剂，较好地控制了反应的进行；五是将制得的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体于 300~600℃下热处理 2~3 小时，除去除沉淀中的水和有机物之外，还使产物的结晶更加完整。

附图说明 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的描述。

图 1 是对制得的纳米粉体使用日本 JEOL 公司的场发射扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察后拍摄的 SEM 照片，其中，图 1b 是图 1a 的放大的 SEM 照片，由这两张 SEM 照片可见，所制得的纳米粉体的分散性很好，纳米粉体的形状为多刺的球状物，其球径的分布范围很窄；

图 2 是分别对制得的和经过热处理的纳米粉体使用 Philips X'Pert 型 X-射线衍射仪进行测试后得到的 X-射线衍射 (XRD) 图谱，其中，纵坐标为相对强度，横坐标为衍射角。该 XRD 图谱中的曲线 a 为二氧化钛金红石相的标准谱线，曲线 b 为制得后未经热处理的纳米粉体的谱线，曲线 c 为制得后

再于 300℃ 下热处理 2 小时的纳米粉体的谱线, 曲线 d 为制得后再于 500℃ 下热处理 2 小时的纳米粉体的谱线。由 XRD 图谱可知, 曲线 b、c、d 和曲线 a 之间无本质的区别。

具体实施方式 首先用常规方法制得或从市场购得作为醇类有机溶剂的正丁醇、正戊醇、正己醇和正辛醇, 作为烷类有机溶剂的正己烷、正戊烷、正辛烷、环己烷和正庚烷, 作为水的去离子水或蒸馏水, 作为表面活性剂的十六烷基三甲基溴化胺、聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)、羟丙基纤维素 (HPC)、2-乙基己基琥珀酸磺酸钠 (AOT)、十二烷基磺酸钠 (SDS)、十六烷基磺酸钠 (SDBS) 和十二烷基苯磺酸钠 (DBS), 以及非离子表面活性剂中的 TritonX 系列、OP 类和聚乙二醇。接着,

实施例 1: 按以下步骤依次完成制备: a) 先将四氯化钛于 0℃ 下加入搅拌中的与水部分互溶或不能互溶的有机溶剂中, 得到摩尔浓度为 0.1mol/L 的四氯化钛溶液; 其中, 有机溶剂选用醇类有机溶剂中的正丁醇, 四氯化钛加入有机溶剂中时为缓慢滴入。再向四氯化钛溶液中加入表面活性剂, 其中, 表面活性剂与四氯化钛溶液的质量比为 0.1: 100, 表面活性剂选用十六烷基三甲基溴化胺。b) 先向四氯化钛溶液中加入去离子水进行稀释, 其中, 去离子水与有机溶剂的体积比为 1: 1, 得到澄清透明的分层溶液。再将此分层溶液于 60℃ 下搅拌 4 小时, 陈化 1 天后过滤、沉淀, 制得如图 1 和如图 2 中的曲线 b 所示的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体。c) 将制得的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体于 300℃ 下热处理 3 小时, 制得如图 1 和如图 2 中的曲线 c 所示的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体。

实施例 2: 按以下步骤依次完成制备: a) 先将四氯化钛于 2℃ 下加入搅拌中的与水部分互溶或不能互溶的有机溶剂中, 得到摩尔浓度为 0.6mol/L 的四氯化钛溶液; 其中, 有机溶剂选用醇类有机溶剂中的正丁醇, 四氯化钛加入有机溶剂中时为缓慢滴入。再向四氯化钛溶液中加入表面活性剂, 其中, 表面活性剂与四氯化钛溶液的质量比为 0.3: 100, 表面活性剂选用十六烷基三甲基溴化胺。b) 先向四氯化钛溶液中加入去离子水进行稀释, 其中, 去离子水与有机溶剂的体积比为 1: 3, 得到澄清透明的分层溶液。再将此分层溶液于 75℃ 下搅拌 3.5 小时, 陈化 2 天后过滤、沉淀, 制得如图 1 和如图 2

中的曲线 b 所示的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体。c) 将制得的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体于 380℃ 下热处理 2.8 小时, 制得如图 1 和如图 2 中的曲线 c 所示的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体。

实施例 3: 按以下步骤依次完成制备: a) 先将四氯化钛于 5℃ 下加入搅拌中的与水部分互溶或不能互溶的有机溶剂中, 得到摩尔浓度为 1mol/L 的四氯化钛溶液; 其中, 有机溶剂选用醇类有机溶剂中的正丁醇, 四氯化钛加入有机溶剂中时为缓慢滴入。再向四氯化钛溶液中加入表面活性剂, 其中, 表面活性剂与四氯化钛溶液的质量比为 0.5: 100, 表面活性剂选用十六烷基三甲基溴化胺。b) 先向四氯化钛溶液中加入去离子水进行稀释, 其中, 去离子水与有机溶剂的体积比为 1: 5, 得到澄清透明的分层溶液。再将此分层溶液于 90℃ 下搅拌 3 小时, 陈化 3 天后过滤、沉淀, 制得如图 1 和如图 2 中的曲线 b 所示的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体。c) 将制得的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体于 450℃ 下热处理 2.5 小时, 制得如图 1 和如图 2 中的曲线 c 所示的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体。

实施例 4: 按以下步骤依次完成制备: a) 先将四氯化钛于 8℃ 下加入搅拌中的与水部分互溶或不能互溶的有机溶剂中, 得到摩尔浓度为 1.5mol/L 的四氯化钛溶液; 其中, 有机溶剂选用醇类有机溶剂中的正丁醇, 四氯化钛加入有机溶剂中时为缓慢滴入。再向四氯化钛溶液中加入表面活性剂, 其中, 表面活性剂与四氯化钛溶液的质量比为 0.8: 100, 表面活性剂选用十六烷基三甲基溴化胺。b) 先向四氯化钛溶液中加入去离子水进行稀释, 其中, 去离子水与有机溶剂的体积比为 1: 8, 得到澄清透明的分层溶液。再将此分层溶液于 105℃ 下搅拌 2 小时, 陈化 4 天后过滤、沉淀, 制得如图 1 和如图 2 中的曲线 b 所示的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体。c) 将制得的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体于 520℃ 下热处理 2.3 小时, 制得如图 1 和如图 2 中的曲线 d 所示的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体。

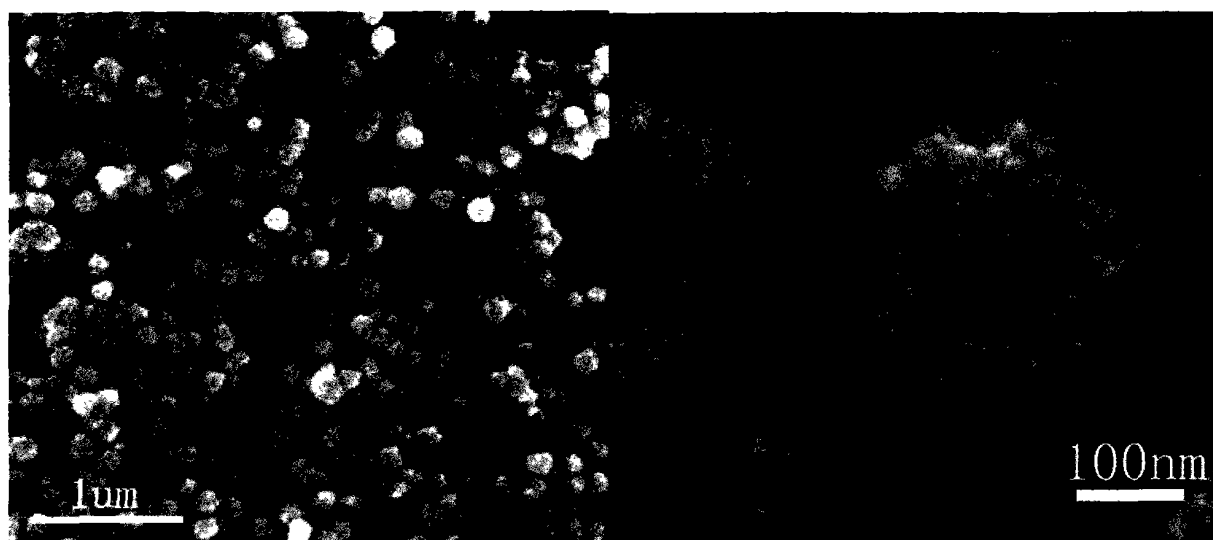
实施例 5: 按以下步骤依次完成制备: a) 先将四氯化钛于 10℃ 下加入搅拌中的与水部分互溶或不能互溶的有机溶剂中, 得到摩尔浓度为 2mol/L 的四氯化钛溶液; 其中, 有机溶剂选用醇类有机溶剂中的正丁醇, 四氯化钛加入有机溶剂中时为缓慢滴入。再向四氯化钛溶液中加入表面活性剂, 其中,



表面活性剂与四氯化钛溶液的质量比为 1: 100, 表面活性剂选用十六烷基三甲基溴化胺。b) 先向四氯化钛溶液中加入去离子水进行稀释, 其中, 去离子水与有机溶剂的体积比为 1: 10, 得到澄清透明的分层溶液。再将此分层溶液于 120℃下搅拌 1 小时, 陈化 5 天后过滤、沉淀, 制得如图 1 和如图 2 中的曲线 b 所示的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体。c) 将制得的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体于 600℃下热处理 2 小时, 制得如图 1 和如图 2 中的曲线 d 所示的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体。

再分别选用醇类有机溶剂中的正戊醇或正己醇或正辛醇或烷类有机溶剂中的正己烷或正戊烷或正辛烷或环己烷或正庚烷中的一种或其混合液, 水中的蒸馏水, 表面活性剂中的聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) 或羟丙基纤维素 (HPC) 或 2-乙基己基琥珀酸磺酸钠 (AOT) 或十二烷基磺酸钠 (SDS) 或十六烷基磺酸钠 (SDBS) 或十二烷基苯磺酸钠 (DBS) 或非离子表面活性剂中的 TritonX 系列或 OP 类或聚乙二醇或其中的一种或几种, 重复上述实施例 1~5, 同样制得如图 1 和如图 2 中的曲线 b~d 所示的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体。

显然, 本领域的技术人员可以对本发明的具有特殊形貌的二氧化钛纳米粉体及其制备方法进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样, 倘若对本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内, 则本发明也意图包含这些改动和变型在内。



(a)

(b)

图 1

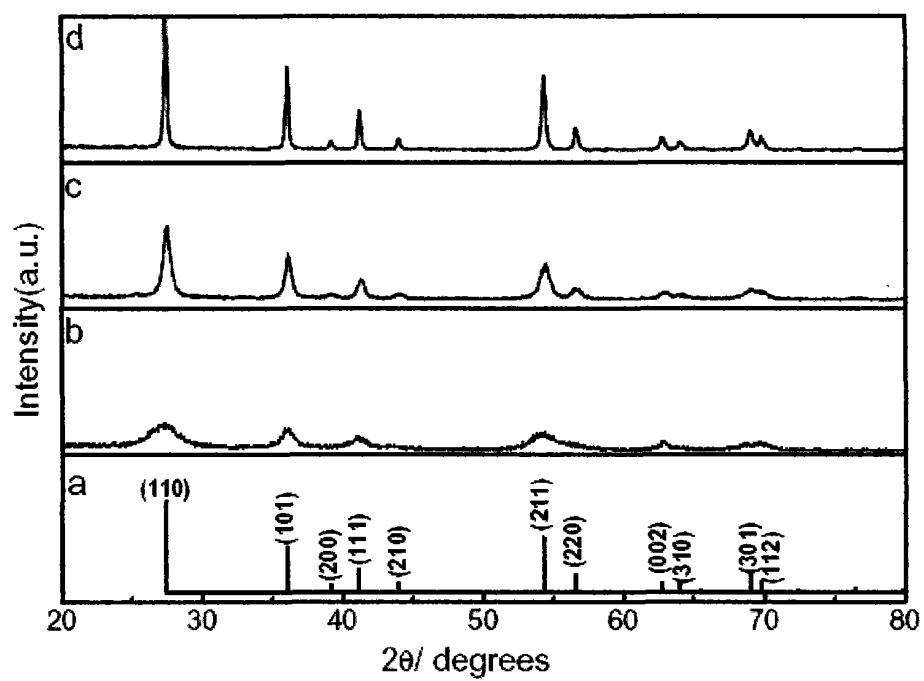


图 2