

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C01G 23/047

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96117100.6

[45]授权公告日 1999年8月4日

[11]授权公告号 CN 1044463C

[22]申请日 96.9.18 [24]颁证日 99.5.12

[21]申请号 96117100.6

[73]专利权人 中国科学院固体物理研究所

地址 230031 安徽省合肥市 1129 信箱

[72]发明人 程黎放 张怡 储昭琴

田兴友 胡智学 张立德

[56]参考文献

CN1078214A 1993.11.10 C01G23/047

CN1090551A 1994.8.10 C01G23/047

CN1101624A 1995.4.19 C01G23/047

CN1990552A 1994.8.10 C01G23/047

审查员 菅兴成

[74]专利代理机构 中国科学院合肥专利事务所

代理人 周国城

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 纳米二氧化钛的制造方法

[57]摘要

本发明选用偏钛酸(H_2TiO_3)为主原料,经洗涤纯化,分散乳化,干燥,热处理,粉碎等工艺,制备出纳米金红石型和纳米锐钛矿型 TiO_2 粉体。

本发明主原料廉价易得,工艺过程简单,控制方便,常温常压下液相反应,无腐蚀性,无危险性,便于运输和储存,废气和废水污染极小,制备出的产品质量稳定,纯度高达 99%,成本低,易扩大到工业化规模生产。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种液相法制备纳米二氧化钛的方法，包括，选用湿偏钛酸(H_2TiO_3)为主要原料，经洗涤纯化，分散乳化，干燥，热处理，粉碎，其特征在于：向湿偏钛酸中加入碳酸铵，再进行多次洗涤得到中性或略偏碱性的纯化湿 H_2TiO_3 ，再用高分子表面活性剂作为分散剂加入纯化湿 H_2TiO_3 ，然后进行干燥处理，再进行热处理，最后进行粉碎，制备出纳米二氧化钛粉。
2. 如权利要求1所述的方法，其特征是，制备A相锐钛矿型 TiO_2 ，选用A型偏钛酸；制备R相金红石型 TiO_2 ，选用R型偏钛酸。
3. 如权利要求1所述的方法，其特征是，所用湿偏钛酸折干以100%计，制备所用碳酸铵的用量为3~8%，高分子表面活性剂用量为1~5%。
4. 如权利要求1所述的方法，其特征是，所述热处理温度400~800℃，时间1.5~3h。
5. 如权利要求1所述的方法，其特征是，要制备A相锐钛矿型 TiO_2 ，热处理温度400~500℃，时间1.5~3h；制备R相纳米金红石型 TiO_2 ，热处理温度700~800℃，时间1.5~3h。

说 明 书

纳米二氧化钛的制造方法

本发明涉及纳米二氧化钛粉末的制造方法。

纳米二氧化钛(TiO_2),因其颗粒超细,表面活性高,比表面积大,优良的紫外线吸收性以及光催化活性等优异性能,在许多领域,如精细陶瓷、高档涂料,防晒化妆品、光催化剂、化学催化剂载体、光敏材料以及化纤消光等等方面有极广泛的用途。

国外一般采用钛醇盐液相或气相水解法、四氯化钛高温氧化法或特殊水解法、硫酸氧钛液相溶胶法(钛原料化合物分别为 $Ti(OR)_4$; $TiCl_4$; $TiOSO_4$)等方法进行了纳米 TiO_2 的制备研究,并已实现了工业化生产。[《材料导报》1995年第三期],国内一些单位也在研制纳米 TiO_2 ,基本上都是采用上述国外已用的方法,但由于主原料绝大部分采用 $Ti(OR)_4$ 和 $TiCl_4$,而 $Ti(OR)_4$ 价格昂贵,用它作主原料 TiO_2 收率只有23%左右,因此生产1Kg纳米 TiO_2 粉,原料成本价就高于500元。 $TiCl_4$ 也较贵,采用水解法时,将产生大量的HCl气,对设备腐蚀、对大气污染严重,而批量生产所需耐高温腐蚀的设备,一次性投资大。

本发明的目的是提供一种不同于现有制作 TiO_2 纳米粉的方法,采用湿偏钛酸作主原料,能成功地解决制备过程中的团聚问题,该发明方法工艺过程简单,成本低,产品质量稳定,制备出的 TiO_2 纳米粉纯度高。

本发明的制造方法流程如下:

1. 主原料的选取
2. 洗涤纯化
3. 分散乳化
4. 干燥
5. 热处理
6. 粉碎

1. 主原料的选取: 本发明选用湿偏钛酸(H_2TiO_3)为主原料, 湿偏

钛酸颗粒表面吸附的 SO_3 和游离 H_2SO_4 总量仅占2%左右，水份占60-65%左右，廉价易得，每公斤才4-8元左右，制备A相锐钛矿型 TiO_2 要用A型偏钛酸；制备R相金红石型 TiO_2 要用R型偏钛酸。

2. 洗涤纯化：向湿偏钛酸中加入碳酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ，使化学吸附的 SO_3 脱附并中和酸性，再进行多次洗涤去除 SO_4^{2-} ，目的是得到中性或略偏碱(PH=7-8)的纯化湿 H_2TiO_3 。

3. 分散乳化：为了避免纯化湿 H_2TiO_3 微粒在随后的干燥除水过程中发生硬团聚，本发明采用高分子表面活性剂作为分散剂，得到悬浮性好的分散体系，由于粒子表面包裹着高分子表面活性剂，起到了空间阻隔稳定作用，阻碍了粒子间的团聚。如使用聚乙二醇 $(\text{H}[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_n\text{OH})$ 作为分散剂，加入纯化湿 H_2TiO_3 中打浆，当 H_2TiO_3 粒子表面吸附一定数量的聚乙二醇大分子，形成胶体保护层，就会阻碍胶粒的靠拢，减少粒子之间的内聚力，降低团聚体的强度。

4. 干燥：干燥的目的是为了除去物理水，因为分散后的 H_2TiO_3 浆料中含约80%的水份。干燥可用喷雾干燥，也可用减压低温干燥。这样可避免常规干燥过程中由于粒子间氧桥的形成而出现的硬团聚，得到分散性和流动性较好的，较少团聚的微粒。

5. 热处理：目的是为了除去化学结合水和粒子表面覆盖的高分子表面活性剂，使 $\text{H}_2\text{TiO}_3 \rightarrow \text{TiO}_2$ ；使高分子表面活性剂燃烧分解成 CO_2 ；并实现非晶到晶态的转变。因为除去化学结合水的 TiO_2 粒子为无定型(非晶)，必须经较高温度处理才能得到A相或R相的 TiO_2 。

制备A相锐钛矿型 TiO_2 热处理温度 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ ，时间 $1.5 \sim 3\text{h}$ ，得到 $15 \sim 20\text{nm}$ A相 TiO_2 ，白色粉末；制备R相纳米金红石型 TiO_2 ，热处理温度 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ ，时间 $1.5 \sim 3\text{h}$ ，得到 $80 \sim 100\text{nm}$ 的R相 TiO_2 本白色粉末。

6. 粉碎：对R相 TiO_2 金红石型，经 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 热处理后，小晶粒兼并长大，表观密度增加，形成一定的团聚体，因此，通过机械粉碎法如

球磨，气流粉碎使其恢复成原粒子。

本发明方法所用湿偏钛酸折干以100%计，添加碳酸铵的用量为3~8%，高分子表面活性剂用量为1~5%。

本发明制备的TiO₂纳米粉的主要技术指标：

晶相	纯度	外观	粒径	比表面	PH	表面性质
锐钛矿	>98.5%	白色粉	~ 15nm	>100米 ² /克	6~ 8	亲水性
金红石	>98.5%	本白粉	~ 100nm	>10米 ² /克	6~ 8	亲水性

本发明突出的优点是：

1. 主原料偏钛酸廉价易得，无毒性，无危险性；
2. 制作工艺过程简单易控制，是常温常压下液相反应，无腐蚀，易扩大到工业化规模生产；
3. 废气，废水的污染极小；
4. 产品质量稳定，纯度达~ 99%；
5. 制备1公斤TiO₂纳米粉，原料成本只有50元左右，这比用钛醇盐制作TiO₂纳米粉的成本低了十倍。
6. 便于运输和储存。

附图说明；

图1是纳米TiO₂(金红石相)透射电镜照片(×4万倍)；

图2是纳米TiO₂(金红石相)射线衍射图；

图3是纳米TiO₂(锐钛矿相)透射电镜照片(×10万倍)；

图4是纳米TiO₂(锐钛矿相)射线衍射图。

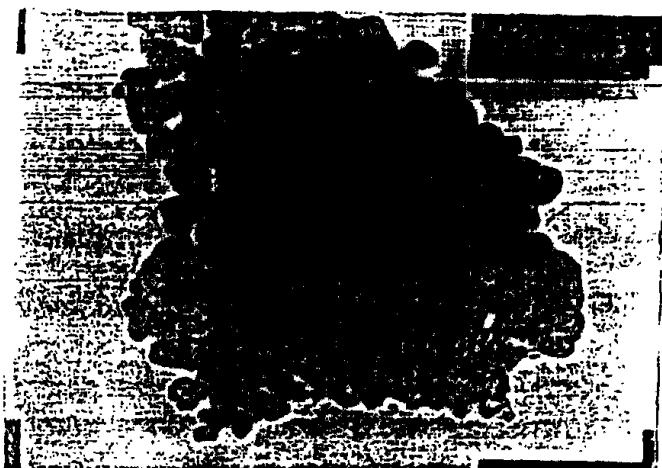


图1

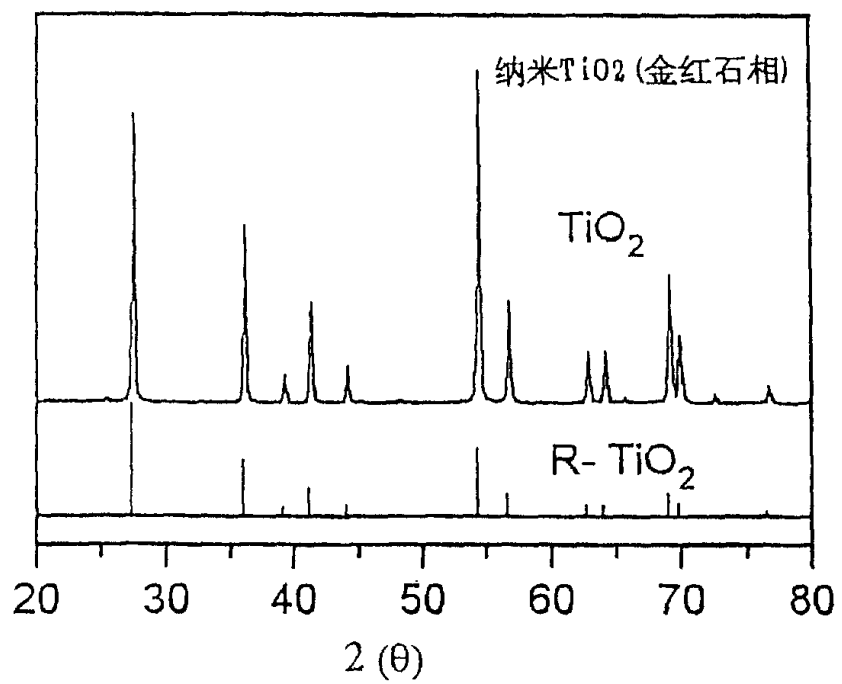


图2

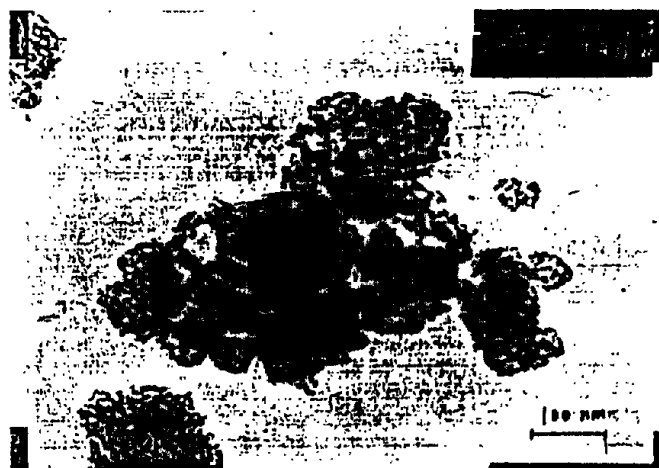


图3

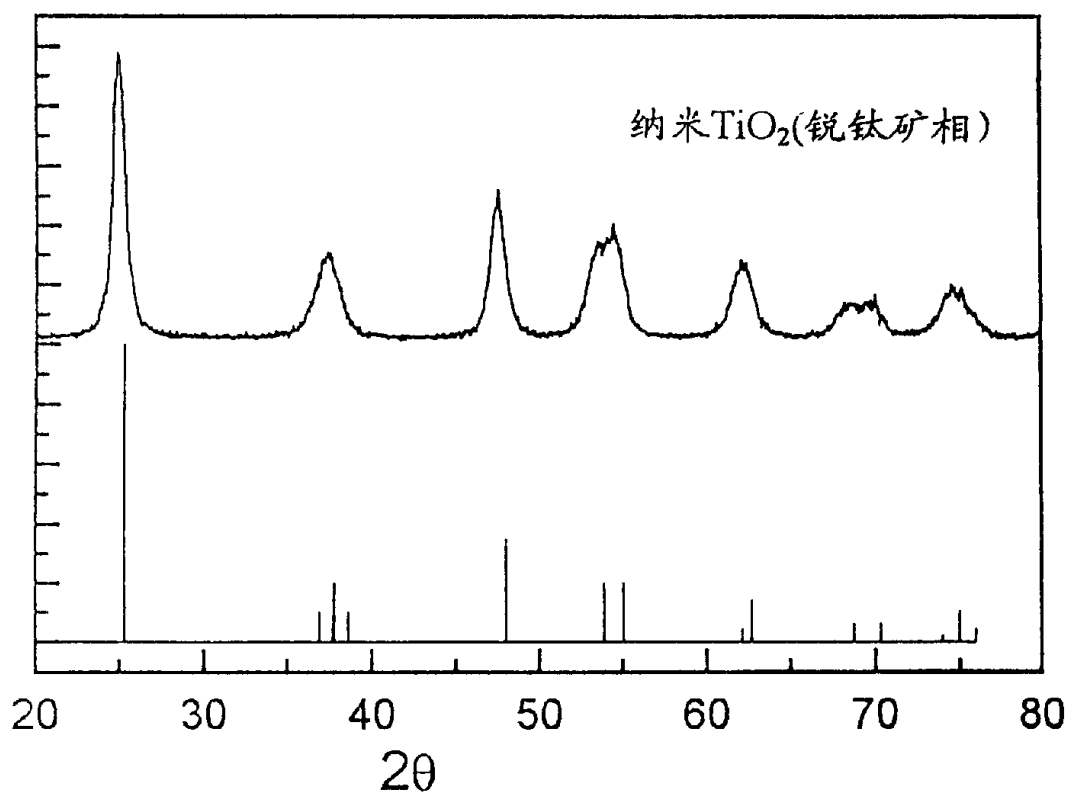


图4