

电化学溶解钛金属直接水解法制备纳米  $\text{TiO}_2$ \*

周幸福 褚道葆 韩爱杰 顾家山

(安徽师范大学化学与材料科学学院, 芜湖 241000)

林昌健 田中群 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)

关键词: 电解, 钛阳极, 钛酸乙酯, 水解, 纳米  $\text{TiO}_2$ , 拉曼光谱

纳米材料是目前材料科学的热点.  $\text{TiO}_2$  作为一种重要的无机功能材料, 具有温敏、气敏、光催化等功能, 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. 由于其各种应用都与粉体的性能有直接关系, 因此研究纳米  $\text{TiO}_2$  的制备方法具有重要的实际意义<sup>[1]</sup>. 近年来, 纳米  $\text{TiO}_2$  粉体制备方法有了很大的发展, 如  $\text{TiCl}_4$  气相水解沉淀法<sup>[2]</sup>, 乳浊液法和  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  水解沉淀法<sup>[1]</sup>, 喷雾热解法<sup>[3]</sup>, 放电爆炸法<sup>[4]</sup>, 反应电极埋弧法<sup>[5]</sup>, 溶胶-凝胶(Sol-gel)法<sup>[6]</sup>等, 其中溶胶-凝胶法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, 设备复杂, 反应条件苛刻等缺点. 有机电解合成可通过调节电极电位控制电极反应的方向和反应速率. 根据计算, 过电位每改变 1V, 活化能降低  $40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 这可以使反应速率增加  $10^7$  倍, 所以电合成工业一般在常温常压下进行. 工作环境好, 后处理工作容易, 对环境污染少, 属于“绿色化学”范畴. 本文研究在乙醇溶液中电化学溶解钛金属, 然后将电解液直接水解, 制备纳米  $\text{TiO}_2$ . 通过元素分析、红外光谱、XRD、TEM 对前驱体钛酸乙酯和纳米  $\text{TiO}_2$  进行了分析, 并探讨了电化学溶解钛金属阳极法制备纳米  $\text{TiO}_2$  前驱体钛酸乙酯的影响因素.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

试剂均为分析纯, 乙醇和有机胺导电盐在使用

前均进一步除水, 采用工业纯钛(牌号为 TA1 型)为阳极, 环绕在钛棒周围的镍片为对阴极. 电解电源为 WY-302 晶体管稳压电源, 电解槽自行设计, 单室电解槽体积为 80mL, 电解槽装备一个回流冷凝管. 红外分析采用 PERKIN ELMER FT-IR Spectrometer Spectrum 2000 光谱仪. 拉曼光谱测量采用法国 Dilor 公司的 Labram I 型共焦显微拉曼系统, 激发线波长为 514.4 nm, 纳米  $\text{TiO}_2$  前驱体钛酸乙酯在惰性气氛下密封在毛细管中测试拉曼光谱. 纳米  $\text{TiO}_2$  的 XRD 表征采用理学 rotaflex. D/max-C XRD,  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$ ) 40 kV 系统, TEM 分析采用日立 H-800 型电镜. 电化学研究是在计算机控制下的 CHI-660 型电化学测试仪上进行, 采用三电极系统, 饱和甘汞电极经过相应醇溶液盐桥作为参比电极, 工业纯钛为工作电极, 铂片 ( $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ ) 为辅助电极, 文中电极电位均相对于饱和甘汞电极(SCE).

### 1.2 实验方法

采用恒电位电解技术, 表面活化处理后的钛片作阳极, 电解液为  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{Br}$  醇溶液, 控制温度为  $50 - 70^\circ\text{C}$ , 电解一段时间后, 得到淡黄色溶液. 实验均在无水条件下操作<sup>[7-9]</sup>. 由于钛酸乙酯极易水解, 电解液暴露在空气中即出现白色浑浊, 用乙酸滴至溶液变为澄清. 将此溶液缓慢滴入高速搅拌的蒸馏水中, 此时水溶液变为白色乳液, pH 为 5.02 ~ 5.30 左右. 为了对溶胶进行洗涤,

采用氨水调节 pH = 9.44, 高速搅拌形成乳浊液后离心分离, 将得到的下层絮状物, 用乙醇稀释并调节 pH = 5 左右, 使其成为白色溶胶后抽真空干燥, 此时可以得到分散很好的白色粉体. 白色 TiO<sub>2</sub> 粉末直接在 720°C 氧气氛下焙烧 1 h 进行测试<sup>[9]</sup>.

## 2 结果及讨论

### 2.1 电化学溶解钛金属阳极直接水解法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 及其表征

采用 0.005 mol · L<sup>-1</sup> 的 N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> · Br 的乙醇溶液为电解液, 电解电位控制在 2 - 5 V (vs SCE) 之间进行电解. 图 1 是钛在乙醇溶液中的阳极极化曲线. 曲线表明钛在乙醇溶液中, 自 2.0V 开始产生明显的阳极溶解电流. 随着电极电位升高, 电流迅速增大, 当达到 4.6 V 后, 电流增大趋势减小. 从曲线上看, 没有其他副反应发生. 电位自 4.6 V 后钛的腐蚀速率增加趋势开始下降, 这可能是乙醇溶液中微量水使钛钝化的结果, 亦或是非电活性物质 α-Ti 吸附表面阻碍反应进一步发生<sup>[10]</sup>, 所以电解电位宜控制在 2.0 - 4.6V 之间.

电解液经减压蒸馏提纯后进行光谱分析, 图 2 是电解产物的拉曼光谱, 测试表明产物在 630 cm<sup>-1</sup> 处有拉曼散射, 此为 Ti - O 键的特征峰, 2930 cm<sup>-1</sup> 附近是 C - H 键的谱峰, 1440 cm<sup>-1</sup> 附近是 C - H 键的谱峰, 在 1105 cm<sup>-1</sup> 附近是 Ti - O - C 中 C - O 键的谱峰, 与文献<sup>[11]</sup>提供钛酸乙酯的拉曼谱图相符, 根据这三种拉曼谱峰, 可以初步判断在乙醇溶液中

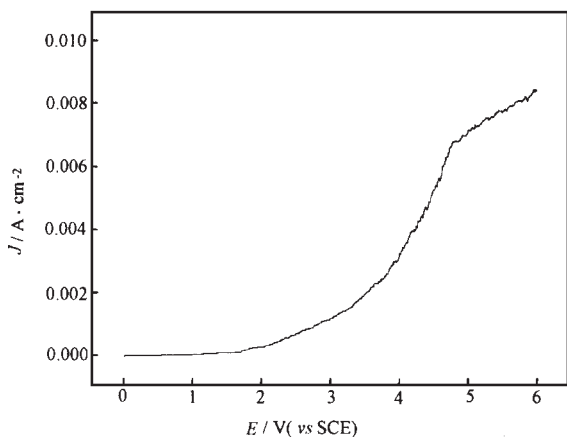


图 1 钛金属在乙醇中的阳极极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of titanium in ethanol solution

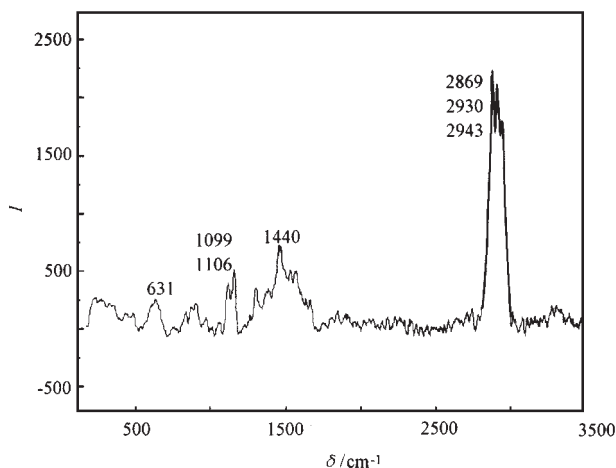


图 2 电解产物钛酸乙酯的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectrum of titanium ethoxide

电化学溶解钛金属生成了钛酸乙酯. 另外, 元素分析显示这种物质中 C 的含量为 41.5%, H 为 8.9%, 这与钛酸乙酯 Ti(OEt)<sub>4</sub> 中的 C [42.1%], H [8.77%] 含量接近, 表明电化学溶解钛金属生成的前驱体为 Ti(OEt)<sub>4</sub>. 电解液水解后得到的白色粉末 FTIR 谱显示在 2967 cm<sup>-1</sup> 附近的 C - H 伸缩振动完全消失, 说明水解反应已进行彻底, 在 576 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰, 是 Ti - O 键的吸收峰, 3392 cm<sup>-1</sup> 和 1624 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰对应吸附水和水合水的吸收, 一般认为钛酸乙酯的水解产物为 TiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O<sup>[11]</sup>.

图 3 是纳米 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图. 曲线 a 为电解液水解后所得白色粉体的 XRD 谱图, 经 Scherrer 方法估算, 颗粒粒径为 5 nm 左右, 水解后的 TiO<sub>2</sub> 呈现锐钛矿型结构. 这与 Hague 等人报导的结果相符, Hague 等用 H<sub>2</sub>O: Ti(OR)<sub>4</sub> 摩尔比为 165:1, 控制水解法制备纳米二氧化钛粉体, 所得到的粉体呈锐钛矿型, 他们认为生成粉体的结晶状态跟乙醇与水的摩尔比有关系, 即水解反应是个可逆反应, 当水与醇的摩尔比大于 20 时产物会呈现晶态结构<sup>[12]</sup>. 曲线 b 为白色粉末在 720°C 焙烧 1 h 后的 XRD 谱图, 谱图显示在此温度下 TiO<sub>2</sub> 的晶型没有变化, 仍为锐钛矿型, TiO<sub>2</sub> 最强衍射峰(101)面的半峰宽相对变窄, 说明焙烧后颗粒粒径增大, 达到 16.4 nm, 焙烧后的 TiO<sub>2</sub> 晶型趋向完美, 并且无其它杂质衍射峰. 白色粉末焙烧过程中先变为黑色, 然后又变为白色, 这是因为焙烧时有机物碳化, 最终有机物转变为 CO<sub>2</sub>.

图 4 中曲线 b 为纳米粉体在 720°C 焙烧 1 h 后的拉曼谱图, 625 cm<sup>-1</sup> 处是纳米 TiO<sub>2</sub> 的 E<sub>g</sub> 对称类

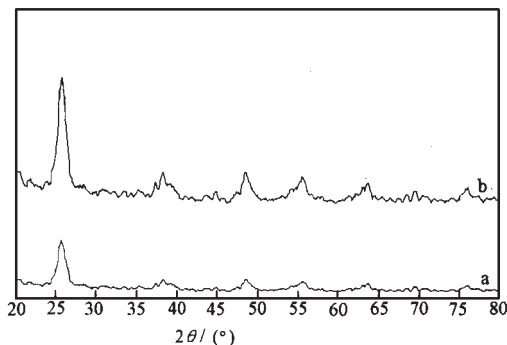
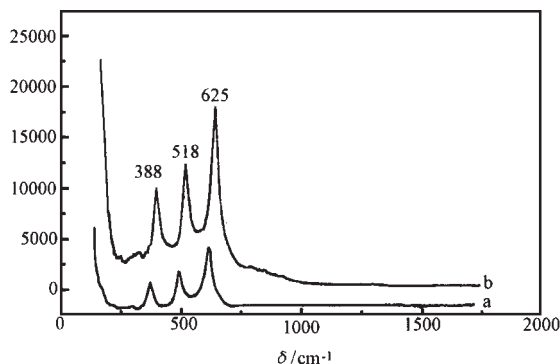
图3 纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of different powder

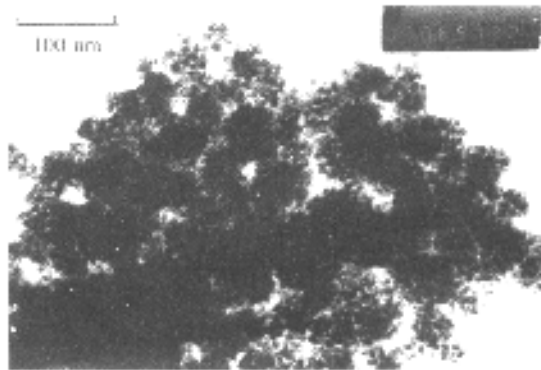
(a) white powder; (b) calcined powder

型的 Ti-O 键伸缩振动峰, 518 cm<sup>-1</sup> 处是 B<sub>1g</sub> 和 A<sub>1g</sub> 对称类型的两个 Ti-O 键伸缩振动的重叠峰, 388 cm<sup>-1</sup> 处是锐钛矿相 B<sub>1g</sub> 对称类型的 O-Ti-O 键的变角振动峰. 曲线 a 为水解后的纳米粉体拉曼谱图, 谱图表明水解后的纳米粒子晶型为锐钛矿型, 水解反应彻底且无其它有机物杂质峰, 与曲线 b 在 720℃ 焙烧 1 h 后的拉曼谱图相比较, 其相对强度减弱且拉曼谱红移较多, 拉曼光谱峰较宽.

由于纳米粒子具有量子尺寸效应及表面效应, 与宏观粒子相比较, 其拉曼光谱峰变宽和发生耦合, 相对强度减弱及光谱峰位置发生位移等. 图 4 与标准谱图 (微米 TiO<sub>2</sub>) 相比较, 653 cm<sup>-1</sup> 处的峰向低波数位移 28 cm<sup>-1</sup> 形成 625 cm<sup>-1</sup> 处的峰, 413 cm<sup>-1</sup> 处的峰向低波数位移 25 cm<sup>-1</sup> 形成 388 cm<sup>-1</sup> 处的峰, 同时 518 cm<sup>-1</sup> 处形成了耦合峰. 从拉曼光谱上看, 纳米 TiO<sub>2</sub> 在 720℃ 焙烧 1 h 后仍未出现金红石相谱线, 结合 XRD 谱图, 可见该方法制备的纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体, 在晶型与结构上具有一定的热稳定性, 适合作

图4 纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体的拉曼谱图Fig. 4 Raman spectra of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>

(a) white powder; (b) calcined powder

图5 水解后纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体的透射电镜照片Fig. 5 TEM micrographs of white powder after hydrolysis (× 10<sup>5</sup>)

为光催化剂<sup>[13]</sup>. 另外, 拉曼光谱可用来表征纳米材料的晶型, 拉曼位移量在一定程度上反映纳米粒子的尺寸大小, 实验表明纳米尺寸越小, 其拉曼位移越大, 强度愈小且谱峰宽化.

图 5 是电解液水解后得到粉末的透射电镜图, 水解后的纳米粉末粒径分布均匀, 粒径分布在 5~10 nm 左右, 且颗粒呈现单分散球形状. 图 6 是粉体在 720℃ 焙烧 1 h 后的 TEM 照片, 颗粒粒径在 10~20 nm 左右, 且颗粒之间呈现规则的几何球形, 结晶度明显提高. TEM 的分析结果与 Scherrer 方法计算结果相符.

## 2.2 影响钛阳极电化学溶解的主要因素

在电化学溶解钛阳极的实验中, 反应发生到一定程度, 钛表面有一层黑色物质出现, 可能是金属阳

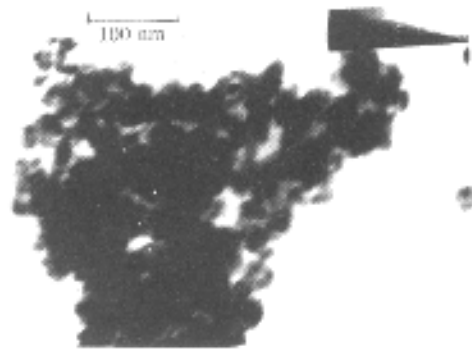
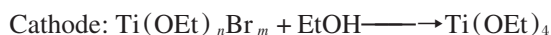
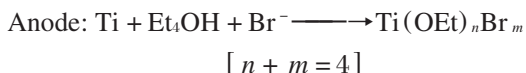
图6 焙烧后纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体的透射电镜照片

Fig. 6 TEM micrographs of white powder calcined

极中不溶性碳和相应金属不同晶态。此时金属呈现多孔状,金属溶解速率加快,将这层黑色物质剥离后,可以看到钛表面呈现凸凹不平,阳极黑色物质是 $\alpha$ -Ti,这是由于钛在溶解时, $\alpha$ -Ti的溶解活性相对较小,在点蚀情况下,来不及溶解而从钛电极表面脱离。阴极有大量气泡放出。但随着反应的进行,阴极表面吸附白色物质(FTIR谱证明是 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )阻止氢气从阴极表面析出。溶液在电解时,颜色逐渐转变为淡黄色,标志钛酸乙酯已经生成,电化学溶解钛阳极时可能发生的电化学反应表示如下<sup>[14]</sup>



为了防止阳极发生钝化,电解液在反应前应严格除水。当有微量水存在时,在一定电极电势下,钛的活化溶解与钝化现象交替进行。钛表面的活化溶解是电化学合成纳米材料前驱体的关键因素,溴离子与乙醇对钛的溶解起活化作用,醇溶液中的水份对金属有钝化作用,生成一层金属氧化物的保护膜,阻止金属阳极的溶解。在实验中发现,随着含水量的增加,合成纳米材料前驱体的槽电压越来越高,达到一定的含水量,电流突然下降,钛金属表面有一层彩色氧化膜生成,经XRD检测确认为 $\text{TiO}_2$ 。这是由于溶液中的水与钛发生了反应,形成了氧化膜而阻止反应继续进行下去,反应式如下



钛电极在反应前一般经过表面活化处理。使用前用6#金相砂纸打磨,丙酮除油,再放入氢氟酸的醇溶液中刻蚀,相应醇清洗后移入反应体系。也可用高电位下溶解击穿氧化膜的方法活化得到新鲜的金属表面。电极表面的粗糙化,对于电解合成也是关键一步,表面光亮的金属,有可能与醇发生副反应而生成烯烃。导电盐 $\text{Et}_4\text{N} \cdot \text{Br}$ 在乙醇中,20℃时电导率为 $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,70℃时为 $10^{-2} \sim 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,所以升温可以提高电合成金属醇盐的电流效率。本实验表明,在一定槽电压下,随温度的升高,在25~60℃之间温度与电流呈线性关系,而在60~80℃之间出现平台,所以反应的最佳温度宜控制在50~60℃之间。

### 3 结 论

电化学溶解金属阳极-直接水解法(Electrochemical Dissolution of Metal Anode-Direct hydrolysis, EDMA-DH)制备的纳米 $\text{TiO}_2$ 呈球形单分散结构,平均粒径在10nm左右,晶型与结构具有一定的热稳定性。本文初步探讨了一种新的纳米 $\text{TiO}_2$ 制备工艺途径,采用的方法简单有效、成本低、在纳米材料制备领域具有一定的应用前景。另外作为纳米粉体中金属来源的阳极,可通过电解精炼达到很高纯度,若反应中不再引入其它杂质,理论上为超纯纳米材料的制备提供了一条新的途径。

### References

- Gao L, Chen JY, Huan JH, *et al.* *J. Inorg. Mater.*, **1996**, **11**(1): 51 [高 濂,陈锦元,黄军华.无机材料学报(*Wuji Cailiao Xuebao*), **1996**, **11**(1): 51]
- Yeh Yuanchang, Tseng Tseugyuen, Chang Dehan, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, **1989**, **72**(8): 1472
- Park D G, Tames M, Burlitch, *et al.* *Chem. Mater.*, **1992**, **4**(3): 500
- Ivanov I, Kotov Y. Abstracts of second International Conference on Nanostructured Materials, Stuttgart. Germany, Oct. 1994, 76
- Kumar A, Roy R. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1989**, **72**(2): 354
- De Dennes P G, Tanpin C. *J. Phys. Chem.*, **1982**, **86**(13): 2294
- Chu DB, Zhou XF, Lin CJ. *Chem. J. Chinese University*, **2000**, **21**(1): 133 [褚道葆,周幸福,林昌健.高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2000**, **21**(1): 133]
- Chu DB, Zhou XF, Lin CJ. *J. Func. Mater.*, **1998**, **29**: 1188 [褚道葆,周幸福,林昌健.功能材料(*Gongneng Cailiao*), **1998**, **29**: 1188]
- Chu DB, Zhou XF, Lin CJ. *Electrochemistry*, **1999**, **5**(4): 443 [褚道葆,周幸福,林昌健.电化学(*Dian Huaxue*), **1999**, **5**(4): 443.]
- Haney EG, Wearmouth WR. *Corrossion*, **1969**, **25**: 87
- MGM. Vandervis, RJM. Konings, A Oskam. *Vibrational Spectroscopy*, **1997**, **14**(1): 87
- Hague D C, Mayo M J. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**, **77**(7): 1957
- Keiichi T, Mario F V C, Teruaki H A. *Chem. Pphys. Lett.*, **1991**, **187**(1, 2): 73
- Zhou XF, Chu DB, Lin CJ. *Acta Chimica Sinica*, **2000**, **58**(11): 1325 [周幸福,褚道葆,林昌健.化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2000**, **58**(11): 1325]

## Electrochemical Dissolution of Pure Titanium and Direct Hydrolysis for Preparation of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>\*

Zhou Xing-Fu      Chu Dao-Bao      Han Ai-Jie      Gu Jia-Shan

(*College of Chemistry and Material Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000*)

Lin Chang-Jian      Tian Zhong-Qun      Tan Jian-Guang

(*State Key Laboratory for Physics Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005*)

**Abstract**      Metallic titanium was electrochemically dissolved in absolute ethanol in the presence of Et<sub>4</sub>N · Br (as electro-conductive additive), The electrolyte solution was then directly hydrolyzed to obtain nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. The powder obtained was calcined at 720°C for 1 h. FT-IR, Raman spectra, XRD and TEM were used to investigate the structure and particle size of the powder. Studies showed that the nanocrystalline TiO<sub>2</sub> prepared by this method was of monocline structure with high textural stability and narrow size distribution of 10 – 20 nm, and its Raman spectra showed a shift of about 25 cm<sup>-1</sup>. The experiments also showed that the product yield could be improved by controlling the temperature under 50 – 60°C, selecting R<sub>4</sub>N · Br as conductive additive and preventing titanium anode from being passivated. The electrochemical dissolution of metal anode may be recommended as a promising technique for the synthesis of nanomaterials.

**Keywords:**      Dissolution,      Titanium anode,      Titanium ethoxide,      Hydrolysis,      Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>  
Raman spectra