

层状 $K_2Ti_4O_9$ 的制备及其酸交换及剥离反应

Preparation of Layered $K_2Ti_4O_9$ and Study Its Acid Exchange and Exfoliation Reaction

颜鲁婷¹, 王 鹏¹, 吴洪鹏¹, 司文捷²

(1 北京交通大学 理学院, 北京 100044;

2 清华大学 材料系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

YAN Lu-ting¹, WANG Peng¹, WU Hong-peng¹, SI Wen-jie²

(1 School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;

2 The State Key Laboratory of New Ceramic and Fine Processing, Department
of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要: 以高温固相反应法、硬脂酸法及硬脂酸钾法三种不同的方法制备了超细层状钛酸钾盐 $K_2Ti_4O_9$ 。利用 X 射线衍射及扫描电镜对钛酸盐的结构及形貌进行了确定, 考察了不同反应历程对产物尺寸及结构的影响, 比较了不同方法的优缺点, 并对层状钛酸钾盐的酸交换及剥离反应进行了探讨。

关键词: 层状钛酸钾; 制备; 硬脂酸钾

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)12-0062-03

Abstract: Three ways including high temperature solid state reaction, stearic acid and potassium stearate were used to produce ultrafine layered potassium titanate. XRD and SEM were used to characterize the crystal structure and morphologies. The effects of different reaction processes on size and structure of products were studied. The advantages and disadvantages of different methods were compared. A preliminary study was also conducted to acid exchange, exfoliation of $K_2Ti_4O_9$.

Key words: layered potassium titanate; preparation; potassium stearate

纳米 TiO_2 膜因其在光学及光化学方面的广泛应用而倍受重视^[1]。制备纳米 TiO_2 膜的方法一般涉及钛盐的水解及 TiO_2 纳米溶胶的制备和涂层过程, 因为较难控制纳米 TiO_2 颗粒的形状和尺寸, 因而得不到高质量的纳米膜。层状钛酸盐经酸交换及剥离后, 可以形成特殊状态的 TiO_2 纳米晶片。将剥离的单片层组装到基底上, 可以方便地制备结构可调的多层 TiO_2 纳米膜, 这使得纳米 TiO_2 膜在电子元器件方面的应用前景更加广阔^[2, 3]。层状钛酸钾盐的制备方法一般采用高温固相法, 将 TiO_2 粉体与 K_2CO_3 混合研磨后, 于 800~1300℃高温焙烧 40h 左右, 得到纤维状微米级产物。 TiO_2 粉体与 KOH 通过水热反应也可得到层状钛酸钾盐。另外, 慢冷烧结法、KDC 法、熔融法等方法也逐步应用到层状钛酸钾盐的制备中^[4~8]。

本工作以高温固相反应法、硬脂酸法及硬脂酸钾法三种不同的方法制备了超细层状钛酸钾盐 $K_2Ti_4O_9$, 对钛酸盐的结构及形貌进行了确定, 考察了不同反应历程对产物尺寸及结构的影响, 比较了不同方法的优缺点, 并对其酸交换及剥离反应进行了探讨。

1 实验

1.1 原料

高温固相反应的实验原料为 TiO_2 粉体 (Degussa 生产的 P25, $d_{50} = 30nm$, $BET = 55m^2/g$) 与分析纯 K_2CO_3 ; 硬脂酸法的实验原料为硬脂酸, 分析纯钛酸丁酯及分析纯 KOH; 硬脂酸钾法的实验原料为硬脂酸, 分析纯钛酸丁酯及分析纯硬脂酸钾。

1.2 层状钛酸钾盐的制备

高温固相反应的实验过程为: 称取固定配比的 TiO_2 粉体与 K_2CO_3 , 放入研钵中加少许去离子水充分研磨, 90℃烘干之后, 于 800℃焙烧 36h, 所得的产物记做 A-800。

硬脂酸法的实验过程为: 将 20mL KOH 的水溶液加入到一定量的熔融状态的硬脂酸中, 充分搅拌至橙色透明溶液形成; 随后加入 30mL 钛酸丁酯, 加热搅拌 2h; 将所得混合物进行电炉燃烧; 最后分别于 750℃和 800℃焙烧 2.5h, 所得的产物记做 B-750, B-800。

硬脂酸钾法的实验过程为: 将 17g 硬脂酸钾及

38mL 钛酸丁酯加入到一定量的熔融状态的硬脂酸中, 加热搅拌 0.5h; 将所得混合物进行电炉燃烧; 最后分别于 750℃和 800℃焙烧 2.5h, 所得的产物记做 G-750, G-800。

1.3 层状钛酸钾盐的结构测定及形貌分析

利用 D/Max-IIID 型 X 射线衍射仪对实验所得层状钛酸盐产物进行结构测定; 利用 S-3000N 扫描仪来表征产物的形貌。

1.4 层状钛酸钾盐的酸交换及剥离

称取部分层状钛酸盐 A-800 放入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液中, 浸泡 24h, 离心、洗涤, 重复此过程四次, 烘干, 得到酸交换产物, 记做 A-800H。将酸交换产物 A-800H 放入正丁胺的水溶液中, 60℃恒温水浴反应 3d, 烘干, 得到剥离产物, 记做 A-800HN。

2 结果和讨论

2.1 三种方法制备的钛酸钾盐结构比较

图 1 为利用三种制备方法, 经 800℃高温处理之后所得产物的 XRD 图。由图 1 可见, 三种产物均为纯净的层状钛酸钾盐 $K_2Ti_4O_9$ 。由此说明高温固相反应法、硬脂酸法、硬脂酸钾法均是制备层状钛酸钾盐的有效方法。

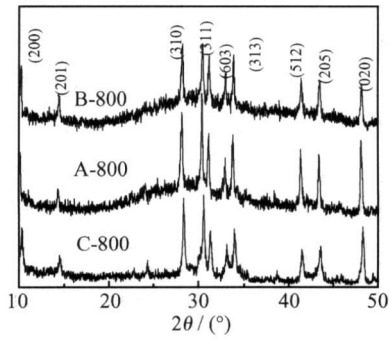


图 1 A-800, B-800 及 G-800 的 XRD 图

Fig 1 XRD patterns of A-800, B-800 and G-800

图 2 为 B-750 和 B-800 的 XRD 比较图。由图 2 可知 B-750 虽然已经晶化, 但其晶化状态不仅仅是层状钛酸钾盐 $K_2Ti_4O_9$, 而是存在中间相 $K_2Ti_6O_{13}$, 如图 2 中灰色方框所指。随着热处理温度升高到 800℃, 才完全转变为纯净的层状钛酸钾盐 $K_2Ti_4O_9$ 。

图 3 为 G-750 和 G-800 的 XRD 比较图。由图 3 可知产物 G-750 已经发生部分晶化, 只是衍射峰强度不够, 晶化不完全。但其并不像 B 产物似的出现中间相 $K_2Ti_6O_{13}$ 。

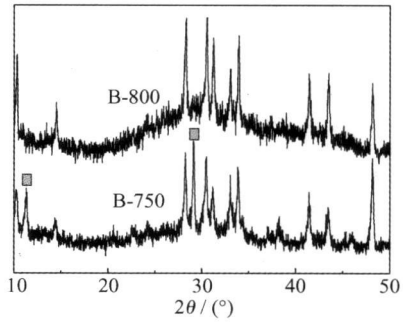


图 2 B-750 及 B-800 的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of B-750 and B-800

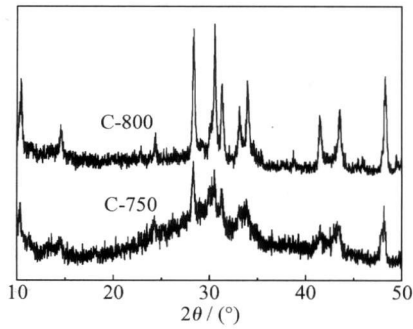


图 3 C-750 及 C-800 的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of C-750 and C-800

2.2 不同方法制备的钛酸钾盐形貌比较

图 4 给出了 A-800 及 G-800 的扫描电镜形貌图, 两者在形貌上并没有很大差别。

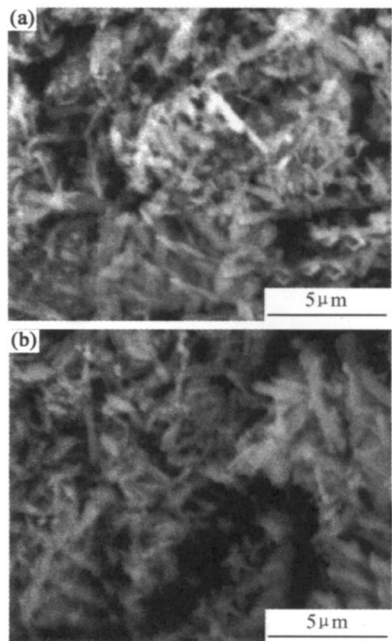


图 4 A-800(a) 及 G-800(b) 的 SEM 形貌图

Fig 4 SEM micrographs of A-800 (a) and G-800 (b)

2.3 三种制备方法的比较

高温固相反应法操作简单, 仅包括研磨、烘干、焙烧三个过程。但其制备周期比较长, 从原料准备到最后产物生成需要 40h 左右; 硬脂酸法生产周期短, 从原料准备到最后产物生成仅需要 8h 左右。且硬脂酸作为表面活性剂与金属离子作用以后, 其长链部分能起到很好的分散和阻隔作用, 对产物的细化有很大作用; 硬脂酸钾法是在硬脂酸法的基础上做了进一步的简化, 利用硬脂酸钾代替 KOH 的水溶液, 操作更为方便、快捷, 而且热处理过程中并没有出现其他中间相, 保证了产品的纯度。

2.4 层状钛酸钾盐的酸交换及剥离过程分析

图 5 为 A-800 及酸交换产物 A-800H 的 XRD 图, 可见酸交换产物结构发生了明显的变化, 对照标准谱图其结构与 $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ 相符。

从理论上说, 酸交换产物的层间距应该有所变大, 但从图上首峰的 d 值, 却看不出这种变化。这是因为 $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ 的结构与干燥温度有关, 干燥温度过高, 可引起脱水, 使层间含水量减少, 层间距变小。

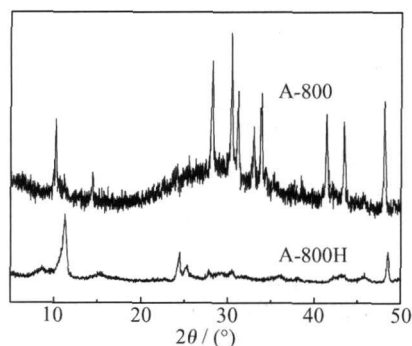


图 5 A-800 及酸交换产物 A-800H 的 XRD 图

Fig 5 XRD patterns of A-800 and A-800H

图 6 为 A-800H 及剥离产物 A-800HN 的 XRD

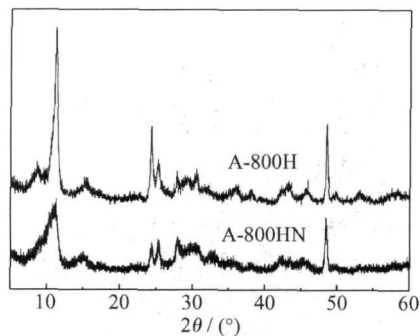


图 6 A-800H 及剥离产物 A-800HN 的 XRD 图

Fig 6 XRD patterns of A-800H and A-800HN

图, 剥离产物 A-800HN 峰的位置和酸交换产物 A-800H 相比几乎没有变化, 不同之处在于峰的强度变小及首峰半峰宽变大。这是由于剥离过程造成的, 随着剥离时间的变长, $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ 的主峰会减弱至消失。除仪器本身的因素外, 衍射峰的宽化源于晶粒细化和微观应变, 而剥离应该是造成晶粒细化的主要原因。

3 结论

(1) 以高温固相反应法、硬脂酸法及硬脂酸钾法三种不同的方法制备了超细层状钛酸钾盐, 对层状钛酸盐的结构及形貌进行了确定, 比较了不同方法的优缺点, 并对其酸交换及剥离反应进行了探讨。

(2) 硬脂酸钾法可快速制备层状钛酸钾盐 $K_2Ti_4O_9$, 这种制备方法与以往的方法相比, 不仅简化了反应过程, 缩短了反应时间, 而且保证了产品的纯度。

参考文献

- [1] 沈毅, 任富建, 刘红娟. 掺杂 TiO_2 的光催化性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(11): 1841-1844.
- [2] SASAKI T, WATANABE M. Semiconductor nanosheet crystallites of quasi- TiO_2 and their optical properties[J]. J Phys Chem B, 1997, 101(49): 10159-10161.
- [3] SASAKI T, EBINA Y, WATANABE M, et al. Multilayer ultrathin films of molecular titania nanosheets showing highly efficient UV-light absorption[J]. Chem Commun, 2000, 21: 2163-2164.
- [4] IZAWA H, KIKKAWA S, KOIZUMI M. Cation exchange selectivity of layered titanates $H_2Ti_3O_7$ [J]. J Solid State Chem, 1985, 60: 264-267.
- [5] WATANABE M. The investigation of sodium titanates by the hydrothermal reactions of TiO_2 with NaOH [J]. J Solid State Chem, 1981, 36: 91-96.
- [6] 冯新. 高质量低成本钛酸钾晶须的制备及其在复合材料中的应用[D]. 南京: 南京化工大学博士论文, 2000.
- [7] 王福平, 姜兆华, 宋英, 等. KDC 法合成四钛酸钾纤维的反应机制研究[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(4): 471-475.
- [8] 王福平, 宋英, 姜兆华, 等. 水合二氧化钛纤维的制备及其相变过程研究[J]. 材料科学与工艺, 1999, 7(1): 64-66.

基金项目: 北京交通大学横向资助项目 (S07L0140); “北京交通大学论文基金”资助项目 (PD299)

收稿日期: 2008-06-06; 修订日期: 2008-09-02

作者简介: 颜鲁婷 (1975—), 女, 博士, 副教授, 主要从事纳米材料的制备及表征, 联系地址: 北京交通大学理学院化学系 (100044)。E-mail:

ltyan@bjtu.edu.cn