

四钛酸钾晶须的制备及吸附特性研究

王艳博¹, 郭晓伟¹, 武大鹏²

(1. 新乡学院 化学化工学院, 河南 新乡 453003; 2. 河南师范大学 化学化工学院, 河南 新乡 453007)

摘要:以钛酸丁酯和硝酸钾为主要原料,采用溶胶-凝胶法制备了 $K_2Ti_4O_9$ 晶须. 利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和比表面及孔径分布分析仪对试样进行了表征. 结果表明,产物形貌为条带状,长径比大致为 14:1;所得 $K_2Ti_4O_9$ 晶须与氮气之间有弱的气-固相互作用,晶须之间交错堆积形成了介孔结构,比表面积为 $48.62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

关键词: $K_2Ti_4O_9$ 晶须;溶胶-凝胶法;氮气吸附

中图分类号: O611.4

文献标志码: A

钛酸钾晶须是一种特殊的无机功能材料,几何尺寸小,长径比大,内含缺陷较少,强度很高,具有优良的力学性能和物理性能,被广泛应用于工程塑料,仪器仪表,精密机械,电子电气等领域,因此对钛酸钾晶须的研究越来越受到关注^[1-6].

目前研究者制备钛酸钾晶须的方法主要有烧结法、熔盐法、微波法、熔融法、溶胶-凝胶法和水热法等^[7-10]. 其中烧结法工艺简单且成本较低,适合于工业化生产,但存在煅烧温度较高、生产周期长、能耗大;熔盐法所得晶须表面质量好,分散性好,没有缺陷,但产物纯度不易控制;水热法可以获取长径比较大的晶须,但是这种方法成本较高,且制备条件苛刻;熔融法可以得到纯度较高的单晶,但是反应温度较高,且收得率低;溶胶-凝胶法^[11-13]具有原料混合均匀、反应温度低、易工业化等优点,是制备固体粉末材料的最有效方法之一.

钛酸钾系列材料中的四钛酸钾($K_2Ti_4O_9$)晶须具有层状结构,是由 TiO_6 八面体通过共棱连接形成连锁结构. 由于层状结构中 K^+ 占据层中,因此 K^+ 具有较高的化学活性,层间吸附性能和离子交换性能优异,具有广泛的应用^[14-16]. 本文以钛酸丁酯和硝酸钾为主要原料,采用溶胶-凝胶法制备 $K_2Ti_4O_9$ 晶须,并对产物的吸附特性进行了研究.

1 实验

1.1 试样制备

将 5 mL 的钛酸丁酯溶于 10 mL 的无水乙醇中,并加入 1 mL 的乙酰丙酮,搅拌均匀,得到钛酸丁酯的醇溶液;按 K/Ti 摩尔比 1:2 的比例,将 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸钾水溶液加入到钛酸丁酯的醇溶液中,充分搅拌后,静置片刻,即有均匀透明的黄色凝胶生成. 将凝胶 50 °C 干燥后,研磨成细粉,放入马弗炉中,热处理后时,得到白色粉末试样.

1.2 试样表征

利用德国耐驰 STA 449 F3 型同步热分析仪对前驱体进行热分析,空气气氛,升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. 利

收稿日期:2016-06-17;修回日期:2016-08-01.

基金项目:国家自然科学基金河南省联合项目(U1304505)

第1作者简介:王艳博(1981-),男,河北石家庄人,新乡学院讲师,主要从事功能材料的研究,E-mail:xxyanbo@163.com.

通信作者:武大鹏(1981-),男,河南新乡人,河南师范大学副教授,博士,主要从事纳米功能材料的研究,E-mail:dapeng-wu@htu.edu.cn.

用德国布鲁克 D8 ADVANCE X 射线衍射仪(XRD)($\lambda=1.540\ 56\times 10^{-10}$ m,管电流 20 mA,管电压 40 kV,扫描角度 $10^{\circ}\leq 2\theta\leq 80^{\circ}$)进行物相表征,扫描速度 $0.04^{\circ}\cdot s^{-1}$.利用美国 FEI QUANTA FEG 250 型场发射扫描电子显微镜对试样进行形貌分析,测试前试样表面喷金处理.利用美国康塔 NOVA 2200E 型比表面及孔径分布分析仪测试试样的吸附特性,测试前 200°C 真空加热 6 h 处理试样.

2 结果与讨论

2.1 前驱体的热分析

图 1 是四钛酸钾凝胶前驱体的 TG-DSC 曲线.图中 TG 曲线上 $30\sim 500^{\circ}\text{C}$ 之间有连续的重量损失,对应 DSC 曲线上约 290°C 和 400°C 处有两个放热峰,在此温度区间主要发生的是凝胶中残留水和有机溶剂挥发、分解,以及乙酰丙酮等有机物的燃烧分解.在 $780\sim 900^{\circ}\text{C}$ 温度区间 TG 曲线有约 10% 的质量损失,对应 DSC 曲线上 760°C 的吸热峰,这可能是由于硝酸钾与 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 之间的反应所造成.从 900°C 开始,TG 曲线上没有明显失重,但在 DSC 曲线上 900°C 开始,TG 曲线上没有明显失重,但在 DSC 曲线上 900°C 左右出现一放热峰,说明在该温度时无定型的 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 通过结晶反应转变为 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 晶体.

2.2 试样的 XRD 分析

将 900°C 热处理 2 h 所得粉末试样进行 XRD 分析,结果如图 2 所示.由图可以看出,衍射峰尖锐且明显,表明晶体结晶较好,晶体发育完善.通过与 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 的标准卡片(JCPDS 卡片号 32-861)对照,基本无杂峰出现,表明所得试样为层状化合物 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$.

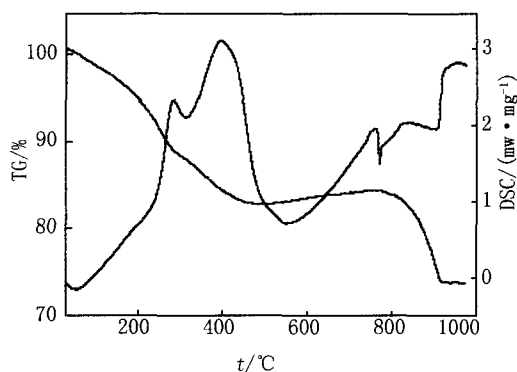


图1 前驱体的TG-DSC曲线

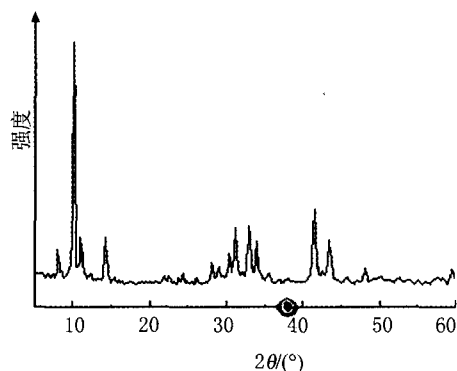


图2 试样的XRD图谱

2.3 试样的 SEM 分析

图 3 是经 900°C 热处理 2 h 后所得试样的 SEM 照片.由图可以看出,放大倍数较低时,试样呈针状,较为均匀,排列杂乱无章;高倍时显示,试样为条带状,生长较好,表面光滑,边缘棱角清晰,但大小不均一,直径在 $20\sim 150\text{ nm}$,长度约为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$,长径比大致为 $6\sim 50$.

2.4 试样的吸附特性分析

图 4 为试样的氮气吸附-脱附等温线.由图可以看出,在相对压力 $P/P_0 < 0.8$ 时,试样的吸附量随着压力的增大而平缓的增加,等温线比较平坦,而且脱附曲线和吸附曲线基本上是相互重合的.当相对压力 $P/P_0 > 0.8$ 时,试样的吸附量随着压力的增大而急剧上升,吸附曲线与脱附曲线不再重叠,出现了滞后现象,形成了迟滞回线,最大的吸附量为 $361.84\ \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,由吸附过程的数据可以计算出试样的比表面积为 $48.62\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔容为 $0.56\ \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,平均孔径为 $4.60\ \text{nm}$.

根据 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)提出的物理吸附等温线分类可知,试样的吸附等温线与 III 型等温线类似,但存在有迟滞回线,表明试样与氮气之间有弱的气-固相互作用.试样的迟滞回线为 H3 型,即由片状颗粒材料或由缝形孔材料的吸附产生,在较高相对压力区域没有表现出任何吸附限制.这与 SEM 照片中试样的形貌相吻合.

图 5 是试样的孔径分布曲线.由图可以观察到试样的孔径分布范围较宽,在 $3\sim 90\ \text{nm}$ 之间,在 $35\ \text{nm}$

附近有一个峰值,表明试样的孔主要是由介孔组成的,还存在部分大孔.试样的孔隙可能是由晶须之间交错堆积形成的.

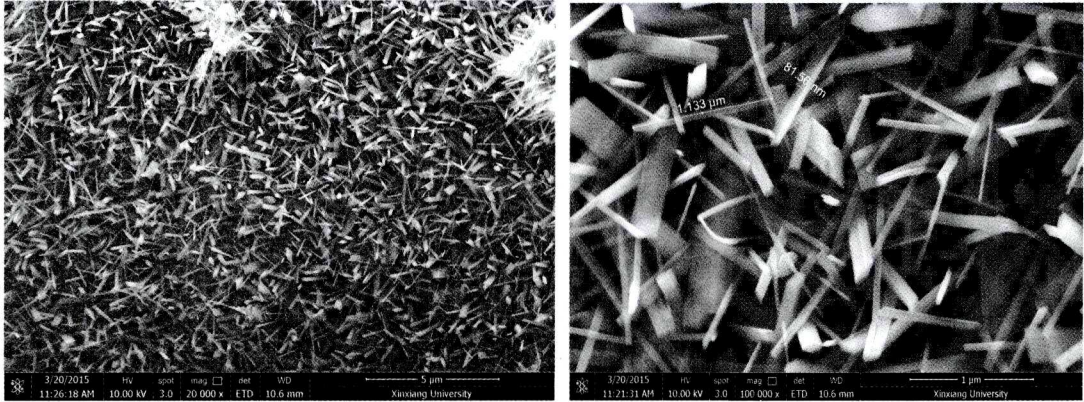


图3 试样的SEM照片 (900 °C, 2 h)

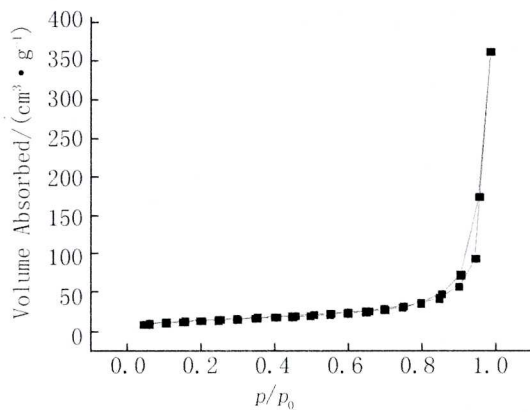


图4 试样的氮气吸附-脱附等温线

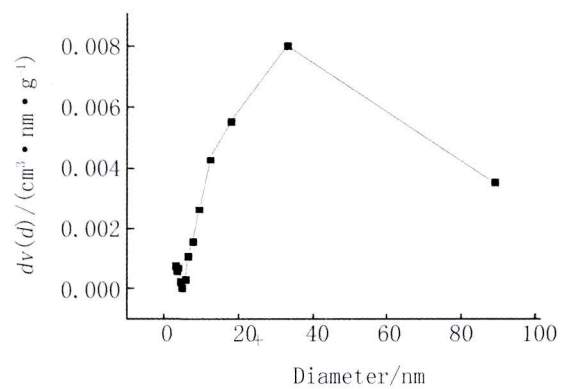


图5 试样的孔径分布曲线

3 结论

以钛酸丁酯和硝酸钾为主要原料,采用溶胶-凝胶法可制备出 $K_2Ti_4O_9$ 晶须.所得 $K_2Ti_4O_9$ 晶须为条带状,长径比大致为 14 : 1.氮气吸附结果表明, $K_2Ti_4O_9$ 晶须与氮气之间有弱的气-固相互作用,晶须之间交错堆积形成了介孔结构,比表面积为 $48.62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

参 考 文 献

- [1] Shan Y, Qianqian S, DongMei Z, et al. Study on the inorganic-organic surface modification of potassium titanate whisker [J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 4444-4448.
- [2] Yang L, Haiyang Y, Yang Y, et al. Synthesis of potassium hexatitanate whiskers with high thermal stability from Ti-bearing electric arc furnace molten slag [J]. Ceramics International, 2016, 42(9): 11294-11302.
- [3] 石莉萍, 栗中, 刘纯, 等. 酸处理及二次焙烧温度对钛酸钾晶须结构及形貌的影响[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(9): 1913-1917.
- [4] 陈康康, 王刚, 王来稳. 六钛酸钾晶须的生长机理研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(4): 922-925.
- [5] 陈康康, 王刚, 王来稳. 制备工艺对六钛酸钾晶须隔热材料性能的影响[J]. 耐火材料, 2010, 44(4): 276-279.
- [6] 徐婉珍, 李春香, 刘艾芹, 等. ICP-AES法研究六钛酸钾晶须对 $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Cd(II)$ 的吸附性能[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(3): 801-804.
- [7] 张盼盼, 李谦, 黄金亮. 微波合成四钛酸钾晶须[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2016, 37(1): 1-4.

- [8] 戴长浩,王玉娇,古亚军. KCl 熔盐法合成六钛酸钾晶须的研究[J]. 耐火材料, 2013, 47(1): 24-27.
- [9] 牛飞,刘自力,张健杰,等. V_2O_5 促进六钛酸钾晶须的合成[J]. 功能材料, 2012, 43(13): 1700-1703.
- [10] 刘玉民,吕华,齐涛,等. 氢氧化钾亚熔盐法合成钛酸钾的研究[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(1): 235-239.
- [11] Ye J, Zhiming X, Shanbo H, et al. Activity and characterization of a Ce-W-Ti oxide catalyst prepared by a single step sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Fuel, 2015, 151: 124-129.
- [12] Wei L, Fei W, Shanshan F, et al. Sol-Gel Design Strategy for Ultradispersed TiO_2 Nanoparticles on Graphene for High-Performance Lithium Ion Batteries [J]. Journal of the American Society, 2013, 135: 18300-18303.
- [13] Scott C W, Matthew R P, Ashley M A, et al. A silica sol-gel design strategy for nanostructured metallic materials [J]. Nature Materials, 2012, 11: 460-467.
- [14] 张蓓蓓,李华明,刘海龙,等. 四钛酸钾晶须对亚甲基蓝吸附性能研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(9): 40-43.
- [15] 张蓓蓓,李华明,刘海龙,等. 季铵盐改性四钛酸钾晶须及其吸附性能[J]. 光谱实验室, 2011, 28(6): 3243-3246.
- [16] 徐婉珍,闫永胜,杨沫晖,等. 火焰原子吸收光谱法研究四钛酸钾晶须对镍的吸附行为[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(6): 1698-1701.

Synthesis of $K_2Ti_4O_9$ Whisker by Sol-gel Method

WANG Yanbo¹, GUO Xiaowei¹, WU Dapeng²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453003, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: $K_2Ti_4O_9$ whisker was prepared from tetrabutyl titanate and potassium nitrate by sol-gel method. The product was characterized by means of X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscope (SEM) and specific surface and pore size distribution analyzer. The results show that the product was banding, and the aspect ratio of the product was about 14:1. The $K_2Ti_4O_9$ whisker had the weak gas-solid interaction with the nitrogen, and the staggered accumulation of the whiskers formed the mesoporous structure, and the specific surface area of the product reached $48.62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Keywords: $K_2Ti_4O_9$ whisker; Sol-gel method; Nitrogen adsorption