

偏钛酸为原料烧结法制备超细六钛酸钾晶须

柳春艳, 刘于民, 漆琳, 任敏, 王爱丽, 殷恒波, 姚恒平, 奉辉, 陈俊

(江苏大学 化学化工学院, 镇江 212013)

摘要: 采用偏钛酸(H_2TiO_3)和碳酸钾(K_2CO_3)为原料, 研究不同碳酸钾和偏钛酸中 TiO_2 的摩尔比($n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$)、不同焙烧温度和焙烧时间对产物钛酸钾晶型与形貌的影响, 并利用 XRD 和 SEM 对其相组成及形貌进行分析。结果表明, 以偏钛酸为原料六钛酸钾的最佳合成工艺条件为: $n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$ 为 1/3.5, 经过 (900 °C, 1 h)+(1 000 °C, 2 h)+(1100 °C, 2 h)+(1150 °C, 2 h)高温下焙烧, 即可得到平均直径为 0.62 μm 、平均长度为 11.06 μm 的六钛酸钾晶须。产物中六钛酸钾晶须的含量高达 97.1%。合成的六钛酸钾晶须亮度为 87.26, 具有良好的白色颜料性能。

关键词: 偏钛酸; 碳酸钾; 六钛酸钾; 晶须

中图分类号: TQ 134.1

文献标识码: A

Preparation of extra-fine potassium hexatitanate whiskers starting from metatitanic acid by calcination method

LIU Chun-yan, LIU Yu-min, QI Lin, REN Min, WANG Ai-li, YIN Heng-bo, YAO Heng-ping, FENG Hui, CHEN Jun

(Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Potassium hexatitanate whiskers were prepared starting from metatitanic acid and potassium carbonate. The effects of the molar ratios of K_2CO_3 to TiO_2 of H_2TiO_3 ($n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$), calcination temperature, and calcination time on the crystallinity and the morphology of the resultant potassium titanate were investigated. The samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that potassium hexatitanate whiskers with a content of 97.1% are synthesized when the molar ratio of $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ was 1/3.5 and the sample was calcined at 900 °C for 1 h, 1 000 °C for 2 h, 1 100 °C for 2 h and 1 150 °C for 2 h. The average diameter and the average length of the resultant potassium hexatitanate whiskers are 0.62 μm and 11.06 μm , respectively. The brightness is 87.26. The resultant potassium hexatitanate whiskers, as a white pigment, show excellent pigmentary properties.

Key words: metatitanic acid; potassium carbonate; potassium hexatitanate; whisker

晶须是在人工控制条件下以单晶结构形式生长的尺寸细小(直径小于3 μm)的高纯度针状纤维材料^[1]。晶须的直径细小, 原子排列高度有序, 内含缺陷较少, 其强度接近材料原子间键力的理论值, 是一种高性能的增强材料。与其它晶须相比, 钛酸钾晶须价格低廉, 性能优异, 近年来引起了人们的广泛关注^[2]。钛酸钾晶须化学式为 $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ ($n=1, 2, 4, 6, 8$)^[3-7]。六钛酸钾晶须是钛酸钾体系中化学性质最稳定的化合物,

可用作摩擦材料、耐高温、耐腐蚀材料以及红外反射材料, 并可用于金属、橡胶、塑料、涂料、陶瓷以及纺织材料中作为增强剂^[8-12]。

钛酸钾晶须的合成方法很多, 如烧结法^[7, 13]、水热法^[14-16]、助溶剂法、熔融法^[17-18]、KDC法、微波合成法^[19]、离子交换法^[20]等。六钛酸钾的合成通常采用金红石型或锐钛矿型 TiO_2 为原料, 原料成本较高。因此, 寻找低成本六钛酸钾晶须的合成方法已经成为研

基金项目: 江苏省新产品基金资助项目(200470); 镇江市产学研资助项目(200473)

收稿日期: 2008-05-04; 修订日期: 2008-09-10

通讯作者: 殷恒波, 教授, 博士; 电话: 0511-88787591; E-mail: yin@ujs.edu.cn

研究的热点。偏钛酸是一种价格低廉的钛白粉生产中间体,价格约是金红石型或锐钛矿型 TiO_2 的1/2。以偏钛酸为原料制备六钛酸钾晶须不但可以降低六钛酸钾晶须的成本,同时开拓了一种新的六钛酸钾晶须的制备方法。以偏钛酸为原料制备六钛酸钾的反应过程未见详细探讨。为此,本文作者研究以偏钛酸为钛源,碳酸钾为钾源,采用一步烧结法合成高质量的六钛酸钾晶须的方法。探讨钾钛比、焙烧温度和焙烧时间对钛酸钾晶须的晶型转变与晶体生长的影响,确定其最佳合成条件,同时,测定合成的六钛酸钾的颜料性能。

1 实验

1.1 原料

偏钛酸($\text{H}_2\text{TiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 其中 TiO_2 含量为40.5%)由镇江钛白股份有限公司提供。碳酸钾(K_2CO_3 , 分析纯, 99%)购于上海化学试剂有限公司。实验用水为蒸馏水。

1.2 六钛酸钾晶须的制备

将 K_2CO_3 和偏钛酸按不同摩尔比 $n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$ 为1/2~1/5混合,将混合物放于干燥箱中120℃干燥24 h。干燥后的样品用研钵磨细。取25 g 研磨后的样品,放于马弗炉中在不同温度下焙烧。焙烧后的产物在空气中冷却后,在去离子水中煮沸8 h,经过滤、洗涤、干燥得到钛酸钾产品。样品的焙烧条件为:900℃焙烧的样品为900℃焙烧1 h;1000℃焙烧的样品为900℃焙烧1 h,然后在1000℃焙烧2 h;1100℃焙烧的样品为900℃焙烧1 h,1000℃焙烧2 h,然后在1100℃焙烧2 h;1150℃焙烧的样品为900℃焙烧1 h,1000℃焙烧2 h,1100℃焙烧2 h,然后在1150℃焙烧2 h。在论文中不同焙烧条件下焙烧的样品简记为900℃样品,1000℃样品,1100℃样品和1150℃样品。

1.3 表征

用Bruker-AXS D8 型X射线粉末衍射仪对制得的钛酸钾晶须样品进行晶型分析, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)射线,石墨单色器,管电压为40 kV,管电流为200 mA,扫描速度为4 (°)/min。用JSM7001F扫描电镜观测钛酸钾晶须的形貌。用CM-2500d型光测色计测量制得的钛酸钾晶须的白度、亮度和相对散射力,选用的光源为D65。

2 结果与讨论

2.1 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 摩尔比与焙烧温度对钛酸钾结构的影响

图1所示为 $n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$ 为1/2时,在不同焙烧条件下制备的产物的XRD谱。由图1可见,合成的产物主要是水合钛酸钾($\text{K}_{1.33}(\text{H}_2\text{O})_{0.33}\text{Ti}_4\text{O}_{8.33}(\text{OH})_{0.67}$)和六钛酸钾($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)。900℃焙烧时生成纯相水合钛酸钾;经1000、1100和1150℃焙烧后,根据六钛酸钾衍射峰强度(11.423°)与水合钛酸钾衍射峰强度(10.254°)计算的六钛酸钾和水合钛酸钾的含量分别为:27.1%, 72.9%; 53.7%, 46.3%; 85.8%, 14.2%。随焙烧温度增加,产物中六钛酸钾含量明显升高。

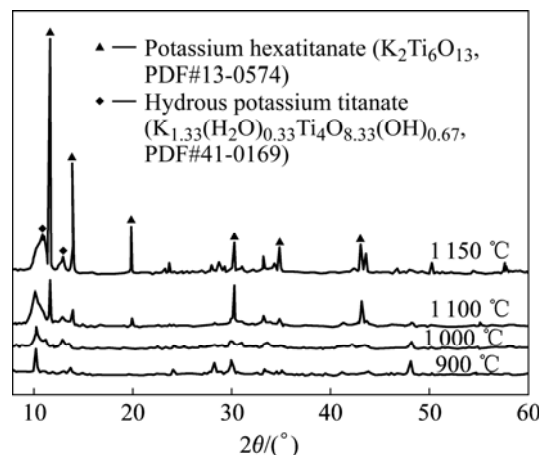


图1 $n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$ 为1/2的不同焙烧温度下产物的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of samples prepared with molar ratio of K_2CO_3 to TiO_2 of 1/2 after calcination at different temperatures

图2所示为 $n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$ 为1/3.5时,在不同焙烧条件下制备的产物的XRD谱。由图2可见,合成的产物主要是六钛酸钾($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)和水合钛酸钾($\text{K}_{1.33}(\text{H}_2\text{O})_{0.33}\text{Ti}_4\text{O}_{8.33}(\text{OH})_{0.67}$)。经900、1000、1100和1150℃焙烧后,根据衍射峰强度比计算的六钛酸钾和水合钛酸钾的含量分别为:32.3%, 67.7%; 60.0%, 40.0%; 86.0%, 14.0%; 97.1%, 2.9%。随焙烧温度增加,产物中六钛酸钾含量明显升高。

图3所示为 $n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$ 为1/5时,在不同焙烧条件下制备的产物的XRD谱。由图3可见,合成的产物是六钛酸钾($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)和金红石型 TiO_2 。经900、1000、1100和1150℃焙烧后,根据六钛酸钾衍射峰强度(11.423°)和金红石型 TiO_2 的衍射峰强度

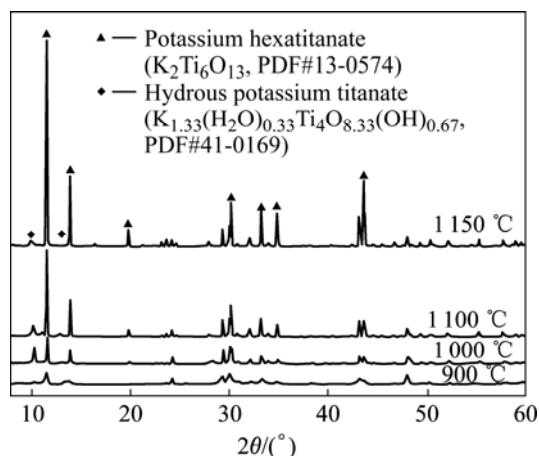


图 2 $n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$ 为 1/3.5 的不同焙烧温度下产物的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of samples prepared with molar ratio of K_2CO_3 to TiO_2 of 1/3.5 after calcination at different temperatures

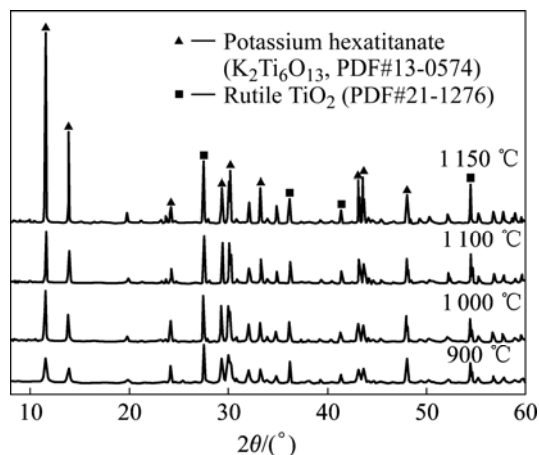


图 3 $n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$ 为 1/5 的不同焙烧温度下产物的 XRD 谱

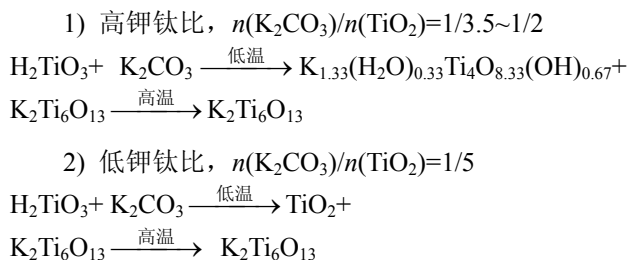
Fig.3 XRD patterns of samples prepared with molar ratio of K_2CO_3 to TiO_2 of 1/5 after calcination at different temperatures

(27.446°)计算的产物六钛酸钾和金红石型 TiO_2 的含量分别为: 37.9%, 62.1%; 51.6%, 48.4%; 52.4%, 47.6%; 76.7%, 23.3%。产物中生成了 TiO_2 可能是由于反应物中 K_2CO_3 量过低, 导致偏钛酸转变为金红石型 TiO_2 。

由以上 XRD 分析可见, 当 $n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$ 分别为 1/2 和 1/3.5 时, 合成的产物主要是六钛酸钾和水合钛酸钾, 并且随着 $n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$ 的减小, 六钛酸钾晶须的收率增大。当 $n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$ 降低为 1/5 时, 合成的产物是六钛酸钾和金红石型 TiO_2 。 $n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$ 是影响合成产物组成的重要因素, 适宜的钾钛比有利于六钛酸钾晶体的生成。在 3 种不同配比中,

产物中六钛酸钾的含量都随着反应温度的升高而增加, 说明提高焙烧温度有利于低温下生成的水合钛酸钾或金红石二氧化钛中间体转化为六钛酸钾晶体。当 $n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$ 为 1/3.5 时, 经 1 150 °C 焙烧, 得到的六钛酸钾晶须的收率高达 97.1%。

通过分析钾钛比与焙烧温度对产物组成的影响, 我们推测偏钛酸为钛源, 碳酸钾为钾源时, 钛酸钾生长机理如下:



3.2 焙烧温度对六钛酸钾晶须形貌的影响

图 4 所示为 $n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$ 为 1/3.5 时, 在不同焙烧温度下反应产物的 SEM 形貌。钛酸钾晶须的颗粒尺寸见表 1。由图 4 可见, 当焙烧温度为 900 °C 时, 形成了细、短的钛酸钾晶须(见图 4(a)), 部分晶须团聚在一起。这是因为焙烧温度低、焙烧时间短, 晶须生长不充分。当提高焙烧温度到 1 000 °C 时, 生成的钛酸钾晶须细长, 分散性良好(见图 4(b)), 大部分晶须平直, 表面光滑。提高焙烧温度和时间可促进晶须的生长。当焙烧温度为 1 100 °C 时, 部分钛酸钾晶须呈束状的形式存在(见图 4(c)); 进一步提高焙烧温度至 1 150 °C, 生成了分散性良好的短粗状的六钛酸钾晶须(见图 4(d))。随着焙烧温度的升高, 钛酸钾晶须的长度和直径呈增大趋势, 但在 1 150 °C 时长度略有下降。钛酸钾晶须的长径比(L/D)在 1 000 °C 的焙烧条件下最高, 高达 49。

3.3 六钛酸钾晶须样品的颜料特性

$n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$ 为 1/3.5 时, 1 150 °C 焙烧温度下

表 1 不同焙烧温度下产物的形貌分析结果

Table 1 Morphology analysis of samples prepared at different temperatures

Calcination temperatures/°C	Length/ μm	Diameter/ μm	L/D
900	3.01	0.11	28
1 000	14.10	0.29	49
1 100	14.72	0.61	25
1 150	11.06	0.62	18

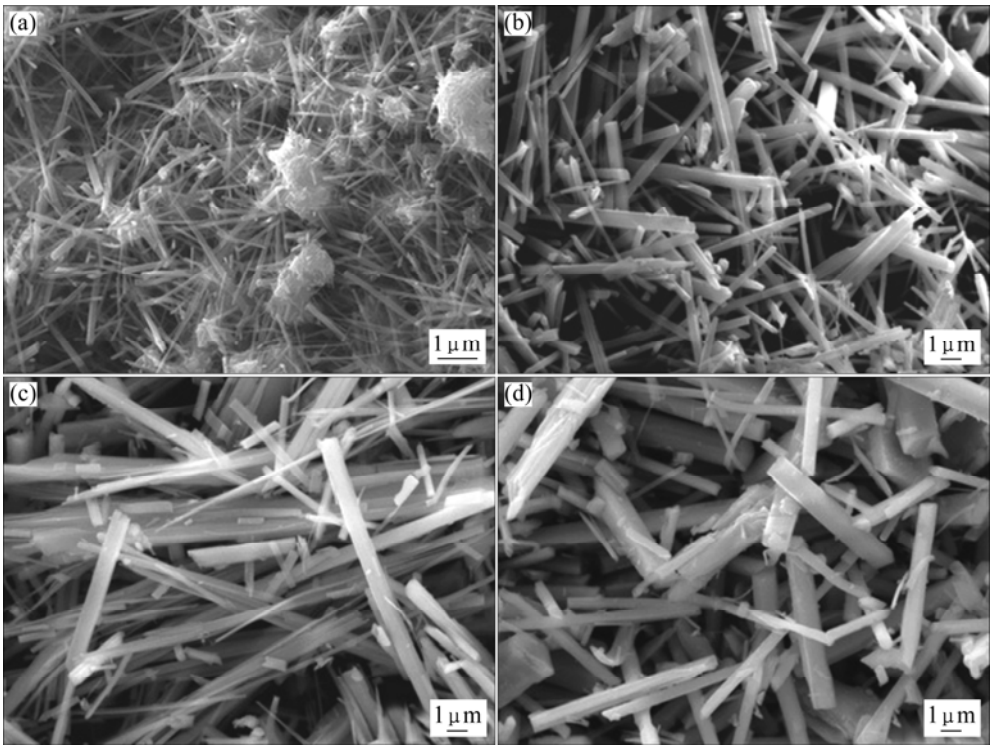


图 4 $n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$ 为 1/3.5 时，在不同焙烧温度下产物的 SEM 形貌

Fig.5 SEM images of samples prepared with molar ratio of K_2CO_3 to TiO_2 of 1/3.5 after calcination at different temperatures: (a) 900 °C; (b) 1000 °C; (c) 1100 °C; (d) 1150 °C

制备的六钛酸钾晶须样品的颜料特性如表2所列。从表2中可以看出，制备的六钛酸钾晶须的亮度接近金红石二氧化钛的亮度；六钛酸钾晶须样品的红绿值为负，金红石二氧化钛的红绿值为正，红绿值越小，白度越好；二者的黄蓝值基本一致。因此，六钛酸钾晶须样品的白度比金红石二氧化钛高。以金红石二氧化钛做标样散射系数为100%，六钛酸钾晶须样品的散射系数为15.9%。

表2 六钛酸钾晶须光学系数

Table 2 Light performances of potassium hexatitanate				
Sample	Brightness	Red-green index	Yellow-blue index	Relative light scattering ratio/%
Titania	90.68	0.02	3.84	100
Potassium hexatitanate	87.26	-0.62	3.81	15.19

4 结论

1) 以偏钛酸为钛源、以碳酸钾为钾源合成六钛酸钾晶须时， K_2CO_3 和 TiO_2 的摩尔比影响钛酸钾晶须产

物组成。低温时，高钾钛比生成六钛酸钾和水合钛酸钾，低钾钛比生成六钛酸钾和金红石型二氧化钛；高温时，水合钛酸钾与金红石型二氧化钛转化为六钛酸钾。

2) 以偏钛酸为原料焙烧法制备六钛酸钾的最佳条件为： $n(\text{K}_2\text{CO}_3)/n(\text{TiO}_2)$ 为 1/3.5，焙烧条件为(900 °C, 1 h)+(1 000 °C, 2 h)+(1 100 °C, 2 h)+(1 150 °C, 2 h)。可制备出平均直径为 0.62 μm，平均长度为 11.06 μm，纯度为 97.1%的六钛酸钾晶须。

3) 制备的六钛酸钾晶须亮度为 87.26，具有良好的白色颜料性能。

REFERENCES

[1] 贾巧英, 马晓燕, 梁国正, 鹿海军. 晶须及其在 高分子材料中的应用[J]. 高分子通报, 2002(6): 71-77.
JIA Qiao-ying, MA Xiao-yan, LIANG Guo-zheng, LU Hai-jun. Whiskers and their applications in polymer materials[J]. Polymer Bulletin, 2002(6): 71-77.

[2] 周文君. 钛酸钾晶须的研究及应用[J]. 杭州师范学院学报, 2004, 3(1): 69-72.
ZHOU Wen-jun. Researches and application of potassium titanate whisker[J]. Journal of Hangzhou Teachers College

- (Natural Science Edition), 2004, 3(1): 69–72.
- [3] 胡恒瑶, 古宏晨, 程存康, 徐 宏. 六钛酸钾制备新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 363–368.
- HU Heng-yao, GU Hong-chen, CHENG Cun-kang, XU Hong. New synthesis process of $K_2Ti_6O_{13}$ whiskers[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 363–368.
- [4] CHOY J H, HAN Y S. A combinative flux evaporation-slow cooling route to potassium titanate fibers[J]. Materials Letters, 1998, 34: 111–118.
- [5] MENG Xiao-dong, WANG Da-zhi, LIU Jin-hua, LIN Bi-xia, FU Zhu-xi. Effects of titania different phases on the microstructure and properties of $K_2Ti_6O_{13}$ nanowires[J]. Solid State Communications, 2006, 137: 146–149.
- [6] ZHANG Jin-wei, WANG Yan-an, YANG Jian-jun, CHEN Jian-min, ZHANG Zhi-jun. Microwave-assisted synthesis of potassium titanate nanowires[J]. Materials Letters, 2006, 60: 3015–3017.
- [7] LI G L, WANG G H, HONG J M. Synthesis of $K_2Ti_6O_{13}$ whiskers by the method of calcination of KF and TiO_2 mixtures[J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34: 2341–2349.
- [8] 陈绪煌, 凌秀菊, 卢丽红. 六钛酸钾晶须的表面处理及其在高分子材料中的应用[J]. 塑料制造, 2007(Z1): 53–58.
- CHEN Xu-huang, LING Xiu-ju, LU Li-hong. Treating surface and applications of potassium titanate whiskers in polymer[J]. Plastics Manufacturing, 2007(Z1): 53–58.
- [9] 陈 新, 吕通建, 关宏宇, 于 洋. 新型塑料增强材料—钛酸钾晶须[J]. 合成树脂及塑料, 1998, 15(2): 67–69.
- CHEN Xin, LV Tong-jian, GUAN Hong-yu, YU Yang. A new reinforcing agent plastics—potassium titanate whiskers[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 1998, 15(2): 67–69.
- [10] 魏 明, 王春波, 乃学瑛, 李 中, 李 武. 无机晶须研究进展 II: 钛酸钾晶须在复合材料中的应用[J]. 盐湖研究, 2005, 13(1): 55–60.
- WEI Ming, WANG Chun-bo, NAI Xue-ying, LI Zhong, LI Wu. Developments of inorganic whisker research II: Applications of potassium titanate whiskers in composite materials[J]. Journal of Sale Lake Science, 2005, 13(1): 55–60.
- [11] MURAKAMI R, MATSUI K. Evaluation of mechanical and wear properties of potassium acid titanate whisker-reinforced copper matrix composites formed by hot isostatic pressing[J]. Wear, 1996, 201: 193–198.
- [12] YU De-mei, WU Jin-sheng, ZHOU Li-min, XIE Da-rong, WU Song-zheng. The dielectric and mechanical properties of a potassium-titanate-whisker-reinforced PP/PA blend[J]. Composites Science and Technology, 2000, 60: 499–508.
- [13] 戚玉敏, 崔春翔, 申玉田, 王 如, 刘双进, 罗海峰. 反应合成六钛酸钾晶须的研究[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(6): 743–746.
- QI Yu-Min, CUI Chun-xiang, Shen Yu-tian, WANG Ru, LIU Shuang-jin, LUO Hai-feng. Study on reaction synthesized potassium hexatitanate whiskers[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(6): 743–746.
- [14] SUN Xiao-ming, CHEN Xing, LI Ya-dong. Large-scale synthesis of sodium and potassium titanate nanobelts[J]. Inorganic Chemistry, 2002, 41: 4996–4998.
- [15] ZHOU Ya-xin, LIU Chang, HE Ming, LU Xiao-hua, FENG Xin, YANG Zhu-hong. Splitting behavior and structural transformation process of $K_2Ti_6O_{13}$ whiskers under hydrothermal conditions[J]. J Mater Sci, 2008, 43: 155–163.
- [16] WANG B L, CHEN Q, WANG R H, PENG L M. Synthesis and characterization of $K_2Ti_6O_{13}$ nanowires[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 376: 726–731.
- [17] 魏 明, 王春波, 乃学瑛, 李 中, 李 武. 无机晶须研究进展 I: 钛酸钾晶须的制备及应用[J]. 盐湖研究, 2004, 12(4): 48–62.
- WEI Ming, WANG Chun-bo, NAI Xue-ying, LI Zhong, LI Wu. Developments of inorganic whisker research: Preparation and application of potassium titanate whisker[J]. Journal of Sale Lake Science, 2004, 12(4): 48–62.
- [18] GOROKHOVSKY A V, ESCALANTE-GARCIA J I, SANCHEZ-MONJARAS T, GUTIERREZ-CHAVARRIA C A. Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO_2 with molten mixtures of KNO_3 and KOH [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 3541–3546.
- [19] ZHANG Jing-wei, WANG Yan-an, YANG Jian-jun, CHEN Jian-min, ZHANG Zhi-jun. Microwave-assisted synthesis of potassium titanate nanowires[J]. Materials Letters, 2006, 60: 3015–3017.
- [20] LIU Yu-min, QI Tao, ZHANG Yi. Synthesis of Hexatitanate and Titanium dioxide fibers by ion-exchange approach[J]. Mater Res Bull, 2007, 42: 40–45.

(编辑 何学锋)