

引用格式: 郑倩, 夏中华, 杨振华, 等. 球形 TiO₂ 颗粒制备工艺研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(10): 960-968.
ZHENG Q, XIA Z H, YANG Z H, *et al.* Research Progress on Preparation Technology of Spherical TiO₂ Particles[J]. Materials China, 2025, 44(10): 960-968.

球形 TiO₂ 颗粒制备工艺研究进展

郑倩¹, 夏中华², 杨振华¹, 颜元东¹, 李焯¹, 孔绍曦¹, 张建平³,
闫世成¹, 曹家凯³, 夏炜炜⁴, 冯建情⁵

(1. 南京大学现代工程与应用科学学院, 江苏 南京 210023)

(2. 南京大学信息管理学院, 江苏 南京 210023)

(3. 江苏联瑞新材料股份有限公司, 江苏 连云港 222346)

(4. 扬州大学物理科学与技术学院, 江苏 扬州 225002)

(5. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 金红石相 TiO₂ 因其高机械强度、高击穿电压及低介电损耗等优异特性, 常被用作聚合物基覆铜板的无机陶瓷填料, 以改善基体的介电性能和力学性能。然而, 兼具高流动性特征的球形 TiO₂ 粉末的规模化制备仍面临挑战。系统评述了极具工业化潜力的球形 TiO₂ 化学与物理制备方法。在化学法方面(主要包括水热法及水浴法), 重点分析了可溶性钛源种类、温度场分布、反应压力及介质环境等因素对钛源水解动力学及其初级 Ti(OH)₄ 胶束组装成球形结构的动力学影响规律; 在物理法方面(主要包括喷雾造粒与高温熔融球化), 深入探讨了颗粒组装球化技术与热处理致密化等工艺参数对制备高质量球形颗粒的影响规律, 并总结了热处理气氛、杂质元素的种类与含量、初始颗粒尺寸及热处理工艺对锐钛矿向金红石相转变动力学的影响规律。分析表明: 化学法制备仍受困于难以精确控制钛源水解动力学、颗粒尺寸均一性不足以及尺寸范围可调性有限等科技挑战; 相比之下, 物理法制备更易于获得高球形度产品, 且颗粒尺寸可在较宽范围内调节, 但同样面临颗粒尺寸均一性不佳的技术瓶颈。

关键词: 球形颗粒; 二氧化钛; 化学法; 物理法; 相变动力学

中图分类号: TB383; TM911 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2025)10-0960-09

Research Progress on Preparation Technology of Spherical TiO₂ Particles

ZHENG Qian¹, XIA Zhonghua², YANG Zhenhua¹, YAN Yuandong¹, LI Hu¹, KONG Shaoxi¹,
ZHANG Jianping³, YAN Shicheng¹, CAO Jiakai³, XIA Weiwei⁴, FENG Jianqing⁵

(1. College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

(2. School of Information Management, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

(3. Novoray Corporation, Lianyungang 222346, China)

(4. College of Physical Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

(5. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

收稿日期: 2022-12-16 修回日期: 2024-12-19

基金项目: 南京大学-联瑞新材(连云港)有限公司校企合作项目;
国家自然科学基金项目(51872135, 51572121, 21633004)

第一作者: 郑倩, 女, 1996年生, 博士研究生

通讯作者: 闫世成, 男, 1979年生, 教授, 博士生导师,

Email: yscfei@nju.edu.cn

曹家凯, 男, 1979年生, 高级工程师,

Email: caojk@novoray.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202212018

Abstract: Rutile-phase TiO₂ is frequently employed as an inorganic ceramic filler in polymer-based copper-clad laminates to enhance the dielectric and mechanical properties of the polymer matrix, owing to its superior characteristics such as high mechanical strength, high breakdown voltage, and low dielectric loss. However, the scalable production of spherical TiO₂ powder that also possesses high flowability remains a significant challenge. This review systematically examines chemical and physical methods for synthesizing spherical TiO₂ particles with high industrial potential. For chemical approaches (primarily hydrothermal and sol-

vothermal methods), the analysis focuses on the influence of factors like soluble titanium source type, temperature field, reaction pressure, and reaction medium on the hydrolysis kinetics of the titanium precursor and the kinetics governing the assembly of primary Ti(OH)₄ colloids into spherical structures. Regarding physical methods (mainly spray granulation and high-temperature melting spheroidization), the review investigates the impact of process parameters such as particle assembly/spheroidization techniques and heat treatments for particle densifying on the production of high-quality spherical particles. Additionally, it summarizes the effects of heat treatment atmosphere, type and concentration of impurity elements, particle size, and heat treatment parameters on the kinetics of the anatase-to-rutile phase transformation. Our analysis indicates that chemical synthesis routes still face significant scientific and technical challenges, including the difficulty in precisely controlling titanium precursor hydrolysis kinetics, inadequate particle size uniformity, and limited tunability of the particle size range. In contrast, physical methods readily yield products with high sphericity and allow particle size adjustment over a wide range, but they also encounter the technical bottleneck of insufficient particle size uniformity.

Key words: spherical particle; titanium dioxide; chemical method; physical method; transformation kinetics

1 前 言

随着通讯技术国产化的持续推进, 相关关键材料和器件需求市场逐年递增。高频覆铜板是应用在高频下具有高速、低损耗信号传输特性的印制电路板的基材, 是半导体芯片封装基板的核心材料, 有利于电子器件趋向于小型化和轻量化。覆铜板通常由在树脂、无机功能填充材料以及玻璃纤维布复合结构上贴覆 Cu 箔构成, 其中无机功能填充材料主要改善覆铜板的介电特性。目前工业中高频覆铜板所使用的无机填料种类较多, 包括硅微粉(结晶硅微粉、熔融硅微粉、复合硅微粉、球形硅微粉等)和氢氧化铝等。然而, 随着 5G 技术的快速发展, 对更高介电常数无机填料的需求与日俱增。TiO₂ 具有较高的介电常数(*c* 轴介电常数 180, 金红石型粉末 110~117; 锐钛矿型粉末 48)、好的热稳定性(熔点 > 1800 °C)以及良好的抗腐蚀性^[1], 是高频覆铜板制作的理想无机填料, 用以改善聚合物的介电、力学等性能, 但仍需开发电子级纯度颗粒规模化制备工艺。微纳米 TiO₂ 粉体颗粒有管状^[2]、棒状^[3]、纺锤状^[4]、球形^[5]等多种形貌。其中, 球形颗粒因具有堆积密度高、不易团聚以及良好的颗粒流动性等特点, 更易于实现均匀化填充。特别是微米级的 TiO₂ 球形颗粒与聚合物形成的填充层具有高无机颗粒体积占比和低介电损耗等特点, 在通讯领域具有广阔的应用前景和研究价值。

本文详细总结了化学法和物理法 2 种典型的 TiO₂ 微球制备技术的基本原理、工艺优缺点以及它们面临的挑战, 以为低成本工业化生产工艺制定提供有价值的参考。

2 球形 TiO₂ 颗粒制备工艺及其原理

球形 TiO₂ 制备工艺可分为一步化学法和二次造粒物理法。一步化学法是通过使用水解控制剂控制钛前驱体水解速率, 来调控 Ti(OH)₄ 胶束组装生长形成微球, 而后通过热处理去羟基转变为 TiO₂ 微球; 一步化学法制备 TiO₂ 微球目前主要有水浴和水热等代表性方法。二次造

粒物理法是指采用商业化纳米 TiO₂ 颗粒和合适的乳化剂混合形成浆料, 而后通过喷雾组装造粒, 再经热处理完成颗粒烧结致密化和相转变过程。目前主要有喷雾造粒法和高温火焰熔融法, 这 2 种方法均需经后续热处理完成完全相转变过程。

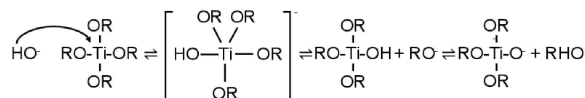
2.1 一步化学法制备 TiO₂ 微球的物化基础

由于绝大多数钛前驱体比如 TiCl₄(四氯化钛)、TiO-SO₄(硫酸氧钛)、C₁₆H₃₆O₄Ti(钛酸四丁酯)、Ti₄(OCH₃)₁₆(异丙醇钛)等均具有较快的水解速率, 如果不控制其水解速率, 将导致最终产物尺寸分布较宽, 单分散性较差。目前单分散的亚微米级 TiO₂ 球形颗粒的制备多数是在醇体系中添加电解质或表面活性剂作为稳定剂, 采用不同烷基钛酸酯水解法制备。低温水浴法和热水法是目前常用的 TiO₂ 微球制备方法。

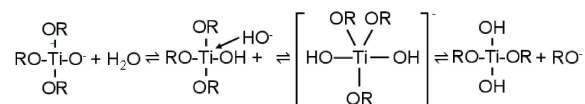
以 C₁₆H₃₆O₄Ti 水热制备 TiO₂ 球形颗粒为例, 通常采用的工艺为^[6]: C₁₆H₃₆O₄Ti 溶解在盐酸中构成溶液 A, 而后倒入尿素和乙醇的混合溶液 B 中, 后经水热反应生成 Ti(OH)₄ 微球。尿素通过醇解释放出的 NH₄⁺ 和 OH⁻, 可以认为是羟基缓释剂。而盐酸会随着尿素的羟基释放而缓慢解离出质子, 使盐酸和尿素两者产生的 H⁺ 和 OH⁻ 维持 pH 值在 Ti(OH)₄ 的等电点附近, 使得 Ti(OH)₄ 胶粒形成和聚沉同时进行, 即成核速率和生长速率趋于平衡, 有利于生成均一的 Ti(OH)₄ 大尺寸颗粒。由钛酸四丁酯的水解机制可知, 水电离出的 OH⁻ 和 H⁺ 均是水解反应的催化剂, 控制水解速率的关键在于控制 OH⁻ 的释放。钛醇盐与水反应包括水解和聚合这 2 个竞争过程。反应过程如图 1 所示。

图 1 给出的反应(1)~(3)分别为引发、水解和受酸催化的聚合反应, 它们在反应体系中同时存在, 水解反应和脱醇聚合反应都造成体系中 TiOR(OR 为烷氧基, 也就是 C₄H₉ 丁基)中化学键的减少, 聚合反应以水解反应为前提, 也就是说只有钛酸四丁酯中的烷氧基团(—OR)部分被羟基(—OH)取代之后, 聚合反应才有可能进行。因而, 上述反应中, 反应(1)和反应(2)是主导反应。

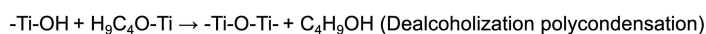
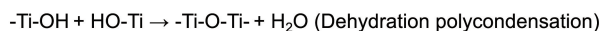
Reaction (1), triggering:



Reaction (2), hydrolysis:



Acid-catalyzed polycondensation reaction (3):



Overall reaction (4):

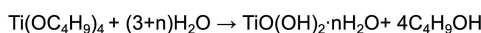
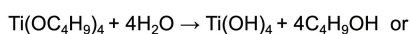


图 1 钛酸四丁酯的水解机制

Fig. 1 The mechanism of $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ hydrolysis reaction

微球形成机理：当溶液 A 混入溶液 B 后，水解反应通常按照亲核取代反应机理进行， OH^- 直接进攻钛原子并置换—OR 基团，诱发脱水和脱醇聚合同时进行，在一个实际的反应中，同时存在水解、脱水聚合和脱醇聚合。微球形成初期受控于胶体质点之间的库伦引力作用和表面能最小约束而倾向于聚集形成球形颗粒。通常，胶体质点在其等电点时颗粒净电荷为零，由于不存在同种电荷相互排斥，颗粒极易碰撞、凝聚而产生沉淀。如果能控制 pH 值维持在 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 的等电点附近，使得 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 的小胶粒形成和聚沉同时进行，即成核速率和生长速率趋于平衡，有利于生成均一化的大颗粒。 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 等电点随溶液特性而变化，通常在有机+水相溶液中，比如水+正丙醇+尿素体系中其等电点为 $\text{pH}=4\sim 5$ ，在水+乙醇+尿素的体系中，等电点为 $\text{pH}=6\sim 7$ 。这是由于尿素水解缓慢释放 OH^- 和改性的钛酸四丁酯发生亲核反应维持在一个平衡点。同时，由于被取代基的位阻效应及钛原子周围的电子云密度对水解反应具有较大影响，钛原子周围的—OR 基团越少，—OH 的置换就越容易进行。所以，颗粒生长将经历相对缓慢的初始阶段和速率较快的中间阶段以及速率相对缓慢的后续阶段。

由此可见，低温水浴法或水热法形成单分散球形胶体颗粒的主要影响因素有以下几点。

(1) 分散溶剂和表面活性剂种类的选择及浓度配比。表面活性剂可提升 Zeta 电位，增加粒子之间的排斥力，形成空间效应，空间位阻会降低不同分子间反应基团的接触机会，起到降低原料水解速率、控制球形度和分散性的作用。相较于低浓度的分散溶剂和表面活性剂，合适的浓度能使粒径分布均匀，球形度、分散性变好，但是过高的浓度会使表面活性剂自发成核，导致粒径分布

再次变宽。并且复配的表面活性剂比单用一种表面活性剂效果好，胡晓洪团队^[7]发现添加物质的量浓度 0.9% 十二烷基苯磺酸钠 (DBS)+0.4% 聚乙二醇 600 (PEG600) 为最佳实验配比。唐芳琼团队^[8]在使用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 微球时，通过对乙腈和乙醇混合溶剂配比的调控，发现乙腈体积分数达到 70% 时，钛酸四丁酯及其水解产物在溶剂体系中具有适宜的扩散速度，从而形成光滑均匀的球形颗粒。

(2) 钛源浓度及滴加速率。根据作者团队实验研究结果，随着钛源浓度的增加，钛源水解量会增加，颗粒之间的碰撞概率变大导致产物粒径增大，通过调控钛源浓度及滴加速率，可调控胶粒聚沉速度和成核速率之间的平衡，最终形成均匀微球。粒径与钛源浓度在一定范围呈正相关，钛源浓度越大，微球粒径越大，当钛源浓度过高，如钛酸四丁酯浓度大于 0.3 mol/L 时，微球会发生团聚(如图 2 和图 3a 所示)，所以要形成均匀分散的微球，就需要合理控制钛源浓度。Lu 团队^[9]以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 为前驱体， H_2O 为溶剂，通过调节 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量的比，制备出比表面积、孔径和粒径可控的 TiO_2 微球。

(3) 水解时间及温度。根据作者团队实验研究结果，在不同水解时间下， TiO_2 的粒径大小和表面质量也不同。水解时间太短会导致粒径太小；水解时间过长，颗粒粒径基本保持不变(如图 3b)，这主要涉及到老化过程，延长水解时间，实际上是延长老化时间，在充分老化后，大颗粒表面质量进一步提高，小颗粒进一步溶解，粒径分布趋于均匀化。在低温条件下，钛源水解缩聚反应相对缓慢有序，因此在成核生长过程中每个 TiO_2 核在各个方向上可以机会均等地相对缓慢生长，因此低温条件有利于形成均匀单分散的 TiO_2 球形胶体颗粒。

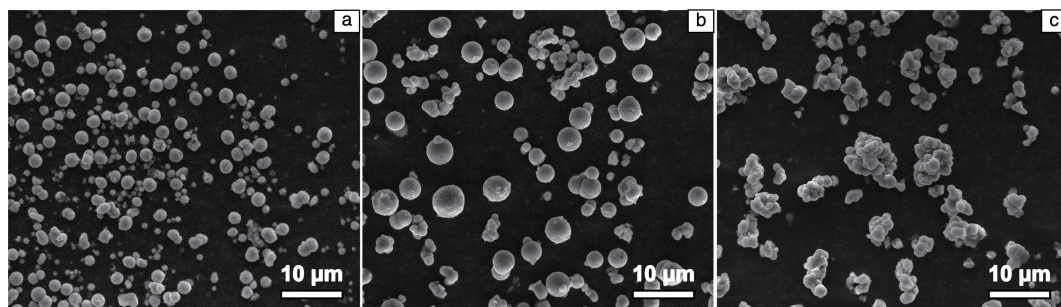


图 2 不同钛源浓度制备的 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 的 SEM 照片: (a) 0.15 mol/L, (b) 0.3 mol/L, (c) 0.6 mol/L

Fig. 2 SEM images of $\text{Ti}(\text{OH})_4$ prepared with different concentrations of titanium sources: (a) 0.15 mol/L, (b) 0.3 mol/L, (c) 0.6 mol/L

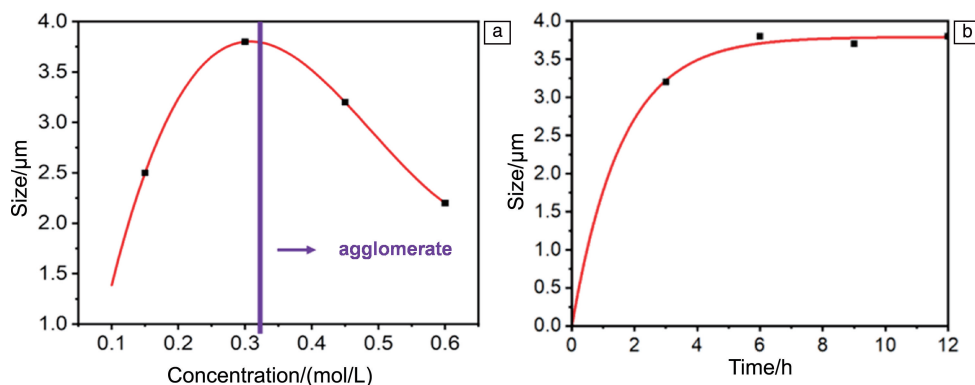


图 3 钛源浓度与颗粒粒径大小的变化规律(a), 水解时间与颗粒粒径大小的变化规律(b)

Fig. 3 The variation of titanium source concentration and particle size (a), the variation of hydrolysis time and particle size (b)

(4) 前驱体 pH 值。较高的前驱体 pH 值会促进水解导致短时间内形核, 颗粒形貌不规则; 较低的 pH 值能抑制前驱体的水解, 控制水解速率, 最终达到控制形貌的目的。一般来说, 在中性 pH 下, 水解速率比缩合速率慢 4 个数量级, 表明 Ti 前驱体一旦水解就会发生缩合反应。在一定条件下, 这 2 种反应可以足够缓慢, 以至于经常通过添加催化剂来促进或抑制键合的形成。特别是, 碱和酸经常被用来增加二羟基化(水分子从 Ti-OH 基团中消除)或去质子化(羟基攻击 Ti 中心形成 Ti-OH 键)^[10]。

(5) 升温速率。较慢的升温速率, 带来较好的晶态长程有序性。升温速率越慢, 水解初期形核温度越低, 形成的晶核数减少, 故颗粒的粒径略微增大。为了获得粒度分布窄的颗粒, 应尽量将成核阶段与生长阶段分开, 成核速率适当加快, 生长速率适当减慢, 尽量缩短成核阶段^[9]。

可见, 低温水浴法制备 TiO_2 微球的影响因素较多, 需要合理优化控制钛源水解和 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 成核生长动力学。并且水浴法制备出的产物为 $\text{Ti}(\text{OH})_4$, 需要通过进一步热处理去羟基化($\text{Ti}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), 使其转变为 TiO_2 微球。而水热法则相对来说系统变量更少, 因而工艺相对简单, 且可以直接获得 TiO_2 产物。水热法是

指在封闭反应容器中经高温(100~1000 °C)和高压(1~100 MPa)的反应环境下获得目标产物。根据溶剂的不同材料制备方法可以分为水热法和溶剂热法 2 类。通常这一方法能够获得粒径分布均匀、分散性好、纯度高的产品, 避免了高温烧结引起的产物板结成块, 省去研磨步骤及由此引入的杂质。在水热过程中, 通过改变反应温度、压力、反应时间等因素, 可以有效控制晶体生长。但水热法反应周期长, 同时反应过程只能在封闭系统中进行, 不能直接观察反应过程。所以晶体生长等信息只能通过观察晶体的形态变化和表面结构获得。此外, 还有高温和高压步骤, 这些步骤相对依赖于生产设备、技术难度大, 且高温高压的条件工业化安全要求较高。

目前, 一步化学法制备 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 微球的主要挑战在于颗粒尺寸调控, 采用该方法合成的颗粒尺寸绝大多数小于 10 μm, 其主要原因是液相反应中颗粒生长依赖于颗粒表面能的大小, 当颗粒长大到一定程度时, 表面能的改变不足以让颗粒继续生长, 因而压力、温度、pH 值、表面活性剂等因素是调节颗粒表面生长动力学的重要参数, 特别是选择合适的表面活性剂改变表面能, 是制备大颗粒的有效途径。

2.2 二次造粒物理法制备 TiO_2 微球技术原理

二次造粒物理法制备 TiO_2 微球技术的典型代表是喷

喷雾造粒法,即在较细的商业 TiO_2 粉料中加入一定量的分散剂和粘合剂,形成均匀的混合液,该方法采用的是立式喷雾装置(如图 4)^[11],超声波喷嘴将混合液雾化成液滴,载气送入电阻加热炉的石英管中进行瞬时烧结成球。

喷雾造粒法的影响因素有很多,主要是混合浆料的特性和喷雾设备工艺参数。具体影响因素见表 1。

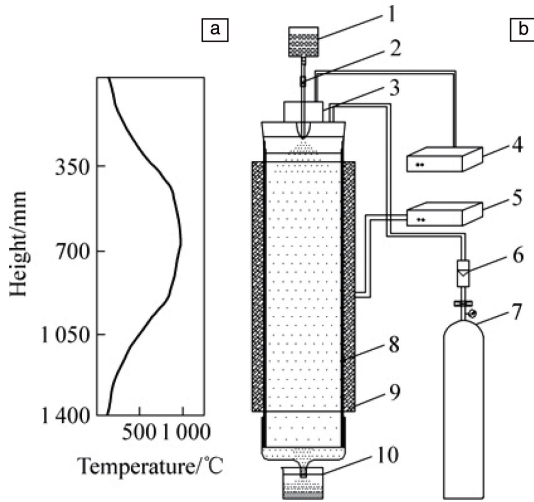


图 4 立式喷雾热分解装置^[11]: (a) 炉内温度分布曲线, (b) 立式喷雾热分解装置具体配置(1 混合液、2 流量计、3 超声波喷嘴、4 超声波发生器、5 温控仪、6 载气控、7 氮气、8 石英反应管、9 电阻炉、10 粉末收集器)^[11]

Fig. 4 Vertical spray thermal decomposition device^[11]: (a) temperature distribution curve in furnace, (b) specific configuration of vertical spray thermal decomposition device (1 precursor solution, 2 flow meter, 3 ultrasonic nozzle, 4 ultrasonic generator, 5 temperature controller, 6 control valve of carry gas, 7 nitrogen gas, 8 quartz reaction tube, 9 resistance furnace, 10 powder collector)^[11]

表 1 喷雾造粒 TiO_2 的影响因素

Table 1 Influence factors of spray granulation of TiO_2

	Viscosity	Solid content
		Particle size of raw powders
TiO_2 powder precursor		Type of stirring blade
		Stirring rate
		Type of binder
	Dispersity	Binder content
		pH
		Ball grinding slurry time or stirring time or ultrasonic dispersion time
Spray drying equipment	Parameter of apparatus	Inlet and outlet temperature
		Feed rate
		Spray type-feed pressure
		Centrifugal-centrifugal disc speed

混合液中固形物含量越高,原粉粒度越小,浆料粘度就会越大,这样生成的 TiO_2 粒径就越小,松装密度大,颗粒的组织结构更好,空心、破损和梨形颗粒少,粉体流动性高。浆料粘度较低时,喷雾造粒后易形成具有坚硬外壳的空心颗粒和破损的梨形颗粒,这些颗粒成形后易在坯体中形成结构缺陷,造成粉体流动性降低^[12]。

浆料的分散性越好,喷雾所制得的颗粒球化程度越高,微球表面光滑度和形貌结构,以及微球的松装密度和流动性都会得到增强。因此,为提升混合液的分散性,通常需要添加粘结剂,在喷雾造粒过程中,粘结剂通过包裹粉体颗粒,与雾化产生的液滴协同作用,在固化时形成表面致密、内部呈稳定三维网络结构的球形颗粒。该结构不仅确保了颗粒的规整形态,同时赋予球形颗粒一定的强度^[13]。

在设备参数中,进口温度过高会降低粘结剂性能,最终影响粉料的压制性能;出口温度过高,雾滴能很快干燥,但易造成颗粒过细,松装密度大,同时也易造成喷嘴堵塞;出口温度过低时,雾滴中溶剂蒸发慢,易出现粘壁现象,且所制得的球形颗粒强度不够,破碎颗粒较多,流动性较差^[14];进料速度快、进料气压大、离心转速大,都会造成颗粒过细,松装密度大。因此,在喷雾造粒法中,设备参数的调控和设置尤为重要。喷雾造粒法获得的仅为初级 TiO_2 产品,颗粒与颗粒之间的致密度并不高,仍需要进行高温热处理,实现 TiO_2 组装颗粒致密化。如果喷雾造粒法采用的是锐钛矿相的 TiO_2 作为原料,高温热处理过程中不仅发生了颗粒致密化,同时也可实现锐钛矿相向金红石相的转变。

此外,高温熔融球化法也是二次造粒物理法制备球形颗粒的重要途径。采用氧炔焰加热^[15]和等离子体加热^[16]技术高温加热使颗粒外层熔融液化,同时在颗粒下落途中反向通入高压气体进行吹扫,使得颗粒凝固球形化而获得多种金属、合金和氧化物球形颗粒,该方法的优点是工艺简单,颗粒尺寸范围宽泛可调,缺点是功耗相对较高,且对于氧化物来说,快速的高温熔融处理使得再凝固的颗粒通常处于非晶状态,仍需要进一步热处理使其晶化。

综上所述,在一步化学法和物理法制备 TiO_2 的过程中,均涉及到热处理晶化和相转变,这意味着在金红石相 TiO_2 球形粉制备过程中,制定热处理工艺需要以其相转变动力学为依据。

3 TiO_2 锐钛矿-金红石(A→R)相变动力学

一步化学法制备得到的是 $\text{Ti}(\text{OH})_4$,二次造粒物理法得到的为锐钛矿和金红石的混相,想要完全转化为纯

金红石相, 就要经过高温热处理, 在热处理过程中想要得到光滑的球形金红石相 TiO₂, 还需要对其中的相变热力学原理进行深入探究。

3.1 TiO₂ 的物相

TiO₂ 主要有 3 种晶体形式: 金红石、锐钛矿和板钛矿。由于板钛矿相晶体结构很不稳定, 在自然界中非常少见, 金红石和锐钛矿目前被广泛应用。锐钛矿和金红石相的结构如图 5 所示^[17], 它们不同的性质, 决定了它们在不同领域的应用与表现。

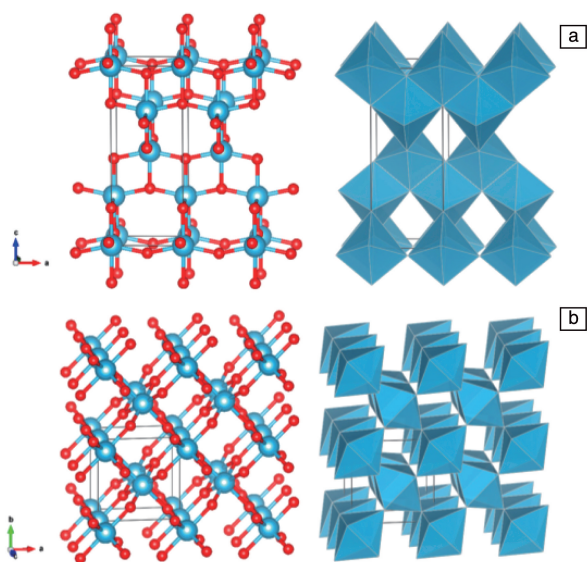


图 5 二氧化钛的晶型结构^[17]: (a) 锐钛矿, (b) 金红石

Fig. 5 Crystal structure of TiO₂^[17]: (a) anatase, (b) rutile

金红石相拥有较高的密度、硬度和介电常数, 在折射率、耐热性、热稳定性、化学稳定性等方面比锐钛矿相表现得更加优异, 更适合用作无机填料加入聚合物基覆铜板中。锐钛矿相与金红石相物理性质对比如表 2 所示。

煅烧和热处理的目的是控制 TiO₂ 的物相, 通过调控不同的煅烧温度和时间促进 TiO₂ 的物相转变, 即锐钛矿相(A 相)向金红石相 TiO₂(R 相)转变的过程(A→R 相变)。不同温度与压力条件下 TiO₂ 的相图如图 6 所示^[18]。可见金红石相 TiO₂ 是高温高压稳定相, 锐钛矿相 TiO₂ 是低温低压相, 而 TiO₂-II 是高压下的锐钛矿 TiO₂ 的变体, 为低温高压相。

晶型的自由能决定了晶体在一定温度范围条件下内是否能够维持稳定。一般来说, 低自由能的晶体是最稳定的。由化学热力学可知, 吉布斯自由能 $G=U+PV-TS$, 式中: U 是内能, P 是压力, V 是体积, T 是绝对温度, S 是晶型的熵。温度升高时, TS 项变大, 其权重也会上升。锐钛矿相是 TiO₂ 的亚稳态相, 而金红石相是 TiO₂ 的

表 2 锐钛矿与金红石型 TiO₂ 物理性质参数

Table 2 Physical properties of anatase and rutile

Property	Anatase	Rutile
Crystal system	Tetragonal system	Tetragonal system
Number of TiO ₂ molecules in a single cell	4	2
Space groups	I4 ₁ /amd	P4 ₂ /mnm
Lattice parameter/nm	$a=b=0.3785$ $c=0.9514$	$a=b=0.4594$ $c=0.29589$
Single cell volume/nm ³	0.1363	0.0624
Density/(kg·m ⁻³)	3894	4250
Melting point/°C	Transformation to rutile phase	1825
Specific gravity	3.84	4.26
Refractive index	2.56	2.71
Mohs hardness	5.5~6.0	6~6.5
Molar heat capacity/(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.169	0.169
Dielectric constant/(F·m ⁻¹)	48	114
Pyroconductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.430	0.148

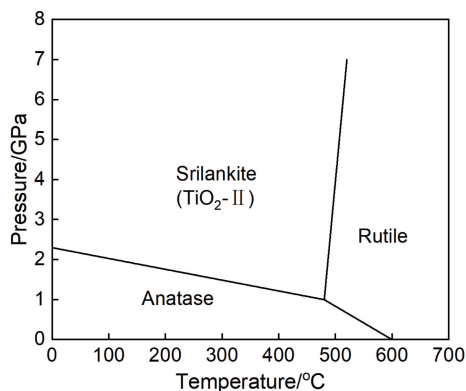


图 6 不同温度和压力下的 TiO₂ 相图^[18]

Fig. 6 Phase diagram of TiO₂ at different temperatures and pressures^[18]

热力学稳定相, 所以 TiO₂ 的 A→R 相变是由亚稳相向稳定相的转变过程, 根据吉布斯自由能公式可以知道影响相变的因素有很多, 包括产生相变的烧结温度、压强、颗粒尺寸等。

锐钛矿相与金红石相 TiO₂ 在物理性质上存在本质差异, 因此, 要制备高质量的球形金红石相 TiO₂ 颗粒, 必须以其相变动力学为关键依据。相变过程直接决定了产物的球形度与缺陷浓度, 而该过程又受到诸如杂质元素的种类与含量、热处理气氛、热处理工艺及初始颗粒尺寸等因素的显著影响。下文将对 TiO₂ 相变动力学特点及

其影响因素进行总结, 以期为面向不同应用领域的球形 TiO₂ 制备工艺提供借鉴。

3.2 A→R 相变动力学影响因素

3.2.1 A→R 相转变机制

锐钛矿相和金红石相 TiO₂ 的晶体结构均为四方晶系 (tetragonal system), 但二者的晶格常数差异很大, 锐钛矿相 TiO₂ 的晶格常数为 $a=b=0.3785$ nm, $c=0.9514$ nm, 晶胞体积为 0.1363 nm³, 1 个晶胞内包含 4 个 TiO₂ 分子; 而金红石相 TiO₂ 的晶格常数为 $a=b=0.4594$ nm, $c=0.29589$ nm, 晶胞体积为 0.0624 nm³, 1 个晶胞内包含 2 个 TiO₂ 分子。由此可知, 锐钛矿相 TiO₂ 转变为金红石相 TiO₂ 时, 体积收缩约为 8%。金红石相 TiO₂ 中的每个 TiO₆ 八面体与其周围的 10 个八面体相邻 (8 个共顶角, 2 个共边), 而锐钛矿相中每个 TiO₆ 八面体与其周围的 8 个八面体相连接 (4 个共顶角, 4 个共边)。根据鲍林规则可知, 配位单元间倾向于不公用棱, 即公用棱越少的结构越稳定。因此金红石相 TiO₂ 具有比锐钛矿相 TiO₂ 更高的热稳定性, 即金红石相 TiO₂ 为稳态相, 而锐钛矿相 TiO₂ 为亚稳相, 锐钛矿向金红石的相变是不可逆相变过程。尽管二者晶系相同, 但二者之间的相变并不是拓扑转变过程, Shannon 团队^[19]发现, 相转变是通过在锐钛矿相界面上生成金红石核, 逐步扩散到锐钛矿相的内部完成相变过程。锐钛矿相的 {112} 密堆面的钛离子和氧离子重排成为金红石相的 {100} 密堆面。这种原子重排是以结构中氧原子最小空间扰动和钛氧键的断裂数最少为原则。因此, 相变活化能应由 2 种能量组成: 第一为密堆面上的氧原子转变为新构型所需要的应变能; 第二为钛离子重排时钛氧键断裂所需要的能量。因此, 影响这 2 种能量的因素均会导致相变活化能的改变。锐钛矿相的晶格畸变或晶格缺陷被认为是影响这 2 种能量的重要因素。

3.2.2 缺陷态及元素掺杂影响

TiO₂ 中最典型的缺陷态是氧空位和间隙钛。通常认为氧空位有利于促进 A→R 相变, 而间隙钛则被认为是抑制相变。这是由于 A→R 相变 8% 的体积收缩主要来自于氧离子结构变化, 氧空位不仅能为相变过程中 TiO₂ 晶格离子重排提供空间, 减少应变能, 而且减少了钛氧键断裂的数量, 因此降低了相变活化能^[20]。间隙钛处于 TiO₆ 单元的间隙则增加了重排运动的阻力和所需断裂的钛氧键的数量, 因而提升了相变活化能, 阻碍了相变发生^[21]。杂质原子通常会影响到氧空位和间隙钛的形成, 因而对 A→R 相变也具有重要影响。通常认为半径小和低价态的金属阳离子有利于形成氧空位, 促进 A→R 转变。阳离子掺杂取代对 A→R 转变影响需要综合考虑离子半

径和价态对氧空位和间隙钛形成的影响。Hanaor 和 Sorrell 详细总结了金属离子取代对 A→R 相变的影响^[22]: 如图 7 所示, 对 A→R 具有抑制效应的金属有 Al, Au, B, Ba, Ca, Ce, Eu, Er, La, Nb, Nd, Si, Sm, Sr, Y 和 Zr; 具有促进效应的金属有 Li, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Na, Ni, Sn 和 Zn。可见, 同一种金属离子可能是促进效应也可能是抑制效应, 这可能与掺杂量、金属离子价态变化、金属离子半径以及金属离子独特的特性有关。尽管影响因素比较复杂, 但仍可以根据缺陷反应总结出一些一般性规律: 当价态低于 Ti⁴⁺ 的单一价态金属阳离子取代部分 Ti⁴⁺ 时, 将发生 $Ti^{4+} + 2O^{2-} \xrightarrow{M^{n+}(n<4)} M_{n/2}^{n+}O_{(2-n/2)}^{2-} + Ti^{4+} + (2-n/2)O^{2-}$ 反应而提升氧空位数量 (O_{Vs} 指氧空位), 因此促进 A→R 相变, 而单一价态金属阳离子的价态高于 Ti⁴⁺ 将有可能降低氧空位浓度, 起到抑制相变作用; 当变价离子取代时, 将有可能发生 $2M^{n+} + O^{2-} \rightarrow 2M^{(n-1)+} + 1/2O_2 + O_{Vs}$ 和 $M^{n+} + Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+} + M^{(n+1)+}$, 这意味着既可能产生 O_{Vs} 也可能产生间隙钛 Ti³⁺。

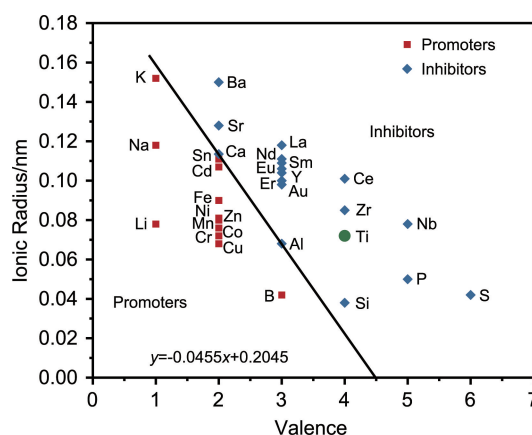


图 7 抑制和促进锐钛矿相向金红石相转变的金属离子半径和价带图
Fig. 7 Comprehensive valence/radius plot of anatase to rutile transformation, categorising inhibiting and promoting dopants

TiO₂ 与其他氧化物形成固溶体也可以有效调控 A→R 相变。比如 CuO 与 TiO₂ 形成固溶体可以有效促进 A→R 相变^[23]。低熔点氧化物如 SnO₂ (1127 °C)、V₂O₅ (650~750 °C)、MoO₃ (795 °C) 均有显著的 A→R 相变促进效应, 而熔点高于 TiO₂ 的 Al₂O₃ (2100 °C) 则不能促进 A→R 相变^[24]。WO₃ 在高温下也会分解为金红石相 WO₂, 从而作为晶种诱导 A→R 相变^[25]。这些结果说明具有同晶型的氧化物添加有可能促进 A→R 相变动力学。

3.2.3 烧结温度

在热力学中, 根据阿伦尼乌斯方程, $\ln k = -Q/(RT) + \ln A$ (其中 k 为反应速率常数, A 为指前因子, R 为气体常数, T 为绝对温度), 温度越高, 反应发生的速率越快。

在反应动力学中, 扩散受温度的影响, 在扩散中, 单个原子的转变、新化学键的形成或新相的分解都需要能量, 而扩散又是控制反应速度的重要因素。锐钛矿相 TiO₂ 向金红石相 TiO₂ 的转化的温度一般为 610~915 °C。为了将锐钛矿相 TiO₂ 完全转化为金红石相 TiO₂, 煅烧温度一般设计为 1000 °C 左右, 烧结温度越高, 相转变越充分。

随着烧结温度不断升高, TiO₂ 粉末根据烧结时的状态大致可以分为 5 个阶段: 小于 250 °C 时的化学吸附失水阶段、250~425 °C 时的锐钛矿结晶阶段、425~800 °C 时的团聚致密化阶段、600~800 °C 时的烧结过程 A→R 相变阶段, 大于 800 °C 时的凝聚致密阶段^[17]。

通常 A→R 相变质量分数可以通过其 XRD 特征峰强度来求解, 求解公式为 $X_A = 1 / (1 + 1.26 I_{(110)R} / I_{(101)A})$, 其中 X_A 为锐钛矿相 TiO₂ 的质量分数, $I_{(110)R}$ 为金红石相 TiO₂ 的 (110) 晶面的 XRD 峰强度, $I_{(101)A}$ 为锐钛矿相 TiO₂ 的 (101) 晶面的 XRD 峰强度^[26]。A→R 相变是一个一级不可逆相变, 该过程伴随着明显的体积变化和热效应。其相变煅烧时间-相转变分数曲线明显分为 2 个阶段, 第 1 阶段为 A→R 相变比例 α 低于 30% 时, 此为相变加速阶段, 可用动力学方程 $\ln \alpha = k_1 t + c$ (α 为相比例分数, k 为速率常数, t 为相变时间, c 为常数) 来描述; 第 2 阶段为减速阶段, 如假定 R 相为球形粒子, 则可用动力学方程 $(1-\alpha)^{1/3} = k_2 t + c$ 来描述, 而如果 R 相随机形核且快速生长则用动力学方程 $\ln(1-\alpha) = k_3 t + c$ 来描述, 如果还要考虑 R 相成核时相互重叠, 则用动力学方程 $[\ln(1-\alpha)^{1/3}] = k_4 t + c$ 来描述^[27]。

3.2.4 烧结气氛

烧结气氛是通过影响氧空位和间隙钛的形成, 来影响 A→R 的相变过程。氧空位和间隙钛对相变影响规律相反, 氧空位的形成可以减少钛氧键的断裂, 降低相变能, 从而有利于相变。间隙钛浓度的增加会阻碍原子扩散, 从而延缓相变的产生。已有研究表明, 在 Cl₂、NH₃、H₂ 等还原气氛下进行热处理, 有助于氧空位产生, 从而有助于 A→R 相转变, 特别是 H₂ 气氛下, 对 A→R 相变的促进效应十分明显; 而 N₂ 则被认为有助于生成间隙 Ti³⁺ 而阻碍 A→R 相变^[28], 但在 H₂-N₂ 混合气氛可以有效促进氧空位形成^[29]。可见, 在还原性气氛下, 易于形成氧空位而有效促进 A→R 相变动力学。

3.2.5 颗粒尺寸

A→R 相变对颗粒尺寸较为敏感, 一般情况下, 相变温度随着颗粒尺寸增大而提升。纳米化是降低 A→R 相变温度的有效途径, 高荣杰等^[30] 对粒径在 10~20 nm 的单一锐钛矿样品进行相变动力学分析, 研究结果表明, 纳米级样品的相变活化能为 (113.5 ± 8.97) kJ/mol,

明显低于体相 TiO₂ A→R 相变活化能的文献报道值 428 kJ/mol^[31]。郑茂盛等^[32] 也采用 Ising 和 Heisenberg 模型建立了颗粒尺寸和相变的定量关系, 研究结果表明, 块状材料相变温度远高于相应的纳米材料。这说明颗粒尺寸通过影响相变活化能来改变相变所需要的温度, 颗粒粒径越小, 相变温度越低。然而, 理论和实验结果均证实了当颗粒尺寸小于 14 nm 时, 锐钛矿相 TiO₂ 的热稳定性比金红石相要高, 这是由于纳米级的金红石相 TiO₂ 的表面能 (1.93 J/m²) 高于锐钛矿相 TiO₂ (1.34 J/m²)。

3.2.6 其他因素

Velardi 团队采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂, 结果表明前驱体、溶剂种类和 pH 均对 A→R 相变有影响^[33]。研究结果表明, 以异丙醇钛替换钛酸四丁酯前驱体可明显提升相变温度; 以丁醇、乙醇、甲醇、乙二醇为溶剂将依次逐渐降低相变温度; 相变温度随 pH 值降低而降低。综上, 制备高质量的 TiO₂ 粉末需要综合考虑多种影响因素。

4 结 语

本文系统阐述了球形金红石相 TiO₂ 的制备方法及其内在原理, 全面总结与对比了各类工艺的影响因素、优缺点及应用方向。综合考虑制备成本与批量化生产中粒子特性的可控性, 一步水浴化学法及二次造粒物理法仍是目前制备球形 TiO₂ 粉末最为适宜的途径。尽管金红石相球形 TiO₂ 的制备技术取得了显著进展, 但为实现粒子高均一性的高质量制备, 仍需在粒子形成规律及锐钛矿-金红石相变动力学方面进行更深入的探索。例如: 对于一步化学法, 仍需深入研究前驱体水解动力学的调控方法, 以发展出颗粒尺寸宽范围可调且球形度优异的制备工艺。对于二次造粒物理法, 仍需探索颗粒组装与致密化的新机制, 以建立并优化有效的热处理策略。

参考文献 References

- [1] ZHAO G Q, MU X, MA D D, *et al.* Polymer Engineering & Science [J], 2023, 63: 1953-1960.
- [2] QIAN Q, LIN Y, XIONG Z L, *et al.* Electrochemistry Communications [J], 2022, 135: 107201.
- [3] KALB J, FOLGER A, ZIMMERMANN E, *et al.* Surfaces and Interfaces [J], 2019, 15: 141-147.
- [4] USUI H, DOMI Y, OHNISHI S, *et al.* ACS Materials Letters [J], 2021, 3(4): 372-378.
- [5] DING Y, YANG I S, LI Z Q, *et al.* Progress in Materials Science [J], 2020, 109: 100620.
- [6] XIE J M, JIANG D L, CHEN M, *et al.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects [J], 2010, 372: 107-114.

- [7] 胡晓力, 陈东丹, 胡晓洪, 等. 中国陶瓷工业[J], 2003, 4: 25-28.
HU X L, CHEN D D, HU X H, *et al.* China Ceramic Industry[J], 2003, 4: 25-28.
- [8] 王鹏, 陈东, 刘建树, 等. 物理化学学报[J], 2006, 3: 365-368.
WANG P, CHEN D, LIU J S, *et al.* Acta Physico-Chimica Sinica [J], 2006, 3: 365-368.
- [9] CEHNG W Y, DEKA J R, CHIANG Y C, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2012, 24: 3255-3262.
- [10] YU J G, FAN J J, ZHAO L, Electrochimica Acta [J], 2010, 55: 597-602.
- [11] 刘志宏, 刘智勇, 李启厚, 等. 中国有色金属学报[J], 2007, 17(1): 149-155.
LIU Z H, LIU Z Y, LI Q H, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2007, 17(1): 149-155.
- [12] FROHLICH J, RAIBER T, HINRICHS J, *et al.* Powder Technology [J], 2021, 390: 292-302.
- [13] BOURSIER A, GRIMALDI D G, LINTINGRE E, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46 (7): 9680-9690.
- [14] CHEN J, YANG H, XU C M, *et al.* Powder Technology[J], 2021, 385: 234-241.
- [15] HOU H C, JI Z J, XIE Z, *et al.* Advanced Powder Technology[J], 2018, 29(3): 789-795.
- [16] YU Y, NAIK G, LIM Y, *et al.* Nanoscale Research Letters[J], 2017, 12(1): 606.
- [17] MIRONYUK I, SOLTYS L, KH O S. Physics and Chemistry of Solid State[J], 2020, 21(3): 462-477.
- [18] SANCHEZ L C, ORTEGAL C, ESPITIA M J. Journal of Physics: Conference Series[J], 2021, 2046: 012055.
- [19] SHANNON R D, PASK J A. American Mineralogist [J], 1964, 49: 1707.
- [20] CERRO-PRADA E, GARCIA-SALGADO S, ANGELES Q, *et al.* Nanomaterials[J], 2019, 9(1): 26.
- [21] ARANDIYAN H, MOFARAH S, SORRELL C, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2021, 50(18): 10116-10211.
- [22] HANAOR D A H, SORRELL C C. Journal of Materials Science[J], 2011, 46: 855-874.
- [23] MENG L Q, ZHAO H B. Applied Catalysis B: Environmental [J], 2020, 264: 118427.
- [24] SHANNAN R D, PASK J A. Journal of the American Ceramic Society [J], 1965, 48(8): 391.
- [25] WANG M H, WEN J X, SAWADA Y, *et al.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry[J], 2015, 119: 435-439.
- [26] HAN E J, VIJAYARANGAMUTHU K, YOUNA J, *et al.* Catalysis Today[J], 2018, 303: 305-312.
- [27] ZHU Z G, WU S C, LONG Y F, *et al.* Journal of Solid State Chemistry[J], 2021, 303: 122544.
- [28] LIU R D, DUAN L B, SHEN H, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 789: 1015-1021.
- [29] EDELSON L H, GLAESER A M. Journal of the American Ceramic Society[J], 1988, 71(4): 225-235.
- [30] 高荣杰, 王之昌. 无机材料学报[J], 1997, 12(4): 599-603.
GAO R J, WANG Z C. Journal of Inorganic Materials[J], 1997, 12(4): 599-603.
- [31] ULLIVAN W F, COLE S S, Journal of the American Ceramic Society [J], 1959, 42: 127.
- [32] 郑茂盛, 赵更申, 周根树, 等. 稀有金属材料与工程[J], 1996, 25(1): 10.
ZHENG M S, ZHAO G S, ZHOU G S, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 1996, 25(1): 10.
- [33] VELARDI L, SCRIMIEMI L, SERRA A, *et al.* Applied Physics A [J], 2019, 125: 735.