

水解法制备的掺铁二氧化钛超微粉 的热分析、晶粒生长和结构相变

岳林海^{*1} 水 森¹ 徐铸德¹ 郑遗凡²

(¹ 浙江大学化学系, 杭州 310027)

(² 杭州石油地质研究所, 杭州 310023)

研究了用四氯化钛水解制备的纯二氧化钛和分步沉淀, 共沉淀方式制备的掺铁二氧化钛的热分解状况, 晶化过程。采用 X 射线衍射和 Voigt 单峰分析法计算了这三种样品在各个煅烧温度下的晶体晶粒度。结果表明, 四氯化钛水解方法得到的二氧化钛粉为无定形, 无定形二氧化钛加热晶化过程是一个持续的过程, 并没有以往文献中所报道的明显的晶化温度和晶化放热峰。应用非晶物质晶化晶核生长速率方程计算了晶粒生长活化能并且进行了讨论。

关键词: 二氧化钛 分步沉淀 共沉淀 热分析 晶粒生长 X 射线衍射
分类号: O614.41*1

0 引言

自从 Gleiter^[1] 等人对纳米材料进行了系统的研究以来, 纳米材料已引起了人们的极大研究兴趣。纳米材料具有大的比表面积和高的反应活性, 使其在敏感材料和催化材料方面具有广阔的应用前景。然而, 许多特殊功能的实现, 则需要在相应的纳米材料中涂覆其他物质而形成复合功能材料。已经有不少掺 SrTiO₃, Ag, Al₂O₃, SiO₂ 等物质的报道。比如与二氧化硅形成二氧化钛-二氧化硅高强度纤维, 与 SrTiO₃ 形成复合氧敏材料^[2~4]。而掺杂铁离子的二氧化钛粉据有关文献报道在降解有机物的光催化性能方面显示出比纯二氧化钛高的活性^[5]。

然而, 要在较低的温度下能够烧结出性能优良的纳米材料或要显示出较高的光催化活性, 就要求得到的粉体晶粒尺寸小而均匀和较低的团聚度。因此讨论超微粒子的纯度, 颗粒大小和分布, 分散特性, 表面特征等显微结构和物化性质如结构相变就显得尤为重要。已有很多作者发现纳米材料的熔点^[6], 烧结温度, 居里温度, 德拜温度^[7]等固体材料的特征温度比相应的宏观晶体的值大大降低。也有不少作者讨论了溶胶凝胶方法在煅烧过程中的晶粒长大动力学和纳米材料的热稳定性。然而, 对于四氯化钛水解方法制备的纳米掺铁二氧化钛粉体随煅烧温度的结晶程度, 晶粒大小, 结构相变等性质的讨论, 目前还少见报道。

本文研究了用四氯化钛水解法制备的纯二氧化钛和分步沉淀, 共沉淀方式制备的掺铁二氧化钛的热分解状况, 晶化过程。采用 X 射线衍射和 Voigt 单峰分析法计算了这三种样品在各个煅烧温度下的晶体晶粒度和晶粒生长活化能。

1 实验部分

收稿日期: 2000-04-28。收修改稿日期: 2000-06-28。

* 通讯联系人。

第一作者: 岳林海, 男, 35 岁, 副教授; 研究方向: 材料无机化学。

1.1 掺铁二氧化钛超微粉的水解法制备过程

在实验中采用两种方法制备钛氢氧化物,分步沉淀和共沉淀方法。

共沉淀方法的制备步骤为:在锥形瓶中加入一定量的 30wt% 的 HCl 溶液,在搅拌的同时,用注射器取出一定量的 TiCl_4 迅速注入锥形瓶中,至溶液变澄清且呈淡紫红色时,将预先称取的一定量 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入小烧杯中形成的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液缓慢加入锥形瓶中,持续搅拌一段时间后,用氨水调节 pH 值约为 6~7,即可见在锥形瓶中有大量的沉淀形成。将生成沉淀转移到大烧杯中,加适量去离子水,使其生成乳液,多次抽滤洗涤,直至滤液用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 检测不出滤液中的 Cl^- ,将所得滤饼 100°C 恒温干燥 24 小时,过筛后即得到共沉淀含铁钛氢氧化物。将所得的样品分别在 110°C , 250°C , 400°C , 500°C , 600°C , 700°C 下煅烧 3 小时得到实验用样。

分步沉淀方法的制备与共沉淀方法的区别在于分布沉淀方法中, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的加入是在加入氨水调节溶液 pH 值约为 6~7 之后。经过与上面共沉淀方法制备同样洗涤,干燥和过筛以后,将所得的样品分别在上述的煅烧温度下煅烧 3 小时得到实验用样。

采用与上述的钛氢氧化物的制备相同的步骤,只是不在制备的过程中滴加硝酸铁溶液。即得到不掺铁纯的二氧化钛氢氧化物以作对比。将得到的样品分别与与上述同样的煅烧温度下煅烧 3 小时得到实验用样。

1.2 掺铁二氧化钛超微粉的分析

使用 Voigt 函数拟合峰形曲线和半峰宽,积分宽等峰形指数分析 X 衍射峰形的方法按照如下二式以获得样品的微应变和晶粒尺寸等微结构参数^[8,9]。

$$D = \lambda / \beta_c \cos \theta \quad (1)$$

$$e = \beta_c^2 / 4 \tan \theta \quad (2)$$

式中: β_c 为结构增宽曲线函数 $f(x)$ 积分宽的 Cauchy 分量, β_g 为结构增宽曲线函数 $f(x)$ 积分宽的 Gaussian 分量, θ 为衍射布拉格角, λ 为所用 X 射线波长。 D 为微晶尺寸, e 为晶格畸变应力。

X 衍射采用 X Pert MPD 全自动衍射仪,功率为 $35\text{kV} \times 45\text{mA}$,选用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,采用定时阶梯扫描方式收集衍射峰型,阶宽 0.02° ,步速为 $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。使用仪器自带 PC-APD 4.0 软件分离 $K\alpha_2$, Philips Profile Fit 软件得到 2θ 和 β 。采用 NIST 提供的校准标样测量仪器增宽曲线 $g(x)$,在同样的测试条件下, 2θ 在 $20 \sim 160^\circ$ 的范围内收集各衍射的峰型,得到仪器宽化曲线。

热分析过程采用 Shimadzu 公司的 DT-30 型热分析仪,在空气气氛下,样品均分别以 $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率进行动态实验。

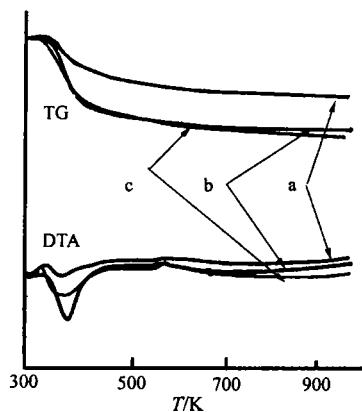


图 1 采用四氯化钛水解制备的(a)纯二氧化钛 (b)分步沉淀, (c)共沉淀掺铁量为 0.5wt% 的钛氢氧化物的热重和差热曲线

Fig. 1 TG, DTA curves of (a) pure TiO_2 (b) step precipitated (c) co-precipitated Fe(0.5wt%) doping TiO_2 prepared by TiCl_4 hydrolysis

2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 分析

图 1 所示为四氯化钛水解制备的纯钛氢氧化物, 四氯化钛共沉淀和四氯化钛分步沉淀得到的掺铁量为 0.5wt% 的钛氢氧化物的热重和差热曲线。从差热曲线看, 三种样品的曲线的走势相似, 在 373K 附近有一个吸热峰, 这是样品中化合水脱附分解所致, 对应的热重曲线上有明显的失重现象。从三个吸热峰的幅度大小可以计算得到三种样品吸附水的大小。纯的干凝胶粉末的失重率为 16.3%, 共沉淀四氯化钛水解方法为 27.5%, 分步沉淀方法的最终失重率为 25.6%。三种样品的最终失重率有较大的差异, 说明三种样品的分子结构有较大差异。钛氢氧化物的理论失重 $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 18.3%, $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 31.0%, 因此, 我们认为水解法制得的纯钛氢氧化物主要以 $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形式存在, 而掺铁的钛氢氧化物主要以 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在。另外, 在分步沉淀方法和共沉淀方法制备的样品的差热曲线上在 590K 附近有一个较小的放热峰, 而在四氯化钛水解制备的纯二氧化钛粉末的差热曲线上却没有这个放热峰。

2.2 水解法制备的二氧化钛超微粉在不同煅烧温度下的 X 射线衍射分析

图 2~4 所示分别为采用四氯化钛水解方法制备的纯二氧化钛粉, 水解共沉淀和分步沉淀方法制备的掺铁量为 0.5wt% 的二氧化钛粉分别在不同煅烧温度下煅烧 3 小时后的样品的 X

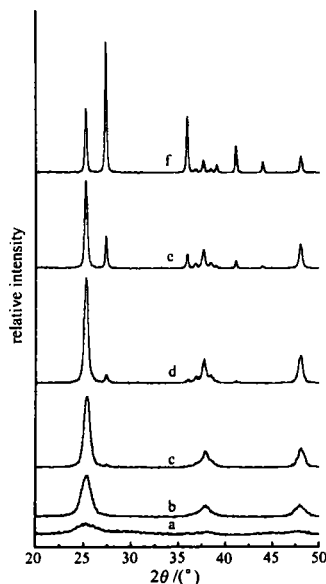


图 2 四氯化钛水解得到的纯二氧化钛粉下煅烧后的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern for pure titanium dioxide prepared by TiCl_4 hydrolysis calcinated at (a) 110°C (b) 250°C (c) 400°C (d) 500°C (e) 600°C (f) 700°C for 3 hours

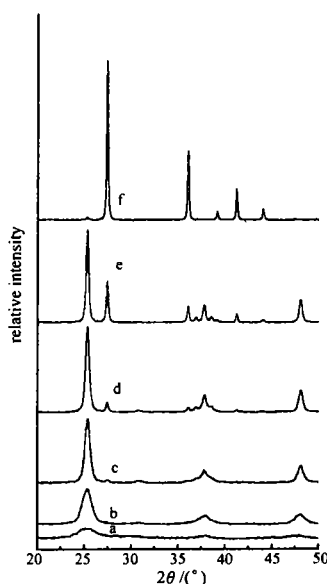


图 3 四氯化钛水解共沉淀方法得到的二氧化钛粉末下煅烧后的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern for co-precipitated Fe-TiO_2 calcinated at (a) 110°C (b) 250°C (c) 400°C (d) 500°C (e) 600°C (f) 700°C for 3 hours

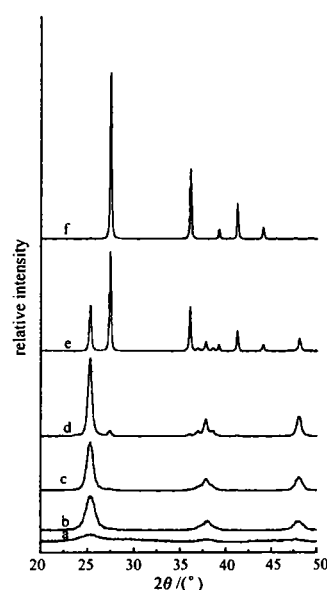


图 4 四氯化钛水解分步沉淀方法得到的二氧化钛粉末下煅烧后的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 X-ray diffraction pattern for step precipitated Fe-TiO_2 calcinated at (a) 110°C (b) 250°C (c) 400°C (d) 500°C (e) 600°C (f) 700°C for 3 hours

射线衍射图谱。从图中看,纯的二氧化钛粉末和共沉淀方法,分步沉淀方法得到的二氧化钛粉末都是无定形结构。随着煅烧温度的提高,无定形结构逐渐晶化而成为锐钛矿结构,锐钛矿的衍射峰形逐渐加强。与以往的一些报道不同^[10],这个晶化过程是持续地进行的,因此,在差热曲线上基本上反映不出晶化吸热峰的存在,不过共沉淀和分步沉淀方法得到的样品的差热曲线上存在弱的放热峰可能为无定型结构转化为锐钛矿结构所致。从 XRD 图谱上看,不同煅烧温度下的系列样品的衍射峰位置变化较小,而且纯二氧化钛和采用共沉淀和分步沉淀制备得到的掺铁二氧化钛粉末相应煅烧温度下的衍射峰位置也比较接近。然而从二氧化钛的结构相变的角度考虑,三种样品的起始相变温度约为 500℃。由于掺入三价铁离子后有助于氧空缺的形成,从而明显促进了二氧化钛从锐钛矿到金红石的结构相变。经 700℃ 下煅烧掺铁二氧化钛已全部转化为金红石型,而且分步沉淀的掺铁方法比共沉淀的掺铁方法更能够促进相变的发生^[11]。

2.3 二氧化钛超微粉微晶与生长动力学

表 1 所示为纯二氧化钛,共沉淀掺铁和分步沉淀掺铁的二氧化钛粉末的煅烧温度和计算得到的晶粒度的关系。考虑到 110℃ 时基本上为无定形结构,因此,从 250℃ 起计算晶粒度的大小。

表 1 纯二氧化钛,共沉淀掺铁和分步沉淀掺铁的二氧化钛粉末的煅烧温度和晶粒度的关系
Table 1 Relationship between the Calcinating Temperature and Grain Size for Pure TiO₂, Co-precipitated Fe-TiO₂ and Step Precipitated Fe-TiO₂

calcinating temperature/℃	250	400	500	600	700
grain size for pure TiO ₂ /nm	22.1	25.4	34.2	70.6	230.1
grain size for co-precipitated Fe-TiO ₂ /nm	21.6	23.8	30.8	53.9	189.7
grain size for step precipitated Fe-TiO ₂ /nm	13.8	28.5	56.8	144.6	

从表中数据看,晶粒随着煅烧温度的提高而逐渐长大,而且有两个较为明显的过程,在相变发生之前,晶粒随煅烧温度的提高增长得较慢,而在相变发生之后,晶粒迅速长大。在较低的煅烧温度下,水解分步沉淀样品显示出较小的晶粒度,而在较高的煅烧温度下,共沉淀方法得到的样品的晶粒度最小,水解得到的纯的二氧化钛样品其次,而分步沉淀方法得到的样品则晶粒度较大。锐钛矿相的晶粒度在约 500℃ 的相变温度之前随着煅烧温度的提高而缓慢增加,粒度基本上在 20~30nm 之间,而在相变温度之后,随着煅烧温度的提高,锐钛矿晶粒迅速长大。在相同的煅烧温度下,分步沉淀得到的样品晶粒度最大,而共沉淀得到的最小,而纯二氧化钛界于其中。

,应用不同煅烧温度下的晶粒度数据,可以从中计算晶粒生长的活化能。

由相变理论可知,非晶物质晶化过程中晶核长大的速率为^[12]:

$$u = c[\exp(-Q/kT)][1 - \exp(-\Delta F_v/kT)] \quad (5)$$

式中 u 为晶核生长速率, c 为常数, ΔF_v 为晶态和非晶态物质之间的摩尔自由能差, Q 为晶核长大活化能。通常非晶态固体的过冷度非常大,相变驱动力大, $\Delta F_v \gg kT$, 从而上面的公式可简化为:

$$u = c[\exp(-Q/kT)] \quad (6)$$

假定晶核以恒速生长,这样晶粒尺寸即正比于 u 。图 5 所示为 $\ln u$ 与 $1/T$ 关系。从计算结果看,纯二氧化钛和共沉淀方法制备的样品晶粒的生长较为明显地分为两个阶段,两者大约是以相变温度为分界点。前者的晶粒生长活化能约为 $Q_1 = 10.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $Q_2 = 111.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

而后者约为 $Q_1 = 8.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $Q_2 = 111.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。而分步沉淀制备的样品由于在 600°C 之前基本上已完全相变。因此两个阶段的活化能差别较小。其晶粒生长活化能约为 $47.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右。两个阶段的晶粒长大活化能的较大差别可能是与相变过程有关。晶粒长大过程实际上可以认为是大晶粒以某种方式吞并小颗粒的过程, 当热处理温度低于 500°C 时, 在样品内部只存在单一的锐钛矿结构的晶粒长大过程。当热处理温度高于 500°C 时, 一方面样品中的一些较大的晶粒继续长大, 另一方面, 一些较小的锐钛矿晶粒将转变为金红石结构, 而从热力学观点来讲, 从锐钛矿转变为金红石的相变过程是单向, 或者不可逆的。随着热处理温度的进一步提高, 将有更多的较小的锐钛矿晶粒转变为金红石结构, 甚至一些已经长大的晶粒也发生了相变, 这样样品中可供锐钛矿大晶粒持续长大的小晶粒越来越少, 从表观上来讲, 使得锐钛矿晶粒长大的过程变得困难, 从而使得其表观晶粒长大的活化能大大增加。

2.4 二氧化钛超微粉微晶的透射电镜照片

图 6~8 为水解法制备纯的和掺铁的二氧化钛粉在 400°C 下煅烧 3 小时的 TEM 照片。从电镜照片上看, 400°C 下煅烧的样品大部分团聚在一起成为粒径约为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 的团聚体, 而在团聚体的外围则可以较为清晰地看到形状规则的单个颗粒。粒径约为 $20 \sim 30 \text{ nm}$, 与 X 射线衍射的结果较为吻合。



图 6 水解法制备的纯二氧化钛 400°C 下煅烧 3 小时的 TEM 照片

Fig. 6 TEM image for pure TiO_2 prepared by TiCl_4 hydrolysis calcinated at 400°C for 3 hours

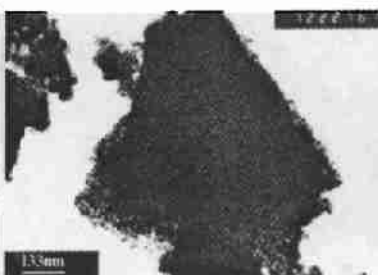


图 7 水解分步沉淀制备的掺铁 0.5wt% 的二氧化钛 400°C 下煅烧 3 小时的 TEM 照片

Fig. 7 TEM image for step precipitated Fe-TiO_2 calcinated at 400°C for 3 hours

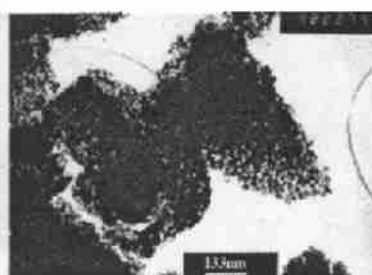


图 8 水解共沉淀制备的掺铁 0.5wt% 的二氧化钛 400°C 下煅烧 3 小时的 TEM 照片

Fig. 8 TEM image for co-precipitated Fe-TiO_2 calcinated at 400°C for 3 hours

3 结 论

从 X 射线衍射的结果来看, 水解分步沉淀和水解共沉淀方法得到的二氧化钛粉体基本上为无定形结构。随着煅烧温度的提高, 无定形结构持续地转化为锐钛矿晶体结构。而不存在明显的晶化温度和晶化放热峰。从 XRD 的晶粒度计算来看在较低的煅烧温度下, 水解分步沉淀样品显示出更小的晶粒度, 而在较高的煅烧温度下, 水解共沉淀样品则显示出较小的晶粒度。

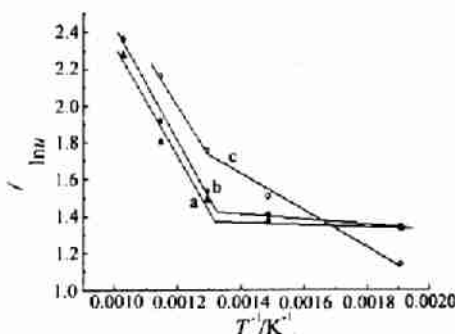


图 5 (a)共沉淀掺铁 (b)纯二氧化钛 (c)分步沉淀掺铁样品的 $\ln u$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 5 $\ln u$ vs $1/T$ for (a) co-precipitated Fe-TiO_2 , (b) pure TiO_2 and (c) step precipitated Fe-TiO_2

掺铁促进了二氧化钛从锐钛矿到金红石的相变,这种作用在分步沉淀法制备的样品中更为明显。热重曲线表明,水解法得到纯二氧化钛主要是以 $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形式存在。而水解法得到的掺铁二氧化钛则主要是以钛氢氧化物 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在。

参 考 文 献

- [1] Rainer B., Ulrich H., Herbert G. *JIMS* 4, *Suppl. Trans. Japan, Inst. Met.*, **1986**, **27**, 43.
- [2] DING Tie-Zhu (丁铁柱), LI Rong-Ping (李蓉萍) *Yunnan DaxueXuebao (Journal of Yunnan University, Sinceedition)*, **1997**, **19**, 69.
- [3] WANG Ben-Geng (王本根) *Gaogen Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1998**, **19**, 685.
- [4] QU Ji-Wei (翟继卫), ZHANG Liang-Ying (张良莹) *Gongneng Cailiao (Functional Material)*, **1998**, **29**, 284.
- [5] Choi W., Termin A., Hoffmann M. R. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**, 13669.
- [6] FENG Duan (冯 端) *Metal Physics Vol. 2 Structure and Defects, Vol. 2 (金属物理学, 第二卷, 结构与缺陷)*, Beijing: Science Press, **1987**, p408.
- [7] Gleiter H. *Progress in Material Science*, **1989**, **33**, 223.
- [8] Langford J. I. *J. Appl. Cryst.*, **1978**, **11**, 10.
- [9] TH. H. de Keijser, Langford J. I., Mittemeijer E. J. et al *J. Appl. Cryst.*, **1982**, **15**, 308.
- [10] LIU Shuang-Huai (刘双怀), ZHOU Gen-Tao (周根陶), PENG Ding-Kun (彭定坤) et al *Huaxue Wuli (Chinese Journal of Chemical Physics)*, **1994**, **7**, 227.
- [11] Gamboa J. A., Pasquevich D. M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, **75**(11), 2931.
- [12] Scott M. G. *In Amorphous Metallic Alloys*, Luboraky F. E. Ed., Butterworths Co. Ltd.: London, **1983**, p151.

The Thermal Analysis, Crystal Growth and Structure Transformation of Nano-scale TiO_2 Prepared by TiCl_4 Hydrolysis

YUE Ling-Hai* SHUI Miao XU Zhu-De

(*Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

ZHENG Yi-Fan

(*Institute of Petroleum and Geology, Hangzhou 310023*)

Nano-scaled pure and iron doping Titanium Dioxide prepared by TiCl_4 hydrolysis were obtained. Two methods, step precipitation and co-precipitation, were applied in preparing the iron doping samples. The crystallization and decomposition processes were extensively investigated by methods of X-ray diffraction and TEM. The grain sizes under series of calcinating temperatures were computed according to Voigt function analysis. The results of TEM images also justified the computed grain size. The results showed that Titanium Dioxide prepared by TiCl_4 hydrolysis is amorphous, and that no obvious crystallization temperature or exothermic peaks were observed, contrary to the some previous reports. The computation applying the nuclei growth equation showed that the crystal grain growth of the pure and co-precipitation samples can be divided into 2 steps. The growth activation energy of the former step is $10.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $8.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively and that of the latter step is $111.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. As to the step precipitation samples, there showed no obvious difference in crystal growth activation energies for the 2 steps, and for the transformation of anatase to rutile was almost completed before 600°C . There was evidence that the iron doping accelerated the transformation of rutile to anatase and this is especially obvious in step precipitation samples.

Keywords: titanium dioxide step precipitation co-precipitation
thermal analysis crystal growth X-ray diffraction