

纳米掺铁二氧化钛的 sol-gel 法制备与表征

(II) 纳米掺铁二氧化钛的微晶特性与晶体生长

水 淼 徐铸德 岳林海*

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

本文结合透射电镜分析研究了 sol-gel 方法制备的纯二氧化钛和掺铁二氧化钛干凝胶的晶化过程。计算了在不同的煅烧温度下二氧化钛微晶的晶胞参数, 晶粒度, 畸变等参数的变化关系。应用非晶物质晶化晶核生长速率方程计算的晶粒生长活化能表明晶粒生长分为两个阶段, 临界点大约为相变温度。纯的和掺铁的二氧化钛在两个阶段的晶粒生长活化能分别约为 $20.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $70.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $26.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $78.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这个差别可能是由于相变过程首先发生在小晶粒上, 导致小晶粒生长较为困难所致。

关键词: sol-gel 晶粒度 晶粒生长活化能

分类号: O614.41⁺¹

在本文的第一部分我们通过热分析结合各煅烧温度下的红外图谱, 分析了溶胶-凝胶方法制备的纯的和掺铁二氧化钛粉的热分解和晶化过程。在实验条件下得到的二氧化钛干凝胶粉由于有大量的醇氧层包裹, 基本上呈无定形状态。而随着煅烧温度的提高, 无定形晶化的过程持续地进行, 而没有存在较明显的晶化温度。而且掺铁样品促进了其晶化过程, 但却抑制了二氧化钛从锐钛矿向金红石的相变。晶化过程的持续进行和掺铁对晶化过程的促进作用同时也体现在热重曲线上。

本文的第二部分结合透射电镜进一步分析研究了 sol-gel 方法制备的纯二氧化钛和掺铁二氧化钛超干凝胶的晶化过程。计算了在不同的煅烧温度下二氧化钛微晶的晶胞参数, 晶粒度, 畸变等参数的变化关系。并计算了微晶的晶粒生长活化能。

1 实验部分

二氧化钛干凝胶粉的制备方法与本文第一部分相同。

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^[1,2]。

$$D = \lambda / \beta_{\text{c}}^{\text{f}} \cos \theta \quad (1)$$

$$e = \beta_{\text{c}}^{\text{f}} / 4 \tan \theta \quad (2)$$

式中: $\beta_{\text{c}}^{\text{f}}$ 为结构增宽曲线函数 $f(x)$ 积分宽的 Cauchy 分量, $\beta_{\text{c}}^{\text{g}}$ 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。

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

收稿日期 2000-06-12。收修改稿日期: 2000-08-28。

* 通讯联系人。

第一作者: 水 淼, 男, 26 岁, 博士, 研究方向: 物理化学。

分离 $K_{\alpha 2}$, Philips Profile Fit 软件得到 $2w$ 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。

2 结果与讨论

2.1 二氧化钛干凝胶粉的透射电镜照片与电子衍射花样

图 1 和图 2 分别为溶胶 - 凝胶法制备的纯的和掺铁 0.5wt% 二氧化钛干凝胶粉在 500°C 下煅烧 3 小时的 TEM 照片。图 3 所示为纯二氧化钛干凝胶粉在上述温度下煅烧 3 小时后的电子衍射照片。从电子衍射照片的较为规则的衍射条纹来看, 500°C 下煅烧 3 小时的样品基本上已经完全晶化。由于纳米晶体具有较大的比表面积和表面自由能, 因此基本上呈团聚状态。但在团聚体的周围, 还是能够较为清晰地看到单个的晶体。从电镜上看, 晶体的晶粒度纯二氧化钛在 $20 \sim 30\text{nm}$, 掺铁二氧化钛的晶粒度稍小, 大约在 20nm 左右。

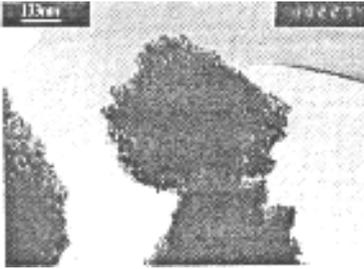


图 1 纯二氧化钛干凝胶粉在 500°C 下煅烧 3 小时的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of pure TiO_2 xerogel powder calcinated at 500°C for 3h

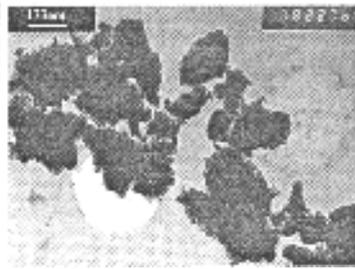


图 2 掺铁 0.5wt% 的二氧化钛干凝胶粉在 500°C 下煅烧 3 小时的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of Fe(0.5wt%) doping TiO_2 xerogel powder calcinated at 500°C for 3h

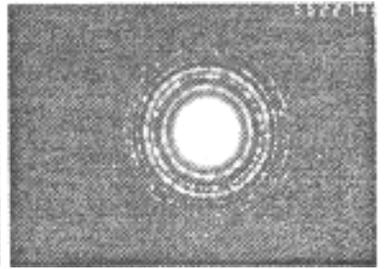


图 3 纯二氧化钛干凝胶粉在 500°C 下煅烧 3 小时的电子衍射照片

Fig. 3 Electro diffraction diagram of pure TiO_2 xerogel powder calcinated at 500°C for 3h

2.2 二氧化钛干凝胶粉在不同煅烧温度下的 X 射线衍射图

图 4 所示为溶胶 - 凝胶方法制备的纯二氧化钛干凝胶粉在 110°C , 200°C , 300°C , 400°C , 500°C , 550°C , 600°C , 700°C 下煅烧 3 小时后的 (101) 晶面的 X 射线衍射图谱。图 5 所示为溶胶凝胶方法所制备的掺铁量为 0.5wt% 的二氧化钛干凝胶粉在上述各煅烧温度下煅烧 3 小时后的 (101) 晶面的 X 射线衍射图谱。从图上看, 在 200°C 以下纯二氧化钛和掺铁二氧化钛干凝胶粉没有明显的衍射峰形, 应为无定形。这种结构的形成与较高的乙醇水比例下二氧化钛的颗粒表面被 R-O 层所包围有关^[3,4]。而此后随着煅烧温度的提高, 锐钛矿晶型的衍射峰越来越强。显示出无定形结构的二氧化钛正逐步地转变成锐钛矿结构的二氧化钛, 但此过程并没有一个以往某些报道所提到的确定的晶化温度。经对比, 我们可以认为掺铁二氧化钛干凝胶粉的开始晶化的温度要低而且晶化的速度较快。随着煅烧温度的进一步提高, 在 $600^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 下有相当的锐钛矿转化为金红石结构, 这样, 金红石结构的衍射峰逐渐地变得强了起来。从图上看, 对于二氧化钛从锐钛矿到金红石的结构相变, 掺杂的铁离子起到了抑制作用。随着煅烧温度的提高, (101) 晶面的衍射峰的宽化程度逐渐减小, 在较低温度下煅烧时, 二氧化钛颗粒较小, 因此衍射峰形的宽化较大, 随着煅烧温度的提高, 晶粒逐步长大, 相应地衍射峰形的宽化变小。从图中看到, 纯二氧化钛和掺铁样品的各衍射峰位置没有明显的变化。我们认为这可能是由于掺杂

表 1 纯的二氧化钛和掺铁为 0.5wt% 的二氧化钛干凝胶粉末在不同的煅烧温度下的晶粒度, 微晶畸变和锐钛矿晶胞参数与煅烧温度的关系

Table 1 Grain Size, Lattice Strain and Cell Parameters of Anatase under Various Calcinating Temperatures in the Case of Pure and Fe(0.5wt%) TiO₂ Doping Xerogel Powder

calcinating temperatures/°C	300°C	400°C	500°C	550°C	600°C	700°C
grain size for pure TiO ₂ /nm	18.5	28.3	32.2	36.7	68.3	126.3
lattice strain for pure TiO ₂	0.0021	0.0045	0.0034	0.0029	0.0015	0.0004
cell parameters for pure TiO ₂ /Å	<i>a</i> = 3.777 <i>c</i> = 9.486	<i>a</i> = 3.782 <i>c</i> = 9.498	<i>a</i> = 3.775 <i>c</i> = 9.484	<i>a</i> = 3.778 <i>c</i> = 9.487	<i>a</i> = 3.778 <i>c</i> = 9.488	<i>a</i> = 3.772 <i>c</i> = 9.485
grain size for Fe doping TiO ₂ /nm	14.4	21.2	26.7	35.7	50.4	86.9
lattice strain for Fe doping TiO ₂	0.0072	0.0037	0.0029	0.0023	0.0021	0.0018
cell parameters for Fe doping TiO ₂ /Å	<i>a</i> = 3.775 <i>c</i> = 9.485	<i>a</i> = 3.770 <i>c</i> = 9.482	<i>a</i> = 3.677 <i>c</i> = 9.478	<i>a</i> = 3.673 <i>c</i> = 9.472	<i>a</i> = 3.671 <i>c</i> = 9.472	<i>a</i> = 3.670 <i>c</i> = 9.471

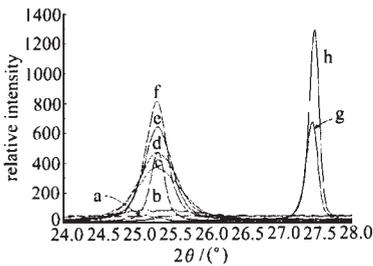


图 4 溶胶 - 凝胶方法制备的纯二氧化钛干凝胶粉末在不同温度下煅烧 3 小时的 (101) 晶面的 XRD 图谱

Fig. 4 (101) plane XRD patterns of pure TiO₂ xerogel powder prepared by sol-gel method calcinated for 3h
(a) 110°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C, (f) 550°C, (g) 600°C, (h) 700°C

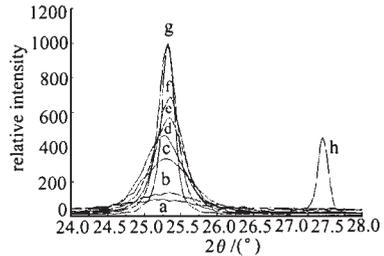


图 5 溶胶 - 凝胶方法制备的掺铁量为 0.5wt% 的二氧化钛干凝胶粉末在不同温度下煅烧 3 小时的 (101) 晶面的 XRD 图谱

Fig. 5 (101) plane XRD patterns of Fe (0.5wt%) doping TiO₂ xerogel powder prepared by sol-gel method calcinated for 3h
(a) 110°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C, (f) 550°C, (g) 600°C, (h) 700°C

量较小而且铁离子和钛离子的离子半径较为接近的缘故。表 1 所示为纯的二氧化钛和掺铁为 0.5wt% 的二氧化钛干凝胶粉末在不同的煅烧温度下的晶粒度, 微晶畸变和锐钛矿晶胞参数与煅烧温度的关系。由于在 110°C 和 200°C 下煅烧的样品绝大多数还是无定形结构, 所以在计算晶粒度大小时我们不将其考虑在内。

图 6 所示为纯的二氧化钛和掺铁为 0.5wt% 的二氧化钛干凝胶粉末在不同的煅烧温度下的晶粒度与煅烧温度的关系。从图中可见, 两种样品的晶粒都随着煅烧温度的提高而逐渐生长。而在同一煅烧温度下, 掺铁为 0.5wt% 的二氧化钛的晶粒度要比纯的二氧化钛的要小。我们认为在同样的制备条件下, 由于掺入的铁离子替代了干凝胶粉中三维空间网络中的链状结构之中的钛离子, 从而使得这种结构的延续性被破坏, 而造成了在晶化过程中具有较小的晶粒度。另外, 从图中可见, 在相变发生之前, 晶粒长大的过程较为缓慢, 而在从锐钛矿到金红石的结构相变发生时, 锐钛矿晶粒的生长过程就大大加速。计算结果与 X 衍射的计算结果较为一致。与纯二氧化钛的晶胞参数 $a = 3.770\text{Å}$, $c = 9.483\text{Å}$ 相比, 掺铁二氧化钛微晶晶格略为收缩,

而纯二氧化钛晶格略微膨胀,随着温度的升高,纯二氧化钛晶格晶胞参数基本上变化不大,微晶畸变在 400℃ 时为最大。而掺铁二氧化钛晶胞参数随着煅烧温度的提高,进入晶格的铁离子的增加而逐渐减小。而微晶畸变随着煅烧温度的升高而逐步减小。这种微晶畸变的减小我们认为可能是由于随着煅烧温度的提高,晶粒逐步张大,晶格逐渐完整所致。

2.3 二氧化钛干凝胶粉微晶晶体生长动力学

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^[5]:

$$u = c [\exp(-Q/kT)] [1 - \exp(\Delta F_V/kT)] \quad (3)$$

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:

$$u = c [\exp(-Q/kT)] \quad (4)$$

假定晶核以恒速生长,这样晶粒尺寸即正比于 u 。图 7 所示为纯二氧化钛和掺铁二氧化钛干凝胶粉在不同煅烧温度下的晶粒度对数与煅烧温度倒数关系。从计算结果看,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。纯二氧化钛的晶粒生长活化能约为 $Q_1 = 20.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $Q_2 = 70.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而掺铁二氧化钛的晶粒生长活化能约为 $Q_1 = 26.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $Q_2 = 78.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

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℃ 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℃ 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,即不可逆的。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,从表现上来讲,使得锐钛矿晶粒长大的过程变得困难,从而使得其表现晶粒长大的活化能大大增加。

3 结 论

二氧化钛干凝胶粉的 TEM 照片显示晶粒呈一定的团聚状态,从边缘上有较为清晰的单个颗粒,单个晶粒的大小与 X 射线计算的结果较为接近。从不同煅烧温度的 XRD 图谱上看,在

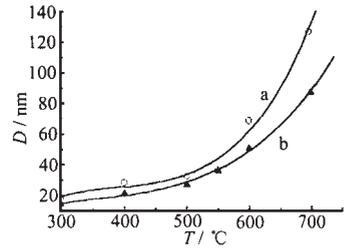


图 6 (a)纯二氧化钛(b)掺铁的二氧化钛干凝胶粉末在不同的煅烧温度下的晶粒度与煅烧温度的关系曲线图

Fig. 6 Grain size vs. calcining temperature in the case of (a) pure TiO₂ and (b) Fe doping TiO₂ xerogel powder

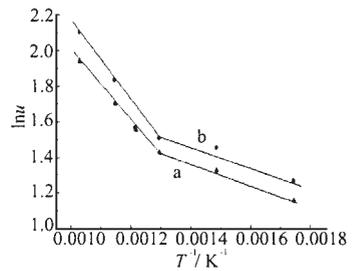


图 7 (a)纯二氧化钛(b)掺铁二氧化钛干凝胶粉的 $\ln(u)$ 对 $1/T$ 关系

Fig. 7 $\ln(u)$ vs $1/T$ in the case of (a) pure TiO₂ and (b) Fe doping TiO₂ xerogel powder

实验条件下得到的二氧化钛干凝胶粉由于有量的醇氧层包裹,基本上呈无定形状态。而随着煅烧温度的提高,无定形晶化的过程持续地进行,而没有存在较明显的晶化温度。而且掺铁样品抑制了其晶化过程,在同样的煅烧温度下,掺铁二氧化钛的晶粒度要比纯的要小,而且抑制了二氧化钛从锐钛矿向金红石的相变。与纯二氧化钛的晶胞参数相比,掺铁二氧化钛微晶晶格略为收缩,而纯二氧化钛晶格略微膨胀,随着温度的升高,纯二氧化钛晶格晶胞参数基本上变化不大,微晶畸变在 400°C 时为最大。而掺铁二氧化钛晶胞参数随着煅烧温度的提高,进入晶格的铁离子的增加而逐渐减小。而微晶畸变随着煅烧温度的升高而逐步减小。这种微晶畸变的减小我们认为可能是由于随着煅烧温度的提高,晶粒逐步长大,晶格逐渐完整所致。

参 考 文 献

- [1] Langford J. I. *J. Appl. Cryst.*, **1978**, **11**, 10.
 [2] TH. H. de Keijser, Langford J. I., Mittemeijer E. J. et al *J. Appl. Cryst.*, **1982**, **15**, 308.
 [3] Hague D. C., Mayo M. J. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**, **77**, 1957.
 [4] LIU Shuang-Huai(刘双怀) ZHOU Gen-Tao(周根陶) PENG Ding-Kun(彭定坤) et al *Huaxue Wuli Xuebao (Chinese Journal of Chemical Physics)*, **1994**, **7**, 227.
 [5] Scott M. G. *In Amorphous Metallic Alloys*, Luboraky F. E. Ed., Butterworths Co. Ltd.: London, **1983**, p151.

The Characterization and Preparation of Nano-scale Fe Doping TiO₂ by Sol-gel Method

(II) The Crystal Character and Grain Growth of Fe Doping TiO₂ Xerogel Powders

SHUI Miao XU Zhu-De YUE Ling-Hai*

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

The crystallization and phase transformation of the TiO₂ xerogel powders, from amorphous to anatase and from anatase to rutile, were studied by X-ray diffraction and TEM methods. The cell parameters, grain size and lattice strain of TiO₂ xerogel powders under various calcinating temperature were calculated. It was found that the crystal growth process had obvious two stages with the turning point at about phase transformation temperature. The activation energies of grain growth were calculated in terms of grain size varying with temperature, 20.8 kJ · mol⁻¹, 70.9 kJ · mol⁻¹ in the case of pure samples and 26.6 kJ · mol⁻¹, 78.8 kJ · mol⁻¹ in the case of Fe doping samples. The phase transformation may firstly occur in small grains. The small grains may have difficulties in swallowing the other similar sized grains to make themselves grow.

Keywords: sol-gel grain size activation energy of grain growth