第4期 2002年4月 Vol. 18, No. 4 Apr.,2002

, 一 研究简报 6

纳米二氧化钛粉末的溶胶 - 凝胶法合成及晶相转化

吴腊英! 李长江*,2

(北京化工大学)材料科学与工程系,2物理系,北京 100029)

关键词: 溶胶-凝胶 纳米 TiO₂ 粉末 锐钛矿 金红石 分类号: 0614,41*1

溶胶-凝胶法是目前用来制备超细陶瓷粉末、 纤维和薄膜的一种有效方法。在溶胶-凝胶体系中, 预聚体起着主要作用。这种预聚体通常是无定型或 粗晶型的细小颗粒,它具有许多微观结构。因此,在 制备晶体材料过程中,微粒的结晶和晶型转化在不 断地进行。通过控制预聚体的水解反应和溶胶-凝 胶条件,可以获得不同结晶程度的晶体,并能控制晶 型的转化行为。研究表明,通过向预聚体中加入适 当的成核剂或使用二醇盐作为原料可以控制预聚体 的微观结构^[1-3]。

二氧化钛作为一种化合物半导体,具有广泛的应用前景。其晶粒的大小、形状以及晶型结构决定 其性能的开发与应用。常见的 TiO₂ 有锐钛矿、金红 石和板钛矿三种晶型结构。其中锐钛矿和金红石晶 型的 TiO₂ 在力学,电学、介电、磁学、光学以及热学 性能上具有很好的应用价值,许多相关的研究已见 报道^(4~9)。然而,在溶胶-凝胶法合成过程中、导致 TiO₂ 晶型转变的因素有很多,研究这些因素对于 TiO₂ 性能的开发与应用显得十分重要。

本文通过各种不同反应条件的溶胶-凝胶法合成和不同的煅烧条件来制备 TiO₂ 纳米粉末,并根据

TiO₂ 纳米粉末的粒度分布、X-射线衍射谱图(XRD) 和扫描电镜照片(TEM)来分析研究不同反应条件对 纳米 TiO₂ 晶型的影响。

1 实验部分

1.1 TiO2 粉末的制备

以四氯化钛(分析纯)、无水乙醇、乙醇(95%)、 去离子水、氨水为原料。在不同条件下分别进行溶胶 - 凝胶反应^[10,11]。

将一定量的四氯化钛缓慢地滴入强烈搅拌的 50mL乙醇中,之后将氨水混和液按一定速度滴入上 述溶液中,其中四氯化钛、乙醇、氨水和去离子水的 体积比为 30: 300: 1: 25。反应后再搅拌 90min。随着 反应时间的延长,溶液逐渐呈浅亮黄色。将溶液于室 温下在空气中凝胶化 5d,在凝胶过程中溶胶的颜色 逐渐变浅。然后将凝胶进行干燥形成干凝胶。再将干 凝胶于一定温度下在马弗炉中进行煅烧1~3h,升 温速度为 5℃・min⁻¹,最后得到 TiO₂ 纳米粉末。具 体的条件选择如表 1。

1.2 粉体表征

激光粒度分析仪(Master Sizers)英国马尔文公

A в C D samlpe Е 30 30 55 15 0 gelatinizing time / d 5 s S 5, 3 5 500, 400, 300 calcination temperature / ${
m C}$ 600 500 500 500, 400, 300 calcination time/h 2 3, 2, 1 L ł 1 drying vacuum vacuum vecuum vacuum vacuum infrared

表 1 合成纳米 TiO2 粉末的反应条件 Table 1 Different Reaction Conditions for the Preparation of Nano-TiO2 Powder

收稿日期:2001-08-31。收修改稿日期:2001-12-17。

*通讯联系人。E-mail: cjli@buc1. edu. cn

第一作者:吴腊英,女,27岁,硕士研究生;研究方向:无机纳米材料。

司 MS-2000 型、干湿法全配置(用超声波振荡样品

10~15min 后进行测量)

透射电镜(TEM) 日本日立 H-800 型

X 射线衍射(XRD) XRD-6000(Cu Kα 0.154nm) 用激光粒度分析仪测量粒度分布范围,在 XRD 测量晶体形态时、扫描角度为 5℃・min⁻¹、TEM 用 于观测粉体 TiO₂ 的粒度及形貌。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 粒度分布及粒径计算

图 1 为样品 A 的粒度分布曲线。从图中可以看 出、TiO₂ 粉体的最概然粒径为 63nm。粒度分布在 33~90nm 范围之内,分布比较均匀。表明采用溶胶-凝胶法可以获得高纯度且粒度分布均匀的纳米 TiO₂ 粉末。



图 1 样品 A 的粒度分布曲线

Fig. 1 Particle distribution curve of sample A

此外, 根据 XRD 衍射谱图的实验数据(见表 2) 和谢乐公式^[11]:

$d = 0.89 \lambda / \beta \cos \theta$

式中: *d* 为粒子直径, 单位为 nm, λ 为 X 射线的波长 0.154nm, β 为半峰宽, 单位为弧度, θ 为衍射角度。 计算得到 TiO₂ 平均粒径为 46nm。在考虑仪器精度 和误差的情况下, 与粒度分布曲线中给出的粒径相 符合。 2.2 TiO2 的 TEM 分析

图 2 为样品 B 的 TEM 照片,其中 B1, B2 和 B3 分别为煅烧时间 1h, 2h 和 3h。随着煅烧时间的延 长、形成的 TiO₂ 粉末粒子的粒径增大,而且分散更 不均匀。这是由于 TiO₂ 粉末的粒径小,比表面积大, 表面能高。根据动力学原理,粒子集团总是由能量高 的状态向能量低的状态进行。因此,在相同的煅烧温 度条件下,煅烧时间延长,将会使粒子的粒径增大. 并且使粒子逐渐趋于团聚。



图 2 样品 B 的 TEM 照片 Fig. 2 TEM micrographs of specimen B B1: 500℃ for 1h、B2: 500℃ for 2h、 B3: 500℃ for 3h

此外、粒子形状的不规则性,是由于纳米 TiO₂ 粒子表面缺陷产生较强的吸附力,粒子尺寸越小,吸 附力越强。对于粒子分布不均匀的 TiO₂ 纳米粉末, 吸附能力呈现各异,从而导致了粒子形状的不规则 性。

图 3 是样品 E 的 TEM 照片,其中 E1 和 E2 分别 为恒温真空干燥和红外干燥的样品。从图中可以看 出 E1 的粒径比 E2 的大。由于红外干燥是在红外线 的照射下进行的,干燥强度大,时间短,因此,凝胶粒 子来不及长大就变成干凝胶,而在恒温真空条件下、

$angle(2\theta)/(\circ)$	d-value∕nm	FWHM/(°)	I(counts)	1/ Inc	
24. 6	3, 62	0. 20	6	3	
25. 2	3.52	0.38	291	100	
27.4	3.25	0.37	26	14	
36. 0	2.49	0. 31	11	6	
36.8	2.44	0. 22	10	5	
37.7	2.38	0.26	37	19	
38.6	2, 33	0, 19	9	5	
41.2	2, 19	0 28	7	4	
41.4	2. 18	0.26	6	3	
48.0	1.89	0.37	53	28	
	angle (2 θ) / (°) 24. 6 25. 2 27. 4 36. 0 36. 8 37. 7 38. 6 41. 2 41. 4 48. 0	angle(2θ)/(°) d-value/nm 24.6 3.62 25.2 3.52 27.4 3.25 36.0 2.49 36.8 2.44 37.7 2.38 38.6 2.33 41.2 2.19 41.4 2.18 48.0 1.89	angle(2θ)/(°) d-value/nm FWHM/(°) 24.6 3.62 0.20 25.2 3.52 0.38 27.4 3.25 0.37 36.0 2.49 0.31 36.8 2.44 0.22 37.7 2.38 0.26 38.6 2.33 0.19 41.2 2.19 0.28 41.4 2.18 0.26 48.0 1.89 0.37	angle $(2 \theta) / (\circ)$ d-value / nmFWHM / (\circ) $I(counts)$ 24. 63. 620. 20625. 23. 520. 3829127. 43. 250. 372636. 02. 490. 311136. 82. 440. 221037. 72. 380. 263738. 62. 330. 19941. 22. 190. 28741. 42. 180. 26648. 01. 890. 3753	

	农	2 T	iO2 2	下的	XRD	实验数据	舌
Table	2	Data	of X	RD fe	or Na	no-TiO ₂	Powder

吴腊英等:纳米二氧化钛粉末的溶胶-凝胶法合成及晶相转化

· 401 ·



图 3 样品 E 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photographs of sample E with different drying conditions

E1: drying at a certain temperature in vacuum oven E2: drying at IR light in atmosphere condition

干燥缓慢,粒子有足够的时间长大,所以粒径较大。 此外,红外线对 TiO₂ 有一定的光致效应,其深层的 机理有待进一步的研究。

2.3 TiO2 的 XRD 分析

凝胶化过程不仅影响预聚体的结构,同时也影 响 TiO₂ 晶体的形成。图 4a 为样品 D 的 XRD 谱线, D1 和 D2 分别为凝胶时间 3d 和 5d。图中,在 2*θ* 为 27.4°和 36.0°的地方出现明显的差异,与 X 射线衍 射标准卡片对照分析可知,这两个峰分别是金红石 相的 110 晶面和 101 晶面。结果表明凝胶化 3d,预 聚体在水解过程中同时形成锐钛矿相和金红石相, 随着凝胶化时间延长,锐钛矿相含量增加。此外凝胶 时间越长,晶型越完善,形成的特征峰越尖细。

图 4b 是样品 B 凝胶化 5d 后,在不同温度下煅烧 1h 时的 XRD 谱图, B1, B2 和 B3 分别为 500℃、 400℃和 300℃。参照谱图的峰位分析,这三条谱线 可认为都是锐钛矿相 TiO₂,而且温度越高对应位置 的衍射角的特征峰越尖细、表明形成的晶面越完 善。

图 4c 是样品 B 在 500℃ 下不同煅烧时间的 XRD 谱图。图中三条曲线,其煅烧时间分别为 3h, 2h 和 1h。由图 4c 可见,除形成少量的金红石相以外都 是锐钛矿相晶体,煅烧时间越长对应位置的特征峰 也越尖细。

随着时间的延长,形成 TiO₂ 的锐钛矿晶型越完善,而且煅烧时间在 3h 之内,未发生明显的晶型转化。

TiO2 粉末的 XRD 谱图。E1 是红外干燥下, 在煅烧温

图 4d 为样品 E 分别在红外和真空于燥方式下

度 500℃下煅烧 1h; E2, E3 和 E4 代表真空条件下干 1/ CPS 17 CPS R nulle DF 3days 500°C D2 Sdays 500°C 1000 1000 500 500 ٨Ċ 511 0-20/(٢, b //CP 17 CPS BI 35 500 °C B2 25 500 °C B3 45 500 °C E1 Intranen 200 c E2 Vacuum 500 °C E3 Vacuum 400 °C V4 vacuum 300 °C 1000 1000 1000 500 500 500 A-28/(* 0.2011 0-2011 с d e 图 4 纳米 TiO₂ 的 XRD 谱图

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of nm-TiO2 powder at different conditions

a: X-ray diffraction patterns of sample D for different gelatinizing times

b: X-ray diffraction patterns of sample B at different calcination temperatures

- c: X-ray diffraction patterns of sample B for different calcination times
- d: X-ray diffraction patterns of sample E with different drying modes
- e: X-ray diffraction patterns of TiO₂ powder with various reaction temperatures

无机化学学报

第18卷

型,在 500℃范围内温度越高晶面越完善。

(3) 不同凝胶时间可以形成不同的晶型,凝胶 时间短的产生金红石相和锐钛矿相共存的混合晶 体。

(4)相同工艺不同干燥方式、可以明显地促进 晶型转化。红外干燥条件下使 TiO₂发生光致效应、 形成锐钛矿和金红石相共存现象。

(5)不同反应条件下,在实验的0、15、30、55℃ 反应温度的范围内、反应温度的提高可大大促进 TiO₂ 金红石相的生成。

参考文献

- [1] Terabe K., Kato K., Kiyazaki H. J. Mater. Sci., 1994, 29, 1617.
- [2] Kumagai M., Messing G. J. Amer. Ceram. Soc., 1985, 68, 500.
- [3] GAO Rui-Ping(高端平)、LI Xiao-Guang(李晓光) The Theory and Technology in Physics and Chemistry of Advanced Ceramics(先进陶瓷物理与化学原理及技术), Beijing: Science Press, 2001.
- [4] YU Jia-Guo(余家国), ZHAO Xiu-Jian(赵修建)、ZHAO Qing-Nan(赵育南) Cailiao Yanjiu Xuebao(Chinese J. Mater. Res.), 2000, 14(2), 203.
- [5] DONG Yan(董 岩), ZHU Yi-Hua(朱以华), KUANG Ji (匡 继) Zhongguo Fenti Jishu(China Powder Science and Technology), 2001, 7(2), 9.
- [6] Kamiya K., Tanimoto K., Yoko T. J. Mater. Sci. Lett., 1986, 5, 402.
- [7] WU Xin-Ming(吳新明), DI You-Ying(邸友莹), TAN Zhi-Cheng(谭志诚) et al Wuji Cailiao Xuebao(Chinese J. Inorg. Mater.), 2001, 16(1), 159.
- [8] ZHANG Qing-Hong(张青红), GAO Liang(高 濂), GUO Jing-Kun(郭景坤) Wuji Cailiao Xuebao(Chinese J. Inorg. Mater.), 2000.15(6), 992.
- [9] Yoldas B. E. Journal of Materials Science, 1986, 21, 1087.
- [10]ZHU Yong-Fa, ZHANG Li, GAO Chong J. Mater. Sci., 2000, 35(1), 4049.
- [11] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美) Nanometer Material and Nnanometer Structure(纳米材料和纳米结构), Beijing: Science Press, 2001.
- [12]YAN Shou-Sheng(阎守胜) Solid Physics Foundation(固体 物理基础), Beijing: Beijing University Press, 2000.
- [13] ZHENG Mao-Ping(征茂平)、JIN Yan-Ping(金燕苹)、JIN Guo-Liang(金国良) Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica), 2001, 59(1), 142.

燥, 煅烧温度分别为 500℃、400℃和 300℃, 煅烧时 间 1h。这三条谱线中, 由于温度不同, 形成的衍射峰 的强度不一样, 温度越高, 峰强度越大, 形成的晶面 越好。对照第一、二条谱线, 明显看出红外干燥下有 不同的特征峰出现, 其特征峰分别对应的是金红石 的 110、101、111、和 220 晶面^[12]。由此可见, 红外干 燥方式下形成的是锐钛矿相和金红石相两相共存的 混合晶体。而真空条件下形成的单一锐钛矿晶体。 资料表明, 红外照射使 TiO₂ 发生光致效应⁽¹³⁾, 同时 红外照射提供了相变所需的相变熔, 导致 TiO₂ 发生 晶型转变。

图 4e 给出了编号为 C、B1、D1 和 E2 样品的 XRD 谱图。这些样品都是经凝胶化 5d, 在真空中恒 温干燥 6h 形成干凝胶后, 再在 500℃下煅烧 1h 制 备的:其反应温度分别为 55℃, 30℃, 15℃和 0℃。它 们主要反映不同的反应温度对 TiO2 晶型的影响。从 谱图分析来看,反应温度在 0~15℃时,形成的是单 一锐钛矿晶型, 而当温度接近 30℃时开始有金红石 相产生, 温度达到 55℃时明显出现锐钛矿和金红石 相共存的现象。可见,反应温度提高可大大促进晶 型的转化。根据平衡常数与温度 T 的关系式:

$$\ln K^{\odot} = -\frac{\Delta_n H_m^{\odot}}{RT} + C$$

式中: K^Θ为标准平衡常数, Δ,H^Q 为标准摩尔反应焓 (J·mol⁻¹), R 为气体摩尔常数, C 为常数

温度升高,平衡常数增大,因此使反应向醇化和水解 的方向进行,相应的溶胶中形成钛醇盐的含氯量减 少,使水解更完全,促进金红石相的形成。从动力学 角度看,锐钛矿相中晶胞为共顶点结构,而金红石相 为共棱结构,共棱结构要比共顶点结构的稳定,所以 温度的提高有助于金红石相生成。

3 结 论

以 TiCl₄ 为反应原料,采用溶胶 - 凝胶技术路线 合成纳米 TiO₂ 粉末,可以获得平均粒径为 63nm 的 TiO₂ 粒子。XRD 研究表明,导致 TiO₂ 晶型转变的因 素有:

(1)相同条件下, 煅烧时间为1~3h, 生成含少量金红石型的纳米 TiO2 锐钛矿型粉末, 随着时间的延长, 形成的晶体更加完善。

(2) 煅烧温度低于 500℃时, 形成的是锐钛矿晶

维普资讯 http://www.cqvip.com

· 403 ·

The Synthesis of Nano-TiO₂ Powder by Sol-Gel Method and the Phase Transformation

WU La-Ying¹ LI Chang-Jiang^{*,2}

(¹ College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical and Technology, Beijing 100029) (¹ Department of Physics, Beijing University of Chemical and Technology, Beijing 100029)

Nanosized TiO₂ powder with anatase and rutile structures was synthesized by a sol-gel method using TiCl₄ ethanol solution as a precursor. The grain size of TiO₂ powder was about 63nm after the precursor was calcined at 600°C for 2 hours. The experimental techniques of XRD, TEM and Particle Distribution were used to characterize the synthesized specimens. Various special effects were investigated for their contribution to crystal structure and the size of TiO₂ powder. The formation of anatase as well as the rutile phase of TiO₂ was indicted from the XRD when the reaction temperature was above 30°C and when the sol was irradiated by infrared rays. However, an anatase TiO₂ powder formed after the heat treatment of the dried gel in a temperature range from 300°C to 500°C. Under the vacuum drying and with the calcined time below 3hours, the anatase phase was gained. As well as with the increase of gelatinizing time, the anatase TiO₂ powder was obtained.

Keywords: sol-gel TIO; nanometer powder anatase rutile