

胶溶-水热晶化过程中纳米 TiO₂ 相稳定性研究

唐浩东 肖 莎 吕德义* 卞飞荣 许 可 郑遗凡 刘化章 李小年

(浙江工业大学资源与环境催化研究所, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310032)

关键词: 纳米 TiO₂; 胶溶; 水热晶化; XRD

中图分类号: O614.41+1; TF123

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0494-05

Phase Stability of Nanocrystalline Anatase and Rutile TiO₂ in Sols Peptized via Hydrothermal Crystallization Process

TANG Hao-Dong XIAO Sha LU De-Yi* BIAN Fei-Rong

XU Ke ZHENG Yi-Fan LIU Hua-Zhang LI Xiao-Nian

(Resource & Environment Catalysis Institute, State Key Laboratory Breeding Base of Green-Chemical
Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract: The phase stability of nanocrystalline anatase and rutile TiO₂ in sols peptized at different temperature has been studied by X-ray Diffraction (XRD) and thermodynamical analysis. The results show that the stability of nanocrystalline TiO₂ of different crystal types is a function of particle size. According to the thermodynamical analysis, anatase TiO₂ becomes more stable than rutile TiO₂ when the particle size is less than *ca.* 14 nm, which coincides with the experimental data obtained by XRD. Both surface Gibbs free energy and surface stress play important roles in the thermodynamically phase stability. Comparing the data calculated thermodynamically with the experimental results obtained under different temperatures, it is found that the constant *K* in the function relation, $f=KG^S$, between surface free energy G^S and surface stress *f* is temperature dependent and equal to 1 at 333 K and 2 at 453 K, respectively.

Key words: nanocrystalline TiO₂; peptization; hydrothermal crystallization; XRD

纳米 TiO₂ 具有良好的耐候性、耐腐蚀性, 较高的化学稳定性和热稳定性, 作为一种优异的氧化物半导体, 在功能陶瓷, 传感器制备和光催化领域有着广泛、诱人的应用前景^[1,2]。

二氧化钛常见的晶型有锐钛矿(A)型和金红石(R)型两种, 前者是热力学亚稳相, 而后者为热力学稳定相。二氧化钛的晶型结构不仅影响其热力学稳定性, 同时也是影响其物理化学特性和应用性能的关键因素。例如, 就纳米 TiO₂ 在化学相关领域应用而言, R 型更致密, 有较高的硬度、密度和折射率,

其遮盖力和着色力强, 更多地用于油漆、油墨、涂料、护肤防晒化妆品等行业^[1,2]; 而 A 型具有较 R 型更高的光催化活性, 用作光催化剂被广泛用于医学和环境保护领域的抗菌除臭、有机物降解的研究中^[1]。因此, 根据实际使用的需要, 常温下可控制备单一晶型 (A 型或 R 型) 或具有一定比例的 A 和 R 型混晶一直为纳米 TiO₂ 研究者所关注。其中胶溶-水热法是被研究的最多方法之一^[3-11]。

在胶溶-水热过程中, 胶溶剂的类型、浓度和胶溶温度都能影响最终纳米 TiO₂ 的晶型。有机酸或碱

收稿日期: 2006-07-31。收修改稿日期: 2006-11-27。

浙江省自然科学基金(No.Y406066)和教育部新世纪优秀人才支持计划(No.NCET-04-0557)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lvdeyi@zjut.edu.cn; Tel: 0571-88320412

第一作者: 唐浩东, 30 岁, 男, 博士; 研究方向: 纳米无机材料制备和 F-T 合成多相催化研究。

作胶溶剂有利于 A 型的生成和稳定^[5,11], 而无机酸 [H⁺]作为胶溶剂时,可形成 A 型,也可形成 R 型。其作用机理被认为是 H⁺首先作用于水解沉淀物钛链中桥氧键(-Ti-O-Ti-)上的氧原子并生成结构单元≡Ti-OH 或-O(OH)Ti(OH)O-,从而导致沉淀溶解^[5,8]。结构单元≡Ti-OH 或-O(OH)Ti(OH)O-进一步在[H⁺]作用下,经过“羟聚”生成以棱相连的二聚体,二聚体可进一步“羟聚”,当“羟聚”成螺旋状多聚体长链时,最终将形成 A 型;若“羟聚”成直链多聚体,最终将形成 R 型^[5,12]。此外,温度也是影响最终晶型的重要因素之一,通常高温有利于无定形沉淀溶胶,体系中结构单元≡Ti-OH 或-O(OH)Ti(OH)O-浓度高,成核速率大,易形成 A 型;而低温更有利于形成热力学稳定的 R 型^[4,5]。值得注意的是胶溶-水热晶化产品的最终晶型不仅与钛氧八面体通过“羟聚”所形成的长链结构、无定型沉淀物的胶溶温度、[H⁺]以及晶核的成核速率等因素有关,而且还与 A 和 R 型纳米粒子在胶溶体系中的相对稳定性有关。本文报道在胶溶-水热体系中有 A 型和 R 型相对稳定性的实验结果,并从热力学角度证明 A 型和 R 型相对稳定性与粒子的分散度的关系。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

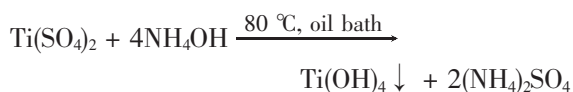
Ti(SO₄)₂ 为化学纯(上海医药集团上海化学试剂公司),氨水、浓硝酸、浓盐酸、浓硫酸(杭州临平化工厂)等都为市售的分析纯。

采用 Thermo ARL SCINTAG X' TRA X 射线衍射仪(Cu Kα 辐射,λ=0.15406 nm,扫描范围 2θ=20°~80°,扫描步速 0.02°·s⁻¹)表征在不同条件下制备的纳米 TiO₂ 的晶型和结晶度,并通过 Scherrer 公式计算 R 型纳米 TiO₂(110)晶面的平均尺寸^[13]。

1.2 Ti(SO₄)₂ 的水解

将 Ti(SO₄)₂ 用少量去离子水溶解后倒入容量为 500 mL 的三口烧瓶中,定容至 300 mL,溶液澄清透明。

在 80 °C 的油浴温度和一定的搅拌速度(大约为 110 r·min⁻¹)下,按物质的量的比为 n_{HN₃}:n_{Ti}=1.5:1 的比例往上述溶液中加入浓度为 5 mol·L⁻¹ 的 NH₃·H₂O 溶液,反应式如下:

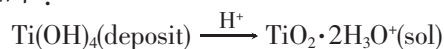


此水解反应很剧烈,有大量白色沉淀生成。继续搅拌 30 min,直至反应完全。待水解液冷却到室温后,离心分离,倾去上层清液。

离心分离后的白色沉淀用去离子水洗涤、离心分离,共进行 4 次,直至上层清液用 5% 的 Ba(NO₃)₂ 检测不到 SO₄²⁻,这时 c_{SO₄²⁻}<10⁻⁹ mol·L⁻¹。

1.3 常温胶溶

用浓度为 1 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 作胶溶剂,将上述洗净的白色无定形沉淀分散到胶溶剂中,在温度为 60 °C 条件下搅拌一定时间制成 TiO₂ 溶胶,胶溶过程如下:



在不同条件下制得的溶胶分成两部分,一部分胶溶后直接进行旋转蒸发,以考查不同胶溶条件(时间或酸度)对晶型、粒度的影响;另一部分用于水热晶化。根据胶溶剂(HNO₃)的用量,制得的 TiO₂ 溶胶可以是具有 R 型的胶粒、或是具有 A 型的胶粒、或是具有 R、A 型胶粒混合的溶胶体系。

实验表明,胶溶 1 h 时胶溶体系形成淡蓝色的溶胶。进一步延长胶溶时间至 1.5 h,此时体系由淡蓝色渐渐变成乳白色。

1.4 胶溶-水热晶化

将 1.3 制得的具有物质的量的比为 n_H/n_{Ti}=1.6 和 n_H/n_{Ti}=6.4 的溶胶,倒入内衬聚四氟乙烯的水热反应釜内。在一定的温度下(如没有特殊说明,水热胶溶-晶化温度均为 180 °C) 分别胶溶-水热晶化 0,1,2,4 h,随后体系冷却至室温,取出产物,用去离子水反复洗涤,并离心分离,直到分离所得的上层清液的 pH 值为 7 左右。洗净的白色沉淀放入烘箱内在 60 °C 干燥 24 h,得到具有一定晶型的高结晶度纳米 TiO₂。

2 结果与讨论

2.1 常温胶溶和胶溶-水热晶化过程中 A、R 型纳米 TiO₂ 的形成及其稳定性

图 1 为 n_H/n_{Ti}=1.6,温度为 60 °C 时胶溶不同时间后经旋转蒸发,并于 60 °C 干燥 24 h 后所得到的纳米 TiO₂ 的 XRD 图。

从图 1 可以看出,胶溶 1 h 时,主要形成 R 型[R(110)特征峰 2θ=27.45°]纳米 TiO₂,仅有非常少量的 A 型存在。随着胶溶时间延长,在 1~2 h 内 R(110)峰强度稍有增加,半高宽变小,2~8 h 时,峰强

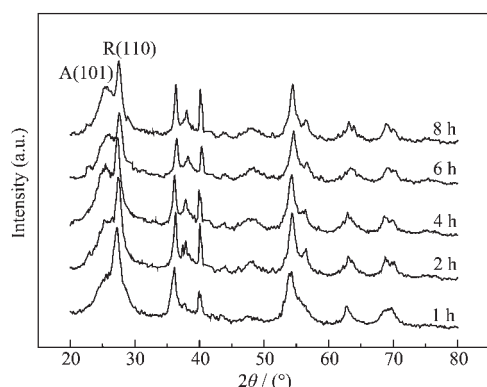


图 1 在 60 °C 时不同胶溶时间所得溶胶样品的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of sols peptized at 60 °C for different time ($n_{\text{H}}/n_{\text{T}}=1.6$)

度稍为变小,半高宽变大,从整体来看,R(110)峰强度基本没有什么大的变化。但 A 型[A(101)特征峰 $2\theta=25.25^\circ$]纳米 TiO_2 峰强度在 1~4 h 内随着胶溶时间的延长明显增加。图 2 和图 3 分别表示金红石率(图 2)和 R(110)晶面平均尺寸 D_{110} (图 3)随胶溶时间的变化。图 2 表明,随着胶溶时间的延长,根据 $\text{spurr}^{[2]}$ 公式计算的产物中金红石率从 73.5% 逐渐下降到 4 h 的 65.5% 后维持不变。综合图 1 和图 2 的结果可知,胶溶 4 h 后,溶胶中 A 型、R 型胶粒浓度比大致保持不变。然而,R(110)晶面平均尺寸 D_{110} 值在胶溶 2 h 达到 12.3 nm 后,却随着胶溶时间延长而不断减小(图 3)。在胶溶体系中,根据 R 型晶粒的生长习性,(110)晶面是 R 型晶粒最易形成的特征晶面。R(110)晶面不断减小,也即整个晶粒在不断减小,这是否意味着粒度为 12 nm 左右的 R 型晶粒在溶胶体系中是不稳定的?

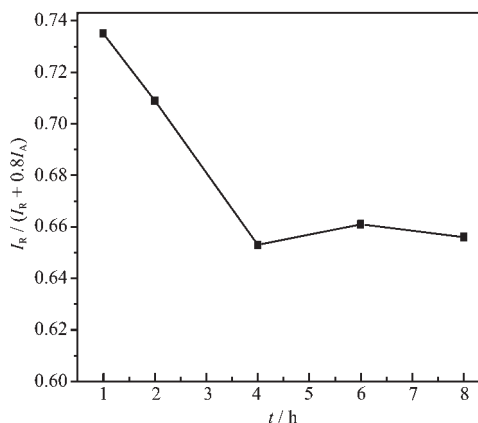


图 2 胶溶时间对溶胶相对金红石率的影响
Fig.2 Effect of peptization time on the ratio of rutile of the sols ($n_{\text{H}}/n_{\text{T}}=1.6$)

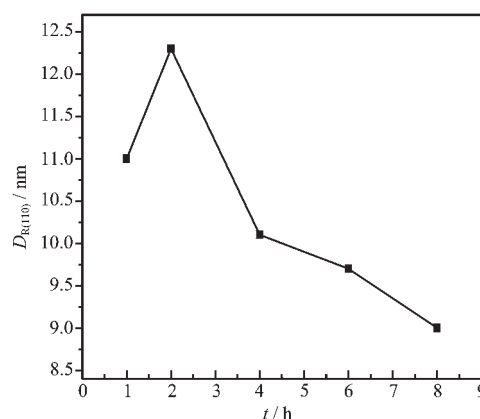


图 3 胶溶时间对溶胶 $D_{\text{R}(110)}$ 的影响
Fig.3 Effect of peptization time on the size of the $D_{\text{R}(110)}$ crystal face of the sols ($n_{\text{H}}/n_{\text{T}}=1.6$)

图 4 是 $n_{\text{H}}/n_{\text{T}}=6.4$, 常温(60 °C)胶溶 1 h 后,再在温度为 180 °C 水热条件下胶溶不同时间所得产物的 XRD 图。从图上可以看出,在水热条件下胶溶,开始时只存在 R 型晶粒($D_{110}=13.8$ nm),胶溶 2 h 时,已有 A 型晶粒形成,而 R(110)峰强度明显减小,此时 $D_{110}=13.7$ nm,至 4 h 时,R(110)峰减小成一个肩峰,体系中主要为 A 型晶粒。如果说图 1~3 所表示的结果还不能足以说明粒度为 12 nm 左右的 R 型晶粒在溶胶体系中是不稳定的,那么图 4 的结果则明确告诉我们在水热条件下胶溶体系发生了 R → A 相变化过程。这一实验结果与宏观晶体的“金红石(R)型 TiO_2 是热力学稳定相,锐钛矿(A)型 TiO_2 是亚稳相”的结论是相悖的。究其原因,这是因为与宏观晶体微不足道的表面能相比,处在纳米粒度的体系所具有的表面能要大得多,有时足以影响其热力学稳定性。

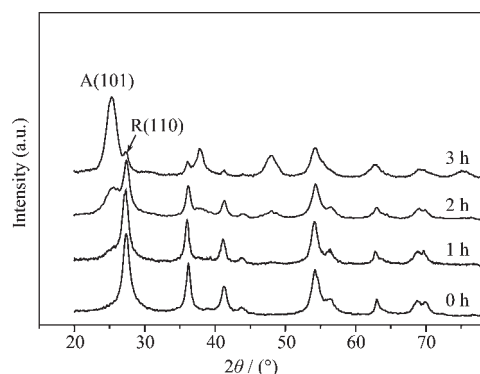


图 4 不同晶化时间所得晶化产物 XRD 图
Fig.4 XRD patterns of hydrothermal-treated samples peptized at 180 °C for different time ($n_{\text{H}}/n_{\text{T}}=1.6$)

2.2 常温胶溶和胶溶-水热过程中纳米 TiO₂ 相稳定性热力学分析

纳米锐钛矿相变为金红石相的热力学过程可以描述为:



在考虑了表面 Gibbs 自由能 G^s 后,其相变过程的标准摩尔 Gibbs 自由能变化可表示为:

$$\Delta G_m^\ominus = \Delta_f G_{m,R}^\ominus(T) - \Delta_f G_{m,A}^\ominus(T) + A_R G_R^s - A_A G_A^s \quad (2)$$

式中 $\Delta_f G_m^\ominus$: 标准摩尔 Gibbs 生成自由能; A : 摩尔比表面积; G^s : 摩尔比表面 Gibbs 自由能; 下标 R, A 分别表示金红石相和锐钛矿相。

假定晶粒是半径为 r 的球体, 粒径变化时引起的体积的膨胀或收缩可以忽略, 则比表面积 A 可用下式表示:

$$A = 3 \frac{V_m}{r} = 3 \frac{M}{\rho r} \quad (3)$$

式中 V_m : 摩尔体积; ρ : TiO₂ 的密度; M : TiO₂ 摩尔质量。

将式(3)代入式(2), 得:

$$\Delta G_m^\ominus = \Delta_f G_{m,R}^\ominus(T) - \Delta_f G_{m,A}^\ominus(T) + \frac{3M}{r} \left(\frac{G_R^s}{\rho_R} - \frac{G_A^s}{\rho_A} \right) \quad (4)$$

在方程(4)中, 没有考虑固体表面应力对相变过程 Rutile $\rightleftharpoons$ Anatase 的 Gibbs 自由能变化值的影响。实际上, 对于固体纳米粒子, 其表面应力 f 对表面附加压力 Δp 的影响不可忽视, 其相互关系类似于液滴的表面张力与表面附加压的关系, 可用下式表示:

$$\Delta p = 2f/r \quad (5)$$

对于液体, 表面张力与表面 Gibbs 自由能在数值上是相等的, 但对固体而言, 表面应力与表面 Gibbs 自由能的关系为:

$$f = G^s + \frac{\partial G^s}{\partial \varepsilon} \quad (\varepsilon: \text{表面应变}) \quad (6)$$

对于金属, 表面应力在数值上约为表面 Gibbs 自由能的 1 至 2 倍, 目前文献上还没有 TiO₂ 表面应力与表面 Gibbs 自由能的数据, 假定 $f = KG^s$ (式中 K 为常数, $1 \leq K \leq 2$)^[14]。由此, 式(4)可以变为:

$$\begin{aligned} \Delta G_m^\ominus = & \Delta_f G_{m,R}^\ominus(T) - \Delta_f G_{m,A}^\ominus(T) + \frac{3M}{r} \left(\frac{G_R^s}{\rho_R} - \frac{G_A^s}{\rho_A} \right) + \\ & \Delta p_R V_{m,R} - \Delta p_A V_{m,A} = \Delta_f G_{m,R}^\ominus(T) - \Delta_f G_{m,A}^\ominus(T) + \\ & (2K+3) \frac{M}{r} \left(\frac{G_R^s}{\rho_R} - \frac{G_A^s}{\rho_A} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

在 298~1 000 K 范围, 上式中 $\Delta_f G_{m,R}^\ominus(T)$ 和

$\Delta_f G_{m,A}^\ominus(T)$ 与 T 的关系以及当 $T > 298$ K 时, G_R^s 和 G_A^s 与 T 的关系分别为^[14]:

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{m,R}^\ominus(T) = & -9.539\,962 \times 10^5 + 3.040\,222 \times 10^2 T - \\ & 1.683\,551 \times 10 T \ln T + 3.166\,423 \times 10^{-3} T^2 + \\ & 6.748\,623 \times 10^5 T^{-1} \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{m,A}^\ominus(T) = & -9.491\,471 \times 10^5 + 3.211\,113 \times 10^2 T - \\ & 1.927\,547 \times 10 T \ln T + 4.039\,531 \times 10^{-3} T^2 + \\ & 7.533\,409 \times 10^5 T^{-1} \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned} \quad (9)$$

$$G_R^s = 1.91 - 1.48 \times 10^{-4} (T - 298) \quad (\text{J} \cdot \text{m}^{-2}) \quad (10)$$

$$G_A^s = 1.42 - 1.48 \times 10^{-4} (T - 298) \quad (\text{J} \cdot \text{m}^{-2}) \quad (11)$$

当 $\Delta G_m \leq 0$ 时, $A \rightarrow R$ 的相变可以自发进行。将实验温度 $T = 333$ K (常温胶溶) 和 $T = 453$ K (胶溶-水热晶化温度) 分别代入式(8), (9), (10) 和 (11) 中, 并将计算结果代入方程(7), 对于常温(60 ℃)胶溶:

当 $K = 1$ 时, 得 $r \geq 6.9$ nm (即粒径约 13.8 nm);

当 $K = 2$ 时, 计算得 $r \geq 9.7$ nm (即粒径为 19.4 nm)。

在胶溶-水热晶化温度(180 ℃)条件下:

当 $K = 1$ 时, 得 $r \geq 5.11$ nm (即粒径约 10.2 nm);

当 $K = 2$ 时, 计算得 $r \geq 7.16$ nm (即粒径为 14.3 nm)。

图 1 和 3 的实验结果与 $K = 1$ 时计算结果非常一致, 说明在常温(60 ℃)时, 对 TiO₂ 而言, $f \approx G^s$ 。而在胶溶-水热晶化实验(180 ℃)条件下, 利用 XRD 的随机软件, 计算出图 4 中晶化时间 0 和 1 h 样品的 D_{110} 分别为 13.8 和 13.7 nm, 大于当 $K = 1$ 时的计算值 10.2 nm。然而, 随着实验进行, 很明显发生了 $R \rightarrow A$ 的相变过程, 说明当 $T = 453$ K 时, 取 $K = 1$ 不合适。当取 $K = 2$ 时, 计算值(14.3 nm)与实验结果十分吻合。意味着在 180 ℃时, 对 TiO₂ 而言, $f \approx 2G^s$ 。

上述热力学分析和实验结果都表明, 无论是在常温(60 ℃)胶溶, 还是在水热晶化(180 ℃)实验条件下胶溶, 只有当粒径大于 14 nm 时, R 型晶粒才能作为热力学稳定相存在, 而当粒径小于 14 nm 时, $\Delta G_m > 0$, 即 R 相不稳定。换言之, A 相的稳定性大于 R 相, 此时将有 $R \rightarrow A$ 相变过程发生, 正如图 4 所示。

3 结 论

用常温胶溶或胶溶-水热晶化方法制备的纳米 TiO₂, 其最终晶型(A 型或 R 型)不仅与胶溶剂的种类、胶溶温度等因素有关, 还与 A 型和 R 型纳米晶

粒在胶溶-水热晶化体系中的相对稳定性有关。热力学分析表明,在胶溶-水热晶化中:(1) 在纳米 TiO_2 表面应力 f 与表面 Gibbs 自由能 G^s 关系式 $f=KG^s$ 中,比例常数 K 与温度有关,其值分别为 1($T=333$ K)和 2($T=453$ K);(2) 当纳米 TiO_2 的 $D_{110}<14$ nm 时, A 型纳米 TiO_2 的热稳定性大于 R 型。在常温(60 °C)下胶溶时,R 型粒度随着胶溶时间延长不断减小,在胶溶-水热晶化条件下(180 °C)胶溶时,相转化 $R \rightarrow A$ 过程自发进行。

致谢:我们感谢教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-04-0557)和浙江省工业催化重中之重学科开放基金对本论文工作的资助。

参考文献:

- [1] Hoffman M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev.*, **1995**, *95* (1):69~96
- [2] GAO Lian(高 濂), ZHENG Shan(郑 珊), ZHANG Qing-Hong(张青红). *Nanotitina Photocatalysis Materials and Their Applications* (纳米氧化钛光催化材料及应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2002**.74
- [3] Kumar K N P, Kumar J, Kumar K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**, *77*(5):1396~1400
- [4] Yang S, Liu Y, Guo Y, et al. *Materials Chemistry and Physics*, **2002**, *77*:501~506
- [5] Yang J, Mei S, Ferreira J M F. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**, *83* (6):1361~1368
- [6] Yang J, Mei S, Ferreira J M F. *Journal of the European Ceramic Society*, **2004**, *24*:335~339
- [7] Cheng H, Ma J, Zhao Z, et al. *Chem. Mater.*, **1995**, *7*(4):663~671
- [8] Zhang R, Gao L. *Materials Research Bulletin*, **2001**, *36*:1957~1965
- [9] Vorkapic D, Matsoukas T. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, *214*:283~291
- [10] Bischoff B L, Anderson M A. *Chem. Mater.*, **1995**, *7*(10):1772~1778
- [11] Zeng T, Qiu Y, Chen L, et al. *Materials Chemistry and Physics*, **1998**, *56*:163~170
- [12] LI Wen-Jun(李汶军), ZHENG Yan-Qing(郑燕青), SHI Er-Wei(施尔畏), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials)*, **2000**, *15*(6):968~976
- [13] SHUI Miao(水 淼), XU Zhu-Deng(徐铸德), YUE Lin-Hai(岳林海). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2001**, *17*(1):32~36
- [14] Zhang H, Banfield J F. *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*(9):2073~2076