

# 金属离子掺杂对 TiO<sub>2</sub>/白云母纳米复合材料中 TiO<sub>2</sub> 的颗粒形态及相组成的影响<sup>\*</sup>

宋功保<sup>1)†</sup> 刘福生<sup>2)</sup> 彭同江<sup>2)</sup> 梁敬魁<sup>1)</sup> 饶光辉<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院物理研究所,北京 100080)

<sup>2)</sup>西南科技大学矿物材料及应用研究所,绵阳 621002)

(2002 年 9 月 3 日收到,2002 年 9 月 6 日收到修改稿)

采用化学液相沉积法制备了系列未掺杂和掺杂不同金属离子的 TiO<sub>2</sub>/白云母纳米复合材料.利用扫描电子显微镜(SEM),X射线衍射(XRD)对其 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 TiO<sub>2</sub> 颗粒形态和相组成进行了详细研究.结果表明,TiO<sub>2</sub> 颗粒在 15—50nm 之间,除球形颗粒外,掺杂 Mn<sup>2+</sup>,Zn<sup>2+</sup> 的样品中还出现有金红石柱状颗粒.TiO<sub>2</sub> 薄膜中相组成以锐钛矿、金红石共存为特征,掺杂金属离子对 TiO<sub>2</sub> 相组成的影响取决于金属离子的离子半径、电荷及配位体特征.

关键词:金属离子掺杂,TiO<sub>2</sub>,颗粒形态,相组成

PACC:6146,7865

## 1. 引言

TiO<sub>2</sub>/白云母纳米复合材料是在鳞片状白云母基片上均匀地包覆一层折射率高的纳米级 TiO<sub>2</sub> 金属氧化物薄膜而制备的.由于 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有很高的折射率<sup>[1-3]</sup>,并与白云母基片存在很大差别,所以在可见光的照射下,TiO<sub>2</sub>/白云母纳米复合材料将发生光的多层次反射与干涉作用,产生强烈的珠光效应与视角闪光效应.TiO<sub>2</sub>/白云母纳米复合材料珠光效应的强弱受 TiO<sub>2</sub> 薄膜中 TiO<sub>2</sub> 相组成的影响.在 TiO<sub>2</sub> 的三种同质异构多型体金红石、锐钛矿、板钛矿中,金红石是稳定相,锐钛矿、板钛矿是亚稳定相;由于金红石的折射率(2.903)高于锐钛矿(2.488),使 TiO<sub>2</sub> 更多地转化为金红石相就具有实际意义,并且引起了许多学者的关注<sup>[4-5]</sup>.吴军等<sup>[6]</sup>研究表明,添加离子导晶剂是控制 TiO<sub>2</sub> 薄膜中 TiO<sub>2</sub> 相组成的有效方法,因此,系统研究金属离子掺杂对 TiO<sub>2</sub> 薄膜中 TiO<sub>2</sub> 相组成的影响及其机理具有实际价值和理论意义.

## 2. 样品制备

### 2.1 制备原料

化学原料:TiCl<sub>4</sub>,SnCl<sub>4</sub>,AlCl<sub>3</sub>,FeCl<sub>3</sub>,ZnCl<sub>2</sub>,CuCl<sub>2</sub>,CoCl<sub>2</sub>,MnCl<sub>2</sub>,NaOH,HCl,以上药品均为化学纯.

白云母原料:为四川省雅安云母公司湿法生产的-600目白云母粉,白度、透明度和光泽度都较高,质量纯、剥分性好.使用前,为了去除杂质,本文对白云母原料进行了酸处理.具体方法是:首先用 37.5% 的浓盐酸与蒸馏水按体积比 1:3 配制稀盐酸溶液,然后把白云母粉用配制的稀盐酸溶液浸泡,在 50—70℃ 下不断搅拌 10—15 min,处理完后冷却、过滤、洗涤和烘干备用.

### 2.2 制备方法

TiO<sub>2</sub>/白云母纳米复合材料的制备采用化学液相沉积法.具体制备过程为:将 TiCl<sub>4</sub> 溶液缓慢滴加到 85℃ 左右的白云母悬浮液中,同时按比例滴加 NaOH 溶液.反应过程中,磁力加热搅拌机边搅拌边升温,温度控制在 85℃ 左右,pH 值保持在 2—2.5 之间.TiCl<sub>4</sub> 溶液滴加完毕后,保持恒温 85℃,并继续缓慢滴加 NaOH 溶液,直到 pH 值为 4—5 时为止;然后,自然冷却至室温,过滤、洗涤,除去 Cl<sup>-</sup>,过滤、洗

<sup>\*</sup> 国家建材行业基金(批准号 99-J-01)和四川省教育厅基金(批准号 99-127)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: ghsong@aphy.iphy.ac.cn

涂好的样品在 120—130℃ 下烘干 2—4h, 最后用 SR-JT-6-13 型箱式电阻炉分别在 850, 1050℃ 下焙烧 2.5 h, 这样我们制备了未进行金属离子掺杂的  $\text{TiO}_2$ /白云母纳米复合材料样品 No-850, No-1050.

按照上述制备工艺, 在将  $\text{TiCl}_4$  溶液、 $\text{NaOH}$  溶液缓慢滴加到 85℃ 左右的白云母悬浮液中的同时, 按金属离子与 Ti 离子的摩尔比为 1:6 的比例, 分别滴加 0.2M 的  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  溶液, 我们制备了分别掺杂有金属离子  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  的系列  $\text{TiO}_2$ /白云母纳米复合材料样品 Sn-850, Sn-1050, Al-850, Al-1050, Fe-850, Fe-1050, Zn-850, Zn-1050, Cu-850, Cu-

1050, Co-850, Co-1050, Mn-850, Mn-1050.

### 3. 实验与结果

#### 3.1. 扫描电子显微镜分析

为了研究所制备的  $\text{TiO}_2$ /白云母纳米复合材料表面  $\text{TiO}_2$  的粒度分布及颗粒形态, 本文利用英国 S440 扫描电子显微镜 (SEM) 对所有样品进行了扫描电子显微镜分析, 限于篇幅仅列出部分样品的 SEM 图像, 如图 1.

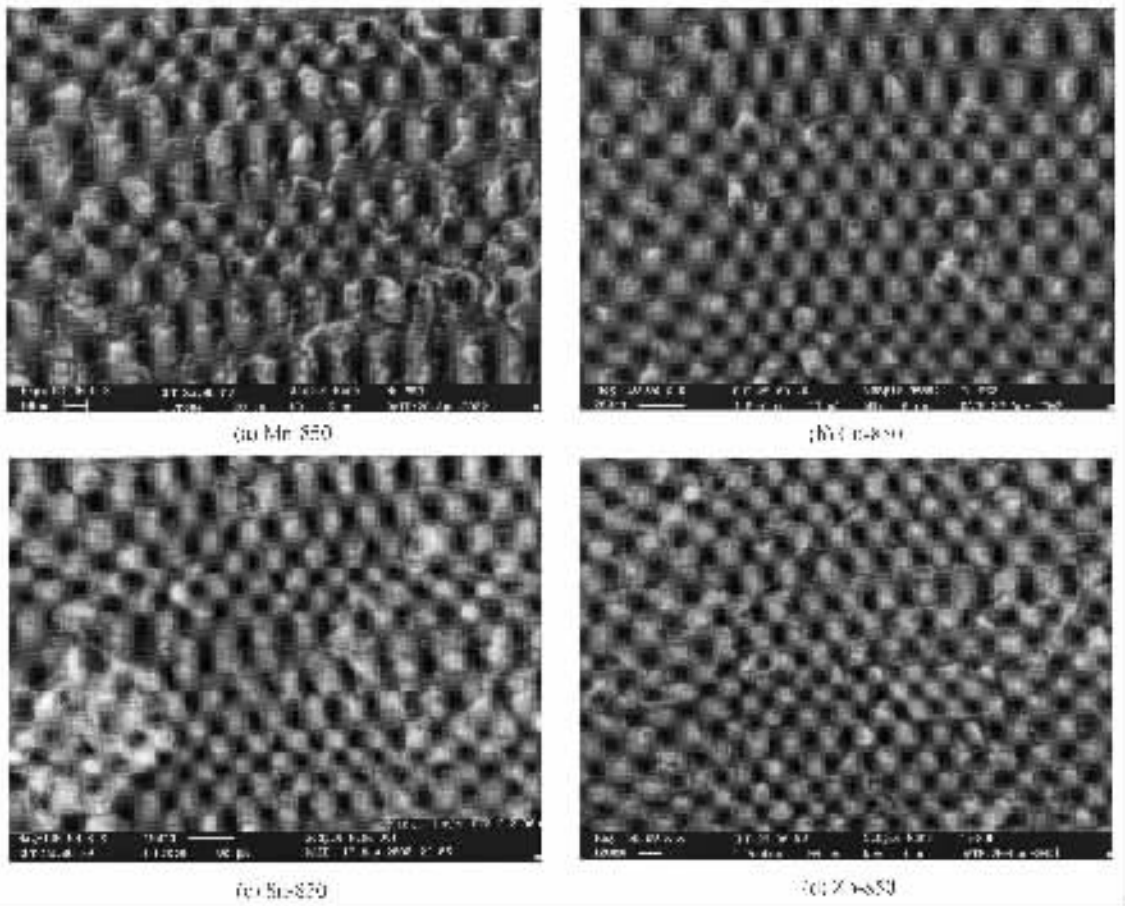


图 1  $\text{TiO}_2$ /白云母纳米复合材料的 SEM 图像

SEM 分析表明,  $\text{TiO}_2$ /白云母纳米复合材料  $\text{TiO}_2$  薄膜的  $\text{TiO}_2$  颗粒边界清晰, 表面平整, 颗粒粒度在 15—50nm 之间, 颗粒间有少许团聚现象. 除掺杂  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  离子的样品外, 其他样品  $\text{TiO}_2$  颗粒形态为规则、均匀的球形颗粒 (图 1(b) 和 (c)). 而在掺杂  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  离子的样品 (图 1(a) 和 (d)) 中除球形颗

粒外, 还发现有自形、柱状的金红石颗粒, 柱的长度可达 300nm. 金属离子掺杂对  $\text{TiO}_2$  颗粒形态的影响可能与金属离子的离子半径大小和离子电荷的高低有关.

### 3.2. x 射线衍射 (XRD) 分析

为了研究 TiO<sub>2</sub>/白云母纳米复合材料 TiO<sub>2</sub> 薄膜的相组成, 作者利用 XRD 分析方法对本文样品进行

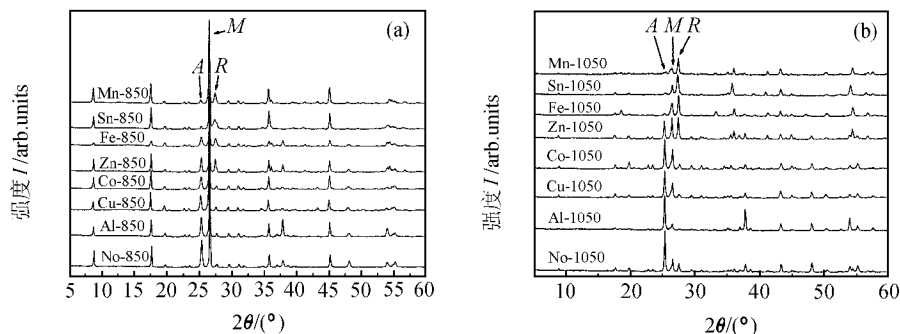


图 2 TiO<sub>2</sub>/白云母纳米复合材料 XRD 图

从图 2 可以看出, TiO<sub>2</sub>/白云母纳米复合材料的 XRD 谱图即有白云母的衍射线, 也有金红石、锐钛矿的特征衍射线; 但未出现其他物相, 如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CoO, CuO, MnO 的衍射线, 说明掺杂的金属离子是以替代 Ti<sup>4+</sup> 进入 TiO<sub>2</sub> 晶格的形式存在的<sup>[7]</sup>. 其中 TiO<sub>2</sub> 薄膜的相组成以锐钛矿、金红石的共存为特征. 但是未进行金属离子掺杂以及掺杂不同金属离子的样品中金红石、锐钛矿的相对含量存在很大区别. 根据文献 [8], 我们利用 (1) 式计算了不同样品 TiO<sub>2</sub> 薄膜中金红石相的相对含量, 并列于表 1.

$$X_r = [1 + 1.2(I_a/I_r)]^{-1}, \quad (1)$$

式中  $X_r$  为 TiO<sub>2</sub> 薄膜中金红石相的相对含量;  $I_a$  为锐钛矿(101)衍射线强度;  $I_r$  为金红石(110)衍射线强度.

表 1 不同样品 TiO<sub>2</sub> 薄膜中金红石相的相对含量(%)

掺杂金属离子	No	Al <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
850℃	9	12	17	19	40	40	71	72
1050℃	13	2	7	11	50	89	91	90

图 2 和表 1 结果表明, 未进行金属离子掺杂的样品(No-850 和 No-1050), 随热处理温度的升高, 金红石相的转化率略有增加, 但增幅不大, TiO<sub>2</sub> 薄膜的相组成仍以锐钛矿相为主(87%). 与 No-850, No-1050 样品的变化特征相比, 其他样品表现出不同的变化趋势. 其中, 掺杂有 Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> 离子的样

了 XRD 分析. 分析仪器为 D/max-2500 型 x 射线衍射仪. 实验条件为: CuK $\alpha$  线, 石墨单色器, 连续扫描, 扫描范围为 5°—60°, 扫描速度为 10°/min, 狭缝宽度 0.3mm, 电压为 50kV, 管流为 250mA. 分析结果如图 2.

品. 随热处理温度的升高, 金红石相的转化率反而降低, TiO<sub>2</sub> 薄膜的相组成以锐钛矿为主, 金红石相的含量分别为 2%, 7%, 11%, 说明 Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> 离子对于 TiO<sub>2</sub> 由锐钛矿向金红石转化起到了抑制作用. 与此相反, 掺杂有 Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 离子的样品, 随热处理温度的升高, 金红石相的转化率大幅度提高, TiO<sub>2</sub> 薄膜的相组成以金红石为主, 金红石相的含量分别为 50%, 89%, 91%, 90%, 说明 Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 离子对于 TiO<sub>2</sub> 由锐钛矿向金红石转化起到了明显的促进作用, 而且以掺杂有 Fe<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 离子的样品提高幅度大为特点.

## 4. 讨 论

掺杂金属离子是以替代 TiO<sub>2</sub> 晶格中的 Ti 而存在的. 在金红石和锐钛矿中, 虽然 Ti 都是六配位, 但锐钛矿中的八面体是强烈畸变的八面体, 因此半径小的离子更易进入其晶格. 由于 Sn<sup>4+</sup> 与 Ti<sup>4+</sup> 电荷相同, 但离子半径大于 Ti<sup>4+</sup>, 所以, 当 Sn<sup>4+</sup> 取代 Ti<sup>4+</sup> 进入 TiO<sub>2</sub> 晶格后, 可以起到促进 TiO<sub>2</sub> 向金红石转化的晶核化作用, 有利于 TiO<sub>2</sub> 向金红石转化.

研究表明, 当外来掺杂离子取代 TiO<sub>2</sub> 晶格中的 Ti 时, 如果能产生氧空位, 将有利于 TiO<sub>2</sub> 向金红石转化<sup>[9]</sup>. 其中, 一个一价阳离子可产生 3/2 个空位, 一个二价阳离子可产生一个空位, 一个三价阳离子只能产生 1/2 个空位. 在本文掺杂的金属离子中,

$\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  是三价离子, 由于  $\text{Al}^{3+}$  离子半径小于  $\text{Ti}^{4+}$ , 当  $\text{Al}^{3+}$  取代  $\text{Ti}^{4+}$  时,  $\text{Al}^{3+}$  易于进入畸变的八面体配位体中, 形成锐钛矿型晶格, 使  $\text{TiO}_2$  向锐钛矿转化<sup>[9]</sup>, 抑制了向金红石的转化.  $\text{Fe}^{3+}$  离子则相反,  $\text{Fe}^{3+}$  取代  $\text{Ti}^{4+}$  形成金红石型晶格, 使  $\text{TiO}_2$  向金红石转化<sup>[8]</sup>.

本文掺杂的  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  均是二价阳离子, 当它们分别取代  $\text{TiO}_2$  晶格中的 Ti 时均可产生较多的氧空位, 其中  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  离子在其化合物中

均以强烈的 Jahn-Teller 畸变配位形式存在, 当它们分别取代 Ti, 易于进入锐钛矿晶格, 抑制  $\text{TiO}_2$  向金红石转化.  $\text{Mn}^{2+}$  是掺杂二价金属离子中半径最大的, 活性高, 常处于高自旋态, 取代  $\text{TiO}_2$  晶格中的 Ti 后非常易于形成金红石晶格, 促进  $\text{TiO}_2$  向金红石转化, 是很好的促使  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿向金红石转化的促进剂.  $\text{Zn}^{2+}$  的离子半径比  $\text{Ti}^{4+}$  大, 但比  $\text{Mn}^{2+}$  小, 当  $\text{Zn}^{2+}$  取代  $\text{Ti}^{4+}$  后, 能促进  $\text{TiO}_2$  向金红石转化, 但强度没有  $\text{Mn}^{2+}$  离子大<sup>[10]</sup>.

表 2 掺杂离子六配位离子半径  $d$  以及不同样品  $\text{TiO}_2$  薄膜中锐钛矿(101)衍射线(A101), 金红石(110)衍射线(R110)衍射角度  $2\theta$  的变化

掺杂金属离子	$\text{Nd}(\text{Ti}^{4+})$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Sn}^{4+}$	$\text{Mn}^{2+}$
掺杂离子半径 $d/\text{nm}$	0.061	0.054	0.073	0.075	0.074	0.064	0.069	0.083
850℃								
$2\theta_{\text{A101}}(\text{°})$	25.40	25.44	25.34	25.35	25.36	25.38	25.39	25.38
$2\theta_{\text{R110}}(\text{°})$	27.65	27.66	27.64	27.64	27.50	27.52	27.42	27.40
1050℃								
$2\theta_{\text{A101}}(\text{°})$	25.42	25.46	25.24	25.28	25.38	25.40	25.40	25.40
$2\theta_{\text{R110}}(\text{°})$	27.65	27.65	27.65	27.65	27.48	27.50	27.32	27.36

表 2 列出了掺杂金属离子六配位的离子半径  $d$  以及不同样品  $\text{TiO}_2$  薄膜中锐钛矿(101)衍射线(A101), 金红石(110)衍射线(R110)衍射角度( $2\theta$ )的变化, 其结果证实了上面的分析.

与未掺杂样品(No-850, No-1050)相比, 掺杂小半径离子  $\text{Al}^{3+}$  的样品金红石(110)衍射线衍射角  $2\theta$  基本保持不变, 锐钛矿(101)衍射线衍射角  $2\theta$  呈明显增大趋势, 说明掺杂的  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  离子主要是代替锐钛矿晶格中 Ti 的位置. 与此类似, 掺杂大半径离子  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  样品金红石(110)衍射线衍射角  $2\theta$  也基本保持不变, 但锐钛矿(101)衍射线衍射角  $2\theta$  呈明显减小趋势, 说明掺杂的  $\text{Al}^{3+}$  离子主要是代替锐钛矿晶格中 Ti 的位置, 但由于  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  的离子半径大于  $\text{Ti}^{4+}$ , 造成了锐钛矿(101)衍射线衍射角  $2\theta$  减小, 相应的  $d$  值增大的现象. 与  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  离子不同, 掺杂大半径离子  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  的样品, 金红石(110)衍射线衍射角  $2\theta$  呈减小趋势, 而锐钛矿(101)衍射线衍射角  $2\theta$  变化幅度非常小, 如掺杂  $\text{Sn}^{4+}$  离子的样品金红石(110)衍射线衍射角  $2\theta$ , 850℃由 27.65°减小为 27.42°, 1050℃下由 27.65°减小为 27.32°, 而锐钛矿(101)衍射线衍射角  $2\theta$  变化幅度非常小, 分别为 850℃的 25.40°→25.39°, 1050℃的 25.42°→25.40°, 说明掺杂离子  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  离子主要代替了金红石晶格中 Ti 的位置.

如表 2 所示, 同种样品, 随热处理温度的升高(850→1050℃), 掺杂有  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  以及  $\text{Zn}^{2+}$  样品的金红石(110)衍射线衍射角  $2\theta$  表现出减小的趋势, 相应  $d$  值增大; 锐钛矿(101)衍射线衍射角  $2\theta$  表现出增大的趋势, 相应  $d$  值减小. 这反应出有更多的大半径  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  以及  $\text{Zn}^{2+}$  离子代替  $\text{TiO}_2$  金红石晶格中 Ti 的位置. 与此相反, 掺杂有  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  离子样品的金红石(110)衍射线衍射角  $2\theta$  表现出增大的趋势( $\text{Cu}^{2+}$  为 27.64°→27.65°,  $\text{Co}^{2+}$  为 27.64°→27.65°), 相应  $d$  值减小, 但变化幅度很小, 而锐钛矿(101)衍射线衍射角  $2\theta$  表现出减小的趋势( $\text{Cu}^{2+}$  为 25.34°→25.24°,  $\text{Co}^{2+}$  为 25.35°→25.28°), 相应  $d$  值增大. 这说明半径比  $\text{Ti}^{4+}$  大的  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  离子更多地代替了  $\text{TiO}_2$  锐钛矿晶格中 Ti 的位置. 掺杂  $\text{Al}^{3+}$  离子的样品, 当热处理温度由 850℃升高到 1050℃时, 金红石(110)衍射线衍射角  $2\theta$  表现为减小(27.66°→27.65°); 锐钛矿(101)衍射线衍射角  $2\theta$  表现为增大(25.44°→25.46°), 表明  $\text{Al}^{3+}$  在热处理温度升高时, 抑制了  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿向金红石的转化,  $\text{Al}^{3+}$  更多地代替  $\text{TiO}_2$  锐钛矿晶格中 Ti 的位置.

在 XRD 实验中得到中国科学院物理研究所陈景然工程师的大力支持, 在此表示衷心的感谢!

- [ 1 ] Song G B *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1575 ( in Chinese ) [ 宋功保等 2002 物理学报 **51** 1575 ]
- [ 2 ] Wang X , Zhang Y and Deng H H 2001 *Chin. Phys.* **10S** 54
- [ 3 ] Zhang L D and Meng G W 2001 *Chin. Phys.* **10S** 117
- [ 4 ] Peng Y T *et al* 1995 *J. Hubei College of Technology* **10**(3)37 ( in Chinese ) [ 彭义霆等 1995 湖北工学院学报 **10**(3)37 ]
- [ 5 ] Tang J Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2198 ( in Chinese ) [ 唐俊勇 2001 物理学报 **50** 2198 ]
- [ 6 ] Wu J *et al* 1998 *Mater. Sci. Technol.* **16**(2)35 ( in Chinese ) [ 吴军等 1998 材料科学与工程 **16**(2)35 ]
- [ 7 ] Mackenzie K J D 1975 *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* **74**(2)29
- [ 8 ] Eskelien P 1993 *J. Solid State Chem.* **106** 213
- [ 9 ] Gennari C and Pasquevich D M 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82**(7) 1915
- [ 10 ] Oyoshi K , Sumi N , Umezu I 2000 *Nucl. Instr. Method Phys. Res. B* **168** 221

## Influence of metal ions on the morphology and phase composition of titanium dioxide in TiO<sub>2</sub>/muscovite nanocomposites<sup>\*</sup>

Song Gong-Bao<sup>1,2)</sup> Liu Fu-Sheng<sup>2)</sup> Peng Tong-Jiang<sup>2)</sup> Liang Jing-Kui<sup>1)</sup> Rao Guang-Hui<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>( *Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China* )

<sup>2)</sup>( *Institute of Mineral Material and Application , Southwest University of Science & Technology , Mianyang 621002 , China* )

( Received 3 September 2002 ; revised manuscript received 6 September 2002 )

### Abstract

Some samples of TiO<sub>2</sub>/muscovite nanocomposite undoped and doped with metal ions were prepared by chemical liquid phase deposition. The morphology and phase composition of TiO<sub>2</sub> film were studied by scanning electron microscopy and x-ray diffraction. The results showed that the grain size of the TiO<sub>2</sub> particles ranges from 15 to 50 nm. Besides circular grains , there were some euhedral rutile grains in the samples doped with Zn<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions. Rutile and anatase were found in the TiO<sub>2</sub> film. The influence of doped metal ions on the phase composition of TiO<sub>2</sub> film was determined by radius , charge and ligand of metal ions.

**Keywords :** doped metal ions , TiO<sub>2</sub> , morphology , phase composition

**PACC :** 6146 , 7865

<sup>\*</sup> Project supported by the National Foundation of Building Materials Industry of China ( Grant No. 99-J-01 ) , by the Foundation of Education Bureau of Sichuan Province , China ( Grant No. 99-127 ) .