

溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO_2 结构相变 及晶体生长动力学*

胡林华 戴松元† 王孔嘉

(中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

(2002 年 9 月 20 日收到, 2003 年 1 月 14 日收到修改稿)

讨论了采用溶胶-凝胶法经由先驱物钛酸四异丙酯水解而制备的纳米 TiO_2 粉末的结构相变, 并讨论了该纳米粉末的生长动力学机理. 结果表明, 水解 pH 值为 0.9, 当高压釜热处理温度 $< 503\text{K}$ 时, 粉末晶粒度增长较为缓慢, 而当热处理温度 $> 503\text{K}$ 时, 粉末粒度明显长大. 应用相变理论计算出了纳米 TiO_2 颗粒的两阶段的生长激活能, 分别是 18.5kJ/mol 和 59.7kJ/mol . XRD 物相分析表明, 高压釜热处理温度达到 503K 时, 样品就开始发生锐钛矿到金红石相的结构相变, 到 543K 就基本实现了这一结构相变, 使得这一相变温度比其他文献中报道的又降低了许多.

关键词: 纳米 TiO_2 , 溶胶-凝胶法, 结构相变, 晶粒生长动力学

PACC: 2852F, 8270G, 6470K, 0520D

1. 引 言

近年来, 纳米 TiO_2 已经引起人们极大的兴趣和广泛的关注, 它以良好的热稳定性、折光系数高^[1]、着色力强、光泽好等特性而广泛应用于功能材料, 与此同时, 在催化领域中锐钛矿型纳米 TiO_2 也同样得到广泛地应用^[2].

20 世纪 90 年代初, 由 Graetzel 教授领导的研究小组, 将纳米 TiO_2 制作成多孔薄膜, 应用于一种新型的基于光电化学过程的太阳电池——染料敏化纳米薄膜电池^[3], 首次将纳米 TiO_2 应用于可再生能源研究领域, 从而把 TiO_2 的应用推广到了一个更深的层次.

从热力学角度来看, 锐钛矿相 TiO_2 是亚稳定相, 而金红石相则属于稳定相, 锐钛矿相经过一定温度的热处理可发生结构相变, 转变为金红石相 TiO_2 . 由于 TiO_2 的这两种晶相性质有许多的不同点, 如在光催化和光电转换性能方面, 锐钛矿相纳米 TiO_2 就明显好于金红石相^[4], 而且锐钛矿相和金红石相在性能和用途上也存在着明显的差异. 从应用的角度来看, 总希望能根据实际的需要使锐钛矿相向金红

石相结构转变人为可控, 因此通过研究纳米尺寸的变化来研究纳米 TiO_2 的结构相变就显得具有很重要的现实意义.

Mitsubishi 等人发现, 纳米 TiO_2 由锐钛矿相向金红石相转变的相变温度为 $1173\text{K}—1313\text{K}$ ^[5]; 目前一般制备方法所得的锐钛矿相纳米 TiO_2 也要在 673K 左右才能实现锐钛矿到金红石相的晶型转换^[6]. 赵坤等人通过直流磁控溅射方法研究了溅射参数如氧分压、基底温度、退火温度等对金红石相 TiO_2 结构和锐钛矿相 TiO_2 结构形成的影响^[7], 而本文将讨论通过溶胶-凝胶(sol-gel)法制备的纳米 TiO_2 在 $503\text{K}—543\text{K}$ 很窄的范围内可实现结构相变, 使得这一相变的温度又降低了许多. 同时本文也将讨论由于结构相变而导致纳米 TiO_2 颗粒迅速长大的生长动力学.

2. 实 验

采用 sol-gel 工艺及烧结、研磨技术制备纳米 TiO_2 多孔材料. 以钛酸四异丙酯为原料, 用一定量的分析纯硝酸、氨水来调节水解溶液的 pH 值, 溶胶、凝胶的高压釜热处理温度为 $273\text{K}—573\text{K}$, 压力

* 国家重点基础研究规划项目(批准号: G2000028206)和中科院知识创新方向性项目(批准号: KGCX2-303-03)资助的课题.

† 联系人 E-mail: solar@ipp.ac.cn

为 0—300MPa, 热处理时间为 0—20h, 经过蒸发脱水、烧结后, 充分研磨, 得到均匀的纳米 TiO₂ 粉末. 对粉末样品进行结构分析, 采用 D/Max-3B 型 x 射线衍射仪(日本理光公司, Cu 靶, 40kV, 100mA), 粉末的晶粒尺寸由谢乐公式得出

$$D_{hkl} = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

计算粉末的晶粒尺寸. 其中 D_{hkl} 为 (hkl) 晶面法线方向上晶粒的尺寸, 常数 K 值取 0.89, λ 为 x 射线波长 (0.15406nm), β (2θ) 为衍射角变化, 单位为弧度, 2θ 为衍射角. 同时由公式^[8]

$$X_R = 1/[1 + 0.8 \times (I_A/I_R)] \quad (2)$$

可以计算出粉末中金红石型 TiO₂ 所占的比例. (2) 式中, X_R 为金红石型 TiO₂ 的百分比, I_A 和 I_R 是锐钛矿型和金红石型 TiO₂ 的 [101] 和 [110] 衍射峰的强度. 为了观察纳米晶体 TiO₂ 粉末颗粒的形貌, 采用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, H-800 型, 日立公司) 观察粉末颗粒的微观形状和颗粒大小, 采用显微光密度计 (PDS, PDS-1010M) 统计粒径分布及平均颗粒直径, 并画出颗粒平均直径的分布曲线图.

3. 结果与讨论

3.1. sol-gel 法制备的纳米 TiO₂ 粉末的实验分析结果

经 x 射线衍射仪 (XRD) 分析表明, 高压釜热处理温度影响纳米 TiO₂ 的结构相变和晶型的生成. 在水解 pH 值为 0.9 及热处理温度高于 503K 时, 样品中就出现了金红石相纳米 TiO₂, 当温度达到 543K 时, 基本上实现了锐钛矿向金红石相转变. 由此可以

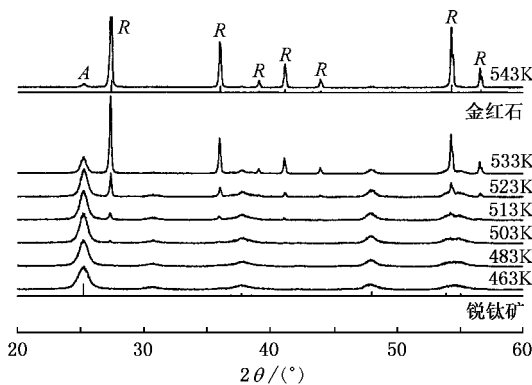


图 1 热处理温度 (pH 约为 0.9) 对金红石相纳米 TiO₂ 形成的影响的 XRD 曲线

看出, sol-gel 法比其他方法在制备纳米 TiO₂ 过程中出现金红石相 TiO₂ 的温度又降低了很多, 如图 1 所示.

表 1 不同热处理温度时纳米 TiO₂ 的晶粒度及各晶型的组分含量

热处理温度/K	463	483	503	513	523	533	543
锐钛矿型纳米 TiO ₂ 晶粒度 $D_{hk(A)}/nm$	5.16	6.88	6.88	7.45	7.89	7.89	12.8
金红石型纳米 TiO ₂ 晶粒度 $D_{hk(R)}/nm$	—	—	15.9	18.0	18.0	19.2	19.2
金红石型纳米 TiO ₂ 的含量 $X_R/\%$	—	—	8.00	22.3	47.0	84.5	97.6
锐钛矿型纳米 TiO ₂ 的含量 $X_A/\%$	100	100	92.0	77.7	53.0	15.5	2.40
平均晶粒度 D_{hkl}/nm	5.16	6.88	7.60	9.80	12.6	17.5	19.0

随着热处理温度升高, 纳米 TiO₂ 的晶粒度也在不断增大, 在 503K 之前, 晶粒度增大较为缓慢, 但当热处理温度升高到 503K 以后, 样品中出现了金红石相 TiO₂, 金红石相 TiO₂ 的晶粒度比锐钛矿相大得多, 并且随着温度的升高, 金红石相 TiO₂ 的含量显著增加, 因而也就导致了纳米 TiO₂ 的晶粒度增长迅速, 具体可见表 1.

从表 1 中可以明显看出, 金红石相、锐钛矿相以及样品平均晶粒度都随着高压釜热处理温度的升高而增加. 这主要是由于用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂ 时, 热处理温度越高, 缩聚物碰撞频繁, 粒子团聚生长概率增大, 进一步缩聚反应的可能性增大, 所以晶体生长要好一些.

图 2 是用显微光密度计 (PDS) 测得纳米 TiO₂ 样品的颗粒度分布曲线. 结果表明, 样品的平均颗粒度和 XRD 测得的平均晶粒度相差不大, 纳米 TiO₂ 颗粒随着热处理温度的升高而长大, 这与 XRD 和 HRTEM 结果较为一致.

图 3 为 pH 值为 0.9, 不同热处理温度, 纳米 TiO₂ 颗粒大小的 HRTEM 形貌像. 发生相变前, 纳米 TiO₂ 颗粒生长不明显, 见图 3 中 (a) (b), 当开始出现纳米 TiO₂ 从锐钛矿相向金红石相转变后, 颗粒显著长大, 如 (c) (d).

3.2. 纳米 TiO₂ 的晶粒生长动力学

曾经有报道, TiO₂ 薄膜在基片上的生长过程实

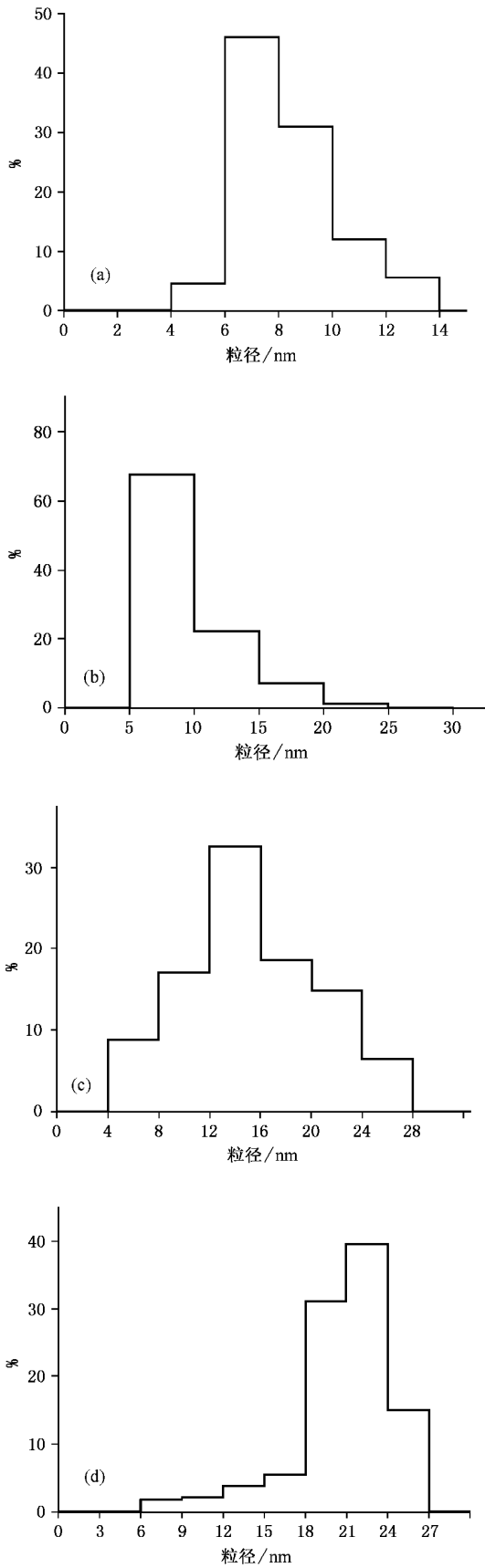


图2 不同温度的纳米 TiO_2 颗粒的 PDS 分布曲线图 (a) 483K , (b) 503K , (c) 523K , (d) 543K

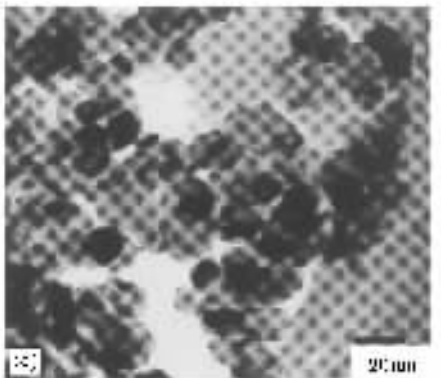
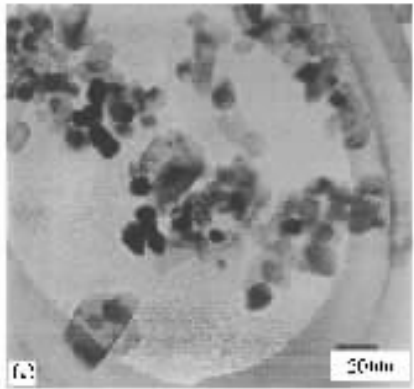
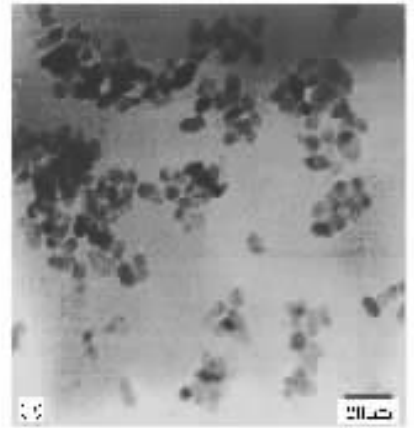
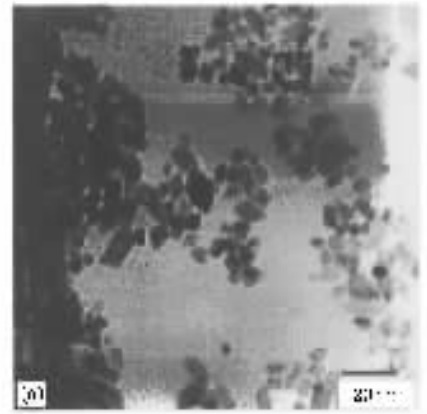


图3 纳米 TiO_2 颗粒的 HRTEM 形貌像 (a) 483K , (b) 503K , (c) 523K , (d) 543K

质上是一个异相成核晶体生长的过程^[9],与水热条件下制备纳米粉体中的晶体生长机制类似^[10,11].本文根据非晶物质晶化过程的相变理论^[12],非晶物晶化过程中晶核长大速率为

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

其中 u 是晶核长大速率, c 为常数, ΔG 为非晶态与晶态之间摩尔自由能差, Q 为晶核长大激活能. 通常非晶态是热力学不稳定状态, 并且由非晶态到晶态, 不可逆性大, 相变驱动力大, $\Delta G \gg kT$, 从而(3)式可以简化为

$$u = d \exp(-Q/kT) \quad (4)$$

可以假定晶核以恒速生长, 即 u 与时间 t 无关, 那么晶粒尺寸 $d = ut$, 对于本文高压釜热处理温度均为 10h, 则有

$$d \propto \exp(-Q/kT), \quad (5)$$

$$\ln d \propto -Q/kT. \quad (6)$$

表 2 不同样品的 XRD 转换数据

T/K	$1000/T$	D_{hkl}/nm	$\ln d$
463	2.16	5.16	1.64
483	2.07	6.88	1.93
503	1.99	7.60	2.03
513	1.95	9.80	2.28
523	1.91	12.6	2.53
533	1.88	17.5	2.86
543	1.84	19.0	2.95

根据此关系, 对热处理温度及 XRD 测得的晶粒度大小等数据进行数据转换, 如表 2, 再对表 2 的结果进行线性拟合, 拟合结果如图 4, 结果发现纳米 TiO_2 的晶粒大小 d 与热处理温度的倒数 $1/T$ 不是满足单一的指数关系, 在 $T \leq 503\text{K}$ 和 $T \geq 503\text{K}$ 两阶段分别满足两个不同的指数关系. 由 $\ln d - 1/T$ 的线性关系, 可分别求出两阶段相应的晶粒生长激活能为 $Q_1 = 18.5\text{kJ/mol}$, $Q_2 = 59.7\text{kJ/mol}$. 从图 4 看出, 503K 正好是激活能值发生变化的转折点, 这与 XRD 结果, 纳米 TiO_2 发生结构相变温度是 503K, 结果比较一致.

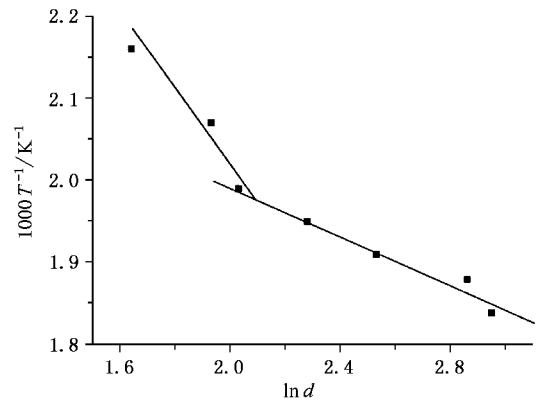


图 4 不同温度下 $1/T - \ln d$ 的关系曲线

在低温阶段激活能较小, 表明晶粒生长较为容易, 再可根据热力学的不可逆程度大, 因此, 晶核生成数量大, 晶粒度就小. 当温度升高后, 激活能值较大, 虽不可逆性仍很大, 但晶核相对较难以生成, 生成的晶核数目少, 晶粒大^[13]. 而且当温度达到 503K 时, 就有纳米 TiO_2 发生锐钛矿向金红石相结构相变, 这样一来, 样品内部一些较大的锐钛矿 TiO_2 晶粒继续长大, 较小的锐钛矿晶粒将直接转化为金红石结构^[14], 样品的粒度进一步增大. 虽结构相变和温度升高均能增大纳米 TiO_2 的晶粒度, 然而在本文中讨论的晶粒度, 在 503K 以后, 即发生结构相变后, 增长速度比相变前更快, 这说明粒度增大, 主要还是由于结构相变所导致的.

4. 结 论

1. 采用 sol-gel 法所得的 TiO_2 在 503K 左右就可实现锐钛矿向金红石相转变, 到 543K 就基本完成了从锐钛矿向金红石相转变, 使得纳米 TiO_2 发生相变所需的温度又降低了很多.

2. 当热处理温度低于 503K 时, 晶化激活能为 $Q_1 = 18.5\text{kJ/mol}$, 晶核容易生成, 晶粒度较小; 当高于 503K 为 $Q_2 = 59.7\text{kJ/mol}$, 晶粒生长较为缓慢, 结构相变导致晶粒度明显增大.

- [1] Zhang S *et al* 1992 *Thin Solid Films* **213** 265
- [2] Hoffmann M R and Martin S T 1993 *Choiw. Chem. Rew* **95** 69
- [3] Ó Regan B and Greatzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [4] Tanaka K , Capule M F V and Hisanaga T 1991 *Chem. Phys. Lett.* **187** 73
- [5] Mitsuhashi T and Klippa 1979 *J. Amer. Gera. Soc.* **62** 356
- [6] Yuan T C and Vorlar A V 1988 *J. Amer. Gera. Soc.* **71** 12
- [7] Zhao K , Zhu F *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1390 (in Chinese)
[赵 坤、朱 凤等 2001 物理学报 **50** 1390]
- [8] Ding X Z , Liu X H and He Y Z *et al* 1997 *J. Amer. Cera. Soc.* **80** 3157
- [9] Huang H , Luo H J *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1881 (in Chinese)
- [黄 晖、罗宏杰等 2002 物理学报 **51** 1881]
- [10] Yuan R L *et al* 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 2082 (in Chinese) [元如林 1996 物理学报 **45** 2082]
- [11] Shi E W *et al* 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1 (in Chinese) [施尔畏等 1997 物理学报 **46** 1]
- [12] Scott M G 1983 *Amorphous Metallic Alloys* (London : Butterworths Co. Ltd.) pp151 - 159
- [13] Liu Z H , Yue F X *et al* 2000 *Journal of Shangqiu Teachers College* **16** 69 (in Chinese) [刘朝晖、岳福兴等 2000 商丘师范学院学报 **16** 69]
- [14] Ding X Z , Luo L *et al* 1993 *Journal of Inorganic Materials* **8** 114 (in Chinese) [丁星兆、罗 莉等 1993 无机材料学报 **8** 114]

Structural transformation of nanocrystalline titania grown by sol-gel technique and the growth kinetics of crystallites *

Hu Lin-Hua Dai Song-Yuan Wang Kong-Jia

(*Institute of Plasma Physics , Chinese Academy of Science , Hefei 230031 , China*)

(Received 20 September 2002 ; revised manuscript received 14 January 2003)

Abstract

Structural transformation of nanocrystalline titania prepared by sol-gel method with hydrolysis precursor titanium isopropoxide was investigated. At the same time , the growth kinetics of titania powders was also studied. It was found that the grain size of the powders increased slowly with autoclave heating temperature up to 503K , when hydrolysis pH value was 0.9 , but grew rapidly when heating temperature was higher than 503K. The activation energies for growth of anatase crystallites in two temperature regions were calculated to be 18.5kJ/mol and 59.7 kJ/mol respectively. The x-ray diffraction results show that the transformation from anatase phase to rutile phase starts at 503K and structural transformation finished when temperature raises to 543K , which is a temperature much lower than that of the transformation reported in the literature.

Keywords : nanocrystalline titania , sol-gel , structural transformation , growth kinetics of crystallites

PACC : 2852F , 8270G , 6470K , 0520D

* Project supported by the National Key Basic Research Special Foundation of China on Photovoltaic cell (Grant No. G200008206) and the CAS Knowledge Innovation Project (Grant No. KGCX2-303-03).