

锐钛矿相纳米 TiO_2 晶体生长动力学 及生长过程控制^{*}

胡林华 戴俊 刘伟庆 王孔嘉 戴松元[†]

(中国科学院等离子体物理研究所太阳能材料与工程研究室, 合肥 230031)

(2008 年 5 月 6 日收到, 2008 年 8 月 10 日收到修改稿)

研究了采用溶胶-凝胶法经由前驱物钛酸四异丙酯水解制备纳米 TiO_2 结构相变及锐钛矿晶体生长动力学过程. 研究表明, 在酸性条件下水解, 由于高压热处理温度的变化导致锐钛矿向金红石相的结构相变, 锐钛矿相纳米 TiO_2 生长活化能在 250°C 以下和以上分别为 $(15.8 \pm 4.5) \text{ kJ/mol}$ 和 $(80.2 \pm 1.0) \text{ kJ/mol}$, 而在碱性条件下水解的活化能值为 $(3.5 \pm 0.4) \text{ kJ/mol}$. 在不发生结构相变的条件下, 酸性水解条件下锐钛矿相纳米 TiO_2 生长速率相比没有碱性条件下快, 即表明在酸性条件下提高锐钛矿生长速率主要依靠提高温度来实现, 而在碱性条件下, 可以通过延长高压热处理时间使得晶体生长速率加快, 该研究成果对实现锐钛矿相纳米 TiO_2 晶体尺寸控制和将来批量化制备提供了理论和实验指导.

关键词: 纳米 TiO_2 , 锐钛矿, 生长动力学, 溶胶-凝胶法

PACC: 6146, 0520D, 8270G, 8630J

1. 引 言

近年来, 纳米 TiO_2 已经引起人们的极大兴趣和广泛关注, 它以良好的热稳定性、折光系数高、着色力强、光泽好等特性而广泛应用于功能材料^[1]. 与此同时, 在催化领域中锐钛矿型纳米 TiO_2 也同样得到广泛的应用^[2]. 90 年代初, 由瑞士洛桑高等工业学院的 Grätzel 教授领导的研究小组, 将纳米 TiO_2 制成多孔薄膜, 应用于一种新型的基于光电化学过程的太阳能电池——染料敏化太阳能电池(DSC)^[3-8], 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 . TiO_2 的这两种晶相性质有许多不同点, 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^[9, 10], 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, 研究纳米 TiO_2 晶体生长动力学过程对结构相变、颗粒形貌和微结构控制具有重要意义, 同时通过对晶体生长动力学研究, 为将来批量化纳米材料的制备提供很好的理论基础. 人们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.

近二十年来, 有关纳米 TiO_2 生长和晶化过程的理论研究从未间断, 尤其是对 TiO_2 由非晶相向纳米晶的转变、锐钛矿相向金红石相的结构相变等过程中晶粒的生长活化能、生长速率常数等动力学参数的变化情况和动力学性质等方面的研究^[11-14]. 我们的研究小组多年来一直从事有关纳米 TiO_2 薄膜等功能材料在 DSC 中的应用研究, 而且目前正在从事纳米 TiO_2 薄膜在大面积 DSC 上的应用研究工作. 本文将研究溶胶-凝胶过程中不同水解条件时, 纳米 TiO_2 的结构相变以及锐钛矿相晶粒的生长活化能等参数变化情况, 通过研究锐钛矿晶粒生长动力学

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2006CB202600) 国家自然科学基金(批准号: 20703046) 和安徽省科技攻关(批准号: 06012024A) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: sydai@ipp.ac.cn

过程,获得晶粒生长速率随高压热处理温度和热处理时间的变化,更好的实现纳米 TiO₂ 结构相变和生长过程可控,从而为纳米 TiO₂ 薄膜材料批量化制备提供理论和技术指导.

2. 实 验

本文采用溶胶-凝胶工艺及烧结技术制备纳米 TiO₂ 晶体,具体的制备过程详见文献[15].以钛酸四异丙酯为前驱物,采用分析纯硝酸或氨水来调节水解溶液的 pH 值,根据实验所需样品数将溶胶分成若干份,固定热处理时间时设定高压釜热处理温度为 190—270℃,或恒定热处理温度设定高压热处理时间为 4—140 h 不等,以上这些样品经过蒸发脱水、烧结后,充分研磨,即可得到均匀的纳米 TiO₂ 粉体.

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,40 kV,100 mA),粉末的晶粒尺寸由谢乐公式得出

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

其中 D_{hkl} 为 (hkl) 晶面法线方向上晶粒的尺寸,常数 K 取值 0.89, λ 为 X 射线波长(0.15406 nm), β 为衍射峰的半高宽,单位为 rad, 2θ 为衍射角.同时由公式^[16]

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

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.

表 1 不同温度下纳米 TiO₂ 粉体中各晶型的晶粒度大小及组成含量(pH 值约为 0.9,热处理时间为 12 h)

热处理温度 $T/^\circ\text{C}$	190	210	230	240	250	260	270
锐钛矿相纳米 TiO ₂ 晶粒度 D_A/nm	6.5±0.6	9.5±1.4	9.5±1.3	10.6±1.3	11.5±1.4	16.4±1.2	26.0±4.2
金红石相纳米 TiO ₂ 晶粒度 D_R/nm	0	0	42.4±11.7	61.9±16.9	61.9±16.0	80.5±20.0	115.0±26.7
金红石相纳米 TiO ₂ 的含量 $X_R/\%$	0	0	8.0	22.3	47.0	84.5	97.7
锐钛矿相纳米 TiO ₂ 的含量 $X_A/\%$	100.0	100.0	92.0	77.7	53.0	15.5	2.3
平均晶粒度 $D_{\text{Average}}/\text{nm}$	6.5±0.6	9.5±1.4	12.1±2.1	22.1±4.8	35.2±8.3	70.5±17.1	112.9±26.2

从图 1 拟合结果来看,锐钛矿相纳米 TiO₂ 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 $T \leq 250^\circ\text{C}$ 和 $T \geq 250^\circ\text{C}$ 两阶段分别满足两个不同的指数关系.250℃以下,实验点变化比较平缓,而在 250℃以上变化很快,两段温区的

3. 结果及讨论

3.1. 锐钛矿晶粒生长活化能

3.1.1. 酸性溶胶高压热处理时的生长活化能

有研究认为溶胶-凝胶过程中锐钛矿晶粒生长是扩散控制的生长机制,采用五次方方程对锐钛矿晶粒尺寸的生长进行关联和拟合^[11,13],有

$$D_A^5 - D_{A0}^5 = u_A \cdot t^\varphi, \quad (3)$$

其中 D_{A0} 为初始晶粒直径, D_A 为 t 时刻锐钛矿晶粒直径, φ 为晶粒生长相对于时间的级数,晶粒生长速率常数 u_A 为

$$u_A = u_{A0} \cdot \exp(-Q/kT). \quad (4)$$

其中 u_{A0} 为常数, Q 为锐钛矿晶粒生长活化能,将(4)式代入(3)式,得到

$$D_A^5 - D_{A0}^5 = u_{A0} \cdot t^\varphi \exp(-Q/kT). \quad (5)$$

实验测定范围,由于 $D_A^5 \gg D_{A0}^5$,因此对(5)式两边取对数,即可改写为

$$5\ln D_A = \ln u_{A0} + \varphi \ln t - Q/kT. \quad (6)$$

从(6)式可知,在不同热处理温度时, $5\ln D_A$ 与 $1/T$ 呈线性关系,从二者之间的线性关系可以计算出锐钛矿相纳米 TiO₂ 晶体生长活化能.表 1 为不同热处理温度条件下纳米 TiO₂ 粉体中锐钛矿和金红石的晶粒度大小及各自组成百分比含量数据.根据(6)式,对酸性条件下不同热处理温度及 XRD 测得的锐钛矿相纳米 TiO₂ 晶粒度大小等数据进行数据转换并进行线性拟合,拟合结果如图 1 所示.

实验点分别符合线性关系.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活化能为 $Q_1 = (15.8 \pm 4.5) \text{ kJ/mol}$, $Q_2 = (80.2 \pm 1.0) \text{ kJ/mol}$.引起晶粒生长活化能变化的原因应该比较复杂,虽然在 230℃时样品中 TiO₂ 已经发生相变,但由于

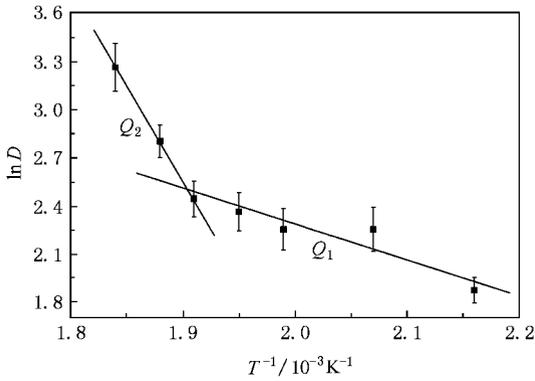


图1 不同温度下锐钛矿相纳米 TiO₂ 的 $\ln D-1/T$ 的关系曲线
pH 值约为 0.9, 热处理时间为 12 h

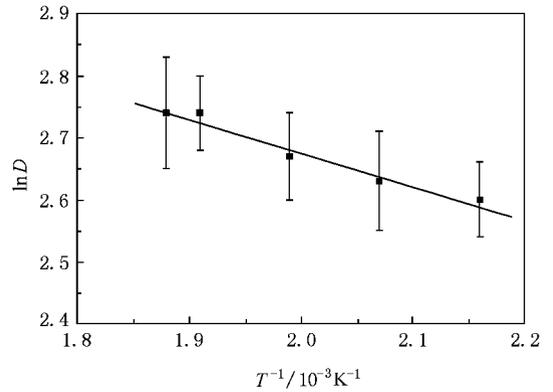


图2 碱性条件下不同温度下 $\ln D-1/T$ 的关系曲线 pH 值约
为 11.58, 热处理时间为 12 h

金红石相和锐钛矿相的摩尔热焓相差很小 (ΔE_f° 约为 5 kJ/mol)^[21], 因此相变放热对晶粒生长活化能影响应该很小. 从表 1 中可以明显看出, 240—260℃ 范围内样品中金红石的含量由 22.3% 急剧增加到 84.5%, 金红石相的形成对锐钛矿的生长活化能起到了重要的作用^[21], 在此区间内锐钛矿晶粒粒径急剧增大, 从而导致锐钛矿的生长活化能显著增大. 另外, 热力学因素可能是引起锐钛矿生长活化能变化的又一重要原因, 温度从 190℃ 上升到 250℃ 时, 晶粒粒径从 6.5 nm 生长到 11.5 nm, 变化不大, 而这时表面积大、表面活性高、且小粒子晶格生长不完全, 缺陷较多, 生长阻力就相对较小, 热力学因素容易导致粒子通过表面扩散生长^[13], 生长活化能较低. 随着温度升高, 晶粒迅速生长, 表面活性降低, 同时晶格生长相对比较完整. 因此, 晶粒生长需克服阻力明显增加, 导致生长活化能显著增加.

3.1.2. 碱性溶胶高压热处理时的生长活化能

酸性条件下, pH 值低于 1.5 时, 随着热处理温度从 190℃ 升高到 270℃, 发生了结构相变, 锐钛矿相晶粒在不同的温区生长的活化能不同. 为此我们对碱性条件下 (pH ≈ 11.58) 不同热处理温度及 XRD 测得的晶粒度大小等数据进行数据转换, 拟合结果如图 2 所示. 结果发现纳米 TiO₂ 的晶粒大小 D 与热处理温度的倒数 $1/T$ 满足单一的指数关系. 由 $\ln D-1/T$ 的线性关系, 可求出相应的晶粒生长活化能为 $Q = (3.5 \pm 0.4) \text{ kJ/mol}$.

从图 2 中拟合数据可获得此时锐钛矿晶粒生长活化能低, 表明碱性条件下, 由于不发生锐钛矿向金红石的结构相变, 晶粒生长的活化能比较小, 同时这也充分说明了酸性条件下, 由于结构相变导致锐钛

矿晶粒生长活化能随热处理温度显著增加.

3.2. 锐钛矿晶粒生长速率常数

3.2.1. 酸性溶胶高压热处理时的晶粒生长速率常数

在溶胶的高压热处理过程中, 以 pH 值约为 1.05、热处理温度设定为 230℃、采用不同的热处理时间 4—14 h 的硝酸溶液环境下的样品为例, 热处理的时间越长, 纳米 TiO₂ 的晶粒度就越大. 从宏观角度来分析是因为热处理的时间越长, 缩聚物之间进行碰撞的几率增大, 粒子缩聚生长的几率也就增大, 即纳米 TiO₂ 晶粒的结晶程度越好, 晶粒生长得越趋于完整, 纳米 TiO₂ 的晶粒度就越大.

同样从 (6) 式可知, 在等温热处理时, $5 \ln D_A$ 与 $\ln t$ 呈线性关系, 从二者的关系可以计算速率常数 $u_A = (1.82 \pm 0.21) \times 10^5 \text{ nm}^5 \cdot \text{h}^{-0.315}$ 及晶体生长对于时间 t 的指数为 $\varphi = 0.315 \pm 0.052$. 对上面热处理时间为 4—14 h 的数据进行拟合, 得到如图 3 所示的线性关系.

3.2.2. 碱性溶胶高压热处理时的晶粒生长速率常数

图 4 是 pH 值约为 12.0、热处理温度为 250℃、热处理时间从 15 h 到 140 h 的锐钛矿相纳米 TiO₂ 的 XRD 谱图. 通过谢乐公式计算晶粒度大小, 从 $5 \ln D_A$ 与 $\ln t$ 之间的线性关系, 拟合计算出速率常数 $u_A = (3.04 \pm 0.95) \times 10^5 \text{ nm}^5 \cdot \text{h}^{-0.56}$ 及晶体生长速率常数对于时间 t 的指数为 $\varphi = 0.560 \pm 0.093$. 相比酸性条件下锐钛矿较低的生长速率常数和晶体生长对于时间 t 指数, 表明未发生结构相变时酸性条件下锐钛矿的生长没有碱性条件下的生长速率快.

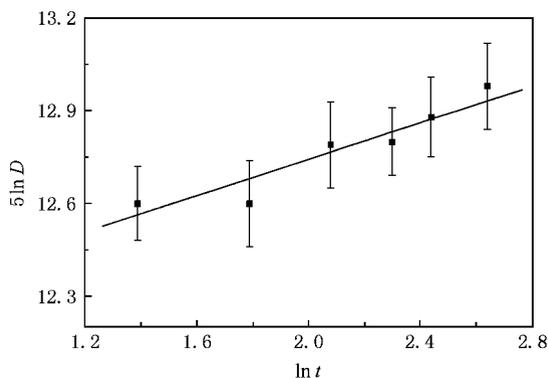


图3 酸性条件下锐钛矿晶粒生长的速率常数 pH 值约为 1.05, 热处理温度为 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$

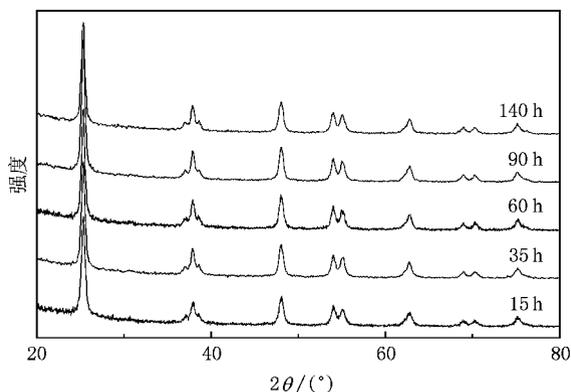


图4 不同热处理时间纳米 TiO_2 的 XRD 谱图 pH 值约为 12.0, 热处理温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.3. 纳米 TiO_2 生长过程控制

不同的 pH 值、高压热处理时间和时间都可影响纳米 TiO_2 的结构相变和颗粒度大小及形貌,通过对结构相变控制和晶粒生长动力学过程研究,我们就可以通过控制实验条件,实现对纳米 TiO_2 晶粒度和晶相的控制.在了解和熟悉锐钛矿和金红石生长动力学基础上,通过控制 pH 值,改变高压热处理温度或时间,即可实现纳米 TiO_2 颗粒大小在 $10\text{--}30\text{ nm}$ 范围内任意可控;同时不同实验条件下锐钛矿生

长速率变化规律的研究结果也为批量化制备多孔薄膜电极材料提供重要的实验指导和技术方案.图5为 pH 值以及高压热处理温度对金红石和锐钛矿相 TiO_2 晶粒度的影响结果示意图.

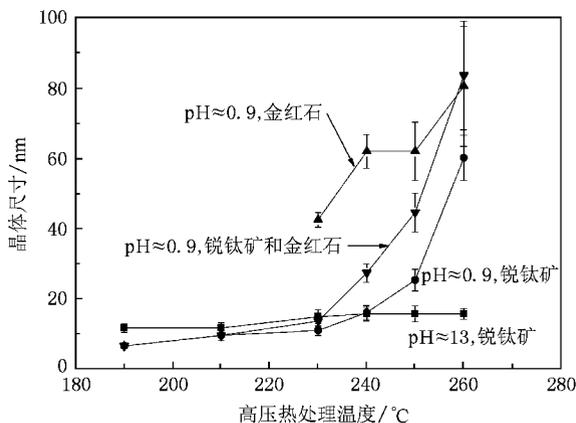


图5 不同实验条件与纳米 TiO_2 晶粒度大小之间的关系

4. 结 论

实验结果表明,锐钛矿相纳米 TiO_2 在酸性条件下 ($\text{pH} \approx 1.05$ 、热处理温度为 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的生长速率常数为 $(1.82 \pm 0.21) \times 10^5 \text{ nm}^5 \cdot \text{h}^{-0.315}$,在碱性条件下 ($\text{pH} \approx 12.0$ 、热处理温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的生长速率常数为 $(3.04 \pm 0.95) \times 10^5 \text{ nm}^5 \cdot \text{h}^{-0.56}$.碱性条件下的生长速率高于酸性条件下的值,一方面是由于 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高压热处理条件下,锐钛矿生长速率随时间的变化要比 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理条件下生长速率快;另外,锐钛矿的生长速率还是比较缓慢,只有在发生结构相变时,锐钛矿的生长速率才会显著加快.这也就说明了未发生结构相变时,酸性条件下锐钛矿的生长没有碱性条件下的生长速率快,即加快锐钛矿在酸性条件下生长速率主要依靠提高温度来实现较理想,温度对酸性条件下锐钛矿晶粒生长速率影响非常显著,而在碱性条件下,却是延长高压热处理时间,晶体生长速率比通过提高温度时更快.

[1] Zhang S, Zhu Y F, Brodie D E 1992 *Thin Solid Films* **213** 265

[2] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T 1995 *Chem. Rev.* **95** 735

[3] Oregan B, Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737

[4] Kondo Y, Yoshikawa H, Awaga K, Murayama M, Mori T, Sunada K, Bandow S, Iijima S 2008 *Langmuir* **24** 547

[5] Pavasupree S, Jitputti J, Ngamsinlapasathian S, Yoshikawa S 2008 *Mater. Res. Bull.* **43** 149

- [6] Zhu K , Neale N R , Miedaner A , Frank A J 2007 *Nano Lett.* **7** 69
- [7] Weng J , Xiao S F , Chen S H , Dai S Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3602 (in Chinese) [翁 坚、肖尚峰、陈双宏、戴松元 2007 物理学报 **56** 3602]
- [8] Guo L , Liang L Y , Chen C , Wang M T , Kong M G , Wang K J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4270 (in Chinese) [郭 力、梁林云、陈冲、王命泰、孔明光、王孔嘉 2007 物理学报 **56** 4270]
- [9] Tanaka K , Capule M F V , Hisanaga T 1991 *Chem. Phys. Lett.* **187** 73
- [10] Park N G , van de Lagemaat J , Frank A J 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 8989
- [11] Ding X Z , Luo L , Cheng L F , Ma X M , Dong Y D 1993 *J. Inorg. Mater.* **8** 114 (in Chinese) [丁星兆、罗 莉、程黎放、马学鸣、董远达 1993 无机材料学报 **8** 114]
- [12] Liu Z H , Yue F X , Zhang Z , Qu L B 2000 *J. Shangqiu Teach. College* **16** 69 (in Chinese) [刘朝晖、岳福兴、张 征、屈凌波 2000 商丘师范学院学报 **16** 69]
- [13] Liu H Z , Hu W B , Gu M Y , Wu R J 2002 *J. Inorg. Mater.* **17** 429 (in Chinese) [刘河洲、胡文彬、顾明元、吴人洁 2002 无机材料学报 **17** 429]
- [14] Shao Y Q , Tang D , Xiong W H , Zhang T 2003 *Trans. Mater. Heat Treat.* **24** 46 (in Chinese) [邵艳群、唐 电、熊惟皓、张腾 2003 材料热处理学报 **24** 46]
- [15] Hu L H , Dai S Y , Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1914 (in Chinese) [胡林华、戴松元、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1914]
- [16] Ding X Z , Liu X H , He Y Z 1996 *J. Mater. Sci. Lett.* **15** 1789

Growth kinetics and growth process control of nanocrystalline TiO_2 anatase^{*}

Hu Lin-Hua Dai Jun Liu Wei-Qing Wang Kong-Jia Dai Song-Yuan[†]

(Division of Solar Energy Materials and Engineering , Institute of Plasma Physics , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 , China)

(Received 6 May 2008 ; revised manuscript received 10 August 2008)

Abstract

Structural transformation of nanocrystalline titania prepared by sol-gel process with hydrolysis precursor titanium isopropoxide was investigated. The growth kinetics of TiO_2 anatase was also studied. It is found that under acid conditions , the activation energies for the growth of anatase below and above 250°C are (15.8 ± 4.5) kJ/mol and (80.2 ± 1.0) kJ/mol , respectively , which is due to the structural transformation from anatase to rutile resulting from the increasing temperature during the autoclave heating process. Under base conditions , the activation energy of anatase growth is (3.5 ± 0.4) kJ/mol. The growth of anatase under acid conditions is slower than that under base conditions without phase transformation. That is , the growth of anatase becomes significant at higher temperature under acid conditions , whereas under base conditions , the crystallite growth is obviously accelerated by the longer autoclaving time. The above research results will contribute to realize the control of TiO_2 nanoparticle size and will also provide us the theoretical and experimental bases for the mass production of TiO_2 nanoparticles in the future.

Keywords : nanocrystalline TiO_2 , anatase , growth kinetics , sol-gel

PACC : 6146 , 0520D , 8270G , 8630J

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB202600) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20703046) and the Key Technologies Research and Development Program of Anhui Province , China (Grant No. 06012024A) .

[†] Corresponding author. E-mail : sydai@ipp.ac.cn