

纳米 TiO₂ 材料的合成与特性*

周歧发 伍尚华 林光明 张进修

(中山大学超细材料研究中心, 广州 510275)

摘 要 用溶胶-凝胶法制得了纳米晶的 TiO₂ 粉末, 采用热分析、X 射线、透射电镜及红外吸收光谱技术研究了材料的结构及尺寸形貌在不同热处理温度下的变化规律. 结果表明: TiO₂ 干凝胶粉末在 350℃ 热处理后晶态锐钛矿结构开始形成, 而粉末的粒径增长缓慢; TEM 显示平均颗粒大小为 22 nm. 当热处理温度高于 550℃ 时, TiO₂ 晶粒迅速长大, 并出现金红石结构的 TiO₂. 到 750℃ 时, 样品中所有的晶粒均转变为金红石结构.

关键词 溶胶-凝胶法, 二氧化钛, 超细粉末

分类号 O648.17

纳米材料由若干纳米晶粒组成, 每个纳米晶粒的尺寸在纳米量级. 由于它具有与传统结晶材料完全不同的特性^[1] 及在新材料复合、催化、敏感及光电子学等方面的重要应用, 近来受到了人们的广泛重视, 对其制备技术及性能进行了大量研究.

迄今为止, 制备氧化物纳米材料的方法已有不少报道^[2]. TiO₂ 作为一种重要的无机功能材料, 因其具有湿敏、气敏及光催化等功能, 近年来倍受人们关注. Zudin 等用蒸发冷凝法制备了纳米 TiO₂ 粉体并对其机械性能作了研究^[3]. 本文以钛酸正丁脂为原料, 采用溶胶-凝胶(Sol-Gel)方法合成了纳米级 TiO₂ 材料, 并对其结构及材料特性作了初步探讨.

1 实 验

纳米 TiO₂ 采用溶胶-凝胶法制备. 以钛酸正丁脂为原料, 无水乙醇为有机溶剂, 加入一定量的盐酸. 在反应过程中需不断搅拌, 直至反应物充分混合, 形成凝胶. 然后将凝胶在低于 100℃ 下缓慢干燥, 得到松散的干凝胶粉末, 并在不同的热处理制度下处理, 即得到纳米晶的 TiO₂ 粉末.

样品的结构分析是在 D/max-ⅢA 型 X 射线衍射仪上进行. Cu 靶, 工作电压/电流为 35 kV/25 mA. 热分析实验是在 PERKIN-ELMER TGS-2 型热重分析仪及 DTA-1700 型差热仪上进行, 扫描速度分别为 5℃/min 及 10℃/min, 气氛分别为空气及氮气. 粉末形

* 广东省自然科学基金和西安交大电子材料室开放基金资助项目

收稿日期: 1995-01-12 周歧发, 男, 33 岁, 副教授

貌观察是在 JEOL - 100 cx TEM 上进行,操作电压为 100 kV.样品的红外吸收光谱采用 NILOLET-5DX-FTIR 红外光谱仪.

2 结果及讨论

2.1 热分析

图 1 及图 2 为 TiO₂ 干凝胶粉末差热分析(DTA)及热重分析(TG)曲线,当升温速率为 10℃/min 时,在大约 132.2℃ 附近,有一宽的吸热峰,对应温区内 TG 曲线上有明显失重台阶,这是干凝胶粉末吸附的水分及有机物质的挥发所致.在 404.4℃ 附近,有一晶化放热峰,对应的 TG 曲线上也有失重现象,其失重台阶较平缓,随着热处理温度的提高,DTA 曲线上未见其它峰出现,TG 曲线上基本无失重现象,表明 TiO₂ 干凝胶粉末在有机物燃烧及热分解后完成了非晶态向晶态的结构转变.

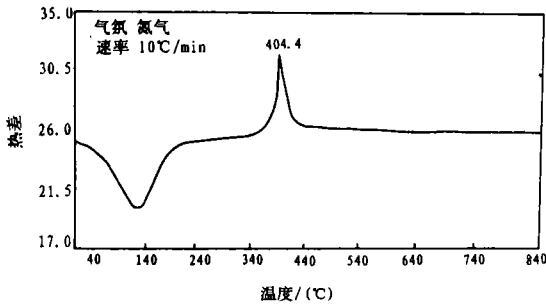


图 1 溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 干凝胶粉末的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curve of TiO₂ dry-gel poucler prepared by sol-gel method

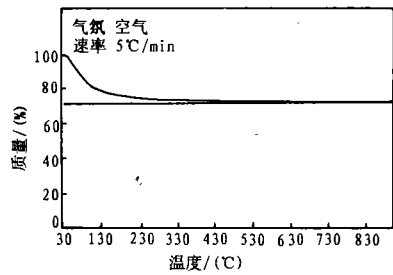


图 2 溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 干凝胶粉末的 TG 曲线

Fig. 2 TG curve of TiO₂ dry-gel poucler prepared by sol-gel method

2.2 TEM 观察

在 TEM 下观察了经热处理后以及未经热处理的 TiO₂ 粉末的形貌特征.经热处理(550℃ × 2 h)后 TiO₂ 粉末的 TEM 明场象及相应的电子衍射谱如图 3 所示.观察表明:TiO₂ 粒子基本上呈球形,平均粒径约为 22 nm.颗粒较为均匀,选区电子衍射操作表明一部分晶粒已长大,表现为清晰的周期性衍射斑点.与经热处理的 TiO₂ 粉末相比,未经热处理的干凝胶 TiO₂ 粉末其颗粒相对较小,平均粒径约为 5 nm.选区电子衍射操作只出现衍射环,未出现周期性衍射斑点.

2.3 X 射线衍射分析

图 4(A) 是 TiO₂ 干凝胶粉未经不同热处理后的 XRD 曲线,分析表明,经 350℃ 以上温度处理 2 h 后,粉末在 2θ 分别为 25°, 48° 及 38° 附近出现 3 个最强峰的宽化衍射峰,而随着热处理温度的提高,对应衍射峰的尖锐化倾向是非常明显的.根据 SCHERRER 公式,晶粒大小 $L = k\lambda/\beta \cdot \cos\theta$ (其中 λ 是 X 射线波长, β 为半高宽, θ 为衍射角),当半高宽 β 变小时,粒径相应变化,同时还可以看到,当热处理温度低于 550℃ 时,样品中的晶粒主要为锐钛矿结构;当热处理温度高于 550℃ 后,情况有变化.到 650℃ 以上时,样品中

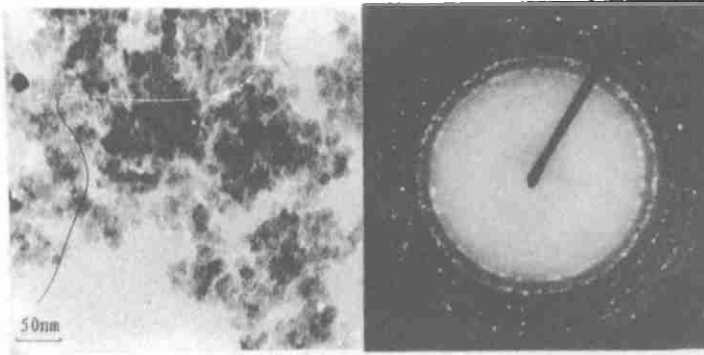


图 3 经 550 C × 2 h 热处理后的 TiO₂ 粉末的 TEM 明场像及电子衍射谱

Fig. 3 TEM BF image and SAD Pattern of TiO₂ powder heat - frated at 550°C for 2 h

主要为金红石结构的 TiO₂ 晶粒. 根据 XRD 的线形分析技术⁽⁸⁾, 可计算出不同热处理温度下 TiO₂ 粉末平均晶粒尺寸如表 1 所示.

表 1 TiO₂ 粉末 L 与 T 关系

Tab. 1 The relationship between T and L of TiO₂ powder

| T/°C | 350 | 450 | 550 | 650 | 750 |
|------|-----|-----|------|------|------|
| L/nm | 7.5 | 9.5 | 15.0 | 25.0 | 33.0 |

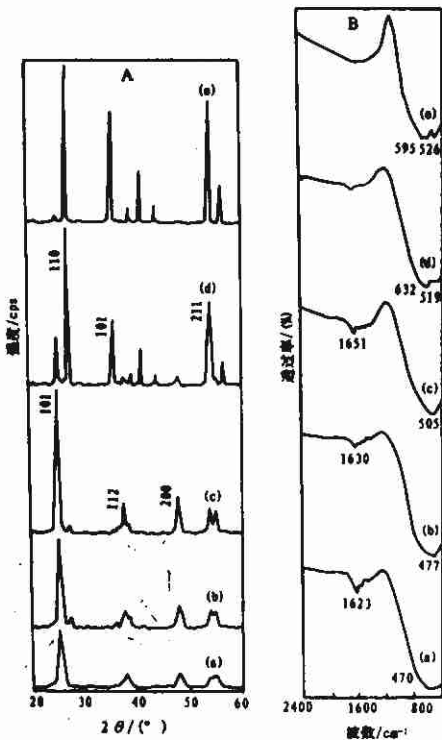


图 4 经不同温度热处理 2 h 后的 TiO₂ 粉末 XRD 曲线(A) 与 红外吸收光谱(B)

Fig. 4 X - ray diffraction potlerns(A) and IR curves(B) of TiO₂ powder heat - treated at different temperatures for 2 h

(a) 350 C (b) 450°C (c) 550 C
(d) 650 C (e) 750 C

从表中可以看出, 样品在 550℃ 以下热处理时, TiO₂ 粉末的平均晶粒尺寸不超过 15 nm. 可见此时粉料粒径生长是比较稳定的. 当处理温度高于 650℃ 时, 晶粒迅速长大, 经 750℃ 处理 2 h 后, 晶粒尺寸已超过 33 nm.

2.4 红外吸收光谱

红外吸收光谱(IR)可以提供凝胶样品在热处理过程中基团结构变化的重要信息. 将不同热处理温度的样品碾成粉末, 然后与 KBr 混合压片制样. 其结果如图 4(B) 所示, 各吸收峰的位置见表 2.

从表 2 的结果可以看出, 上述样品的红外吸收振动峰可以分为 2 个区间, 即 I 在 450 ~ 650 cm⁻¹ 之间, II 在 1600 ~ 1700 cm⁻¹ 之间, 其中 I 区对应于氧化物 Ti-O 键的振动峰, II 区对应于样品中含有少量 H₂O 的 H-O 键的振动峰^[5]. 结果已表明: 粉体经 350℃ 热处理后, 有机物基本挥发完毕, 其 Ti-O 键的振动峰出现在 470 cm⁻¹ 处, 随热处理温度升高, 其 Ti-O 键的振动峰向高波数方向移动; 在 550℃ 时其振动峰值为 505 cm⁻¹. 此时的振动吸收带明显变窄. 样品的红外光谱分析显示锐钛矿中的 Ti-O 键振动峰值随热处理温度的升高发生蓝移现象. 从 XRD 的结果可以看出, 经 550℃ 热处理后凝胶样品完全转变成锐钛矿结构, 晶粒亦随之长大. 随着热处理温度继续升高, 对应短波数区的红外吸收峰开始展宽, 并分裂为两个较明显的吸收峰. 从 XRD 结果可以看出, 当热处理温度在 550℃ 以上时, 样品中开始出现金红石结构, 在 750℃ 热处理后粉末中所有晶粒均转变为金红石结构. 样品的 IR 分析显示金红石结构中的 Ti-O 键振动峰值随热处理温度升高而发生红移现象. 可见 TiO₂ 粉末晶型的转变以及纳米晶粒尺寸大小在红外吸收光谱上对应了振动峰位置的变化. 上述结构变化在红外吸收光谱上对应了 Ti-O 键的蓝移及红移现象.

3 结 论

采用溶胶-凝胶方法成功地制备了晶粒大小在 7 ~ 15 nm 的锐钛矿结构的 TiO₂ 纳米材料. DTA, XRD 及 IR 等分析技术研究表明: 用该法制备的凝胶样品在 350℃ 热处理后有机物基本挥发完毕, 锐钛矿结构开始形成, 粉末样品的粒径增长较为缓慢, TEM 显示平均颗粒大小约为 22 nm. 当热处理温度高于 550℃ 时, 纳米 TiO₂ 晶粒迅速长大, 并开始出现金红石结构的 TiO₂ 晶粒. 到 750℃ 时, 样品中所有晶粒均转变为金红石结构. 同时, TiO₂ 粉末晶型转变及纳米晶粒尺寸大小在 IR 上对应了振动峰位置的变化及 Ti-O 键的蓝移与红移现象.

表 2 样品的红外吸收振动峰值
Tab. 2 Vibration Values of IR Absorbtrion of TiO₂

| 样 品 | 振动峰值 /cm ⁻¹ | | |
|------|------------------------|------|---|
| 350℃ | 470 | 1623 | |
| 450℃ | 477 | 630 | |
| 550℃ | 505 | 1651 | |
| 650℃ | 519 | 632 | — |
| 750℃ | 526 | 595 | — |

参 考 文 献

- 1 Heer H, Jing J, Birringer R, et al. Investigation of nanocrystal lime iron materials by Mossbauer spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 1987, 50: 472 ~ 474
- 2 陈祖耀, 张大杰, 钱逸泰. 纳米级超细粉米的制备. *仪表材料*, 1990, 21(5): 299 ~ 304.
- 3 Zuolin Cui, Horst Hahn. Tensile Deformation of nanosruetural TiO₂ at low temperature. *Nanostnuotured Mater*, 1992, 1: 419 ~ 425
- 4 杨于杰. X 射线衍射分析. 上海: 上海交通大学出版社, 1983. 189
- 5 warren B E. X - ray Dffraction, Reeding Mass. Addison - wesley, 1969. 246
- 6 刘勇, 陈春华, 沈瑜生. 纳米 SnO₂ 材料的晶化及其对气敏特性的影响. *传感技术学报*, 1993, 1: 24 ~ 28

The Preparation and Characteristics of Nanocrystalline TiO₂

Zhou Qifa* Wu shanghua Lin Guangming Zhang Jinziu

Abstract Nanocrystalline TiO₂ powders were prepared by sol - gel method. The structure and properties of the as-prepared TiO₂ powder at different heat - treatments were studied by TG, DTA, XRD, TEM and IR techniques. As the powder was heat - treated at 350°C, it grew into a bcc tetragonal anatase structure. Also the TiO₂ grains grow slowly, the average particle size of which was about 22 nm in TEM. A structure transformation from anatase to rutile occured and the grain of the powder coasened drastically while the powder was heat - treated at above 550°C. At 750°C the structural transformation from anatase to rutile completed.

Keywords sol-gel method, titania, ultrafine powder

* Ultrafine Materials Research Centre, Zhongshan University, Guangzhou 510275