

文章编号: 1000-324X(2002)03-0415-07

氧化硅对二氧化钛纳米晶相变和晶粒生长的抑制作用

张青红, 高 濂, 孙 静

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 通过让正硅酸乙酯先水解, 用溶胶-凝胶法制备了织构均匀的二氧化硅/二氧化钛复合粉体. 用紫外-可见吸收光谱、傅里叶红外、透射电镜、X射线衍射和比表面仪对复合粉体进行了表征. 发现添加少量的二氧化硅有效地抑制了二氧化钛晶粒生长和锐钛矿向金红石的相变. 选择性溶解能除去复合粉体中90%以上的氧化硅, 得到高比表面积、骨架为锐钛矿相的介孔二氧化钛. 复合粉体中二氧化硅主要形成了连通的网路结构, 这种网路结构在800℃仍有很好的稳定性.

关 键 词: 二氧化钛; 相变; 晶粒生长; 二氧化硅

中图分类号: TF 123 **文献标识码:** A

1 引言

湿化学法制备的二氧化钛粉体表面往往有较多的Ti-OH存在, 这些基团在一些特定的应用中是不利的^[1]. 这些钛羟基可以通过高温煅烧来部分除去^[2]. 溶胶-凝胶法制备的二氧化钛往往是无定形的, 常通过煅烧来改善其结晶度^[3~5]. 但高温煅烧后, 由于相变时晶粒的快速生长, 所得粉体的比表面积迅速下降颗粒尺寸也快速长大. 如何控制条件, 得到表面羟基含量少且粒径小的二氧化钛对其应用领域有重要意义. 本文采用两步水解法, 首先制备出二氧化硅溶胶, 然后制得复合凝胶. 干凝胶依然有一定的强度, 粉碎过筛, 经煅烧使二氧化钛晶化. 由于二氧化硅网络的限制作用, 煅烧过程中粒径缓慢长大. 这样, 可以简单地通过改变煅烧温度来获得不同粒径的二氧化钛. 选择性溶解除去氧化硅, 得到介孔二氧化钛光催化材料. 这种光催化剂既有与二氧化钛纳米晶相当的催化活性, 又易于过滤, 有着较好的应用前景.

2 实验部分

2.1 二氧化硅/二氧化钛复合粉体的制备

由于正硅酸乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS)化学性质不如钛酸丁酯(tetrabutyl orthotitanate, TBOT)活泼, 要得到均匀织构的钛硅复合氧化物, 必须对两者的水解速度进行调控. 用0.1M硝酸作催化剂, 将体积比为1:1正硅酸乙酯乙醇溶液在70℃回流2h, 制备成

收稿日期: 2001-05-09, 收到修改稿日期: 2001-06-07

基金项目: 上海市青年科技启明星项目(00QE14036)

作者简介: 张青红(1966-), 男, 博士, 助理研究员. 通讯联系人: 高 濂, E-mail: liangaoc@online.sh.cn

溶胶, 然后加入体积比为 1:1 钛酸丁酯的乙醇溶液. 将 0.1M 硝酸与乙醇的混合溶液加入到上述的混溶胶中, 经进一步水解, 可以得到复合溶胶. 调节两种溶液的比例可获得不同钛硅比 (物质的量之比) 的复合氧化物. 凝胶化时间与钛硅比有关, 钛硅比为 4:1 时, 凝胶过程在 1h 内即可完成; 钛硅比为 1:19 时, 凝胶化需要 3 周左右的时间. 当钛硅比高于 4:1 时, 由于钛酸丁酯水解过快, 会影响复合粉体的均匀性, 有局部的相分离现象. 可加适量乙酰丙酮作为稳定剂, 经稳定后, 溶胶能保存较长的时间. 凝胶于 60°C 真空干燥, 经研磨、过筛后将干凝胶于不同温度下煅烧, 保温时间为 2h, 升温速率为 3°C/min. 得到的复合粉体在 60°C 经 5M 氢氧化钠溶液洗涤 20 h, 选择性溶解其中的二氧化硅.

2.2 二氧化硅 / 二氧化钛复合粉体的表征

粉体经不同温度煅烧后, 根据 XRD 宽化法由 Scherrer 方程计算粉体中二氧化钛纳米晶的晶粒尺寸, 对粒径小而且分布均匀的粉体而言, 计算的结果和 TEM 观察的结果一致. 粉体的比表面积由 Micromeritics ASAP 2010 氮吸附仪用 BET 法测定. 样品的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 由 Nicolet 7199 红外光谱仪记录.

3 结果和讨论

3.1 两步法制备二氧化硅 / 二氧化钛的化学过程

钛和硅的前驱体的水解过程可包括水解、酯化和缩合三类反应. TEOS 的水解速度比钛酸丁酯要慢得多, 可以升高温度将 TEOS 部分水解成溶胶. 用稀硝酸作水解催化剂, 控

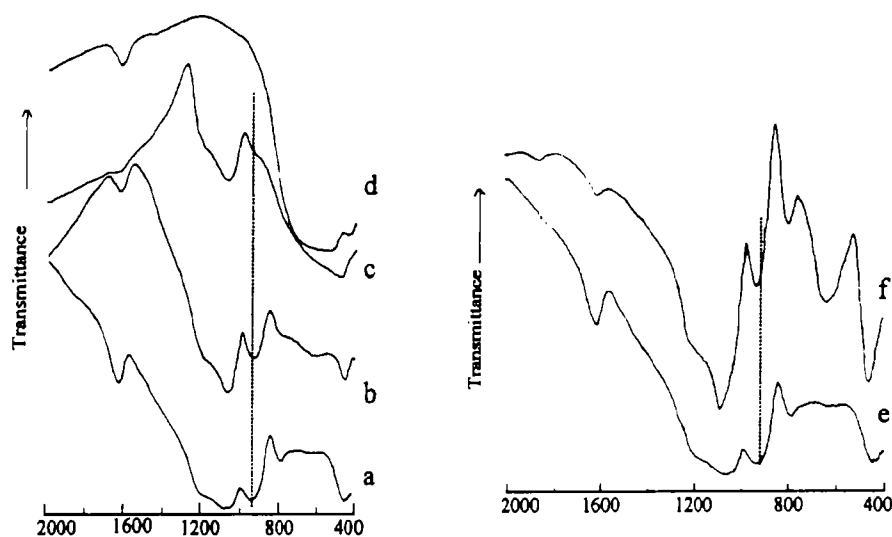


图 1 复合粉体的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectra of titania-silica composite powders

(a) $1\text{TiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$; (b) $1\text{TiO}_2 \cdot 1\text{SiO}_2$; (c) $4\text{TiO}_2 \cdot 1\text{SiO}_2$ calcined at 600°C; (d) nanocrystalline anatase (6.8nm); (e) $1\text{TiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ calcined at 600°C; (f) $1\text{TiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ calcined at 1000°C

制硅与水的物质的量之比为 1: 1. 经 70°C 水解 2h 将 TEOS 的溶液变成溶胶. 反应过程中加入水的总量保持在 $(\text{Ti}+\text{Si}):\text{H}_2\text{O}=1:2$ 的比例. 反应所需的水是以 0.1M 硝酸的形式溶解在乙醇中分步加入的, 这样做的目的同样是为了获得组成和微观结构均匀的复合钛硅氧化物.

水解过程主要有下列一些反应: TEOS 自身的水解、酯化和缩合反应, 钛酸丁酯自身的水解、酯化和缩合反应. 用硝酸作催化剂并控制 TEOS 与水的物质的量之比为 1:1, 经 70°C 回流 2h, 使 TEOS 的水解反应进行得较完全. 由于钛酸丁酯极易水解, 其自身的水解反应能以较快的速度向右进行. 将钛酸丁酯的乙醇溶液与 TEOS 的溶胶混合后, 用 0.1M 硝酸的乙醇溶液调节钛硅与水的物质的量之比, 使其等于 1:2. 这样钛酸丁酯的水解反应开始进行. 同时 TEOS 的水解产物、钛酸丁酯的水解产物以及两类水解产物之间能发生多种缩合反应. 从反应的过程来看, 溶胶-凝胶工艺两步水解法合成的复合粉体中可能会含有一定数量的钛氧硅键. 图 1 红外光谱实验结果也表明这种键的确存在于复合粉体中, 其对应的特征吸收在 950cm^{-1} 附近. 比较不同钛硅比的复合粉体的红外光谱, 可以发现钛硅比为 1:1 时, 峰的强度最大. 当钛硅比为 1:1 时, 两种水解产物 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 和 $\equiv\text{Ti}-\text{OH}$ 物质的量接近相等, 有更多的水解中间体可以参与不同分子间的缩合反应, 因而, $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键的数目也会增多.

从图 1 中还可以看出, 复合粉体 $1\text{TiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ 经 600 或 1000°C 煅烧后主要吸收峰的位置基本相同, 1000°C 煅烧后的粉体在波数 639cm^{-1} 处多了一个吸收峰, 可归属为锐钛矿相二氧化钛的 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 振动峰. 钛硅分子筛 TS-1 以及钛硅复合氧化物中, 950cm^{-1} 处吸收峰的归属曾是一个颇有争议的问题^[6]. 一些研究者将其归属为 $\text{Si}-\text{OH}$ 的振动吸收. 相邻 $\text{Si}-\text{OH}$ 键经 1000°C 煅烧会发生脱水反应, 形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键. 将 $1\text{TiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ 经 1000°C 煅烧 2h 后, 950cm^{-1} 处吸收峰的强度基本不变. 因此, 将 950cm^{-1} 处吸收峰归属为 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键的振动吸收更加合理. $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键有较强的热稳定性, 煅烧至 1000°C 也不能使其断裂.

3.2 复合粉体的吸收带边界与二氧化硅含量的关系

由于二氧化硅网络的限制作用, 成分均匀的钛硅氧化物复合粉体中二氧化钛的颗粒大小可以很好地得到控制. 化合物半导体的光吸收带边界与颗粒尺寸有关, 当粒径接近其量子尺寸时, 光能隙有较大幅度的蓝移. 图 2 为不同钛硅比的复合氧化物经 600°C 煅烧后的紫外-可见吸收光谱, 随着钛硅比的降低, 其吸收带边界的起始点(光能隙)蓝移. 二氧化硅在紫外区仅有较弱的吸收, 钛硅比为 1:19 时, 粉体在紫外区的吸收比纯的二氧化硅明显增强. 钛硅比为 1:1 或更高时, 复合粉体的能隙与锐钛矿相二氧化钛接近. 紫外-可见吸收光谱的差异与钛原子和氧原子的配位数有关. 钛含量低的复合粉体中, 钛原子和氧原子主要为四配位^[7], 并以四面体存在. 钛含量高时, 钛原子与氧原子形成六配位, 并以八面体存在(同锐钛矿相). 以四配位形式存在的氧化钛是无定形结构, 能提高 NO 光催化分解为 N_2 和 O_2 反应的选择性^[8]. 图 3 还给出吸收带边界与氧化钛含量的关系, 吸收带边界随二氧化钛含量的减小而蓝移, 尤其是二氧化钛的含量低于 50mol% 时, 蓝移显著. 因此, 改变钛硅比可对复合粉体的光吸收带边界进行调制.

3.3 少量二氧化硅对氧化钛相变和晶粒生长的抑制作用

表 1 比较了不同组成的钛硅复合氧化物经 500 和 600°C 煅烧后比表面积的数据. 由表 1 可看出, 氧化硅的含量直接影响着复合粉体的比表面积和孔径. 含钛量低的复合粉体中孔主要以微孔(<2nm)形式存在. 添加氧化硅后所得的复合粉体的比表面积比含钛量高的粉体或二氧化钛要高得多, 主要与下列因素有关. 二氧化硅的密度比二氧化钛要小; 结晶态的二氧化硅中石英、高温鳞石英、高温方石英的密度分别为 2.65、2.26 和 $2.32\text{g}/\text{cm}^3$, 无定形二氧化硅的密排程度不及结晶态二氧化硅, 它们的密度也小于结晶态的二氧化硅. 另外, 二氧化钛经较高的温度煅烧后, 晶粒即开始快速长大, 比表面积急速下降^[5], 煅烧过程中,

二氧化硅的比表面积下降的速率比二氧化钛慢. 这使得引入二氧化硅后复合粉体比表面积增大. 钛硅比较高时, 经 600°C 煅烧后比表面积迅速下降. 而钛硅比较低时, 经 500 和 600°C 煅烧后粉体的比表面积相差不大.

表 1 不同组成的钛硅复合氧化物经 500 和 600°C 煅烧后的比表面积

Table 1 BET surface areas of silica-titania composite powders after calcination at 500 or 600°C

Composition	TiO ₂ ·19SiO ₂	TiO ₂ ·9SiO ₂	TiO ₂ ·3SiO ₂	TiO ₂ ·SiO ₂	4TiO ₂ ·SiO ₂	9TiO ₂ ·SiO ₂
$S/m^2 \cdot g^{-1}$ (500°C)	387.3	364.5	269.1	31.1	38.9	14.5
$S/m^2 \cdot g^{-1}$ (600°C)	304.7	302.8	65.5	2.05	4.8	2.1
Phase* of titania	Amorphous	Amorphous	Amorphous	Anatase	Anatase	Anatase

*After calcination at 600°C for 2h

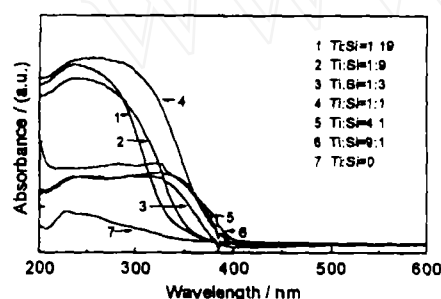


图 2 不同钛硅比的复合粉体的紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of TiO₂/SiO₂ composites

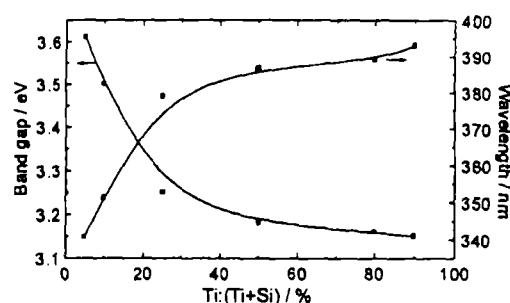


图 3 复合粉体中钛硅比对其吸收带边界的影响

Fig. 3 Dependence of optical absorption band edge on the Ti contents in titania-silica composite powders

表 2 复合粉体中二氧化钛的粒径和相组成对二氧化硅含量的依赖关系

Table 2 Dependence of titania particle size and phase composition on the contents of silica in Ti/Si binary oxides

Composition	d/nm (Calcined at 600°C)		d/nm (Calcined at 800°C)		d/nm (Calcined at 1000°C)		
TiO ₂	29.2 ^A	$\chi=0.05$	74 ^A	$\chi=0.923$	none	> 200 ^R	$\chi=1.0$
9TiO ₂ ·SiO ₂	7.7 ^A		13.4 ^A	$\chi=0.03$	26.8 ^A	43.1 ^R	$\chi=0.822$
4TiO ₂ ·SiO ₂	4.9 ^A		9.5 ^A		21.8 ^A	30.2 ^R	$\chi=0.374$
TiO ₂ ·SiO ₂	1.9 ^A		6.4 ^A		12.21 ^A	20.6 ^R	$\chi=0.099$
TiO ₂ ·3SiO ₂	Amorphous		1.9 ^A		6.45	—	—

Notes: A=anatase; R=rutile; χ is the fraction of rutile; — no rutile was detected by XRD

表 2 给出了不同组成的复合粉体经 600~1000°C 煅烧后, 其中二氧化钛的晶相和粒径的数据, 作为对比还给出了用溶胶-凝胶法制备的纯二氧化钛的相关数据. 添加 10mol% 的 SiO_2 即可有效地抑制复合粉体中 TiO_2 的晶粒生长和锐钛矿相向金红石相的转变. 复合粉体 $9\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ 经 600°C 煅烧 2h, 其中的二氧化钛粒径为 7.7nm, 并全部为锐钛矿相. 而没有添加氧化硅用溶胶-凝胶法制得的二氧化钛, 经相同温度煅烧后, 粒径已长大到 29.2nm, 已有 5% 相变为金红石相. 从表中还可看出, 相变得到的金红石相二氧化钛的粒径比复合粉体中剩余的锐钛矿相二氧化钛的粒径更大. 这与两种因素有关: 1) 较大的锐钛矿相颗粒首先相变; 2) 相变得到的金红石相在高温下较锐钛矿相的生长速度更快.

上面讨论了少量二氧化硅能抑制复合粉体中二氧化钛晶粒生长, 并能降低二氧化钛由锐钛矿相向金红石相转变的速率. 我们推断: 由于连通的二氧化硅网络限制了二氧化钛的质量输运, 从而降低了晶粒的生长速率. 在二氧化钛常见的三种晶相中, 锐钛矿和板钛矿属亚稳相, 最稳定的是金红石相. 最近 Banfield 等通过热力学计算提出: 粒径 <14nm 时, 锐钛矿相比金红石相更稳定^[9~11]. 这与很多的实验结果是一致的. 实验室制备的超细二氧化钛粉体往往是无定形或锐钛矿相. 用这一结论同样能很好地解释实验结果: 由于二氧化硅限制了二氧化钛的生长, 即使经 800°C 煅烧也只有少量的二氧化钛超过了其临界粒径 (14nm) 而发生相变. 没有添加二氧化硅的二氧化钛经同样温度煅烧 2h 后, 以金红石相为主 (92.3%).

3.4 复合粉体中二氧化硅网络的热稳定性

图 4 为复合粉体 $4\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ 经 800°C 后的 TEM 照片, 颜色较深的为二氧化钛颗粒. 可以看出, 二氧化钛均匀分散在复合粉体中. 复合粉体经强碱溶液选择性溶解, 除去二氧化硅, 可以提供诸多重要信息: 1) 选择性溶解能否完全除去二氧化硅, 若二氧化硅全部溶解则可间接证明网络是连通的 (被二氧化钛完全包覆的二氧化硅不能溶解). 2) 被选择性溶解后, 原先由二氧化硅占据的空间变成开口气孔, 通过孔径的测定可以估计二氧化硅的颗粒大小. 3) 比较经不同温度煅烧并经强碱处理后孔径分布特点, 研究受热过程中其显微结构的演变过程, 了解复合粉体热稳定性.

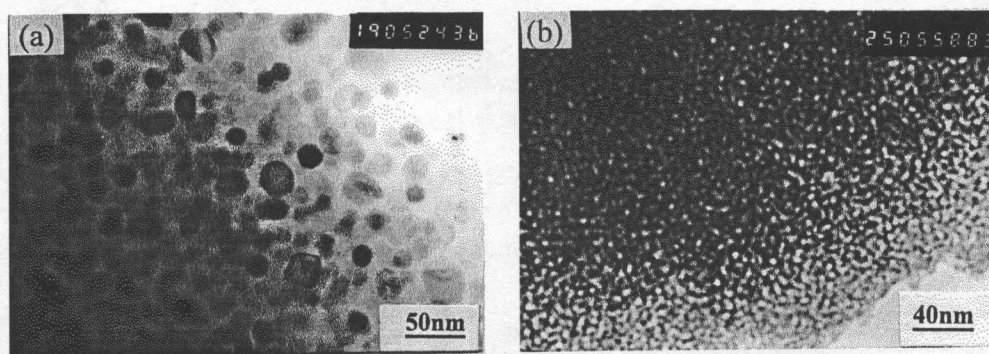


图 4 复合粉体 $4\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ 经 800°C 煅烧 2h 后的透射电镜照片

Fig. 4 TEM micrographs of $4\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ composite after calcining at 800°C for 2h

(a) $4\text{TiO}_2\cdot 1\text{SiO}_2$; (b) $1\text{TiO}_2\cdot 1\text{SiO}_2$

用 X 射线荧光法测定出 $4\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ 粉体于 60°C 经碱洗 20h 后, 含 SiO_2 1.45wt%. 即复合粉体中 90.8wt% 的二氧化硅被溶解, 延长碱洗时间还可降低二氧化硅的含量. 表明二氧化硅网络与我们的设想一致, 主要是连通的. 图 5 是复合粉体 $4\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ 分别经 600 和 800°C

煅烧 2h 后经 5M 的氢氧化钠溶液处理 20h 后的氮等温吸附曲线. 在相对压力 $P/P_0=0.5$ 处, 脱附曲线有较陡的下降, 表现出介孔材料的特点. 图 6 的孔径分布表明, 孔的最可几直径约为 4nm. 表明组成网络二氧化硅粒径约为 4nm. 值得注意的是, $4\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ 经 600 和 800°C 煅烧, 再经碱处理, 无论氮吸附曲线还是孔径分布都很相似, 表明复合粉体有较好的热稳定性. 经碱处理后的复合粉体的比表面积达到 $150\text{m}^2/\text{g}$, 与 Ying 等用模板剂合成的介孔二氧化钛的比表面积相当^[12]. 而且, 这样制得的介孔二氧化钛的墙体是锐钛矿相, 可用作光催化剂.

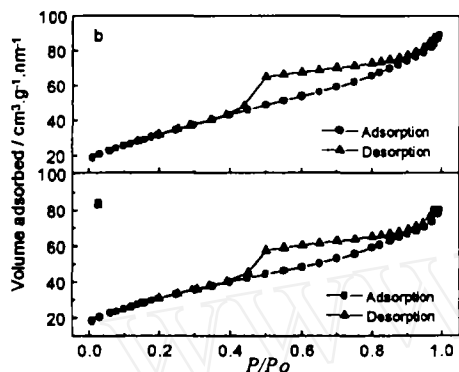


图 5 经不同温度煅烧后再经碱洗得到的介孔二氧化钛的氮气等温吸附-脱附曲线

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms of mesoporous TiO_2 obtained from $4\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ calcined at different temperatures and then treated in alkaline solution

(a) 600°C; (b) 800°C

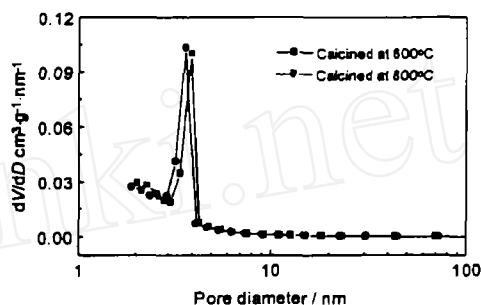


图 6 经不同温度煅烧后再经碱洗得到的介孔二氧化钛的孔径分布

Fig. 6 Pore size distribution of mesoporous TiO_2 obtained from $4\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ calcined at different temperatures and then treated in alkaline solution

4 结论

用两步水解法制备的二氧化硅/二氧化钛粉体中, 二氧化硅形成了连通的网络. 这种网络很好的抑制了煅烧过程中二氧化钛晶粒的生长和锐钛矿相向金红石相的转变. 复合粉体中二氧化硅网络有较好的热稳定性, 经 600 或 800°C 煅烧微结构无显著差别, 而纯二氧化钛经 800°C 煅烧, 粒径已超过 100nm 且主要以金红石相存在. 通过选择性溶解除去复合粉体中的二氧化硅可得到墙体为锐钛矿相的介孔二氧化钛, 这种介孔材料比表面积大, 可用作光催化剂.

参考文献

- [1] Trentler T J, Denler T E, Bertone J F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**: 1613-1614.
- [2] 张青红, 高 濂, 郭景坤 (ZHANG Qing-Hong, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15** (3): 556-560.
- [3] Hague D C, Mayo M J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**: 1957-1960.
- [4] 高 濂, 陈锦元, 黄军华, 等 (GAO Lian, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1995, **10** (4): 423-427.

- [5] Ocana M, Garcia-Ramos J V, Serna C J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**: 2010–2012.
- [6] Yamashita H, Kawasaki S, Ichihashi Y, *et al.* *J. Phys. Chem., B* 1998, **102**: 5870–5875.
- [7] Liu Z, Davis R J. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 1253–1261.
- [8] Yamashita H, Ichihashi Y, Anpo M, *et al.* *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 16041–16044.
- [9] Gribb A A, Banfield J F. *Am. Mineral.*, 1997, **82**: 717–728.
- [10] Zhang H, Banfield J F. *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**: 2073–2076.
- [11] Zhang H, Banfield J F. *Am. Mineral.*, 1999, **84**: 528–535.
- [12] Antonelli D M, Ying J Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**: 2014–2017.

Retarding Effect of Silica on the Growth and Anatase-to-Rutile Transformation of TiO₂ Nanocrystals

ZHANG Qing-Hong, GAO Lian, SUN Jing

(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: By pre-hydrolysis of TEOS, TiO₂/SiO₂ composites with homogeneous texture were prepared by a sol-gel process. These composite powders were characterized by UV/Vis spectra, FT-IR, TEM, XRD, and BET techniques. It was found that the growth and anatase-to-rutile transformation of titania nanocrystals in the composite were retarded significantly in the presence of small amount of silica. Mesoporous TiO₂ with high specific surface area and crystalline framework was obtained by selective dissolving of silica in composite. The fact that more than 90% of silica was removed after selective dissolving and the resulting TiO₂ was mesoporous with mean pore size about 4nm suggested the network of ultrafine silica was continuous and uniform.

Key words titanium dioxide; transformation; growth of nanocrystals; silica