

文章编号: 1000-324X(2002)03-0429-08

纳米 TiO_2 晶粒生长动力学研究

刘河洲, 胡文彬, 顾明元, 吴人洁

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 200030)

摘 要: 研究了纳米 TiO_2 粒子热处理过程的晶粒生长, 结果表明: 低于 823K 锐钛矿晶粒的长大速率较小, 823K 后锐钛矿晶粒的长大速率显著增加. 锐钛矿晶粒的生长动力学符合五次方程, 表观生长活化能由于纳米尺寸和相变效应的影响在高温区和低温区表现不同, 高于 823K 时为 $(201.55 \pm 5.62) \text{ kJ/mol}$, 低于 823K 时为 $(38.67 \pm 6.37) \text{ kJ/mol}$; 金红石晶粒的生长符合二次方程, 表观生长活化能为 $(108.72 \pm 5.06) \text{ kJ/mol}$.

关 键 词: 纳米 TiO_2 ; 热处理; 晶粒生长; 锐钛矿; 金红石; 活化能

中图分类号: TF123 **文献标识码:** A

1 引言

纳米粒子以其特殊的性能和应用已引起材料科学界的高度关注, 纳米 TiO_2 颗粒显示出许多独特性能, 在大尺寸功能陶瓷、电子元件制造、新材料复合, 光催化及其他功能材料方面具有广泛的应用前景, 成为该领域研究的热点^[1,2]. 纳米 TiO_2 晶粒在热处理过程中, 锐钛矿随着温度升高和时间延长逐渐长大, 达到一定的温度和时间后发生相变逐渐转化为金红石, 金红石晶粒也随热处理温度升高和时间延长逐渐长大^[3,4]. 对纳米 TiO_2 晶粒生长动力学的研究, 尤其是纳米尺寸效应对于晶粒生长动力学规律的影响, 是令人感兴趣的课题, 也是热处理过程工业化放大的重要物理化学依据. 本文利用反胶束水解合成的纳米 TiO_2 初级粒子进行等温热处理实验, 系统地研究了热处理过程中锐钛矿和金红石晶粒生长的动力学, 探讨了纳米尺寸对晶粒生长速率及活化能的影响.

2 实验

在反胶束微乳液中, 用 TiCl_4 水解结合后包覆处理对粒子的修饰合成纳米 TiO_2 初级粒子^[7]: 将分析纯的 TiCl_4 缓缓滴加到纯冰水中形成 0.5 mol/L 的透明溶液, 与表面活性剂 AOT 及异辛烷配制成反胶束微乳液, 加入少量醇胺类添加剂. 维持搅拌速率为 250rpm, 在 363K 温度下进行水解反应; 反应完成后, 加入大量的水使微乳液分层, 取下层的悬浮水溶液, 加入一定量的多元羧酸和低分子聚乙二醇作后处理, 保温 0.5h 后放置 12h; 用超速离心分离出沉淀, 经水和乙醇分别洗涤, 然后在空气中烘干得到纳米 TiO_2 初级粒子. 晶粒生

收稿日期: 2000-05-30, 收到修改稿日期: 2000-08-09

基金项目: 国家自然科学基金 (59971038)

作者简介: 刘河洲 (1966-), 男, 博士.

长动力学测定的初始样品为经过预处理的纳米 TiO_2 初级粒子. 预处理工艺及经过预处理后的样品的主要性能参数见表 1.

表 1 预处理工艺及样品性能

Table 1 Parameters for pre-heatreatment of primary TiO_2 particles

Conditions of pre-heatment	Temperature	623K
	Duration	2h
Crystal type of the pre-heatreated samples		Anatase
Average size of the pre-heatreated samples		6.5nm

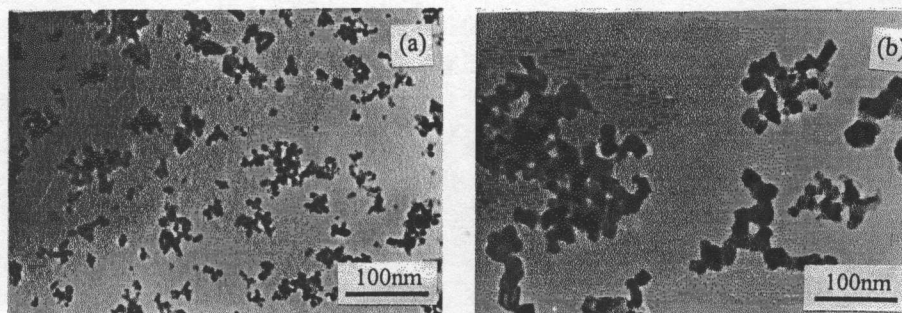


图 1 TEM 观测的晶粒照片

Fig. 1 TEM photographs of TiO_2 particles obtained after calcination for 3h

(a) 673K; (b) 773K

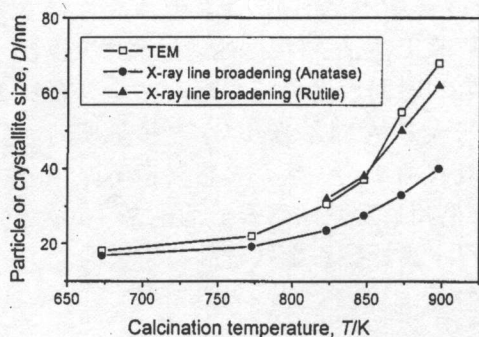


图 2 TEM 观测与 X 射线宽化法测定的晶粒粒径对照

Fig. 2 Comparison of TiO_2 grain sizes observed from TEM and X-ray broadening

取预处理后的初始样品于瓷坩埚中, 置于热处理炉中作等温热处理. 由于炉内温度要达到预设温度需要一段时间, 因此, 在上升至每个预设温度后, 待炉内温度稳定后, 取首样作为初始样品, 然后定时取样, 自然冷却后, 样品作 XRD 分析 (日本理学 D/max III A 全自动 X 射线衍射仪) 测定晶型的变化, 用 X 射线宽化法, 通过测量锐钛矿在 $\{101\}$ 晶面和金红石在 $\{110\}$ 晶面特征衍射峰的半峰宽, 用 Warren-Scherrer^[5,6] 方法计算金红石的晶粒直径. 并将样品在溶剂中 (乙醇) 经超声分散后, 滴于载膜铜网上, 用透射电子显微镜 (TEM 日本 JEOL 公司 JEM-1200EX II) 观测颗粒的形状、粒径及分布.

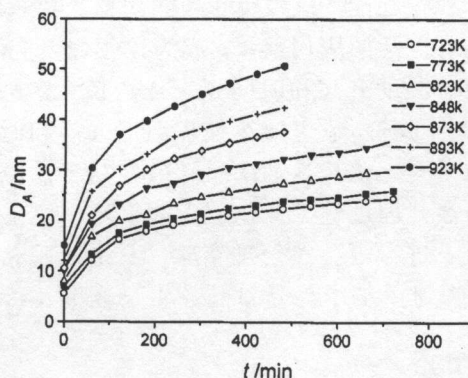


图 3 不同温度下锐钛矿粒径随时间的增长

Fig. 3 Growth of anatase crystallites with time at different heating temperatures

图 1 为 673K 与 773K 热处理 3h 后得到的纳米颗粒的 TEM 照片, 从中可见获得的纳米颗粒基本呈较均匀的准球形. TEM 观测的平均粒径与 X 射线宽化法测定的锐钛矿及金红石晶粒尺寸对照见图 2, 可见用 X 射线宽化法测定不同温度热处理所得晶粒的粒径较好地反映了 TEM 观测所得颗粒粒径的变化, 即 X 射线宽化法测定的晶粒尺寸可以较好地表征纳米颗粒尺寸的变化趋势.

3 结果和讨论

3.1 锐钛矿晶粒生长动力学

3.1.1 锐钛矿晶粒生长分析

热分析显示, 化学合成获得的 TiO₂ 初级粒子在 623K 温度下预处理 2h 可以确保脱水和有机物脱附的完全. XRD 分析表明, 初始样品为锐钛矿, 晶粒平均直径为 5.5~8.0nm. 在等温热处理过程中, 晶粒不断长大, 如图 3 所示是不同温度下随着热处理时间的延长锐钛矿晶粒尺度的变化情况, 可见等温热处理的初期, 粒径增长较快, 此后增长的速率逐渐下降; 同时可见, 随着热处理温度的提高, 锐钛矿的粒径长大的速率显著增长.

图中表明, 低于 823K 锐钛矿晶粒的长大速率较小, 823K 后锐钛矿晶粒的长大速率显著增加. 说明温度对于晶粒生长速率的影响非常显著, 温度高时, 晶粒快速生长, 在较低的温度下, 晶粒的生长较缓慢.

3.1.2 锐钛矿晶粒生长活化能

假定锐钛矿晶粒的生长是扩散控制生长机制, 采用五次方程对锐钛矿晶粒尺寸的长大进行关联^[7]:

$$D_A^5 - D_{A0}^5 = k_A \cdot t^\phi \quad (1)$$

D_{A0} 为初始晶粒直径, D_A 为 t 时刻锐钛矿晶体粒直径, ϕ 为晶粒长大相对于时间的级数, 由 Arrhenius 公式, 晶粒长大速率常数 k_A 可以表达为

$$k_A = k_{A0} \cdot \exp(-E_A/RT) \quad (2)$$

其中 k_{A0} 为常数, E_A 锐钛矿晶粒长大表观活化能, 代入 (1) 式为:

$$D_A^5 - D_{A0}^5 = k_{A0} t^\phi \exp(-E_A/RT) \quad (3)$$

实验测定范围内, 由于 $D_{A0}^5 \ll D_A^5$, 对 (3) 式两边取对数可改写为:

$$5 \ln D_A = \ln k_{A0} + \phi \ln t - E_A/RT \quad (4)$$

根据式 (4), 用不同温度下等温热处理的实验结果, 将 $5 \ln D_A$ 对 $10^3/T$ 作图 4, 从二者的关系可计算晶粒的表观生长活化能 E_A . 图中可见, 所有温度下的实验点不呈现线性关系. 分析发现, 实验点按照温度区间, 大致以 823K 为界可以分为两个部分, 823K 前实验点变化很平缓, 823K 以后变化很快, 两段温度下的实验点分别符合线性关系, 说明锐钛矿晶粒长大的表观活化能按照温度区间, 大致以 823K 为界可以分为两个部分, 在高温区和低温区可以分别进行线性回归, 以考察温度对晶粒生长表观活化能的影响. 对于 823K 前后锐钛

矿晶粒的表观生长活化能分别进行线性回归, 结果示于表 2. 取平均值得到: $T < 823\text{K}$, 表观活化能 $E_A = (38.67 \pm 6.37)\text{kJ/mol}$; $T > 823\text{K}$, 表观活化能 $E_A = (201.55 \pm 5.62)\text{kJ/mol}$.

引起晶粒生长活化能变化的原因应该是非常复杂的, 由于金红石相与锐钛矿相的摩尔热焓差很小 ($\Delta E_f^\circ \approx 5\text{kJ/mol}$)^[8], 因此相变放热对晶粒生长的表观活化能的影响应该是不明显的; 此外, 金红石相在热力学上的稳定性超过亚稳态的锐钛矿, 锐钛矿晶粒中稳定的金红石相的形成, 并不能弥补锐钛矿晶格上的缺陷, 即不可能使锐钛矿晶粒的稳定性增加, 导致其表观生长活化能的增加.

从 XRD 分析可知, 锐钛矿晶粒生长活化能增大的温度区间正好是锐钛矿到金红石相变主要的温度区间, 金红石相的形成可能对锐钛矿晶粒生长的活化能产生了重要的影响. 相变机理认为^[9,10]: 锐钛矿到金红石的相变是从界面成核, 然后向晶粒内部生长完成的, 表观上表现为晶粒粒径以接近加倍的速率生长, 需要消耗的活化能因而大大增加. 高于 823K 热处理时, 相变速率明显增加, 从而导致锐钛矿晶粒的表观生长活化能显剧增大.

表 2 锐钛矿晶粒的表观生长活化能

Table 2 Apparent activation energies for the growth of anatase grains

t/min	$E_A/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
	$\leq 823\text{K}$	$> 823\text{K}$
120	38.95 ± 5.80	205.93 ± 5.98
180	38.30 ± 6.05	201.86 ± 6.65
240	42.50 ± 8.36	197.60 ± 4.16
360	37.65 ± 5.82	200.03 ± 5.07
480	36.28 ± 5.82	202.28 ± 5.75

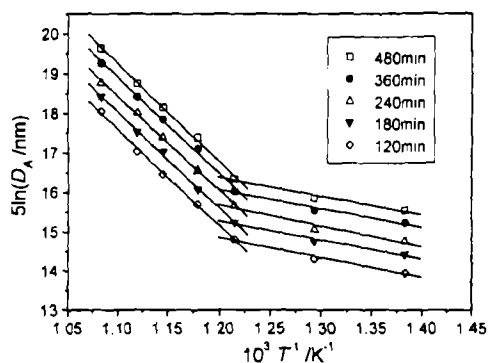


图 4 $5\ln D_A$ 对 $1000/T$ 的关系

Fig. 4 Plots for calculation of the activation energies for anatase growth

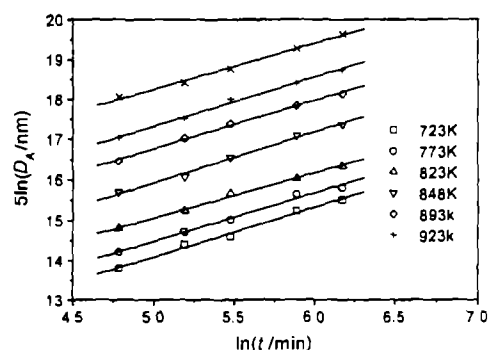


图 5 $5\ln D_A$ 与 $\ln t$ 关系

Fig. 5 Plots for calculation of the anatase grain growth rate constant

热力学因素是另一个引起锐钛矿晶粒表观生长活化能变化的重要原因: 低温时, 晶粒粒径很小, 比表面积大, 表面活性很高, 且小粒子晶格发育不完善, 缺陷较多, 生长阻力相对很小, 这些热力学因素容易导致粒子通过表面扩散生长, 生长活化能较低; 随着温度的提高, 颗粒迅速长大, 比表面积大大减小, 表面活性降低, 同时晶格发育趋于完整, 缺陷减

少, 晶粒趋于稳定, 因而其生长所需克服的阻力明显增加, 导致表观生长活化能显著增加.

3.1.3 锐钛矿晶粒生长速率常数

从式 (4) 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生长速率常数 k_A 及晶粒生长对于时间 t 的指数. 图 5 是 723~923K 等温热处理的实验结果.

从图 5 中可见, 实验点呈良好的线性关系, 可求得式 (4) 中锐钛矿晶粒生长五次方程对于时间 t 的幂的平均值 $\phi = 1.15 \pm 0.087$. 不同温度下的生长速率常数 k_A 如表 3 所示.

表 3 锐钛矿晶粒生长速率常数

Table 3 Kinetic rate constants of the growth of anatase grains

T/K	$k_A/\text{nm}^5 \cdot \text{min}^{-1.15}$	ϕ
723	6.636×10^3	1.25 ± 0.08
773	8.722×10^3	1.15 ± 0.12
823	1.803×10^4	1.03 ± 0.06
848	4.139×10^4	1.17 ± 0.09
873	9.102×10^4	1.16 ± 0.07
893	1.648×10^4	1.18 ± 0.09
923	3.836×10^4	1.13 ± 0.10

3.2 金红石晶粒生长动力学

3.2.1 金红石的生长速率

XRD 分析表明, 纳米 TiO₂ 颗粒中金红石相的形成最早发生在 823K, 随着热处理时间的延长, 金红石粒径逐渐长大, 如图 6 所示.

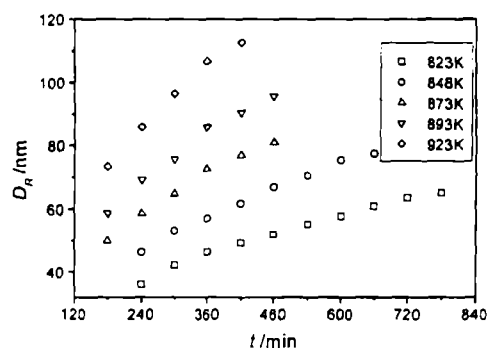


图 6 金红石晶粒粒径随时间的变化

Fig. 6 Variation of size of the rutile grains with time at different calcination temperatures

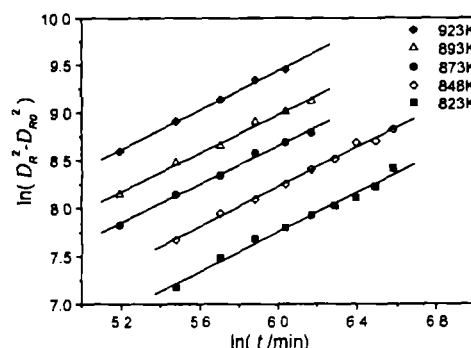


图 7 金红石晶粒生长的速率常数

Fig. 7 Plots for calculation of the rate constant of rutile growth

金红石晶粒生长的动力学规律与其成核生长机理是相关的, 试用下式来表达金红石晶粒的生长速率^[11,12]:

$$D_R^2 - D_{R0}^2 = k_R \cdot t^\varphi \quad (5)$$

式中 D_{R0} 为金红石晶粒的初始粒径. D_R 为 t 时刻金红石晶粒的直径, k_R 为生长速率常数, φ 为时间指数. 热处理实验表明, 金红石一出现就有较大的粒径, 初始粒径为

10~15nm. (5) 式两边取对数, 则有:

$$\ln(D_R^2 - D_{R0}^2) = \ln k_R + \varphi \ln t \quad (6)$$

为了获得金红石晶粒生长的速率常数, 取 $\ln(D_R^2 - D_{R0}^2)$ 对 $\ln t$ 作图 7, 从中可近似地关联出平均 $\varphi=1.030.086$. 说明金红石晶粒比锐钛矿晶粒的生长速率对时间的指数要大. 金红石粒径的平方与时间 1.03 次方成正比, 是一个减速增长的过程, 这可能与金红石晶粒的成核和生长机制有关. 金红石成核生长的定性机理分析表明^[9,10]: 金红石的成核发生在锐钛矿界面上, 生长则是向晶粒内部延伸. 因此, 金红石晶粒的生长主要是通过吞并融合两个锐钛矿粒子而进行的, 其初始粒径较大; 同时, 已经形成的金红石晶粒可能通过表面扩散的方式长大, 在长大过程中存在较复杂的混合机制. 当相变量随时间递增时, 锐钛矿粒子数减小, 其接触、融合概率减小, 同时形成金红石的晶格逐渐发育完善, 生长速率因而逐渐下降. 表 4 列出了不同温度下实验关联的金红石晶粒的生长速率常数 k_R .

表 4 金红石晶粒生长速率常数

Table 4 Kinetic rate constants of rutile grain growth

T/K	$k_R/\text{nm}^2 \cdot \text{min}^{-1.03}$	φ
823	4.675	1.03 ± 0.08
848	7.602	1.04 ± 0.10
873	11.933	1.05 ± 0.06
893	16.180	1.01 ± 0.07
923	25.572	1.02 ± 0.12

3.2.2 金红石晶粒的表现生长活化能

金红石晶粒的表现生长活化能反映了金红石生长需要的驱动力. 823~923K 的温度下, 金红石晶粒明显长大, 其生长速率大于锐钛矿. 从粒径随热处理温度的变化可以计算表现生长活化能. 实验结果表明, 一定时间之后, $D_R^2 \gg D_{R0}^2$, 则 (6) 式可写为:

$$2\ln D_R = \ln k_R + \varphi \ln t \quad (7)$$

将 Arrhenius 公式 $k_R = k_{R0} \cdot \exp(-E_R/RT)$ 代入 (7), 则有:

$$2\ln D_R = \ln k_{R0} + \varphi \ln t - E_R/RT \quad (8)$$

式中 E_R 为金红石晶粒生长活化能. 对于同一时间, $\varphi \ln t$ 为常数, 频率因子 k_{R0} 也为常数, 从 $2\ln D_R$ 对 $1/T$ 的关系可求得金红石生长的活化能. 图 8 显示 $2\ln D_R$ 与 $10^3/T$ 呈近似的线性关系, 从中获得金红石晶粒长大的表现活化能 E_R 示于表 5, 平均值为 $E_R = (108.72 \pm 5.06) \text{kJ/mol}$.

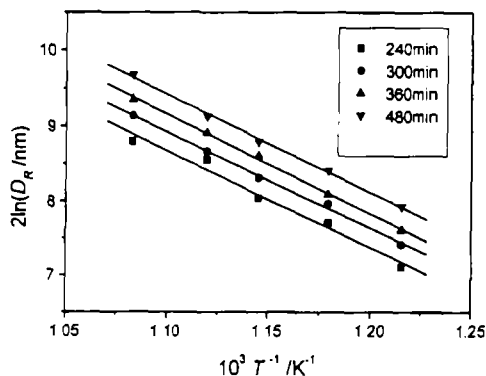


图 8 金红石晶粒表现生长活化能的回归
Fig. 8 Plots for calculation of apparent activation energies for rutile grain growth

表 5 金红石晶粒表观生长活化能
Table 5 Apparent activation energies for rutile grain growth

t/min	240	300	360	480
$E_R/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	108.08 ± 8.32	106.83 ± 3.50	110.58 ± 3.08	109.3 ± 3.16

从上述的晶粒生长动力学讨论中可见, 锐钛矿生长近似符合五次方方程而金红石生长符合二次方方程, 不同晶相的 TiO_2 晶粒的生长似乎存在较显著的差异. 可以从两种晶粒在不同温度范围的生长情况分析这种差别: 锐钛矿在较低的温度下的生长速率较小, 当温度较高时, 生长速率迅速增长, 晶格发育趋于完善, 其生长过程接近扩散控制生长机制, 尽管锐钛矿粒径随温度升高迅速长大, 但随时间变化不如随温度变化敏感, 因此可用经时间指数修正的五次方方程描述其生长动力学过程; 而金红石生长的测定范围在较高的温度区间, 实验发现其粒径长大速率明显快于锐钛矿, 从相变机理分析金红石是以吞并锐钛矿的方式成核和生长的^[9,10], 存在可能的相变与扩散混合控制机制, 表观生长速率随时间的变化相对较大, 经时间指数修正的二次方方程适用于其生长动力学过程的数据处理.

4 结论

研究了纳米 TiO_2 热处理过程中锐钛矿和金红石晶粒生长动力学, 探讨了纳米尺寸对晶粒表观生长活化能和生长速率的影响. 实验获得了锐钛矿和金红石两种晶粒的表观生长活化能与不同温度下的生长动力学速率常数. 从所获动力学数据可以推断锐钛矿与金红石的生长机制可能存在明显的差异.

1) 锐钛矿晶粒的生长接近扩散生长机制, 符合五次方动力学方程, 表观生长活化能由于纳米尺寸和相变效应的影响在高温区和低温区明显不同, 高于 823K 时为 $(201.55\pm 5.62)\text{kJ/mol}$, 低于 823K 时为 $(38.67\pm 6.37)\text{kJ/mol}$, 表观活化能的变化反映了纳米尺寸效应及相变对晶粒生长的影响.

2) 金红石晶粒的生长可能受到锐钛矿至金红石相变机制的影响, 生长动力学符合二次方方程, 表观生长活化能为 $(108.72\pm 5.06)\text{kJ/mol}$.

参考文献

- [1] Bacsa R R, Gratzel M. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, **79**: 2185-2188.
- [2] 岳林海, 水 森, 徐铸德, 等. 无机化学学报, 2000, **16** (5): 793-799.
- [3] Kumar K N P, Keizer K, Burggraaf A J. *Journal of Materials Chemistry*, 1993, (3): 1141-1149.
- [4] Weinberg M C, Birrie III D P, Shneidman V A. *J. Non-Crystalline Solids*, 1997, **219**: 89-99.
- [5] Matyi R J, Schwartz L H, Butt J B. *Catalysis Reviews: Sci. and Eng.* 1987, **29**: 41-99.
- [6] Klug H P, Alexander L E. *X-ray diffraction procedure for polycrystalline and amorphous materials*, Wiley, New York, 1974.
- [7] 刘河洲. 纳米 TiO_2 的反胶束水解合成与热处理过程动力学研究, 上海交通大学博士论文, 2000: P38-42; 130-136.
- [8] Linsebigler A L, Lu G, Yates T Jr. *Chem. Rev.* 1995, **95**: 735-758.
- [9] Lee P R, Banfield J F. *American Mineralogist*, 1998, **83**: 1077-1082.

- [10] Penn R L, Banfield H B. *American Mineralogist*, 1999, **84**: 871–876.
[11] Liao S C, Pae K D, Mayo W E. *Nanostructured Materials*, 1995, (5): 319–325.
[12] Eastman J A. *Journal of Applied Physics*, 1994, **75** (2): 770–779.

Kinetic Study on the Growth of Titania Nanocrystallites

LIU He-Zhou, HU Wen-Bin, GU Ming-Yuan, WU Ren-Jie

(State Key Lab. of MMCs, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: Kinetic study was conducted by X-ray broadening and TEM characterization on the growth of anatase and rutile nanocrystallites in TiO_2 nanoparticles during isothermic heating at different temperatures. Results indicate that the growth of the heat-treated titania nanocrystallites becomes significant as the temperature increases to higher than 823K, where anatase growth conforms to the fifth order kinetic equation with exponent 1.15 for time t , its apparent activity energy correlated is $(38.67 \pm 6.37) \text{ kJ/mol}$ at the temperatures lower than 823K, and $(201.55 \pm 5.62) \text{ kJ/mol}$ at the higher temperatures, owing to the effects of nanometer scale and phase-transformation. The rutile growth closely fits the second order kinetic equation with exponent 1.03 for time t , its apparent activity energy calculated is $(108.72 \pm 5.06) \text{ kJ/mol}$ from Arrhenius plots.

Key words titania nanocrystallites; heat-treatment; kinetics; anatase; rutile; apparent activity energy