

纳米 TiO_2 的光学特性及烧结行为*

王 浚 高 濂 宋 哲

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

摘 要

采用钛酸丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ 水解法制备了纳米 TiO_2 粉体, 通过制备过程工艺参数的控制, 获得了不同粒径和形貌的粉料. 光反射谱研究表明, 纳米 TiO_2 的吸收线系限与粉体的粒径和相结构密切相关; 在 30 MPa 和 850°C 进行热压烧结, 得到了相对密度为 93.3%, 颗粒大小为 200 nm 左右的 TiO_2 块体.

关 键 词 纳米 TiO_2 , 反射谱, 系限, 烧结,

分 类 号 TF 123

1 引言

TiO_2 作为重要的氧化物陶瓷, 已经被广泛应用于涂料、传感器、介电材料、催化剂等领域. TiO_2 陶瓷材料不仅对 O_2 、 CO 、 H_2 等气体有较强的敏感性, 而且还可作为环境湿度传感器^[1]. TiO_2 还具有优越的光学性能, 例如, 用纳米 TiO_2 和纳米 SnO_2 微粒制成的多层干涉膜, 对 500~800nm 波长的可见光有较好的透过性, 但对 1250~1800nm 的红外光却有极强的反射能力^[2]; 最近, Tacconi 等^[3] 报道了他们在金属镍基片上掺杂纳米 TiO_2 的光电变色薄膜; C.J Barbe 制备的锐钛矿纳米粒子介孔膜太阳能电池, 其光电转换系数可达 10%^[4]. 另外, 纳米 TiO_2 在力学性能上具有低温超塑性, 材料强度的提高不会降低其断裂韧性. 因此, TiO_2 块体的烧结也是目前研究的热点之一. 高濂等研究了加入少量 (0.4wt%) 200 nm 的金红石相的纳米 TiO_2 的烧结性能, 发现粉体烧结中相变的热稳定性得到了改善, 但材料难以完全致密化^[5]. 随着新的烧结方法 (如放电等离子烧结 SPS) 的涌现^[6], 纳米陶瓷的烧结将日益受到广泛的关注.

本文以醇盐水解法制备了纳米 TiO_2 粉体, 煅烧后通过 TEM 进行粒度和形貌表征, 用紫外反射光谱来研究纯纳米 TiO_2 的光学性能, 得到了颗粒粒径和晶体结构与光谱吸收线系限的关系, 然后对冷等静压成型的素坯进行热压烧结, 分析了材料的烧结行为.

2 实验过程

2.1 TiO_2 纳米粉体的制备

采用钛酸丁酯为前驱物, 通过醇盐水解沉淀法制备纳米 TiO_2 粉体的步骤如下^[7]: 为了减少粉体的团聚, 首先将钛酸丁酯制成 10 vol% 的乙醇溶液, 然后将该溶液滴加到正在搅拌

* 1998-03-23 收到初稿, 1998-04-22 收到修改稿

的蒸馏水中, 滴加速度为 3 mL/min , 得到的沉淀经高速离心分离, 通过共沸蒸馏干燥获得纳米 TiO_2 粉体。

2.2 粉体的表征

纳米 TiO_2 的相组成由 XRD 进行分析, 用 TEM 观察粉体的形貌和粒度, 对煅烧粉体的反射光谱研究在 850 型紫外分光光度计上进行 (以氙灯作光源)。

2.3 TiO_2 粉体的烧结

纳米 TiO_2 粉体先干压成 $\phi 20\text{mm}$ 的圆片, 再经冷等静压成型, 然后采用日本 High-Multi 10000 多功能烧结炉对 TiO_2 块体在 850°C 下进行热压烧结, 所加压力为 30 MPa , 并通入 N_2 作为保护气。烧结前后坯体的密度用阿基米德法测定, 并用 TEM 对烧结前后的材料进行形貌和粒度表征。

3 实验结果和讨论

3.1 纳米 TiO_2 的形貌

图 1 是不同工艺条件制备的纳米 TiO_2 粉体的 TEM 照片, 可以发现溶液的 pH 改变, 粉体的团聚程度也会变化, 中性条件下粉体的团聚明显少于碱性条件 (图 1 中 a, b); 同时, 干燥方式也是导致团聚的一个因素, 采用共沸蒸馏, 明显降低了团聚的产生 (图 1 中 c, d), 而且从表 1 中得知, 粉体的粒径还受到醇盐溶液浓度的影响, 当钛酸丁酯醇盐溶液的浓度为 10 vol\% 时, 得到的粉体的粒径仅为 14 nm 左右, 而偏离这个值都将会引起粒径的增加。这

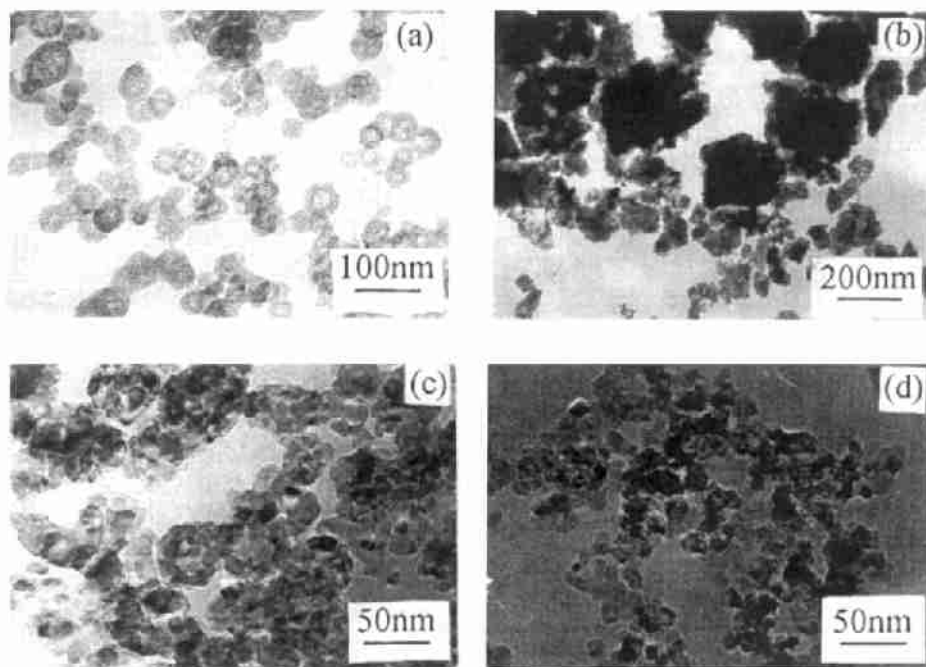


图 1 纳米 TiO_2 粉体的 TEM 照片

Fig. 1 TEM micrographs of nano- TiO_2 powders

(a) $\text{pH}=7$; (b) $\text{pH}=12$; (c) Dried at 80°C ; (d) Azeotropic distillation

是由于在水解过程中, 沉淀颗粒的大小与成核速率和晶核生长速率有关, 低浓度下, 水解过程主要是晶核生长, 得到的沉淀颗粒较大, 但产率低, 而浓度大于 10 vol% 时, 由于成核速率高于生长速率, 短时间内产生的沉淀颗粒较多, 容易形成团聚导致颗粒增大^[8].

表 1 不同醇盐溶液浓度的 TiO₂ 粉体的粒径

Table 1 Particle sizes of nano-TiO₂ with various reactant concentrations

Sample	a	b	c	d
Concentration / vol%	5	10	15	20
Particle size / nm (XRD)	15.0	7.9	21.5	23.0
Particle size / nm (BET)	20.2	14.5	23.2	28.9

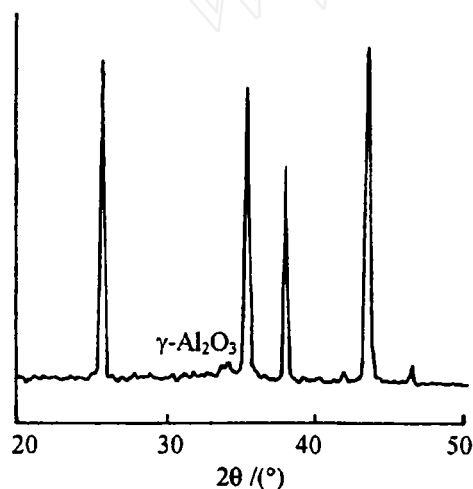


图 2 不同粒径的纳米 TiO₂ 粉体的反射光谱

Fig. 2 Reflect spectra of nano-TiO₂ powders with different particle sizes

(a) 15 nm; (b) 20 nm; (c) 23 nm; (d) 29 nm

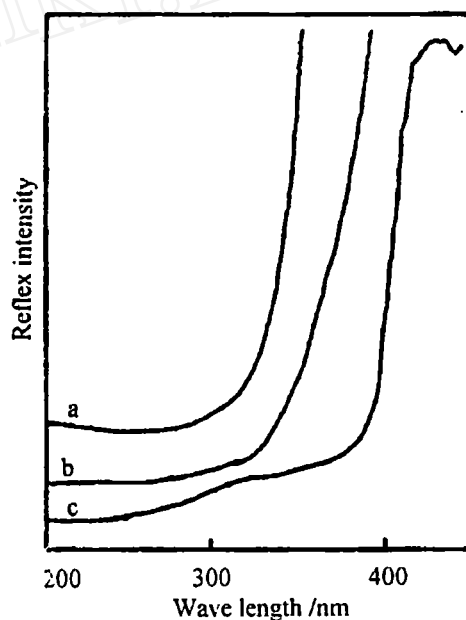


图 3 不同晶相的纳米 TiO₂ 的反射光谱

Fig. 3 Reflect spectra of nano-TiO₂ powders with different crystal structure

(a) Rutile (450°C, 2h); (b) Rutile+anatase (700°C, 2h); (c) Anatase (900°C, 2h)

3.2 纳米 TiO₂ 的反射光谱

图 2 是不同粒径的纳米 TiO₂ 的反射光谱, 曲线代表粉体的吸收线系限. 可以发现吸收线系限与 TiO₂ 的粒径有关, 随着颗粒粒径的减小, 吸收线系限向长波方向移动, 粒径从约 29 nm 变化到 20 nm 时, 吸收线系限的红移量约为 10 nm. 一般认为吸收线系限的变化反映了材料体系能量的改变, 可以表示为:

$$h\nu = W - \frac{1}{2}e\phi + E - \chi \quad (1)$$

式中 W 为晶体点阵能, ϕ 为由于电子跃迁在周围离子上产生的静电势, E 为电子亲和能, χ 为晶体导带的最低能量, 其中 W 、 ϕ 、 χ 都与晶体结构有关. 因此, 纳米 TiO_2 晶体的吸收线系限随粒径的变化, 说明了材料本身结构的变化, 颗粒的细化引起吸收线系限的红移, 这是由于一方面, 颗粒尺寸的减小会使得量子尺寸效应增强, 同时纳米微粒比表面积的增加将引起更大的表面张力, 这种表面效应会使晶格产生畸变, 晶格常数变小, 从而使吸收线系限向长波方向移动 [2].

纳米 TiO_2 的反射光谱与物相结构也有关系, 图 3 是不同晶相的纳米 TiO_2 的反射光谱, 在 450°C 煅烧得到的锐钛矿粉体, 其吸收线位于 320 nm 附近, 而 900°C 煅烧的金红石的吸收线处于 400 nm 附近, 当锐钛矿和金红石相共存时, 吸收线则位于这两者之间, 表明在纳米 TiO_2 由锐钛矿相向金红石相的转变过程中, 吸收线系限将向长波方向移动.

3.3 TiO_2 块体的烧结

经冷等静压成型的纳米 TiO_2 素坯, 在进行热压烧结前的粒径约为 50 nm (XRD), 从表 2 可以看出, 在所用的烧结条件下, 纳米 TiO_2 块体的粒径比素坯的粒径长大了很多, 图 4

表 2 TiO_2 块体烧结前后的粒度及密度

Table 2 Grain size and density of titania compact pre-sintering and post-sintering

	Grain size /nm	Density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Relative density /%
Pre-sintering	50	2.47	54.8
Post-sintering	150	4.20	93.3

的 TEM 照片也证实了这一点, 烧结体的致密度也有了较大的提高, 达到理论密度 (以金红石的理论密度计算) 的 93.3%. 但是, 材料中仍然有气孔存在. 根据 D. C Hague^[9] 等人的研究, 要使纳米 TiO_2 的小气孔通过扩散迁移到晶界, 烧结驱动力应保持在 400 MPa 以上, 这在通常的热压条件下是很难实现的. 因此, 要得到纳米块体, 可能还需采用一些特别的烧结方法.

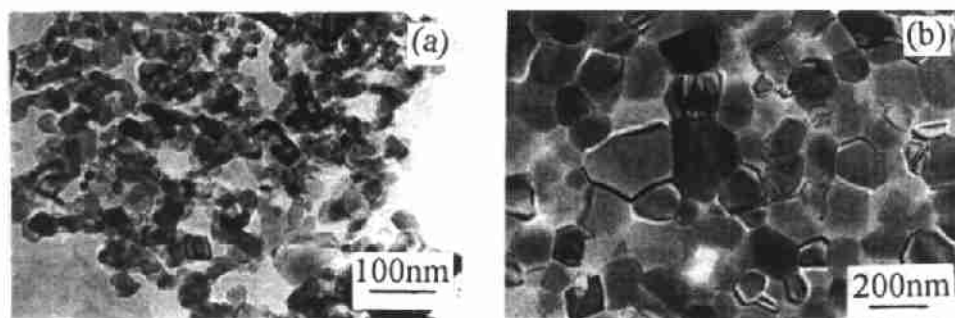


图 4 TiO_2 粉体原料 (a) 与烧结后的 TiO_2 块体 (b) 的 TEM 照片

Fig. 4 TEM micrographs of nano- TiO_2 powder and sintered TiO_2 compact

(a) Nano- TiO_2 powder; (b) Sintered TiO_2 compact

4 结论

1. 纳米 TiO_2 粉体的粒径和晶体结构的变化将使其光反射谱发生相应的改变, 表现为粒径减小、吸收线系限向长波方向移动, 材料从锐钛矿转变为金红石时, 吸收线系限也移向长波方向.

2. 通过热压烧结后, TiO_2 块体的致密度有了很大的提高, 但是粒径亦很快长大, 在所采用的热压烧结条件下, 难以实现纳米 TiO_2 体材料的致密化.

参 考 文 献

- 1 Micheli A L. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1984, **63**: 694-698
- 2 张立德, 牟季美. 纳米材料学. 沈阳: 辽宁科技出版社, 1994. 118-121
- 3 De Tacconi N R, Carmona J, *et al. Chem. Mater.*, 1998, **10**: 25-26
- 4 Berde C J, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (12): 3157-3171
- 5 高 濂, 黄军华 (GAO Lian, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 1997, **12** (6): 785-789
- 6 高 濂, 洪金生等 (GAO Lian, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 1988, **13** (1): 18-22
- 7 宋 哲, 高 濂, 李 强 (SONG Zhe *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 1997, **12** (3): 445-448
- 8 Hague D C, Mayo M J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (7): 1957-1960
- 9 Hague D C, Mayo J J. *Nanostruct. Mater.*, 1993, **3**: 61-67

Optical Properties and Sintering Behaviour of Nano- TiO_2 Powder

WANG Jun GAO Lian SONG Zhe

(State Key Lab of High Performance Ceramics & Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics Shanghai 200050 China)

Abstract

Nano-titania was prepared by $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ hydrolysis precipitation approach, its particle size and agglomeration can be controlled by adjusting some parameters of the process. Reflect spectra revealed that the series limit of nano-titania was influenced by its particle size and crystal structure as well. Titania compact with a grain size about 200nm and 93.3% relative density was obtained via hot-pressure sintering.

Key words nano-titania, reflect spectrum, series limit, hot-pressure sintering