

TiO₂ 超微粒子的制备及相转位动力学*

高荣杰 ** 王之昌
(东北大学化学系 沈阳 110006)

摘 要

本文以 TiCl₄ 为主原料, 用 NH₄NO₃ 分解法得到 TiO₂ 粉末. 结果表明, TiCl₄ 水解后立即中和至中性的样品 A 为单一锐钛矿, 而 TiCl₄ 水解一天后再中和的样品 B 为锐钛矿和金红石的混合晶型, 二者在 923K 时发生相变, 由低温稳定相锐钛矿转变成高温稳定相金红石; 粒子的粒径分布范围狭窄, 在 10~20nm 之间, 平均粒径约 15nm. 另外, 对单一锐钛矿样品 A 进行了相转位动力学研究, 其相转位活化能为 $113.5 \pm 8.97 \text{ kJ/mol}$.

关键词 TiO₂, 超微粒子, 相转变, 活化能

1 引言

自二十世纪八十年代 Gleiter 等^[1,2] 关于纳米材料的报道以来, 超微粒子以其特殊的性能引起了人们的关注, 并对此展开了广泛而深入地研究. TiO₂ 具有卓越的颜料性能, 是颜料、涂料、油墨和纸张最好的增白剂, 具有较高的折光系数和稳定的物理化学性能^[3]. 适用于高级汽车涂料、化妆品、催化剂、精细陶瓷等多种化工行业^[4~6], 有着广阔的工业应用前景. 而 TiO₂ 的相组成对其产品的性能有显著影响, 因此, 对 TiO₂ 的相转位行为进行研究具有重要的实际意义.

目前, TiO₂ 超微粒子的制备主要有气相沉积 (CVD) 法^[9,10]、溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法^[11~14]、以及水热氧化法^[15] 和电热蒸发氧化法^[16], 但这些方法由于需要昂贵的仪器和试剂, 成本很高; 而湿化学法具有试剂易得、操作简单、不易引入杂质、原料配比可控、添加微量元素方便等优点, 在制备纳米材料方面具有更大的潜能^[17]. 本文以 TiCl₄ 为原料, 采用 NH₄NO₃ 分解法合成了 TiO₂ 超微粒子, 并对其结构和单一锐钛矿晶型的 TiO₂ 粒子相转位动力学过程进行了研究.

2 实验方法

2.1 TiO₂ 超微粒子的制备

利用适量的 TiCl₄ 和去离子水反应, 待反应完成后取一半立即加入 NH₃·H₂O, 中和到 pH=6.0 (样品 A), 另外一半在一天后中和至 pH=6.0 (样品 B), 得到白色的 TiO₂ 胶体, 对胶体减压过滤, 用适量的去离子水洗涤滤饼, 脱去其中的 Cl⁻ 离子 (至 AgNO₃ 检测不出), 再加入 NH₄NO₃ 混合均匀, 于 300°C 热处理, 得到 TiO₂ 粒子.

2.2 测试方法

差热热重分析 (DTA-TG)—LCT-2 型差热天平, 15°C/min, 试样重量为 50mg. X 射线衍射分析 (XRD)—RIGAKU X-ray 衍射仪 Cu 靶 Kα (λ=0.154nm), 40kV, 透射电子显微镜 (TEM)

* 1996 年 6 月 24 日收到初稿, 8 月 5 日收到修改稿

国家自然科学基金项目 (59474014) 和辽宁省科委基金资助项目 (93119010)

** 青岛海洋大学化学化工学院无机教研室 (邮编: 266003)

分析—Phillips EM 420 型分析电子显微镜, 100kV. 比表面积分析—BET 法 (催化剂执行标准 Q-SCJ. J0203-1995).

3 结果与讨论

3.1 差热-热重分析(DTA-TG)

从图 1 可以看出, 样品 A、B 的曲线形状相似, 在 373K 附近都有一个吸热峰, 同时伴随显著的失重现象, 这是样品中吸附水的蒸发所致; 两样品的失重率大体相等, 说明两样品吸附水的量大致相同, 粒子活性基本一致. 在 923K 左右有一放热峰, 此时样品无失重现象, 这是样品中 TiO_2 由锐钛矿向金红石转变造成的. 而样品 A、B 的曲线也有一定的区别, A 的放热峰明显大于 B 的放热峰, 这说明样品 A 中的锐钛矿含量大于样品 B 中锐钛矿含量.

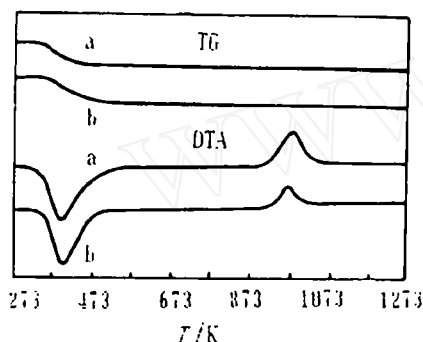


图 1 TiO_2 样品的 DTA-TG 曲线

Fig.1 DTA-TG curves of TiO_2 samples

3.2 X 射线衍射分析

由图 2 的 X 射线衍射花样可以看出: 样品 A 只在 $2\theta=25^\circ$ 左右有明显衍射峰, 而样品 B 在 $2\theta=25$ 和 $2\theta=27^\circ$ 左右都有衍射峰, 这说明 A 样品是锐钛矿 TiO_2 , 而样品 B 是金红石和锐钛矿的混合晶型 TiO_2 . 衍射峰变宽表明粉末粒度细小, 采用步进扫描 XRD 测定样品 (101) 晶面的半峰宽, 利用 Scherrer 公式^[18]对 A、B 样品分别进行计算, 得到粒径分别为 16.4 和 13.6nm.

3.3 透射电子显微镜(TEM)分析

两样品透射电子显微镜 (TEM) 分析结果表明: 样品粒子在制备初期呈团聚态, 由许多基本呈球形的微小颗粒组成; 粒度分布范围狭窄, 在 10~20nm 之间, 平均粒径为 15nm.

3.4 比表面积分析

用 BET 法测定样品 A 的比表面积为 $139\text{m}^2/\text{g}$, 孔隙容积为 $0.18\text{mL}/\text{g}$, 说明粒子的粒径很小, 粒子内部为多孔状态; 比表面积大于根据公式^[19] $d = \Phi/\rho \cdot S_m$ ($d=16.4\text{nm}$, $\Phi=6$, $\rho=3.9\text{g}/\text{cm}^3$) 计算所得到的理论值 ($93.8\text{m}^2/\text{g}$), 是由于粒子形状为不规则球体, 粒子内部有孔隙造成的.

3.5 粒子相转位及其动力学

由 DTA-TG 可以肯定样品的晶型在 923K 开始由锐钛矿向金红石转化, 转化率随温度与时间的关系列于表 1 中, 粉状粒子的晶型含量由标准 X 射线衍射法测定.

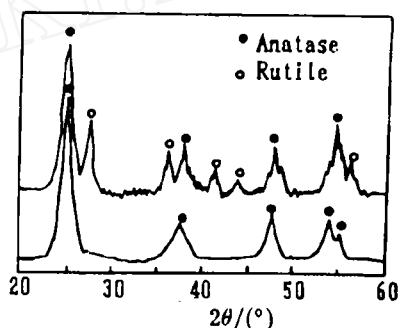


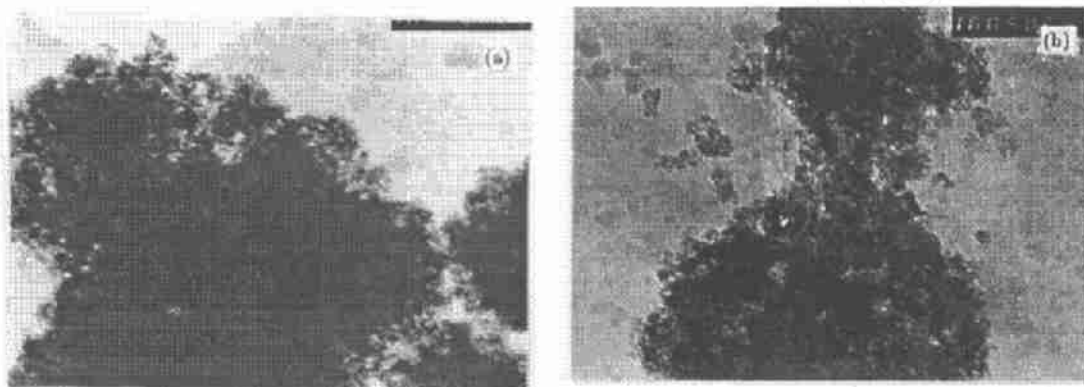
图 2 TiO_2 样品的 X 射线衍射花样

Fig.2 XRD patterns of TiO_2 samples

表 1 样品A在不同温度处理不同时间后锐钛矿的含量(%)

Table 1 The anatase contents (%) in sample A after annealing at different temperatures for various times

T/K	t/s					
	900	1800	3600	7200	14400	28800
873	100	100	100	100	100	100
973	97	93	89	82	68	48
1023	95	90	80	64	36	14
1073	92	81	62	31	18	3
1173	88	65	36	13	0	0

图 3 TiO_2 样品的电镜照片Fig.3 TEM images of TiO_2 samples ($\times 10^5$)

TiO_2 由锐钛矿向金红石转化反应遵循一级反应^[20]:

$$C_a = C_a^0 e^{-kt} \quad (1)$$

其中: C_a —在 t 时间时锐钛矿含量, C_a^0 —在零时间时锐钛矿含量, k —反应速度常数, t —处理时间.

取自然对数:

$$\ln C_a = \ln C_a^0 - kt \quad (2)$$

各样品 C_a^0 都是 100, 作常数处理即:

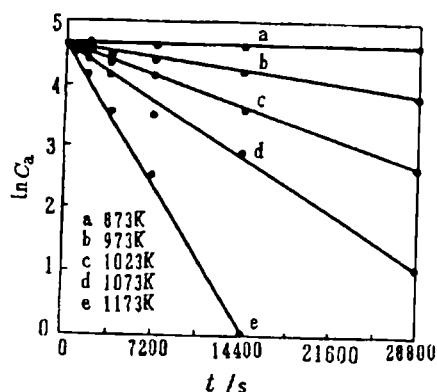
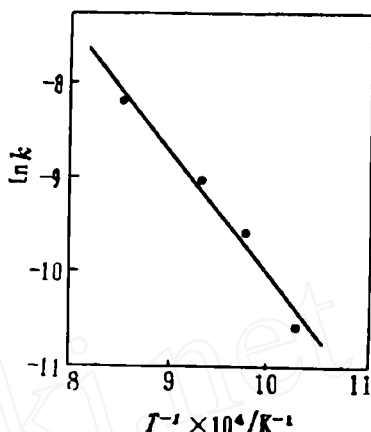
$$\ln C_a = -kt + C \quad (3)$$

用相同温度下的 $\ln C_a$ 与时间 t 作图 4, 由图 4 的斜率可求出不同温度下的反应速度常数 k , 结果列于表 2.

表 2 样品A在不同反应温度下的反应速率常数

Table 2 Reaction rates of sample A at different temperatures

T/K	973	1023	1073	1173
$k \times 10^5/\text{s}^{-1}$	2.512	6.915	12.11	29.26

图 4 $\ln C_a$ 与时间 t 的关系曲线Fig.4 $\ln C_a$ versus time图 5 $\ln k-1/T$ 的关系曲线Fig.5 $\ln k$ versus $1/T$

而反应速度常数与温度的关系服从阿累尼乌斯方程:

$$k = \beta e^{-E/RT} \quad (4)$$

其对数形式为:

$$\ln k = -E/RT + \ln \beta \quad (5)$$

$$\text{即: } \ln k = -E/RT + C \quad (6)$$

其中: E -反应活化能, R -气体常数, T -反应温度 (K), β -频率因子.

图 5 是 $\ln k-1/T$ 的关系曲线, 由计算机线性回归得到转化反应的活化能为 $113.5 \pm 8.97 \text{ kJ/mol}$.

3.6 讨论

通过差热热重、X 射线衍射和透射电子显微镜分析, 样品 A 和 B 的晶体类型有一些差别, A 为单一锐钛矿型, 而 B 为锐钛矿和金红石的混合晶型; 结合样品的制备条件, TiCl_4 水解时间的增加, 能够促进 TiO_2 向金红石转化, 并且在此过程中, 粒子大小并未因之而增大, 相反却有减小的趋势. 水解时间对 TiO_2 向金红石转化及粒子大小的影响机理正在研究之中, 推测通过控制条件, 可望能够得到单一金红石型 TiO_2 纳米粒子.

本文得到的相转位活化能为 $113.5 \pm 8.97 \text{ kJ/mol}$, 与文献 [20] 的结果 428 kJ/mol 相比, 明显较小, 产生这一现象的原因可能是由于本文中用于研究的样品粒子粒径较小, 有利于 TiO_2 由锐钛矿向金红石的转化, 从而引起相转位活化能的降低.

4 结论

以 TiCl_4 为主要原料, 采用硝酸铵分解法能够合成基本呈球形的、不同晶型的 TiO_2 超微粒子, 粒子粒径分布范围狭窄, 在 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 之间, 平均粒径约为 15 nm . 在 923 K 锐钛矿型开始向金红石转化, 经 1173 K 处理 4 h 可转化完毕. 对样品 A 进行了相转位动力学的研究, 得到此样品相转位的反应活化能为 $113.5 \pm 8.97 \text{ kJ/mol}$.

参 考 文 献

- 1 Birringer R, Herrand U, Gleiter H. *Suppl. Trans. Jap. Inst.*, 1986, 27 (1): 43.
- 2 Birringer R. *Phys. Lett.*, 1984, 102A: 365.
- 3 加藤昭夫. 化学工学, 1982, 46: 524.

- 4 Egon Matievie. *J. Colloid & Interface Sci.*, 1977, 61 (2): 302.
- 5 Mario Visca. *J. Colloid & Interface Sci.*, 1979, 68 (2): 308.
- 6 Zhang Chiming. *Photographic & Photochemistry*, 1991, 9 (3): 225.
- 7 Zhang Chiming. *Advances in Photochemistry Proceedings of XIVth International Conference on Photochemistry*. 1989. 518.
- 8 Livage J. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1986, 73: 717.
- 9 姚光辉, 李春忠, 胡黎明等. 华东化工学院学报, 1990, 18 (4): 449.
- 10 Morooka S, Yesutake T. *Inter. Chem. Eng.*, 1989, 29 (1): 119.
- 11 罗 菊, 丁星兆, 程黎放等. 材料科学进展, 1993, 7 (1): 52.
- 12 Lawrence H Edelson & Andreas M Glaeser. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, 71 (4): 225.
- 13 Chate B B, et al. *Am. Ceram. Bull.*, 1973, 52 (9): 670.
- 14 Matthews R B, *Am. Ceram. Bull.*, 1970, 58 (2): 223.
- 15 Qian Y T, Chen Q W, Chen Z Y. *J. Mater. Chem.*, 1993, 3: 203.
- 16 严东生. 无机材料学报, 1995, 10 (1): 1.
- 17 郭景坤, 徐跃萍. 硅酸盐学报, 1992, 20 (3): 286.
- 18 Guinier A. *X-ray Diffraction*, San Francisco, Freeman, 1963. 124.
- 19 催志武, 孙 雨. 超微粒子. 沈阳: 东北工学院出版社, 1989. 123.
- 20 William F S, Sandford S C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1959, 42 (3): 127.

Preparation and Phase Transformation Kinetics of Ultrafine Titania

GAO Rongjie WANG Zhichang

(Department of Chemistry, Northeastern University Shenyang 110006 China)

Abstract

Nanocrystalline titania powder was obtained from titanium tetrachloride by chemical method. After hydrolysis of titanium tetrachloride, one sample was neutralized by $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at once, and the other was neutralized one day later. The former was detected to be sphericed anatase titania, whereas the latter a mixture of anatase and rutile titania. Both samples have the average diameters of 15nm, ranging from 10 to 20nm. Phase transformation from anatase to rutile occurs at 923K, and its activation enthalpy is $113.5 \pm 8.97 \text{ kJ/mol}$.

Key words titania, nanocrystalline, phase transformation, activation enthalpy