

板钛矿纳米 TiO_2 微晶的热分析特性研究*

叶锡生 沙 健 焦正宽

(浙江大学物理系 杭州 310027)

彭子飞 张立德

(中国科学院固体物理研究所 合肥 230031)

摘 要

对板钛矿纳米 TiO_2 微晶样品 ($n\text{-TiO}_2$) 进行了差热分析 (DTA), 发现其 DTA 曲线上出现了 A、B 两个吸热峰. 通过对原始样品及其系列热处理样品进行 X 射线衍射 (XRD) 实验, 证实 A 峰对应于物理或化学吸附的脱附过程, B 峰完全对应于 $n\text{-TiO}_2$ 原始样品结构从板钛矿经锐钛矿向着金红石的一级相变; 这一结构相变促成了纳米晶粒的生长.

关键词 纳米 TiO_2 微晶, 差热分析 (DTA), X 射线分析, 一级相变

1 引言

八十年代以来出现的纳米材料, 因其独特的性质而受到了普遍的重视. 纳米材料热稳定性对其应用有特别重要的意义, 受到广泛关注, 目前这方面的研究已经取得不少结果^[1~5], 例如, 纳米材料的熔点、起始烧结温度和晶化温度比常规材料低得多, 不少纳米材料的热分析特性曲线上存在放热峰或吸热峰.

TiO_2 有三种晶型: 板钛矿 (Brookite), 锐钛矿 (Anatase) 和金红石 (Rutile). 板钛矿结构的 TiO_2 属正交晶系 (Orthorhombic system), 晶格常数 (单位均为 \AA) $a_0=5.4558$, $b_0=9.1819$, $c_0=5.1429$, 一个晶胞中有 8 个分子. 锐钛矿和金红石结构的 TiO_2 虽然都是属于正方晶系 (Tetragonal system), 但二者晶格常数并不相同. 对锐钛矿 TiO_2 , $a_0=3.782$, $c_0=9.5139$, 一个晶胞中有 4 个分子; 而对于金红石 TiO_2 , 则是 $a_0=4.5933$, $c_0=2.9592$, 一个晶胞中只有 2 个分子.

TiO_2 具有光催化、湿敏和气敏等特性, 是一种重要的无机功能材料. 锐钛矿和金红石两种晶型的纳米 TiO_2 材料之热分析特性已得到了一定的研究^[6], 但关于板钛矿纳米 TiO_2 的热分析特性研究尚未见报道. 本文介绍了我们借助差热分析 (DTA) 和 X 射线衍射 (XRD) 对所制备板钛矿纳米 TiO_2 系列样品的研究结果, 较充分地揭示了它的热分析特性.

2 实验方法

板钛矿 $n\text{-TiO}_2$ 微晶样品是采用液相法^[7] 工艺制备得到的, 其颗粒均匀, 由 X 射线衍射 (XRD) 得其平均晶粒度为 15.5nm.

差热分析工作是在北京光仪厂生产的 WCT-2 型微机差热天平上进行的, 其温度扫描速度范围为 $0\sim 99.9^\circ\text{C}/\text{min}$, 每次进行热分析测量时所使用的样品质量为 10mg 左右.

* 1996 年 10 月 8 日收到初稿, 11 月 13 日收到修改稿
国家自然科学基金资助项目 (59472020)

对 $n\text{-TiO}_2$ 微晶系列样品的 X 射线衍射 (XRD) 物相和平均晶粒度分析采用日本产理光 D/max-III B 型全自动衍射仪进行, 选用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 仪器功率为 $40\text{kV}\times 25\text{mA}$, 衍射线束置石墨单色器滤波, 我们采用 Voigt 函数单峰分析法剥离几何宽化、分离晶粒尺度增宽和畸变效应增宽, Gaussian 组份和 Cauchy 组份增宽效应用 Voigt 参数 (峰形因子) 分开^[8]. 依据获得的 XRD 数据, 对照标准图谱可以确定样品的物相; 由 X 射线线宽法^[1] 亦即谢乐 (Scherrer) 公式可计算出样品的平均晶粒度.

3 实验结果与讨论

板钛矿 $n\text{-TiO}_2$ 微晶原始样品的差热分析 (DTA) 结果如图 1 所示. 由图 1 可以看出, 以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度对 $n\text{-TiO}_2$ 样品进行升温扫描所得到的 DTA 曲线分别在 $30\sim 60^\circ\text{C}$ 和 $800\sim 845^\circ\text{C}$ 的两个温区出现了吸热峰. 第一吸热峰 (A 峰) 较大, 峰位在 90°C 左右, 相对应的热重 TG 曲线和热重差分 DTG 曲线上有较大变化, 说明样品出现了失重; 第二吸热峰 (B 峰) 很小, 峰位在 825°C 左右, 相对应的 TG 曲线和 DTG 曲线上没有发生变化, 这说明样品质量未改变.

针对板钛矿 $n\text{-TiO}_2$ 的热分析特性, 我们对其原始样品 (1#) 和以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率分别升温至 400 、 652 、 800 、 810 、 818 、 831 、 1000°C 淬火的样品 (依次编号为 2# ~8#) 进行了 XRD 物相和晶粒度分析.

系列样品的 XRD 图谱如图 2 所示, 其中空心圆、三角形和实心圆分别表示板钛矿、锐钛矿和金红石结构. 1# ~8# 样品的平均晶粒度分析结果 (选取与各物相对应的最强独立衍射峰进行分析) 依次为 15.5 、 16.2 、 25.3 、 38.3 、 40.1 、 $49.6/60.6$ 、 88.5 、 131nm . 对上述 1# ~8# 样品的物相和平均晶粒度分析结果如表 1 所示. 依据 XRD 结果, 图 3 给出了纳米 $n\text{-TiO}_2$ 系列样品晶胞大小 (体积) 随温度的变化情况.

图 2 和表 1 结果表明, 在低于 B 峰的温区内 ($< 800^\circ\text{C}$), $n\text{-TiO}_2$ 样品基本维持着板钛矿结构, 在 400°C 以下平均晶粒度也基本不变. 图 2(a) 和 (b) 的一致说明: DTA 曲线上的 A 峰显然对应着 $n\text{-TiO}_2$ 样品中物理或化学吸附的脱附过程, 因为 TG 曲线上相应地出现了失重, 而在 A 峰出现前后, 样品的 XRD 物相和微结构参数均无什么变化. 纳米微晶由于表面积大、活性强而特别易于吸附水分和氧气等杂质, 在对样品进行升温热处理的过程中, 这些物理和化学吸附的杂质就会因脱附进入到空气中, 样品的热重 TG 曲线便会出现失重, 同时其 DTA 曲线上也相应出现一个吸热峰. 由于吸附是一种较弱的作用, 样品 DTA 曲线因物理或化学脱附而出现的吸热峰一般是处于较低温区内.

另外, 从图 2 中也注意到, 所制备的 $n\text{-TiO}_2$ 原始样品主要是板钛矿结构, 但其中也存在着极少量金红石结构的成分, 说明在由液相法制备板钛矿结构的 $n\text{-TiO}_2$ 微晶时, 金红石 $n\text{-TiO}_2$ 也有一定产率, 这一点与由气相法制备 $n\text{-TiO}_2$ 的情形^[6] 有相似之处. 由图 2 可知: 在 800°C 以下样品中的少量金红石基本不发生大的变化, 因此, 我们在研究板钛矿 $n\text{-TiO}_2$ 微晶热分析特性时, 可以不考虑原始样品中极少量金红石 $n\text{-TiO}_2$ 的影响.

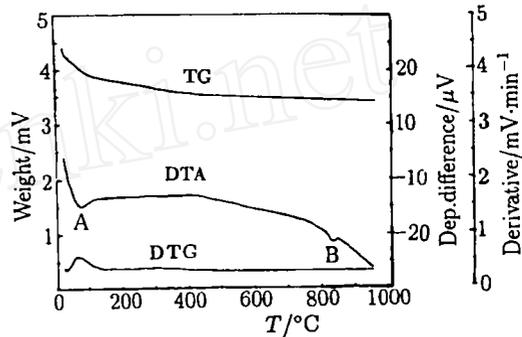


图 1 板钛矿 $n\text{-TiO}_2$ 微晶原始样品的热分析特性曲线

Fig.1 Curves for thermal analysis behavior of original sample of nanocrystalline brookite TiO_2 . Scanning rate of temperature is $25^\circ\text{C}/\text{min}$

图 2(d)~(g) 中结果有力地表明, 在 DTA 曲线 B 峰出现的温区内, n -TiO₂ 样品处于板钛矿、锐钛矿和金红石共存的混合相, 图中结果明确显示混合相的演变过程: 当温度为 800°C(B 峰起始点) 时, 原板钛矿 n -TiO₂ 虽基本维持原有结构, 但已明显表现出了向锐钛矿转变的趋势 [见图 2(d)]; 当温度为 810°C(B 峰前部) 时, 原板钛矿 n -TiO₂ 已处于锐钛矿结构为主、金红石次之、板钛矿最弱的状态 [见图 2(e)]; 到 818°C(B 峰中部) 时, 金红石和锐钛矿强度相当, 板钛矿已极少 [见图 2(f)]; 到 831°C(B 峰后部) 时, 混合相中已是以金红石结构为主体, 锐钛矿极少, 板钛矿基本不存在 [见图 2(g)]. 图 2(h) 表明, 在 B 峰出现之后的温区中, 样品则完全为金红石结构. 这证实, DTA 曲线上的 B 峰虽然很小, 但它却完全对应于 n -TiO₂ 样品结构从板钛矿经过锐钛矿向着金红石的结构相变过程—TG 曲线上也未出现失重. 这一相变对应于 n -TiO₂ 晶型的转变、伴随着吸热的过程, 属于一级相变.

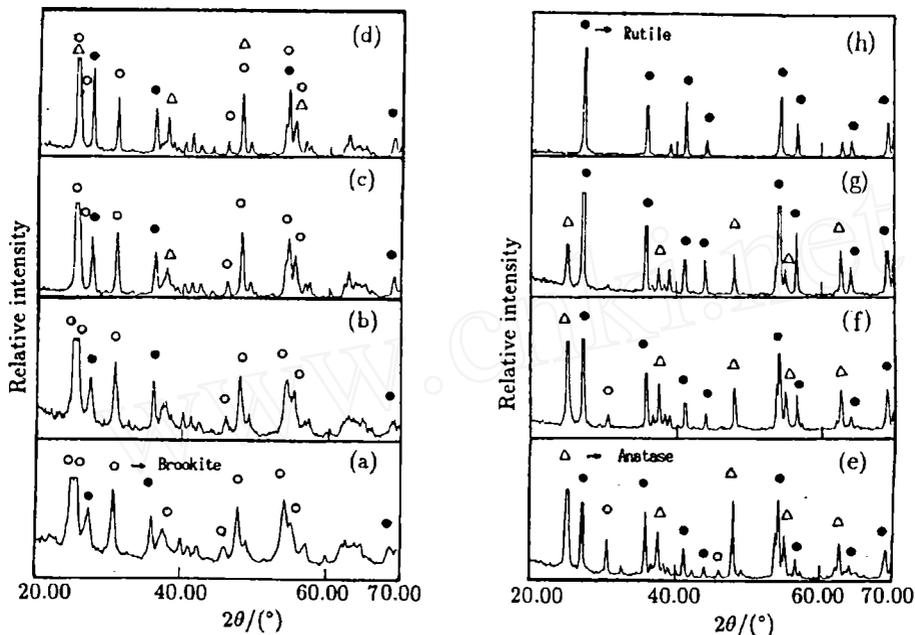


图 2 板钛矿 n -TiO₂ 微晶原始样品及其系列热处理样品的 X 射线衍射 (XRD) 图谱

Fig.2 X-ray diffraction spectra for original sample of nanocrystalline brookite TiO₂ and its series of heat-treating samples

(a) Original sample (1#); (b) Quenched at 400°C(2#); (c) Quenched at 652°C(3#); (d) Quenched at 800°C(4#); (e) Quenched at 810°C(5#); (f) Quenched at 818°C(6#); (g) Quenched at 831°C(7#); (h) Quenched at 1000°C(8#)

表 1 板钛矿 n -TiO₂ 微晶原始样品及其系列热处理样品的 XRD 分析结果

Table 1 Results of XRD for original sample of nanocrystalline brookite TiO₂ and its series of heat-treating samples

Code	1	2	3	4	5	6	7	8	
Quenching temperature/°C	Original	400	652	800	810	818	831	1000	
Phase	Brookite	Brookite	Brookite	Brookite $\xrightarrow{\text{Anatase}}$ Rutile				Rutile	
Mean grain size/nm	15.5	16.2	25.3	38.3	40.1	Anatase 49.6	Rutile 60.6	88.5	131

图 2 和表 1 基本给出了 $n\text{-TiO}_2$ 原始样品在升温过程中物相和平均晶粒度的连续变化情况,同时也较明确地揭示了其先后发生的脱附和结构相变过程。

从上述差热分析、XRD 物相分析和平均晶粒度分析结果得到: DTA 曲线上的 A 峰对应于样品的脱附过程;在热处理过程中所制备的 $n\text{-TiO}_2$ 样品,在 800°C 以下基本维持原相(板钛矿结构),在 400°C 以下晶粒度基本不变(这说明亚稳结构的板钛矿 $n\text{-TiO}_2$ 晶粒有较高的生长激活能),而在 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 温区内,晶粒较缓慢地长大;在 $800\sim 850^\circ\text{C}$ 温区内出现一级相变,晶粒度发生了很大的变化—晶粒迅速长大,在 $810\sim 831^\circ\text{C}$ 的很小温区内,晶粒度增大了一倍;在高于 DTA 曲线上 B 峰的很宽温区内,晶粒仍在快速长大,我们认为,这是比板钛矿 $n\text{-TiO}_2$ 晶粒更稳定的金红石 $n\text{-TiO}_2$ 晶粒的正常长大过程,但这一过程始自相变的发生。所以 B 峰主要由结构相变所引起,而且这一相变同时也促进了晶粒的生长过程。

不少纳米材料具有亚稳态结构,在足够高的温度下,其颗粒将形成相对稳定的相。所制备的 $n\text{-TiO}_2$ 原始样品为板钛矿结构,当温度升到一定程度时, $n\text{-TiO}_2$ 晶粒原有的亚稳结构状态被破坏,并向较稳定的晶型转变,在 B 峰出现之后,样品已完全变为稳定的金红石结构。

4 结论

1. 样品 DTA 曲线上存在两个明显的吸热峰,在较低温区出现的较大的 A 峰对应于物理或化学吸附的脱附过程(相对应的 TG 曲线上出现明显失重);在较高温区出现的较小的 B 峰,则对应于 $n\text{-TiO}_2$ 原始样品结构从板钛矿经锐钛矿向金红石的一级相变过程(相对应的 TG 曲线上并未出现失重)。

2. 伴随着这个一级相变的发生, $n\text{-TiO}_2$ 晶粒随温度上升而快速长大;在高于 B 峰的温区中,存在着 $n\text{-TiO}_2$ 晶粒的正常长大过程。在此结构相变过程中,处于亚稳态的板钛矿 $n\text{-TiO}_2$ 经过锐钛矿转变为结构最稳定的金红石 $n\text{-TiO}_2$ 。实验结果表明, B 峰对应于 $n\text{-TiO}_2$ 晶型的转变,即它是由结构相变引起的。

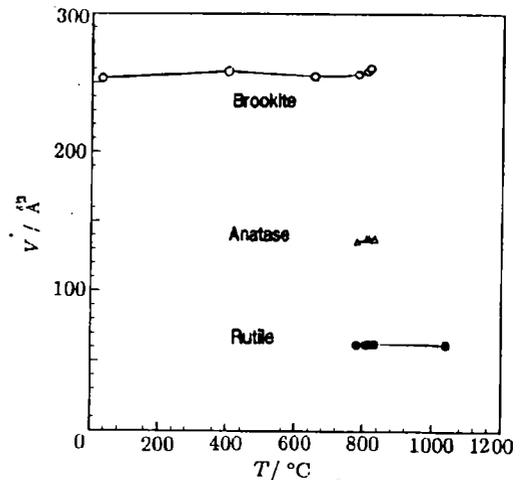


图 3 纳米 TiO_2 微晶晶胞体积随温度的变化
Fig.3 Changes of cell volume of $n\text{-TiO}_2$ with temperature

参 考 文 献

- 1 张立德, 牟季美. 纳米材料科学. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994. 150.
- 2 Qin X Y, Wu X J, Zhang L D. *NanoStructured Materials*, 1995, 5 (1): 101.
- 3 朱 勇. 科学通报, 1994, 39 (5): 469.
- 4 Ayyub P, Multani M, Barma M, et al. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1988, 21 (10): 2229.
- 5 鲁圣国, 刘鸿凌, 张良莹等. 科学通报, 1995, 40 (5): 472.
- 6 日本工业调查会编辑部编. 陈俊彦译. 最新精细陶瓷技术. 北京: 中国建筑工业出版社, 1988.

232.

7 Zhang L, Li B, Mo C M, *et al.* *NanoStructured Materials*, 1995, 5 (3): 299.

8 陈林深, 吕光烈. 化学学报, 1995, 53 (10): 966.

Study on Thermal Analysis Behavior of Nanocrystalline Brookite TiO₂

YE Xisheng SHA Jian JIAO Zhengkuan

(Department of Physics, Zhejiang University Hangzhou 310027 China)

PENG Zifei ZHANG Lide

(Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences Hefei 230031 China)

Abstract

Using DTA measurement on nanocrystalline brookite TiO₂ sample, we found two endothermic peaks on DTA curve. From XRD analysis of the original nanocrystalline TiO₂ and its heat-treating samples, we obtained the following results: the first endothermic peak (peak A) corresponds to the desorption of physical or chemical absorption; the second one (peak B) is related to the first order phase transition from brookite to anatase then to rutile, and this structural phase transition is beneficial to the growth of nanocrystalline grains.

Key words nanocrystalline TiO₂, DTA, XRD, first order phase transition