

文章编号: 1000-324X(2007)01-0059-06

## 胶溶 - 水热晶化过程中纳米 $\text{TiO}_2$ 晶粒聚集机理及形貌的研究

吕德义, 卞飞荣, 许 可, 郑遗凡, 李小年

(浙江工业大学资源与环境催化研究所, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310014)

**摘 要:** 通过 XRD、SEM 和动态光散射粒度测定仪 (DLS) 研究了胶溶及水热晶化过程中纳米  $\text{TiO}_2$  晶粒聚集行为及形貌. 实验结果表明, 在胶溶无定形沉淀过程中所形成的大小为 10~15nm 的锐钛矿 (A) 型胶粒或金红石 (R) 型胶粒 (初级粒子) 易定向聚集成更大的、具有 (30~50)nm×(80~100)nm 的次级晶粒. 含有次级晶粒的溶胶前驱液在水热晶化过程中, 次级晶粒发生崩裂并生长成结晶度更高的大小约为 10~30nm 球形 (A 型) 和大小约为 20~60nm 棒状 (R 型) 纳米  $\text{TiO}_2$ .

**关 键 词:** 二氧化钛; 聚集结晶; 胶溶; 水热晶化

**中图分类号:** TF123 **文献标识码:** A

### Aggregation Behavior and the Resulting Morphology of Nanocrystalline Titania in Peptization and Hydrothermal Process

LÜ De-Yi, BIAN Fei-Rong, XU Ke, ZHENG Yi-Fan, LI Xiao-Nian

(Resource & Environment Catalysis Institute, State Key Laboratory Breeding Base of Green-Chemical Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** During the process of peptization and hydrothermal crystallization, the aggregation behavior and the resulting morphology of nanocrystalline titania ( $\text{TiO}_2$ ) were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and dynamic light scattering (DLS) techniques. The results show that during peptization process the mixture of rutile-type and anatase-type primary particles with 10–15nm in diameter formed by peptizing the precipitated amorphous titania are transformed into rod-like secondary crystalline grains with sizes of (30–50)nm × (80–100)nm through an oriented aggregation mechanism, which obey a crystal face-matching rule. In the process of hydrothermal crystallization under 180°C, however, the rod-like secondary crystalline grains are first broken into nanoparticles with diameter in the range of 10–15nm (namely the same sizes as those of the primary particles), and the formed nanoparticles then grow in hydrothermal solution. The finally resulting particles with the sizes of 10–30nm (spherical anatase) and 20–60nm (rod-like rutile) are found to have a higher crystallization degree than the primary particles formed in the process of peptization.

**Key words** titania; aggregation crystallization; peptization; hydrothermal crystallization

## 1 引言

作为一种经典的半导体材料,  $\text{TiO}_2$  经纳米化后具有良好的耐候性、耐腐蚀性、较高的化学稳定性和热稳定性等物理化学性质. 鉴于纳米  $\text{TiO}_2$  在功能陶瓷、半导体、传感材料、光催化等诸多领域的

应用前景<sup>[1,2]</sup>, 纳米  $\text{TiO}_2$  一直是纳米材料界的重点研究对象. 尤其是常温制备具有一定晶型分布 (单一金红石型 (R)、单一锐钛矿型 (A) 或具有一定比例的金红石型和锐钛矿型混晶) 的纳米二氧化钛更是研究的热点之一<sup>[3~9]</sup>. 其中, 水解 - 胶溶法颇受人们的关注和青睐<sup>[4,5,10~13]</sup>. Kumar<sup>[14]</sup> 等人首先比

收稿日期: 2006-01-06, 收到修改稿日期: 2006-05-12

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-04-0557)

作者简介: 吕德义 (1958-), 男, 博士, 教授. E-mail: lvdeyi@zjut.edu.cn

较了经过胶溶和未经胶溶制得的纳米  $\text{TiO}_2$  的相变行为和密度. 发现同样条件下经过胶溶的样品中有 R 晶型生成. Zhang<sup>[5]</sup>、Yang<sup>[10]</sup> 和 Bischoff<sup>[15]</sup> 等人研究了低  $[\text{H}^+]/[\text{Ti}]$  摩尔比条件下 ( $[\text{H}^+]/[\text{Ti}] \leq 4$ ), 胶溶剂浓度、胶溶温度和陈化时间等因素对产品晶体结构、晶粒大小、比表面积等的影响, 指出低温胶溶有利于 R 晶型生成而高温胶溶则有利于 A 晶型的生成.

用于胶溶法制备纳米  $\text{TiO}_2$  的常用胶溶剂有无机酸<sup>[4,5,9,10,16,17]</sup>、有机酸<sup>[18]</sup> 和有机碱<sup>[11,19,20]</sup>. 无机酸胶溶剂有利于 R 晶相的生成<sup>[5,10]</sup>, 而有机酸、碱由于有机基团对钛粒子的螯合作用, 有利于 A 晶相的生成和稳定<sup>[18]</sup>. 无机酸 ( $\text{H}^+$ ) 作为胶溶剂, 在胶溶过程中促进无定型沉淀溶解并形成具有 A 或 R 型结构的胶粒. 其机理被认为是  $\text{H}^+$  首先作用于钛链中桥氧键 ( $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$ ) 上的氧原子, 为随后的结构重排并形成 A、R 胶粒创造了条件. 然而, 在胶溶过程中, 体系同时存在无定型沉淀的溶解、形成胶粒、胶粒的聚集过程<sup>[21]</sup>. 胶粒的聚集是用胶溶法制备纳米  $\text{TiO}_2$  常见的问题. 尽管 Zeng<sup>[18]</sup> 等人认为在水解-胶溶过程中存在胶粒聚集现象, Vorkapic<sup>[21]</sup> 还明确指出通过水解-胶溶法所制备的溶胶是由几个初级粒子聚集而成的次级粒子构成的, 并研究了聚集过程动力学. 但是, 关于胶粒 (初级粒子) 通过聚集形成具有更大尺寸的次级粒子及其聚集生长方式和形貌却很少有文献报道. 而这些恰好决定了通过水解-胶溶法所制备的最终产品粒度大小、结构形态及其物理性质. 为了了解胶溶过程胶粒聚集、晶粒生长以及决定最终晶粒形貌的原因, 本文通过场发射扫描电镜 (SEM)、XRD 等手段研究了不同条件下的胶溶过程和最终产物的粒度、形貌等, 并探讨了胶溶-水热晶化过程中纳米  $\text{TiO}_2$  晶粒所经历的胶粒形成-聚集-崩裂-再生长的行为.

## 2 实验部分

### 2.1 实验试剂和仪器

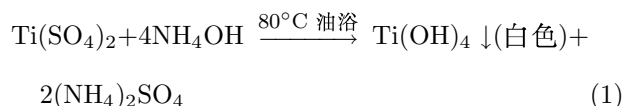
所用的  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  为化学纯 (上海医药集团上海化学试剂公司), 氨水、浓硝酸等都为市售的分析纯.

采用 Thermo ARL SCINTAG X' TRA X 射线衍射仪 ( $\text{Cu K}\alpha$  辐射,  $\lambda=1.54056\text{\AA}$ , 扫描范围  $2\theta=20^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描步速  $0.02^\circ/\text{s}$ ) 表征在不同条件下制备的纳米  $\text{TiO}_2$  的晶型和结晶度, 并通过随机软件计算纳米  $\text{TiO}_2$  不同晶面的晶面尺寸; 通过 Nano-ZS90 动态光散射粒度测定仪 (DLS) 表征溶胶的粒径分布; 所制备的纳米  $\text{TiO}_2$  的粒径和形貌用 Hitachi S-4700 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 表征, 电子加速电压为 15kV.

### 2.2 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 的水解

将  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  用少量去离子水溶解后倒入容量为 500mL 的三口烧瓶中, 定容至 300mL, 溶液澄清透明.

在  $80^\circ\text{C}$  的油浴中和一定的搅拌速度 (大约为 110r/min) 下, 按  $[\text{NH}_3]/[\text{Ti}]=1.5:1.0$  的比例往溶液中加入浓度为 5mol/L 的  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  溶液, 反应方程式见式 (1).

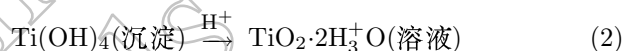


此水解反应很剧烈, 有大量白色沉淀生成. 继续搅拌 30min, 直至反应完全. 待水解液冷却到室温后, 离心分离, 倾去上层清液.

离心分离后的白色沉淀用去离子水洗涤、离心分离, 共进行 4 次, 直至上层清液用 5% 的  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  检测不到  $\text{SO}_4^{2-}$ , 这时  $[\text{SO}_4^{2-}] < 10^{-9}\text{mol/L}$ .

### 2.3 胶溶

用浓度为  $1\text{mol/dm}^3$  的  $\text{HNO}_3$  作胶溶剂, 将上述洗净的白色无定型沉淀分散到胶溶剂中, 在温度为  $60^\circ\text{C}$  条件下搅拌一定时间制成  $\text{TiO}_2$  溶胶, 胶溶过程如下:



在不同条件下制得的溶胶分成两部分, 一部分胶溶后直接进行旋转蒸发, 以考查不同胶溶条件 (时间、酸度) 对晶型、粒度的影响; 另一部分用于水热晶化. 根据胶溶剂 ( $\text{HNO}_3$ ) 的用量, 制得的  $\text{TiO}_2$  溶胶可以是具有 R 晶型的胶粒、或是具有 A 晶型的胶粒、或是具有 R、A 晶型胶粒混合的溶胶体系.

实验结果表明, 胶溶 1h 时胶溶体系形成淡蓝色的溶胶. 进一步延长胶溶时间至 1.5h, 此时体系由淡蓝色渐渐变成乳白色.

### 2.4 水热晶化

将 2.3 制得的具有一定  $[\text{H}^+]/[\text{Ti}]$  摩尔比的溶胶, 倒入内衬聚四氟乙烯的水热反应釜内. 在一定的晶化温度下 (如没有特殊说明, 晶化温度均为  $180^\circ\text{C}$ ) 水热晶化一定时间, 晶化结束后体系冷却至室温, 取出产物, 用去离子水反复洗涤, 并离心分离, 直到分离所得的上层清液的 pH 值为 7 左右. 洗净的白色沉淀放入烘箱内在  $60^\circ\text{C}$  干燥 24h, 得到具有一定晶型的高结晶度纳米  $\text{TiO}_2$ .

## 3 结果和讨论

### 3.1 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 沉淀的胶溶及胶粒的形成

$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  在  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  溶液中极易水解, 水解产物为白色沉淀. 图 1(a) 为新鲜沉淀经  $60^\circ\text{C}$  干燥 24h 后所得样品的 XRD 图谱, 在 A(101) 和 R(110) 特征

峰处有一宽的相对强度很弱的馒头峰, 显示在该条件下得到的沉淀基本上为无定型 TiO<sub>2</sub>, SEM 结果表明, 这些无定型沉淀为一蓬松的聚集体。

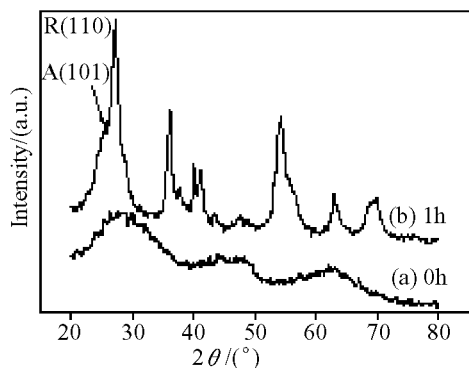


图 1 不同胶溶时间所得溶胶 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of colloid samples peptized for different time

[H<sup>+</sup>]/[Ti]=1.6. (a) 0h; (b) 1h

将上述水解沉淀物在 60°C 下胶溶. 图 1(b) 是胶溶 1h 的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 在胶溶进行到 1h 时, 无定型沉淀在胶溶剂 H<sup>+</sup> 的作用下, 已形成不同晶型的溶胶, 且以 R 晶型为主 (2θ=27.45°), 同时伴随有少量 A 晶型 (2θ=25.28°).

在胶溶过程中, 胶溶剂中的 H<sup>+</sup> 进攻钛氧桥上的氧原子, 使新鲜的无定型沉淀氧桥键发生断裂, 生成结构为 ≡Ti-OH 或 -O(OH)Ti(OH)O- 单元进而发生溶解<sup>[5,10]</sup>, 反应体系由白色沉淀变成淡蓝色溶胶. 然而, 随着胶溶进行到 1.5h, 体系由淡蓝色变成乳白色, 且 [H<sup>+</sup>] 越高, 淡蓝色持续的时间越短. 产生这一现象的可能原因是结构单元 ≡Ti-OH 或 -O(OH)Ti(OH)O- 在 H<sup>+</sup> 作用下通过羟聚<sup>[4,22]</sup>一方面形成更多晶核, 同时使晶粒长大 (图 4); 另一方面随着胶溶的进行, 结构单元 ≡Ti-OH 或 -O(OH)Ti(OH)O- 的浓度不断增大, 当达到某一临界浓度时又重新生成了新的颗粒更小的无定型沉

淀 (图 6(a)), 从而导致溶胶由淡蓝色变成乳白色. 此外, 实验结果还表明, 在较低 [H<sup>+</sup>]/[Ti] 摩尔比 ([H<sup>+</sup>]/[Ti]<4) 和低温条件下, 胶溶较慢, 更容易生成热力学稳定的 R 型胶粒; 反之亚稳相 A 型胶粒更容易生成.

图 2 是用 XRD 随机软件计算的不同胶溶时间 R(110) 晶面尺寸的平均值. 从图中可知, 在 [H<sup>+</sup>]/[Ti]=1.6 条件下胶溶 1h 时, 平均粒度为 11nm, 与用动态光散射粒度测定仪 (DLS) 测得的胶粒粒度分布为 5~12nm 结果十分吻合 (图 3).

表 1 给出了不同 [H<sup>+</sup>]/[Ti] 条件下, 通过胶溶或胶溶 - 水热晶化法制备的纳米 TiO<sub>2</sub> 晶型和初级晶粒的大小.

从表中可以看出, [H<sup>+</sup>]/[Ti]=0 的胶溶 (即水解) 产物正如图 1(a) 所示为无定型 TiO<sub>2</sub>, 经水热晶化后则为 D<sub>A(101)</sub>=18.9nm 的 A 型晶粒. [H<sup>+</sup>]/[Ti]=0.8 时, 无论是胶溶产物, 还是胶溶 - 水热晶化产物, 皆为粒度较小的 A 型晶粒. 当 [H<sup>+</sup>]/[Ti]≥1.6 直到 6.4 时, 经胶溶得到的皆为 R 型纳米 TiO<sub>2</sub>, 初级晶粒大小 (D<sub>R(110)</sub>) 为 12.3~13.7nm, 基本不随 [H<sup>+</sup>]/[Ti] 变化; 而胶溶 - 水热晶化得到的是 A 型和 R 型的混晶, 其中 A 型晶粒的大小 (D<sub>A(101)</sub>) 约为 13nm, 而 R 型晶粒的大小 (D<sub>R(110)</sub>) 约为 23nm, 明显大于 A 型晶粒. 表 1 的实验结果表明, 无论是胶溶法, 还是胶溶 - 水热法, [H<sup>+</sup>]/[Ti] 的改变对纳米 TiO<sub>2</sub> 的晶型有着显著的影响, 但对 TiO<sub>2</sub> 初级晶粒的大小则没有影响. 为此, 下面在讨论胶溶 - 水热晶化过程中晶粒聚集机理及形貌时, 以 [H<sup>+</sup>]/[Ti]=1.6 为例.

### 3.2 胶粒的聚集和次级粒子的形貌

图 4 分别为胶溶 1h(a); 8h(b) 的 SEM 图像. 从图 4(a) 及其右上角插图 (放大 10 万倍) 可以看出, 胶溶 1h 时, 大多数粒子大小约为 10nm×20nm. 当胶溶时间为 8h 时, 粒子的大小约为 30nm×100nm (图 4(b)) 很显然, 随着胶溶时间增加, 粒子的表观尺寸增大.

表 1 不同 [H<sup>+</sup>]/[Ti] 所得溶胶及水热晶化产物粒径

Table 1 Effect of the ratio [H<sup>+</sup>] to [Ti] on the grain size of sols obtained by different preparation methods

[H <sup>+</sup> ]/[Ti]	Grain size of sols sample by method A*		Grain size of hydrothermal crystallization sample by method B**	
	D <sub>A(101)</sub> /nm	D <sub>R(110)</sub> /nm	D <sub>A(101)</sub> /nm	D <sub>R(110)</sub> /nm
0	—	—	18.9	—
0.8	6.5	—	8.7	—
1.6	—	12.3	—	23.1
3.2	—	12.7	12.5	23.3
6.4	—	13.7	13.4	22.7

A\*: Peptized at different [H<sup>+</sup>]/[Ti] for 2h

B\*\*: Peptized at different [H<sup>+</sup>]/[Ti] for 2h, and then hydrothermal-treated for 4h

但进一步比较图 2 和 4 发现, 随着胶溶时间延长, 由 SEM 表征的结果是粒子越长越大, 胶溶 8 h 时, 长成大小约为  $30\text{nm} \times 100\text{nm}$  的棒状粒子 (图 4(b)); 而图 2 的结果是  $D_{R(110)}$  晶面尺寸随着胶溶时间延长而减小. 很显然, 从 SEM 图像所观察到的粒度大小明显大于用 XRD 随机软件计算的结果. 由此我们认为, SEM 图中所观察到的颗粒并不是单个胶粒的大小, 而是由若干个  $10 \sim 15\text{nm}$  左右的胶粒聚合而成的次级晶粒<sup>[21]</sup>. 即胶溶 1h 后, 体系已开始发生胶粒聚集过程. 这与实验中所观察到的 1h 后体系由淡蓝色透明溶胶渐渐变成浑浊乳白色溶胶的现象是一致的. 溶胶是多相不稳定体系, 包含了较大的表面能, 有聚集长大的倾向. 所以随着胶粒数量的增多, 胶粒将自发地聚集长大. 正如图 4 的 SEM 结果所示, 图 4(b) 中晶粒大小约  $30\text{nm}$  (球形) 和  $20\text{nm} \times 80\text{nm}$  (棒状), 有的甚至达  $100\text{nm}$  以上, 明显比 1h 时的结果大.

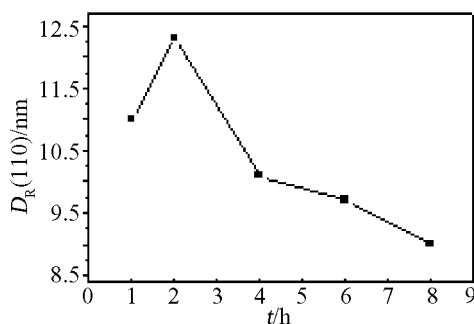


图 2 胶溶时间对胶粒  $D_{R(110)}$  的影响

Fig. 2 Effect of peptization time on the  $D_{R(110)}$  of the colloids

$[\text{H}^+]/[\text{Ti}]=1.6$

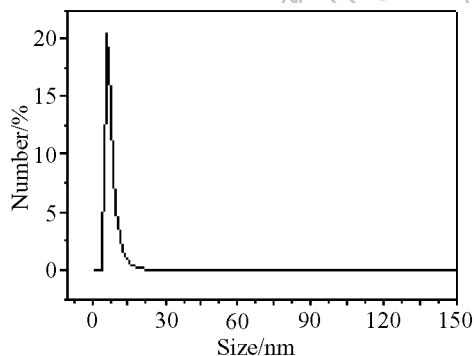


图 3 胶溶 1h 时所得溶胶的粒径分布图

Fig. 3 Particle size distribution of the colloid peptized for 1h

$[\text{H}^+]/[\text{Ti}]=1.6$

图 5 SEM 图像更清楚显示了胶溶过程中胶粒聚集结晶的过程. 从图 5 中可以看到一个个具有一定形貌的大小约为  $30\text{nm} \times 100\text{nm}$  的聚集体 (次级晶粒) 皆是由一颗颗粒度约为  $10 \sim 20\text{nm}$  的球形初级粒子聚集而成的, 有穗状 (箭头 A 所指), 有节状 (箭头 B 所指), 更多的是具有棒状形貌的聚集体. 右上

角为图中箭头 B 所指的聚集体经放大 20 万倍后的插图. 图中节状的聚集体 (次级粒子) 更清楚的显示出该聚集体是由一颗颗具有同样大小 (约  $20\text{nm}$ ) 的颗粒像串珍珠一样串制而成, 决非小颗粒 (胶粒) 在大晶粒上简单吸附形成的聚集体, 而且也不是各向同性随机聚集的球形聚集体. 这是因为, 具有一定晶型结构的胶粒在聚集过程中要遵守晶面匹配的原则, 这样能减少胶粒间晶界能, 使聚集体趋于更加稳定.

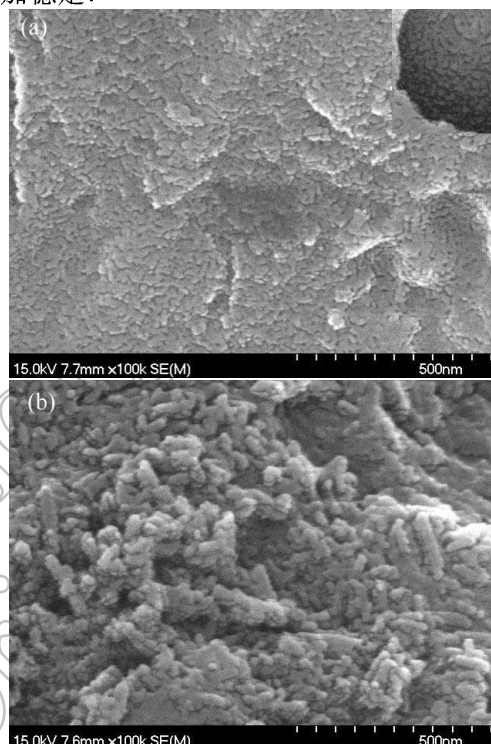


图 4 不同胶溶时间所得溶胶样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of colloids peptized for different time

(a) 1h; (b) 8h.  $[\text{H}^+]/[\text{Ti}]=1.6$

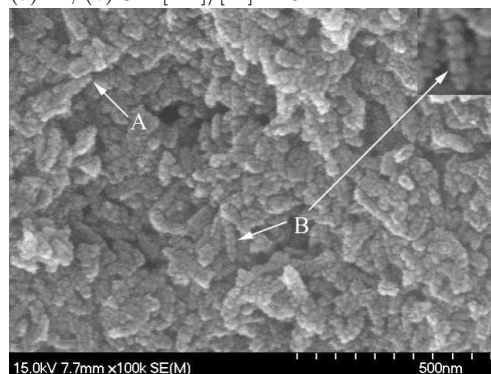


图 5  $[\text{H}^+]/[\text{Ti}]=1.6$  时胶溶 2h 所得溶胶样品的 SEM 图像

Fig. 5 SEM photograph of colloid peptized at  $60^\circ\text{C}$  and  $[\text{H}^+]/[\text{Ti}]=1.6$  for 2h

### 3.3 次级粒子的崩裂和初级晶粒的生长

胶溶过程通过胶粒的聚集、重排, 形成具有一定形态的次级粒子. 在聚集过程中, 按晶体结构

和热力学要求, 胶粒的聚集应尽可能地按晶面匹配原则进行. 实际胶溶过程中, 随着胶粒数量迅速增加, 在巨大的表面能的作用下, 胶粒之间迅速聚集, 其聚集过程是非平衡过程, 晶粒与晶粒之间存在晶界, 晶界相当于两晶粒之间的过渡层. 从图 5 右上角插图可以看出, 其厚度约 1nm 左右. 根据胶溶过程中胶粒聚集速率较快的实验现象可推知, 晶粒间位相差应较大, 属于大角度晶界. 处在晶界间的原子或多或少偏离平衡位置, 原子排列相对无序. 所以, 相对于晶体内部, 晶界处在较高的能量状态<sup>[23]</sup>. 换言之, 胶粒尽管通过聚集形成次级粒子大大地减小了表面能, 使体系趋于稳定, 但在次级粒子内部还存在着一定的晶界能. 这些晶界能将是次级粒子不稳定的潜在因素. 图 6(a) 是  $[\text{H}^+]/[\text{Ti}]=6.4$ , 在  $60^\circ\text{C}$  经 2h 胶溶后的 SEM 图像. 图 6(b) 和 (c) 是以图 6(a) 所示的样品作为前驱液经  $180^\circ\text{C}$  分别水热晶化 1h 和 4h 后的 SEM 图像. 从图 6(a) 可以看出, 尽管在聚集体 (次级粒子) 表面覆盖有薄薄的一层无定形  $\text{TiO}_2$  (这些无定形微粒是由无定形沉淀在较高浓度的  $\text{H}^+$  作用下

发生桥氧键断裂、溶解而形成的结构单元  $\equiv\text{Ti}-\text{OH}$  或  $-\text{O}(\text{OH})\text{Ti}(\text{OH})\text{O}-$  浓度迅速增加, 来不及形成具有一定晶型结构的胶粒而再次聚集形成的), 但透过无定形覆盖层, 还是能很清楚地看到一颗颗具有一定形貌的次级粒子. 然而经高温 ( $180^\circ\text{C}$ ) 水热晶化后, 此前存在的一颗颗具有一定形貌的次级粒子几乎不复存在, 看到的是粒度为 10nm 左右的初级晶粒. 比较图 6(a) 和 (b) 我们认为, 在胶溶过程中形成的次级粒子在水热晶化条件下发生了崩裂. 很明显, 次级粒子内部的晶界能是导致其在高温下不能稳定存在进而发生崩裂的根本原因. 水热晶化是一溶解 - 结晶过程, 其特有的高温高压条件, 有利于晶体的生长和发育. 因此, 发生崩裂后的初级晶粒将进一步长大, 而且晶化程度更高. 正如图 6(c) 所示, 经 4h 水热晶化后, 产品中主要是直径 10~30nm 的晶化程度较高的球形锐钛矿型晶粒, 同时有少量大小约为  $20\text{nm}\times 60\text{nm}$  的棒状金红石型晶粒. 实验发现, 当  $[\text{H}^+]/[\text{Ti}]=1.6$  时, 在胶溶 - 水热晶化过程中初级粒子同样存在类似于  $[\text{H}^+]/[\text{Ti}]=6.4$  时聚集 - 崩裂 - 析出过程, 如图 7 所

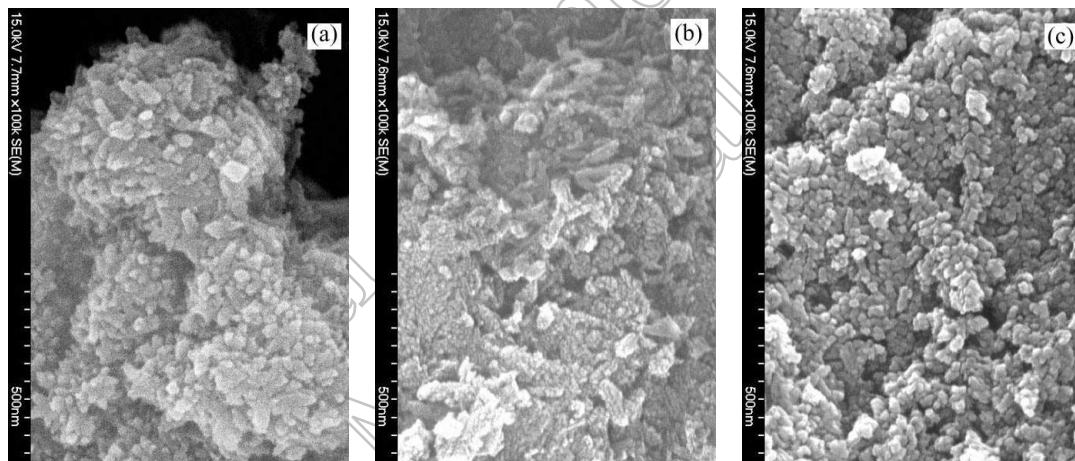


图 6  $[\text{H}^+]/[\text{Ti}]=6.4$  时胶溶 2h 所得溶胶样品 (a) 及相应水热晶化 1h(b)、4h(c) 样品 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of colloid peptized at  $[\text{H}^+]/[\text{Ti}]=6.4$  for 2h (a), then hydrothermal-treated for 1h (b) and 4h (c)

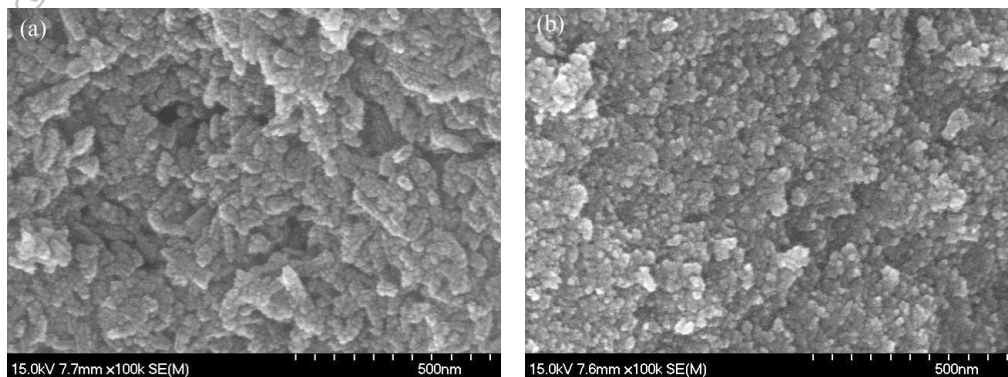


图 7  $[\text{H}^+]/[\text{Ti}]=1.6$  时胶溶 2h 所得溶胶样品 (a) 及相应水热晶化 4h(b) 样品 SEM 照片

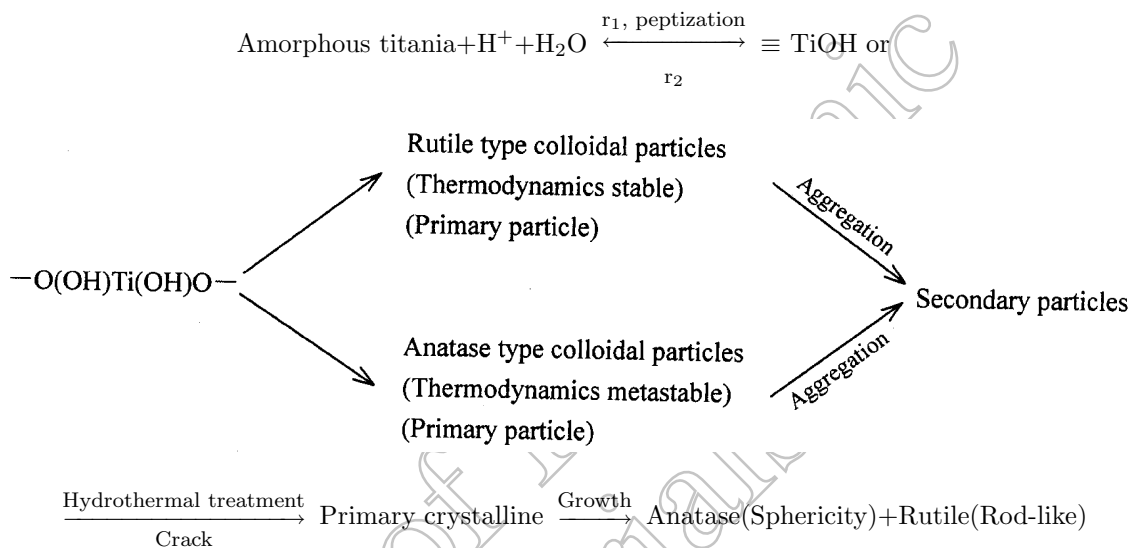
Fig. 7 SEM photographs of colloid peptized at  $[\text{H}^+]/[\text{Ti}]=1.6$  for 2h (a) followed by hydrothermal-treated for 4h (b)

示. 实际上, 在实验范围内的不同  $[H^+]/[Ti]$  条件下, 纳米  $TiO_2$  晶粒皆存在类似图 5 到图 6 从胶溶时初级粒子聚集形成次级粒子到水热晶化时次级晶粒发生崩裂, 生成晶化程度更高、粒度更大的初级粒子的过程.

## 4 结论

胶溶-水热晶化法是一种常温制备具有一定晶型纳米  $TiO_2$  的有效方法. 胶溶过程中在胶溶剂  $H^+$

作用下, 首先, 水解沉淀物发生溶解, 形成结构单元  $\equiv Ti-OH$  或  $-O(OH)Ti(OH)O-$ . 这些结构单元继续在  $H^+$  作用下经羟聚相互结合、重排形成具有一定晶型的胶核, 进而形成胶粒. 大量的胶粒在巨大的表面能作用下, 按晶面匹配原则, 聚集成具有一定形貌的次级粒子. 在水热晶化过程中, 次级粒子由于晶界能作用而发生崩裂, 形成新的初级粒子. 然后, 初级粒子在水热晶化条件下生长并晶化成具有更高结晶度的 A 晶型 (球形) 和 R 晶型 (棒状). 整个过程的机理如下:



**致谢** 本论文的研究工作除了得到教育部新世纪人才计划 (NCET-04-0557) 的支持外, 还得到了浙江省工业催化重中之重学科开放基金的支持, 在此一并感谢.

## 参考文献

- [1] Hoffman M R, Martin S T, Choi W Y, *et al.* *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 69-96.
- [2] 高 濂, 郑 珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用, 第 1 版. 北京: 化学工业出版社, 2002, **12**: 260-282.
- [3] 张汝冰, 高 濂 (ZHANG Ru-Bing, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (2): 253-258.
- [4] 孙 静, 高 濂 (SUN Jing, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (2): 505-508.
- [5] Zhang Rubing, Gao Lian. *Materials Research Bulletin*, 2001, **36**: 1957-1965.
- [6] Wang C C, Ying J Y. *J. Chem. Mater.*, 1999, **11**: 3113-3120.
- [7] Zhao J Z, Wang Z C, Wang L, *et al.* *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, **17**: 1867-1869.
- [8] Rodriguez T R, Vargas S, Aarroyo M R, *et al.* *J. Mater. Res.*, 1997, **12**: 439-442.
- [9] Vargas S, Arroyo R, Haro E, *et al.* *J. Mater. Res.*, 1999, **14** (10): 3932-3937.
- [10] Yang J, Mei S, Ferreira J M F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (6): 1361-1368.
- [11] Yang S F, Liu Y H, Guo Y P, *et al.* *Mater. Chem. and Phys.*, 2002, **77**: 501-506.
- [12] Yang J, Mei S, Ferreira J M F. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2004, **24**: 335-339.
- [13] Terabe K, Kato K, Miyazaki H, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1994, **29** (6): 1617-1622.
- [14] Kumar K P, Kumar J, Keizer K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (5): 1396-1400.
- [15] Bischoff B L, Anderson M A. *Chem. Mater.*, 1995, **7**: 1772-1778.
- [16] Xiao F, Tsuru K, Hayakawa S, *et al.* *Thin Solid Films*, 2003, **441**: 271-276.
- [17] Xie Y B, Yuan C W, Li X Z. *Colloid. Surf. A.*, 2005, **252**: 87-94.
- [18] Zeng T Y, Qiu Y, Chen L S, *et al.* *Mater. Chem. Phys.*, 1998, **56**: 163-170.
- [19] Jeon S, Braun P V. *Chem. Mater.*, 2003, **15**: 1256-1263.
- [20] Langle M, Kim A, Audier M, *et al.* *Thin Solid Films*, 2003, **429**: 13-21.
- [21] Vorkapic D, Matsoukas T. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, **214**: 283-291.
- [22] 郑燕青, 施尔畏, 李汶军, 等. 中国科学 (E 辑), 2001, **31** (3): 204-212.
- [23] 石德珂. 材料科学基础, 第 1 版. 北京: 机械工业出版社, 1999, **5**: 100-108.