

文章编号: 1004-0609(2004)07-1171-07

电子束对 Sol-gel 法制备的 TiO_2 的 显微形貌和相变的影响^①

邵艳群^{1, 2}, 唐 电², 熊惟皓¹, 张 腾²

(1. 华中科技大学 模具技术国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 福州大学 材料研究所, 福州 350002)

摘 要: 用 Sol-gel 方法制备了纳米级 TiO_2 , 用 XRD 分析了粉末的相结构和尺寸, 并用原位 TEM 和 SED 技术详细分析了电子束对不同结构 TiO_2 的影响。XRD 结果表明: 250 °C 以下干燥的样品为无定形 TiO_2 , 360 °C 和 600 °C 热处理的样品由锐钛矿相组成, 750 °C 热处理的样品由锐钛矿(体积分数 30%)和金红石(体积分数 70%)两相组成, 当温度为 950 °C 时, 全部转变为金红石。在电子束照射下, 除了 110 °C 干燥的团聚体在短时间内未观察到锐钛矿和金红石相外, 在 250 °C 和 360 °C 加热的样品中均观察到了金红石相, 甚至全部为金红石相。颗粒尺寸增大, 电子束对相变的影响减弱, 600 °C 保温 1 h 的样品在电子束照射下短时间内未出现金红石相; 然而当样品处于锐钛矿和金红石双相时, 电子束又促进了金红石相的形成, 这与氧缺陷的增加有关。此外, 在电子束的照射下, 无定形的 TiO_2 样品中还出现了 TiC 相。

关键词: 电子束; Sol-gel 法; TiO_2 ; 相变; 显微形貌

中图分类号: TB 383; TG 113

文献标识码: A

Effect of electron beam on microstructures and phase transformation of TiO_2 prepared by Sol-gel technique

SHAO Yan-qun^{1, 2}, TANG Dian², XIONG Wei-hao¹, ZHANG Teng²

(1. State Key Laboratory of Die & Mould Technology,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. Institute for Materials Research, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Nano-sized TiO_2 was prepared by Sol-gel technique. The phase and size of the as-derived powders were analyzed by XRD. The effect of electron beam on the microstructures and phase transformation of TiO_2 heat treated at various temperatures for different times was studied by in-situ TEM and SED. It is shown that below 250 °C amorphous phase TiO_2 is presented. Upon heating the amorphous phase can be transformed to anatase and rutile and 70% (volume fraction) rutile can be detected after being calcined at 750 °C for 1h. The rest was anatase. Given the electron beam, anatase and rutile can be obtained from powders processed at 250 °C and 360 °C. With increasing sizes, the effect of electron beam on the process of phase transformation is delayed. Rutile phase can not be observed by beam heating for short time in the sample heat treated at 600 °C for 1h. However, if the two phases of anatase and rutile coexist, the electron beam can facilitate the transformation to the final stable rutile. These changes may be due to the reactive vacuum atmosphere. In addition, a new phase is identified as TiC after beam heating for some seconds in the sample with amorphous phase.

Key words: electron beam; Sol-gel technique; TiO_2 ; phase transformation; microstructure

基金项目: 福建省科技厅国际合作重点项目(2002I011)

收稿日期: 2003-11-12; 修订日期: 2004-03-18

作者简介: 邵艳群(1972-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 唐 电, 教授; 电话: 0591-7893540; E-mail: diantang@yahoo.com

纳米材料由于其组成颗粒细小, 表面电子结构和晶体结构发生突变, 出现传统材料所不具备的表面效应、小尺寸效应和量子效应, 从而具有独特的性能。针对纳米材料的研究工作表明, 不同的组织结构有不同的性能, 而目前的研究难点仍在于如何能有效地控制其组织结构^[1]。同质异构体间的热力学和动力学稳定性不同^[2, 3], 在外界条件影响下有可能控制并实现它们之间的固-固相变。采用不同的加热手段或不同能量的束流来改变 TiO_2 的固态相变的进程^[4-8] 仍是材料工作者关心的问题。作者在对 TiO_2 的原位 TEM 观察中发现, 电子束在一定条件下会诱发 TiO_2 的固态反应。如果搞清电子束诱发 TiO_2 的固态反应的规律, 将有可能应用这一技术达到对 TiO_2 的组织结构进行控制的目的。制备 TiO_2 时总以无定形或锐钛矿相存在, 在随后 400 ~ 900 °C 加热/保温中逐渐获得金红石相, 但不可避免伴随颗粒的粗化^[9-12]。相变的迟缓和组织的粗化限制了纳米 TiO_2 的应用。本文作者通过 Sol-gel 方法制备了系列纳米 TiO_2 , 在 1% 火棉胶溶液中分散, 然后将覆盖有火棉胶的样品在真空镀膜机中喷碳, 得到最终的样品。在 TEM 不同的强电子束照射条件下观察样品的组织结构和形貌变化。

1 实验

按 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}=1:17:0.3:0.01$ 的投料比分别制得醇盐醇溶液和乙醇水溶液, 在恒温磁力搅拌器上强烈搅拌混合直至粘稠, 然后静止 48 h, 全部成为透明的不流动的淡黄色胶体。将胶体置于 (60 ± 2) °C 的烘箱中干燥。将得到的干粉于 110, 250, 360, 600 和 950 °C 分别干燥或焙烧 1, 3, 7, 10 和 15 h。

X 射线衍射实验在日本理学 D/max-3C 型 X 射线衍射仪上进行, 采用 Co K_α 辐射, Ni 滤波, 35 kV, 15 mA, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 步长 0.02° , 录谱后进行物相鉴定。在此基础上, 选用各组成相的 3 个分离峰(本文中为锐钛矿的 (101), (200), (204); 金红石的 (110), (101) 和 (211)), 经 SiO_2 标样测量了相应衍射线宽的工具宽度。经 K_{a1} , K_{a2} 分离及工具宽度校正后, 用 Sherrer 公式计算其晶粒尺寸。物相定量采用直接比较法 ($R_{\text{rutile}}/R_{\text{anatase}}$ 取为 1.67)^[3]。

粉末形态和尺寸的分析是将粉末样品固定在支持膜上制成薄膜样品, 然后置于日本 JEOL-2000EX 电子显微镜下, 在加速电压 120 kV 下观察。薄膜

样品的制备为^[13]: 将粉末分散在 1% 的乙酸异戊酯火棉胶溶液中, 然后将溶解了粉末的火棉胶溶液在水中固定在 70 μm 的铜网上, 最后将样品放在真空镀膜机上喷碳, 在丙酮溶液中洗去未被碳覆盖的火棉胶。在本文中规定放大 10 万倍以上的电子束为强电子束, 低于 10 万倍为弱电子束(本型号的电镜低于 10 万倍时最大放大倍数为 75 k)。采用选区电子衍射, 根据衍射环半径计算其晶面间距, 经标定进一步验证晶体属何种物质, 以期了解电子束辐照对粉末相变过程的影响。

2 实验结果

2.1 粉末的 XRD 分析

不同温度烧结 1 h 的粉末的 XRD 谱示于图 1。从图 1 中可看出: 250 °C 烧结 1 h 后样品的 XRD 谱非常平缓弥散, 仅对应于锐钛矿最强峰的 (101) 位置有些凸起, 可判定在 250 °C 以下基本为非晶态, 但不否定非晶中已存在细小的锐钛矿晶核雏形。随着热处理温度的提高, 衍射峰的强度增加, 半高宽减小。600 °C 热处理试样的 XRD 谱上仅有单相锐钛矿峰, 峰形比较尖锐。750 °C 热处理试样的 XRD 谱为金红石峰和锐钛矿峰的混合物, 从峰的强度看, 金红石峰的强度更大。将两相相邻的最强峰的积分强度进行直接比较, 计算出约有 70% (体积分数) 为金红石。950 °C 热处理试样为单相金红石, 峰形很敏锐。

由 Sherrer 公式计算得出, 当温度低于 750 °C 时, 颗粒尺寸 < 100 nm; 360 °C 时, 颗粒尺寸为十

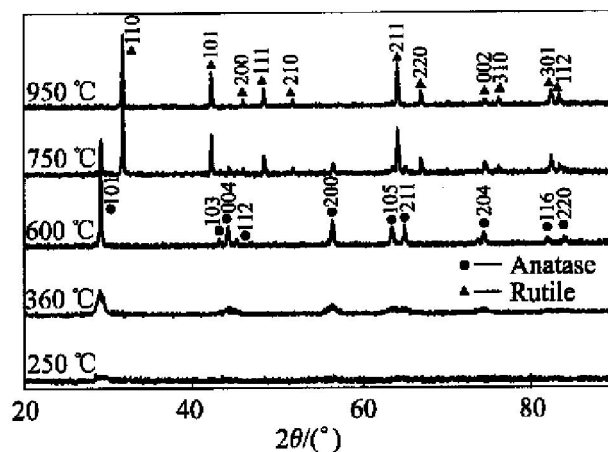


图 1 Sol-gel 法制备的干粉在不同温度热处理 1 h 后的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of powders heat treated at various temperatures for 1 h

几纳米, 且随保温时间延长, 尺寸几乎不变。当高于 750 ℃后, 出现了金红石结构, 颗粒尺寸随着加热温度的升高和保温时间的延长, 粗化异常明显。

2.2 在电子束照射下的组织分析

图 2 示出了 110 ℃干燥 24 h 后样品在不同放大倍数下的 TEM 图。从图 2(a) 中可看出, 在低倍数下, 整个视场都是尺寸约为 200 nm 的球形颗粒以团聚或分散状态存在。在高倍数下, 此视场在 TEM 电子束照射 10 min, 几乎看不出变化。图 2(b) 为图 2(a) 中选出的孤立团聚体快速调整放大倍数至 20 万倍下的显微形貌, 除了边缘明暗稍有不同, 未能分辨出细节。图 2(c) 为 2(b) 的粒子在相同放大倍数下让电子束照射 30 s 后的形貌, 可观察到: 球形团聚体边缘变得参差不齐; 团聚体的直径减小了大约 40 nm(约为 20%), 相应地团聚体的体积缩小了近 30%, 说明团聚体是不密实的; 原本颜色较一致的团聚体内部出现了一些类似晶体的尺寸

约为 10 nm 左右的微小粒子和一些孔洞, 但难以从显微形貌上确定孔洞所占的体积分数。由于电子束斑远比团聚体大, 虽然可能出现了所谓的“锐钛矿晶胚”或“锐钛矿晶核”, 但结晶不完全, 晶体发育不充分, 因此在选区电子衍射谱上只能看见非晶圆环, 说明团聚体是由松散的粉末靠范德华力结合在一起。图 2(d) 是图 2(a) 中的许多团聚体结合在一起的大团聚体在 25 万倍下电子束照射 2 min 后的形貌。团聚体大小变得极不一致, 大的团聚体不断长大, 而小的不断减小甚至消失, 没有看见明显的孔洞, 可能是由于虽然单个团聚体内部存在孔洞, 但随着某些团聚体的减小以及消失, 大的团聚体内的孔洞被部分消失的团聚体填补。

图 3 所示为 250 ℃热处理不同时间以及在电子束照射不同时间样品的 TEM 像。从总体来看, 样品颗粒非常细小, 基本上成团聚状, 团聚体的尺寸已经减小到 50 nm 左右。在较分散的区域可粗略估计出其颗粒大小: 处理 1 h, 约 2 nm; 3 h 后约 4~ 5

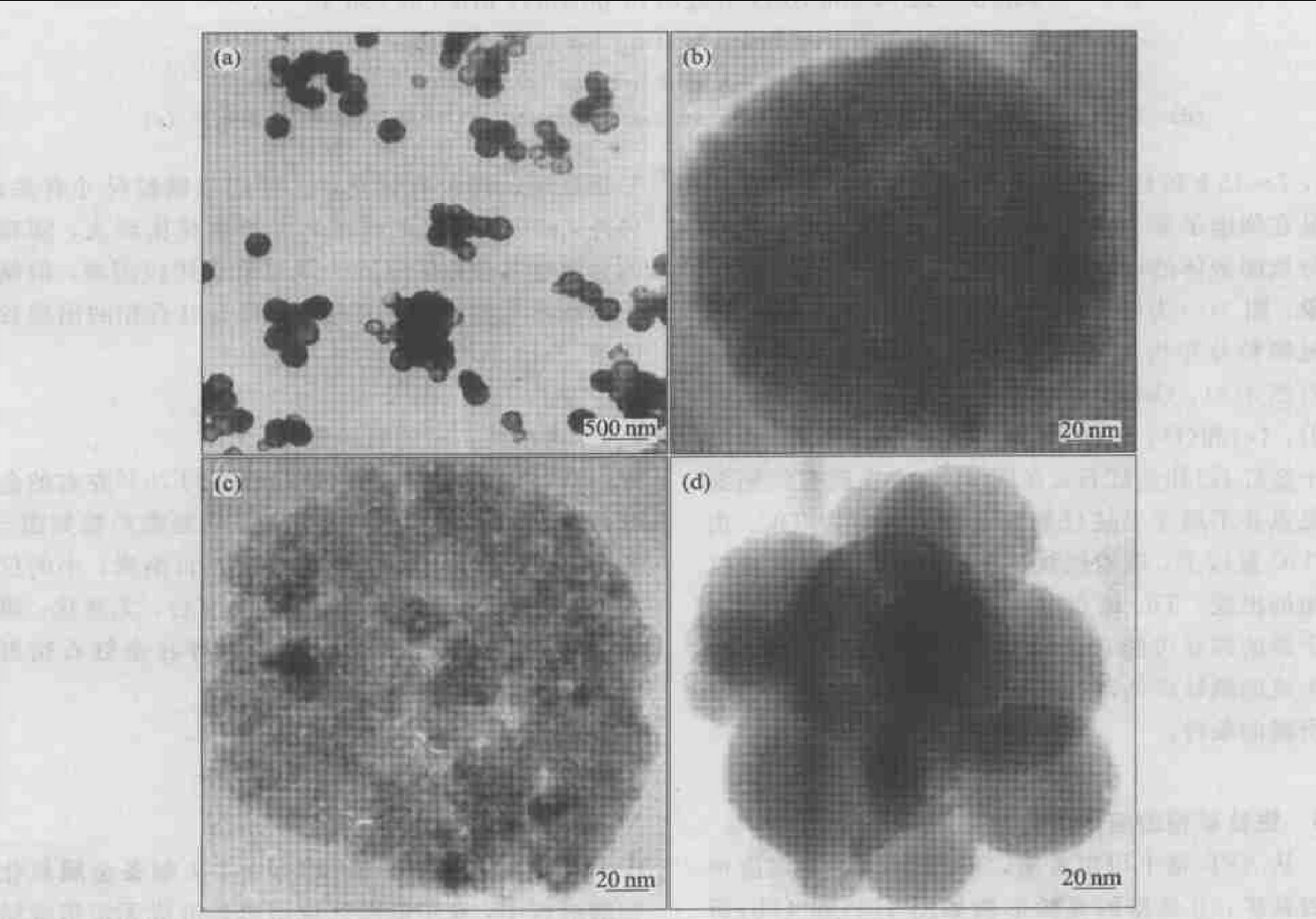


图 2 110 ℃干燥 24 h 后的粉末的 TEM 像

Fig. 2 TEM images of powders dried at 110 ℃ for 24 h

(a) and (b) —Original powder;

(c) —After 30 s beam heating; (d) —After 2 min beam heating

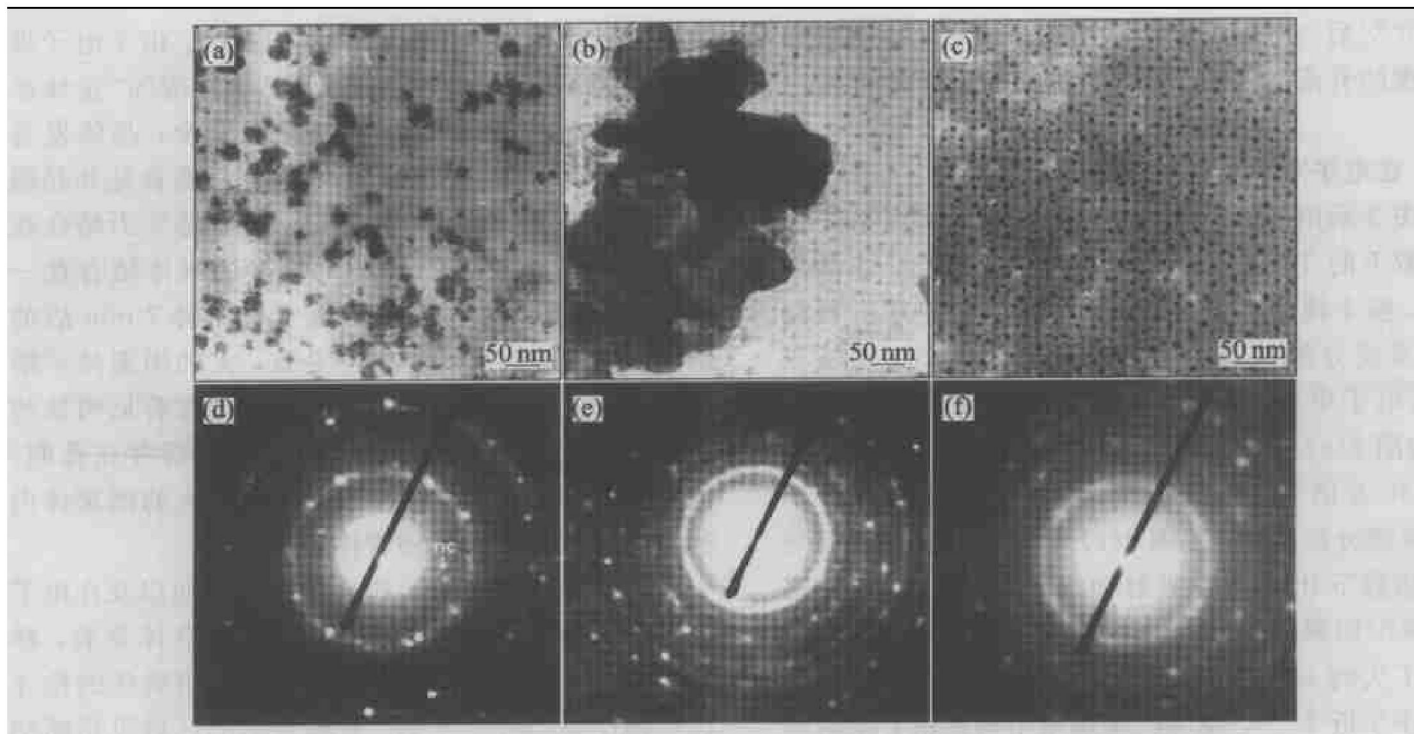


图 3 250 °C 干燥的粉末在电子束照射后的 TEM 和 SED 像

Fig. 3 TEM and SED images of powders dried at 250 °C after electron beam heating for different time

(a) —Original powder; (b) —After 30 s beam heating; (c) —After 1 min beam heating;
(d) —SED corresponding to (a); (e) —SED corresponding to (b); (f) —SED corresponding to (c)

nm, 7~15 h 的样品约 10 nm 左右。图 3(b) 为原始样品在强电子束下照射 30 s 后的 TEM 像, 可观察到分散团聚体的迁移合并以及团聚体周围的“爆炸”现象。图 3(c) 为经强电子束照射 1 min 后拍摄的, 可见颗粒分布均匀, 大小一致, 仅为几个纳米。分别对图 3(a), (b) 和 (c) 进行选区电子衍射, 得到图 3(d), (e) 和 (f), 经标定分别为锐钛矿、双相 (锐钛矿+金红石) 和金红石。在图 3(d) 中发现有些明显的斑点并不属于上述任何相, 初步确定为 TiC。由于 TiC 量较少, 随着锐钛矿相的增多以及少量金红石相的出现, TiC 斑点变得不明显。这表明在 250 °C 干燥的样品可能具备锐钛矿形核和长大的条件, 新生成的锐钛矿的部分区域甚至已经满足形成金红石所需的条件。

2.3 锐钛矿相的组织变化

从 XRD 谱上可以看出, 360 °C 和 600 °C 对应单相锐钛矿, 其典型的显微形貌如图 4(a) 和 4(b) 所示, 600 °C 时晶体长大并发育完全。分别对它们进行电子束照射 20 s 后, 几乎未看见任何变化, 30 s 后, 尽管形貌上未出现变化, 但 360 °C 样品的 SED 像发生了明显的变化, 出现了金红石相, 然

而, 600 °C 热处理试样没有变化, 这可能与颗粒尺寸有关; 另外, 600 °C 加热的样品, 由于颗粒比较大, 颗粒的分散性又较好, 分散的颗粒聚集比较困难, 限制了新相形成时的物质迁移, 使得金红石相的出现较困难。

2.4 两相共存时的组织变化

750 °C 加热的样品由体积分数约 70% 左右的金红石相和 30% 的锐钛矿相组成, 其显微形貌如图 5 所示, 颗粒大小不一, 大的可达几百纳米, 小的仅为 10~20 nm。在电子束照射 20 s 后, 无变化; 照射 30 s 后, 选区电子衍射图中只存在金红石衍射环, 说明锐钛矿转变为金红石。

3 讨论

几乎所有采用醇盐和 Sol-gel 法制备金属氧化物的过程中, 在中低温区烧结总是形成无定形或结晶度很差的锐钛矿相, 随外界条件变化时, 它们都会转变成稳定的金红石相, 其机理至今尚无定论。由热力学可知, 局部区域的过饱和度是溶液中析出非晶相或晶相的推动力, 在这一推动力作用下, 由

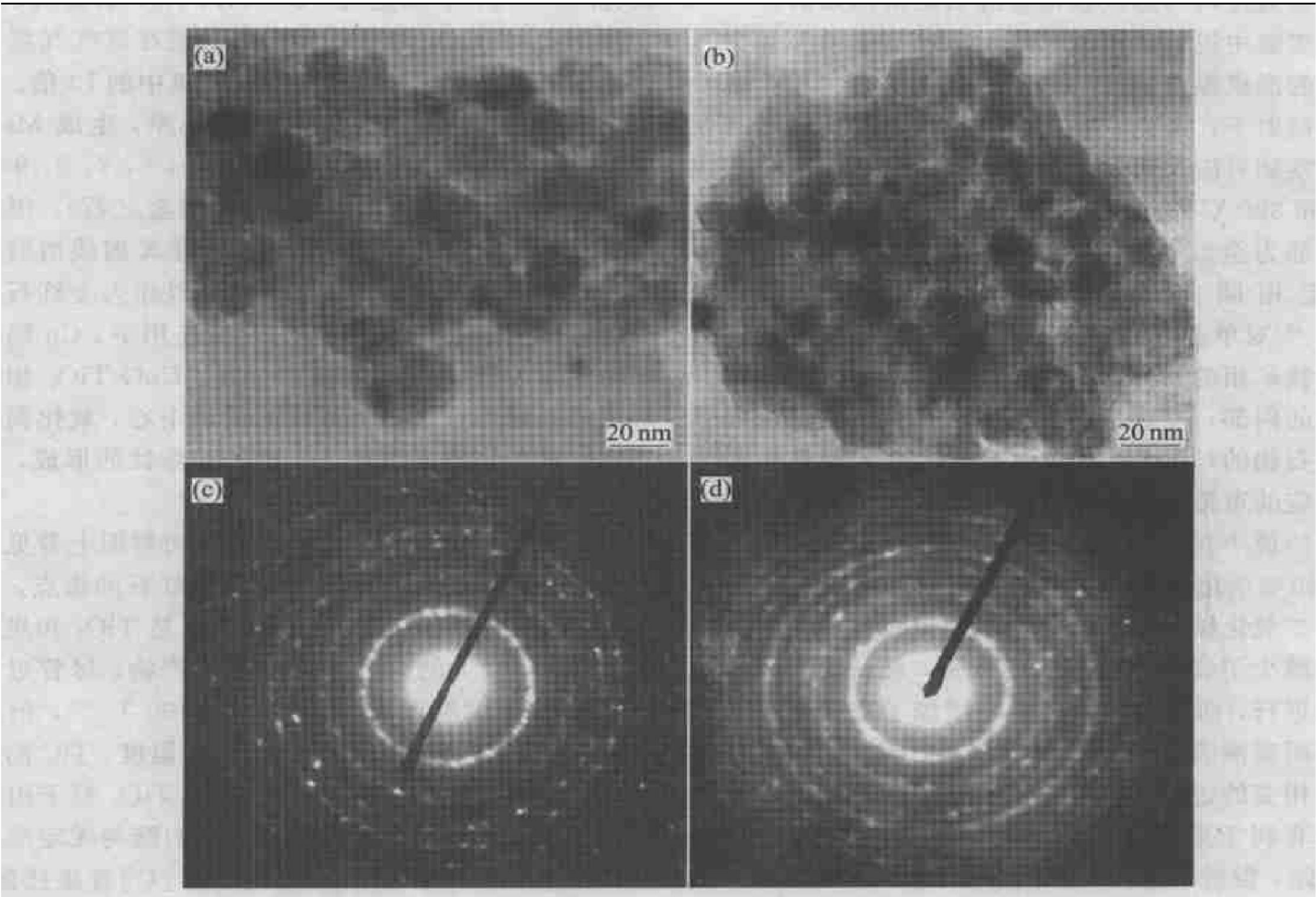


图 4 单相锐钛矿的 TEM 和 SED 像

Fig. 4 TEM and SED images of rutile powders

(a) —Heat treated at 360 °C for 15 h; (b) —Heat treated at 600 °C for 3 h;
(c) —SED corresponding to (a); (d) —SED corresponding to (b) after 30 s beam heating

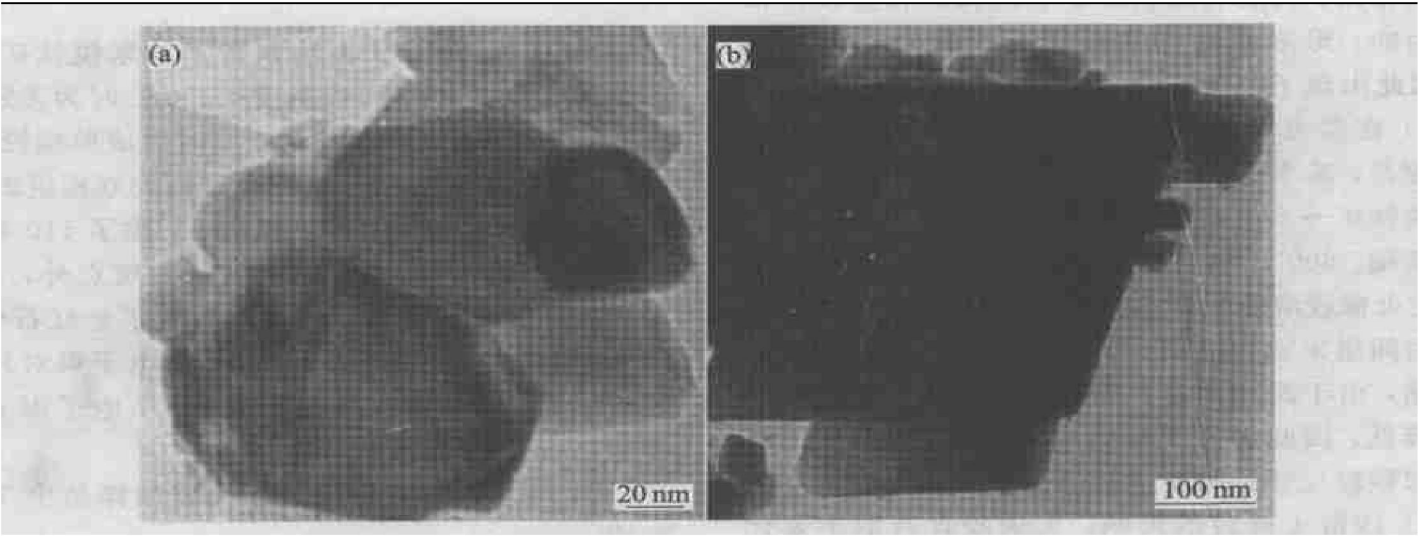


图 5 两相共存时的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of two phases coexisted in sample after heat-treatment at 750 °C for 3 h(a) and 7 h(b)

于金红石粒子的临界形核尺寸比锐钛矿的大，一旦溶液中出现的晶核尺寸大于锐钛矿的临界形核尺寸（这样的几率比出现大于金红石临界形核尺寸的几率大得多），锐钛矿就能优先形核并逐渐长大。在

溶液中想通过均匀形核获得金红石是很困难的。

本实验中锐钛矿相的出现温度高于 250 °C, 金红石相的形成温度高于 600 °C。然而, 在 TEM 强电子束照射下, 除了 110 °C 干燥的团聚体在短时间内未观察到对应于锐钛矿和金红石的衍射环外, 在 250 °C 和 360 °C 加热的样品中都观察到了金红石, 甚至全部为金红石。这说明在 TEM 观察过程中, 非稳定相倾向于形成稳定相。Shannon 和 Pask^[14, 15]对单晶锐钛矿样品的研究表明: 金红石相在锐钛矿相的相界面上成核, 然后逐步扩散到锐钛矿相的内部, 锐钛矿相的{112}密堆积面保留成为金红石相的{100}密堆积面, 而钛离子和氧离子进行相应的重排以适应构型的变化。重排是以氧原子框架的最小扰动和钛—氧键的最小断裂数量为原则, 使相变活化能达到最小。氧缺陷的形成一方面减小了二氧化钛晶格中离子重排运动的应变能, 另一方面减少了钛—氧键断裂的数量, 被认为有利于相变的进行。而间隙钛的产生则增加了重排运动的阻力和所需断裂的钛—氧键的数量, 因而阻碍了二氧化钛相变的进行。在 TEM 强电子束照射下, 存在几个有利于形成氧缺陷和阻碍间隙钛产生的条件, 因此, 促进了金红石相的形成。

1) 从热力学上分析, 无论从 XRD 分析还是 TEM 观察都可看出粉末颗粒异常细小, 因此金红石和锐钛矿的热力学自由能发生了显著的变化。表面自由能在纳米材料的热力学稳定性方面起着举足轻重的作用, 大的表面积改变了锐钛矿和金红石相的自由能, 形成锐钛矿和金红石所需的能量均降低, 因此出现了锐钛矿和金红石。

2) 在温度较低时, 粉末在火棉胶溶液中的分散性较差, 基本上以团聚体存在。而团聚体为无定形→锐钛矿→金红石的转变提供了形核中心和物质迁移基础。600 °C 加热的粉末, 由于锐钛矿发育充分, 在火棉胶溶液中分散情况得到改善, 因此在较短的时间里未能观察到相变。但是对于 750 °C 加热的样品, 由于两相共存, 颗粒大小不一, 粉末的分散性降低, 因此仍可观察到相变。可见, 粉末团聚状况和颗粒尺寸是相变进行的另一个重要因素。

3) 残留火棉胶的影响。火棉胶含有的主要化学元素是 C, H, O 和 N, 其闪点 < 17.78 °C, 属于易燃、易挥发性和易气化化合物。在 TEM 强电子束照射下, 极易发生分解反应, 生成活性很高的原子[C], [H], [O]和[N], 使 TEM 的真空气氛发生变化, 从而改变了粉末表面的化学特性, 引起相变动力学的变化。Mackenzie et al^[16]讨论了 8 种气氛

(静态空气, 动态空气, O₂, Ar, N₂, 水蒸汽, 真空和 H₂) 对 TiO₂ 相变的影响, 发现在氢气气氛中的相变速率最大, 大约为在空气气氛中的 10 倍。因为在 [H] 的影响下, TiO₂ 被部分还原, 生成 Magneli 相(即组成为 Ti_nO_{2n-1}, n = 4, 5, 6, 7, 8, 9 和 10 的非化学计量系数比的锐钛矿或金红石), 很明显, 这是一种氧缺陷型氧化物。尽管 X 射线衍射尚无法探测到这种相的存在, 但它可以作为金红石相形成的成核中心。此外, 在 [O] 的作用下, Cu 网表面易生成 CuO, 提高氧缺陷浓度。CuO-TiO₂ 相的形成容易成为金红石相形成的成核中心, 氧化铜在二氧化钛中形成固溶体, 阻止了间隙钛的形成, 促进了相变^[15]。

还值得一提的是, 在选区电子衍射图上看见了一些孤立的明显不符合锐钛矿和金红石的斑点, 经标定后认为是 TiC。在工业中, TiC 是 TiO₂ 和炭黑在 1 700 °C 以上的高温条件的反应产物, 尽管近年来 TiC 的合成温度可以降低到 1 400 °C^[17], 但在 TEM 条件下, 不可能达到这个反应温度。TiC 的形成可能是由于大约仅有几个纳米的 TiO₂ 粒子组成的团聚体的活性特别大造成的, 它们既与无定形碳直接接触, 还与火棉胶分解的原子 [C] 直接接触, 为短距离扩散反应提供了有利条件, 使得 TiC 易于形成。

4 结论

1) 采用 Sol-gel 方法制备了纳米锐钛矿 TiO₂ 和纳米金红石 TiO₂。当温度 < 250 °C 时为无定型组织, 当烧结温度为 360~600 °C 时形成单相锐钛矿, 750 °C 热处理后为锐钛矿和金红石的双相组织。

2) 在 TEM 强电子束照射下, 除了 110 °C 干燥的团聚体在短时间内未观察到衍射斑点外, 在 250 °C 和 360 °C 加热的样品中都观察到了金红石相, 甚至全部为金红石。颗粒尺寸增大, 电子束对相变的影响减弱, 但是当样品处于双相时, 电子束又促进了金红石相的形成。

3) 电子束的照射促进了无定型样品中 TiC 的形成。

REFERENCES

- [1] 唐 电, 陈士仁, 蔡传荣. Ti-17% Si 氧化物纳米材料的形态与结构特点[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7 (2): 90-93.

- TANG Dian, CHEN Shi-ren, CAI Chuan-rong. Morphological and structural characteristics of Ti-17% Si oxide nano materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(2): 90-93.
- [2] 邵艳群, 唐 电, 丁艳东. 低温形成金红石相 TiO₂ 的热稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(S1): 227-229.
- SHAO Yan-qun, TANG Dian, DING Yan-dong. Thermal stability of nano-scale rutile TiO₂ prepared under low temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(S1): 227-229.
- [3] 陈士仁, 邵艳群, 唐 电. TiCl₃ 氧化烧结制备纳米材料[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(2): 250-253.
- CHEN Shi-ren, SHAO Yan-qun, TANG Dian. TiCl₃ oxidation and sinter to prepare nanomaterials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(2): 250-253.
- [4] Matsubara M, Yamaki T, Itoh H, et al. Preparation of TiO₂ nanoparticles by pulsed laser ablation: ambient pressure dependence of crystallization[J]. Jpn J Appl Phys, 2003, 42(5A): L479-L481.
- [5] Won D J, Wang C H, Jang H K, et al. Effects of thermally induced anatase to rutile phase transition in MOCVD-grown TiO₂ films on structural and optical properties[J]. Appl Phys A, 2001, 73: 595-600.
- [6] Vydianathan K, Nuesca G, Peterson G, et al. Metallorganic chemical vapour deposition of titanium oxide for microelectronics applications[J]. J Mater Res, 2001, 16(6): 1838-1849.
- [7] Laura E D, Paolo B, Marcello Z. Study of the anatase-rutile transformation in TiO₂ powders obtained by laser-induced synthesis[J]. J Mater Res, 1993, 8(10): 2709-2715.
- [8] Kumar K N P, Keizer K, Burggraaf A J. Stabilization of the porous texture of nanostructured titania by avoiding a phase transformation[J]. J Mater Sci Letts, 1994, 13: 59-61.
- [9] Yoganarasimhan S R, Rao C N R. Mechanics of crystal structure transformations, Part 3—factors affecting the anatase-rutile transformation[J]. Trans Faraday Soc, 1958, 54: 1069-1073.
- [10] Hague D C, Mayo M J. Controlled crystallinity during processing of nanocrystalline titania[J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77(7): 1957-1960.
- [11] Hahn H, Logas J, Averbach R S. Sintering characteristics of nanocrystalline TiO₂[J]. J Mater Res, 1990, 5(3): 609-614.
- [12] Haro-Poniatowski E, Rodriguez-Talavera R, Cruze Heredia M, et al. Crystallization of nanosized titania particles prepared by the sol-gel process[J]. J Mater Res, 1994, 9(8): 2102-2108.
- [13] 谈育煦. 金属电子显微分析[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989. 42.
- TAN Yu-xu. Electron-microscopy of Metal[M]. Beijing: Machine Industry Press, 1989. 42.
- [14] Shannon R D, Pask J A. Topotaxy in the anatase-rutile transformation[J]. Amer Mineral, 1964, 49(11-12): 1707-1717.
- [15] Shannon R D, Pask J A. Kinetics of the anatase-rutile transformation[J]. J Am Ceram Soc, 1965, 48(8): 391-398.
- [16] Mackenzie J D, Ulrich D R. Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics[M]. New York: Wiley Interscience, 1988.
- [17] Koc R, Folmer J S. Carbothermal synthesis of titanium carbide using ultrafine titania powders[J]. J Mat Sci, 1997, 32: 3101-3111.

(编辑 杨 兵)