

[文章编号] 1004- 0609(2001)S1- 0190- 04

# 纳米 TiO<sub>2</sub> 的热分析及晶化动力学<sup>①</sup>

刘河洲<sup>1</sup>, 陈鸿雁<sup>2</sup>, 吴人洁<sup>1</sup>

(1. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030;

2. 华东理工大学 化学工程研究所, 上海 200237)

[摘要] 通过 TiCl<sub>4</sub> 水解法制得了纳米级 TiO<sub>2</sub> 粉末, 用 TG-DTA、XRD 研究了材料的晶化过程。结果表明, 纳米尺寸使无定型至锐钛矿的晶化温度降低, 表观晶化活化能为 83.60 ± 1.2 kJ/mol, 晶化反应动力学符合简化的 Johnson-Mehl-Avrami 模型, 实验关联了 450 °C 时晶化反应动力学的 Avrami 指数和速率常数。

[关键词] 二氧化钛; 纳米颗粒; 锐钛矿; 煅烧; 晶化

[中图分类号] TF 123

[文献标识码] A

纳米 TiO<sub>2</sub> 在新型陶瓷、传感器、催化剂等方面具有广泛的应用前景, 正日益受到人们的重视。国内外都针对这一课题进行了大量的研究<sup>[1~4]</sup>。目前, 超细二氧化钛的制备技术已有较多研究<sup>[5~8]</sup>, 但对于锐钛矿的晶化过程动力学还探讨得比较少, 本文将研究 TiCl<sub>4</sub> 乳液水解法制备的纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的晶化过程及其动力学。

## 1 实验

### 1.1 纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备

将分析纯 TiCl<sub>4</sub> 滴加到含有表面活性剂的水溶液中, 充分搅拌, 使溶液在 70 °C 保温条件下形成乳液, 慢慢滴加等当量的氨水, 在 95 °C 下保温 2h。加入大量的水静置使溶液分层, 再加入一定量的多元羧酸和聚乙二醇(PEO400)溶液进行后处理, 然后高速离心分离出沉淀, 经水和乙醇清洗, 最后将沉淀加热到 100 °C 进行脱水, 得纳米 TiO<sub>2</sub> 初级粒子。

### 1.2 纳米 TiO<sub>2</sub> 的热处理和析

将 TiO<sub>2</sub> 初级粒子装入坩埚中, 先在 300 °C 等温煅烧 1.0h 脱除结合水及有机物, 然后在 450 °C 进行等温煅烧, 定时取样, 对于煅烧过程中 TiO<sub>2</sub> 晶相的变化, 通过 D/M ax3A 型 X 射线衍射分析仪测定。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 热分析及晶化过程分析

图 1 是湿沉淀样品在 10 °C/min 加热速率加热时的 TG-DTG 曲线。在质量损失速率曲线(DTG)上, 对应着两个峰值, 表明热分析过程存在两段质量损失, 第一个质量损失速率峰值温度在 120 °C, 应该表示的是脱水过程; 第二个质量损失速率峰值温度在 240 °C 左右, 显示的应是沉淀中有机物的脱附。对应的 TG 曲线质量损失达到 90%。其中, 40~125 °C 范围, 曲线有一个极大的质量损失落差, 这一段的质量损失达到了总质量的 80%, 说明湿沉淀含有大量的非结合水和结合水。而后在 125~270 °C 是第二个质量损失段, 质量损失约为总质量的 10%, 表示了沉淀中残留有机物的含量。在 270 °C 以后, 是一条非常平坦的曲线, 说明样品中

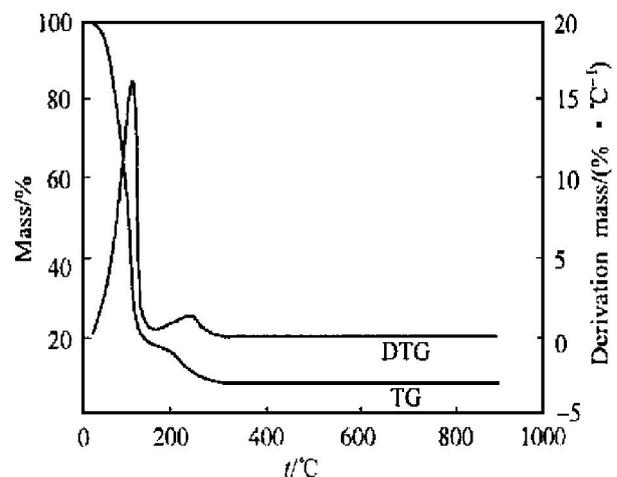


图 1 纳米 TiO<sub>2</sub> 湿沉淀样品的 TG-DTG 曲线  
Fig. 1 TG-DTG curves of wet precipitated sample at 10 °C/min heating rate

① [收稿日期] 2000- 08- 16; [修订日期] 2001- 01- 02

[作者简介] 刘河洲(1966- ), 男, 副研究员, 博士。

不再含有可分解的组分。

图 2 和 3 是纳米 TiO<sub>2</sub> 湿沉淀样品分别以 5 °C/min 和 15 °C/min 的加热速率加热时的 DTA 曲线。在 5 °C/min 的 DTA 曲线上, 120 °C 有一个很大的吸热峰, 对应着相同升温速率下 TG 曲线上的脱水段; 在这之后是一个相对较小的吸热峰, 峰值温度大约为 280~300 °C, 对应于 TG 曲线上的有机物脱附。DTA 曲线比 TG 曲线上的对应峰值温度稍高, 说明热分析过程中, 热量平衡滞后于质量损失。此后在 322 °C 左右有一个放热峰, 这是纳米 TiO<sub>2</sub> 从无定形向锐钛矿转变的晶化峰, 比传统的粗颗粒 TiO<sub>2</sub> 的晶化温度低。锐钛矿晶化过程是先成核后生长的过程, 成核首先发生在表面或界面, 生长则受到表面能的驱动。由于合成样品中粒子尺寸很小, 比表面积和表面能远大于大的颗粒, 表面或界面成核和生长的驱动力较大, 因而更容易发生晶化, 使无定型至锐钛矿晶化温度降低。

图 3 的 DTA 曲线说明, 随着升温速率的提高,

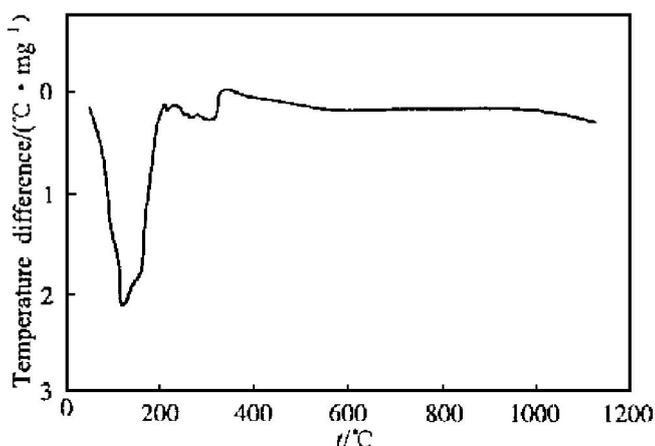


图 2 加热速率为 5 °C/min 时的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curve at heating rate of 5 °C/min

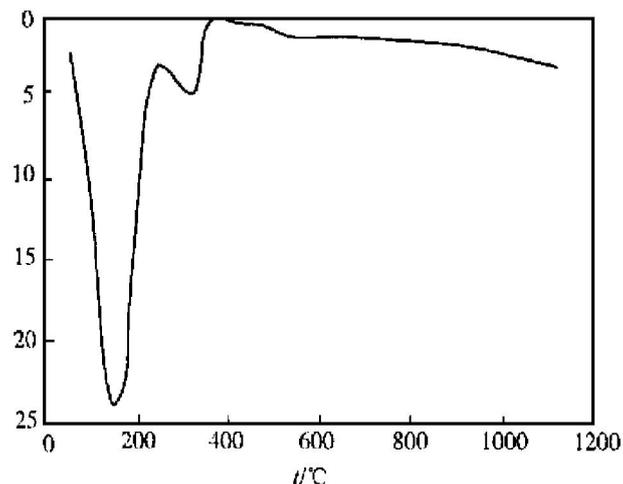


图 3 加热速率为 15 °C/min 时的 DTA 曲线

Fig. 3 DTA curve at heating rate of 15 °C/min

各峰的位置都向高温方向移动。晶化峰之后, DTA 曲线上没有再出现明显的峰形, 从理论上讲, 在 500 °C 之后会发生锐钛矿至金红石的相变, 因此在 500 °C 之后 DTA 曲线应当还存在一个从锐钛矿到金红石的相变峰, 由于与热分解吸热量相比, 锐钛矿与金红石两相的热焓相差很小 ( $\Delta H_f^\ominus \approx 5 \text{ kJ/mol}$ )<sup>[9]</sup>, 因此在仪器识别范围内 DTA 曲线没有发现这一相变峰。

## 2.2 纳米 TiO<sub>2</sub> 的晶化动力学

从 DTA 分析可知, 实验合成的 TiO<sub>2</sub> 初级粒子为无定形。随着热处理温度的升高, 无定形 TiO<sub>2</sub> 发生结构相变, 转化为锐钛矿晶粒, 这种转变对应着 DTA 曲线的晶化放热峰。随着升温速率的提高, DTA 曲线的晶化峰峰顶温度  $T_p$  也相应提高。

对于纳米粒子的晶化过程, Kissinger<sup>[10]</sup> 方程常用来表征晶化活化能, 其表达式为:

$$\ln(\beta/T^2) = -E_a/RT + \text{Constant} \quad (1)$$

式中  $\beta$  为加热速率,  $T$  为晶化峰的一个特征温度, 如晶化峰的起始温度 ( $T_s$ ), 峰顶温度 ( $T_p$ ) 和峰终了温度 ( $T_e$ ),  $E_a$  为晶化活化能, Constant 为常数。从式 (1) 中可知, 随着升温速率的提高, 特征温度也将上升。图 2 和 3 的 DTA 曲线说明, 晶化峰的峰顶温度的变化与 Kissinger 方程的变化趋势是一致的。表 1 是不同升温速率的 DTA 曲线上晶化峰的特征温度。

表 1 不同升温速率的 DTA 曲线上晶化峰的特征温度

Table 1 Characteristic temperatures on DTA curves measured at different heating rates

Heating rate $\beta$ /( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$T_s$ /K	$T_p$ /K	$T_e$ /K
5	585	595	608
10	604	617	635
15	618	633	6951
20	628	645	664

用表 1 的数据将  $\ln(\beta/T^2)$  对  $1/T$  作图, 如图 4 所示。从中可见, 实验点呈较好的线性分布, 说明纳米 TiO<sub>2</sub> 的晶化过程符合 Kissinger 方程。从图 4 的斜率可求得表观晶化活化能  $E_a(T_s) = 81.39 \pm 1.2 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_a(T_p) = 79.23 \pm 3.5 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_a(T_e) = 75.57 \pm 3.3 \text{ kJ/mol}$ , 3 个特征温度关联的表观晶化活化能很接近, 一般用峰值温度关联的  $E_a(T_p)$  作为晶化过程的表观活化能较为准确。实验求得的晶化活化能比文献[11]报道值小, 可见纳米尺寸效

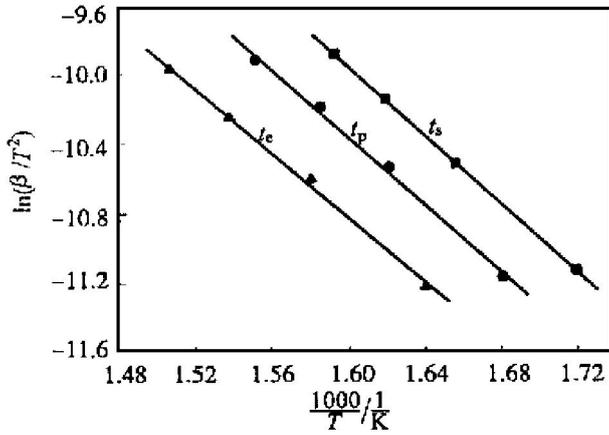


图4 Kissinger 关系式关联表观晶化活化能

Fig. 4 Kissinger plots for calculation of activation energies for crystallization process using different sets of characteristic temperatures

应确实使 TiO<sub>2</sub> 从无定型向锐钛矿晶化的位垒减小了。虽然用 Kissinger 方程关联的晶化活化能值不同于 Arrhenius 方程求得的晶化活化能, 但二者的趋势是一致的。

XRD 分析发现, 在 450 °C 下煅烧 3 h 后, 锐钛矿晶面衍射峰已非常完整, 说明此时样品基本为纯锐钛矿晶型, 我们用此时的 (101) 晶面衍射峰积分强度  $I_\infty$  作为基准, 用此前的 (101) 衍射峰强度积分  $I_A$  与  $I_\infty$  的比近似地作为晶化率  $x$ , 即

$$x = I_A / I_\infty \times 100\% \quad (2)$$

则晶化反应的表观动力学表达式按 Johnson-Mehl-Avrami 模型<sup>[12]</sup>为:

$$x = 1 - \exp[-k_T(t - \tau)^n] \quad (3)$$

式中  $\tau$  为滞后时间,  $k_T$  为晶化动力学常数,  $n$  为 Avrami 指数。由于晶化过程中颗粒粒径很小, 可假定  $\tau \approx 0$ , 动力学表达式简化为:

$$\ln[-\ln(1-x)] = \ln k_T + n \ln t \quad (4)$$

图 5 为  $\ln[-\ln(1-x)]$  对  $\ln t$  的变化关系, 从中可见, 实验点呈较好的线性分布, 说明晶化反应符合简化的 Johnson-Mehl-Avrami 模型, 从图 5 的斜率可求得 450 °C 煅烧时的晶化动力学 Avrami 指数  $n = 1.25$ , 速率常数  $k_T = 5.56 \times 10^{-3} (\text{min}^{-1.25})$ 。

### 3 结论

用 TiCl<sub>4</sub> 乳液水解法合成了纳米 TiO<sub>2</sub> 初级粒子, 热分析过程中, 脱水和有机物的脱附表现为两个质量损失段, TiO<sub>2</sub> 从无定形到锐钛矿的晶化

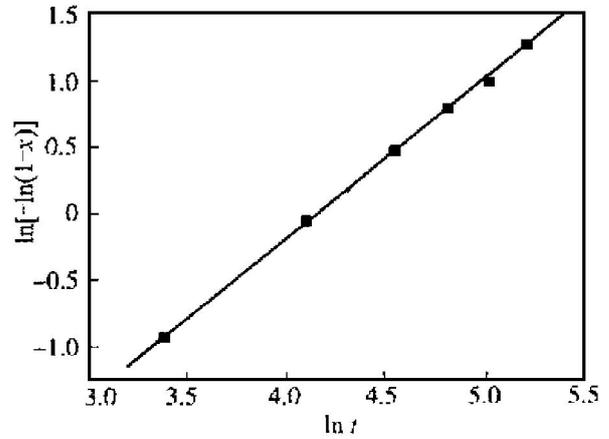


图5 450 °C煅烧时晶化过程  $\ln[-\ln(1-x)]$  对  $\ln t$  的变化关系

Fig. 5  $\ln[-\ln(1-x)]$  vs  $\ln t$  during calcinating at 450 °C

峰特征温度随加热速率提高而上升。纳米尺寸使晶化温度降低, 活化能减小, 从 Kissinger 方程关联的晶化活化能  $E_a = 79.23 \pm 3.5 \text{ kJ/mol}$ 。晶化反应动力学符合简化的 Johnson-Mehl-Avrami 模型。

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Gleiter H. Nanostructured Materials in Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultrafine Microstructure [ M ]. Nastasi M, Parkin D M and Gleiter H. Kluwer Dordrecht, The Netherlands, 1993. 3 - 35.
- [ 2 ] LIAO Bo, LIU Yexiang, WEI Qin, et al. Preparation of capacitive type CO<sub>2</sub> gas-sensitive element using nanometer powders [ J ]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(4): 657- 660.
- [ 3 ] Terwilliger C D, Chiang Y M. Characterization of chemically and physically-derived nanophase titanium dioxide [ J ]. J Nanostructured Materials, 1993, 2(1): 37- 45.
- [ 4 ] Serpone N, Khairutdinov R F. Applications of nanoparticles in the photocatalytic degradation of water pollutants [ J ]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1997, 103: 17- 44.
- [ 5 ] CHEN Shirren(陈士仁), SHAO Yequn(邵艳群), TANG Dian(唐 电). TiCl<sub>3</sub> 氧化烧制备纳米材料 [ J ]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(2): 250- 255.
- [ 6 ] Haro-Poniatowski E, Heredia M C, Cano-Corona O. Crystallization of nanosized titania particles prepared by the Sol-Gel process [ J ]. J Mater Res, 1994, 9(8): 2102 - 2108.
- [ 7 ] Juan Y, Sen M, Jose M F. Hydrothermal synthesis of

- nanosized titania powders: influence of peptization and peptizing agents on the crystalline phase and phase transition [J]. *J Am Ceram Soc*, 2000, 10(Suppl. 1): 84–87.
- [8] CHEN Jiar-jun(陈建军), CHEN Xiao-chun(陈小春), LI Qing-yu(李庆余), et al. Sol-Gel 法制备纳米二氧化钛凝胶的工艺优化[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)*, 2000, 10(Suppl. 1): 84–87.
- [9] Linsebigler A L, Lu G, Yates T, et al. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanism and selected results [J]. *Chemical Review*, 1995, 95: 735–758.
- [10] Lu K. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties [J]. *Materials Science and Engineering*, 1996, R16: 161–221.
- [11] LIU Hua-shuang(刘怀双), ZHOU Gen-tao(周根陶), PENG Ding-kun(彭定坤), et al. 二氧化钛超微粉末的热分析及结构转变[J]. *J Chemistry Physics (化学物理学报)*, 1996, 17(3): 227–232.
- [12] Kumar K N P, Keizer K and Burggraaf A J. Textural evolution and phase transformation in titania membranes: Part 2, Supported membranes [J]. *J Mater Chem*, 1993, 3: 1141–1149.

## Thermal analysis and crystallization kinetics of nanosized titania particles

LIU He-zhou<sup>1</sup>, CHEN Hong-yan<sup>2</sup>, WU Ren-jie<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Metal Matrix Composite Materials, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, P. R. China;

2. Chemical Engineering Research Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China)

**[Abstract]** Nanosized TiO<sub>2</sub> particles have been prepared in a microemulsion by hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>. The crystallization process was characterized by TG-DTA and XRD analyses. The results show that the characteristic temperatures of crystallization peaks on DTA curves increase as the heating rate rises. The crystallization apparent activation energy was correlated to be  $79.23 \pm 3.5$  kJ/mol from Kissinger equation plots. It is confirmed that the nanometer scale effects decrease the nanocrystallization temperatures and activation energy. A simplified Johnson-Mehl-Avrami model was pertinent to determine the kinetics of the nanocrystallization reaction at 450 °C.

**[Key words]** titania; nanosized particle; anatase; calcination; crystallization

(编辑 黄劲松)