

TiCl₃ 氧化烧结制备纳米材料^①

陈士仁 邵艳群 唐 电
(福州大学材料研究所, 福州 350002)

摘 要 以 TiCl₃ 为源物质, 制备了纳米级 TiO₂ 粉末材料。通过差热分析(DTA), X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)等实验手段研究了不同温度下烧结的 TiO₂ 的形态和结构。结果表明, 采用这一工艺在 300 °C 烧结就可获得纳米金红石型 TiO₂, 在 800 °C 烧结其尺寸达 100 nm 左右; 形貌分析表明, 制备的金红石晶粒常见形态为单形。

关键词 TiO₂ 纳米材料 TiCl₃ 金红石

中图法分类号 O48

纳米 TiO₂ 具有许多独特的物理化学性能, 因此成为很有用的化工、冶金材料。尽管人们已经发明了近 20 种制备超细 TiO₂ 的方法, 但总有不尽人意之处, 以至于纳米 TiO₂ 的制备技术近期仍被认为^[1]属前沿领域范畴。TiO₂ 乃同质多相氧化物, 不同的构型赋予它不同的性能, 目前的研究难点在于^[2]如何有效地控制其组织结构。相对而言, 金红石型 TiO₂ 因应用范围更广而倍受亲睐。不幸的是, 采用了不同的制备技术, 试验了不同的源物质^[3-6]如 Ti(OCH₃)₄, Ti(OC₂H₅)₄, Ti(OC₃H₇)₄, TiCl₄, Ti(OC₄H₉)₄, Ti(SO₄)₂, TiOSO₄, 在低温区烧结的产品总是以锐钛矿为主。为获得金红石型相结构, 不得不选择在纳米尺度几近失稳的中高温区烧结。为解决其难题, 作者试验了加入添加剂等方法, 均未取得成效, 最后只得寻求改变源物质的途径, 探索性地采用 TiCl₃ 配合氧化烧结工艺, 才最终在低温区获得了金红石型纳米粉体。

1 实验

1.1 实验材料

以含 Ti 15% 的 TiCl₃ 为钛源, 浓盐酸为稳定剂, H₂O₂ 为催化剂, 优质纯水为稀释剂。

1.2 反应过程

在 TiCl₃ 溶液中投加浓盐酸, 使 TiCl₃: HCl 为 10: 1, 在电磁搅拌下滴加 H₂O₂ 水溶液, 先在 60 °C 下放置 24 h, 然后在 80 °C 下干燥, 形成松散的淡黄色干粉。然后将其置入马弗炉, 在不同的温度下进一步氧化烧结。

1.3 检测方法

热分析实验在 Perkin-Elmer DTA1700 差热分析仪上进行, 将干粉以 10 °C/min 的速度在空气中加热至 1 100 °C。X 射线衍射实验在日本理学电机 D/max-3C 型 X 射线衍射仪上进行, 采用 CoKα 辐射, Ni 滤波。物相定量分析采用直接比较法^[7], $R_{\text{锐钛矿}}/R_{\text{金红石}}$ 取为 1.67。粉末形态和尺度用日立公司的 HU-12A 透射电镜在加速电压 75 kV 下观察测量。

2 结果

2.1 DTA 分析

图 1 为干粉 DTA 曲线。由图 1 可见在 140 °C 附近有一个吸热峰, 这是干粉中吸附水与游

① 国家自然科学基金资助项目 59682006 收稿日期: 1997-01-15; 修回日期: 1997-07-02 陈士仁, 男, 62 岁, 教授

离氯的蒸发和析出所致。从 180 ℃左右, 曲线开始上行, 在 280 ℃稍事停顿后继续升高, 在 340 ℃达到极大值。此后曲线缓慢下行, 直至 900 ℃左右开始趋于平稳。同以往的采用其他源物质制备的干粉^[8]的实验曲线相比, 本实验具有实质性意义的也同样在于两段, 即晶化(氧化)段和晶型转变段, 只不过本实验的晶化段发生温度略为提前, 而晶型转变段发生温度提前更多, 以至于发生两者重叠的情况。在 180~ 280 ℃之间发生的主要是晶化反应, 而 280~ 900 ℃发生的主要是晶型转变反应。

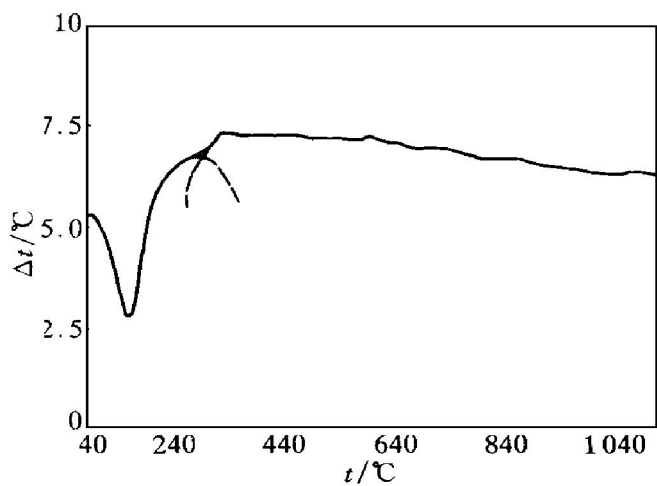


图 1 干粉的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curve of the dried powder

2.2 XRD 分析

不同温度烧结的粉末样品的 XRD 谱线汇总于图 2。200 ℃烧结样品的 XRD 谱线尽管不明显, 但已经能检测金红石和锐钛矿了, 这说明在低于 200 ℃烧结温度下已发生了晶化反应, 这与采用其他源物质的同类研究^[5, 9]形成鲜明的对照, 因为他们的样品在同样的温度下, 均未出现任何的衍射峰。

由于 200 ℃烧结样品的晶化程度不高, 晶体分散度大, 出现的衍射峰均宽而弥散。根据金红石和锐钛矿的最强衍射 (110)_R 和 (101)_A 的积分强度对比, 仍可计算出两者的体积比约为 70: 30 左右, 这一结果也有别于其他同类研究的样品中总是以锐钛矿为主的特点。

随着烧结温度的升高, 样品中金红石和锐钛矿的衍射峰都逐渐尖锐, 只不过金红石与锐

钛矿的衍射强度对比越来越大。800 ℃烧结样品中锐钛矿的最强衍射峰已很难检出了。根据这时金红石与锐钛矿之比约 96: 4, 按曲线(图 3)外推, 大约至 900 ℃左右, 锐钛矿消失, 这一结果与 DTA 分析结果相一致。

2.3 TEM 分析

经不同温度烧结样品在透射电镜下都可以看出具有明显的颗粒状形态。200 ℃、300 ℃烧结样品中颗粒尺寸较小, 致使经常出现颗粒集聚现象, 300 ℃烧结产物的颗粒已能在电镜下分辨出来了, 其形态大部分为等轴状, 有些

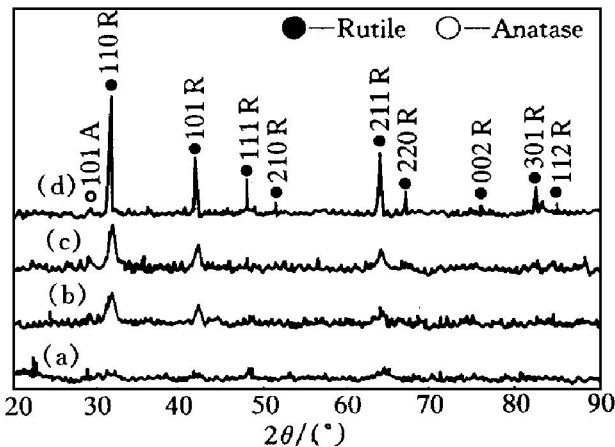


图 2 不同温度烧结粉末的 XRD 谱线

Fig. 2 XRD patterns of powders sintered at various temperatures

(a) -200 ℃; (b) -300 ℃; (c) -450 ℃; (d) -800 ℃

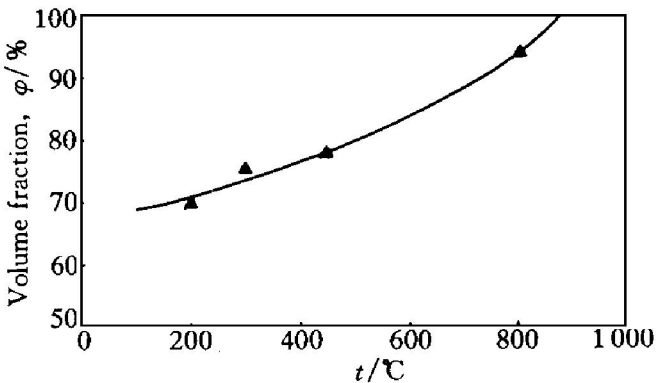


图 3 不同温度烧结样品中金红石所占的体积分数

Fig. 3 Volume fractions of rutile in powders sintered at various tempertures

区域可看出有菱形颗粒,其尺寸为4~7 nm(图4(a))。随温度升高,呈现菱形或平行四边形外形的颗粒增多,对450 °C烧结样品的观察表明,四边形的边长为30~40 nm(图4(b)),800 °C烧结样品的四边形边长增至90~120 nm(图4(c))。很明显这些外形为四边形的颗粒均为发育良好的金红石型晶体。金红石晶体的习见结晶为四方柱,其通常所见的形态为聚形,它是由{110}, {100}, {111}等晶面包围而成的,

但本文中经常见到的是单形,它仅由{110}面所包围而成。如使其在不同方向上投影总是平行四边形或对边两两平行的六边形(如图5所示),这些形态在透射电镜下都曾出现过。

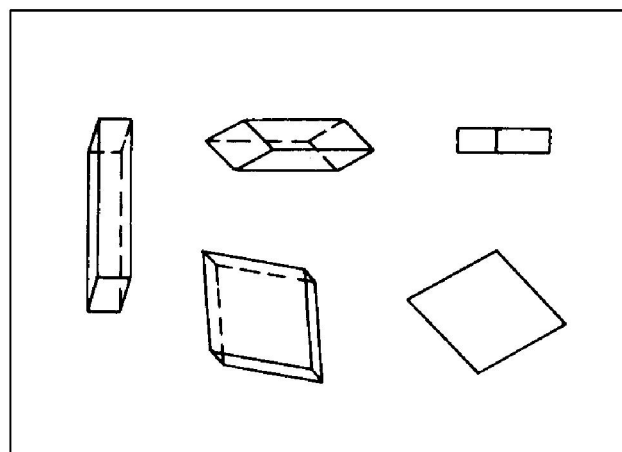


图5 金红石晶体不同角度投影示意图

Fig. 5 Schematic drawing of various projections of a rutile crystal

3 讨论

纳米级 TiO_2 制备已有很多的文献报导,可发现不同的工艺制度、不同的制备方法以及不同的源物质都会对金红石的形成温区产生影响,其中影响较大的为源物质。大量的研究表明,以醇钛盐为源物质,金红石初始出现温度在500 °C左右^[9],在低于这一温度烧结的粉末为褐色。我们曾采用 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 为源物质,在420 °C时出现金红石,450 °C烧结的粉末为杂白褐色^[8]。以 TiCl_4 为源物质的氧化法^[9]可使金红石形成温度大幅下降至340 °C左右,这是所查到的温度最低的报导。本文采用以 TiCl_3 为源物质的氧化法,在低于200 °C即可获得以金红石为主的粉体,200 °C烧结的粉末色泽即为乳白色,这显然是明显的进步。其原因可能在于 TiCl_3 是较易氧化的化合物,在 H_2O_2 的催化下,经干燥后即为 TiO_2 ,氧化温度的提前也促使晶化温度提前,晶化温度的降低也使晶型转变的温度降低。同时又由于低温生成的纳米尺度锐钛矿晶体特别不稳定,很容易在温度

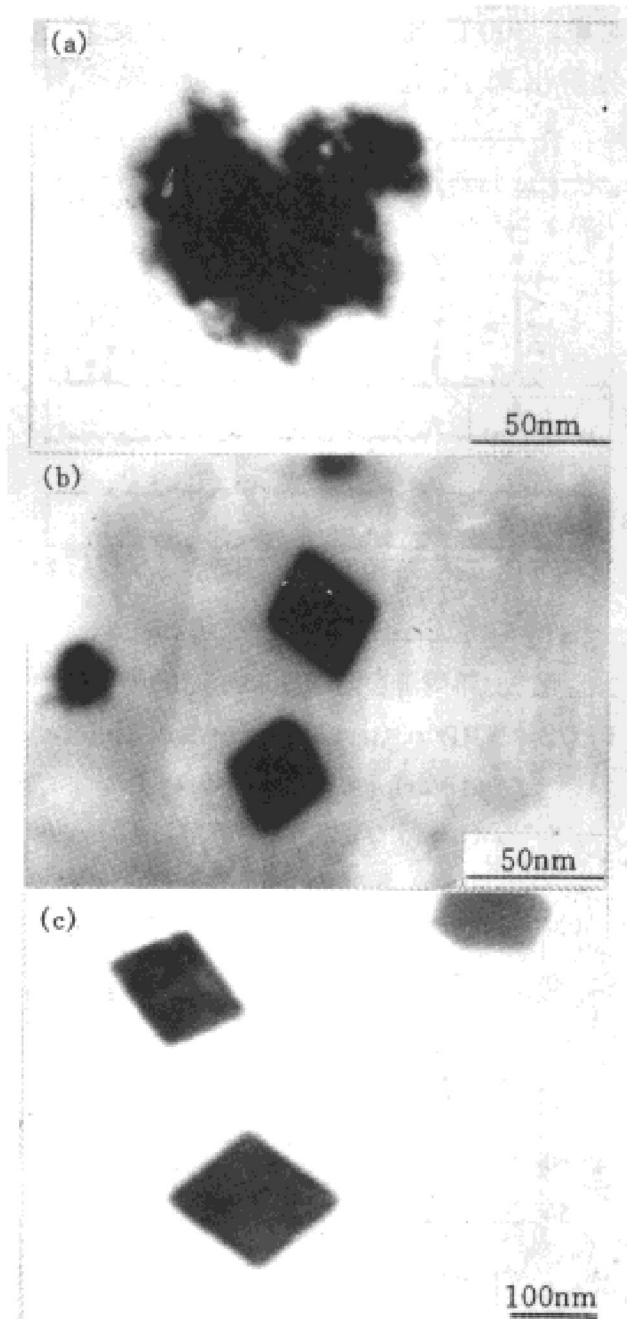


图4 不同温度烧结粉末的TEM照片

Fig. 4 TEM photographs of powders sintered at (a) 300 °C, (b) 450 °C and (c) 800 °C

的作用下转变为金红石晶体, 则使得晶型转变温度随之降低, 以至于出现了在 200 °C 锐钛矿晶体结晶程度很低的情况下已有大部分转变成金红石晶体的奇特现象。

TiCl_3 氧化烧结工艺可在很低的温度获得金红石型粉体, 但我们也注意到在 800 °C 烧结样品中仍有残留锐钛矿出现。对比其他工艺, 可以观察到这样一个事实, 即在金红石的起始温度有很大的不同的情况下, 残留锐钛矿却总在大致的温度下消失, 也就是说晶型转变的起始温度和终止温度不存在很强的源物质依赖性。这一现象的可能原因是源物质主要影响初始的物相组成, 它是由晶型转变热力学所控制的, 而物相形成后的晶型转变则与源物质关系不大。从这个意义上说, 要达到对晶型转变程度的控制就要着眼于晶型转变动力学因素的分析, 如合金元素、聚体状态等。

4 结论

以 TiCl_3 为源物质, 在 200 °C 氧化烧结获得纳米级 TiO_2 粉末, 其相结构以金红石为主。随着氧化温度升高, 金红石含量增高, 金红石尺寸增大。800 °C 氧化烧结粉末主要由四方柱形态的金红石所构成, 但其中仍有 4% 的残留

锐钛矿。

REFERENCES

- 1 Tang Yangqing(唐阳清) and Zhou Xinwo(周馨我). Cailiao Daobao(材料导报), 1995, (3): 20.
- 2 Tang Dian(唐电), Chen Shiren(陈士仁) and Cai Chuanrong(蔡传荣). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, 7(2): 75.
- 3 Makishima A, Asami M and Wada K. J Non-Cryst Solids, 1990, 121: 310.
- 4 Serra ER La, Charbouillot Y and Baudry D. J Non-Cryst Solids, 1990, 121: 323.
- 5 Wang Xiaohui(王晓慧), Wang Zhichen(王子忱), Li Xi(李熙) *et al.* Materials Science Progress(材料科学进展), 1992, 6(6): 533.
- 6 Matijevic E. J Coll Inter Sci, 1977, 61: 302.
- 7 Li Shutang(李树棠). X-ray Diffractory and Electron Microscopy for Metals(金属 X 射线与电子显微分析技术). Beijing: Metallurgy Technology Press, 1980: 135–143.
- 8 Tang Dian(唐电), Li Yongsheng(李永胜), Wang Yongkang(王永康) *et al.* Lujian Gongye(氯碱工业), 1995, (11): 12.
- 9 Chen Zuyao(陈祖耀), Zhao Yuwen(赵于文), Qian Yitai(钱逸泰) *et al.* Gongneng Cailiao(功能材料), 1992, 23(2): 83.

TiCl_3 OXIDATION AND SINTER TO PREPARE NANOMATERIALS

Chen Shiren, Shao Yanqun and Tang Dian

*Institute for Materials Research of Fuzhou University,
Fuzhou 350002, P. R. China*

ABSTRACT Nanoscale TiO_2 powder materials were prepared using TiCl_3 as a source matter. DTA, XRD and TEM were adopted to study the morphologies and structures of TiO_2 sintered at various temperatures. The nanoscale rutile-type TiO_2 could be easily obtained by sintered at 300 °C, the crystal diameters reached about 100nm when sintered at 800 °C. The morphology study showed that the rutile crystals prepared were simplex.

Key words TiO_2 nanomaterials TiCl_3 rutile

(编辑 朱忠国)