

Ti-17% Si 氧化物纳米材料的形态与结构特点^①

唐 电 陈士仁 蔡传荣
(福州大学材料研究所, 福州 350002)

王 平
(福建省冶金工业研究所, 福州 350011)

摘 要 采用溶胶-凝胶工艺制备了 Ti-17% Si 钛硅二元氧化物纳米材料, 利用扫描差热(DTA)、红外光谱(IR)、X射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)等分析方法研究了其组织结构特点, 并与含钛单元系相比较, 结果表明, Si 元素的添加稳定了锐钛矿相结构, 也使得产物的纳米尺度变得更为细小。

关键词 TiO₂ 纳米材料 Si 溶胶-凝胶

超细 TiO₂ 是优良的冶金、化工材料^[1, 2], 纳米 TiO₂ 有许多独特的性能, 从而使得纳米 TiO₂ 的制备在近期仍是研究的热点之一^[3]。对纳米材料而言, 纳米尺度是影响其性能的重要因素。近年来对 TiO₂ 纳米材料的研究几乎都集中在制备方式和热处理工艺的影响^[4, 5]等方面, 研究表明锐钛矿型 TiO₂ 具有较精细的晶粒, 而金红石型 TiO₂ 容易随着温度的升高而迅速长大^[6, 7]。为了获得精细的纳米结构, 采用添加元素有时非常有效, 最近, 美国克朗诺斯公司采用添加 SnO₂ 的方法^[8], 但由于 SnO₂ 本身是晶态, 因而所获得的产物中无法避免混晶的干扰。添加剂最好采用无定形的物质。根据近年来的有关研究^[9]可知, SiO₂ 在很大的温度范围内都可保持非晶态, 因而可探索其用作添加剂的可能性。

1 实验

1.1 实验材料

以钛酸丁酯为源物质, 正硅酸乙酯为添加成分, 蒸馏水为促进剂, 无水乙醇为溶剂。

1.2 反应过程

将定量的钛酸丁酯和正硅酸乙酯顺序溶入

乙醇中, 另将定量的蒸馏水也溶入乙醇中, 然后在剧烈的电磁搅拌下将二者混匀, 形成溶胶, 通过醇、水含量及反应温度来控制凝胶时间。溶胶经水解、缩聚 20 h 后形成凝胶。凝胶体在 60 °C 下烘成干胶。干凝胶在马弗炉中进一步烧结成 Ti-17% Si 的二元氧化物粉末。

1.3 检测方法

热分析实验在 Perkin-GTA 1700 差热分析仪上进行, 干凝胶以 10 °C/min 的速度加热至 1000 °C。红外光谱实验在 FTIR 红外光谱仪上进行, 扫描模式为 15 次, Br 为标样。相分析在日本岛津 XD-5A X 射线衍射仪上进行, 采用 CuK α 辐射, Ni 滤波。粉末形貌和尺寸分析在 JEM-2000EX 透射电镜上进行, 加速电压为 120 kV。

2 结果

2.1 DTA 分析

差热分析的结果见图 1, 图中反映干凝胶粉末在空气加热的情况下随温度升高时的吸放热情况, 可以看出在 70~ 200 °C 之间出现一个很强的吸热谷, 最低点在 132.8 °C, 这是水和有机溶剂蒸发产生的吸热效应; 根据吸热谷两

① 福建省自然科学基金资助项目 收稿日期: 1996-06-30; 修回日期: 1996-08-25

唐 电, 男, 41 岁, 研究员, 硕士

谷壁高度的不同,可推断出吸热谷中曾发生过一次晶化和氧化放热过程;随着温度升高,DTA 曲线走势平稳,直到 980 °C,未出现任何对应晶体发生同素异构转变的隆起。显然这与未添加 Si 元素的差热分析图^[4]有很大的不同,主要表现在: (1) 晶化放热峰提前约 100 °C,以至和蒸发吸热谷重叠; (2) 晶体同素异构的转变温度推后约 350 °C,因而在一般的中温烧结过程中,只出现单相结构。

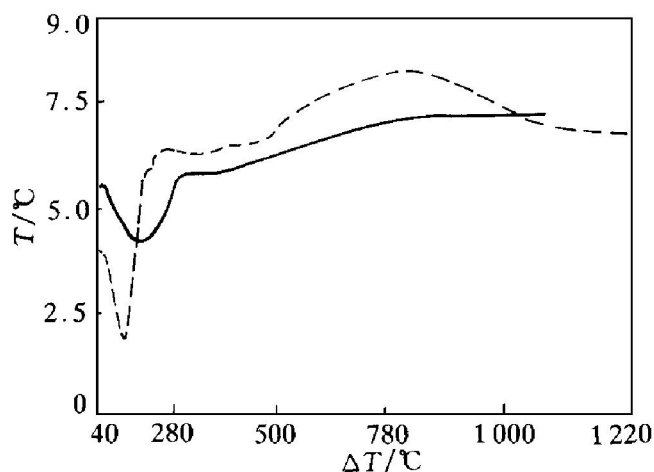


图 1 样品的 DTA 曲线

— 本次测定值 --- 不含 Si 元素^[4]

2.2 IR 分析

从干凝胶的红外线(图 2)上可以得出在波数 325 和 550 cm^{-1} 处有两个吸收峰,可以认为这是 TiO_2 造成的;对比标准图谱^[10],则可认为这是锐钛矿型氧化物的 O-Ti-O 键和 Ti-O 键的弯曲振动和伸缩振动所产生的。在 1 070 cm^{-1} 出现的吸收峰是非晶态 SiO_2 的特征吸收峰^[11],它是由 Si-O 键的拉伸振动所造成的。在曲线上可以看出在 700、1 600 和 3 200 cm^{-1} 附近存在着大小不同的吸收峰,这是水的不同存在方式(吸附水、结构水、游离水)所造成的吸收振动。在 2 300 cm^{-1} 处有一小的吸收峰,这与气体中 CO_2 的共价键振动有关。烧结温度升高后,其混合氧化物的键合情况基本不变,说明在这几个烧结温度下 TiO_2 仍保持锐钛矿结构,但可明显看出水含量不断减少,到 700 °C 时 3 200 cm^{-1} 附近仅有很小的吸收峰了。

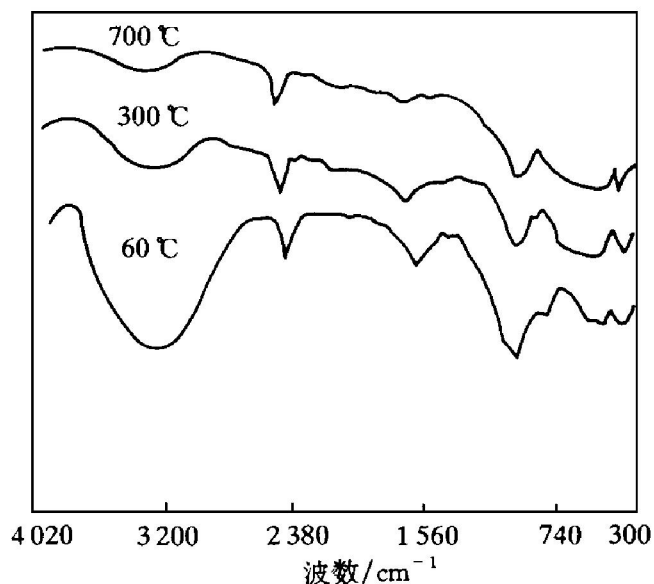


图 2 样品的 IR 曲线

2.3 XRD 分析

在 XRD 试验中很明显地看出干凝胶与 300、700 °C 烧结的样品明显不同(图 3),干凝胶未出现衍射峰,说明干凝胶由无定形的物质构成。300、700 °C 烧结的样品中只有锐钛矿的衍射峰,进一步说明该样品在该温度范围内, TiO_2 只出现锐钛矿一种结构。将 XRD 谱线指标化(表 1)后可以看出,在谱线上出现的 6 个强衍射峰与 ASTM 卡片的 6 个强峰符合得很好。在 3 个不同温度氧化烧结的样品中不仅没有 SiO_2 的谱线,而且也未显露出非晶 SiO_2 的特征衍射峰^[9]。从背底略高的现象,可以判定 SiO_2 在体系中是以非晶态形式出现的。

表 1 样品 XRD 谱线的指标化

d_{hkl}	d_{101}	d_{004}	d_{200}	d_{105}	d_{211}	d_{204}
TiO_2 (300 °C)	3.54	2.387	1.901	1.696	1.677	1.455
TiO_2 (700 °C)	3.55	2.389	1.899	1.704	1.675	1.488
TiO_2 (卡片)	3.52	2.378	1.892	1.6999	1.6665	1.4808

2.4 TEM 分析

干凝胶在透射显微镜下观察,几乎无法分辨其颗粒形态,在某些区域可以看到类颗粒的球团,其尺寸为 4 nm 左右(图 4)。300 °C 烧结样品的球团相对明显,其尺寸为 5~8 nm,其间有较多的胶状物质。

450 ℃烧结的试样在透射电镜下观察明显可见其由等轴形态的颗粒组成, $d=7.5\sim 14.5$ nm, 平均尺寸约为 11.5 nm(图 5), 在图中还隐约可见少量的胶状物, 可能系非晶体。700 ℃烧结试样的 TEM 衍衬像与 450 ℃试样的很相似, 只不过晶粒略有拉长, 分散颗粒在透射电镜上观察可见为椭球状, 有的接近棒

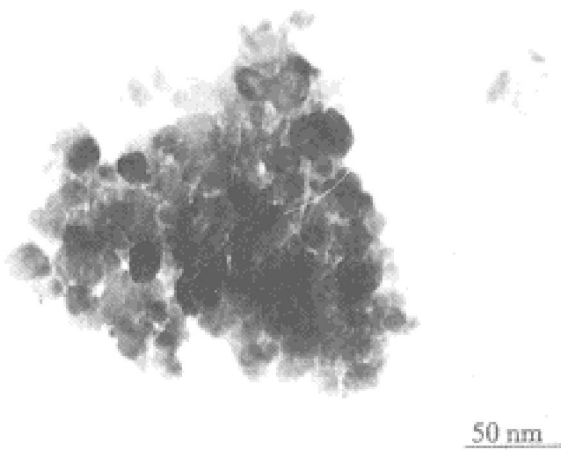


图 5 450 ℃烧结样品的 TEM 照片

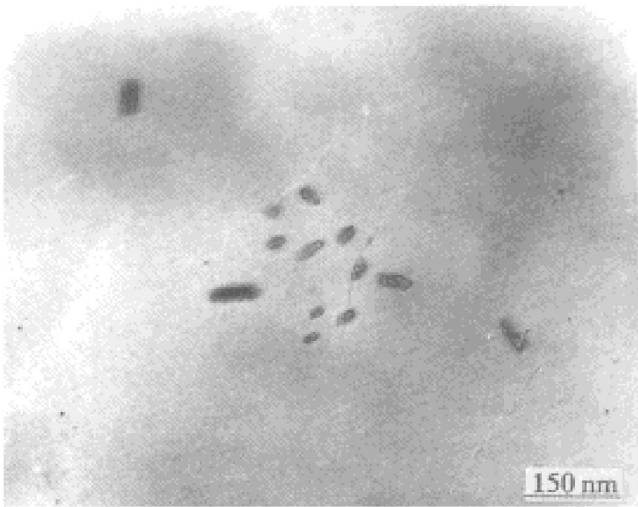


图 6 700 ℃烧结样品的 TEM 照片

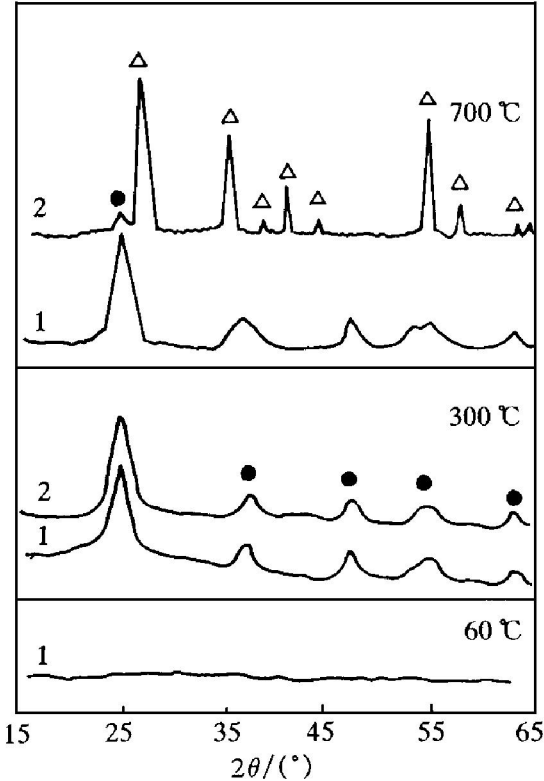


图 3 样品的 XRD 谱线
1—本次测定值; 2—不含 Si 元素;
△—金红石; ●—锐钛矿

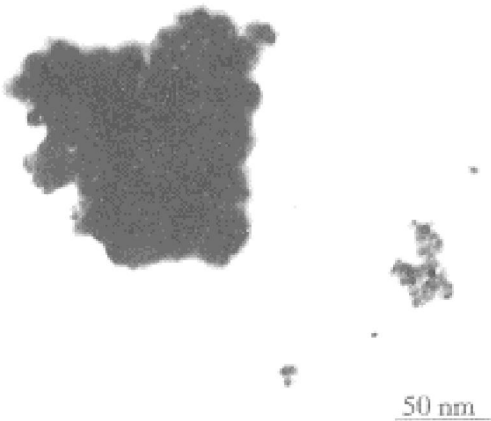


图 4 干凝胶的 TEM 照片

状, 其横截面 $d=15\sim 25$ nm, 棒长 $l=30\sim 70$ nm, 其平均颗粒为 $d\ 20\text{ nm}\times 40\text{ nm}$ (图 6)。

3 讨论

由 DTA、IR、XRD 的综合分析可知, 所研究的材料在干凝胶时即由非晶态的 TiO_2 以及少量的 SiO_2 所构成, 但 IR 分析表明此时在干凝胶中已出现锐钛矿的特征红外吸收振动, 与液态金属和固态金属具有相近结构的情况类似, 即出现了类晶体。干凝胶升至 200 ℃左右就出现锐钛矿晶体, 随着温度升至 700 ℃, 烧结体的变化主要是锐钛矿的颗粒长大。将这一结果与不含 Si 元素的烧结体^[4]比较, 可看出二者明显不同, 这主要表现在: (1) 锐钛矿的

晶化反应温度提前,对 TiO_2 干凝胶所做的实验^[4~7]均表明其锐钛矿晶体是 250 °C 左右开始产生的,因而在差热分析图上不至于产生晶化放热与蒸发吸热叠加的情形; (2) 晶体的同素异构转变温度推迟,对含钛单元系的研究表明,锐钛矿向金红石相转变的温度约在 500 °C 左右,高于此温度开始出现两相共存的情况,直至 1000 °C 左右,才又出现金红石的单相组织。因此在 700 °C 左右烧结的样品^[4~7],均由双相组成。而添加了 Si 元素后,同素异构转变温度大约推迟了 350 °C,使得对 700 °C 样品所做的 XRD、IR 等分析中均未见金红石出现的迹象。这两个事实说明, Si 是使锐钛矿稳定的元素,添加 Si 后锐钛矿存在的温区扩大了,以至于在中温区烧结可获得单一相的组织。

4 结论

用溶胶凝胶制备含 17% Si 的 TiO_2 干凝胶,在 300、450、700 °C 烧结后产物均由锐钛

矿纳米晶和非晶态 SiO_2 构成。300 °C 烧结的晶粒 $d = 5 \sim 8 \text{ nm}$, 450 °C 烧结的晶粒 $d = 7.5 \sim 14.5 \text{ nm}$, 700 °C 烧结的晶粒 $d = 15 \sim 25 \text{ nm}$ 。

参考文献

- 1 沈 耀. 材料研究学报, 1995, 9(1): 81.
- 2 Hu W L, Luo S F, Zhang G D *et al.* Trans NFsoc, 1996, 6 (1): 62.
- 3 唐阳清, 周馨我. 材料导报, 1995, (3): 20.
- 4 唐 电, 李永胜, 王永康等. 氯碱工业, 1995, (11): 12.
- 5 Kamazawa H, Otsaki H. J Mater Sci Lett, 1993, 12(11): 839.
- 6 余家国, 张联盟, 彭长祺等. 矿物学报, 1992, 12(4): 381.
- 7 罗 菊, 丁星兆, 程黎放等. 材料科学进展, 1993, 7(1): 52.
- 8 杨宗志. 现代化工, 1994, 14(1): 38.
- 9 Langlet M, Walz D, Marage P *et al.* J Non-cryst Solids, 1992, 147: 488.
- 10 彭文世, 刘高魁. 矿物红外光谱图集. 北京: 科学出版社, 1982.
- 11 Bertoluzza A, Fagnano C, Morelli M A *et al.* J Non-cryst Solids, 1982, 48: 117.

MORPHOLOGICAL AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF Ti-17% Si OXIDE NANO-MATERIALS

Tang Dian, Chen Shiren, Cai Chuanrong

Institute for Materials Research, Fuzhou University, Fuzhou 350002

Wang Ping

Fujian Research Institute of Metallurgical Industry, Fuzhou 350011

ABSTRACT Ti-17% Si binary oxide nanomaterials were prepared by a Sol-gel technique. The morphologies and structures of the materials were studied by DTA、IR、XRD and TEM. After comparing with the monobasic oxide, the results indicated that the adding of Si element makes the anatase structure stabler and the nanocrystal finer.

Key words TiO_2 nanomaterials Si Sol-gel

(编辑 黄劲松)