

溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 先驱体 及其晶型演化研究

伍小波¹, 高凌燕¹, 陈 明²

(1. 湖南工业大学 先进包装材料与技术湖南省普通高校重点实验室, 湖南 株洲 412007;
2. 中南大学 粉末冶金研究院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 以钛酸四丁酯为原料, 采用溶胶-凝胶法制备了 TiO_2 先驱体粉末, 并采用红外分析、热重-差热分析、X射线衍射等方法对所制得的先驱体和裂解产物进行了表征。结果表明: 在纳米 TiO_2 先驱体粉末的制备过程中, 乙酸作为钛酸四丁酯水解溶液的稳定剂参与抑制水解, 在 $\text{pH}=3$ 的溶胶中, —OR 基被醋酸部分取代为聚合的醋酸钛; 先驱体粉末在 $275\text{ }^\circ\text{C}$ 时发生醇缩聚与失水缩聚, 失重率达 30%; 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时发生锐钛矿向红宝石的晶型转向; 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时金红石的质量分数约为 90%, 锐钛矿的质量分数约为 10%; $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时晶粒尺寸为 18 nm , $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时为 21 nm , 晶粒尺寸随着温度的上升而变大。

关键词: TiO_2 ; 溶胶-凝胶法; 钛酸四丁酯

中图分类号: TB34; TG146.23

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2012)03-0006-05

Nanoscale TiO_2 Precursors Preparation via Sol-Gel Method and Their Crystal Phase Evolution

Wu Xiaobo¹, Gao Lingyan¹, Chen Ming²

(1. Key Laboratory of Advanced Materials and Technology for Packaging of Hunan Universities, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China; 2. College of Powder Metallurgy Research, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: TiO_2 nanoparticle precursors were prepared by a sol-gel process using $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ as raw material, and also were characterized by IR, XRD, TG-DSC. The results of infrared absorption spectra show that the acetate replaces the OR group and is directly bound to titanium hydrolysis while the $\text{pH}=3$. The alcohol condensation and dehydration condensation of precursors powder happened at $275\text{ }^\circ\text{C}$, the weightlessness rate was 30%. The anatase to ruby crystal type steering occurred in $450\text{ }^\circ\text{C}$. In $900\text{ }^\circ\text{C}$ rutile content is about 90%, the anatase content is approximately 10%. The grain size is 18 nm in $400\text{ }^\circ\text{C}$ and 21 nm in $900\text{ }^\circ\text{C}$. The grain size becomes bigger with increasing temperature.

Key words: TiO_2 ; sol-gel method; titaniumn-butoxide

0 引言

近几十年来, 具有表面效应、量子尺寸效应和宏

观量子隧道效应的纳米 TiO_2 , 以其独特的光学性能、电学性能、催化性能、抗紫外吸收性能等物理化学性能, 表现出了较好的应用前景, 尤其是在光电转

收稿日期: 2012-03-27

作者简介: 伍小波 (1984-), 男, 湖南新化人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为金属陶瓷与硬质合金,

E-mail: wuxiaobo176@126.com

换、环境降解、精密感应仪器、生物陶瓷、太阳能用材、气敏传感器、油墨颜料等领域备受关注^[1-2]。

关于TiO₂纳米粉末的制备有较多报道,其主要的制备方法有:化学溶液分解法(chemical solution decomposition, CSD)、物理蒸馏法、二步湿化法、溶胶-凝胶法(sol-gel法)、超声辐射法、酒精挥发法、热分解法等。其中,sol-gel法是一种较为普通且有效的方法,其具有纯度高、晶粒小、结晶度高、晶粒大小均匀集中、制备环境要求较低、低温、可控性强等特点^[3-7]。为了研究sol-gel法制备纳米TiO₂过程中先驱体所发生的晶型演化及其物理化学变化,本研究拟对其先驱体的制备及其晶型演化过程进行初步探讨,即以钛酸四丁酯为原料,采用sol-gel法制得纳米TiO₂先驱体,并通过表征其不同温度下先驱体的特征,研究其裂解演化过程,以期采用sol-gel法制备性能优越的纳米TiO₂提供一定的理论参考依据。

1 实验

1.1 实验原料与仪器

实验原材料:钛酸四丁酯Ti(OC₄H₉)₄,化学纯,由国药集团化学试剂制备有限公司生产;乙醇,分析纯,由天津市大茂化学试剂厂生产;醋酸,分析纯,由广州市金华大化学试剂有限公司生产;乙酰丙酮C₅H₈O₂,分析纯,由广东省精细化学品工程技术研究开发中心西陇化工股份有限公司生产;蒸馏水,自制。

主要实验仪器:红外光谱仪,Nicolet360型,由美国Nicolet公司生产;差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC),STD Q600 V8.2Build 100型,由美国TA公司生产;X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD),D8 ADVANCED型,由德国BRUKER公司生产;恒温水浴锅中,W-Q型,由郑州长城科工贸易有限公司生产;真空干燥箱,DZF-6210型,由上海和呈仪器制造有限公司生产。

1.2 TiO₂先驱体的制备

制备TiO₂先驱体干凝胶的流程如图1所示。

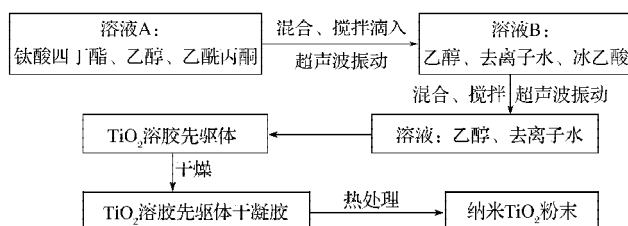


图1 纳米TiO₂粉末的制备工艺流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the overall procedure for the nanometer TiO₂ powders

TiO₂先驱体制备的实验步骤如下:首先,在室温下,将10 mL钛酸四丁酯溶解于30 mL乙醇溶液中,并且持续搅拌30 min,定为溶液A;再取40 mL乙醇,1 mL乙酰丙酮,以及不同体积的蒸馏水于另一烧杯中,并且添加冰乙酸作为抑制剂,得到混合液,定为溶液B;然后将A溶液缓慢滴入B溶液中,并不断地搅拌,且A溶液的滴入速度应控制在每分钟15~20滴范围内。将混合后的溶液置于恒温水浴锅中搅拌3 h,再陈化3 h,然后放入干燥箱中,于80 ℃条件下恒温干燥,直到其质量不变,即可得到TiO₂先驱体的干凝胶。最后,将所制得的干凝胶进行热处理,即可得实验用纳米TiO₂粉末。

1.3 TiO₂先驱体的表征

采用红外光谱仪对所制得的纳米TiO₂先驱体粉末进行测试与分析。红外光谱的波谱范围为4 000~400 cm⁻¹,扫描速率为3 cm⁻¹/s。且对于固体样品,采用KBr压片法进行测试,而液体样品采用KBr压片涂敷法进行测试。

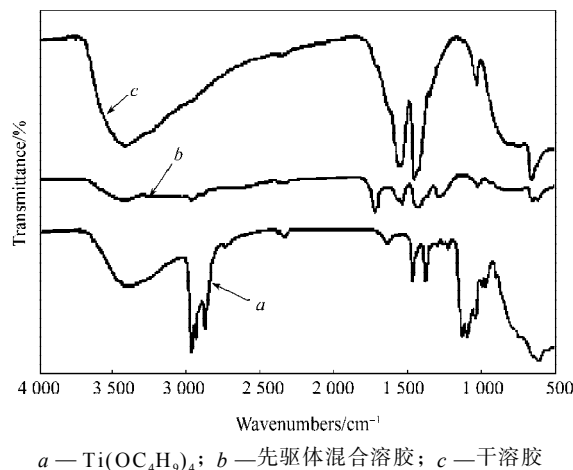
采用差示扫描量热仪,对所制得的纳米TiO₂先驱体粉末进行TG-DSC测试与分析,且分析过程中,采用氮气保护,升温速率为5 ℃/min。

采用X射线衍射仪测试样品的晶体结构与类型,采用CuKα,且设定管电压为35 kV,管电流为35 mA;2θ的范围为200~750°。

2 结果与讨论

2.1 先驱体结构及其性质分析

在TiO₂先驱体的制备过程中,原料及添加料之间发生了物理与化学反应,为了研究此过程中的发生机制与过程变化,对原料及前阶段的产物进行了红外光谱分析,所得结果如图2所示。



a—Ti(OC₄H₉)₄; b—先驱体混合溶胶; c—干溶胶

图2 原料及先驱体的红外吸收谱图

Fig. 2 FTIR spectra of raw material and precursor

图2中的曲线a为钛酸四丁酯原料的吸收图谱。曲线中, $3\,381\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为多聚体醇类的特征吸收峰, 而在 $2\,957\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 $-\text{CH}_3$ 的特征吸收峰, $2\,932$, $1\,463$ 与 $1\,376\text{ cm}^{-1}$ 处的均为 $-\text{CH}_2$ 的特征吸收峰, 在 $2\,872\text{ cm}^{-1}$ 处的为 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 的特征吸收峰, $1\,097$ 和 $1\,122\text{ cm}^{-1}$ 处的均为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的特征吸收峰, $1\,100$ 及 600 cm^{-1} 处2个幅度较大的吸收峰属于 $\text{Ti}^{4+}-\text{OR}$ (OR 为醇基团) 和 $\text{Ti}^{4+}-\text{O}$ 键的振动特征吸收峰^[8]。

图2中的曲线b为先驱体混合溶胶的吸收图谱。其中, $1\,570\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为乙酸根与金属键的对称振动特征吸收峰, $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为乙酸根与金属键的反对称振动特征吸收峰, 这2个特征吸收峰的存在, 表明了混合溶胶溶液中 $\text{Ti}-\text{OR}$ (OR 为醇基团) 键的存在。从图2中可看出, 先驱体混合溶胶的吸收图谱在 $1\,100$ 及 600 cm^{-1} 处的2个特征峰的宽度变窄, 且强度显著减弱, 这一现象说明纳米 TiO_2 先驱体进行了以下反应^[9]:

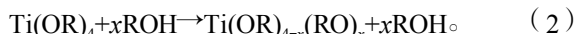
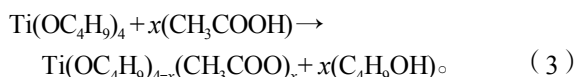


图2所示的曲线b中, 其在 $1\,534$ 与 $1\,419\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为羧酸根 $-\text{COO}-$ 的伸缩振动特征双峰, 两者波差 $\Delta Y = 130\text{ cm}^{-1}$, 这表明醋酸根是作为一个二配体取代了醇钛中的醇丁基^[10]。其在 $1\,716\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动特征峰, 这表明先驱体为二聚体。将其在 $2\,962$, $1\,280\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收波峰与曲线a进行比较, 发现波峰变弱, 这表明醇类基团参加了反应, 已被取代, 这进一步证明发生了如式(2)所示的反应。将b在 $1\,021$, 610 cm^{-1} 处的吸收峰与图a进行比较, 发现其波峰明显变窄, 这表明 $\text{Ti}-\text{OR}$ 键发生了变化, 也证明制备过程中发生了如式(1)所示的反应。同时, 从b中可发现其在 654 cm^{-1} 处出现了一个新的波峰, 此波峰为不饱和烃(顺式二氢)的特征吸收峰^[11]。

图2中的曲线c为先驱体混合溶胶溶液在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥 24 h 后所得干凝胶的吸收图谱。由于干燥过程会使得乙酸官能团在干凝胶中大量消失, 因而在 $1\,100$, 600 cm^{-1} 处, 钛酸四丁酯的特征吸收峰减弱, 这表明钛酸四丁酯中的 $-\text{OR}$ 基被醋酸部分取代, 得到了聚合的醋酸钛 $[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$, 即钛酸四丁酯发生了如下反应^[12]:



式(3)说明: 乙酸部分替代了水参与反应, 因而使得钛酸四丁酯的水解速度减慢, 而在式(1)中,

反应速度很快, 会导致溶液不稳定, 联合式(1)和式(3), 表明乙酸减慢了水解的速度, 使溶液趋于稳定。

在图2中, 由于加入乙酰丙酮的量较少, 没有显示出较明显的特征吸收峰, 但是有文献表明, 其与钛酸四丁酯发生了络合反应, 其在反应过程中主要发生微弱抑制水解和稳定溶胶的作用^[13]。

为了进一步研究纳米 TiO_2 先驱体交联后产物的升温裂解演化过程, 对干凝胶做了TG-DSC分析, 所得结果如图3所示。

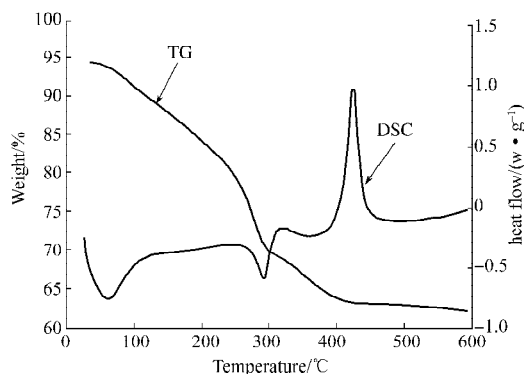


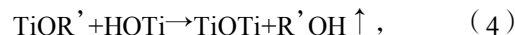
图3 纳米 TiO_2 先驱体的TG-DSC图谱

Fig. 3 TG-DSC curve of the TiO_2 nanoparticle precursor

由图3所示纳米 TiO_2 先驱体干凝胶的TG和DSC曲线可知, 纳米 TiO_2 先驱体凝胶的热重曲线可分为4个区间: 1) 大于等于0至小于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 区间, 这一区间的失重为干凝胶的分解吸热阶段; 2) 大于等于 200 至小于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 区间, 这期间为氧化分解吸热与放热阶段; 3) 大于等于 350 至小于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 区间, 这为氧化分解放热阶段; 4) 大于等于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 区间, 此时样品基本保持恒重。在第一区间内, 该阶段失重为由凝胶中残留水分和溶剂的挥发引起的, 第1个吸热峰为结晶水与醋酸盐的分解峰, 并会伴随着较大的体积收缩, 因此对应的DSC曲线上会出现微弱的吸热峰。

图3所示曲线表明, 干凝胶在 $275\text{ }^\circ\text{C}$ 左右有急剧的失重, 其失重率约 30% , 从 $0\sim 275\text{ }^\circ\text{C}$ 期间, 其平均失重比/温度 $= 0.247\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 这对应DSC曲线上的吸热峰, 这是由凝胶中官能团的氧化与分解及溶剂的蒸发所引起的, 主要有乙醇、水的缩聚分解与汽化。其缩聚反应有:

1) 醇缩聚



其中 R' 为烷氧基。

2) 失水缩聚



温度在450℃左右时,曲线中出现了1个弥散的放热峰,而干凝胶的质量无明显变化,可推断这是晶型转变峰,属于一级相变,此晶型转变没有固定的温区,为发生由非晶态TiO₂向锐钛矿结构转变的分岭点^[14]。当温度超过504℃以后,干凝胶的质量变化率较小,基本上保持恒定。

2.2 TiO₂组织结构及其性质分析

为了研究先驱体在真空一体炉中的演化过程,在不同温度下对纳米TiO₂先驱体样品进行了XRD分析,所得结果如图4所示。

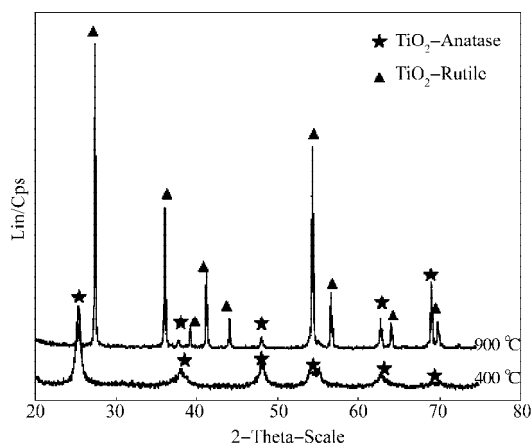
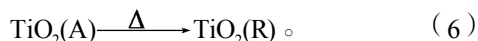


图4 不同温度处理下TiO₂纳米粒子的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of calcined at different temperatures

从图4可看出,处理温度升高时,TiO₂经历了由锐钛矿向金红石相的转变过程,其化学反应式为



从图4中还可以看出,在较低温度下焙烧得到的TiO₂纳米粒子的衍射峰明显宽化,并且其衍射峰的强度较弱,这说明纳米粒子的晶粒较细小,晶体生长不完整,并且含有一定的非晶成分,这是纳米粒子的普遍特征之一。随着焙烧温度的升高,TiO₂纳米粒子的衍射峰逐渐由宽变窄,由弱变强,这说明纳米粒子的尺寸逐渐增大,结晶逐渐趋于完好。当焙烧温度为400℃时,TiO₂纳米粒子的结构形式为锐钛矿;当焙烧温度为900℃时,TiO₂纳米粒子的结构形式由锐钛矿转化为金红石。TiO₂纳米粒子由锐钛矿向金红石的相变,是由亚稳相到稳定相的不可逆相变,不存在稳定的相变温度,通常有较宽的相变温度范围。

图4所示图谱中,400℃时最强峰 $2\theta=25.34^\circ$ 代表TiO₂锐钛型晶体中的(101)晶面;900℃时主要为金红石型结构,衍射峰变窄,在 2θ 为 36° 和 54.3° 时,分别对应金红石型晶体中的(101)和(211)晶面,此时TiO₂纳米粒子中的有机杂质去除更充分,结

晶性能更好。同时,粒子中各相的含量会发生如下变化:400℃时没有金红石的出现,随着温度的升高,达到450℃时,晶型开始转换,达到900℃时,金红石相粒子的质量分数约为90%,而锐钛矿相粒子的质量分数约为10%。

对XRD测试所得结果,采用谢乐公式计算其晶粒尺寸:

$$d_{\text{size}} = K\lambda / FW(S) \cdot \cos(\theta),$$

其中: d_{size} 表示晶粒尺寸,单位为nm;

K 为常数;

λ 是X射线的波长,单位为nm;

$FW(S)$ 是试样宽化函数,单位为Rad;

θ 为衍射角,单位为Rad。

本研究中,所得不同温度下的XRD测试结果如表1所示。其中,制备前驱体溶胶的配比条件为: $\text{pH}=3, n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2) = 1 : 18 : 6 : 0.2$,且温度为400℃时, $2\theta=25.34^\circ$;温度900℃时, $2\theta=36^\circ$ 。

表1 不同温度下XRD测试结果

Table 1 XRD results at different temperatures

温度 / ℃	XRD 测试结果			
	晶型	晶粒尺寸 / nm	晶格参数 /nm	
			a	c
400	红宝石	18	3.78	9.51
900	红宝石 / 锐钛矿	21	4.59	2.97

由表1中的数据可以看出:纳米TiO₂先驱体粒子的晶粒尺寸随着温度的上升而增大,这一结论与衍射峰逐渐由宽变窄、由弱变强相符。

3 结论

通过以上实验结果与分析,可得出如下结论:

1) 在纳米TiO₂先驱体粉末的制备过程中,乙酸作为钛酸四丁酯水解溶液的的稳定剂参与抑制水解,在 $\text{pH}=3$ 的溶胶中,其中的一OR基被醋酸部分取代为聚合的醋酸钛。

2) 纳米TiO₂先驱体粉末在275℃左右发生了醇缩聚与失水缩聚,失重率达30%。

3) 纳米TiO₂先驱体在450℃时发生了由锐钛矿晶型向红宝石晶型的转向。在900℃时,金红石晶型结构粒子的质量分数约为90%,锐钛矿晶型结构粒子的质量分数约为10%。

4) 400℃时,纳米TiO₂先驱体的晶粒尺寸为18nm;900℃时,纳米TiO₂先驱体的晶粒尺寸为21nm,晶粒尺寸随着温度的上升而增大。

参考文献:

- [1] Macwan D P, Dave P N. A Review on Nano-TiO₂ Sol-Gel Type Syntheses and Its Applications[J]. J. Mater. Sci., 2011, 46(11): 3669-3686.
- [2] 向贤伟, 赵文迪. PVA涂布液的改性研究[J]. 包装学报, 2011, 3(4): 33-38.
Xiang Xianwei, Zhao Wendi. Research on the Modification of PVA Coatings[J]. Packaging Journal, 2011, 3(4): 33-38.
- [3] Peng F, Cai L, Yu H, et al. Synthesis and Characterization of Substitutional and Interstitial Nitrogen-Doped Titanium Dioxides with Visible Light Photocatalytic Activity[J]. J. Solid State Chem., 2008, 181(1): 130-136.
- [4] Kislov N, Srinivasan S S, Emirov Yu, et al. Optical Absorption Red and Blue Shifts in ZnFe₂O₄ Nanoparticles[J]. Materials Science and Engineering: B, 2008, 153(1/2/3): 70-77.
- [5] Ghorai D T K, Dhak S K, Biswas S Dalai, et al. Photocatalytic Oxidation of Organic Dyes by Nano-Sized Metal Molybdate Incorporated Titanium Dioxide (M_xMo_xTi_{1-x}O₆) (M=Ni, Cu, Zn) Photocatalysts[J]. J. of Molecular Catalysis A: Chem., 2007, 273(1/2): 224-229.
- [6] Liao D L, Badour C A, Liao B Q. Preparation of Nanosized TiO₂/ZnO Composite Catalyst and Its Photocatalytic Activity for Degradation of Methyl Orange[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, 194(1): 11-19.
- [7] Zaleska A, Sobczak J W, Grabowska E, et al. Preparation and Photocatalytic Activity of Boron-Modified TiO₂ under UV and Visible Light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 78(1/2): 92-100.
- [8] 周方桥, 梁鸿东, 陈志雄. 钛酸丁酯-乙酸钡溶胶系统中的化学机制[J]. 华中科技大学学报: 自然科学版, 2003, 31(2): 33-36.
Zhou Fangqiao, Liang Hongdong, Chen Zhixiong. Chemical Mechanism of Titanium but Oxide Barium Acetate Solution System for Preparation of Thin BaTiO₃ Film[J]. Journal of Huazhong University of Science & Technology: Nature Science Edition, 2003, 31(2): 33-36.
- [9] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T Jr. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results [J]. Chemical Reviews, 1995, 95(3): 735-758.
- [10] Cheng Zhixiong, Zhou Fangqiao, Pan Xiangsheng, et al. Studies of Infrared Absorption Spectra on Synthesizing of BaTiO₃ Gel[J]. Journal of Inorganic Materials, 1992, 7(2): 168-174.
- [11] Narayanappa Sivasankar, Walter W Weare, Hein Z Frei. Direct Observation of a Hydroperoxide Surface Intermediate upon Visible Light-Driven Water Oxidation at an IR Oxide Nanocluster Catalyst by Rapid-Scan FT-IR Spectroscopy [J]. J. Am. Chem. Soc., 2011, 133(33): 12976-12979.
- [12] Samuneva B, Kozhukharov V, Trapalis Ch. Sol-Gel Processing of Titanium-Containing Thin Coatings Part I Preparation and Structure[J]. Journal of Materials Science, 1993, 28(9): 2353-2360.
- [13] 金承钰, 丁永平, 孟中岩. Sol-Gel法制备Ba_xSr_{1-x}TiO₃铁电薄膜化学机制的探讨[J]. 无机材料学报, 2000, 15(2): 287-292.
Jin Chengyu, Ding Yongping, Meng Zhongyan. Studies on the Thermal Mechanism of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Method[J]. Journal of Inorganic Materials, 2000, 15(2): 287-292.
- [14] Ye Xisheng, Sha Jian, Jiao Zhengkuan. Study on Thermal Analysis Behavior of Nanocrystalline Brookite TiO₂[J]. J. Inorg. Mater., 1997, 12(4): 604-608.

(责任编辑: 廖友媛)