

# 板钛矿基 $\text{TiO}_2$ 纳米晶的结构相变和热稳定性\*

叶锡生<sup>1</sup> 焦正宽<sup>2</sup> 张立德<sup>3</sup> 沙健<sup>2</sup> 林东生<sup>1</sup>

(1. 西北核技术研究所 2. 浙江大学 3. 中国科学院固体物理研究所)

**摘 要** 研究含一定量锐钛矿和金红石的板钛矿基  $\text{TiO}_2$  纳米晶的热稳定性, 发现其 DTA 曲线上出现两个吸热峰. XRD 物相、晶粒度和相含量分析表明, 出现于 30~160 °C 温区的 A 峰对应于脱附过程; 出现于 780~845 °C 温区的 B 峰对应于样品结构从板钛矿经锐钛矿向着金红石的急剧一级相变; 在 B 峰出现前, 样品中存在板钛矿向锐钛矿的缓慢转变过程; 相变促进了纳米晶粒的生长.

**关键词** 板钛矿基  $\text{TiO}_2$  纳米晶 差热分析 热稳定性

**分类号** O776, O741, O614

## STRUCTURAL PHASE TRANSITION AND THERMAL STABILITY OF BROOKITE-BASED NANOCRYSTALLINE $\text{TiO}_2$

YE Xisheng<sup>1\*\*</sup> JIAO Zhengkuan<sup>2</sup> ZHANG Lide<sup>3</sup> SHA Jian<sup>2</sup> LIN Dongsheng<sup>1</sup>

(1. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024

2. Zhejiang University

3. Institute of Solid State Physics, The Chinese Academy of Sciences)

**ABSTRACT** The thermal stability of brookite-based nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  with a certain amount of anatase and rutile has been studied. From TG-DTA (differential-thermoanalytical analysis) experiment, it was found that there exist two endothermic peaks on the DTA curve of the specimen. From XRD measurement, grain sizes and phase contents of the original and heat-treated specimens, it was confirmed that, the first peak in the temperature range of 30~160 °C corresponds to the desorption of physical or chemical absorption, the second one in the temperature range of 780~845 °C is related to the rapid first-order phase transitions from brookite to anatase then to rutile. Before occurrence of the second peak appears, there exists slow transition from brookite to anatase. The transitions are beneficial to the grain growth.

**KEY WORDS** brookite-based nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ , structural phase transition, thermal stability

\* 国家自然科学基金资助项目 59472020 和西北核技术研究所科学基金资助项目 012069901.

1998年3月15日收到初稿; 1999年6月14日收到修改稿.

本文联系人: 叶锡生, 西安市 710024, 西安市 69 信箱 15 分箱西北核技术研究所

\*\* To whom correspondence should be addressed

纳米材料热稳定性对其应用有特别重要的意义,这方面的研究已取得大量结果<sup>[1~6]</sup>.

TiO<sub>2</sub> 具有光催化、湿敏和气敏等特性,它具有三种晶型:板钛矿,锐钛矿和金红石.板钛矿结构的 TiO<sub>2</sub> 属正交晶系;锐钛矿和金红石结构的 TiO<sub>2</sub> 都属于正方晶系,但二者晶格常数及晶胞中的分子数均不相同<sup>[7]</sup>.锐钛矿相、金红石相及部分高压相的纳米 TiO<sub>2</sub> 材料已得到了大量的研究<sup>[1,7~13]</sup>,而关于纳米板钛矿 TiO<sub>2</sub> 的研究尚未见报道.大多数情况下 TiO<sub>2</sub> 体系由多种晶相组成,这往往导致某一重要相的掩盖<sup>[9,10]</sup>.

## 1 实 验 方 法

采用冰浴法<sup>[14]</sup>由 NH<sub>3</sub> 的水溶液和微乳胶化的 TiCl<sub>4</sub> 制备得到板钛矿基 TiO<sub>2</sub> 纳米晶 (n-TiO<sub>2</sub>).对样品的差热分析 (TG-DTA) 在 WCT-2 型微机差热天平上以 25 °C /min 速率于干燥空气气氛中升温扫描完成,并于不同温度淬火获得板钛矿基 n-TiO<sub>2</sub> 的热处理样品.

对 n-TiO<sub>2</sub> 系列样品的 XRD 物相、晶粒度和相含量分析采用日本 Rigaku D/max-III B 型全自动衍射仪进行,选用 CuK<sub>α1</sub> 辐射,以内标法 (Si 粉, 4n) 保证分析精度.采用 Voigt 函数单峰分析法剥离几何宽化、分离晶粒尺度增宽和畸变效应增宽, Gaussian 组分和 Cauchy 组分增宽效应用 Voigt 参数分开<sup>[15]</sup>.据 XRD 数据,由 Scherrer 公式<sup>[16]</sup>得到样品平均晶粒度.

## 2 结 果 与 讨 论

由图 1 可见, DTA 曲线分别在 30~90 °C 和 780~845 °C 的两个温区出现了吸热峰. A 峰较高,在 60 °C 左右,热重 TG 曲线和热重差分 DTG 曲线上有较大变化,说明样品出现了失重. B 峰很低,在 825 °C 左右, TG 曲线和 DTG 曲线上没有发生变化,这说明样品质量未发生改变;重复测量表明, B 峰是不可重现的.

板钛矿基 TiO<sub>2</sub> 纳米晶原始样品和淬火样品 (依次编号为 1# ~ 8#, 对应图 2 中 (a)~(h)) 的 XRD 谱见图 2. 图 2(1) 给出了各衍射峰对应的晶面间距 (单位为 0.1nm), (2) 给出了对 (1) 物相分析结果. 图 2(2) 中 (a) 表明,原始样品中除含有大量板钛矿相和少量金红石相之外,还含有相当多的锐钛矿.对系列样品的物相、相含量和平均晶粒度分析结果列于表 1 中.

在低于 780 °C 的温区内, n-TiO<sub>2</sub> 中金红石相含量基本不变,三相均存在缓慢的晶粒长大过程;板钛矿含量的下降和锐钛矿含量的上升说明存在从板钛矿向锐钛矿的缓慢相变.

图 2a 和 b 间的一致说明: DTA 曲线上 A 峰对应着纳米晶的脱附过程. 纳米晶由于表面积大、活性强而特别易于吸附水分和氧气等杂质. 在升温热处理过程中,这些物理和化学吸附的杂质就会因脱附进入空气,样品的热重 TG 曲线便会出现失重,同时其 DTA 曲线上也相应出现一个吸热峰. n-TiO<sub>2</sub> 原始样品主要是板钛矿结构,但其中也存在着一定量的锐钛矿和金红

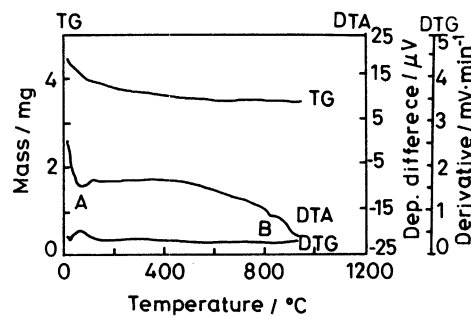


图 1 板钛矿基 n-TiO<sub>2</sub> 原始样品的 TG、DTA 和 DTG 曲线

Fig.1 TG, DTA and DTG curves of as-prepared brookite-based n-TiO<sub>2</sub> specimen

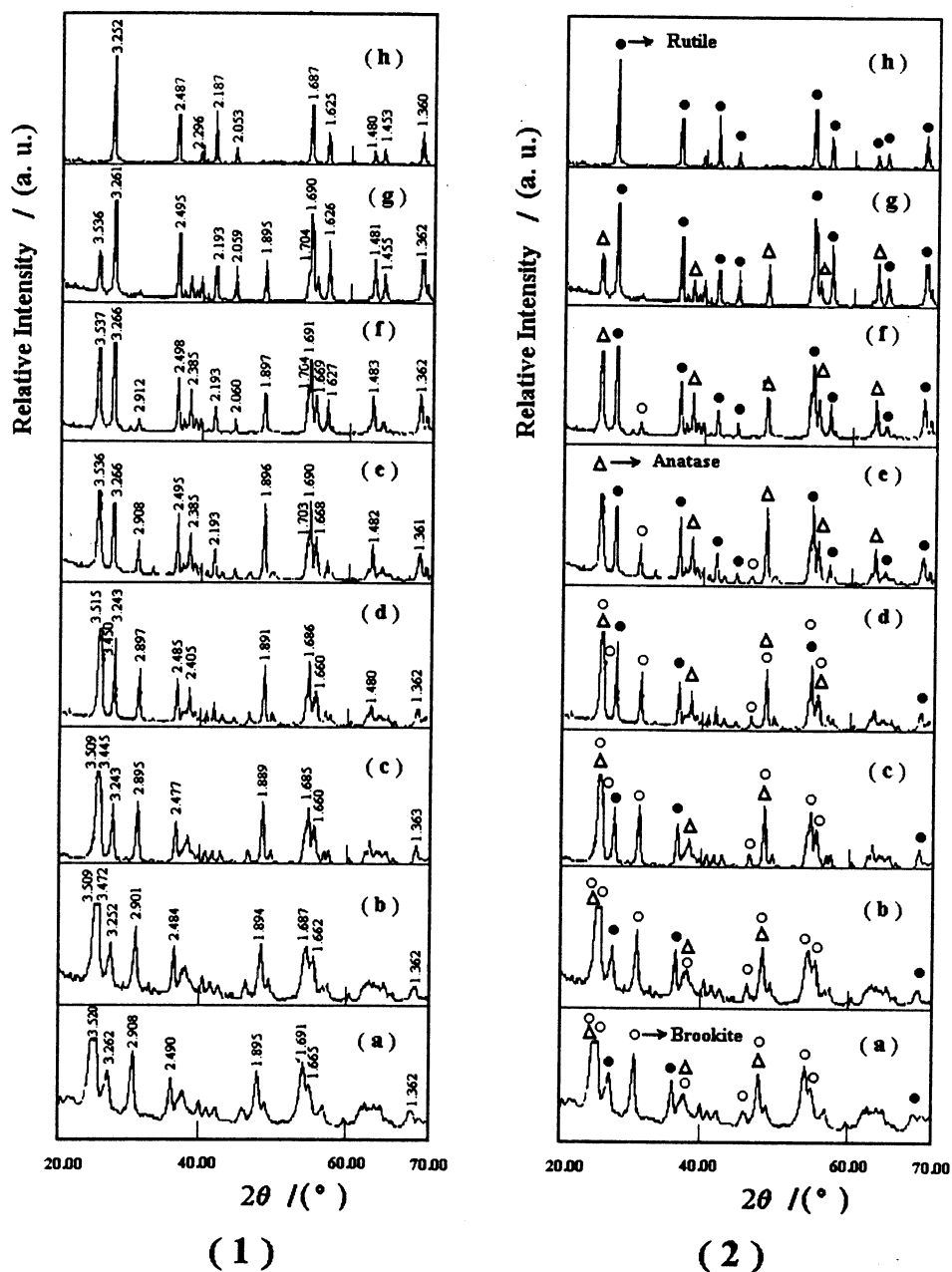


图 2 板钛矿基  $\text{n-TiO}_2$  原始样品及其系列热处理样品的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of brookite-based  $\text{n-TiO}_2$  specimens (quenching temperatures: (a) original specimen (1#), (b) 400  $^\circ\text{C}$  (2#), (c) 652  $^\circ\text{C}$  (3#), (d) 800  $^\circ\text{C}$  (4#), (e) 810  $^\circ\text{C}$  (5#), (f) 818  $^\circ\text{C}$  (6#), (g) 831  $^\circ\text{C}$  (7#), (h) 1000  $^\circ\text{C}$  (8#);  $\circ$  represents brookite,  $\Delta$  anatase and  $\bullet$  rutile)

表 1 板钛矿基  $n\text{-TiO}_2$  及其系列热处理样品的 XRD 分析结果  
Table 1 XRD results of brookite-based  $n\text{-TiO}_2$  and its heat-treated specimens

Code		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
Quenching temperature/ $^{\circ}\text{C}$		Original	400	652	800	810	818	831	1000
Grain size	Brookite	15.5	16.2	25.3	38.3	40.1	41.5	-	-
$D/\text{nm}$	Anatase	22.7	24.3	31.2	39.7	45.1	49.6	51.2	-
	Rutile	27.2	27.6	36.4	41.8	48.9	60.6	88.5	131
Phase content/%	Brookite	40.8	38.1	35.3	26.2	12.6	6.6	2.1	-
	Anatase	32.7	35.4	38.2	46.0	55.7	43.2	24.5	0.2
	Rutile	26.5	26.5	26.5	27.8	31.7	50.2	73.4	99.8

石相, 说明在由湿化学法制备得到的板钛矿基纳米  $\text{TiO}_2$  微晶也有一定产率的锐钛矿和金红石  $\text{TiO}_2$ . 这一点与由气相法制备纳米晶锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的情形<sup>[7]</sup> (金红石相有一定产率) 相似. 由图 2 和图 4 可知: 在  $780^{\circ}\text{C}$  以下样品中的金红石相含量基本不发生变化, 而板钛矿  $\text{TiO}_2$  随温度上升缓慢地向锐钛矿转变, 以致在  $650^{\circ}\text{C}$  后者的相含量已略高于板钛矿.

图 2 中 d~g 表明, 在 DTA 曲线 B 峰出现的温区内,  $n\text{-TiO}_2$  样品仍处于板钛矿、锐钛矿和金红石共存的混合相, 但结合表 1 可以发现, 相含量和晶粒度呈现急剧变化. 上述结果表明混合相的演变过程: 当温度为  $800^{\circ}\text{C}$  (B 峰前端) 时,  $n\text{-TiO}_2$  向锐钛矿快速转变 (图 2d); 当温度为  $810^{\circ}\text{C}$  (B 峰前部) 时, 原板钛矿基  $\text{TiO}_2$  纳米晶已处于锐钛矿含量为主、金红石次之、板钛矿最弱的状态 (图 2e); 到  $818^{\circ}\text{C}$  (B 峰中部) 时, 金红石含量已超过锐钛矿, 而板钛矿已极少 (图 2f); 到  $831^{\circ}\text{C}$  (B 峰后部) 时, 混合相中已是以金红石结构为主, 锐钛矿极少, 而板钛矿基本不复存在 (图 2g). 图 2h 表明, 在 B 峰出现之后的温区中, 样品则几乎全部为金红石结构.

图 2~4 证实, DTA 曲线上的 B 峰虽然很小, 却完全对应于纳米晶  $\text{TiO}_2$  结构从板钛矿经锐钛矿向着金红石的快速结构相变过程. 这一相变对应于纳米晶  $\text{TiO}_2$  晶型的转变、伴随着吸热过程, 属于一级相变. B 峰的不可重现, 说明金红石是稳定相, 板钛矿和锐钛矿是亚稳相.

板钛矿基  $\text{TiO}_2$  纳米晶在低于  $780^{\circ}\text{C}$  温区内存在向锐钛矿的缓慢相变, 三相的晶粒长大速度较小; 在  $780\sim 845^{\circ}\text{C}$  温区内出现一级相变, 晶粒度和相含量均发生急剧变化, 各相晶粒均迅

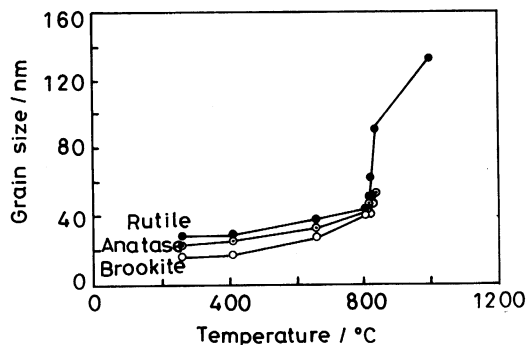


图 3  $n\text{-TiO}_2$  晶粒度与温度的关系

Fig.3 Variation of grain size with temperature in  $n\text{-TiO}_2$  specimen

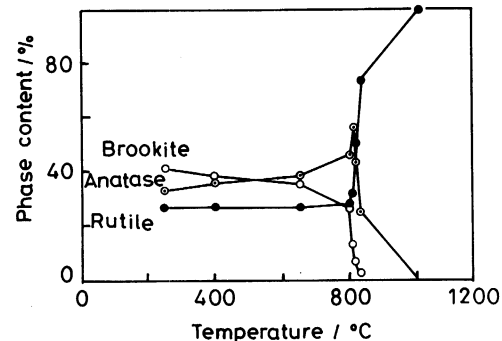


图 4  $n\text{-TiO}_2$  样品中各相含量与温度的关系

Fig.4 Variation of phase contents with temperature in brookite-based  $n\text{-TiO}_2$

速长大; 在高于 DTA 曲线上 B 峰的温区内, 晶粒仍在快速长大, 这是比板钛矿和锐钛矿晶粒更稳定的金红石 TiO<sub>2</sub> 晶粒的正常长大过程, 这一过程始自相变的发生. 所以 B 峰是由结构相变所引起的, 而且这一相变促进了晶粒的长大过程. 相变有助于晶粒生长<sup>[5,11]</sup>.

作为对比, 对与上述纳米晶原始样品具有同样结构组份的板钛板基 TiO<sub>2</sub> 常规多晶样品进行了 TG-DTA 测量 (图 5), 常规多晶样品 DTA 曲线上的吸热 B 峰出现在 700 °C 左右. 纳米板钛矿 TiO<sub>2</sub> 微晶经锐钛矿向金红石相的转变温度比常规粗晶有较大幅度的提高, 即板钛矿基 n-TiO<sub>2</sub> 具有比常规多晶好的热稳定性; 这一点与纳米  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的结果<sup>[17]</sup> 相似. 亚稳相纳米晶较高的相变温度主要源于比常规多晶高的表 (界) 面能<sup>[17]</sup>.

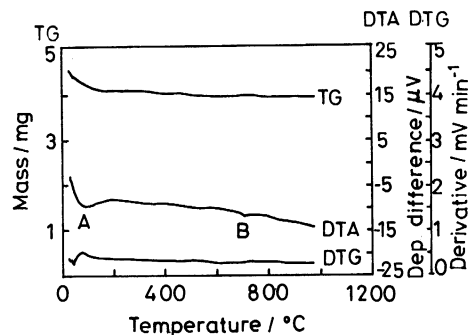


图 5 板钛矿基 TiO<sub>2</sub> 常规多晶样品的 TG-DTA 测量结果

Fig.5 TG-DTA experimental results of conventional brookite-based TiO<sub>2</sub> specimen

### 3 结 论

板钛矿基 TiO<sub>2</sub> 纳米晶 DTA 曲线上 A 峰对应于脱附过程, 无失重吸热的 B 峰对应于从板钛矿到锐钛矿再到金红石的急剧结构相变, 在 B 峰出现前还存在着从板钛矿到锐钛矿相的缓慢转变过程. 这种氧化物亚稳相纳米晶具有较好的热稳定性, 相变温度高于常规多晶材料, 相变前晶粒生长缓慢, 相变后随温度上升晶粒迅速生长, 说明相变促进纳米晶粒的生长.

### 参 考 文 献

- 1 张立德, 牟季美, 纳米材料学 (沈阳, 辽宁科学出版社, 1994) p.150
- 2 卢柯, 周飞, 金属学报, **33**, 99(1997)
- 3 G.J.Thomas, R.W.Siegel, J.A.Eastman, Scripta Metallurgica et Materialia, **24**, 201(1990)
- 4 K.Lu, NanoStructured Materials, **2**, 643(1993)
- 5 X.S.Ye, J.Sha, B.Chen, H.Fang, Z.K.Jiao, G.L.Lü, Z.F.Peng, L.D.Zhang, Chinese Science Bulletin, **42**, 1106(1997)
- 6 叶锡生, 沙健, 焦正宽, 张立德, 真空科学与技术, **18**, 76(1998)
- 7 汪国忠, 汪春昌, 张立德, 牟季美, 材料研究学报, **11**(5), 527(1997)
- 8 日本工业调查会编辑部编, 陈俊彦译, 最新精细陶瓷技术 (北京, 中国建筑工业出版社, 1988) p.258
- 9 J.Haines, J.M.Leger, Physica B, **192**, 233(1993)
- 10 J.Haines, J.M.Leger, B.Blanzet, Journal of Materials Science Letters, **44**, 1688(1994)
- 11 D.C.Hague, M.J.Mayo, NanoStructured Materials, **3**, 61(1993)
- 12 S.Doherty, D.Fitzmaurice, Journal of Physical Chemistry, **100**, 10732(10732)
- 13 C.D.Terwiliger, Y.M.Chiang, NanoStructured Materials, **4**, 651(1994)
- 14 L.D.Zhang, B.Li, C.M.Mo, NanoStructured Materials, **5**, 299(1995)
- 15 Th.H.Dekeijser, J.T.Langford, E.J.Mittejmer, Journal of Applied Physics, **15**, 308(1982)
- 16 S.Mahamuni, A.Khosrav, M.Kundu, A.Kshirsagar, D.B.Avasare, P.Singh, S.K.Kulkarni, Journal of Applied Physics, **73**, 5237(1993)
- 17 X.S.Ye, D.S.Lin, Z.K.Jiao, L.D.Zhang, Journal of Physics D: Applied Physics, **31**, 2739(1998)