DOI:10.13957/j.cnki.tcxb.2002.03.013
第23卷第3期
2002年9月
陶瓷学报
JOURNAL OF CERAMICS
Vol.23,No.3
Sep.2002

文章编号:1000－2278(2002)03－0205－05

纳米二氧化钛系材料的合成及表征技术

叶超群　孟中岩

(上海大学)

摘　要

综合叙述了有关纳米级二氧化钛的制备方法,特别是溶胶－凝胶法在制备TiO_2薄膜方面的应用,并对材料的表征技术进行了介绍。

关键词:TiO_2,制备,表征,纳米材料

中图法分类号:TQ174.75　　**文献标识码**:A

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOMETER TiO_2

Ye Chaoqun　Meng Zhongyan

(Shanghai University)

Abstract

Some methods of preparation of nanometer TiO_2 membrane by Sol－gel process are introduced. In the mean time the characters of various methods are discussed by the way.

Keywords　TiO_2, manufacture, characterization, Nanocrystalline material

1　前　言

纳米材料的概念自从1919年诺贝尔物理奖获得者Feynman在美国加州理学院提出后就被科学界广泛重视。70年代美国康奈尔大学Ganqvist和Buhrman利用气相凝集的方法制备出纳米颗粒,从此开始了人工合成纳米材料的历史。

纳米材料在应用中可有多种形态,其中最常见的有纳米颗粒、纳米固体等几种,应用中直接使用纳米颗粒的形态称纳米颗粒状材料;纳米固体材料通常指粒径介于1－100nm的颗粒在高压下压制成型,或再经热处理后所生成的致密型固体材料,主要应用的是纳米固体,它具有巨大的的颗粒间界面,从而使纳米材料具有高韧性,这方面的应用主要是纳米陶瓷以及纳米复合陶瓷材料;另外,纳米膜以及纳米磁性液体也具有很大应用潜力。纳米膜材料是将颗粒嵌于薄膜中所生成的复合薄膜;磁性液体是由纳米颗粒包覆一层长键的有机表面活性剂,高度弥散于一定基液中而构成稳定的具有磁性的液体。利用纳米膜制成的传感器具有高灵敏度、高响应速度、高精度、低能耗、小型化和低成本的优点。

纳米材料由于其表面的电子结构及晶体结构发生了与块状形态不同的变化,所以它具有特色的表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应,从而使其更具有一系列优异的物理化学性质。也就是

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

收稿日期:2002－04－19
作者简介:叶超群,上海大学材料科学与工程学院,201800

说超细粉末的纳米材料的功能不仅取决于其化学构成，而且取决于超细粉末的形态和物理组成。超细粉末的粒度及分布是其主要的形态特征，在很大程度上决定了作用于颗粒的单位体积表面力，从而最终影响其行为特性。众所周知，Wafarin 是一种毒鼠药物，但把这种物质制成一定尺寸的粉末后压制成片剂，在肠道内控制释放，可以很好地治疗心脏病。二氧化钛颗粒粒度为 200nm 时对可见光的散射率最大，遮盖力最强，故广泛被用作为高档油漆、油墨颜料。二氧化钛粒径减小至 10－60nm 则具有透明性、强紫外线吸收能力，可用于高档化妆品、透明涂料等。

超细粉末的形态特征除了颗粒的大小和形状外，同时还包括表面积、粗糙度、体积和表面缺陷。晶体组成及分布等形态特征决定了颗粒间的接触机理和短程作用力，包括表面能、粘滞性、表面摩擦力、电磁性、传递特性、体积和表面硬度、弹性模量、湿润性和可加工性。接触机制和短程作用力决定了颗粒的整体性以及稀释系统中颗粒间的相互作用。颗粒的组成不能仅用纯物质的百分含量描述，因为颗粒内部和表面组成会有差异，而且颗粒表面百万分之几的杂质都能影响到超细粉末的性能，而且颗粒表面的缺陷及分布对粉末的影响同样十分重要。

纳米二氧化钛是一种良好的光活性材料。纳米二氧化钛材料的量子效应是通过量子尺寸限域造成吸收边的蓝移，由于散射的能级和跃迁选律造成光谱吸收及发射行为结构化；与体状材料相比，量子阱中的热载流子冷却速度下降，量子效率提高，从而使纳米 TiO_2 的导带及价带能级变成分立的能级，使能隙变宽，导带电位变得更负，而价带电位变得更正，使其氧化还原能力增强。

2 纳米 TiO_2 粉体及薄膜的制备

2.1 纳米粉末(微粒)制备的基本途径

纳米粉末(微粒)的制备有两个基本途径：一是粉碎法，它利用机械能等方法将粗颗粒粉碎，使其超细化；二是造粒法(构筑法)，即由原子、离子或分子通过成核、长大或化合、凝聚成一定尺寸和形状的超细颗粒。一般粉碎法(利用球磨机、振动球磨机和气流磨等破碎设备)所得粉体粒径通常大于 1μm，很难得到微米级以下的粉体。只有高能球磨法方可制得纳米粉体。该法工艺简单、成本低、产量大，但所得粉体颗粒球性度差，尺寸不均匀且易混入杂质，因此有很大的局限性。造粒法可通过控制条件制得各种尺寸的颗粒，且化学纯度高，均匀性好，是制备纳米粉末的主要途径。

2.1.1 造粒法制备纳米颗粒主要有气相法和液相法两类

气相法主要有两种：(1)是系统中不发生化学反应的蒸发－冷凝法，亦称物理气相淀积法(PVD)；(2)是通过化学反应制备的气相反应法，亦称化学气相淀积法(CVD)。蒸发－冷凝法：是在低温惰性气体(N_2，He，Ar)中加热原料，使其蒸发气化或形成等离子体，然后在气体介质中冷凝形成超细粉末。加热源有：A、电阻加热；B、等离子喷射；C、高频感应；D、电子束；E、激光。该法可通过调节惰性气体压力，蒸发物质的分压(即蒸发温度或速度)或惰性气体的温度来控制纳米颗粒的粒径的大小。

气相反应法是利用挥发性金属的蒸汽通过高温气相化学反应制备超细粉末。可以是单一化合物的热分解，也可以为两种以上物质间的气相反应。气相反应加热方式可为电阻加热、等离子加热和激光加热等。气相反应法具有以下特点：

(1)反应物具有挥发性，易提纯。因此产生纯度高；

(2)所得粉末颗粒尺寸小，粒径分布窄，且分散性好；

(3)除了可制备氧化物粉末外，还可制备碳化物、氮化物、硼化物等非金属氧化物。

(4)控制合适条件产品除了为粉末外，还可为薄膜、纤维和体材等多种形态。

2.1.2 液相法可分为物理法和化学法两大类

物理法：是将溶解度高的盐的水溶液雾化成小液滴，使其中盐类呈球状均匀地迅速析出，然后再热分解制得氧化物超细粉末。使盐类从水中快速析出的方法有：A、喷雾干燥法；B、冷冻干燥与冰生成共晶，然后低温下减压升华脱水。也可将金属盐溶液喷雾至高温气氛中，使溶剂蒸发和金属盐的热分解同时发生，在同一工序制得氧化物粉末。该法称为喷雾焙烧法，或火焰喷雾法。

化学法：是将原料溶液通过加水分解或离子间反应生成氢氧化物、草酸盐、碳酸盐、水合氧化物等沉淀物，然后加热分解制得超细粉末。其中研究较多的主要有：沉淀法(包括直接沉淀、共沉淀和均匀沉淀)，溶胶——凝胶法和水加热法。水热反应是高温高压下在水溶液或水蒸气等流体中进行的反应。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.2 制备 TiO_2 纳米粉末的常用方法

制备 TiO_2 纳米粉末的方法常用的有低温等离子体化学法[1]，溶胶法[2]，钛酸丁脂常压高温裂解法[3]，溶胶－凝胶法(Sel－Gel)[4][31]，激光加热气化法[5]，醇盐溶液静电喷涂法[6]和超临界相法[7]等，纳米 TiO_2 薄膜分两类：一是有纳米粒子组成(或堆砌而成)的薄膜，另一类是纳米粒子镶嵌在另一种基体材料中的颗粒膜。其主要制备方法主要有：A、溶胶－凝胶法；B、电沉积法；C、气体沉积法；D、直接沉积法。本文重点介绍化学方法：溶胶－凝胶法。

1939 年，Geffoken 和 Berger 报道了用溶胶－凝胶法制备单一氧化物薄层[8]，从而使用溶胶－凝胶法制备了各种组分的块状凝胶玻璃[9]，加速了溶胶－凝胶法在现代工业中的应用。溶胶－凝胶法因其使产品具有良好的均一性，纯度高，合成温度低而在玻璃、薄膜、涂层等方面得到广泛地成功应用[11]。用 Sol－Gel 法制膜过程中因为凝胶中毛细孔的大小不一，产生的应力不均衡而造成压力差，使凝胶收缩不均，极易产生开裂。通常加入高沸点、低蒸气压、低表面张力的有机溶剂，如草酸、丙三醇、聚乙二醇、甲酰胺和二甲基甲酰胺等，可显著降低干燥过程中凝胶膜的开裂。这样使用 Sol－Gel 法制膜的主要缺点－原料成本高、Gel 干燥开裂在薄膜制作工艺过程中都已获得很好解决[12]，使用 Sol－Gel 法制造薄膜更显优势。用 Sol－Gel 法制造具特殊性能的薄膜应用举例见表 1。

表 1 由 Sol－Gel 法制造薄膜的例子和用途

Table 1 Some examples and applications of function films fabricated from sol－gel

功 能 性	功能薄膜	材 料	用 途
光学性能	着色膜，光吸收膜 反射膜 防反射膜	TiO_2，SiO_2 $SiO_2－R_mO_n$ (R＝V，Cr，Mn，Ti，Co)	防紫外线，遮光玻璃 隔热 增透
电学性能	强电介质膜 电子传导膜 绝缘膜 快离子导电膜	V_2O_5，Nb_2O_5，Ta_2O_5 $\beta－Al_2O_3$ SiO_2，Al_2O_3 V_2O_5，Li	电容器 电极，防止塑料带电 表面绝缘材料 电池
磁性能	磁性膜	Fe_2O_3，Fe	开关器件，药用载体
敏感显示性能	有色膜 存储薄膜	WO_3，MoO_3	显示元件 存储器
防护性能	半导体保护膜 金属表面保护膜	SiO_2，ZrO_2，Al_2O_3	防止氧化，防止污染， 防止氧化

实验采用 Sol－Gel 法制备 TiO_2 薄膜的工艺是以钛酸丁脂为原料，无水乙醇作为有机溶剂，先将 $Ti(OBu)_4$ 溶于乙醇溶剂中(A)，再按一定的化学计量配比将去离子水、HCl 及添加剂加入另一部分乙醇溶剂中(B)，将溶液(B)倒入溶液(A)中，并不停搅拌，室温下水解若干小时后得到透明溶胶，把溶胶涂于多孔 $\alpha－Al_2O_3$ 载体上，干燥后形成干凝胶膜，干凝胶膜于 800℃下热处理若干小时后即得到 TiO_2 薄膜。

制备 TiO_2 薄膜的方法也很多。有溅射[11]，蒸发[12]，液相沉积[9,13]，热氧化[14]，化学气相沉积(CVD)[15]，金属有机物化学气相沉积(MOCVD)[16]和溶胶凝胶[17]。

MOCVD 方法制备 TiO_2 薄膜是将钛的金属有机物(如 $Ti(OC_3H_7)_4$ 或 $Ti(OC_4H_9)_4$ 等从液态气化后，利用载气(如 Ar 或 N_2 等)通入反应室与氧气发生气化反应，反应的生成物沉积到衬底上从而形成 TiO_2 薄膜。用热壁低压 MOCVD 法制备 TiO_2 薄膜可有效克服冷壁低压 MOCVD 法的两个弱点：(1)难同时在多个衬底上沉积 TiO_2 薄膜；(2)基底层污染，并且所有的工艺参数

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

可以独立控制，从而提高了薄膜的均匀性和重复性。

3 纳米 TiO_2 的表征

TiO_2 纳米材料在实际中作为一种功能材料有诸多应用，对其各种性能的研究正在开展，对其性能的研究离不开结构表征及物理性能测试。

3.1 物相分析

用 XRD 分析不同热处理温度得到的 TiO_2 膜的结果如图 1，由图 1 可看出干凝胶未经热处理（或 200℃以下）时，没有衍射峰出现，呈现非晶态特征。在 300℃热处理后应有锐钛矿晶相转变，随温度升高，锐钛矿相逐渐增多，且晶型趋于完整。当温度高于 580℃时，开始出现少量金红石相。在 580—700℃热处理试样中锐钛矿相和金红石相并存，而当热处理温度高于 800℃时，试样中仅存金红石相。

对比凝胶的 TG—DTA 曲线（见图 2），在温度 90℃和 135℃附近还有一大吸热谷，同样质量大幅度减少，这是由于凝胶中吸附水和部分有机物挥发所致。在 420℃附近还有一放热峰，质量减少较少，应为剩余有机物燃烧所致。在 385℃有一小放热峰，即 TiO_2 由无定型钛向锐钛矿晶型转变时产生。在 500—700℃基本无吸热或放热峰，即说明由锐钛矿型向金红石型转变热效应不大。

3.2 其它有关表征方法

紫外可见光谱（UV—VIS）：通过吸收峰位置变化可以考察能级的变化[18]。

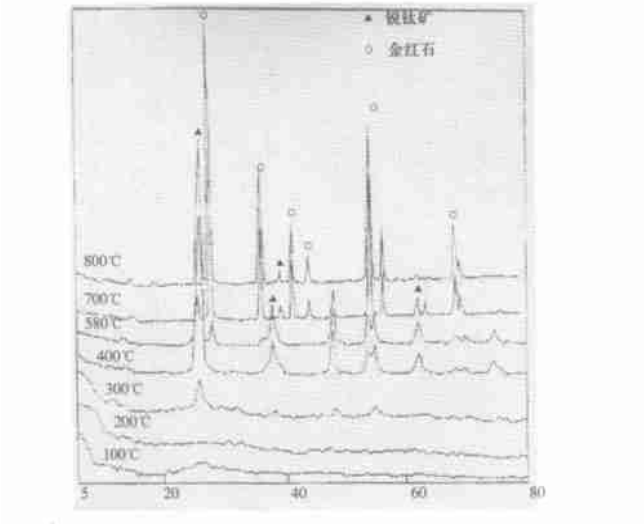


图 1 不同温度下 TiO_2 膜的 XRD 图

Fig·1 XRD of TiO_2 membrane at different calcined temperature

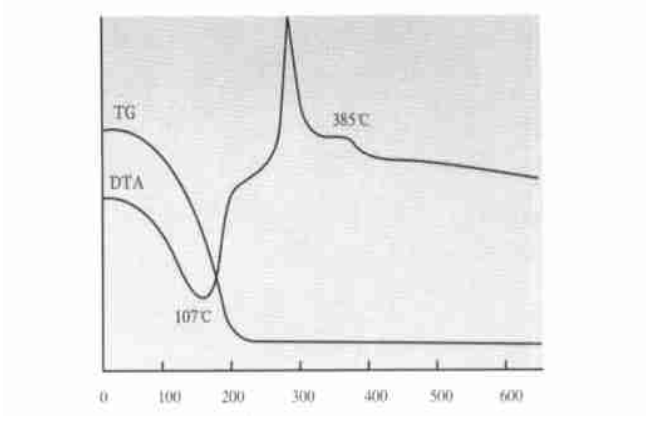


图 2 TiO_2 凝胶的 TG—DTA 曲线

Fig·2 TG—DTA curre of TiO_2 gel

扫描隧道显微镜（STM）：具有原子级高分辨率的特点，可以观察到纳米薄膜表面的近原子像。

透射电子显微镜（TEM）：高分辨 STM 为直观观察纳米微晶结构，尤其是对界面原子结构及缺陷测定提供了有效手段，它可以观察微小颗粒固体外观，比原子力显微镜更有效。

光声光谱（DAS）：它能提供带隙位移及能量变化信息，主要是通过吸收峰的位移体现的。

拉曼（Raman）光谱：用做纳米材料分析可揭示材料中的空位、间隙原子、位错、晶界和相界等方面关系，提供相应信息。

广延 X—射线吸收精细结构光谱（EXAFS）：EXAFS 能提供 X—射线吸收边界之外所发射的精细光谱[19]，该法已成为分析长程有序体系的有效手段，它能获得有关配位原子种类、配位数、键长、原子间距等吸收 X—射线的关于原子化学环境的信息[20,21]。

付里叶变换远红外光谱（FT—far—IR）：可检验金属离子与非金属离子成键、金属离子的配位等化学环境情况及变化，红外、远红外对分析精细结构也很有效。

正电子湮灭（PAT）：正电子射入凝聚态物质中，在与周围达成热平衡后，就与电子、带等效负电荷的缺陷或空穴发生湮灭同时发射出 γ—射线，正电子湮灭通过对这种湮灭辐射的测量分析，可得到有关纳米材料电子结构或缺陷结构的有用信息[22]。

高分辨率 X—射线粉末衍射：能够获得有关单晶胞内相关物质的元素组成比、尺寸、离子间距与键长等纳米材料的精细结构方面的数据与信息。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

穆斯堡尔(Mossbauer)谱:物质的原子核与其核外环境(指核外电子、邻近原子以及晶体等)之间存在细微的相互作用,从而出现超精细相互作用。Mossbauer 谱是提供这种微观结构信息的有效手段。

此外,ESR[23]、DSC 分析[24]、碘吸附法[25]、X—显微探针分析[27]、光电子能谱、X 射线光电子光谱法、电子自旋回声调制、魔角旋转固体核磁共振、热重分析、单晶 X 射线测量[28—30]等可根据具体需要作适宜选取,同时可以采用多种方法互相补充。

4 结束语

纳米科学的产生堪称科学史上的一次革命,纳米科学的发展又为化学、物理学、材料学、生物学及仿生学学科的交叉发展提供了新的机遇。TiO_2 系纳米材料由于其广阔的应用背景,目前有关的应用研究正日新月异展开。合理选择应用各种测试方法研究纳米 TiO_2 不仅对纳米材料研究提供理论上的探索,并将为 TiO_2 的新应用翻开新的一页。

参 考 文 献

1 陈祖耀,赵于文,钱逸泰.功能材料,1992.23:83
2 王晓慧,王子忱,李 熙.材料科学进展,1992.6:533
3 胡黎明,李春忠,姚光辉.无机材料学报,1992.7:448
4 Haro Poniatowski E·Kodrguez—Talavera R,J·Mater Res,1994
5 罗 菊,丁星兆,程黎敏.材料科学进展,1993.7:52
6 沈 辉,朱 勇,李宗全.材料科学进展,1990.4:17
7 Park D G·Burlitch,J·M·Chem·Mater,1992.4:679
8 Chhor K·Fbocquot,J·Mater·Chem·Phy,1992.32:249
9 Geffcken W· Berger E· Dtsch Rei Chspatent, Jener Galsweerki School and Gen Jena,GDR,1939.736:411
10 Dislich Angew,Chem·Int Ed English,1971.10(6):363
11 Zar Zycki J·Journal of Non—Crystalline,Solides,1982.48:105
12 Wachtmen,J·B·Shoppard L·M·Am·Germ·Soc·Bull,1989.1:91
13 Hass G·Physics of thin films Academic Press,New York,1969.5:87
14 Bruns G·P·J·Appl·Phys,1989.62:2095
15 HATASHI S·et al·J·Crystal Growth,1976.36:157
16 Changh H·L·Metal·J·Materl·Res,1978.7:2495
17 Selvaraj U et al·J·Am·Ceram·Soc,1992.75:1167
18 王德煌,王威礼,程虎民等.北京大学学报,1996.32(3):343
19 Lee P A,C itrin P H,Eisenberger P,et al·Rev mol phys,1981.53(4):769
20 Moler K,Bein T,Herron N et al·Mol cryst liq cryst,1990.181:305
21 Moller K,Bein T,Herron N et al·Mol cryst liq cryst,1989.28(15):2914
22 刘学东,朱 浩,姜 健等.科学通报,1994.39(5):411
23 Liu H W,Feng L B,Zhang X S et al·J·Phys· chem,1995.99(1):332
24 朱 勇,科学通报,1994.39(5):469
25 徐跃萍,黄雪梅,郭景坤.无机材料学报,1992.7(2):242
26 王之江.科学通报,1993.38(23):2205
27 Bogomolov V N,Khollodkevich S V·Romanov S G et al·Solid state commanucations,1983.47(3):181
28 Sun T,Seff K,Hero N H et al·Scinece,1993.259(5094):495
29 Sun T,Seff K·J phys chem,1993.97(20):5213
30 Kim Y,Han Y W,Seff K·J·phys chem,1993.97(490):12663
31 叶超群,任翠萍等.化工新型材料,2001.29(7):24—26

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net