

热处理对铁掺杂 TiO₂ 锐钛矿-金红石相变的影响

朱晓东^{1,2} 雷佳浩¹ 王尘茜¹ 朱然苒¹ 冯 威^{1*}

(1.成都大学机械工程学院,成都 610106;2.成都理工大学材料与化学化工学院,成都 610059)

摘 要 采用溶胶-凝胶法制备了纯 TiO₂ 和不同浓度 Fe 掺杂 TiO₂ 纳米粉末,并对各样品进行了 350℃、500℃、650℃ 的热处理。通过 SEM、XRD、EDS、XPS 等测试方法对其表面形貌、晶体结构及成分组成进行了表征,研究了热处理温度对 Fe 掺杂 TiO₂ 相变的影响。实验结果表明:纯 TiO₂ 与 Fe-TiO₂ 在 350℃、500℃ 时均为单一的锐钛矿,650℃ 时大部分转变为金红石;热处理温度升高有利于锐钛矿向金红石的转变;Fe 掺杂后以+3 价的形式存在,Fe 离子掺杂能够明显减小 TiO₂ 的晶粒尺寸,高浓度的 Fe 掺杂对锐钛矿-金红石相变有微弱的促进作用。

关键词 Fe 掺杂, TiO₂, 热处理温度, 锐钛矿-金红石相变

Influence of heat treatment temperature on the anatase-rutile phase transformation of Fe-doped TiO₂

Zhu Xiaodong^{1,2} Lei Jiahao¹ Wang Chenxi¹ Zhu Ranran¹ Feng Wei¹

(1.College of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106;
2.College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059)

Abstract The pure and Fe-doped TiO₂ with different concentrations nanopowders were synthesized by sol-gel method and annealed at the temperature of 350℃, 500℃ and 650℃. The surface morphology, crystal structure and elemental composition were characterized by SEM, XRD, EDS and XPS. The influence of heat treatment temperature on the phase transformation of Fe-doped TiO₂ was studied. Experimental results showed that both the pure and Fe-doped TiO₂ were anatase at the temperature of 350℃ and 500℃, respectively. The phase structure of pure and Fe-doped TiO₂ were almost all rutile at the temperature of 650℃, which indicated that higher heat treatment temperature promoted the phase transformation of anatase and rutile. Fe element existed in the form of +3 valence. The incorporation of Fe into TiO₂ lattices decreased the crystallite size of TiO₂. Fe doping with high dopant level had a slight promotion effect on the phase transition from anatase to rutile.

Key words Fe-doping, TiO₂, heat treatment temperature, phase transition from anatase to rutile

随着国民经济的不断增长,环境问题日益严重,如何有效地处理有机污染物成为当下研究的热点。近年来,半导体光催化材料逐渐凸显出在环境保护方面的重要价值。在众多的光催化材料中, TiO₂ 由于具有高效、无毒、化学稳定性好和使用寿命长等优点成为最具代表性的光催化剂之一,在抗菌消毒、污水处理、太阳能电池等方面都得到了广泛的应用^[1-3]。TiO₂ 有 3 种常见的晶体结构,其中板钛矿应用较少,锐钛矿与金红石两种晶体结构使用较多。锐钛矿是热力学不稳定的相,在一定温度范围内会

逐渐转变为金红石^[4]。因此,热处理温度对 TiO₂ 的相变有重要影响。另一方面,在实际应用中, TiO₂ 存在太阳能的利用率低以及光生电子-空穴对的复合率较高的缺点,这些缺陷都大大限制了 TiO₂ 在实际生产中的应用,因此对 TiO₂ 进行改性处理尤为重要。研究表明,在 TiO₂ 中掺入离子是一种有效的改性方法。不同掺杂离子对 TiO₂ 锐钛矿向金红石的转变过程影响不一致,从而可改变 TiO₂ 的使用性能。Abd El-Lateef 等^[5]采用溶胶-凝胶浸渍提拉工艺制备了 Zr 掺杂 TiO₂ 薄膜, XRD 测试结

基金项目:国家自然科学基金青年项目(51702027);四川省应用基础研究项目(2018JY0062);四川省粉末冶金工程技术研究中心开放课题重点项目(SC-FMYJ2017-03);成都市科技局软科学项目(2016-RK00-00044-ZF);2018 年国家级大学生创新创业训练计划项目(201811079001);成都大学本科教育教学改革项目(cdjgb2017103)

作者简介:朱晓东(1984-),男,博士研究生,副教授,主要研究方向为光催化材料的制备与性能。

联系人:冯威,副教授。

果显示 550℃ 热处理后纯 TiO₂ 为锐钛矿/金红石混晶结构,而 Zr 掺杂 TiO₂ 全部为锐钛矿,表明 Zr 的加入抑制了其相变。Bhange 等^[6]采用溶解燃烧法制备 Sn 掺杂 TiO₂ 粉体,研究表明 Sn 掺杂能促进锐钛矿/金红石的转变,使金红石含量增加。另外,掺杂离子的浓度对 TiO₂ 相变也有较大影响。Bokare 等^[7]合成了不同浓度 Nd 掺杂 TiO₂,500℃ 热处理后纯 TiO₂ 为锐钛矿/金红石混晶,而 Nd 掺杂 TiO₂ 均为锐钛矿,而且随掺杂浓度提高,X 射线衍射(XRD)峰强度下降,峰型逐渐模糊,表明 Nd 掺杂不仅抑制了相变,而且高浓度的 Nd 掺杂还会抑制 TiO₂ 锐钛矿的晶型完整性。本研究采用溶胶-凝胶法制备了纯 TiO₂ 和不同浓度 Fe 掺杂 TiO₂,并对其进行了 350℃、500℃、650℃ 的热处理,研究了热处理温度及掺杂浓度对 TiO₂ 锐钛矿/金红石晶型转变的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验试剂:钛酸丁酯(分析纯),成都市科龙化工试剂厂;无水乙醇(分析纯),成都市科龙化工试剂厂;冰醋酸(分析纯),成都市科龙化工试剂厂;硝酸铁(分析纯),成都市科龙化工试剂厂;去离子水,自制。

实验仪器:电子天平(JD300-3 型),沈阳龙腾电子有限公司;磁力搅拌器(78-1 型),金坛科技仪器有限公司;箱式电阻炉(4-13 型),沈阳节能电炉厂;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9030 型),上海鸿都电子科技有限公司;数控超声波清洗器(KQ3200DE 型),昆山超声仪器有限公司。

1.2 样品制备

将一定体积比的冰乙酸、无水乙醇与去离子水加入到烧杯中,在电磁搅拌下混合均匀得到溶液 A;再将一定体积比例的钛酸丁酯与无水乙醇加入到分液漏斗中,混合均匀后逐滴加入烧杯中,滴加完毕后继续搅拌以形成均匀透明的 TiO₂ 溶胶,室温下陈化以形成凝胶;将凝胶干燥研磨后分别在 350℃、500℃ 和 650℃ 条件下煅烧 2h,随炉冷却,最后再充分研磨得到纯 TiO₂ 粉体。在上述溶液 A 中按照 Fe/Ti 摩尔浓度比分别为 0.4%、0.8%、1.2% 加入一定量的硝酸铁,即可制得不同浓度的 Fe 掺杂 TiO₂ 粉体,分别标记为 0.4% Fe-TiO₂、0.8% Fe-TiO₂、1.2% Fe-TiO₂。

1.3 材料表征

晶体结构表征,采用 DX-2700 型 X 射线衍射仪

(XRD);表面形貌以及元素组成(EDS)测试,采用 Quanta450FEG 型扫描电子显微镜(SEM);元素价态分析(XPS),采用 XSAM800 型多功能表面分析系统进行。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为纯 TiO₂ 与不同烧结温度下 Fe-TiO₂ 的 XRD 谱图。由图 1(a)可知,在 350℃ 的烧结温度下,当衍射角(2θ)分别为 25.3°、38.2°、48.1°、54.4°、55.1° 出现了锐钛矿(101)、(004)、(200)、(105)、(211)晶面衍射峰,没有出现金红石相衍射峰,Fe-TiO₂ 与纯 TiO₂ 衍射峰位置一致,说明此温度下均表现为单一的锐钛矿相。并且可以看出,纯 TiO₂ 只存在锐钛矿(101)晶面衍射峰,锐钛矿相衍射峰很弱,而 Fe-TiO₂ 的锐钛矿(101)、(004)、(200)晶面衍射峰均有不同程度的增强,说明 Fe 离子的加入有助于较低温度下锐钛矿的生长。但随着掺杂浓度的提高,锐钛矿衍射峰强度无明显变化,说明掺杂浓度的变化对锐钛矿相生长的影响较为微弱。由图 1(b)可知,煅烧温度在 500℃ 时,样品仍表现为单一锐钛矿相。经图 1(a)与图 1(b)比较可以看出,温度升至 500℃ 时,纯 TiO₂ 的锐钛矿相衍射峰强度有较为明显的增加,并且半高宽变窄;另一方面,Fe-TiO₂ 在 2θ 为 37.0° 和 38.7° 处新增了锐钛矿(103)和(112)晶面,这两个现象说明 500℃ 有利于 TiO₂ 晶体结构的完整。Fe-TiO₂ 与纯 TiO₂ 在 500℃ 下比较,掺杂后 TiO₂ 的锐钛矿衍射峰强度较纯 TiO₂ 弱,表明 Fe 掺杂在 500℃ 对晶粒的长大有一定的抑

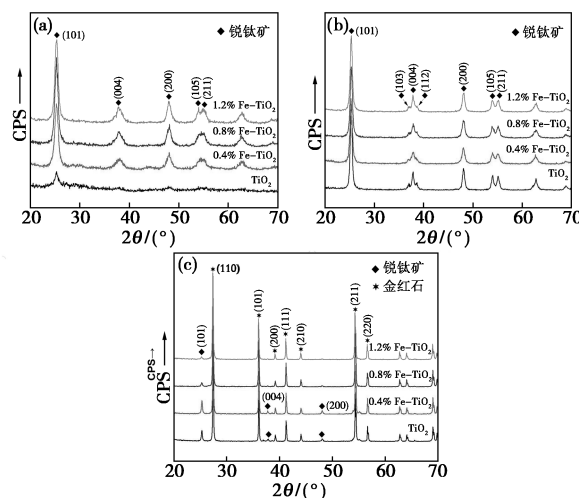


图1 纯 TiO₂ 和不同烧结温度下 Fe-TiO₂ 的 XRD 谱图

[(a) 350℃; (b) 500℃; (c) 650℃]

制作用。由图 1(c)可知,热处理温度为 650℃时,所有样品在 2θ 为 27.4°、36.0°、39.2°、41.2°、44.0°、54.3°、56.6° 处均出现了金红石 (110)、(101)、(200)、(111)、(210)、(211)、(220) 晶面衍射峰。锐钛矿 (101) 晶面衍射峰强度随掺杂量增加逐渐减弱;当掺杂量为 0.4% 时,在 2θ 为 37.8° 和 48.1° 出现锐钛矿 (004)、(200) 晶面衍射峰,当掺杂量大于 0.8% 时这两个衍射峰基本消失,表明高浓度的 Fe 掺杂能够促进锐钛矿相向金红石相转变。可见,在温度到达 650℃ 时,纯 TiO_2 和 Fe-TiO_2 大部分完成了锐钛矿向金红石的转变,此时的相以金红石为主。

2.2 EDS 与 XPS 分析

图 2 为经 500℃ 热处理后 1.2% Fe-TiO_2 的 EDS 谱图,谱图显示除了 Ti、O 两元素外,还出现了明显的 Fe 元素,表明 Fe 元素已经通过掺杂进入了 TiO_2 样品之中。

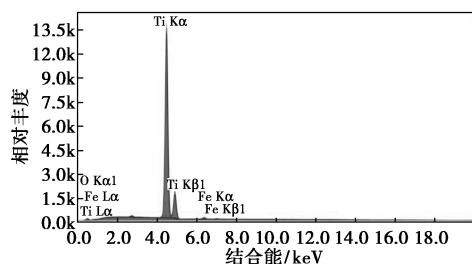


图 2 500℃ 热处理后 1.2% Fe-TiO_2 的 EDS 谱图

为了进一步分析样品中存在的元素的价态,对 500℃ 热处理后的 1.2% Fe-TiO_2 进行 XPS 测试,结果如图 3 所示。图 3(a)表明,样品主要由 Ti、O、C 和 Fe 元素组成,其中 C 元素的衍射峰应该是来源于仪器的油污污染。图 3(b)为 Ti 2p 的高分辨谱

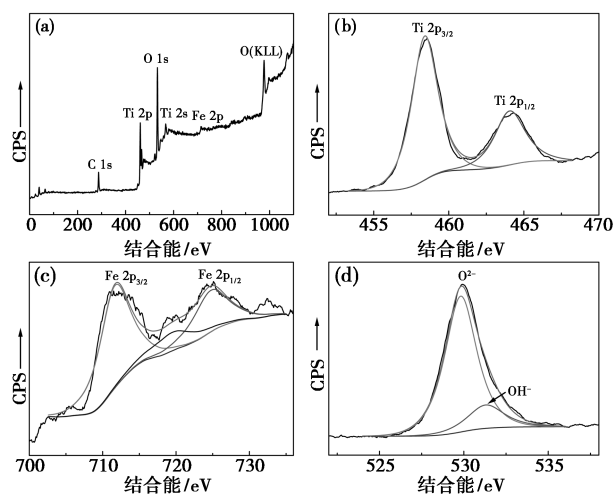


图 3 500℃ 热处理后的 1.2% Fe-TiO_2 的 XPS 谱图
[(a)全谱图;(b)Ti 2p;(c)Fe 2p;(d)O 1s]

图,其中位于 458.7eV 处的峰对应于 $\text{Ti } 2p_{3/2}$,位于 464.3eV 处的峰对应于 $\text{Ti } 2p_{1/2}$,两处峰对应的结合能位置表明 Ti 元素主要以 +4 价存在^[8]。图 3(c)为 Fe 2p 的高分辨谱图,在 710.7eV 处的峰对应于 $\text{Fe } 2p_{3/2}$,位于 724.0eV 处的峰对应于 $\text{Fe } 2p_{1/2}$,两处特征峰表明 Fe 是以 +3 价的化学态存在^[9]。图 3(d)为 O 1s 的高分辨谱图,谱图中位于 529.7eV 的衍射峰对应于 TiO_2 的晶格氧,530.6eV 处的衍射峰对应于表面吸附氧^[10]。

2.3 SEM 形貌分析

图 4 为纯 TiO_2 与 1.2% Fe-TiO_2 的 SEM 图。图中(a)、(b)分别为 500℃ 热处理后纯 TiO_2 、1.2% Fe-TiO_2 的 SEM 图,(c)、(d)分别为 1.2% Fe-TiO_2 在 350℃、650℃ 热处理后的 SEM 图。由图可以看出,纯 TiO_2 和 1.2% Fe-TiO_2 颗粒均出现了团聚现象,并且样品的颗粒呈现出形状不规则的板块状,尺寸较大,从几十纳米到几微米不等,样品周围同时分布着许多小颗粒。由此可知,温度和掺杂对样品的表面形貌影响不大。

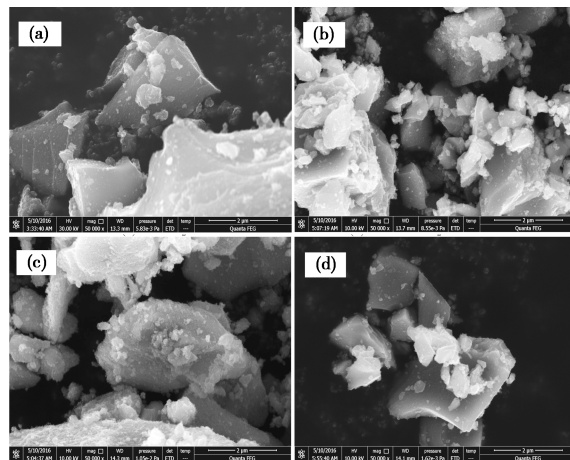


图 4 纯 TiO_2 与 1.2% Fe-TiO_2 的 SEM 图

[(a)纯 TiO_2 , 500℃;(b)1.2% Fe-TiO_2 , 500℃;
(c)1.2% Fe-TiO_2 , 350℃;(d)1.2% Fe-TiO_2 , 650℃]

2.4 Fe 掺杂对 TiO_2 的晶粒尺寸与相变影响分析

纯 TiO_2 与 Fe-TiO_2 的晶粒尺寸(D)由 Scherrer 公式^[11]计算,见公式(1)。

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

式中, D 为晶粒尺寸, nm; K 取常数 0.89; λ 为 X 射线的波长, nm; β 为 XRD 特征衍射峰的半高宽, rad; 2θ 为衍射角, (°)。

根据公式(1),晶料尺寸的计算结果如图 5 所示。由图 5 可知,不同热处理温度的 Fe-TiO_2 的晶粒尺寸较纯 TiO_2 均有不同程度的减小,表明 Fe 掺

杂抑制了晶粒尺寸的长大。从 XRD 分析可知, Fe-TiO₂ 样品中并没有出现与 Fe 有关的氧化物衍射峰, 这可能是 Fe³⁺ 的离子半径(64pm)与 Ti⁴⁺ 的离子半径(60.5pm)接近, Fe³⁺ 置换 Ti⁴⁺ 形成了置换固溶体, 引起了晶格畸变程度, 使得粒子间的 Ti 离子和 O 离子的重排和传递受到阻碍, 粒子生长受阻, 从而出现半径减小^[12] 现象。

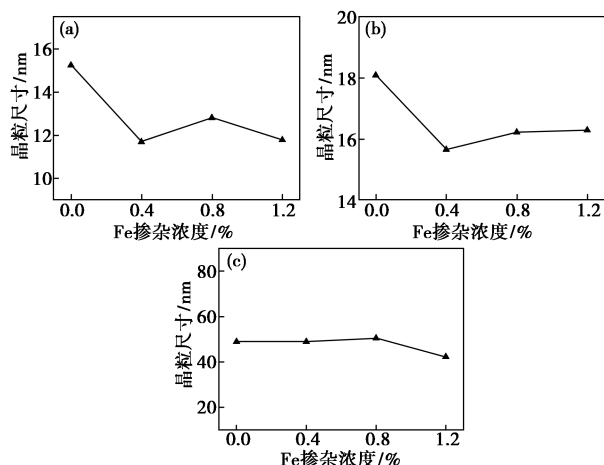


图5 不同温度热处理后样品平均晶粒尺寸曲线图

[(a)350℃;(b)500℃;(c)650℃]

混晶 TiO₂ 中锐钛矿质量分数由 Spurr-Myers 方程^[13] 计算, 见公式(2)。

$$X_A = [1 + 1.26(I_R/I_A)]^{-1} \quad (2)$$

式中, X_A 为锐钛矿相的质量分数; I_R 为锐钛矿(101)晶面的相对强度; I_A 为金红石(110)晶面衍射峰的相对强度。

公式(2)的计算结果显示, 650℃ 时纯 TiO₂ 由 7.6% 的锐钛矿和 92.4% 的金红石组成; 0.8% Fe-TiO₂ 由 2.6% 的锐钛矿和 97.4% 的金红石组成; 1.2% Fe-TiO₂ 由 1.9% 的锐钛矿和 98.1% 的金红石组成。可见, 随着掺杂浓度的提高, 金红石百分含量增多, 说明高浓度的 Fe 掺杂能够促进相变。锐钛矿向金红石的转变过程中, 较小的锐钛矿晶粒有利于金红石在晶界处成核, 因此能促进相变^[14]。由 Scherrer 公式计算结果可知, Fe 掺杂后锐钛矿 TiO₂ 的晶粒尺寸减小, 因此有利于相变。此外, Fe³⁺ 置换 Ti⁴⁺ 会形成晶格畸变, 引入更多的晶格缺陷, 缺陷在晶格中的移动有利于锐钛矿中 Ti—O 键的断裂, 从而加速了金红石相的形成^[15]。

3 结论

(1) 纯 TiO₂ 与 Fe-TiO₂ 在 350℃ 热处理后生成锐钛矿, 500℃ 时仍为单一锐钛矿, 但 650℃ 热处理

后几乎全为金红石。

(2) 温度是影响晶粒尺寸的主要因素; Fe 离子对锐钛矿晶粒尺寸长大有抑制作用。

(3) 高浓度的 Fe 掺杂能够微弱地促进锐钛矿向金红石转变。

参考文献

- [1] Liao S K, Chang Y H, Wu C T, et al. Fabrication of anthocyanin-sensitized nanocrystalline titanium dioxide solar cells using supercritical carbon dioxide[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2017, 21: 513-520.
- [2] 杨志广, 王筠, 吴亚楠, 等. TiO₂ 纳米管的制备及其抑菌性能研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(7): 60-62.
- [3] 张鹏会, 李艳春, 胡浩斌, 等. B、N 和 Ce 共掺杂 TiO₂ 光催化降解染料废水研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(3): 229-231.
- [4] Dubey R S. Temperature-dependent phase transformation of TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method[J]. Materials Letters, 2018, 215: 312-317.
- [5] Abd El-Lateef H M, Khalaf M M. Corrosion resistance of ZrO₂-TiO₂ nanocomposite multilayer thin films coated on carbon steel in hydrochloric acid solution[J]. Materials Characterization, 2015, 108: 29-41.
- [6] Bhangea P D, Awate S V, Gholap R S, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue on Sn-doped titania nanoparticles synthesized by solution combustion route[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 76: 264-272.
- [7] Bokare A, Pai M, Athawale A A. Surface modified Nd doped TiO₂ nanoparticles as photocatalysts[J]. Solar Energy, 2013, 91(8): 111-119.
- [8] Huang D G, Liao S J, Zhou W B, et al. Synthesis of samarium- and nitrogen-co-doped TiO₂ by modified hydrothermal method and its photocatalytic performance for the degradation of 4-chlorophenol[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2009, 7(5): 853-859.
- [9] 孟丹, 王和义, 刘秀华, 等. Fe 掺杂对纳米 TiO₂ 薄膜的结构与光催化性能的影响[J]. 应用化学, 2011, 28(12): 1379-1386.
- [10] Wei N, Cui H, Song Q, et al. Ag₂O nanoparticle/TiO₂ nanobelt heterostructures with remarkable photo-response and photocatalytic properties under UV, visible and near-infrared irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 198: 83-90.
- [11] Uvarov V, Popov I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nanoscale materials[J]. Materials Characterization, 2007, 58(10): 883-891.
- [12] 陈桂华, 葛昌华, 潘富友, 等. 化学沉淀法制备纳米 Fe/TiO₂ 及其光催化活性的研究[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(2): 433-439.
- [13] Spurr R A, Myers H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-Ray diffractometer[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(5): 760-762.
- [14] Tripathi A K, Mathpal M C, Kumar P, et al. Structural, optical and photoconductivity of Sn and Mn doped TiO₂ nanoparticles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 622: 37-47.
- [15] 顾建军, 刘鹏飞, 韩金荣, 等. Fe 掺杂量和退火氛围对 TiO₂ 薄膜晶体结构和磁性能的影响[J]. 材料工程, 2014(10): 101-105.

收稿日期: 2018-04-25