

高温下 TiO_2 的相转变动力学及后期颗粒生长研究

王玲^{1,2}, 王河锦^{1,2}, 周钊^{1,2}, 苑蕾²

(1. 造山带与地壳演化教育部重点实验室 北京大学, 北京 100871; 2. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 利用原位高温 XRD 方法测量了锐钛矿相 TiO_2 在不同温度下(850、863、875、888、900 $^\circ\text{C}$)时间与转化率之间的关系, 证实锐钛矿-金红石相转变为一级反应。计算的相转变活化能为 $432.788 \pm 25.657 \text{ kJ/mol}$, 指前因子为 $4.847454 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ 。利用 ESEM 观察了样品在相转变完成后, 经历不同温度(888、900、930、960、1000 $^\circ\text{C}$)相同烧结时间(10 h)和相同温度(1000 $^\circ\text{C}$)不同烧结时间(0、5、10、15、20 h)下颗粒晶型变化和颗粒长大情况。在1000 $^\circ\text{C}$ 以下时, 温度对颗粒粒度的影响并不明显, 并且不出现完好的晶型。1000 $^\circ\text{C}$ 时, 随着时间的延长, 颗粒粒度不断增大, 并在10 h以后出现完好晶型。根据 $\ln D_t$ (D_t 为 t 时间下颗粒的平均粒度)和 $\ln t$ 的关系图, 认为颗粒生长应经过两个不同时期。

关键词: TiO_2 ; 一级反应; 活化能; 晶粒生长

中图分类号: P579; P578.4⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)02-0385-06

A kinetic study of the phase transformation of TiO_2 and particle growth at high temperature

WANG Ling^{1,2}, WANG He-jin^{1,2}, ZHOU Zhao^{1,2} and YUAN Lei²

(1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, Peking University, Beijing 100871, China;

2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Using in situ high temperature X-ray diffraction, the authors investigated the transformations from anatase to rutile at different temperatures (850, 863, 875, 888, 900 $^\circ\text{C}$). The experiment results of transition percentage versus time show that the conversion is first-order, and is characterized by an activation energy of $432.788 \pm 25.657 \text{ kJ/mol}$. The rate constants based on Arrhenius equation A is $4.847454 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$. ESEM was used to find out the influence of temperature and time on grain size growth. Two experiment groups, transformation completed samples sintering at different temperatures (888, 900, 930, 960, 1000 $^\circ\text{C}$) for 10 hours and transformation completed samples sintering at 1000 $^\circ\text{C}$ for different periods of time (0, 5, 10, 15, 20 h), were studied. ESEM images show that at 1000 $^\circ\text{C}$, the influence of temperature on grain size growth is not observable and fine crystal form of rutile does not exist. At 1000 $^\circ\text{C}$, grain size grows with increasing time. Fine crystal form of rutile exists after sintering for 10 hours. The relationship between $\ln D_t$ (D_t is the average grain size in time t) and time shows that grain size growth has experienced two different periods.

Key words: TiO_2 ; first-order reaction; activation energy; grain growth

收稿日期: 2013-08-07; 修订日期: 2013-11-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41372061, 40972038, 40872034)

作者简介: 王玲(1987-), 女, 博士研究生, 矿物学方向, E-mail: wanglingyinqi@126.com; 通讯作者: 王河锦(1958-), 男, 教授, E-mail: hjwang@pku.edu.cn

TiO₂ 作为重要的矿物材料,在工业上应用的领域非常广泛,是涂料、塑料、油墨、纸张、化纤、日化、医药、食品等行业生产不可缺少的重要原料。在陶瓷工艺中,TiO₂ 不仅是一些特殊陶瓷(抗菌陶瓷、压敏陶瓷、生物陶瓷等)(严继康等,2008;虞惠娴等,2013)的原料,也常用作添加剂来改善和提高陶瓷的性能(王欣等,2001;吉晓莉等,2011)。在陶瓷烧结的过程中,烧结温度会对陶瓷的结构和性能产生影响。原料在温度作用下发生相变及颗粒生长会影响陶瓷的气孔率、密度、韧性等性质,继而影响它的应用。本文利用高温原位 XRD 方法结合环境扫描电镜(ESEM)研究锐钛矿相 TiO₂ 在高温下的相转变动力学及颗粒生长情况,以期能为 TiO₂ 的应用提供基础信息。

1 实验材料及方法

1.1 实验样品

实验所采用的样品是国药集团化学试剂有限公司生产的化学纯 TiO₂ 粉末,ESEM 结果表明其成分为 TiO₂ 形态为细微颗粒组成的小团块,团块粒度大小在 0.5~1.0 μm 之间。XRD 分析结果表明 TiO₂ 粉末的主要晶体结构为锐钛矿,含有微量的金红石杂质。

1.2 测试方法

原位高温 XRD 实验采用帕纳科公司生产的 X'Pert Pro MPD 型衍射仪,信号收集用 X'Celerator 型探测器。高温加热采用 Anton Parr HTK-1200N 型加热炉,并用 Eurotherm 公司生产的 2604 型温度控制仪(S 热电偶)。样品的重量为 0.2~0.25 g。衍射仪工作电压 40 kV,电流 40 mA,Cu 靶,扫描步长为 0.017°(2θ),扫描范围为 20°~150°,连续扫描。

样品显微形貌分析采用 FEI Quanta 200F 型场发射环境扫描电镜,电压为 15 kV。

2 实验结果与讨论

2.1 相转变动力学模型

利用原位高温 XRD 方法测量了在 850、863、875、888、900℃ 温度下时间与转化率之间的关系。得到转化率和时间的关系,如图 1 所示。从图中可以看出,随着温度的升高,达到锐钛矿-金红石相转变平衡所需要的时间变短。

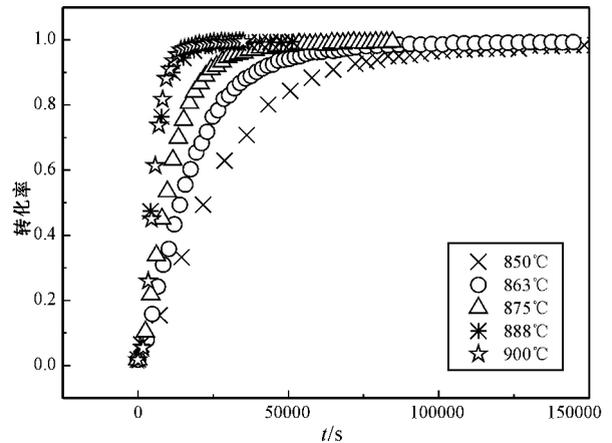


图 1 不同温度下的转化率图

Fig. 1 Transition percentage versus time at different temperatures

对于锐钛矿-金红石相转变的反应级数是一级还是二级,前人的研究中存在争论(Czanderna *et al.*, 1958; Rao, 1961)。对于反应动力学模型,前人在研究中也提出了不同的认识(Shannon and Pask, 1965)。表 1 为前人研究成果的总结。为了弄清锐钛矿-金红石相转变级数和相应的反应动力学模型,将上述温度下得到的实验结果分别代入表 1 的 5 个表达式中。实验结果证明只有一级反应的动力学模型呈直线,因此,锐钛矿-金红石相转变是一级反应,而前人提出的反应模型中,只有模型 3 近似呈直线,但存在一些偏差。图 2 为 863℃ 下的实验结果分别代入 5 个动力学模型得到的图。

表 1 锐钛矿-金红石相转变动力学模型

Table 1 Kinetic model of phase transformation from anatase to rutile

方程式	模型	文献来源
1 $\ln(1-\alpha) = -kt$	标准一级反应	Rao, 1961
2 $(1-\alpha)^{-1} - 1 = kt$	标准二级反应	Czanderna <i>et al.</i> , 1958
3 $(1-\alpha)^{1/3} = kt + c$	球形颗粒,表面成核,反应物呈“收缩球”模型	Shannon and Pask, 1965
4 $[\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt + c$	接触面成核	Shannon and Pask, 1965
5 $\ln\alpha = kt + c$	一维线性分支成核及匀速相变	Shannon and Pask, 1965

注:α 为锐钛矿发生相转变的比例,计算公式为 $\alpha = 1 - (1 + 1.265 I_R / I_A)^{-1}$ (Spurr and Myers, 1957) 其中 I_R 和 I_A 分别为金红石和锐钛矿最强峰衍射强度值。 k 为反应速率常数, t 为时间, c 为常数。

2.2 相转变活化能

由一级反应的动力学方程 $\ln(1-\alpha) = -kt$ 可知,作 $-\ln(1-\alpha)$ 与 t 的关系曲线,可以求出反应速率常

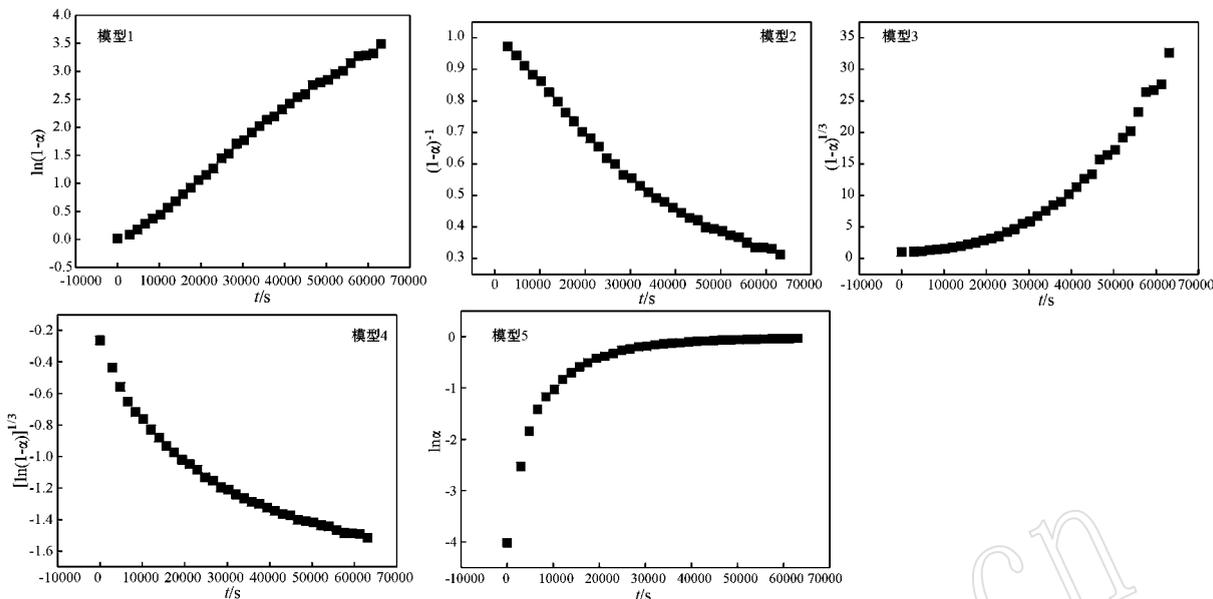


图 2 863°C 下不同动力学模型图

Fig. 2 Picture of different kinetic models at 863°C

数 k 。图 3 为不同温度下 $\ln(1-\alpha)$ 对 t 的关系图,利用最小二乘法得到各个温度下的 k 值如表 2 所示。

根据阿伦尼乌斯方程式(Arrhenius equation)可知反应速率和温度具有如下关系: $k = A \exp(-E_a/RT)$ 其中, A 为指前因子,单位与速率常数相同; R 为摩尔气体常数; T 是热力学温度, E_a 为反应活化能。对上式取对数,得 $\ln k = -E_a/RT + \ln A$ 。以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,由得到直线斜率可计算出 E_a 。图 4 为 $\ln k$ 对 $1/T$ 的关系图,用计算机线性回归方法计算得活化能为 432.788 ± 25.657 kJ/mol,指前因子为 4.847454×10^{15} s⁻¹,与 Rao(1961)和 Shannon 等(1965)的结果比较相近,但与纳米级颗粒相比(高荣杰等,1997;Perego *et al.*, 2010)数值偏高。

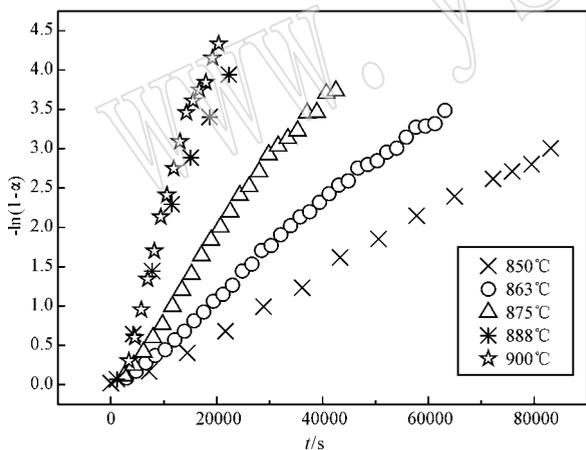


图 3 不同温度下 $-\ln(1-\alpha)$ 与时间的关系图

Fig. 3 $-\ln(1-\alpha)$ versus time at different temperatures

表 2 样品在不同温度下的反应速率常数

Table 2 Reaction rates at different temperatures

温度/(K/°C)	$k \times 10^{-5}/s^{-1}$
1 123(850)	3.701 83
1 136(863)	4.916 33
1 148(875)	9.453 25
1 161(888)	18.618 8
1 173(1 000)	24.348 2

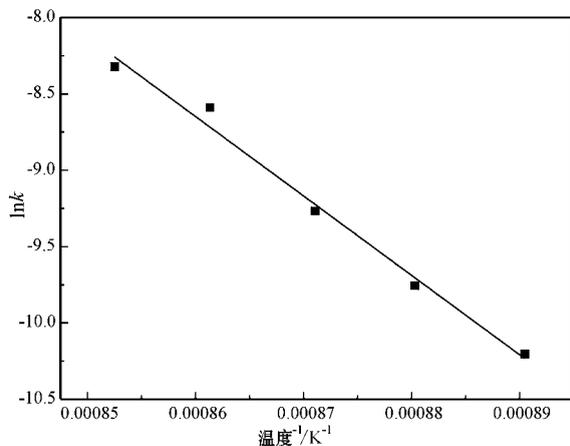


图 4 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系图(k 为反应速率常数)

Fig. 4 $\ln k$ versus $1/T$ (k is the reaction rate constant)

2.3 相转变后颗粒粒径变化

为了研究温度对颗粒粒度生长的影响,在不同温度下(888、900、930、960、1 000℃),样品相转变完成后继续烧结 10 h,烧结后样品的 ESEM 图如图 5 所示。图 6 是与图 5 相应的不同温度下样品颗粒粒度分布统计图。比较规则的金红石晶型只在 1 000℃ 对应的样品 ESEM 图中出现。根据粒度分布统计图显示,颗粒

粒度并没有严格随着温度的升高而增大。888℃ 与 900℃ 和 960℃ 的颗粒大小相差不大,930℃ 下平均颗粒最小。这从颗粒的平均粒度表中也可以得出同样的结论。产生这种现象的原因归结为时间的影响。888℃ 下样品相转变完成时间与 900、930、960℃ 相转变完成时间相比较长,部分先转变的样品随着时间的增长而继续长大。

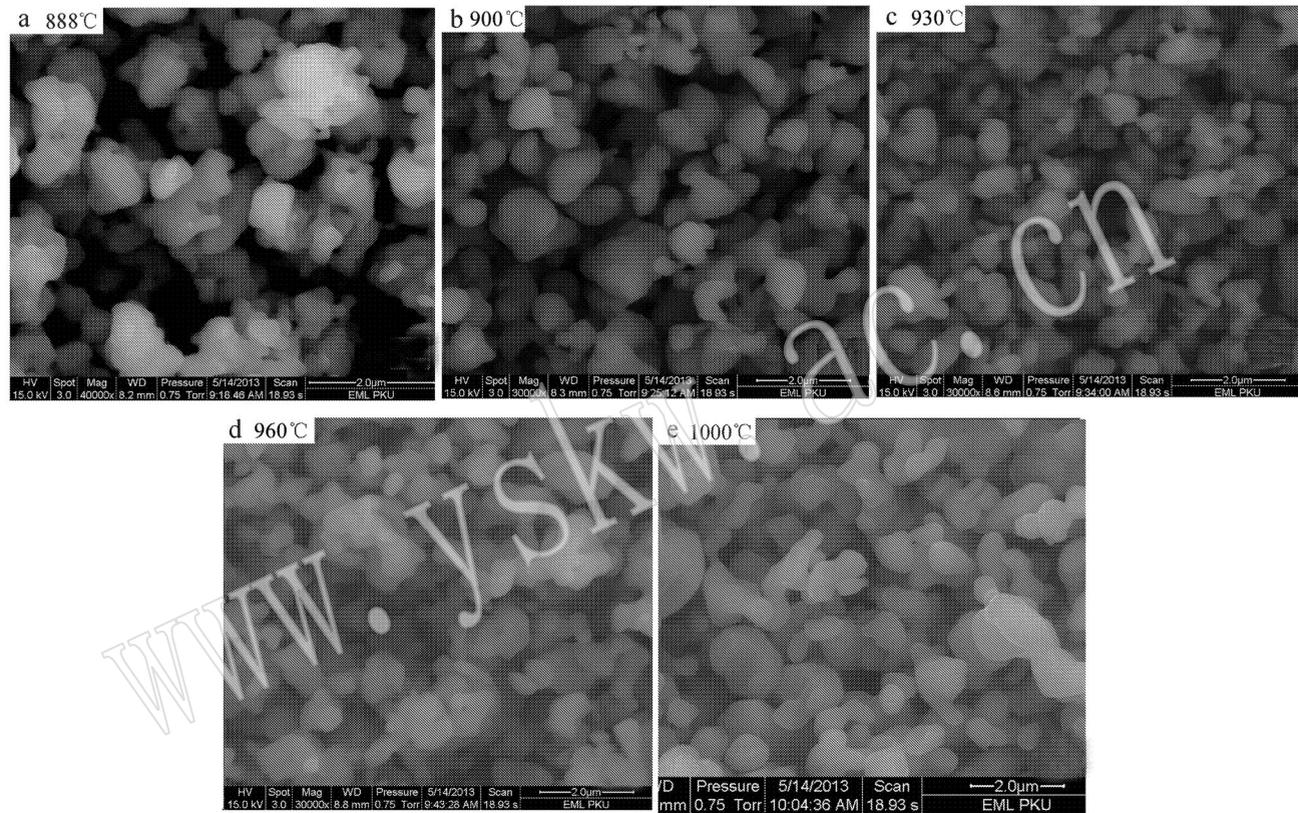


图 5 不同温度下样品在相转变完成后继续烧结 10 h 的 ESEM 图

Fig. 5 ESEM images of transformation completed samples sintering for 10 hours at different temperatures

研究时间因素的实验组中,样品在 1 000℃ 下完成相转变后继续烧结不同时间(0、5、10、15、20 h),烧结后样品的 ESEM 图如图 7 所示。图 8 为对应不同时间下样品粒度统计分布图。与前面结果不同,随着时间的延长,颗粒粒度明显增大。烧结 10 h 后样品开始出现规则晶型。烧结 15 h 和 20 h 后规则晶型随处可见,并且可以清晰得看见晶粒与晶粒间相互结合的界面。

高温加热情况下,细颗粒晶体的平均尺寸增大,某些晶粒会收缩或消失,这是由于晶界的迁移导致的。晶粒接触凸面上的原子越过晶界向晶粒凹面迁移,晶界向曲率中心移动,结果使得一些晶粒不断长

大,而相接触的晶粒不断缩小甚至消失。因为每个晶粒边界的曲率半径直接和颗粒直径 D 成比例,所以晶界移动和相应的晶粒长大速度 u 和晶粒尺寸成反比,即有: $u = dD/dt = k/D$, k 为常数。在一般情况下,晶粒长大速度可以统一写为: $D_t^n - D_0^n = kt$, n 为晶粒生长动力学因子,大多在 2~4 之间。 $D_t \gg D_0$ 时,有 $D_t^n = kt$ 。两边取对数有 $\ln D_t = (1/n) \cdot \ln t + c$,作出 $\ln D_t$ 和 $\ln t$ 的关系图如图 9 所示(0 h 时由于 $\ln t$ 没有意义,因此数据略去),即能求得 n (Kingery *et al.*, 1976; 饶东生, 1990)。从图中可以看出,烧结 10 h 之前和之后的 n 值不相同,是颗粒生长的两个不同时期。根据烧结 10 h 后三个数据所得 n 值约为 1.7,接近于 2。根

据饶东生(1990)的总结,此时的长大机理为单相体系的本征迁移。

表 3 不同温度下样品在相转变完成后继续烧结 10 h 的平均粒度

Table 3 Average grain size of transformation completed samples sintering for 10 hours at different temperatures

温度/℃	平均粒度/ μm
850	0.628 9
863	0.648 0
875	0.533 1
888	0.632 8
1 000	1.017 8

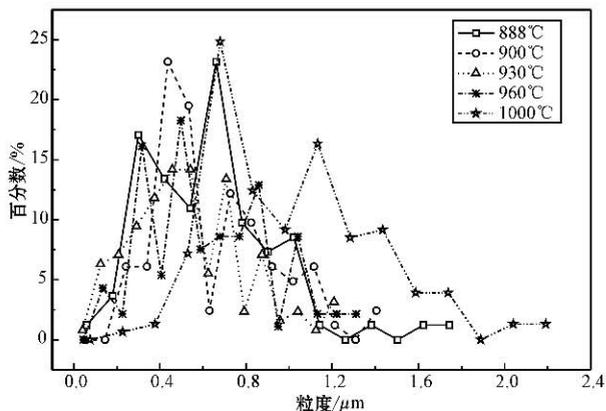


图 6 不同温度下样品在相转变完成后继续烧结 10 h 的粒度分布图

Fig. 6 Grain size distribution of transformation completed samples sintering for 10 hours at different temperatures

3 结论

锐钛矿-金红石相转变为一级反应。计算的相转变活化能为 $432.788 \pm 25.657 \text{ kJ/mol}$, 指前因子为 $4.847 454 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ 。在 1 000℃ 以下时, 温度对颗粒粒度变化的影响并不明显, 并且不出现完好的晶型。1 000℃ 时, 随着时间的延长, 颗粒粒度不断增大, 并在

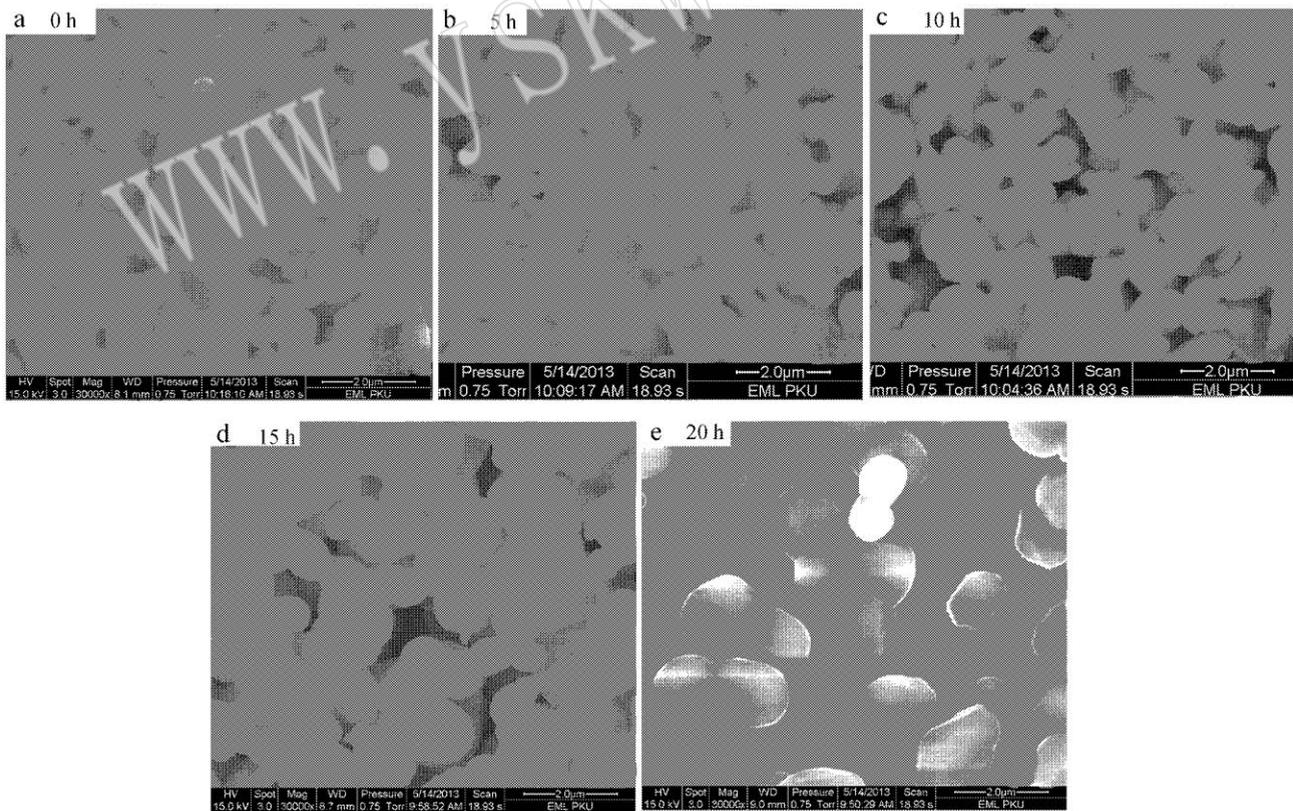


图 7 1 000℃ 下样品在完成相转变后继续烧结不同时间的 ESEM 图

Fig. 7 ESEM images of transformation completed samples sintering for different hours at 1 000℃

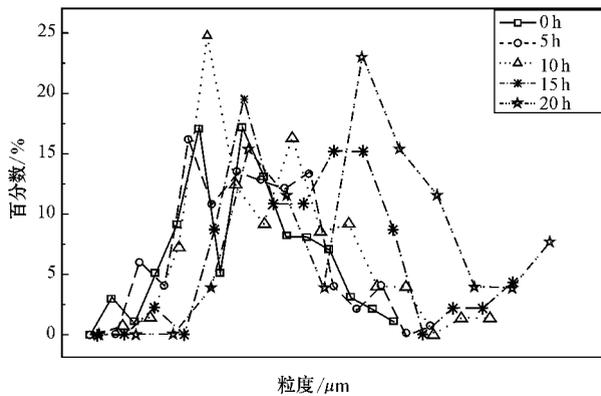


图 8 1000°C 下样品在完成相转变后继续烧结不同时间的颗粒粒径分布图

Fig. 8 Grain size distribution of transformation completed samples sintering for different hours at 1000°C

表 4 1000°C 下样品在相转变完成后继续烧结不同时间的平均粒度

Table 4 Average grain size of transformation completed samples sintering for different hours at 1000°C

时间/h	平均粒度/ μm
0	0.876 6
5	0.908 5
10	1.017 8
15	1.258 0
20	1.535 9

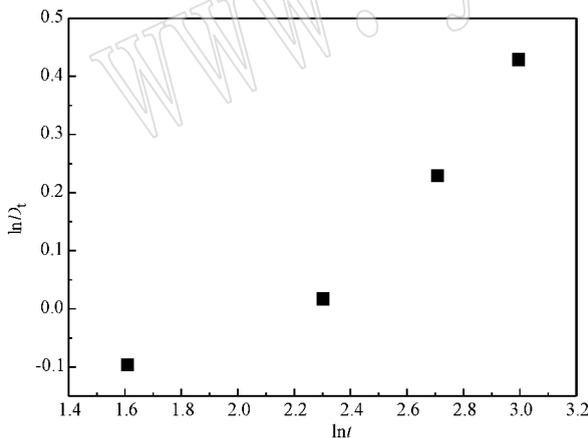


图 9 $\ln D_t$ 与 $\ln t$ 的关系图 (D_t 为 t 时间下颗粒平均粒度)

Fig. 9 $\ln D_t$ versus $\ln t$ (D_t is the average grain size)

烧结 10 h 以后出现完好晶型。10 h 以前和 10 h 以后是颗粒的两个不同生长时期,10 h 以后的 3 个数据所得晶粒长大机理的 n 值约为 1.7,接近于 2,长大机理为单相体系的本征迁移。

References

Czanderna A W, Ramachandra Rao C N and Honig J M. 1958. The anatase-rutile transition[J]. Transaction of the Faraday Society, 54:

1 069~1 073.

- Gao Rongjie and Wang Zhichang. 1997. Preparation and phase transformation kinetics of ultrafine Titania[J]. Journal of Inorganic Materials, 12(4): 599~603 in Chinese with English abstract).
- Ji Xiaoli, Wan Weiwei, Wang Hao, *et al.* 2011. The influence of TiO_2 on the sintering and hydration resistance properties of CaO ceramic [J]. New Chemical Materials, 39(01): 88~89, 109 in Chinese with English abstract).
- Kingery W D, Bowen H K and Uhlmann D R. 1976. Introduction to Ceramics (second edition)[M]. New York: John Wiley & Sons. Inc.
- Perego C, Revel R, Durupthy O, *et al.* 2010. Thermal stability of TiO_2 -anatase: Impact of nanoparticles morphology on kinetic phase transformation[J]. Solid State Sciences, 12(6): 989~995.
- Rao C N R. 1961. Kinetics and thermodynamics of the crystal structure transformation of spectroscopically pure anatase to rutile[J]. Canadian Journal of Chemistry, 39: 498~500.
- Rao Dongsheng. 1990. Physical Chemistry of Silicates[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press (in Chinese).
- Shannon R D and Pask J A. 1965. Kinetics of the Anatase-Rutile transformation[J]. Journal of The American Ceramic Society, 48(8): 391~398.
- Spurr R A and Myers H. 1957. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer[J]. Analytical Chemistry, 29(5): 760~762.
- Wang Xin, Wang Peiling and Cheng Yibing. 2001. Effect of TiO_2 and MgO addition on microstructures of Al_2O_3 [J]. Journal of Inorganic Materials, 16(05): 979~984 in Chinese with English abstract).
- Yan Jikang, Gan Youguo, Chen Haifang, *et al.* 2008. Influences of sintering temperature on structures and properties of TiO_2 varistor ceramics[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 30(03): 332~334 in Chinese with English abstract).
- Yu Huixian and Ning Congqin. 2013. Preparation and in vitro properties of $\text{CaSiO}_3/\text{TiO}_2$ composite bioceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 28(1): 69~73 in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 高荣杰,王之昌. 1997. TiO_2 超微粒子的制备及相转变动力学[J]. 无机材料学报, 12(4): 599~603.
- 吉晓莉,万伟伟,王浩等. 2011. TiO_2 对 CaO 陶瓷烧结和抗水化性能的影响[J]. 化工新型材料, 39(01): 88~89, 109.
- 饶东生. 1990. 硅酸盐物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社.
- 王欣,王佩玲,程一兵. 2001. TiO_2 和 MgO 微量添加剂对 Al_2O_3 陶瓷烧结致密化的影响[J]. 无机材料学报, 16(05): 979~984.
- 严继康,甘国友,陈海芳,等. 2008. 烧结温度对 TiO_2 压敏陶瓷结构和性能的影响[J]. 压电与声光, 30(03): 332~334.
- 虞慧娴,宁聪琴. 2013. $\text{CaSiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合生物陶瓷的制备与体外性能研究[J]. 无机材料学报, 28(1): 69~73.