

Al³⁺对偏钛酸煅烧过程的影响和作用机制研究

路瑞芳^{1,2*}, 杨芳¹, 刘婵¹, 郝琳³

(1. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000; 2. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400030; 3. 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 硫酸法钛白生产工艺中, 偏钛酸经不同盐处理和高温煅烧后获得适宜粒径的金红石二氧化钛是制备颜料钛白的基础, 铝系盐处理是目前普遍采用的盐处理体系之一, 但目前铝盐在煅烧过程的作用机制尚不明确。以硫酸法钛白生产中间物料二洗偏钛酸为原料, 仅以硫酸铝作为盐处理剂, 在马弗炉里升温至 800~950 °C 条件下煅烧。利用 XRD、SEM、HRTEM 等分析手段研究了 Al³⁺在煅烧过程中对 TiO₂ 晶型转变和粒子生长的影响。结果表明, 不同铝盐加量以及煅烧温度对 TiO₂ 晶型转变、粒子生长以及 Al³⁺的存在状态具有显著影响。铝盐加量较低时, Al³⁺以取代模式掺入 TiO₂ 晶格中, 置换 Ti⁴⁺, 使晶胞体积变小, 晶体内部键长变短, 不利于原子重排和断键过程, 导致晶型转变率降低。随着铝盐加量的增加, 过量的 Al³⁺在 TiO₂ 表面以 Al₂O₃ 的形式存在, 同时相同煅烧温度下得到的锐钛型或金红石型 TiO₂ 粒子粒径减小。

关键词: 钛白; 偏钛酸; Al 离子掺杂; 晶型转变

中图分类号: TF823, TB34

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)04-0025-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.04.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study on the effect and mechanism of Al³⁺ during the calcination of metatitanic acid

Lu Ruifang^{1,2*}, Yang Fang¹, Liu Chan¹, Hao Lin³

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 3. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In the production of titanium dioxide by sulfate process, obtaining rutile titanium dioxide with suitable particle size through different salt treatments and high-temperature calcination of metatitanic acid is the basis for preparing titanium pigments. Aluminum salt treatment is currently one of the commonly used salt treatment systems, but the mechanism of aluminum salt in the calcination process is still unclear. In this study, the intermediate material in the production of titanium dioxide by sulfate process, metatitanic acid after second washing, was used as raw material, and only aluminum sulfate was used as salt treatment agent. The material was calcined in a muffle furnace at a temperature of 800-950 °C. The effects of Al³⁺ on the crystal transformation and particle growth of TiO₂ during the calcination process were studied using XRD, SEM, HRTEM, and other analytical methods. The results show that dif-

收稿日期: 2023-04-04

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(编号: 22108019)。

作者简介: 路瑞芳, 1984 年出生, 女, 河南开封人, 高级工程师, 通讯作者, 主要从事硫酸法钛白工艺开发及二氧化钛应用研究, E-mail: lulu195658@163.com。

ferent amounts of aluminum salts and calcination temperatures have significant effects on the crystal transformation, particle growth, and existence form of Al^{3+} in TiO_2 . When the amount of aluminum salt is low, Al^{3+} is doped into the TiO_2 lattice in a substitution mode, displacing Ti^{4+} , reducing the crystal cell volume and shortening the internal bond length of the crystal, which is not conducive to the atomic rearrangement and bond breaking processes, leading to a decrease in the crystalline transformation rate. And with the increase of the amount of aluminum salt added, excessive Al^{3+} exists as Al_2O_3 on the TiO_2 surface. At the same time, with the increase of the amount of aluminum salt added, the particle size of anatase or rutile TiO_2 obtained at the same calcination temperature decreases.

Key words: titanium dioxide, metatitanic acid, Al ion doping, crystal transformation

0 引言

在硫酸法钛白工艺中,水解反应产物经过水洗、酸洗等净化步骤后,得到偏钛酸,即水合二氧化钛。偏钛酸含有大量的硫酸根和水,其含钛物种主要是锐钛矿型 TiO_2 微晶和无定形的 TiO_2 ,偏钛酸煅烧工序主要包括脱水、脱硫和晶型转变三个过程,其中晶型转变过程经历偏钛酸到锐钛矿型 TiO_2 以及锐钛矿型 TiO_2 向金红石型 TiO_2 两步相变,同时伴随着颗粒的长大,该过程关乎金红石型 TiO_2 的质量,对最终钛白产品的颜料性能至关重要^[1]。

通常情况下直接煅烧偏钛酸需要在 1 000 ℃ 以上煅烧 8 ~ 10 h 以上才能完全转变为金红石型 TiO_2 ^[2]。如果直接对二洗后的偏钛酸进行高温煅烧,生成金红石型 TiO_2 不仅需要非常高的煅烧温度,耗费能源,而且得到的 TiO_2 产品容易烧结、硬度高且不易粉碎、表面易呈灰黄相、消色能力低^[3]。因此,工业上常在煅烧前向偏钛酸浆料中添加一定的盐处理剂进行前处理,以降低煅烧温度、改善金红石晶型转变速率,进而调控 TiO_2 产品的粒度、颗粒松软程度和颜料性能等。常见的盐处理剂如锌盐、铝盐、镁盐、锂盐、锡盐、钾盐、磷盐、铵盐等。其中铝盐作为盐处理剂好处在于当 TiO_2 承受更高的煅烧温度时,金红石晶型的转变速度不至于过快,从而降低 TiO_2 粒子的烧结程度,得到粒子松软程度高、颗粒致密性强、耐候性高的金红石型 TiO_2 。

铝盐处理剂常用硫酸铝^[3],目前已有不少人开展了铝盐盐处理研究。杨青等^[4]通过添加不同含量的铝盐,利用 SEM 对比分析了金红石晶体不同晶面的生长速度,发现随着铝盐含量的增加,金红石颗粒由球状转为长棒状,长径比增大。Gesenhues U 等^[5]向偏钛酸中掺杂了 0 ~ 0.8% 的 Al_2O_3 ,并在 930 ~ 980 ℃ 下进行煅烧。结果证明 Al_2O_3 掺入金红石 TiO_2 晶格中,在掺杂量较低时, Al^{3+} 取代 Ti^{4+} ;

在掺杂量较大时, Al^{3+} 被加在间隙处。且金红石的晶体尺寸随温度的升高而增大,但不受 Al^{3+} 掺杂的影响。王子楠等^[6]向偏钛酸中添加了铝盐、钾盐、磷盐等进行盐处理并煅烧,发现 Al-K-P 复合盐处理剂对 TiO_2 晶型转变起着抑制作用,同时在 900 ℃ 之后起着调整晶体形貌、减少 TiO_2 烧结的作用。

当前钛白生产公司及相关科研单位均意识到盐处理剂的作用效能会影响最终应用性能,但受限于原子尺度的精准调控水平,大部分研究停留在盐处理工艺的调控^[7-8],关于基础理论方面的报道仍比较匮乏,同时不同盐处理剂对后续偏钛酸煅烧过程的作用机理也尚不明确。因此,笔者探究盐处理剂对偏钛酸煅烧过程的影响具有重要意义,有利于得到盐处理剂对锐钛型 TiO_2 向金红石型 TiO_2 晶型转变的作用机制,以及盐处理剂对 TiO_2 晶体生长的影响机制,以便对实际的硫酸法钛白工业生产起到指导作用,有利于优化生产工艺条件,且有望在节约能源的前提下生产颜料性能优异的高质量金红石型 TiO_2 。

1 试验部分

1.1 试验原料及设备

试验所用原料主要为某硫酸法钛白企业生产过程的二洗偏钛酸(已加入 5.0% 的煅烧晶种,即煅烧晶种中 TiO_2 与偏钛酸中 TiO_2 的质量比为 5.0%) 和硫酸铝,均为工业级原料。

1.2 试验设备

试验所用主要仪器如下:粉末 X 射线衍射仪(P-XRD, Rigaku Ultima IV, 日本)、场发射透射电子显微镜(TEM, HRTEM, STEM mapping, JEOL JEM-F200, 日本)、扫描电镜(型号 JSM-7001F, 日本)。

1.3 试验方法

1) Al^{3+} 掺杂 TiO_2 样品制备方法

对二洗偏钛酸进行固含量(在 800 ℃ 下煅烧 2 h 后样品的质量与煅烧前称取样品的质量百分比)

测试、打浆分散、添加铝盐 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) 进行盐处理,之后于设定的煅烧制度条件下进行高温煅烧,退火,研磨,得到铝盐处理后的 TiO_2 粉末样品 (Al-TiO_2)。

2) Al^{3+} 加入方法

①称取一定量的偏钛酸,按照浆料 TiO_2 浓度为 350 g/L 加入去离子水打浆并充分分散。

②在配制好的偏钛酸浆料中分别添加 0、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、10% 的铝盐 (以 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 计),充分混合均匀,按照铝盐加入量由 0 到 10% 依序标记为 1[#]~12[#]。

3) 晶种粒径检测

分别称取等量的 1[#]~12[#]偏钛酸浆料于刚玉方舟中,按顺序置于马弗炉中,煅烧制度为 2 °C/min 匀速升温至 800~950 °C 范围内,高温煅烧、自然冷却、研磨过筛,得到不同煅烧温度下的纯 TiO_2 粉末,以及不同煅烧温度、不同 Al^{3+} 掺杂量的 TiO_2 粉末。分别记为 P-A-T 和 A-y-T,其中,T 表示煅烧终点温度,即退火温度;y 表示铝盐添加量。

2 试验结果与讨论

利用各种表征手段对不同铝盐加量的 Al-TiO_2 晶体粉末进行表征,探明 Al^{3+} 在偏钛酸煅烧过程对晶型转变、晶体生长等的影响。

2.1 晶型转变

铝盐加量位于 0~10% 时,在 800~950 °C 温度范围内取不同的煅烧温度条件下得到的 TiO_2 的金红石晶型转变率不同,绘制了 TiO_2 的金红石转化率与铝盐加量的关系,如图 1 所示。由图 1 可知,在同一煅烧温度下,添加铝盐使得 TiO_2 的金红石晶型转变率降低。900 °C 和 875 °C 下得到的 TiO_2 的金红石晶型转变率随 Al^{3+} 加入的变化非常明显,比如煅烧温度为 875 °C 时,P-A-875(未掺杂 Al^{3+} 样品)的金红石转化率为 81.37%, Al^{3+} 含量为 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5% 及 1%、5%、10% 时,A-y-875 的金红石晶型转变率分别为 43.11%、28.88%、24.25%、23.20%、15.33%、11.60%、7.14% 和 6.75%,由曲线图也可直观地发现金红石晶型转变率呈骤降趋势;850 °C 煅烧温度下的金红石晶型转变率变化趋势次之;950 °C、825 °C 和 800 °C 三条曲线的金红石晶型转变率趋势图趋于平缓,这是因为 825 °C 和 800 °C 两个温度下的 TiO_2 刚刚开始进行晶型转变,煅烧温度占据主导地位,950 °C 下的 TiO_2 同样是温度提供

的动力占据主导地位,温度足够高,金红石晶型占比达 90% 以上;850~900 °C 的温度区间内 TiO_2 的金红石晶型转变率受铝盐加量的影响较为显著,并且 Al^{3+} 的存在不利于 TiO_2 由锐钛晶型向金红石晶型转变过程的进行。另外,在添加等量的铝盐时,随着煅烧温度的升高,金红石转化率增加。P-A-T 完全转变为金红石晶型的完全转变温度位于 875 °C 到 900 °C 内。而 A-y-T 中,当铝盐加量为 0.1%~0.5% 时, TiO_2 的完全转变温度接近 950 °C,温度提高约 50 °C;当 Al^{3+} 浓度为 1% 及以上时, TiO_2 的金红石晶型完全转变温度高于 950 °C,表明铝盐在 TiO_2 晶型转变过程中提高了转变为金红石晶型的完全转变温度,能够起着抑制锐钛晶型向金红石晶型转变的作用。

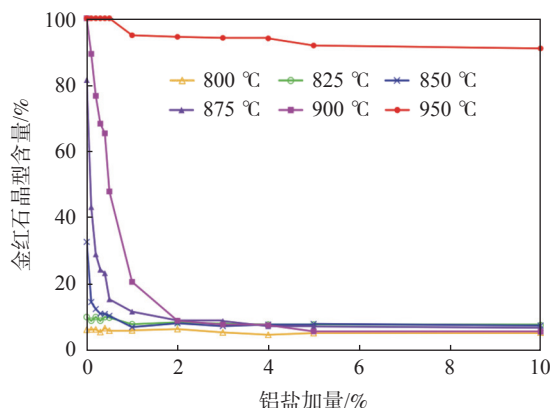


图 1 金红石转化率与铝盐含量的关系

Fig. 1 Relationship between rutile conversion and aluminum salt content

综上, Al^{3+} 的存在提高了金红石晶型的完全转变温度。在同一煅烧终点温度下, Al^{3+} 降低了晶型转化速率,从而降低金红石晶型转化率。

2.2 Al^{3+} 的存在方式

为了进一步探究温度和铝盐加量对 TiO_2 晶体的晶型分布情况和 Al 元素掺杂方式的影响,对煅烧温度为 825 °C 和 950 °C 时得到的 TiO_2 进行 XRD 分析,如图 2 所示。其中图 2(a) 所有样品以锐钛晶型为主,没有与 Al 相关化合物的特征峰出现;2(b) 图为 P-A-825、A-0.1-825、A-0.3-825、A-0.4-825、A-1-825 和 A-5-825 的位于 2θ 为 25.4° 左右的锐钛 (101) 晶面特征峰的局部放大图,相比于 P-A-825, A-y-825 的锐钛 (101) 晶面的特征峰均发生了右移。图 2(c) 部分样品以金红石晶型为主,A-4-950、A-5-950 和 A-10-950 均出现一条与 Al 元素相关的特征峰,物相分析可知,位于 2θ 为 37.8° 左右的峰属于

Al_2O_3 (811) 晶面的特征峰, PDF 卡片编号为 71-1 12 3。图 2(d) 为 P-A-950、A-0.3-950、A-0.5-950、A-2-950 和 A-4-950 的位于 2θ 为 27.5° 左右的金红石 (110) 晶面的特征峰局部放大图, 同样, 相比于 P-A-950, A-y-950 的金红石 (110) 晶面的特征峰也向高角度进行了偏移。结合谢乐公式可知, 锐钛 (101) 晶面的特征峰和金红石 (110) 晶面的特征峰的右移说明了 TiO_2 的晶胞变小, 晶胞参数降低, 晶胞体积减小。另外已知 Al^{3+} 的离子半径为 0.051 nm, 电负

性为 1.5; O^{2-} 的离子半径为 0.142 nm; Ti^{4+} 的离子半径为 0.068 nm, 电负性为 1.54。可以发现, Al^{3+} 的离子半径小于 Ti^{4+} 的离子半径, 电负性接近, 所以当 TiO_2 晶格中发生取代掺杂时, Al^{3+} 进入 TiO_2 晶格中替代 Ti^{4+} , 占据 Ti^{4+} 的位置, 会导致晶胞体积变小^[9], 从而使晶胞参数降低, 导致 XRD 晶面特征峰的峰位置向高角度进行偏移, 与 XRD 结果一致^[10-11], 但是当掺杂浓度高于 4% 时, 掺杂达到饱和, 其余铝盐以 Al_2O_3 的形式存在。

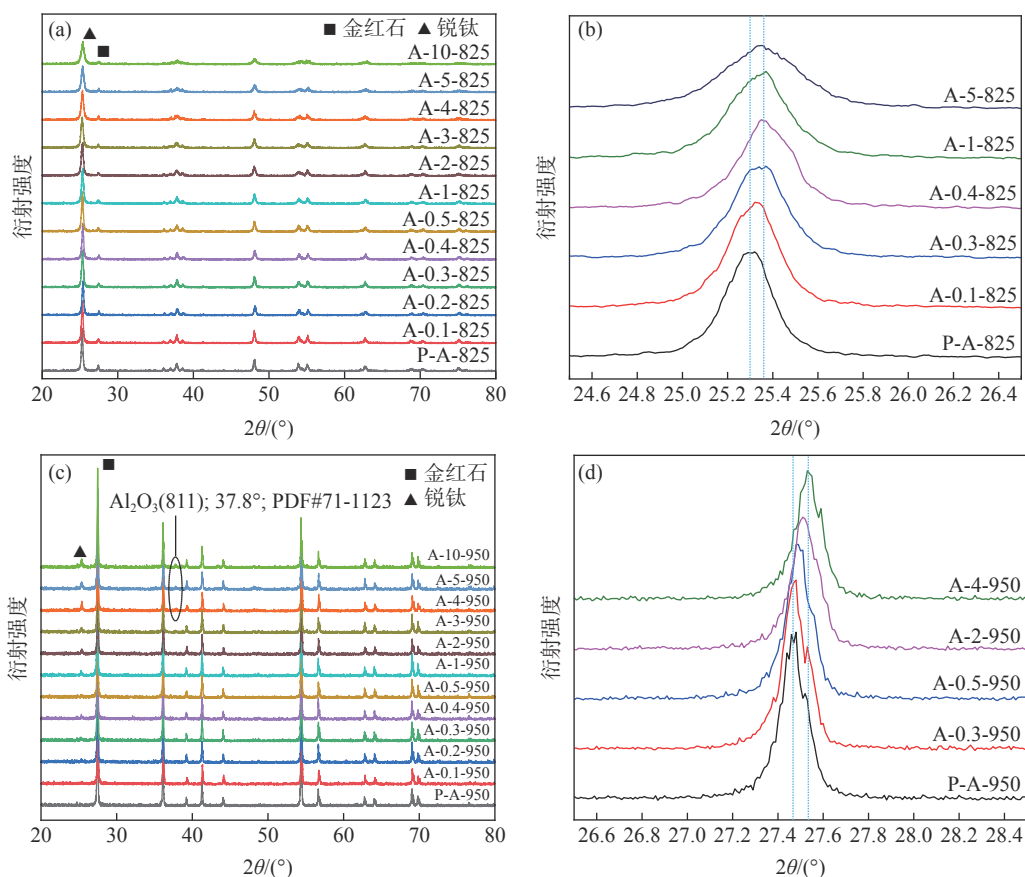


图 2 (a) P-A-825 和 A-y-825 ($y=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10$); (b) 锐钛 (101) 晶面; (c) P-A-950 和 A-y-950 ($y=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10$); (d) 金红石 (110) 晶面的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of catalysts (a) P-A-825 and A-y-825 ($y=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10$), (b) (101) face of anatase, (c) P-A-950 and A-y-950 ($y=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10$) and (d) (110) face of rutile

为了进一步验证 Al^{3+} 在 TiO_2 晶格中的取代掺杂, 利用晶体结构精修得到进行铝盐处理的 TiO_2 和铝盐处理 TiO_2 的晶胞参数。已知 P-A-950、A-0.5-950 和 A-1-950 的金红石晶型转变率全部为 100%, 利用 Fullprof 软件对 P-A-950、A-0.5-900 和 A-1-900 的 XRD 衍射数据进行 Reitveld 方法的结构精修, XRD 衍射数据精修结果和晶体结构相关数据如表 1 所示。可发现, 金红石型 TiO_2 的晶胞体积随着铝盐加量的增加而略微下降。进一步验证 Al^{3+} 进

入 TiO_2 晶格后, 导致 TiO_2 晶胞缩小, 晶胞参数和晶胞体积也随之降低。

表 1 TiO_2 晶体结构精修结果统计

Table 1 The data of TiO_2 crystal structure refinement results

样品名称	晶胞参数			晶胞体积 / nm^3
	a/nm	b/nm	c/nm	
P-A-950	0.459 29	0.459 29	0.295 86	6.241 0
A-0.5-950	0.459 28	0.459 28	0.295 86	6.240 9
A-1-950	0.459 27	0.459 27	0.295 85	6.240 6

2.3 晶粒尺寸与晶体形貌

为了研究铝盐处理剂对煅烧产物 TiO_2 的晶粒尺寸和晶体形貌的影响,利用扫描电子显微镜(SEM)对 P-A-T 和 A-y-T 进行表征分析。

图3为向偏钛酸中加入0、0.5%和5%的铝盐进行盐处理并于800℃下高温煅烧得到的 TiO_2 的晶体形貌图和晶粒尺寸统计。结合上文可知,P-A-800、A-0.5-800和A-5-800样品的锐钛含量相近,

约为94%。由图3可知, TiO_2 相邻粒子之间存在聚集现象^[12]。P-A-800、A-0.5-800和A-5-800的晶粒尺寸分别为46.38、41.60 nm和37.06 nm,晶粒尺寸随着铝盐加量的增加而略有降低。另外,P-A-800、A-0.5-800和A-5-800三个团聚体样品的小晶粒的形貌均呈较为规整的球状。

图4为P-A-950、A-0.5-950和A-5-950 TiO_2 样品的晶体形貌图和晶粒尺寸统计。

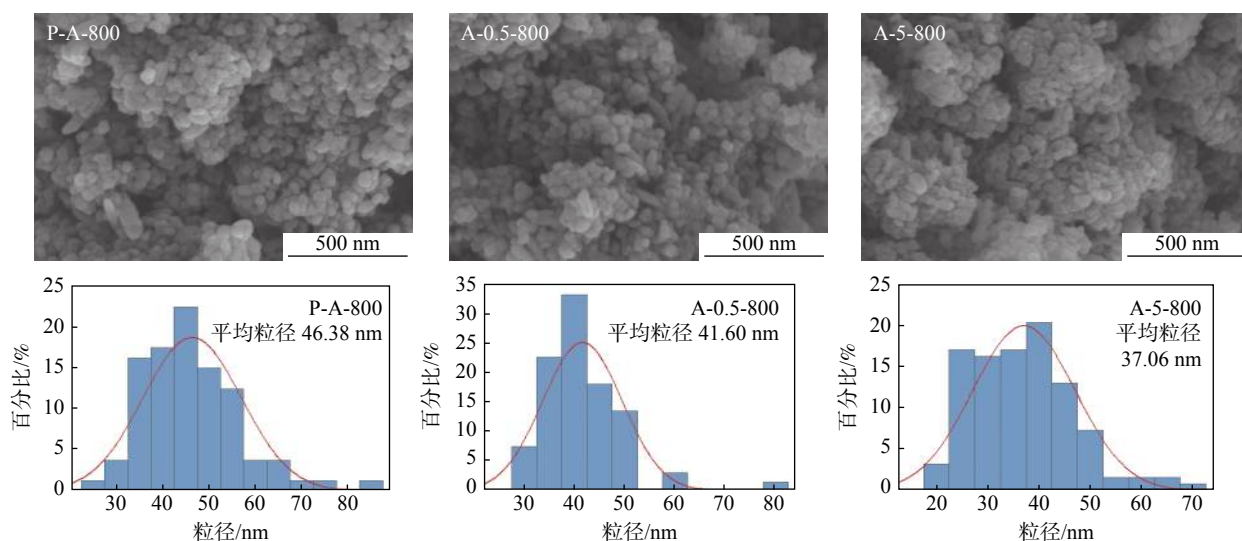


图3 P-A-800、A-0.5-800、A-5-800 的粒子形貌和粒径分布

Fig. 3 Particle morphology and particle size distribution of P-A-800, A-0.5-800, A-5-800

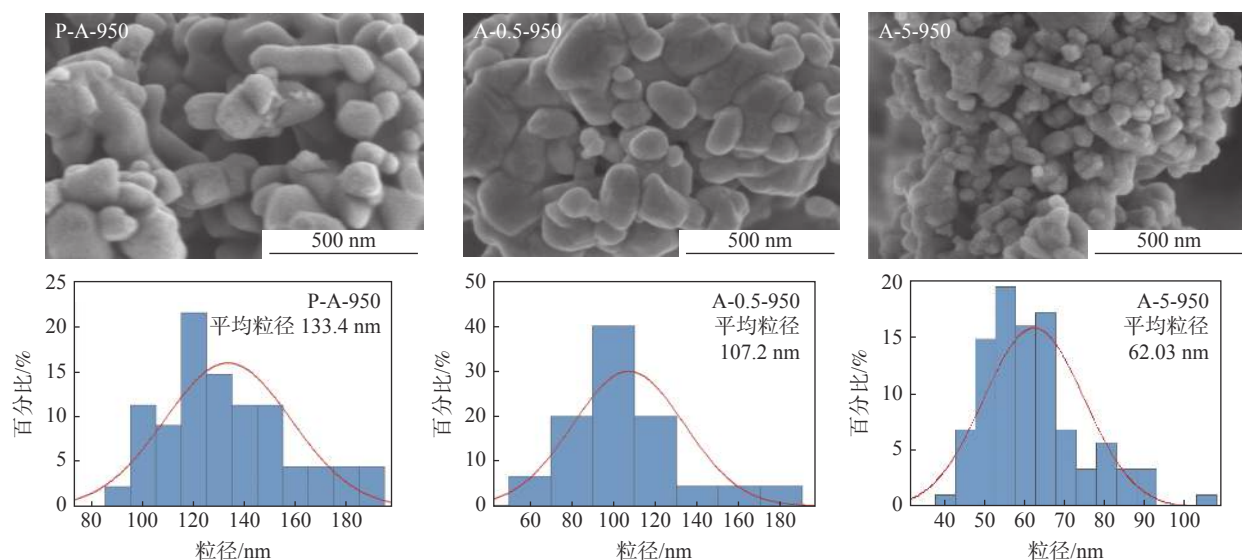


图4 P-A-950、A-0.5-950、A-5-950 的粒子形貌和粒径分布

Fig. 4 Particle morphology and particle size distribution of P-A-950, A-0.5-950, A-5-950

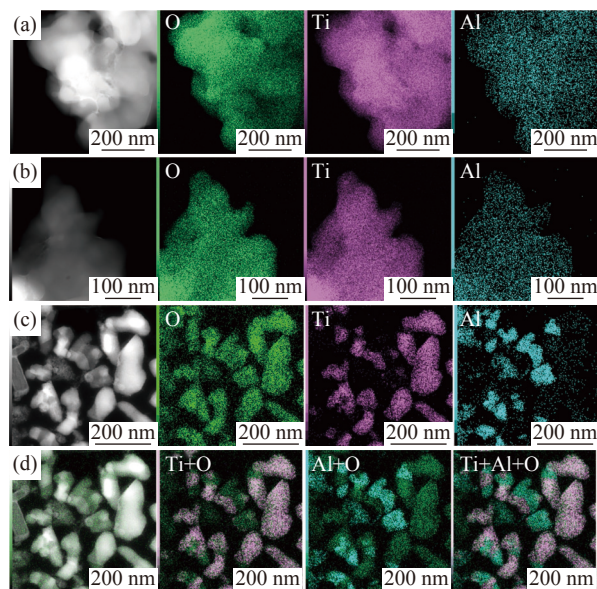
P-A-950和A-0.5-950为金红石型 TiO_2 , A-5-950的金红石含量大于90%,可近似视为金红石已跟前者进行对比分析。结果发现,P-A-950、A-0.5-

950和A-5-950的晶粒尺寸分别为133.4、107.2 nm和62.03 nm,即随着铝盐加量的增加, TiO_2 晶粒尺寸显著降低。并且由晶体形貌图可发现,P-A-950

存在明显的烧结情况,粒子之间粘连,导致晶粒形状不规则。随着铝盐加量的增加,晶粒边界变得分明,烧结程度降低,且 TiO_2 晶粒尺寸也随之降低,表明 Al^{3+} 抑制了 TiO_2 晶体的生长过程^[10],降低了 TiO_2 的晶粒尺寸,提高了 TiO_2 晶体的抗烧结能力。因此, Al^{3+} 对于调控 TiO_2 晶粒尺寸方面有着重要意义,合适的铝盐加量可有效控制 TiO_2 晶粒的尺寸大小。

2.4 元素分布

利用 STEM 对纯 TiO_2 和铝盐处理的 TiO_2 粉末样品的微区成分进行检测,不同元素具有不同的特征 X 射线波长,根据 mapping 图像判定钛、氧、铝等各元素的分布情况。煅烧条件为 950 °C 时,不同铝盐加量进行盐处理并煅烧得到的 TiO_2 的元素分布情况如图 5 所示。



(a) A-0.5-950; (b) A-1-950; (c) A-5-950; (d) A-5-950

图 5 铝盐处理的 TiO_2 粉末样品及其元素分布

Fig. 5 TiO_2 powder sample treated with aluminum salt and its element distribution

图 5 中均检测到 Ti、O、Al 三种元素的存在,且 Ti、O 元素分布均匀,而 Al 元素则因掺杂浓度不同而有所差异。图 5(a) 为 A-0.5-950 的元素分布情况, mapping 图中可发现 Al 元素分布较为均匀,说明较低加量铝盐处理并煅烧得到的 TiO_2 中均匀掺杂了 Al 元素。图 5(b) A-1-950 的元素分布情况与图 5(a) 相同, Ti、Al、O 三种元素在 TiO_2 晶格中均匀分布, 1% 的 Al^{3+} 浓度得到的 TiO_2 中, Al 成功掺杂进入 TiO_2 晶格。图 5(c) 和图 5(d) 均为 A-5-950, 铝盐加量较高, 其中图 5(c) 为单个元素的 map-

ping 图像, 图 5(d) 为 Ti 和 O、Al 和 O 两种元素融合以及 Ti、Al、O 三种元素融合在一起的 mapping 图。图 5(c) 的 Al 元素 mapping 图中, 亮度突出区域的 Al 元素含量较高, 其他区域含量分布较为均匀。图 5(d) 在 5% 的铝盐加量下, 存在高亮区域错列分布的 TiO_2 和 Al_2O_3 , 二者以吸附的形式存在, 或 Al_2O_3 附着在 TiO_2 表面。综上, 铝盐处理后煅烧得到的 TiO_2 中, Al^{3+} 成功掺杂到晶格中, 但是随着铝盐加量的增加, 继续掺杂需要的能量较高, 即掺杂过程存在饱和值, 到达一定值后, 掺杂过程不易发生, Al^{3+} 倾向于在 TiO_2 表面以 Al_2O_3 的形式存在。结合 XRD 试验结果, 可知 Al^{3+} 浓度的掺杂饱和值不高于 4%, 与 XRD 试验的结果一致。

2.5 微观结构

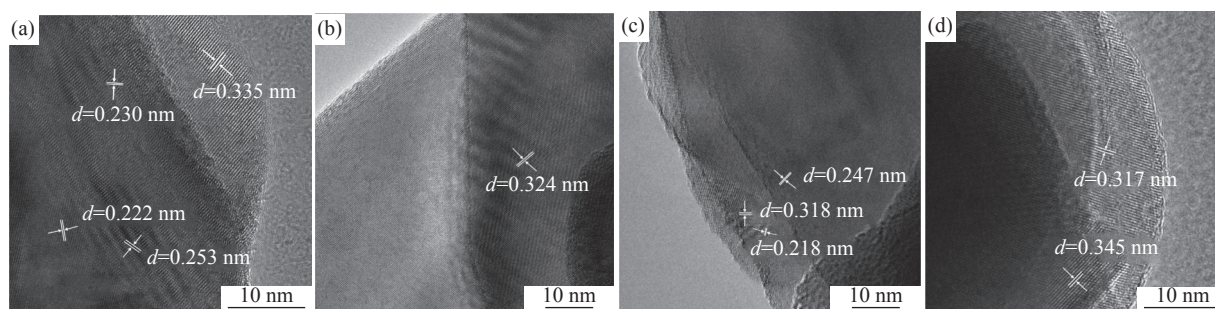
对 TiO_2 晶体的 HRTEM 晶格图进行分析, 测量晶格图中明暗条纹之间的条纹间距, 与标准物质的特征峰对应的晶格间距进行对比, 确定条纹间距对应的具体晶面属性, 进一步验证 Al^{3+} 在 TiO_2 晶格中的掺杂情况。图 6 分别为 950 °C 下退火得到的未加铝盐的二氧化钛 P-A-950、铝盐加量为 0.5%、1%、5% 的 A-0.5-950、A-1-950、A-5-950 的 HRTEM 图像。图 6(a) 晶格图像显示, P-A-950 存在金红石相的 (110)、(101)、(200) 和 (111) 晶面, 其中金红石相的 (110) 晶面的条纹间距为 0.335 nm, (101) 晶面的条纹间距为 0.253 nm, (200) 晶面的条纹间距为 0.230 nm, (111) 晶面的条纹间距为 0.222 nm, 晶面的取向较为杂乱, 除却金红石的晶面外, 无锐钛相的相关晶面, 与 XRD 结果一致, 金红石晶型转变率达到 100%。图 6(b) A-0.5-950 仅含有金红石 (110) 晶面的晶面间距, 条纹间距为 0.324 nm, 与 P-A-950 相比较, 条纹间距减小, 与 XRD 结论一致, 铝盐掺杂使晶胞参数变小, 且该样品的取向比较有序。

同理, 图 6(c) 含有 0.317 nm 的金红石 (110) 晶面间距、0.247 nm 的金红石 (101) 晶面间距以及 0.218 nm 的金红石 (111) 晶面间距。图 6(d) 铝盐加量 5% 的 TiO_2 中, 除了属于金红石 (110) 晶面的晶面间距外, 还含有锐钛相的 (101) 晶面的晶面间距, 其中金红石 (110) 晶面间距变为 0.318 nm, 锐钛 (101) 晶面间距为 0.345 nm, 这是因为 A-5-950 的金红石转化率为 91.80%, 含有部分锐钛晶型。另外, 还可发现随着铝盐加量的增加, 金红石相的 (110) 晶面的条纹间距逐渐减小, 表明 Al^{3+} 成功掺入 TiO_2

晶格中,使晶胞体积变小。 Al^{3+} 的离子半径小于 Ti^{4+} 的离子半径,所以当 Al^{3+} 进入 TiO_2 晶格中取代 Ti^{4+} 后,晶体结构更加紧密,晶胞体积变小。

基于上述的试验结果可知,盐处理时向偏钛酸浆料中添加一定比例的铝盐,提高了金红石晶型的完全转变温度和 TiO_2 的抗烧结能力,另外, Al^{3+} 的存在抑制了晶体的生长,从而减小了晶粒尺寸^[5]。 Al^{3+} 在 TiO_2 晶型由锐钛晶型向金红石晶型转变过程中的作用机制可归纳为:当铝盐加量较低时,随着煅烧温度的升高,偏钛酸浆料经过脱水和脱硫过程后,锐钛微晶生长,锐钛晶型逐渐完善, Al^{3+} 作为掺杂离子进入锐钛型 TiO_2 晶格中,受离子半径和电负性等因素所限, Al^{3+} 在 TiO_2 晶格中发生取代掺杂, Al^{3+} 占据

TiO_2 晶格中的 Ti^{4+} 的位置。根据缺陷化学理论, Ti^{4+} 被 Al^{3+} 取代后由于电荷补偿效应而形成点缺陷, Al^{3+} 掺杂带来的正阳离子电荷的不足必须通过本征正电荷缺陷来补偿, Al^{3+} 取代 Ti^{4+} 进入 TiO_2 晶格会形成阴离子空位^[13],导致空位周围的 Ti-O 键得到加强。随着煅烧过程的进行,掺杂 Al^{3+} 的 TiO_2 晶格收缩,晶胞体积变小,原子连接更加紧密,键能增强,导致原子重排过程需要更高的能量,转化为金红石晶型需要更高的能量,即所需的煅烧温度升高,煅烧时间增长,晶体的生长速度减慢。当铝盐加量较高时,由于取代掺杂过程 Al^{3+} 的掺杂量有限,所以高浓度铝盐处理时,除了取代掺杂外,其余 Al^{3+} 附着在 TiO_2 晶格表面,以 Al_2O_3 的形式存在。



(a) P-A-950; (b) A-0.5-950; (c) A-1-950; (d) A-5-950

图6 (a)P-A-950; (b)A-0.5-950; (c)A-1-950; (d)A-5-950 的 HRTEM 形貌

Fig. 6 HRTEM images of (a) P-A-950, (b) A-0.5-950, (c) A-1-950 and (d) A-5-950

3 结论

通过加量铝盐盐处理制备不同浓度 Al^{3+} 掺杂的 TiO_2 , 并利用各种表征手段和方法对其进行分析, 得到以下结论:

1) Al^{3+} 提高了金红石晶型的完全转变温度。但 Al^{3+} 的存在使高温下金红石型 TiO_2 的晶粒边界逐渐分明, 降低了金红石型 TiO_2 的烧结程度, Al^{3+} 提高了金红石型 TiO_2 的抗烧结能力。

2) Al^{3+} 抑制了 TiO_2 晶体的生长过程, 降低了

TiO_2 的晶粒尺寸, 适宜的 Al^{3+} 浓度可以有效调控 TiO_2 晶粒的尺寸; 相同煅烧温度下, Al^{3+} 抑制了 TiO_2 粒子生长, 得到的锐钛型或金红石型 TiO_2 粒子粒径减小。

3) 在同一煅烧终点温度下, Al^{3+} 降低了晶型转变的速率, 从而降低了金红石晶型转变率。当 Al^{3+} 进入 TiO_2 晶格中取代 Ti^{4+} 后, 晶体结构更加紧密, 晶胞体积变小, 晶体内部键长变短, 不利于原子重排和断键过程, 导致晶型转变率降低。随着 Al^{3+} 浓度的增加, 过量的 Al^{3+} 生成 Al_2O_3 。

参考文献

- [1] Luo Wusheng, Yu Shengfei. Design of metatitanic acid calcining system based on thermal characteristics of titanium dioxide[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2014, 46(1): 61-64.
(罗武生, 喻胜飞. 基于二氧化钛热工特性的偏钛酸煅烧系统设计[J]. 无机盐工业, 2014, 46(1): 61-64.)
- [2] Wang Z, Chen K, Zhu J, et al. Formation mechanism of rutile in sulfate process[J]/IOP Conference Series. Materials Science and Engineering, 2019, 562: 012002.
- [3] Tang Zhenning. Production and environmental treatment of titanium dioxide[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
(唐振宁. 钛白粉的生产与环境治理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.)

- [4] Yang Qing. Effect of Al salt on morphology and pigment properties on titanium dioxide after calcination[J]. Chemical Enterprise Management, 2017, (33): 85–86.
(杨青. Al盐对钛白粉窑下物形貌和颜料性能的影响[J]. 化工管理, 2017, (33): 85–86.)
- [5] Gesenhues U, Rentschler T. Crystal growth and defect structure of Al^{3+} -doped rutile[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 143(2): 210–218.
- [6] Wang Zinan, Chen Kui, Zhu Jiawen, *et al.* Effects of crystal seeds and salt dopants on phase transformation of TiO_2 in calcination process[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(3): 45–50.
(王子楠, 陈葵, 朱家文, 等. 晶种和盐处理剂对煅烧过程中二氧化钛晶型转变的影响[J]. 无机盐工业, 2020, 52(3): 45–50.)
- [7] Zhang W, Zhu Z, Cheng C Y. Literature review of titanium metallurgical processes[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108: 177–188.
- [8] Ni Yueqin. Study on phase transformation of metatitanic acid[D]. Tianjin: Tianjin University, 2006.
(倪月琴. 偏钛酸晶型转化的研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.)
- [9] De L S, Aguilar T, Sánchez-Coronilla A, *et al.* Electronic and structural properties of highly aluminum ion doped TiO_2 nanoparticles: A combined experimental and theoretical study[J]. Chem Phys Chem, 2014, 15(11): 2267–2280.
- [10] Lee J E, Oh S, Park D. Synthesis of nano-sized Al doped TiO_2 powders using thermal plasma[J]. Thin Solid Films, 2004, 457(1): 230–234.
- [11] Lee H, Lee D Y, Lee M, *et al.* Preparation of Al- TiO_2 nanotubes and their photocatalytic activities[J]. Journal of Electroceramics, 2019, 42(3-4): 124–128.
- [12] Ishigaki T, Nakada Y, Tarutani N, *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic activity of anatase-rutile mixed-phase nano-size powder given by high-temperature heat treatment[J]. Royal Society Open Science, 2020, 7(1): 191539.
- [13] Murashkina A A, Rudakova A V, Ryabchuk V K, *et al.* Influence of the dopant concentration on the photoelectrochemical behavior of Al-doped TiO_2 [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(14): 7975–7981.

编辑 杨冬梅

钙钛矿光伏研究取得进展

(2023 年 7 月 24 日消息) 中国科学院上海高等研究院开发了简单有效的策略, 通过在 SnO_2 纳米颗粒中加入草酸甲脒 (FOA) 来同时抑制 SnO_2 体相和表面缺陷以及钙钛矿埋底界面处 $\text{FA}^+/\text{Pb}^{2+}$ 相关缺陷, 实现了有效的靶向缺陷钝化。

研究发现, 甲脒离子和草酸根离子在 SnO_2 层中均呈纵向梯度分布, 聚集在 SnO_2 /钙钛矿埋底界面处, 调节钙钛矿的晶体生长, 降低体相及界面缺陷, 改善钙钛矿和 SnO_2 之间的能级匹配。结果表明, FOA 处理后的 PSCs 能量转换效率从 22.40% 提高到 25.05%, 同时 PSCs 的存储稳定性和光稳定性也显著提升。该研究为靶向治疗埋底界面缺陷, 改善 PSCs 性能提供了有效途径。

摘自 https://www.cas.cn/syky/202307/t20230724_4940549.shtml