

液料等离子热喷法制备 Fe³⁺ /TiO₂ 纳米粉末

徐大鹏, 雷阿利, 冯拉俊, 杨士川
(西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘 要: 通过对液料等离子热喷前驱物添加掺杂成分实现了液料等离子热喷 TiO₂ 纳米粉末的掺杂改性, 并利用 TEM, XRD 及 XPS 对其进行表征。结果表明, 采用液料等离子热喷法可以制备 Fe³⁺ 掺杂 TiO₂ 纳米粉末, 所制备粉末形貌基本呈球形或近球形, 粒径分布为 10~35 nm, 掺杂量小于 2.0% 时粉末为锐钛矿及金红石相混晶, Fe³⁺ 掺杂促进锐钛矿向金红石相的转变, 掺杂量为 10.0% 时析出了 Fe₂Ti₃O₉ 相。Fe³⁺ 掺杂不会引起 TiO₂ 粒径的大范围波动。粉末中含有 O, Ti, Fe 和 C 等元素, Fe 元素在 TiO₂ 中仍为+3 价。

关键词: TiO₂; Fe³⁺ 掺杂; 纳米粉末; 液料等离子喷涂
中图分类号: TQ134 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2008)08-0049-04



徐大 鹏

0 序 言

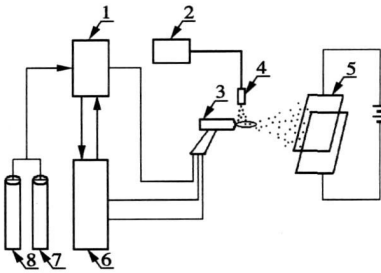
自 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现 TiO₂ 单晶电极光分解水以来, 多相光催化反应成了一个热门课题^[1]。由于金属元素掺杂能将一定量的杂质金属引入到 TiO₂ 的晶格中, 从而引入新电荷、形成缺陷或改变晶格类型, 影响光生电子和空穴的运动状况, 调整其分布状态或改变 TiO₂ 的能带结构, 最终提高其光催化活性^[2], 因此金属元素掺杂成为纳米 TiO₂ 研究的主要方向。

目前掺杂 TiO₂ 的制备方法多为溶胶-凝胶法^[3]、浸渍法^[4]和磁控溅射法^[5]等, 而用液料等离子喷涂法制备金属离子掺杂 TiO₂ 纳米粉末的报道很少。等离子体具有高温、高热焓和高的温度梯度等特点, 雾化后的化学液滴在等离子体中反应迅速, 产物冷却速度快, 这有利于微小颗粒的形成并阻碍其长大。液料的掺杂均匀, 且液料等离子喷涂工艺过程简单, 反应速度快, 易于实现工业化。通过对液料等离子喷涂的前驱物添加掺杂成分实现了液料等离子喷涂 TiO₂ 纳米粉末的掺杂改性, 并利用透射电镜 (TEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 及 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 探讨了 Fe³⁺ 掺杂等离子热喷法制备 TiO₂ 纳米粉末晶体结构。为制备掺杂纳米 TiO₂ 粉末提

供了一种新的方法, 为纳米 TiO₂ 粉末的研究和应用提供了理论依据。

1 试验方法

- 1.1 试剂
钛酸丁酯 (化学纯), 无水乙醇 (分析纯), FeCl₃ · 6H₂O (分析纯)。
- 1.2 Fe³⁺ /TiO₂ 纳米粉末的制备
热喷设备采用了西安理工大学研制的液料等离子喷涂系统, 该系统在普通等离子喷涂 (九江产 GP-80 型等离子喷涂机) 设备上配备液料送进系统而构成。喷涂系统示意图如图 1 所示。



1—控制柜; 2—输液泵; 3—等离子喷枪; 4—雾化器
5—静电收集器; 6—电源; 7—氩气; 8—氢气

图 1 等离子液相喷涂试验系统示意图

Fig 1 Schematic diagram of liquid plasma spraying

喷涂液料采用体积比为 1:1 的钛酸丁酯和无水乙醇的混合液。采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为掺杂前驱物,按照比例与钛酸丁酯共同加入乙醇中配制成熟喷反应溶液制备掺杂粉末。 Fe^{3+}/Ti 掺杂比例(摩尔比)分别为 0.005, 0.01, 0.02, 0.10。喷涂液料通过输液装置由双流体型雾化喷嘴雾化成非常细小的液体并发生热裂解化学反应,生成微小的固体颗粒,这些颗粒被等离子气流送入静电收集器中,从而被静电收集器所收集^[9]。喷涂工艺参数见表 1。

表 1 液料等离子喷涂工艺参数
Table 1 Parameters of plasma spraying with liquid feedstock

Ar 压力	H ₂ 压力	雾化气 O ₂ 压力	液料流量	电流	功率
p_{Ar}/MPa	$p_{\text{H}_2}/\text{MPa}$	$p_{\text{O}_2}/\text{MPa}$	$v/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	I/A	P/kW
0.85	0.32	0.05	1.17	600	33

1.3 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纳米粉末的表征

采用 TEM (JEM—3010 型, 日本电子) 观察粉末的形貌及粒径分布。

采用 XRD (XRD—7000S 型, 日本岛津) 对粉末的晶体结构进行分析。X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 衍射角 2θ 的扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。粉末中锐钛矿相和金红石相的质量分数根据锐钛矿相最强峰(101)与金红石相最强峰(110)衍射峰的相对高度进行计算, 即

$$\omega_A = \frac{I_A}{I_A + 1.265 I_R} 100\% \tag{1}$$

式中: ω_A 为粉末中锐钛矿相的含量; I_A 为锐钛矿相最强峰(101)的强度; I_R 为金红石相最强峰(110)的强度, 金红石相含量为 $1 - \omega_A$ 。X 射线衍射宽化法测定粉末的平均粒径采用 Scherrer 公式^[7]

$$D = K\lambda / B \cos \theta \tag{2}$$

式中: D 为晶粒粒径; K 为常数, 通常取 0.89; λ 为 X 射线波长; B 为衍射峰的半高宽; θ 为 Bragg 衍射角。

采用 XPS (AXIS ULTRA, 英国 Kratos) 分析粉末表面成分及元素价态。激发源为 $\text{AlK}\alpha$ (1486.7 eV), 辐射功率 150 W, 分析室真空度 $2 \times 10^{-8} \text{ Pa}$, 以玷污碳 C 1s284.8 eV 做能量参考。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

图 2a、b 分别为纯 TiO_2 及掺杂 0.5% Fe^{3+} 的 TiO_2 粉末的 TEM 形貌。

TEM 结果显示所制备粉末形貌基本呈球形或

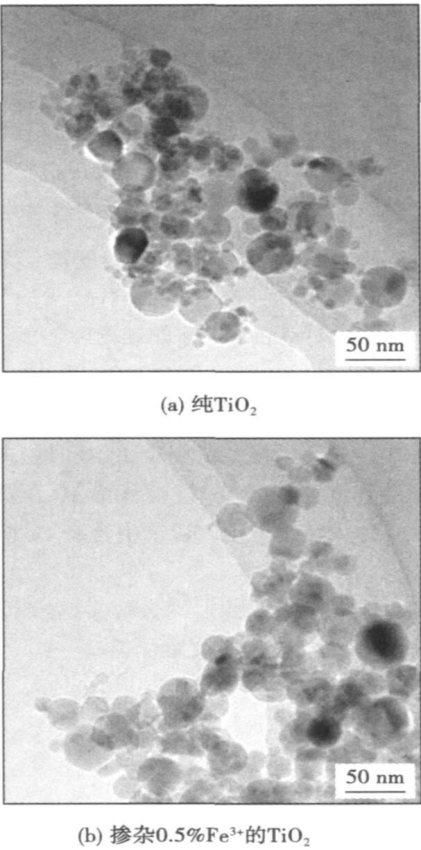


图 2 TiO_2 粉末的 TEM 形貌
Fig. 2 TEM micrograph of TiO_2 powders

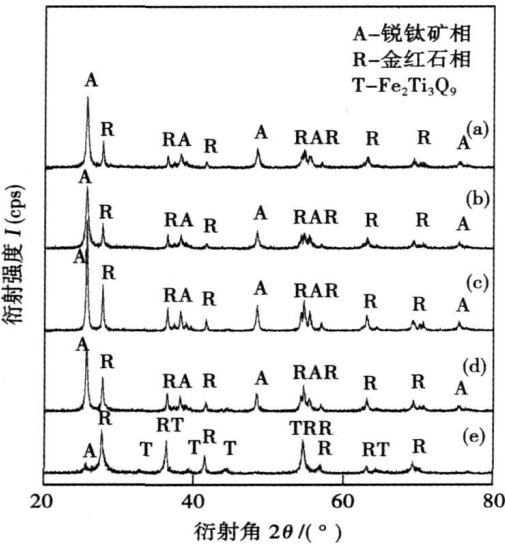
近球形, 粒径分布为 10 ~ 35 nm, 与(式)2 中由 Scherrer 公式计算结果基本一致。与没有掺杂的情形相比较, 少量掺杂对粉末形貌及粒径影响不大(表 2)。根据传统的成核生长理论可知^[8], 粉体的大小由晶体的成核速率和长大速率决定, 晶核的临界半径又与过饱和度有关。等离子焰流具有高温和急冷两个极端条件, 使得体系产生高的过饱和度, 生成大量晶核, 并且晶核的长大时间短, 因此制得的粉末粒径为纳米级。

2.2 XRD 分析

图 3 为不同比例 Fe^{3+} 掺杂及未掺杂 TiO_2 粉末的 XRD 图谱。从图 3 可以看出, 经过掺杂后的 TiO_2 的衍射峰有明显的宽化现象。因为纳米粒子较小, 与原子或分子相差也小, 构成微晶的原子数较少, 以至于不能再近似地看成具有无限多晶面的理想晶体, 这种无序的晶间结构及晶体缺陷使点阵间距发生变化, 从而导致 X 射线衍射峰变宽。

2.2.1 Fe^{3+} 掺杂对粉末晶型转变的影响

根据 XRD 图由式(1)计算不同掺杂比例时锐钛矿及金红石相含量如表 3 所示。



(a) TiO_2 ; (b) 0.5% $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$; (c) 1.0% $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$
(d) 2.0% $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$; (e) 10.0% $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$

图 3 不同比例 Fe^{3+} 掺杂 TiO_2 粉末的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD of TiO_2 and iron-doped TiO_2

从图 3 及表 3 中可以看出,在未掺杂及掺杂 0.5%, 1.0%, 2.0% Fe^{3+} 的 TiO_2 中,粉末为锐钛矿和金红石型的混合晶体,锐钛矿相占主要成分。当掺杂 Fe^{3+} 含量为 0.5% 时粉末中锐钛矿含量高于未掺杂的粉末,随着掺杂量的继续增大,锐钛矿含量开始减少,金红石相增多,说明过量 Fe^{3+} 掺杂促进锐钛矿向金红石相的转变。上述掺杂量的粉末中均未检测到 Fe^{3+} 的存在,也未发现衍射角度的移动。分析认为, Fe^{3+} 在 TiO_2 中的存在形式并非单个离子掺杂的形式,当 Fe^{3+} 以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的形式加入到钛酸丁酯的乙醇溶液中时,由于 FeCl_3 具有较大的水解倾向,能形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶粒,钛酸丁酯与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶粒形成胶团,因此在后续的液料等离子热喷过程中也不能以单个的 Fe^{3+} 形式分布在 TiO_2 的晶格中,而是以 Fe_2O_3 团簇的方式存在于 TiO_2 中^[9],又由于 Fe^{3+} 掺杂量较小, Fe^{3+} 在 TiO_2 粉末中均匀弥散分布,低于 XRD 检测下限,因此未检测到其衍射峰。

当 Fe^{3+} 掺杂量达到 10.0% 时,析出了固溶体化合物相 $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$,此时粉末成分主要含金红石相,只有很少量的锐钛矿相。此外,锐钛矿相(101)衍射峰出现左移的趋势,说明该 $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ 相的出现是由于 Fe^{3+} 固溶到了 TiO_2 晶格中与其反应所形成的^[10],造成了 TiO_2 的晶格畸变,衍射峰左移。

2.2.2 Fe^{3+} 掺杂对粉末粒径的影响

表 2 为根据 XRD 图谱利用式(2)计算的不同掺杂比例时 TiO_2 平均粒径。由表 2 可知, Fe^{3+} 掺杂不

会引起 TiO_2 粒径的大范围波动。

表 2 不同掺杂比例时 TiO_2 平均粒径
Table 2 Average crystallite size of TiO_2 and iron-doped TiO_2

$\text{Fe}^{3+}/\text{Ti}(\%)$	0	0.5	1.0	2.0	10.0
锐钛矿相粒径 D_A/nm	21.3	19.5	33.9	27.3	—
金红石相粒径 D_R/nm	29.7	27.9	35.4	31.5	24.3

表 3 不同掺杂比例时锐钛矿及金红石相含量(摩尔分数, %)
Table 3 Anatase (A) and Ruile (R) content of TiO_2 and iron-doped TiO_2

Fe^{3+}/Ti	0	0.5	1.0	2.0	10.0 *
锐钛矿相含量 $\omega_A(\%)$	76.5	78.1	72.3	70.4	9.0
金红石相含量 $\omega_R(\%)$	23.5	21.9	27.7	29.6	82.5

注: * 其余为含量 8.5% $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$

2.3 XPS 分析

图 4 为 Fe^{3+} 2.0% 掺杂 TiO_2 粉末的 XPS 全谱扫描图谱。

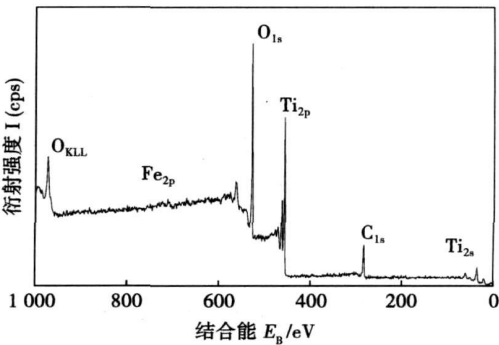


图 4 2.0% Fe^{3+} 掺杂 TiO_2 粉末的 XPS 全谱扫描图谱
Fig 4 XPS survey spectra of 2.0% iron-doped TiO_2

由图 4 可见,粉末中含有 O, Ti, Fe 和 C 等元素。碳的来源一部分为制备过程中未分解的有机物前驱物,另一部分为 XPS 试验设备污染所致。由于 Cl^- 半径(0.18 nm)大于 O^{2-} (0.14 nm),不易置换 TiO_2 晶格中 O^{2-} ,并且 TiO_2 对 Cl^- 的吸附作用小于对阳离子的吸附,使 Cl^- 很难吸附到 TiO_2 表面,因此未检测到 Cl^- 的存在。定量分析结果显示 2.0% Fe^{3+} 掺杂 TiO_2 表面 Fe 含量为 1.17%, Fe/Ti 为 5.0%。因为 Fe^{3+} 在 TiO_2 中含量很小,信噪比不大,不容易对其含量进行准确的测定,并且大部分铁分布在 TiO_2 表面,造成其测量值偏大。

图 5 为 2.0% Fe^{3+} 掺杂 TiO_2 粉末 Fe 元素高分

分辨扫描图谱。

米粉末中仍为+3 价。

参考文献:

[1] Xu Yuehua, Wang Liangyan, Huang Zong, *et al.* Characterization and photocatalytic activity for methylene blue degradation of iron-deposited TiO₂ photocatalyst[J] . Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13(5): 1247—1251.

[2] 栾 勇, 傅平丰, 戴学刚, 等. 金属离子掺杂对 TiO₂ 光催化性能的影响[J] . 化学进展 2004 16(5): 738—746.

[3] Bonanali Pal, Maheshwar Sharon, Gyoichi Nogami. Preparation and characterization of TiO₂/Fe₂O₃ binary mixed oxides and its photocatalytic properties[J] . Materials Chemistry and Physics, 1999, 59(3): 254—261.

[4] Navio J A, Colon G, Trillas M, *et al.* Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr(VI) reduction on iron-doped titania prepared by the wet impregnation method[J] . Applied Catalysis B: Environment, 1998 16(2): 187—196.

[5] Zakrzewska K, Radecka M, Kruk A, *et al.* Noble metal/titanium dioxide nanocemets for photoelectrochemical applications[J] . Solid State Ionics, 2003, 157(1—4): 349—356.

[6] 冯拉俊, 刘 兵. 等离子喷涂制备 TiO₂ 纳米颗粒[J] . 中国表面工程, 2004(2): 11—14.

[7] 黄惠忠. 纳米材料分析[M] . 北京: 化学工业出版社, 2003.

[8] 张克从. 晶体生长[M] . 北京: 科学出版社 1981.

[9] 杨冠军. TiO₂ 喷涂层晶体结构形成机制与光催化特性[D] . 西安: 西安交通大学, 2005.

[10] Fuxing Ye, Akira Ohmori, Changjiu Li. New approach to enhance the photocatalytic activity of plasma sprayed TiO₂ coatings using p-n junctions[J] . Surface Coatings Technology, 2004, 184(2—3): 233—238.

作者简介: 徐大鹏, 男, 1981 年出生, 博士研究生。主要从事粉体包覆及催化剂方面的研究。发表论文 4 篇。

Email: badl56441071@sina.com

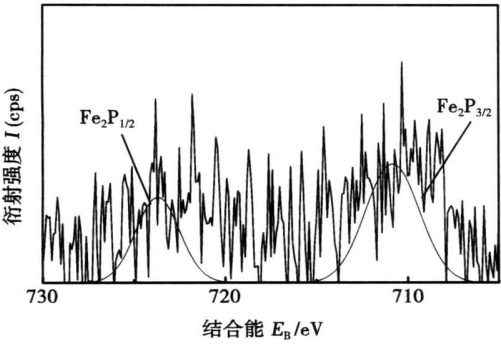


图 5 2.0% Fe³⁺ 掺杂 TiO₂ 粉末 Fe 元素高分辨扫描图谱
Fig. 5 High resolution XPS spectra of the Fe₂p region of 2.0% iron-doped TiO₂

由图 5 可见 Fe₂p_{3/2} 电子结合能为 710.60 eV, Fe₂p_{1/2} 电子结合能为 723.78 eV, 与标准图谱中 Fe₂O₃ 的结合能相吻合, 表明 Fe 在 TiO₂ 中仍为+3 价。

3 结 论

- (1) 采用液料等离子喷涂法制备了 Fe³⁺ 掺杂 TiO₂ 纳米粉末, 粉末粒径在 10~35 nm 之间, 掺杂量小于 2.0% 时粉末为锐钛矿及金红石相混晶, 掺杂量为 10.0% 时析出了 Fe₂Ti₃O₉ 相。
- (2) Fe³⁺ 掺杂不会引起 TiO₂ 粒径的大范围波动。
- (3) 利用等离子热喷钛酸丁酯掺杂 FeCl₃·6H₂O, 制备的掺杂 TiO₂ 纳米粉末, Fe 元素在 TiO₂ 纳

Mo, Si and Fe formed FeMoSi and Fe₃Si phases with heat treatment for 30 or 45 min.

Key words: plasma spraying; vacuum heat treatment; MoSi₂ coating; facies evolution

Wettability of lead-free solders of Sn-Zn-xAl CHEN Wenxue, XUE Songbai, WANG Hui, HU Yuhua (School of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China). p37—40, 44

Abstract: At different temperatures, the wettability of lead-free solders of Sn-9Zn-xAl was tested by means of wetting balance method in air and N₂ atmospheres. Effects of addition of Al, atmosphere and temperature on the wettability of lead-free solders of Sn-Zn-xAl were studied. The results indicate that with the addition of Al, the wettability of Sn-9Zn lead-free solders is improved obviously. With the ZnCl₂-NH₄Cl flux, the optimal addition of Al is about 0.02wt.%, and with the non-cleaning flux, the optimal addition of Al is about 0.005wt.%. In N₂ atmosphere, the wettability of solder on Cu substrate was extremely improved because the surface tension of the Cu substrate increases and the oxidation of the solders decreases, the surface tension of the solders decreases. With the increase of the temperature, from 215 °C to 245 °C, the wettability of the solders is improved due to the decrease of the surface tension of the solders.

Key words: lead-free solder; Sn-Zn; Al; wettability; nitrogen

Upper limit of coated amorphous foils explosive welding

SUN Yuxin^{1,2}, FU Yanshu¹, LI Qiang^{1,2}, WANG Jinxiang¹, ZHANG Xiaoli¹ (1. National Key Laboratory of Transient Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. The 27th Research Institute of CETC, Zhengzhou 450000, China). p41—44

Abstract: The temperature field of foil explosive welding was simplified to one dimension non-steady heat conduction, the temperature of welding interfaces was given and changed with time. With introduction of the thermo-softening model at welding interfaces and according to the time of the tensile wave arrived at the interface, the binding strength can be confirmed. Analyses indicate that the material crystallized limit and binding strength of coating material with based metal and welding interface are the most important factors, which control the upper limit of explosive welding. The Fe-based amorphous foil coated with copper was researched. During the experiment designing, ideas of damage mechanics were used to set defects to accelerate the decaying of tensile wave. The relationship between the tensile wave strength and impact velocity was simulated by LS-DYNA, then the three upper limits were calculated by the important factors, and the minimum of them was the upper limits.

Key words: explosive welding upper limits; tensile wave; thermo-softening; interface strength

Analysis of interfacial fracture of resistance spot welding of du-

al-phase steels ZHANG Xiaoyun, ZHANG Yansong, LAI Xinmin, CHEN Guanlong (School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China). p45—48

Abstract: The transformed martensite of dual-phase steel during the cooling stage of spot welding can make the weld nugget very brittle and result in interfacial fracture which was inspected by destructive methods. This failure mode can reduce the static strength and fatigue life of the weld. 1.4 mm DP600 sheets were taken as an example, percentage of residual area in the whole nugget is used to evaluate the interfacial fracture magnitude. Then orthogonal test is used to analyze the influence of welding parameters on fracture magnitude. After single factor analysis, it can be concluded that the welding current is the most important factor that influence the welding magnitude. Using interaction analysis, the optimized welding parameters can be obtained. Experiments are conducted to validate that the modified welding parameters can reduce interfacial fracture magnitude effectively.

Key words: resistance spot welding; dual-phase steel; interfacial fracture; orthogonal experiment design

Preparation of Fe³⁺/TiO₂ nanopowders by plasma spraying with liquid feedstock XU Dapeng, LEI Ali, FENG Lajun, YANG Shichuan (School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an, 710048, China). p49—52

Abstract: TiO₂ nanopowders were modified through adding dopant material into precursor of liquid plasma spray. The powders were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that iron-doped TiO₂ nanopowders can be prepared by liquid plasma spray, the prepared powders is in the range of 10—35 nm with spherical shape or near spherical shape and the powders were composed of mixed crystal of anatase and rutile when iron content is less than 2.0%, Fe³⁺ accelerates the transition from rutile phase to anatase phase and Fe₂Ti₃O₉ is precipitated when iron content is 10.0%. The iron doping can not cause long range waving of average crystallite size of powders. There are O, Ti, Fe and C elements in the prepared powders and the valency of Fe element is still +3.

Key words: TiO₂; iron ion doping; nanopowder; liquid plasma spray

Microstructure and mechanical properties of Monel alloy/copper explosive clad interface YANG Yang, CHEN Zhongping, LI Dahe, LIU Xiaohui (School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China). p53—56

Abstract: The Monel alloy/copper bimetal clad rod was produced with the explosive cladding technique. The microstructures and mechanical properties of the bonding interfaces were analyzed by means of optical microscope, scanning electron microscopy, energy spectrum analysis and shearing separate tests. The results showed that the smooth bonding interface was transformed to a wavy bonding interface as the explosive ratios increased. Deformation twins were