

氧气含量比变化对气相爆轰合成纳米二氧化钛的影响

Influence of Oxygen Concentration on TiO_2 Nanoparticles
Prepared by Gaseous Detonation

闫鸿浩, 王胜杰, 李晓杰, 吴林松

(大连理工大学 工业装备结构分析国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

YAN Hong-hao, WANG Sheng-jie, LI Xiao-jie, WU Lin-song

(State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

摘要: 以氢气和氧气作为爆炸源, 四氯化钛作为前驱体气相爆轰制备纳米二氧化钛是一种新兴的纳米氧化物制备方法。通过 X 射线衍射(XRD)分析其晶相组成, 并通过透射电镜(TEM)观察了产物颗粒的大小和形貌, 总结了氧气含量对产物的影响。结果表明, 在一定条件下产生了金红石相和锐钛矿相的混合晶。随着氧气含量的增加, 混合物中锐钛矿相的相对含量变大, 但是, 氧气含量足够时, 生成的是中间产物和金红石相的混合粉体。颗粒呈球形(或类球形), 颗粒尺寸变大(80~100nm), 分散性变好, 颗粒变得更均匀。

关键词: 气相爆轰; 纳米二氧化钛; 晶型

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.06.017

中图分类号: O614.41⁺¹ **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)06-0082-05

Abstract: TiO_2 nanoparticles prepared by gaseous detonation which use hydrogen-oxygen gas mixture as the explosion source and the titanium tetrachloride as the precursor is a new method. The crystal composition, grain size and phase structure were studied by the methods of XRD and TEM, and analyzed the oxygen content on the influence of the product. The result shows that the rutile and anatase mixed crystal were obtained under certain conditions. The relative content of anatase grows as the oxygen content increases, but the mixed powder becomes intermediate product and rutile when the oxygen content high enough. The grain are mostly spherical (or spherical), the grain dimension becomes bigger (about 80-100nm), the grain dispersivity is better and the grain becomes more uniform.

Key words: gaseous detonation; nanosized TiO_2 ; crystalline phase

纳米二氧化钛俗称纳米钛白粉, 是一种重要的化工原料, 由于其优秀的物理和化学性质, 而被广泛地应用在光催化剂、污水处理、催化剂、染色、光电化学能电池、化妆品和建筑等行业^[1-3]。纳米二氧化钛主要有金红石相、锐钛矿相和板钛矿相三种晶体结构^[4]。由于国内制备纳米二氧化钛的技术相对落后, 从而使国内需要进口大量的纳米二氧化钛来满足市场的需要。

目前纳米二氧化钛的制备方法主要有液相法和气相法^[5-9]。液相法制备纳米二氧化钛晶体, 要经过高温煅烧, 而高温容易引起粒子的团聚, 降低产品的质量, 且煅烧易造成碳污染。气相法又包括气相燃烧和气相爆轰, 气相燃烧法制备的纳米二氧化钛团聚较为严重, 况且过程较为复杂, 比较难以控制。而气相爆轰

操作简单, 生产设备费用低, 产物纯度高, 分散性好, 且能连续生产等一系列优点使得气相爆轰制备纳米氧化物成为一种新兴的材料制备方法^[10]。在氢氧气相爆轰合成纳米二氧化钛中, 原料的含量比对产物的晶粒组成和颗粒大小和分散性都产生比较大的影响^[11]。本工作就固定氢气和四氯化钛的含量比通过调节氧气的含量比的变化来探究其对纳米粉体的影响。

1 实验

1.1 实验设备及方法

图 1 为自行设计的气相爆轰管, 其主要有内径为 100mm 的钛管, 钛法兰密封所得到的密闭容器, 同时配有起爆端、进料口, 抽气口、保温系统等附件。实验

时,首先利用加热系统把装置加热到 150℃(已超过了四氯化钛的沸点 136.4℃),再利用真空泵把装置抽成真空,然后再将一定量的四氯化钛液体注入装置中,此时指针发生比较大的变化,根据道尔顿分压原理,即可计算注入四氯化钛汽化后的体积。然后从阀门快速的依次通入氢气和氧气,此时可以通过压力表上的压力值的变化量来计算通入的氢气和氧气的量,静止 3~5min,待气体完全混合均匀后,利用高能点火器连接

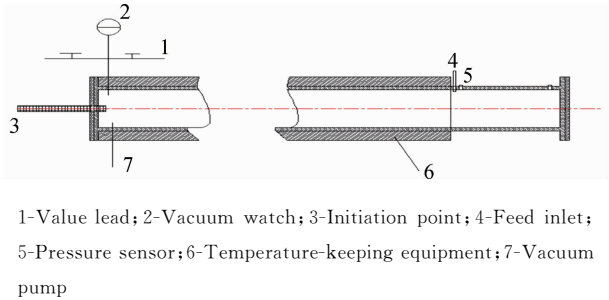
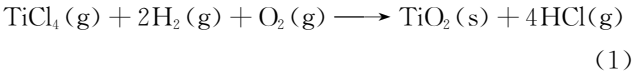


图 1 爆轰管示意图
Fig. 1 Schematic of detonation tube

的火花塞产生的电火花引爆。等温度降为常温后,排出管内的有毒气体,收集管内粉状物并通过 XRD 和 TEM 表征手段对粉末进行表征。

1.2 实验原理

本实验是利用氢气和氧气在爆炸时产生的高温、相对高压、高速(大约 2000m/s),反应时间短(微秒量级)等特性使气态的四氯化钛和爆轰产生的水蒸气发生水解反应,其反应方程式如下:



式中:g 代表气体;s 代表固体,反应后排出尾气,收集雪花状生成物。分别将工况 1(TiCl₄ : H₂ : O₂ = 1 : 2 : 2)、工况 2(TiCl₄ : H₂ : O₂ = 1 : 2 : 1.5)、工况 3(TiCl₄ : H₂ : O₂ = 1 : 2 : 1)、工况 4(TiCl₄ : H₂ : O₂ = 1 : 2 : 0.75),工况 5(TiCl₄ : H₂ : O₂ = 1 : 2 : 0.5)(以上比例皆为体积比)5 种状态下所制得的产物分别标为样品 1、样品 2、样品 3、样品 4 和样品 5。具体配比和实验初始条件如表 1 所示。

表 1 实验时的合成条件及晶粒参数

Table 1 Synthesis conditions for samples and crystalline parameter

Sample	Initial temperature/K	Synthesis condition TiCl ₄ : H ₂ : O ₂	Initial pressure /MPa	The number of percentage ^a	Crystallite size ^b /nm
1	423	1.0 : 2.0 : 2.0	0.1	A : 86.8 R : 13.2	A : 49.41 R : 62.70
2	423	1.0 : 2.0 : 1.5	0.1	A : 77.9 R : 22.1	A : 53.33 R : 59.04
3	423	1.0 : 2.0 : 1.0	0.1	A : 45.8 R : 54.2	A : 26.24 R : 36.77
4	423	1.0 : 2.0 : 0.75	0.1	A : 5.7 R : 94.3	A : 33.14 R : 35.47
5	423	1.0 : 2.0 : 0.5	0.1	A : — R : —	A : — R : —

Note;a-A is anatase,R is rutile ; b-The particle diameter obtained by the scherrer formula

1.3 产物分析

对于收集到的粉体颗粒的晶体结构采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪进行晶型分析,仪器的分析参数为 Cu 靶(K_α,λ = 0.15406nm),电压 40kV,电流 30A,扫描速率 10(°)/min,扫描范围 20~80°;通过 Tecnai G220 S-twin 透射电镜观察粉体的形貌和大小。

2 实验结果与分析

2.1 XRD 分析

图 2 为 5 种不同配比下产物的 XRD 分析结果,由图 2 可以看出,其中前 4 种工况下所生成的产物都为金红石相和锐钛矿相的混合晶体,随着氧气含量的增加,锐钛矿相的峰的强度越来越大,而金红石相的衍射峰强度越来越小,而第 5 种工况下,所生成的产物为中间产物 TiCl₃ · 6H₂O 和金红石相的混合晶体,锐钛矿

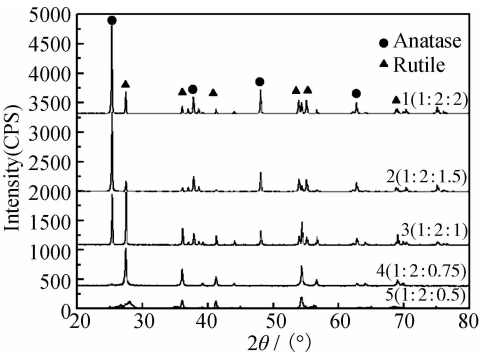


图 2 不同氧气浓度下爆轰合成 TiO₂ 的 X 射线衍射图谱
Fig. 2 XRD patterns of TiO₂ prepared by gaseous detonation with different O₂ concentration

相和金红石相的相对含量可以根据 Spurr 和 Myers^[12]方法的公式计算,公式如下:

$$X = \frac{I_B}{0.8I_A + I_B}$$

(2)

式中: X 为金红石相在混合晶体中的相对含量; I_A 和 I_B 为 XRD 图谱中 $2\theta=25.3^\circ$, 锐钛矿相(101 方向晶面)和 $2\theta=27.5^\circ$, 金红石相(110 方向晶面)的衍射强度。其平均晶粒度可以用 Scherrer 公式计算。

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (3)$$

式中: K 为常数, 取 0.89; λ 为入射波长, 取 0.15406nm; B 为衍射半峰宽; θ 为布拉格角。把数值带入公式(2),(3), 可以得到晶粒的参数, 计算结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出: 随着氧气含量的增加, 锐钛矿相的相对含量变大, 而金红石相的相对含量变小, 在第 1 种样品中锐钛矿相的二氧化钛的相对含量为 86.8%, 可以看做是较为纯净的锐钛矿相的二氧化钛。要想得到纯净的锐钛矿相, 氧气的含量必须还要高, 以减小爆轰强度, 即降低了爆炸温度, 从而减少锐钛矿相向金红石相的转化。在第 4 种工况下, 金红石相可达 94.3%, 可以看做是纯净的金红石相的二氧化钛。在第 5 种工况下, 产物中已经没有锐钛矿相, 而是中间产物和金红石相的混合晶。可见要产生非常纯净的金红石相的二氧化钛, 比例应该控制在大约 $O_2 : H_2 : TiCl_4 = (0.5 \sim 0.75) : 2 : 1$ 。这是因为随着氧气含量的减小, 意味着氢气的含量变大, 在一定范围内, 随着氢气含量的增加, 爆轰产生的能量也会变大, 温度更高。在化学计量浓度下根据内插值法^[13] 计算得到的爆温为 2484K, 远高于锐钛矿相向金红石相的转变的相变温度 1181K^[14]。温度越高, 这种转变就会越容易, 从而金红石相的含量就会越大^[15], 由于时间极短, 并没有完全转化为金红石相。而对于第 5 种工况下, 可以看出, 混合晶中已经没有了锐钛矿相, 这说明, 锐钛矿相已经完全转化为了金红石相, 而又由于前躯体的相对含量过大, 从而引起反应的不完全而出现了中间产物 $TiCl_3 \cdot 6H_2O$, 而中间产物并不能向金红石相转变。

根据表 1 中氧气的相对含量和产物中锐钛矿相的相对含量得到图 3, 图 3 为在不同氧气含量下混合晶中锐钛矿相的相对含量。通过图 3 可以看出, 在氧气不足的情况下, 随着氧气含量的增加, 锐钛矿相的含量呈较快的上升趋势, 这是因为此时氧气不足, 氢气是过量的, 爆炸后的温度较高, 锐钛矿相比较容易的向金红石相转变, 从而变化的比较明显, 而超过化学计量浓度之后, 由于氢气含量的变化不是很大, 产生的能量变化也相对较小, 锐钛矿相的含量有一个相对迟缓的增加。

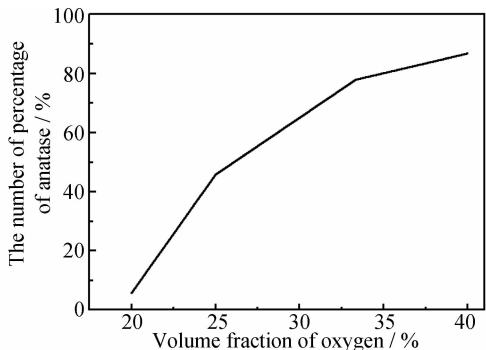


图 3 在不同氧气含量下锐钛矿相的相对含量

Fig. 3 Relative content of anatase under different oxygen content

2.2 TEM 分析

图 4 为样品 3 的 TEM 图。通过样品 3 的 TEM 图可以看出, 颗粒呈球形, 颗粒大小一般在 80~100nm 左右, 但是也有 150nm 左右的颗粒存在, 通过图 4 可以发现, 样品的分散性较好。

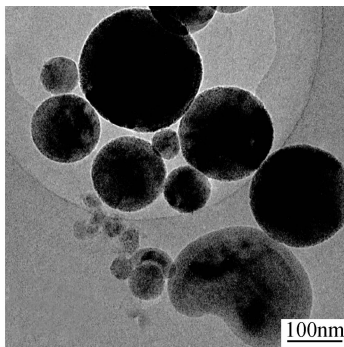


图 4 样品 3 的 TEM 图

Fig. 4 TEM image of sample 3

图 5 是样品 1,2,4,5 的 TEM 图。通过图 4 和图 5 比较可以看出, 产物基本上都是球形或者类球形, 随着含氧量的减少, 产物的粒径呈变小的趋势, 在氧气含量不足的时候, 生成的产物颗粒较小, 但是产生了团聚现象, 这是因为, 氧气不足意味着氢气过量, 爆炸后的温度也就越高, 颗粒的运动速率就会越大, 就越容易形成团聚, 但是这时产生的产物的颗粒比较均匀, 这是因为温度越高, 碰撞频率也就越大, 碰撞次数也就越多, 形成的颗粒粒径也就较均匀。而在样品 5 中, 通过 XRD 分析得到的是中间产物和金红石相的混合晶体, 这时的产物的颗粒大部分不再是圆滑的球形, 中间出现了棱角, 得到的颗粒也相对较大且均匀。

2.3 产出率与粒径分布

表 2 为不同氧气含量下的纳米二氧化钛产出率, 由表 2 可以看出, 各工况下的纳米二氧化钛产出率在

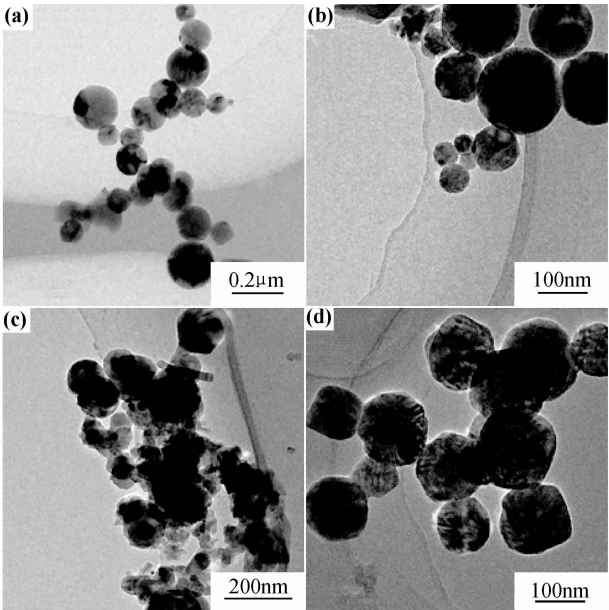


图 5 样品 1,2,4,5 的 TEM 图 (a)样品 1;(b)样品 2;(c)样品 4;(d)样品 5
Fig. 5 TEM images of 1,2,4,5 samples (a)sample 1;(b)sample 2;(c)sample 4;(d)sample 5

80%左右,能保证较高的产出率。

表 2 不同氧气含量下的 TiO₂ 产出率

Table 2 TiO ₂ output rate under different oxygen content			
Sample	Synthesis condition TiCl ₄ : H ₂ : O ₂	Volume fraction of oxygen / %	Mass fraction of TiO ₂ output rate / %
1	1.0 : 2.0 : 2.0	40.00	78.70
2	1.0 : 2.0 : 1.5	33.33	82.01
3	1.0 : 2.0 : 1.0	25.00	82.51
4	1.0 : 2.0 : 0.75	20.00	80.50
5	1.0 : 2.0 : 0.5	14.29	—

通过马尔文激光粒度仪测得各工况下产物的颗粒粒径分布,根据测得的结果发现各工况下的产物的颗粒粒径分布差别不大,因此只给出了样品 3 的颗粒粒径分布直方图。图 6 为马尔文激光粒度仪测得的样品 3 的颗粒粒径分布直方图,由图 6 可以看出,颗粒的粒径大多分布在 150~200nm 左右,与 TEM 图有一定的差别,这是因为 TEM 得到的是单个纳米二氧化钛颗粒粒径的大小,由于有团聚现象,马尔文激光粒度仪测量的是颗粒(包括团聚的颗粒)的粒径,因此会比 TEM 的结果大。

3 结论

(1)通过气相爆轰制备出的纳米二氧化钛,在其中两种不同的工况下分别得到了比较纯净的金红石相或者锐钛矿相,是一种较好的制备纳米二氧化钛的方法;随着氧气含量的增加,产物中锐钛矿相的相对含量变

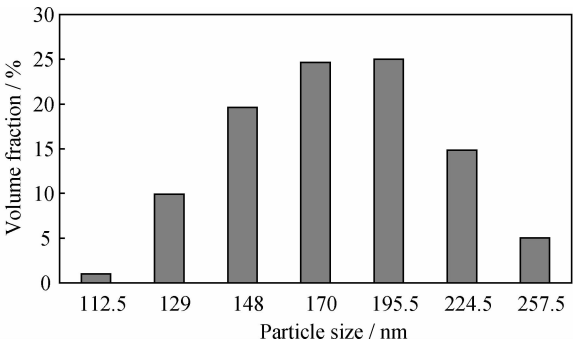


图 6 样品 3 的粒径分布直方图
Fig. 6 Particle size distribution histogram of sample 3

大,产物的粒径变大,大约为 80~100nm,分散性也变好。

(2)在气相爆轰制备纳米二氧化钛的过程中,若氧气含量过低,当氧气含量低于 20%时,由于氧气的严重不足,导致前驱体的含量相对过高,从而产生中间产物。

(3)气相爆轰的爆温对生成产物的颗粒大小和产物晶型都有比较大的影响。

参考文献

[1] 郭慧林,赵晓鹏. 纳米二氧化钛半导体的光催化特性及其应用[J]. 硅酸盐通报, 2003,22(3):53-56.
GUO Hui-lin, ZHAO Xiao-peng. Photocatalysis property and application of nanometer -TiO₂[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2003,22(3):53-56.
[2] BUKAEMSKII A A, AVRAMENKO S S, TARASOVA L S. Ultrafine α-Al₂O₃ explosive method of synthesis and properties

- [J]. Combustion, Explosion and Shock Waves, 2002, 38(4): 478—483.
- [3] DE ALMEIDA P, VAN DEELEN J, CATRY C, et al. Micro-structure characterization of titanium dioxide nanodispersions and thin films for dye-sensitized solar cell devices[J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2004, 79(7): 1819—1828.
- [4] SIEGEL R W. Nanostructured materials—mind over matter[J]. Nanostructured Materials, 1993, 3(1): 1—18.
- [5] AUGUGLIARO V, SCHIAVELLO M, SCLAFANI A, et al. Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion[J]. Applied Catalysis, 1991, 69(1): 323—340.
- [6] 杨柯, 刘阳, 尹红. 纳米二氧化钛的制备技术研究[J]. 中国陶瓷, 2004, 40(4): 8—12.
- YANG Ke, LIU Yang, YIN Hong. Study on the preparation technology of TiO₂[J]. China Ceramics, 2004, 40(4): 8—12.
- [7] 刘秀红, 赵尹, 姜海波, 等. 扩散火焰法控制 TiO₂ 纳米晶粒径和晶型的研究[J]. 非金属矿, 2006, 7(4): 19—21.
- LIU Xiu-hong, ZHAO Yin, JIANG Hai-bo, et al. Control of size and crystal from of TiO₂ nanocrystalline synthesized by Co-flow diffusion flames[J]. Non-Metallic Mines, 2006, 7(4): 19—21.
- [8] 欧阳欣, 闫鸿浩, 刘津开, 等. 纳米二氧化钛粉体的气相爆轰制备[J]. 高压物理学报, 2007, 21(4): 379—382.
- OUYANG Xin, YAN Hong-hao, LIU Jin-kai, et al. Nano-titanium dioxide synthesis using gaseous detonation[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2007, 21(4): 379—382.
- [9] 李晓杰, 陈涛, 李瑞勇, 等. 爆轰法制备二氧化钛微粉及表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(11): 1788—1791.
- LI Xiao-jie, CHEN Tao, LI Rui-yong, et al. Explosive synthesis and characterization of titanium oxide[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(11): 1788—1791.
- [10] 施利毅, 李春忠, 朱以华, 等. TiCl₄ 高温气相氧化合成纳米二氧化钛颗粒的研究[J]. 功能材料, 2000, 31(6): 622—624.
- SHI Li-yi, LI Chun-zhong, ZHU Yi-hua, et al. Study on the nanosized TiO₂ particles synthesized by TiCl₄ high temperature gas phase oxidation[J]. Journal of Functional Materials, 2000, 31(6): 622—624.
- [11] 闫鸿浩, 黄先超, 李晓杰, 等. 不同前驱体浓度下气相爆轰方法制备纳米 TiO₂ 粉体研究[J]. 中国科技成果, 2010, (21): 13—15.
- YAN Hong-hao, HUANG Xian-chao, LI Xiao-jie, et al. Study on TiO₂ nanoparticles produced by gaseous detonation with different concentration of precursor[J]. China Science and Technology Achievements, 2010, (21): 13—15.
- [12] SPUUR R A, MYERS H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(5): 760—762.
- [13] 徐士明. 理想气体方程在计算炸药爆炸产物上的应用[J]. 沈阳工业学院学报, 1994, 13(3): 54—61.
- XU Shi-ming. The applications of state equation of perfect gas to the calculations of explosion parameters of explosives[J]. Journal of Shenyang Institute of Technology, 1994, 13(3): 54—61.
- [14] 高谦, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [15] 李颖, 段玉然, 李维华. 采用拉曼光谱技术研究纳米锐钛矿到金红石的相转变[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(5): 783—786.
- LI Ying, DUAN Yu-ran, LI Wei-hua. Study of the transition between nano anatase to rutile phase with Raman spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2002, 22(5): 783—786.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (10872044, 10972051, 10902023, 11272081); 辽宁省自然科学基金项目 (20082161)

收稿日期: 2012-04-10; **修订日期:** 2013-03-04

作者简介: 闫鸿浩 (1975—), 男, 副教授, 博士, 主要从事爆炸加工工作, 联系地址: 辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号大连理工大学工程力学系 (116024), E-mail: honghaoyan@vip.sina.com

(上接第 81 页)

(6) 采用超声法无损表征 304 不锈钢固溶产物晶粒尺寸是可行的, 并且以下声学特征参数: 横波声速、衰减系数、峰值频率、峰值幅度对于固溶产物晶粒尺寸的响应尤为灵敏, 可以考虑将它们作为无损表征固溶产物晶粒尺寸的特征参数。

参考文献

- [1] 严彪. 不锈钢手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009. 18—19.
- [2] 王荣滨. 18—8 型奥氏体不锈钢的晶间腐蚀[J]. 上海钢研, 2003 (2): 19—21.
- [3] 张路根, 吴伟, 欧阳小琴. 304 不锈钢晶粒散射特性的超声检测分析[J]. 无损检测, 2010, 32(2): 99—102.
- [4] 马世伟, 袁康. SUS306 不锈钢平均晶粒尺寸的超声无损检测及其评价[J]. 上海大学学报: 自然科学版, 2010, 16(2): 125—129.
- [5] 吴伟, 张颜艳, 张士晶, 等. 超声声速无损评定 304 不锈钢晶粒尺寸[J]. 金属热处理, 2010, 35(7): 94—97.
- [6] 徐彦霖, 王增勇, 黄振翅. 奥氏体不锈钢平均晶粒尺寸的超声评价

- 技术[J]. 无损检测, 2001, 23(6): 246—248.
- [7] 陈建忠, 史耀武. 低碳钢晶粒尺寸的超声无损评价技术[J]. 无损检测, 2002, 24(9): 391—394.
- [8] BOUDAA B, BENCHALA A, LEBAILI S. Grain size influence on ultrasonic velocities and attenuation[J]. NDT & E International, 2003, 36(1): 1—5.
- [9] NICOLETTI D, ANDERSON A. Determination of grain-size distribution from ultrasonic attenuation: transformation and inversion[J]. Journal of the Acoustics Society of America, 1997, 101(2): 686—689.
- [10] 居春艳. 两种不锈钢的高温相变及热物理性能的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2008.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51134013)

收稿日期: 2012-02-21; **修订日期:** 2012-06-05

作者简介: 李萍 (1969—), 女, 副教授, 博士, 主要从事材料无损检测与评价, 联系地址: 大连理工大学材料科学与工程学院 (116024), E-mail: liping69@dlut.edu.cn