文章编号：1000-5773(2006)02-0122-05

爆轰法制备纳米 TiO_2 及其参数控制*

李晓杰[1]，陈 涛[1]，徐兆龙[2]，李瑞勇[1]，曲艳东[1]，王占磊[1]

(1. 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 116023；
2. 中国石油天然气股份有限公司大连石化分公司有机合成厂，辽宁大连 116031)

摘要：采用偏钛酸与炸药混合进行爆轰合成，制备出晶粒尺寸在 10 nm 到 60 nm 之间的纳米 TiO_2 粉末。结合 XRD、TEM、BET 等表征手段，研究了纳米 TiO_2 的制备参数与其晶粒尺寸和晶相结构之间的关系。发现当炸药含量增加时，产物晶粒尺寸增大，同时晶相结构随炸药量的增加逐渐由低温的锐钛矿型和板钛矿型向高温的金红石型转变，爆轰温度在这种转变过程中起着极为重要的作用。

关键词：爆轰；纳米 TiO_2；晶粒尺寸；晶型转变

中图分类号：O614.41；O389 **文献标识码**：A

1 引 言

纳米 TiO_2 是目前应用最广泛的一种纳米材料，它以其优异的光催化性能在废水处理[1-2]、空气净化、抗菌材料[3]等方面得到了大量的应用；同时由于纳米级的 TiO_2 具有较高的化学稳定性、热稳定性以及优良的光学、力学和电学性能，因此在功能陶瓷、吸附剂、化妆品以及传感材料[4]等领域有着广泛的应用前景；并且由于纳米 TiO_2 自身性质稳定，对环境不会产生二次污染，是一种新型的环境友好的材料。

目前，纳米 TiO_2 的制备方法有很多种，归纳起来可分为气相法和液相法。气相法中比较典型的方法有 $TiCl_4$ 高温气相水解法、醇钛盐气相水解法、溅射法[5]、电子束蒸发法[6]、醇钛盐气相分解法[7]等，液相法主要有均匀沉淀法[8]、液相沉淀法[9]、溶胶-凝胶法[10]、微乳法[11]等。

虽然目前 TiO_2 的以上各种制备方法在工艺上都比较成熟，但是同时也存在很多弊端。比如说，气相法制备的纳米 TiO_2 能耗较大、成本高、设备复杂，并且反应过程可控性不强；液相法制备过程中容易造成物料局部浓度过高，粒子形状、大小分布不均匀等。本实验采用一种新的实验方法，以工业偏钛酸为原料与炸药混合爆轰来制备纳米 TiO_2，此方法不仅工艺设备简单，而且成本较低，并可以根据不同的配比来控制纳米 TiO_2 的晶型、晶粒度的大小，虽然制备出来的产物有一定的团聚现象，但是粒子之间的连接并不是很紧密，并且产物具有较高的比表面积，是一种具有较好的应用前景和研究价值的方法。

2 实验方法及检测

2.1 实验方法

实验采用的偏钛酸原料为马鞍山金星化工(集团)有限公司生产的工业纯度偏钛酸Ⅰ等优级品，所用炸药为 RDX，将偏钛酸粉末和 RDX 以不同的质量配比混合均匀后，放入爆炸容器内(图 1)，实验配比分了三个等级 RDX：H_2TiO_3 = 3：7、4：6、7：3，产物样品分别标记为 Sample 1、Sample 2、Sample 3。容器设计为 2 kg TNT 当量，控制炸药量在设计当量以下，实验完全在安全范围之内，混合原料通过电

* **收稿日期**：2005-07-04；**修回日期**：2005-10-25
基金项目：国家自然科学基金(10172025)；辽宁省自然科学基金(2004-40)
作者简介：李晓杰(1963—)，男，博士，教授，博士生导师，主要从事爆炸与冲击动力学方面的研究. E-mail：dut_chen@163.com

雷管引爆。利用炸药在爆炸时产生的瞬时高温(2 000～3 000 K)、高压(2～10 GPa),使偏钛酸快速脱水,发生如下化学反应

$$H_2TiO_3 \longrightarrow TiO_2 + H_2O$$

在爆轰的气体膨胀过程中,生成的 TiO_2 中的水份发生膨胀,在氧化钛晶粒内部与外部产生强烈的压差,内部强大的压力将使氧化钛破碎成纳米粒子或在颗粒中形成大量的孔洞。待爆轰完成后,利用爆轰产生的压强将气体从排气口吹出,同时在排气口装上滤纸,过滤收集爆轰产物中的粉末颗粒。若气压不够的话,可以在底部的排渣口鼓风,增加排气口的风量,以过滤收集更多的产物。

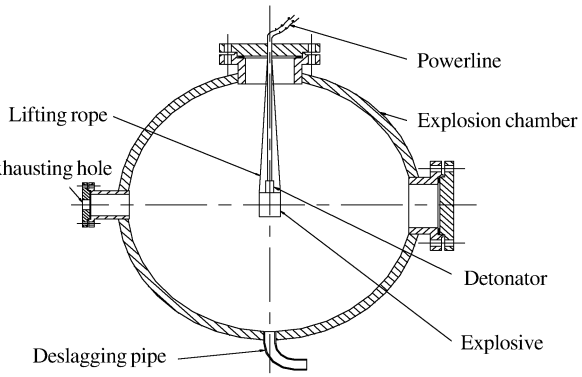


图 1　爆炸容器示意图

Fig. 1　Schematic of explosion vessel

2.2　检测手段

对爆轰产物用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪进行晶型分析,仪器参数:Cu 靶(K_α,λ=0.154 06 nm),管电压 40 kV,管电流 30 A,扫描速度 4°/min,扫描范围:20°～100°;采用 JEM-100CXⅡ型透射电镜对产物样品进行粒子的大小和形貌分析。同时采用了 Quantanchrome Instruments 公司生产的物理吸附仪 NOVA 4000 对产物进行了比表面积的检测。

3　实验结果与分析

图 2(a)所示为不同配比下产物以及原料偏钛酸的 XRD 图谱,由图 2(a)可以看到:爆轰后的样品的衍射峰与原料的衍射峰的形状以及峰值分布有着很大的差异,说明在爆轰的作用下,原料的组成发生了很大的变化,证实了在爆轰的作用下是可以使偏钛酸原料分解的。随着炸药在配比中比例的不断增加,衍射峰变得越来越尖锐,说明产物晶粒随炸药量的增大而增大。并且产物的晶型也随炸药配比不同而发生变化,当炸药与偏钛酸之比为 3∶7 时,产物的晶型主要是锐钛矿型和板钛矿型 TiO_2,含有少量的金红石型;炸药与偏钛酸之比为 4∶6 时,主要为锐钛矿型和金红石型 TiO_2;当炸药与偏钛酸配比达到 7∶3时,产物的晶型主要为金红石型 TiO_2。同时根据衍射峰的强度,TiO_2 粉末的平均晶粒度可由 Scherrer 公式计算得到

$$D = K\lambda/(B\cos\theta)$$

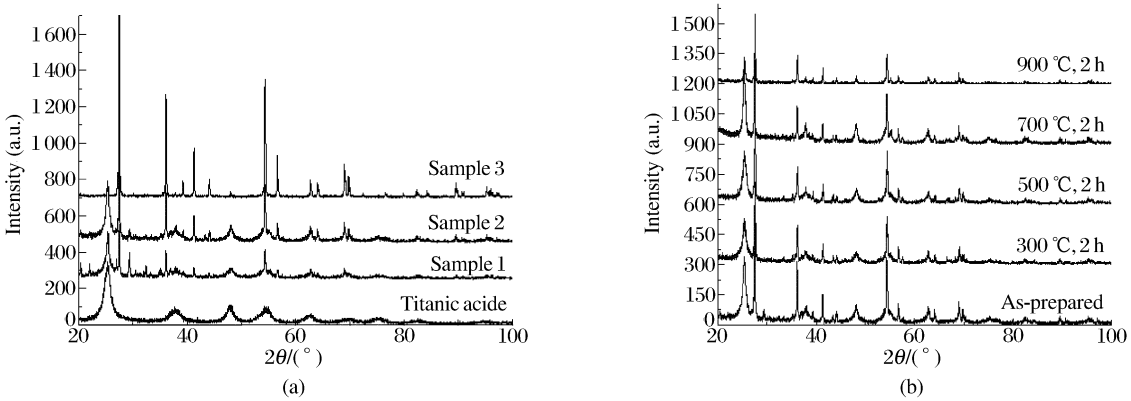


图 2　纳米 TiO_2 X 射线衍射图谱

Fig. 2　XRD pattern of nanometer titanium dioxide

在这里取 $K=1$;λ 取 Cu 靶的波长 0.154 060 nm;θ 为衍射角,B 为最强衍射峰的积分半高宽,将 XRD 图谱的相关参数代入上述公式计算得到 Sample 1、Sample 2、Sample 3 的平均晶粒度约为 11 nm、13 nm、55 nm。从实验结果看炸药占的比例越大,TiO_2 的晶型向金红石型转变[12]越多,TiO_2 晶粒成长速度也加快,晶粒尺寸有了很大的增加。同时由于爆轰时产生的温度与原料中炸药的含量密切相关,炸药量越多爆轰时产生的温度就越高。在瞬时的高温高压作用下,TiO_2 的晶型、晶粒度都发生了明显的变化,这一点与在普通环境下 TiO_2 粉末的热处理结果比较相似。为了说明温度的升高对产物的影响,我们选取 Sample 2 进行了不同温度的热处理。图 2(b)为 Sample 2 在不同温度下热处理的 XRD 图谱,可以看到随着处理温度的升高,金红石型 TiO_2 的特征峰越来越强,锐钛矿型和板钛矿型的衍射峰逐渐减弱,当处理温度达到 900 ℃时,锐钛矿型和板钛矿型的特征衍射峰基本消失,产物的晶型全部转化为金红石型。这个变化趋势与增加炸药量后产物的晶型、晶粒度大小的变化趋势一致。

图 3 为 Sample 2 样品的透射电镜照片,可见采用爆轰方法合成的 TiO_2 粉末,颗粒分布还是比较均匀的,虽然也有较大的颗粒存在,但是一般都小于 100 nm。同时也注意到,样品粉末的分散性不是很好,有些地方粒子之间有粘连,颗粒之间还没有完全分开,但是颗粒之间的界限比较明显,也就是图上的颗粒和颗粒接合处的白色亮纹。这也说明了一点,Sample 2 样品的爆轰强度还不是很强,没有将粒子完全打开。

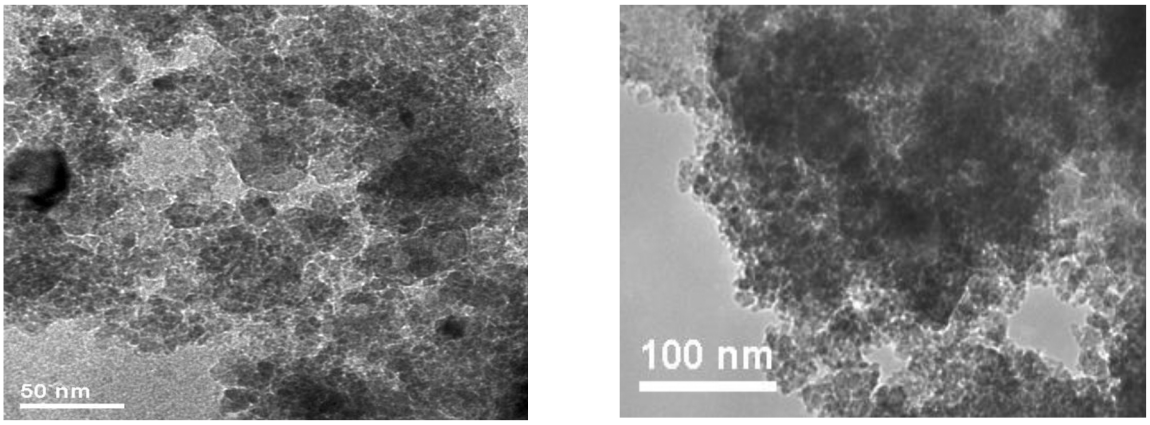


图 3 纳米 TiO_2 粉末透射电镜

Fig. 3 TEM image of nanometer titanium dioxide

结合透射电镜和 X 射线衍射的结果,可以看出当炸药所占的百分比比较小时,粒子的颗粒比较细小,但是分散性不是太好。主要原因是炸药量小时,爆轰产生的能量和爆轰强度不够,没有足够的爆轰强度打开粒子,得到粒径比较小的单个分散颗粒。当炸药在原料中所占的比例增加到 70%的时候,由于炸药量较大,爆炸时产生的爆轰强度和保温也比较高,使得粒子迅速长大,温度的升高导致了颗粒晶型的转变和晶粒度的增加。

利用物理吸附对产物进行了比表面积分析,测试的样品为 Sample 2 以及其在不同温度下处理后的比表面积。同时将测试结果利用下述公式对其理论粒径进行了计算,假定晶粒为球形,粒径变化时引起的体积膨胀或收缩可忽略,则比表面积可以用下式来计算

$$d=6/\rho s$$

式中:ρ 为 TiO_2 的密度;s 为 TiO_2 的比表面积;d 为 TiO_2 纳米晶的直径。这里取 TiO_2 的密度为 4.13 g/cm^3,将实验检测所得的数据代入上式计算所得数据如表 1。

通过上述的实际检测和理论计算可以看出,后续的处理温度对实验产物的比表面积影响比较大,要想获得较高比表面积的产物,必须控制好炸药的比例,以此来控制爆温,而且通过比表面积计算出来的样品的纳米晶的直径 12 nm 与 X 射线计算出的数值基本符合。

表 1　不同温度处理后的比表面积及理论纳米晶直径

Table 1　Academic crystalline diameter and BET disposed in different temperature

Parameter	As prepared	300 ℃,2 h	500 ℃,2 h	700 ℃,2 h	900 ℃,2 h
$s/(m^2/g)$	120.8	116.0	80.9	42.0	39.8
d/(nm)	12.0	12.5	18.0	34.6	36.5

4　结　论

用爆轰的方法可以合成粒径在纳米量级的 TiO_2 颗粒,实验结果表明合成过程中,原料的成分配比对晶型以及晶粒度的大小有很大的影响。当炸药比例比较小时,产物的粒径普遍比较细小,产物的比表面积较高,TiO_2 的晶型主要为低温的锐钛矿型和板钛矿型,当炸药比例增加,达到 70%时,产物的晶粒度有所增加,产物的晶型主要为金红石型 TiO_2,同时由于炸药量的增加,爆轰过程中产生了较高的温度,导致比表面积下降较为明显。同时由于炸药量比较小,粒子并没有完全被爆轰打开,有一定的团聚和粘连现象,表现为有由小颗粒粘结成的大块物质的存在;虽然制得了纳米级 TiO_2 粉末,但从 TEM 检测结果可看出,所获得的纳米粉末基本是团聚在一起的。这给进一步的工程应用带来了相当大的问题,如果所用的炸药量足够,粉末被爆轰打开,由于粉末巨大的表面能仍然会使粉末团聚在一起的。因此,还需要对如何避免团聚做更加进一步的研究,以期达到理想的分散效果。

References:

[1] Yu X Y, Chen J J, Du Y J. TiO_2 Photocatalytic Material [J]. Chemical World, 2000, 41(11): 567-570. (in Chinese)
于向阳,程继健,杜永娟. 二氧化钛光催化材料 [J]. 化学世界,2000,41(11):567-570.

[2] Augugliaro V, Palmisano L, Schiavello M, et al. Photocatalytic Degradation of Nitrophenols in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion [J]. Applied Catalysis, 1991, 69: 323-340.

[3] Zhang M, Yang X J, Lu L D, et al. Nanometer TiO_2 — A Kind of Photocatalyst with Good Behavior [J]. New Chemical Materials, 2000, 28(1): 11-13. (in Chinese)
张　梅,杨绪杰,陆路德,等. 纳米 TiO_2——一种性能优良的光催化剂 [J]. 化工新型材料,2000,28(1):11-13.

[4] Brikefeld L D, Azad A M, Akbar S A. Carbon Monoxide and Hydrogen Detection by Anatase Modification of Titanium Dioxide [J]. Amer Ceram Soc, 1992, 75(11): 2964-2968.

[5] Tsai M H, Chen S Y, Shen P. Laser Ablation Condensation of TiO_2 Particles: Effects of Laser Energy, Oxygen Flow Rate and Phase Transformation [J]. Aerosol Science, 2005, 36(1): 13-25.

[6] Yang T S, Shiu C B, Wong M S. Structure and Hydrophilicity of Titanium Oxide Films Prepared by Electron Beam Evaporation [J]. Surface Science, 2004, 548: 75-82.

[7] Zheng L F, Shao H M, Yu Z. Development and Application of Extra Refinery Materials of Titanium Dioxide Powder [J]. Chlor-Alkali, 2003, 10: 33-36. (in Chinese)
郑丽凤,邵慧明,于　忠. 超细微粉体材料二氧化钛的开发和应用 [J]. 中国氯碱,2003,10:33-36.

[8] Fang X M, Qu J Q, Chen H Q. The Liquid Precipication Methods for Synthesis of Nanosize Titania Powders [J]. China Ceramics, 2001, 37(5): 39-41. (in Chinese)
方晓明,瞿金清,陈焕钦. 液相沉淀法制备纳米粉体 [J]. 中国陶瓷,2001,37(5):39-41.

[9] Park S D, Cho Y H, Kim W W, et al. Understanding of Homogeneous Spontaneous Precipitation for Monodispersed TiO_2 Ultrafine Powders with Rutile Phase around Room Temperature [J]. Solid State Chemistry, 1999, 146: 230-238.

[10] Sivakumar S, Krishna Pillai P, Mukundan P. Sol-Gel Synthesis of Nanosized Anatase from Titanyl Sulfate [J]. Materials Letters, 2002, 57: 330-335.

[11] Wang Z Y, Zhang F B, Xia B L. Chararterization and Photocatalytic Perfamence of TiO_2 Ultrafine Particles Prepared with Microemulsion Method [J]. Fine Chemicals, 2004, 21(4): 253-256. (in Chinese)

王祖鹓,张风宝,夏宝林. TiO_2 超细粒子的微乳法制备、表征及性能研究 [J]. 精细化工,2004,21(4):253-256.

[12] Liu S H, Zhou G T, Peng D K. The Thermal Analysis and Structure Transformation of TiO_2 Ultrafine Powders [J]. Chinese Journal of Chemical and Physics, 1994, 7(3): 227-232.
刘双怀,周根陶,彭定坤. 二氧化钛超微粉末的热分析及结构转变化学 [J]. 化学物理学报,1994,7(3):227-232.

Explosive Synthesis of Nanometer Titanium Dioxide and Parameter Control

LI Xiao-Jie[1], CHEN Tao[1], XU Zhao-Long[2], LI Rui-Yong[1], QU Yan-Dong[1], WANG Zhan-Lei[1]

(1. *Department of Engineering Mechanics of Dalian University of Technology, State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian* 116023, *China*;
2. *Organic Synthetic Plant of Dalian Pertrochemical Company Limited Petrochina, Dalian* 116031, *China*)

Abstract: Some TiO_2 nanoparticle samples with size range from 10 nm to 60 nm were prepared by explosive synthesis method. The influence of the preparation parameters on the size and the crystalline phase of the TiO_2 crystallite were studied by means of X-ray diffraction (XRD) technique, SEM, TEM and BET. With these characterizing methods, it indicates that the explosive temperature plays a very important role in the crystalline phase transformation. With increasing the proportion of detonator, the size of TiO_2 crystallite increased, and the crystalline phase transforms from the low temperature phases of anatase and brookite to the high temperature phase of rutile.

Key words: explosive; nanometer TiO_2; crystalline size; crystalline phase transformation