文章编号:1000-5773(2007)04-0379-04

纳米二氧化钛粉体的气相爆轰制备*

欧阳欣[1],闫鸿浩[1],刘津开[2],李晓杰[1],曲艳东[1],杜云燕[1]

(1. 大连理工大学工程力学系工业装备结构分析国家重点实验室,辽宁大连 116023;
2. 大连交通大学数理系,辽宁大连 116028)

摘要:介绍了利用氢氧混合气体为原料、以四氯化钛为前驱体、气相爆轰制备纳米二氧化钛粉体的方法。利用 XRD 衍射结果分析证明,产物为金红石相和锐钛矿相的二氧化钛混晶,其晶粒尺度为纳米量级。通过 XRD、SEM、TEM 分析可以得出,粒子基本为球形,大部分粒子粒径为 10～20 nm,也有少量的 100 nm 左右的粒子产生。分析后发现,反应发生在爆燃转爆轰的过程中和爆轰管中的湍流现象是导致大粒子产生的主要原因。在对在氢过量和氧过量两种状况下,对爆轰所产生的产物的形貌进行了对比,分析发现两种状况产生纳米二氧化钛粉末粒径分布和形貌并没有太大变化。

关键词:气相爆轰;合成;纳米二氧化钛
中图分类号:O383 **文献标识码**:A

1 引 言

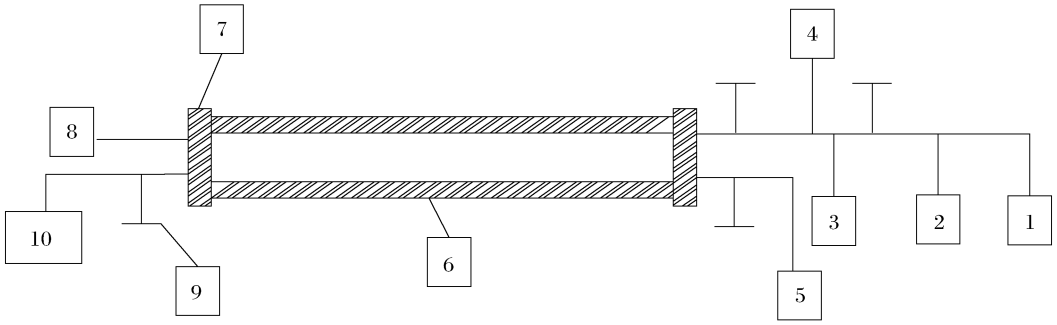
近年来随着纳米技术的不断发展,国内关于二氧化钛粉体制备及其应用的研究日渐增多。纳米二氧化钛(TiO_2)主要的晶型包括锐钛矿型和金红石型 2 种。纳米 TiO_2 粉体是一种新型的无机材料,可以作为传感器材料、催化剂载体、光催化剂、太阳能电池原料,以及作为添加剂防紫外线[1-2]。目前,许多制备纳米粉体的方法都可用于制备纳米氧化物,如溶胶-凝胶法、共沉淀法、电弧等离子体法及气相燃烧法[3-4]。而爆轰合成纳米氧化物的方法是近年来出现的,得到了越来越多的关注。爆轰法制备纳米氧化物的方法基本上可分为气相法、液相法和固相法。利用液相法和固相法爆轰合成纳米氧化物,易造成物料局部浓度过高,粒子形状、大小分布不均匀,而且生成物中有炭等杂质[5-6]。而气相爆轰法则有反应速度快、能实现连续化生产等优点,而且制出的纳米二氧化钛粉体纯度高、分散性较好,从而引起人们广泛的关注。本文介绍的气相爆轰制备纳米二氧化钛粉体的方法是利用气态 $TiCl_4$、O_2、H_2 组成的爆轰系统发生化学反应而合成纯净的纳米二氧化钛颗粒。

2 实验方法

图 1 中的装置为自行设计的气相爆轰反应器,其主要是由内径 100 mm 的不锈钢管、法兰和法兰挡板密封所得的密闭容器。首先,利用真空泵将实验装置内的空气抽空,真空表上可测得相对真空度为 −0.098,可知封闭容器中剩余空气气压约为 202 Pa,可忽略不计,视容器为真空。再将定量的 $TiCl_4$ 液体注入装置中,此时真空表的指针变化到了 −0.08,有了明显的变化,可认为 $TiCl_4$ 在真空装置中立即挥发成气态,形成气凝胶形态。静置 3 min,然后打开预混气体阀门,注入氢气和空气的混合气体,可通过压力表上的压力值来确定氢气和空气的注入量。最后通过普通打火枪电火花引爆。利用氢气和氧气在爆炸时产生的高温,使得气态的四氯化钛和爆轰产生的高温水蒸汽发生水解反应。其反应方程式如下:

* **收稿日期**:2007-04-03;**修回日期**:2007-04-24
基金项目:国家自然科学基金(10172025);国家青年科学基金项目(10602013)
作者简介:欧阳欣(1981－),男,博士研究生,主要从事爆轰合成纳米材料的研究. E-mail:oyx19811229@sohu.com

$$TiCl_4(g) + O_2(g) + 2H_2(g) \longrightarrow TiO_2(s) + 4HCl(g) \quad (1)$$



1. Vacuum pump; 2. Prepared mixed gas; 3. Vacuum watch; 4. Manometer; 5. Titanium tetrachloride liquor; 6. Reaction vessel; 7. Sealing flange; 8. Spark plug; 9. Valve; 10. Absorption column

图 1 爆轰容器示意图

Fig. 1 Schematic of explosion vessel

反应完全后,排除尾气并收集所产生的白色产物,整个实验共耗时约 15 min。爆轰反应的主要行为表现为:氢气、氧气发生强烈的燃烧反应,在火焰面前产生一系列的压缩波,由压缩波形成的冲击波将未反应的氢氧混合气体强烈的冲击压缩,使得在冲击波阵面上温度迅速提高,引发化学反应放出能量并支持波阵面向前运动,从而使得反应由爆燃快速转变成爆轰。由于纳米 TiO_2 粒子是在气相中生成的,所以可以保持较高的分散性。虽然气相爆轰合成法可以看成是一种多元气相的由爆燃向爆轰转变的过程,但是它与常规的气相燃烧还是有很大区别的。从以前的研究表明,气相爆轰与气相燃烧相比,具有高温、相对高压、高速(大约 2 km/s)、反应时间短暂(微秒量级)等特性。因分子态 TiO_2 在反应区中停留时间很短,所以在理论上气相爆轰产物应比传统燃烧法生成的纳米 TiO_2 粒度更加细化[7]

爆轰反应完全后静置 5 min,等待 TiO_2 粉末自然沉淀,在管壁上收集白色 TiO_2 粉末,并用托盘天平秤重后,算出实验的产出率在 20%左右。用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪进行晶型分析,仪器参数为:Cu 靶,(K_α,λ=0.154 06 nm),扫描速度 4°/min,扫描范围:20°~100°;采用扫描电镜与 JEM-100CX Ⅱ型透射电镜对爆轰产物进行粒子的大小和形貌分析。

3 结果与讨论

图 2 为爆轰中取氢氧比例为 5∶1(样品 1)和 1∶1(样品 2)时所产生的 TiO_2 的 XRD 衍射图谱,从图上可以看到氢气过量时(样品 1)和氧气过量时(样品 2)爆轰产生的 TiO_2 粉体的衍射图没有太大的变化。经与标准 PDF 卡片对照,其成分都是为锐钛矿相和金红石相二氧化钛的混晶。锐钛矿相和金红石相的相对含量可按 Supurr 和 Myers 方法[8]的公式(2)计算

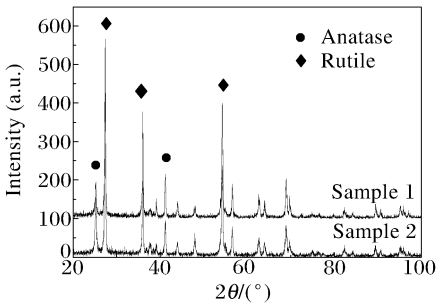


图 2 纳米 TiO_2 的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of nano-sized titanium dioxide

$$X = I_B/(0.8I_A + I_B) \quad (2)$$

式中:X 为金红石相在二氧化钛混晶中所占的分数;I_A 和 I_B 分别为 XRD 图谱中 2θ=25.3°、锐钛矿相((101)方向晶面)和 2θ=27.5°、金红石相((110)方向晶面)的衍射峰的强度。代入数据后可得,样品 1 的金红石相占 TiO_2 粉体的比例为 80.58%,样品 2 中金红石相占 TiO_2 粉体的比例为 88.81%。富氧时产生的金红石相纳米二氧化钛所占比例较大,分析其原因可能是过量氧气和四氯化钛发生氧化还原反应,生成了金红石相的二氧化钛。二氧化钛粉末的颗粒平均晶粒度可由 Scherrer 公式计算得到

$$D = K\lambda/B\cos\theta \quad (3)$$

式中取 $K=0.89$,$\lambda=0.154\,060$ nm,θ 为 Bragg 角,B 为最高衍射峰的积分半高宽。代入数值后可得,样品 1 中锐钛矿相二氧化钛颗粒的平均晶粒度为 22.20 nm,金红石相为 29.97 nm;样品 2 中锐钛矿相二氧化钛颗粒的平均晶粒度为 28.57 nm,金红石相为 38.17 nm。富氧时产生的二氧化钛颗粒相对较大,其原因是反应温度较高,从而导致颗粒间的团聚较大,或爆轰中氧气和四氯化钛发生反应生成二氧化钛颗粒,致使二氧化钛的平均晶粒度偏大。从图 2 中和分析中可以看到,在两种工况下爆轰所产生的二氧化钛颗粒的组成和晶粒尺度大小上没有什么变化,说明在室温条件下,改变氢氧混合气体的比例对所生成的二氧化钛颗粒的组成和晶粒尺度没有什么影响。

图 3、图 4 为样品 1 和样品 2 的扫描电镜图片,从图 3 中可以看出纳米 TiO_2 颗粒在放大一万倍的条件下,其颗粒形态大都为类球形,而且紧密的堆积在一起。为了观测更加方便,通过透射电镜进一步观察 TiO_2 粉末的形貌。

从图 5 和图 6 中可以看到,在氢过量和氧过量的状态下,气相爆轰所产生的纳米二氧化钛颗粒的尺度大部分都在几纳米到 20 nm 之间。这比 Scherrer 公式所计算出的平均晶粒度偏小。这是由于爆轰产物中有少量的颗粒度较大粒子存在(如图 6 右上方即为大粒子的一角),其直径在 100～200 nm之间。较大颗粒的粒子应该是在爆燃或爆燃转变成爆轰阶段所产生的,正因其的产生,加剧了颗粒的凝聚,并且导致粉末的团聚较大。从图中可以看出,两种状况下气相爆轰所产生的纳米二氧化钛颗粒尺度范围大体上相同,这说明了在室温下此方法所产生的二氧化钛颗粒的晶粒尺度范围是在 10～20 nm 之间的。

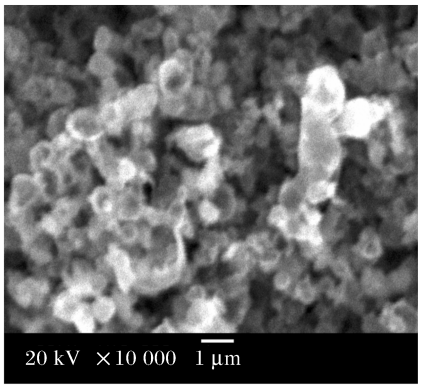


图 3　样品 1 的扫描电镜图片

Fig. 3　SEM photograph of sample 1

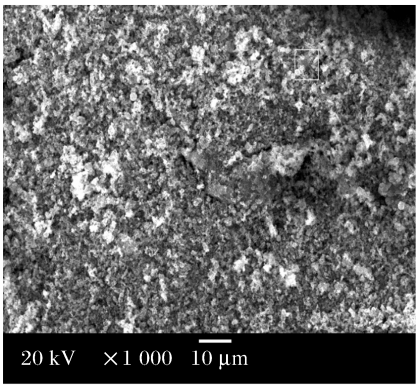


图 4　样品 2 的扫描电镜图片

Fig. 4　SEM photograph of sample 2

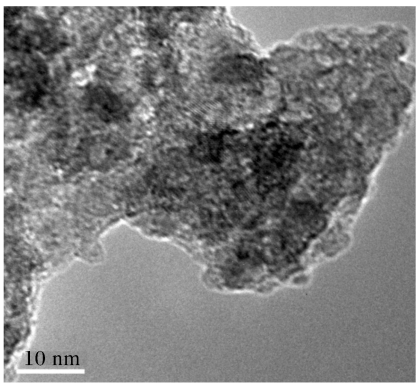


图 5　样品 1 的透射电镜照片

Fig. 5　TEM image of sample 1

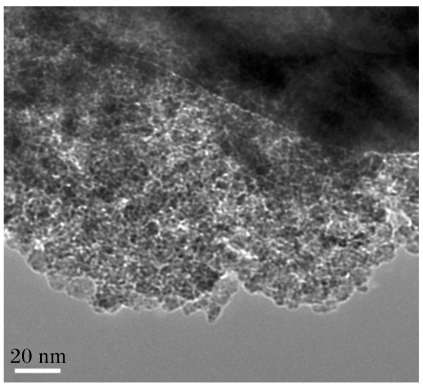


图 6　样品 2 的透射电镜照片

Fig. 6　TEM image of sample 2

4　结　论

(1) 本实验是利用氢氧气体为原料、四氯化钛为前驱体、气相爆轰所生成纳米二氧化钛粉末的一种新方法。纳米二氧化钛粉末的晶型主要为金红石相和锐钛矿相,其中金红石相约占 80%。在氢气过量

和氧气过量的状况下,混晶的晶粒度范围在10～20 nm之间,但是颗粒的形状大都为类球形,大小分布不太均匀,其中有一定的大颗粒,而且有一定的团聚现象。

(2) 从实验可以看出,通过控制预混气体中的氢氧气体的体积比例对室温下爆轰生成二氧化钛纳米颗粒的组成和晶粒尺度是没有什么较大影响的。如何控制粒子的组成和晶粒尺度还需要进一步研究。

(3) 气相爆轰合成纳米二氧化钛的方法工艺简单,与固相、液相爆轰合成相比较,反应速度快、能实现连续化生产等优点,而且制出的纳米二氧化钛粉体纯度高、分散性较好。而与气相燃烧相比,具有高温、相对高压、高速反应等特性。综上所述,可以看出气相爆轰合成是一种较有开发价值的纳米材料的制备方法。

References:

[1] He B P, Wang Z S, Zhang X H. Advance in Research on the Photocatalytic Organics Oxidation over Semiconductor Materials [J]. Chinese Journal of Enviromental Science, 1994, 15(03): 80-84. (in Chinese)
贺北平,王占生,张锡辉. 半导体光催化氧化有机物的研究现状及发展趋势 [J]. 环境科学, 1994, 15(3): 80-84.

[2] Yu X Y, Chen J J, Du Y J. TiO_2 Photocatalytic Material [J]. Chemical World, 2000, 41(11): 567-570. (in Chinses)
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.

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

[4] Yang K, Liu Y, Yin H. The Preparation of Nanocrystalline Titania [J]. China Ceramics, 2004, 40(4): 8-11. (in Chinese)
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): 8-11.

[5] Li X J, Chen T, Zhang Y J, et al. Titanic Hydroxide Explosive Synthesis of Nanometer Titanium Dioxide [J]. Journal of Functional Materials, 2005, 24 (09): 1391-1393. (in Chinses)
李晓杰,陈 涛,张越举,等. 偏钛酸爆轰合成纳米 TiO_2 研究 [J]. 功能材料, 2005, 24(09): 1391-1393.

[6] Li X J, Chen T, Xu Z L, et al. Explosive Synthesis of Nanometer Titanium Dioxide and Parameter Control [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2006, 20(2): 122-126. (in Chinese)
李晓杰,陈 涛,徐兆龙,等. 爆轰法制备纳米 TiO_2 及其参数控制 [J]. 高压物理学报, 2006, 20(2): 122-126.

[7] Liu X H, Zhao Y, Jiang H B, et al. Control of Size and Crystal Form TiO_2 Nanocrystalline Synthesized by Co-Flow Diffusion Flames [J]. Non-Metallic Mines, 2006, 29(4): 19-21. (in Chinese)
刘秀红,赵 尹,姜海波,等. 扩散火焰法控制 TiO_2 纳米晶粒径和晶型的研究 [J]. 非金属矿, 2006, 29(4): 19-21.

[8] Spurr K A, Myers H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with X-Ray Diffratomerter [J]. Anal Chem, 1957(29): 760-762.

Nano-Titanium Dioxide Synthesis Using Gaseous Detonation

Ouyang-Xin[1], YAN Hong-Hao[1], LIU Jin-Kai[2],
LI Xiao-Jie[1], QU Yan-Dong[1], DU Yun-Yan[1]

(1. *State Key Laboratory Structural Analysis for Industrial Equipment, Department of Engineering Mechanics, Dalian University of Technology, Dalian* 116023, *China*;
2. *Department of Mathematic, Dalian Jiaotong University, Dalian* 116028, *China*)

Abstract: TiO_2 nanoparticles are prepared by detonation method in gas phase. In this experiment, titanium tetrachloride is used as a precursor, and premixed gas (O_2 and H_2) as energy. Properties of TiO_2 ultrafine particles were studied by means of XRD, SEM and TEM. The results show that the powders which are globose are rutile and anatase phase, and particle sizes of the powders are within 10 and 20 nm. There are also some larger particles which are about 100 nm. It is found that the production of larger particles is contributed to the deflagration-to-detonation course and the turbulent of detonation to grow. In the paper, the property of particles synthesized under the over-H_2 and over-O_2 case were compared. The result showed that the morphology of particles produced by the two cases does not vary greatly.

Key words: gaseous detonation; detonation synthesis; TiO_2 nanoparticles