文章编号：1000-5773(2010)05-0395-06

平面冲击波作用下 TiO_2 晶粒的相变纳米化*

李厚深[1]，杨世源[1,2]，向 芸[1]，蔡灵仓[2]，王军霞[1]

(1. 四川省非金属复合与功能材料重点实验室(省部共建国家重点实验室培育基地)，
西南科技大学，四川绵阳 621010；
2. 中国工程物理研究院流体物理研究所，冲击波物理与爆轰物理
国防科技重点实验室，四川绵阳 621900)

摘要：利用平面冲击波技术，对溶胶-凝胶法制备的锐钛矿型 TiO_2 粉体和干凝胶进行冲击实验，采用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(SEM)和激光粒度分析仪(LPSA)等手段对冲击前后的 TiO_2 粉体和干凝胶进行表征。结果表明：冲击波的高温作用能够实现亚稳态的锐钛矿型 TiO_2 向稳定态的金红石型 TiO_2 转变，并且冲击波直接作用于干凝胶时更容易获得稳定态的金红石型 TiO_2；冲击波的瞬时性可以抑制 TiO_2 晶粒的长大，实现晶粒纳米化；冲击波的高压作用可以有效控制由于溶胶-凝胶法导致的粉体团聚现象。

关键词：平面冲击波；二氧化钛；纳米；相变
中图分类号：O521.23；O389 **文献标识码**：A

1 引 言

纳米 TiO_2 是一种重要的无机功能材料，具有较好的化学稳定性、良好的生物适配性和优良的光电特性等，如今已被广泛地应用于光催化剂、染料敏化太阳能电池、气敏元件、自洁材料和生物材料[1-4]。TiO_2 具有 3 种晶型：金红石型、锐钛矿型和板钛矿型。低温状态下锐钛矿型 TiO_2 比较容易获得，经过适当的高温处理后可以转化为高温稳定的金红石型。目前，实验室大多采用溶胶-凝胶法[5-6]、水热法[7-8]等方法先制备锐钛矿型纳米 TiO_2，然后经煅烧获得金红石型 TiO_2。

冲击波是一种动高压加载技术，能在瞬间产生高温高压，且作用时间极短。研究表明，冲击波加载产生的超高压不仅对相变前的脆性氧化物粉体有细化作用，更重要的是其作用的瞬时性和随后的急冷过程将有效地限制晶粒长大，使获得高温型纳米晶体成为可能。冲击相变获得的纳米晶体，由于存在大量结构缺陷，使材料处于高内能的微观结构状态，其化学活性将显著提高[9]。本研究利用平面冲击波动高压加载技术，对溶胶-凝胶法制备的锐钛矿型 TiO_2 粉体和干凝胶进行冲击，探讨冲击对粉体的晶粒度、相变及形貌的影响。

2 实 验

2.1 锐钛矿型 TiO_2 粉体和干凝胶的制备

以钛酸丁酯为前驱物，按摩尔比 $n_{Ti(OC_4H_9)_4}:n_{CH_3CH_2OH}:n_{H_2O}:n_{HNO_3}=1:18:2:0.2$ 将钛酸丁酯与无水乙醇总体积的 1/3 混合搅拌配制成 A 溶液，将无水乙醇总体积的 2/3 和蒸馏水混合搅拌配制成

* **收稿日期**：2009-08-19；**修回日期**：2009-10-27
基金项目：国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院 NSAF 联合基金(10476023)
作者简介：李厚深(1984－)，男，硕士研究生，主要从事无机非金属材料研究. E-mail：lhs5558519@126.com
通讯作者：杨世源(1960－)，男，博士，教授，主要从事无机非金属材料研究. E-mail：yangshiyuan@swust.edu.cn

B 溶液，在 B 溶液中加入浓硝酸作为酸度控制剂，在强力搅拌下将 B 溶液缓慢滴加到 A 溶液中，得到混合溶液。往混合溶液中加入浓度为 30%的氨水，调节 pH 值到 4 左右，转入 45 ℃水浴加热，搅拌直至形成溶胶，取出后在空气中静置一段时间形成凝胶。湿凝胶在鼓风干燥箱中于 110 ℃干燥，得到干凝胶。对部分干凝胶进行焙烧，从而制得锐钛矿型 TiO_2 粉体。

2.2 冲击波加载实验

图 1 为平面冲击波加载回收装置示意图。雷管通过传爆药柱引爆硝基甲烷液体炸药，炸药爆轰驱动 45 钢飞片，飞片与腔体正碰撞产生冲击波，对样品腔中压实的 TiO_2 粉体和干凝胶进行冲击相变。通过调整炸药用量和飞片厚度，调节产生的冲击压力和温度。为了减小样品在撞击过程中可能遭受到的破坏，有效地吸收冲击波的剩余能量，样品腔体采用由腔体内套和腔体外套组成的嵌式结构，并且在样品腔体周围增设动量环，底部增设动量块，以提高冲击样品回收的可靠性。爆轰结束后，在车床上切开样品腔，将冲击后的粉体取出。利用 D/MAX-ⅡA 型 X 射线衍射仪(X-Ray Diffraction，XRD)进行物相分析(Cu 靶，K_α 射线，$\lambda=0.154\,056$ nm)，采用 Leica Stereoscan 440 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope，SEM)进行形貌观察，采用 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪(Laser Particle Size Analyzer，LPSA)对粉体进行粒度分布分析。

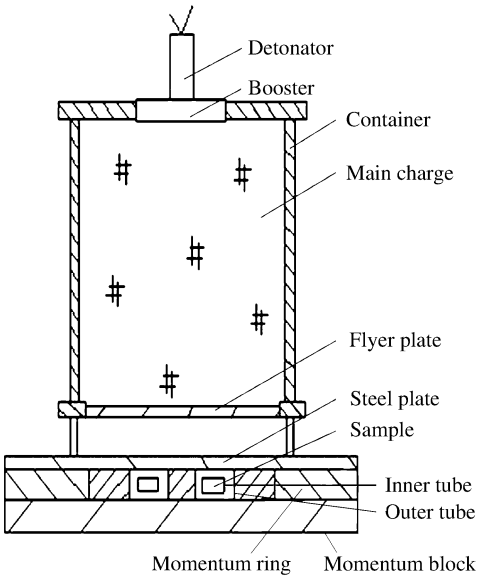


图 1 平面冲击波加载回收装置示意图

Fig. 1 Schematic drawing of device for planar shock wave treatment

3 结果分析与讨论

3.1 XRD 分析

利用一维模型和阻抗匹配法，计算得到实验中厚度为 4 mm 的飞片速度为 2.27 km/s，入射压力为 49.83 GPa。对冲击前后锐钛矿型粉体和干凝胶进行 XRD 测试，结果如图 2 所示。图 2(a)为锐钛矿型粉体冲击前后的 XRD 图。从图 2(a)中可以看出：冲击前的 TiO_2 粉体为锐钛矿型，晶体发育完好；冲击处理后的粉体由锐钛矿型转变为金红石型，但仍存在大量的锐钛矿型，这是因为冲击波的作用时间非常短，冲击作用生成的产物来不及长成完整的晶型，内部出现严重的晶格畸变。图 2(b)为干凝胶冲击前后的 XRD 图，从图 2(b)中可以看出，冲击前干凝胶中含有大量的硝酸铵(这是由于在以浓硝酸为酸度控制剂的溶液中加入了适量浓度的氨水)以及无定型 TiO_2，冲击后硝酸铵分解成气体，样品腔中粉体的边沿区域由无定型转化为锐钛矿型和金红石型，而中心区域基本上转变为金红石型，且中心区域金红石型衍射峰的强度高于边沿区域。其主要归因于冲击波的边侧稀疏波效应：中心区域向四周产生压力和温度梯度，使中心区域成为能量集中区域(热斑)，高温促使粉体发生相变，由锐钛矿型向金红石型转变。

通过对比图 2(a)和图 2(b)可以发现，在相同的冲击条件下，冲击干凝胶后，中心区域得到的基本上都是金红石型 TiO_2；而冲击锐钛矿型粉体，则只有部分转化为金红石型。这是因为，干凝胶与粉体相比，干凝胶更疏松，内部的空洞和缝隙更多，属于疏松介质。根据冲击波对疏松介质的压缩特性[10]：冲击压缩疏松介质时会产生比密实介质更多的热能；疏松介质中传播的冲击波具有起伏不平的阵面，阵面弯曲会产生因斜碰撞而形成的微射流，形成微射流时，粒子把冲击压缩时所获得的能量转移集中到更少的、称之为“射流”的物质中，使射流的能量密度大大提高，当射流通过疏松介质中的空洞或缝隙与其它介质发生碰撞时，将形成局部高温；另外疏松介质中还存在剧烈的摩擦以及绝热剪切导致的剧烈塑性流动等多种复杂过程，这些同样促使冲击波阵面内形成局部的能量集中区域。因此，在冲击波作用下干凝胶更容易形成稳定态的高温相金红石型 TiO_2。

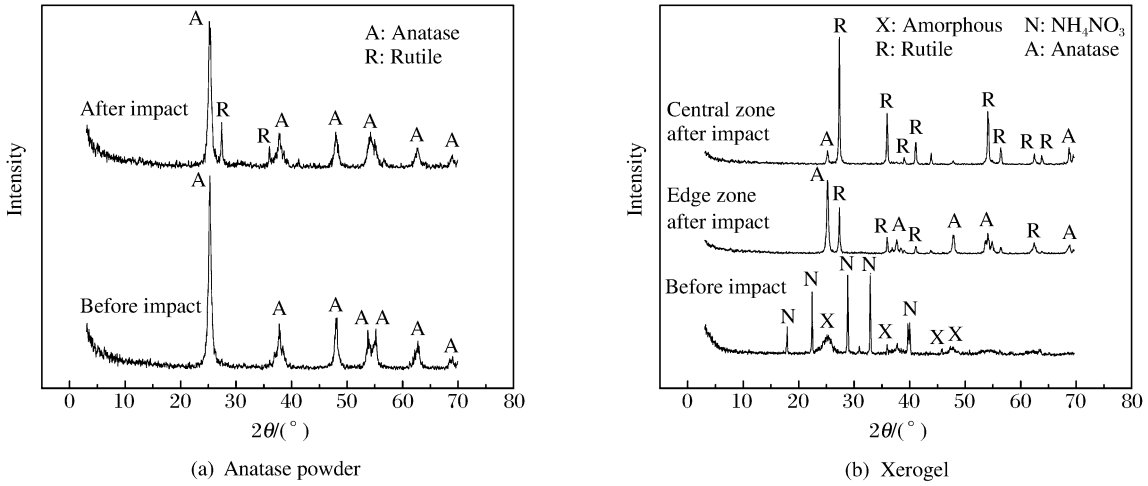


图 2　TiO_2 冲击前后的 XRD 谱图

Fig. 2　XRD patterns of TiO_2 before and after impact

根据冲击前后锐钛矿型粉体和干凝胶的 XRD 图，可以计算得到金红石型 TiO_2 的含量及产物的平均晶粒度。金红石型 TiO_2 的含量为[11]

$$x_R = \frac{1}{1 + 0.8(I_A/I_R)} \tag{1}$$

式中：x_R 为金红石型 TiO_2 的质量分数，x_A 为锐钛矿型 TiO_2 的质量分数($x_A = 1 - x_R$)，I_A 为锐钛矿型 TiO_2(101)晶面的衍射峰强度，I_R 为金红石型 TiO_2(110)晶面的衍射峰强度。产物的平均晶粒度可以用 Scherrer 公式计算，即

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

式中：K 为 Scherrer 系数，这里 $K = 1$；λ 为波长，实验中 $\lambda = 0.154\,056$ nm；θ 为衍射角；B 为最强衍射峰的积分半高宽。各产物的平均晶粒度和晶型含量的计算结果列于表 1。

表 1　冲击处理前后 TiO_2 的平均晶粒度及金红石相含量

Table 1　Particle size and rutile phase percent of TiO_2 before and after shock wave treatment

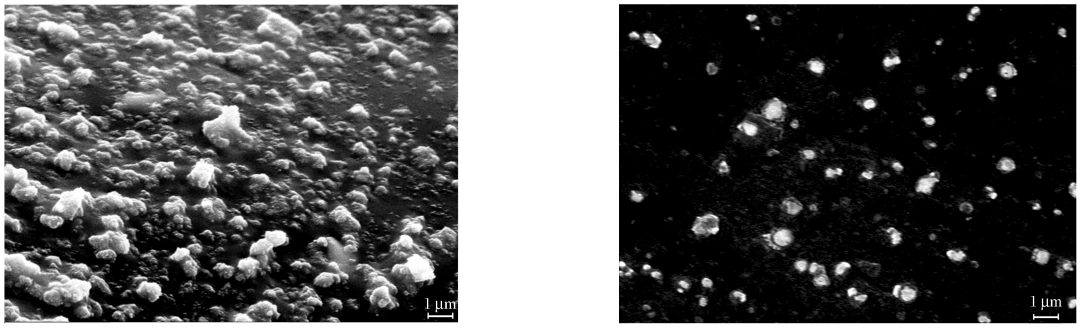
Sample	Average particle size/(nm)	Percent of rutile phase/(%)
Anatase powder before impact	23.3	0
Anatase powder after impact	15.6	58.09
Edge zone of the xerogel after impact	24.8	43.98
Central zone of the xerogel after impact	60.5	93.21

观察表 1 可以发现，冲击前锐钛矿型粉体的平均晶粒度为 23.3 nm，冲击后晶型转变为金红石型，转化率超过 50%，平均晶粒度为 15.6 nm，表明冲击波的高压和高温作用可以使锐钛矿型粉体的颗粒破碎，实现晶粒的细化和相变。干凝胶在冲击前是无定型的 TiO_2，冲击后转变为锐钛矿型和金红石型 TiO_2，冲击后中心区域的金红石型 TiO_2 含量超过 90%，平均晶粒度为 60.5 nm，而边沿区域的金红石型 TiO_2 的含量只有 43.98%，平均晶粒度为 24.8 nm。分析认为：当平面冲击波作用于锐钛矿型粉体和干凝胶时，其瞬时性可以有效抑制晶粒的长大，实现晶粒的纳米化。冲击波作用于锐钛矿型粉体时，

通过调整飞片厚度和炸药量、提高入射压力，可以实现从亚稳态的低温相锐钛矿型向稳定态的高温相金红石型转变。而冲击波作用于干凝胶时，中心区域的金红石型转化率明显高于边沿区域，且中心区域的平均晶粒度是边沿区域的 2 倍左右，这是由于冲击波的边侧稀疏效应造成中心区域的温度很高，从而实现锐钛矿型向金红石型的转变，但是高温同样也促使中心区域的平均晶粒度大于边沿区域。

3.2 形貌和粒度

图 3 为锐钛矿型 TiO_2 粉体冲击前后的 SEM 照片。由图 3 可知：冲击前粉体团聚现象明显，团聚体在几百纳米至 1 μm 之间，粒径较大；冲击后 TiO_2 粉体明显细化，团聚现象减轻，但仍存在少量团聚，为类球形晶粒。这是由于冲击波的高压作用使颗粒大部分碎化，减少了团聚现象，但其瞬时性使得晶粒的择优生长作用不明显，纳米 TiO_2 粒子容易形成球形或者类球形结构。图 4 为干凝胶冲击后的 SEM 照片。由图 4 可知，与粉体相比，干凝胶冲击后的细化程度相对较差，且仍存在团聚现象。这是由于冲击波作用于疏松介质时，疏松介质可以获得更高的升温，急速的升温使生成的 TiO_2 纳米晶粒软化甚至熔化，而高应变率条件下产生的塑性流动使软化区域扩大，导致颗粒团聚。



(a) Before impact (b) After impact

图 3 TiO_2 粉体冲击前后的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photos of TiO_2 powder before and after impact

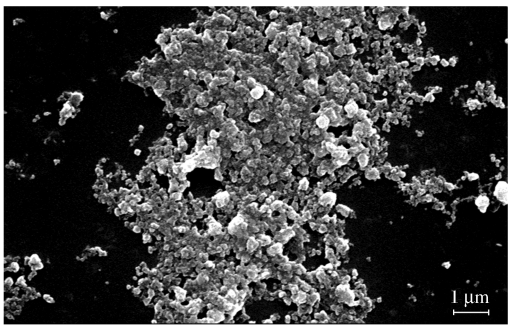


图 4 TiO_2 干凝胶冲击后的 SEM 图片

Fig. 4 SEM photo of TiO_2 xerogel after impact

图 5 为锐钛矿型 TiO_2 粉体冲击前后的粒度分布图。从图 5 可以看出，冲击前粉体的粒度分布接近 800 nm，而冲击后的粉体分布在 70 nm 左右。这是由于冲击前粉体的团聚现象严重，而冲击后粉体的晶粒明显细化，但仍存在较大颗粒，这与图 3 的结果一致。图 6 为干凝胶的边沿区域和中心区域冲击后的粒度分布图。由图 6 可知，在冲击后的干凝胶中，边沿区域的粒度主要分布在 200 nm 左右，而中心区域的粒度主要分布在 500 nm 左右，中心区域 TiO_2 的粒径要比边沿区域的大很多，这与通过 Scherrer 公式所得的计算结果相符。由图 5、图 6 获得的粒径分布与通过 Scherrer 公式所得的计算结果存在较大差异，这是由于纳米粉体极易团聚，通过 LPSA 测试得到的可能是粉体的颗粒度，而非晶粒度。对比图 5中锐钛矿型 TiO_2 粉体冲击后的粒度分布以及图 6 中干凝胶冲击后的粒度分布，可以发现冲击波作用于锐钛矿型粉体能够更好地实现粉体细化，减少团聚现象。这是因为冲击波作用于干凝胶产生的更高升温使生成的纳米 TiO_2 颗粒熔化，在其表面形成熔化层，与邻近的小颗粒连结在一起，使晶体内部既存在少量大块的团聚粒子团，又存在破碎的细小粒子，因此粒度要比冲击后的锐钛矿型 TiO_2 粉体的粒度大。

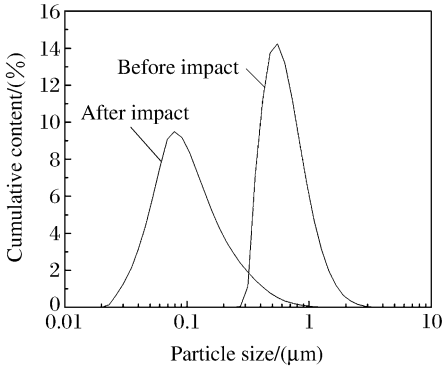


图 5　TiO_2 粉体冲击前后的粒度分布图

Fig. 5　Particle size distributions of TiO_2 powders before and after impact

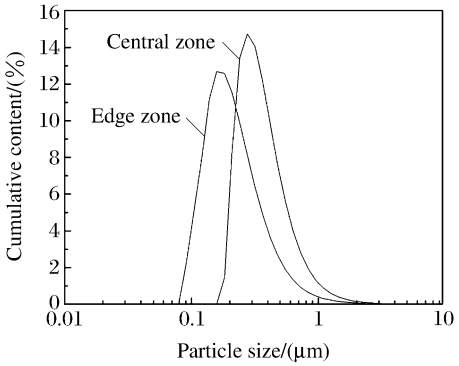


图 6　TiO_2 干凝胶边沿和中心区域冲击后的粒度分布图

Fig. 6　Particle size distributions of the edge and central zones of TiO_2 xerogel after impact

4　结　论

利用平面冲击波技术,实现了 TiO_2 粉体由亚稳态的低温相锐钛矿型向稳定态的高温相金红石型转变。结果表明,冲击波直接作用于干凝胶更容易实现锐钛矿型 TiO_2 向金红石型 TiO_2 的转变;利用平面冲击波技术可以有效抑制晶粒的长大,使粉体明显细化,减少粉体的团聚,实现 TiO_2 粉体的晶粒纳米化。

References:

[1] Yu J G, Yu J C, Leung M K P, et al. Effects of Acidic and Basic Hydrolysis Catalysts on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Bimodal Mesoporous Titania [J]. J Catal, 2003, 217(1): 69-78.

[2] Wu Y Q, Du J, Choy K L, et al. Fabrication of Titanium Dioxide Ceramics by Laser Sintering Green Layers Prepared via Aerosol Assisted Spray Deposition [J]. Mater Sci Eng A, 2007, 454-455: 148-155.

[3] Yu J G. TiO_2 Thin Film Photocatalyst [J]. Rare Metals, 2004, 23(4): 289-295.

[4] Ferroni M, Carotta M C, Guidi V, et al. Preparation and Characterization of Nanosized Titania Sensing Film [J]. Sens Actuators B, 2001, 77(1-2): 163-166.

[5] Kanna M, Wongnawa S. Mixed Amorphous and Nanocrystalline TiO_2 Powders Prepared by Sol-Gel Method: Characterization and Photocatalytic Study [J]. Mater Chem Phys, 2008, 110(1): 166-175.

[6] Wang C C, Ying J Y. Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals [J]. Chem Mater, 1999, 11(11): 3113-3120.

[7] Su C, Tseng C M, Chen L F, et al. Sol-Hydrothermal Preparation and Photocatalysis of Titanium Dioxide [J]. Thin Solid Films, 2006, 498(1-2): 259-265.

[8] Bacsa R R, Grätzel M. Rutile Formation in Hydrothermally Crystallized Nanosized Titania [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(8): 2185-2188.

[9] Sekine T, He H L, Kobayashi T, et al. Shock-Induced Transformation of β-Si_3N_4 to a High-Pressure Cubic-Spinel Phase [J]. Appl Phys Lett, 2000, 76(25): 3706-3708.

[10] Zhang W J. A Discussion on the Mechanism of Shock-Induced Transformation of Graphite to Diamond [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2004, 18(3): 217-227. (in Chinese)
张万甲. 冲击引起石墨→金刚石相转变机理的探讨 [J]. 高压物理学报, 2004, 18(3): 217-227.

[11] Hale M A, Clausi D, Willson C G, et al. Ultrahigh Pressure Cell for Materials Synthesis [J]. Rev Sci Instrum, 2000, 71(7): 2784-2790.

Study on Nanometerization of Titania Grain during Transformation under Planar Shock Wave

LI Hou-Shen[1], YANG Shi-Yuan[1,2], XIANG Yun[1],
CAI Ling-Cang[2], WANG Jun-Xia[1]

(1. *State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composite and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang* 621010, *China*;
2. *National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: The anatase powders and TiO_2 xerogel powders prepared by the sol-gel method were impacted under planar shock wave. The powders after impact wave loading were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and laser particle size analyzer (LPSA). The results showed that the metastable anatase form of TiO_2 can be transformed into stable rutile under the high temperature effect of the shock wave, and the phase change of the TiO_2 xerogel powders to the rutile phase is more accessible than that of the anatase powders. The short duration of shock wave can inhibit the growth of grain and achieve nano-grains. The high pressure process can effectively control agglomeration as the result of the sol-gel method.

Key words: planar shock wave; titania; nanometer; phase change

《高压物理学报》征稿简则

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物，在国内外公开发行。力求及时报道高压物理学科基础理论和应用研究方面具有创新性、高水平、有重要意义的研究成果，读者对象为国内外科技工作者。征稿内容为动态及静态高压技术，人工合成新材料，高温高压下材料的力学、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究，动态及静态高压研究中的测试技术，高温高压下的相变，高温高压物态方程等。接受中、英文稿件。

1. 来稿应具有科学性、先进性和实用性，论点明确、论据可靠、数据准确、逻辑严谨、文字简练、图表清晰。每篇论文的篇幅应在6 000～8 000字以内，请使用中华人民共和国法定计量单位。论文格式请参考近期出版的《高压物理学报》。请使用网站(www.gywlxb.cn)的作者投稿系统进行投稿。

2. 所投稿件不得涉及国家及本单位机密，投稿时请附本单位保密审查意见，由审查者签名并加盖公章。

3. 文章标题字数应在20字以内。文中图、表应有自明性，所有图题、图注、表题、表注均为中、英文对照，图、表中的文字一律用英文。

4. 第一作者应确保全体作者同意文章署名，请提供第一作者、通讯作者简介(姓名、出生年、性别、职称、学位、研究方向等)，以及所有联系方式(通信地址、邮政编码、电话号码、传真、电子邮箱等)，以备联系。请注明论文(工作)的资助项目(资助项目名称和批准号)，简要介绍工作背景和论文意义。

5. 来稿应保证文章版权的独立性，严禁抄袭，文责自负，请勿一稿多投。

重点注意事项

▲ 中英文摘要 摘要用第三人称书写，语言要简练，应有具体内容。要求：(1) 拥有与论文同等量的主要信息，重点包括4个要素：即研究目的、方法、结果和结论。(2) 以提供论文梗概为目的，不得评论、解释论文内容。中文摘要应在200～400个字之间，英文摘要不少于120个实词。为便于Ei Compendex以及国外其它数据库收录，英文摘要中尽量避免特殊字符(各种数学符号、上下脚标及希腊字母)及由特殊字符组成的数学表达式；第一句不要与英文题名重复；尽量用短句子并避免句形单调；用过去时态叙述主要工作，用现在时态叙述结论，尽量用主动语态代替被动语态。

▲ 参考文献 参考文献应是公开出版物。请充分著录参考文献，引用条数不宜太少，并尽量引用近期国内外文献，采用“顺序编码制”著录。中文参考文献必须附英译文，著录项目应齐全。

▲ 版权与稿酬 《高压物理学报》已加入《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据——数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库、中文科技期刊数据库、中国期刊网、台湾中文电子期刊服务——思博网(CEPS)等，并被Ei Compendex光盘收录。凡经本刊录用的稿件，其著作权(包括光盘版和网络版出版权)便自动转让给《高压物理学报》编辑部，编辑部不再另行通知。来稿一经发表，即付稿酬(包括光盘版和网络版稿酬)。

《高压物理学报》一贯秉承服务科学、服务读者、服务作者的办刊理念，慎重对待每一篇来稿，尊重作者劳动。优秀稿件享有快速发表通道，重大创新性成果可在3个月内刊出。

通信地址：四川绵阳919信箱110分箱《高压物理学报》编辑部，邮政编码：621900

网　　站：www.gywlxb.cn；　电子邮件：gaoya@caep.ac.cn (征订、咨询)

电　　话：(0816)2490042；　传　　真：(0816)2485139

《高压物理学报》编辑部