文章编号:1000-5773(2010)06-0438-05

纳米氧化钛团聚结构的研究*

曲艳东[1],李晓杰[2],刘 元[1]

(1.辽宁工业大学土木建筑工程学院,辽宁锦州 121001;
2.大连理工大学运载工程与力学学部,辽宁大连 116023)

摘要:爆轰形成的高温、高压持续时间短,使得新生的氧化钛来不及长成较大的晶粒,只能形成大量的类球形纳米微粒。在潮湿的爆生气体环境中,这些纳米氧化钛颗粒间的相互作用(如碰撞、摩擦、挤压、渗透和粘附等)比较剧烈,极易聚集成团聚体。初步分析了以硫酸氧钛为钛源、采用爆轰法合成的纳米氧化钛的团聚结构和分散形态,对经过加热至 500 ℃、保温 1 h 热处理后的纳米氧化钛的团聚结构也进行了分析。研究结果表明:用爆轰法合成的纳米氧化钛存在软团聚和硬团聚两种形式,而经过热处理(500 ℃、1 h)的纳米氧化钛的团聚程度得到了一定的改善。此外,还分析了纳米粉体的特性、爆轰特点和爆生气体环境等因素对产生纳米氧化钛团聚结构的影响。

关键词:纳米氧化钛;团聚结构;爆轰法;团聚机理
中图分类号:O389;O793 **文献标识码**:A

1 引 言

凭借颗粒微细、吸收紫外线能力强、光催化性、超亲水性和斥水性以及电磁性等特性,使得纳米氧化钛在催化剂、紫外射线吸收剂、气敏传感器、光电池、日常生活及国防工业等众多领域具有广泛的应用前景[1-3]。诱人的应用前景使得纳米氧化钛的制备研究引起了人们的极大兴趣。目前常用的制备方法有:水解法、溶胶-凝胶法、水热法、沉淀法、微乳液反应法、喷雾热解法和冲击波法等。纳米粉体粒径小、比表面积和表面能都很大,因此极易团聚,而团聚的产生严重影响了纳米粉体优势的充分发挥。目前,团聚问题已经成为阻碍纳米粉体及其相关领域发展的一个世界性难题。国内外众多科研工作者先后开展了相关的研究,在纳米颗粒的分散及团聚控制等技术领域取得了一定的进展。如邵元智等[4]采用小角 X 射线散射方法,对两类具有代表性的纳米团聚的生长分形进行了表征研究。Zarzyck 等[5]和 Flagan 等[6]分别针对各自的合成工艺研究了粉体的团聚问题。Kaliszewski 等[7]和 Maskra 等[8]对团聚机理进行了研究。

作为一种新颖的纳米粉体合成技术,爆轰法也被用于纳米氧化钛的制备[9-12]。和其它制备方法一样,爆轰合成的纳米氧化钛也存在不同程度的团聚,形成了纳米氧化钛的团聚体。考虑到现有的纳米粉体的团聚机理和团聚控制技术都是针对各自的合成工艺而提出的,尚没有关于爆轰合成纳米氧化钛团聚问题的研究报道,因此本工作初步研究了以硫酸氧钛为钛源,用爆轰法合成的纳米氧化钛的团聚结构和分散形态,对经过加热至 500 ℃、保温 1 h 热处理后的纳米氧化钛的团聚行为也进行了分析。此外,剖析了纳米粉体的特性、爆轰特点和爆生气体环境等因素对产生纳米氧化钛团聚结构的影响。

* **收稿日期**:2009-11-15;**修回日期**:2010-06-25
基金项目:辽宁工业大学博士启动基金(Bo9003);沈阳建筑大学省级重点实验室开放基金(SZ-200905)
作者简介:曲艳东(1978—),男,博士,讲师,主要从事爆炸加工、爆炸安全与爆炸力学研究. E-mail:plxfeng2009@sohu.com

2　实　验

2.1　纳米氧化钛的制备

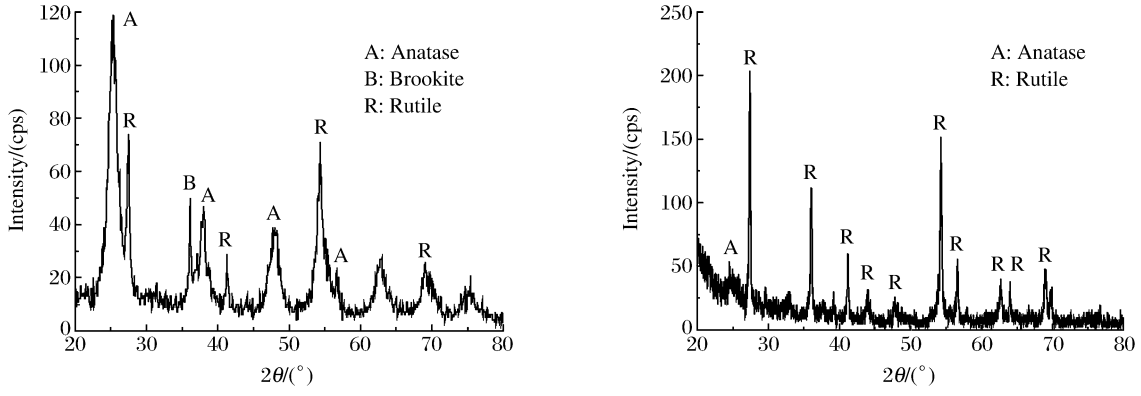
以氢氧化钠、硫酸氧钛、硝酸铵、硫酸亚钛和黑索金炸药为主要材料,按照一定的比例制备预爆混合炸药。随后将适量的塑性起爆药和雷管放入到预爆混合炸药包内,用吊线将其悬挂在爆炸反应器中心进行爆轰合成,待生成的爆轰产物(主要是氧化钛粉末)沉积后收集。将收集的爆轰产物经过初步处理(主要是除去雷管皮和炮线等杂质)后进行实验表征。实验装置和详细的实验过程见参考文献[9-12]。

2.2　纳米氧化钛的后处理及检测

为了研究通过爆轰合成的纳米氧化钛的团聚结构,对经过初步处理(主要是除去雷管皮、氧化铁和炮线等杂质)后的爆轰产物进行了团聚结构表征。为了考察热处理对纳米氧化钛的团聚程度和分散性的影响,特在马弗炉中空气气氛下对爆轰合成的纳米氧化钛进行了加热至 500 ℃、保温 1 h 的热处理,对热处理后的纳米氧化钛的团聚性进行了分析。采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析了爆轰合成的纳米氧化钛和热处理后的纳米氧化钛的晶型结构。用 Tecnai G220S-Twin 型透射电子显微镜对纳米氧化钛团聚体的形貌及结构进行了实验观察。

3　结果与讨论

图 1 是以硫酸氧钛为钛源,用爆轰法合成的纳米氧化钛的 X 射线衍射图谱。从图 1(a) 中可以看出:爆轰反应器内部收集的爆轰产物是由锐钛矿 (Anatase)、金红石 (Rutile) 和板钛矿 (Brookite) 组成的氧化钛混晶。从浅灰色的爆轰产物判断,可能在爆轰产物中含有碳等杂质。但是从图 1(a)的 X 射线衍射图中并没有发现明显的碳等杂质的衍射峰,这可能和爆轰产物中碳等杂质的含量较少有关。而从图 1(b)可以看出,在热处理(500 ℃、1 h)后的氧化钛混晶中的板钛矿的衍射峰已经消失,而金红石的衍射峰强度则显著增强,锐钛矿的衍射峰强度则急剧减少。同时,利用 X 射线衍射线线宽法(Scherrer 公式)对爆轰产物和热处理(500 ℃、1 h)后的氧化钛的平均晶粒度进行了计算。通过计算得到的爆轰产物中锐钛矿、板钛矿和金红石的平均晶粒度分别为 8.1、33.9 和 7.6 nm,而热处理(500 ℃、1 h)后的氧化钛混晶中锐钛矿和金红石的平均晶粒度分别为 9.2 和 34 nm。



(a) The original detonation soot　　(b) After heat treatment at 500 ℃ for 1 h

图 1　硫酸氧钛为钛源爆轰合成的纳米氧化钛的 X 射线衍射图

Fig. 1　X-ray diffraction patterns of the TiO_2 nanoparticles prepared by detonation method using titanyl sulfate as the main raw material

图 2 是将通过爆轰合成的纳米氧化钛样品在无水乙醇中用超声波分散 20 min 后获得的两张不同倍率的透射电子显微照片。从图 2 中可以看出,爆轰合成的氧化钛样品主要由粒径为 10～20 nm 的纳米粒子组成。这和利用 Scherrer 公式计算得到的纳米氧化钛的平均晶粒度基本一致。从图 2 中也能看出,在爆

轰产物中既存在单个的类球型纳米氧化钛颗粒,也存在纳米氧化钛的聚集体。我们分析认为,这主要是由于爆轰合成的纳米氧化钛含有软团聚和硬团聚两种结构所致,其中软团聚结构经过超声波分散处理后很容易变成纳米颗粒,而硬团聚结构则没有被破坏。

图 3 为热处理(500 ℃、1 h)后的爆轰产物在无水乙醇中超声波分散 20 min 后的透射电镜照片,图 3(b)是对图 3(a)中方框部分高倍放大后的照片。从图 3(a)中可以看出,热处理(500 ℃、1 h)后的样品主要由类球形纳米氧化钛颗粒组成。对比图 2 和图 3 不难发现:爆轰合成的原始氧化钛和经过热处理(500 ℃、1 h)后的氧化钛的团聚结构发生了一定的变化,热处理后的纳米氧化钛的团聚程度得到了一定的改善。同时从图 3(b)中可以看出,部分纳米氧化钛的颗粒出现了细化现象,有的颗粒直径甚至减小到了 5 nm 左右。这从一个侧面也反映出了爆轰合成的氧化钛是由细小的颗粒聚集而成的混晶团聚体。

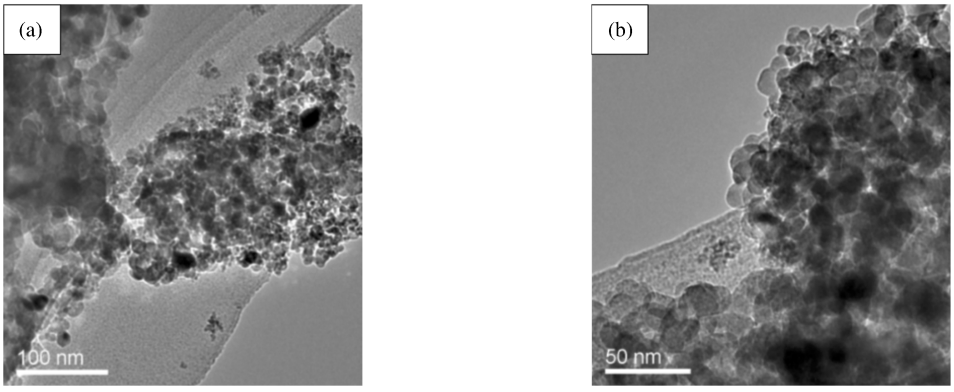


图 2 以硫酸氧钛为钛源爆轰合成的纳米氧化钛团聚结构

Fig. 2 Agglomeration structures of the TiO_2 nanoparticles prepared by detonation method using titanyl sulfate as the main raw material

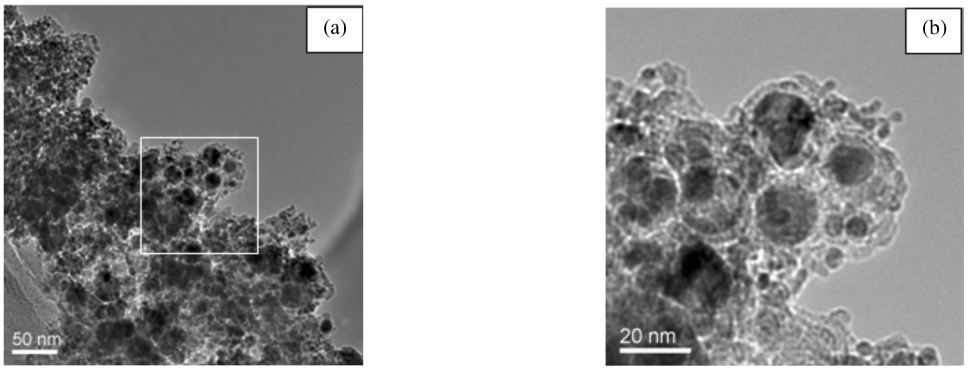


图 3 以硫酸氧钛为钛源爆轰合成的纳米氧化钛热处理后(500 ℃、1 h)的团聚结构

Fig. 3 Agglomeration structures of the TiO_2 nanoparticles prepared by detonation method using titanyl sulfate as the main raw material after heat treatment at 500 ℃ for 1 h

通过对爆轰合成和热处理后纳米氧化钛的团聚结构的研究可以看出,爆轰合成的纳米氧化钛表现出了不同的团聚行为和团聚特征。通过纳米粉体的特性、爆轰特点和爆生气体环境等因素对产生纳米氧化钛的团聚结构的影响的剖析,我们初步认为爆轰合成的纳米氧化钛形成团聚结构的主要原因如下。

(1) 纳米氧化钛颗粒间较强的相互作用

通常情况下,纳米颗粒在气体中团聚的原因主要包括:范德华力,颗粒间的静电作用力,颗粒在潮湿气相中的粘结和颗粒表面润湿性的调整作用。爆轰合成的纳米氧化钛也属于纳米材料,也会因为颗粒间的范德华力和静电力作用而引起纳米氧化钛颗粒的软团聚。特别指出的是,在爆轰合成过程中,水蒸气的形

成会导致爆轰反应器内气体的相对湿度增大,增加了纳米氧化钛颗粒间的硬团聚的结合力,使之在颗粒表面及颗粒间聚集,加剧了纳米氧化钛的团聚。

(2) 纳米氧化钛的高表面能和高活性

由于每个纳米微粒所包含的原子总数较少,其中处于微粒表面层的原子数占总数的比例远大于普通块体材料的比例。这些表面原子价键未饱和,有剩余价键,具有很高的表面能和活性,很不稳定,一旦与其它微粒相遇,表面原子就趋于寻找合适的配体形成价键,相互结合,释放表面能而处于稳定状态,随后将两个独立的纳米微粒联结到一起[13]。在爆生气体流动过程中,气体分子的剧烈运动也会使得纳米氧化钛颗粒间相互碰撞的机会增多,导致纳米氧化钛的硬团聚的形成。

(3) 爆轰作用加剧纳米氧化钛颗粒间的相互作用

在爆轰合成过程中,爆轰反应时间较短,氧化钛晶粒尚来不及快速长大,新生成的氧化钛的尺寸很小,因而其布朗运动非常显著。这些新生成的氧化钛处在高温、高压环境中,压力越高,氧化钛颗粒间的相互作用(如碰撞、摩擦、挤压、渗透等)也就越剧烈,从而导致团聚的加剧。

(4) 爆轰引起微结构变化加重氧化钛团聚

在爆轰过程中,爆轰产生的爆轰波会引起新生的氧化钛粉体的高速运动和相互碰撞。随着氧化钛的无序程度增加,晶格间作用力的减弱,冲击荷载会使晶体中产生高密度的晶体缺陷,从而引起纳米氧化钛的微观结构发生变化[14-15],也会加重纳米氧化钛的团聚。

诚然,爆轰反应过程是一个既快速又复杂的化学变化,现有的研究手段很难详细探究其反应过程,目前人们对它的认识还很不完善。上述有关爆轰合成纳米氧化钛的团聚原因分析还只能是定性描述,其深层次的原因尚待深入考察。例如,借助数值模拟对爆轰反应区内物质的凝聚、生长过程进行深入研究,从纳米粒子尺度、晶型与化学反应和爆轰流动的关系等方面剖析爆轰合成纳米氧化钛的团聚原因也是今后要开展的工作。由于爆炸产物中有少量的碳等杂质,要想获得纯纳米氧化钛,化学除杂处理也是必要的[10]。在化学除杂过程中,纳米氧化钛的团聚结构也可能会发生相应变化,也需要做进一步研究。

4　结　论

(1) 爆轰合成的纳米氧化钛存在软团聚和硬团聚两种团聚结构形式。

(2) 经过热处理(500 ℃、1 h)后,以硫酸氧钛为钛源爆轰合成的纳米氧化钛的团聚结构在一定程度上得到了改善。

(3) 纳米氧化钛颗粒间较强的相互作用力、高表面能和高活性;纳米氧化钛微结构的严重畸变;爆轰反应形成的潮湿爆生气体环境和爆轰引起的纳米氧化钛颗粒间的剧烈相互作用(如碰撞、摩擦、挤压和渗透)等是爆轰合成的纳米氧化钛产生团聚的主要原因。

References:

[1] Yeh Y C, Tseng T Y, Chang D A. Electrical Properties of Porous Titania Ceramic Humidity Sensors [J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(8): 1472-1475.

[2] Gao L, Li Q, Song Z, et al. Preparation of Nano-Scale Titania Thick Film and Its Oxygen Sensitivity [J]. Sens Actuators, 2000(B), 71(3): 179-183.

[3] Gebeyehu D, Brabec C J, Sariciftci N S. Solid-State Organic/Inorganic Hybrid Solar Cells Based on Conjugated Polymers and Dye-Sensitized TiO_2 Electrodes [J]. Thin Solid Films, 2002, 403-404: 271-274.

[4] Shao Y Z, Zhong W R, Ren S, et al. Multifractal Spectra of Growing Clusters in Nano Scale Characterized by Small Angle X-Ray Scattering [J]. Acta Phys Sin, 2005, 54(7): 3290-3296. (in Chinese)
邵元智,钟伟荣,任　山,等. 纳米团聚生长的多重分形谱 [J]. 物理学报, 2005, 54(7): 3290-3296.

[5] Zarzyck I J, Prassa S M, Phalippo U I. Synthesis of Glasses from Gels: The Problem of Monolithic Gels [J]. J Maters Sci, 1982, 17(3): 371-373.

[6] Flagan R C, Lunden M M. Particle Structure Control in Nanoprticle Synthesis from the Vapor Phase [J]. Mater Sci Eng, 1995(A), 204(1): 113-115.

[7] Kaliszewski M S. Heuer A H. Alcohol Interaction with Zirconia Powders [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(6): 1504-1509.

[8] Maskra A, Smith D M. Agglomeration during the Drying of Fine Silica Powders(Part Ⅱ): The Role of Particle Solubility [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(7): 1715-1722.

[9] Qu Y D, Li X J, Li R Y, et al. Preparation and Characterization of the TiO_2 Ultrafine Particles by Detonation Method [J]. Mater Res Bull, 2008, 43(1): 97-103.

[10] Qu Y D, Li X J, Wang X H, et al. Detonation Synthesis of Nanosized Titanium Dioxide Powders [J]. Nanotechnology, 2007, 18(20): 205602(1)-205602(5).

[11] Qu Y D, Li X J, Yan H H, et al. Selective Synthesis of TiO_2 Nanopowders [J]. Glass Phys Chem, 2008, 34(5): 637-639.

[12] Qu Y D. Research on Synthesis of Titanium Dioixde Nanoparticles by Detonation Method [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008: 17-19. (in Chinese)
曲艳东. 爆轰法合成氧化钛纳米粉研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008: 17-19.

[13] Zhang S W, Yang N H. Nanometer Particles Agglomeration in Gas Flows [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2001, 21(2): 87-90. (in Chinese)
张世伟, 杨乃恒. 纳米粒子在气体流动中的团聚过程研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2001, 21(2): 87-90.

[14] Li X J, Qu Y D, Sun G L, et al. Study on the Lattice Distortion of the as-Prepared Nanosized TiO_2 Particles via Detonation Method [J]. J Phys Chem Sol, 2007, 68(12): 2405-2410.

[15] Qu Y D, Li X J, Yan H H. Effects of Detonation on the Microstructure of Nanocrystallites [J]. Rare Metal Mater Eng, 2007, 36(Suppl 3): 249-254. (in Chinese)
曲艳东, 李晓杰, 闫鸿浩. 爆轰对纳米晶体微结构的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(增 3): 249-254.

Study on the Agglomerate Structures of TiO_2 Nanoparticles

QU Yan-Dong[1], LI Xiao-Jie[2], LIU Yuan[1]

(1. *College of Civil Engineering & Architecture, Liaoning University of Technology, Jinzhou* 121001, *China*;
2. *Faculty of Vehicle Engineering and Mechanics, Dalian University of Technology, Dalian* 116023, *China*)

Abstract: The short duration of high temperature and high pressure during the detonation process made the TiO_2 nanoparticles not have enough time to grow into large and fine crystallites and only generate a large number of spherical-like nanoparticles. The rapid interactions between these formed TiO_2 nanoparticles (such as collision, friction, extrusion, infiltration and adhesion) could easily form agglomerate structures in the humid detonation gas environment. The agglomerate structures and dispersion morphologies of the TiO_2 nanoparticles prepared by detonation method using titanium titanyl sulfate as TiO_2 source were studied. In order to reveal the influence of heat treatment on the agglomeration properties of the TiO_2 nanoparticles, the agglomerate structures of the TiO_2 nanoparticles via heat treatment at 500 ℃ for 1 h were also analyzed. Research showed that the soft and hard agglomerates of the TiO_2 nanoparticles were formed and that the agglomerate structures of the TiO_2 nanoparticles after heat treatment could be improved to some extent. The influences of nanoparticle characteristics, detonation characteristics and detonation gas environment on the formation of the agglomerate structures of TiO_2 nanoparticles were also discussed.

Key words: TiO_2 nanoparticles; agglomerate structure; detonation method; agglomeration mechanism