

热处理对爆轰合成的纳米TiO₂混晶的结构相变的影响*

曲艳东^{1)†} 孔祥清¹⁾ 李晓杰²⁾ 闫鸿浩²⁾

1) (辽宁工业大学土木建筑工程学院, 锦州 121001)

2) (大连理工大学工业装备结构分析国家重点实验室, 大连 116023)

(2013年9月16日收到; 2013年10月13日收到修改稿)

采用爆轰法制备了纳米TiO₂混晶体, 初步研究了不同煅烧温度(600 °C和720 °C)和不同煅烧时间(1 h, 2 h, 3.5 h和5 h)对其微结构和结构相变行为的影响, 并应用热动力学理论讨论了从锐钛矿相到金红石相的结构相变过程和相变机理. 研究表明: 随着煅烧温度的升高和煅烧时间的增加, 纳米TiO₂的粒径逐渐增大, 混晶中金红石相的含量逐渐提高. 与常规方法制备的纳米TiO₂不同的是, 在相同煅烧温度和煅烧时间下金红石相的平均生长速率明显低于锐钛矿相. 锐钛矿相完全相变为金红石的温度也明显低于常规方法报道的相变温度. 该研究会控制纳米TiO₂晶体尺寸和批量合成提供一定的理论和实验指导.

关键词: 纳米TiO₂, 相变, 爆轰法, 热处理

PACS: 73.63.Bd, 78.67.Bf, 81.07.-b, 81.07.Bc

DOI: 10.7498/aps.63.037301

1 引言

二氧化钛(TiO₂)有锐钛矿相(anatase)、板钛矿相(brookite)和金红石相(rutile)三种晶型. 锐钛矿和板钛矿相是介稳相, 金红石相是稳定相. 纳米TiO₂的功能在很大程度上取决于粉体的粒度和晶型^[1-3], 因此纳米TiO₂的热稳定性、结构相变和生长动力学问题一直是国内外的热点研究领域之一. Ghanbary等^[4]研究发现溶胶-凝胶法制备的纳米TiO₂在800 °C完成了锐钛矿→金红石的相变过程. Ohsaka等^[5]发现锐钛矿相商品粉末向金红石相转变在800 °C以上. Fang等^[6]研究了热处理对TiO₂纳米管的形貌、晶型结构和光催化性能等的影响. Perego等^[7]研究了锐钛矿相的热稳定性和纳米TiO₂形貌对其相变动力学的影响. Li等^[8]发现溶胶-凝胶法制备的纳米TiO₂在800 °C加热1 h后仍然是锐钛矿相和金红石相的混晶体. 李国华

等^[9]发现水解-沉淀法制备的锐钛矿相纳米TiO₂完全转化为金红石相在800 °C以上. 岳林海等^[10]研究了水解法制备的掺铁TiO₂超微粉的晶粒生长和结构相变行为. 胡林华等^[11]研究了溶胶-凝胶法制备纳米TiO₂结构相变及锐钛矿晶体生长动力学过程. 吴忠华课题组^[12]研究了经不同热处理温度的TiO₂纳米颗粒的结构相变, 纳米颗粒的表面形与界面特性.

作为一种具有工业化应用前景的合成方法, 爆轰合成的纳米粉体往往表现出不同于常规方法的性质, 如纳米粉体的微结构尺寸效应^[13,14]; 强氧化除杂时金红石相变为锐钛矿相的逆相变问题^[15], 在一定程度上热处理可以改善纳米TiO₂的团聚性^[16], 爆轰合成的多晶纳米金刚石的“自锐性”^[17]. 目前, 有关热处理对爆轰合成的纳米TiO₂混晶的结晶程度、晶粒度和结构相变温度等影响尚少有研究报告. 基于此, 本文对爆轰合成的纳米TiO₂混晶

* 国家自然科学基金(批准号:11302094, 11302093, 10572034)、辽宁省教育厅科研项目(批准号: L2011095, L2012221)和辽宁工业大学教师科研启动基金(批准号: X201128)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: plxfeng2009@sohu.com

体进行等温和等时煅烧处理, 初步考察了在热处理过程中纳米 TiO₂ 混晶的结构相变行为, 并分析了煅烧温度和煅烧时间等对其结构相变的影响. 本研究将对实现纳米 TiO₂ 的晶体尺寸与结构相变控制和批量化合成提供一定的理论和实验指导.

2 试验方法

2.1 试样制备

以氢氧化钠、硫酸氧钛、硝酸铵和黑索金炸药为主要材料, 首先按照一定的比例制备预爆混合炸药. 然后, 将适量的塑性起爆药和雷管放入到预爆混合炸药包内部, 用吊线将其悬挂在爆炸反应器中心进行爆轰合成, 收集爆轰产物(主要是 TiO₂ 粉体). 最后, 将爆轰产物经过初步的物理处理(主要是除去雷管皮和炮线等杂质)后进行实验表征. 爆炸反应装置和具体实验操作过程可参考文献 [18].

2.2 试样表征

为了研究热处理对爆轰合成的纳米 TiO₂ 混晶的微结构和结构相变行为的影响, 对经过初步物理处理(主要是除去雷管皮和炮线等杂质)后的爆轰产物(锐钛矿相和金红石相组成的纳米 TiO₂ 混晶)在马弗炉内在空气气氛中于 600 °C 和 720 °C 分别保温 1 h, 2 h, 3.5 h 和 5 h, 炉内冷却至室温. 采用日本理学公司的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析了纳米 TiO₂ 的晶型结构、形状和平均晶粒大小. 测试条件为 Cu 靶, K 射线, $\lambda = 0.15406$ nm, 管压为 40 kV, 管流为 300 mA, 扫描范围为 20°—80°, 测量中采用连续扫描, 扫描速度为 4°/min. 采用美国梅特勒公司生产的 DSC822/TGA/SDTA851 型热重/差热同步分析仪对爆轰合成的纳米 TiO₂ 粉体进行了热分析. 测试条件为: 温度范围为室温—1200 °C, 升温速率为 90 °C/min, 气氛为氮气. 采用 TECNAI G220S-TWIN 型透射电子显微镜对纳米 TiO₂ 颗粒的大小和结构形貌进行了实验观察.

纳米 TiO₂ 混晶中锐钛矿相和金红石相的相对含量可按定量公式计算 [19,20]:

$$X_R = \frac{1}{1.0 + 0.8I_A/I_R}, \quad (1)$$

$$X_A = 1 - X_R, \quad (2)$$

式中, X_R 和 X_A 分别表示纳米 TiO₂ 混晶体中金红石相和锐钛矿相所占的质量分数; I_A 和 I_R 分别表示纳米 TiO₂ 混晶体中 X 射线衍射光谱中锐钛矿相

最强衍射线(面指数 101)($2\theta = 25.4^\circ$) 和金红石相(面指数 110)最强衍射线($2\theta = 27.4^\circ$)的衍射强度.

利用 Scherrer 公式来计算锐钛矿和金红石的平均晶粒尺寸 [21]:

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

式中, D 为晶粒在衍射峰对应晶面发现平面的平均厚度, 以此作为平均晶粒尺寸 (nm), K 为常数, 一般取为 0.89, β 为纳米粒子细化而引起的 X 射线宽化, 可采用对应衍射峰的半高宽数值, 单位为 rad, X 射线波长 $\lambda = 0.15406$ nm, θ 为衍射峰对应的布拉格角.

3 结果及讨论

3.1 热处理对纳米 TiO₂ 结构相变的影响分析

图 1 和图 2 分别是经过等温和等时热处理后的爆轰合成的纳米 TiO₂ 混晶体的 X 射线衍射对比图谱. 从图 1(a) 中可以看出: 没有经过热处理的原始爆轰产物(原始产物)为锐钛矿和金红石相组成的纳米 TiO₂ 混晶. 与原始爆轰产物相比, 在低温煅烧处理 (600 °C) 时, 随着煅烧时间的增加, 纳米 TiO₂ 混晶中锐钛矿相和金红石相的相对含量随着煅烧时间的增加发生了一定的变化, 表现为 X 射线衍射峰的强度变大, 衍射峰变的更加尖锐. 这说明纳米 TiO₂ 的结晶度在一定程度上得到了改善. 对比图 1(a) 和 (b), 可以看出, 随着煅烧温度的升高 (720 °C) 和煅烧处理时间的增加, 纳米 TiO₂ 混晶中锐钛矿相的含量明显降低. 这主要表现为对应锐钛矿相的最强衍射线(面指数 101)的衍射强度变小. 从图 1(b) 还不难看出, 随着煅烧时间的增加, 金红石相的 X 射线衍射强度明显增加, X 射线衍射峰越来越尖锐. 这表明金红石相的结晶度得到进一步改善. 当煅烧温度为 720 °C, 煅烧时间为 3.5 h 时, 锐钛矿相 TiO₂ 的特征衍射峰基本完全消失, 这表明爆轰合成的纳米 TiO₂ 混晶中的锐钛矿相已经完全相变为金红石相. 从图 2 可以看出, 在相同的煅烧时间内, 随着煅烧温度的升高, 金红石相的相对含量逐渐增加, 衍射峰更加尖锐. 对比图 2(a) 和 (b) 可以看出, 经过 720 °C, 3.5 h 热处理后的纳米 TiO₂ 混晶中锐钛矿相已经完全相变为金红石相. 这明显低于常规方法制备的纳米 TiO₂ 在热处理过程中相变为单相金红石相 TiO₂ 的温度(普遍认为在 800 °C 以上 [4,5,7,8], 甚至更高).

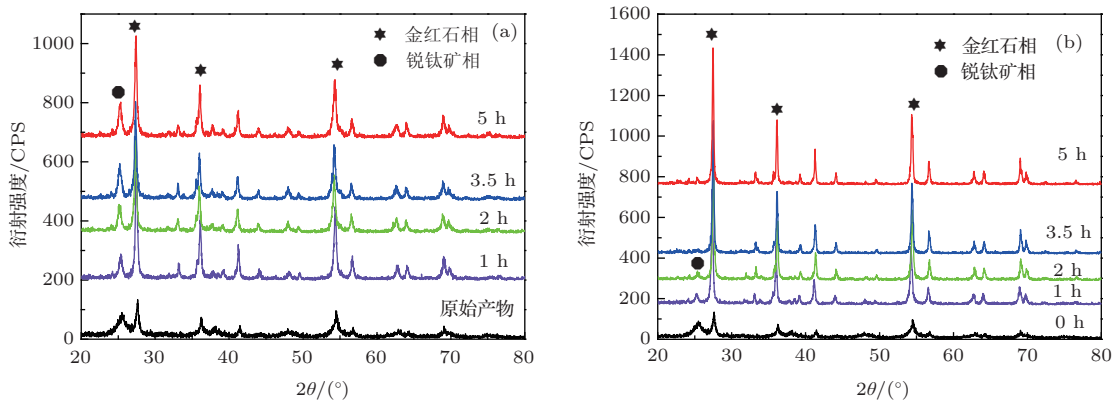


图1 等温热处理后的爆轰合成的纳米 TiO₂ 混晶的 X 射线衍射图 (a) 600 °C; (b) 720 °C

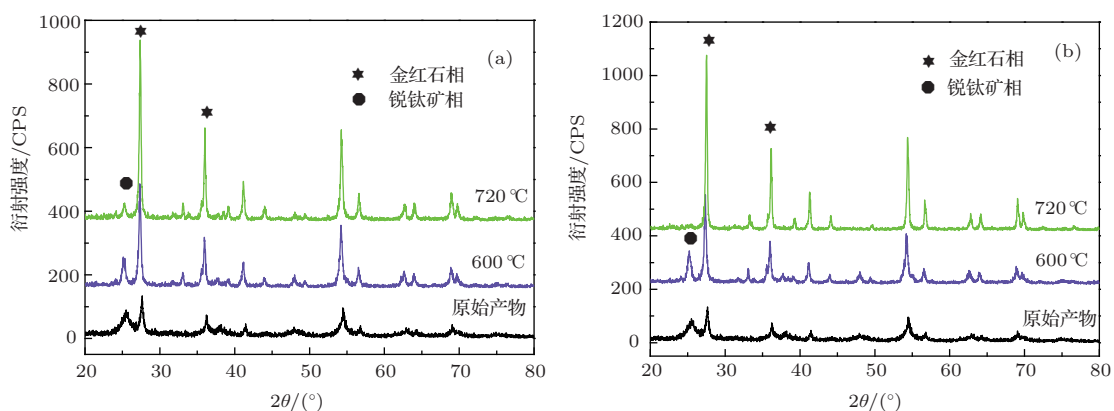


图2 等时热处理后的爆轰合成的纳米 TiO₂ 混晶的 X 射线衍射图 (a) 1 h; (b) 3.5 h

3.2 热处理对纳米 TiO₂ 的粒径生长的影响分析

图3为没有经过热处理的原始爆轰产物(纳米 TiO₂ 混晶体)的热失重和差热曲线. 从该图中可以看出, 热失重曲线在 100—300 °C 间有 22% 的重量损失, 从差热曲线上可以看出在 234.4 °C 附近有一个尖锐的放热峰, 此放热峰可能是 TiO₂ 前驱体失去结合水造成的. 放热峰过后一直到 720 °C 附近在原始爆轰产物样品中没有出现明显的放热峰. 随着温度的升高, 差热曲线上虽然显示有轻微的放热现象, 但是与之对应的热失重曲线比较平缓, 重量损失非常小. 这可能是由于爆轰合成的纳米 TiO₂ 的粒径较小, 比表面积较大, 锐钛矿晶粒在后续长大的过程中, 一部分晶粒长大达到保持锐钛矿相的临界尺寸之后, 转变为金红石相, 此相变过程能够释放一定量的热量.

为了分析热处理对爆轰合成的纳米 TiO₂ 的粒径生长的影响, 按照(1)至(3)式分别计算了纳米

TiO₂ 的成分组成、相对含量和平均晶粒度, 具体结果如表 1 所示.

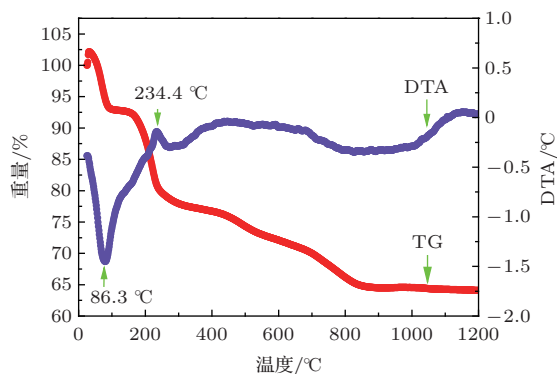


图3 没有经过热处理的爆轰合成的纳米 TiO₂ 混晶体的热失重和差热曲线

从表 1 可以看出: 在相同热处理温度下, 随着热处理时间的增加, 虽然纳米 TiO₂ 的平均粒径从总体上表现出长大的趋势, 但是其晶粒长大幅度却不相同. 在最初的 1 h 内, 纳米 TiO₂ 的粒径长大的趋势比较明显. 随着煅烧温度的不断升高, TiO₂ 粒

径的长大程度也就越明显. 例如, 经过 600 °C, 1 h 热处理后的锐钛矿相的平均粒径增长了 93.6%, 而金红石相的平均粒径则增长了 61.5%. 同时, 在煅烧过程中, 还伴随着锐钛矿相向金红石相的结构相变过程. 然而, 通过比较发现, 爆轰合成的纳米 TiO₂ 混晶中的金红石相和锐钛矿相在相同的煅烧温度和煅烧时间下具有明显不同的平均生长速率,

其中锐钛矿相的平均生长速率更快些. 而常规方法制备的纳米 TiO₂ 在热处理过程中金红石相的平均生长速率往往更快些^[11]. 通过比较发现, 爆轰合成的纳米 TiO₂ 混晶体更容易发生锐钛矿 → 金红石相的结构相变, 锐钛矿全部转化为金红石相的相变温度明显降低.

表 1 热处理后的纳米 TiO₂ 的相的含量和粒径尺寸

加热时间/h	600 °C				720 °C			
	锐钛矿相		金红石相		锐钛矿相		金红石相	
	尺寸/nm	含量/%	尺寸/nm	含量/%	尺寸/nm	含量/%	尺寸/nm	含量/%
0	9.4	34.8	18.2	65.2	9.4	34.8	18.2	65.2
1	18.2	17.5	29.4	82.5	26.0	81	30.8	91.9
2	16.0	27.7	25.4	72.3	28.8	60	34.5	94
3.5	15.5	31.7	25.0	68.3	—	—	36.6	100
5	37.9	24.4	23.4	75.6	—	—	35.8	100

3.3 热处理对纳米 TiO₂ 微结构影响分析

图 4(a) 是爆轰合成的纳米 TiO₂ 混晶经过 600 °C, 5 h 高温处理后的 TEM 图. 从该图中可以看出, 纳米 TiO₂ 的平均颗粒粒径约为 30 nm, 个别大颗粒的粒径约为 50 nm, 这和利用 Scherrer 公式计算的结果基本符合. 图 4(b) 是爆轰合成的纳米 TiO₂

混晶经过 720 °C, 5 h 高温热处理后的 TEM 图. 从该图中不难看出, 纳米 TiO₂ 颗粒的粒径出现了轻微的生长现象, 部分 TiO₂ 颗粒表面出现了熔化现象. 小粒径的 TiO₂ 颗粒的熔化、聚集和生长, 从而导致邻近的两个或更多的纳米 TiO₂ 小颗粒形成一个较大的颗粒.

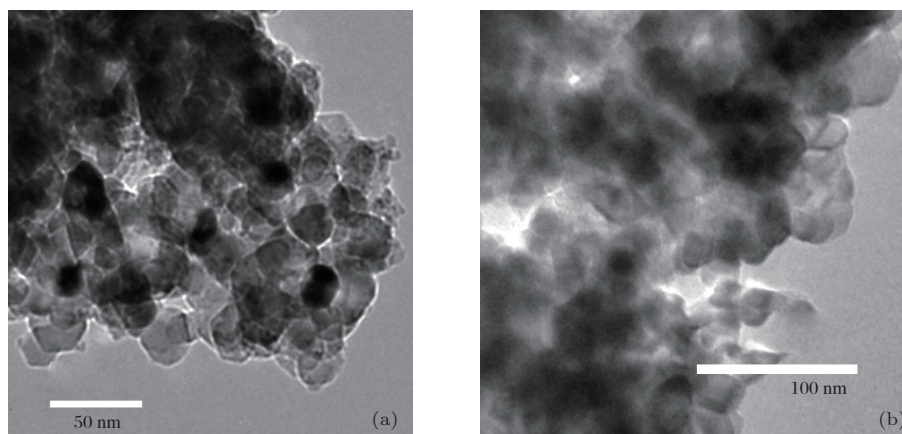


图 4 等时热处理的爆轰合成的纳米 TiO₂ 的 TEM 图 (a) 600 °C, 5 h; (b) 720 °C, 5 h

3.4 纳米 TiO₂ 混晶的相变机理分析

通常情况下, 金红石相的热稳定性、耐热性和化学稳定性均优于锐钛矿相^[22]. 通过前面的分析不难看出, 爆轰合成的纳米 TiO₂ 混晶在热处理过程中较容易发生锐钛矿 → 金红石的结构相变过程.

通常情况下, 制备方法, 粉体的相组成, 掺杂物, 晶粒大小, 形状, 颗粒结构的不完整性 (内部存在结构缺陷) 等均会不同程度的影响纳米 TiO₂ 的结构相变过程^[23-25]. 爆轰合成的纳米 TiO₂ 混晶中已存在的金红石相必将成为晶种, 从而诱导锐钛矿相 → 金红石相的结构相变过程. 这主要表现为: 经过不

同煅烧温度和煅烧时间后, 纳米 TiO₂ 混晶均不同程度的表现出了晶粒长大和相变现象, 这必然导致其晶粒尺度的变大. 同时, 由于爆轰作用和爆轰产物的在膨胀骤冷阶段的散热不均匀和晶格参数有关, 产生晶格畸变^[13,16], 也可能会促进锐钛矿相 → 金红石相的结构相变, 导致相变温度降低. 但是, 在热处理的过程中, 纳米 TiO₂ 混晶中的金红石相和锐钛矿相的平均生长速率却明显地不同, 表现为在相同的煅烧温度和煅烧时间下, 锐钛矿相的平均生长速率更快些. 可能与沉淀法制备的 TiO₂ 相变机理类似, 随着煅烧温度的升高和煅烧时间的增长, 金红石相的新生成也是从相互接触的锐钛矿粒子的界面开始. 至于更深层次的原因, 需要进一步分析研究. 此外, 在煅烧处理的过程中, 部分 TiO₂ 颗粒的表面出现了熔化现象, 这可能与纳米材料的熔点普遍较低^[26]有关. 至于纳米 TiO₂ 的颗粒粒径长大的原因, 可能与粒径小的 TiO₂ 颗粒表面熔化有关. 由于邻近的小粒径的纳米 TiO₂ 颗粒的熔化、聚集和生长, 从而导致邻近的纳米 TiO₂ 小颗粒形成比较大的颗粒. 此外, 从图 1(b) 中还可以看出, 煅烧温度为 720 °C, 经过 3.5 h 热处理后的纳米 TiO₂ 混晶的衍射线已经没有锐钛矿相. 然而, 在相同的煅烧温度下, 热处理 5 h 后, 在 X 射线衍射图谱出现了一些衍射强度非常小的衍射峰, 我们分析可能和爆轰产物存在的少量的氧化铁等杂质有关. 至于真正的原因, 尚待进一步研究.

4 结 论

实验研究表明: 与常规方法制备的纳米 TiO₂ 不同, 在相同煅烧温度 (600 °C 和 720 °C) 和煅烧时间 (1 h, 2 h, 3.5 h 和 5 h) 下, 爆轰合成的纳米氧化钛混晶结构中金红石相的平均生长速率明显地低于锐钛矿相, 锐钛矿相的尺寸效应更显著些. 爆轰合成的纳米 TiO₂ 混晶中已有的金红石相会诱导锐钛矿相 → 金红石相的结构相变过程, 使得锐钛矿相全部转变为金红石相的转变温度 (720 °C) 明显低于常规方法报道的温度 (800 °C 以上). 热处理有效地改善了爆轰合成的纳米 TiO₂ 混晶体的结晶度, 促使锐钛矿相向金红石相转变. 下一步, 我们将尽可能地获取更多的爆轰合成的纳米 TiO₂ 混晶的微观结构信息, 深入研究爆轰合成条件和晶体缺陷等对纳米 TiO₂ 熔点的影响, 进一步剖析热处理对爆轰合成的纳米 TiO₂ 混晶的界面熔化和晶粒生

长的影响问题.

参考文献

- [1] Tanaka K, Capule M F V, Hisanaga T 1991 *Chem. Phys. Lett.* **187** 73
- [2] Zhang T H, Piao L Y, Zhao S L, Xu Z, Wu Q, Kong C 2012 *Chin. Phys. B* **21** 118401
- [3] Xiong B T, Zhou B X, Bai J, Zheng Q, Liu Y B, Cai W M, Cai J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3713
- [4] Ghanbary F, Modirshahla N, Khosravi M, Behnajady M A 2012 *J. Environ. Sci-China* **24** 750
- [5] Ohsaka T, Yamaoka S, Shimomura O 1979 *Solid State Community* **30** 345
- [6] Fang D, Luo Z P, Huang K L, Lagoudas D C 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 6451
- [7] Perego C, Revel R, Durupthy O, Cassaignon S, Jolivet J P 2010 *Solid State Sciences* **12** 989
- [8] Li W, C Ni, Lin H, Shah S I, Huang C P 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 6663
- [9] Li G H, Xu Z D, Wang D W 2002 *J. Inorg. Mater* **17** 422 (in Chinese)[李国华, 徐铸德, 王大伟 2002 无机材料学报 **17** 422]
- [10] Yue L H, Shui M, Xu Z D, Zheng Y F 2000 *Chinese J. Inorg. Chem.* **16** 793 (in Chinese)[岳林海, 水淼, 徐铸德, 郑遗凡 2000 无机化学学报 **16** 793]
- [11] Hu L H, Dai J, Liu W Q, Dai S Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1115
- [12] Chen Z J, Wang W, Cai Q, Chen X, Wu Z H, Li R P, Chen C Q, Pan W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5793 (in Chinese)[陈中军, 王维, 蔡泉, 陈兴, 吴忠华, 李蓉萍, 车传强, 潘伟 2008 物理学报 **57** 5793]
- [13] Li X J, Qu Y D, Sun G L, Jiang D A, Ouyang X 2007 *J. Phys. Chem. Solids* **68** 2405
- [14] Chen Q, Ma F, Yun S R, Huang F L 1999 *Chinese J. Mater Res.* **13** 317 (in Chinese)[陈权, 马峰, 恽寿榕, 黄风雷 1999 材料研究学报 **13** 317]
- [15] Qu Y D, Li X J, Wang X H, Liu D H 2007 *Nanotechnology* **18** 205602
- [16] Qu Y D, Li X J, Liu Y 2010 *Chinese J. High Pressure Phys.* **24** 438 (in Chinese) [曲艳东, 李晓杰, 刘元 2010 高压物理学报 **24** 438]
- [17] Zhang K, Zhang L Q 2011 *Superhard Materials Engineering* **23** 22 (in Chinese)[张凯, 张路青 2011 超硬材料工程 **23** 22]
- [18] Qu Y D 2008 *Ph. D. Dissertation* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [曲艳东博士学位论文 (大连: 大连理工大学)2007]
- [19] Qu Y D, Li X J, Yan H, Ouyang X 2008 *Glass Phys. Chem.* **34** 637
- [20] Gribb A A, Banfield J F 1997 *Am. Mineral* **82** 717
- [21] Qu Y D, Li X J, Li R Y, Yan H H, Ouyang X, Wang X H 2008 *Mater Res. Bull.* **43** 97
- [22] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2135 (in Chinese) [胡林华, 戴松元, 王孔嘉 2003 物理学报 **52** 2135]

- [23] Qu Y D, Li X J, Zhang Y J, Sun G L, Wang X H 2006 *J. Functional Materials* **37** 1838 (in Chinese) [曲艳东, 李晓杰, 张越举, 孙贵磊, 王小红 2006 功能材料 **37** 1838]
- [24] Li W, Ni C, Lin H, Huang C P, S Ismat Shaha 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 6663
- [25] Zhang H Z, Banfield J F 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 3481
- [26] Puri P, Yang V 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 11776

Effect of thermal treatment on the structural phase transformation of the detonation-prepared TiO₂ mixed crystal nanoparticles*

Qu Yan-Dong^{1)†} Kong Xiang-Qing¹⁾ Li Xiao-Jie²⁾ Yan Hong-Hao²⁾

1) (College of Civil Engineering and Architecture, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

2) (State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment; Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

(Received 16 September 2013; revised manuscript received 13 October 2013)

Abstract

Nanoparticles of TiO₂ mixed crystals (anatase phase and rutile phase) are prepared by detonation method. Morphologies and structural phase transformation behaviors of the as-prepared TiO₂ nanoparticles are investigated for different annealing temperatures (600 °C and 720 °C) and durations of annealing time (1, 2, 3.5, and 5 h). The structural phase transformation process and transformation mechanism are also discussed within the framework of the thermodynamic theory. Results show that with the increase of the annealing temperature and annealing time, the particle size of the detonation-prepared TiO₂ nanoparticles increases gradually and the relative content of rutile phase in the TiO₂ mixed crystal nanoparticles is improved. Compared with the TiO₂ nanoparticles prepared by the conventional methods, the mean growth rate of rutile phase is obviously slower than that of anatase phase at the same annealing temperature and annealing time. It is obvious that the temperature at which the anatase phase completely changes into the rutile phase is lower than that of the TiO₂ nanoparticles prepared by using other methods. These results are helpful for realizing the control of particle size and phase transformation of TiO₂ nanoparticles. Meanwhile, the results can also provide us the theoretical and experimental bases for mass production of TiO₂ nanoparticles in the future.

Keywords: TiO₂ nanoparticles, phase transformation, detonation method, thermal treatment

PACS: 73.63.Bd, 78.67.Bf, 81.07.-b, 81.07.Bc

DOI: 10.7498/aps.63.037301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos 11302094, 11302093, 10572034), the Scientific Research Project of Education Department of Liaoning Province, China (Grant Nos L2011095, L2012221), and the Primitive Scientific Research Foundation for the Teachers of Liaoning University of Technology, China (Grant No X20112895).

† Corresponding author. E-mail: plxfeng2009@sohu.com