

# 爆温对气相爆轰合成纳米 $\text{TiO}_2$ 结构和性能的影响

闫鸿浩, 吴林松, 李晓杰, 赵铁军

(大连理工大学 工业装备结构分析国家重点实验室, 大连 116024)

**摘 要:** 采用气相爆轰法制备纳米  $\text{TiO}_2$  粉末, 并研究爆温对样品的结构和性能的影响。使用 XRD、TEM 及甲基橙溶液降解来表征样品的结构与性能。结果表明: 爆温对样品中金红石相含量有一定影响, 在爆温为 2524 K 时, 金红石相含量达到最大值 92.2%; 爆温对样品的平均粒径有重大影响, 爆温与样品的平均粒径呈线性关系, 爆温越高, 样品的平均粒径越大, 当爆温由 2399 K 提高到 3114 K 时, 平均粒径由 87.2 nm 提高到 172.9 nm; 爆温对样品的光催化性有着间接影响, 爆温越高, 样品的平均粒径越大, 光催化效能降低。当爆温为 2399 K 时, 制备样品的平均粒径为 87.24 nm, 锐钛矿比例为 31.7%, 光催化活性最高, 在紫外光下 40 min 甲基橙溶液降解率为 90.82%, 反应速率常数  $k$  为 0.062。

**关 键 词:** 气相爆轰合成; 纳米氧化钛; 爆温; 粒径; 光催化性

中图分类号: O389 文献标识码: A

## Influence of Explosion Temperature on Structure and Property of Nano- $\text{TiO}_2$ Prepared by Gaseous Detonation Method

YAN Hong-Hao, WU Lin-Song, LI Xiao-Jie, ZHAO Tie-Jun

(Department of Engineering Mechanics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:**  $\text{TiO}_2$  powders were fabricated by gaseous detonation method, and influences of explosion temperature on phase composition, crystallite size and photocatalytic property of  $\text{TiO}_2$  were studied. The prepared samples were characterization by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). Photocatalytic performance was determined by degradation of methyl orange dye under UV irradiation. The results show that explosion temperature has a significant effect on mean particle size and weight fraction of rutile in the samples. The maximum percent content of rutile is 92.2% when explosion temperature is 2524 K. The average particle size has linear relationship with explosion temperature, and the sample particle sizes increase from 87.2 nm to 172.9 nm with explosion temperature increasing from 2399 K to 3114 K. Explosion temperature exerts an indirect influence on photocatalytic performance. Photocatalytic performance decreases with explosion temperature increment. At 2399 K, the sample exerts the highest photocatalytic activity that the degradation rate of methyl orange solution can achieve 90.82% under UV light for 40 min, and the fraction of anatase and mean particle size is 31.7% and 87.24 nm, respectively.

**Key words:** gaseous detonation; nano- $\text{TiO}_2$ ; explosion temperature; particle mean size; photocatalysis

收稿日期: 2016-05-13; 收到修改稿日期: 2016-07-18

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(10872044, 10602013, 10972051, 10902023, 11672068)

National Natural Science Foundation of China (10872044, 10602013, 10972051, 10902023, 11672068)

作者简介: 闫鸿浩(1974-), 男, 博士, 副教授. E-mail: dlutpaper@163.com

通讯作者: 李晓杰, 教授. E-mail: 923309973@qq.com

TiO<sub>2</sub> 是目前应用最广泛的一种纳米半导体光催化剂, 自 1972 年 Honda 和 Fujishima 发现单晶 TiO<sub>2</sub> 电极在光照下能够光催化分解水以来, TiO<sub>2</sub> 便以其在治理环境污染(降解空气中和水中的有机污染物)和新能源(制备 H<sub>2</sub> 和烃类、太阳能电池等)方面的应用潜力得到广泛关注<sup>[1-5]</sup>。

气相爆轰法是直接利用气体前驱体或通过加热等方法将前驱体变为气体, 并在气体状态与可燃气体爆炸源点火引爆, 最后形成超细微粉的方法。它的优点是易操作, 设备要求低, 反应速率快, 只要选择合适的爆轰系统, 调节反应气体种类, 改变初始气体的压力和温度, 选择强起爆方式等就可以得到纯度高、分散性好、粒径分布均匀和团聚小的纳米粉体<sup>[6]</sup>。

在气相爆轰合成纳米材料中, 通常通过改变初始条件如初始温度<sup>[7]</sup>和前驱体的量<sup>[8]</sup>等来研究其对样品形貌及性质的影响, 而没有考虑爆温对样品形貌及性质的影响。本工作通过调节 H<sub>2</sub> 的体积分数来调节反应产生的爆热, 通过爆热用内插法计算爆温, 使用 TEM 和 XRD 等技术对样品进行表征, 研究爆温对样品结构和性能的影响。

1 实验与爆温计算

1.1 气相爆轰法制备纳米 TiO<sub>2</sub>

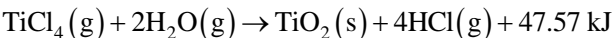
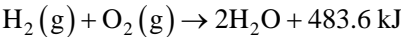
实验采用自制气相温控爆轰管<sup>[9]</sup>, 它是由内径 100 mm, 长度为 1100 mm 的钛管和钛法兰盘组成的圆筒形密闭容器, 容积为 8.6 L。同时装备有起爆点、进料口、真空表和温控系统等。

首先通过温控系统将气相爆轰管加热至 403 K, 用真空泵将管内抽成真空(真空度-0.09), 之后注入 5 mL 的液态 TiCl<sub>4</sub>, 通过观察真空表的指针变化, 可知溶液的气化程度; 然后通入氢气, 注入的氢气体积可以通过压力表上的数值计算出来; 最后通入氧气使真空表读数为 0, 静置 3~5 min, 待气体充分混合均匀后, 引爆混合气体, 20 min 后, 可收集到白色粉末状样品, 并对样品进行干燥脱酸。实验参数见表 1。

1.2 爆温计算

爆温是指可爆混合气体在爆炸过程中, 全部爆热将爆炸产物加热到的最高温度。爆温的精确测量在技术上有相当难度, 因此它的理论计算就显得格外重要。本文采用内插法来计算爆温。

实验中的化学反应方程式为:



根据盖斯定律, Q<sub>p</sub> 可以表示为:

$$Q_p = \sum n_{\beta i} \Delta H_{f, \beta i}^0 - \sum n_{\alpha i} \Delta H_{f, \alpha i}^0$$

可以计算出各实验产生的爆热, 由热力学定律可知:

$$Q_p = T_f \sum n_i C_{ni}^f - T_0 \sum n_i C_{ni}^0$$

式中, Q<sub>p</sub> 为定压爆热; n<sub>i</sub> 为爆炸产物的物质的量; C<sub>ni</sub><sup>f</sup> 为爆炸产物中组分 i 在 T<sub>f</sub> 温度时的定压热容; C<sub>ni</sub><sup>0</sup> 为爆炸产物中组分 i 在 T<sub>0</sub> 温度时的定压热容。

通过纯物质热化学手册<sup>[10]</sup>, 可以查到 TiO<sub>2</sub>、HCl 和 H<sub>2</sub>O 的热力学参数如表 2 所示, 利用内插法可以计算出爆温, 计算结果见表 1。

表 1 实验参数

Table 1 Experiment parameter

Sample	Initial temperature/K	Amount of TiCl <sub>4</sub> /mL	Explosible gas	Molar ratio of TiCl <sub>4</sub> and H <sub>2</sub>	Volume fraction of H <sub>2</sub>	Molar weight of H <sub>2</sub> /mol	Explosion heat /kJ	Explosion temperature/K
1	403	5	H <sub>2</sub>	1:1	0.12	0.046	12.22	2399
2	403	5	H <sub>2</sub>	1:2	0.25	0.096	25.50	2524
3	403	5	H <sub>2</sub>	1:3	0.37	0.143	36.86	2848
4	403	5	H <sub>2</sub>	1:4	0.50	0.193	48.95	3114

表 2 热力学参数

Table 2 Thermochemical data of substances

Enthalpy of formation substance	C <sub>P</sub> <sup>400</sup> /(J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	C <sub>P</sub> <sup>2000</sup> /(J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	C <sub>P</sub> <sup>3000</sup> /(J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>	62.836	78.872	100.416
HCl	29.203	35.618	37.269
H <sub>2</sub> O	34.261	51.185	55.747

### 1.3 表征设备

D/MAX 2400 X 射线粉末衍射仪, Cu 靶( $K\alpha$ ,  $\lambda=0.14506$  nm), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描角度  $10^\circ\sim 90^\circ$ , 扫描速度为  $8^\circ/\text{min}$ 。

TF30 场发射透射电镜。

### 1.4 光催化实验

在紫外光下通过降解甲基橙来确定样品的光催化活性, 使用 300 W 汞灯, 甲基橙染料的初始浓度为 10 mg/L, 初始 pH 为 7, TiO<sub>2</sub> 粉末的用量为每 400 mL 甲基橙溶液 100 mg。在进行光催化反应之前, 反应溶液先在黑暗环境中搅拌 30 min, 以确保吸附-脱附平衡。每隔 10 min 收集一次溶液样品, 离心后使用紫外分光光度计测定其吸光度, 光催化降解率由以下公式计算:

$$DC = \left[ \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] \times 100\%$$

其中  $C_0$  是吸附平衡后甲基橙溶液的初始浓度,  $C_t$  是紫外光照射时间为  $t$  时的溶液浓度。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD 分析

图 1 为所有样品的 XRD 图谱,  $2\theta=25.3^\circ$ 、 $36.9^\circ$ 、 $37.8^\circ$ 、 $38.6^\circ$ 、 $48.1^\circ$ 、 $53.9^\circ$ 、 $55.1^\circ$ 、 $62.7^\circ$ 、 $68.8^\circ$ 、 $75.1^\circ$  等处的衍射峰对应着 TiO<sub>2</sub> 的锐钛矿相(JCPDS 83-2243),  $2\theta=27.4^\circ$ 、 $36.1^\circ$ 、 $41.2^\circ$ 、 $54.3^\circ$ 、 $56.6^\circ$ 、 $69.0^\circ$  等处的衍射峰对应着金红石相(JCPDS 78-1508), 由此可知, 所得样品为 TiO<sub>2</sub> 金红石锐钛矿混晶, 同时, 衍射峰尖锐且强度明显, 说明样品结晶度较好。

图 2 为 H<sub>2</sub> 含量和反应爆温与样品中金红石相含量关系图, 由图可知, 当 H<sub>2</sub> 含量为 12%、25%、37% 和 50% 时, 样品中金红石相含量分别为 68.3%、92.2%、39.7% 和 31.0%。这与 Aerosil 法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 结果基本一致<sup>[11]</sup>: 氢气体积浓度在 15%~17% 时, 可得到纯净金红石相纳米 TiO<sub>2</sub>; 氢气体积浓度小于 15% 或在 17%~30% 时, 可得到混晶型纳米 TiO<sub>2</sub>。

由图 2 可知, 产物中金红石相含量在爆温为 2524 K 时出现最大值, 之后随着爆温的提高逐步降低。这是由于在气相爆轰反应中, 首先生成锐钛矿相分子簇, 接下来锐钛矿相分子簇生长为锐钛矿颗粒或转变为金红石相分子簇, 施利毅等<sup>[12]</sup>指出, 这两种反应处于竞争关系。随着爆温升高, 锐钛矿相转化为金红石相速率加快, 但当爆温升高到一定值时, 锐钛矿相颗粒的生长速率大于其转化速率, 使得金红石相含量降低。Yang 等<sup>[13]</sup>指出, 在高温反应

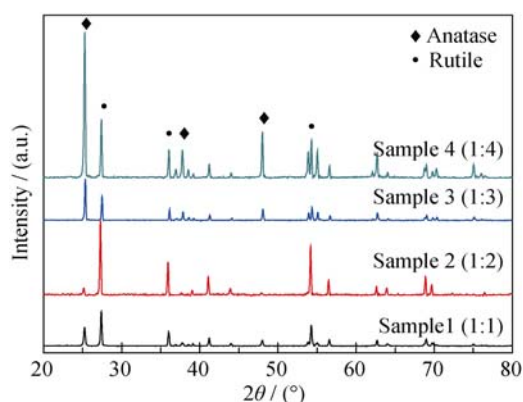


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples

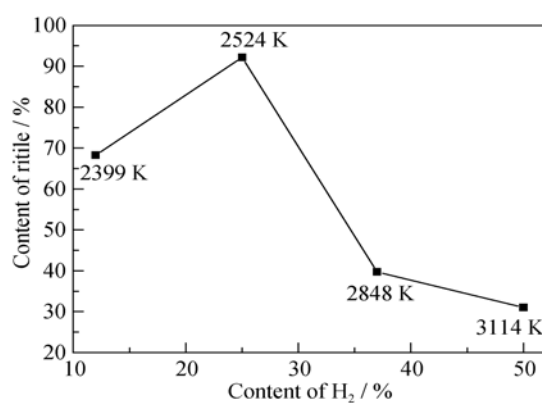


图 2 H<sub>2</sub> 含量和爆温与样品中金红石相含量关系

Fig. 2 Effect of H<sub>2</sub> content (vol%) and explosion temperature (K) on the rutile weight fraction (%) in the sample

中, 纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒因熔点较低而处于液态, 液态纳米 TiO<sub>2</sub> 由于冷却率较高而处于过冷态, 在这种状态下, 将优先生成亚稳定态, 也就是锐钛矿相颗粒。Atsou 等<sup>[14]</sup>指出 TiO<sub>2</sub> 粒子表面和内部缺陷对锐钛矿相向金红石相的转变有着重大影响, 在高温条件下, TiO<sub>2</sub> 颗粒表面极易发生融合反应, 同时高温下晶体缺陷也会大大减少, 使得转变速率变慢。施利毅等<sup>[12]</sup>使用高温气相氧化法制备纳米 TiO<sub>2</sub>, 金红石相含量最大值出现在 1573 K; Yang 等<sup>[13]</sup>使用火焰燃烧法制备纳米 TiO<sub>2</sub>, 金红石相含量最大值出现在 1700 K; Atsou 等<sup>[14]</sup>使用 Aerosol 法制备纳米 TiO<sub>2</sub>, 金红石相含量最大值出现在 1280 K。和其他方法相比, 气相爆轰法中金红石含量最大值出现在 2524 K, 这主要是由于在气相爆轰反应中, 反应停留时间较短<sup>[15]</sup> (一般在不到 100ms 之内反应完毕)造成的。

样品的平均晶粒度可由谢乐公式计算:  $D=K\lambda/\beta\cos\theta$ , 式中  $D$  为晶粒在衍射峰对应晶面法线平均厚度, 以此作为平均晶粒大小(nm);  $\lambda$  为所用 X 射线波长(0.154 nm);  $\beta$  为对应衍射峰的半峰宽, 单位为

弧度;  $\theta$  为衍射峰对应的布拉格角;  $K$  为常数, 一般取 0.89。一般当晶粒小于 50 nm 时, 测量值与实际值相近, 而当晶粒大于 100 nm 时, Scherrer 将不再适用<sup>[16]</sup>。从 TEM 照片(图 3)可知, 制备的样品平均粒径均在 50 nm 以上, 样品 2~4 粒径在 100 nm 以上, 这使得 Scherrer 公式计算结果并不准确, 需通过 TEM 分析来计算其平均粒径。样品中锐钛矿相与金红石相的比例由 Spurr-Myers 公式计算的结果见表 3。

样品的比表面积数据见表 3, 样品比表面积均较小且无规律, 可能是由于气相爆轰法所制备的产物颗粒较大, 且粒径分布不均造成的。

2.2 TEM 分析

图 3 是各样品的 TEM 照片, 从图中可以看出, 样品 1 粒径大多分布在 50~130 nm 之间, 平均粒径为 87.2 nm, 粒径分布较为平均, 没有明显的大颗粒, 颗粒形貌不规则, 呈树枝状结构。样品 2 粒径分布范围在 50~200 nm 之间, 平均粒径 110.9 nm, 颗粒形貌向着球形过渡, 分散性较好。样品 3 粒径在 50~300 nm 之间, 平均粒径为 146.51 nm, 颗粒以球形为主, 并有少量的小颗粒和多边形, 分散性良好。样品 4 粒径分布范围在 60~300 nm 之间, 平均粒径 172.9 nm, 颗粒形貌以球形为主, 并有少量的规则的多边形。

由图 3 可以看出, 在  $\text{TiCl}_4$  浓度不变的情况下, 爆温与粒径基本符合线性关系。爆温相对较低时, 生成的  $\text{TiO}_2$  颗粒的粒径相对较小。随着  $\text{H}_2$  含量的增加, 爆温也相对升高, 样品的颗粒粒径将会逐渐增大, 球形度也越来越好。这是由于在爆温升高的情况下, 分子的平均自由程增大, 颗粒间碰撞加剧, 颗粒凝结生长速率增大; 反应生成的小颗粒边界表面能很大并且熔点较低, 因此极易发生融合反应, 其单分子层外延生长和表面反应速率加快, 颗粒间相互碰撞、凝结长大的几率也相应增加。同时, 爆温对球形度的影响也符合 Kruis 颗粒长大模型: 处

表 3 样品的粒径, 各相含量和比表面积

Table 3 Particle size, phase content and surface area of samples

Sample	Content of Anatase and Rutile/%	$D_{\text{XRD}}/\text{nm}$	$D_{\text{TEM}}/\text{nm}$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
1	A:31.7; R:68.3	A: 36.62; R: 42.80	87.2	15.72
2	A:7.8; R:92.2	A: 36.95; R: 47.87	110.9	33.81
3	A:60.3; R:39.7	A: 51.31; R: 56.97	146.5	14.71
4	A:69.0; R:31.0	A: 39.88; R: 43.03	172.9	21.00

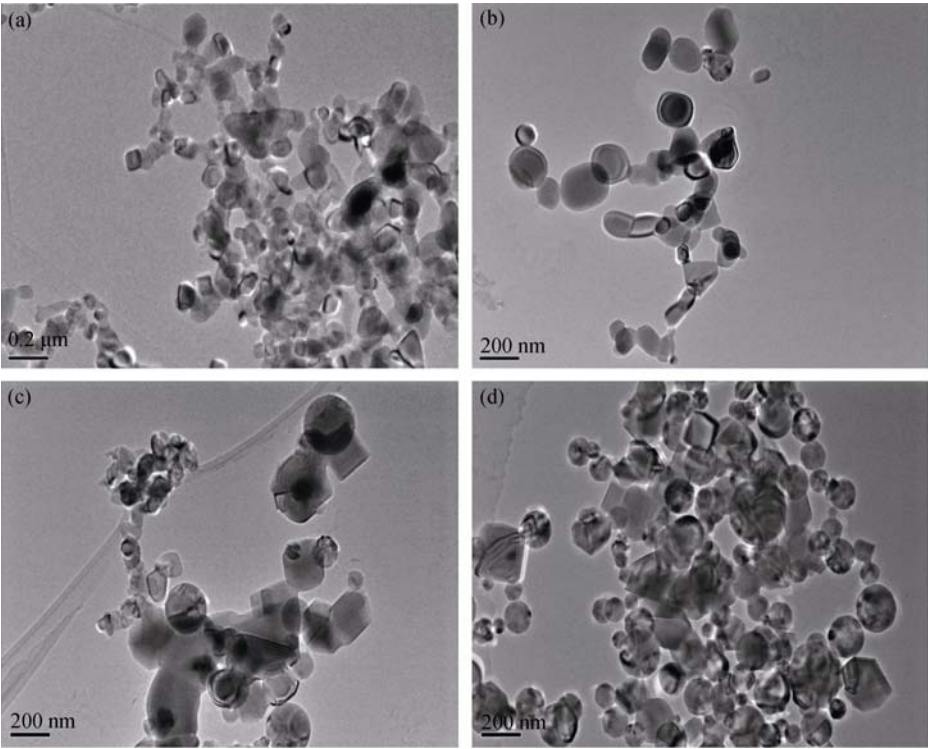


图 3 不同样品的 TEM 照片  
Fig. 3 TEM image of different samples  
(a) Sample-1; (b) Sample-2; (c) Sample-3; (d) Sample-4

于高温流场中的颗粒由于不断连续碰撞而凝结在一起,当温度较高时,颗粒的凝结速率明显大于其碰撞速率,易形成球状颗粒;当温度降低或者颗粒尺寸分布不均且颗粒较大时,则易形成树枝状的颗粒聚集体。

### 2.3 光催化性分析

图4为不同样品的甲基橙溶液降解率与时间的关系曲线,从图中可以看出,样品1的光催化活性最高,在40 min时,甲基橙溶液降解率为90.82%。随着爆温的升高,样品的光催化性逐渐下降,样品2在40 min时,甲基橙的降解率为49.2%;而样品3在40 min时,甲基橙的降解率为40.79%;样品4在40 min时,甲基橙的降解率为38.40%。而商用P25在20 min时降解率为90.2%,样品的光催化性与商用P25均有较大差距,这是由商用P25平均粒径在20 nm左右,而粒径小的TiO<sub>2</sub>颗粒有着更高的光催化活性<sup>[17]</sup>。

图5说明样品的光催化效果符合一级反应方程:

$$\ln(C/C_0) = -kt$$

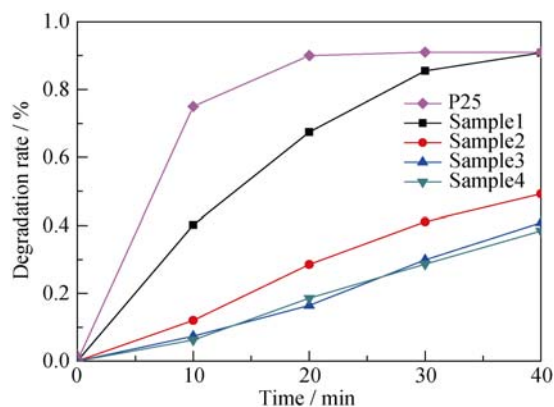


图4 不同样品的甲基橙降解率与时间的变化关系

Fig. 4 Variation of photocatalytic degradation of methyl orange dye with time for different samples

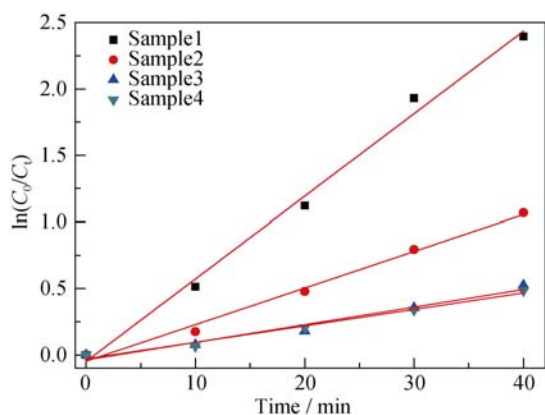


图5  $\ln(C_0/C_t)$ 与时间  $t$  的关系曲线

Fig. 5 First-order kinetics of degradation of methyl orange dye with time of irradiation

$C_0$  是甲基橙溶液的初始浓度(mg/L),  $C$  是甲基橙溶液在当前间隔时间的浓度(mg/L),  $t$  是光照时间(min),  $k$  是反应速率常数。反应速率  $k$  计算结果分别为0.062、0.018、0.013、0.012。

从图4和图5可知,样品1的光催化活性最高,这是由于在光催化反应中,粒径是影响样品光催化效率的主要因素,而爆温对样品的粒径有着直接影响,爆温越高,所得到的样品粒径也就越大,从而对样品的光催化性产生间接影响。

### 3 结论

采用气相爆轰法制备合成了TiO<sub>2</sub>纳米颗粒,通过改变H<sub>2</sub>的体积浓度来调节反应的爆温,通过化学反应所释放的爆热计算爆轰反应的爆温。所得样品经XRD、TEM、光催化性分析,可得以下结论:

1) 增大H<sub>2</sub>的体积分数可以有效地提高实验的爆温,当H<sub>2</sub>体积分数由0.12提高到0.5,理论爆温也由2399 K提高到3114 K;

2) 产物中金红石相含量在H<sub>2</sub>含量为25%,爆温为2524 K时出现最大值,达到92.2%;

3) 爆温与样品的平均粒径呈线性关系,随着爆温提高,样品平均粒径由87.2 nm增大到172.9 nm;

4) 爆温对光催化性有着间接影响,一般来说,样品的粒径越小,其光催化效率也就越高,而爆温对粒径有直接影响。在爆温为2399 K所制得的样品,平均粒径87.24 nm,有着最高的光催化性,在40 min时,甲基橙降解率为90%,反应速率常数为0.062。

通过降低H<sub>2</sub>的体积分数或使用热值更小的可爆气体进一步降低反应爆温,有望制备粒径更小,光催化性更高的产物。

### 参考文献:

- [1] MA Y, WANG X L, JIA Y S, *et al.* Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. *Chem. Rev.*, 2014, **114**(19): 9987–10043.
- [2] OCHIAI T, FUJISHIMA A. Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its applications for environmental purification. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012, **13**(4): 247–262.
- [3] FEI H, LENG W H, LI X, *et al.* Photocatalytic oxidation of arsenite over TiO<sub>2</sub>: is superoxide the main oxidant in normal air-saturated aqueous solutions? *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45**(10): 4532–4539.
- [4] ZHOU S, LIU Y, LI J M, *et al.* Facile in situ synthesis of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-N-TiO<sub>2</sub> heterojunction as an efficient

- photocatalyst for the selective photoreduction of  $\text{CO}_2$  to CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **158**: 20–29.
- [5] YELLA A, LEE H W, TSAO H N, *et al.* Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, 2011, **334**(6065): 629–634.
- [6] OUYANG X, YAN H H, LIU J K, *et al.* Nano-titanium dioxide synthesis using gaseous detonation. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2007, **21**(4): 379–382.
- [7] LI X J, OUYANG X, YAN H H, *et al.* Influence of gaseous detonation synthesis and ambient temperature on nanosized  $\text{TiO}_2$  particles. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, **36**(3): 371–373.
- [8] YAN H H, WU L S, LI X J, *et al.* Influences of relative amount of substance of precursor on nano  $\text{SiO}_2$  particles prepared by oxyhydrogen gaseous deflagration. *Explosion and Shock Waves*, 2012, **32**(6): 581–584.
- [9] YAN H H, WU L S, LI X J, *et al.* Detonation synthesis of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles in gas phase. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, **42**(7): 1325–1327.
- [10] 巴伦主编, 程乃良等译. 纯物质热化学数据手册, 3 版. 北京: 科学出版社, 2003: 788, 795, 1692.
- [11] HU Y J, LI Z C. Progress on flame aerosol synthesis of nanomaterials. *Materials China*, 2012, **31**(3): 44–55.
- [12] SHI L Y, LI ZH C, CHEN A P, *et al.* Study on the nanosized  $\text{TiO}_2$  particles synthesized by  $\text{TiCl}_4$  high temperature gas phase oxidation. *Functional Materials*, 2000, **31**(6): 625–627.
- [13] YANG G X, ZHUANG H R, BISWAS P. Characterization and sinterability of nanophasetitania particles processed in flame reactors. *NanoStructured Materials*, 1996, **7**(6): 675–689.
- [14] ATSUKO K, KATSUKI K, SHIGEHARU M. Growth and transformation of  $\text{TiO}_2$  crystallites in aerosol reactor. *AIChE Journal*, 1999, **37**(3): 347–359.
- [15] YAN H H, WU L S, LI X J, *et al.* Application of particles growth model in gaseous detonation of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, **44**(5): 1144–1148.
- [16] 朱永法. 纳米材料的表征与测试技术. 北京: 化学工业出版社, 2006: 158–160.
- [17] ZHANG Q H, GAO L, GUO J K. Photocatalytic activity of nanosized  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15**(3): 556–560.