

高温气相合成纳米 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合颗粒的形态

施利毅^{*,1,2} 李春忠² 房鼎业³ 古宏晨² 朱以华² 陈爱平²

(¹ 上海大学理学院化学系, 上海 200072)

(² 华东理工大学技术化学物理研究所, 上海 200237)

(³ 华东理工大学化工系, 上海 200237)

关键词: 纳米颗粒 气相反应 功能陶瓷

分类号: O614.3+1 0614.41+1 TQ036

TiO_2 和 Al_2O_3 复合陶瓷具有热膨胀系数小、熔点高、抗震性好等优良性能,是一种很有发展前途的高温结构材料^[1]。Woignier 等^[2]采用醇盐共水解的 Sol-gel 法制备 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合颗粒,原料成本高、反应时间长;Okumura 等^[3]利用烷氧基钛的水解反应在 Al_2O_3 颗粒表面包覆 TiO_2 得到 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合颗粒,该法均匀性差,且需要液固分离、干燥和煅烧等,干燥和煅烧极易导致颗粒凝并或烧结。Hung 等^[4]利用燃烧法制备 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等复合粒子,研究中未采取有效措施控制复合颗粒形貌和大小,也未对颗粒形态结构进行详细的表征。

本文利用 TiCl_4 和 AlCl_3 高温氧化制备纳米 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合颗粒,采用 EDS、XPS、TG-DTA、TEM、XRD、BET 比表面积测定等手段分析复合颗粒的形态结构,讨论了影响颗粒晶型结构、大小和分布的主要因素。

1 实验部分

刚玉反应器外径 4.8cm,内径 3.9cm,加热段长 95.0cm,用高温管式炉加热,反应器温度 $T = 1000 \sim 1500^\circ\text{C}$ 。氮气经纯化后分成三路:一路以 $0.036\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 流量进入 TiCl_4 汽化器携带 TiCl_4 (化学纯)蒸汽,汽化器温度为 $80 \pm 1^\circ\text{C}$, TiCl_4/N_2 经电预热器预热至 435°C 后进入反应器, TiCl_4 消耗量通过反应前后汽化器质量变化确定;一路以 $0.07\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 进入 AlCl_3 不锈钢汽化器携带 AlCl_3 (化学纯)蒸汽,然后与 TiCl_4/N_2 混合,经套管喷嘴内管进入反应器, AlCl_3 消耗量通过预实验确定^[5];还有一路氮气以 $0.036\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 流量进入反应器尾部。氧气流量为 $0.08\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 经 870°C 预热后,由套管喷嘴的外管进入反应器。反应器出口物料经粒子捕集系统,实现气固分离;反应尾气中的 Cl_2 采用稀碱吸收。改变 AlCl_3 汽化器温度调节进料中 AlCl_3 与 TiCl_4 摩尔比 (X_{inlet}) 分别为 0.25、1.14 和 2.80。

利用 Jeol Co., JEM-1200EXII 透射电镜 (TEM) 观察粒子形貌,用统计方法计算平均粒径 d_{TEM} 和分布,粒径分布采用几何标准方差 GSD 表示,利用 Rigaku, D/max-RB 日本理学 X 射线

收稿日期:1999-10-18。收修改稿日期:2000-01-24。

国家计委九五攻关项目 (No. 96-554-02),国家自然科学基金资助项目 (No. 29506045)。

* 通讯联系人。

第一作者 施利毅,男,36岁,博士,副教授,研究方向:功能材料制备和工业放大。

衍射仪 (XRD) 分析颗粒物相组成。通过宽化实验,由金红石型 TiO_2 (110) 衍射峰采用 Scheer 公式计算颗粒平均晶粒尺寸 d_{XRD} ; 颗粒热重 - 差热分析 (TG-DTA) 在 Netzsch STA429 综合热分析仪上进行; 用 Philips S-570 扫描电镜 (SEM) 上的 Hitachi EDAX PV-9900 能谱仪 (EDS) 分析复合颗粒的化学成分; 光电子能谱分析 (XPS) 在 Perkin Elmer PHI5000C ECSA System 上进行; BET 比表面积由北京分析仪器厂生产的 ST-03A 比表面积测定仪测定, 根据比表面积计算颗粒等效粒径 d_{BET} 。

2 结果与讨论

复合颗粒 EDS 谱图 (图略) 中存在 $\text{Ti K}\alpha$ 和 $\text{Al K}\alpha$ 峰, 说明样品中含 Al、Ti 两种金属元素。当 $X_{\text{inlet}} = 0.25$, $T = 1400^\circ\text{C}$ 时, 样品 XPS 分析结果如图 1 所示。其中 Ti 的 $2p_{3/2}$ 电子和 $2p_{1/2}$ 电子结合能分别为 458.6 eV 和 464.3 eV, 与理论值 458.8 eV 和 462.2 eV 接近, 说明 Ti 的价态为 Ti^{4+} , 并以 TiO_2 形式存在; Al 的 $2p$ 电子结合能为 74.5 eV, 与理论值 74.4 eV 接近, 说明 Al 的价态为 Al^{3+} , 并以 Al_2O_3 形式存在^[6]。

当 $X_{\text{inlet}} = 2.80$, $T = 1400^\circ\text{C}$ 时, 样品 TG-DTA 分析结果如图 2 所示。在 1350°C 左右有一小而宽的放热峰, 该温度下加热样品无重量变化。说明该峰对应复合颗粒中 TiO_2 和 Al_2O_3 晶型转变温度; 或对应 TiO_2 与 Al_2O_3 之间发生反应的温度。因为 $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ 时, TiO_2 与 Al_2O_3 发生放热反应生成 Al_2TiO_5 ^[2]。

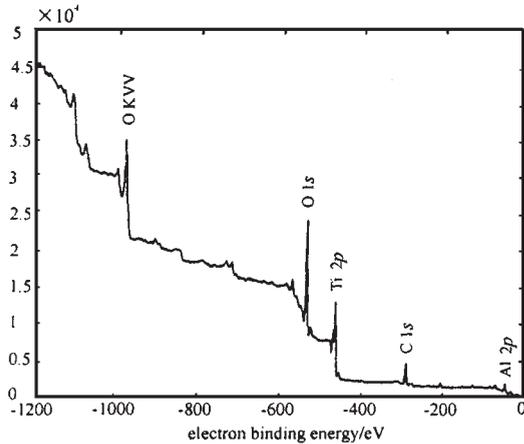


图 1 样品 XPS 谱图

Fig. 1 XPS pattern of the sample

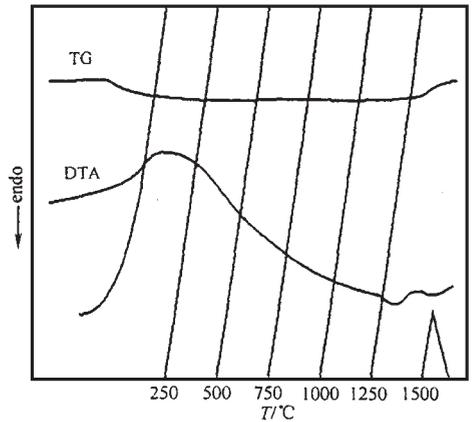


图 2 样品 TG-DTA 分析谱图

Fig. 2 TG-DTA diagram of the sample

当 $T = 1400^\circ\text{C}$ 、 X_{inlet} 分别为 1.14 (谱图 a) 和 2.80 (谱图 b) 时, 复合颗粒 XRD 分析结果如图 3 所示。当 $X_{\text{inlet}} = 1.14$ 时, 颗粒由金红石型和锐钛型 TiO_2 , 以及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成。当 $X_{\text{inlet}} = 2.80$ 时, 颗粒中除存在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 衍射峰外, 还出现 Al_2TiO_5 特征衍射峰 ($2\theta = 18.8^\circ$ 、 57.5° 、 62.8°) 此时复合颗粒中含 TiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 Al_2TiO_5 等成分。该 Al_2TiO_5 由 TiO_2 与 Al_2O_3 在气相反应器中直接化合而成。

当 $X_{\text{inlet}} = 0.25$ 、 T 分别为 1000°C (a)、 1100°C (b) 和 1400°C (c) 时, 复合颗粒 XRD 分析结果如图 4 所示。XRD 分析中未检测出 Al_2O_3 结晶体, 图 1 的 XPS 测试结果表明颗粒中含 Al_2O_3 , 可推测该复合颗粒中 Al_2O_3 为非晶态结构或结晶体含量较低。因此复合颗粒中 Al_2O_3 结晶体生成条件与进料中 AlCl_3 浓度等因素有关。由图 4 还可以看出, 复合颗粒中 TiO_2 晶型结构基本上为金红

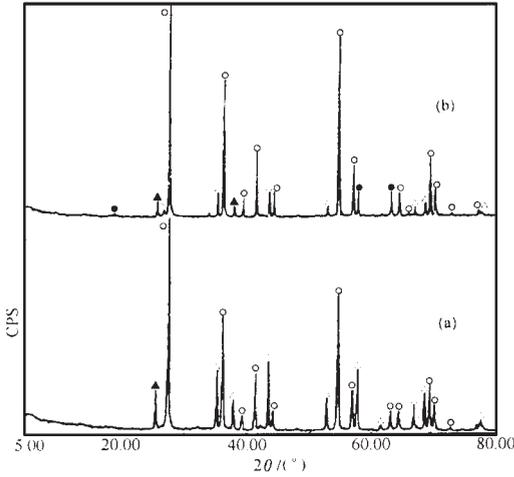


图 3 复合颗粒 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of composite particles

(· Al₂TiO₅, ▲ anatase TiO₂, ◻ rutile TiO₂,
△ α-Al₂O₃)

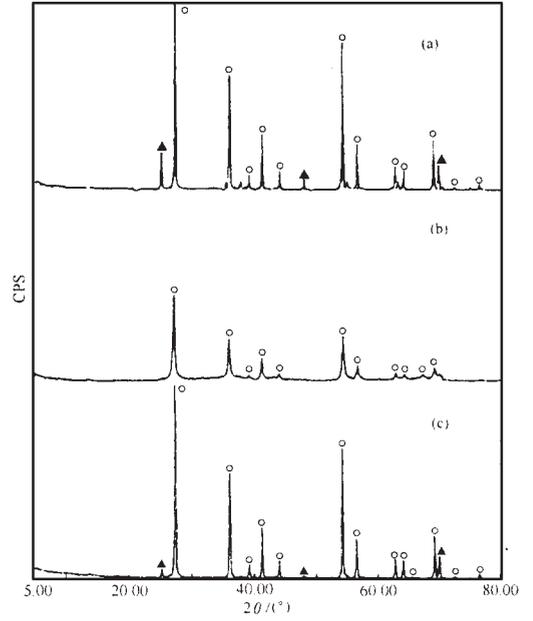


图 4 复合颗粒 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of composite particles

(▲ anatase TiO₂, ◻ rutile TiO₂)

石相结构。当 $T = 1000^{\circ}\text{C}$ 或 1400°C 时,复合颗粒中尚存少量锐钛相 TiO₂,而当 $T = 1100^{\circ}\text{C}$ 时, TiO₂ 为纯金红石型。高温气相反应器中纳米 TiO₂ 晶型结构与反应温度有关,利用 TiCl₄ 高温气相氧化合成单组分 TiO₂ 纳米颗粒时得到类似结果。该现象可用气相反应器中 TiO₂ 颗粒成核-生长和晶型转化机制解释^[7]。

不同反应条件下复合颗粒 TEM 照片如图 5 所示。其中各样品合成条件分别为:样品 a : $T = 1400^{\circ}\text{C}$ 、 $X_{\text{inlet}} = 1.14$ 样品 b : $T = 1400^{\circ}\text{C}$ 、 $X_{\text{inlet}} = 2.80$ 样品 c : $T = 1500^{\circ}\text{C}$ 、 $X_{\text{inlet}} = 2.80$ 。当气态 TiCl₄ 与 AlCl₃ 进入高温反应器后,即与氧气发生反应,生成 Al₂O₃ 和 TiO₂。由于在气态时, AlCl₃ 与 TiCl₄ 能达到微观均匀混合,TEM 观察结果也未发现颗粒中有明显的相分离和包覆结构,因此实验得到的是混合型 TiO₂-Al₂O₃ 复合颗粒。不同测量方法分析粒径结果如表 1 所示。

表 1 样品粒径分析

Table 1 Particle Sizes of the Samples

samples	d_{XRD}/nm	d_{TEM}/nm	GSD	d_{BET}/nm
a	35.1	38.6	1.53	41.2
b	23.4	25.3	1.51	37.5
c	52.7	62.9	1.58	67.4

根据比表面积计算的等效平均颗粒尺寸比由 XRD 法和 TEM 法测定的结果要大些,这是合理的。因为 XRD 法测定的是样品平均晶粒尺寸;TEM 法观察测定的是样品颗粒尺寸;由比表面积计算出的是样品等效平均直径。每个颗粒可能由若干晶粒构成,而颗粒之间又可能产生不同程度的聚结,因而等效粒径也相当于团聚体尺寸^[8]。比较样品 a 和 b 测量结果可以发现,复合颗粒尺寸随着 AlCl₃ 进料浓度增加而减小。该现象与气相反应器中纳米颗粒成核和生长

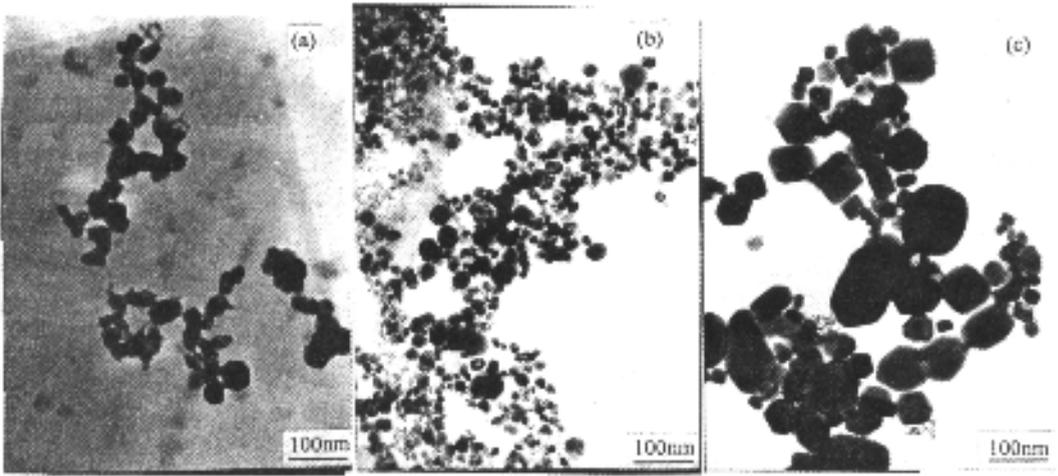


图 5 样品 TEM 照片

Fig. 5 TEM photographs of the samples

过程有关^[9]。根据样品 (b) 和 (c) 测量结果可以发现,随着反应温度上升,复合颗粒尺寸变大、分布变宽。高温下 TiCl_4 和 AlCl_3 气相氧化反应瞬间完成,反应温度对化学反应影响很小,而主要影响颗粒凝并和烧结。随着温度逐渐升高,小颗粒间碰撞频繁,易产生凝并;同时由于固相传质速率随温度升高而加快,导致复合颗粒烧结加剧、粒度增大,均匀性变差。在研究中我们还发现:反应器尾部通入冷却气体有利于控制复合颗粒的尺寸。颗粒凝并速率随冷却气体流量的提高而降低,且该气体紧贴器壁面运动,能有效形成气膜并降低反应器壁温,适当弱化颗粒间的烧结;延长停留时间,相当于延长颗粒表面反应、凝并和烧结的时间,导致复合颗粒粒度增大。

3 结 论

在气相反应器中,利用 TiCl_4 - AlCl_3 高温氧化反应合成纳米 TiO_2 - Al_2O_3 复合颗粒,采用 EDS、XPS、TG-DTA、TEM、XRD、BET 比表面积测定等手段对颗粒形态结构进行表征。复合颗粒中 Al_2O_3 和 TiO_2 晶型结构与 AlCl_3 进料浓度和反应温度等因素有关;操作参数对复合颗粒大小和分布有明显的影响。当 $X_{\text{inlet}} = 2.80$ 、 $T = 1400^\circ\text{C}$ 时,复合颗粒由金红石相为主 TiO_2 和 α - Al_2O_3 , 以及少量钛酸铝所组成,平均粒径为 25.3nm、GSD 为 1.51。

参 考 文 献

- [1] MO Shao-Feng(莫绍芬), ZHANG Yun-Chen(张云程), ZHU Xuan-Hui(朱宣惠) *Gusuanyan Tongbao (Chinese Ceram. Bull.)*, **1991**, (5) A.
- [2] Woignier T., Lespade P., Phalippou J. et al *J. Non-Crystalline Solids*, **1988**, **100**, 325.
- [3] Okumura H., Barringer E. A., Bowen H. K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, **69**(2), C22.
- [4] Hung C. H., Miquet E. P., Katz J. L. *J. Mater. Res.*, **1992**, **7**(7), 1870.
- [5] LI Huan-Ran(李焕然), CHEN Huan-Sheng(陈焕生), YANG Xiu-Huan(杨秀环) et al *Practical Complexing Titration(实用络合滴定)*, Guangdong: Zhongshan University Press, **1987** 227.
- [6] LIU Shi-Hong(刘世宏), WANG Dang-Gang(王当慧), PAN Chen-Qi(潘承璜) *X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis(X 射线光电子能谱分析)*, Beijing: Science Press, **1988** 305 313.

- [7] SHI Li-Yi(施利毅), LI Chun-Zhong(李春忠), FANG Ding-Ye(房鼎业) et al *Wuji Cailiao Xuebao(Chinese J. Inorg. Mater.)*, **1999**, **14**(5), 717.
- [8] CHEN Hu-Min(程虎民), MA Ji-Ming(马季铭), ZHAO Zhen-Guo(赵振国) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese University)*, **1996**, **17**(6) 833.
- [9] SHI Li-Yi(施利毅), CHEN Ai-Ping(陈爱平), ZHU Yi-Hua(朱以华) et al *Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi(Chem. React. Eng. Technol.)*, **1999**, **15**(2), 213.

Morphology of High Temperature Vapor-Phase Synthesized Nanophase $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Composite Particles

SHI Li-Yi^{*·1,2} LI Chun-Zhong² FANG Ding-Ye³

GU Hong-Chen ZHU Yi-Hua² CHEN Ai-Ping²

(¹ Department of Chemistry, School of Science, Shanghai University, Shanghai 200072)

(² Institute of Technical Chemical Physics, ECUST, Shanghai 200237)

(³ Department of Chemical Engineering, ECUST, Shanghai 200237)

Nanophase $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite particles synthesized by gas-phase oxidation of TiCl_4 and AlCl_3 in an aerosol reactor were characterized by EDS, XPS, TG-DTA, TEM, XRD and BET surface area analysis. The results showed that the morphological structure of the composite particles were influenced by AlCl_3 feed ratio and reaction temperature. When $X_{\text{inlet}} = 2.80$ and $T = 1400^\circ\text{C}$, the composite particles were mainly composed of rutile TiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, and Al_2TiO_5 , the average particle size was 25.3 nm and GSD (Geometric standard deviation) was 1.51. Other processing parameters affecting the particle size was also analyzed.

Keywords: nanophase particles vapor-phase reaction functional ceramic