



多重射流燃烧反应制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合颗粒的形态和结构

胡彦杰 李春忠* 顾 锋 姜海波 赵 尹

(超细材料制备与应用教育部重点实验室, 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

关键词: 多重射流火焰; 纳米复合; 二氧化钛; 二氧化硅

中图分类号: O643.21; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)12-2253-05

Morphology and Structure of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Nanocomposites Prepared by Muti-jet Flame Reactor

HU Yan-Jie LI Chun-Zhong* GU Feng JIANG Hai-Bo ZHAO Yin

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education of China, School of Materials Science and Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanocomposite particles were prepared in premixed H_2/Air flame, and the morphology and structure of these nanocomposites were characterized by FTIR, XRD, TEM and HRTEM. The morphology of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanocomposites was different from that of pure TiO_2 or SiO_2 nanoparticles, and the chemical bond of Ti-O-Si was found in the nanocomposites indicating that the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanocomposites were not merely a physical mixture of TiO_2 and SiO_2 . TiO_2 nanocrystalline grains with sizes of 1~2 nm were homogeneously dispersed in the amorphous SiO_2 matrix when TiCl_4 and SiCl_4 were mixed at molecular level in the flame. The particle size and rutile content decreased with increasing of SiO_2 molar ratio.

Key words: muti-jet flame; nanocomposite; titanium dioxide; silicon dioxide

气相燃烧合成纳米颗粒一般是指利用气体燃料提供高温反应区,通过物理或者化学过程从气溶胶中获得纳米颗粒的过程。相对于其它纳米材料合成方法而言,气相燃烧合成纳米颗粒的粒径小、纯度高,是制备纳米颗粒材料的重要方法,也是最有工业化前景的制备方法之一^[1]。人们已经利用气相燃烧法制备了 SiO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 GeO_2 等纳米颗粒,实现了大规模的工业化生产^[2-4]。近年来,气相燃烧法制备纳米复合颗粒研究逐渐成为热点,1992 年, Hung 和 Katz 等利用对流扩散燃烧反应器制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 等复合氧化物颗粒,并研究了反应条件对复合颗粒粒径分布的影响^[5];

2001 年, Stark 和 Pratsinis 利用扩散燃烧反应器制备了 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合颗粒,并研究了其催化性能^[6]; 2005 年, Ifeacho 和 Wiggers 在低压火焰燃烧反应器上利用颗粒质量分光光度计研究了 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 复合颗粒粒径和能带的变化^[7]。董俊和杨宏昀等用扩散火焰燃烧法制备了 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 纳米复合颗粒,发现 SiO_2 包覆全部在 TiO_2 表面^[7]。纳米材料气相燃烧涉及快速的高温气相反应和产物单体的成核、生长、凝并、团聚等过程,而且这些过程互相关联、相互影响,使整个复合颗粒的生成过程极为复杂,因此对这一过程进行深入的研究有着重要的意义。本工作设计了多重射流氢气燃烧反应器,以 TiCl_4 和 SiCl_4

收稿日期: 2006-07-06。收修改稿日期: 2006-08-23。

国家自然科学基金重点项目(No.20236020)、上海市科委项目(No.04DZ05622, 05DZ22302, 04DZ14002)资助。

*通讯联系人。E-mail: czli@ecust.edu.cn

第一作者: 胡彦杰, 男, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米材料合成及结构控制。

为原料制备了具有弥散结构的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米复合颗粒, 采用 TEM、HRTEM、FTIR 和 XRD 等研究了复合颗粒的形貌、结构、化学键的变化和 Si 的加入对复合颗粒的粒径和晶相转变的影响, 探讨了气相燃烧合成过程中纳米复合结构的形成过程。

1 实验部分

1.1 方案

实验装置如图 1 所示。氮气经过干燥和预热后进入蒸发器携带 TiCl_4 和 SiCl_4 蒸汽(蒸发器温度控制在 $250\text{ }^\circ\text{C}$), 与氢气混合后一起进入反应器烧嘴中心管, 一路氢气通过反应器烧嘴的二环进入反应器, 以保持火焰燃烧的稳定性和中心燃烧火焰温度

场的均匀性, 另外两路经过干燥过滤后的空气分别由反应器烧嘴的三环和燃烧室顶部加入反应器, 提供燃烧所需空气以及保持火焰燃烧的稳定。 SiCl_4 和 TiCl_4 水解反应在燃烧室内进行, 生成的纳米颗粒与反应后的气体经过水浴冷却, 然后由旋风分离器对产品颗粒分离收集, 尾气经过 HCl 吸收塔后排放。实验中, 通过调节空气、 H_2 的流量及配比来控制反应温度和停留时间, 通过流量计控制反应物的浓度, 由此可以制备不同形貌和结构的纳米 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合颗粒。本实验选取经过优化的各环气体流量参数, 并保持固定不变, 仅调整 TiCl_4 和 SiCl_4 的进料量, 在平行的条件下制备不同 Ti:Si 比的复合颗粒和纯 TiO_2 、 SiO_2 颗粒, 实验参数如表 1 所示。

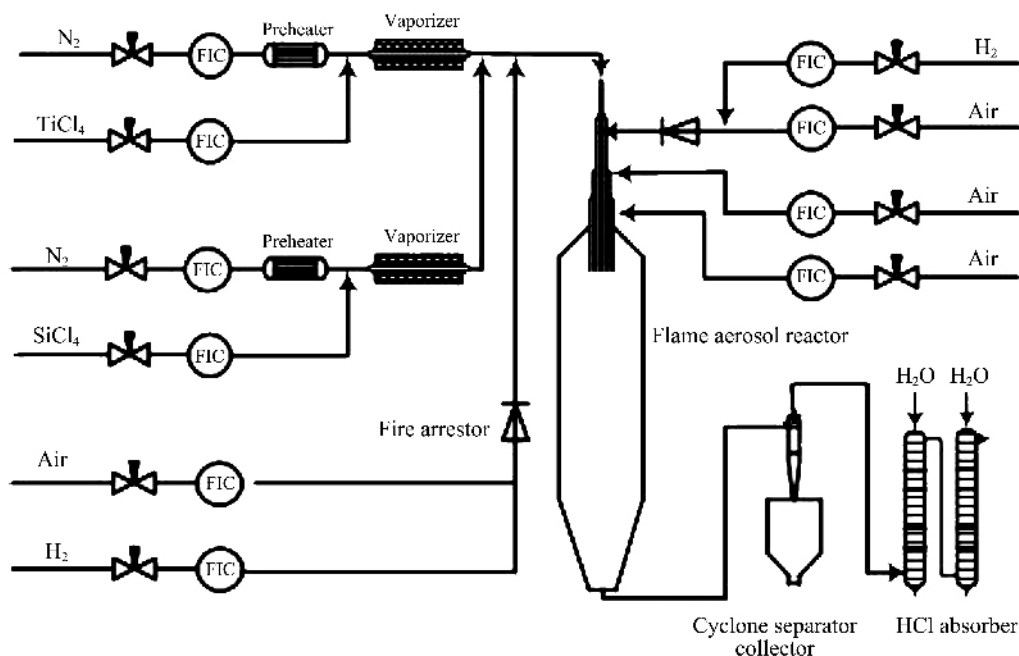


图 1 多重射流燃烧反应器装置图

Fig.1 Experimental setup for $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanoparticles preparation by flame synthesis

表 1 试验流量参数

Table 1 Experimental flow rate parameters

No.	$\text{TiCl}_4 /$ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	$\text{SiCl}_4 /$ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	Central tube $\text{H}_2 / (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	Central tube $\text{Air} / (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	Second tube $\text{H}_2 / (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	Second tube $\text{Air} / (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	Third tube $\text{Air} / (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	Forth tube $\text{Air} / (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$
A	40	0	1.2	3	0.6	1	6	5
B	20	20	1.2	3	0.6	1	6	5
C	10	30	1.2	3	0.6	1	6	5
D	0	40	1.2	3	0.6	1	6	5

1.2 原料

TiCl_4 , 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; SiCl_4 , 化学纯, 上海试剂四厂; N_2 , 普氮, $\geq 98.0\%$, 上海东辉气体有限公司; H_2 , 工业级, $\geq 98.0\%$, 上海氯

碱化工股份有限公司。

1.3 表征

使用 TEM-1200EXII 型透射电镜和 JEM2100F 型高分辨透射电镜观察复合颗粒的形貌和结构; 使

用 Nicolet Magana-IR550 型傅立叶变换红外光谱仪分析复合颗粒的化学键合, 测量波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$; 使用 Rigaku D/Max-rB 型 X 射线衍射仪确定复合颗粒的晶型结构 ($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15418\text{ nm}$); 其中金红石的含量采用公式(1)计算^[8]:

$$W_R = \frac{1}{1 + (1.26 I_R / I_A)^{-1}} \quad (1)$$

式中 I_R 和 I_A 分别为 XRD 图中金红石相 ($2\theta=27.48^\circ$) 和锐钛相 ($2\theta=25.26^\circ$) 最强峰的强度。平均粒径采用 Scherrer 方程估算^[8]。

2 结果与讨论

2.1 复合颗粒中化学键合

样品的 FTIR 分析结果如图 2 所示。在图 2 中, 1093 、 810 、 470 cm^{-1} 附近的强吸收带是 Si-O-Si 四面体的振动谱带, 波数为 680 cm^{-1} 的宽吸收峰峰对应为 Ti-O-Ti 键的伸缩振动峰, 随着 Si 含量的增加, 波数为 680 cm^{-1} 的 Ti-O-Ti 键吸收峰强度逐渐减小^[9]。在复合颗粒中出现了波数为 946 cm^{-1} 为 Ti-O-Si 键的伸缩振动, 证实复合颗粒内部 Ti 和 Si 是以化学方式键合而非简单的物理混合, 这与文献报道的研究结果基本一致^[9,10]。

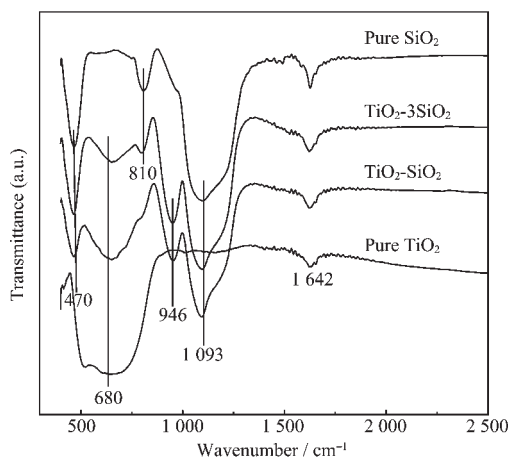


图 2 Ti/Si 复合颗粒的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of particles with different Ti/Si molar ratios

2.2 复合颗粒的晶体结构

图 3 是不同 Ti:Si 物质的量的比时 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合颗粒的 XRD 图, 2θ 为 27.42° 的峰对应于金红石型 TiO_2 , 2θ 为 25.30° 的峰对应为 TiO_2 的锐钛矿相。由图 3 可以看出, 多重射流燃烧反应器制备的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合颗粒中金红石和锐钛矿两种晶型同时存

在。随着 Si 含量的增加, 复合颗粒中金红石含量从 63% 下降到 29%。在 TiO_2 晶体中金红石相的平均键长为 0.196 nm , 锐钛矿相的平均键长为 0.1946 nm ^[8], 在复合颗粒中四面体的 Si 原子取代 Ti 原子进入锐钛矿相的八面体结构, 由于 Si 原子的半径较小, 使 Ti-O-Si 的键长小于 Ti-O-Ti 的键长, 锐钛矿相中的平均键长进一步缩小, 增加了晶相转变的难度, 抑制了 TiO_2 晶体中锐钛矿相向金红石相的转变^[9,11]。

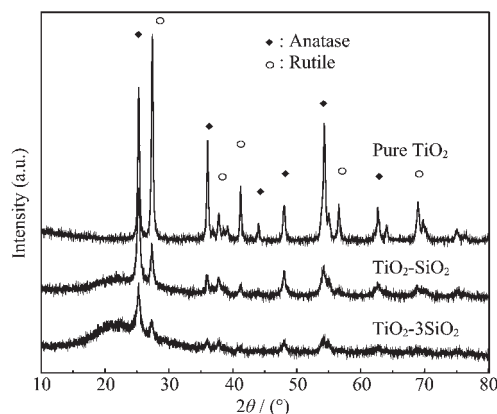


图 3 Ti/Si 复合颗粒的 XRD 图

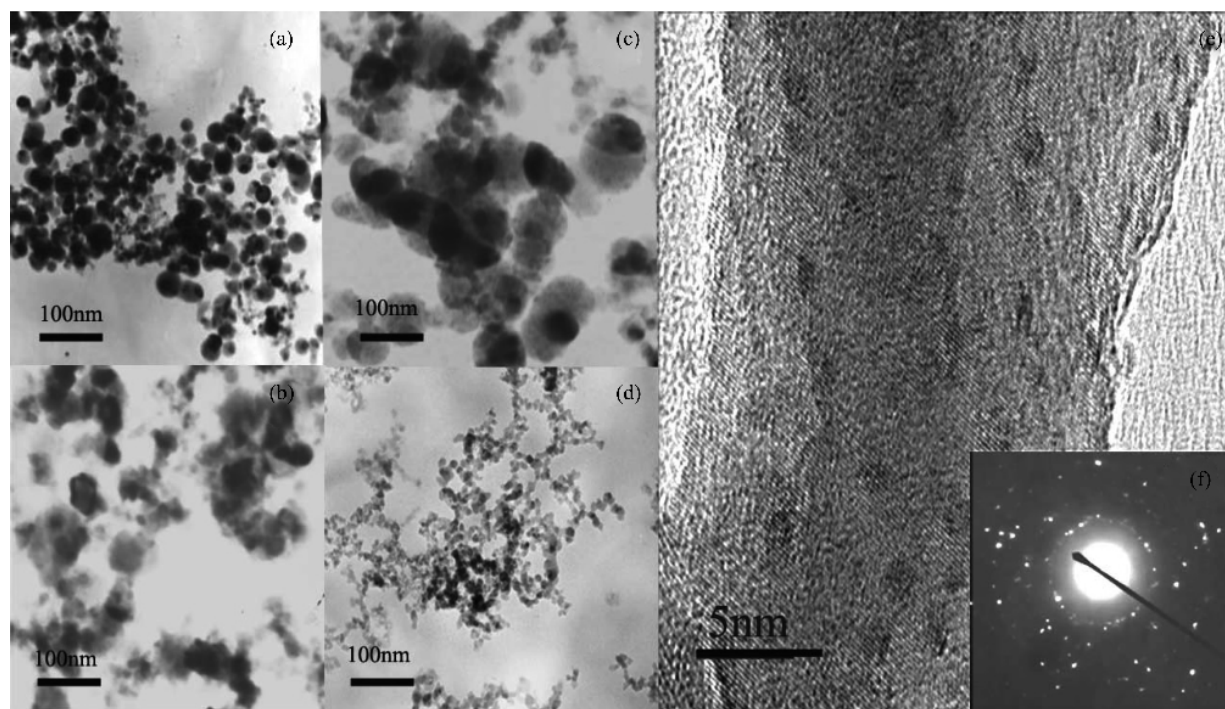
Fig.3 XRD patterns of particles at different Ti/Si molar ratios

2.3 复合颗粒的形貌

通过调节 TiCl_4 与 SiCl_4 的进料比例, 制备得到不同 Ti:Si 物质的量的比的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合颗粒, 其形态结构也存在较大差异, 如图 4 所示。从图中可以看出, 多重射流燃烧反应器制备的 TiO_2 颗粒为粒径 $20\sim 40\text{ nm}$ 的球形颗粒, SiO_2 颗粒则为分散良好的链状和网状结构, 粒径 $10\sim 15\text{ nm}$ 。复合颗粒的形貌与同样条件下制备的纯的 TiO_2 、 SiO_2 差异较大, 即存在一部分类似 TiO_2 的球形颗粒, 也有细小的 SiO_2 颗粒, 更多的是无规则而且粒径分布较宽的颗粒, 这点在 Si 含量较高的 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Si}}=1:3$ 的样品中表现尤为明显。从高分辨电镜照片可以看到复合颗粒中 TiO_2 和 SiO_2 存在分相结构, 有晶格条纹而且衬度较深的是 TiO_2 纳米晶, 粒径为 $1\sim 2\text{ nm}$, 均匀地分布在衬度较浅的非晶态的 SiO_2 中。选区电子衍射图呈现不规则的斑点, 说明复合颗粒中 TiO_2 为多晶态, 这一点与 XRD 结果相一致。

2.4 纳米颗粒形成过程

纳米材料气相燃烧涉及快速的高温气相反应和产物单体的成核、生长、凝并、团聚等过程, 而且这些过程受到反应器结构和形式的影响, 使整个复合颗粒的生成过程极为复杂。Hung 和 Jain 等分别



(a) Pure TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2\text{-3SiO}_2$, (c) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, (d) pure SiO_2 , (e) HRTEM of $\text{TiO}_2\text{-3SiO}_2$ nanocomposites, (f) ED pattern

图 4 Ti/Si 复合颗粒的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of particles with different Ti/Si molar ratios

在对流扩散燃烧反应器和管式化学气相沉积反应器上研究了 SiO_2 包覆在 TiO_2 颗粒表面的反应过程^[5,12],在此基础上,针对多重射流燃烧合成过程的特殊性,作者提出了燃烧反应器内化学反应及纳米颗粒形成过程,如图 5 所示。前驱体和燃料从烧嘴喷出后立即发生气相化学反应,在 H_2 燃烧产生的在 $1800\sim 2000\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下,前驱体 TiCl_4 和 SiCl_4 的水解反应是毫秒级的快速反应,生成 TiO_2 和 SiO_2 的分子或者分子簇,分子簇经过成核、生长、凝并等过程形成复合颗粒的原生粒子^[13]。在此过程中, TiO_2

的成核速率要大于 SiO_2 ,因而先形成小晶粒并作为成核中心诱使 SiO_2 在其表面凝并和生长。多重射流燃烧反应器的三环和四环可以快速地加入大量的冷空气对高温反应区进行冷却,一般颗粒在高温区停留几个毫秒后,即被迅速地冷却至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,同时由于 TiO_2 表面生长的 SiO_2 限制了 TiO_2 的质量输送和表面反应,所以 TiO_2 晶粒无法继续生长成为较大的颗粒。由于 SiO_2 的熔点低于 TiO_2 ,表面的 SiO_2 小颗粒经过进一步的烧结则形成了最终 TiO_2 纳米晶分散于 SiO_2 中的纳米复合结构。

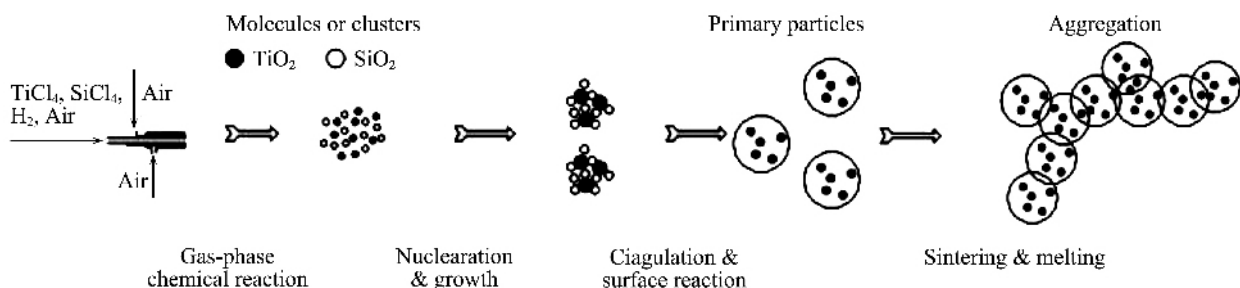


图 5 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合颗粒的生长机理^[5,12]

Fig.5 Schematics of growth processes for $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanocomposites^[5,12]

3 结 论

(1) 设计了多重射流氢气燃烧反应器,制备了

具有弥散结构的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米复合颗粒。在纳米复合颗粒中存在 Ti-O-Si 键, TiO_2 以纳米晶的形式存在于无定形 SiO_2 基体中,其尺度在 $1\sim 2\text{ nm}$ 。成核速

率的差异和高温区内极短的停留时间是这种纳米复合结构形成的主要原因。

(2) 在复合颗粒中, TiO_2 以金红石和锐钛矿相存在, SiO_2 的加入抑制了 TiO_2 晶粒的生长和锐钛矿相向金红石相的转变;随着 Si 含量的增加,复合颗粒中金红石相含量下降。

(3) 气相燃烧合成的复合颗粒形貌不同于 TiO_2 的球形和 SiO_2 的链状结构,多为无规则而且粒径分布较宽的颗粒,并随复合颗粒中 Ti:Si 物质的量的比的不同而变化。

参考文献:

- [1] Pratsinis S E. *Prog. Eerng. Combust.*, **1998**,**24**:197~219
- [2] Ifeacho P, Wiggers H, Roth P P. *Combust. Inst.*, **2005**,**30**: 2577~2584
- [3] Ammler H K, Madler L, Pratsinis S E. *Chem. Eng. Technol.*, **2001**,**24**(6):583~596
- [4] Dittmann R, Richter J, Vital A. *Adv. Eng. Mater.*, **2005**,**7**(5): 354~360
- [5] Hung C H, Katz J L. *J. Mater. Res.*, **1992**,**7**(7):1861~1869
- [6] Stark W J, Pratsinis S E. *J. Catal.*, **2001**,**203**:516~524,
- [7] DONG Jun(董俊), YANG Hong-Yun(杨宏昀), LI Chun-Zhong(李春忠). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(2):142~146
- [8] GAO Lian(高 濂), ZHENG Shan(郑 珊), ZHANG Qing-Hong(张青红). *Photocatalysed Titania Nanomaterial and Its Application(纳米氧化钛光催化材料及应用)*. Beijing: Chemical Press, **2002**.23~36
- [9] Kalani A, Christofides P D. *Comp. & Chem. Eng.*, **2002**,**26**: 1153~1169
- [10] Gao X, Wachs I E. *Catal. Today*, **1999**,**51**:233~254
- [11] Xie C, Xu Z L, Yang Q J. *Mater. Sci. & Eng. B*, **2004**,**112**: 34~41
- [12] Jain S, Fotou G P. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **1997**,**185**:26~38
- [13] Katzer M, Weber A P, Kasper G. *J. Aerosol Sci.*, **2001**,**32**: 1045~1067