Vol. 19, No. 2 Feb., 2003

气相燃烧合成纳米复合粒子的形态与结构

董 俊*·1 杨宏昀² 李春忠² 姜海波²
 (1贵州大学理工学院化学系,贵阳 550025)
 (²华东理工大学超细材料制备与应用教育部重点实验室,上海 200237)

在气相燃烧反应器中成功地合成了 TiO₂-SiO₂ 、TiO₂-SnO₂ 复合粒子。TiO₂-SiO₂ 复合粒子中 TiO₂ 以金红石型和锐钛型存在、 SiO₂ 以无定型的形式存在。复合结构为 SiO₂ 附着于 TiO₂ 的外部,在 Ti: Si 的进料比较大时 SiO₂ 附着于 TiO₂ 的表面, Ti: Si 比值 减小到 1:4 时, SiO₂ 包覆全部 TiO₂ 表面。包覆层的厚度大约为 6~7nm。TiO₂-SnO₂ 的复合粒子中同时存在着三种晶体结构 —— SnO₂、金红石型和锐钛型的 TiO₂。在复合粒子的表面, TiO₂ 和 SnO₂ 两种组分分布均匀。通过改变进料方式可以调整复合粒 子的结构。

关键词:	气相燃烧	复合粒子	TiO2-SiO2	TiO ₂ -SnO ₂
分类号:	0611.6			

常见的制备复合粒子的方法主要为液相法,例如 Maguel 等人合成的 TiO₂-SiO₂ 的单分散微球⁽¹⁾。它 需要相当繁琐的步骤,首先将粒子浸于溶液,再包 覆、分离,然后干燥。这些步骤无疑增加了复合粒子 的成本,而且过程复杂不易控制。因而就迫使人们 要开发新的合成复合粒子的技术。工业上最早采用 气溶胶技术合成的多组分氧化物粒子是日本人于 1987 年合成掺 Ge 的 SiO₂ 粒子^{(2]}。1991 年,Katz 等 人采用对流扩散燃烧反应器在空气过量的情况下合 成了 TiO₂-SiO₂ 和 V₂O₅-TiO₂ 的复合粒子^{(3]}。我们在 开发了气相燃烧合成技术并研制出部分氧化物纳米 粒子后,用氢氧焰预混燃烧反应器合成了纳米 TiO₂-SiO₂、TiO₂-SnO₂复合粒子。并借助 TEM、XRD、 EDS、AES 等先进的测试手段研究了它们的形貌和 结构特征。

1 实验部分

气相燃烧合成纳米粒子一般是指利用气体燃烧 提供的温度场和速度场通过物理或化学过程从气溶 胶获得纳米粒子的过程。虽然气相燃烧合成纳米粒 子的实现过程是多种多样的,因为具体实现的方法 的不同会略有差异,但是一般而言气相燃烧合成纳 米粒子的过程只包含成核与粒子的生长这两个基本 阶段。在粒子形成的过程中,化学反应、粒子的成核、 粒子的生长对最终粒子的特征都有着显著的影响。 而这三个方面的因素又都由火焰的燃烧特征制约。 火焰决定了整个过程的温度场、速度分布、和粒子的 停留时间,进而决定了最终粒子的特征。根据这些特 点,我们建立了如图1所示的实验流程,直接利用气







- 1: oxygen cylinder, 2: hydrogen cylinder,
- 3: nitrogen cylinder, 4: material tank 1,
- 5: material tank 2, 6: burner, 7: bag filter,
- 8: absorbing, 9: electric heating vaporizer

上海市重大科技项目(No. 995211001)"超细颗粒和纳米材料研究与产品开发"。

第一作者:董 俊,男,45岁,副教授;研究方向:气相燃烧合成纳米材料。

收稿日期:2002-05-28。收修改稿日期:2002-11-20。

^{*}通讯联系人。E-mail: dddjjj669@ sohu. com

第2期

相燃烧来制备纳米复合粒子:氢气和氧气流出钢瓶 后,由流量计计量进入烧嘴燃烧,生成高温水蒸汽, 同时放出热量提高反应温度,使反应温度维持在 1200℃以上;氮气流出钢瓶后分成三路分别计量,一 路进入TiCl4 原料罐,一路进入SiCl4 或SnCl4 原料 罐,分别压出原料,还有一路直接进入电加热蒸发 器,混合后再进入烧嘴进行化学反应。从烧嘴出来 的产物粒子被气流带入布袋过滤器分离,尾气进入 碱液吸收系统中和排放。其化学反应式为:

 $2H_2O + TiCl_4 = TiO_2 + 4HCl$

 $2H_2O + SiCl_4 = SiO_2 + 4HCl$

所用主要原料 SiCl₄ 是上海试剂四厂生产的化学纯, wt% > 99%; TiCl₄ 是金山长兴塔化工厂生产的化学 纯, wt% > 99. 5%。

2 结果与讨论

在水解 TiCl₄ 和 SiCl₄ 制备 TiO₂-SiO₂ 复合纳米 粒子的过程中,氢氧燃烧生成高温的水蒸汽同 TiCl₄ 与 SiCl₄ 的混合物反应生成 TiO₂ 与 SiO₂ 原生粒子, 这些粒子再相互碰撞, 经凝结或烧结后变成 TiO₂-SiO₂ 复合纳米粒子。

过程中保证气流主体在烧嘴出口处的速度不 变,调节 TiCl₄ 与 SiCl₄ 汽化器的温度和载气的流量, 可分别调整进入反应器烧嘴的 Ti、Si 的摩尔比和一 次氧气的体积分率,来研究不同条件下粒子的结构、 组成与形貌。

氢氧焰燃烧合成的 TiO₂-SiO₂ 复合粒子的形貌 如图 2 所示。在 Ti: Si 的进料物质的量比小时,如 Ti: Si 为 1:4(该比值是 Ti、Si 的物质的量的比值,下 同),TiO₂-SiO₂ 复合粒子主要由尺寸小的 SiO₂组成, 粒子的形貌上整体展现出 SiO₂ 的特征:明显的网状 结构,由于对电子的透射性好,在 TEM 图谱中颜色 较浅,其中存在分散的覆盖着 SiO₂ 的 TiO₂ 粒子。在 Ti:Si 的进料比为 1:2 时,它们的结构与 Ti:Si 为 1: 4 时的图形相似,有明显的网状结构,也有分散的覆 盖着 SiO₂ 的 TiO₂ 粒子,但是由于粒径较大的 TiO₂ 粒子的增多,使得网状结构的尺寸变大,而且有明显 的"颈"的存在。当 Ti:Si 为 1:1 时,分散的 TiO₂ 粒子 的增多,网状结构的尺寸进一步变大,网状结构不再 明显。Ti:Si 大于 1:1 时,粒子的网状结构被破坏,成 为分散的覆盖着 SiO₂ 的 TiO₂ 粒子,粒子间的颈状结 构趋于消失,粒子间夹杂着一些"碎片"状的结构。这 种结构随着 Ti:Si 的增大而增多。

TiO₂-SiO₂复合粒子的元素组成采用 EDS 分析, 得到在不同的 Ti: Si 下粒子的 EDS 图谱如图 3 所 示。

图中的最高峰是承载粉末的 Cu 网产生的特征 峰, 对应于 Ti 与 Si 的峰均已标出。由图上可见随着 Ti: Si 值的增加, 对应的 Si 峰减小, Ti 峰增大。图 4 是不同 Ti: Si 值的 TiO₂-SiO₂ 复合粒子的 XRD 图谱, 2 θ 为 27. 28°的峰对应为金红石型, 2 θ 为 25. 26°的 峰对应为锐钛型。由图上可以看出在气相燃烧合成 的复合 TiO₂-SiO₂ 粒子中, 当 Ti: Si 值为 4:1 时, Ti 的 特征峰极为明显, 以金红石型 (包括锐钛型)的 TiO₂ 存在; Ti: Si 值为 2:1 时, Ti 的特征峰减弱; 以后为 Si 以无定型的 SiO₂存在, 并不存在一种新的均一的组 分。

进料 Ti: Si 为 1:1 时粒子表面元素的 Auger 的 谱线分析的结果见表 1。

表 1 TiO₂-SiO₂ 复合粒子表面的 Ti: Si

 Table 1
 Ti: Si on the Surface of Composite

 TiO₂-SiO₂ Particles

point	1	2	3	4	5	6	average
Ti: Si	0.72	0.26	0.25	0.31	0.21	0.10	0.31



Fig. 2 TEM photographs of composite particles prepared at different ratios of Ti: Si(× 100K)



Fig. 3 EDS patterns of composite TiO2-SiO2 particles prepared at different ratios of Ti: Si



图 4 不同 Ti: Si 的 TiO2-SiO2 复合粒子的 XRD 图谱

从不同的六个点表明粒子表面同总的 Ti: Si 的 比值不一致, 而里层 Si 的含量很小, 表面的 Ti: Si 只 有进料浓度的 1/3。这正表明是由于 TiO₂ 与 SiO₂ 的 成核的先后造成, Si 富集于粒子的表面, 而 Ti 富集 于粒子的核心。

图 5 表明在 Ti: Si 值为 1:4 时样品中各层的原 子百分含量的变化。由此图可知在刻蚀深度为 6~ 7nm 时,表层的 Si 的含量有一极大的变化。

图 6 是红外图谱。波数为 3750 峰对应的是 Si-O 键, 波数为 950 的峰对应的是 Si-O-Ti 键, 波数为 700 的宽峰对应为 Ti-O 键。在所有的复合粒子中都有波 数为 950 的 Si-O-Ti 键存在, 在单一 TiO₂ 和 SiO₂ 粒



子中以及两种单一粒子的混合物 (TiO₂ + SiO₂) 中均 不存在该峰。这表明复合粒子同两种单一粒子的混 合物有本质区别。很明显的是随着进料 Ti: Si 值的 减少, 波数为 700 的 Ti-O 键峰逐渐减小, 当 Ti: Si 比 值为 1: 1 时 Ti-O 键的峰已经不大明显; 当 Ti: Si 比 值小于 1: 1 时, Ti-O 键的峰已经消失, 只有波数为 3750 的 Si-O 峰和波数为 950 的 Si-O-Ti 的峰。这表 明复合粒子在 Ti: Si 比值小于 1: 1 时,表面几乎全部 被 SiO₂ 包覆。通过比较分析,我们发现该复合粒子 的结构正如它的 TEM 图观察到的那样: 当用 TiCl₄ 和 SiCl₄ 同时进料在火焰中进行化学反应、烧结时, 所得到 TiO₂-SiO₂ 复合粒子的复合结构有两种形态: 即一种氧化物的以小粒子的形式附着于另一种氧化 物的大粒子上面; 和一种氧化物被另一种氧化物完 全的包覆。

1994 年, Vemury 和 Pratsinis 在辅助流反应器中^[4],用 TiCl₄ 制备 TiO₂ 的过程中发现,当 SnCl₄ 添加到反应物中时能够促进二氧化钛由锐钛型向金红 石型的转化,但是其比表面积却减少。在应用中,主

Fig. 4 XRD patterns of composite TiO₂-SiO₂ particles at different ratios of Ti: Si

董 俊等: 气相燃烧合成纳米复合粒子的形态与结构





要是把 TiO₂ 以膜的形式沉降到 SnO₂ 的表面作为光 催化反应的催化剂,或是把 SnO₂ 沉降到 TiO₂ 的表 面作为光敏元件^{[51};或是采用二元氧化物的复合粒 子和膜作为半导体元件^[6,7]。我们则采用上面同样的 方法,用 TiCl₄和 SnCl₄同时进料在火焰中进行反 应,得到 TiO₂-SnO₂ 纳米复合粒子。其形貌如图 7 所 示。

随着 Ti: Sn 的减少, 复合粒子的形貌特征由明

显的 TiO₂ 特征向明显的 SnO₂ 特征变化。在 Ti: Sn 为 4:1和2:1时,复合粒子有明显的 TiO₂ 的特征,粒子 大多为分散的球形,少量粒子为有棱角的多面体。在 Ti: Sn 为1:1时的粒子为一种介于球和多面体之间 的形状。当Ti: Sn 减小为1:2,粒子依然分散,但是体 系中以多面体为主,有个别粒子呈球形和2:1时的 类型;当Ti: Sn 为1:4时,粒子多为类似于正方体的 多面体形,同 SnO₂ 的形貌已没有明显的区别。

同样通过对不同 Ti: Sn 值的 TiO₂-SnO₂ 复合粒 子的 AES 元素分析、XRD 图谱和红外图谱的比较分 析, SnCl₄ 和 TiCl₄ 同时进料得到的 TiO₂-SnO₂ 复合粒 子,并不像 TiO₂-SiO₂ 那样有包覆结构。这种 TiO₂-SnO₂ 的复合粒子的结构特征为:在 TiO₂-SnO₂ 的复 合粒子中同时存在着三种晶体结构 — SnO₂、金红 石型的 TiO₂ 和锐钛型的 TiO₂。在复合粒子的表面, TiO₂ 和 SnO₂ 两种组分分布均匀,由于 SnO₂ 的界面 的特征使得 SnO₂ 在表面略显丰富。从粒子的表面到 核心存在一个过渡层,在这个过渡层中 TiO₂ 和 SnO₂ 的比例逐步变化到与进料的 Ti 和 Sn 之比。表面到 核心的过渡层的厚度大约为 2~3nm(详细内容另文 报导)。

3 结 论

在氢氧焰燃烧合成纳米粒子的控制操作中,操 作条件对粒子的成长有一定的影响规律,调节反应 物的进料浓度、控制反应温度和停留时间可以控制 纳米粒子的形态。在高气速、高一次氧气浓度和小喷 嘴的情况下可以获得分布窄、尺寸小的微粒。随着停 留时间延长、进料浓度加大,微粒的尺寸变大;随喷 嘴尺寸的变大,粒子的烧结程度加深。在利用四氯化 物氢氧焰水解反应来制备相应的二氧化物纳米粒子 时,可以采用不同的混合温度、停留时间、不同的进



Fig. 7 TEM photographs of composite TiO₂-SnO₂ 复石松丁 TEM 图

• 146 •

料量和进料方式、不同的一次氧气分率、喷嘴尺寸和 气流速度来达到目的。

参考文献

- Holgado M., Cintas A. et al J. Colloid Interface Sci., 2000, 229, 6.
- [2] Izawa T., Sudo S. Optical Fibers: Materials and Fabrication, KTK Scientific Publishers: Tokyo, 1987.

- [4] Vemury S., Pratsinis S. E. Pro. 1 st, Int Forum on Particle Technology, Denever. Co., 1994, 2, 275.
- [5] Correa-Lozano B., Comninellis Ch., De Battisti A. J. Appl. Electronchem., 1997, 27, 970.
- [6] Vinodgopal K., Kamat P. V. Environ. Sci. Technol., 1995, 29, 841.
- [7] Fessenden R. W., Kamat P. V. J. Phys. Chem., 1995, 99, 12902.

Morphology and Structure of Nanosized Composite Particles Preparation with Gas Combustion

DONG Jun^{*.1} YANG Hong-Yun² LI Chun-Zhong² JIANG Hai-Bo²

(' College of Science and Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025)

(² Key Laboratory for Ultrafine Materials of the Ministry of Education ECUST, Shanghai 200237)

The composite particles TiO_2-SiO_2 , TiO_2-SnO_2 were synthesised using gas combustion reactor. Among composite TiO_2-SiO_2 particles TiO_2 crystal is a mixture of rutile and anatase, and SiO_2 is amorphous. Composite structure is SiO_2 binding on TiO_2 . While Ti: Si is equal to 1:4, SiO_2 as a cover layer is bound to TiO_2 , its thickness is about $6 \sim 7nm$. However, there are three crystal structures ---- SnO_2 , TiO_2 of rutile and TiO_2 of anatase among composite TiO_2-SnO_2 particles. On the surface of the composite particles, TiO_2 and SnO_2 have dispersed distribution. And the structure of the composite particles could be adjusted by different feed methods.

Keywords: gas combustion composite particles TiO2-SiO2 TiO2-SnO2

^[3] Huang Cheng, Katz J. L. J. Mater. Res., 1992, 7, 1861.