

文章编号: 1000-324X(2007)02-0205-04

氢氧焰燃烧合成核壳结构纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合颗粒及机理分析

胡彦杰, 李春忠, 丛德滋, 姜海波, 赵 尹

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

摘 要: 利用多重射流氢氧焰燃烧反应器, 通过控制进料方式, 以 TiCl_4 和 SiCl_4 为原料合成了具有典型核壳结构的纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合颗粒, 并分析了氢氧焰燃烧合成过程中核壳结构的形成机理. 在纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合颗粒中, 无定形的 SiO_2 均匀地包覆在晶态 TiO_2 颗粒表面形成核壳结构, 引入 SiO_2 不但有效抑制 TiO_2 晶粒的生长, 而且抑制了锐钛相向金红石相的转变. 在 TiCl_4 和 SiCl_4 次序进料时, TiCl_4 优先反应并通过成核生长生成 TiO_2 纳米颗粒, SiCl_4 反应生成的 SiO_2 通过在 TiO_2 颗粒表面非均相成核生长, 形成核壳结构的纳米复合颗粒.

关 键 词: 氢氧焰; 气相燃烧; 核壳结构; TiO_2 ; SiO_2

中图分类号: TQ13 **文献标识码:** A

Mechanism Analysis and Preparation of Core-shell $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Nanoparticles by H_2/Air Flame Combustions

HU Yan-Jie, LI Chun-Zhong, Cong De-Zi, JIANG Hai-Bo, ZHAO Yin

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

Abstract: Core-shell $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanoparticles were synthesized successfully by H_2/Air flame combustions, and the formation mechanism of core-shell nanoparticles was analyzed. The structures and properties of these $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ particles were investigated by using TEM, HRTEM, XRD and FTIR. The transformation from anatase to rutile and the grain growth are hindered due to the addition of silica into matrix. Both the chemical reaction rate and the nucleation rate of TiO_2 particles are much faster than those of SiO_2 . The formation of primary TiO_2 particles is faster than that of SiO_2 in the third jet due to the low temperature and nuclear rate. Heterogeneous nucleation of SiO_2 on the surface of TiO_2 is the main reason of core-shell nanocomposites formation.

Key words H_2/air flame; flame combustions; core-shell; TiO_2 ; SiO_2

1 引言

纳米二氧化钛是一种重要的无机功能材料, 广泛应用于光催化、光电转换和紫外屏蔽等领域^[1,2]. 在纳米 TiO_2 表面包覆 SiO_2 可以显著其耐久性、分散性、热稳定性, 并增强其紫外吸收性能. 为此为适应不同领域应用的需要, 人们开发了纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合颗粒的多种制备方法. 孙秀果等为改善纳米 TiO_2 的分散性, 用低温液相沉淀法在纳米 TiO_2 表

面形成了致密的 SiO_2 膜, 研究 Si 包覆对其紫外吸收能力和分散稳定性的影响^[3]. 崔爱莉等用溶胶-凝胶法在 TiO_2 表面包覆了 SiO_2 , 并对其动力学和热力学模型进行了研究^[4,5]. Jain 等在管式反应器中将 SiO_2 沉积在 TiO_2 表面, 并研究了停留时间和反应温度对 SiO_2 壳层厚度的影响^[6]. Hung 等用对流扩散燃烧反应器制备了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合颗粒, 并研究了反应条件对颗粒粒径分布的影响^[7]. Li 等采

收稿日期: 2006-03-10, 收到修改稿日期: 2006-06-01

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (20236020); 上海市基础研究重大项目 (04DZ14002); 上海市重点实验室专项基金 (04DZ05622, 05DZ22302); 上海市纳米科技基金项目 (0452nm001, 0452nm047, 0552nm001)

作者简介: 胡彦杰 (1979-), 男, 博士研究生. E-mail: huyanjie@ecust.edu.cn. **通讯联系人:** 李春忠. E-mail: czli@ecust.edu.cn

用流态化化学气相淀积制备了 SnO_2 和 TiO_2 包覆 Al_2O_3 颗粒,发现 SnO_2 和 TiO_2 可以很好地包覆在 Al_2O_3 颗粒表面,并形成不同的包覆结构^[8,9]. 气相燃烧合成纳米颗粒,方法简单,结构容易控制. 董俊和杨宏昀等气相燃烧制备了 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 纳米复合颗粒,并研究了其结构^[10]. 本工作将在其研究工作的基础上,设计多重射流氢氧焰燃烧反应器,制备具有典型核壳结构的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合颗粒.

2 实验部分

2.1 实验原料

四氯化钛: 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 , $\geq 98.0\%$, 上海东辉气体有限公司; H_2 , $\geq 98.0\%$, 上海氯碱化工股份有限公司.

2.2 实验过程

氢氧焰燃烧法制备 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合颗粒实验装置如图 1 所示. 前驱体 TiCl_4 (40 mL/min) 被载气带入蒸发器, 蒸发器温度控制为 250°C ; 汽化后与氢气 ($1.0\text{ m}^3/\text{h}$)、空气 ($3\text{ m}^3/\text{h}$) 均匀混合后由中心管进入燃烧反应器. 氢气 ($1.0\text{ m}^3/\text{h}$) 和空气 ($1\text{ m}^3/\text{h}$) 由二环加入形成环形火焰, 用以维持中心射流火焰的稳定. SiCl_4 (40 mL/min) 汽化后与空气 ($8\text{ m}^3/\text{h}$) 混合, 并由三环加入. 另有一路经过干燥过滤后的空气 ($5\text{ m}^3/\text{h}$) 经由四环加入. 前驱体水解反应在燃烧室内进行. 在实验过程中, 通过调节空气、氢气的流量及配比可以控制反应温度和停留时间. 通

过流量计控制前驱体的进料量, 控制前驱体 TiCl_4 和 SiCl_4 的进料位置使其在不同的温度区域内进行反应, 最终制备核壳式 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米复合颗粒. 反应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 吸收塔后排空.

2.3 测试表征

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 射线衍射仪确定薄膜的晶型结构 ($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, 管压 45 kV); 其中金红石的含量采用公式 (1) 计算:

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

式中 I_R 和 I_A 分别为 XRD 图谱中金红石相 ($2\theta=27.48^\circ$) 和锐钛相 ($2\theta=25.26^\circ$) 最强峰的强度.

平均粒径采用 Scherrer 方程:

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (2)$$

式中: θ —Bragg 角; λ —测定时所用的 X 射线波长; K —与宽化度有关的常数 (B 取衍射峰的半高宽, K 为 0.89); B —因纳米粒子的细化而引起的 X 射线宽化.

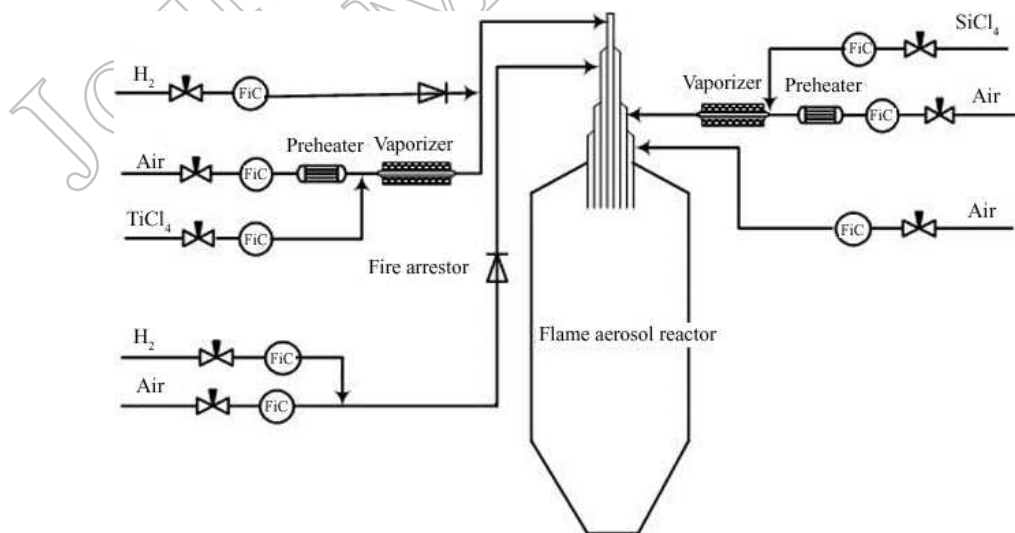


图 1 氢氧焰燃烧合成纳米复合颗粒实验装置示意图

Fig. 1 Experiment apparatus for $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanoparticles prepared by H_2/Air flame synthesis

3 结果和讨论

3.1 复合颗粒的形态

利用多重射流氢氧燃烧反应器, 将 TiCl_4 和 SiCl_4 分别由中心管和三环加入, 可以制备出具有典型的核壳结构的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合颗粒, 其形貌如图 2 所示. 复合颗粒呈球形, 在纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合颗粒中, 无定形的 SiO_2 均匀地包覆在晶态 TiO_2 颗粒表面形成核壳结构, 包覆层的厚度为 3~5nm. 实验中, 可以通过调整 Ti:Si 的比例和其他的流量参数来控制包覆层的厚度, 在 3~15nm 的范围的可以进行控制.

3.2 复合颗粒的化学组成和结构

复合颗粒的 FT-IR 图谱如图 3 所示, 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 的 Ti-O-Ti 键吸收峰强度逐渐减小. 在复合颗粒中出现的波数为 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^[11-13]. 1630 和 3453 cm^{-1} 处分别是表面羟基和吸附水的特征吸收峰. 图 4 是不同 Ti:Si 值的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合颗粒的 XRD 图谱, $2\theta=27.42^\circ$ 的峰对应 TiO_2 的金红石相, $2\theta=25.30^\circ$ 的峰对应为 TiO_2 的锐钛相^[14]. 由图中可以看出, 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两种晶型同时存在, 随着 Si 含量的增加, 由公式 (1) 计算得出的金红石相含量从 63% 下降到 34%. 在复合颗粒中四面体的 Si 原子取代 Ti 原子进入锐钛相的八面体结构, 由于 Si 原子的半

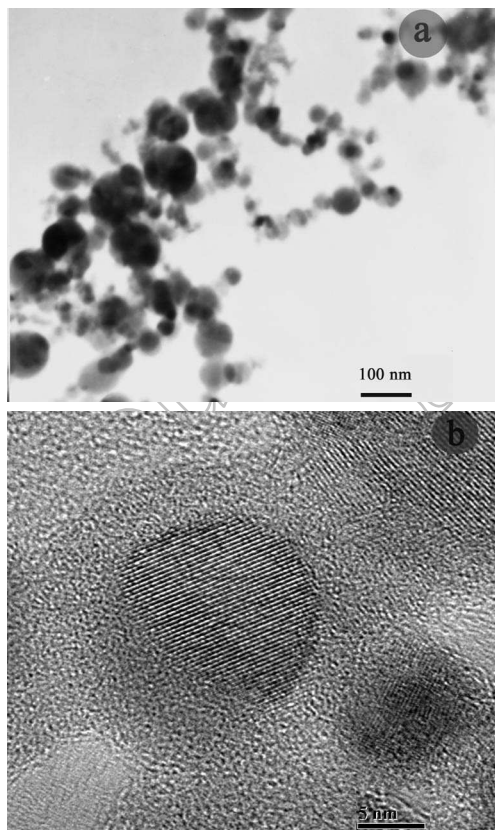


图 2 核壳结构纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合颗粒电镜照片
Fig. 2 HRTEM photos of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite nanoparticles

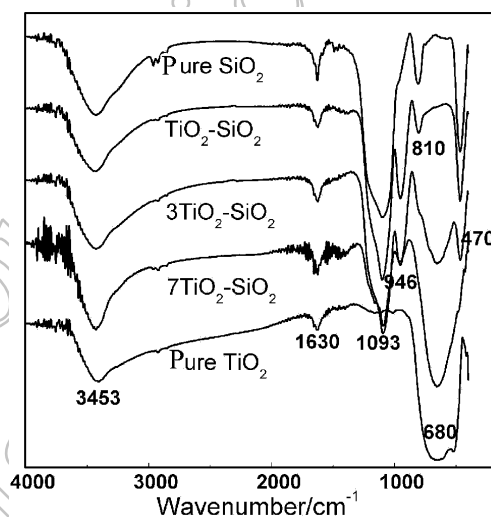


图 3 不同 Ti/Si 比复合颗粒的 FTIR 图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of core-shell nanoparticles with different Ti/Si ratios

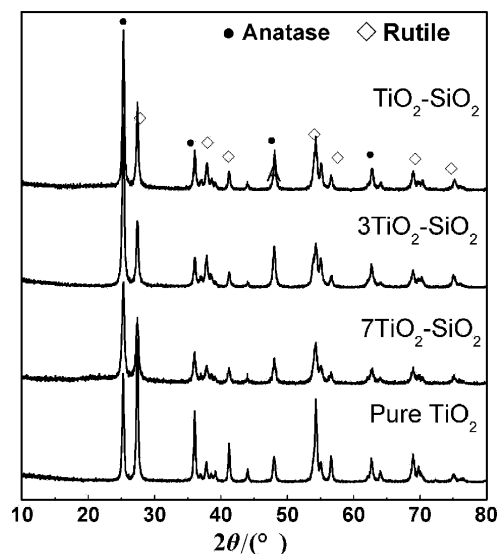


图 4 不同 Ti/Si 比复合颗粒的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of core-shell nanoparticles with different Ti/Si ratios

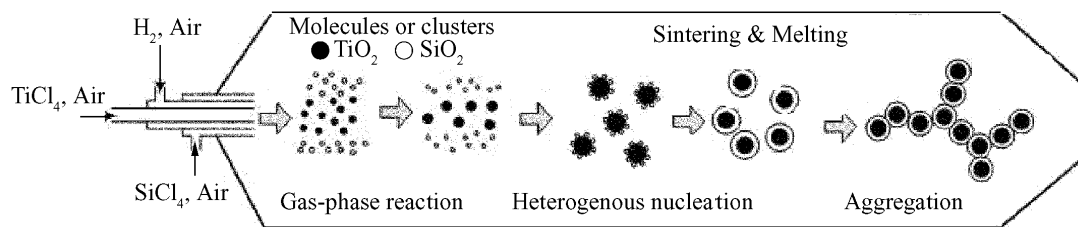


图 5 核壳结构复合颗粒反应机理示意图

Fig. 5 Schematic of growth processes for TiO₂-SiO₂ composite nanoparticles

径较小,使 Ti-O-Si 的键长小于 Ti-O-Ti 的键长,锐钛相中的平均键长缩小,增加了晶相转变的难度,抑制了锐钛相向金红石相的转变.同时随着 Si 含量的增加, TiO₂ 晶粒粒径降低,由 Scherrer 公式计算所得出的晶粒大小从 30.1nm 减小到 15.7nm.这是由于复合颗粒中包覆的二氧化硅限制了二氧化钛的质量输送,从而降低了晶粒的生长速率, TiO₂ 的晶粒来不及长大就被非晶态的 SiO₂ 所包覆,只能形成细小的晶粒甚至不完全结晶^[15,16].

3.3 核壳结构形成机理

Li 等研究了流态化化学气相淀积制备 SnO₂ 和 TiO₂ 包覆 Al₂O₃ 颗粒的过程和机理^[8,9],在此基础上,提出了多重射流氢氧燃烧反应器制备核壳式纳米复合颗粒的反应机理.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,中心管射流内的 TiCl₄ 立即发生水解反应生成 TiO₂ 分子或分子簇,由于中心射流由 H₂ 和 Air 预混合后燃烧,温度高达 1700~1900°C,加之 TiO₂ 自身的成核生长速率也高于 SiO₂,所以 TiO₂ 很快就成核生长形成较大的颗粒;与此同时,三环射流内的 SiCl₄ 也进行水解反应生成 SiO₂ 分子或分子簇,但是由于三环射流的温度较低,而且 SiCl₄ 的水解反应速率也慢于 TiCl₄,所以 SiO₂ 的生成要稍慢于 TiO₂.在较高的过饱和度下,受热力学因素控制, TiO₂ 颗粒表面通过表面能的作用使 SiO₂ 成核的势垒减小,促进成核,所以 SiO₂ 优先在已经形成颗粒的 TiO₂ 表面异相成核并生长而不是均相成核生成单独的 SiO₂ 颗粒;由于 SiO₂ 的熔点低于 TiO₂,在本实验的高温条件下, TiO₂ 表面的 SiO₂ 小颗粒进一步的烧结则得到了 TiO₂ 晶粒被 SiO₂ 包覆的核壳式纳米复合结构.

4 结论

多重射流氢氧燃烧反应器可以制备核壳式 TiO₂/SiO₂ 纳米复合颗粒,复合颗粒中无定形的 SiO₂ 均匀的包覆在晶态的 TiO₂ 颗粒表面,包覆层

的厚度为 3~5nm,并可由工艺参数的变化来调整包覆层的厚度.在复合颗粒的红外光谱中, 946cm⁻¹ 处有新的吸收峰出现,为 Ti-O-Si 键的伸缩振动峰,证实复合颗粒为化学复合结构;复合颗粒中, TiO₂ 为同时存在金红石和锐钛矿相晶粒, SiO₂ 的加入可以抑制 TiO₂ 晶粒的生长和锐钛相向金红石相的转变;随着 Si 含量的增加,金红石相含量由 63% 下降到 34%,晶粒直径由 30.1nm 减小为 15.7nm.气相燃烧水解过程中化学反应速率的差异和 SiO₂ 在 TiO₂ 表面的异相成核生长是这种核壳结构形成的主要原因.

参考文献

- [1] Pratsinis S E. *Prog. Energy. Combust.*, 1998, **24**: 197-219.
- [2] Anpo M. *Catal. Surv. Jpn.*, 1997, **1**: 169-179.
- [3] 孙秀果,贾振斌,等. 河北师范大学学报: 自然科学版. 2002, **26** (6): 598-601.
- [4] 崔爱莉,王亭杰. 高等学校化学学报, 2000, **21** (10): 1560-1562.
- [5] 崔爱莉,王亭杰,等. 高等学校化学学报, 2001, **22** (9): 1543-1545.
- [6] Jain S, Fotou G P, Kodas T T. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1997, **185**: 26-38.
- [7] Hung C H, Katz J. *J. Mater. Res.*, 1992, **7** (7): 1861-1869.
- [8] Li Chunzhong, Hua Bin. *Thin Solid Film*, 1997, **310**: 238-243.
- [9] Li Chunzhong, Han Jinyi, Zhang Zongtao, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82** (8): 2044-2048.
- [10] 董俊,杨宏昀,李春忠,等. 无机化学学报, 2003, **19** (2): 142-146.
- [11] Xie C, Xu Z L, Yang Q J. *Mater. Sci. & Eng. B*, 2004, **112**: 34-41.
- [12] Lee B S, Kang D J, Kim S G. *J. Mater. Sci.*, 2003, **38**: 3545-3552.
- [13] 张青红,高 濂,孙 静 (ZHANG Qing-Hong, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (3): 415-421.
- [14] 高 濂,郑 珊,张青红,纳米氧化钛光催化材料及应用,北京: 化学工业出版社, 2002.
- [15] 李国华,王大伟,徐铸德 (LI Guo-Hua, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (3): 422-428.
- [16] Li Zhijie, Hou Bo, Xu Yao. *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**: 1395-1405.