

进气条件对 TiO₂ 纳米颗粒晶型与粒径的影响

Effect of Operating Conditions on TiO₂ Nanoparticle Size and Crystal Form

史跃岗¹, 陈 石¹, 谢洪勇², 张 薇³

(1 大连理工大学 能源与动力学院, 辽宁 大连 116024; 2 上海第二工业大学
城市建设与环境工程学院, 上海 201209; 3 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116012)

SHI Yue-gang¹, CHEN Shi¹, XIE Hong-yong², ZHANG Wei³

(1 School of Energy and Power Engineering, Dalian University
of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2 Environmental Engineering
Institute, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209, China; 3 School
of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China)

摘要: 采用火焰 CVD 法, 在丙烷/空气扩散火焰中氧化先驱物(TiCl₄)制备纳米二氧化钛颗粒。对不同进气条件下所生成 TiO₂ 纳米颗粒的粒径与晶型进行研究。在实验中共讨论了 4 种不同的进气条件。结果发现丙烷与空气流速决定火焰的温度; 随着载气流速的升高, 金红石型 TiO₂ 颗粒的含量降低, 但是粒径大小几乎没有什么变化; 而 TiCl₄ 流速对晶型含量的影响不大, TiCl₄ 流速越高, 颗粒粒径越大。

关键词: TiO₂ 颗粒; 颗粒尺寸; 晶型

中图分类号: TB383; TB44 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0308-04

Abstract: The CVD method is used to produce TiO₂ nanoparticles in the propane-air diffusion flame. The effect of different operating conditions on size and crystal form is investigated. There are four different operating conditions analyzed. The results show that temperature is influenced mainly by the flow rate of propane and air; besides the higher the flow rate of carrier gas is, the lower the content of rutile is, while the particle size is little changed; meanwhile the influence of the flow rate of TiCl₄ on crystal content is negligible and particle size is in proportion to the flow rate of TiCl₄.

Key words: TiO₂ nanoparticle; particle size; crystal phase

纳米 TiO₂ 是一种应用非常广泛的纳米材料, 无毒、对健康无害。其具有的光催化性在太阳能电池, 光催化合成, 光解水制备 H₂, 光催化降解水中有机污染物和空气净化、灭菌、除臭、抗癌等诸多方面显示出十分诱人的前景。而二氧化钛光催化活性与其粒径、晶型密切相关^[1-3]。本实验采用火焰 CVD 法, 在丙烷/空气扩散火焰中氧化先驱物(TiCl₄)制备纳米二氧化钛颗粒。研究不同进气条件下对生成 TiO₂ 纳米颗粒粒径与晶型的影响。

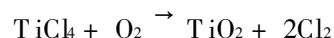
1 实验

1.1 实验工艺流程

利用丙烷与氧气燃烧提供的温度场和速度场, TiCl₄与氧气在高温下反应生成纳米二氧化钛。反应炉为内径 0.15m(壁厚 3.5mm)、高 0.8m 的不锈钢圆

筒。在喷嘴上方 3cm 处设置了观察窗及取样口。燃烧室外壁包裹一层高保温材料以减少热量损失。在炉子的顶部布置了不锈钢细丝网, 用以收集产品。为了使尾气能及时排出, 在排气管上接了引风机。火焰温度由垂直于火焰轴线的 Pt-Rh R 型热电偶测量, 并且取其平均值作为火焰温度, 热电偶设置在喷嘴上方 5cm 处。反应体系的压力通过炉子与底部连接的 U 型管压差计测量。反应过程中工业丙烷及空气的流量使用质量控制器来控制及测量。

实验原料为工业丙烷(95% C₃H₈), 四氯化钛(99% TiCl₄), 空气由空气压缩机供给。纳米 TiO₂ 的制备方程式为:



喷嘴由主体为 4 根同心且互不相通的不锈钢圆管构成, 其外径分别为 8, 13, 20, 28mm。喷嘴的最内圈由干燥过的空气作为载气, 带入先驱物 TiCl₄; 第二

圈本实验暂时不用; 第三圈通入燃料气工业丙烷; 最外圈通入氧化剂, 采用空气为氧化剂。

在实验中为了防止最外圈空气流速过大, 设计喷嘴最外圈低于次外圈 0.05m, 以降低空气的气速, 使之与丙烷发生扩散燃烧时速度不至于过大; 同时次外圈的外壁上加工了螺纹, 这些螺纹会对空气产生扰动, 从而降低了空气的流速。

1.2 样品表征

采用透射电子显微镜(TEM)观察纳米颗粒的尺寸及微观形貌。在实验中采用 TEM(TECNAI G220)对不同工况的纳米二氧化钛进行了分析, 并通过所得照片, 在其上随机数出 100 个颗粒的尺寸, 求其平均值作为该工况下的平均颗粒直径。由于一定波长的 X 射线照射到晶体上, 将会出现衍射现象, 不同晶体总是具有不同的化学组成及其内部结构, 因而其 X 射线衍射效应也彼此有所区别。X 射线衍射物相分析就是依据 X 射线对不同的晶相, 产生不同的衍射效应来鉴定物相。借此可以对晶体的物相及结构进行分析测定。

2 结果与讨论

2.1 空气流速对粒径及晶型的影响

固定丙烷流速、载气量以及 TiCl₄ 流率, 逐渐增大空气的流速, 直到火焰极不稳定, 不能正常燃烧。这样就得到不同空气流率条件下的产物, 图 1 为丙烷流率 0.000388mol/s, 载气流率 0.000374mol/s, TiCl₄ 流率为 0.06g/min 时不同空气流速的 TEM 照片, 其中左

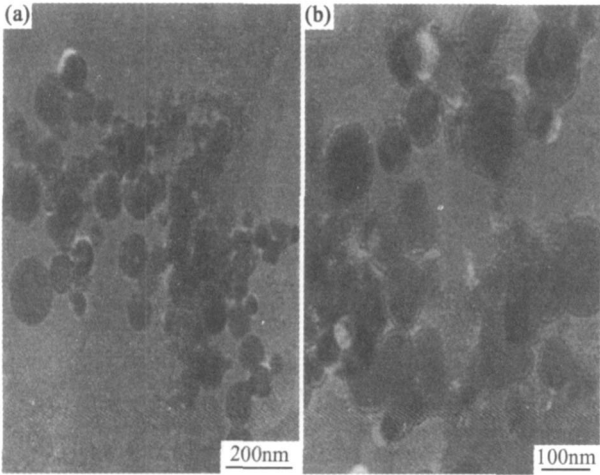


图 1 不同空气流速情况下纳米 TiO₂ 的电镜照片
(a) 0.0008982mol/s; (b) 0.004491mol/s

Fig. 1 TEM images of TiO₂ nanoparticles on different air flow rate (a) 0.0008982mol/s; (b) 0.004491mol/s

图空气流速为 0.0008982mol/s, 右图空气流速为 0.004491mol/s。

图 2 为空气流率对火焰温度以及平均颗粒尺寸的影响。从图中可以看出, 随着空气流速的增加, 火焰温度与平均颗粒尺寸同时降低。这是因为在其他条件不变的情况下, 随着空气流速的增加, 空气所带走的热量也相应的增加, 使得火焰温度下降以及火焰长度的减小, 颗粒在火焰中的停留时间也相应减少, 而且随着温度的降低, 颗粒烧结率也会降低, 从而导致颗粒尺寸的减小。如图 3 所示, 金红石型(R)衍射强度由高至低逐渐降低, 即金红石型含量逐渐降低。这是因为随着空气流速的增加, 火焰温度相应降低, 直接影响锐钛矿型转变为更为稳定的金红石型^[4]。

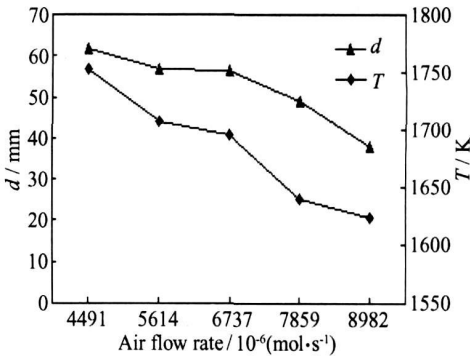


图 2 空气流速对火焰温度及平均颗粒尺寸的影响
Fig. 2 Effect of air flow rate on flame temperature and mean particle size

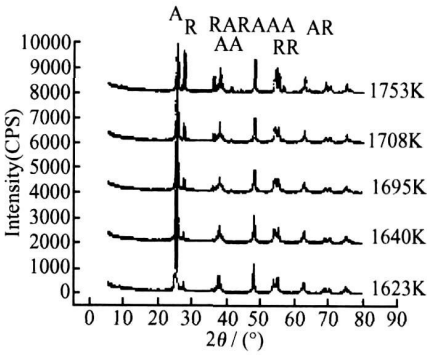


图 3 空气流速对 TiO₂ 晶型的影响
Fig. 3 Effect of air flow rate on the crystallite of TiO₂

2.2 丙烷流速对粒径及晶型的影响

按照同样方法, 可得到不同丙烷流速条件下的产物。如图 4 所示, 随着丙烷流速的增加, 火焰温度与平均颗粒尺寸同时增大。这是由于随着丙烷流速的增加, 火焰长度相应变长, 这样颗粒在温度场内停留的时间增加, 使得颗粒有足够的时间凝聚长大, 同时凝聚速率也会升高, 因此生成颗粒的粒径逐渐增大。而且由

于火焰温度的升高提供了能量, 促使锐钛矿型转变为更为稳定的金红石型。因此金红石型(R) 衍射强度逐渐增强, 金红石型含量增多。

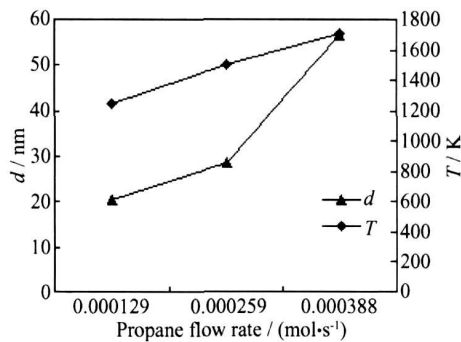


图 4 丙烷流速对火焰温度及平均颗粒尺寸的影响
Fig 4 Effect of propane flow rate on flame temperature and mean particle size

2 3 TiCl₄流速对粒径及晶型的影响

固定空气流速以及丙烷流速, 并且使载气流率在较小范围内变化, 逐渐增大 TiCl₄ 的流率, 可得到不同 TiCl₄流率条件下的产物。

图 5 为 TiCl₄流速对火焰温度以及平均颗粒尺寸的影响。可以看到, 随着 TiCl₄ 流率的增加, 平均颗粒尺寸由 16nm 增加到了 36nm, 而火焰温度几乎没有什么变化。这是因为随着 TiCl₄ 浓度的增加, 使得生成 TiO₂单位体积粒子数增加, 表面反应速率加快, 碰撞凝聚几率增加, 从而使得生成 TiO₂ 粒径变大。但是由于 TiCl₄ 进料的浓度很低, 因而对火焰温度和长度的影响很小, 火焰温度和粒子的停留时间基本没有变化, 使得生成的纳米二氧化钛晶型含量变化很小^[5], 如图 6 所示, 金红石型(R) 衍射强度没有明显的变化。

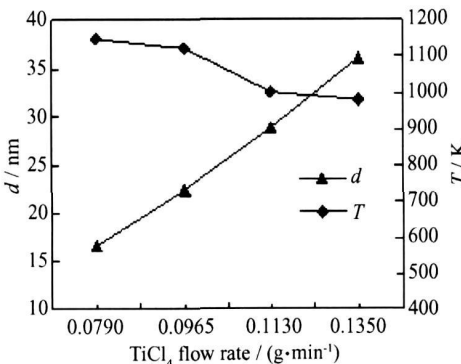


图 5 TiCl₄流速对火焰温度及平均颗粒尺寸的影响
Fig 5 Effect of TiCl₄ flow rate on flame temperature and mean particle size

2 4 载气流速对粒径及晶型的影响

固定空气流速以及丙烷流速, 并且使 TiCl₄ 流率在较小范围内变化, 逐渐增大载气流速, 可得到不同载

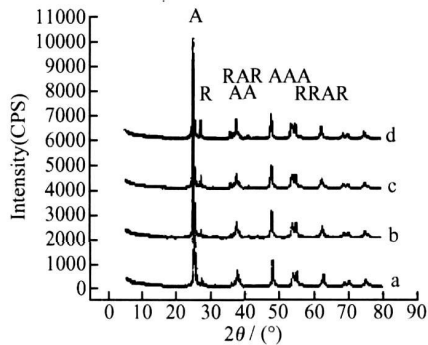


图 6 TiCl₄ 流速对 TiO₂ 晶型的影响
Fig 6 Effect of TiCl₄ flow rate on the crystallite of TiO₂

气流率条件下的产物, 图 7 为空气流率 0.005988mol/s, 丙烷流率为 0.000259mol/s, TiCl₄ 流率约为 0.113 (g/min) 时, 不同载气流速的 TEM 照片, 其中左图载气流速为 0.001497mol/s, 右图载气流速为 0.000374mol/s。

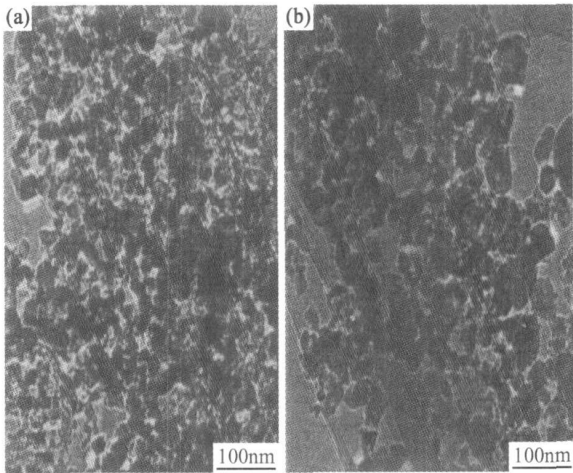


图 7 不同载气流速情况下纳米 TiO₂ 的电镜照片
(a) 0.001497mol/s; (b) 0.000374mol/s
Fig 7 TEM images of TiO₂ nanoparticles on different carrier gas flow rate
(a) 0.001497mol/s; (b) 0.000374mol/s

图 8 为载气流率对火焰温度以及平均颗粒尺寸的影响。可以看到, 随着载气流率的增加, 火焰温度的变化范围并不是很大, 并且与上种情况相比, 平均颗粒尺寸的变化也不是很大。这是由于载气浓度相对较低, 载气速率的增加对火焰温度和长度的影响很小, 因而对合成晶粒的粒径影响不大。

实验中发现锐钛矿型含量有一定的增加。这是因为 TiCl₄周围氧气浓度的降低, 可促进初级 TiO₂粒子中空穴的形成, 而氧空穴的增加, 又可强化锐钛矿型 TiO₂向金红石型 TiO₂ 的转变。因此随着载气含量的

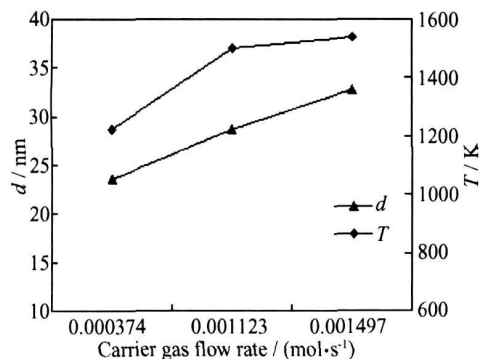


图8 载气速率对火焰温度及平均颗粒尺寸的影响

Fig 8 Effect of carrier gas flow rate on flame temperature and mean particle size

增加, TiCl_4 周围氧气浓度增加, 抑制了初级 TiO_2 粒子中氧空穴的形成以及锐钛矿型 TiO_2 向金红石型 TiO_2 的转变, 使得锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒的含量增加^[6]。

3 结论

(1) 实验中发现, 火焰温度主要由丙烷与空气的进气速率决定, 丙烷流速越大, 火焰温度越高, 从而粒径越大、金红石含量越高; 空气流速越大, 火焰温度越低、粒径越小、金红石含量越低。

(2) 随着载气流速的升高, 金红石型 TiO_2 颗粒的

含量降低, 而粒径大小几乎没有什么变化; 而 TiCl_4 流速对晶型含量的影响不大, TiCl_4 流速越高, 颗粒粒径越大。

参考文献

- [1] 洪若瑜, 任志强, 李洪冲. 扩散火焰燃烧法合成纳米二氧化钛[J]. 过程工程学报, 2004, 4: 502–508.
- [2] 王志义, 史献峰, 崔作林. ZnO 异质复合对纳米 TiO_2 晶型转变和晶粒生长的影响[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(9): 1079–1083.
- [3] TUE J, SOTIRIS E P, HANS L. Computational analysis of coagulation and coalescence in the flame synthesis of titania particles[J]. Powder Technology, 2001, 118: 242–250.
- [4] ATSU O K, KATSU KI K, SHIGEHARU M. Growth and transformation of TiO_2 crystallites in aerosol reactor[J]. AIChE Journal, 1991, 37(3): 347–359.
- [5] PETRI P A, JORMA J, OLIVIER R, et al. Mobility size development and the crystallization path during aerosol decomposition synthesis of TiO_2 particles[J]. Aerosol Science, 2001, 32: 615–630.
- [6] 刘秀红, 赵尹, 姜海波. 扩散火焰法控制 TiO_2 纳米晶粒径和晶型的研究[J]. 非金属矿, 2006, 4(29): 19–33.

收稿日期: 2008-07-05; 修订日期: 2008-08-18

作者简介: 史跃岗(1983—), 男, 硕士, 研究方向为纳米材料以及计算燃烧学, 联系地址: 大连理工大学能源与动力学院(116024). E-mail: syg_dlut@163.com

(上接第 307 页)

3 结论

(1) 利用电弧等离子体法裂解甲烷制备碳纳米管, 在反应器下部得到大量的碳纳米管, 这种碳纳米管管壁薄厚不均。

(2) 反应器上部几乎没有碳纳米管生成。

(3) 通过分别收集反应器上不同位置的产物获得特殊形态的碳纳米管, 以便深入研究其生长机理和性能应用。

参考文献

- [1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56–58.
- [2] 孙丽丽, 马显光, 邓玲, 等. 双金属纳米颗粒在硅基底上直接催化生长碳纳米管[J]. 化工时刊, 2008, (4): 18–22.
- [3] 刘颖, 王浩静, 周立公, 等. 直流电弧等离子体热解甲烷制备纳米碳管[J]. 燃料化学学报, 2003, 131(14): 372–375.
- [4] 张坚, 李明华, 魏爱香, 等. 用 AAO 模板法制备高度定向碳纳米管阵列的研究进展[J]. 人工晶体学报, 2005, 34(5): 937–939.

- [5] TIAN Ya-jun, ZHANG Yi-ling, WANG Bao-jun, et al. Coal-carbon nanotubes by thermal plasma jet[J]. Carbon, 2004, 42: 2597–2601.
- [6] CHOIS I, NAM JS, LEE C M, et al. High purity synthesis of carbon nanotubes by methane decomposition using an arc-jet plasma[J]. Current Applied Physics, 2006, (6): 224–229.
- [7] CHOIS I, NAM JS, KIM JI, et al. Continuous process of carbon nanotubes synthesis by decomposition of methane using an arc-jet plasma[J]. Thin Solid Films, 2006, 506–507: 244–249.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973 项目”02 课题资助项目(2005CB221202); 山西省科技攻关资助项目(051161); 太原市科技创新计划资助项目(06010307)

收稿日期: 2008-06-09; 修订日期: 2008-08-09

作者简介: 李晓丽(1983—), 女, 在读硕士, 从事纳米碳材料制备方面的研究, 联系地址: 太原市迎泽西大街 79 号太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室基地(030024). E-mail: yunzhe11282006@126.com

通讯作者: 鲍卫仁(1964—), 男, 教授, 从事煤洁净转化及甲烷转化方向的研究. E-mail: baoweir@263.net