



# 氢氧焰燃烧合成纳米二氧化钛颗粒及其分散行为

王慧婷, 胡彦杰, 张 玲, 李春忠

(华东理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200237)

**摘要:**采用氢氧焰燃烧法合成分散均匀、团聚程度低的纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒, 采用离子型共聚物改性剂处理制备分散稳定、黏度低的纳米  $\text{TiO}_2$  水性分散体系, 借助 X 射线衍射、比表面积、红外光谱、透射电镜和 zeta 电位分析等手段, 研究纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒的晶相、形貌、粒径分布及表面电荷。结果表明: 燃烧嘴中心环氢气含量、分散剂用量及 pH 值对纳米  $\text{TiO}_2$  团聚程度影响较大, 当氢气流量控制在  $1.52 \text{ m}^3/\text{h}$ 、水性体系分散剂的质量分数为 7.5%、pH 控制在 8 时, 纳米  $\text{TiO}_2$  分散性能最佳。

**关键词:** 纳米二氧化钛; 气相燃烧; 分散; 水性体系

**中图分类号:** TQ038.4, TQ110.6 **文献标志码:** A

**文章编号:** 1008-5548(2010)04-0043-04

## Dispersion Behavior of $\text{TiO}_2$ Nano-particles Synthesized by $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$ Combustion Flame

Wang Huiting, Hu Yanjie, Zhang Ling, Li Chunzhong

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:**  $\text{TiO}_2$  nano-particles with low-aggregation were synthesized by  $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$  combustion flame. A well-dispersed aqueous solution system with low-viscosity was obtained by treating  $\text{TiO}_2$  nano-particles with ionic copolymer. XRD, specific area, FTIR, TEM, laser particle sizer and zeta potential were utilized to study the crystalline phase, morphology, size distribution and surface charge of  $\text{TiO}_2$  nano-particles. It was concluded that the hydrogen content of central burner, the mass fraction of dispersant and pH value had great effect on the degree of aggregation of particles. Under the condition of hydrogen content of  $1.52 \text{ m}^3/\text{h}$ , mass fraction of dispersant of 7.5% and the pH value controlled at 8.0,  $\text{TiO}_2$  nano-particles with the optimal dispersion were obtained.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$  nano-particle; flame combustion; dispersion; aqueous solution system

收稿日期: 2009-07-28, 修回日期: 2009-09-30。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 20706015, 50703009; 上海科技启明星计划项目, 编号: 07QA14014; 上海市纳米专项, 编号: 0852nm02000, 0952nm02000; 上海市曙光学者跟踪计划项目, 编号: 08GG09; 上海市优秀学科带头人计划项目, 编号: 08XD1401500; 上海市重点实验室专项, 编号 09DZ0202000。

第一作者简介: 王慧婷(1985-), 女, 硕士研究生, 研究方向为纳米粉体的制备及应用。E-mail: kellyw009@163.com。

通信作者: 张玲(1974-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为纳米材料的制备及应用。电话: 021-64252055, E-mail: zlingzi@ecust.edu.cn。

1972 年日本 Fujishima 等人发现光照的  $\text{TiO}_2$  单晶能分解水<sup>[1]</sup>, 随后纳米二氧化钛的光催化特性及其在环保领域的应用引起了人们的关注<sup>[2-3]</sup>。纳米  $\text{TiO}_2$  浆料涂敷于基体表面可赋予其优异的抗菌和自清洁功能<sup>[4]</sup>。随着纳米科学技术的迅速发展, 纳米  $\text{TiO}_2$  制备技术日益成熟。由于气相燃烧法制备的产品粉体具有纯度高、均匀性好、生产工艺流程简单以及易于实现连续化生产等优点, 使其成为了工业制备的主要方法之一<sup>[5]</sup>。但由于纳米  $\text{TiO}_2$  粒径小、表面能高、热力学状态不稳定, 在高温气相反应形成过程中伴随自发团聚行为, 且在配制成水性浆料过程中也极易凝聚成团, 很大程度上影响了它的应用性能, 因此, 降低纳米  $\text{TiO}_2$  的团聚程度, 提高其水性体系的分散性能具有重要意义。

目前的研究主要是通过添加表面改性剂对纳米颗粒进行表面基团修饰<sup>[6-7]</sup>, 或加强物理分散手段如液相加压、超声<sup>[8-10]</sup>等方法提高气相法合成纳米  $\text{TiO}_2$  的分散性能, 但从合成工艺优化颗粒团聚行为的研究报道很少。本文中通过改进氢氧焰燃烧合成纳米  $\text{TiO}_2$  的制备工艺来降低原生颗粒的团聚程度, 通过优化分散工艺提高纳米  $\text{TiO}_2$  浆料的分散稳定性, 制备了黏度低和分散稳定好的纳米  $\text{TiO}_2$  水性浆料。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

四氯化钛, 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 氢气, 工业级,  $\varphi > 98.0\%$ , 上海氯碱化工股份有限公司; 氮气,  $\varphi > 98.0\%$ , 上海东辉气体公司; 氧气, 上海上农气有限公司; 112D 阴离子分散剂, 上海是诚化工有限公司; 氨水, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 盐酸, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

### 1.2 实验方法

纳米二氧化钛氢氧焰燃烧合成: 氢氧焰燃烧法制备纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒实验装置如图 1 所示。前驱体  $\text{TiCl}_4$  ( $8 \text{ mL}/\text{min}$ ) 被载气带入蒸发器, 蒸发器温度控制为  $200^\circ\text{C}$ ; 气化后氢气 ( $0 \sim 1.52 \text{ m}^3/\text{h}$ )、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

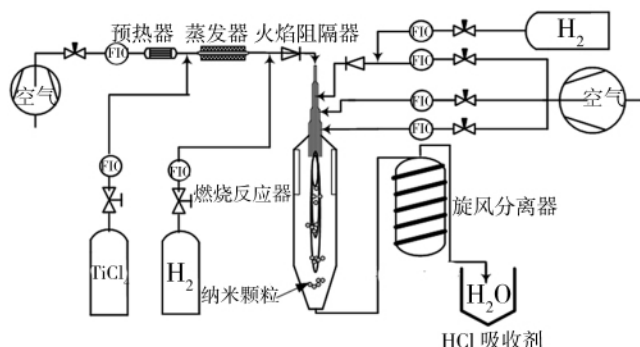


图 1 多重射流燃烧反应装置示意图

Fig.1 Setup of the multi-jet flame reactor

中心射流火焰的稳定。另有经过干燥过滤后的空气 ( $7.5 \text{ m}^3/\text{h}$ ) 经由燃烧反应器上部切向加入。前驱体水解反应在燃烧室内进行。反应生成的  $\text{TiO}_2$  颗粒由旋风分离器分离收集, 水解产生的  $\text{HCl}$  气体由水吸收并排出。为了降低纳米颗粒团聚程度, 通过调节中心环氢气的流量控制反应温度和颗粒停留时间。

**纳米二氧化钛水性分散浆料的制备:** 将纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒配制成固相质量分数为 15% 的浆料, 高速搅拌, 同时加入质量分数为 1%~12.5% 的聚丙烯酸铵盐类分散剂, 用体积分数为 25% 的氨水或 15% 盐酸调节溶液 pH 值, 超声 90 min。

### 1.3 性能测试

**X 射线衍射 (XRD) 分析:** 纳米二氧化钛粉末用日本 Rigaku D/max 2550VB/PC 型 X 射线衍射仪上进行晶相分析, 采用  $\text{CuK}\alpha$  靶。 $\text{TiO}_2$  晶粒尺寸采用 Scherrer 方程计算<sup>[11]</sup>:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}, \quad (1)$$

式中:  $\theta$  为 Bragg 角;  $\lambda$  为测定时所用的 X 射线波长;  $K$  为与宽化有关的常数 (若  $B$  取衍射的半高宽,  $K$  为 0.89; 若  $B$  取衍射峰的面积的积分宽度,  $K$  为 1);  $B$  为因纳米颗粒的细化而引起的 X 射线宽化。

**比表面积测定:** 采用氮气作为吸附气体, 在温度 77 K 下测定, 用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算结果。所有样品测试前在 573 K 下脱附处理 3 h。所用仪器为美国 Micromeritics ASAP 2010 氮吸附仪。利用比表面积数据推算一次颗粒的平均粒径<sup>[12]</sup>:

$$d = 6 / (\rho \times S_w). \quad (2)$$

**红外光谱 (FTIR) 分析:** 将制备的浆料在 9 000 r/min 转速下离心分离, 去离子水洗涤数次, 抽提以除去纳米二氧化钛颗粒表面的物理吸附和游离的分散剂, 洗涤后在 80 °C 烘箱中充分干燥后, 用 Nicolet 5700 型的红外光谱仪进行测试。

**粒度分布测试:** 用 Beckmancoulter 公司的激光粒度仪 LS230 测试经不同条件下分散剂处理的纳米二

氧化钛浆料的粒度分布情况。

**zeta 电位分析:** 用 Malvern 公司 Zetasizer 3000HS 测试纳米二氧化钛浆料颗粒表面 zeta 电位。

**黏度测定:** 用德国 Haake 公司的 RS600 旋转黏度仪测定纳米二氧化钛分散浆的黏度 (25 °C)。

**TEM 观察:** 用日本 JEOL 公司的 JEM-100CX II 型透射电镜观察样品颗粒形貌及分散情况。

## 2 结果与讨论

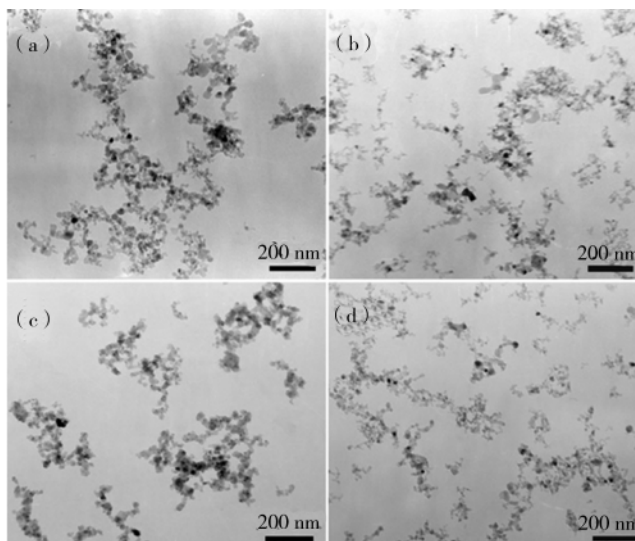
### 2.1 工艺条件对分散性能的影响

利用 Scheller 公式和 BET 方法分别计算纳米  $\text{TiO}_2$  晶粒尺寸和颗粒平均粒径, 如表 1 所示。随中心环氢气流量的增加, 颗粒比表面积增加, 纳米颗粒平均粒径减小, 但晶粒尺寸有所增大。利用当量粒径  $d_{\text{BET}}$  与晶粒尺寸  $d_{\text{XRD}}$  的比值的三次方, 即:  $(d_{\text{BET}}/d_{\text{XRD}})^{3[13]}$ , 估计样品的团聚程度分别为 3.11、1.46、1.05 和 0.43。当燃烧嘴中心环氢气含量达到  $1.52 \text{ m}^3/\text{h}$  时, 团聚程度小于 1。此结果说明通过增加中心环氢气含量, 可有效降低纳米  $\text{TiO}_2$  的团聚程度。

表 1 工艺条件对制备纳米  $\text{TiO}_2$  性质的影响Tab. 1 Effects of experimental condition on as-prepared  $\text{TiO}_2$  nano-particles

| 样品 | $Q(\text{H}_2)/(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$ | $d_{\text{XRD}}/\text{nm}$ | $S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $d_{\text{BET}}/\text{nm}$ | $(d_{\text{BET}}/d_{\text{XRD}})^3$ |
|----|--------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| A  | 0.38                                             | 11.12                      | 96.23                                | 16.24                      | 3.11                                |
| B  | 0.76                                             | 11.84                      | 116.4                                | 13.42                      | 1.46                                |
| C  | 1.14                                             | 11.5                       | 133.47                               | 11.7                       | 1.05                                |
| D  | 1.52                                             | 14.25                      | 144.6                                | 10.79                      | 0.43                                |

图 2 为纳米二氧化钛样品的透射电镜 (TEM) 图像。可以看出: 燃烧嘴中心环氢气含量低 (样品 A), 在制备过程中最易团聚; 随中心环氢气含量增加, 纳米



(a) 样品 A; (b) 样品 B; (c) 样品 C; (d) 样品 D。

图 2 纳米二氧化钛透射电镜 (TEM) 图像

Fig.2 TEM images of as-prepared  $\text{TiO}_2$  nano-particles A

TiO<sub>2</sub> 分散性提高,团聚程度降低;当中心环氢气流量达到 1.52 m<sup>3</sup>/h 时,团聚程度最低(样品 D)。这是由于随中心环氢气含量增加,火焰反应区域的温度升高,对晶粒生长成核有利,温度越高,晶粒生长越快,得到的原生颗粒结晶度越高。由于原生颗粒在高温区生长快,停留时间短,反应后快速冷凝,避免了颗粒由于受热不均导致的团聚,因而制备的颗粒粒径小,团聚程度低。TEM 的观察结果与 XRD、BET 表征结果相吻合。

## 2.2 红外光谱分析

未经分散剂处理的样品 D 和分散剂改性后的浆料红外光谱如图 3 所示。由图可见:未经分散剂处理的纳米 TiO<sub>2</sub> 在 3 428、1 632 cm<sup>-1</sup> 处出现吸收峰,分别为—OH 的伸缩振动峰和弯曲振动吸收峰,说明纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体表面带有羟基。在 450~700 cm<sup>-1</sup> 之间的强而宽的吸收带为 Ti—O—Ti 键。经分散剂处理后的纳米 TiO<sub>2</sub> 在 2 958、2 925 cm<sup>-1</sup> 处均出现—CH<sub>2</sub>—的伸缩振动峰,在 1 389 cm<sup>-1</sup> 处出现 O—C=O 的伸缩振动峰,另外在 3 428 cm<sup>-1</sup> 处的—OH 伸缩振动峰蓝移至 3 414 cm<sup>-1</sup>,在 450~700 cm<sup>-1</sup> 之间的吸收带明显加宽,说明阴离子分散剂在纳米 TiO<sub>2</sub> 表面形成了化学键合。

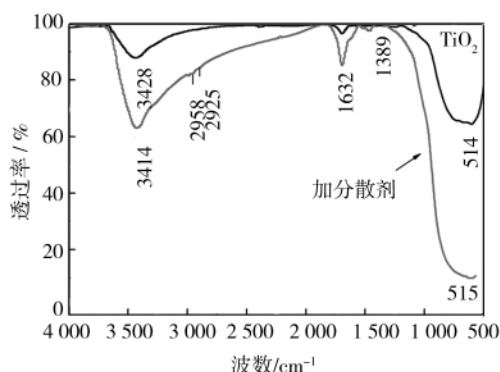


图3 分散剂处理前后纳米 TiO<sub>2</sub> 红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of TiO<sub>2</sub> nano-particles and after being treated by dispersant

## 2.3 分散剂用量对浆料黏度的影响

浆料黏度随分散剂用量的变化曲线如图 4 所示。分散剂用量较低时,随着用量的增加,浆料黏度逐渐降低,在质量分数为 7.5% 的时候黏度达到最低值;随着分散剂用量的继续增加,黏度转而变大。这一现象与颗粒表面电位有关,由于纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒表面带正电荷,而分散剂在溶液中带负电荷。当分散剂用量较少时,颗粒表面吸附分散剂不均匀,颗粒表面有的部位带正电,有的带负电,两个相邻的颗粒带不同电荷的区域相互吸引,导致部分纳米颗粒仍团聚在一起,形成桥连效应<sup>[14]</sup>,体系黏度高;增加分散剂的用量,使其在颗粒表面吸附均匀,形成较厚的双电层(Stern 层和扩散层)<sup>[15]</sup>,克服了颗粒表面强范德华力作用,体系黏

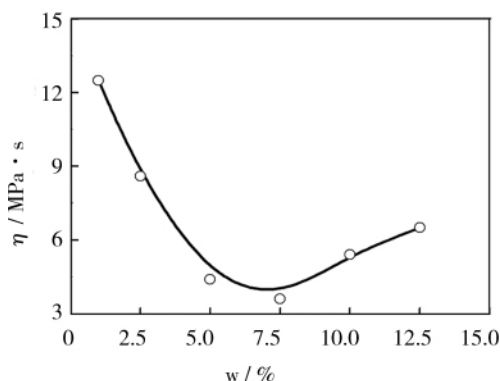


图4 分散剂用量不同时纳米 TiO<sub>2</sub> 浆料黏度变化曲线

Fig.4 Relationship between different dispersion content and viscosity of nano-TiO<sub>2</sub> slurry

度降低,分散稳定。分散剂用量过多,颗粒表面出现过饱和吸附,双电层被压缩,颗粒之间的静电排斥力降低,体系的黏度增加。

## 2.4 pH 值对浆料分散性能的影响

浆料的 pH 值影响纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒表面的带电情况,对 TiO<sub>2</sub> 在溶液中的分散有重要作用。图 5 为纳米 TiO<sub>2</sub> 分散前后颗粒表面 zeta 电位随 pH 的变化曲线。从图中可以看到:当 pH 值大于或小于等电点时,分散剂处理前后纳米 TiO<sub>2</sub> 的 zeta 电位绝对值均增大,当 pH 值增加至 8, zeta 电位趋于一稳定值。经阴离子型分散剂处理后,纳米 TiO<sub>2</sub> 的等电点从 3 移至 2.3, pH 值大于等电点时,颗粒表面 zeta 电位变得更负,增大了颗粒间的静电排斥作用, pH 值在更宽的范围内保持颗粒分散稳定。当 pH 值为 8 时,纳米 TiO<sub>2</sub> 表面电荷大约是未经处理的 2 倍。

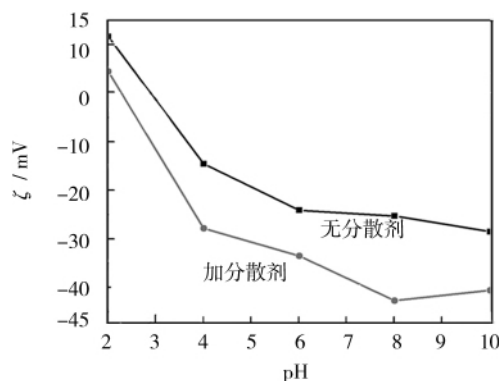


图5 样品 D 分散前后颗粒表面 zeta 电位比较图

Fig.5 Plots of zeta potential for sample D and treated by dispersant

图 6 为不同 pH 值条件下纳米 TiO<sub>2</sub> 浆料粒径分布曲线。pH 值为 2 时,粒径分布宽,颗粒分散极不稳定,纳米 TiO<sub>2</sub> 团聚严重;在 pH 值为 4 时,仍有部分颗粒大团聚,分散稳定性差;pH 值升高至 8 时粒径分布曲线呈现单峰,此时颗粒分散稳定。纳米 TiO<sub>2</sub> 在低 pH 条件下,颗粒表面的 Ti—OH 易吸附大量的正电荷,形成静电排斥作用,当 pH 逐渐增加,即在 pH 为 2 时,



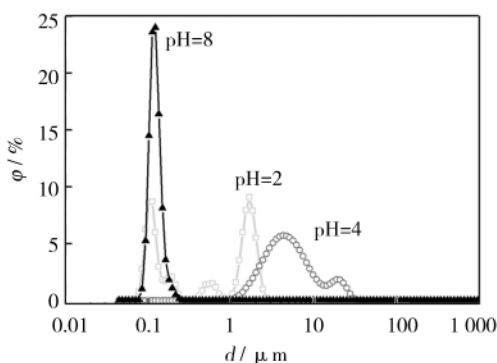


图 6 pH 值不同时样品 D 分散浆料粒径分布曲线

Fig.6 Particle diameter for sample D at different pH value

正电荷逐渐减少,颗粒表面双电层厚度减小,静电排斥作用减弱,引起颗粒之间团聚;当 pH 值继续增加即达到等电点时,颗粒表面正电荷量减小到最小,颗粒以最快的速度发生聚沉;pH 值继续增加,颗粒表面负电荷逐渐增加,双电层逐渐增厚,当 pH 值增加至 8 时,负电荷在颗粒表面聚集形成较厚的双电层,颗粒间的斥力位能大<sup>[16]</sup>,形成静电稳定作用,体系分散稳定。这一现象与 zeta 电位的测试结果相一致,因此 pH 等于 8 时为 TiO<sub>2</sub> 稳定分散的最佳 pH 条件。

### 2.5 水性体系分散机理研究

纳米 TiO<sub>2</sub> 在水性分散体系中的分散状态与表面性质是直接相关的,决定纳米二氧化钛凝聚程度在于溶液中电势的高低(zeta 电位),这种电势取决于离子表面的双电层。根据 DLVO 模型可知<sup>[17]</sup>,颗粒在介质中的分散性由颗粒之间的相互作用力即静电排斥力和范德华吸引力所共同决定,其中静电排斥力来自颗粒表面的过剩电荷。在等电点附近颗粒表面电荷量少,颗粒间作用主要以范德华力为主,此时颗粒以最快的速度发生聚沉,大于或小于等电点值时,纳米颗粒表面电荷的绝对值越大,颗粒表面的双电层厚度增加,颗粒间的排斥作用越明显,浆料的稳定性提高<sup>[18]</sup>。添加合适的分散剂浓度使颗粒表面吸附大量的负电荷,形成较厚的双电层,颗粒之间静电斥力增大,同时高分子链分散剂又可提高纳米颗粒空间位阻作用,静电稳定作用和空间位阻作用共同作用以克服颗粒范德华力吸引力,有效防止团聚。调节浆料 pH 值,在分散剂作用的基础上增加颗粒表面负电荷量,颗粒静电稳定作用增强,水性浆料分散稳定。

## 3 结论

1) 采用氢氧焰燃烧法合成了分散均匀、团聚程度低的纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒,通过调整中心环氢气流量可以优化多重射流燃烧制备工艺,当 H<sub>2</sub> 流量控制在 1.52 m<sup>3</sup>/h 时纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的团聚程度最低。

2) TiO<sub>2</sub> 颗粒表面电荷的分布影响颗粒分散的稳定

性。在添加分散剂的质量分数为 7.5%、pH 值控制在 8 时,离子型共聚物类分散剂能很好地吸附在纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒表面,体系黏度最低,分散剂处理后纳米二氧化钛表面电荷量是未处理的 2 倍,颗粒表面静电稳定作用增强,同时分散剂的有效吸附提供了空间位阻作用,有效改善了颗粒的分散性能。

### 参考文献(References):

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 283(5358):37-38
- [2] HARIHARAN C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: revisited[J]. Appl Catal A: Gen, 2006, 304: 55-61
- [3] 彭绍琴, 江风益, 李越湘, 等. N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备及其可见光降解甲醛[J]. 功能材料, 2005, 8(36):1207-1209
- [4] 翁凌, 倪卓, 李晓萍, 等. 预分散纳米 TiO<sub>2</sub> 改性涂料的制备和性能表征[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2004, 9(5):114-117
- [5] HU Y J, LI C Z, GU F. Preparation and formation mechanism of alumina hollow nanostructures via high speed jet flame combustion[J]. Chem Eng Sci, 2007, 46(24):8004-8008
- [6] FARROKHPAY S, MORRIS G E, FORNASIERO D, et al. Influence of polymer functional group architecture on titania pigment dispersion[J]. Colloids Surface A, 2005, 253:183-191
- [7] 刘付胜聪, 肖汉宁, 李玉平, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 表面吸附聚乙二醇及其分散稳定性的研究[J]. 无机材料学报, 2005, 20(2):310-316
- [8] TELEKI A, WENGELER R, WENGELER L, et al. Distinguishing between aggregates and agglomerates of flame-made TiO<sub>2</sub> by high-pressure dispersion[J]. Powder Technology, 2008, 181:292-300
- [9] 高勇, 芦艾, 黄奕刚. 纳米粉体在聚合物溶液中的超声分散[J]. 中国粉体技术, 2008, 14(6):51-54
- [10] KUSTERS K A, PRATSINIS S E, THOMA S G, et al. Ultrasonic fragmentation of agglomerate powders[J]. Chem Eng Sci, 1993, 48(24):4119-4127
- [11] HOFFMANN A J, MILLS G, YEE H, et al. Q-sized cadmium sulfide: synthesis, characterization, and efficiency of photoinitiation of polymerization of several vinylic monomers[J]. J Phys Chem, 1992, 96(13):5546-5552
- [12] OKABE T, KOMOTORI J, SHIMIZU M, et al. Mechanical behavior of SiC fiber reinforced brittle-matrix composites[J]. J Mater Sci, 1999, 34(14):3405-3412
- [13] WANG Y Q, HU G Q, DUAN X F. Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotube[J]. Chem Phys Lett, 2002, 365(5-6):427-431
- [14] 宋影伟, 刘福春, 韩恩厚. 纳米二氧化钛水性分散体性能研究[J]. 功能材料, 2006, 3(37):459-461
- [15] 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003:13-20
- [16] 胡杰, 陈维国. 水体系中纳米二氧化钛的分散性能[J]. 现代纺织技术, 2008(1):58-60
- [17] STUART C. DLVO theory applied to TiO<sub>2</sub> pigments and other materials in latex paints[J]. Prog Org Coat, 2002, 44:131-146
- [18] DJERDJEV A M, BEATTIE J K, OBRIEN R W. Coating of silica on titania pigment particles examined by electroacoustics and dielectric response[J]. Chem Mater, 2005, 17(15):3844-3849