

外加电场气相法制备纳米无机氧化物

庄清平

(福建泉州 WPF 有限公司 362000)

[摘要] 气相燃烧法纳米无机氧化物粉体特征一方面取决于前驱体的水解反应速度和粒子的成核生长动力学,另一方面受到燃烧反应器内物料的流动混合、热质传递等多种过程因素的影响。电场控制气相燃烧法制备纳米无机氧化物是在原有的基础上外加电场,使火焰的轴向高度降低、径向宽度增大,形成厚度相对均匀的火焰层,火焰温度梯度也随之增大,抑制粒子表面的生长和粒子之间的烧结,获得“粒径分布较窄的粒子和结构相似的聚集体”。

[关键词] 气相燃烧法; 电场控制; 火焰; 纳米粒子; 聚集体

[中图分类号] TQ038.4 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2007)02-0074-05

1 引言

燃烧法制备纳米无机氧化物的方法可追溯到我国的古代,先人用木材(或竹子)燃烧生成的炭烟(即炭黑)作为墨汁、漆器、棺墓表面漆层的颜料。但是,它真正的发展是二十世纪中期以来,发达国家的科研人员采用一种燃气(如 CO 、 CH_4 、 H_2 等)和一种前驱体(如 SiCl_4 、 TiCl_4 等),在惰性气体的保护下,进入高温富氧区燃烧,生成产物的分子或分子簇。这些分子或分子簇很快就成核、生长、凝并为原生粒子;这些原生粒子之间发生相互碰撞烧结成链状的聚集体和/或产物蒸气在原生粒子表面的凝结生长成为大粒子等步骤,最后颗粒絮凝和脱酸后得到纳米粉体。无机氧化物颗粒的形态结构不仅取决于前驱体的水解反应和粒子成核生长动力学,同时还受到燃烧反应器内物料的流动混合、热质传递等多种过程因素的影响。人们通常采用加大惰性气体流量,来减低产物蒸气的浓度,抑制粒子表面的生长;或在反应器尾部通入惰性气体,降低产物粒子浓度,抑制粒子间的烧结,从而改变粉体的特征。

众所周知,纳米无机氧化物的性质和应用在很大程度上取决于“聚集体的结构形态和原生粒子的粒径分布”。要想得到“粒径分布较窄的粒子和结构相似的聚集体”,必须使粒子从火焰的轴向逸出和从火焰的径向逸出的时间大体相等,才能保证“前驱体从粒子形成、生长直至粒子脱离火焰”所经历的时间(通常称为逗留时间或停留时间)大体相同。营造较为均匀厚度的燃烧火焰层,就能获得相同逗留时间,最终就能得到均一特征的纳米粉体。电场控制火焰是获得较为均匀火焰层的一种实用方法,即在气相燃烧法制备纳米无机氧化物的基础上,在燃烧火焰上附加电场,一方面能使火焰的轴向高度降低、径向宽度增大,形成厚度相对均匀的火焰层,火焰温度梯度也随之增大,能有效地控制粒子的结晶度(如 TiO_2 粉体锐钛相向金红石相转变);另一方面能使火焰中带电荷的产物(即离子、基团、分子、粒子胚等)之间产生静电排斥,抑制粒子表面的生长和粒子之间的烧结。

2 火焰与电场互动关系^[1]

人们通常知道,当固体蜡烛受热后,首先变成

液态蜡油，再进一步受热气化成蜡气（图 1），与空气中的氧气混合，便发生燃烧现象。燃烧现象是化学反应动力学和传热传质等物理因素的相互作用。蜡烛火焰有以下基本特点：

1) 蜡烛燃料要从火焰下方随着相变过程而上升，氧气汇聚在火焰周围，与燃料分子相混合，发生或维持燃烧，这种热量和质量的传输过程，既有扩散也有对流。质量输运过程依赖于组份的浓度梯度，而热量输运则依赖于温度梯度。这说明火焰存在着介质的流场和温度场；

2) 对流造成火焰产生向上浮力（图 2）；

3) 蜡烛的火焰处于一种临界状态时，若电子和离子数量多时，火焰是等离子体，具优良的导电性，电场对它有明显的影响；少时则是一般的高温气体，是绝缘体，对电场几乎没有什么反应；

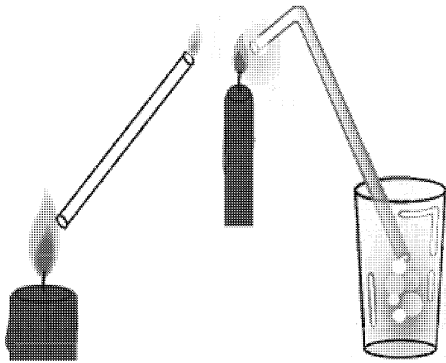


图 1 蜡气的验证
Fig.1 Validated gas

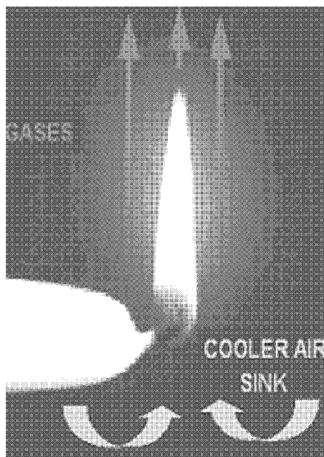


图 2 火焰的浮力
Fig.2 Buoyancy of flame

4) 在强电场的作用下，使电极板附近的气体

中残存的离子发生加速运动，这些被加速的离子与气体分子相碰撞时，使气体分子电离，从而产生大量新的离子。凡是与电极板上电荷异号的离子受到吸引，而趋向电极板，最后与电极板上电荷中和；凡是与电极板上电荷同号的离子受到排斥而飞向远方形成“离子风”，把附近的蜡烛火焰吹向一边，甚至吹灭（图 3）；

5) 蜡烛火焰能吸收各种波的能量，例如，将一支点燃的蜡烛放入微波炉中，火焰会吸收微波的能量，自身持续燃烧和扩散。

总之，火焰具有向上浮力，是导体。电场的库仑力可影响火焰介质的运动，造成火焰形态和区域的变化，火焰的温度场也随之改变。同时，介质的运动也会改变火焰的电荷分布，因此说火焰介质的流场、外加的电场、火焰的温度场三者是互动的关系。

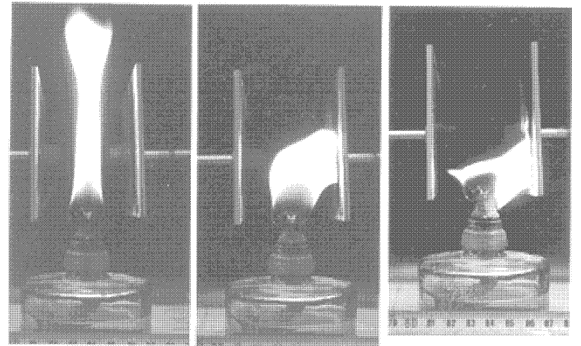


图 3 电场控制火焰
Fig.3 Electrically controlled flame

3 逗留时间与原生粒子、聚集体之间的关系

气相燃烧法制备纳米无机氧化物的粉体特征是由燃烧火焰的形态所控制的。前驱体进入高温富氧区燃烧反应时，粒子胚间的碰撞凝并和直接表面沉积，导致粒子长大，粒子间的烧结导致链状聚集体的形成。这种粒子生长和聚集体形成主要发生在高温区，当温度降到其熔点的 80 % 左右，粒子的生长和聚集体的形成就基本停止。颗粒间的继续碰撞只影响团聚体大小。如果粒子在高温区内的逗留时间长短不一，势必导致粒子大小不同。假定前驱体、燃气、惰性气体、工艺（温度、浓度）、燃烧炉和喷头结构等因素完全相同，也会因气体的比重不同产生流体传热和传质而引发的对流，形成不均

匀的火焰层,使得“前驱体从粒子形成、生长直至粒子脱离火焰”的逗留时间各不相同,导致纳米氧化物粒径大小和聚集体的分维数(D_f)各不相同(图4)。从逗留时间与原生粒子、聚集体之间的关系^[2](图5,其中实线是平均原生粒径(nm)与逗留时间(ms)的关系,虚线是聚集体的原生粒子数与逗留时间的关系)可知,前驱体进入燃烧水解区的最初几毫秒就形成原生粒子。随着逗留时间延长,原生粒子烧结成链状的聚集体的粒子数逐渐增多,整个过程大概是100 ms左右。图5中的3个小图分别代表逗留时间为20, 50, 90 ms时产物的透射电镜的实时观测图象。由此可见,燃烧火焰的形貌结构虽然不会改变化学反应和成核生长的动力学规律,却可以极大地改变各动力学要素的分布。在气相燃烧合成纳米无机氧化物颗粒的过程中,颗粒成核生长动力学特征与燃烧火焰结构特征的相互影响,最终决定纳米无机氧化物的粉体特征。

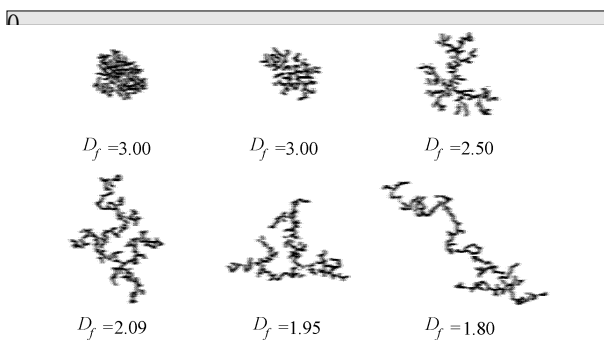


图4 聚集体的分维数

Fig.4 Aggregates D_f

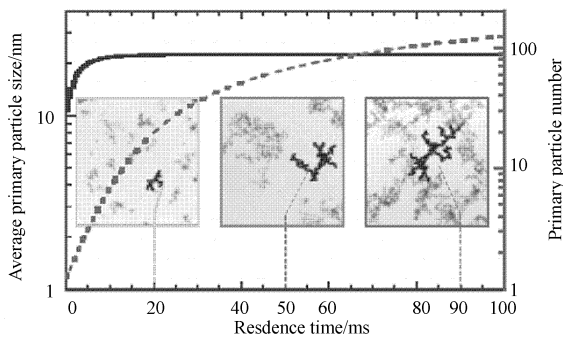


图5 逗留时间与原生粒子、聚集体之间的关系

Fig.5 Relation on residence time with primary particle or aggregates

原生粒子的聚集成团特性,一方面使纳米粉体的收集工艺变得简单(粒径小,质量轻,单凭普通

光学显微镜无法直接观察的纳米粒子不会聚集成团,就会以气溶胶形式随气体漂浮扩散而流失,无法收集,也就谈不上应用);另一方面纳米粒子的团聚体也给粉体分散带来很大的麻烦,影响各方面的应用。一般地说,附集体可以分散成链状聚集体,聚集体就很难再实现原生粒子的单分散(这是因为原生粒子之间的有2种结合方式:**a.**聚集体链上相邻的粒子之间以“脖颈”形式相粘结是化学键的强结合;**b.**“脖颈”形式粘结以外的粒子之间是氢键、范德华力的弱结合——这是纳米无机氧化物分散的依据)。最近研究发现^[3~7]炭黑、白炭黑、二氧化钛、三氧化二铁、三氧化二铝以及其它过渡金属氧化物的链状聚集体及其填料网络具有类似高分子链的力学属性(弹性、塑性、重聚性等),为炭黑、白炭黑两大补强填料找到纳米范畴的直接依据。

实践证明,链状聚集体的分散形态与今后的应用关系最大。不同的用途需要不同的原生粒子和聚集体。为了得到“粒径分布较窄的粒子和结构相似的聚集体”的粉体,相继展开“可控式”气相燃烧法制备纳米无机氧化物的研究,其中电场控制燃烧较为成功。

4 电场控制气相燃烧法制备纳米无机氧化物^[8~10]

经过多年的试验,发现粒径的分布和聚集体的结构是由火焰形态决定的。控制火焰形态就可以制备不同特征的粉体。在气相燃烧法制备纳米无机氧化物的基础上,附加电极,使电场穿过燃烧火焰时产生离子风,导致火焰的宽度向电极方向扩展,高度降低,形成较为均匀的火焰层。其火焰形态与电场有如下关系:

4.1 极的形状

在相同电压的电场时(图6),针状电极会产生较大的离子风,使火焰高度降低,减少了粒子在高温反应区的停留时间,但是造成电场不稳定。平板电极产生较为平稳的电场和稳定的火焰,粒径的减小主要是由于静电斥力的作用,阻止颗粒生长和团聚。

4.2 电场的强度

相同的电极形状时(图6),高的电场强度使火焰变宽变低。

4.3 电源的类型

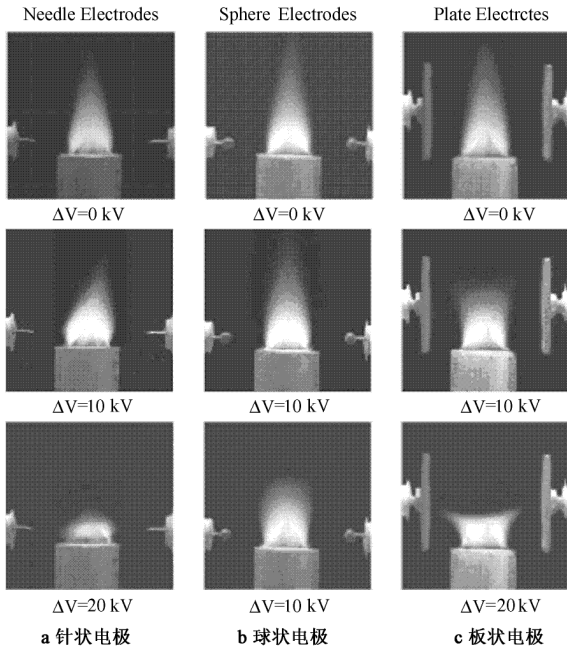


图 6 火焰形态与电场强度

Fig.6 Flame shape with electric field of needle

直流电源比交流电源更能增加火焰的离子浓度，其效果更好。

4.4 电源的极性

对于双扩散火焰（图 7，图 8）来说，不同的电源极性会改变火焰的形状。采用负电极能更有效地减少原生粒径和附集体尺寸，尤其是针状电极。

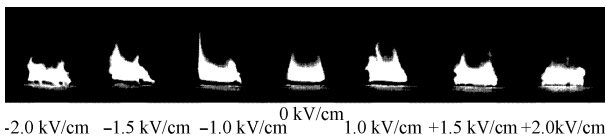


图 7 双扩散火焰与电场强度

Fig.7 Double diffuse flame with electric field

4.5 单、双电极

单极或双极电场也会影响电场的均匀性和碰撞频率。单极电场能有效抑制粒子的生长和粒子的烧结。

此外，燃气、前驱体、惰性气体、氧气或空气的进料位置和流量的改变也会极大地影响火焰形态（以单、双扩散火焰为例，双扩散火焰高度比单扩散的低（图 8）。

通过在线透射电子显微镜观察发现，不管电极性和其形状如何，原生粒径总是随电场强度的升高而降低，而且其附集体的聚集程度也易受电场极性

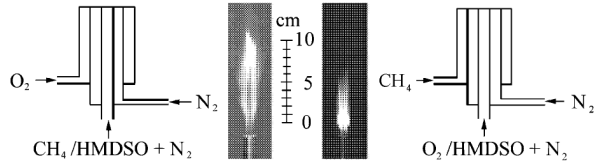


图 8 单扩散火焰与双扩散火焰

Fig.8 Single and double diffuse flame

和电极形状的影响。

5 结束语

电场控制气相燃烧法制备纳米无机氧化物已经进行工业化生产，但是燃烧火焰层尚未达到均匀化。为了获得厚度均匀的火焰层，人们进行各种实验尝试（如在燃烧火焰附加激光、等离子体、磁场、微重力环境等），获得燃烧火焰过程的各种信息，这些可能有助于进一步完善“可控式”气相燃烧法制备纳米无机氧化物。目前，欧、美国家正加快对“产物浓度、粒径分布、聚集体形态结构的在线跟踪检测”的研究，以便在线实时控制粉体特征。我们有必要跟踪国外在这方面研究的新进展，消化吸收，然后进行类似的研究工作。

参考文献

[1] Dietrich D L, Ross H D, Shu Y, et al. Candle Flames in Non-Buoyant Atmospheres, Combust[A]. Sci. and Tech [C]. Amsterdam Netherlands; Gordon and Breach Science Pub, 2000, 156:1~24

[2] Weg H M, Mann G Z. Gas-phase reactions open up new [J], Degussa Science News letter, 2004, 8(1):12~17

[3] 庄清平. 纳米 SiO₂ 与有机物分子的亲和性和分散性 [J], 中国粉体技术, 2003, 9 (6): 36~41

[4] 庄清平. 白炭黑与单分散二氧化硅粒子补强橡胶的差异[J]. 橡胶工业, 2004, 51(3): 138~141

[5] 庄清平. 纳米 SiO₂ 粒子链对硅橡胶的补强机理[J]. 机械工程材料, 2004, 28(5): 46~48, 51

[6] 庄清平. 纳米粒子链的弹性及其填料网络的补强机理[J]. 过程工程学报, 2004, 4(z1): 75~79

[7] 庄清平. 纳米粒子链/聚合物基复合体的界面形态及力学行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21 (1): 76~79

[8] Kammler H K, Pratsinis S E, Morrison P W JR, et al. Flame temperature measurements during electrically assisted aerosol synthesis of nanoparticles[J]. Combustion and Flame, 2002,128(7):369~381

- [9] Katzer M, Weber A P, Kasper G. The effects of electrical fields on growth of titania particles formed in a $\text{CH}_4\text{-O}_2$ diffusion flame[J] *Aerosol Science*, 2001, 32(3): 1045~1067
- [10] Kammler H K, Pratsinis S E. Electrically-assisted flame aerosol synthesis of fumed silica at high production rates [J], *Chemical Engineering and Processing*, 2000, 39(5): 219~227

The Electrically Controlled Flame Synthesis of Oxide Nanoparticle

Zhuang Qingping

(*Quanzhou WPF LTD, Quanzhou, Fujian 362000, China*)

[**Abstract**] For precise control of the nanophase powder characteristics, electrically assisted hydrocarbon flames using electrodes have shown quite effective, either by ion or electron attachment, so the coagulation rate of the particles is reduced, as unipolarly charged particles repel each other. Charged particles are also attracted towards electrodes, thus lowering the local particle concentration and therefore the collision rate. The flame structure, height, and temperature are also altered by the electric field, which can significantly influence the particle residence time at high temperatures and therefore affect particle growth or sintering and crystallinity. It was shown that field generated by the electrodes across the flame decreases the particle residence time in the high temperature region of the flame.

[**Key words**] gas combustion; electrically controlled; flame; nanoparticle; aggregates

(cont. from p.67)

The Nature of Light

Fan Liangzao¹, Feng Jinsong²

(1. *Chinese Academy of Sciences, Beijing 100086, China*;

2. *Chongqing Xinda Institute, Chongqing 408200, China*)

[**Abstract**] A new interpretation of Planck's constant and wave-particle duality was formed based on the micro-photon theory. From experimental data on hydrogen spectral lines, it is found there is an invariant $\zeta = N\lambda$ which suggests that an energy unit of a photon hf contains N micro-photons of equal mass, where λ is the distance interval between two adjacent micro-photons and f represents the number of micro-photons emitted per unit time. By using micro-photon theory to calculate the velocity of light, it is found that $c = f\lambda$ is really an invariant constant with whatever inertial reference frame. The conclusion is that the principle of light velocity being invariant by Einstein is not a hypothesis, but really a fact.

[**Key words**] photon; wave-particle duality; atomic spectrum; Planck's constant; special relativity