



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101784342 A

(43) 申请公布日 2010.07.21

(21) 申请号 200880103772.0

代理人 刘金辉 林柏楠

(22) 申请日 2008.08.27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

07115104.7 2007.08.28 EP

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 37/34 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.02.21

B01J 19/26 (2006.01)

C01G 23/07 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/061221 2008.08.27

(87) PCT申请的公布数据

W02009/027433 DE 2009.03.05

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 A·西伯尔 G·P·申德勒

K·弗赖塔格 F·克莱内耶格尔

D·克林勒 F·博格迈尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

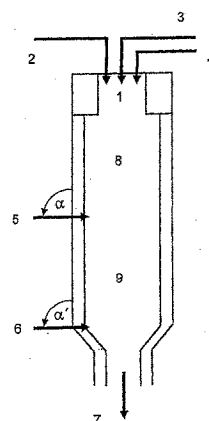
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 2 页

(54) 发明名称

具有可调节涂层的SiO₂涂覆的二氧化钛颗粒的制备

(57) 摘要

本发明涉及一种在流体体系中制备涂覆纳米颗粒的方法,所述纳米颗粒包含具有至少一种第一物质的芯和来自至少部分围绕芯的至少一种其它物质的至少一个壳。本发明还涉及可通过所述方法得到的纳米颗粒,包含具有至少一种第一物质的无孔芯和来自至少部分围绕芯的至少一种其它物质的至少一个壳的纳米颗粒,其中所述纳米颗粒具有窄粒度分布。本发明最后涉及所述纳米颗粒在光催化中的用途和用于实施所述方法的装置。



1. 一种在流动体系中制备涂覆纳米颗粒的方法,所述纳米颗粒包含由至少一种第一物质组成的芯和至少部分围绕芯且由至少一种第二物质组成的至少一个壳,所述方法包括如下步骤:

(A) 提供由反应气体或气溶胶组成的主料流,所述反应气体或气溶胶包含存在于涂覆纳米颗粒芯中的至少一种第一物质的至少一种前体化合物,

(B) 通过在主料流中热反应将存在于步骤(A)的反应气体或气溶胶中的至少一种前体化合物转化成相应的至少一种第一物质以形成待制备的纳米颗粒的芯,

(C) 以相对于来自步骤(B)的主料流为相交料流加入其它反应气体或气溶胶,所述反应气体或气溶胶包含存在于至少一个壳中的至少一种第二物质的至少一种前体化合物,

(D) 通过在主料流中热反应将存在于步骤(C)的反应气体或气溶胶中的至少一种前体化合物转化成相应的至少一种第二物质以形成待制备的纳米颗粒的至少一个壳,和

(E) 通过将冷却剂加入主料流中将步骤(D)中得到的纳米颗粒快速冷却。

2. 根据权利要求1的方法,其中纳米颗粒的芯包含至少一种金属或半金属氧化物且纳米颗粒的至少一个壳包含至少一种其它金属或半金属氧化物。

3. 根据权利要求1或2的方法,所述方法在反应区中于600-2500℃的温度下进行。

4. 根据权利要求3的方法,其中在整个反应区中温度为恒定的。

5. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中步骤(E)中的冷却速率为至少 $10^4 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

6. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中步骤(E)中的冷却剂为气体或液体。

7. 根据权利要求1-6中任一项的方法,其中在步骤(E)之后将所得纳米颗粒作为粉末或分散体取出。

8. 通过根据权利要求1-7中任一项的方法得到的因为火焰合成而具有窄粒度分布的纳米颗粒。

9. 包含由至少一种第一物质组成的无孔芯和至少部分围绕芯且由至少一种第二物质组成的至少一个多孔壳的纳米颗粒,其特征在于其与有害物降解相关的光活性和与聚合物降解相关的光活性之比大于1.8。

10. 根据权利要求9的纳米颗粒,其中纳米颗粒的无孔芯包含至少一种金属或半金属氧化物且纳米颗粒的至少一个壳包含至少一种其它金属或半金属氧化物。

11. 根据权利要求10的纳米颗粒,其中芯包含选自V、Ti、Zr、Ce、Mo、Bi、Zn、Mn、Si、Ba、Au、Ag、Pd、Pt、Ru、Rh、La及其混合的元素的至少一种金属或半金属氧化物,且至少一个壳包含选自V、Ti、Zr、Ce、Mo、Bi、Zn、Mn、Si、Ba、Au、Ag、Pd、Pt、Ru、Rh、La及其混合的元素的至少一种其它金属或半金属氧化物。

12. 根据权利要求10或11的纳米颗粒,其中无孔芯由 TiO_2 组成且多孔壳由 SiO_2 组成。

13. 根据权利要求8-12中任一项的纳米颗粒,其中芯的直径不大于 $1 \mu\text{m}$,且壳的厚度不大于10nm。

14. 根据权利要求8-13中任一项的纳米颗粒在光催化中的用途。

15. 用于实施根据权利要求1-7中任一项的方法的设备,所述设备在管式反应器中包括如下单元:

- 用于供入反应气体或气溶胶并在管式反应器中形成主料流的单元,所述反应气体或气溶胶包含存在于芯中的至少一种第一物质的至少一种前体化合物,

- 用于使存在于此反应气体中的至少一种前体化合物热反应以将其转化成存在于芯中的至少一种第一物质的单元,

- 用于以相对于主料流为相交料流供入反应气体或气溶胶的单元,所述反应气体或气溶胶包含存在于至少一个壳中的至少一种第二物质的至少

一种前体化合物,和

- 用于将所得纳米颗粒快速冷却的单元。

16. 根据权利要求 15 的设备,所述设备的直径与长度之比为 $1/2-1/10$ 。

具有可调节涂层的 SiO_2 涂覆的二氧化钛颗粒的制备

[0001] 本发明涉及一种制备涂覆的纳米颗粒的方法,所述纳米颗粒包含含有至少一种第一物质的芯和至少部分围绕芯且由至少一种第二物质组成的至少一个壳,包含含有至少一种第一物质的无孔芯和至少部分围绕芯且由至少一种第二物质组成的至少一个多孔壳的纳米颗粒,其中所述纳米颗粒具有窄粒度分布,这种纳米颗粒在光催化中的用途和用于实施本发明方法的设备。

[0002] 包含由至少一种金属氧化物组成的芯和由至少一种其它金属或半金属氧化物组成的壳的纳米颗粒以及它们的制备方法已由现有技术已知。

[0003] WO 2005/113442 A1 公开了一种制备混合三元金属或半金属氧化物粉末的方法,所述方法包括将可汽化硅和钛化合物和第三可汽化化合物、氢气和空气混合,使此气态混合物在反应空间中燃烧,从气态反应产物中取出所得粉末。由此所得三元混合金属氧化物粉末可用于防晒配制剂中。WO2005/113442 A1 公开了一种制备混合氧化物颗粒的方法,其中各种氧化物以混合物存在于整个颗粒中;WO 2005/113442 A1 所述方法没有给出分层结构。

[0004] US 2006/0093544 A1 公开了一种通过使汽化或微粉化形式的芯颗粒前体反应以得到相应的芯颗粒而制备具有薄涂层的复合微细颗粒的方法。随后将气态涂层前体并流引向芯颗粒以形成涂层。US 2006/0093544 A1 没有公开一种得到窄粒度分布的纳米颗粒,或调整颗粒上涂层厚度的方法。引用的参考文献也没有公开一种得到无孔芯上多孔涂层的方法。

[0005] EP 1 138 632 A1 公开了一种制备掺杂的二氧化钛的方法,其中将包含选自氧化锌、氧化铂、氧化镁和 / 或氧化铝的化合物的前体化合物的气溶胶均匀混入火焰氧化的气体混合物中以制备二氧化钛,使气溶胶 / 气体混合物在火焰中反应并将制备所得掺杂氧化物以已知方式从气流中分离。由此所得混合氧化物颗粒包含在颗粒中均匀分布的二氧化钛和其它氧化物。包含芯和至少一个壳的分层结构不能借助 EP 1 138 632 A1 所述方法得到。

[0006] JP 2001/286728 公开了一种制备涂有多孔陶瓷层的光催化剂的方法。涂层含孔以保持催化剂的功能以及避免任何有机材料在与光催化剂接触中降解。制备这些颗粒的方法包括通过将作为陶瓷前体化合物的金属醇盐用多元醇亲水化而用多孔陶瓷膜涂覆光催化剂,将水和光催化剂加入此混合物中并将此混合物喷雾干燥以得到最终干燥的粉末。JP 2001/286728 公开的方法几乎不允许影响涂层厚度。引用的参考文献也没有公开其中得到窄粒度分布的涂覆纳米颗粒的方法。

[0007] JP2003-001118 A 公开了由二氧化钛芯和 SiO_2 不完全壳构成的光催化活性纳米颗粒。此文件没有公开具有尤其可借助壳厚度和壳孔隙率调节的活性的任何纳米颗粒。

[0008] 本发明的目的是提供一种制备涂覆纳米颗粒的方法,所述方法使得可得到具有窄粒度分布的芯-壳纳米颗粒。应进一步可得到具有薄多孔壳的纳米颗粒,可尤其调节所述壳的厚度和因此存在于无孔芯中的物质的催化活性。

[0009] 根据本发明,我们发现通过一种在流动体系中制备涂覆纳米颗粒的方法实现了此目的,所述纳米颗粒包含由至少一种第一物质组成的芯和至少部分围绕芯且由至少一种第

二物质组成的至少一个壳,所述方法包括如下步骤:

[0010] (A) 提供由反应气体或气溶胶组成的主料流,所述反应气体或气溶胶包含存在于涂覆纳米颗粒的芯中的至少一种第一物质的至少一种前体化合物,

[0011] (B) 通过在主料流中热反应将存在于步骤 (A) 的反应气体或气溶胶中的至少一种前体化合物转化成相应的至少一种第一物质以形成待制备的纳米颗粒的芯,

[0012] (C) 以相对于来自步骤 (B) 的主料流为相交料流加入其它反应气体或气溶胶,所述反应气体或气溶胶包含存在于至少一个壳中的至少一种第二物质的至少一种前体化合物,

[0013] (D) 通过在主料流中热反应将存在于步骤 (C) 的反应气体或气溶胶中的至少一种前体化合物转化成相应的至少一种第二物质以形成待制备的纳米颗粒的至少一个壳,和

[0014] (E) 通过将冷却剂加入主料流中将步骤 (D) 中得到的纳米颗粒快速冷却。

[0015] 我们发现通过包含由至少一种第一物质组成的无孔芯和至少部分围绕芯且由至少一种第二物质组成的至少一个壳的纳米颗粒,其中所述纳米颗粒具有窄粒度分布,通过这种纳米颗粒在光催化中的用途以及通过用于实施本发明方法的设备进一步实现了该目的。

[0016] 现在将描述本发明方法的各个步骤:

[0017] 步骤 (A):

[0018] 在流动体系中制备涂覆纳米颗粒的本发明方法,所述纳米颗粒包含由至少一种第一物质组成的芯和至少部分围绕芯且由至少一种第二物质组成的至少一个壳,所述方法包括如下步骤作为步骤 (A):

[0019] (A) 提供由反应气体或气溶胶组成的主料流,所述反应气体或气溶胶包含存在于涂覆纳米颗粒芯中的至少一种第一物质的至少一种前体化合物。

[0020] 通常,第一物质的任何前体化合物可用于步骤 (A) 中,其可通过热处理转化成相应物质。

[0021] 在本发明方法的优选实施方案中,纳米颗粒的芯包含至少一种金属或半金属氧化物且纳米颗粒的至少一个壳包含至少一种其它金属或半金属氧化物。

[0022] 无机和有机化合物可用作存在于本发明涂覆纳米颗粒芯中的至少一种金属或半金属氧化物的前体化合物。

[0023] 其氧化物存在于本发明纳米颗粒芯中且其相应前体化合物用于步骤 (A) 中的适合金属或半金属通常选自周期表(根据 IUPAC) 族 1-15 的元素、镧系元素、锕系元素及其混合物,优选选自 V、Ti、Zr、Ce、Mo、Bi、Zn、Mn、Si、Ba、Au、Ag、Pd、Pt、Ru、Rh、La 及其混合物。

[0024] 有用的无机前体化合物例如包括卤素,优选相应金属或半金属的氯化物、碳酸盐、硝酸盐和相应的纯金属或半金属,而有用的有机前体化合物例如包括相应金属与具有 1-8 个碳原子的醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇及其混合物的盐。有用的有机前体化合物还包括有机金属配合物。

[0025] 特别用作涂覆纳米颗粒芯上的至少一种金属或半金属氧化物的前体化合物为四氯化钛 (TiCl_4)、四氯化硅 (SiCl_4)、原钛酸四异丙酯、硅氧烷如六甲基二硅氧烷及其混合物。当本发明方法以大工业规模实施时,优选使用 TiCl_4 或 SiCl_4 。当本发明方法以实验室或中试装置规模实施时,优选使用原钛酸四异丙酯或硅氧烷如六甲基二硅氧烷。因此, TiO_2 为

特别优选的形成纳米颗粒芯的金属或半金属氧化物,且它优选大于 50%,更优选 60-65% 为锐钛矿形式。

[0026] 步骤 (A) 中的反应气体通过利用本领域技术人员已知的方法将至少一种前体化合物汽化或蒸发得到。汽化温度取决于待汽化的前体化合物的沸点温度。相应前体化合物的汽化或蒸发可在惰性气氛中,例如在氮气或稀有气体中进行。汽化或蒸发可在大气压力或在低于大气压力的压力下进行。当汽化或蒸发在低于大气压力的压力下进行,所选温度可适当地更低。或者,前体化合物也可在较高压力下通过升高温度汽化或蒸发。

[0027] 前体化合物也可以在溶液中。有用的溶剂包括下文作为燃料提到的溶剂。

[0028] 本发明方法的步骤 (A) 也可使用反应气溶胶。在本发明中,气溶胶为在气态介质中精细分布的薄雾液滴。用于步骤 (A) 中的气溶胶可通过借助本领域技术人员已知的方法使存在于芯中的金属或半金属氧化物的至少一种前体化合物或其溶液雾化而得到。这种方法例如包括通过单材质或多材质喷嘴或超声雾化器雾化。惰性气体如氮气、稀有气体、氧气或空气或其混合物可用作气溶胶的气态载体。载气也可例如为在本发明方法的步骤 (B) 中用作燃料的可燃性气体。

[0029] 如果合适,步骤 (A) 中的反应气体或气溶胶可与燃料混合。此燃料在反应条件下可为气态的,或当使用气溶胶时,作为细碎液体薄雾存在。通常,可将在本发明方法条件下为液体或气态且在本发明方法条件下与氧气进行放热反应的任何化合物用作燃料。有用的燃料例如包括氢气,一氧化碳或烃如甲烷、乙烯,有机溶剂如二甲苯、甲苯、苯或其混合物。当本发明方法以大工业规模实施时,氢气为优选的燃料。

[0030] 本发明方法的步骤 (A) 包括提供由上述反应气体或气溶胶组成的主料流。优选在管式反应器中提供此主料流,其中主料流从反应器入口流至反应器出口。当各个工艺步骤的基质和产物随主料流移动时,进行导致本发明芯-壳纳米颗粒形成的反应。

[0031] 在优选实施方案中,步骤 (A) 中主料流的提供可通过借助混合装置将气态、汽化、雾化或液态的本发明组分引入反应器中并在其中混合完成。将反应混合物引入反应器中的压力通常为至多 10 巴(气态前体)或至多 100 巴(液体前体)。

[0032] 在其它优选实施方案中,同时将第二气流,其中所述气流包含氧气,并流或横向供入包含反应气体或气溶胶的料流中。此第二料流可包含纯氧气或氧气与其它组分的混合物,其中其它组分的实例为氮气或其它惰性气体。也可使用空气。

[0033] 步骤 (B) :

[0034] 本发明方法的步骤 (B) 包括 :

[0035] (B) 通过主料流中热反应将存在于步骤 (A) 的反应气体或气溶胶中的至少一种前体化合物转化成相应的至少一种第一物质以形成待制备的纳米颗粒的芯。

[0036] 在本发明方法的步骤 (B) 中,借助热处理将存在于芯中的第一物质的前体化合物转化成相应物质。(A) 中供应的可氧化化合物在步骤 (B) 中用作燃料。此燃料燃烧产生的能量用于将前体化合物转化成相应物质,优选相应氧化物。

[0037] 步骤 (B) 包括当主料流移动通过管式反应时,形成本发明待制备的纳米颗粒的芯。在一个优选实施方案中,由反应气体或气溶胶组成的料流在反应区,即在其中将前体化合物热转化成存在于芯中的相应优选金属或半金属氧化物的区中的停留时间为 1-1000ms,更优选 1-100ms,最优选 1-50ms。

[0038] 反应区中的温度优选为 600–2500 °C，更优选 800–1800 °C。在一个优选实施方案中，温度在整个反应区中为恒定的。

[0039] 由于在热反应区中的停留时间可根据本发明特别精确地调整，本发明纳米颗粒的芯以优选不大于 1 μm ，更优选 1–200nm，最优选 5–40nm 的非常均匀的初级粒度得到。与通过火焰合成制备的其它纳米颗粒相比，这是本发明纳米颗粒的窄粒度分布的基础。此外，在一个优选实施方案中，本发明制备的芯为无孔的。

[0040] 步骤 (C)：

[0041] 本发明方法的步骤 (C) 包括：

[0042] (C) 以相对于来自步骤 (B) 的主料流为相交料流加入其它反应气体或气溶胶，所述反应气体或气溶胶包含存在于至少一个壳中的至少一种第二物质的至少一种前体化合物。

[0043] 本发明方法的步骤 (C) 包括向来自步骤 (B) 的主料流中加入其它反应气体或气溶胶，所述主料流包含已在步骤 (B) 中通过使相应前体化合物在流动体系中热反应制备的待制备纳米颗粒的芯。其它反应气体或气溶胶包含存在于可根据本发明得到的纳米颗粒的至少一个壳中的至少一种第二物质的至少一种前体化合物。在一个优选实施方案中，本发明制备的纳米颗粒具有一个壳。

[0044] 步骤 (A) 中芯原料前体在主喷嘴处的计量加入与步骤 (C) 中涂料前体的加入之间的延迟时间优选为 1–1000ms，更优选 1–100ms，最优选 1–20ms。

[0045] 形成可根据本发明获得的纳米颗粒的至少一个壳的优选前体化合物包括包含周期表（根据 IUPAC）族 1–15 的元素、镧系元素、锕系元素及其混合，优选选自 V、Ti、Zr、Ce、Mo、Bi、Zn、Mn、Si、Ba、Au、Ag、Pd、Pt、Ru、Rh、La 及其混合的化合物。非常特别优选 Ti 和 Si。

[0046] 所述金属和半金属以无机或有机化合物或作为二者的混合物存在。适合的前体化合物适用就存在于本发明颗粒芯中的金属或半金属氧化物的前体化合物所作的论述。

[0047] 一个优选实施方案使用四氯化钛 (TiCl_4) 或氯化硅 (SiCl_4) 作为步骤 (C) 中的无机前体化合物。其它优选实施方案使用原钛酸四异丙酯 (TTiP) 或六甲基二硅氧烷 (HMDS) 作为有机前体化合物。当所述方法以大工业规模实施时，优选 TiCl_4 和 SiCl_4 。当所述方法以实验室或中试装置规模实施时，原钛酸四异丙酯或六甲基二硅氧烷为优选的前体化合物。

[0048] SiO_2 、 ZnO 、 CeO_2 、 TiO_2 或 SnO 为特别优选的氧化物。

[0049] 反应气体或气溶胶可以与就本发明方法的步骤 (A) 已述及的相同方式产生。

[0050] 步骤 (C) 包括在一个或多个圆周分布的位置上以相对于在步骤 (A) 和 (B) 中产生的主料流为相交料流加入此第二反应气体或气溶胶。在一个优选实施方案中，这可经由管式反应器中适合的入口或喷嘴进行。将本发明中的相交料流理解为指反应气体或气溶胶以 45–135°，优选 60–120° 的 α 角撞在包含在步骤 (B) 中形成的待制备纳米颗粒的芯的主料流上。在相对于主料流的赤道面中的斜度 β 的切线角为 -90 至 +90°，优选 -30 至 +30°。

[0051] 由于壳前体化合物以相对于主料流为相交料流提供，芯与涂层前体化合物之间的混合时间非常短，从而确保了芯被均匀浓度的前体化合物包围并形成非常均匀的多孔壳。此外，涂层厚度可通过改变涂层前体化合物的浓度而改变。因此，本发明方法使得可制备具有窄粒度分布以及非常窄的涂层厚度分布的涂覆纳米颗粒。粒度分布的窄小从图 2 中显而

易见。

[0052] 步骤 (D) :

[0053] 本发明方法的步骤 (D) 包括 :

[0054] (D) 通过在主料流中热反应将存在于步骤 (C) 的反应气体或气溶胶中的至少一种前体化合物转化成相应的至少一种第二物质以形成待制备的纳米颗粒的至少一个壳。

[0055] 因此,将作为至少一种第二物质,优选存在于至少一个壳中的至少一种金属或半金属氧化物的前体应用于步骤 (C) 的芯上的至少一种化合物在步骤 (D) 中转化成相应的物质,优选转化成金属或半金属氧化物以形成待制备纳米颗粒的至少一个壳。根据本发明,此转化通过使前体化合物进行热反应而进行,其中基本等温反应条件使得可生成非常均匀的层厚度分布的壳。

[0056] 在步骤 (D) 中形成纳米颗粒的至少一个壳,从而使本发明纳米颗粒由芯和至少部分围绕此芯的壳组成。壳优选是多孔的,且优选层厚度不大于 10nm,更优选 0.1-3nm。

[0057] 步骤 (E) :

[0058] 本发明方法的步骤 (E) 包括 :

[0059] (E) 通过加入冷却剂将步骤 (D) 中所得纳米颗粒快速冷却。

[0060] 步骤 (D) 中所得包含芯和至少一个壳的纳米颗粒在步骤 (E) 中通过加入冷却剂而非常快速地冷却下来。

[0061] 步骤 (E) 中的冷却速率优选为至少 $10^4 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$,更优选至少 $10^5 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$,最优选至少 $5 \cdot 10^5 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

[0062] 在步骤 (E) 中进行冷却(淬火),从而使在步骤 (E) 之后主料流中的反应混合物的温度低于芯和壳材料的熔点,优选 $< 800^\circ\text{C}$,更优选 $< 400^\circ\text{C}$,最优选 $< 200^\circ\text{C}$ 。

[0063] 在一个优选实施方案中,本发明方法步骤 (E) 中的冷却剂为气体或液体。有用的淬火气体优选选自空气、氮气或其它惰性气体及其混合物。在其它优选实施方案中,有用的淬火液选自液氮、有机溶剂如二甘醇二甲醚、石蜡油(白油)、四氢呋喃、石脑油、豆油、水或其混合物。在特别优选的实施方案中,将这些有机溶剂以液体形式喷入主料流中。

[0064] 淬火液可优选经由适合的入口或喷嘴加入。淬火液可以相对于主料流为 $45-135^\circ$,优选 $60-120^\circ$ 的 α' 角加入;在相对于主料流的赤道面中的斜度 β' 的角为 -90 至 $+90^\circ$,优选 -30 至 $+30^\circ$ 。

[0065] 步骤 (E) 以后可以是任选的其它步骤,所述步骤包括计量加入有机物质以将来自步骤 (E) 的所得涂覆纳米颗粒表面改性。有用的表面改性物质包括阴离子、阳离子、两性或非离子表面活性剂如 Lütensol®、摩尔质量为 $2-20000 \text{g/mol}$ 的分散剂如 Sokalan®或化学表面官能化的物质及其任何所需组合。

[0066] 这些有机物质也可选择性地在步骤 (E) 中直接用作淬火液,或可加入上述淬火液中,从而在步骤 (E) 中直接加入它们。

[0067] 在本发明方法的其它优选实施方案中,将在步骤 (E) 以后得到的纳米颗粒作为粉末或作为分散体分离。

[0068] 在一个优选实施方案中,本发明方法以后为通过过滤器或旋风分离器将涂覆纳米颗粒与气态杂质分离的步骤。

[0069] 因此,本发明还提供了因为火焰合成而具有窄粒度分布且可通过本发明方法得到

的纳米颗粒。在为本发明目的的窄粒度分布中,优选 $\geq 70\%$,更优选 $\geq 80\%$,最优选 $\geq 90\%$ 的粒度正好在 20nm,优选 15nm,更优选 10nm 的平均粒度内。

[0070] 借助本发明方法得到的芯-壳纳米颗粒具有无孔芯和多孔涂层。由于可借助各种工艺参数具体调整涂层厚度和孔隙率,因此可将芯的催化活性具体调整至相应的需要。

[0071] 本发明还提供了包含由至少一种第一物质组成的无孔芯和至少部分围绕芯且由至少一种第二物质组成的至少一个多孔壳的纳米颗粒,其特征在于其与有害物降解相关的光活性和与聚合物降解相关的光活性之比大于 1.8。

[0072] 对流体有害物的光活性优选大于标准光催化剂 (Degussa P25) 的光活性的 60%,更优选大于 70%,最优选大于 80%。对固定基质的光活性优选小于标准光催化剂 (Degussa P25) 的光活性的 65%,更优选小于 60%,最优选小于 55%。

[0073] 与有害物降解相关的光活性和与聚合物降解相关的光活性之比大于 1.8,优选大于 2,更优选大于 2.5。

[0074] 本发明纳米颗粒芯和壳中的材料适用就其制备方法所作的论述。

[0075] 在一个优选实施方案中,本发明纳米颗粒的无孔芯由 TiO_2 组成且多孔壳由 SiO_2 组成。存在于纳米颗粒芯中的 TiO_2 优选大于 80%,更优选 90-95% 为锐钛矿形式。

[0076] 本发明纳米颗粒的芯的直径优选不大于 $1\mu\text{m}$,且纳米颗粒的壳的厚度不大于 10nm。在一个优选实施方案中,芯直径为 1-200nm,更优选 5-40nm。在其它优选实施方案中,壳层厚度为 0.1-10nm,更优选 0.1-3nm。

[0077] 根据本发明得到的这些纳米颗粒的壳的孔隙率可以硅的比例(原子%)与钛的比例(原子%)之比表示,且为 2-80,更优选 5-60,更优选 8-40,所有结果均借助 XPS(X 射线光电子光谱法-化学分析用 ESCA 电子光谱法)测量。

[0078] 本发明还提供了这些纳米颗粒在光催化中的用途。

[0079] 本发明进一步提供了用于实施本发明方法的设备,所述设备在管式反应器中包括如下单元:

[0080] - 用于供入反应气体或气溶胶并在管式反应器中形成主料流的单元,所述气体或气溶胶包含存在于芯中的至少一种第一物质的至少一种前体化合物,

[0081] - 用于使存在于此反应气体中的至少一种前体化合物热反应以将其转化成存在于芯中的至少一种第一物质的单元,

[0082] - 用于以相对于主料流为相交料流供入反应气体或气溶胶的单元,所述反应气体或气溶胶包含存在于至少一个壳中的至少一种第二物质的至少一种前体化合物,和

[0083] - 用于将所得纳米颗粒快速冷却的单元。

[0084] 在一个优选实施方案中,本发明设备中管式反应空间的直径与长之比为 $1/2-1/10$,更优选 $1/4-1/6$ 。

[0085] 适于供入反应气体或气溶胶并在管式外壳中形成主料流的单元选自双材质喷嘴、用于混合的同质装置,所述反应气体或气溶胶包含存在于芯中的至少一种第一物质的至少一种前体化合物。所述这些单元能将相应的前体化合物和如果合适气体形式或液体薄雾形式的燃料和如果合适其它气态组分如含 O_2 气体混合,并通过注入反应器中产生主料流。

[0086] 用于将存在于此反应气体中的至少一种前体化合物热转化成存在于芯中的至少一种物质的单元的优选构造使得包含芯的金属或半金属氧化物的前体化合物的混合物燃

烧产生足够的热能以将前体化合物转化成相应的物质,优选相应的氧化物,同时形成纳米颗粒。根据本发明,反应器—除冷却位置外—在相同温度下,优选 600–2500℃,更优选 800–1800℃。此一致温度使得可形成具有窄粒度分布的纳米颗粒。

[0087] 在本发明反应器中,用于使形成存在于芯中的物质的前体化合物热反应的单元优选为开始产生的主料流的通道段。芯的物质,优选氧化物沿着主料流在主反应区中形成。本发明反应器的构型使得在形成芯的区中的停留时间优选为 1–1000ms,更优选 1–100ms,最优选 1–50ms。

[0088] 用于以相对于主料流为相交料流供入包含存在于至少一个壳中的至少一种第二物质的至少一种前体化合物的反应气体或气溶胶的单元的优选构型使得管式反应器的内侧表面装有喷嘴,从而允许反应气体或气溶胶以优选 45–135°,更优选 60–120° 的 α 角撞在主料流上。

[0089] 本发明设备中用于快速冷却所得纳米颗粒的单元的优选设计使得得到大于 $10^4\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$, 优选 $10^5\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$, 更优选 $5\cdot 10^5\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ 的冷却速率。

[0090] 淬火液可优选借助适合的入口或喷嘴加入。可以相对于主料流为 45–135°, 优选 60–120° 的 α' 角引导淬火液。在相对于主料流的赤道面中的斜度 β' 的角为 –90 至 +90°, 优选 –30 至 +30°。

[0091] 在一个可能的实施方案中,本发明设备相应于图 1 所示的设备。

[0092] 图 1 中的参考标记具有如下含义:

[0093] 1 计量和混合工具

[0094] 2 含 O_2 气体入口

[0095] 3 芯前体化合物入口

[0096] 4 燃料入口

[0097] 5 壳前体化合物入口

[0098] 6 冷却剂入口

[0099] 7 产物和废气出口

[0100] 8 形成芯的反应区

[0101] 9 形成壳的反应区

[0102] 反应器在燃烧器区域顶部装有主喷嘴 (1), 液体钛前体化合物 (3), 例如作为在有机溶剂中的溶液借助所述喷嘴与空气 (2) 一起雾化并燃烧。任选地, 外部喷嘴环 (扩散燃烧器) 可供应预热空气和燃烧气体 (4) (例如甲烷、乙烯) 以起动、达到高反应器温度或减少烘焙沉积物。在反应区 (8) 和由此形成的主料流中将钛前体化合物转化成 TiO_2 。在中间区域中, 将液体硅前体化合物输送至汽化器, 其中将其与预热的氮气混合并经由环形设置的开口 (5) 进入反应空间, 从而使汽化的硅前体化合物以直角遇上雾化钛前体化合物的料流。在反应区 (9) 中, 硅前体化合物在主料流中反应以形成 SiO_2 。然后, 在淬火区 (6) 中将反应混合物用气态室温氮气快速冷却。可使所得芯–壳纳米颗粒和废气通过出口 (7) 出来并分别收集。

[0103] 图 2 示出了通过反应空间的横截面以阐明在相对于主料流的赤道面中的斜度 β 或 β' 的角。

[0104] 图 3 示出了借助本发明方法得到的芯–纳米颗粒的 TEM 图片。

[0105] 现在将参考实施例更具体地描述本发明。

[0106] 1. TiO_2 - SiO_2 纳米颗粒的制备

[0107] 实施例 1-5

[0108] 向主喷嘴供应 $0.3\text{--}0.4\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 二氧化钛前体化合物溶液（每 kg 溶液使用 284g 原钛酸四异丙酯 (TTiP) 和 716g 二甲苯制备）。另外，使 3.8 标准 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 空气流入燃烧器区域中。对于喷嘴环 (2)，不使用其它燃料如甲烷。在用仅用于启动的氢气点火燃烧器点火以后，火焰在反应器中稳定。将 $0\text{--}2.5\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ 二氧化硅前体化合物六甲基二硅氧烷 (HMDS) 料流与 0.80 标准 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 氮气混合，在 130°C 下汽化并进入反应器中。反应混合物在淬火区中通过 25 标准 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 氮气冷却至 $250\text{--}200^\circ\text{C}$ 。

[0109] 薄膜过滤器收集涂有二氧化硅的二氧化钛，所述二氧化钛为粒度为 $5\text{--}100\text{nm}$ （由 TEM 图片测定）的细粉末。

[0110] 各个运行描述于表 1 中：

[0111]

表 1

编号	TTiP 溶液 [kg·h ⁻¹]	空气 [Nm ³ ·h ⁻¹]	甲烷 [Nm ³ ·h ⁻¹]	N ₂ 淬火 [Nm ³ ·h ⁻¹]	反应器 温度 [°C]	HMDs 物料料流 [g·h ⁻¹]	硅数量 [摩尔 Si/摩 尔 Ti, %]	残余 O ₂ [体积%]	淬火后 的 T[°C]	压力 [巴, 绝对]
1	0.34	3.8	0	25	1100	0.50	2	4-5	240	1.1
2	0.34	3.8	0	25	1200	1.0	4	4-5	290	1.1
3	0.34	3.8	0	25	1250	1.5	6	4-5	300	1.1
4	0.30	3.8	0	25	1150	2.0	8	4-5	270	1.1
5	0.35	3.8	0	25	1200	2.5	10	4-5	280	1.1

说明:

TTiP=原钛酸四异丙酯, 空气=通过雾化器喷嘴、支持燃烧器和点火燃烧器的空气, HMDs=六甲基二硅氧烷

[0112] 2. SiO₂ 涂覆的 TiO₂ 纳米颗粒的表征[0113] SiO₂ 壳的层厚度借助 FEG-TEM(场发射枪-透射电子显微法)法通过 TEM 图片测

定。晶体形式的结晶 TiO_2 借助 SAD(选定区域衍射)测定。硅浓度在 EDXS(能量分散的 X 射线光谱法)分析中检测,硅重量百分数借助元素分析确认。 SiO_2 层的孔隙率借助 SPS(X 射线光电子光谱法-化学分析用 ESCA 电子光谱法)测量。表 2 显示了结果:

[0114] 表 2

[0115]

实施例	Si 前体的量	层厚度 [nm]	孔隙率	Si, 重量%
实施例 1	2 摩尔% Si	1-2	11.9	1.1
实施例 2	4 摩尔% Si	1-2	23.8	1.9
实施例 3	6 摩尔% Si	1-2	33.0	3.5
实施例 4	8 摩尔% Si	1-3	23.1	4.2
实施例 5	10 摩尔% Si	1-3	—	—

[0116] 3. 光催化活性的测量

[0117] 3.1 有害物降解

[0118] 制备的粉末的光活性借助在悬浮液中的氯代烃二氯乙酸 (DCA) 的光催化降解速率测定。

[0119] 测试 DCA 在 UV 照射下和水溶液中的光催化降解速率的运行总长度为 24 小时。UV 光强度为 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0120] 用氢氧化钠水溶液将悬浮液的 pH 调节至 3。反应器中的温度为 $20-30^\circ\text{C}$ 。DCA 浓度为 $20\text{mmol}/\text{L}$ 且光催化剂浓度为 $3\text{g}/\text{L}$ 。降解速率 (ppm/h) 可通过在 24 小时以后测量 pH 测定。

[0121] 与 DCA 在照射下的降解相关的空白试验通过加入标准光催化剂 (Degussa P25) 进行。与 DCA 在 UV 照射下的降解相关的空白试验还不加入光催化剂而进行。

[0122] 3.2 聚合物降解

[0123] 有机基质在其中引入光催化剂的聚合物悬浮液中的光催化降解速率借助 GC 测量法测定。

[0124] 测试目光照射 (日晒试验, $1\text{mW}/\text{cm}^2$ UV 强度) 下的光降解速率的运行总长度为 700 小时。

[0125] 将光催化剂搅入聚合物悬浮液 (例如 Squalen®) 中。光催化剂的浓度为 0.25 重量%。聚合物悬浮液的降解百分比可通过测量 GC 光谱测定。

[0126] 与聚合物在照射下的降解相关的空白试验通过加入标准光催化剂 (Degussa P25) 进行。

[0127] 与聚合物在照射下的降解相关的空白试验还不加入光催化剂而进行。

[0128] 结果描述于表 3 和 4 中。

[0129] 表 3:有害物降解

[0130]

实施例	催化剂	降解速率 [ppm TOC/h]
空白试验 1	无	0
空白试验 2	P 25	4.34
实施例 1	2 摩尔% Si	3.96
实施例 2	4 摩尔% Si	3.62
实施例 3	6 摩尔% Si	3.74
实施例 4	8 摩尔% Si	3.72
实施例 5	10 摩尔% Si	3.73

[0131] TOC 为总有机碳

[0132] 表 4 : 聚合物降解

[0133]

实施例	催化剂	聚合物降解 的差异 ¹ [%]	比 降解 _{有害物} / 降解 _{聚合物}
空白试验 1	无	0	0
空白试验 2	P 25	2.53	1.7
实施例 1	2 摩尔% Si	0.34	11.7
实施例 2	4 摩尔% Si	0.28	12.9
实施例 3	6 摩尔% Si	1.34	2.8
实施例 4	8 摩尔% Si	1.03	3.6
实施例 5	10 摩尔% Si	1.38	2.7

[0134] ¹ 所述差异为通过 UV 辐射没有催化剂下聚合物的降解（空白试验 1）相对于在各种催化剂存在下聚合物的降解。

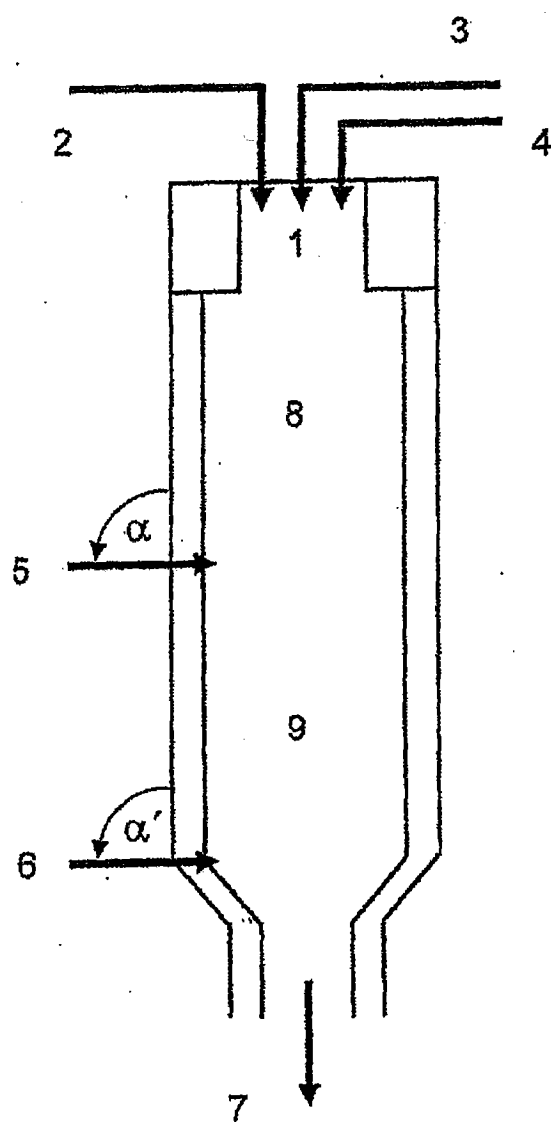


图 1

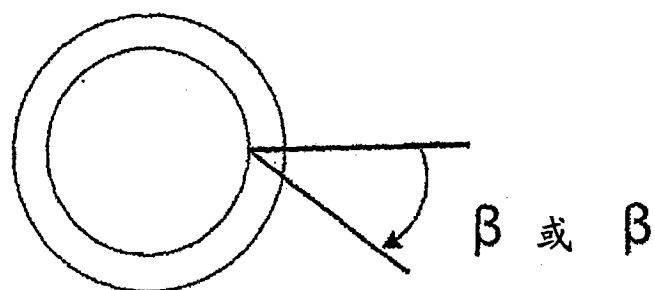


图 2

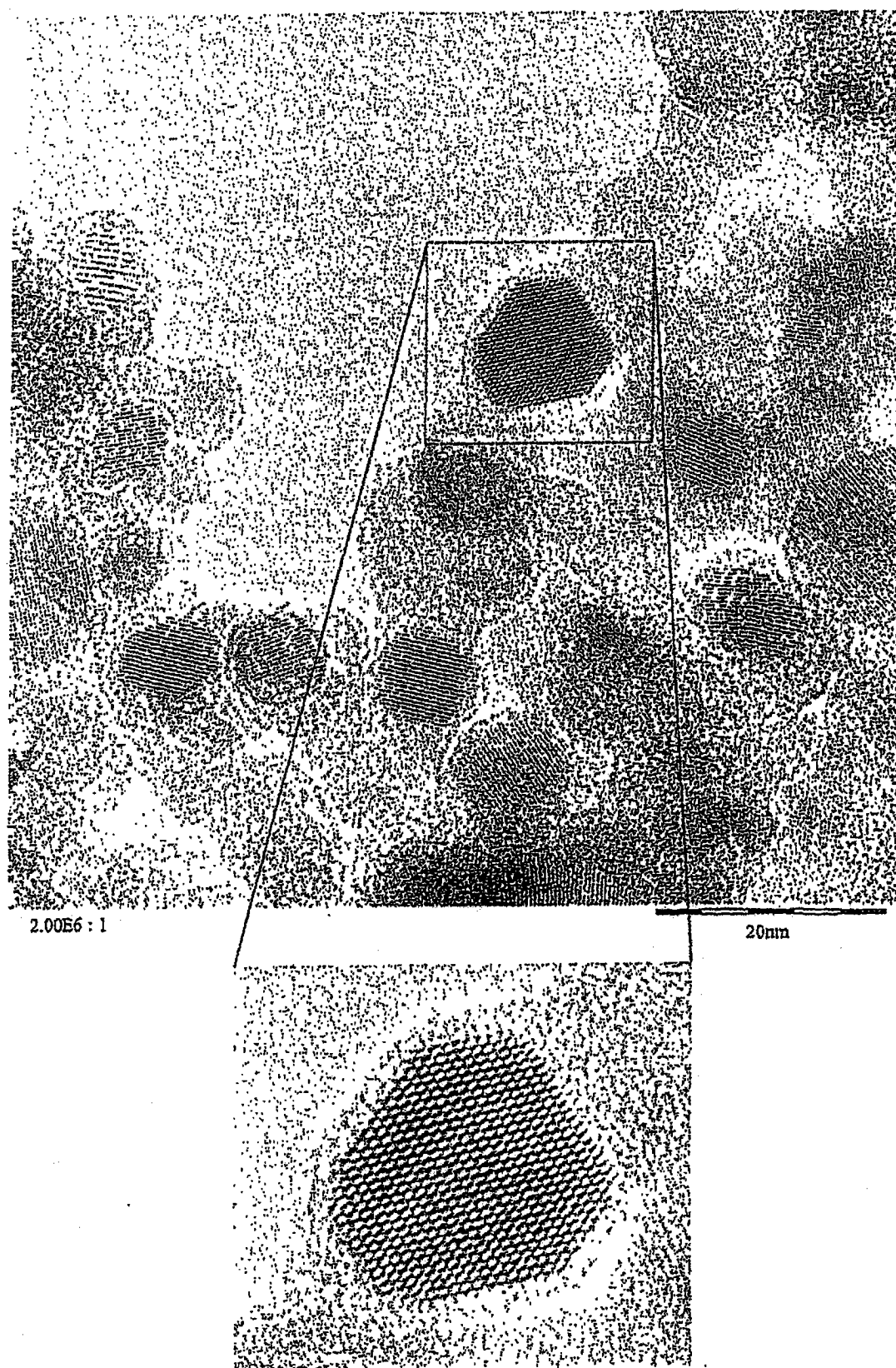


图 3