燃烧科学与技术
Journal of Combustion Science and Technology
2017，23(4)：289-292
DOI 10.11715/rskxjs.R201605014

氧化钇纳米涂层材料的火焰合成与红外透射性能

宗毅晨，余丹妮，刘晨阳，李水清，姚　强
（清华大学热能工程系热科学与动力工程教育部重点实验室，北京 100084）

摘　要：使用滞止旋流火焰燃烧器一步合成了氧化钇纳米红外涂层材料，其平均颗粒粒径为（8.6 ± 0.4）nm，并具有典型的 Y_2O_3（2，2，2）晶面和（4，0，0）晶面．基于火焰合成得到的二氧化钛薄膜，在火焰中原位喷涂了不同掺杂比的氧化钇涂层材料，并在红外波段进行了透射性能测试．结果表明，少量的氧化钇涂层（2% 掺杂）即可显著提升薄膜材料的红外透射性能，其中 2.97 μm 附近中红外波段的透射率提升幅度最大，这是由于火焰合成的掺杂过程改变了薄膜材料的表面光学性质．

关键词：火焰合成；纳米颗粒；氧化钇；红外透射
中图分类号：TK448.21　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1006-8740（2017）04-0289-04

Yttrium-Based Nanoparticles：Flame Aerosol Synthesis and Enhanced Infrared Transmittance Properties

Zong Yichen，Yu Danni，Liu Chenyang，Li Shuiqing，Yao Qiang
（Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education，
Tsinghua University，Beijing 100084，China）

Abstract：Yttrium oxide nanoparticles were synthesized through stagnation swirl flame，with the average size of（8.6 ± 0.4）nm. The as-synthesized nanoparticles show typical Y_2O_3（2，2，2）and（4，0，0）lattices. The yttrium oxide particles were doped with flame-made TiO_2 films by in situ coating in flame. The infrared transmittance properties of the materials were tested under infrared region. The results show that 2% Y_2O_3 doping dramatically increases the infrared transmittance properties of the film，especially at 2.97 μm mid- infrared region. The infrared transmittance enhancement is probably induced by the Y/Ti interaction on the surface due to the atomic doping process in flame aerosol synthesis.

Keywords：flame aerosol synthesis；nanoparticles；yttrium oxide；infrared transmittance

稀土元素在中国储量丰富，并被广泛应用于催化剂，半导体以及光学材料等领域，具有不可替代的战略作用．相比于其他稀土元素，钇（Y）元素的产量较多，成本相对可控，可以作为多种光学材料的主体组成部分．其中，由于钇元素具有独特的电子轨道排布，常被用来制备在红外波段具有高穿透性的红外窗口材料，并应用于镜头涂层、红外探测器等设备之中[1-2]．

火焰合成法是一种新型的纳米材料合成方法，由于其步骤简单、易于工业化的特点，已经在工业上被用于钛白粉和炭黑等简单氧化物颗粒的工业合成中[3]．近年来，火焰合成技术被进一步拓展到纳米催

收稿日期：2016-01-06.
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51176094）.
作者简介：宗毅晨（1988—　　），男，博士研究生，dyence@gmail.com.
通讯作者：李水清，男，博士，教授，lishuiqing@tsinghua.edu.cn.

化剂等复杂材料的合成之中，并展现出了独特的性能与特性，如在甲烷催化燃烧中的高活性[4]、在气体传感器中的高灵敏性等[5]. 这些特性都源自火焰合成过程中材料从原子尺度开始的生长与自组装过程. 不同元素组分在火焰中的掺混还可产生独特的电子排布与表面势能分布，从而改善复合材料最终的宏观性能. 相比于催化剂，纳米红外光学材料的火焰合成鲜有报道，并局限在对荧光材料的研究[6-7]. 综上所述，在纳米尺度下对红外涂层材料进行合成与特性研究是一个前沿而具有挑战性的课题.

本文利用滞止旋流火焰燃烧器一步合成了氧化钇纳米红外涂层材料. 借助电子透射电镜(TEM)，对合成材料的形貌特征(粒径与晶型)进行了研究. 基于火焰合成得到的二氧化钛薄膜，在火焰中原位喷涂了不同掺杂比的氧化钇涂层材料，并在红外波段对所合成的薄膜材料的透射性能进行了测试与研究.

1　实验系统与方法

火焰合成实验基于滞止旋流火焰燃烧器进行，实验系统示意如图 1 所示. 在实验中，采用高压氮气作为载流气体，通过雾化器并携带前驱物雾化液滴进入管道中，与预混气体混合. 在预混气中，采用甲烷作为燃料，以一定比例的氮气与氧气作为氧化剂，燃料与氧化剂经过减压阀由质量流量控制器(MFC)进行控制. 进入燃烧器前，会对携带前驱物的预混气进行预热，预热温度为 140 ℃，防止前驱物冷凝.

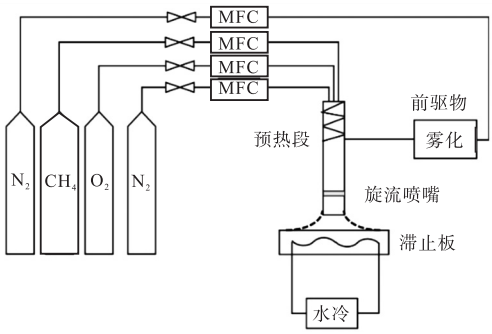


图 1　火焰合成实验系统示意

滞止旋流燃烧器中安装有旋片，可以产生弱旋火焰，从而提高滞止火焰的稳定性并加强前驱物与预混气体的进一步混合. 为了收集燃烧后的产物，燃烧管口下方设置有滞止板，滞止板中布置了水冷管路，通过调节水量大小可以控制滞止板温度. 实验中将滞止板温度稳定在(180 ± 20) ℃，有关滞止旋流火焰燃烧器具体的介绍可以参见文献[8-9].

本实验中，预混气 CH_4、O_2、N_2 和载流 N_2 的体积流量分别为 0.90 L/min、3.0 L/min、9.0 L/min 与 2 L/min. 在气体燃烧过程中，氧气是过量通入的，这是考虑到前驱物中可燃溶剂的存在，也避免了回火. 在火焰合成中，前驱物指的是所欲合成材料的某种盐类或化合物，在火焰环境中会发生分解反应，从而释放出该元素或该元素氧化物的单体分子. 在实验中，采用六水合硝酸钇 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$(分析纯)作为钇元素的前驱物，作为薄膜主体的二氧化钛则采用四异丙醇钛 TTIP($C_{12}H_{28}O_4Ti$, 97%)作为前驱物，前驱物均使用二甲苯作为溶剂. 为了促进硝酸盐前驱物在火焰中的快速分解，本实验在溶剂中添加一定体积的 EHA(2-乙基己酸)，其与二甲苯的体积比为 1 ∶ 2. 在具体工况中，钇前驱物的配置质量浓度为 0.025 g/mL. 实验中，打开前驱物雾化器前，火焰呈淡蓝色，为典型的甲烷火焰燃烧，火焰面最高温度为 1 450 K；打开雾化器后，火焰呈黄色，滞止板上有微黄的白色颗粒形成.

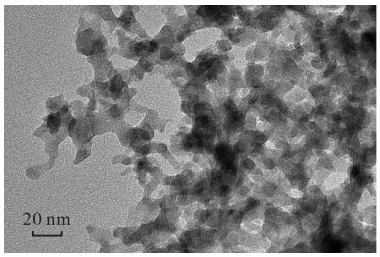
对于实验采集到的纳米颗粒，经收集后在红外光谱仪中进行红外透射光谱检测. 本次实验样品检测使用的红外光谱仪由 Horiba 生产，为石英棱镜光谱仪. 光谱仪分辨率优于 0.16 cm^{-1}；信噪比优于 55 000 ∶ 1(峰值比，1 min 测试)；波数精度优于 0.01 cm^{-1}. 对合成颗粒的 TEM 电镜观测在 JEM 2010(JEOL)透射电镜上进行.

2　结果与讨论

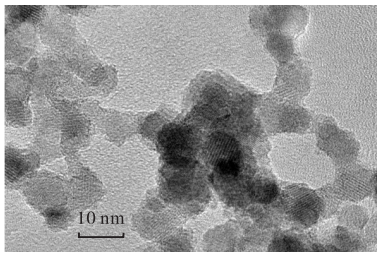
2.1　合成材料的形貌特征

实验中，首先合成了纯氧化钇纳米颗粒，其在电镜下的 TEM 图像如图 2 所示. 其中，图 2(a)是 20 nm 标尺下的 TEM 电镜图像，从图中可见颗粒之间并没有清晰的轮廓界限，而是相互桥接在一起的. 这样的现象是由于局部不完全烧结所引起的，可以加强颗粒之间的黏附力. 对于涂层材料，颗粒之间黏附力的存在可以加强材料整体的机械强度. 图 2(b)则是 10 nm 标尺下一个局部放大的 TEM 电镜图像，展示出了所合成氧化钇颗粒的细节. 从该放大图中可以较为清晰地辨识出初始颗粒的粒径. 对 50 个颗粒的粒径进行统计，其平均粒径为(8.6 ± 0.4) nm. 对于滞止旋流火焰而言，由于其近滞止板区域极高的冷却速率，所以合成纳米颗粒的粒径可以很好地控制在 10 nm 之下. 在部分颗粒上，还可以清晰地观测到氧化钇的晶格条纹. 进一步对颗粒的晶格间距进行量取，并与标准晶格卡片对比(PDF#46-1043)，可以发现这些晶面分别属于 Y_2O_3 的(2, 2, 2)晶面和(4,

0，0）晶面，这些都是氧化钇材料中典型的晶型结构.



（a）20 nm 尺度整体电镜图像



（b）10 nm 尺度局部电镜图像

图 2　氧化钇材料的 TEM 图像

2.2　合成材料的红外透射性能

在红外透射性能实验中，首先通过火焰合成获得一层均匀的二氧化钛薄膜作为基底材料，随后再以掺杂的形式在原位合成氧化钇纳米涂层材料. 在不同工况之中，二氧化钛薄膜的合成量始终保持一致，氧化钇的掺杂量（质量分数）分别为 0、2%、5% 与 10%. 这样便于对不同工况下的材料红外透射性能进行比较.

合成材料的红外透射性能曲线如图 3 所示. 图中横坐标显示的是波数区间，测量范围为 4 000 ~ 1 250 cm^{-1}，换算为波长区间即为 2.5 ~ 8 μm. 在红外光学材料领域，一般把测试所用到的波长区间称为“大气窗口”，指的是能在大气中传播距离较远的波长范围. 即在大气中，该波段的吸收率低，所以即使相隔很远，该波段的红外信号也会很强，从而被检测到. 考虑到大气的成分，大气窗口一般分为：近红外段 0.4 ~ 1.2 μm，中红外段 3 ~ 5 μm 和远红外段 8 ~ 14 μm. 在本实验中，由于仪器使用的限制，主要考虑在中红外段到远红外段区域进行透射性能测试. 此外，在实验检测样品处理中，进行了表面粗糙处理，所以一般可以忽略反射. 于是，可以近似地认为材料透射率越高，在该波段的吸收率越低，材料的红外窗口材料性能也就越好.

实验中，首先获得了氧化钇的掺杂量为 0 的纯二氧化钛薄膜材料的红外透射特性图，如图 3 中实线所示. 该工况展示的是纯二氧化钛薄膜的基础红外透射率，作为后续实验比较的基准. 从图中可以发现，纯二氧化钛薄膜由于其本身具有很高的孔隙率，所以在红外波段的基础透射率较高，吸收率低. 但是也存在着两个大的透射波谷以及若干个小的透射波谷. 显著的大透射波谷包括 1 645 cm^{-1} 处和 3 370 cm^{-1} 处的. 这样的波谷可能是由于二氧化钛薄膜本身的吸收特性引起的. 在纯二氧化钛薄膜材料测试的基础上，对掺杂氧化钇 2% 、5% 与 10% 纳米涂层颗粒的薄膜进行红外透射性能测试，结果分别如图中虚线所示. 从图中可以发现，在掺杂了涂层颗粒之后，薄膜的红外透射性能有所提升，尤其是在 3 370 cm^{-1} 处的波谷区域，材料的相对透射率得到了较大的改善. 其原因可能是由于氧化钇涂层颗粒在经历火焰高温区后直接沉积在了二氧化钛薄膜上，从而改变了掺杂薄膜的表面性质及宏观的红外吸收特性. 对不同掺杂比例下的工况进行曲线积分，获得其积分的透射面积，如图 4 所示. 由图 4 可以发现，随着掺杂比例的提升，材料的透射性能越好. 其中氧化钇掺杂 2%，原始的二氧化钛薄膜材料的透射性能就有了极大的提升. 之后的透射性能改善程度变小，趋近于饱和. 可见对于氧化钇纳米涂层材料，并不需要很高的掺杂比例，就可以对薄膜的红外透射性能有很大的改善，这也控制了稀土元素的使用量与材料合成成本.

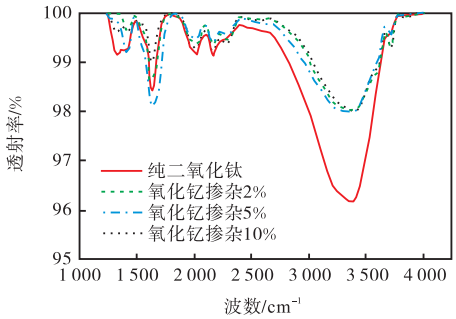


图 3　不同薄膜材料的红外透射性能曲线

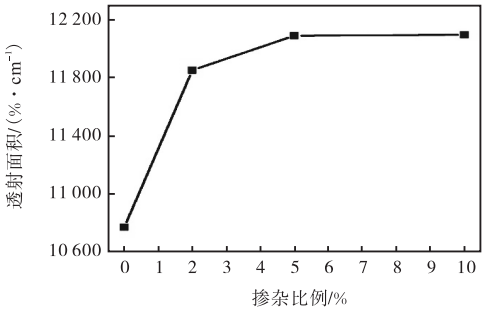


图 4　积分透射面积随薄膜掺杂比例变化曲线

为了进一步对不同掺杂比例下不同二氧化钛薄膜的红外透射性能进行比较与分析. 分别定义波谷宽度 d 与波谷面积 S，即

$$d=k_{+}\left(T=\frac{100\%+T_{b}}{2}\right)-k_{-}\left(T=\frac{100\%+T_{b}}{2}\right) \tag{1}$$

$$S=d\times(100\%-T_b) \quad (2)$$

式中：T 为红外透射率；T_b 为波谷处对应的最小红外透射率；k_+ 和 k_- 分别表示与波谷相邻、满足相应红外透射率的波数. 对 1 645 cm^{-1} 和 3 370 cm^{-1} 两处最显著的透射波谷进行分析计算. 从中可以发现，氧化钇的掺杂对于波谷对应的波数没有明显的影响，但是由于掺杂的作用，其波谷面积有明显的减小，这与图 4 中的积分透射面积的变化趋势一致. 进一步将 1 645 cm^{-1} 和 3 370 cm^{-1} 两处的波谷面积绘制于图 5 之中，可以发现，对于 3 370 cm^{-1} 处（即 2.97 μm）的波谷而言，氧化钇的掺杂显著减小了其波谷面积，提高了材料在该波段下的透射性能. 从变化趋势而言，该波段的变化是导致整体测试透射性能提升的主要原因. 而对于 1 645 cm^{-1} 处（即 6.08 μm）的波谷面积，变化趋势则相对不明显，掺杂 2% 与 5% 时的波谷面积比原来薄膜都稍有增大，直到掺杂 10% 时才稍有减小. 这样的变化趋势暗示着在该远红外波段下，透射性能的改善可能是来自于高浓度下掺杂组分带来的空间上的隔绝作用.

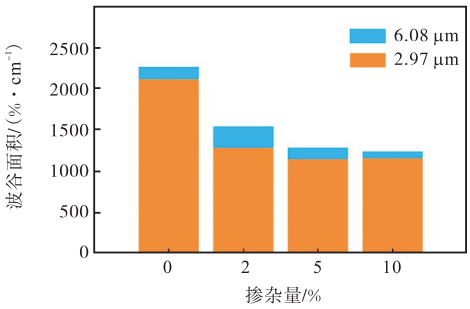


图 5　不同掺杂比例材料在特定波段下的波谷面积变化

3　结　论

（1）基于滞止旋流火焰燃烧器，一步合成了氧化钇纳米红外涂层材料，其平均颗粒粒径为（8.6 ± 0.4）nm，并具有典型的 Y_2O_3（2，2，2）晶面和（4，0，0）晶面.

（2）在材料的红外透射性能测试中，本实验在火焰合成得到的二氧化钛薄膜上原位喷涂了不同掺杂比的氧化钇涂层材料.

（3）测试结果表明，少量的氧化钇涂层（掺杂 2%）即可显著提升薄膜材料的红外透射性能，掺杂 5% 以上则性能趋向于饱和. 在分波段研究中发现，掺杂后 2.97 μm 附近中红外波段的透射率提升幅度最大，这是由于材料表层的性质改变所引起的.

综上所述，火焰合成得到的氧化钇纳米涂层可以有效提升材料表面的红外透射性能，并且对稀土元素的使用量较小.

参考文献：

［1］ Boccaccini A R，Silva D D. Industrial developments in the field of optically transparent inorganic materials：A survey of recent patents［J］. *Recent Patents on Materials Science*，2008，1（1）：56-73.

［2］ 王春秀. 纳米材料红外吸收特性研究［D］. 北京：首都师范大学物理系，2006.
Wang Chunxiu. Study of Infrared Absorbency of Nanoscale Materials［D］. Beijing：Department of Physics，Capital Normal University，2006（in Chinese）.

［3］ Teo W Y，Amal R，Mädler L. Flame spray pyrolysis：An enabling technology for nanoparticles design and fabrication［J］. *Nanoscale*，2010（2）：1324-1347.

［4］ Zong Y，Li S，Niu F，et al. Direct synthesis of supported palladium catalysts for methane combustion by stagnation swirl flame［J］. *Proceedings of the Combustion Institute*，2015，35（2）：2249-2257.

［5］ Tolmachoff E，Memarzadeh S，Wang H. Nanoporous Titania gas sensing films prepared in a premixed stagnation flame［J］. *The Journal of Physical Chemistry C*，2011，115（44）：21620-21628.

［6］ Qin X，Ju Y，Bernhard S，et al. Europium-doped yttrium silicate nanophosphors prepared by flame synthesis［J］. *Materials Research Bulletin*，2007，42（8）：1440-1449.

［7］ Sotiriou G A，Schneider M，Pratsinis S E. Green，silica-coated monoclinic Y_2O_3：Tb_3^+ nanophosphors：Flame synthesis and characterization［J］. *The Journal of Physical Chemistry C*，2012，116（7）：4493-4499.

［8］ 王俊晶，陶雨洁，张易阳，等. 滞止火焰场中 TiO_2 颗粒的烧结特征研究［J］. 工程热物理学报，2011，32（5）：875-878.
Wang Junjing，Tao Yujie，Zhang Yiyang，et al. Sintering behavior of TiO_2 particles in a premixed stagnation flame［J］. *Journal of Engineering Thermophysics*，2011，32（5）：875-878（in Chinese）.

［9］ 牛　芳，李水清，宗毅晨，等. 新型纳米钯基催化剂的火焰合成与催化点火［J］. 燃烧科学与技术，2014，20（6）：488-491.
Niu Fang，Li Shuiqing，Zong Yichen，et al. Nano palladium-based catalysts by flame synthesis and catalytic ignition［J］. *Journal of Combustion Science and Technology*，2014，20（6）：488-491（in Chinese）.