

18 295-299

# 高温气相反应合成金红石型纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的研究 \*

施利毅<sup>1,2)</sup> 李春忠<sup>2)</sup> 古宏晨<sup>2)</sup> 房鼎业<sup>3)</sup> 朱以华<sup>2)</sup> 陈爱平<sup>2)</sup>

1) 上海大学理学院化学系, 上海, 200072  
2) 华东理工大学技术化学物理研究所, 上海 200237  
3) 华东理工大学化工系, 上海, 200237

**摘 要** 在高温气相反应器中, 利用掺 AlCl<sub>3</sub> 的 TiCl<sub>4</sub> 氧化反应制备金红石型纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒。研究了氧气预热温度、反应器尾部氮气流量、反应温度、停留时间等对 TiO<sub>2</sub> 颗粒大小的影响。结果表明: 提高氧气预热温度和加大反应器尾部氮气流量对控制产物粒径有利。TiO<sub>2</sub> 粒径随反应温度升高和停留时间延长而增大。当反应温度为 1373 K, AlCl<sub>3</sub> 与 TiCl<sub>4</sub> 摩尔比为 0.25、停留时间为 1.73 s 时, 纯金红石相纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的粒径分布为 30—50 nm。

**关键词** 纳米颗粒, 二氧化钛, 气相氧化

中图分类号 TB39

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)03-0295-05

钛白粉

T0621.12

## PREPARATION OF NANOMETER RUTILE TiO<sub>2</sub> PARTICLES BY HIGH TEMPERATURE GAS-PHASE REACTION

SHI Liyi<sup>1,2)</sup>, LI Chunzhong<sup>2)</sup>, GU Hongchen<sup>2)</sup>, FANG Dingye<sup>3)</sup>, ZHU Yihua<sup>2)</sup>, CHEN Aiping<sup>2)</sup>

1) Department of Chemistry, School of Science, Shanghai University, Shanghai 200072  
2) Institute of Technical Chemical Physics, East China University of Science Technology, Shanghai 200237  
3) Department of Chemical Engineering, East China University of Science Technology, Shanghai 200237

Correspondent: SHI Liyi, associate professor, Tel: (021)56391869, E-mail: qjfstly@online.sh.cn  
Manuscript received 1999-09-14, in revised form 1999-12-27

**ABSTRACT** Nanometer rutile titania particles were synthesized by the gas-phase oxidation of titanium tetrachloride and aluminum trichloride in a high temperature gas phase reactor. The effect of oxygen preheating temperature  $T_{O_2}$ , nitrogen flow rate  $Q_w$  into reactor tail, reaction temperature  $T$  and residence time  $t$  on TiO<sub>2</sub> particle size was studied. The result showed that the enhancement of oxygen preheating temperature and nitrogen flow rate into reactor tail is benefit for controlling the particle size, and the TiO<sub>2</sub> size increases with increasing reaction temperature or residence time. When  $t=1.73$  s,  $T=1373$  K,  $T_{O_2}=1143$  K,  $Q_w=0.036$  m<sup>3</sup>/h, and  $X_{inlet}=0.25$ , the TiO<sub>2</sub> particles synthesized is pure rutile phase, and the size distribution is from 30 nm to 50 nm.

**KEY WORDS** nanometer particle, titanium dioxide, gas-phase oxidation

纳米 TiO<sub>2</sub> 可见光透过性好, 吸收紫外光性能强, 化学活性高, 可用于制作抗紫外吸收剂、化妆品、高档油漆、光催化劑、催化劑载体、气敏传感器件和功能陶瓷材料等<sup>[1]</sup>。虽然微米级钛白粉在国内外早已工业化生产, 但纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备仍是一个前沿的研究课题<sup>[2]</sup>。纳米 TiO<sub>2</sub> 的功能确定了产品的高附加值, 而功能在很大程度上取决于产物的形态结构。像普通 TiO<sub>2</sub> 一样, 金红石型纳米 TiO<sub>2</sub> 耐候性、热稳定性和化学稳定性均优于锐钛型纳米 TiO<sub>2</sub>。纳米 TiO<sub>2</sub>

主要制备方法有化学沉淀法<sup>[3]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[4]</sup>、微乳液法<sup>[5]</sup>和气相反应法<sup>[6,7]</sup>等。前三种方法首先得到的是非晶态 TiO<sub>2</sub> 粒子, 需经过煅烧后获得金红石型粒子, 煅烧过程极易导致粒子烧结或团聚。气相反应法能直接获得 TiO<sub>2</sub> 晶体颗粒, 产物纯度高、分布均匀, 过程快速高效。国外一些学者利用 TiCl<sub>4</sub> 高温气相氧化法合成超细 TiO<sub>2</sub>, 粒度为 50—250 nm, 且以锐钛相为主。制备金红石型 TiO<sub>2</sub> 需要提高反应温度或延长停留时间, 这样均会导致颗粒发生过度凝并和烧结<sup>[6,7]</sup>。Vemury 等人<sup>[6]</sup>的工作表明, 在 TiCl<sub>4</sub> 燃烧反应器中加入 AlCl<sub>3</sub> 能提高金红石相含量, 但导致产物粒子烧结加剧, 难以获得纳米尺度 TiO<sub>2</sub> 颗粒。上述研究中很少考虑反应物预热、反应器结构等对颗粒形态的影响。

本文在自制电加热气相反应器中, 利用 TiCl<sub>4</sub> 高温氧化

\* 国家计委九五攻关项目 96-554-02 和国家自然科学基金项目 29506045  
收到初稿日期: 1999-09-14, 收到修改稿日期: 1999-12-27  
作者简介: 施利毅, 男, 1963 年生, 副教授, 博士

反应制备金红石型纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒, 通过反应物预热、通入氮气强化反应器尾部冷凝等措施控制产物粒径, 研究了操作参数对  $\text{TiO}_2$  颗粒尺寸的影响规律.

## 1 实验方法

### 1.1 粒子制备工艺流程

$\text{TiO}_2$  颗粒制备工艺流程如图 1 所示. 刚玉反应器外径 4.8 cm, 内径 3.9 cm, 加热段长 95.0 cm, 用高温管式炉加热. 氮气经纯化器纯化后分成三路: 一路以  $0.036 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  流量进入  $\text{TiCl}_4$  汽化器携带  $\text{TiCl}_4$  (化学纯) 蒸汽, 汽化器温度为  $80 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{TiCl}_4/\text{N}_2$  经电预热器预热至  $435 \text{ }^\circ\text{C}$  后进入反应器.  $\text{TiCl}_4$  消耗量通过反应前后汽化器质量变化确定; 一路入  $\text{AlCl}_3$  不锈钢汽化器携带  $\text{AlCl}_3$  (化学纯) 蒸汽, 然后与  $\text{TiCl}_4/\text{N}_2$  混合. 经套管喷嘴内管进入反应器; 还有一路氮气作为稀释和冷却气体, 以一定流量进入反应器尾部, 该气体紧贴器壁面运动, 形成气膜; 氧气经一定温度预热后, 由套管喷嘴的外管进入反应器. 反应器出口物料经粒子捕集系统, 实现气固分离; 反应尾气中的  $\text{Cl}_2$  和未反应的  $\text{TiCl}_4$  等采用稀碱吸收.

### 1.2 实验条件

$\text{AlCl}_3$  进料浓度由汽化器温度调节,  $\text{AlCl}_3$  消耗量通过预实验确定<sup>[9]</sup>, 反应器中物料停留时间定义为反应器的体积与在反应温度和压力下气体的体积流量之比. 在本实验范围内, 氧气量远大于  $\text{TiCl}_4$  反应消耗氧气量, 此时  $\text{TiCl}_4$  氧化为准一级反应, 反应速率仅与  $\text{TiCl}_4$  浓度有关<sup>[10]</sup>. 实验条件为:  $\text{TiCl}_4$  起始浓度  $C_0$  为  $6.94 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ; 氧气预热温度  $T_{\text{O}_2}$  873—1143 K; 反应温度  $T$  1173—1773 K; 停留

时间  $t$  1.26—1.83 s; 进料中  $\text{AlCl}_3$  与  $\text{TiCl}_4$  摩尔比  $X_{\text{inlet}}$  0—1.14; 进入反应器尾部氮气流量  $Q_w$  0— $0.036 \text{ m}^3/\text{h}$ .

### 1.3 颗粒表征

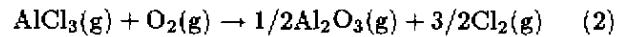
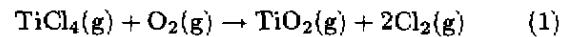
利用 Plasma 400 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP) 分析  $\text{TiO}_2$  颗粒的元素组成. 具体方法为: 将 0.1 g 左右样品加适量  $\text{LiBO}_2$  在  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  左右熔融近 1 h, 然后用稀  $\text{HCl}$  浸出后测定; 利用 JEM-1200EXII 透射电镜 (TEM) 观察粒子形貌和大小. 根据统计方法计算颗粒平均粒径  $d_p$ ; 利用 Rigaku D/Max-RB X 射线衍射仪测定颗粒晶型.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 颗粒的化学组成

在  $T=1673 \text{ K}$ ,  $C_0=6.94 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $t=1.73 \text{ s}$  时, 进料中  $\text{AlCl}_3$  与  $\text{TiCl}_4$  摩尔比  $X_{\text{inlet}}$  为 0.013, 0.090, 0.25, 0.49 时, 样品中 Al 和 Ti 两种元素摩尔比  $Y_{\text{outlet}}$  分别为: 0.0082, 0.082, 0.24, 0.44.

上述结果表明样品中 Al 含量随进料中  $\text{AlCl}_3$  与  $\text{TiCl}_4$  摩尔比的增大而增大. 当气态  $\text{AlCl}_3$  与  $\text{TiCl}_4$  进入高温反应器后, 即与氧气发生如下反应



$X_{\text{inlet}}$  与  $Y_{\text{outlet}}$  的结果表明颗粒中 Al 和 Ti 元素的摩尔比略小于按化学计量式 (1) 和 (2) 计算的结果, 但两者较为接近, 说明  $\text{AlCl}_3$  和  $\text{TiCl}_4$  与氧气之间的反应基本完全.

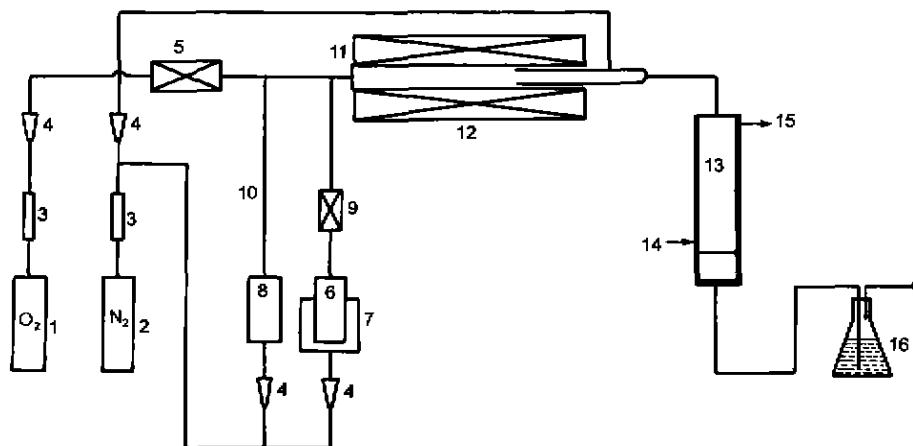


图 1  $\text{TiO}_2$  颗粒制备工艺流程图

Fig.1 Experimental apparatus for preparation of  $\text{TiO}_2$  particles

1.  $\text{O}_2$  steel cylinder
2.  $\text{N}_2$  steel cylinder
3. Gas purifier
4. Flow indicator
5.  $\text{O}_2$  preheater
6.  $\text{TiCl}_4$  gasifier
7. Heated water bath
8.  $\text{AlCl}_3$  gasifier
9.  $\text{TiCl}_4$  preheater
10. Insulating lining
11. Reactor
12. Electric furnace
13. Particle collector
14. Cooling water inlet
15. Cooling water outlet
16. Chlorine absorber

## 2.2 操作条件对 $\text{TiO}_2$ 形貌和大小影响

**2.2.1 氧气预热温度** 当  $T=1573\text{ K}$ ,  $t=1.73\text{ s}$ ,  $X_{\text{inlet}}=0.09$ ,  $Q_w=0.036\text{ m}^3/\text{h}$  时, 不同氧气预热温度下  $\text{TiO}_2$  颗粒 TEM 形貌如图 2 所示, 图 2a, b, c 分别对应  $T_{\text{O}_2}$  为 873, 973 和 1143 K.  $T_{\text{O}_2}$  较高时,  $\text{TiO}_2$  粒径较小、分布均匀. 管式反应器存在温度梯度, 一般入口温度较低. 当氧气预热温度较低时,  $\text{TiCl}_4$  与  $\text{O}_2$  接触后不能迅速生成  $\text{TiO}_2$  单体, 单体过饱和度较低; 而当氧气预热温度较高时,  $\text{TiCl}_4$  与  $\text{O}_2$  接触后能快速生成  $\text{TiO}_2$  单体, 单体过饱和度较大. 根据成核理论, 单体过饱和度对成核速率有很大影响. 反应物浓度确定后, 反应初期晶核数随过饱和度增

大而增多. 单位体积内晶核数越多, 产物粒径越小、分布越窄<sup>[11]</sup>. 因此, 提高氧气预热温度有利于制备粒径小、分布窄的  $\text{TiO}_2$  颗粒.

**2.2.2 反应器尾部冷凝气体流量** 当  $T=1473\text{ K}$ ,  $t=1.73\text{ s}$ ,  $T_{\text{O}_2}=1143\text{ K}$ ,  $X_{\text{inlet}}=0.09$ , 反应器尾部氮气流量不同时  $\text{TiO}_2$  颗粒 TEM 形貌如图 3 所示, 图 3a, b, c 对应的  $Q_w$  分别为 0, 0.012 和  $0.036\text{ m}^3/\text{h}$ .  $Q_w$  较高时,  $\text{TiO}_2$  粒径较小, 分布也较均匀. 高温下  $\text{TiCl}_4$  气相氧化反应速率非常快, 产物颗粒间易发生碰撞凝并, 导致颗粒长大; 另外, 由于初生  $\text{TiO}_2$  颗粒极其微小, 表面能很大, 易扩散、烧结成颗粒. 当氮气从反应器尾部进入后, 可作为稀释气

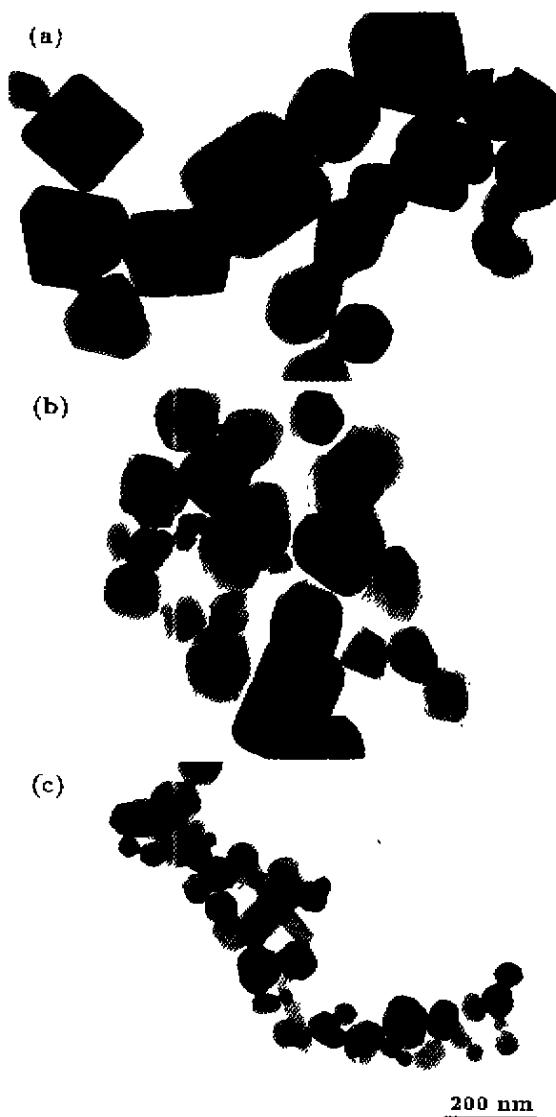


图 2 不同氧气温度下  $\text{TiO}_2$  粒子 TEM 形貌

Fig.2 TEM morphologies of  $\text{TiO}_2$  particles synthesized at different oxygen preheating temperatures  
(a)  $T_{\text{O}_2}=873\text{ K}$  (b)  $T_{\text{O}_2}=973\text{ K}$  (c)  $T_{\text{O}_2}=1143\text{ K}$

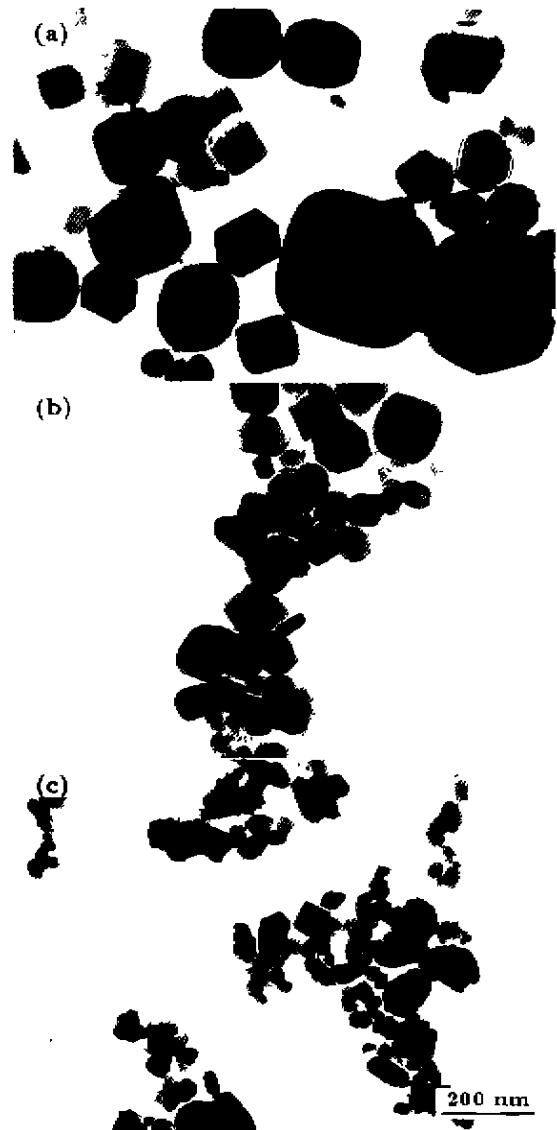


图 3 不同  $Q_w$  时  $\text{TiO}_2$  粒子 TEM 形貌

Fig.3 TEM morphologies of  $\text{TiO}_2$  particles synthesized at different  $Q_w$  values  
(a)  $Q_w=0$  (b)  $Q_w=0.012\text{ m}^3/\text{h}$  (c)  $Q_w=0.036\text{ m}^3/\text{h}$

体,降低反应器内产物颗粒浓度.由于凝并速率与反应器内颗粒数目浓度二次方成正比<sup>[12]</sup>,因此凝并速率将随 $Q_w$ 增大而降低;另外,通入的氮气紧贴器壁运动,能有效形成气膜并降低反应器壁温,适当弱化颗粒间的烧结.

**2.2.3 反应温度** 当 $T=1.73\text{ s}$ ,  $T_{O_2}=1143\text{ K}$ ,  $Q_w=0.036\text{ m}^3/\text{h}$ ,  $X_{\text{inlet}}=0.25$ 时,不同反应温度下 $\text{TiO}_2$ 颗粒TEM形貌如图4所示,图4a, b, c分别对应 $T=1373\text{ K}$ ,  $1573$ 和 $1773\text{ K}$ . $T=1373\text{ K}$ 时, $\text{TiO}_2$ 形貌为类球形,粒度 $30\text{--}50\text{ nm}$ ,分散性较好.随着反应温度升高,粒径逐渐增大.当温度升高至 $1773\text{ K}$ 时,颗粒间产生明显的烧结.反应温度对纳米粒子形成过程的影响表现在反应、凝并和烧结等诸方面.该影响受化学反应特性、气体物性和停留时间

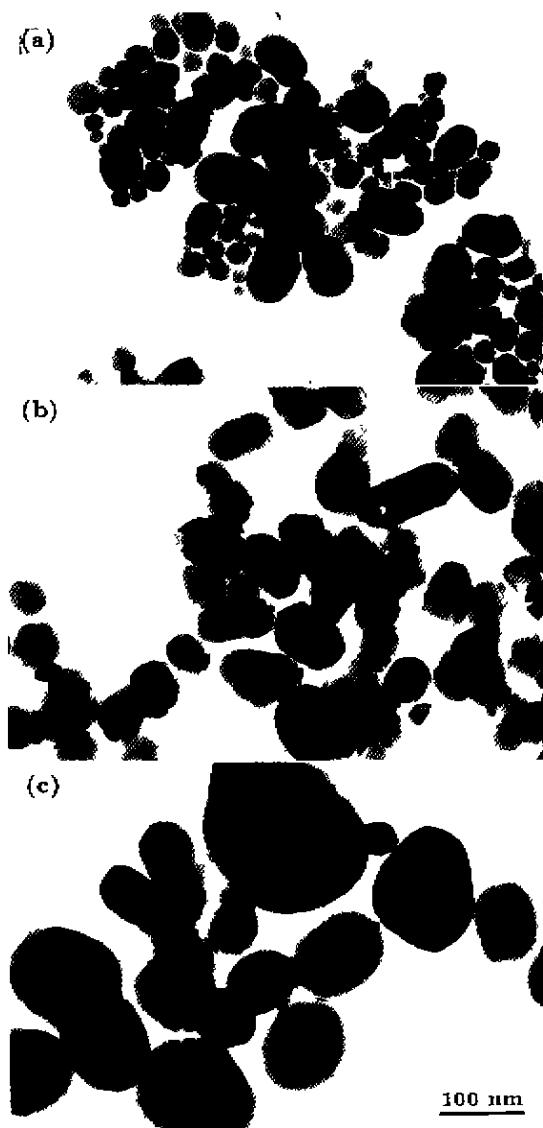


图4 不同反应温度下 $\text{TiO}_2$ 颗粒TEM形貌

Fig.4 TEM morphologies of  $\text{TiO}_2$  particles synthesized at different reaction temperatures

(a)  $T=1373\text{ K}$  (b)  $T=1573\text{ K}$  (c)  $T=1773\text{ K}$

等因素的制约.当停留时间远大于反应特征时间(定义为反应速率常数的倒数)时,反应温度对化学反应影响很小,而主要影响颗粒的凝并和烧结.对于 $\text{TiCl}_4$ 气相氧化合成纳米 $\text{TiO}_2$ 粒子,根据文献[10]提供的速率常数计算:当 $T=1273\text{--}1773\text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应时间 $\leq 0.05\text{ s}$ ,而实验停留时间 $> 1\text{ s}$ ,说明反应温度对反应过程影响远小于对凝并和烧结影响.当温度升高时,凝并速率加快,随着分子平均自由程的增大,凝并不仅仅发生在相邻粒子间,多粒子间凝并也相当频繁;当反应温度进一步升高时, $\text{TiO}_2$ 颗粒间传质速率加快,烧结加剧, $\text{TiO}_2$ 粒度明显增大.

**2.2.4 停留时间** 当 $T=1673\text{ K}$ ,  $T_{O_2}=1143\text{ K}$ ,  $Q_w=0.036\text{ m}^3/\text{h}$ ,  $X_{\text{inlet}}=0.09$ 时,停留时间对 $\text{TiO}_2$ 平均粒径的影响如图5所示.随着停留时间延长, $\text{TiO}_2$ 粒径增大.气相法合成纳米颗粒过程中,成核速率对体系中产物单体过饱和度很敏感,随着反应的进行,过饱和度迅速降低.在反应初期以成核为主,而在反应后期成核终止,以表面生长为主.通常高温下反应速率极快,延长停留时间,相当于延长了颗粒的生长时间;而且延长停留时间,也增加了颗粒间凝并碰撞时间,也使小颗粒有足够时间扩散、融合形成大颗粒,导致粒径增大.由于合成过程涉及 $\text{TiO}_2$ 晶型转化,停留时间必须既控制颗粒尺寸,又要保证金红石化.

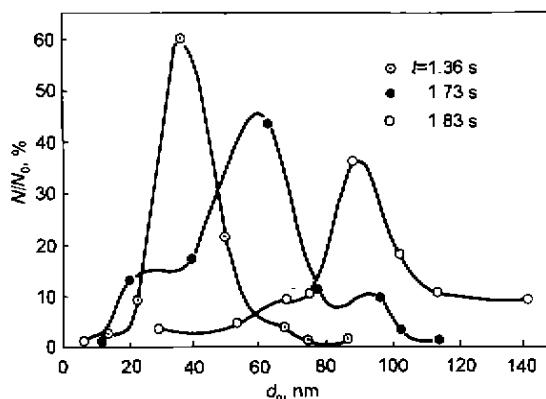


图5 停留时间对 $\text{TiO}_2$ 平均粒径的影响

Fig.5 The effect of residence time on average size of  $\text{TiO}_2$  particles,  $N_0$  being the total number of particles and  $N$  the number of particles with  $d_p$

除上述因素外, $\text{AlCl}_3$ 进料浓度对 $\text{TiO}_2$ 颗粒尺寸也有明显影响, $\text{TiO}_2$ 颗粒尺寸随着 $\text{AlCl}_3$ 进料浓度增加而减小<sup>[13]</sup>.

### 2.3 $\text{TiO}_2$ 颗粒的晶型结构

作者等<sup>[13,14]</sup>在高温气溶胶反应器中,研究了反应温度、 $\text{AlCl}_3$ 进料浓度、停留时间等对 $\text{TiO}_2$ 颗粒晶型结构的影响规律.结果表明调节操作条件可以控制 $\text{TiO}_2$ 晶型, $\text{TiO}_2$ 颗粒中金红石相含量随反应温度变化出现最大值,随 $\text{AlCl}_3$ 进料浓度增加和停留时间延长而提高.综合考虑操作条件对

颗粒大小和晶型结构的影响。可以得出金红石型纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的制备条件为:  $T=1143\text{ K}$ ,  $t=1.73\text{ s}$ ,  $T=1373-1473\text{ K}$ ,  $Q_w=0.036\text{ m}^3/\text{h}$ ,  $X_{\text{inlet}} \geq 0.25$ 。当  $t=1.73\text{ s}$ ,  $T=1373\text{ K}$ ,  $T_{\text{O}_2}=1143\text{ K}$ ,  $Q_w=0.036\text{ m}^3/\text{h}$ ,  $X_{\text{inlet}}=0.25$  时, TiO<sub>2</sub> 颗粒 X 射线衍射分析结果如图 6 所示。图 6 各峰对应的  $d$  值与 JCPDS 卡 211276 号金红石型 TiO<sub>2</sub> 的  $d$  值完全一致, 说明 TiO<sub>2</sub> 颗粒为纯金红石相, 该颗粒粒度分布为 30—50 nm(图 4a)。

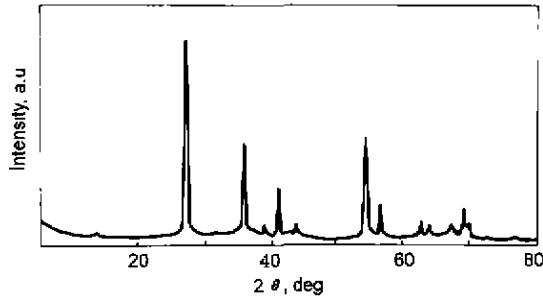


图 6 TiO<sub>2</sub> 颗粒 X 射线衍射谱图

Fig.6 XRD pattern of TiO<sub>2</sub> particles, showing particles being of the rutile structure

### 3 结论

在外径 4.8 cm、内径 3.9 cm、加热段长 95.0 cm 的刚玉高温反应器中, 利用 TiCl<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub> 高温气相氧化反应合成金红石型纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒。通过氧气预热、反应器尾部冷凝等措施控制产物粒径, 制备的类球形金红石型纳米 TiO<sub>2</sub> 粒径分布为 30—50 nm。

### 参考文献

- [1] Li Y N. *Hydrometallurgy*, 1995; 2: 25  
(李雁南 湿法冶金, 1995; 2: 25)
- [2] Tang Y Q, Zhou X W. *Mater Rev*, 1995; 9: 20  
(唐阳清, 周馨我 材料导报, 1995; 9: 20)
- [3] Chen D R, Meng Y D, Fang Y P. *Chin J Inorg Chem*, 1995; 11: 228  
(陈代荣, 孟永德, 樊悦朋. 无机化学学报, 1995; 11: 228)
- [4] Ivanda G M, Sekulic A, Music S, Popovic S, Turkovic A, Furic K. *Mater Lett*, 1996; 28: 225
- [5] Shi L Y, Hua B, Zhang J P. *Functional Mater*, 1998; 29: 136  
(施利毅, 华彬, 张剑平 功能材料, 1998; 29: 136)
- [6] Shi L Y, Li C Z, Fang D Y. *Mater Rev*, 1998; 12: 23  
(施利毅, 李春忠, 房鼎业. 材料导报, 1998; 12: 23)
- [7] Prastinis S E, Vemury S. *Powder Technol*, 1996; 88: 267
- [8] Vemury S, Prastinis S E. *J Am Ceram Soc*, 1995; 78: 2984
- [9] Li H R, Chen H S, Yang X H. *Practical Coordinating Titration*. Guangzhou: Zhongshan University Press, 1987: 227  
(李焕然, 陈焕生, 杨秀环 实用络合滴定. 广州: 中山大学出版社, 1987: 227)
- [10] Prastinis S E, Bai H, Biswas P. *J Am Ceram Soc*, 1990; 73: 2158
- [11] Yu J G. *Chem Bulletin*, 1991; 10: 25  
(余家国 化学通报, 1991; 10: 25)
- [12] Dennis R ed; Liang H F, Lu D Z trans. *Handbook of Aerosol*. Beijing: Atomic Energy Press, 1988: 162  
(Dennis R 著, 梁鸿富, 卢定正译 气溶胶手册. 北京: 原子能出版社, 1988: 162)
- [13] Shi L Y, Chen A P, Zhu Y H, Li C Z, Fang D Y. *Chem React Eng Technol*, 1999; 15: 213  
(施利毅, 陈爱平, 朱以华, 李春忠, 房鼎业. 化学反应工程与工艺, 1999; 15: 213)
- [14] Shi L Y. Ph.D. thesis, East China University of Science and Technology, 1999: 67  
(施利毅. 上海: 华东理工大学博士学位论文, 1999: 67)