

研究论文

高温气相法可控制备纳米 TiO₂

程 易, 陈家琦, 丁 石

(清华大学化学工程系, 北京市绿色反应工程与工艺重点实验室, 北京 100084)

摘要: 通过火焰反应器结构设计, 实现 TiCl₄ 高温气相氧化过程可控制备纳米 TiO₂ 粒子, 新型火焰设计保证了 TiCl₄ 低温进入高温反应区, 预热过程隔离保护喷嘴, 避免了结疤堵塞; 通过实验条件控制颗粒平均粒径和粒径分布, 较低的 TiCl₄ 气相浓度、较高的载气流速有利于小粒径 TiO₂ 颗粒的生成。载气流速增加, 中心 TiCl₄ 火焰形态由层流向湍流发展, 焰长缩短, 颗粒平均粒径减小。CH₄ 燃气流量增加, 高温反应区扩大, 颗粒停留时间增加, 颗粒尺寸增大。二次氧气的补充, 提高了氧气与 TiCl₄ 的预混, 有效地减小了产品 TiO₂ 颗粒的粒径。获得的 TiO₂ 产品平均粒径在 20~80 nm 之间。

关键词: 纳米颗粒; 高温气相合成; TiO₂; 可控制备

中图分类号: TQ 037

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 08-2103-07

Controlled synthesis of nano-sized TiO₂ powders using high-temperature vapor phase process

CHENG Yi, CHEN Jiaqi, DING Shi

(Department of Chemical Engineering, Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Controlled synthesis of nano-sized titania (TiO₂) powder was performed by an improved design of a flame reactor, where titanium tetrachloride (TiCl₄) was oxidized in vapor phase at high temperature conditions. By isolating the methane (CH₄) flames from the injection of TiCl₄, the formation of TiO₂ occurred at a certain distance from the TiCl₄ inlet, which accordingly avoided the scaling phenomenon often encountered in such processes. The particle diameter and its distribution could be effectively influenced by the operating conditions. The results showed that a lower precursor concentration and a higher carrier-gas flow rate benefited the production of smaller particles of TiO₂. The increase of the carrier-gas flow rate resulted in the transition from laminar flow to turbulent flow and the decrease of flame length, and consequently the formation of smaller particles. With increasing flow rate of CH₄, the flame, *i. e.*, the reaction zone, enlarged, causing larger particle size owing to the longer time for the formed TiO₂ to stay in the flame. While, extra oxygen supply around the center nozzle of TiCl₄ could effectively reduce the particle size of TiO₂, which may be attributed to the better initial mixing of TiCl₄ and oxygen. The nano-sized TiO₂ particles ranging from 20 nm to 80 nm on average were obtained in most of the experiments.

Key words: nano-particle; high temperature vapor-phase synthesis; TiO₂; controlled synthesis

2006-08-23 收到初稿, 2007-01-29 收到修改稿。

联系人及第一作者: 程易 (1970—), 男, 博士, 副教授。

基金项目: 全国博士学位论文作者专项基金项目 (200245)。

Received date: 2006-08-23.

Corresponding author: CHENG Yi, associate professor.

E-mail: yicheng@tsinghua.edu.cn

Foundation item: supported by the Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation of China (200245).

引 言

TiO₂ 作为一种重要的化工原料, 主要用于涂料、塑料和造纸等领域。而纳米级 TiO₂ 表现出新的理化性质, 如紫外线吸收性能和光催化活性等, 也被广泛应用于精细陶瓷、化妆品以及光催化剂等领域^[1]。

TiCl₄ 高温气相氧化生成 TiO₂ 的过程是制备纳米级 TiO₂ 颗粒的重要技术之一。不同于液相方法, 高温气相合成容易实现连续化操作和大规模生产, 而且能够获得高品质产品颗粒^[2]。已经成功工业化的氯化法钛白生产过程采用管式高温氧化炉反应器, 一般用于生产平均粒径在 200~300 nm 的(金红石型) TiO₂ 颗粒。而纳米级(约 50 nm) TiO₂ 的气相制备通常采用火焰反应器^[3]。火焰法合成纳米颗粒具有许多优点, 如火焰为前驱体的氧化、水解或者热分解有效地提供热量; 过程可控变量多, 如火焰温度、火焰结构和气氛、物质的化学剂量、产物的停留时间分布(RTD)、前驱体浓度以及进入反应区位置等。

然而, 火焰过程实际上非常复杂, 其反应时间仅有数毫秒, 产品性质在此超短接触/反应过程中决定, 且多种影响因素相互耦合。目前火焰法合成纳米 TiO₂ 的研究致力于实现对产品粒度大小和分布、分散性、晶型的控制, 并可实现与其他氧化物或催化剂的复合, 如 V₂O₅/TiO₂^[4]、Pt/TiO₂^[5] 等。温度场和粒子在高温(反应区)区域的停留时间是决定产品性质的两个关键因素。温度场主要由反应体系、气体流动与混合状态、燃料气燃烧程度等因素影响, 另外火焰中前驱体发生氧化等反应放热也会对温度场产生一定的影响。Pratsinis 等^[6]讨论了燃气、氧化剂与前驱体的不同混合方式对产物 TiO₂ 粒度和晶型的影响。Katzner 等^[7]利用不同形状电极对火焰施加电场, 研究了火焰形态、温度分布与产物的粒度、晶型的关系, 发现针状电极能最有效地改变火焰形态和温度分布, 减小 TiO₂ 一次粒径和金红石含量。为控制火焰的长度, Hansen 等^[8]设计了特殊环状喷嘴, 利用高速冷气流使火焰在一定高度猝灭, 并对加装设计器件后的火焰温度分布和气固两相流动状态进行了 CFD 模拟。实验结果表明, 火焰温度和高温区长度得到有效控制, 产物一次粒径减小。Wegner 等^[9]也进行了类似的工作。一般地, 高温区越长, 粒子停留时间也越

长, 颗粒在过程中碰撞、表面生长, 形成了大尺寸的颗粒。

文献报道的火焰法高温气相合成纳米 TiO₂, 其反应器结构相对单一, TiCl₄ 在火焰的中心进入, 直接经历高温场, 产物在高温场的停留时间无法得到有效控制。前驱体 TiCl₄ 或 TTIP(钛酸异丙脂) 经历快速高温反应, 极易在出口处结疤(TiO₂) 以致于堵塞管口, 破坏过程的连续化操作。所以, 目前火焰法高温气相合成的过程设计研究重点一方面要保证可连续操作性, 另一方面是如何实现对 TiO₂ 粒度和晶型的有效控制和调控, 其基本出发点是考虑颗粒形成的温度历史和相应的颗粒停留时间。

本文通过火焰反应器的结构设计, 有效地控制温度场和流场, 在不关闭气路的条件下可持续操作, 不仅解决了快速非均相反应典型的结疤问题, 也较好地控制了纳米 TiO₂ 的产品粒径和粒径分布。

1 实验设备

图 1 为自行搭建的热态实验装置示意图。装置可分为四大部分: 燃气系统、TiCl₄ 引入系统、火焰反应器、产品收集与尾气处理系统。燃气系统以 CH₄ 为燃料气, 与 O₂ 预混后进入火焰反应器燃烧, 在气瓶与反应器之间装有转子流量计以控制 CH₄ 和 O₂ 的流量, 调节火焰燃烧状态, 反应器之前的阻火器和止逆阀防止回火; 载气 N₂ 进入 TiCl₄ 储罐内鼓泡, 被加热的 TiCl₄ 以气态形式进入火焰反应器, TiCl₄ 的加热温度由控温系统控制, N₂ 流量由转子流量计调节; 火焰反应器由 CH₄ 火焰喷嘴和 TiCl₄ 喷嘴组成, 外围 CH₄ 焰提供反应所需高温, 中心 TiCl₄ 由 N₂ 携带进入火焰高温区域, 发生反应, TiCl₄ 喷嘴外环内可通 N₂ 做保护气, 也可以通 O₂ 以保证 TiCl₄ 反应完全; 反应后挟带颗粒的气体, 经过滤器收集产物后, 尾气经碱液吸收处理。

实验装置采用了自行设计的中心进料、外环六对称支持焰喷嘴, 结构见图 2。

文献中提及的火焰喷嘴通常为同心多层套管喷嘴, 载气(N₂, Ar 等) 携带原料以蒸气或微液滴形式从中心喷出, 环隙分别通入保护气和燃气。实验用喷嘴采用中心进料方式, 高温区域由外环 6 个支持火焰提供, 以 TiCl₄ 喷嘴为中心, 在半径 15

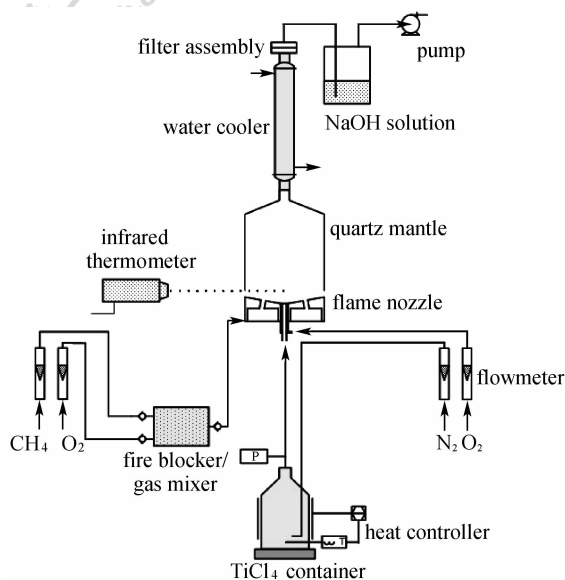


图 1 实验装置示意图

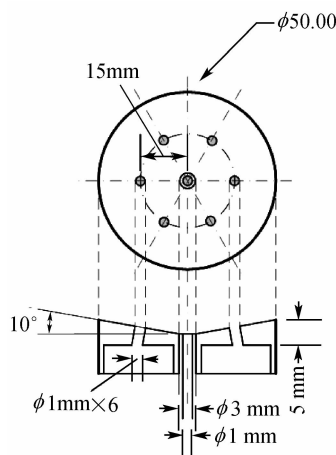
Fig. 1 Schematic drawing of experimental apparatus for synthesis of TiO₂ nano-particles

图 2 火焰喷嘴结构

Fig. 2 Configuration of flame nozzle

mm 的圆周上均匀分布。火焰喷嘴端面呈 10° 倾斜，以保证 6 个支持火焰能够向内交汇形成高温区域。中心 TiCl₄ 喷嘴直径 1 mm，外围环隙通 N₂，以防止出口段 TiCl₄ 遇水蒸气及高温 O₂ 发生反应，堵塞出口。后续实验发现，即使不通 N₂ 也不会产生堵塞现象，当环隙改为通 O₂，对实验结果产生积极影响。

2 实验结果与讨论

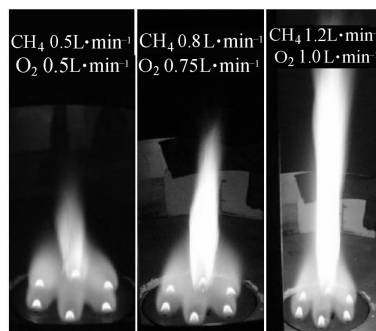
实验中火焰反应器操作连续稳定，喷嘴没有结疤现象，实验结果可重复性强。实验通过改变温度场、前驱体浓度、载气 N₂ 流量，对生成的 TiO₂

进行了高分辨率透射电镜（HR-TEM，型号：JEOL 2010F）分析，考察了不同操作参数对反应产物的影响。

2.1 温度场的影响

通过调节燃气 CH₄ 以及相应 O₂ 的流量，可以控制反应器外环支持火焰的形态，以及高温交汇区的范围和温度分布。在相同 TiCl₄ 预热温度和载气 N₂ 流量条件下，对不同 CH₄ 流量下的 TiO₂ 产品进行了分析。

从图 3 可以看出不同 CH₄ 流量下 TiCl₄ 反应的状况。中心 TiCl₄ 焰从某一高度点燃，发生反应，发出较强烈光芒。CH₄ 流量越大，TiCl₄ 焰越长越明亮。TiCl₄ 反应不局限于 CH₄/O₂ 火焰范围内，在 CH₄/O₂ 火焰交汇区以外依然明亮。

图 3 甲烷与氧气不同流量下的 TiO₂ 反应情况Fig. 3 Flames producing TiO₂ nanoparticles at different methane and oxygen flow rates (TiCl₄, 70°C; carrier-gas N₂, 1 L·min⁻¹)

不引入 TiCl₄，仅在 CH₄/O₂ 火焰存在时进行测温（图 4），得到火焰反应器中心的轴向温度分布，如图 5 所示。横坐标为测量点到中心喷嘴出口的轴线距离。需要指出的是，700°C 以下的温度由热电偶测得，这些温度所在位置不在交汇的火焰区域内，温度较低，且在红外测温仪测量最低极限及以下。

可以看出，随着 CH₄ 流量的增加，喷嘴中心轴线上的最高温度增加，高温区域范围增加。不同的火焰形态，在接近中心喷嘴的位置温度都较低，从喷嘴出口至 1.5 cm 高度处，温度迅速增加至 800°C。高温区之后，温度稳定下降，CH₄ 流量越大，同一高度处的温度越高。需要指出的是，存在 TiCl₄ 反应时的中心轴向温度分布，也即产物 TiO₂ 晶核生长所经历的温度历史，与图 5 的结果是有所差别的。但无颗粒火焰的温度分布可以定性描述有 TiCl₄ 反应存在时的颗粒生长温度历史，有利于

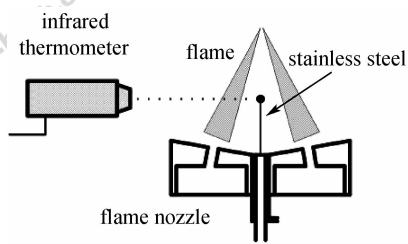


图 4 无 TiCl_4 负载时喷嘴中心轴向温度测量示意

Fig. 4 Schematic drawing of measurement of axial temperature profile above center of burner without TiCl_4 flow

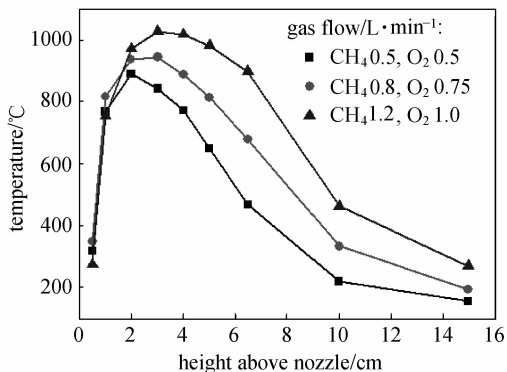
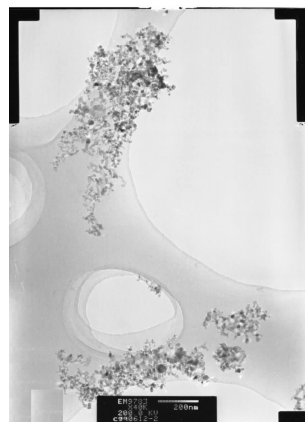


图 5 无 TiCl_4 负载时喷嘴中心轴向温度分布

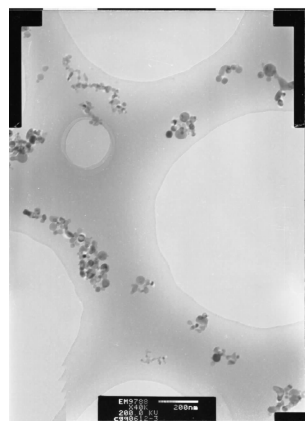
Fig. 5 Axial temperature profiles above center of burner at different methane and oxygen flow rates without TiCl_4 flow

理解后续的分析结果。

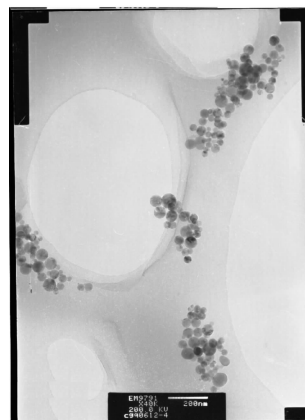
图 6 给出了不同燃气流量下 TiO_2 颗粒的 TEM 照片，放大倍数均为 40000，标尺 200 nm。 TiO_2 颗粒均以团聚体出现，其中， CH_4 流量 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下的颗粒团聚最严重 [图 6 (a)]，且颗粒之间有颈状烧结现象。颗粒由于尺寸小，呈多边形、非规整圆形。而图 6 (b) 与图 6 (c) 中的颗粒分散性要好于图 6 (a) 中的，颗粒间没有明显的颈状烧结，尤其是图 6 (c) 中，颗粒呈规则圆形，颗粒间界线分明。通过 TEM 图象的度量统计，图 6 (a) 中颗粒平均粒径约为 15 nm，图 6 (b) 中的约为 40 nm，图 6 (c) 中的约为 60 nm，且粒径比较均一。图 7 给出了与图 6 对应的局部图像，可以看出，火焰形态对颗粒形貌的影响十分显著。 CH_4 流量增加导致温度场的强度增加，使得更大的区域内能够为 TiCl_4 的氧化反应提供足够的能量。从反应时的直观形态也看出， TiCl_4 焰焰长增加，反应更加剧烈，颗粒在高温区停留时间增加，颗粒粒径增大。



(a) $\text{CH}_4 0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{O}_2 0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$



(b) $\text{CH}_4 0.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{O}_2 0.75 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$



(c) $\text{CH}_4 1.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{O}_2 1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

图 6 甲烷与氧气不同流量下 TiO_2 颗粒的 TEM 照片

Fig. 6 TEM micrographs of TiO_2 nanoparticles collected at different methane and oxygen flow rates (TiCl_4 , 70°C ; carrier gas N_2 , $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; extra O_2 , $0.6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)

2.2 前驱体浓度的影响

固定载气 N_2 流量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ，不同

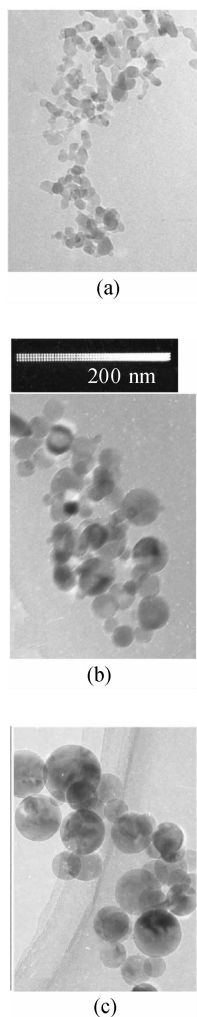


图 7 TEM 照片局部 (对应图 6)

Fig. 7 Zoomed views of selected areas from micrographs in Fig. 6

TiCl₄ 预热温度下的实验条件与 TiO₂ 粒径见表 1, 颗粒形貌如图 8 所示。在其他实验操作参数一致的情况下, 随着 TiCl₄ 预热温度的增加, TiCl₄ 气相浓度增加, 产物 TiO₂ 的一次粒径增大。样品 a、b

表 1 不同 TiCl₄ 预热温度下的实验条件与 TiO₂ 粒径

Table 1 Experiments performed at different preheating temperatures of TiCl₄

Sample	T ^① /°C	P ^② /MPa	Gas flow/L · min ⁻¹			d _p /nm	σ
			CH ₄	O ₂	N ₂ ^③		
a	24	0.0016	0.8	0.75	0.5	22.6	1.675
b	56	0.0070	0.8	0.75	0.5	50.7	1.549
c	58	0.0076	0.8	0.75	0.5	—	—
d	90	0.0251	0.8	0.75	0.5	85.1	1.526

① Preheated temperature of TiCl₄;

② Vapor pressure of TiCl₄, $\lg P$ (mmHg) = 7.64433 - 1947.6/T (K);

③ Carrier gas N₂.

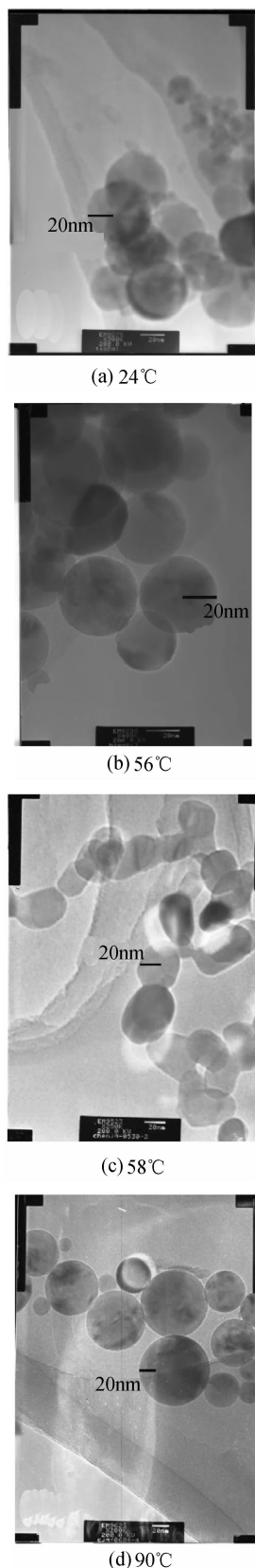


图 8 不同 TiCl₄ 预热温度下的 TiO₂ 颗粒形貌
Fig. 8 TEM micrographs of TiO₂ nanoparticles collected at different preheating temperatures of TiCl₄

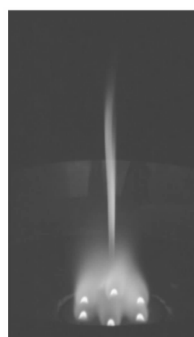
和 d 利用 Zeta 电位仪的分析结果分别是 22.6 nm、50.7 nm 和 85.1 nm，几何标准方差均在 1.5 左右。由图 8 可以明显看出，样品 a 团聚情况严重，可能与平均粒径较小有关。

增加 TiCl_4 气相浓度，凝结和表面生长引起的颗粒生长速度增大，随着反应进行，气相过饱和度急剧降低，晶核成长速率超过气相成核速率，而在高 TiCl_4 气相浓度条件下，这种情况在更短时间内发生，表现为颗粒一次粒径增大。

2.3 载气流量的影响

载气流量影响中心喷嘴出口气体的流动状态， N_2 流量低时，中心流体对外围火焰影响较小； N_2 流量高时，导致中心的 TiCl_4/N_2 流对支持火焰产生干扰，外围火焰向中心靠拢，高温区集中，范围变小，而且载气流量增加，带出更多的 TiCl_4 ，使得其氧化反应更为剧烈。

图 9 给出了上述两种火焰的对比照片，可以看出，载气流量增大后， TiCl_4 浓度高， TiCl_4 火焰明亮区域宽而短，反应影响到了支持火焰，支持火焰向中心靠拢，高度减小。对应图 9 (a) 中的火



(a) $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$



(b) $2.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$

图 9 不同载气流量下反应情况

Fig. 9 Flames producing TiO_2 at different carrier gas flow rates (TiCl_4 47°C , CH_4 $0.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ and O_2 $0.75 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)

焰行为，颗粒平均一次粒径约为 30 nm，而对应图 9 (b) 中的火焰场，颗粒平均一次粒径约为 15 nm。这主要是由于颗粒在高温区停留时间的不同造成的。

2.4 环隙通氧的影响

实验装置在中心 TiCl_4 进料喷嘴外设置了环隙通气管路，可通入 N_2 以防止 TiCl_4 在出口遇高温 O_2 或 H_2O 气体反应造成堵塞。实验发现，由于 TiCl_4 低温注入，经历一段预热过程，因此通入 N_2 与否均不会造成堵塞。改通 O_2 ，研究了环隙通 O_2 对产物 TiO_2 的影响，表 2 为使用 Zeta 电位仪对 TiO_2 产品粒径分析的结果。

表 2 环隙 O_2 对产物粒径的影响

Table 2 List of experiments performed with/without extra O_2 supply through tube outside center nozzle for TiCl_4

Case No.	TiCl_4 temp./ $^\circ\text{C}$	Gas flow/ $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$				d_p /nm	σ
		CH_4	O_2	N_2	Extra O_2		
1	90	1.2	1.0	0.5	0	88.8	1.518
2	90	1.2	1.0	0.5	0.6	35.1	1.457

由表 2 可见环隙通 O_2 前后， TiO_2 颗粒平均粒径变化显著。不通氧气时，平均粒径为 88.8 nm；通 O_2 后，减小到了 35.1 nm。造成颗粒粒径减小的原因可能为：环隙 O_2 通入使得 TiCl_4 开始反应前与 O_2 获得较好的混合， TiCl_4 气相反应速率增大，初期与充足 O_2 反应生成大量单体，高的单体过饱和度使得 TiO_2 成核快速且分散，而 TiCl_4 在反应初期被大量消耗，浓度减小，也使得后期颗粒表面生长速率减小，颗粒生长得到抑制。没有环隙 O_2 的情况， TiCl_4 在缺氧环境首先预热，与外围火焰争取环境中的 O_2 ，初期反应速率有限，使得 TiCl_4 局部过量，促进了 TiO_2 颗粒的进一步生长过程。另外，环隙 O_2 使火焰燃烧更为充分，高温区集中、区域小，这也是原因之一。

2.5 产物晶型

对实验中无环隙 O_2 进入的工况，使用装有冰水混合物的锥形瓶底进行样品收集，对获得的 TiO_2 颗粒进行了晶型分析。图 10 为样品的高分辨 TEM 图像和选区电子衍射图案。

XRD 分析结果表明，收集得到的样品中金红石相与锐钛相大约各占一半。对图 11 中峰型计算得到锐钛相含量占 49.89%，金红石相 50.25%。

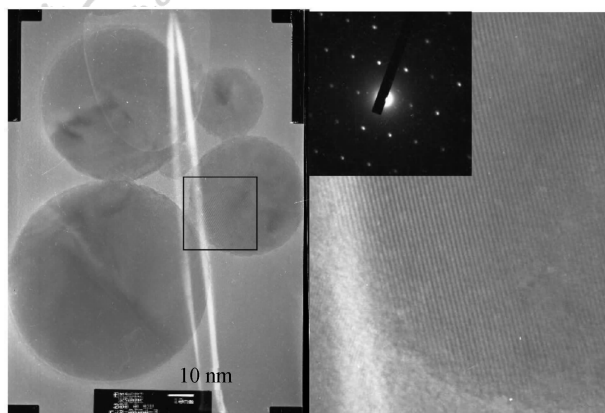


图 10 TiO₂ 产物的高分辨 TEM 与选区电子衍射图像
Fig. 10 HRTEM and SAED images of TiO₂ nanoparticles collected in experiment (case 1 listed in Table 2)

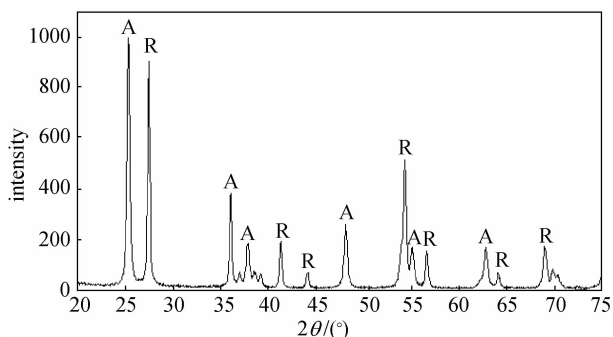


图 11 产物 TiO₂ 的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD pattern of powders collected in experiment (case 1 listed in Table 2)

3 结 论

TiCl₄ 高温气相氧化生成 TiO₂ 过程受多种因素的影响。本研究利用自行设计的新型火焰反应器制备了纳米级别的 TiO₂ 颗粒，反应过程连续，喷嘴不存在堵塞现象。在一定的实验条件下，实现了颗粒平均粒径 30 nm 以下的纳米 TiO₂ 制备，颗粒粒径分布较窄。实验研究了不同操作条件对产品 TiO₂ 的影响，发现较低的 TiCl₄ 气相浓度、较高的载气流速有利于小粒径的 TiO₂ 颗粒生成。随着 TiCl₄ 预热温度的升高，TiCl₄ 气相浓度增加，生成颗粒平均尺寸增大；随着载气流速的增加，中心 TiCl₄ 火焰形态由低流量时的层流向高流量时的

湍流发展，焰长缩短，颗粒粒径减小。对于实验用火焰反应器，外围支持火焰的形态和燃烧状态能够明显地影响产品形貌。随着 CH₄ 流量增加，高温交汇区范围扩大，颗粒停留时间增加，颗粒尺寸增大；二次氧气的补充能够有效地减小产品 TiO₂ 颗粒的粒径。实验制得的 TiO₂，锐钛相与金红石相含量相当，具体的晶型转化机理和调控原则还有待进一步研究。

References

- [1] Zu Yong (祖庸). Performances and applications of ultra-fine titania particles. *Titanium Industry Progress* (钛工业进展), 1996, **13** (5): 37-40
- [2] Yao Chao (姚超), Wu Fengqin (吴凤芹), Lin Xiping (林西平), Wang Xin (汪信). Synthesis of nanosized titanium dioxide in gas phase. *Modern Chemical Industry* (现代化工), 2004, **24** (9): 14-17
- [3] Rosner D E. Flame synthesis of valuable nano-particles: recent progress/current needs in areas of rate-laws, population dynamics, and characterization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, **44** (16): 6045-6055
- [4] Stark W J, Wegner K, Pratsinis S E, Baiker A. Flame aerosol synthesis of vanadia-titania nanoparticles; structural and catalytic properties in the selective catalytic reduction of NO by NH₃. *Journal of Catalysis*, 2001, **197** (1): 182-191
- [5] Johnnessen T, Koutsopoulos S. One-step flame synthesis of an active Pt/TiO₂ catalyst for SO₂ oxidation—a possible alternative to traditional methods for parallel screening. *Journal of Catalysis*, 2002, **205** (2): 404-408
- [6] Pratsinis S E, Zhu W, Vemuty S. The role of gas mixing in flame synthesis of titanium powders. *Powder Technology*, 1996, **86** (1): 87-93
- [7] Katzer M, Weber A P, Kasper G. The effects of electrical fields on growth of titania particles formed in a CH₄-O₂ diffusion flame. *Journal of Aerosol Science*, 2001, **32** (9): 1045-1067
- [8] Hansen J P, Jensen J R, et al. Synthesis of ZnO particles in a quench-cooled flame reactor. *AIChE Journal*, 2001, **47** (11): 2413-2418
- [9] Wegner K, Pratsinis S E. Nozzle-quenching process for controlled flame synthesis of titania nanoparticles. *AIChE Journal*, 2003, **49** (7): 1667-1675