

TiCl₄-O₂ 体系高温反应制备超细 TiO₂ 光催化材料的研究*

施利毅[†] 李春忠 房鼎业[†] 张剑平[‡] 朱以华 陈爱平

(华东理工大学技术化学物理研究所 上海 200237)

[†](华东理工大学化工系 上海 200237) [‡](上海大学化学化工学院 上海 200072)

摘 要

高温管式气溶胶反应器中, 利用 TiCl₄ 气相氧化制备超细 TiO₂ 光催化材料, 研究了停留时间和反应温度对粒子形态的影响. 结果表明 TiO₂ 粒度随停留时间延长和反应温度升高而增大; 金红石相含量随停留时间延长而增加, 当反应温度 1300°C 时, 粒子中金红石含量出现最大值. 以偶氮染料活性艳红 X-3B 为模拟废水, 考察粒子光催化活性. 光催化活性与粒径和晶型等形态指标有关, 等效粒径 36.4nm、金红石含量 18.97%TiO₂ 的活性高于商品 P25 和 SH-1.

关 键 词 光催化材料, 二氧化钛, 超细粒子, 气溶胶, 染料废水

分 类 号 TQ 036, O 643

1 前言

环境友好型光催化技术具有能耗低、易操作、无二次污染等特点, 且有望利用太阳能, 在环境治理、有机合成、光解水等领域显示广阔的应用前景^[1]. TiO₂ 化学性质稳定、难溶无毒、成本低, 是理想的光催化材料. TiO₂ 形态结构对光催化活性有较大影响^[2,3], 其中超细材料显示较高的催化活性. 目前光催化研究中大都采用商品 TiO₂, 研究者难以根据光催化反应特点来优化催化剂形态指标, TiO₂ 光催化剂的制备和形态控制引起了人们的重视^[4,5]. 制备超细 TiO₂ 的方法主要有液相法(包括沉淀法^[4]、溶胶-凝胶法^[5]和 W/O 微乳液法^[6]等)和气相反应法^[7]. 液相法反应周期长、三废量较大, 且首先得到非晶态粒子, 高温下发生晶型转变, 但煅烧过程极易导致粒子烧结或团聚; 气相反应法中的 TiCl₄ 气相氧化法具有成本低、原料来源广等特点, 能快速形成锐钛型、金红石型或混合晶型 TiO₂ 粒子, 后处理简单、连续化程度高^[7]. 目前该法主要用于生产 250nm 左右的金红石型涂料钛白, 用于制备光催化材料的报道很少.

本文在电加热气溶胶反应器中利用 TiCl₄ 氧化反应制备超细 TiO₂, 采用 TG-DTA、XRD、TEM、EDS、BET 比表面积测定等手段对材料进行表征; 研究停留时间和反应温度对 TiO₂ 粒径和金红石含量的影响; 以难生化降解偶氮染料活性艳红 X-3B 溶液为模拟废水, 根据光照下染料降解率考察材料光催化活性.

* 1999-01-08 收到初稿, 1999-03-08 收到修改稿 国家九五攻关项目 96-554-02, 国家自然科学基金项目 (29506045)

施利毅: 男, 36 岁, 博士, 副教授, 上海大学化学化工学院工作

2 实验部分

2.1 TiO_2 超细粒子制备和表征

2.1.1 制备工艺

TiO_2 制备工艺流程如图 1 所示. 反应器为刚玉, 外径 4.8cm, 内径 3.9cm, 加热段长 95.0cm, 用高温管式炉加热, 反应温度 $900\sim 1400^\circ\text{C}$. 氮气经纯化器纯化后分成三路: 一路以 $0.036\text{m}^3/\text{h}$ 流量进入 TiCl_4 汽化器携带 TiCl_4 (化学纯) 蒸汽, 汽化器温度为 $80\pm 1^\circ\text{C}$, TiCl_4/N_2 经电预热器预热至 435°C 后进入反应器; 一路氮气用于调节停留时间, 预热 150°C 后, 与 TiCl_4/N_2 混合经套管喷嘴内管进入反应器. 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物系的体积流量之比; 还有一路氮气作为冷却气体进入反应器尾部, 该气体紧贴器壁面运动, 并形成气膜, 防止粒子在反应器表面淀积; 氧气预热至 870°C 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 Cl_2 和未反应的 TiCl_4 等采用稀碱吸收.

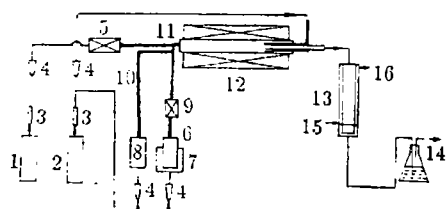


图 1 TiO_2 粒子制备工艺流程图

Fig. 1 Experimental apparatus for preparation of TiO_2 particles

1. O_2 steel cylinder; 2. N_2 steel cylinder; 3. Gas purifier; 4. Flow indicator; 5. O_2 preheater; 6. TiCl_4 gasifier; 7. Heated water bath; 8. N_2 preheater; 9. TiCl_4 preheater; 10. Insulating lining; 11. Reactor; 12. Electric furnace; 13. Particle collector; 14. Chlorine absorber; 15. Cooling Water inlet; 16. Cooling water outlet

2.2.2 实验方法

光反应器为自制三层同心圆筒形玻璃容器, 中间悬有 GGZ-300W 中压汞灯 (上海亚明灯泡厂生产), 内套管内通冷却水, 外套管外为恒温水槽, 内外套中间放置反应液, 溶液温度为 $30\pm 1^\circ\text{C}$. 配制 2000ml 浓度为 $50\text{mg}/\text{L}$ 的 X-3B 溶液, 控制起始 $\text{pH}=5.2$ (上海雷磁仪器厂 PHS-2C 型 pH 计测定), 加入催化剂浓度为 $3.0\text{g}/\text{L}$, 超声分散 10min 左右, 然后将混合液加入到反应器中, 采用强力搅拌保持粒子分散均匀; 通过实验消除外扩散影响, 固定搅

2.1.2 粒子表征

利用 Philips S-570 扫描电镜 (SEM) 上的 Hitachi EDAX PV-9900 能谱仪 (EDS) 分析粒子成份, 材料热重 - 差热分析 (TG-DTA) 在 Netzsch STA429 综合热分析仪上进行; 利用 Rigaku D/max-RB 日本理学 X 射线衍射仪测定粒子晶型和含量, 通过宽化实验, 采用 Scherrer 公式计算平均晶粒尺寸 d_{XRL} ; 利用 Jeol Co., JEM-1200EXII 透射电镜 (TEM) 观察粒子形貌, 用统计方法计算平均粒径 d_{TEM} ; BET 比表面积 σ 由北京分析仪器厂生产的 ST-03A 比表面积测定仪测定, 根据 σ 值计算等效粒径 d_{BET} .

2.2 光催化实验

2.2.1 实验原料

实验合成 TiO_2 ; 商品 TiO_2 (Degussa P25, 等效粒径 23.2nm , 金红石含量 24.67% ; 上海钛白粉厂 SH-1, 等效粒径 93.9nm , 金红石含量 (0.1%) ; 活性艳红 X-3B 由上海染料化工八厂提供.

速为 400rpm. 紫外灯经预热后计时反应, 同时从反应器底部布气管通入氧气, 氧气流量为 0.14m³/h. 根据染料降解率来衡量材料光催化活性. 当 X-3B 浓度 <32mg/L 时, 染料溶液最大吸收波长 536nm 处吸光率 A 与浓度 C 之间关系遵守朗白-比耳定律, 即 $A = \epsilon bC$, 则 X-3B 剩余百分率 $C/C_0 = A/A_0$. 反应过程中每隔 5min 抽取 5mL 反应液, 经 0.2 μm 微孔膜过滤后, 采用 Lambda2 UV-VIS 分光光度计 (PE Co.) 测定溶液吸光度, 计算染料降解率.

3 结果和讨论

3.1 材料形态结构

部分样品制备条件如表 1 所示.

表 1 样品制备条件

Table 1 Preparation conditions of the samples

Samples	$C_1/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	t/s	$T/^\circ\text{C}$
A	6.94×10^{-4}	1.73	1100
B	6.94×10^{-4}	1.73	1400

C_1 : TiCl_4 concentration ; t : Residence time ; T : Reaction temperature

3.1.1 粒子化学成分

样品 A 的 EDS 分析如图 2 所示. 图中只存在 $\text{TiK}\alpha$ 峰, 说明粒子为 Ti 化合物.

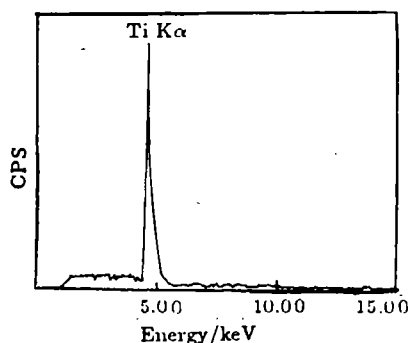


图 2 样品 EDS 谱图

Fig. 2 EDS pattern of sample A

3.1.2 粒子相态分析

样品 B 的 TG-DTA 分析结果如图 3 所示. 从热重分析可知, 由于高温气相反应合成的样品中含水或其它杂质极少, 故基本上无失重. 从差热曲线可知, 样品在 1300 $^\circ\text{C}$ 左右有一放热峰, 但没有重量变化, 故对应的是粒子晶型转变温度, 为粒子中锐钛相向金红石相的转变.

样品 A、B 作 XRD 分析, 结果如图 4 所示. 其中样品 A 和 B 在 $2\theta=25.26$ 和 $2\theta=27.48$ 等处分别出现锐钛型 TiO_2 和金红石型 TiO_2 特征衍射峰, 参照 Spurr 和 Myers 提供的方法^[8], 计算样品 A 中金红石含量 W_R 为 7.18%, 样品 B 中 W_R 为 23.40%.

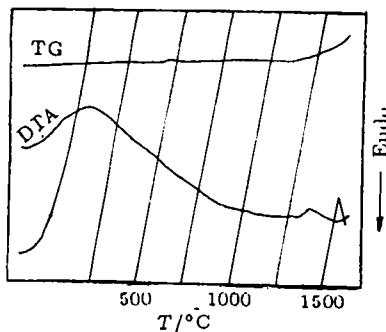


图 3 样品 TG-DTA 曲线

Fig. 3 TG-DTA curve of sample B

3.1.3 粒子形貌和大小

样品 A、B 的 TEM 照片如图 5 所示. 不同测量方法分析粒径结果如表 3 所示.

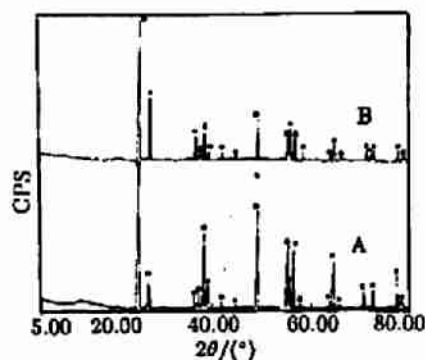


图 4 样品 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of the samples

○ Anatase TiO_2 ; ● Rutile TiO_2

根据比表面积计算的等效平均颗粒尺寸比, 由 XRD 法和 TEM 法测定的结果要大些, 这是合理的. 因为 XRD 法测定的是样品平均晶粒尺寸, TEM 法观察测定的是样品颗粒尺寸, 由比表面积计算出的是样品等效平均直径. 每个颗粒可能由若干晶粒构成, 而颗粒之间又可能产生不同程度的聚结, 从而使样品的比表面积减小, 因而等效粒径也相当于团聚体尺寸^[9].

3.2 操作参数对材料形态的影响

3.2.1 晶型和含量

停留时间和反应温度对材料晶型有明显影响. $C_1 = 6.94 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $T = 1400^\circ\text{C}$, 不同停留时间时粒子 XRD 分析如图 6 所示.

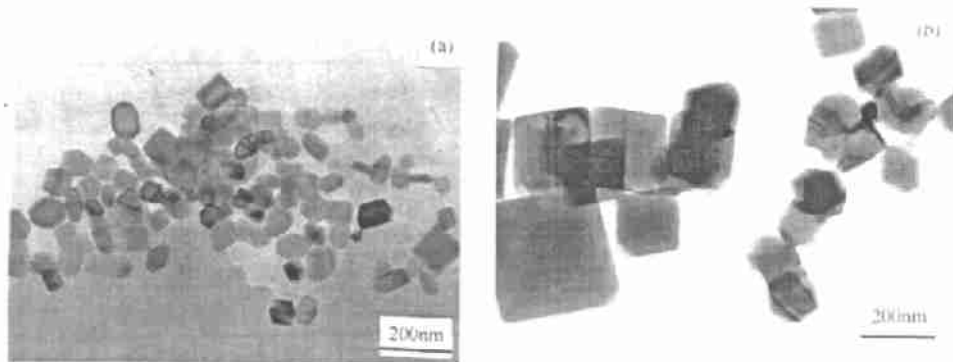


图 5 样品 TEM 照片

Fig. 5 TEM photographs of the samples

表 2 样品粒径分析

Table 2 Particle sizes of the samples

Samples	d_{TEM}/nm	d_{BET}/nm	d_{XRD}/nm
A	51.6	59.2	47.8
B	82.5	88.7	63.4

随着停留时间延长, 锐钛相特征衍射峰逐渐减弱, 金红石相特征衍射峰逐渐增强. TiCl_4 氧化反应初期以形成锐钛 TiO_2 分子簇为主, 接着发生如下竞争反应^[10]: 锐钛分子簇或生长成锐钛粒子, 或转变成金红石分子簇. 停留时间延长, 锐钛分子簇有足够时间转变成金

金红石分子簇; 另外晶体形成过程中, 原子重建得到稳定排列需要一定时间, 因此金红石含量随停留时间延长而增大。

$C_1=6.94\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 、 $t=1.73\text{s}$ 时, 金红石含量随反应温度的变化如表 3 所示。金红石含量在 $T=1300^\circ\text{C}$ 时出现最大值。Mackenzie 等^[11] 研究发现, 锐钛相向金红石相转变的活化能是 400kJ/mol 的量级, 则金红石含量应随反应温度提高而显著增大。本实验中出现了金红石含量最大值。虽然锐钛分子簇转变成金红石分子簇的速率很快, 但是一旦锐钛簇分子生长成锐钛粒子, 晶型转变过程便终止。随着反应温度的提高, 晶型转变速率增大(锐钛粒子表面金红石核的形成速率和径向生成速率增大), 使金红石含量提高, 但反应温度高到一定值时(本研究中为 1300°C), 一方面均相成核速率随温度升高而大大加快, 形成大量锐钛分子簇, 然后碰撞凝并形成锐钛粒子。另一方面 TiO_2 粒子中晶体的缺陷浓度强烈地影响锐钛向金红石转变的速率, 高温下晶体缺陷大大减少, 使转变速率变慢。两种温度作用机制使金红石含量在 1300°C 时出现最大值。

3.2.2 粒子大小

图 7 是 $C_1=6.94\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 、 $T=1400^\circ\text{C}$ 、 $t=1.26$ 、 1.83 和 1.95s 时粒子 TEM 照片。随着停留时间延长, 粒子变大。气相反应器中, 反应物的消耗对粒子成核速率的影响比对生长速率的影响大, 因为成核速率对体系中产物单体过饱和度更加敏感。随着反应进行, 过饱和度迅速降低。反应初期以成核为主, 而在反应后期成核

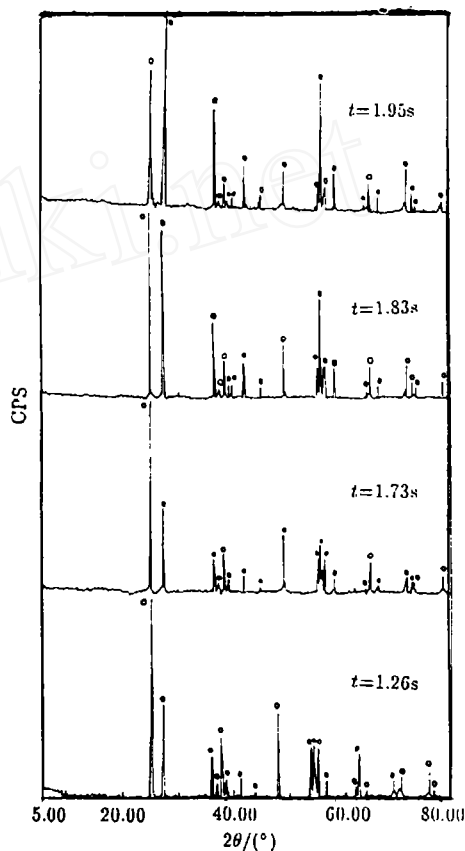


图 6 不同停留时间时 TiO_2 粒子 XRD 谱图
Fig. 6 XRD patterns of TiO_2 synthesized at different residence times

○ Anatase TiO_2 ; ● Rutile TiO_2

表 3 反应温度对金红石相含量的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on the rutile contents

$T/^\circ\text{C}$	1000	1100	1200	1300	1400	1500
$W_{\text{R}}/\%$	1.71	7.18	25.98	29.09	23.40	13.94

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, 只是延长了粒子生长时间, 因此产物粒径增大, 比表面积减小。

$C_1=6.94\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 、 $t=1.73\text{s}$ 时, 反应温度对粒子大小影响如图 5 所示。随着反应温

度升高, 粒子变大. 粒子比表面积分析结果如表 4 所示, 反应温度升高, 比表面积减小. 气相反应器中, 超细粒子形成过程包括气相化学反应、表面反应、均相成核、非均相成核、凝

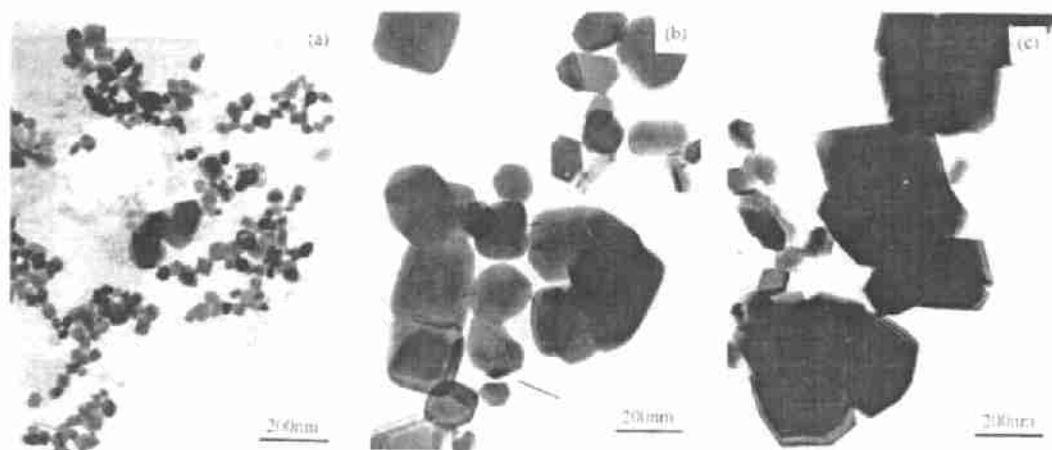


图 7 不同停留时间时 TiO_2 粒子 TEM 照片

Fig. 7 TEM photograph of titania synthesized at different residence times

表 4 反应温度对粒子比表面积的影响

Table 4 Effect of reaction temperature on BET surface area of the particles

$T/^{\circ}\text{C}$	1000	1100	1200	1300	1400	1500
$\sigma/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	30.9	29.4	24.3	21.3	18.4	10.8
d_{BET}/nm	50.6	59.2	64.3	73.4	84.9	144.7

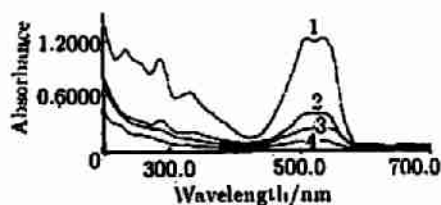


图 8 不同时间 X-3B 溶液紫外-可见光谱图

Fig. 8 UV-VIS pattern of X-3B recorded at different time intervals

1. 0min; 2. 15min; 3. 30min; 4. 45min

3.3 粒子光催化活性

以 $C_0=6.94\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 、 $t=1.73\text{s}$ 、 $T=1400^{\circ}\text{C}$ 时制备的粒子为催化剂 (以 Aerosol 1 表示, 等效粒径 35.3nm、金红石相含量 18.97%), 光照过程 X-3B 溶液紫外可见光谱分析如

并和聚集或烧结等基元步骤. 各步骤的相对重要性决定了产物粒子性能的差异. 在高温下气相反应速率非常快, 以致温度变化对成核速率的影响已不显著; 而温度升高, 粒子表面单分子外延和表面反应速率加快, 同时气体分子平均自由程增大, 粒子之间碰撞加剧, 颗粒凝并速率增大, 粒子间易发生凝并长大; 另外, 由于反应器中初生粒子相当细小, 颗粒边界表面能很大, 小粒子极易逐渐扩散, 熔合形成大粒子, 从而降低表面能, 反应温度越高, 晶界扩散速率越快, 烧结驱动力越大^[12], 从而导致粒子比表面积减小、粒径增大.

图 8 所示. 处理前溶液在 $\lambda=536\text{nm}$ 处有特征吸收峰, 随着反应进行, 该峰强度逐渐降低, 至 45min 时, 该峰基本消失, 说明染料分子中发色不饱和共轭键 $-\text{N}=\text{N}-$ 被打开, 而且此时 200~300nm 附近苯环等基团的吸收峰也基本消失, 该现象与 $\cdot\text{OH}$ 氧化偶氮染料过程极为相似, 大致可认为光催化氧化也主要由 $\cdot\text{OH}$ 或类似强氧化基团引起^[13].

当 TiO_2 受到能量大于禁带宽度的光照射时, 价带上的电子跃迁到导带上, 从而产生光生电子 (e^-) 和空穴 (h^+) 对, 光生载流子跃迁到 TiO_2 表面后, 分别与表面吸附的 H_2O 、 OH^- 、 O_2 发生反应, 产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 等强氧化性基团^[14], 与染料分子反应, 使其降解, 最终完全矿化.

以 Aerosol 1、P25、SH-1 为光催化剂, X-3B 剩余百分率随光照时间 t_1 变化如图 9 所示.

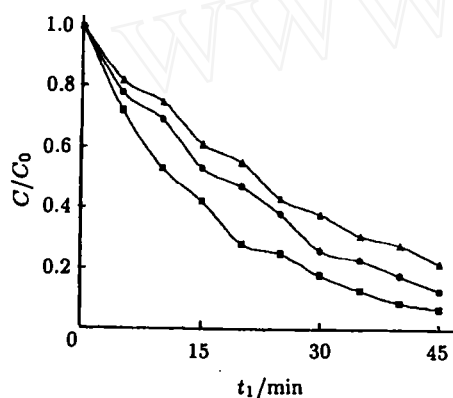


图 9 X-3B 剩余百分率与反应时间的关系
Fig. 9 Relationship between C/C_0 and reaction time
—●— P25; —■— Aerosol 1; —▲— SH-1

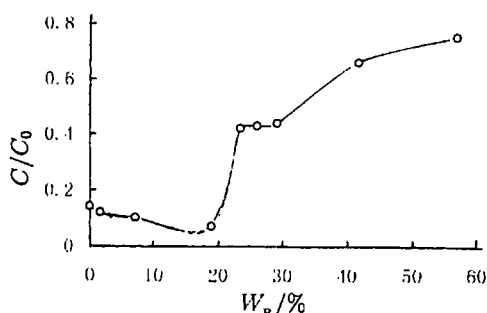


图 10 金红石含量对光催化活性的影响
Fig. 10 Effect of rutile content on the photoactivity of the particles
Illumination time: 30min

其中, Aerosol 1 光催化活性最强、P25 次之、SH-1 最弱. 光催化活性主要由催化剂吸收光能力、电荷分离和向底物转移的效率决定, 这些性能与粒子大小、晶型和表面状态等密切相关^[2,3]. TiO_2 的吸光能力越强, 光照产生的电子-空穴对越多. 当它们被底物捕获时, 引起氧化还原反应的几率越大, 光催化活性也就越高. 分析三种粒子悬浮液 (粒子浓度 0.01%) 的 UV-VIS 吸收情况 (图略) 可知, Aerosol 1 对波长 300~370nm 的光有明显吸收, 由于实验光源主谱波长为 365nm, 光照条件下 Aerosol 1 中价带电子易被激发产生电子-空穴对; P25 粒径很小, 吸收峰蓝移, 在 290nm 附近, 光催化实验中主要吸收光源中一小部分紫外光; SH-1 粒径较大, 对紫外和近紫外光吸收均较弱, 价带电子不易被激发, 光催化活性下降. 除吸光能力外, TiO_2 光催化活性还取决于能否使其表面产生的电子-空穴对发生有效分离, 该性能与粒子晶型含量有关. 实验合成各超细粒子中金红石相含量对光催化活性影响如图 10 所示.

随着粒子中金红石相含量增加, X-3B 剩余百分率减小, 粒子光催化活性提高, 金红石含量为 18.97% 时光催化活性最高, 金红石含量进一步提高时, 光催化活性下降. 根据高温

气相反应器中 TiO_2 粒子成核-生长和晶型转化机理^[10]可知,一定条件下形成的混合晶型 TiO_2 粒子,其内部为锐钛相、表面为金红石相,两种相态 TiO_2 紧密毗连 (close juxtaposition). 当光照射在 TiO_2 粒子上时,表面层金红石型 TiO_2 被激发,由于两种晶型 TiO_2 导带和阶带能级的差异,光生电子从金红石型 TiO_2 向锐钛相 TiO_2 扩散,而空穴则由锐钛相向金红石相扩散,由此减少了电子和空穴复合几率,光生载流子有效分离,粒子光催化活性提高. 金红石含量过高时,粒子光催化活性的下降与金红石型 TiO_2 表面吸附氧气的能力和粒子禁带宽度等因素有关. 根据半导体粒子光催化氧化反应机制^[14], TiO_2 表面吸附氧在光催化反应中具有重要作用,它可作为光致电子俘获剂、 $\cdot\text{OH}$ 的另一个来源以及羟基化产物进一步氧化反应的氧化剂. 由于金红石型 TiO_2 粒子表面吸附氧的能力大大弱于锐钛型 TiO_2 ^[11 A#,12], 导致金红石含量过高时,粒子光催化活性下降;另外,锐钛型 TiO_2 粒子禁带宽度为 3.2eV, 而金红石型 TiO_2 粒子禁带宽度仅为 3.0eV, 激发产生的电子-空穴对易复合,从而降低金红石型 TiO_2 的催化活性,陈士夫^[4]、Sclafani^[5]等采用液相法合成的 TiO_2 时发现类似现象.

4 结论

在高温管式气溶胶反应器中,利用 TiCl_4 氧化制备超细 TiO_2 光催化材料,调节反应温度和停留时间可以控制粒子形态. TiO_2 粒度随停留时间延长和反应温度升高而增大;金红石相含量随停留时间延长而增加,当反应温度 1300°C 时粒子中金红石相含量出现最大值. TiO_2 光催化活性与粒径和晶型等形态指标有关. 当粒子中金红石相含量为 18.97% 时,光催化降解 X-3B 的活性最高,该现象归因于不同晶型 TiO_2 之间光生载流子的输运和分离.

参 考 文 献

- 1 Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. *Photocatalysis Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley, 1994
- 2 Okamoto K, Yamamoto Y, Tanaka H, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1985, **58**: 2015-2022
- 3 Pelizzetti E, Minero C. *Comments Inorg. Chem.*, 1993, **15** (5,6): 297-337
- 4 Sclafani A, Palmisano L, Schiavello M. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**: 829-832
- 5 陈士夫, 赵梦月, 陶跃武. 化学工业与工程, **12** (2): -8
- 6 施利毅, 华 彬, 张剑平. 功能材料, 1998, **29** (2): 136-139
- 7 施利毅, 李春忠, 房鼎业. 化工生产与技术, 1997, (4): 1-5,10
- 8 Spurr R A, Myers H. *Anal. Chem.*, 1957, **29**: 760-762
- 9 程虎民, 马季铭, 赵振国等. 高等学校化学学报, 1996, **17** (6): 833-837
- 10 Kobata A, Kusakabe K, Morooka S. *AIChE J.*, 1991, **37** (3): 347-359
- 11 Mackenzie K. *Trans J. Brit. Ceram. Soc.*, 1975, **74**: 29-34
- 12 Yang G X, Zhuang H R, Biswas P. *Nanostructured Materials*, 1996, **7** (6): 675-689
- 13 Spadaro J T, Isabelle L, Ranganathan V. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**: 1389-1393
- 14 Zhao M Y, Chen S F, Tao Y W. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1995, **64**: 339-344

Ultrafine Titania Photocatalytic Materials Synthesized by High Temperature Reaction in $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ System

SHI Li-Yi[†] LI Chun-Zhong FANG Ding-Ye[†]

ZHANG Jian-Ping[†] ZHU Yi-Hua CHEN Ai-Ping

*(Institute of Technical Chemistry and Physics, East University of Science & Technology
Shanghai 200237 China)*

[†]*(Department of Chemical Engineering, East University of Science & Technology,
Shanghai 200237 China)*

[†]*(School of Chemistry and Chemical Engineering Shanghai 200072 China)*

Abstract

Ultrafine titania particles were synthesized by the gas-phase oxidation of titanium tetrachloride in a high temperature tubular aerosol flow reactor. The measurement of EDS, TG-DTA, TEM, XRD and BET surface area was used to characterize the particles. The effect of residence time and reaction temperature on the morphology of titania particles was investigated. The results showed the average particle size of titania became larger and rutile weight fraction increased as the residence time increased, and the maximum rutile weight fraction was attained at 1300°C and the particle size increased with increasing temperature. The prepared particles and commercial TiO_2 were employed for photocatalytic degradation of azo dye active red X-3B in aerated solution. The results showed that the photoactivity of the titania particles of average size 35.3nm and 18.97% rutile fraction was higher than that of P25 and SH-1.

Key words photocatalytic materials, titania, ultrafine particle, aerosol, dyeing wastewater