

文章编号:0490-6756(2000)02-0222-04

Ti₂O₃ 的气固合成研究

赖琼钰*, 卢集政

(四川大学化学学院, 成都 610064)

摘要:采用 TiO₂ 作为原料与载带氯化钛的氢气高温合成单相 Ti₂O₃. 研究了氢气的流量、载带物的种类、载带物量、固气反应温度、反应时间等对产物物相的影响. 产物经 XRD 谱分析结果表明, 合成单相 Ti₂O₃ 的较好实验条件是: 氢气流量 90 mL/min, 载带物为 TiCl₄ (25%), 反应时间 4h.

关键词: Ti₂O₃; 气固合成; 氢还原; XRD

中图分类号: O611.62

文献标识码: A

Ti₂O₃ 为六方晶系金刚砂型氧化物, 作为电子施主可在使 O₃ 生成 O₃⁻ 的反应中起催化作用而将臭氧去除^[1], 由 Ti₂O₃, TiO₂ 和 Li₂CO₃ 在 750~800 °C 烧结生成的尖晶石化合物 Li_xTi₂O₄ 是一种氧化物超导体 (T_c = 13.7 K)^[2], 这类锂钛复合氧化物还可以作为电化学插层电极材料而用于可充电电池中^[3]. 另外, 掺有 Ti₂O₃ 的 Al(PO₃)₃ 玻璃, 在 590nm 处有最大的光吸收, 对应于 ²T_{2g}-²B_{1g} 和 ²T_{2g}-²A_{1g} 钛在 Al(PO₃)₃ 中的电子转换, 因而使该玻璃与现在用的激光玻璃相比具有更加优良的物理特性^[4].

一般来说, 中间价态氧化物的合成方法有三种^[5]: 一是于高温下以适当的氧化剂氧化单质或较低元素氧化物; 二是用 H₂ 或 CO 在高温下还原高价氧化物; 三是对应的金属单质还原金属氧化物. 由于 TiO₂ 和 Ti₂O₃ 之间存在八种以通式 Ti_nO_{2n-1} (n = 3~10) 存在的中间氧化物, 这使合成单相 Ti₂O₃ 较为困难. 我们采用 TiO₂ 与载带 TiCl₄ 的 H₂ 气反应, 在一定的温度、H₂ 气流量及一定的反应时间等条件下合成出了单相 Ti₂O₃ 紫色氧化物, 反应重现性好. 现将研究结果报道如下.

1 实验

1.1 试剂

TiO₂ (AR 锐钛矿型)、高压 H₂ 气、TiCl₄ (CP) 和 TiCl₃ (CP).

1.2 仪器

管式炉、温控仪、石英管、石英舟、电子继电器、点接式温度计、电子毫伏计和气体流量计.

1.3 气固反应实验

将装有 TiO₂ 粉末的小舟放入石英管内, 先通 H₂ 气 20min 左右以去除管内空气. 之后开始升温, 开启 TiCl₄ (或 TiCl₃) 系统, 让 H₂ 气载带一定温度下的 TiCl₄ (或 TiCl₃) 一并进入石英管内. 在一定炉温和 H₂ 气流量下气固反应一定时间后, 关电炉并关闭载带物供应系统, 待炉温冷至室温后停止通 H₂ 气.

收稿日期: 1999-04-26

* 通讯联系人

1.4 产物测试

对各种条件下的气固合成产物进行 XRD 物相测试,仪器为日本理学电机公司 D/max-rA 型 X 射线衍射仪、Cu 靶, K 辐射, 40kV, 150mA.

2 结果和讨论

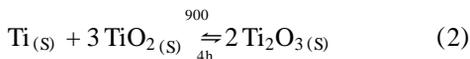
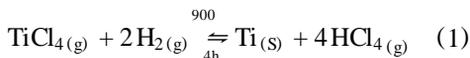
2.1 气固反应温度和时间对产物物相的影响

控制 H₂ 气流量为 100mL/min, 载带 TiCl₄(25) 通入管式炉内, 试验炉温变化范围为 200 ~ 1000 , 时间为 2 ~ 10h, 所得产物经 XRD 谱分析结果如表 1 所示.

表 1 反应温度和时间对产物物相的影响

样品号	反应温度()	反应时间(h)	产物物相
1	200	10	TiO ₂ (非晶态)
2	500	4	主相 TiO ₂ (锐钛矿型), 少量 TiO ₂ (金红石型)
3	700	4	主相 TiO ₂ (金红石型), 少量 TiO ₂ (锐钛矿型)
4	900	2	主相 Ti ₂ O ₃ , 少量 Ti ₁₀ O ₉
5	900	4	Ti ₂ O ₃ 单相
6	1000	5	主相 Ti ₂ O ₃ , 少量 TiO

由表 1 结果可知, 在 700 以下, TiO₂ 并没被 H₂ 气还原, 仅发生由非晶态到晶态的转变以及从锐钛型到金红石型的相转变. 当温度上升到 900 时, 开始出现主相为 Ti₂O₃, 但含有少量 Ti₁₀O₉ 杂相的多相钛氧化物, 说明在此温度下, H₂ 气与 TiO₂ 之间的气固反应已发生但并不完全. 在此条件下, 增加反应时间, 从 2h 增加至 4h 后, 即可得到 Ti₂O₃ 单相产物. 若再升温至 1000 , 反应 5h, 即不仅得到 Ti₂O₃, 而且还出现少量的 TiO 杂相. 相比之下, 表 1 中 5 号样品的合成条件较为适当. 载带 TiCl₄ 的氢气将 TiO₂ 还原成单相 Ti₂O₃ 的机理可由下面反应式描述:



2.2 氢气流量对产物物相的影响

维持反应温度为 900 , 反应时间为 4h, 以不同流量的 H₂ 气载带 TiCl₄(25) 通过石英管, 其反应结果如图 1 所示. 从图 1(a) 至图 1(e), H₂ 气流量分别为 60, 70, 80, 90 ~ 100, 200mL/min, 当 H₂ 气流量小于 90mL/min 时, 分别生

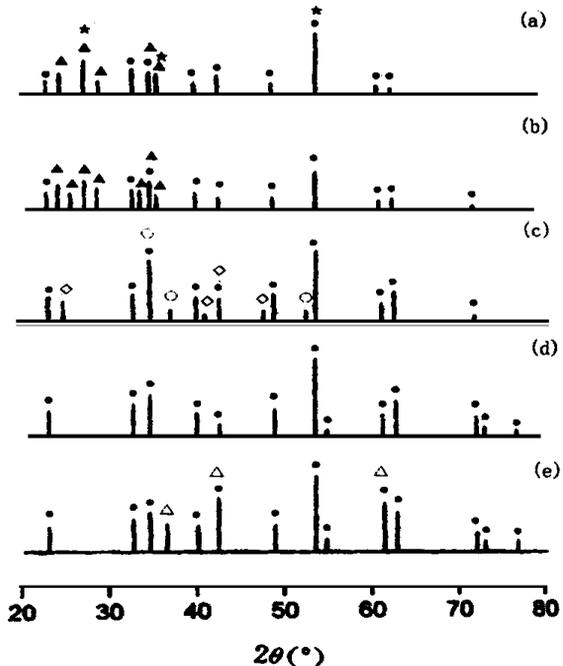


图 1 不同氢流量所得产物的 XRC 谱图
(900 , 4h, 载带 TiCl₄(25))
Ti₂O₃ () ; Ti₁₀O₉ () ; TiO₂ () ; TiO () ; Ti₃O₅ () ; TiN ()

成 Ti_2O_3 与其它钛的氧化物的混合相产物. 当 H_2 气流量保持在 $90 \sim 100 mL/min$ 时生成 Ti_2O_3 单相产物. 从图 1 还可以看出, 随 H_2 流量的增加, 钛氧化物中 Ti_2O_3 的相对量也在增加, 但过量的 H_2 气流量对生成 Ti_2O_3 单相并不利, 因为有少量的 TiN 杂相峰出现, 如图 1(e), 这可能是由于 H_2 气不纯含有少量 N_2 气所致.

2.3 $TiCl_4$ 浴温对 Ti_2O_3 相对含量的影响

通过控制 $TiCl_4$ 的浴温可以调节 H_2 气载带 $TiCl_4$ 的量, 在 H_2 气流量为 $80 mL/min$, 反应温度为 $900^\circ C$, 反应时间为 $2h$, 研究在 $25 \sim 55^\circ C$ 浴温范围内 Ti_2O_3 主相的含量(以 Ti_2O_3 和其余钛氧化物的 XRD 谱中最强峰计算), 其结果见图 2. 由图 2 可见, 随浴温的升高, $TiCl_4$ 量增大, 总趋势是 Ti_2O_3 主相的相对含量逐渐增多. 在 $25 \sim 30^\circ C$ 区间, Ti_2O_3 主相增加较少; 在 $30 \sim 50^\circ C$ 区间, Ti_2O_3 主相含量增加较快; 在 $50 \sim 55^\circ C$ 区间变化甚微, 产物为单相 Ti_2O_3 . 这种变化趋势可能是由于随 $TiCl_4$ 浴温的升高, H_2 气载带 $TiCl_4$ 的量也增大, 使反应(1)平衡右移, 生成了更多的钛核, 而大量的新生钛核活性很强, 对反应(2)很有利, 因此使产物相 Ti_2O_3 逐渐增多.

2.4 载带物种类对产物的影响

H_2 气载带(或不载带) $TiCl_4$ ($25^\circ C$) 和 $TiCl_3$ ($25^\circ C$) 对 TiO_2 的氢还原反应产生不同的影响, 试验结果是: 当载带气中无 $TiCl_4$ 或 $TiCl_3$ 时, 即使氢气的流量为 $250 mL/min$, 反应温度为 $1100^\circ C$, 反应时间长达 $10h$, 仍得不到 Ti_2O_3 , 仅能得到金红石型 TiO_2 相. 当由 H_2 气载带 $TiCl_3$ 时, 氢气流量为 $200 mL/min$, 反应温度为 $1000^\circ C$, 反应时间为 $9h$, 可得到主相为 Ti_2O_3 并含少量杂相 Ti_4O_9 的混合相产物. 若用 $TiCl_4$ 替代 $TiCl_3$, 则只需在氢气流量为 $90 mL/min$, 反应温度为 $900^\circ C$, 反应时间仅 $4h$, 即可得到单相 Ti_2O_3 产物.

3 结论

在 TiO_2 氢还原合成 Ti_2O_3 的气固反应中, H_2 气载带 $TiCl_4$ 可显著降低反应温度并缩短通 H_2 时间; 在 $900^\circ C$ 高温下, 由 $TiCl_4$ 与 H_2 生成的新生钛活性很强, 很容易使 TiO_2 还原成 Ti_2O_3 ; 氢气的流量、载带 $TiCl_4$ 的量、反应温度和反应时间均对产物物相产生影响. 合成单相 Ti_2O_3 的较好反应条件是: 载带气中含 $TiCl_4$ ($25^\circ C$), H_2 气流量为 $90 mL/min$, 反应温度 $900^\circ C$, 反应时间为 $4h$.

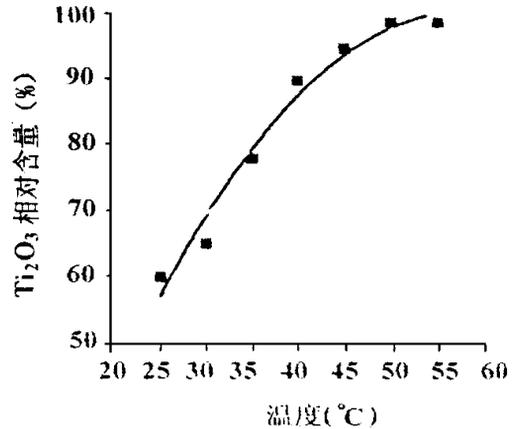


图 2 Ti_2O_3 相对含量与 $TiCl_4$ 浴温的关系

[参 考 文 献]

- [1] Kuznetsov A V. Dokl. Adad. Nauk ,1996 ,346(3) :346.
- [2] Johnston D C ,*et al.* J. Low Temperature Phys ,1976 ,25 :147.
- [3] Garnier S , *et al.* Solid State Ionics ,1996 ,83(3 ,4) :323.
- [4] Batyaev I M. Pisma Zh. Tekh. Fiz ,1996 ,22(11) :81.
- [5] 克留乞科夫著 ,申泮文等译. 无机合成手册[M]. 北京 :高教出版社 ,1957. 128.
- [6] 日本化学会编 ,曹惠民等译. 无机化合物合成手册[M]. 北京 :化学工业出版社 ,1983.

STUDY ON Ti_2O_3 SYNTHESIZED BY METHOD OF GAS-SOLID REACTIONS

LAI Qiong-yu , LU Ji-zheng

(The Faculty of Chemistry ,Sichuan University ,Chengdu 610064)

Abstract :The authors study on Ti_2O_3 synthesized by method of gas-solid reactions ,using TiO_2 powders. The influence of H_2 gas with TiCl_4 (or TiCl_3) as the reactants , H_2 gas flows ,kinds and amount of titanium chloride ,reaction temperature and time on product phases has been researched too. The results measured by XRD analysis show that best conditions of synthesizing single phase Ti_2O_3 are H_2 flows 90mL/ min with TiCl_4 (25) ,900 and 4h.

Key words : Ti_2O_3 ,gas-solid synthesizing ,reduced by H_2 ,XRD