

溶胶—凝胶法制备二氧化钛及其转化为氮化钛的研究^{*}

郑雅杰 陆逸 李效东

(国防科技大学材料科学与应用化学系 长沙 410073)

摘 要 本文以钛酸丁酯为原料, 通过溶胶—凝胶法制备了 TiO_2 凝胶, 在高温下烧结此凝胶得到 TiO_2 。将 TiO_2 粉末在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上用氨进行氮化, 制得金黄色的氮化钛。通过使用热分析、色谱分析、扫描电镜及 X 射线衍射等手段, 研究并揭示了凝胶在陶瓷化生成 TiO_2 的过程中的化学反应, 结晶及晶型随温度的变化规律。发现了氮化钛陶瓷的生成率与 TiO_2 溶胶的制备条件之间的关系。

关键词 溶胶—凝胶, 钛酸丁酯, 二氧化钛, 氮化钛

分类号 TP33

The Study of the Sol-Gel Process of Titanium Oxide and Its Transformation to Titanium Nitride

Zheng Yajie Lu Yi Li Xiaodong

(Department of Material Science and Applied Chemistry, NUDT Changsha, 410073)

Abstract Titanium oxide gel was preared from n-butyl titanate by a sol-gel method, The gel was then sintered to form TiO_2 ceramic. From the TiO_2 powder, titanium nitride formed through nitrifying by ammonia at the temperature above $900\text{ }^\circ\text{C}$. The processes were intensely studied through thermal analysis, chromatography, scanning electronic microscopy and X-ray diffraction. Emphasis is placed on the chemical reations, the crystalliztion and polyamorphism in the sol-gel process of TiO_2 . Thereafter, the dependence of the yield of TiN under the preparatory conditions of TiO_2 is established.

Key words sol-gel, Butyl titanate, Titanium oxide, Titanium nitride

溶胶—凝胶(sol-gel)法是近年各国科学家深入研究的课题之一。作为一种先驱体方法, sol-gel 技术被广泛应用于多种陶瓷材料的制备。Sol-gel 法最显著的优点是: 1. 工艺简单; 2. 具有良好的成型性; 3. 与传统的烧结方法相比, 烧成温度低, 一般仅 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$; 4. 所得产品的纯度高, 均匀性好。 TiO_2 为一种无机功能材料, 可用作电子陶瓷、高级涂料、催化剂、化妆品、消光剂, 纸张填料等。用 sol-gel 法制备的 TiO_2 陶瓷被用作防腐膜^[1], 电子材料和光学膜^[2] 以及纳米材料^[3] 等。本文以钛酸丁酯为原料, 以乙醇为溶剂, 通过盐酸催化水解的 sol-gel 技术制备了 TiO_2 陶瓷粉末, 系统地研究凝胶在陶瓷化转变的整个过程随温度的变化规律。将 sol-gel 法制备的氧化钛粉末氮化得到金黄色的氮化钛。本文对上述 TiO_2 陶瓷转化为氮化钛陶瓷过程的生成产率随氮化温度和溶胶中 TiO_2 浓度变化等规律, 进行了一系列探索性的工作。

1 实验

根据实验摸索的配方, 将一定量的钛酸丁酯加入到乙醇中, 在三颈瓶中搅匀。取同量的乙醇, 加入蒸馏水和浓盐酸, 均匀混合后在隔离空气的条件下通过分液漏斗缓慢地滴入三颈瓶中。反应在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下不断的搅拌中进行。当滴加完毕后, 体系成为浅黄色的溶胶。溶胶在密闭的容器中和 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下可长时间保存, 但敞置于空气中一定时间后则可得 TiO_2 凝胶。

^{*} 1997 年 4 月 10 日收稿
第一作者: 郑雅杰, 男, 1959 年生, 高级工程师

将上述凝胶进行 TG/DTA (Theroflex, 日本理学) 分析。分别在空气和氦气气氛下, 以 15 ℃/min

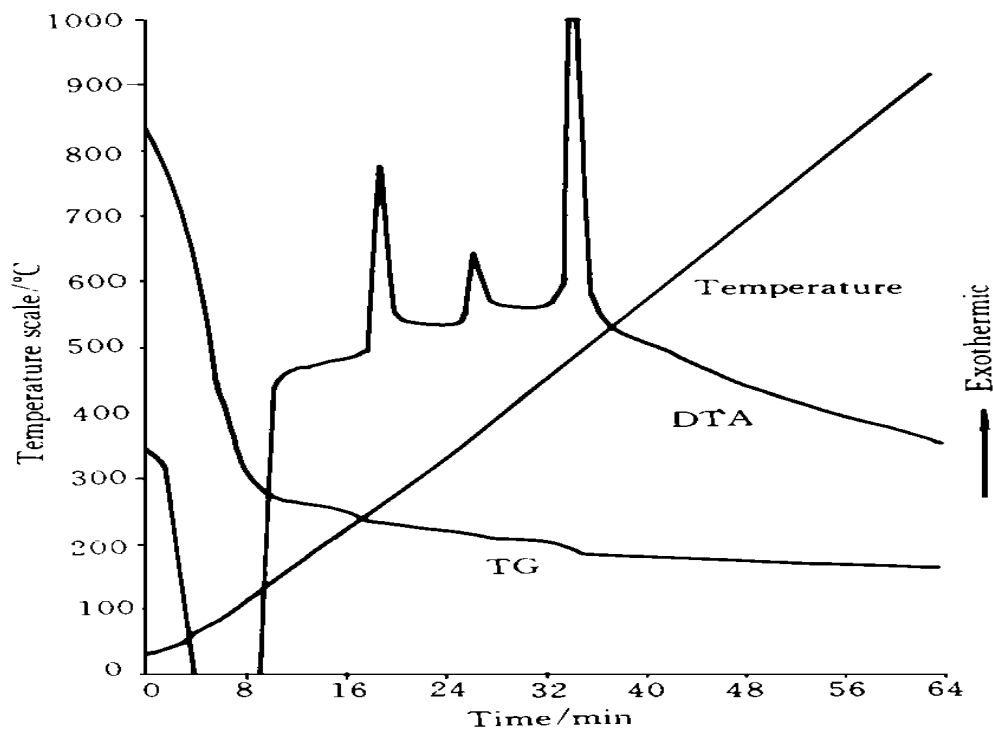


图 1 6% TiO_2 凝胶在空气中的 TG 和 DTA 图 (升温速率 15 ℃/min)

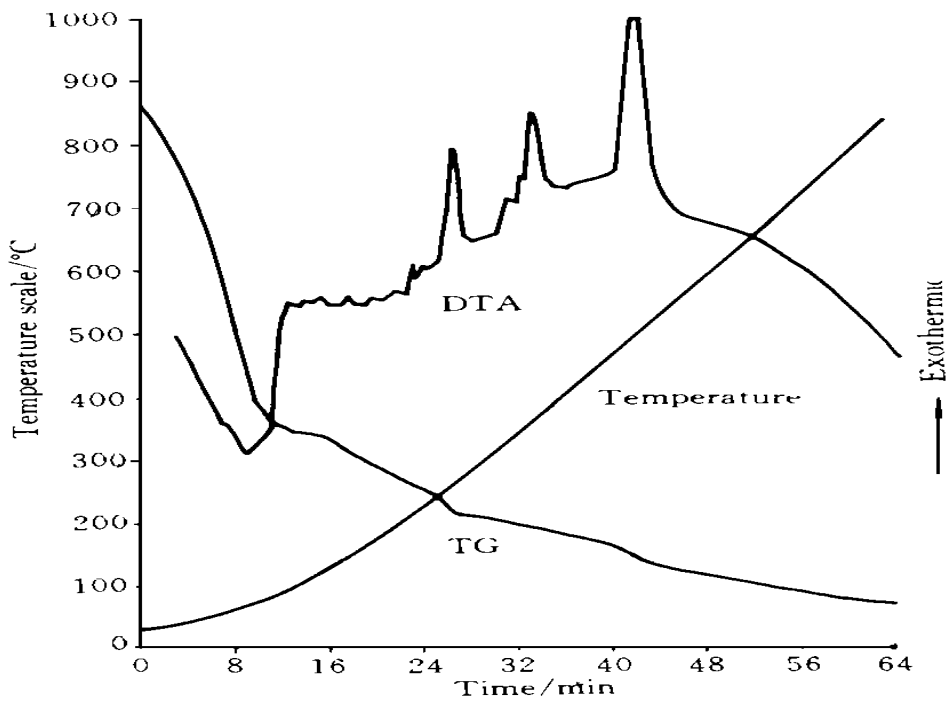


图 2 12% TiO_2 凝胶在空气中的 TG 和 DTA 图 (升温速率 15 ℃/min)

的升温速度, 使温度升至 1000 ℃。根据发生热效应的温区, 收集各个阶段的逸出气体, 并用气相色谱

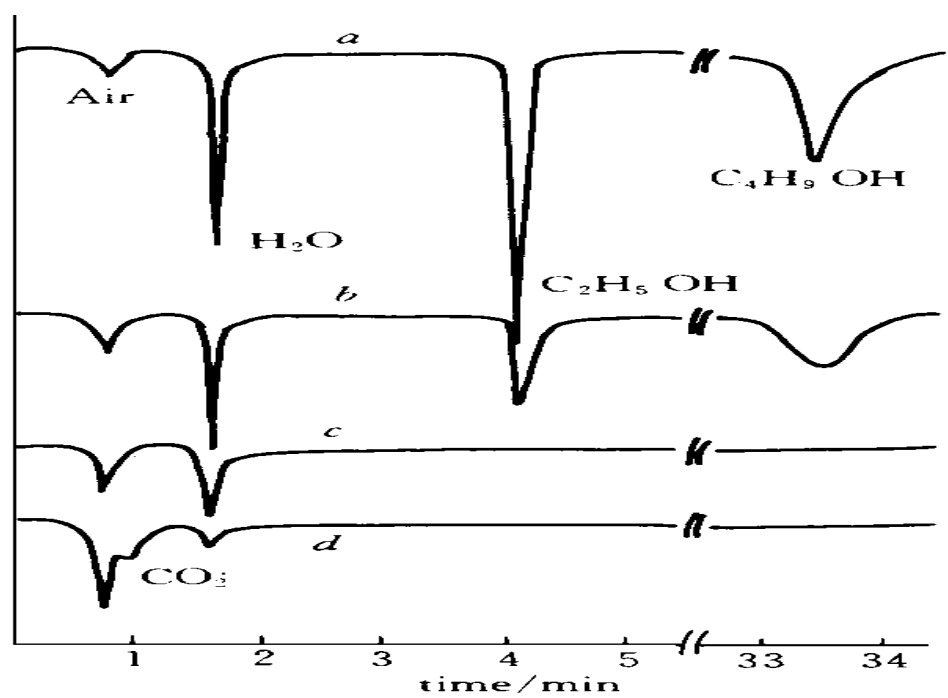


图 3 6%TiO₂ 凝胶经不同温度热处理后放出气体的气相色谱图
(柱温 140 ℃, 进样温度 160 ℃, 柱流速 22ml/min, 标样定性)

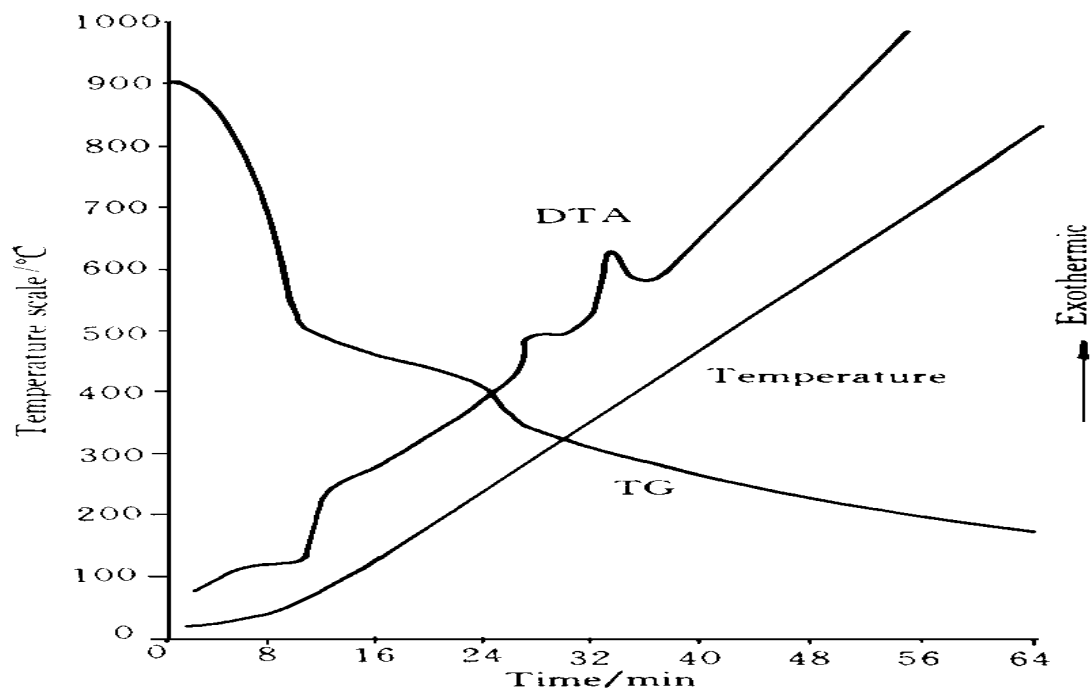


图 4

(103 型, 上海分析仪器厂) 对这些气体进行分析。溶胶经过不同温度的热处理后, 通过 X-射线衍射 (RAX-10 和 Siemens D500) 法测定 TiO₂ 的结晶程度和晶型。
将在 600 ℃ 烧结成的 TiO₂ 陶瓷粉末放入瓷舟, 置于高温烧结炉中。用高纯氮排尽空气后, 通入干

燥的氨气。用气泡法控制氨气的流速。气流稳定后开始加热, 升温速度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。达到氮化最高温度恒温 5 小时后, 使体系自然降温。降温过程中停止通氨气, 用氮气保护, 以免氮化钛产物被氧化。将所得产物进行 X-衍射 (Siemens, D500) 和扫描电镜 (X-650, 日立) 分析。

2 结果与讨论

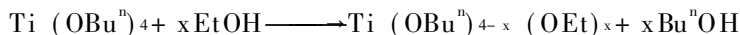
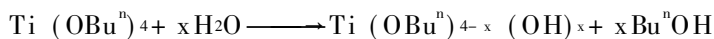
2.1 烧结 TiO_2 凝胶的热效应与失重变化规律

将 TiO_2 的重量百分浓度 (由实际配方中的 $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ 的浓度换算为 6% 和 12% 的溶胶生成的凝胶在空气中进行 TG/DTA 分析。实验中, 为了清楚地了解失重变化, 在第一次失重后将 TG 量程由 50mg 改为 20mg 。分析结果如图 1 和图 2 所示。两个图中均显示了 4 个失重变化区: 室温至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $250\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $350\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $470\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。其中, 第一个失重对应于一个大的吸热峰, 这显然是由凝胶中溶剂和有机基团的挥发引起。后三个失重各分别对应于一个放热峰, 除了前两个可能属于水解缩合和结晶过程之外, 第三个未知的放热峰尚未见过报导。

为了搞清凝胶的热变化历程, 使样品在上述 4 个失重温度区的最高温度下恒温半个小时, 然后分别收集凝胶在这四个失重温度区逸出的气体, 并分别进行色谱分析。结果如图 3 所示。通过测定标准样品的保留时间, 对凝胶逸出各种气体进行定性。

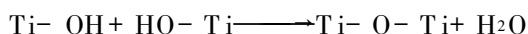
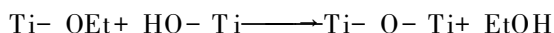
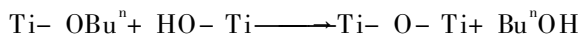
实验结果说明, 在空气中烧结 TiO_2 凝胶的热反应和失重规律为: (1) 烧结温度小于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 (强烈吸热), 逸出物为水, 乙醇和少量的丁醇。(2) 在 $250\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间 (放热), 少量的失重物为水, 乙醇和丁醇。(3) $350\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温区 (放热), 逸出物为只有水。(4) $470\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温区 (放热), 失重物为水和 CO_2 。

以上事实说明: (1) 在第一温区, 由于 TiO_2 凝胶中游离的水、乙醇、丁醇的大量挥发, 发生强烈吸热和失重。丁醇是由水解和醇解反应所产生, 其还应如下:



经过这一步后, 体系的失重已经达到 67% ($12\%\text{TiO}_2$) 到 87% ($6\%\text{TiO}_2$)。

(2) 在第二温区 ($250\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) 主要发生下列缩合反应



根据热力学计算, 上述反应均为放热反应, 因此在热分析中出现放热峰, 同时生成少量乙醇、丁醇和水。此时, 体系的化学组成基本上成为以二氧化钛及其水合物为主的三维骨架。

(3) 第三温区 ($350\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的放热变化是由非晶态生成锐钛矿结晶所致。这已由 X-衍射晶型分析证明 (见后述)。在此温区的逸出物为无定型 TiO_2 的水合物中的的结合水。

(4) 在第四温区 ($470\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) 范围内, DTA 曲线上有一个明显的尖而高的放热峰, 失重产物为水和 CO_2 。将 6% 的样品在氮气下作热分析进行比较, 发现在氮气中未出现第四个放热和失重峰 (图 4)。这充分说明, 这最后的放热和失重是 TiO_2 中残存的有机基团与空气中氧气燃烧的结果。

2.2 烧结 TiO_2 凝胶晶型变化规律

凝胶在烧结过程中不仅发生以上热效应和失重, 同时发生结晶和晶型转变。

在石英管式炉中通入空气, 对凝胶进行高温烧结, 室温进样, 升温速率 $10/\text{min}$, 在指定温度处恒温 20min, 冷却到室温后取出样品进行 X-光衍射实验, 其结果如图 5 所示。在这些图中, a 表示锐钛矿, r 表示金红石。

X 射线衍射图证明, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时干 TiO_2 凝胶粉末为无定型态结构, 烧结温度为 $370\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时样品中主要是锐钛矿。 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现金红石结晶。但在 $700\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的区间, 锐钛矿和金红石共存。当烧结温度达到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时, 所有的晶粒转变为金红石结构。结合热分析的结果, 锐钛矿生成时放出结合水, 可以观察到明显的热效应。但锐钛矿到金红石的转变过程的热效应太小, 未观察到。

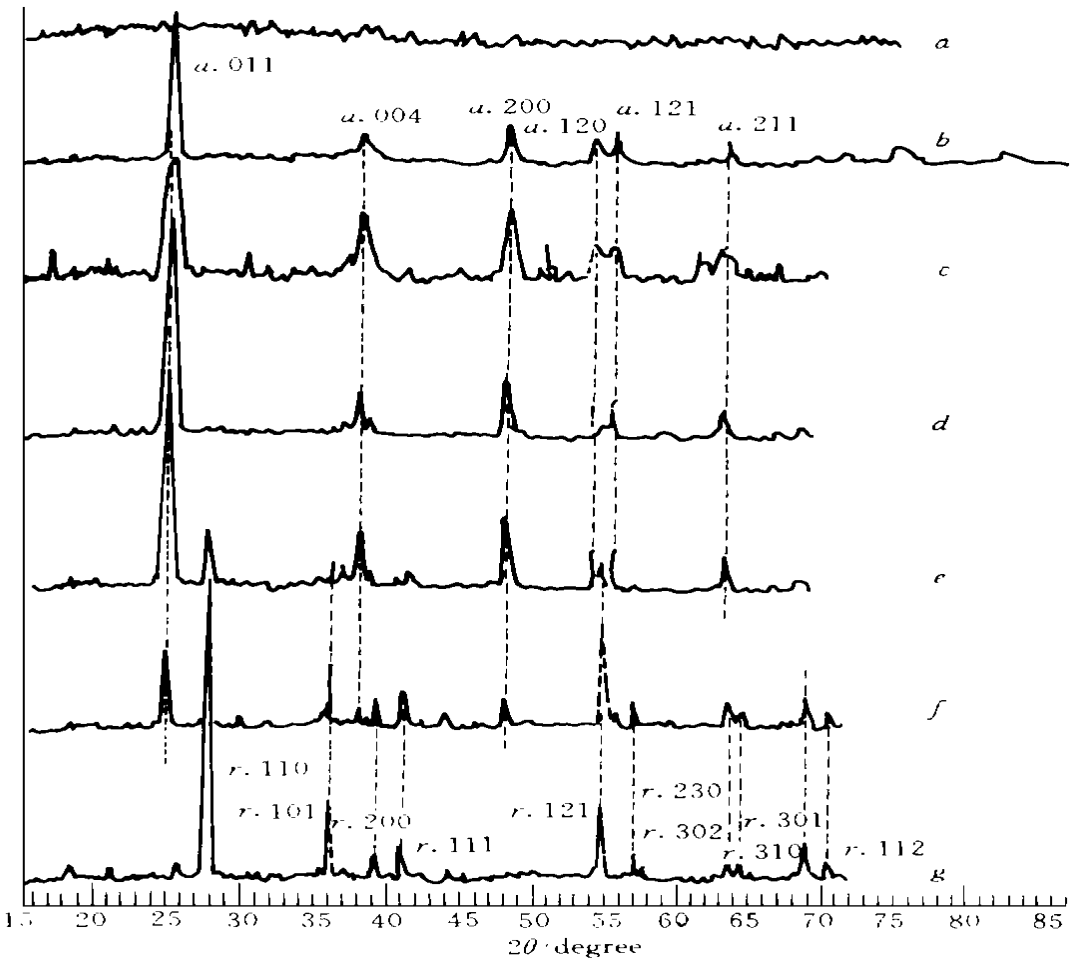
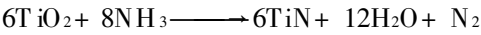


图5 TiO₂凝胶经不同的最高温度处理 20min (升温速率 10℃/min) 后的X-光粉末衍射图 (CuKα)。a. 150℃, b. 370℃, c. 485℃, d. 600℃, e. 700℃, f. 800℃, g. 900℃ (在hkl指标前的字母: a. 锐钛矿, r. 金红石)

影响晶体的生成和晶型转变的因素很多,有烧结温度、烧结时间,溶胶体系中所用的溶剂和催化剂等。如增加烧结时间将会使结晶和晶型转变温度出现一定的降低。Hu^[4]和Takahashi等^[5]分别研究指出,溶胶的溶剂与催化剂等均对晶体的生成与转变温度有影响。因此,溶胶的体系不同,实验条件不同,其TiO₂晶体的生成与转变温度也会出现不相同之处。

2.3 溶胶浓度和氮化温度对氮化钛生成的影响

TiO₂在HN₃中氮化生成氮化钛(TiN),其总化学反应式为:



分别将TiO₂含量为2%、6%、10%的溶胶所在600℃所得的TiO₂粉末在相同的温度(1100℃)等条件下进行氮化,其氮化后试样的X-衍射测定结果分别如图6. a, 6. b, 6. c所示。从中可见,在这些情况下原来的金红石晶体已绝大部分反应生成氮化钛,表现为金红石的反射峰均只留下很小的痕迹,而出现了立方晶系的氮化钛的特征衍射峰。而当温度稍低(如900℃)时,即使其它条件相同,此氮化反应却基本不发生。如TiO₂浓度为6%的溶胶在900℃下氮化产物的X-衍射图(图6. d)与其在1100℃的情况(图6. b)相比,可以看出这个明显的区别。

从TiO₂生成TiN的总反应的Gibbs自由能计算公式^[6]:

$$G = 914.79 - 0.726T \text{ (KJ/mol)}$$

计算 $G \leq 0$, 即 $T \geq 1259\text{K}$ (986℃) 时,上述总反应才能发生,与本研究的结果即(900℃时基本不发生反应的事实)基本相符。

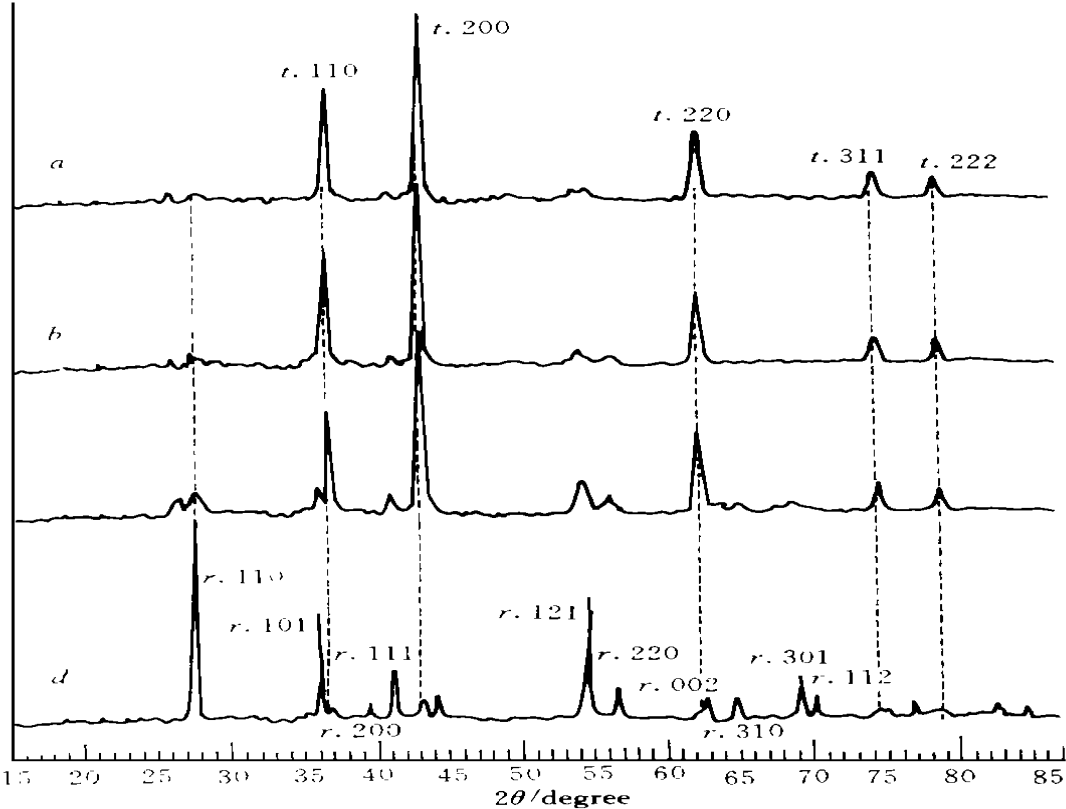


图 6 经 NH₃ 氮化后的 TiO₂ 凝胶的 X 光粉末衍射图 (CuK α)。

a. 2%TiO₂ 凝胶 1100℃ 氮化; b. 6% 7TiO₂ 凝胶. 1100℃ 氮化;
c. 10%TiO₂ 凝胶 1100℃ 氮化; d. 6% 7Ti₂O₃ 凝胶. 900℃ 氮化。

(hkl 指标前的字母: r 金红石. t. 氮化钛)

仔细研究氮化后产物衍射图中残存的氧化钛与生成的氮化钛的最高衍射峰，金红石为 110 反射 (3. 24Å)，氮化钛为 200 (2. 11Å)，测定这两个峰强度的比值，将数据列于下表。

表 1

溶胶 TiO ₂ 浓度 (%)	2	6	10	6
氮化温度 (℃)	1100	1100	1100	900
r. 100 与 t. 200 衍射峰强度比*	0. 05	0. 08	0. 29	5. 08

* r. 表示金红石; t 表示氮化钛

以上的结果说明，氮化温度相同 (1100℃) 时，溶胶中 TiO₂ 浓度越高，氧化钛与氮化钛 X-衍射最高峰值之比越大，这说明氧化钛生成氮化钛的产率越低。

Ti (OBuⁿ)₄ 水解及 TiO₂ 溶胶粒子形成过程研究^[7]表明，TiO₂ 粒子的平均直径是随反应物 Ti (OBuⁿ)₄ 的浓度增加而增加，即溶胶中 TiO₂ 浓度越低，烧结生成的 TiO₂ 粒子的粒径越小。因为氮化反应从表面扩散进入溶胶内部，而溶胶的粒径小意味着表面积大，故 TiO₂ 溶胶浓度降低可使氮化反应速度加快。这与上述的结论是一致的。

溶胶中 TiO₂ 含量越高，即其 Ti (OBuⁿ)₄ 浓度越高，其溶胶和凝胶中含碳量也越多。由于高温下碳的强还原性可能会使生成更低价的钛的化合物。可能的反应式如下



因此，高浓度溶胶所得的 TiO₂ 的氮化钛物有 Ti₂N 的生成。

3 结论

本文以钛酸丁酯为先驱体,用溶胶-凝胶技术制备了氧化钛陶瓷并成功地将 TiO_2 转化成氮化钛陶瓷。通过研究得到以下结论:

(1) 在空气中烧结 TiO_2 凝胶的热效应和失重变化规律是: (a) 烧结温度低于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时,体系中挥发出水、乙醇和少量的丁醇,因而发生强烈的吸热和大量的失重; (b) 在 $250\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 区间,体系发生放热,少量的失重物为水、乙醇和丁醇,此时体系发生缩合; (c) $350\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 区间体系放热并失去水,这是结晶放热以及结晶水受热逸出所致; (d) 第四温区, $470\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$, 由于体系中残留的碳燃烧放热,同时失去水和二氧化碳而出现失重。

(2) 烧结 TiO_2 凝胶, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时 TiO_2 凝胶为非晶态, $370\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 区间为锐钛矿, $700\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 区间锐钛矿与金红石共存, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 完全生成金红石。

(3) 在一定条件下,在氨气中氮化 TiO_2 ,其 TiN 的生成率随溶胶中 TiO_2 浓度的增加而降低,随氮化温度升高而升高。

参考文献

- [1] 李澄, 黄明珠, 周一扬. 用溶胶-凝胶法制备金属表面耐腐蚀性膜层, 材料保护, 1994, 27 (2): 23~26
- [2] Vorotilov A. K. Orlova E V. and Petrovsky V I. Sol- gel TiO_2 Films on Silicon Substates. Thin Solid Films, 1992, 207: 180~184
- [3] 罗菊, 丁星兆等. 用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 粉末的结构, 材料科学进展, 1993; 7 (1): 52~56
- [4] Hu L. Yoko T. Kozuka H. and Sakka S. Effects of Solvent on Properties of Sol- gel- derived TiO_2 coating fiolms. Thin Solid Films, 1992, 219: 18~23
- [5] Takahashi Y and Matsuoka Y. Dip- Coating of TiO_2 films using a Sol- derived from $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{Pr})_4$ - diethanolamine- $\text{H}_2\text{O}-i-\text{PrOH}$ System. J. Mater. Sci, 1988, 23: 2259~2266
- [6] Kamiya. K, YoKo. T, Bessho. M. Nitridation of TiO_2 fibers Prepared by the Sol- gel method. J. Mater. Sci, 1987, 22: 937~941
- [7] 胡黎明, 顾燕芳等. 烷氧基钛水解制备 TiO_2 超细粒子. 华东化工学院学报, 1990, 16 (3): 260~269