

TiO₂ 电极中 O²⁻ 的形成及迁移过程研究

李泽全, 张娜, 白晨光, 陈小亮, 陶长元
(重庆大学, 重庆 400030)

摘要: 采用融盐电解法, 在 900 °C 熔盐 CaCl₂ 中以烧结 TiO₂ 为阴极, 石墨棒为阳极制备金属钛。研究 O²⁻ 在 TiO₂ 电极中的形成及其迁移过程。结果表明: 实验高温促使 TiO₂ 结构中氧空位的形成及 O²⁻ 产生; O²⁻ 通过氧空位从阴极内部迁移到表面, 钛酸钙是电解过程的必然中间产物, 阴极表面生成的致密金属层钛阻碍 O²⁻ 从阴极内部往表面的迁移。

关键词: 钛; 二氧化钛; 氧负离子; 钛酸钙

中图分类号: TF823; O646.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)03-0473-04

钛具有密度小、比强度高、导热系数小、耐高低温性能好、抗腐蚀性能强、无磁、可焊等优点, 被作为新型结构材料和功能材料广泛应用于航空航天等工业, 并逐步开拓民用领域。

目前世界范围内所采用钛的工业生产方法是 Kroll 法, 由于此法生产不连续、流程长、工序多, 且常温下的 TiCl₄ 是挥发性、腐蚀性液体等因素, 使海绵钛成本居高不下, 限制了钛在各行业中的应用。

自 2000 年英国剑桥大学 D. J. Fray 等人提出 TiO₂ 融盐电解制备金属钛的新方法后, 国内外掀起了 TiO₂ 电化学还原制备金属钛的研究热潮^[1-8], 许多科研工作者对 TiO₂ 融盐电解制备金属钛进行了深入研究, 并取得了一定的进展, 但关于该方法中 O²⁻ 如何在 TiO₂ 电极中形成和迁移的研究迄今未见报道。作者通过实验, 对 O²⁻ 的形成及如何在阴极中迁移进行了研究。

1 实验

以纯度为 99%TiO₂ 粉末为原料, TiO₂ 与粘结剂按一定比例混合均匀后, 在 40 MPa 下压制成形后在室温下自然干燥, 然后于 900 °C 的温度下烧数小时, 冷却后通过钼棒串接组装成 TiO₂ 电极。电解实验在如图 1 所示装置中进行, 以组装的 TiO₂ 电极作阴极, 石墨棒作阳极, 分析纯 CaCl₂ 作电解质, 保护气体为氩气, 电解温度为 900 °C, 电解电压为 3.1 V。电解完成后电极在氩气保护下冷却至室温, 电解产物经洗涤、干燥后, 采用 X 衍射 (XRD)、散能光谱 (EDS) 等检测手段, 对电解产物进行分析。

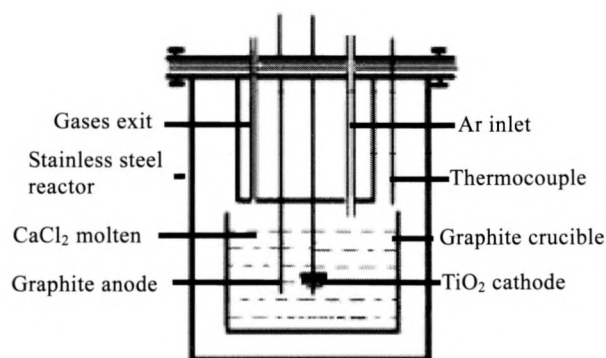


图 1 电解实验装置简图

Fig.1 Schematic diagram of electro-deoxidation apparatus

2 结果与讨论

2.1 氧空位及 O²⁻ 的形成

图 2 为 TiO₂ 烧结前后样品的 X 射线衍射图谱。从图 2 可知: 烧结前样品成分为 TiO₂, 烧结后样品中有如 TiO_{1.95} 等钛的低价氧化物生成。

在 900 °C 的烧结过程中, 没有发生还原反应的条件, 为什么烧结后的样品中有钛的低价氧化物? 分析认为, 这与 TiO₂ 的晶体结构和实验温度有关。

TiO₂ (金红石) 的晶体结构属四方晶系, D_{4h} 点群。在 TiO₂ 的结构中, O²⁻ 离子作为变形的六方最紧密堆积 (图 3), Ti⁴⁺ 离子在晶胞顶点 (1 号 Ti) 及体心位置 (2 号 Ti), O²⁻ 离子在晶胞上下底面的面对角线方向各有 2 个 (1 号 O), 在晶胞半高的另一个面对角线

收稿日期: 2009-04-11

基金项目: 国家科技部“863 计划”资助项目(2003AA33X210); 重庆大学工业工程三期创新人才计划建设项目 (S-09103)

作者简介: 李泽全, 男, 1970 年生, 博士研究生, 副教授, 重庆大学化学化工学院, 重庆 400030 电话: 023-66974787, E-mail: lzq0313@sina.com

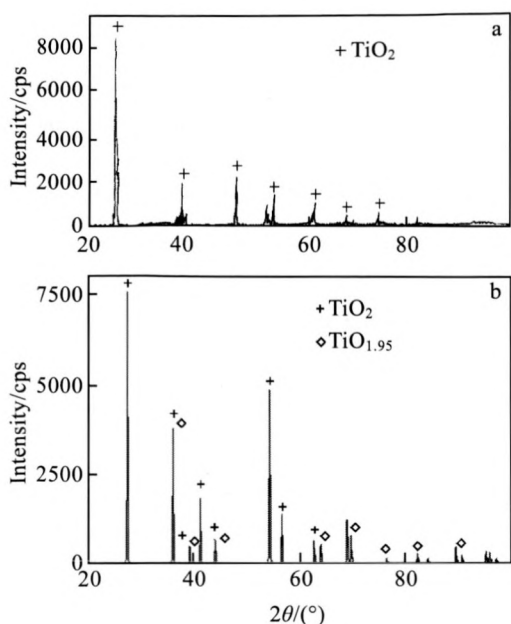


图 2 TiO₂ 烧结前后样品的 X 射线衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of unsintered (a) and sintered (b) TiO₂ sample

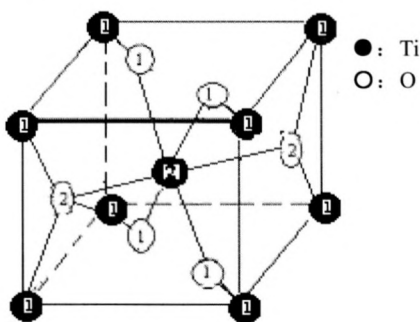


图 3 TiO₂ 晶体结构图

Fig.3 Crystal configuration of TiO₂

上有 2 个(2 号 O)。Ti⁴⁺离子的配位数为 6, 形成[TiO₆]八面体。O²⁻离子的配位数为 3, 形成[OTi₃]平面三角结构, Ti⁴⁺填充八面体空隙的 1/2, 晶胞中 TiO₂ 的分子数为 2。整个结构可以看作是由 2 套 Ti⁴⁺的简单四方格子和 4 套 O²⁻的简单四方格子相互穿插而成。

在 TiO₂ 晶体结构中, Ti 和 O 原子围绕各自的平衡位置振动, 不同类型原子所受力大小不一样, 其中 1 号 O 之间间距小, 相互排斥力较大, 在实验温度条件下较 2 号 O 更活泼, 易脱离平衡位置形成空位, 生成钛的低价氧化物。

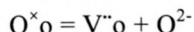
电解是在氩气保护下, 900 °C 温度条件下进行, 与阴极烧结条件相同, TiO₂ 处于高温低氧的环境中, TiO₂ 阴极氧空位以二价 V[•]o 空位为主^[9], 并形成 O²⁻, 发生如下反应:



总反应:



或



结合以上分析, 实验温度条件下促使 TiO₂ 晶体结构中形成氧空位, 并产生 O²⁻。

2.2 O²⁻在阴极中通过空位进行迁移

图 4a 为经过 40 h 电解得到的产物照片, 图 4b 为电解产物示意图。可以看出电解产物表面为银灰色, 有金属光泽。

该产物表面(图 4b 中 A 点)的 X 射线衍射分析及 EDS 能谱如图 5 所示。可以看出电解产物主要为金属钛。

该产物内部(图 4b 中 B 点)的 X-射线衍射分析及 EDS 能谱如图 6 所示。可以看出电解产物内部主要为钛的低价氧化物及钛酸钙。

对比图 5 和 6 可知, 电解产物表面为钛, 而内部为钛的低价氧化物, 表明电解反应是从阴极表面到内部的渐进过程, 说明 TiO₂ 晶格内部氧原子通过反应(4)所形成的氧空位依次进行传递, 在内部留下新的空位, 表面再产生新的空位, 如此循环直到平衡。因此 TiO₂ 阴极内部的氧空位是从电极表面传递到电极内部的过程, 同时伴随着 O²⁻从电极内部到电极表面的传质过程。

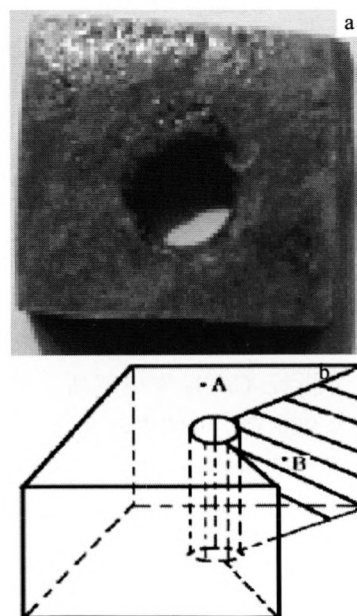


图 4 电解产物及其示意图

Fig.4 Image (a) and schematic diagram (b) of electrolytic product

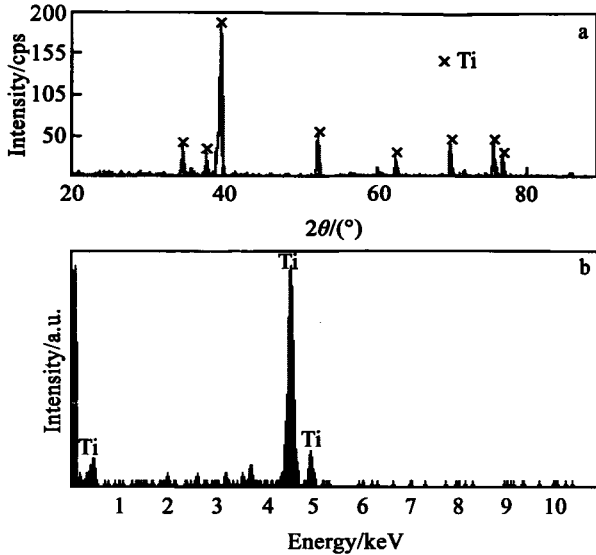


图 5 电解产物表面的 XRD 和 EDS 图谱

Fig.5 XRD (a) and EDS (b) spectra of electrolytic product surface

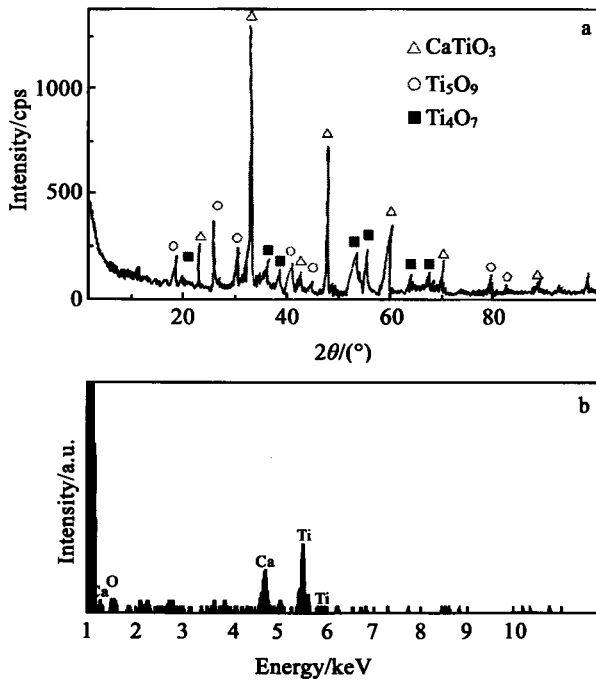


图 6 电解产物内部的 XRD 和 EDS 图谱

Fig.6 XRD (a) and EDS (b) spectra of electrolytic product inside

TiO₂ 阴极经过 40 h 电解, 理论上已电解完全, 但内部仍主要为钛的低价氧化物及钛酸钙。分析认为, 这与电解反应、TiO₂ 在电解过程中的结构变化及钛金属晶体的结构 (图 7) 有关。

当开始电解时, 通过铂棒, TiO₂ 的阴极有电流流过, 反应 (4) 形成的 V^{•o} 从负极得到 2e⁻ 即:

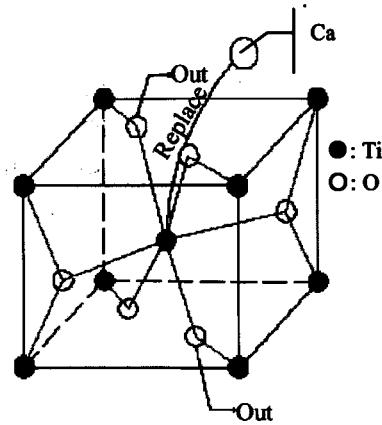


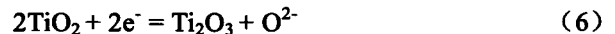
图 7 晶型变示意图

Fig.7 Schematic diagram of the crystal configuration change

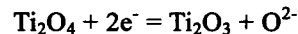


以保持晶体内部总的电中性。

因此实验条件下, TiO₂ 阴极首先发生:



或

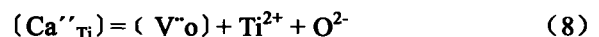


反应。其他的低价氧化物如 Ti₅O₉、Ti₄O₇、Ti₃O₅ 等主要取决于 TiO₂ 电极中氧空位的浓度, 而氧空位浓度的高低是由氧空位周围 O²⁻ 的多少决定。反应生成的 O²⁻ 若能及时迁移到电极表面, 使得氧空位周围 O²⁻ 少则主要生成 Ti₃O₅、Ti₂O₃, 反之则生成 Ti₄O₇ 或 Ti₅O₉。图 6a 所示电解产物内部钛的低价氧化物为 Ti₅O₉、Ti₄O₇ 正是由于 O²⁻ 未及时迁移而造成氧空位使周围 O²⁻ 多, 使得 O²⁻ 与 V^{•o} 反应:



且 Ti₅O₉、Ti₄O₇、Ti₃O₅、Ti₂O₃ 之间通过反应 (7) 进行相互转化。

同时在外加电压的情况下, Ca²⁺ 定向迁移至阴极, 发生组成缺陷, 形成置换杂质原子。Ca²⁺ 逐渐取代 Ti⁴⁺, 为保持静电平衡, 在氧原子位置形成 V^{•o} 空位, 得到 O²⁻ 和 Ti²⁺。发生如 (8) 反应:



在离子晶体中, 存在着不同的阴阳离子, 当阴离子半径比值超过一定值时, 就会发生配位改变导致晶体结构变化。设 R_k 为阳离子半径, R_a 为阴离子半径, TiO₂ 晶体中 R_k/R_a 为 0.432, 在 0.414~0.732 之间, Ti 离子的配位数为 6。当发生 Ca²⁺ 的置换缺陷时, R_k/R_a 的比值为 0.750, 大于配位数为 6 的范围, 使得 TiO₂ 原有晶体结构不稳定, 在 900 °C 高温条件下, TiO₂ 晶体结构被破坏, 发生重建型相变, 整个晶体结构向吉布斯自由能小的方向进行, 形成对称性较好的 CaTiO₃

(如图 7)。因此, CaTiO_3 的形成是一个必然的过程。反应如:

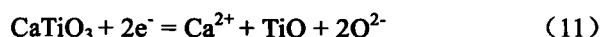


或 $\text{Ti}_2\text{O}_4 + \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{CaTiO}_3 + \text{TiO}$

在反应(6)中生成的 Ti_2O_3 , 由于其中的氧原子很难像 TiO_2 中的氧原子一样产生 $\text{V}^{\cdot\text{o}}$ 并形成 O^{2-} , 当 Ca^{2+} 置换 Ti_2O_3 中的钛离子时, 置换出来的 Ti^{2+} 直接从阴极得到电子形成金属钛单质。反应如:



生成的 CaTiO_3 在阴极得到电子重新转化为 Ca^{2+} 、 TiO 、 O^{2-} , 反应如:



前面反应生成的 TiO 在实验高温条件下, 发生如(3)和(4)反应。

$\text{O}^{\cdot\text{o}} = \text{V}^{\cdot\text{o}} + \text{O}$, 同时生成 $\text{V}^{\cdot\text{o}}$ 空位。

$\text{V}^{\cdot\text{o}} = \text{V}^{\cdot\text{o}} + \text{e}^-$, 如此 Ti-O 逐步向 Ti_2O 、 Ti_3O 等转化。

在实验条件下, TiO_2 阴极的表面和熔盐 CaCl_2 充分接触, 缺陷先在阴极的表面形成, 而后生成钛的低价氧化物以及 CaTiO_3 , 最终生成 Ti 。随着阴极表面生成 Ti 及高温使 Ti 发生烧结, 导致阴极表面形成致密的金属钛层, 阻碍了 O^{2-} 从阴极内层往表面的迁移, 使电解实验受阻, 因此在阴极内部形成钛的低价氧化物及 CaTiO_3 夹层。

3 结 论

1) 在融盐电解体系中, 实验温度使得 TiO_2 晶体中氧原子偏离平衡位置, 造成空位缺陷, 生成钛的低价氧化物, 形成 O^{2-} 。

2) 在实验条件下, O^{2-} 通过氧空位从阴极内部迁移到表面, 发生电解反应, 最终得到金属钛; 阴极表面形成的致密金属钛层, 阻碍了 O^{2-} 从阴极内部往表面的迁移, 电解实验受阻, 使阴极内部形成夹层。

参考文献 References

- [1] Chen G Z *et al.* *Nature*[J], 2000, 407: 361
- [2] Ryosuke O Suzuki. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2005, 66(2-4): 461
- [3] Du Jihong(杜继红) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 347
- [4] Hu Xiaofeng(胡小锋) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2006, 20(8): 101
- [5] Hu Meilong(扈玫珑) *et al.* *Journal of Materials and Metallurgy*(材料与冶金学报)[J], 2007, 6(3): 209
- [6] Guo Shenghui(郭胜惠) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2004, 28(6): 1091
- [7] Wang Zhi(王志) *et al.* *The Chinese Journal of Process Engineering*(过程工程学报)[J], 2004, 4(1): 90
- [8] Deng Guozhu(邓国珠). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2002, 26(5): 391
- [9] Li Buyin(黎步银) *et al.* *Piezoelectrics & Acousto-optics*(压电与声光)[J], 2001, 23(6): 473

Study on Formation and Transportation Process of O^{2-} in TiO_2 Electrode

Li Zequan, Zhang Na, Bai Chenguang, Chen Xiaoliang, Tao Changyuan

(Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The method of electro-deoxidation was used to reduce solid TiO_2 to titanium in CaCl_2 molten salt at 900 °C. The sintered TiO_2 samples acted as the cathode and graphite as the anode. The formation and transportation process of O^{2-} in the electrolytic system with molten salts were studied. Results show that the experiment high-temperature promotes the formation of oxygen vacancies in TiO_2 structure and occurrence of O^{2-} ; O^{2-} transfer from the cathode inside to outside through the oxygen vacancies; the calcium titanate is necessary intermediate product in the electrolysis process; the dense layer of metal titanium on the cathode surface hinders O^{2-} from transformation.

Key words: titanium; titanium dioxide; oxygen anion; calcium titanate

Corresponding author: Li Zequan, Candidate for Ph. D., Associate Professor, College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China, Tel: 0086-23-66974787, E-mail: lzq0313@sina.com