

λ -Ti₃O₅ 粉体的制备及其光存储性能的研究

刘刚¹, 黄婉霞¹, 易勇²

(1. 四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610064; 2. 西南科技大学 极端条件物质特性实验室, 绵阳 621010)

摘要: 采用氢气还原纳米 TiO₂ 粉体制备了 Ti₃O₅ 粉体, 采用 FTIR、XRD、SEM、UV-Vis 等对原料及产物进行了表征。结果表明: 加大通氢流量有利于还原反应的进行; 以氧化硅包覆的纳米 TiO₂ 粉体(金红石型)为原料, 1150℃ 下氢气还原 1 h 可合成单一物相组成的 λ -Ti₃O₅ 粉体。对比自制未包覆处理的纳米 TiO₂, TiO₂ 粉体的氧化硅包覆处理有利于 λ -Ti₃O₅ 的形成; λ -Ti₃O₅ 与 β -Ti₃O₅ 有较高的光学对比度, 室温下, 经适当的纳秒脉冲激光(532 nm, 20 ns)处理, λ -Ti₃O₅ 会向 β -Ti₃O₅ 发生转变, 表现出较好的光存储性能。

关键词: λ -Ti₃O₅; 粉体; 还原; 纳米 TiO₂; 光存储

中图分类号: TB383 文献标识码: A

Preparation and Optical Storage Properties of λ -Ti₃O₅ Powder

LIU Gang¹, HUANG Wan-Xia¹, YI Yong²

(1. Materials Science and Engineering College, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 2. Laboratory of Matter Characteristic Research at Extreme Conditions, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The Ti₃O₅ powder was prepared by reducing TiO₂ nanoparticle in H₂ atmosphere. The samples were investigated by powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and UV-Vis diffusion reflectance spectra (UV-Vis). The results show that, single phase Ti₃O₅ can be obtained by increasing the H₂ flow. When H₂ flow increases from 0.3 mL/min to 0.8 mL/min, the single phase λ -Ti₃O₅ can be synthesized using SiO₂-coated TiO₂ (rutile, nanoparticle) as raw material at 1150℃ for 1 h. While using nano-TiO₂ powders without SiO₂-coated as raw material, the reduction product is multiphases composed of λ -Ti₃O₅ and β -Ti₃O₅. There is a high reflectivity contrast between λ -Ti₃O₅ and β -Ti₃O₅. When the multiphases sample is irradiated with 532 nm 20 ns-pulsed laser light at room temperature, Ti₃O₅ will transit from α phase to β phase, which shows a good optical storage performance.

Key words: λ -Ti₃O₅; powder; reduction; nano-TiO₂; optical storage

Ti₃O₅ 是一种相对较稳定的钛的低价氧化物, 其开始氧化温度为(431±5)℃^[1], 常常与其他钛的低价氧化物一起俗称钛黑, 可用作工业颜料。由于 Ti₃O₅ 具有较好的导电性和耐酸碱腐蚀性, 还可用作电极材料以替代贵金属^[2-3]。另外, Ti₃O₅ 是理想的蒸发材料, 作为氧化蒸发镀制 TiO₂ 膜的原始材料时, 其固相成分稳定不变^[1]。Ti₃O₅ 是一种非化学计量化

合物, 其中的 O/Ti 原子比在 1.66~1.70 之间变化, 内部含有大量的氧空位, 有较高的准自由电子浓度, 电阻可随气氛的改变而变化, 它还是一种潜在的氧敏材料^[4]。

Ti₃O₅ 具有多种晶型, 分别命名为 α 、 β 、 γ 、 δ 、 λ 相等^[5-8], 其中 λ -Ti₃O₅ 是近两年才发现的 Ti₃O₅ 相。2010 年 3 月日本科学家 Shin-ichi Ohkoshi 研究小组

收稿日期: 2012-05-11; 收到修改稿日期: 2012-07-17

基金项目: 极端条件物质特性实验室基金(11zxjk01)

Open Foundation of Laboratory for Extreme Conditions Matter Properties (11zxjk01)

作者简介: 刘刚(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: liugangscu@163.com

通讯作者: 黄婉霞, 教授. E-mail: huangwanxiascu@yahoo.com.cn

在室温下发现了 Ti_3O_5 的一种新的相结构 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ ^[8]。在室温下, 当用波长为 532 nm 的激光照射 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 时, 会发生 λ 到 β 的转变, 当用波长为 410 nm 的激光照射 β 相时, 该相变会逆转, 且在室温下这两种结构都是稳定的^[8]。由于这两种相结构之间具有不同的导电率、反射率、磁导率等, 满足数据存储开关功能要求, 并且通过控制该材料颗粒、晶粒尺寸以及激光照射参数可以实现光盘的高密度存储。另外, 目前可读写的蓝光光盘和 DVD 光盘材料主要是锗铋碲合金的稀有金属物质^[9], 如采用 Ti_3O_5 作为存储介质可大大降低成本, 并且安全环保。因此该材料在光存储领域具有很好的应用前景, 有潜力成为下一代光存储材料。

在前人研究基础之上, 本工作对反应热力学进行分析, 优化实验工艺, 对氢还原制备 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 粉体的实验工艺进行了研究。对比不同反应物进行氢还原所得的产物, 研究了 TiO_2 无机包覆处理与否对还原产物物相组成的影响, 并对 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 的光存储性能进行了初步研究。

1 实验

1.1 实验原料及方法

实验先以攀钢提供的氧化硅包覆处理的纳米 TiO_2 粉体(金红石型)为原料。将装有适量粉体原料的钼制小舟放入钼管炉内, 先从进气口通入高纯氢气 5 min 左右以去除管内空气, 确定空气排净后, 在出气口对尾气进行点燃处理。开启电源在氢气气氛下进行升温, 至反应温度后保温一定时间, 然后关闭电炉, 待炉温冷却至室温后再停止通氢。

另外, 以钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)为前驱体, 无水乙醇为溶剂, 用盐酸调节体系 pH 值, 通过钛醇盐的低温水解、干燥、热处理(500℃左右)制备出纳米 TiO_2 粉体, 以此未包覆处理的纳米粉体为原料进行氢还原, 与前者进行比较。

以波长为 532 nm 的纳秒脉冲激光器作为光源, 对以自制未包覆处理的纳米 TiO_2 为原料进行氢还原所获得的还原产物进行激光处理, 对处理前后物相组成进行对比。

1.2 测试表征

采用 Bruke 公司的 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪定性分析表面包覆处理与否的纳米 TiO_2 表面官能团。

用 DX-2000X 射线衍射仪对各还原产物的物相进行分析, 实验参数为管电压 40 kV, 电流 30 mA,

$\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.154056$ nm。

用 SPECORD 200 型紫外-可见分光光度计检测不同相结构 Ti_3O_5 的漫反射光谱。

用 S-4800 型扫描电镜观察不同原料及各还原产物的形貌、粒径等。

2 结果和讨论

2.1 氢还原工艺对粉体晶相的影响

根据氢气还原 TiO_2 制备 Ti_3O_5 的化学方程式, 结合相关的热力学数据^[10], 可以计算出不同温度下, 反应吉布斯函数随体系气氛变化的曲线图, 如图 1 所示。从图 1 可以看出, 增大氢气压力或降低水蒸气的压力, 都可以降低反应温度。

将氧化硅包覆的纳米 TiO_2 粉体(金红石)在纯氢气气氛下进行还原, 为了降低反应温度, 实验过程加大了通氢流量(0.8 L/min)。图 2 为在 1050℃、1100℃、

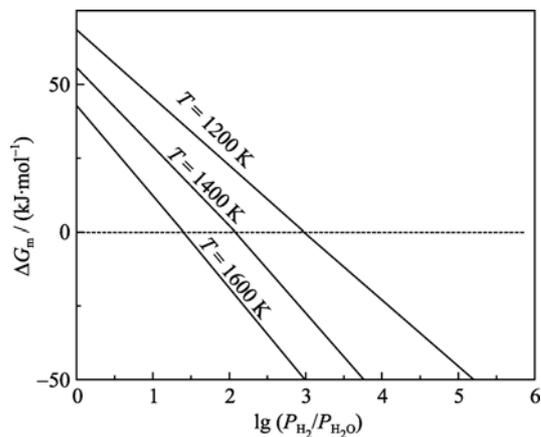


图 1 不同温度下反应吉布斯函数与压力商的关系
Fig. 1 Relationship of Gibbs free energy and pressure quotient at different temperature

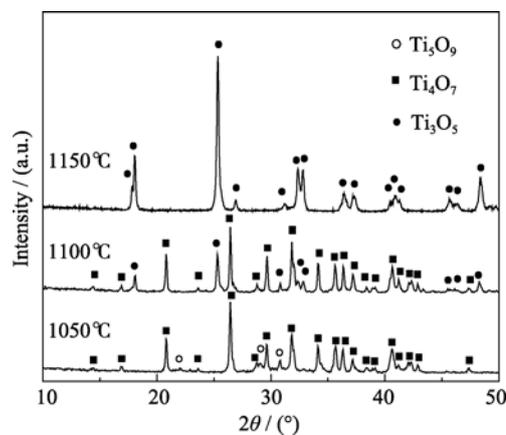


图 2 不同温度下 H_2 还原氧化硅包覆 TiO_2 粉体(金红石)的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of the SiO_2 -coated TiO_2 powder (rutile) after reduction in H_2 atmosphere at different temperatures for 1 h

1150℃经1 h 还原的粉体 XRD 图谱,从图中可以看到,在 1050℃还原条件下,粉体主要成分为 Ti_4O_7 ,同时含有少量的 Ti_3O_5 ; 1100℃下还原开始出现部分 λ - Ti_3O_5 晶相;继续提高温度到 1150℃时,粉体主要晶相为 λ - Ti_3O_5 ,基本上未见到钛的其他低价氧化物的峰。

图3为1150℃下,通氢流量为0.8 L/min时,经不同保温时间还原的粉体产物的 XRD 图谱。可以看到,保温30 min所得粉体为 Ti_4O_7 和 Ti_3O_5 的混晶,延长保温时间, Ti_3O_5 的衍射峰开始增强,说明其含量有所提升,直到60 min后,粉体主晶相为 λ - Ti_3O_5 ,基本上没有 Ti_4O_7 的峰。

表1给出了不同还原工艺下的反应产物。当采用0.3 L/min的通氢流量,于1150℃下保温1h,无论是以锐钛(A)或金红石(R)型的纳米 TiO_2 粉体作为原料,所得产物均为 Ti_4O_7 和 Ti_3O_5 的混合物。而提高通氢流量至0.8 L/min时,产物均为 Ti_3O_5 的单一氧化物。由此可见,加大通氢流量有利于 Ti_3O_5 的合成。同时较前人的研究工作^[4,8],本实验在 Ti_3O_5 的制备过程中,通过加大氢气流量,降低了还原温度。

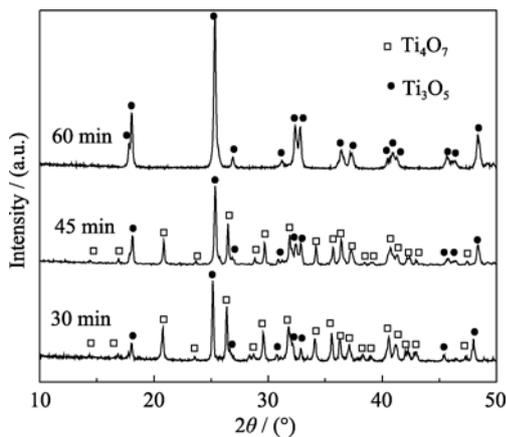


图3 不同保温时间下 H_2 还原氧化硅包覆 TiO_2 粉体(金红石)的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the SiO_2 -coated TiO_2 powder(rutile) after reduction in H_2 atmosphere at 1150℃ for different time

表1 原料及氢气流量对还原产物组成的影响

Table 1 Effect of raw material and H_2 flow on the composition of reduction product

Number	TiO_2	$T/^\circ\text{C}$	t/h	$\text{H}_2/(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	Composition
1	A	1150	1	0.3	$\text{Ti}_4\text{O}_7, \text{Ti}_3\text{O}_5$
2	R	1150	1	0.3	$\text{Ti}_4\text{O}_7, \text{Ti}_3\text{O}_5$
3	A	1150	1	0.8	Ti_3O_5
4	R	1150	1	0.8	Ti_3O_5

2.2 不同反应物的氢还原对比

2.2.1 氧化硅包覆与否的纳米 TiO_2 粉体的表征

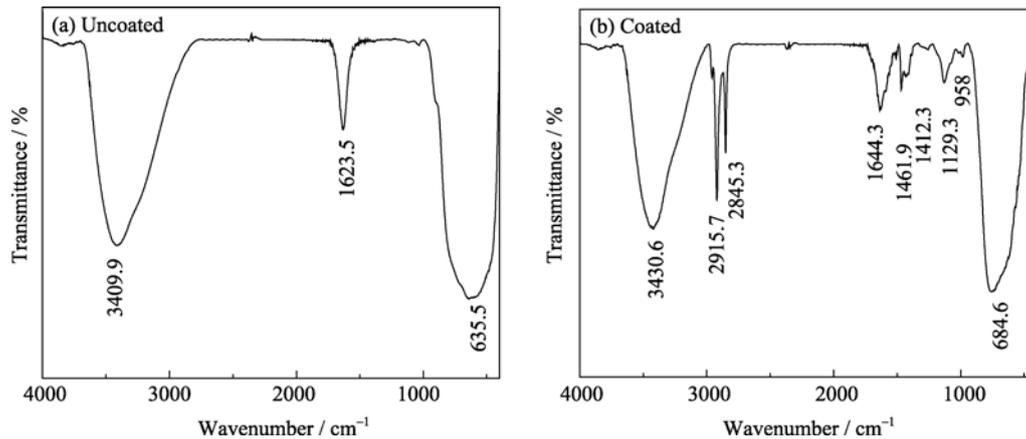
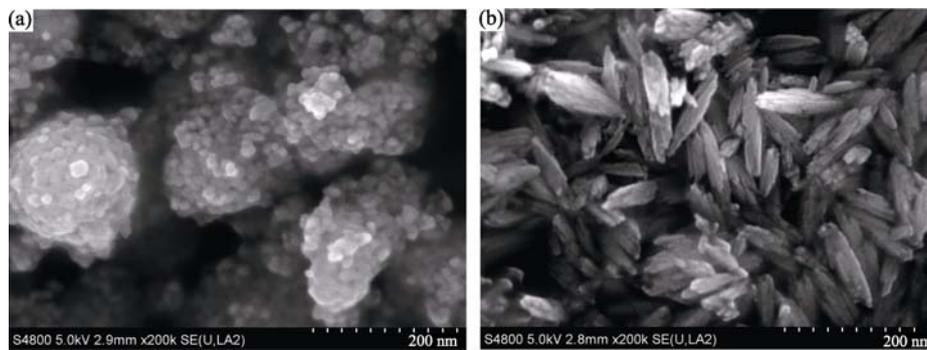
图4是氧化硅包覆与否的纳米 TiO_2 粉体的 FT-IR 图谱。从图4(a)中可以看出,未包覆氧化硅的纳米 TiO_2 在 635.5 cm^{-1} 出现了 TiO_2 的 Ti-O-Ti 键特征振动带,在 1623.5 和 3409.9 cm^{-1} 区域出现了宽而强的吸收峰,这是由表面结合水形成的羟基-OH 的伸缩振动谱所引起的。而从图4(b)的谱图可以看出,氧化硅包覆的纳米 TiO_2 粉体,除了-OH 的振动吸收峰以及 TiO_2 的特征吸收峰外,样品在 1129.3 cm^{-1} 出现了 Si-O-Si 的反对称伸缩振动峰,据文献报道^[11], 958 cm^{-1} 处的吸收峰应该是 Ti-O-Si 键的振动吸收。此外,在 2900 cm^{-1} 附近有 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 的非对称伸缩振动峰,而 1400 cm^{-1} 附近出现了 COO- 的振动吸收峰。由此可以看出,在纳米 TiO_2 上包覆有氧化硅的膜。另外,粉体表面经硬脂酸有机改性处理。

图5是自制未包覆的纳米 TiO_2 粉体与氧化硅包覆处理的纳米 TiO_2 粉体的 SEM 照片。从图5(a)中可以看到自制未包覆处理的粉体主要由 20 nm 大小的球形颗粒组成,由于纳米 TiO_2 粒子很小,具有很高的比表面积和表面能,粉体团聚现象较为严重。对于氧化硅包覆的纳米 TiO_2 粉体样品(图5(b)),主要由 $20\text{ nm}\times 80\text{ nm}$ 的棒状纳米粉体组成,与前者相比,未出现明显的团聚现象。

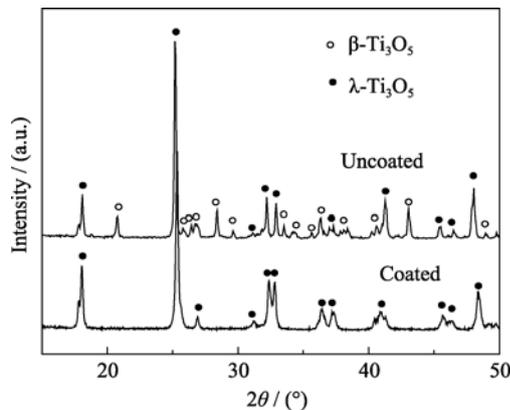
2.2.2 反应物对还原产物晶相的影响

分别以氧化硅包覆处理的纳米 TiO_2 粉体及自制未包覆的纳米 TiO_2 粉体为原料,在 1150°C 下进行氢还原,图6是保温1 h后所得的粉体产物的 XRD 图谱(氢气流量为 0.8 L/min)。可以看到,以自制未包覆的纳米 TiO_2 粉体为原料时,所得产物为 λ - Ti_3O_5 和 β - Ti_3O_5 的混合物;以氧化硅包覆处理的纳米 TiO_2 粉体为原料时,所得产物为物相单一的 λ - Ti_3O_5 。文献[12]研究发现,室温下, Ti_3O_5 的相结构的形成与自身颗粒尺寸之间存在一定的关系,当颗粒度较大时,倾向于生成 β - Ti_3O_5 ,当颗粒小到一定程度时,考虑到表面能的影响,将会获得 λ - Ti_3O_5 的相结构。

图7是以包覆氧化硅与否的纳米 TiO_2 粉体为原料进行氢还原制备得到的粉体产物的 SEM 照片。从图7可以看到,氢还原后,粉体都出现了明显的连接、聚集和长大,这主要是因为热处理温度较高,导致颗粒产生烧结现象。在以包覆氧化硅的纳米 TiO_2 为原料时,所得还原产物的粒度相对较小,同时还含有大量弥散分布的小颗粒,大小在 $50\sim 100\text{ nm}$ 左

图 4 不同纳米 TiO₂ 粉体的红外光谱图Fig. 4 IR spectra of different nano-TiO₂图 5 不同纳米 TiO₂ 粉体的 SEM 照片Fig. 5 SEM images of different nano-TiO₂

(a) Uncoated; (b) Coated

图 6 不同 TiO₂ 的氢还原产物的 XRD 图谱Fig. 6 XRD patterns of the different nano-TiO₂ after reduction in H₂ atmosphere at 1150°C for 1 h

右。结合物相分析可知, 氧化硅包覆对粉体起到了保护作用, 使 TiO₂ 不易团聚, 抑制了 TiO₂ 颗粒的长大, 使还原产物保留了较小的颗粒度, 其中的纳米小颗粒可能是高温下再结晶生长出来的 λ-Ti₃O₅。

2.3 Ti₃O₅ 的光存储特性初探

图 8 为不同相结构的 Ti₃O₅ 在紫外及可见光波段的反射率曲线。表 2 给出了两者在不同波长下反射率大小的比较, 其中相对反射率大小 C 值可由下式算出^[13]:

$$C = \frac{2(R_1 - R_2)}{R_1 + R_2} \times 100\%$$

一般说来, 光存储材料要获得大于 45 dB 的信噪比, 对比度应在 25% 以上^[13]。

从表 2 可以看到, 不同晶型 Ti₃O₅ 在紫外及可见光波段的反射率有明显差异, 将其用作光存储材料时, 具有较高的信噪比, 有较好的光存储性能。

以波长为 532 nm 的纳秒脉冲激光器作为光源, 对未包硅处理纳米 TiO₂ 为原料进行氢还原获得的 Ti₃O₅ 粉体进行激光处理实验, 观察其处理前后物相变化, 如图 9 所示。可以看到, 处理前后样品均为 λ-Ti₃O₅ 和 β-Ti₃O₅ 的混合物, 根据峰强的相对大小, 发现经适当的激光处理后, 不同相的含量发生了变化, 即发生了 λ-Ti₃O₅ 向 β-Ti₃O₅ 的转变。另外,

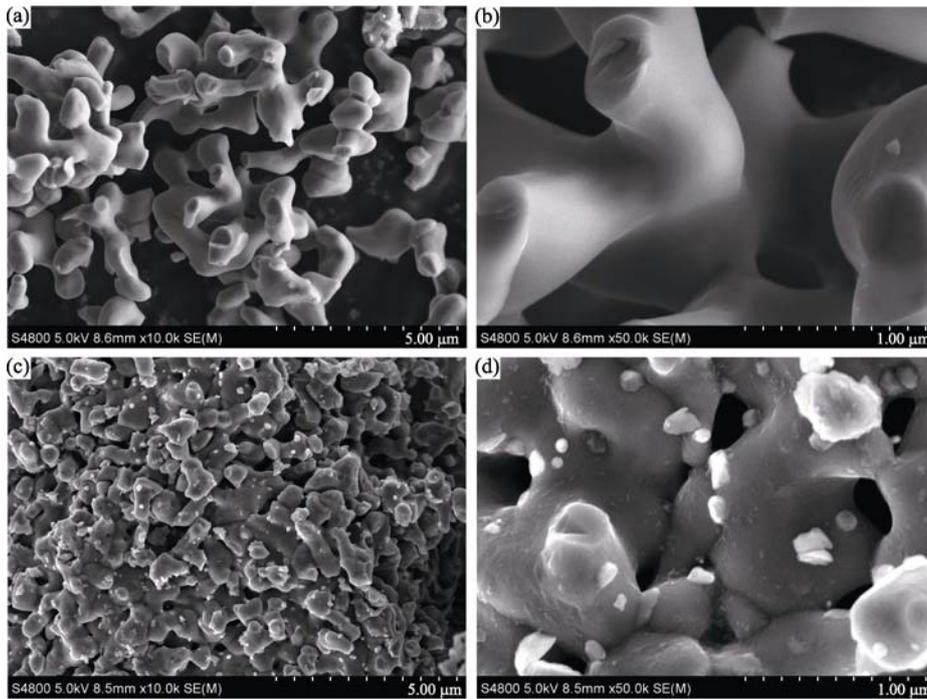


图 7 不同 TiO_2 为原料氢还原制备的 Ti_3O_5 的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of different TiO_2 powder after reduction in H_2 atmosphere at 1150°C for 1 h (a, b) Uncoated; (c, d) Coated

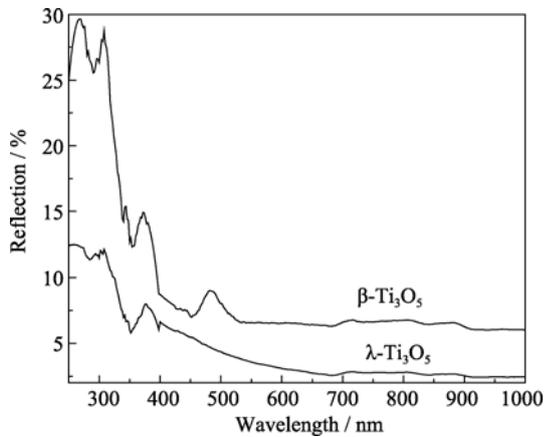


图 8 不同相结构的 Ti_3O_5 的反射率曲线

Fig. 8 Wavelength dependence of reflection difference between the β - Ti_3O_5 and λ - Ti_3O_5

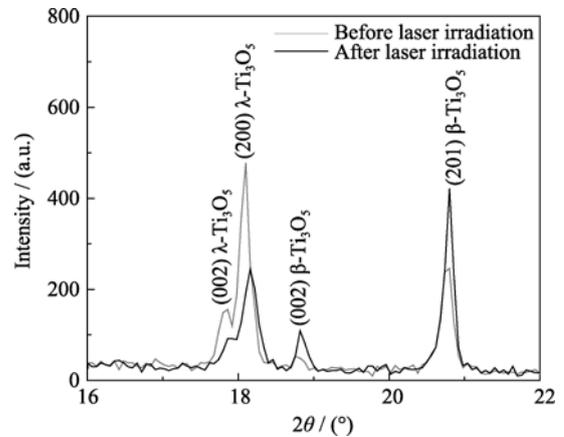


图 9 激光处理前后 Ti_3O_5 粉体的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of the Ti_3O_5 powder before and after 532 nm laser light irradiation at room temperature

表 2 β - Ti_3O_5 与 λ - Ti_3O_5 的反射率及其比较

Table 2 Reflectivity contrast between β - Ti_3O_5 (R_1) and λ - Ti_3O_5 (R_2)

Wavelength/nm	$R_1/\%$	$R_2/\%$	$C/\%$
310	27.8	11.9	79.9
350	12.7	6.0	71.1
480	9.0	4.7	62.1
750	6.6	2.8	82.1

对包硅处理纳米 TiO_2 为原料进行氢还原获得的 Ti_3O_5 粉体进行激光处理, 实验过程发现, 样品由黑色转变为棕色, 而文献[8]发现, λ - Ti_3O_5 和 β - Ti_3O_5 分别呈黑色和棕色, 所以上述过程也发生了 λ - Ti_3O_5 向 β - Ti_3O_5 的转变。

3 结论

1) 通过热力学分析, 优化了还原工艺, 以表面

包覆氧化硅处理的金红石型纳米 TiO_2 粉体为原料, 在氢气气氛下进行还原, 于 1150°C 下保温 1 h, 可以制得单一物相组成的 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 粉体。

2) 以表面未包覆氧化硅处理的金红石型纳米 TiO_2 粉体为原料, 进行氢还原, 于 1150°C 下保温 1 h, 由于颗粒的易团聚和长大等原因, 制得的粉体是 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 和 $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 的混合物。

3) $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 与 $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 有较高的光学对比度。室温下, 经适当的纳秒脉冲激光处理, $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 会向 $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 发生转变。

参考文献:

- [1] 赵书文, 王淑荣, 张凤兰, 等. Ti_3O_5 反应蒸发镀制 TiO_2 光学膜的材料. *激光与红外*, 1985(12): 23–28.
- [2] Park S Y, Mho S Y, Chi E O, *et al.* Characteristics of Pt thin films on the conducting ceramics TiO and Ebonex (Ti_4O_7) as electrode materials. *Thin Solid Films*, 1995, **258**(1/2): 5–9.
- [3] Przulski J, Kolbrecka K. Voltametric behaviour of $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ceramic electrodes close to the hydrogen evolution reaction. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1993, **23**(10): 1063–1068.
- [4] Zheng Liaoying, Li Guorong, Xu Tingxian, *et al.* Preparation and oxygen-sensing properties of $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$ thin film. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17**(6): 1253–1257.
- [5] Masashige Onoda. Phase transitions of Ti_3O_5 . *Journal of Solid State Chem*, 1998, **136**(1): 67–73.
- [6] Åsbrink S, Magnéli A. Crystal structure studies on trititanium pentoxide, Ti_3O_5 . *Acta Cryst.*, 1959, **12**(8): 575–581.
- [7] HONG S H, SBRINKS A. The structure of $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ at 297 K. *Acta Cryst.*, 1982, **38**(10): 2570–2576.
- [8] Ohkoshi Shin-ichi, Tsunobuchi Yoshihide, Matsuda Tomoyuki, *et al.* Synthesis of a metal oxide with a roomtemperature photoreversible phase transition. *Nature Chemistry*, 2010, **2**(7): 539–545.
- [9] Fang Ming, Li Qinghui, Gu Donghong, *et al.* Research and development of inorganic materials used as blue-laser optical recording media. *Progress In Physics*, 2003, **23**(4): 423–430.
- [10] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1994.
- [11] Zhang Qinghong, Gao Lian, Sun Jian. Retarding effect of silica on the growth and anatase-to-rutile transformation of TiO_2 nanocrystals. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17**(3): 415–421.
- [12] Makiura R, Takabayashi Y, Fitch AN, *et al.* Nanoscale effects on the stability of the $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ polymorph. *Chem. Asian J.*, 2011, **6**(7): 1886–1890.
- [13] 干福熹. 数字光盘和光存储材料. 上海: 上海科学技术出版社, 1992.