

TAI XILIE CONGSHU

• 钛系列丛书 •

主编 莫畏

钛化合物

罗远辉 刘长河 王武育 等 编著

Ti Ti Ti



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

钛系列丛书

主编 莫 畏

钛 化 合 物

罗远辉 刘长河 王武育 等编著

北 京

冶金工业出版社

2011

内 容 提 要

本书是《钛系列丛书》中的一本。本书内容主要包括:钛化合物的分类,钛的金属间化合物、氧化物、卤化物、无机物和有机物的性质、制法和用途,二氧化钛和钛白粉的性质、生产工艺和用途,二氧化钛薄膜的性质、制备工艺和应用,以及纳米二氧化钛的性质、生产工艺和应用等。

本书可作为钛化合物生产企业的培训用书,也可供从事钛化合物研究的科研人员、生产企业管理人员以及大专院校相关专业师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

钛化合物 / 罗远辉等编著. —北京:冶金工业出版社, 2011. 1

(钛系列丛书)

ISBN 978-7-5024-5444-9

I. ①钛… II. ①罗… III. ①钛化合物 IV. ①0614. 41

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 260663 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 廖 丹 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 王贺兰 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5444-9

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2011 年 1 月第 1 版, 2011 年 1 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 10.375 印张; 276 千字; 315 页

35.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

《钛系列丛书》编委会名单

主 编 莫 畏

编 委 莫 畏 张 翥 谢成木 马济民

谢水生 董天颂 杨绍利 盛继孚

罗远辉 贺金字 张树立 刘长河

赵云豪 叶镇焜 邓青元 朱祖芳

王群骄 林乐耘 蔡建明 王武育

唐志今 马 兰 姚 超 徐斌海

庞克昌 李四清 敖进清 闫晓东

董鸿超 吴享南

本分册主编 罗远辉

《钛系列丛书》前言

钛是一种新金属,钛及钛合金也是一种性能优异的新材料,它被誉为现代金属。

钛及钛合金具有密度小、比强度高、耐蚀性能好、耐热性能优良、无磁等一系列特性,获得了广泛的应用。钛的工业化仅有六十余年历史,但已获得了迅速发展。2008年,全世界钛材年产量已达近13万吨。

随着国民经济持续、高速发展,我国对钛的需求量迅速增长。2006年我国海绵钛和钛材的年产量均超过万吨,已进入世界产钛大国的行列,且已形成持续发展的态势。2008年我国海绵钛和钛材年产量分别达到4.96万吨和2.77万吨,名列世界前茅,成为产钛大国。这是件喜忧参半的事,喜的是我国钛工业已经崛起;忧的是钛业的产能已过剩,会影响产品经济效益。它表明钛业市场风险很大,投资应该谨慎。

与美、日、俄等世界产钛强国相比,我国钛业的技术水平仍有差距。我国要成为世界产钛强国还有相当长的路要走。其中,一件重要的基础性的工作是必须提高我国钛业的科研和生产技术水平。

为此,根据钛业技术的发展要求,我们编撰了《钛系列丛书》。这套丛书共9册,是许多专家智慧的结晶,也是为了总结钛业技术发展情况和提高我国钛业国际竞争力,我们做出的力所能及的贡献。

在编写过程中力求理论与实践相结合,做到既有理论论述,也有工艺实践;以工艺实践为重点,保持适当的理论深度和广度,同时在论述中力求做到避虚务实。

该丛书在编写过程中得到了许多同行专家的大力支持,特别是北京有色金属研究总院及其领导给予了大力支持和赞助,在此一并表示谢意。

该丛书涉及的技术领域很宽,而我们的写作水平有限,丛书中难免有不足之处,恳请读者批评指正。

编者 莫畏

2009年7月

前 言

钛化合物种类很多,性质各异。近年来,钛化合物新材料、新产品的研究开发十分活跃,其应用领域正不断扩展。随着科学技术的不断进步和国民经济的持续快速发展,钛化合物产品的生产和应用不断发展。目前,钛化合物产品已被广泛应用于航空、航天、航海、军工、轻工、化工、纺织、医疗以及石油化工等领域。

在钛化合物中,二氧化钛产品生产和研究开发占有重要地位。二氧化钛经包膜处理,制成钛白粉,俗称钛白。钛白无毒性,是世界上最白的物质之一,被称为白色颜料之王。2009年,我国钛白产量达1050 kt。二氧化钛常用于涂料、塑料、造纸、化纤、油墨、化妆品及冶金行业,也用来制造耐火玻璃、釉料、珐琅、陶土和耐高温器皿等。全球海水中含有近400 kt的铀。20世纪50年代,人们发现了铀的吸附剂——水合二氧化钛,并开发出了以二氧化钛为基础材料的海洋提铀技术,每1 g吸附剂已达到吸附1 mg铀的水平。

二氧化钛可通过特殊的工艺制成厚度小于1 μm 的薄膜。这种尺寸的薄膜既具有二氧化钛耐磨损、耐腐蚀、抗氧化、生物相容及灭菌等物理化学稳定性,又具备对光的反射、透射、干涉、衍射、吸收、色散及电磁波、电子电路、介电绝缘等光电性介质的独特优点,因此,半个多世纪以来,以二氧化钛或二氧化钛混合料制备的薄膜在光储存及传输、太阳能利用、滤光片、电子电路绝缘、光电转换电容器、

生物技术及日用装饰的光电功能领域都有了广泛的应用。2007年,全球用于生产此薄膜的二氧化钛达到900 t。但由于用于镀膜的二氧化钛纯度、晶型、组织结构、成品规格、加工工艺等要求特别,因而其售价不菲。

纳米二氧化钛是金红石型白色微细粉末,粒径约为10~50 nm,屏蔽紫外线的作用强,具有十分宝贵的光学性质,有良好的分散性和耐候性。由于它的透明性和防紫外线能力高度统一,在防晒护肤、抗菌、轿车面漆、高档涂料、化纤、油墨、塑料、精细陶瓷等方面获得了广泛的应用。

钛化合物包含的产品十分丰富,应用也非常广泛。其中,最重要的产品是二氧化钛。在我们研究开发钛白及新材料——纳米 TiO_2 和 TiO_2 镀膜料过程中,许多工艺具有很高的技术含量,如氯化法钛白的生产、纳米 TiO_2 和 TiO_2 镀膜料的制备等,研究的技术难度很大,有的也是当今世界高新技术研究的热点。我们处于中国经济腾飞的时代,在研发过程中要不断总结,不断实践,争取取得更大成绩。

钛化合物知识是钛矿物加工、钛冶金、钛材料制备、加工和钛资源综合利用的理论基础。为了进一步推动和促进钛化合物新材料、新产品的研究和发展,作者收集、参阅了大量国内外文献资料和专利,吸收了许多国内外钛化合物研究、生产和应用方面的实践经验及基础理论知识,编写了本书。本书系统介绍了钛金属间化合物、二氧化钛(包括薄膜和纳米粉末)、钛无机化合物和有机化合物的物理性质、化学性质、制备方法及应用知识。

本书是《钛系列丛书》之一,内容涵盖了钛化合物的各个类别,比较系统、全面和新颖,并具有较强的实用性。在编写过程中,注重介绍各种钛化合物的最新研究成果和

用途。本书可为钛化合物的研究、生产和应用提供较有价值的参考数据和资料。

本书共分4章。第1章由罗远辉(北京有色金属研究总院)编写,第2章由刘长河(中信锦州铁合金股份有限公司)编写,第3章由姚超(江苏工业学院)、徐斌海(江苏河海纳米科技股份有限公司)编写,第4章由王武育(北京有色金属研究总院)编写。

本书在编写过程中参阅了大量文献资料,在此谨向文献的作者和提供参考资料的各位专家、学者表示衷心的感谢。

由于编者水平所限,本书中难免有不足之处,敬请广大读者批评指正。

编者 罗远辉

2010年9月于北京

目 录

1 钛的化合物	1
1.1 钛化合物的特性	1
1.1.1 钛化合物的分类	2
1.1.2 钛化合物价电子的特点	3
1.1.3 钛的间隙元素化合物的特性	5
1.2 金属间化合物	6
1.2.1 钛-铝基合金	6
1.2.2 钛-镍基合金	12
1.2.3 钛-铁基合金	18
1.2.4 铌-钛基合金	20
1.2.5 氢化钛	22
1.3 氧化物及氢氧化物、硫化物	24
1.3.1 氧化钛	24
1.3.2 氢氧化钛	32
1.3.3 硫化钛	35
1.4 卤化钛	39
1.4.1 四氯化钛	39
1.4.2 三氯化钛	49
1.4.3 二氯化钛	52
1.4.4 二氯氧化钛	54
1.4.5 一氯氧化钛	56
1.4.6 氟化钛	56
1.4.7 溴化钛	57

1.4.8 碘化钛	58
1.5 间隙化合物	60
1.5.1 氮化钛	60
1.5.2 硼化钛	62
1.5.3 碳化钛	64
1.5.4 硅化钛	65
1.6 钛的无机盐	67
1.6.1 钛盐(IV)	68
1.6.2 钛酸盐	69
1.6.3 卤钛酸盐	75
1.7 钛的有机化合物	76
1.7.1 钛酸酯及其衍生物	76
1.7.2 有机钛化合物	81
2 钛白粉	83
2.1 二氧化钛的性质	83
2.1.1 二氧化钛的物理性质	85
2.1.2 二氧化钛的化学性质	86
2.1.3 二氧化钛的光学性质	87
2.1.4 钛白粉的其他颜料性能	94
2.2 钛白和二氧化钛的应用	100
2.2.1 钛白的标准和指标	100
2.2.2 钛白粉在涂料方面的应用	103
2.2.3 钛白粉在塑料行业中的应用	104
2.2.4 钛白粉在造纸上的应用	106
2.2.5 钛白粉在化纤中的应用	108
2.2.6 钛白粉在油墨行业中的应用	110
2.2.7 钛白粉在化妆品中的应用	111
2.2.8 钛白粉在橡胶方面的应用	111
2.2.9 二氧化钛在食品、医药方面的应用	112

2.2.10 二氧化钛在电子工业中的应用	113
2.2.11 二氧化钛在搪瓷、陶瓷工业中的应用	114
2.2.12 二氧化钛在冶金行业中的应用	115
2.3 硫酸法生产钛白粉	116
2.3.1 概述	116
2.3.2 硫酸法生产钛白粉的技术	122
2.4 氯化法生产钛白粉	125
2.4.1 概述	125
2.4.2 制备四氯化钛的特点	128
2.4.3 四氯化钛气相氧化	128
2.4.4 钛白粉表面处理	153
2.5 钛白粉生产技术的发展	186
2.5.1 硫酸法、氯化法的特点	186
2.5.2 大型氯化法钛白工厂建设的建议	188
2.5.3 其他钛白粉生产方法介绍	189
2.5.4 硫酸法生产钛白技术的发展	192
2.5.5 氯化法生产钛白技术的发展	199
2.5.6 钛白粉行业发展的建议	200
2.6 钛白生产过程中的环境保护	201
2.6.1 硫酸法三废排放量及处理措施	201
2.6.2 氯化法三废排放量	202
2.6.3 氯化法三废处理措施	203
2.6.4 氯化物废渣的处理措施	205
2.6.5 氯化法废水的处理措施	206
2.6.6 钛白粉生产过程中三废排放的标准	206
3 纳米二氧化钛	209
3.1 纳米 TiO_2 的制备方法	210
3.1.1 气相法	210
3.1.2 液相法	217

3.1.3 固相法	225
3.2 纳米 TiO_2 的表面处理	225
3.2.1 纳米 TiO_2 的无机表面处理	226
3.2.2 纳米 TiO_2 的有机表面处理	229
3.2.3 表面处理小结	231
3.3 江苏河海纳米公司纳米 TiO_2 生产工艺	232
3.3.1 总体线路	234
3.3.2 技术方案	237
3.3.3 本工艺的产品质量	254
4 二氧化钛薄膜	257
4.1 二氧化钛镀膜材料	258
4.1.1 二氧化钛镀膜材料与 TiO_2 薄膜的关系	258
4.1.2 二氧化钛镀膜材料的制备工艺流程	261
4.1.3 光学、光电子薄膜制备对二氧化钛镀膜材料 的要求	262
4.2 TiO_2 薄膜的制备	263
4.2.1 薄膜微观效应	263
4.2.2 TiO_2 薄膜的制备方法	267
4.2.3 二氧化钛真空蒸发时的工艺条件控制	270
4.3 TiO_2 薄膜的性能	272
4.3.1 氧化钛能带结构与宏观光电特点	272
4.3.2 成膜过程的热力学特征	273
4.3.3 膜层形核、成长的热力学和动力学过程	279
4.3.4 TiO_2 薄膜的成分、结构、组织及光电性能	281
4.4 TiO_2 薄膜的应用	296
4.4.1 望远镜等的光学镜头与可视图像屏幕的 减反射涂层	296
4.4.2 激光反射介质涂层	297
4.4.3 光通滤光膜及光纤介质减反射膜	298

4.4.4	太阳能电池板、集热板的减反射与反射涂层·····	298
4.4.5	冷光镜涂层·····	301
4.4.6	遮阳及红外线低发射隐身·····	302
4.4.7	高温、电焊用户的目镜涂层·····	304
4.4.8	熟食包装和贮存盛具的隔热保鲜涂层·····	306
4.4.9	可见光区七彩装饰及迷彩隐身·····	306
4.4.10	薄膜电容器、电子电路开关及半导体薄膜·····	307
4.4.11	光催化降解污染物或光吸收薄膜·····	308
4.4.12	生物医学领域的应用·····	310
4.4.13	耐理化损耗及辅助功能涂层·····	310
参考文献·····		311

1 钛的化合物

1.1 钛化合物的特性

钛的性质活泼,在相应温度下,钛可与许多元素和化合物发生反应。各种元素按其与钛发生反应的情况可分为四类(见图 1-1)。

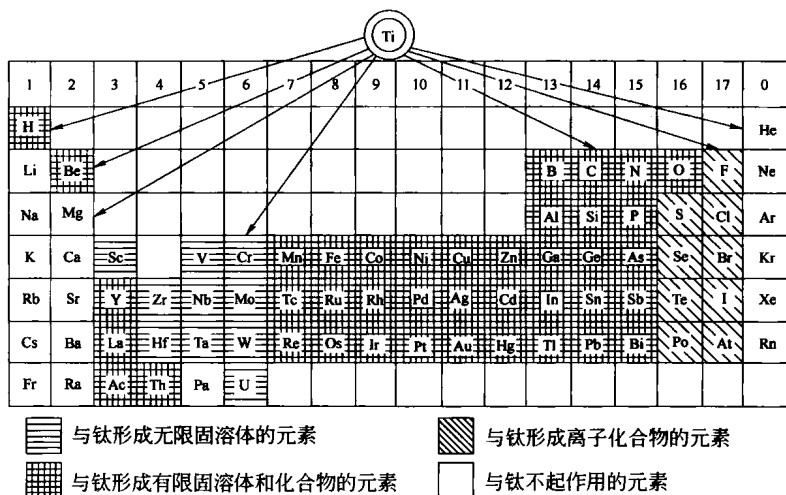


图 1-1 元素周期表中元素的分类

第一类:卤素和氧族元素与钛生成共价键与离子键化合物。

第二类:过渡元素、氢、铍、硼族、碳族和氮族元素与钛生成金属间化合物和有限固溶体。

第三类:锆、铪、钒族、铬族、钽元素与钛生成无限固溶体。

第四类:惰性气体、碱金属、碱土金属、稀土元素(除钪外)、铜、钼等不与钛发生反应或基本上不发生反应。

钛与其他元素化合时,最容易失去 4 个电子成为稳定的四价

化合物。但因为钛是3d电子亚层未充满的过渡元素,显示出变价的特征,因此,钛也存在三价和二价的化合物,但其稳定性较差,一价钛化合物的性质则更不稳定。

钛具有两性,既能以 Ti^{4+} 等阳离子形式存在,又能以 TiO_3^{2-} 、 TiO_4^{4-} 等阴离子形式存在。价态不同的钛化合物,其性质是不相同的。如四价钛的氧化物和氢氧化物是两性的,三价钛的氧化物及氢氧化物是弱碱性的,而二价钛的氧化物和氢氧化物是典型的碱性化合物。四价钛的卤化物具有酸化物的特征,在水中完全水解生成钛酸;三价钛的卤化物尽管具有盐的特征,但也能在水中部分水解,生成三价钛酸;而二价钛卤化物是典型的盐类。所有低价钛化合物都容易被氧化,并容易发生分解。

1.1.1 钛化合物的分类

钛化合物的种类很多,一般可划分为钛的简单化合物和钛的配合物两大类。

钛的简单化合物可分为三类:

第一类称为酸化物,其原子间键的性质具有共价键的特征。在这类化合物中,钛一般为四价,如 TiF_4 、 TiCl_4 。

第二类称为盐类,其原子间键的性质具有离子键的特征。在这类化合物中,钛一般为三价和二价,可在水溶液中或熔融盐中离解出 Ti^{3+} 、 Ti^{2+} 离子,如 TiCl_3 、 TiCl_2 。

第三类称为金属间化合物,其原子间键的性质具有金属键的特征,它们是钛与其他金属或氢生成的化合物。

上述三类钛化合物及其原子间键的性质并不存在严格的界限,有的钛化合物是介于这三类化合物之间的中间化合物。

钛的配合物可分为两类:

一类是各种价态的钛阳离子与配位阴离子结合而成的配合物,这类钛配合物的性质与简单钛化合物的性质相似,其中钛为低价时具有盐类特征,钛为高价时则具有酸化物特征。

另一类是钛本身是配合离子形成体,它与其他元素结合而生

成的配合物。在钛配合离子形成体中,除了共价键外,还含有配位键,所以这类钛化合物又称为钛配位化合物。钛是周期表中的过渡元素,具有形成配位化合物的强烈倾向,特别是具有形成以它为中心的八面体构型的倾向。在这种结构中,钛原子的配位数为6,除了分子中的4个共价键外,形成八面体结构满足钛原子的配位数为6,还需要两个配价键。这两个配价键往往可以由邻近分子中的氧、氮、卤素、硫、磷等原子提供。除了配位数为6的配位化合物外,还有配位数为5、7、8的配位化合物。所以,钛的配位化合物种类很多。除了 Me_2TiX_6 、 MeTiX_5 、 MeTiX_4 、 Me_2TiX_4 、 MeTiX_3 (其中 Me 为一价金属元素, X 为卤素元素) 属于这类外,还有 TiX_4 与含有 O、N、P、S 等原子的有机化合物基团形成钛配位化合物。例如,醇、醛、酸、酮、醚、酯、胺、偶氮、硝基、酰胺、肟、硫醇、硫醚等类的有机化合物与 TiCl_4 等卤化物形成的配位化合物。如果钛与含有两个或两个以上官能团的有机化合物(如二元醇、二元羧酸、羟基酸、醇胺、酮酯等)反应,则形成钛的螯合物。除了上述的四价钛配位化合物外,低价钛也有形成配位化合物的倾向。这一类配合物既无机物也有有机物。

随着科学技术的发展,钛的有机化合物得到了广泛的应用。

本章从金属间化合物(含氢化物)开始,依次介绍钛氧化物、氢氧化物、硫化物、卤化物、硼化物、碳化物、硅化物、氮化物和无机钛盐,最后介绍有机钛化合物(主要介绍几种常用的有机钛化合物)。

1.1.2 钛化合物价电子的特点

钛的原子序数是22,原子核由22个质子和20~32个中子组成,原子核半径为 5×10^{-13} cm。钛原子核外22个电子的结构排列为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$,也可记为 $\text{Ti}[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$,其价电子为 $4s^2 3d^2$ 。

原子失去电子的能力由电离能来衡量,钛原子的电离能见表1-1。