

四氯化钛高温动力学性质的研究*

崔季平 范秉诚

(中国科学院力学研究所,北京)

一、前言

四氯化钛 (TiCl_4) 广泛应用于化学工业,特别是 TiCl_4 高温气相氧化生产钛白的工艺受到重视。 TiCl_4 的分子结构与反应能力反映出过渡族金属的复杂特性,在无机化学中占有重要地位。近年来激波管中激波化学的研究多集中于有机碳氢化合物与燃烧有关的问题上。随着无机材料的高温生产工艺的兴起,无疑将促进无机物的高温动力学性质的研究。

TiCl_4 气相氧化动力学研究甚少,反应的历程与动力学数据目前尚属空白。钛白工业上只依赖一些总包反应的粗略估计与工程经验。本工作是针对这一问题中的研究计划的第一步。已知 TiCl_4 价键已经饱和, TiCl_4 的进一步反应首先是由 TiCl_4 上脱下某个氯原子,产生低价钛的氯化物,由于钛的低价氯化物是强还原剂,氧化反应得以进行。因此 TiCl_4 裂解动力学无疑将在问题中占有重要地位,它是 $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2$ 反应过程当中最基元的反应之一。

本工作采用光吸收法对激波后气体的反应历程进行实时测量。为此首先对高温下气体的吸收机制与吸收系数进行了实验研究,确定了主要的吸收来自 TiCl_4 , 并且测定了可见及近紫外区的吸收系数。在动力学实验研究方面,首先研究了吸收波面的特性,测定了 TiCl_4 -Ar 的平动-振动能转移的弛豫时间 τ_v, τ_r , 依赖于温度的关系,满足 Landau-Teller 图,在主要特征上符合 Millikan-White 关联关系。在 500—1500K 之间测定了 TiCl_4 单分子裂解速率,定出速率常数依赖于温度的关系符合 Arrhenius 形式,反应活化能定为 $14.3\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

二、实验装置

激波管由内径 4.4cm 的不锈钢管制成,低压室长 120cm,高压室长 75cm,高压室驱动气体使用工业用高氢,低压室气体使用纯度为 99.99% 的 Ar, TiCl_4 为化学纯,纯度为 99.4%。 TiCl_4 引入激波管的方法是经过专门设计的装置。一次实验 TiCl_4 的量一般控制在 1.0×10^{-4} 到 $2.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,精度达 $\pm 5 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Ar 的起始压强由 $150 \times 133.322\text{Pa}$ 到 $760 \times 133.322\text{Pa}$ 不等, TiCl_4 占的克分子浓度比例都小于 0.5%。保证氩气成为很好的恒温热浴环境,状态不受 TiCl_4 的内态激发与分解的影响。距低压室尾盖 58mm 处有一对开窗口,光源用 GGQ80 型仪器高压汞灯,用 $F = 50$ 的透镜聚光于激波管的人射窗,用另一透镜将出射光聚于单色仪入射狭缝上。窗口上安有 3mm 的限制光阑,以提高系统的空间分辨能力,在本实验条件下,激波扫过窗口的时间在 3—5 μs 左右。单色仪为 WDS-J2 型,入射狭缝

本文 1986 年 4 月 9 日收到。

* 中国科学院科学基金资助的课题。

和出射狭缝均为 2mm, 经分光后的出射光由 IP-28 光电倍增管接收。由于 GGQ80 型仪器高压汞灯压强还不够高, 给不出连续谱辐射, 本实验只利用位于 $\lambda = 0.3650\mu\text{m}$, $0.4047\mu\text{m}$, $0.4358\mu\text{m}$ 和 $0.5461\mu\text{m}$ 的分立谱。选用较宽的出射狭缝, 就不必追究狭缝函数的影响。

在激波管尾盖上装有石英压电晶体传感器, 用来监测激波到达的时间与反射激波后的压力历史。压电信号与光吸收信号分两路送到 TCJ-2000 双通道瞬态记录仪, 采样时间为 $0.5\mu\text{s}$ 。

三、高温下 TiCl_4 的吸收

在常温下充入 TiCl_4 , 在仪器上显示不出有吸收。在激波管处于运引状态下, 入射激波穿过窗口时, 明显记录到吸收现象。这一吸收可能的机制有以下几种: 可能是 TiCl_4 高温分解产生 Cl_2 分子, 已知 Cl_2 分子在可见区和近紫外区有连续谱吸收^[1], 但定量考察起来, Cl_2 的吸收远较所观察的小。又知 TiCl_4 分子有 d' 电子, 有一个 d-d 跃迁吸收处于可见区, 但估计 TiCl_4 的含量后就会发现, 如果认为是 TiCl_4 吸收, 则导致定出 TiCl_4 的吸收系数大到不合理的程度。 TiCl_4 的吸收谱由 Alderdice^[2] 进行过研究。发现有以 $\lambda = 0.2780\mu\text{m}$ 与 $\lambda = 0.2320\mu\text{m}$ 为峰值的两个吸收峰组成的连续谱, 在长波方面的延伸超不过 $\lambda = 0.3200\mu\text{m}$ 。他指出这一连续谱吸收是由非成键的配位 π 电子从配位转移到包含原子钛 3d 轨道的分子轨道而产生的, 即它是一种电子转移光谱。Alderdice 的实验条件下 TiCl_4 的压强是由温度控制的, 大致上是由 77K 到常温。

用人射激波面上最大吸收处的吸收率 $\ln(I/I_0)$ 与激波面冻结 TiCl_4 的浓度进行关联, 即

$$\ln(I/I_0) = -l\epsilon[\text{TiCl}_4]^0, \quad (1)$$

其中 I 为波面处的光强, I_0 为背景光强(均用光电倍增管输出电压 mV 数); l 为激波管两窗间的距离, 即几何程长(以 cm 为单位); $[\text{TiCl}_4]^0$ 为波面上冻结 TiCl_4 的克分子浓度(以 mol/L 为单位)。由(1)式便可求出吸收系数 ϵ 。由于激波后冻结条件下的 $[\text{TiCl}_4]^0$ 和温度 T 均可由激波前起始状态和激波速度定出, 于是得到 $\epsilon \sim T$ 的关系。我们对前述汞灯四个波长进行了实验, 温度由 500K 到 1500K, 发现 $\lambda = 0.3650\mu\text{m}$ 处, 在 500K 附近开始出现明显吸收, 吸收系数随温度升高而升高。

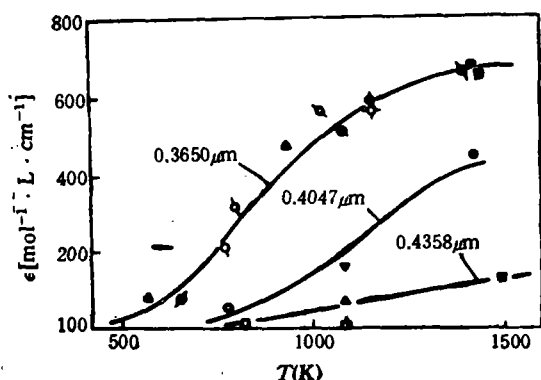


图 1 吸收系数 ϵ 和温度 T 的关系

但在 $\lambda = 0.5461\mu\text{m}$ 处, 温度升高到 1500K 仍未见吸收, 见图 1。改变激波管起始浓度, 仍按(1)式处理, 与其他浓度得到的结果相一致。对反射激波条件下的实验结果仍按(1)式处理数据, 其结果与入射激波条件下得到的共同落在一条 $\epsilon-T$ 曲线上。若从波长分布上看, 相同温度下短波吸收系数总较长波吸收系数大。

从以上实验事实引出的结论是, 我们所观察到的吸收属于 TiCl_4 分子, 它是 Alderdice 观察到的电子转移吸收在高温下的结果。从物理上看, 这也是合理的, 由于在高温下 TiCl_4 有振动激发, 改变了 TiCl_4 分子中原子之间的核间距离。按照 Born-Oppenheimer 近似, 核间距离的改变对电子态能级之间的能级差和跃

迁几率产生影响,从而对分子的电子转移吸收产生影响。振动态的激发对分子的吸收产生影响这一解释,可由下一节关于振动弛豫时间的分析进一步得到证实。

四、TiCl₄ 时振动弛豫时间

实验表明,室温下 TiCl₄ 在近紫外区无吸收,过渡到激波加热后产生吸收,有一个明显的过程,见图 2。为了描述这一过程,我们定义一个特征时间 τ 。

$$\tau \equiv \left(\frac{dt_r}{dl} \right)_{\max} (I_0 - I_p), \quad (2)$$

其中 t_r 为粒子时间,对入射激波有 $dt_r = \frac{\rho_s}{\rho_1} dt_L$, t_L 为实验室时间, $(dt_r/dl)_{\max}$ 取波面上 I 变化最快部分的值, I_p 为波面上吸收峰值处的光强。按上节的讨论,特征时间 τ 实质上就是振动弛豫时间 τ_v , 它应当满足 Landau-Teller 图^[3], 即

$$\lg \left[\frac{\rho}{\rho_s} \right] [1 - e^{-\frac{\theta}{T}}] \cdot \tau,$$

应当正比于 $T^{-1/3}$, 其中 ρ_s 为标准密度, θ 为分子振动特征温度。为确定起见,取 θ 为 TiCl₄ 分子的伸长振动特征温度 550K, 结果表明,完全符合 Landau-Teller 图的表示,见图 3。

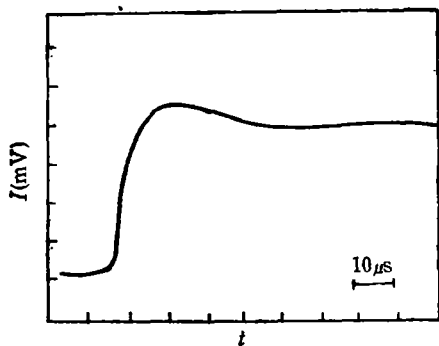


图 2 光强的示波图

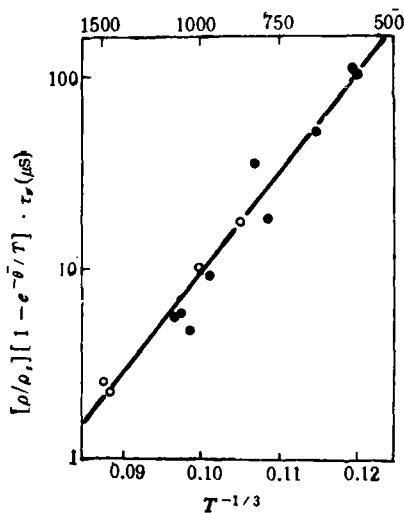


图 3 $\left[\frac{\rho}{\rho_s} \right] [1 - e^{-\frac{\theta}{T}}] \cdot \tau_v \sim T^{-1/3}$

进一步考察它是否符合 Millikan-White 关联^[4],

$$\lg(P \cdot \tau_v) = (5.0 \times 10^{-4}) \mu^{1/3} \theta^{1/3} (T^{-1/3} - 0.015 \mu^{1/3} - 8.0), \quad (3)$$

结果表明,对于不同体系的 Landau-Teller 图,几乎交于 $\lg(P \cdot \tau_v) \sim T^{-1/3}$ 图上一点的结论能够较好地符合。但是斜率部分的关联不能满足,实验得到的斜率比(3)式中代入 θ 与 μ 值后计算出的结果大了 4 倍。事实上, TiCl₄ 为一多振动自由度分子,而 Landau-Teller 图和 Millikan-White 关联严格说只适用于单一振子。同样,文献[4]列有的多自由度体系 CH₃Cl, CCl₂F₂ 均不满足(3)式,尽管它们也有共同交点这一性质。不同体系在 Landau-Teller 图上有共同交点这一性质为什么能够扩大到多振动自由度体系,是现在还不清楚的问题。

五、TiCl₄ 的裂解速率

在激波后气体的吸收随时间减少,是由于 TiCl₄ 的分解所致,



氯原子部分复合为 Cl₂ 分子,能够具有吸收性质,但 Cl₂ 的吸收系数比起 TiCl₄ 的吸收系数小得可以忽略, Diebner 和 Key^[5] 用闪光加热法使 TiCl₃ 固体产生 TiCl₃ 气体及其解离物,只发现 TiCl 的吸收谱带,并未见 TiCl₃ 的吸收. 本实验, TiCl₃ 气体进一步分解成 TiCl 的量很少,不足以给出明显的吸收. 于是按照示波图上给出的 $I(t)$, 可以根据下式求出 TiCl₄ 的浓度随时间的变化,

$$\ln [I(t_r)/I_0] = -I\epsilon[\text{TiCl}_4](t_r), \quad (5)$$

根据反应式(4)有

$$\frac{d[\text{TiCl}_4]}{dt_r} = -k[\text{TiCl}_4], \quad (6)$$

从上面可以定出速率常数 k . 按单分子反应理论, k 满足 Arrhenius 式

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (7)$$

将所求得的 k , 做 $\lg k \sim T^{-1}$ 图, 见图 4, 得到指数前系数 $A = 10^{6.4}\text{s}^{-1}$, $E/R = 7200\text{K}$, 确定其激活能为 $14.3\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

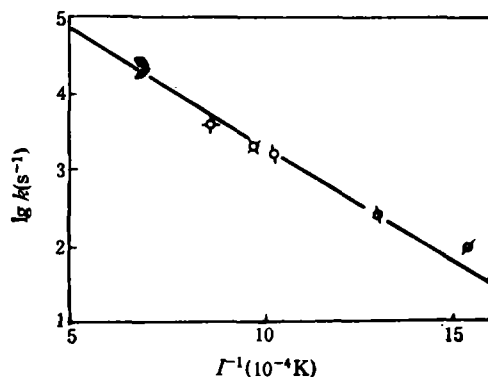


图 4 $\lg k \sim T^{-1}$ 的关系

参 考 文 献

- [1] Jacob, J. A., *J. Chem. Phys.*, 39(1963), 748.
- [2] Alderdice, D. S., *J. Mol. Spectr.*, 15(1965), 509—520.
- [3] Clarke, J. F., Mcchesney, *The Dynamics of Real Gases*, Chap. 7, Butterworth, 1964.
- [4] Millikan, R. C., White, D. R., *J. Chem. Phys.*, 39(1963), 3209.
- [5] Diebner, R. L., Kay, J. G., *J. Chem. Phys.*, 51(1969), 3547.