

6. Терехова В. Ф., Савицкий Е. М. Иттрий.— М.: Наука, 1967.—159 с.
 7. Вол А. Е., Каган И. К. Строение и свойства двойных металлических систем.— Там же, 1976.— Т. 3. 814 с.
 8. Иванов М. И., Лукашенко Г. М. Термодинамические свойства жидких сплавов серебра с лантаном.— Журн. физ. химии, 1981, 55, № 2, с. 362—364.
 9. Иванов М. И., Лукашенко Г. М. Термодинамические свойства жидких сплавов серебра с гадолинием.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1982, № 12, с. 46—48.

Институт проблем материаловедения
 АН УССР, Киев

Поступила 31.01.83

УДК 541.182.024:537

СВОБОДНЫЕ И СВЯЗАННЫЕ ЗАРЯДЫ В ПИГМЕНТНОЙ TiO_2

В. И. Зарко, Г. М. Козуб, Н. П. Смирнова, А. А. Чуйко

Пигментный диоксид титана находит широкое применение в лакокрасочной промышленности и является объектом многих исследований. Были изучены свойства и структура различных модификаций TiO_2 , рутила и анатаза, влияние примесей и адсорбции газов и воды [1—5]. При этом отмечали изменение электрофизических характеристик, связанных с наличием свободных носителей тока [2]. В литературе описаны свойства образцов, полученных различными способами, с разной удельной поверхностью. В реальных условиях, когда на поверхности окисла имеется вода, могут изменяться характеристики, определяющиеся также наличием связанных зарядов. Изучение свободных и связанных зарядов представляет интерес в связи с тем, что заряженные состояния могут влиять на химические взаимодействия на поверхности.

В настоящей работе изучены электрофизические характеристики промышленных образцов диоксида титана, полученного сульфатным способом, с близкими величинами удельной поверхности, но отличающихся структурой, составом и фотохимической устойчивостью (таблица). Фотохимическая устойчивость образцов растет в последовательности: А1, А2, Р1.

Характеристики образцов диоксида титана

Образец	Модификация	$S_{уд}$, м ² /г	Добавки	Электропроводность, см·м ⁻¹		$\alpha = \frac{\sigma_{своб} + \sigma_{связ}}{\sigma_{своб}}$
				Постоянный ток	$\sigma = \omega \epsilon''$	
А1	Анализ	10	—	$2,35 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^2$
А2	Анализ	14	Al, Zn, Si	$6,84 \cdot 10^{-8}$	$2,35 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^2$
Р1	Рутил	10	—	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^2$

Измерения проводили на порошкообразных образцах. Суммарное количество введенной примеси менее 3% (1,5% Al_2O_3 ; 0,4% ZnO , 0,4% SiO_2). Нами изучена электропроводность этих образцов на постоянном и переменном токе, связанная с перемещением свободных зарядов на поверхности и в объеме [6], и показано, что вводимые в анатаз примеси уменьшают электропроводность, что коррелирует с увеличением фотохимической устойчивости. Для получения информации о связанных зарядах в настоящей работе измеряли диэлектрические потери ϵ'' . Общая проводимость $\sigma = \sigma_{своб} + \sigma_{связ} = const \cdot \omega \epsilon''$, где ω — частота поля [7]. Измерения диэлектрических потерь выполнены на воздухе при комнатной температуре с помощью прибора Р-571 на частоте 10^4 Гц.

Как видно из таблицы, наличие связанных зарядов вносит существенный вклад в общую проводимость и отношение $\alpha = \frac{\sigma}{\sigma_{\text{своб}}}$ убывает по мере увеличения фотоустойчивости образцов. Электропроводность диоксида титана связана с наличием в его составе ионов Ti^{3+} . Эти же ионы вызывают появление парамагнитных центров в TiO_2 . Спектры ЭПР исследуемых образцов регистрировали на приборе «Varian-E9» при комнатной температуре на воздухе. Спектр ЭПР образца А1 приведен на

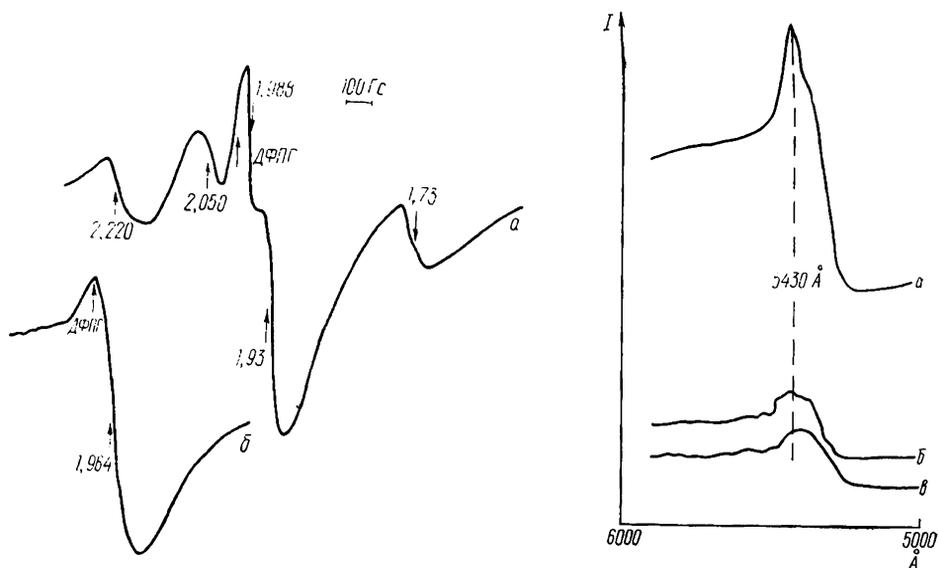


Рис. 1. Спектр ЭПР образца А1 при комнатной температуре на воздухе (а) и после восстановления водородом (б).

Рис. 2. Интенсивность I люминесценции образца А1 в вакууме при комнатной температуре (а) и после предварительной температурной обработки при 473 К (б) и 573 К (в).

рис. 1. Наблюдаются сигналы от центров пяти типов со следующими значениями g -фактора (определен с использованием ДФПГ в качестве стандарта): 2,220; 2,050; 1,988; 1,93; 1,73. Аналогичный спектр наблюдали для образца А2, то есть наличие примесей в данном случае не влияет на парамагнитные центры TiO_2 . Вакуумирование образцов при комнатной температуре и давлении 10^{-4} Торр также не изменило вид спектра.

Существенные изменения в спектре ЭПР происходили при прогреве образца А1 в водороде в течение 2 ч при 723 К (рис. 1, б). Восстановление оксида водородом привело к исчезновению всех сигналов, за исключением сигнала с $g=1,964$. При последующем окислении образца на воздухе при 773 К в течение 2,5 ч восстановления исходного спектра не наблюдалось, хотя интенсивность сигнала несколько уменьшилась. Приведенные данные подтверждают наличие ионов Ti^{3+} в исследуемых образцах. В структуре оксида эти ионы могут находиться в междуузлиях, поскольку именно с междуузельными ионами Ti^{3+} связана электропроводность TiO_2 [8].

На рис. 2 приведены спектры люминесценции образцов, вакуумированных при комнатной температуре. Только для образца А1 наблюдается полоса люминесценции с максимумом при 5430 Å. По мере увеличения температуры предварительного вакуумирования интенсивность люминесценции уменьшается, и после вакуумирования при 673 К она исчезает, так же как и на образце А2, содержащем примеси, и Р1. По-видимому, люминесценция образца А1 связана с наличием ионов Ti^{3+} и ее можно объяснить дефектной структурой образца. Отметим, что поглощение диоксида титана в этой же области (4900—5500 Å) связано с наличием ионов Ti^{3+} [9].

Таким образом, в исследуемых образцах имеются ионы Ti^{3+} , концентрация которых увеличивается при восстановлении оксида. Связанное с этими ионами наличие свободных электронов обуславливает максимальную электропроводность образца А1 и наименьшую фотоустойчивость. Введенные примеси снижают электропроводность и увеличивают фотоустойчивость, что говорит (согласно литературным данным) о связи фотоустойчивости с наличием свободных зарядов в оксиде. Изменение фотоустойчивости коррелирует и с величиной α (см. таблицу), характеризующей наличие связанных зарядов. Эти заряды могут быть обусловлены наличием воды на поверхности оксида. На различных модификациях TiO_2 вода адсорбируется по-разному. В отличие от рутила активные центры анатаза имеют неоднородные энергетические характеристики, вода слабо связана с поверхностью анатаза (энергия связи воды с поверхностью анатаза равна 14 ккал/моль, рутила — 25,5 ккал/моль) [10]. Выполненные нами исследования образцов А1 и А2 методом дериватографии показали, что введение примесей приводит к упрочению связи воды с поверхностью.

По данным работы [11], вода повышает работу выхода диоксида титана при температуре до 403 К, отрицательно заряжая поверхность. Такие локальные заряженные центры, которые обуславливают $\sigma = \omega \epsilon''$, могут наряду с действием свободных электронов ухудшать фотоустойчивость пигмента.

1. *Модельное* модифицирование рутила окислами алюминия и титана «мокрым способом» / Т. А. Ермолаева, А. А. Исириян, М. Л. Потанова, Е. В. Ушакова.— Лаккокрасочные материалы и их применение, 1967, № 1, с. 23—25.
2. Памфилов А. В., Бондарь П. Г., Мазуркевич Я. С. Влияние модифицирования на работу выхода из двуокиси титана.— Укр. хим. журн., 1965, 31, № 8, с. 768—771.
3. Фигуровская Е. Н., Киселев В. Ф. Исследование обратимых и необратимых изменений работы выхода и электропроводности двуокиси титана при хемосорбции кислорода.— Докл. АН СССР, 1967, 175, № 6, с. 1336—1339.
4. *О механизме* хемосорбции воды на TiO_2 / К. Хауффе, Е. А. Хассан, Х. Равелинг, Д. Райн.— Журн. физ. химии, 1978, 52, № 2, с. 3058—3062.
5. Volodin A. M., Cherkashin A. E., Zakharenko V. S. Influence of physically adsorbed oxygen on the separation of electron—hole pairs on anatase irradiated by visible light.— React. kinet. catal. Lett., 1979, 11, N 2, p. 103—106.
6. *Зависимость* электропроводности легированной двуокиси титана от состава и способа получения / Г. М. Козуб, В. И. Зарко, Л. С. Антонова, В. В. Павлов.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 8, с. 827—830.
7. Хиппель А. Р. Диэлектрики и волны.— М.: Изд-во иностр. лит., 1960.—434 с.
8. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов.— М.: Мир, 1975.—396 с.
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия.— Там же, 1969.— Т. 3. 592 с.
10. Carriosa J., Moreno F., Munuera G. Estudio comparativo de la adsorcion de vapor de agua sobre las variedades anatasa y rutilo del TiO_2 .— An. Real. Soc. Esp. Fisika y Quimica, 1971, 57, N 11, p. 919—924.
11. Памфилов А. В., Бондарь П. Г., Мазуркевич Я. С. Влияние адсорбции кислорода и паров воды на работу выхода электропроводности из двуокиси титана.— Укр. хим. журн., 1965, 31, № 1, с. 48—53.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев

Поступила 30.11.82

УДК 536.42

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ $NiNb$

В. Г. Чуприна

Соединение $NiNb$ образуется по перетектической реакции при 1295° [1]. При 1100° оно гомогенно в интервале 50—54 ат. % Nb и согласно [2] имеет структуру типа W_6Fe_7 . Ранее была изучена кинетика окисления $NiNb$ на воздухе при 600—1000° ($\tau=1-10$ ч) [3]. В данной ра-