

PACS numbers: 81.16.Be, 82.45.Aa, 82.45.Fk, 82.45.Un, 82.45.Yz, 82.47.Aa, 82.70.-y

Синтеза, морфологія та властивості нанодисперсних оксидів титану

І. В. Коваленко, О. О. Андрійко, В. І. Лисін*

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

**Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченка, 2,
01011 Київ, Україна*

Запропоновано синтезу нанорозмірних оксидів титану з нітратних розтопів і обговорено можливий механізм процесу. Показано вплив домішки $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ на окиснення порошку титану в середовищі розтоплених нітратів. Використовуючи невеликі кількості $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ було синтезовано суміш політитанатів з «1 – D»-морфологією. Деякі оксидні порошки з розміром кристалів 30–50 нм виявляють електрохімічну активність.

The synthesis of nanosized titanium oxides from nitrate melts is proposed, and possible mechanism of this process is discussed. As shown, the $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ additives affect the oxidation of titanium powder in molten nitrates. Using small amount of $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$, the mixture of polytitanates having '1 – D' morphology is synthesized. Some oxide powders with crystal sizes of 30–50 nm show evidence of electrochemical activity.

Предложен синтез наноразмерных оксидов титана из нитратных расплавов и обсужден возможный механизм процесса. Показано влияние добавки $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ на окисление порошка титана в среде расплавленных нитратов. С использованием небольших количеств $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ была синтезирована смесь полититанатов с «1 – D»-морфологией. Некоторые оксидные порошки с размером кристаллов 30–50 нм проявляют электрохимическую активность.

Ключові слова: нанопорошки, синтеза, оксиди титану, розтопи.

(Отримано 12 листопада 2008 р.)

1. ВСТУП

Останнім часом зростає кількість робіт по дослідженню властивостей оксидів титану з точки зору їх можливого використання в літійових джерелах струму, електрохромних пристроях, фотокаталізі.

В ряду кристалографічних структур діоксиду титану структурна модифікація анатаз вважається більш перспективною внаслідок її можливого використання як електродного матеріалу літійонних акумуляторів [1].

Особливий інтерес викликають нещодавно відкриті так звані одновимірні «(1-D)-нанокристали». Зазвичай такі кристали мають вигляд нанотрубок або нанопрутів і інтенсивно досліджуються у зв'язку з їх можливим використанням в технологіях наноелектроніки [2]. Зокрема, «1-D»-політитанати лужних металів, одержані золь-гель-методом, знайшли використання в електронних та фотоелектронних пристроях завдяки підвищеній fotocутливості [3]. Тому розроблення нових метод синтези подібних оксидів титану має значний практичний інтерес.

Існують кілька метод синтези діоксиду титану: електроосадження з водного розчину; взаємодія карбіду титану з пероксидом водню; золь-гель-утворення з алкоголятів титану, емульсійна метода [5].

З точки зору одержання нанодисперсних порошків оксидів металів становить інтерес метода окиснення порошку металу в нітратному розтопі, який дозволяє при відносно низьких температурах синтезу одержувати високоактивні добре сформовані наноматеріали. Зокрема, автори [4] дослідили можливість використання розтопів нітратів лужних металів, що мають низьку температуру топлення, в якості реакційного середовища для одержання складних оксидів на основі цирконію і титану.

В зв'язку з цим була досліджена можливість використання даної методи для синтезу оксидів титану з нанорозмірними частинками. В роботі викладені результати досліджень утворення фаз оксидів титану шляхом окиснення порошку титану в середовищі розтоплених нітратів калію і натрію.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В процесі синтезу використовувався порошок титану металічного марки ПТХ-6-1 з розмірами частинок 0,088–0,06 мм. Для окиснення титану використовували нітрати калію і натрію марки «ХЧ», взяті в еквімольному співвідношенні у надлишку відносно стехіометрії реакції. В якості активуючої домішки застосовувався гідрофлюорид амонію $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ марки «ЧДА».

Синтеза проводилася в алундових тиглях в вертикальній трубчастій електропечі в атмосфері повітря. Наважку порошку титану

вміщували у тигель, попередньо активувавши поверхню металу гідрофлюоридом амонію, потім додавали надлишок нітратів натрію і калію. Готували декілька зразків із збільшеним вмістом гідрофлюориду. Тиглі повільно нагрівали до 250°C і витримували при цій температурі біля 30 хвилин. Після проходження реакції тигель нагрівався до 570°C і витримувався 0,5 години. Одержаний плав охолоджувався до кімнатної температури і оброблявся дистильованою водою з наступною декантацією. Осад сушили на повітрі при температурі біля 100°C.

Зразки, одержані з різним вмістом флюориду, відрізнялись за зовнішнім виглядом: з мінімальним вмістом гідрофлюориду амонію мали зеленувато-блакитний колір, а з більшим вмістом — білий, злегка жовтуватий.

Склад продукту досліджували методом рентгенофазової аналізи на дифрактометрі ДРОН-3М в CuK_α -випромінненні.

Активність йонів кисню в досліджуваних системах визначалася методом ЕРС концентраційного кола $\text{Pt}/\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3//\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3 + \text{Ti} + \text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}/\text{Pt}$ в спеціально розробленій алундовій комірці.

Середні розміри одержаних нанокристалів попередньо оцінювалися за розширенням піків на дифрактограмах порошків, а потім уточнювалися мікроскопічними дослідженнями.

Електронні мікроскопічні дослідження проводили методом ПЕМ на мікроскопі МЕТ JEOL-2000 EX-II при 200 кВ. Для підготовки проб використовували методу суспензій. Дрібнодисперсний порошок диспергували в етанолі. Одну або дві краплі суспензії за допомогою піпетки переносили на електронно-мікроскопічне сито з дуже тонкою полімерною підкладкою і далі висувували. Після цього сито з пробою розміщали в спеціальній утримувач для установки в мікроскоп для відповідних вимірювань.

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Загальна схема процесу окиснення титану має вигляд:



Для проходження цієї реакції поверхню титану слід активувати, оскільки вона покрита пасивуючим шаром оксиду. Для активування поверхні титану використовували гідрофлюорид амонію.

Можна припустити, що на першій стадії реакції окиснення металу в розтопі утворюються оксонітратні сполуки титану, продуктом розпаду яких при наступному гідрообробленні є нанодисперсні порошки металу [6].

В такому випадку, склад продуктів окиснення має залежати від

активності йонів кисню в нітратному розтопі [7]. Тому для вдосконалення синтези та цілеспрямованого регулювання фазового складу продукту необхідним вважається проведення оцінки впливу активності йонів кисню в розтопі нітратів на перебіг реакції і встановлення кореляції між властивостями одержаного продукту і основністю розтопу.

Слід відзначити, що проходження хемічних реакцій за участю йонів металів в середовищах розтоплених солей, що містять оксоаніони, залежить від основності середовища, що згідно до теорії Люкса–Флуда [8, 9] визначається рівновагою:

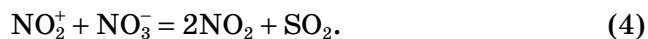


Кислотою вважається акцептор кисневих йонів O^{2-} , а основою — їх донор.

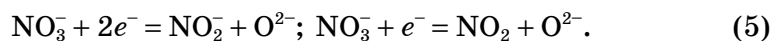
В нітратному розтопі основою є йон нітрату, що дисоціює за схемою [10]:



При введенні в розтоп «кислих» речовин, наприклад, катіонів металів, рівновага зміщується праворуч, в розтопі накопичуються дуже реакційно активні катіони NO_2^+ , які легко розпадаються за реакцією:



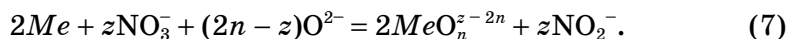
Йони O^{2-} , що визначають основність розтопу, утворюються також при відновленні нітрат-йону



В свою чергу, при утворенні катіонів металу,



вивільнюються електрони, які приймають участь у відновленні нітрогену в нітраті. Загальну ж реакцію окиснення металу тоді можна записати так:



Отже, сумарна реакція (1) не є єдино можливою. Можна зробити висновок, що фазовий склад продукту, а може і дисперсність, залежать від активності йонів кисню в розтопі, що змінює основність

розтопу, яку в методі синтези з розтоплених нітратів можна цілеспрямовано регулювати шляхом введення в систему «кислої» домішки. Таким чином, вибрана нами домішка гідрофлюориду амонію буде виконувати подвійну функцію активатора поверхні і регулятора основності середовища.

Оскільки в літературі відсутні кількісні характеристики кислотно-основних рівноваг для розтопів нітратів, передбачити певну основність середовища для одержання продукту необхідного складу неможливо. З метою виявлення особливостей режиму синтези і встановлення кореляції між основністю розтопу і фазовим складом продукту вивчався вплив йонів флюору на активність йонів кисню в процесі синтезу. Зміну активності йонів O^{2-} в розтопі нітрату оцінювали методом вимірювання ЕРС концентраційних кіл.

На рисунку 1 показано зміну ЕРС в залежності від вмісту введеної «кислої» домішки гідрофлюориду амонію, що виконує функцію регулятора кислотності середовища за реакцією:



Одержані дані потенціометричних вимірювань дозволяють передбачити утворення різних оксидів титану в залежності від основності середовища. Одержаний ряд зразків продуктів окиснення порошку титану при різних значеннях основності середовища. При невеликих домішках гідрофлюориду F:Ti < 45 мас.% основність реакційної суміші практично не відрізняється від такої в розтопі нітратів, утворюються фази політитанатів $Na_2O \cdot nTiO_2$, причому вміст TiO_2 в цих фазах збільшується при збільшенні концентрації $NH_4F \cdot HF$ в реакційній суміші. Одержані кристали політитанатів являють собою нановолокна діаметром 10–20 нм і довжиною 200–300 нм, що добре ви-

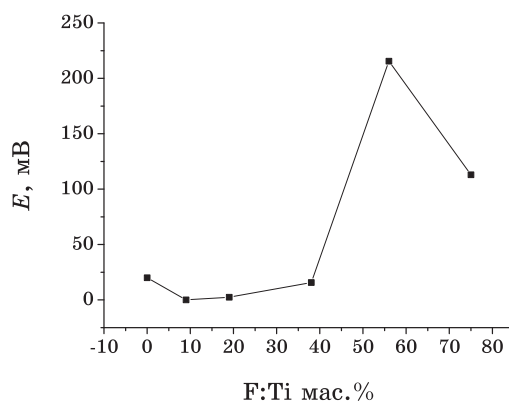


Рис. 1. Залежність ЕРС концентраційного кола від масового співвідношення компонентів.



Рис. 2. Мікрофотографія зразка при добавлянні менше 45 мас.% F на одиницю маси Ti. (Суміш політитанатів: $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ і $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$.)

дно на мікрофотографії; рис. 2. Подібні «(1 – D)-нанокристали» інтенсивно досліджуються у зв'язку з їх можливим використанням у новітніх нанотехнологіях [11].

При введенні в реакційну суміш гідрофлюориду амонію в кількостях, що перевищують ~ 45 мас.% відносно маси порошку титану, кислотність розтопу різко підвищується, що обумовлює зміну механізму розчинення металу, а отже і складу продукту. Волокноподібна фаза політитанатів зникає, утворюється майже чистий TiO_2 у вигляді звичайних кристалів з розмірами частинок 30–50 нм.

Встановлено, що при співвідношенні F:Ti > 60 мас.% в продукті присутня суміш фаз анатазу і рутилу, яка представлена на мікрофотографії рис. 3, б. Подальше підвищення кислотности розтопу недоцільне, оскільки це може призвести до утворення сполук титану, розчинних у розтопі.

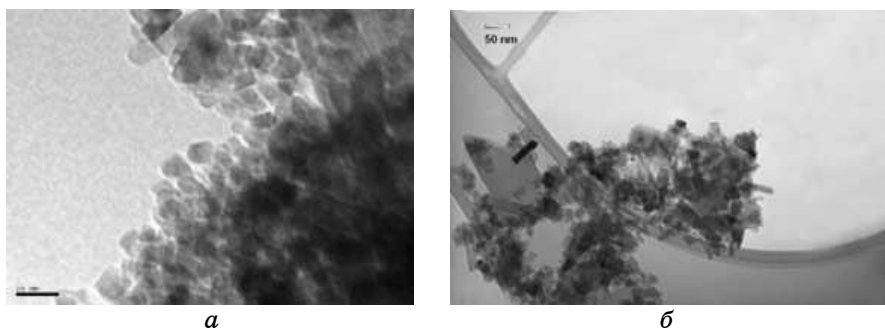


Рис. 3. *a* — мікрофотографія зразка при добавлянні 45 мас.% F на одиницю маси Ti (утворюються нанокристали TiO_2 анатазу); *б* — мікрофотографія зразка в «кислій» області при добавлянні більше 45 мас.% F на одиницю маси Ti (утворюються нанокристали TiO_2 ; суміш рутилу і анатазу).

Досліджена електрохімічна активність одержаних фаз відносно реакції впровадження літію з апротонного електроліту. Встановлено, що подібні порошки здатні зворотно відновлюватися, що є перспективним для їх можливого використання в літійових акумуляторах.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що для одержання сполук Ti(IV) в розтопі нітратів, необхідно введення «кислої» домішки для активації поверхні металу, яка у вихідному стані вкрита пасивуючою плівкою оксиду.

При використанні в якості активуючої домішки гідрофлюориду амонію утворюються нанокристалічні порошки оксидів титану різних модифікацій і морфології з домішками політитанатів, відносний вміст яких залежить від кількості використаної домішки, що обумовлює зміну «кислотности» розтопу.

Деякі одержані порошки оксидів з розмірами частинок 30–50 нм виявляють електрохімічну активність, що вказує на можливість їх використання як електродного матеріалу в літійових джерелах струму.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Р. Д. Апостолова, Н. Н. Шапа, Е. М. Шембель, Б. И. Мельников, *ЖПХ*, **75**, вып. 3: 428 (2002).
2. В. М. Wen, С. Y. Liu, and Y. Liu, *Inorg. Chem.*, **44**: 6503 (2005).
3. S. Xiaoming, C. Xing, and Li Yadong, *Inorg. Chim.*, **41**: 4996 (2002).
4. С. В. Волков, С. М. Малеваный, Э. В. Панов, *ЖНХ*, **47**: 1749 (2002).
5. Р. Д. Апостолова, Н. Н. Шапа, Е. М. Шембель, Б. И. Мельников, *ЖПХ*, **75**: 428 (2002).
6. С. М. Малеваный, Э. В. Панов, *УХЖ*, **66**, № 8 (2000).
7. D. H. Kerridge, *The Chemistry of Nonaqueous Solvents* (Ed. J. J. Lagovski) (New York: Academic Press: 1978), vol. **BV**, p. 269 (1978).
8. H. Z. Lux, *Elektrochem.*, **45**: 303 (1939).
9. H. Flood and T. Förland, *Acta Chem. Scand.*, **1**: 592 (1947).
10. Д. А. Ткаченко, *Электрохимия нитратных расплавов* (Киев: Наукова думка: 1983).
11. В. М. Wen, С. Y. Liu, and Y. Liu, *Inorg. Chem.*, **44**: 6503 (2005).