

**И.В. КОВАЛЕНКО**, канд. хим. наук, **Л.В. ЧЕРНЕНКО**, НТУУ “КПИ”,  
**С.В. ХАЙНАКОВ**, PhD of Chemistry, Department of Organic and Inorganic  
Chemistry, University of Oviedo, Spain,  
**Н.М. СТЕПАНЕНКО**, **А.А. АНДРИЙКО**, докт. хим. наук,  
НТУУ “КПИ”, г. Киев, Украина

### **ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА ТИТАНА (IV) МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА В РАСПЛАВАХ НИТРАТОВ**

Вивчено умови одержання нанодисперсних порошків оксиду титану методом окиснення металічного Ті в еквімольному розплаві  $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$  при 450 – 550 °С. Встановлено, що в залежності від кількості гідрофториду амонію в реакційній суміші, утворюються порошки різної морфології: при значномому вмісті фториду ( $\text{F} : \text{Ti} > 45$  мас. %) утворюються звичайні (3D) кристали розмірами біля 30 нм, а при більш низькій концентрації фториду – кристали у вигляді нановолокон довжиною до 300 нм і діаметром 15 – 20 нм. Умови синтезу та результати досліджень обговорюються згідно до концепції основності розплавів теорії Люкса-Флуда

Experimental conditions have been studied for preparation of titanium oxide nanopowders by oxidation of the Ti metal in molten  $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$  media at 450 – 550 °C in the presence of ammonium hydrofluoride as a depassivator of the surface of metal. It was found that depending on the content of the fluoride in the reaction mixture, the nanopowders of the different morphologies can be prepared: common (3D) nanocrystals about 30 nm in size are formed at large ( $\text{F} : \text{Ti} > 45$  wt. %), whereas the crystals in form of nanowires up to 300 nm long and 15 – 20 nm in diameter are formed at lower content of the fluoride. The synthesis conditions and the results are discussed on the basis of Lux – Flood theory of basicity.

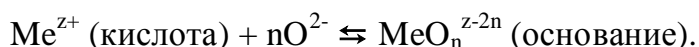
Метод синтеза нанодисперсных порошков оксидов металлов путем окисления металлов или их соединений в нитратных расплавах использовался ранее для получения как простых, так и сложных оксидов [1].

Установлено, что этим методом можно получить порошки оксидов размерами 10 – 50 нм, что представляет интерес для развития современных нанотехнологий.

Процесс окисления металла можно представить двумя полуреакциями:



Каждая из этих реакций протекает с участием ионов  $O^{2-}$ , поведение которых в подобных расплавах принято учитывать в рамках теории кислот и оснований по теории Люкса-Флуда: кислотой является вещество-акцептор ионов  $O^{2-}$ , а основанием – их донор. Потому можно ожидать, что „основность” расплава по Люксу-Флуду, которая будет тем больше, чем выше содержание ионов  $O^{2-}$ , будет оказывать влияние на состав и свойства полученных продуктов. „Основность” расплава можно регулировать введением в расплав тех или иных добавок, влияющих на равновесие:

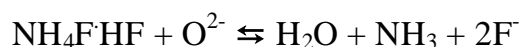


Целью настоящей работы было исследование метода синтеза оксида титана (IV) окислением металлического титана в эквимольной смеси  $KNO_3 - NaNO_3$ .

Такие оксиды в нанодисперсном состоянии представляют интерес для применения в литиевых ХИТ, электрохромных устройствах, фото- и электрокатализе [2].

В первых же опытах было установлено, что для проведения реакции необходима активация поверхности металла для устранения пассивной пленки на его поверхности.

В качестве активатора нами был выбран  $NH_4F \cdot HF$ , который способен взаимодействовать с поверхностными оксидами. Одновременно это вещество является кислотной добавкой, связывающей ионы  $O^{2-}$  по реакции:



Потому можно ожидать, что количество введенного гидрофторида аммония будет оказывать влияние не только на скорость окисления, но и на состав и свойства конечного продукта.

Для синтеза использовался порошок титана металлического ПТХ-6-1 с размерами частиц 0,088 – 0,06 мм.

В качестве реакционной среды использовался расплав нитратов калия и натрия марки “ХЧ”, взятых в эквимольном соотношении с избытком относительно стехиометрии реакции.

Было установлено, что для прохождения реакции окисления порошка титана его поверхность необходимо активировать, поскольку она покрыта пассивирующим слоем оксида.

С этой целью использовалась добавка гидрофторида аммония  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  марки “ЧДА”.

Синтез проводился в алундовых тиглях в вертикальной электропечи в атмосфере воздуха.

Навеску порошка титана, предварительно активированного гидрофторидом аммония, помещали в тигель с расплавленным нитратом калия и натрия.

Готовились несколько образцов с увеличивающимся содержанием гидрофторида аммония.

Тигли медленно нагревались до  $250\text{ }^\circ\text{C}$  и затем выдерживались около 30 минут при этой температуре.

После окончания реакции тигель нагревался до  $550\text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживался 0,5 часа.

Полученный плав охлаждался до комнатной температуры и обрабатывался дистиллированной водой с последующей декантацией. Полученный осадок высушивался на воздухе при температуре около  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  излучении исследован фазовый состав продукта.

Размеры частиц рассчитаны по уширению пиков на дифрактограмме по методу Дебая-Шеррера.

Получено ряд образцов при увеличении введенной добавки гидрофторида аммония.

При небольшом содержании фторида ( $F < 45$  масс. %) когда «основность» реакционной смеси не сильно отличается от таковой в расплаве нитратов, образуются фазы полититанатов  $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{TiO}_2$ , причем содержание  $\text{TiO}_2$  в этих фазах увеличивается при увеличении концентрации  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ .

Полученные кристаллы имеют вид нановолокон типа (1D) длиной до 300 нм и диаметром 15 – 20 нм, что подтверждается данными проникающей электронной микроскопии (рис. 1).

При введении в реакционную смесь большего количества гидрофторида аммония ( $F \geq 45$  масс. %) кислотность расплава резко увеличивается, что обуславливает изменение механизма растворения титана и, соответственно, фазового состава продукта.

Волокнообразная фаза исчезает, образуются (3D) кристаллы обычной формы  $\text{TiO}_2$  модификации анатаз с размерами частиц 30 – 50 нм, как видно на рис. 2, что подтверждается расчетом размеров частиц по методу Дебая-Шеррера. Дальнейшее увеличение кислотности расплава нежелательно, пос-

кольку это может привести к образованию соединений титанила, растворимых в расплаве. Исследована электрохимическая активность полученных фаз  $\text{TiO}_2$  относительно реакции интеркаляции лития в апротонных электролитах.

Установлено, что полученные порошки способны обратимо восстанавливаться в диапазоне потенциалов 0,9 – 2,1 В (рис. 3), что является перспективным для их использования в литиевых аккумуляторах.

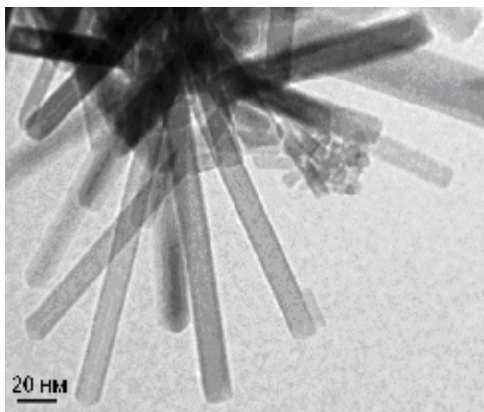


Рис. 1. Микрофотография образца, полученного при введении меньше 45 масс. % фтора на единицу массы титана. (Смесь полтитанатов:  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  і  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ).

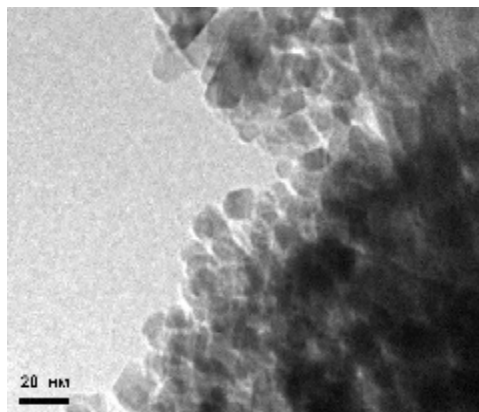


Рис. 2. Микрофотография образца, полученного при добавлении больше 45 масс. % фтора на единицу массы титана. (Образуются нанокристаллы  $\text{TiO}_2$  модификации анатаз).

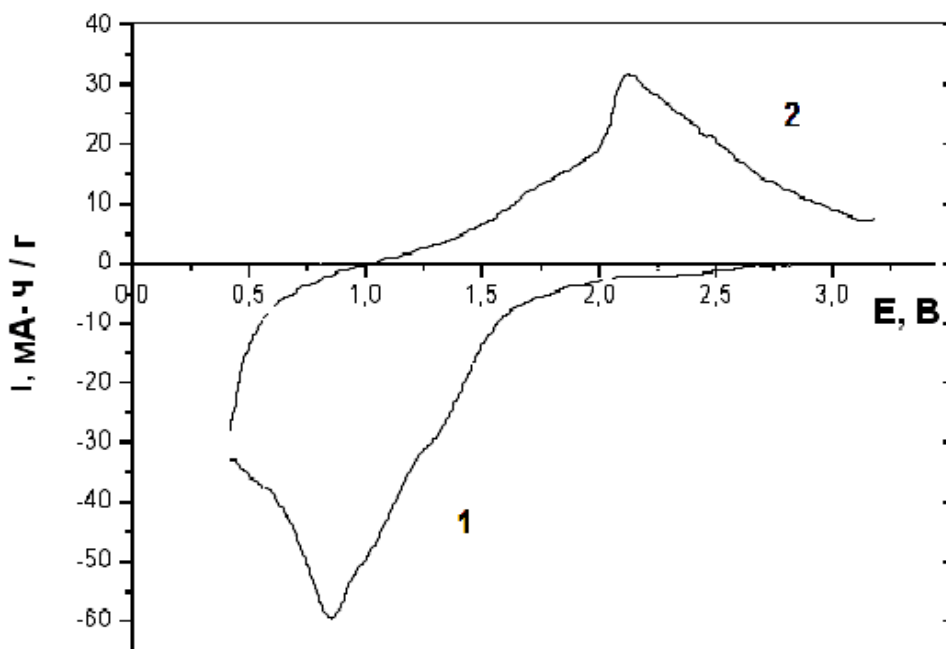


Рис. 3. Потенциодинамические кривые, которые характеризуют

электрохимическую активность. Скорость развертки потенциала 0,1 мВ/с.

1 – режим разряда (интеркаляции лития); 2 – режим заряда (деинтеркаляции лития).

Однако полученная величина заряд-разрядной емкости не очень высокая – около 70 мА·ч/г.

Последнее можно объяснить недостаточным токосъемом крупнокристаллического графита как электронпроводящей добавки в электродный материал, что требует уменьшения размера частиц проводящей добавки.

### **Выводы.**

Проведенные исследования показали, что при окислении порошка металлического титана в расплаве нитратов при контролируемой кислотности среды образуются нанокристаллические порошки оксидов титана (IV), различных модификаций и морфологии.

При небольшом количестве введенного фторида ( $F < 45$  масс. %) образуются нановолокна (1D) диаметром 15 – 20 нм и длиной до 300 нм, при увеличении кислотности среды ( $F \geq 45$  масс. %) образуются нанокристаллы  $TiO_2$  рутила и анатаза с размерами частиц около 30 нм.

Полученные порошки являются электрохимически активными, что может быть использовано для разработки на их основе новых электродных материалов литиевых источников тока.

**Список литературы:** 1. Волков С.В. Синтез в нітратно-нітритних розплавах нано-порошків складних оксидів титану і цирконію / С.В. Волков, С. М. Малеваный, Е. В. Панов // Украинский химический журнал. – 2000. – Т. 66, № 11. – С. 3 – 10. 2. Klabunde K.J. Nanoscale Materials in Chemistry / K.J. Klabunde. – Wiley. – 2001. – 304 p.

*Поступила в редколлегию 22.03.10*