

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ ТИТАНОВЫХ БРОНЗ

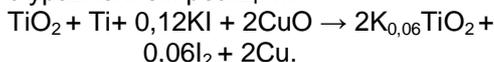
П. Ю. Гуляев, М. К. Котванова, И. В. Милюкова,
С. С. Павлова, И. Е. Стась

Югорский государственный университет
г. Ханты-Мансийск

В последние годы в качестве основы современных функциональных материалов широко используются оксидные бронзы переходных металлов, обладающие высокой электропроводностью, теплопроводностью, коррозионной устойчивостью, ионоселективным обменом, сверхпроводимостью. Оксидные титановые бронзы представляют собой двойные оксиды переменного состава с каркасной структурой. Атомы щелочного металла занимают позиции в пустотах матричной решетки TiO_2 . Образование оксидной титановой бронзы из TiO_2 связано с понижением степени окисления титана, причем содержание атомов щелочного металла эквивалентно содержанию титана (III).

Известны способы получения калий-титановых бронз путем электролиза расплава K_2O и TiO_2 (1:2) при 990-1020 °С или нагреванием металлического калия с TiO_2 в Ni-трубке при 1250 °С в вакууме [1]. Недостатками указанных способов являются сложное аппаратное оформление и значительные затраты электроэнергии. Для получения оксидной бронзы титана нами применен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Для получения калий-титановой бронзы нами использовалась экзотермическая реакция взаимодействия оксида меди (II) с металлическим титаном. Восстановление TiO_2 вели в режиме горения в присутствии металлического титана, оксида меди (II) и избытка иодида калия. Процесс протекает в соответствии с уравнением реакции:



Присутствие в смеси оксида титана (IV) уменьшает экзотермичность процесса и предотвращает разбрызгивание продуктов синтеза.

Компоненты смеси перемешивали, прессовали таблетки диаметром 5-10 мм и высотой до 15 мм и сжигали в токе инертного газа, инициируя горение нагретой электрической спиралью. При проведении синтеза непо-

средственно на воздухе в продуктах присутствовал оксид титана (IV).

Продукт представлял собой темные кристаллы с металлическим блеском (рисунок 1). Микрофотографии получены на микроскопе STEMI-2000.

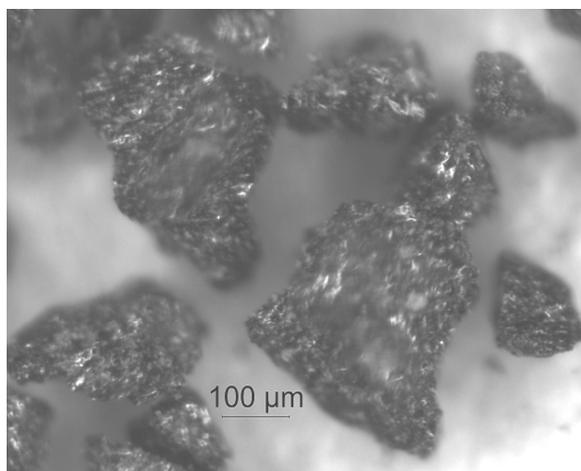


Рисунок 1 – Микрофотография продукта реакции СВ-синтеза

Продукт подвергали рентгенофазовому анализу (дифрактометр фирмы Philips, монокроматическое $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение). По результатам рентгенофазового анализа, он представлял собой индивидуальное вещество состава K_xTiO_2 ($0,06 < x < 0,13$), а также в качестве примесей иодид меди (I) и металлическую медь (рисунки 2, 3).

После отделения металлической меди и иодида меди (I) раствором азотной кислоты получали однофазный продукт состава $\text{K}_{0,06}\text{TiO}_2$.

Позднее аналогичная методика синтеза была применена для получения рубидиевых и цезиевых бронз. Уточнение формульного состава полученных бронз проводилось путем количественного определения калия, рубидия, цезия на атомно-абсорбционном спектрометре AA240Z Varian.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
 ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ ТИТАНОВЫХ БРОНЗ

Тетрагональные бронзы состава K_xTiO_2 , Rb_xTiO_2 , Cs_xTiO_2 ($x = 0,06-0,13$) относятся к структурному типу голландита.

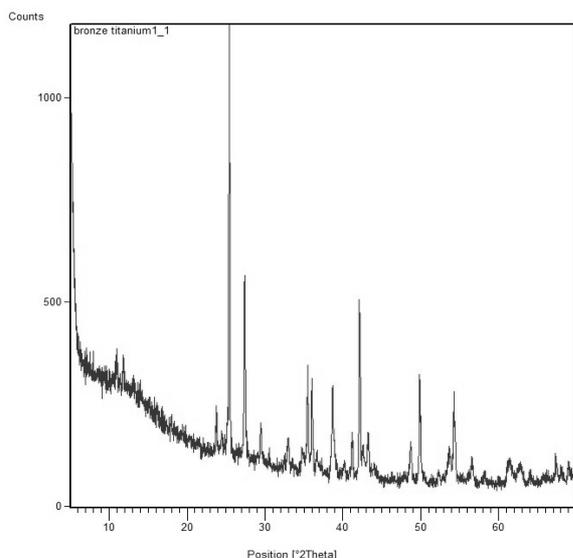
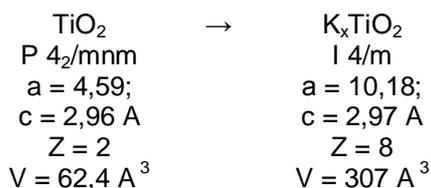


Рисунок 2 – Рентгенограмма оксидной бронзы $K_{0,06}TiO_2$

Структурное превращение в процессе высокотемпературного синтеза протекает по схеме:



Исходный компонент TiO_2 (рутил) характеризуется тетрагональной элементарной ячейкой, в которой атомы титана октаэдрически окружены атомами кислорода, октаэдры TiO_6 соединены вершинами и ребрами. С некоторым приближением структуру TiO_2 можно рассматривать в рамках гексагональной плотнейшей упаковки кислородных атомов с наполовину заполненными октаэдрическими пустотами.

Структура бронзы, как и рутила, по данным [2], характеризуется наличием цепей октаэдров TiO_6 с сочленением октаэдров по ребрам. Цепи, в свою очередь, связываются друг с другом вершинами, образуя трехмерный каркас. Однако мотив расположения цепей октаэдров в диоксиде титана и бронзе различный. Структура бронзы, имеющая пустоты туннельного типа, стабилизируется за счет присутствия крупных ионов калия.

Исследование химической устойчивости полученных нами оксидных бронз показало, что все вещества стабильны на воздухе при комнатной температуре, индифферентны по отношению к растворам щелочей и кислот, включая кислоты-окислители.

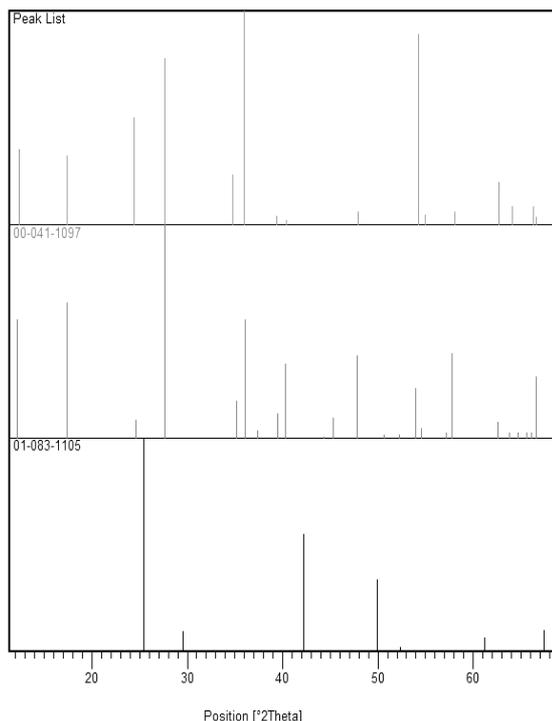


Рисунок 3 – Схемы рентгенограмм (Peak List) – образец синтезированной бронзы; 00-041-1097 – данные картотеки JCPDS для бронзы KTi_8O_{16} ; 01-083-1105 – TiO_2

Известно, что устойчивые в химическом отношении оксидные бронзы находят применение в качестве электродных материалов. Для оценки валентного состояния титана в поверхностном слое электрода, изготовленного на основе полученной бронзы $K_{0,06}TiO_2$, нами использован метод вольтамперометрии. Вольтамперограммы записывали с помощью полярографа ПУ-1. Скорость развертки потенциала составляла 30 мВ/с. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. В качестве фонового электролита использовался 0,5 М раствор серной кислоты. Фазовый состав продуктов электрохимических реакций контролировали рентгенографически.

На рисунке 4 представлены катодная и анодная ветви вольтамперограммы бронзы $K_{0,06}TiO_2$. Катодное восстановление бронзы аналогично восстановлению Ti_3O_5 [3] и характеризуется двумя пиками: при потен-

циале $-0,3$ В происходит восстановление $Ti(IV) \rightarrow Ti(III)$; при потенциале $-0,65$ В $Ti(III)$ восстанавливается до $Ti(II)$.

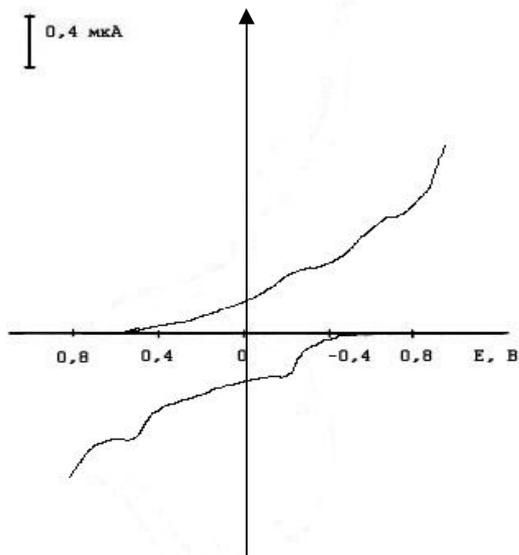


Рисунок 4 – Вольтамперограммы $K_{0,06}TiO_2$ (выше – катодная, ниже – анодная)

Анодное окисление $K_{0,06}TiO_2$ также протекает ступенчато: при $-0,20$ В $Ti(II)$ окисляется до $Ti(III)$, и при $+0,50$ В имеет место дальнейшее окисление $Ti(III) \rightarrow Ti(IV)$.

Приведенные экспериментальные данные могут быть использованы для установления механизма окислительно-восстановительных процессов с участием оксидных бронз как электродных материалов. Однозначно можно утверждать, что в поверх-

ностном слое электрода титан находится в двух валентных состояниях. Таким образом, открывается практическая перспектива использовать в дальнейшем метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза оксидных титановых бронз и получать порошковые материалы как для плазменного нанесения стойких электропроводящих покрытий [5], так и для механохимического синтеза упрочняющих нанокompозитов [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kazuo E., Noriyuki S. Synthesis of a New Mixed-Valence Potassium Titanate // Bulletin of Chemical Society of Japan, 1989, V. 62, N 12.- P. 4039-4041.
2. Akimoto J., Takei H. Alkali Metal Titanium Dioxide Bronzes // Journal of Solid State Chemistry, 1989, V. 79.- P.212-216.
3. Курбатов Д.И., Булдакова Л.Ю., Жилыев В.А. О возможности вольтамперометрического определения валентного состояния титана в поверхностном слое его карбидов, нитридов и карбонитридов. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 1999, Т. 65. № 6.- С. 10-12.
4. Справочник по электрохимии / Под ред. Сухотина А.М. Л.: Химия. 1981. 488 с.
5. Гуляев П.Ю., Милюкова И.В., Солоненко О.П., Гуляев И.П. Структурно-фазовые изменения в порошковых СВС-материалах при плазменном нанесении покрытий // Изв. вузов. Физика, 2007, №9, Приложение, С. 349-352.
6. Гуляев П.Ю., Милюкова И.В. Кластерный анализ и оптимизация параметров механоактивации в процессах СВ-синтеза // Известия ОрелГТУ, 2009, №3/53 (564), С.93-99.