

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ТИТАНОВЫХ БРОНЗ

М.К. Котванова, С.С. Павлова, И.Е. Стась

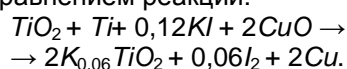
Проведен самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидных бронз состава K_xTiO_2 , Rb_xTiO_2 , Cs_xTiO_2 . Изучены их химические и электрохимические свойства. Выявлена высокая инертность оксидных бронз по отношению к агрессивным средам. Показано, что в поверхностном слое электрода, изготовленного на основе бронзы $K_{0,06}TiO_2$, титан находится в трех- и четырехвалентном состоянии.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, оксидные титановые бронзы, химические и электрохимические свойства.

Оксидные бронзы переходных металлов, обладающие электропроводностью, теплопроводностью, коррозионной устойчивостью, ионоселективным обменом, сверхпроводимостью, в последние годы находят широкое использование в качестве основы современных функциональных материалов. 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 непосредственно на воздухе в продуктах присутствовал оксид титана (IV).

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

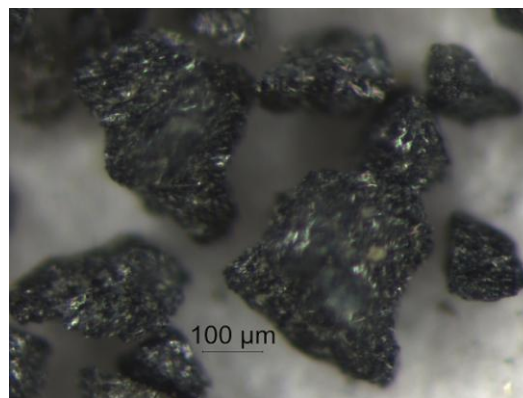


Рисунок 1 - Микрофотография продукта реакции СВ-синтеза

Продукт подвергали рентгено-фазовому анализу (дифрактометр фирмы Philips, монохроматическое $Cu-K\alpha$ -излучение). По результатам рентгено-фазового 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 и 3).

После отделения металлической меди и иодида меди (I) раствором азотной кислоты получали однофазный продукт состава $K_{0,06}TiO_2$.

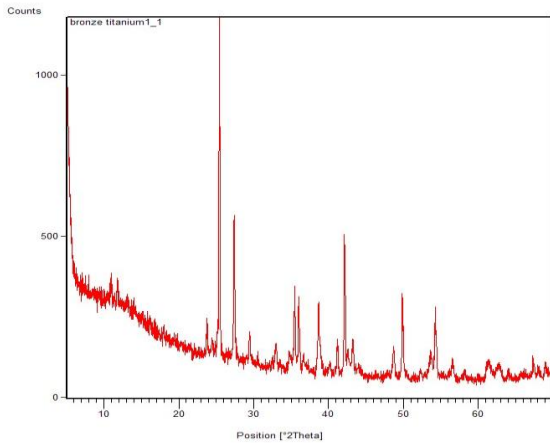


Рисунок 2 - Рентгенограмма оксидной бронзы $K_{0,06}TiO_2$

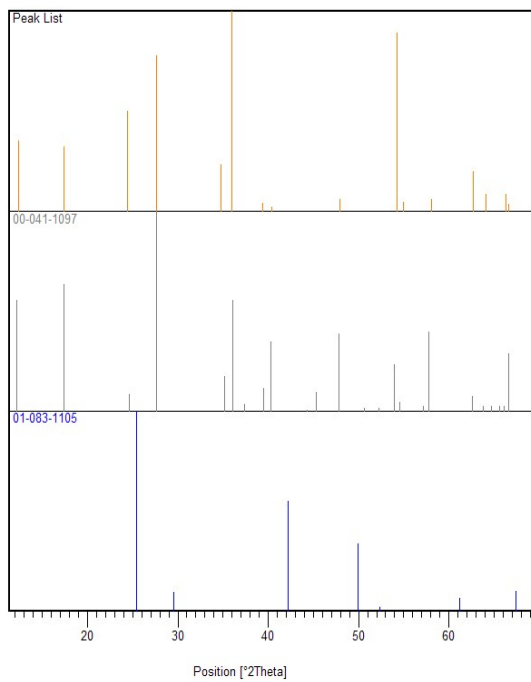
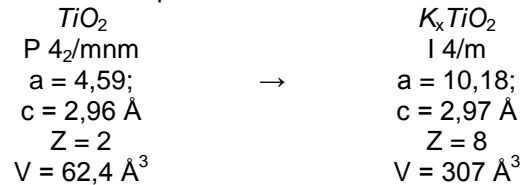


Рисунок 3 - Схемы рентгенограмм (Peak List – образец синтезированной нами бронзы; 00-041-1097 – данные картотеки JCPDS для бронзы KTi_8O_{16} ; 01-083-1105 – TiO_2)

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.

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

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.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ТИТАНОВЫХ БРОНЗ

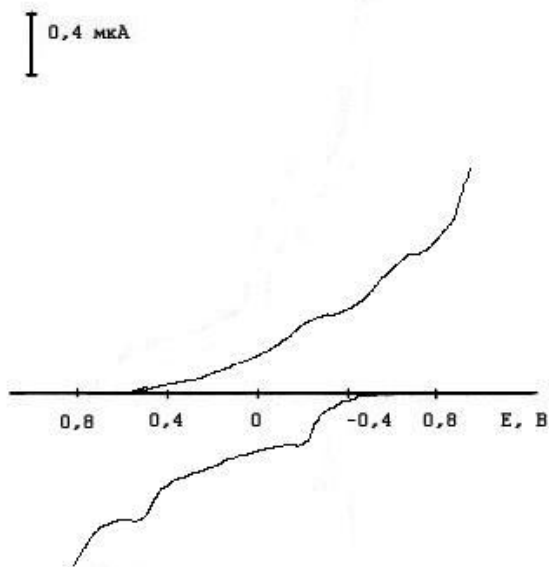


Рисунок 4 - Вольтамперограммы $K_{0,06}TiO_2$
(выше – катодная, ниже – анодная)

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

ВЫВОДЫ

Полученные данные могут быть использованы для установления механизма окислительно-восстановительных процессов с участием оксидных бронз как электродных материалов. Однозначно можно утверждать, что в поверхностном слое электрода титан находится в двух валентных состояниях.

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., Жилиев 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.

Котванова М.К., к.х.н.,

Павлова С.С.,

Югорский госуниверситет, Ханты-Мансийск,

e-mail: M.Kotvanova@ugrasu.ru,

e-mail: S.Pavlova@ugrasu.ru,

Стась И.Е., к.х.н.,

Алтайский госуниверситет, Барнаул,

e-mail: Stas@chem.asu.ru.