

ОБРАЗОВАНИЕ ТИТАНА НИКЕЛЯ В МЕЛКОДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЕ ОКСИДОВ TiO_2 (АНАТАЗ) - NiO

А.С. Сериков, В.Е. Гладков, Д.А. Жеребцов,
А.М. Колмогорцев, В.В. Викторов

Физико-химическими методами (РСА, ДТА, масс-спектрометрия, магнетохимический анализ) исследован фазовый переход анатаз-рутил в мелкодисперсных порошках TiO_2 , отличающихся способом получения. Установлено, что температура фазового перехода зависит от предыстории получения анатаза. При прокаливании эквимольной смеси TiO_2 (анатаз) - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и TiO_2 (анатаз)- $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$ образуется только титанат никеля, других оксидных соединений с Ti (IV) и Ni (II) не обнаружено. Установлено, что фазовый переход анатаз-рутил препятствует образованию титаната никеля в интервале температур **700–850 °С**.

Ключевые слова: диоксид титана, анатаз, рутил, фазовый переход, титанат никеля.

Введение

Титанат никеля NiTiO_3 широко применяется в качестве полупроводников, оптических материалов, катализаторов, пигментов и др. [1-5]. Известно, что NiTiO_3 имеет структуру ильменита, где атомы Ni и Ti находятся в октаэдрической координации. Установлено [6], что это соединение имеет антиферромагнитную структуру с температурой Нееля -250 °С. Измерения, проводившиеся в интервале температур -269.. .30 °С, показали, что титанат никеля обладает слабой магнитной анизотропией при низких температурах. Синтез титаната никеля осуществляется множеством способов с использованием органических производных титана, например, его оксалатных комплексов или тетрабутоксититана (IV) [7-10]. Синтез NiTiO_3 твердофазным взаимодействием осложняется тем, что при низких температурах ($T \leq 1000$ °С) наряду с образующимся титанатом в системе остается TiO_2 рутильной и анатазной модификации и NiO . Высокие температуры приводят к неконтролируемому увеличению размера частиц с различной морфологией. Вместе с тем, влияние фазового перехода анатаз -> рутил на особенности синтеза NiTiO_3 при взаимодействии в мелкодисперсной системе TiO_2 - NiO изучено недостаточно.

Цель работы - изучение влияния фазового перехода анатаза в рутил на особенности образования титаната никеля в мелкодисперсной системе TiO_2 - NiO .

Экспериментальная часть

Исходные реакционные смеси готовили тщательным смешением оксидов титана и солей никеля квалификации «х.ч.» или «ос.ч.» в агатовой ступке до получения порошков однородного цвета.

Оксид титана (IV) анатазной и рутильной модификации получали прокаливанием гидролизного диоксида титана (ГДТ) при 600 °С и 1200 °С, соответственно, в течение 1,5-2 ч и термолизом TiCl_4 . ГДТ получали способом, детально описанным в [11].

Исходные механические смеси готовили по следующим вариантам: смесь I - TiO_2 (анатаз из ГДТ)- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; смесь II - TiO_2 (анатаз из TiCl_4)- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; смесь III - TiO_2 (анатаз из ГДТ) - $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$; смесь IV - TiO_2 (анатаз из TiCl_4) - $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$; смесь V - TiO_2 (рутил из ГДТ) - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и смесь VI - TiO_2 (рутил из ГДТ) - $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$ путем смешения в спирте эквимольных отношений (в пересчете на NiO). Оксиды титана и смеси I-VI прокаливали при температурах 700-1200 °С с интервалом 50 °С.

Химическую чистоту образцов контролировали спектральными методами на приборе PGS-2. Прокаленные смеси исследовали рентгенографически на дифрактометре ДРОН-3М с K_α -излучением меди. Спектры дифференциально-термического и масс-спектрометрического анализов получали на приборе Netzch Jupiter. Анализ проводили со скоростью нагрева 20 °С в минуту, в кислородно-аргоновой смеси от комнатной температуры до 1100 °С.

Количественный рентгеновский анализ рутила и анатаза, а также титаната никеля проводили по калибровочному графику, полученному из рентгеновских данных механических смесей.

Магнетохимический анализ смесей после прокаливания проводили методом Фарадея при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Размер частиц исходного анатаза, оцененный по ширине рентгеновских дифракционных максимумов, составлял величину ~ 20 нм. В зависимости от температуры прокаливания смеси I-VI имели различную окраску от темно-коричневой до ярко-желтой.

РСА полученных образцов показал, что температура и скорость фазового перехода анатаз-рутил для TiO_2 (ГДТ) и TiO_2 (TiCl_4) различна. Методом ДТА (рис. 1, а) установили, что для TiO_2 (ГДТ) при температурах 700-710 °С идет активная десульфатизация, достигающая максимума при температуре 780 °С. Масс-спектрометрические исследования показали, что при 780 °С наблюдали максимум выделения оксидов серы ($m/e = 64$ и $m/e = 48$). Слабый экзоэффект при температуре ≈ 850 °С относится к фазовому переходу TiO_2 (анатаз) \rightarrow TiO_2 (рутил) (ΔH перехода = 1,8 кДж/моль).

Отметим, что кривые ДТА TiO_2 (TiCl_4) не содержат эффектов, связанных с десорбцией каких-либо соединений. При этом потерь массы этим образцом при нагревании не обнаружили. Экзоэффект в области 852 °С связан с фазовым переходом анатаз-рутил. Выделения хлора при этом не обнаружили (рис. 1, б).

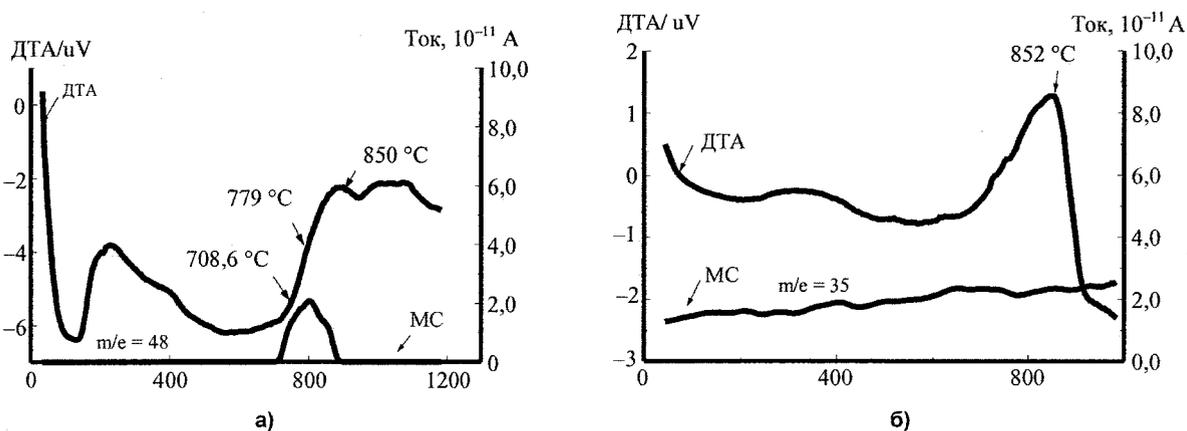


Рис. 1. Дифференциально-термический и масс-спектрометрический анализ: а – анатаз из ГДТ; б – анатаз из TiCl_4

На рис. 2 представлены зависимости концентрации рутила от времени и температуры изотермической выдержки. При этом полный переход в рутил для TiO_2 (ГДТ) при 950 и 900 °С в течение 1 и 3 ч соответственно, тогда как фазовый переход анатаз-рутил TiO_2 (TiCl_4) заканчивается при температуре на 100 °С выше.

На основании рутильной модификации TiO_2 при прокаливании смесей V и VI в интервале температур 700-850 °С титаната никеля не обнаружили. Тогда как в прокаленных смесях I-IV с анатазом в этом температурном интервале образуется титанат никеля, количество которого зависит от времени изотермической выдержки и температуры прокаливания смесей.

Степень превращения TiO_2 в титанат никеля представлена на рис. 3. При этом реакция заканчивается фактически в течение 1 ч. Увеличение концентрации титаната никеля при изменении времени прокаливания с 1 до 3 ч незначительно (всего на 3-5 %).

Количественные данные о фазовом составе смесей после изотермической выдержки представлены в таблице. Анализ представленных данных показывает, что в прокаленных смесях I, III и IV одновременно с фазовым переходом анатаз-рутил образуется титанат никеля. Полного превращения диоксида титана в титанат никеля не происходит. При прокаливании в температурном интервале 800-850 °С оксид титана находится как в рутильной, так и в анатазной модификации. При термообработке смеси II механизм образования титаната никеля совершенно иной. В последнем случае происходит постепенное увеличение количества титаната никеля от времени и температуры изотермической выдержки. Фазового перехода анатаз-рутил в данном температур-

ном интервале не наблюдали. Полное превращение анатаза в титанат никеля в смеси II происходит в течение 3 ч при температуре 850 °С. Тогда как при температурах 800-850 °С в смеси I и IV образуется рутильная модификация, которая не взаимодействует с NiO .

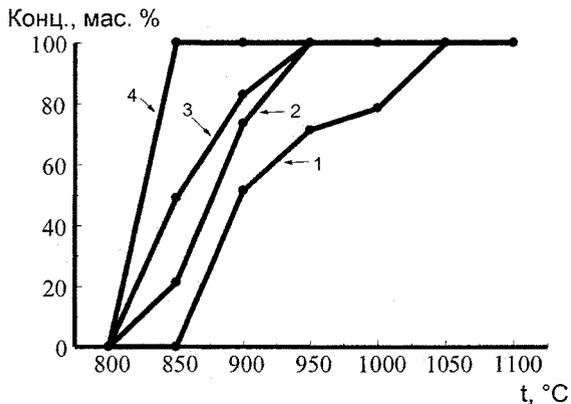


Рис. 2. Концентрация рутила, образующегося при изотермической выдержке из исходных оксидов: 1 – анатаз ($TiCl_4$) после 1 ч прокаливания; 2 – анатаз (ГДТ) после 1 ч прокаливания; 3 – анатаз ($TiCl_4$) после 3 ч прокаливания; 4 – анатаз (ГДТ) после 3 ч прокаливания

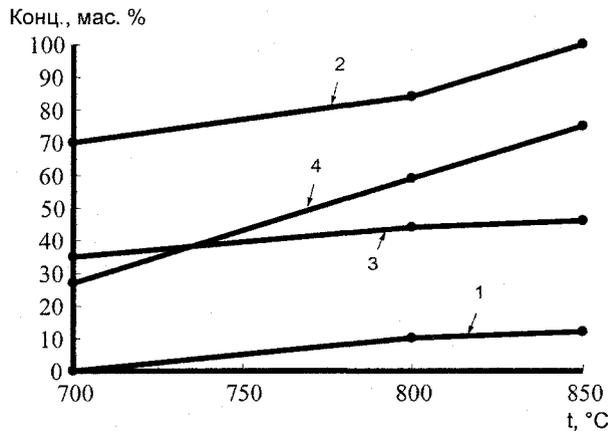


Рис. 3. Содержание титаната никеля в смесях после 3-часовой изотермической выдержки: 1 – смесь I; 2 – смесь II; 3 – смесь III; 4 – смесь IV

Количественный фазовый состав смесей I–IV после изотермической выдержки в течение 3 ч

Смеси	$T_{пр}$, °C	Температура, °C			
		TiO_2 (ан), мас. %	TiO_2 (рут), мас. %	NiO , мас. %	$NiTiO_3$, мас. %
I	700	34	0	31	35
	800	0	39	27	44
	850	0	28	26	46
II	700	16	0	15	70
	800	8	0	8	84
	850	0	0	0	100
III	700	52	0	48	Следы
	800	31	16	41	10
	850	0	46	42	12
IV	700	38	0	35	27
	800	9	12	20	59
	850	0	13	12	75

Магнитная восприимчивость образцов смесей I и II увеличивается с увеличением температуры прокаливания, что указывает на возрастание парамагнитной фазы титаната никеля в смесях. Так для образца из смеси TiO_2 (анатаз из ГДТ) – $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, полученного изотермической выдержкой при 700 и 800 °С, $\chi = 13,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ (содержание $NiTiO_3$ – 35 %) и $\chi = 14,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ (содержание $NiTiO_3$ – 44 %), а для образца из смеси TiO_2 (анатаз) $TiCl_4$ – $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, прокаленного в тех же условиях, $\chi = 20,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ (содержание $NiTiO_3$ – 70 %) и $\chi = 25,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ (содержание $NiTiO_3$ – 84 %) соответственно.

Выводы

Методами РСА, ДТА, масс-спектрометрического анализа исследован фазовый переход анатаз-рутил. Установлено, что температура фазового перехода зависит от предыстории получения оксида титана. Фазовый переход анатаз-рутил для TiO_2 , полученный из ГДТ, наблюдали на 100 °С ниже, чем анатаза, полученного из $TiCl_4$. Исследовано образование титаната никеля из анатазной и рутильной модификации при взаимодействии с $(NiOH)_2CO_3$ (в пересчете на NiO - эквимольная смесь). Механизм взаимодействия существенно различен. При взаимодействии TiO_2 (ГДТ) с нитратом никеля одновременно с фазовым переходом анатаз-рутил на-

блюдается образование титаната никеля. При этом полного превращения титаната никеля не происходит в температурном интервале 700-850 °С. Взаимодействие TiO_2 (TiCl_4) с нитратом никеля происходит без фазового перехода анатаз-рутил и образование титаната никеля заканчивается при 850 °С в течение 1 ч.

Литература

1. Random fields and random anisotropics in the mixed ising-XY magnet $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ / Q.J. Harris, Q. Feng, Y.S. Lee et al. // Phys. Rev. Lett. - 1997. - Vol. 78, № 2. - P. 346-349.
2. Fisch, R. Critical behavior of randomly pinned spin-density waves / R. Fisch // Physical Review - 1995 - Vol. 51 - P. 11507-11514.
3. Dharmaraj, N. Nickel titanate nanofibers by electrospinning / N. Dharmaraj, H.C. Park, C.K. Kim et al. // Materials Chemistry and Physics. - 2004. - Vol. 87. - 1. 1. - P. 5-9.
4. Shimizu, Y./ Y. Shimizu, K. Uemura, N. Miura et al. // Chem. Lett. - 1988 - Vol. 67 - P. 1979.
5. Phani, A.R. Structural characterization of nickel tantalum oxide synthesized by sol-gel spin coating technique / A.R. Phani, S. Santucci // Materials Letters. - 2001. - Vol. 47. - 1. 1-2. - P. 20-24.
6. Newnhan, R.E. Crystal structure and magnetic properties of CoTiO_3 / R.E. Newnhan, J.H. Fang, R.P. Santoro // Acta Crystallogr. - 1964. - Vol. 17. - P. 240-242.
7. Ni, Y. Nickel titanate microtubes constructed by nearly spherical nanoparticles: Preparation, characterization and properties / Y. Ni, X. Wang, J. Hong // Materials Research Bulletin. - 2009. - Vol. 44. - P. 1797-1801.
8. Synthesis and characterization of titanates of the formula MTiO_3 (M = Mn, Fe, Co, Ni and Cd) by co-precipitation of mixed metal oxalates / Y. M Sharma, M. Kharkwal, S. Uma, R. Nagarajan // Polyhedron. - 2009. - Vol. 28. - P. 579-585.
9. Structural characterization of NiTiO_3 nanopowders prepared by stearic acid gel method / M.S. Sadjadi, K. Zare, S. Khanahmadzadeh, M. Enhessari // Materials Letters. - 2008. - Vol. 62. - P. 3679-3681.
10. Low-temperature synthesis and characterization of $(\text{Zn,Ni})\text{TiO}_3$ ceramics by a modified sol-gel route / J. Luoa, X. Xing, R. Yu et al. // Journal of Alloys and Compounds. - 2006. - Vol. 420. - P. 317-321.
11. Беленький, Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф Беленький, И.В Рискин. - Л.: Химия, 1974. - 656 с.

Поступила в редакцию 20 июля 2010 г.

FORMATION OF NICKEL TITANATE IN THE SYSTEM OF SMALLSIZED OXIDE OF TiO_2 (ANATESE) AND NiO

Transition from anatase to rutile in smallsized TiO_2 was characterized by physical-chemistry methods (XRD, DTA, MS methods). It was investigated that the temperature of phase translation depended on ways of preparation of TiO_2 . Only nickel titanate was formed during calcinations of equimolar mixture of TiO_2 (anatase)- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and TiO_2 (anatase)- $((\text{NiOH})_2\text{CO}_3)$. Another oxide of Ti (IV) and Ni (II) was no found. It was investigated that transition from anatase to rutile in temperature rang 700-850 °С was hindered formation of NiTiO_3 .

Keywords: titanium dioxide, anatase, rutile, phase translation, nickel titanate.

Serikov Alexander Sergeevich - Postgraduate Student, Chemistry Department, Chelyabinsk State Pedagogical University. 69, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Сериков Александр Сергеевич - аспирант кафедры химии, ГОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69.

E-mail: 7243201@mail.ru

Gladkov Vladimir Evgenievich - PhD (Chemistry), Associate Professor, Instrument Production Techniques Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Гладков Владимир Евгеньевич - кандидат химических наук, доцент, кафедра технологии приборостроения, ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: 7243201@mail.ru

Zherebtsov Dmitry Anatolievich - PhD (Chemistry), Director of Center for Science and Education in NanoTechnology. South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич - кандидат химических наук, директор научно-образовательного центра «Нанотехнологии», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Kolmogortsev Alexey Michailovich - Postgraduate Student, Chemistry Department, Chelyabinsk State Pedagogical University. 69, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Колмогорцев Алексей Михайлович - аспирант кафедры химии, ГОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69.

E-mail: alex-kolm@ya.ru

Viktorov Valery Viktorovich - Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Chelyabinsk State Pedagogical University. 69, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Викторов Валерий Викторович - доктор химических наук, профессор, ГОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69.

E-mail: viktorovw.cspu@mail.ru