

¹Челябинский государственный педагогический университет, Челябинск²Челябинский государственный университет, Челябинск³ОАО «Челябинский металлургический комбинат», ЧелябинскE-mail: ¹viktorovvv@cspu.ru

Влияние NiO на фазовый переход анатаз-рутил в диоксиде титана (IV)

Физико-химическими методами (ДТА, РСА, атомно-эмиссионная спектроскопия) исследовано взаимодействие и фазообразование в системе мелкодисперсных оксидов TiO_2-NiO . Показано, что оксид никеля существенно уменьшает температуру и время полиморфного превращения анатаз – рутил. В интервале температур 700-850 °С одновременно идут два процесса: образование титаната никеля и фазовый переход анатаза в рутил. Отмечено, что взаимодействие анатазной и рутильной модификации TiO_2 с оксидом никеля различно. Установлена зависимость образования титаната никеля от способа получения, как оксида титана, так и оксида никеля. Замена анатаза на ГДТ стимулирует образование $NiTiO_3$.

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

Введение

Оксид титана (IV) входит в число важнейших неорганических соединений, уникальные свойства которых определяют научно-технический прогресс во многих секторах экономики. Ввиду своих уникальных свойств TiO_2 находит широкое применение в качестве оптических материалов, пигментов, диэлектрической керамики и др. [1– 3].

Оксид никеля (II), в свою очередь, применяется при производстве ферритных материалов и как пигмент для стекла, глазурей и керамик, а также в качестве катализатора во многих химических процессах. Обладая атомным антиферромагнитным порядком, данный оксид относится к группе магнитных полупроводников, имеющих большое практическое значение [4].

В системе оксидов $NiO - TiO_2$ твердых растворов не образуются. В зависимости от концентрации NiO , температуры и времени выдержки в системе наблюдали ряд титанатов никеля: $NiTiO_3$; Ni_2TiO_4 и высокотемпературные ($T > 1400^\circ C$) нестехиометрические шпинели состава $Ni_{2-2x}Ti_{1-x}O_4$, где $x = (0.03 - 0.75)$ [4].

Титанат никеля $NiTiO_3$ широко используется как магнитный и полупроводниковый материал с большими возможностями использования в полупроводниковой технике, оптических системах, катализаторах.

Синтез $NiTiO_3$ осуществляется множеством способов из органических производных титана, например, его оксалатных комплексов [5] или тетрабутоксититана (IV) [6 – 8]. Синтез $NiTiO_3$ твердофазным взаимодействием осложняется тем, что при низких температурах ($T \leq 1000^\circ C$), наряду с образующимся титанатом, в системе остаются NiO и TiO_2 рутильной и анатазной модификации. Высокие температуры приводят к неконтролируемому увеличению размера частиц с различной морфологией.

Известно, что фазовый переход анатаза в рутил начинается с $600^\circ C$ и заканчивается при $900^\circ C$ [1]. Однако, этот температурный интервал может существенно меняться в зависимости от способа приготовления оксида титана (IV). Установлено [9, 10], что введение в состав гидратированного оксида титана (IV) небольших количеств некоторых соединений, значительно снижает температуру фазового перехода. Скорость превращения анатаза в рутил определяется диффузионной подвижностью ионов в кристаллической решетке анатаза, при этом атомы добавок влияют на процесс полиморфного превращения в такой степени, в какой они изменяют условия диффузии. Если добавки стимулируют образование кислородных вакансий, они являются рутилирующими, появление ионов в междоузлии приводит к стабилизации анатаза, а значит к увеличению температуры фазового перехода [11].

В работе [12] было показано, что добавка 25 мас.% NiO существенно понижает температуру фазового перехода метастабильного анатаза в рутил. Однако, до настоящего времени не существует единого мнения о влиянии добавок NiO на фазовый переход анатаза в рутил. Кроме того, представляет интерес исследование влияния предистории получения смесей на взаимодействие и фазообразование в системе мелкодисперсных оксидов $TiO_2 - NiO$.

Целью настоящей работы является исследование влияния NiO на фазовый переход анатаза в рутил при взаимодействии в системе мелкодисперсных оксидов TiO₂ – NiO, а также изучение влияния предыстории получения исходных оксидных смесей на этот фазовый переход.

Экспериментальная часть

Исходными препаратами являлись гидролизный диоксид титана (ГДТ), непигментный диоксид титана анатазной модификации и NiO.

Оксид титана (IV) анатазной модификации получали: двумя способами: 1) прокаливанием при 600°C в течение 2-х часов ГДТ, 2) путем гидролиза TiCl₄ и тетрабутоксититана (ТБТ) с последующим прокаливанием при 600°C образующегося осадка.

Химический анализ диоксида титана на примеси проводили на спектрографе PGS 2. Оксид никеля получали термолизом основного карбоната и 6-водного нитрата никеля марки ч.д.а. Выбор данных солей в качестве прекурсора связан с их близкими температурами разложения $t_{\text{разл}} \sim 380^\circ\text{C}$ и однородностью распределения размеров частиц при термолизе соли. Чистоту образцов контролировали на спектрографе PGS 2 и рентгеноспектральном анализаторе СРМ 25. Суммарное содержание примесей не превышало 0,05 мас. %.

Средний размер кристаллитов (d), рассчитанный по ширине рентгеновских дифракционных максимумов и по данным электронной микроскопии, составлял для NiO $d \approx 20$ нм; для TiO₂ анатазной и рутильной модификаций $d \approx 20$ нм и $d \approx 60$ нм, соответственно.

Исходные механические смеси (табл.1) готовили тщательным перемешиванием оксидов титана (IV) и солей никеля (II), а также продуктов их термолиза в агатовой ступке до получения порошков однородного цвета.

Таблица 1 – Условия получения и состав исходных смесей

Смесь	Предыстория		Состав, масс.%	
	TiO ₂	NiO	TiO ₂	NiO
I	Анатаз из ГДТ	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O прокаленный при 800°C	95,0	5,0
II	Анатаз из ГДТ	(NiOH) ₂ CO ₃ прокаленный при 800°C	95,0	5,0
III	Анатаз из ГДТ	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	95,0	5,0
IV	Анатаз из ГДТ	(NiOH) ₂ CO ₃ при 800°C	95,0	5,0
V	Анатаз из ТБТ	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	95,0	5,0
VI	Анатаз из ГДТ	(NiOH) ₂ CO ₃	48,3	51,7
VII	Анатаз из TiCl ₄	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	48,3	51,7
VIII	Анатаз из ГДТ	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	48,3	51,7
IX	Анатаз из TiCl ₄	(NiOH) ₂ CO ₃	48,3	51,7
X	Анатаз из ГДТ	(NiOH) ₂ CO ₃	97,0	3,0
XI	Анатаз из ГДТ	(NiOH) ₂ CO ₃	90,0	10,0
XII	Анатаз из ГДТ	(NiOH) ₂ CO ₃	85,0	15,0
XIII	ГДТ	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	48,3	51,7

Исходные смеси I – XIII прокаливали на воздухе в фарфоровых тиглях в интервале температур 600-1200°C. Колебания температуры при прокаливании образцов не превышали $\pm 3^\circ\text{C}$. Однородность препаратов контролировали по содержанию NiO на атомно-эмиссионном спектрографе ARL 3410 (при содержании NiO до 15 мас.%) и потенциометрическим титрованием NiO в эквимольных смесях.

Фазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М с CoK α и CuK α – излучением. Термогравиметрический анализ осуществляли на дериватографе Netzch Jupiter со скоростью нагрева 20°C в минуту в кислородо-аргоновой смеси до 1100°C. Электронномикроскопические исследования проводили на электронно-сканирующем микроскопе JEOL 6450.

Результаты и их обсуждение

ДТА анатаза, полученного из ГДТ в интервале температур 32 – 200°C, фиксирует небольшой эндоэффект, который обусловлен удалением воды (рисунок 1-а). Изменение массы в указанном температурном интервале составляет 1,00 %. В интервале температур 200 – 600°C не наблюдали каких-либо эффектов. Потеря массы в указанном температурном интервале составляет 0,7 %. Активная десульфатизация образцов начинается при температуре 700-710°C и достигает

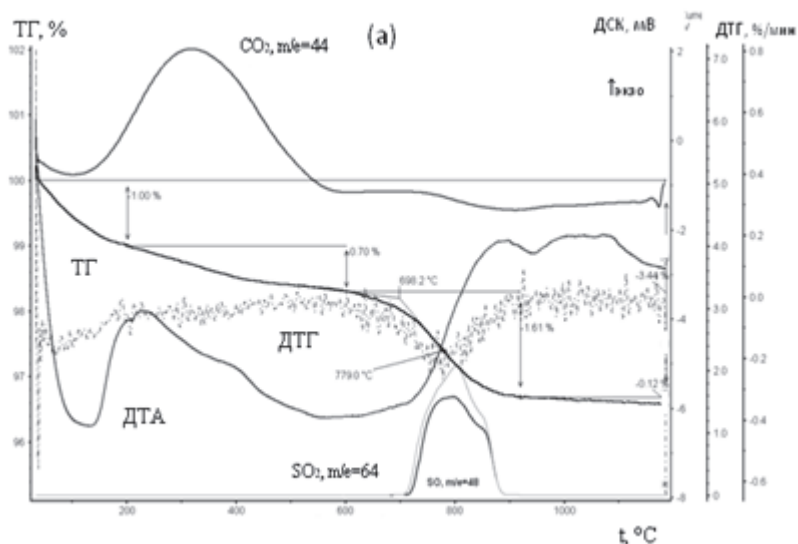


Рисунок 1а – Результаты термического анализа совмещенного с масс-спектрометрией чистого анатаза, полученного из ГДТ

максимальной скорости при 780°C. Проведенный совместно с дифференциально-термическим масс-спектрометрический анализ показал, что при 780°C наблюдается максимум выделения оксидов серы ($m/e = 64$ и $m/e = 48$). Слабый экзоэффект при $t \approx 850^\circ\text{C}$ без изменения массы может быть отнесен к полиморфному превращению анатаза в рутил.

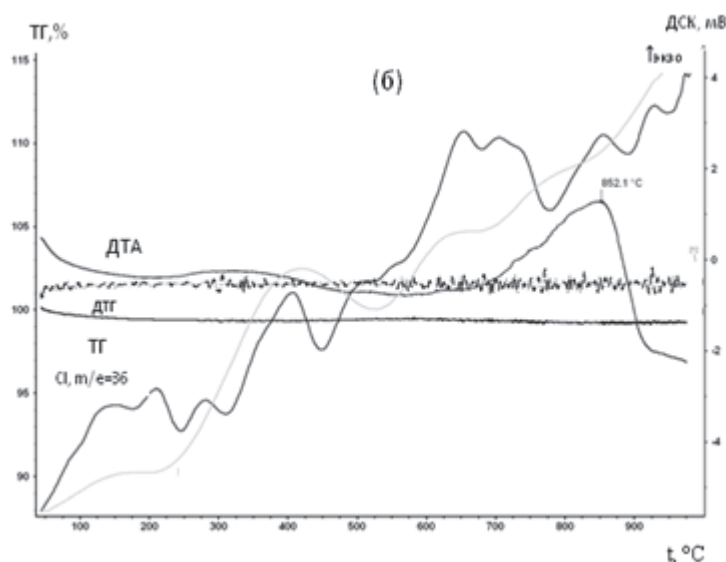


Рисунок 1б – Результаты термического анализа совмещенного с масс-спектрометрией чистого анатаза, полученного из TiCl_4

Для анатаза, полученного термолизом TiCl_4 (рисунок 1-б), каких-либо эндоэффектов, связанных с десорбцией, не обнаружено. Экзоэффект в области 852°C связан, по-видимому, с фазовым переходом анатаза в рутил. Выделение хлора при этом не установлено.

Для TiO_2 , полученного из ТБТ (рисунок 1-в), наблюдали эндоэффекты при температурах 50 – 180°C, связанные с десорбцией воды. В интервале 180-400°C удаляются преимущественно летучие продукты термолитиза в количестве 15 мас. %. Максимум выделения органических веществ в этом интервале температур зафиксирован при 245°C. Эффекты при температурах 450 - 620°C могут быть связаны с окислением продуктов.

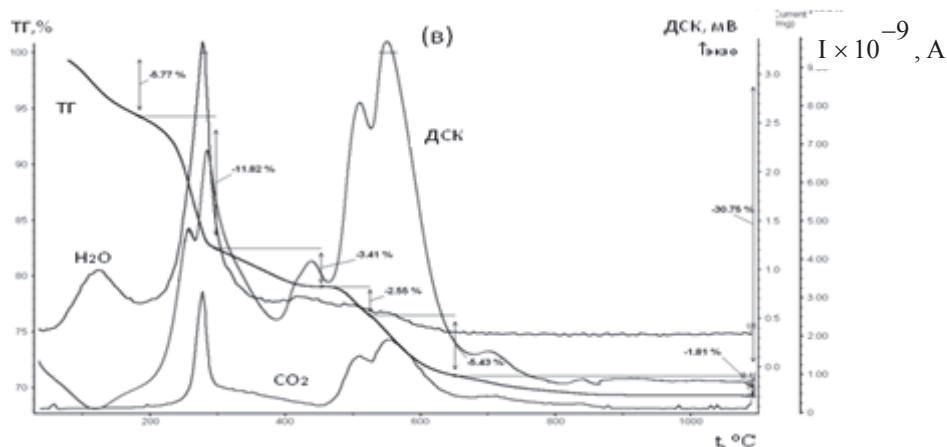


Рисунок 1в – Результаты термического анализа совмещенного с масс-спектрометрией чистого анатаза, полученного из ТБТ

Температура фазового перехода анатаз – рутил зависит от предыстории получения диоксида титана (рисунок 2). Так для TiO_2 из ГДТ фазовый переход начинается при температуре 850°C и заканчивается при 950°C, тогда как в случае TiO_2 из TiCl_4 этот переход заканчивается при температуре на 100°C выше.

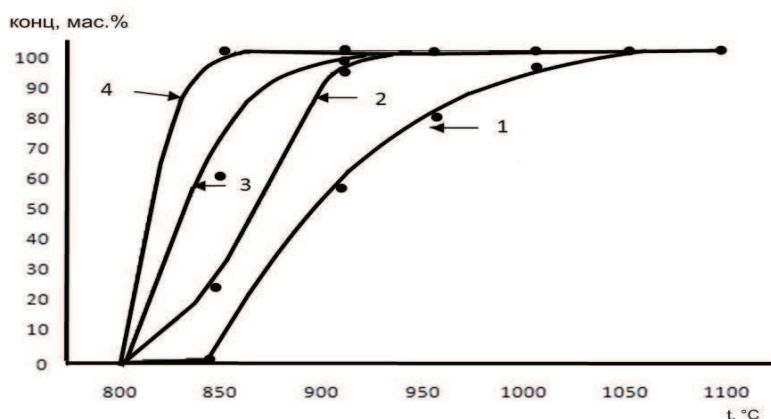


Рисунок 2 – Зависимости концентрации рутила, образующегося при фазовом переходе из анатаза, полученного из TiCl_4 в течение 1 ч (1), из ГДТ в течение 1 ч. (2), из TiCl_4 в течение 3 ч. (3), из ГДТ в течение 3 ч. (4) от температуры прокаливания

Для исследования влияния добавок оксида никеля с различной предысторией получения на изменение фазового состава в мелкодисперсной системе оксидов TiO_2 – NiO была приготовлена серия смесей I – IV. Термограммы смесей I – IV практически идентичны термограмме чистого анатаза. Разница заключается в эндоэффектах в температурном интервале 200 – 400°C, связанных с разложением нитрата и основного карбоната никеля. При прокаливании чистого анатаза и смесей I – IV в температурном интервале 600- 750°C фазовый переход не обнаружен.

Следует отметить, что добавки оксида никеля существенно влияют на временной и температурный интервал фазового перехода анатаза в рутил. При этом существуют различия во влиянии оксидов, полученных из основного карбоната и нитрата (рисунок 3-а, б, в). скорость фазового перехода анатаз – рутил с добавками NiO , полученного из нитрата, значительно выше, чем для NiO карбонатного происхождения.

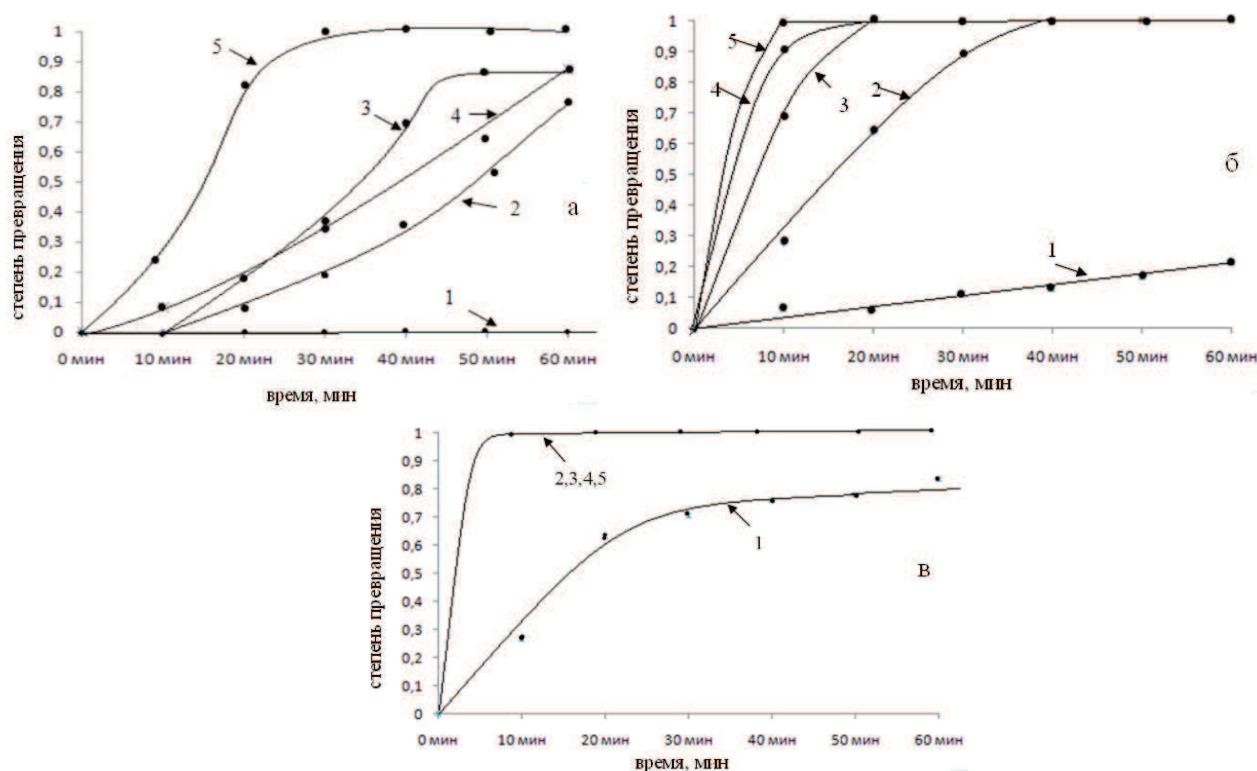


Рисунок 3 – Зависимости степени превращения анатаза в рутил от времени прокаливания при 800 (а), 850 (б), 900°C (в): 1–анатаз; 2– смесь I; 3– смесь II; 4– смесь IV; 5– смесь III

Согласно данным РФА, увеличение концентрации оксида никеля приводит к увеличению скорости фазового перехода анатаз – рутил, но при достижении концентрации в 10 мас.% NiO наблюдается прекращение увеличения степени превращения диоксида титана, а в некоторых случаях и небольшое её снижение.

Условия образования титаната никеля в эквимольных смесях (в пересчете на NiO) $\text{TiO}_2 + (\text{NiOH})_2\text{CO}_3$ и $\text{TiO}_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ различны, на что указывает фазовый состав образцов после их прокаливания. При этом для более полного образования титаната никеля целесообразней применять нитрат никеля.

Диоксид титана, полученный хлоридным методом, в реакции образования титаната никеля наиболее эффективен. Фазовый переход анатаз – рутил в этом случае начинается на 50°C выше, чем для анатаза, полученного по сульфатной технологии. Образование титаната никеля заканчивается после полного перехода анатаз – рутил в температурном интервале 700 – 850°C.

Замена диоксида титана на ГДТ (смесь XIII) стимулирует образование титаната никеля. Согласно данным РФА, образец после прокаливании при $t=600^\circ\text{C}$ представляет собой механическую смесь эквимольного состава $\text{TiO}_2 + \text{NiO}$, при этой температуре титанат никеля отсутствует. Активное образование NiTiO_3 начинается при температуре выше 600°C. При прокаливании при $t=700^\circ\text{C}$ выход NiTiO_3 в реакции равен 81 мас.%, фазового перехода анатаз – рутил в этом случае не происходит. Переход наблюдается выше 700°C и заканчивается при температуре 800°C, выход NiTiO_3 при этой температуре составляет 92 мас.%. Дальнейшее увеличение температуры прокаливании не приводит к видимым изменениям в системе.

Выводы

Методами РФА, дифференциально-термического и электронно-микроскопического анализов исследовано влияние NiO на фазовый переход анатаза в рутил при взаимодействии в системе мелкодисперсных оксидов $\text{TiO}_2 - \text{NiO}$.

Оксид никеля является рутилирующей добавкой и уменьшает температуру фазового перехода анатаза в рутил. При этом температура полиморфного превращения зависит от предыстории получения, как оксида никеля (II), так и оксида титана (IV).

Титанат никеля NiTiO_3 в температурном интервале 700 – 850°C образуется только из анатазной модификации и заканчивается полным переходом анатаза в рутил. Скорость фазового перехода анатаза в рутил в смеси с NiO полученным из нитрата существенно выше, чем в случае из карбоната и оксалата.

Литература

- 1 Бельский Е.Ф. Химия и технология пигментов. – Л.: Химия, 1974.– 656 с.
- 2 Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 359 с.
- 3 Хазин Л.Г. Двуокись титана.– Л.: Химия. 1970.– 176 с.
- 4 Гладков В.Е., Березин В.М., Кучумов Е.А. Физико-химическая природа аномалий парамагнитных свойств монооксида никеля // Вестник ЮУрГУ, Сер. Математика, физика, химия. – 2008.– Вып. 10. – № 7. – С. 36–41.
- 5 Sadjadi, M.S., Zare K. Structural characterization of NiTiO_3 nanopowders prepared by stearic acid gel method // Mater. Letters. – 2008. – Vol. 62. – P. 3679–3681.
- 6 Taylor D.J., Fleig P.F., Page R.A. Characterization of nickel titanate synthesized by sol-gel processing // Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 408. – P. 104 – 110.
- 7 Ni Y., Wang X., Hong J. Nickel titanate microtubes constructed by nearly spherical nanoparticles: Preparation, characterization and properties // Mater. Research Bulletin. – 2009. – Vol. 44. – P. 1797–1801.
- 8 Muan A. Equilibrium Relations in the System $\text{NiO}-\text{TiO}_2$ in the Temperature Range 1300° to 1750°C // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – Vol. 75, Iss. 6. – P. 1357 – 136.
- 9 Лучинский, Г.П. Химия титана. – М.: Химия, 1971. – 470 с.
- 10 Горощенко, Я.Г. Химия титана. – Киев: Наукова думка, 1970.–200 с.
- 11 Shanon R.D., Rask G.A. Kinetiks of the anatase-rutile transformation/ R.D. Shanon, G.A. Rask // J. Amer. Ceram. Soc. – 1965. – Vol.48, №8. – P.391–397.
- 12 Сериков А.С. Влияние фазового перехода анатаз – рутил на условия образования NiTiO_3 // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т.17, №4. – С. 64–67.

В.В.Викторов, Е.А.Белая, А.С.Сериков

Титан (IV) диоксидіндегі анатаз-рутил фазалық ауыспға NiO әсері

Ұсақдисперсті TiO_2 – NiO жүйесіндегі әрекеттесу мен фазалық өзгерістері физика-химиялық әдістермен (ДТА, РСА, атомды-эмиссиялық спектрометрия) зерттелген. Никель оксиді анатаз-рутил полиморфтық өзгерістерінің ауықтығы мен температурасын едәуір кемітеді. 700-850°C аралығында екі процесс қатар жүреді: никель титанатының түзілуі мен анатаздың рутилге фазалық ауысуы. TiO_2 анатаздық және рутилдік модификацияларының титан оксидімен әрекеттесуі әртүрлі. Никель титанатының түзілуі титан және никель оксидтерінің алу жолдарына тәуелді. Анатазды ГТД-ға ауыстыру NiTiO_3 түзілуіне ықпал жасайды.

Кілттік сөздер: анатаз, рутил, титан диоксиді, фазалық ауысу.

V.V.Viktorov, E.A.Belaya, A.C.Serikov

Effect of NiO on phase transition of anatase-rutile in titanium dioxide (IV)

Physico-chemical methods analysis (DTA, RSA, AES) was used for research of phase formation and interaction in the system TiO_2 (anatase) – NiO . It has been shown, that addition of NiO appreciably reduces the temperature of heat treatment and time of recrystallization of anatase to rutile. At temperatures about 700-850 C two processes go on simultaneously: formation of NiTiO_3 and phase formation of anatase into rutile. It is necessary to note, that interaction of anatase and rutile modification of TiO_2 with NiO is various. It was experimentally established that formation titanata nickel depends on way of the reception both oxides of titanium, and oxides of the nickel. So, change of anatase on GDT promotes formation of NiTiO_3 .

Keywords: anatase, rutile, titanium dioxide, phase transition.