

И.В. Коваленко, Л.В. Черненко, С.А. Хайнаков, В.И. Лысин, А.А. Андрийко

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА *

Методом окисления порошка металлического титана в расплаве нитратов калия и натрия синтезированы нанодисперсные порошки оксидов титана. Фазовый состав продукта зависит от величины активирующей добавки (гидрофторида аммония). Полученные порошки оксидов с размером частиц 30—50 нм проявляют электрохимическую активность, что указывает на потенциальную возможность их применения в качестве электродных материалов литиевых источников тока.

Нанодисперсные оксиды металлов обладают ценными свойствами, которые обуславливают возможность их широкого использования [1]. В частности, представляют интерес исследования поведения оксидных наноматериалов как активных составляющих электродов химических источников тока и суперконденсаторов, а также как мелкодисперсных наполнителей электролитных систем, применяющихся в источниках тока [2].

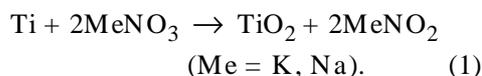
В последнее время появилось значительное количество работ по исследованию поведения и свойств диоксида титана TiO_2 в литиевых источниках тока [3]. Использование TiO_2 в литий-ионных аккумуляторах в качестве анодного материала вместо графита позволяет, в частности, повысить безопасность данных источников тока. Потому разработка новых методов синтеза диоксида титана является актуальной.

Согласно литературным данным [4], из двух основных полиморфных модификаций TiO_2 более электрохимически активным является анатаз, причем активность его увеличивается при уменьшении размеров частиц. Поэтому разработка новых способов получения этой модификации TiO_2 в нанодисперсном состоянии интересна с точки зрения улучшения удельных разрядных характеристик электрода на его основе.

Известен ряд методов синтеза диоксида титана: электроосаждение из водного раствора; электрофорез в органическом электролите; электронно-лучевое испарение; взаимодействие карбида титана с пероксидом водорода; анодное растворение титана в ацетонитриле; золь-гелеобразование из алкоколятов титана; эмульсионный метод [5]. Для получения наноразмерных порошков используют метод окисления порошка металла в нитратных расплавах, который ранее [6] успешно применялся для получения нанодисперсных порошков ок-

сидов. Нами был изучен метод синтеза нанодисперсного TiO_2 окислением порошка титана в среде расплавленных нитратов калия и натрия.

Общую схему процесса можно представить реакцией:



Следует отметить, что свойства продукта в этом методе синтеза должны зависеть от активности ионов кислорода в нитратном расплаве [7]. Для усовершенствования режима синтеза целесообразно проводить измерения активности данных ионов в расплаве нитратов и устанавливать корреляцию между свойствами полученного продукта и основностью расплава.

Использовался порошок титана ПТХ-6-1 с размерами частиц 0.088—0.06 мм. Окисление титана проводили с помощью нитратов калия и натрия марки х.ч., взятых в эквимольном соотношении с избытком относительно стехиометрии реакции (1). Было установлено, что для прохождения этой реакции поверхность титана необходимо активировать, поскольку она покрыта пассивирующим слоем оксида. С этой целью применяли добавку гидрофторида аммония $NH_4F \cdot HF$ марки ч.д.а.

Синтез проводили следующим образом. Навеску порошка титана помещали в фарфоровый тигель, добавляли избыток нитратов калия и натрия и гидрофторид аммония. Готовили несколько образцов с увеличивающимся содержанием гидрофторида аммония. Тигли медленно нагревали до $250^\circ C$ и затем выдерживали около 30 мин при этой температуре. После окончания реакции тигель нагревали до температуры $570^\circ C$ и выдерживали 0.5 ч. Полученный плав охлаждали до комнатной температуры и обрабатывали дистиллированной водой с последующим центрифугирова-

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины, проект 2991Ф (фундаментальные исследования). С.А. Хайнаков благодарен за финансовую поддержку испанскому Ministerio de Educacion y Ciencia (PCI2005-A7-0110, MAT2006-01997).

нием и декантацией. Осадок сушили на воздухе при температуре около 100 °С.

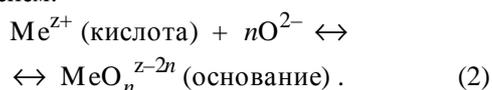
Образцы, полученные при различном количестве добавленного фторида, несколько отличались по внешнему виду: с минимальным содержанием гидрофторида аммония имели зеленовато-голубую окраску, а с большим содержанием — белую, слегка желтоватую.

Методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении был изучен фазовый состав продукта. Активность ионов кислорода в исследуемых системах определялась методом ЭДС элемента $\text{Pt} / \text{KNO}_3\text{—NaNO}_3 // \text{KNO}_3\text{—NaNO}_3 + \text{Ti} + \text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF} / \text{Pt}$ в специально разработанной алундовой ячейке.

Электрохимическую активность образцов изучали гальваностатическим и потенциодинамическим методами в макетных элементах дисковой конструкции (2016) с литиевым анодом, которые собирали по стандартной методике. Электролитом служил 1 М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбонат—диметилкарбонат.

Электронные микроскопические исследования проводились методом ПЭМ на микроскопе MET JEOL-2000 EX-II при 200 кВ. Для подготовки проб использовали метод суспензий в этаноле.

Прохождение химических реакций (с участием ионов металлов) в нитратных расплавах, содержащих оксоанионы, должно зависеть от основности среды, которая по теории Люкса—Флуда [8] определяется равновесием:



Кислотой здесь является акцептор кислородных ионов O^{2-} , а основанием — их донор.

В чистом нитратном расплаве основанием будет сам ион нитрата, который диссоциирует по схеме:



При введении в расплав катионов металлов равновесие смещается вправо, в расплаве накапливаются очень реакционноспособные катионы NO_2^+ , которые разлагаются по реакции:



По-видимому, фазовый состав, а возможно, и дисперсность продукта должна зависеть от основности расплава, которая в выбранном нами методе синтеза может изменяться с введением в систему гидрофторида аммония. Экспериментальные данные подтверждают этот вывод.

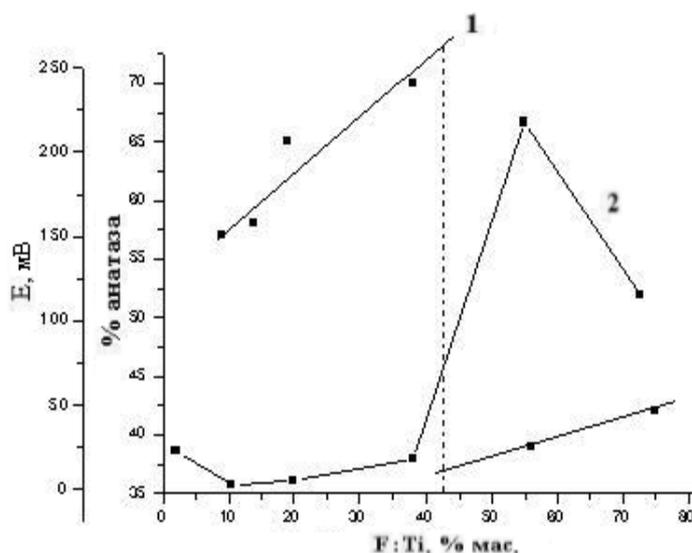


Рис. 1. 1 — Относительная интенсивность дифракционного максимума фазы анатаза; 2 — э.д.с. концентрационного элемента (I). Более высокие значения E соответствуют более низкому содержанию ионов кислорода в расплаве.

Рентгенофазовым анализом установлено, что во всех образцах присутствуют две фазы TiO_2 — рутил и анатаз, однако их относительное количество зависит от величины добавки фторида (рис. 1, кривая 1). При увеличении содержания фторида до определенного предела относительное содержание фазы анатаза возрастает, а затем резко падает.

Установлено, что при соотношении $\text{F} : \text{Ti} \geq 40$ % мас. в продукте присутствует только смесь фаз рутила и анатаза, которые представлены на микрофотографии (рис. 2, а).

Размеры частиц определены из дифрактограммы методом Дебая—Шерера и определены параметры решеток полученных образцов. Размеры кристаллов рассчитаны из дифрактограммы по формуле Дебая—Шерера:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \Theta} , \quad (5)$$

где $\lambda = 0.1542$ нм — длина волны рентгеновского излучения; B — полуширина дифракционного максимума, рад; Θ — угол, который соответствует положению дифракционной линии на дифрактограмме. Эти расчеты размеров кристаллов показали, что средняя величина частицы составляет 40—50 нм, что подтверждается данными ПЭМ (рис. 2, а).

При небольшом содержании фторида в системе ($\text{F} : \text{Ti} \leq 40$ % мас.) состав продукта существенно меняется — содержание анатаза увеличивается и появляются новые фазы оксидов титана, в виде длинных лент или прутьев толщиной 10—20 нм

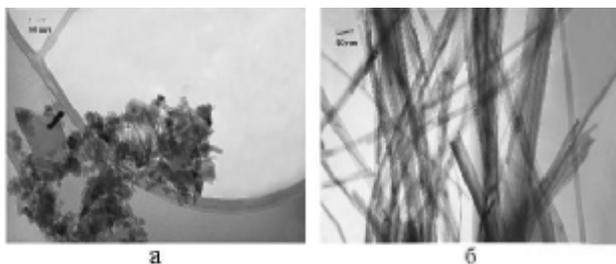


Рис. 2. *а* — Электронная микрофотография (ПЭМ) образца с максимальным содержанием гидрофторида аммония (видны продолговатые частицы анатаза и частицы призм рутила); *б* — электронная микрофотография недоокисленной фазы диоксида титана (отчетливо наблюдаются хорошо сформированные волокнообразные фазы).

(рис. 2, *б*). Подобные частицы в литературе принято называть "наноремнями" (nanobelts) [9]. Согласно данным рентгенофазового анализа, эта фаза соответствует "недоокисленному" оксиду титана TiO_{2-x} со структурой, близкой к минералу аносовиту [4].

Проведенные измерения активности ионов кислорода в реакционной смеси показали, что волокнистые фазы образуются при небольших добавках гидрофторида аммония, когда "щелочность" реакционной смеси весьма незначительно отличается от таковой в исходном расплаве KNO_3-NaNO_3 (рис. 1, кривая 2).

При введении в реакционную смесь гидрофторида аммония в количествах, превышающих ~40 % мас. относительно массы титанового порошка, кислотность расплава резко возрастает. При этом, по-видимому, совершенно меняется механизм растворения металла, а с ним и состав продукта. Волокнистая фаза (nanobelts) исчезает, остается только смесь двух полиморфных модификаций TiO_2 . Это интересное явление, как и свойства волокон, требует дальнейшего изучения.

Электрохимические исследования некоторых образцов в прототипах источников тока типоразмера 2016 дисковой конструкции показали наличие их электрохимической активности. Установлено, что в интервале потенциалов 0.9—2.1 В относительно лития окисленные фазы, полученные при повышенном содержании фторида, способны к обратимой электрохимической интеркаляции лития. Это указывает на потенциальную возможность их использования в литий-ионных аккумуляторах. Количественные характеристики электрохимической активности (обратимая емкость, потенциалы заряд-разряда, энергетичес

кие показатели) в настоящее время изучается.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при окислении порошка металлического титана в расплаве нитратов, в присутствии активирующей добавки гидрофторида аммония, образуются нанокристаллические порошки оксидов титана различных модификаций и морфологии, причем фазовый состав продукта сильно зависит от величины активирующей добавки. Показано, что эта зависимость обусловлена изменением кислотности расплава в результате введения добавки. Полученные порошки оксидов с размером частиц 30—50 нм способны к обратимой электрохимической интеркаляции ионов лития, что может быть использовано для разработки новых электродных материалов литиевых источников тока.

РЕЗЮМЕ. Методом окиснення порошку металічного титану в розплаві нітратів калію і натрію синтезовані нанодисперсні порошки оксидів титану. Фазовий склад продукту залежить від величини активуючої добавки (гідрофториду амонію). Одержані порошки оксидів з розміром частинок 30—50 нм проявляють електрохімічну активність, що вказує на потенціально можливість їх застосування в якості електродних матеріалів літійових джерел струму.

SUMMARY. Nanosize titan oxides were synthesized by metallic titan powder oxidation in molten potassium and sodium nitrates. Dependence the phase composition of the powders on quantity of active additive NH_4F-HF was investigated. Synthesized oxide powders with crystal size 30—50 nm possess an electrochemical activity that makes them interesting for using as an electrode materials in lithium power sources.

1. *Nanoscale Materials in Chemistry* / Ed. K.J. Klabunde. -New-York: Wiley, 2001.
2. Huang S.J., Kavan L., Exnar I., Gratzel M. // *J. Electrochem. Soc.* -1995. -**142**, № 9. -P. L142—L144.
3. Kavan L., Attia A., Lenzmann S.H. et al. // *Ibid.* -2000. -**147**, № 8. -P. 2897—2902.
4. Горощенко Я.Г. Химия титана. -Киев: Наук. думка, 1970. -Т. 1. -С. 126—160.
5. Апостолова Р.Д., Шана Н.Н., Шембель Е.М., Мельников Б.И. // *Журн. прикл. химии.* -2002. -**75**. -С. 428.
6. Волков С.В., Малеваный С.М., Панов Э.В. // *Журн. неорганической химии*, 2002. -**47**. -С. 1749.
7. Kerridge D.H. // *The Chemistry of Nonaqueous Solvents* / Ed. J.J. Lagovski. -New York: Academ. Pres., 1978. -Vol. V B. -P. 269.
8. Flood H., Forland T. // *Acta Chem. Scand.* -1947. -**1**. -P. 592.
9. Pan. Z.W., Dai Z.R., Wang Z.L. // *Science.* -2001. -**292**. -P. 1897