

ОКИСЛЕНИЕ Cr_2O_3 В СИСТЕМЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ $\text{TiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$

Е.А. Белая, В.В. Викторов

Исследованы окислительно-восстановительные процессы в системе мелкодисперсных оксидов $\text{TiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ при прокаливании исходных смесей на воздухе и хранении в обычных условиях. Показано, что на воздухе при температурах 800–1000 °С в мелкодисперсной системе $\text{TiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ состояние иона Cr^{6+} оказывается более устойчивым, тогда как при комнатных температурах более устойчивы ионы Cr^{3+} . Установлено, что в процессе хранения происходит восстановление ионов Cr^{6+} до Cr^{3+} . При этом данный процесс полностью обратим. Восстановление обусловлено частичной гидратацией поверхности кристалликов Cr_2O_3 и TiO_2 .

Введение

Единственным стабильным оксидом в системе Cr--O при температуре ниже 1600 °С является Cr_2O_3 . Оксид CrO_3 при 200 °С плавится и при 400 °С полностью диссоциирует в Cr_2O_3 , выделяя молекулярный кислород [1]. Однако стабильность Cr_2O_3 и CrO_3 в мелкодисперсном состоянии существенно отличается от устойчивости крупнокристаллических оксидов. Установлено [2], что мелкодисперсный оксид Cr_2O_3 при нагревании на воздухе окисляется с образованием Cr^{6+} , причем величина окисления возрастает с увеличением поверхности Cr_2O_3 . Показано [3, 4], что нагревание на воздухе мелкодисперсного Cr_2O_3 с Al_2O_3 и TiO_2 приводит к значительному увеличению окисления Cr_2O_3 , а максимум окисления наблюдали при 500–600 °С. Следует отметить, что природа аномальной устойчивости ионов Cr^{6+} , а также механизм окисления $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ в мелкодисперсной системе $\text{TiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ до настоящего времени остаются не ясными.

Целью настоящей работы являлось изучение окислительно-восстановительных процессов и устойчивости ионов Cr^{6+} в системе из мелкодисперсных оксидов TiO_2 и Cr_2O_3 в процессе длительной выдержки в обычных условиях после прокалывания смесей на воздухе.

Экспериментальная часть

Для исследования взяты $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и TiO_2 марки «х. ч». Диоксид титана использовали анатазной и рутильной модификации, которые получали прокаливанием гидратированного диоксида титана при 600 и 1000 °С соответственно. В свою очередь ГДТ получали по способу, детально описанному в [5], путем термического гидролиза растворов сульфатных соединений Ti (IV). Гидролиз проводили в присутствии анатазных зародышей, которые согласно [1] являются центрами образования первичных частиц ГДТ в процессе его гидролиза. Смеси состава 95 мас.% TiO_2 и 5 мас.% Cr_2O_3 готовили тщательным перемешиванием оксидов в агатовой ступке до получения образцов однородного цвета. Полученные смеси прокаливали на воздухе в интервале температур 850–1000 °С в течении часа, которые исследовали рентгенографическим и химическим анализами как сразу после охлаждения смесей, так и в процессе хранения в обычных условиях в течении 720 сут. Количественный и качественный фазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М с K_α -излучением кобальта. Количественный фотоколориметрический анализ хрома (VI) и хрома (III) проводили по методикам подробно описанным в [6].

Средний размер кристалликов (d), рассчитанный из микроскопических данных и по ширине рентгеновских дифракционных максимумов, следующий: для $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ $d \approx 700$ Å; для TiO_2 анатазной модификации $d \approx 200$ Å; для TiO_2 рутильной модификации $d \approx 600$ Å. Удельная поверхность оксидов, в приближении сферических частиц, для $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ равна 16,5 м²/г, для анатаза 29 м²/г, для рутила 120 м²/г.

Обсуждение результатов

В таблице представлены данные по эффективности окисления Cr_2O_3 после прокаливании его на воздухе отдельно и в смеси с TiO_2 . За количественную оценку эффектности окисления Cr_2O_3 после прокаливании смесей на воздухе принимали величину δ , которую определяли из равенства (1)

$$\delta = \frac{N_{\text{Cr}^{6+}}}{N_{\Sigma\text{Cr}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $N_{\text{Cr}^{6+}}$ – количество ионов Cr^{6+} , найденное в результате химического анализа; $N_{\Sigma\text{Cr}}$ – общее количество ионов хрома в смеси.

Отметим, что механизм взаимодействия TiO_2 анатазной и рутильной модификации с оксидом хрома (III) существенно различен. При совместном прокаливании анатаза с Cr_2O_3 на воздухе наблюдается интенсивное окисление последнего с образованием метастабильных соединений с Cr^{6+} .

Эффективность окисления Cr_2O_3 после прокаливании смесей $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ на воздухе в течении часа

Температура прокаливания, °С	Коэффициент δ (%) смесей состава		
	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	95% TiO_2 (анатаз)– –5% $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	95% TiO_2 (рутил)– –5% $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$
850	0,007	2,5	0,63
900	0,010	1,0	0,58
1000	0,032	1,11	0,50

При этом количество соединений с Cr^{6+} определяется временем и температурой изотермической выдержки. Наиболее интенсивное окисление происходит при 850 °С в течении 60 минут. Дальнейшее увеличение температуры и времени выдержки существенно снижают содержание Cr^{6+} . Как видно из таблицы, при взаимодействии TiO_2 рутильной модификации с Cr_2O_3 , окисление незначительно и на порядок меньше, чем при взаимодействии анатаза с оксидом хрома (III). Анализ полученных результатов показывает сильное влияние TiO_2 на окисление Cr_2O_3 , поскольку при совместном прокаливании коэффициент δ увеличивается почти на 3 порядка. При увеличении удельной поверхности TiO_2 в смесях $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ в 63 раза коэффициент эффективности окисления δ возрастает приблизительно в 60 раз. Таким образом, количество Cr^{6+} в смесях после прокаливании пропорционально удельной поверхности реагирующих оксидов.

Следует отметить, что в процессе хранения содержание ионов Cr^{6+} уменьшается. При исследовании спектров ЭПР прокаленных в обычных условиях смесей сигнала, который отвечает состоянию иона Cr^{5+} или Cr^{4+} , не обнаружено. Следовательно, в процессе хранения происходит восстановление ионов Cr^{6+} до Cr^{3+} . При этом данный процесс полностью обратим, поскольку повторный нагрев смесей на любой стадии хранения приводит к первоначальным значениям величин δ .

Таким образом, анализ вышеизложенных экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что на воздухе при температурах 800–1000 °С в мелкодисперсной системе $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ состояние иона Cr^{6+} оказывается более устойчивым, тогда как при комнатных температурах более устойчивы ионы Cr^{3+} .

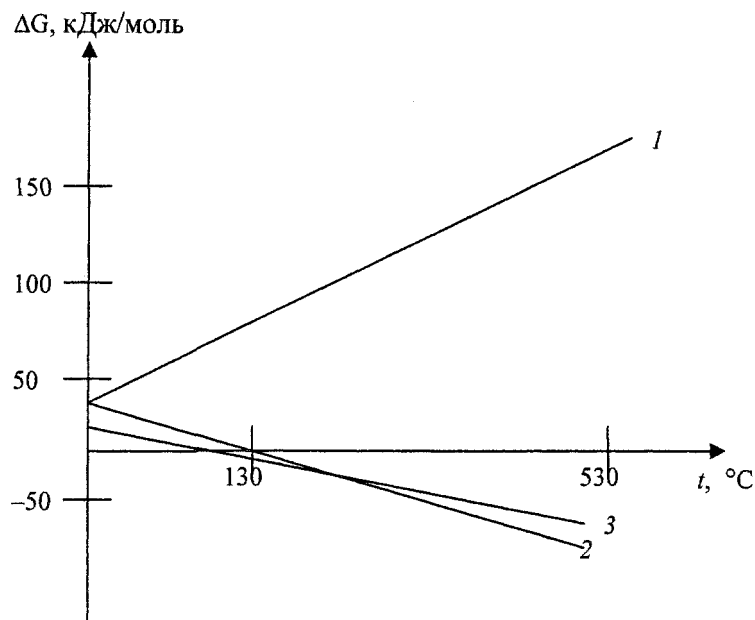
На рисунке представлены зависимости изменения энергии Гиббса ΔG_T° от температуры для реакций, приводящих к окислению Cr^{3+} до Cr^{6+} по данным [7]. Прямая реакция (2)



при температурах выше 27 °С невозможна. Вероятность протекания обратной (2) реакции возрастает с увеличением температуры, что соответствует литературным данным по термической стабильности CrO_3 , однако не согласуется с экспериментальным фактом частичного окисления Cr^{3+} до Cr^{6+} при прокаливании на воздухе мелкодисперсного оксида Cr_2O_3 . Окисление, по видимому, связано с тем, что анатаз содержит значительное количество поверхностной воды [8].

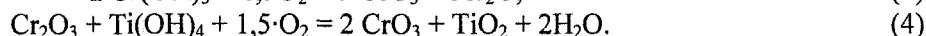
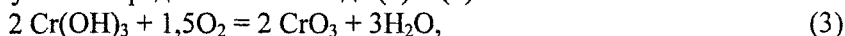
Подобное окисление оксида хрома (III) наблюдали в системе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и связывали с наличием OH-групп на поверхности оксида алюминия [9, 10].

Одной из возможных причин окисления $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ после прокаливания мелкодисперсного Cr_2O_3 на воздухе отдельно и в смеси с TiO_2 может быть частичная их гидратация с образованием



Зависимость энергии Гиббса от температуры для реакции
2 (1), 3 (2), 4 (3)

в приповерхностных слоях структур близких к $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Ti}(\text{OH})_4$, в этом случае реакции, приводящие к образованию Cr^{6+} , могут быть представлены в виде (3) и (4):



Вероятность окисления гидроксида хрома возрастает с увеличением температуры, причем прямая реакция (3) возможна выше 130°C , что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Для реакции (4), как и для реакции (3), в температурном интервале $30\text{--}630^\circ\text{C}$ ΔG_{T° меняет знак, причем прямая реакция возможна выше 120°C .

Реакции (3) и (4) качественно объясняют зависимости эффективности окисления Cr_2O_3 в системе $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ от размеров кристалликов исходных оксидов. С увеличением удельной поверхности оксидов TiO_2 или Cr_2O_3 поверхностная гидратация кристалликов возрастает, что приводит к увеличению окисления Cr_2O_3 . Гидратация кристалликов TiO_2 и Cr_2O_3 с образованием химически активных групп OH⁻ происходит при комнатной температуре в обычных условиях. Поверхностные связи $\text{Cr}^{3+}\text{-OH}^-$, $\text{Ti}^{4+}\text{-OH}^-$ оказываются устойчивыми и сохраняются выше 730°C [8]. При прокаливании смесей на воздухе происходит дегидратация кристалликов с образованием ионов Cr^{6+} . В окислении $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ не исключена роль протонов. В процессе хранения прокаленных смесей вновь происходит гидратация поверхности кристалликов и восстановление $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, так как реакции (3) и (4) при комнатных температурах идут в обратном направлении.

Выводы

1. Исследованы окислительно-восстановительные процессы в системе мелкодисперсных оксидов $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ при прокаливании исходных смесей на воздухе и хранении в обычных условиях.
2. Показано, что на воздухе при температурах $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ в мелкодисперсной системе $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ состояние иона Cr^{6+} оказывается более устойчивым, тогда как при комнатных температурах более устойчивы ионы Cr^{3+} .
3. Установлено, что в процессе хранения происходит восстановление ионов Cr^{6+} до Cr^{3+} . При этом данный процесс полностью обратим.

4. Взаимодействие анатазной и рутильной модификации TiO_2 с Cr_2O_3 различно. При взаимодействии Cr_2O_3 с анатазом наблюдается интенсивное окисление Cr^{3+} с образованием метастабильных соединений с Cr^{6+} . Максимальное количество этих соединений наблюдается при 850°C при изотермическом прокаливании в течение 60 минут. Окисление оксида хрома (III) в присутствии рутила незначительно.

Работа выполнена при поддержке гранта губернатора Челябинской области (Гр. Ур. Чел. 29/МО6/А).

Литература

1. Большой энциклопедический справочник - Химия / под ред. И.Л. Кнунянц. - М.: Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 1998. - 789 с.
2. Deren, J. *Studia on the physical-chemical and surface properties of chromium oxides* / J. Deren, J. Haber// *Solid State Ionics*.-2003.-V. 157, № 1. - P. 397-386.
3. Взаимодействие в системе мелкодисперсных оксидов Al_2O_3 - Cr_2O_3 при 400 - 800°C / В.В. Викторов, В.Е. Гладков, А.А. Фотиев и др.// *Изв. АН СССР. Неорганическая химия*, материалы - 1983. - Т. 19, № 6. - С. 930-933.
4. Влияние TiO_2 на окисление Cr_2O_3 в системе мелкодисперсных оксидов Al_2O_3 - Cr_2O_3 / В.В. Викторов, В.Е. Гладков, А.А. Фотиев и др. // *Изв. АН СССР. Неорганическая химия*, материалы - 1984. - Т. 20, № 4. - С. 686-689.
5. Беленький, Е.Ф. *Химия и технология пигментов* /Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. - Л.: Химия, 1974. -656 с.
6. Золотов, Ю.А. *Основы аналитической химии* / Ю.А. Золотов. - М.: Высшая школа, 1999. - 351с.
7. Артеминко, А.И. *Справочное руководство по химии* / А.И. Артеминко, И.В. Тикунова, В.А. Малеванный. - М.: Высшая школа, 2002. - 362 с.
8. Моррисон, С. *Химическая физика поверхности твердого тела* / С. Моррисон. - М.: Мир, 1980. -488 с.
9. Особенности образования твердых растворов $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ при совместном прокаливании гидроксидов Al и Cr / М.С. Ковель, В.В. Викторов, И.В. Евдокимов и др. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. - 1989. - Т. 25, № 7. - С. 1160-1164.
10. Викторов, В.В. Кинетика образования твердых растворов в системе Al_2O_3 - Cr_2O_3 / В.В. Викторов, И.В. Евдокимов, М.С. Ковель // *Журнал физической химии*. - 1990. - Т. 64, № 7. - С.1820-1824.

Поступила в редакцию 23 марта 2007г.