

# ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{TiO}_2$ (АНАТАЗ) – $\text{Cr}_2\text{O}_3$

*Е.Л. Белая, В.В. Викторов*

Рентгеновский и электронномикроскопический анализ применен для исследования взаимодействия и фазообразования в системе  $\text{TiO}_2$  (анатаз) –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Показано, что  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  существенно понижает температуру фазового перехода анатаза в рутил. Установлено, что твердый раствор  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{TiO}_2$  образуется только при переходе анатазной модификации в рутильную.

Известно, что фазовый переход анатазной в рутильную модификацию оксида титана (IV) начинается с  $600^\circ\text{C}$  и заканчивается при  $900^\circ\text{C}$  [1]. Однако этот температурный интервал может существенно меняться в зависимости от способа приготовления оксида титана (IV). Установлено [2-4], что введение в состав гидратированного оксида титана (IV) небольших количеств некоторых соединений, значительно снижает температуру перекристаллизации 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 [5]. Однако, литературные данные о влиянии добавок, таких как  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , вводимых непосредственно к анатазной модификации, на изменение температуры фазового перехода практически отсутствуют.

В системе  $\text{TiO}_2$ – $\text{Cr}_2\text{O}_3$  помимо фаз Магнели существует твердый раствор  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{TiO}_2$  с содержанием  $\text{TiO}_2$  более 90 мас.%. Оксид хрома образует в рутиле твердые растворы до содержания 6,5–7,4 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [6]. Однако, кинетика массопереноса в системе  $\text{TiO}_2$ – $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , как и механизм растворения неизоморфных оксидов в различных степенях окисления катионов, таких как  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  изучен недостаточно, что затрудняет построение конкретной физико-химической модели взаимодействия в подобных системах. Отметим что, исследования по образованию твердых растворов в системе  $\text{TiO}_2$ – $\text{Cr}_2\text{O}_3$  проводились только с использованием оксида титана(IV) рутильной модификации [7, 8]. Поэтому представляет интерес изучение образования твердых растворов в системе  $\text{TiO}_2$  (анатаз) –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Цель данной работы – изучение влияния  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на фазовый переход анатаза в рутил.

## *Экспериментальная часть*

Исходные механические смеси готовили путем тщательного смешения оксидов титана(IV) и хрома(III) квалификации «х.ч.» в агатовой ступке до получения порошков однородного цвета. Оксид титана (IV) анатазной модификации получали прокаливанием гидролизного диоксида титана (ГДГ) при  $600^\circ\text{C}$  в течении 2-х часов. В свою очередь ГДТ получали по способу, детально описанному в [1], путем термического гидролиза растворов сульфатных соединений  $\text{Ti}$  (IV). Гидролиз проводили в присутствии анатазных зародышей, которые согласно [1] являются центрами образования первичных частиц ГДТ в процессе его гидролиза. Полученные смеси прокаливали в фарфоровых тиглях в интервале  $850$ – $1000^\circ\text{C}$  в течении 1 часа, которые исследовали рентгенографически. Количественный и качественный фазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-ЗМ с  $K_\alpha$ -излучением кобальта. Параметры решетки рассчитывали методом наименьших квадратов. Точность определения межплоскостных расстояний не превышала  $2 \cdot 10^{-3}$  Å. Электронно-микроскопические исследования образцов до и после прокаливания проводили на электронном микроскопе ПЭМ-100 по стандартным методикам.

Смеси оксидов, с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 мас.% прокаливали в интервале температур  $850$ – $1000^\circ\text{C}$  в течении 1-2 часов. Кинетику твердофазного взаимодействия исследовали в изотермических условиях при  $850$ ,  $900$ ,  $1000^\circ\text{C}$  на образце состава 95 мас.%  $\text{TiO}_2$  и

5 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Колебания температуры в печи в зоне реакции не превышали  $10^\circ\text{C}$ . Количественный фазовый рентгеновский анализ проводили методом внутреннего эталона. Ошибка при определении степени превращения продуктов твердофазных реакций не превышала 5 %. Количественный фотоколориметрический анализ хрома (VI) и хрома (III) проводили по методикам подробно описанным в [9].

#### Обсуждение результатов

В ходе эксперимента установлено, что  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  не образует твердых растворов с  $\text{TiO}_2$  анатазной модификации до тех пор, пока не произойдет полиморфное превращение анатаза в рутил. Рентгеноструктурный и электронномикроскопический анализы показали, что с увеличением температуры и времени выдержки постепенно растут кристаллики анатаза, и при появлении рутильной фазы начинается интенсивное растворение оксида хрома в рутиле. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице и на рис. 1, 2. Отметим, что механизм взаимодействия  $\text{TiO}_2$  анатазной и рутильной модификации с оксидом хрома (III) существенно различны. При совместном прокаливании анатаза с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на воздухе наблюдается интенсивное окисление последнего с образованием соединений с  $\text{Cr}^{6+}$ . При прокаливании исходной смеси в атмосфере аргона окисления оксида хрома (III) не происходит. При этом количество  $\text{Cr}^{6+}$  определяется временем и температурой изотермической выдержки. Наиболее интенсивное окисление происходит при  $850^\circ\text{C}$  в течении 50-60 минут (рис. 3). Дальнейшее увеличение температуры и времени выдержки существенно снижают содержание  $\text{Cr}^{6+}$ . Следует отметить, что при взаимодействии  $\text{TiO}_2$  рутильной модификации с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , окисление значительно меньше, чем при взаимодействии анатаза с оксидом хрома (III). Подобное окисление оксида хрома (III) ранее наблюдали при совместном прокаливании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и связывали с наличием ОН-групп на поверхности оксида алюминия [10]. Отметим, что анатаз на своей поверхности содержит значительное количество воды [11]. В присутствии  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  временной интервал фазового перехода существенно снижается, для образцов прокаленных при  $1000^\circ\text{C}$  на 5 мин, при  $900^\circ\text{C}$  на 20 мин, прокаленных при  $850^\circ\text{C}$  - более чем на 30 мин. Данный факт свидетельствует о том, что оксид хрома является рутилирующей добавкой, стимулирующей образование кислородных вакансий.

Окисление оксида хрома (VI) в системе  $\text{TiO}_2$  (анатаз) –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Образец	$\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}_{\text{общ}}, \%$								
	1	3	5	10	15	20	30	45	60
850 °C	0,09	0,14	0,31	0,43	0,94	1,22	1,75	2,0	2,5
900 °C	0,12	0,34	1,82	2,0	1,34	1,21	1,18	1,21	1,0
1000 °C	0,09	0,22	0,31	2,0	1,91	1,35	1,26	1,18	1,11

Электронно-микроскопические исследования показали, что в исходных механических смесях частицы  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  определяются своей морфологией и микродифракцией. После нагревания частицы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  по морфологическим признакам и микродифракцией электронов не обнаруживаются. Это позволяет считать, что образуется твердый раствор на основе рутила. Отсутствие заметного смещения дифракционных колец после прохождения твердофазной реакции может быть связано с тем, что дифракция электронов характеризуется очень малым углом.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют предположить следующую модель массопереноса в дисперсной системе  $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ . При нагревании до температуры фазового перехода анатаза в рутил происходит интенсивное окисление  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с образованием метастабильных соединений с  $\text{Cr}^{6+}$ , которые, по-видимому, в дальнейшем играют значительную роль в образовании твердого раствора оксида хрома (III) в рутиле. Массоперенос при взаимодействии оксидов облегчается за счет образующийся жидкой фазы метастабильных соединений с  $\text{Cr}^{6+}$ .

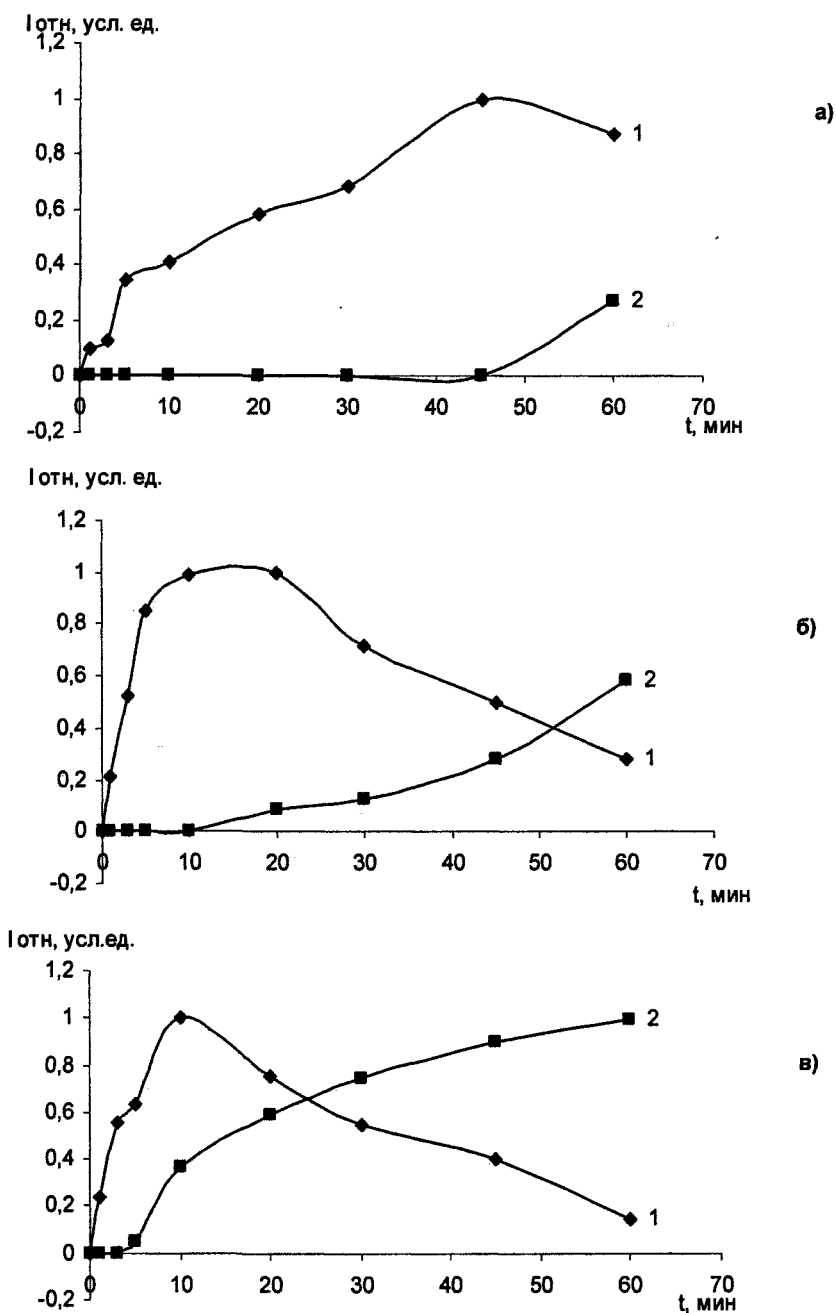
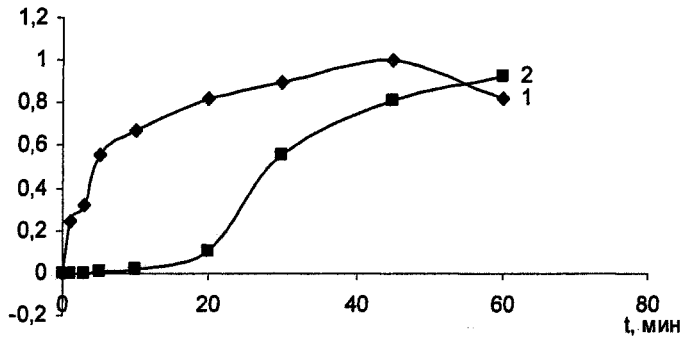


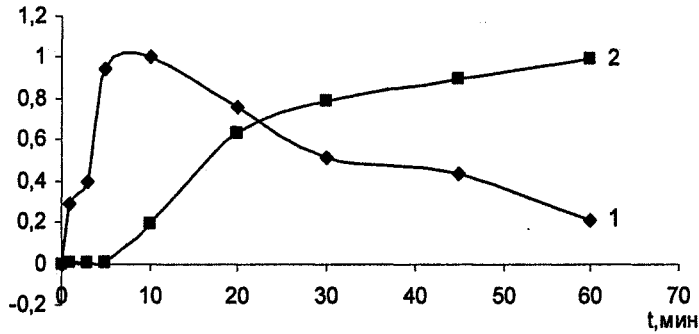
Рис. 1. Фазовый переход анатаза в рутил без добавок  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при различных температурах изотермической выдержки:  
а) 850 °С; б) 900 °С; в) 1000 °С.  
1 – интегральной интенсивности анатаза;  
2 – интегральной интенсивности рутила

I отн. усл. ед.



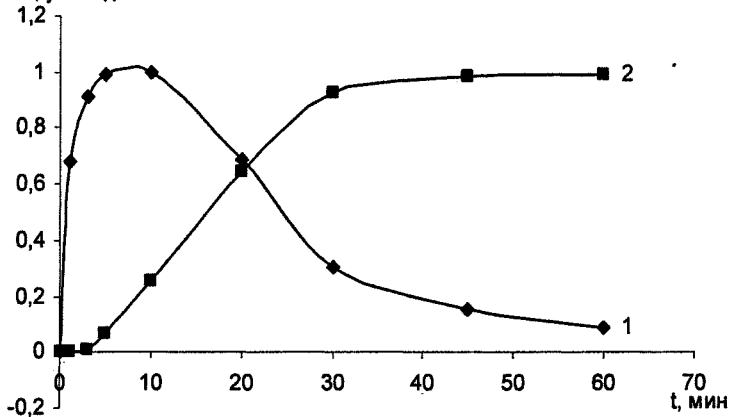
а)

I отн. усл. ед.



б)

I отн. усл. ед.



в)

Рис. 2. Фазовый переход анатаза в рутил с добавками  $\text{Sr}_2\text{O}_3$  при разных температурах изотермической выдержки :  
а) 850 °С; б) 900 °С; в) 1000 °С.

1 – интегральной интенсивности анатаза;  
2 – интегральной интенсивности рутила

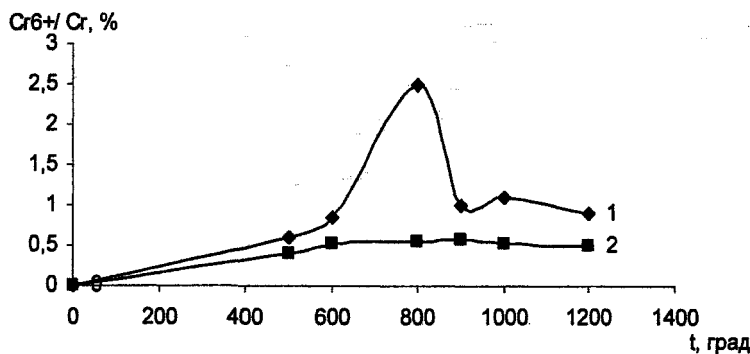


Рис. 3. Содержание  $Cr^{6+}/Cr$  общ в образцах прокаленных при изотермической выдержке в течение 1 часа, %:  
1 – анатаз; 2 – рутил

### Выводы

1. Исследован фазовый переход анатаза в рутил в присутствии  $Cr_2O_3$ . Установлено, что добавки оксида хрома (III) существенно снижают температуру перекристаллизации и временной интервал фазового перехода.

2. 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  $850\text{ }^\circ\text{C}$  при изотермическом прокаливании в течении 50-60 минут. Окисление оксида хрома (III) в присутствии рутила незначительно и отличается более чем на три порядка.

3. Твердый раствор  $Cr_2O_3$  в  $TiO_2$  образуется только на основе рутильной модификации. При этом при образовании твердого раствора резко снижается содержание метастабильных соединений с  $Cr^{6+}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Челябинской области, проект №29/МОБ/А.*

### Литература

1. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. - Л.: Химия, 1974. - 656 с.
2. Лучинский Г.П. Химия титана. - М.: Химия, 1971. - 470 с.
3. Хазин Л.Г. Двуокись титана. - Л.: Химия, 1970. - 176 с.
4. Горощенко Я.Г. Химия титана. - Киев: Наукова думка, 1970. - 415 с.
5. Shanon R.D., Rask G.A. Kinetics of the anatase-rutile transformation // J. Amer. Ceram. Soc. - 1965. - V. 48. - № 8. - P. 391-397.
6. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. - Киев: Наукова думка, 1970. - С. 141-143.
7. Camara O.R. Electrochemical response of titanium and chromium mixed oxides on titanium substrates // J. of Electroanalytical Chemistry. - 1990. - V. 248. - № i. - p. 155-172.
8. Metiko-Hukovi M., Ceraj-Ceri M. Investigations of chromium doped ceramic rutile electrodes // Materials Research Bulletin. - 1988. - V. 23. - № 11. - P. 1535-1544.
9. Золотое Ю.А. Основы аналитической химии. - М.: Высшая школа, 1999. - 351 с.
10. Ковель Н.С., Викторов В.В., Евдокимов И.В., Фотиев А.А. Особенности образования твердых растворов  $(Cr_x Al_{1-x})_2O_3$  при совместном прокаливании гидроксидов Al и Cr // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1989. - Т. 25. - № 7. - С. 1160-1164.
11. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. - М.: Мир, 1980. - 488 с.

*Поступила в редакцию 27 сентября 2006 г.*