

# МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

*Е.А. Белая, В.В. Викторов*

Методом магнетохимического анализа исследован массоперенос при окислении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в системе мелкодисперсных оксидов  $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  на воздухе в интервале температур 800–1000 °С. Показано, что стадией, предшествующей образованию твердых растворов, является частичное окисление  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ . При этом окисление происходит на глубину до 10 поверхностных слоев  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Исследована устойчивость ионов  $\text{Cr}^{6+}$  в процессе хранения смесей после прокаливания на воздухе. Показано, что при хранении в обычных условиях происходит восстановление  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$ . Восстановление обусловлено частичной гидратацией поверхности кристалликов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Показана возможная роль поверхностных протонов ОН-групп в этом процессе.

## *Введение*

Мелкодисперсные системы (МДС) с размером частиц от нескольких сотен единиц до сотен нанометров по сравнению с крупнокристаллическими объектами обладают специфическими, а в ряде случаев уникальными физико-химическими свойствами. Типичными представителями МДС являются мелкодисперсные оксиды  $p$  и  $3d$  металлов, которые широко используются в качестве неорганических пигментов, катализаторов химических реакций, магнитных порошков, компонентов для получения пластмасс, керамики и др. Примером таких мелкодисперсных оксидов является система  $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , представляющая интерес для технологии получения полупроводниковой керамики, огнеупорных изделий, а также как составная часть многокомпонентных систем. Исходные оксиды независимо от условий получения и назначения продукта синтеза чаще всего используются в мелкодисперсном состоянии. Оксиды  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в мелкодисперсном состоянии обладают рядом уникальных физико-химических свойств, обусловленных их сильно развитой поверхностью и специфическим состоянием приповерхностного слоя кристалликов. В связи с этим исследованию процессов, которые развиваются при взаимодействии мелкодисперсных кристалликов уделяется большое внимание [1–3].

На практике, как правило, приходится иметь дело с механической смесью мелкодисперсных оксидов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а их совместный нагрев при высоких температурах является необходимым этапом во многих технологических процессах. Ранее показано [4–7], что совместный нагрев на воздухе  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с  $\text{TiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к окислению ионов  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^{6+}$ , что противоречит литературным данным по термической стабильности  $\text{CrO}_3$ . При этом наиболее интенсивное окисление происходит с анатазной модификацией диоксида титана [4–5]. До настоящего времени не существует единого мнения, о причинах окисления  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^{6+}$  в мелкодисперсной системе  $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Вопрос о механизме окисления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в системе также остается открытым.

Целью настоящей работы является исследование механизма окисления  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$  в мелкодисперсной системе  $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , а также кинетики массопереноса при взаимодействии оксидов во время их совместного прокаливания на воздухе при температурах 800–1000 °С.

## *Экспериментальная часть*

Для исследования взяты  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  марки «х.ч». Диоксид титана использовали анатазной и рutilьной модификации, которые получали прокаливанием гидратированного диоксида титана (ГДТ) при 600 и 1000 °С соответственно. В свою очередь ГДТ получали по способу, детально описанному в [8], путем термического гидролиза растворов сульфатных соединений  $\text{Ti}$  (IV). Гидролиз проводили в присутствии анатазных зародышей, которые согласно [8] являются центрами образования первичных частиц ГДТ в процессе его гидролиза. Смеси состава 95 %  $\text{TiO}_2$  и 5 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  готовили тщательным перемешиванием оксидов в агатовой ступке до получения

образцов однородного цвета. Полученные смеси прокаливали в фарфоровых тиглях 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  $K_{\alpha}$ -излучением кобальта. Количественный фотоколориметрический анализ хрома (VI) и хрома (III) проводили по методикам подробно описанным в [9].

Спектры диффузного отражения до и после прокаливания смесей снимали на спектрофотометре СФ-10. ИК-спектры исследуемых образцов получали на двухлучевом ИК-спектрометре UR-10 по стандартной методике [10]. Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-1306. Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе Q-155 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey).

### Обсуждение результатов

В наших экспериментах химическим анализом установлено, что прокаливание мелкодисперсного оксида  $Cr_2O_3$  на воздухе в температурном интервале 600–1200 °С ведет к частичному окислению ионов  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$ . При прокаливании  $Cr_2O_3$  совместно с  $TiO_2$  в тех же условиях относительное содержание ионов  $Cr^{6+}$  возрастает почти на три порядка [11]. В температурном интервале 1000–1200 °С в системе идет образование твердого раствора  $Cr_2O_3$  в  $TiO_2$  [12], тогда как электронно-микроскопические исследования показали, что спекания оксидов даже при длительных выдержках при этих температурах не происходит. Сопоставление данных магнетохимического и химического анализов на содержание в системе ионов  $Cr^{6+}$  показало симбатное изменение этих величин от концентрации  $Cr_2O_3$  и температуры прокаливания (рис. 1).

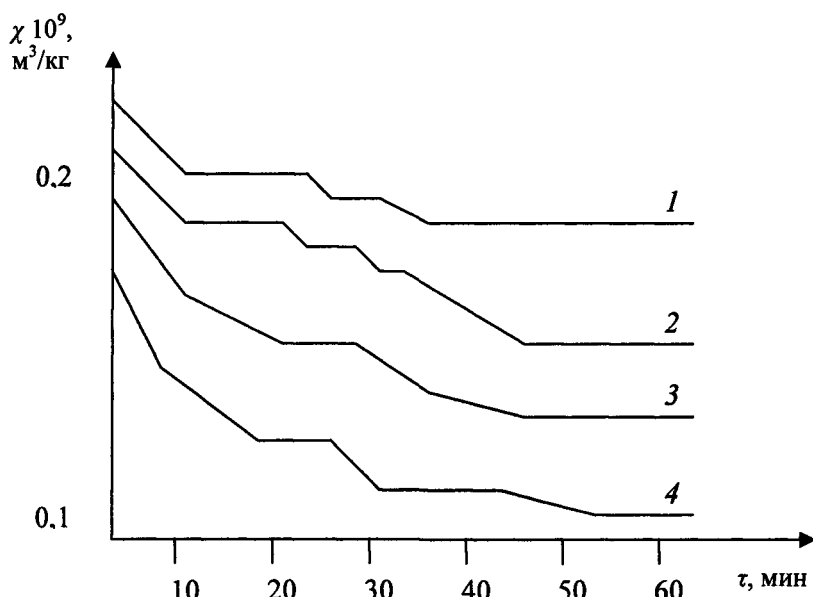


Рис.1. Зависимости магнитной восприимчивости смеси  $TiO_2-Cr_2O_3$  от времени изотермической выдержки: 1 – 700 °С; 2 – 750 °С; 3 – 800 °С; 4 – 850 °С

Кинетические исследования показали, что взаимодействие мелкодисперсных оксидов  $TiO_2$  и  $Cr_2O_3$  на воздухе носит многостадийный ступенчатый характер [11]. Характерной особенностью процесса взаимодействия является наличие квазиравновесных состояний. Математическая обработка показала, что наиболее адекватно экспериментально наблюдаемые кинетические зависимости на начальных стадиях взаимодействия описываются уравнениями, предполагающими в качестве лимитирующей стадии химические поверхностные процессы на границе раздела фаз.

Анализ массопереноса в системе показал, что при взаимодействии оксидов  $TiO_2$  и  $Cr_2O_3$  окисляются до 10–12 атомных слоев  $Cr_2O_3$ , причем скорость роста этих слоев на начальных ста-

дях взаимодействия экспоненциально возрастает с увеличением температуры изотермической выдержки. Кажущаяся энергия активации этого процесса 86 кДж/моль. Такое малое значение энергии активации процесса позволяет утверждать, что окисление  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$  в системе происходит на поверхности  $Cr_2O_3$  и не связано с испарением хрома на поверхность кристалликов  $TiO_2$ .

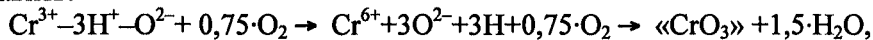
Термодинамическим анализом показано [11], что причиной окисления  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$  при прокаливании мелкодисперсного  $Cr_2O_3$  отдельно и в смеси с  $TiO_2$  может являться частичная гидратация поверхности кристалликов мелкодисперсных оксидов. При этом количество ионов  $Cr^{6+}$ , которое образуется в смесях после прокаливания, хорошо согласуется с расчетными значениями количества групп  $OH^-$ , образующихся на поверхности кристалликов  $TiO_2$  и  $Cr_2O_3$ . Исследование устойчивости ионов  $Cr^{6+}$  в процессе хранения смесей (рис. 2), а также исследование ИК-спектров прокаленных смесей [11] хорошо согласуются с данными предположениями.

Таким образом, на основании вышеизложенных экспериментальных фактов можно предложить следующую модель фазообразования и взаимодействия в системе мелкодисперсных оксидов  $TiO_2 - Cr_2O_3$ . Поскольку окисление  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$  происходит на поверхности кристалликов  $Cr_2O_3$ , в этом процессе можно выделить следующие необходимые стадии. На стадии I происходит гидратация поверхности исходных оксидов с образованием связей  $Me-OH$ . Гидратация поверхности оксидов  $TiO_2$  и  $Cr_2O_3$  происходит при комнатной температуре и подтверждена нами в исследовании ИК-спектров исходных оксидов. Прокаливание  $Cr_2O_3$  на воздухе (стадия II) ведет к окислению только тех катионов  $Cr^{3+}$ , которые имеют связи  $Cr^{3+}-OH$ , поверхность кристалликов  $Cr_2O_3$  при этом дегидратируется. Коэффициент перекрытия ионами  $Cr^{6+}$  поверхности кристалликов  $Cr_2O_3$  по данным химического анализа после прокаливания оксида на воздухе при 600 °C равен  $\Pi_{ХCr} = 0,008$ , тогда как коэффициент перекрытия группами  $OH^-$  поверхности кристалликов  $Cr_2O_3$  согласно теории двойного заряженного слоя  $\Pi_{ОНCr} = 0,006$ .

Роль протонов в окислении  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$  в данном случае наиболее вероятно обусловлено следующим. Изменение энтальпии для реакции диссоциации

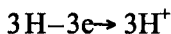
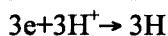
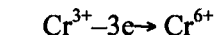


$\Delta H^0_{298} = 2637$  кДж/моль. Однако, на поверхности кристалликов  $Cr_2O_3$  энергия образования протона, согласно реакции (1), может значительно уменьшиться, приблизительно в  $\epsilon^2$  раз. Диэлектрическая проницаемость  $Cr_2O_3$   $\epsilon \sim 10$ . Снижение энергии образования протона обусловлено поляризацией групп  $OH^-$  кристаллическим полем  $Cr_2O_3$ . Если на поверхности  $Cr_2O_3$  образуются структуры  $Cr^{3+}-3OH^-$ , то окисление  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$  после прокаливания  $Cr_2O_3$  на воздухе схематично можно представить:



где под « $CrO_3$ » подразумевается сложное оксидное соединение с  $Cr^{6+}$ .

Обмен электронами от  $Cr^{3+}$  к кислороду  $O_2$  непосредственно осуществляется через протоны, т.е.



Аналогичным образом происходят процессы окисления структур  $Cr^{3+}-OH^-O^{2-}$  и  $Cr^{3+}-2OH^-0,5O^{2-}$ , которые были обнаружены на поверхности  $Cr_2O_3$ [13]

При взаимодействии  $TiO_2$  с  $Cr_2O_3$  (стадия III) дальнейшее окисление  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$  в системе связано с диффузией ионов  $Cr^{3+}$  из приповерхностных слоев на поверхность кристалликов  $Cr_2O_3$ . Перенос малого, но макроскопического количества ионов  $Cr^{3+}$  на поверхность  $Cr_2O_3$  невозможен, поскольку появляется двойной заряженный слой, который препятствует дальнейшей диффузии ионов  $Cr^{3+}$ . Однако ионы  $Cr^{3+}$  на поверхности кристалликов  $Cr_2O_3$  захватывают  $OH^-$  группы с поверхности  $TiO_2$  и окисляются до  $Cr^{6+}$ , давая возможность дальнейшей диффузии ионов  $Cr^{3+}$ . Поверхность кристалликов  $TiO_2$  при этом дегидратируется. Отмеченный выше экспериментальный факт о значительном влиянии  $TiO_2$  на окисление  $Cr_2O_3$  хорошо согласуется с данными предположениями. Коэффициент перекрытия ионами  $Cr^{6+}$  поверхности кристалликов  $TiO_2$  после прокаливания смесей 95 мас.%  $TiO_2$  и 5 мас.%  $Cr_2O_3$  на воздухе при 600 °C по данным химического анализа,  $\Pi_{ХTi} = 0,018$ , тогда как коэффициенты перекрытия группами  $OH^-$  поверхности кристалликов соответствующего оксида  $\Pi_{ОНTi} = 0,023$ .

Диффузия ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и их окисление до  $\text{Cr}^{6+}$  на поверхности кристалликов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  связано с образованием вакансий в катионной подрешетке оксида. Образование катионных вакансий в решетке  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  сопровождается появлением в объеме кристалликов ионов  $\text{Cr}^{6+}$ , поэтому данные магнетохимического анализа примерно в два раза превышают данные химического анализа на содержание  $\text{Cr}^{6+}$ , поскольку ионы  $\text{Cr}^{6+}$  из объема кристалликов не выщелачиваются в процессе химического анализа.

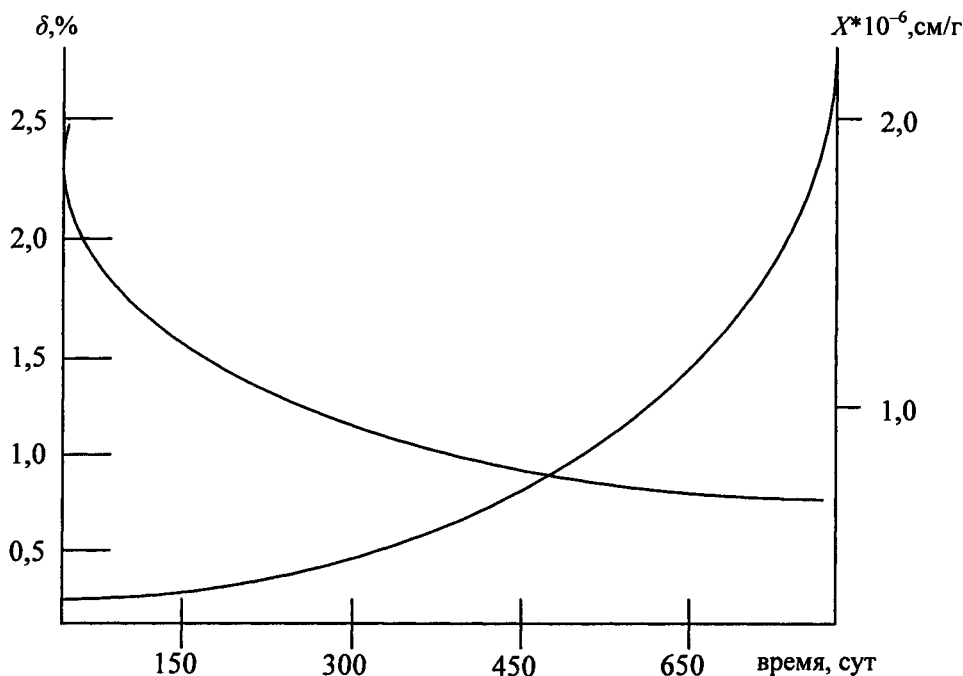


Рис. 2. Зависимость эффективности окисления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  δ (1) и магнитной восприимчивости (2) от времени хранения прокаленной смеси

Окисление  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при взаимодействии с  $\text{TiO}_2$  происходит на глубину до десяти атомных слоев  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [5]. Наличие квазиравновесных состояний в период окисления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в системе  $\text{TiO}_2$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  связано с тем, что образующийся продукт реакции « $\text{CrO}_3$ » покрывая поверхность кристалликов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , задерживает доступ кислорода к зоне реакции до тех пор, пока не произойдет отслоение « $\text{CrO}_3$ » от поверхности кристалликов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Отслоение « $\text{CrO}_3$ » происходит за счет накопления упругих напряжений на границе раздела фаз, возникающих из-за несоответствия параметров « $\text{CrO}_3$ » и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Разность молярных объемов « $\text{CrO}_3$ » и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  составляет 27 %. Отделившийся оксид « $\text{CrO}_3$ » при температурах ~600–850 °C плавится и в виде жидкой фазы переносится на поверхность кристалликов  $\text{TiO}_2$ . При температурах выше 600 °C « $\text{CrO}_3$ » на поверхности кристалликов  $\text{TiO}_2$  разлагается до  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , магнитная восприимчивость образцов при этом увеличивается и в дальнейшем происходит образование твердого раствора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{TiO}_2$  [11].

Таким образом, массоперенос хрома в системе при совместном прокаливании мелкодисперсных оксидов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на воздухе в температурном интервале 800–1200 °C осуществляется через жидкую фазу « $\text{CrO}_3$ ». При этом энергия активации этого процесса значительно понижается, а образование твердого раствора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{TiO}_2$  происходит при температурах ниже таммановской.

### Выводы

1. Методом магнетохимического анализа исследована кинетика массопереноса при взаимодействии в системе мелкодисперсных оксидов  $\text{TiO}_2$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Вычислена величина кажущейся энергии активации окисления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в системе при 800–1000 °C.

2. 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.

3. Установлено, что в процессе взаимодействия окисляется до 10 атомных слоев  $Cr_2O_3$ . Квазиравновесное состояние наступает после окисления первых нескольких атомных слоев  $Cr_2O_3$ , причем количество этих слоев, так же как и количество окисленных слоев в момент наступления химического равновесия в системе, экспоненциально возрастает с увеличением температуры изотермической выдержки.

4. Показано, что на воздухе при температурах 800-1000 °С в мелкодисперсной системе  $TiO_2 - Cr_2O_3$  состояние иона  $Cr^{6+}$  оказывается более устойчивым, тогда как при комнатных температурах более устойчивы ионы  $Cr^{3+}$ .

5. Установлено, что в процессе хранения происходит восстановление ионов  $Cr^{6+}$  до  $Cr^{3+}$ . При этом данный процесс полностью обратим.

### Литература

1. Клещев, Д.Г. Получение нанокристаллических оксидов Ti, Mn, Co, Fe и Zn в водных растворах при термообработке / Д.Г. Клещев // Неорган, материалы. - 2005. - Т. 41, № 1. - С. 46-53.
2. Волков, С.В. Синтез нанодисперсных порошков сложных оксидов титана и циркония / С.В. Волков, С.М. Малеванный, Э.В. Панов // Журнал неорганической химии. - 2002. - Т. 47, № 11. - С. 1749-1754.
3. Коленько, Ю.В. Синтез гидротермальным методом нанокристаллических порошков различных кристаллических модификаций  $TiO_2$  / Ю.В. Коленько, А.А. Бурухин // Журнал неорганической химии. - 2002. - Т. 47, № 11. - С. 1755-1762.
4. Белая, Е.А. Особенности взаимодействия в системе  $TiO_2$ (анатаз)- $Cr_2O_3$  / Е.А. Белая, В.В. Викторов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». - 2006. - Вып. 7. - № 7(62). - С. 219-223.
5. Белая, Е.А. Окисление  $Cr_2O_3$  в системе мелкодисперсных оксидов  $TiO_2 - Cr_2O_3$  / Е.А. Белая, В.В. Викторов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». - 2007. - Вып. 8. - № 3(75). - С. 66-69.
6. Викторов, В.В. Взаимодействие в системе мелкодисперсных оксидов  $Al_2O_3 - Cr_2O_3$  при 400-800 °С / В.В. Викторов, В.В. Гладков, А.А. Фотиев и др. // Изв. АН СССР. Сер. «Неорган, материалы». - 1983. - Т. 19, № 6. - С. 930-933.
7. Викторов, В.В. Влияние  $TiO_2$  на окисление  $Cr_2O_3$  в системе мелкодисперсных оксидов  $Al_2O_3 - Cr_2O_3$  / В.В. Викторов, В.В. Гладков, А.А. Фотиев и др. // Изв. АН СССР. Сер. «Неорган, материалы». - 1984. - Т. 20, № 4. - С. 686-688.
8. Беленький, Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. - Л.: Химия, 1974. - 656 с.
9. Золотое, Ю.А. Основы аналитической химии / Ю.А. Золотое. - М.: Высшая школа, 1999. - 351 с.
10. Лоусон, К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ / К. Лоусон. - М.: Мир, 1964. - 297 с.
11. Белая, Е.А. Окислительно-восстановительные процессы в системе мелкодисперсных оксидов  $TiO_2 - Cr_2O_3$  / Е.А. Белая, В.В. Викторов // Неорган, материалы. - 2008. - Т. 43, № 12. - С. 1469-1471.
12. Белая, Е.А. Особенности образования твердых растворов в системе  $TiO_2 - Cr_2O_3$  / Е.А. Белая, В.В. Викторов // Неорган, материалы. - 2008. - Т. 44, № 1. - С. 68-72.
13. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. - М.: Мир, 1980. - 488 с.

Поступила в редакцию 14 января 2008г.