

УДК 541.123.2

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО TiO_2 (АНАТАЗА И РУТИЛА), СИНТЕЗИРОВАННОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

© 2004 г. Д. С. Торхов, П. Е. Мескин, Ю. В. Коленько, В. А. Кецко, А. А. Бурухин, Б. Р. Чурагулов, член-корреспондент РАН Н. Н. Олейников

Поступило 29.08.2003 г.

Высокодисперсные порошки диоксида титана TiO_2 находят широкое применение в качестве катализаторов в фотокаталитических реакциях [1], красителей [2], газовых сенсоров [3], диэлектрической керамики [4]. Для получения нанокристаллических материалов с повышенной реакционной способностью в последнее время довольно часто применяют способы, позволяющие управлять микроморфологией дисперсного продукта путем варьирования условий проведения процесса, в частности метод быстрого расширения сверхкритических растворов (RESS-метод) [5, 6] и гидротермальный метод [7, 8]. При этом информацию о микроморфологии и реакционной способности нанокристаллических материалов анализируют, сопоставляя полученные данные с результатами исследований образцов, синтезированных традиционными методами. В то же время работы, связанные с исследованиями реакционной способности продуктов синтеза высокодисперсных материалов в зависимости от их фазового состава и химической природы, практически отсутствуют.

В связи с этим в настоящей работе изучена кинетика взаимодействия нанокристаллических порошков диоксида титана (рутила и анатаза), синтезированных гидротермальным методом, с нитратом стронция [мольное соотношение $\text{TiO}_2 : \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 = 1 : 1$] и проведено сравнение на основе полученных данных реакционной способности термодинамически равновесной (рутил) и метастабильной (анатаз) кристаллических модификаций TiO_2 .

Для изучения кинетики твердофазной химической реакции:



были использованы высокодисперсные образцы анатаза и рутила, синтезированные нами ранее гидротермальным методом водных растворов нитрата титанила и охарактеризованные методами рентгенофазового (РФА), рентгенографического (РГА), термогравиметрического анализа (ТГА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), величина удельной поверхности была определена методом капиллярной адсорбции азота (БЭТ) [9]. Физико-химические свойства нанокристаллических порошков анатаза и рутила представлены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, величина ОКР образца анатаза составляла 10 нм, т.е. была в 6 раз меньше, чем соответствующая величина для образца рутила. Это заметно сказывается на межчастичном взаимодействии. Данные ПЭМ свидетельствуют о значительной агрегации индивидуальных кристаллитов анатаза.

По данным ТГА, потеря массы образцами 1 и 2 при нагреве до 1273 К составляла менее 1 и 3% соответственно [9], что свидетельствует об отсутствии в них заметных остаточных количеств влаги и нитратных групп.

Кинетические параметры реакции (1) исследовали методом ТГА с помощью термоанализатора TGD 7000 (фирма ULVAK SINKU-RIKO, Япония) на воздухе в изотермических условиях при температурах 788, 798, 813, 823 и 833 К (до температуры начала изотермической выдержки нагрев осуществляли со скоростью 10 К/мин) с использованием алундовых тиглей. Масса навески составляла 25–30 мг, чувствительность метода ± 0.04 мг.

Полученные экспериментальные данные для реакции (1) по зависимости степени превращения α от продолжительности взаимодействия τ с участием высокодисперсных порошков анатаза и рутила представлены соответственно на рис. 1. Для их обработки использовали формально-кинетический подход. При этом линеаризация экспериментальных данных для обеих реакционных смесей дости-

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова
Российской Академии наук, Москва

Таблица 1. Физико-химические свойства нанокристаллических образцов TiO_2 , синтезированных гидротермальной обработкой водных растворов нитрата титанила $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$

Образец	Исходные растворы	Условия синтеза	Размер частиц, нм ($\pm 10\%$)		Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ ($\pm 5\%$)	Фазовый состав
			РГА	ПЭМ	БЭТ	
1	$\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, 0,5 М	$T = 523 \text{ К}$, $\tau = 10 \text{ мин}$	10	12	150	Анализ 100%
2	$\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, 0,5 М	$T = 523 \text{ К}$, $\tau = 6 \text{ ч}$	65	100	22	Рутил 100%

галась в рамках модели “сжимающегося цилиндра” [10]

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k\tau. \quad (2)$$

Это означает, что лимитирующей стадией процесса является химическое взаимодействие реагентов на границе раздела фаз.

Рассчитанные величины коэффициентов k в уравнении (2) при различных температурах пред-

ставлены в табл. 2. По этим данным были построены зависимости $\ln k - \frac{1000}{T}$, которые представляли собой практически прямые линии (рис. 2), описываемые следующими уравнениями:

$$\ln k = 45.18 - \frac{41.06}{T}, \text{ (анатаз)} \quad (3)$$

$$\ln k = 43.15 - \frac{38.94}{T} \text{ (рутил)}. \quad (4)$$

По уравнениям (3) и (4) были вычислены величины кажущихся энергий активации (E_a) и частотные факторы (k_0) твердофазной химической реакции (1) с участием анатаза и рутила:

$$E_a = 323 \pm 6 \text{ кДж/моль}, \quad k_0 = 5.49 \cdot 10^{18} \text{ (анатаз)}$$

$$E_a = 340 \pm 20 \text{ кДж/моль}, \quad k_0 = 4.18 \cdot 10^{19} \text{ (рутил)}.$$

Если величины E_a в случае анатаза и рутила весьма близки, и прямые $\ln k - \frac{1000}{T}$ симбатны (рис. 2), то различие почти на порядок величин k_0 свидетельствует о значительно более высокой реакционной способности рутила по сравнению с

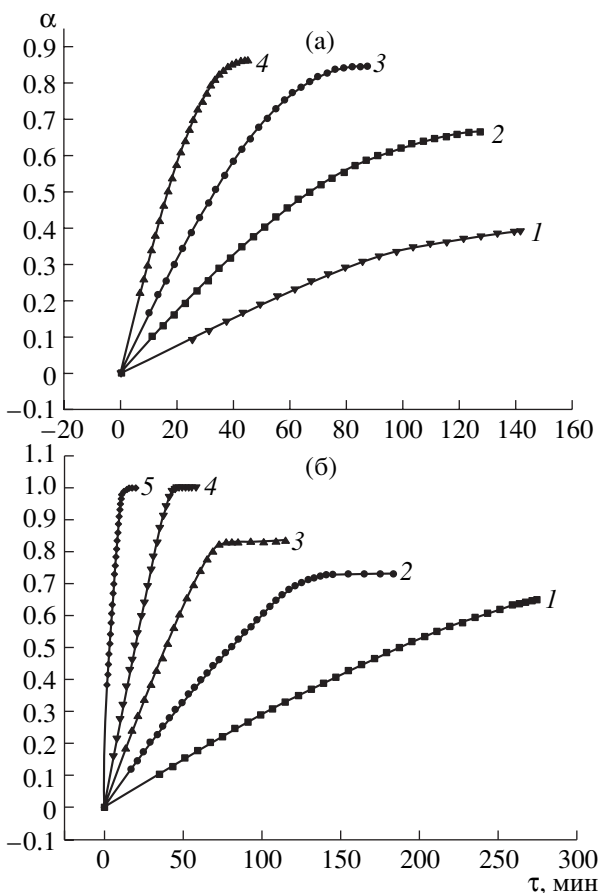


Рис. 1. Зависимость степени превращения α от продолжительности взаимодействия τ для реакции (1) с участием анатаза (а) и рутила (б) при различных температурах (а: 1 – 798; 2 – 813; 3 – 823; 4 – 833 К; б: 1 – 783; 2 – 798; 3 – 813; 4 – 823; 5 – 833 К).

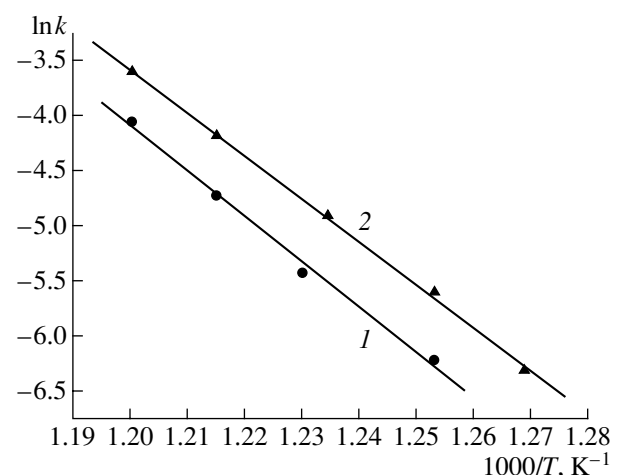


Рис. 2. Зависимость $\ln k - 1000/T$ для реакции (1) с участием: 1 – анатаза; 2 – рутила.

анатазом. Последний результат представляется необычным: для нанокристаллического порошка анатаза (метастабильная модификация) с размером кристаллитов $d = 10\text{--}12$ нм в несколько раз меньшим, чем у порошка стабильной модификации (рутила, $d = 65\text{--}100$ нм) при одинаковой температуре скорость твердофазной реакции (1) намного ниже, чем у образца рутила, т.е. анатаз проявляет более низкую реакционную способность, чем рутит.

В проведенных нами ранее исследованиях реакционной способности образцов одной и той же кристаллической модификации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – гематита с различной предысторией и разной степенью дисперсности образцов при одинаковой температуре скорость твердофазной реакции с карбонатом лития (с образованием ортоферрита лития LiFeO_2) была тем выше, чем ниже была величина ОКР (более высокая степень дисперсности) образца гематита [5, 6]. В случае образцов TiO_2 , низкая реакционная способность нанокристаллического порошка анатаза, по-видимому, связана с сильной агрегацией индивидуальных кристаллитов и протеканием реакции (1) не на поверхности индивидуальных кристаллитов, а на поверхности агрегатов, что приводит к снижению количества исходных реакционных центров. Это предположение нуждается в дополнительной проверке.

Таким образом, в настоящей работе впервые получены данные о реакционной способности синтезированных гидротермальным методом нанокристаллических порошков термодинамически равновесной (рутил) и метастабильной (анатаз) кристаллических модификаций TiO_2 в модельной твердофазной реакции с нитратом стронция [молярное соотношение $\text{TiO}_2 : \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 = 1 : 1$]. Пониженная реакционная способность анатаза (размер кристаллитов 10–12 нм) по сравнению с рутилом (размер кристаллитов 65–100 нм) объясняется его высокой способностью к агрегации и зарождению реакционной зоны на поверхности агрегатов, а не отдельных кристаллитов, как в случае реакции нитрата стронция с рутилом.

Таблица 2. Параметры линеаризации экспериментальных данных α и τ для реакции (1) по модели “сжигающегося цилиндра”

Образец	T, K	α – свободный член	k
1. Анатаз	798	–0.000125	0.00201
	813	–0.0005	0.00445
	823	–0.000384	0.0089
	833	–0.000226	0.01746
2. Рутит	788	–0.00052	0.00157
	798	0.000126	0.00364
	810	0.00083	0.00733
	823	–0.000008	0.01528
	833	–0.00036	0.02713

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 01–03–33237а и 03–03–32813а), Программы “Ведущие научные школы” (проект НШ-2033.03.2003) и Программы “Университеты России” (проект УР. 06.02.002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Modestov A.D., Lev O. // J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry. 1998. V. 112. P. 261.
2. Ding X.-Z., Liu X.-H. // J. Mater. Res. 1998. V. 13. № 9. P. 2556.
3. Guidi V., Carrota M.C., Ferroni M., Martinelli G. // Sensors and Actuators. B. 1999. V. 57. P. 197.
4. Dagani R. // Chem. Eng. News. 1998. V. 76. № 38. P. 70.
5. Бурухин А.А., Олейников Н.Н., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. // ДАН. 1998. Т. 358. № 6. С. 778.
6. Burukhin A.A., Churagulov B.R., Oleynikov N.N. // High Pressure Res. 2001. V. 20. № 1/6. P. 255.
7. Byrappa K., Yoshimura M. Handbook of Hydrothermal Technology. N.Y.: William Andrew Publ., 2001. 875 p.
8. Kolen'ko Yu.V., Burukhin A.A., Churagulov B.R., Oleynikov N.N. // Mater. Lett. 2003. V. 57. № 1. P. 1124.
9. Коленько Ю.В., Бурухин А.А., Олейников Н.Н. и др. // ЖНХ. 2002. Т. 47. № 11. С. 1755.
10. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.