

ВЗАИМОСВЯЗЬ ДИСПЕРСНОСТИ И СВОЙСТВ ОКСИДНОЙ БРОНЗЫ ТИТАНА

Павлова Светлана Станиславовна

кандидат технических наук, доцент

*Высшей нефтяной школы Института нефти и газа
ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет»*

Ханты-Мансийск, Россия

E-mail: pavlova_ss@mail.ru

Предметом исследования данной работы являются оксидные калий-титановые бронзы.

Цель работы: установить взаимосвязь дисперсности образцов оксидной калий-титановой бронзы и ее физико-химических свойств.

Методы синтеза: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), механосинтез. Методы исследования, применяемые в работе: рентгенофазовый анализ (РФА), оптический метод определения размера частиц, четырехзондовый метод определения электропроводности, термический анализ, метод определения химической стойкости.

Результаты исследования: определены размеры частиц, которые составляют 400, 200 и 40 нм. Установлено, что нанокристаллические образцы оксидной калий-титановой бронзы менее устойчивы к воздействию агрессивных сред. Уменьшение размера частиц не оказывает влияния на термическую устойчивость. При переходе к наноразмерам происходит увеличение удельной электропроводности в 1,5 раза и составляет $0,076 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Рассчитана объемная плотность дефектов нанокристаллической структуры оксидной калий-титановой бронзы, которая составляет 10^{13} см^{-2} .

Ключевые слова: оксидная калий-титановая бронза, механосинтез, дисперсность, дефектность кристаллической структуры.

THE RELATIONSHIP OF DISPERSION AND PROPERTIES OF POWDER MATERIALS ON THE EXAMPLE OF TITANIUM OXIDE BRONZE

Svetlana S. Pavlova

Candidate of Technical Sciences,

Associate Professor of the Higher Oil School,

Institute of Oil and Gas,

Yugra State University

Khanty-Mansiysk, Russia

E-mail: pavlova_ss@mail.ru

The subject of this work is oxide potassium-titanium bronzes.

The purpose of the work: to establish the relationship between the dispersion of samples of oxide potassium-titanium bronze and its physicochemical properties.

Synthesis methods: self-propagating high-temperature synthesis (SHS), mechanosynthesis. Research methods used in the work: X-ray phase analysis (XRF), optical method for determining particle size, four-probe method for determining electrical conductivity, thermal analysis, method for determining chemical resistance.

Results of the study: particle sizes were determined, which are 400, 200 and 40 nm. The work is devoted to the study of the influence of fineness on the structure and physicochemical properties of compounds of variable composition on the example of titanium oxide bronzes. A nanocrystalline sample of oxide potassium-titanium bronze was obtained by mechanosynthesis, coarse powders

were obtained by SHS. The obtained samples were identified by X-ray phase analysis. The optical method of analysis determined the particle sizes, which are 400, 200 and 40 nm. It has been established that nanocrystalline samples of oxide potassium-titanium bronze are less resistant to aggressive media. Reducing the particle size does not affect the thermal stability. In the transition to nanoscale, the specific electrical conductivity increases by 1.5 times and amounts to $0,076 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The volume density of defects in the nanocrystalline structure of oxide potassium-titanium bronze is calculated, which is 10^{13} cm^{-2} .

Keywords: potassium oxide-titanium bronze, mechanosynthesis, dispersion, defectiveness of the crystal structure.

Введение

Изучение твердого тела остается перспективным направлением на протяжении многих лет в связи с постоянно растущими требованиями, предъявляемыми к твердым катализаторам, электродам, материалам сенсоров и других технических устройств, а также к сырью для их производства. Причем важным является изучение не только свойств кристаллов, но и их первопричины – структуры.

В последние десятилетия особое внимание уделяется изучению наноразмерных материалов и, соответственно, интенсивно развивается направление нанотехнологии. Наноматериалами принято называть индивидуальные вещества или смесь веществ, имеющих размеры менее 100 нм, при этом кристаллическая решетка таких соединений может представлять собой неупорядоченную или упорядоченную структуру.

Как известно, в подавляющем большинстве наноматериалы обладают улучшенными физико-химическими и механическими свойствами [4, 12, 16, 18]. В первую очередь, по мнению авторов [20], это связано с увеличением удельной площади поверхности, а соответственно, с появлением высокой избыточной поверхностной энергии частиц. Однако наличие избытка поверхностной энергии приводит к проблемам синтеза наноматериалов: даже инертные материалы, переходя к наноразмерам, становятся реакционноспособными, кроме того, возникает неоднородность распределения атомов и молекул в наноматериале [3, 8: с. 37–114].

Существует несколько методов синтеза твердых наночастиц [7, 11, 19], исторически первым и до сих пор не потерявшим свою актуальность является механическое воздействие, которое осуществляется в шаровых и планетарных мельницах. При измельчении происходит пластическая деформация вещества, энергии, «вбиваемой» в измельчаемое вещество, достаточно даже для протекания химической реакции между твердыми реагентами [1: с. 23–46].

Несмотря на достоинства механосинтеза, а именно высокий выход продукта, имеющего частицы наноразмера, вопрос с равномерным распределением атомов и молекул в нанокристаллах так и остается неразрешенным. Авторами [5] установлено, что неравномерность распределения частиц связана с попаданием в зону синтеза посторонних веществ, например материала мельющих тел, которые вызывают повышенное дефектообразование и приводят к нарушению трансляционной симметрии в атомной решетке продукта.

Реальные кристаллы, в отличие от идеальных, всегда содержат различные дефекты как поверхности, так и дефекты кристаллической структуры. Изучение дефектов структуры, их типов, причин появления и свойств поможет предотвратить их возникновение, а в ряде случаев даст возможность контролировать их количество и, следовательно, позволит управлять свойствами кристаллических веществ [13].

Образование дефектов кристаллической структуры всегда является эндотермическим процессом, в результате чего происходит возрастание внутренней энергии кристалла. Рассчитать количество дефектов можно, определив избыток этой энергии, значительное количество которой связано с изменением межатомных связей и, следовательно, с нарушением симметрии атомной решетки.

Авторами [15] дается утверждение, что число дефектов определяется в основном температурой системы и самой энергией дефекта. Именно величина этой энергии и определяет свойства наноматериалов, по которым можно оценить количество дефектов.

Интересными и перспективными материалами в химической технологии являются оксидные бронзы переходных металлов, которые хорошо зарекомендовали себя как катализаторы органического синтеза и электродные материалы [2, 6, 17]. Оксидные бронзы представляют собой нестехиометрические соединения с высокой степенью дефектности.

Цель работы: установить взаимосвязь между размерами кристаллов, степенью дефектности и свойствами оксидной калий-титановой бронзы.

Результаты и обсуждение

Синтез калий-титановой оксидной бронзы проводили двумя методами: методом механосинтеза [14] и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [9]. Идентификацию продуктов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-5, продукт представляет собой фазу состава $K_{0.12}TiO_2$.

Размеры частиц определяли оптическими методами: лазерной дифракции на лазерном дифрактометре HORIBA LA-300, для определения размера ультрадисперсных частиц использовали спектрофотометрический метод, основанный на теории светорассеяния Ми [10]. В ходе механосинтеза удалось достигнуть 30 % выхода наночастиц, СВ-синтез требует дополнительного помола продукта и содержит наночастицы в небольшом количестве. В таблице 1 приведены данные седиментационного анализа.

Таблица 1 – Распределение частиц по размерам

Размеры частиц, нм	ω, %	
	Механосинтез	СВС
0–100	30	5
100–300	40	15
300–500	20	30
500 и выше	10	50

Разделение частиц по размерам проводили седиментацией. Для нашей работы использовались частицы со средним размером 40 нм, 200 нм и 400 нм.

Химическую устойчивость оценивали по действию на образцы концентрированных агрессивных сред (таблица 2). Время воздействия составило 720 часов.

Таблица 2 – Химическая устойчивость оксидной калий-титановой бронзы

Реагент	Коэффициент массового разложения (k), %		
	$K_{0.12}TiO_2$ (400 нм)	$K_{0.12}TiO_2$ (200 нм)	$K_{0.12}TiO_2$ (40 нм)
HNO ₃ , 68 %	15	15	25
H ₂ SO ₄ , 90 %	0	0	10
HNO ₃ +3HCl	80	90	100
NaOH, 50 %	10	10	20

Коэффициент массового разложения k определен гравиметрически по формуле:

$$k = \frac{m(TiO_2)}{m(K_{0.12}TiO_2)}$$

Уменьшение химической устойчивости частиц оксидной калий-титановой бронзы при переходе к наноразмерам можно объяснить увеличением удельной поверхностной энергии, что приводит к увеличению реакционной способности.

Измерение удельной электропроводности осуществляли четырехзондовым методом. Таблетки готовили прессованием под давлением 500 МПа, размер таблеток составил: диаметр – 1,5 см, высота – 0,5 см.

Термическую устойчивость определяли методом термического анализа (ТА) на Q-дериватографе «МОМ» (Венгрия) при следующих условиях: в качестве эталона выступал Al_2O_3 , начальная температура – 20 °С, конечная температура – 1000 °С, скорость нагрева – 10 град/мин., TG=100 мг, DTG=1/50.

Результаты определения удельной электропроводности и термической стойкости представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Удельная электропроводность и термическая стойкость калий-титановой оксидной бронзы

Размеры частиц, нм	Удельная электропроводность, $Om^{-1}cm^{-1}$	Температура разложения, °С
40	0,076	915
200	0,050	918
400	0,048	918

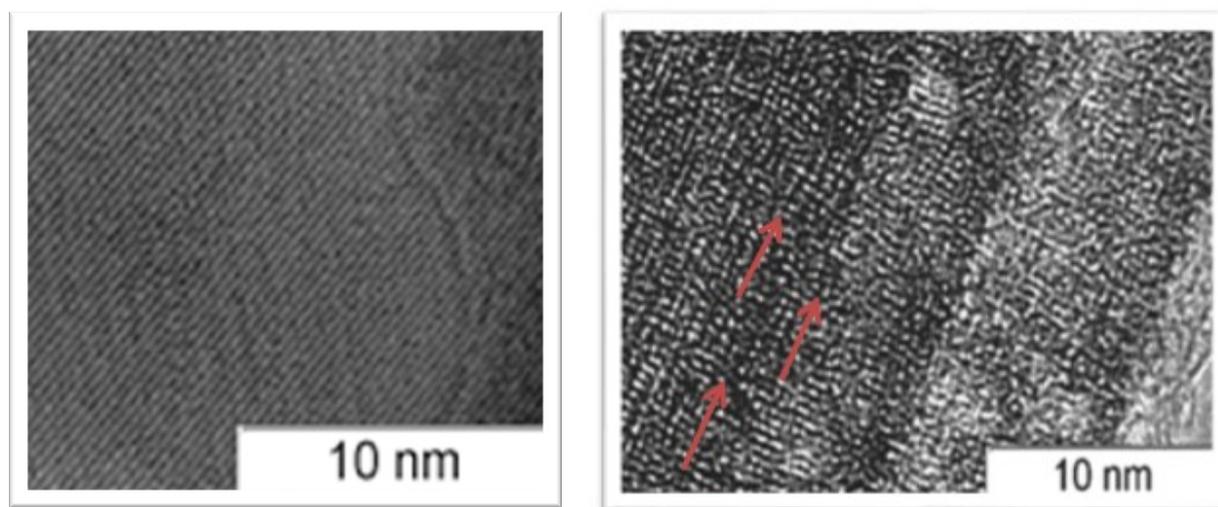
Различия в температурах разложения для частиц разной дисперсности выявить не удалось, вероятно, это связано с крайне низкой способностью оксидных бронз окисляться кислородом воздуха.

Заметное увеличение удельной электропроводности наблюдается именно для наноразмерных частиц, тогда как для частиц размером 200 и 400 нм значения лежат в пределах погрешности.

Такое электрохимическое поведение наночастиц оксидной калий-титановой бронзы можно связать с появлением дополнительных дефектов структуры в результате помола.

В ходе механической обработки материала в кристалле возникают упругие напряжения, что в свою очередь приводит к образованию микротрещин, и, как следствие, возможно протекание химической реакции, одновременно происходит образование дефектов кристаллической решетки.

С целью выявления наличия дефектов и степени дефектности кристаллической структуры оксидной калий-титановой бронзы были получены изображения с помощью просвечивающего электронного микроскопа Talos L120C, представленные на рисунке.



а)

б)

Рисунок – ПЭМ-изображения $K_{0.12}TiO_2$ а) кристалл 200 нм; б) кристалл 40 нм

Изображение, полученное для мелкодисперсных частиц оксидной бронзы, показывает периодичность структуры образца. На ПЭМ-изображении нанокристаллических образцов можно увидеть появление большого числа дефектов – краевой дислокации (показаны стрелкой). Краевая дислокация является локализованным искажением кристаллической решетки, которое обусловлено наличием или отсутствием лишней полуплоскости.

Для определения концентрации дефектов в работе использовался косвенный метод, который заключается в подсчете отношения площади отклонения от регулярной структуры к общей площади. Объемная плотность дислокаций составила 10^{13} см⁻², что значительно выше соответствующего значения для полупроводниковых материалов.

Заключение и выводы

Важным фактором, определяющим физико-химические свойства кристаллических тел, является состояние и доля поверхностного слоя. Поверхностный слой обладает значительной избыточной поверхностной энергией, которая является причиной повышенной реакционной способности вещества, а также приводит к увеличению дефектности структуры за счет деформаций. При переходе к наноразмерам происходит скачок концентрации дефектов за счет образования краевых дислокаций.

При измельчении калий-титановой оксидной бронзы до 40 нм происходит возрастание плотности дефектов, что в свою очередь приводит к резкому увеличению удельной электропроводности и уменьшению химической устойчивости образцов.

Список литературы

1. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / ред.: В. В. Болдырев, Е. Г. Авакумов. – Новосибирск : Издательство Сибирского отделения Российской академии наук, 209. – 342 с. – Текст : непосредственный.
2. Алихаджиева, Б. С. Оксидно-вольфрамовые бронзы-перспективные материалы современной техники / Б. С. Алихаджиева, З. С. Хасбулатова – Текст : непосредственный // Известия Чеченского государственного педагогического университета. – 2017. – № 1 (17). – С. 72.
3. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р. А. Андриевский. – Текст : непосредственный // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46, № 5. – С. 50–56.
4. Боченков, В. Е. Наноматериалы для сенсоров / В. Е. Боченков, Г. Б. Сергеев. – Текст : непосредственный // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 11. – С. 1084–1093.
5. Динамические равновесия фаз в процессах механосинтеза сплава состава $Fe_{72.6}C_{24.5}O_{1.1}N_{1.8}$ / В. А. Волков, И. А. Елькин, А. В. Зайганов [и др.]. – Текст : непосредственный // Физика металлов и металловедение. – 2014. – Т. 115, № 6. – С. 593.
6. Дробашева, Т. И. Нестехиометрия, кристаллохимия и электропроводность щелочных бронз и оксидов молибдена / Т. И. Дробашева, С. Б. Расторопов. – Текст : непосредственный // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2015. – Т. 79, № 6. – С. 779–779.
7. Жеребцов, Д. А. Синтез наноматериалов с использованием ПАВ / Д. А. Жеребцов. – Текст : непосредственный // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. – 2019. – Т. 19, № 3. – С. 66–96.
8. Карабасов, Ю. С. Новые материалы – МИСИС. – Москва, 2002. – 736 с. – Текст : непосредственный.
9. Котванова, М. К. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и свойства оксидных титановых бронз / М. К. Котванова, С. С. Павлова, И. Е. Стась. – Текст : непосредственный // Ползуновский вестник. – 2010. – № 1. – С. 207–210.
10. Хлебцов, Б. Н. Определение размера, концентрации и показателя преломления наночастиц оксида кремния методом спектротурбидиметрии / Б. Н. Хлебцов, В. А. Ханадеев, Н. Г. Хлебцов. – Текст : непосредственный // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Т. 105, № 5. – С. 801–808.
11. Электровзрывные методы синтеза углеродных наноматериалов / Н. И. Кускова, А. Д. Рудь, В. Я. Уваров [и др.]. – Текст : непосредственный // Металлофизика и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30, № 6. – С. 833–847.

12. Мирошников, С. А. Наноматериалы в животноводстве : (обзор) / С. А. Мирошников, Е. А. Сизова. – Текст : непосредственный // Животноводство и кормопроизводство. – 2017. – № 3 (99). – С. 7–22.
13. Петрунин, В. Ф. Ультрадисперсные порошки – российская ниша наноматериалов и перспективная база нанотехнологий / В. Ф. Петрунин. – Текст : непосредственный // Экология XXI век. – 2005. – № 3. – С. 90–91.
14. Сологубова, И. А. Механохимический синтез оксидных бронз титана / И. А. Сологубова, М. К. Котванова, С. С. Павлова. – Текст : непосредственный // Инновации и инвестиции. – 2020. – № 12. – С. 123–126.
15. Уваров, Н. Ф. Композиционные твердые электролиты / Н. Ф. Уваров, В. Г. Пономарева, Г.В. Лаврова. – Текст : непосредственный // Электрохимия. – 2010. – № 46 (7). – С. 772–784.
16. Штыков, С. Н. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения / С. Н. Штыков, Т. Ю. Русанова. – Текст : непосредственный // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52, № 2. – С. 92–100.
17. О перспективности использования оксидных вольфрамовых бронз в электронной технике / Б. К. Шурдумов, Г. К. Шурдумов, А. Б. Шурдумов [и др.]. – Текст : непосредственный // Микро- и нанотехнологии в электронике : материалы VII Международной научно-технической конференции. Нальчик, 2015. – С. 225–228.
18. Ярославцев, А. Б. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов / А. Б. Ярославцев, Т. Л. Кулова, А. М. Скундин. – Текст : непосредственный // Успехи химии. – 2015. – Т. 84, № 8. – С. 826–852.
19. Assembayeva, A. R. Методы синтеза оксидных наноматериалов / A. R. Assembayeva, M. F. Kadir, Z. K. Kalkozova. – Текст : непосредственный // Журнал проблем эволюции открытых систем. – 2020. – Т. 19, № 1. – С. 87–92.
20. Gleiter, H. Deformation of Polycrystals / H. Gleiter // Proc. of 2nd RISO Symposium on Metallurgy and Materials Science. – Roskilde, RISO Nat. Lab., 1981. – P.15.