

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES

ISSN 2224-5278

Volume 1, Number 439 (2020), 197 – 200

<https://doi.org/10.32014/2020.2518-170X.24>

УДК 661.882.22-14.061

М. Ж. Журинов¹, А. З. Абилямгажанов¹, Б. Х. Хусаин¹, Б. Б. Телтаев²¹АО "Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского", Алматы, Казахстан;²АО «КаздорНИИ», Алматы, Казахстан

E-mail: m.zhurinov@ifce.kz, a.abilmagzhanov@ifce.kz, b.khusain@ifce.kz, ao_kazdornii@mail.ru

**СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА
АНАТАЗНОЙ МОДИФИКАЦИИ**

Как известно, соединения титана широко применяются в области химии и металлургии, а также в народном хозяйстве. Например, соли трехвалентного титана – в качестве восстановителей в химических процессах и как переносчики заряда при восстановлении трудновосстанавливаемых анионов селена (VI), теллура (VI) и мышьяка (V), а также при получении ультрадисперсных нанопорошков меди. Титанилсульфат аммония широко применяется при обработке кожи. Гидроксид титана (IV) – в качестве сорбента, диоксид титана – как пигмент для красителей, кроме этого его используют для покрытия солнечных панелей, которые относятся к третьему поколению солнечных батарей, теоретическое значение КПД для таких панелей составляет более 30 % [1-4].

Сложность синтеза соединений титана обусловлена его исключительной стойкостью во многих агрессивных средах. Это объясняется тем, что на поверхности металла в атмосферных условиях образуется защитная пленка, обеспечивающая его коррозионную стойкость [1-3]. Природа защитной пленки может быть различна. При воздействии на титан раствора соляной кислоты на его поверхности образуется защитный слой из гидрида титана TiH_2 , при воздействии на титан азотной кислоты на его поверхности также образуется защитный слой из гидратированной двуокиси титана содержащий одну молекулу воды H_2TiO_3 , в серной кислоте образуются нерастворимые соединения TiO_3 , также обладающие защитными свойствами. Попытки электрохимического растворения титана при анодной поляризации постоянным током также не приводят к его растворению, поскольку защитные слои обладают высокими сопротивлениями и протекание тока в цепи становится невозможным.

Тем не менее процесс электрохимического растворения титана стал возможен при наложении различных видов нестационарных импульсных токов, в том числе промышленного переменного тока. Было обнаружено, что титан способен терять свой оксидный слой и подвергаться электрохимическому растворению с образованием преимущественно соединений трехвалентного титана [4].

Дальнейшие исследования показали, что после предварительной поляризации титановых электродов катодным импульсным током или промышленным переменным током с частотой 50 Гц, титан остается активным и после выключения электрического тока, т.е. металл продолжает химически растворяться с постоянной скоростью [5-8].

Нами была рассмотрена возможность электрохимического растворения титана в неводных средах. В частности, в качестве электролитов испытаны растворы серной и щавелевой кислот в метиловом спирте. Все реагенты перед использованием обезвоживались под вакуумом, метанол абсолютировался прокаленным сульфатом меди с последующей обработкой магнием и перегонкой. Для предотвращения потерь метанола при электролизе процесс проводился при постоянной температуре 20°C, при этом в горло колбы был вставлен дефлегматор с обратным холодильником, так, чтобы конденсирующийся метанол обратно стекал в колбу. Электролиз в щавелевокислом

растворе возможен при ее концентрациях выше 100 г/л, электропроводность раствора – 600 $\mu\text{S}/\text{см}$. При этом плотность тока составляет около 2000 $\text{A}/\text{м}^2$. В растворе серной кислоты в метаноле процесс окисления титана идет лучше с образованием органических соединений титана. Таким образом, показана принципиальная возможность электрохимического растворения титана в неводных средах при поляризации импульсным наложением переменного тока.

Также рассмотрено химическое растворение титана без предварительной поляризации с последующим синтезом наноразмерного диоксида титана. Испытаны следующие реагенты: плавиковая кислота, бифторид аммония, соляная кислота, серная кислота. После растворения проводилось химическое или электрохимическое окисление в анодном полупространстве, разделенном анионитовой мембраной с последующим гидролизом с получением гидроокиси титана золь-гель методом [9]. Гидроокись титана отмывалась от побочных солей, сушилась и прокаливалась для кристаллизации титана в форме анатаза. Установлено, что если прокалывание вести при температурах ниже 350°C , то кристаллизации не происходит, и диоксид титана остается в аморфном состоянии.

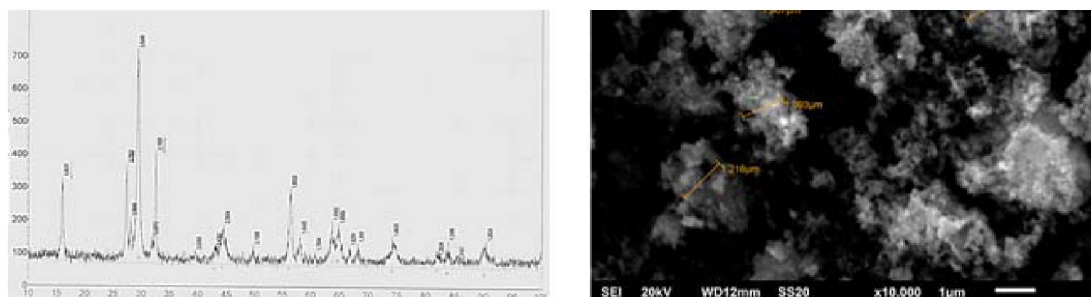
В растворе плавиковой кислоты с концентрацией 46% процесс протекает наиболее интенсивно. Титановая пластина массой 2,7867 грамм на 95% растворилась в течение 30 минут. В результате образовался осадок фиолетово-розового цвета. При продувке воздухом происходит доокисление низковалентных соединений титана до $\text{Ti}(\text{IV})$.

Растворение титана в бифториде аммония также идет с заметной скоростью, однако не так интенсивно, как в плавиковой кислоте. Элементный анализ продуктов, полученных из фторидных растворов, приведенный в таблице, показал большое содержание фтора.

Элементный состав

Спектр	O	F	Na	Al	Si	Ca	Ti	Итого
Спектр 1	28,85	16,58	0,67	0,64	0,10	0,22	52,94	100,00
Спектр 2	29,10	16,25	0,68	0,32	0,07	0,26	53,32	100,00
Спектр 3	29,29	15,62	0,63	0,93	0,09	0,23	53,21	100,00
Среднее	29,08	16,15	0,66	0,63	0,09	0,24	53,15	100,00

При рентгенографическом анализе было обнаружено две фазы – диоксид титана в модификации анатаз и оксифторид титана – TiOF_2 . Такой композитный материал является перспективным анодным материалом в литий ионных батареях [10]. На рисунке приведена рентгенограмма полученного образца и его микрофотография.



Рентгенограмма композитного материала и микрофотография

В растворах серной кислоты заметное растворение наблюдается при концентрации кислоты 10 моль/л и выше. При температуре 40°C растворение прекращалось в течение получаса. При температуре 70°C и выше растворение титана происходит интенсивно с образованием сульфата трехвалентного титана.

Дальнейшее растворение титана проводилось в концентрированной соляной кислоте 34%, 11М при нагревании от 60°C и выше. В отличие от серной кислоты растворение протекало без образования осадка и более интенсивно. Элементные составы образцов, полученных из сернокислого и солянокислого растворов, практически идентичны. На рентгенограмме диоксида титана, получен-

ного после прокалки и измельчения, обнаруживается одна фаза диоксида титана в модификации анатаз. Средний размер частиц составил 1-5 мкм, однако видно, что они состоят из более мелких агрегатов. Размер частиц, рассчитанный по формуле Шеррера для полученных образцов, составил 10-30 нм.

По интенсивности (скорости) растворения можно составить следующий ряд: плавиковая кислота – концентрированная соляная кислота при нагревании – растворы серной кислоты при нагревании – бифторид аммония. Наиболее перспективно выглядит применение соляной кислоты, которая обеспечивает высокую скорость процесса и при этом не образуются побочные продукты восстановления. Таким образом, разработаны методы получения нанопорошков диоксида титана анатазной модификации, которые нашли применение для создания эффективных преобразователей солнечной энергии в электрическую.

M. Zhurinov¹, A. Z. Abilmagzhanov¹, B. Kh. Khussain¹, B. B. Teltaev²

¹JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty, Republic of Kazakhstan,

²JSC "KazdorNII", Almaty, Republic of Kazakhstan

SYNTHESIS OF ANATASE MODIFICATION TITANIUM DIOXIDE NANOPOWDERS

The brief report presents the results of the electrochemical dissolution of titanium in non-aqueous media and its chemical dissolution in various electrolytes. Particularly, solutions of sulfuric and oxalic acids in methyl alcohol were tested as electrolytes. All reagents were dehydrated in vacuo before use, methanol was absolutized by calcined copper sulfate, followed by treatment with magnesium and distillation.

Electrolysis in an oxalate acid solution is possible at its concentrations above 100 g/l. So a solution containing 10 g/l of oxalic acid has a specific conductivity of only 87 $\mu\text{S}/\text{cm}$, which is less than that of tap water, electric conductivity of solution with 100 g/l of oxalic acid is 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$. At current density of 2000 A/m^2 , electrode voltage was 160 V; during electrolysis for an hour, the current efficiency was 0.73%. Higher values were achieved in a solution of sulfuric acid in methanol. the same current density, voltage on electrolysis cell was 25 V, and the current efficiency was 7.5% in terms of trivalent titanium. Consequently the fundamental possibility of titanium electrochemical dissolution in non-aqueous media during polarization by industrial alternating current is shown.

The chemical dissolution of titanium without prepolarization with the subsequent synthesis of nanosized titanium dioxide is also considered. The following reagents were tested: fluorhydric acid, ammonium bifluoride, hydrochloric acid, sulfuric acid. After dissolution, chemical or electrochemical oxidation was carried out in the anode half-space separated by an anion exchange membrane followed by hydrolysis to obtain titanium hydroxide by the sol-gel method. Titanium hydroxide was washed off from side salts, dried and calcined to crystallize titanium in anatase form. It was found that if calcination is carried out at temperatures below 350°C, crystallization does not occur and titanium dioxide remains in an amorphous state.

In a solution of fluorhydric acid with a concentration of 46%, the process proceeds most intensively. The result was a violet-red precipitate and a green solution with colloidal particles. Titanium dissolution in ammonium bifluoride also proceeds at a noticeable rate, but not as intensively as in fluorhydric acid. Over time, the intensity of dissolution decreases. Elemental analysis of products obtained from fluoride solutions showed a high fluorine content. An X-ray analysis revealed two phases - titanium dioxide in the anatase modification and titanium oxyfluoride - TiOF_2 .

In sulfuric acid solutions, a noticeable dissolution is observed at an acid concentration of 10 mol/l. At a temperature of 40°C, dissolution ceased within half an hour, at the same time, the smell of hydrogen sulfide was felt, and the leaf was uniformly covered with a dense layer of sediment. Further titanium dissolution was carried out in concentrated hydrochloric acid with heating from 60°C and above. In contradistinction to sulfuric acid, dissolution proceeded without formation of precipitation and was more intense. The elemental compositions of obtained samples from sulfate and hydrochloric acid solutions are almost identical. X-ray diffraction pattern shows one phase of titanium dioxide in anatase modification. The average particle size was 1-5 microns; however, it can be seen that they are composed of smaller aggregates. The particle size calculated according to the Scherrer formula for the obtained samples was 10-30 nm.

Information about authors:

Zhurinov Murat Zhurinovich, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician, President of NAS RK, Almaty, Kazakhstan; m.zhurinov@ifce.kz; <https://orcid.org/0000-0001-5314-1219>

Abilmagzhanov Arlan Zainutallaevich, Candidate of Chemical Sciences, head of Applied Research laboratory of JSC “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan; a.abilmagzhanov@ifce.kz; <https://orcid.org/0000-0001-8355-8031>

Khussain Bolatbek Khussainovich, Candidate of Technical Sciences, researcher of “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” JSC, Almaty, Kazakhstan; bolatbekh@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9588-1012>

Teltayev Bagdat Burkhanbaiuly, Doctor of Technical Sciences, Professor, President of JSC “Kazdornii”, Almaty, Kazakhstan; ao_kazdornii@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8463-9965>

REFERENCES

[1] Kovalenko IV, Cherchenko LV, Hajnakov SA, Lysin VI, Andrijko AA (2008) Synthesis and electrochemical properties of nanodispersed titanium dioxide [Sintez i elektrohimicheskie svoystva nanodispersnogo dioksida titana] 74: 52-54 (in Russ.).

[2] Rezhikova TV, Balihin IL, Berestenko VI, Domashnev IA, Kabachkov EN, Kurkin EN, Troickij VN (2019) Synthesis of titanium dioxide nanopowder by oxidative hydrolysis of titanium nitride [Sintez nanoporoshka dioksida titana oksislitel'nym gidrolizom nitrida titana] 55: 367-373 (in Russ.).

[3] Gorovoj MA, Gorovoj JuM (2007) Synthesis apparatus and method for synthesizing titanium dioxide [Ustanovka dlja sinteza i sposob sinteza dioksida titana]. Patent of Russian Federation [Patent Rossijskoj Federacii]. (In Russian).

[4] Bayeshova AK (2002) Electrode processes involving elements of a titanium subgroup during polarization by direct and non-stationary current [Jelektrodnye processy s uchastiem jelementov podgruppy titana pri poljarizacii postojannym i nestacionarnym tokom] 2: 46-53 (in Russ.).

[5] Bayeshov A, Iztleuov G, Bayeshova AK, Zhurinov MZh (2000) A method of producing titanium (III) sulfate [Sposob poluchenija sul'fata titana (III)]. Preliminary Patent of the Republic of Kazakhstan [Predvaritelnyj patent Respubliki Kazakhstan]. (In Russian).

[6] Bayeshov A, Iztleuov G, Bayeshova AK, Zhurinov MZh (2004) Dissolution of titanium after electrochemical prepolarization [Rastvorenje titana posle predvaritel'noj jelektrohimicheskoj poljarizacii] 3: 110-115 (in Russ.).

[7] Zhurinov MZh, Bayeshov A, Iztleuov G, Bayeshova AK (2006) The phenomenon of post-electrolysis dissolution of titanium [Javlenie postjelektroliznogo rastvorenija titana] 2: 5-8 (in Russ.).

[8] Bayeshov A, Iztleuov G, Bayeshova AK, Zhurinov MZh, Avduvalieva UA (2007) Electrochemical dissolution of sparingly soluble metals (Ti, Mo, W) upon polarization by alternating current. XVII Mendeleev Congress on General Chemistry, Moscow, Russian Federation. P.249.

[9] Ismagilov ZR, Cikoza LT, Shikina NV, Zarytova VF, Zinov'ev VV, Zagrebel'nyj SN (2009) Synthesis and stabilization of nanoscale titanium dioxide [Sintez i stabilizacija nanorazmernogo dioksida titana] 79: 942-955 (in Russ.).

[10] Gnedenkov SV, Opra DP, Kurjavjy VG, Sinebrjuhov SL, Ustinov AJu, Sergienko VI (2014) TiO₂ – TiOF₂ Nanostructured Composite Anode Material for Li-ion Battery [Nanostrukturirovannyj kompozitnyj anodnyj material TiO₂–TiOF₂ dlja Li-ionnogo akkumuljatora] 1: 68–77 (in Russ.).