

<https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-355-29>

УДК 546.882

КОВАЛЕНКО ІРИНА

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

<https://orcid.org/0000-0002-0087-4926>

e-mail: dana_ecology@ukr.net

ПОТАСКАЛОВ ВАДИМ

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

<https://orcid.org/0000-0002-5870-8998>

e-mail: potaskalov@ukr.net

ВЛАСЕНКО НАТАЛІЯ

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

<https://orcid.org/0000-0003-0916-0898>

e-mail: vlasenko05@yahoo.com

СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ

В роботі досліджено умови синтезу нанодисперсного діоксиду титану в реакційному середовищі розплавлених нітратів натрію і калію із застосуванням добавки гідрофториду амонію як активатора поверхні титану. Встановлено, що контролюючи кислотно-основні властивості середовища можна отримати оксидні матеріали із заданими складом, ступенем дисперсності та морфологією.

Досліджено вплив нанорозмірного діоксиду титану на електропровідність сольової системи в рідкому та твердому станах. Встановлено можливість використання цього твердофазного діелектричного наноматеріалу як ефективного наповнювача для підвищення електропровідності іонних систем. Виявлено суттєву різницю між підвищенням електропровідності при наповненні нанорозмірним і мікророзмірним діоксидом титану. За температури 170 °C ефект проявляється на два порядки сильніше при використанні нано-TiO₂ у літій-калій-ацетатній евтектиці. З огляду на фізико-хімічні властивості, подібні композитні системи доцільно розглядати як функціональні матеріали для створення енергоперетворюючих пристроїв широкого призначення.

Ключові слова: нанорозмірний діоксид титану, електропровідність, дисперсний наповнювач, композитні матеріали.

KOVALENKO IRYNA, POTASKALOV VADYM, VLASENKO NATALIYA

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

THE SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NANOSIZED TITANIUM DIOXIDE

The article presents the study of synthesis nanodispersed titanium dioxide in a molten sodium and potassium nitrate medium with the addition of ammonium hydrofluoride as a titanium surface activator. It was found that by regulating the acid-base properties of the reaction medium, oxide materials with a data composition, degree of dispersion, and morphology can be obtained. Equimolar amounts of potassium and sodium nitrates, with a 10 wt.% excess relative to the stoichiometric requirements of the reaction, were employed. Ammonium hydrofluoride (NH₄F·HF) was used as an activating agent for the titanium surface. It was shown that with low "acidity" of the melt, TiO₂ and polytitanate nanofibers with a diameter of 10–20 nm and a length of 250–350 nm are formed, and with increasing "acidity" of the medium, TiO₂ nanocrystals with sizes of 30–50 nm are formed.

The influence of nanoscale titanium dioxide on the electrical conductivity of a salt system in the solid and liquid states has been investigated. The possibility of using this solid-phase dielectric nanomaterial as an effective filler for increasing the electrical conductivity of ionic systems has been examined. A significant difference was found between the increase in electrical conductivity when filled with nanosized and micro-sized titanium dioxide. At a temperature of 170°C, the effect in two orders of magnitude stronger when using nano-TiO₂ in lithium-potassium-acetate eutectic. The fundamental feasibility of employing a solid-phase dielectric nanomaterial as a filler in ionic liquids to enhance their electrical conductivity was demonstrated. The physicochemical properties, such composite systems should be considered as functional materials for the creation of energy conversion devices for a wide range of applications.

Keywords: nano-sized titanium dioxide, electroconductivity, dispers filler, composite materials.

Стаття надійшла до редакції / Received 06.05.2025

Прийнята до друку / Accepted 28.05.2025

Постановка проблеми

Проблема отримання та вдосконалення методів синтезу високодисперсних порошків металів, їх сполук і дрібнодисперсних матеріалів, що широко використовуються в різних галузях техніки, є предметом наукових досліджень [1]. Останніми роками інтерес до цього питання суттєво посилюється, оскільки встановлено, що зменшення розміру частинок нижче певної критичної межі здатне кардинально змінювати їх фізико-хімічні властивості.

Унікальні характеристики наночастинок порівняно з крупнокристалічними матеріалами активно використовуються у створенні аерозолів, виробництві фарбових пігментів, виготовленні кольорового скла, розробці авіаційних матеріалів, виробництві присадок до моторних мастил, а також у сучасній мікроелектроніці. Однією з ключових сфер застосування наночастинок металів, сплавів і напівпровідників є каталіз хімічних реакцій. Окрім цього, останнім часом велика увага приділяється розробці композитних електролітів – гетерогенних систем, що характеризуються іонною провідністю.

Аналіз останніх джерел

Більшість наукових робіт, представлених у літературі, присвячені дослідженню сумішей іонних провідників із дрібнодисперсними оксидами, такими як Al_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 , TiO_2 а також летючими золами та іншими матеріалами. Першою такою сумішню, стала система $\text{LiI}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Максимальна електропровідність у цій суміші спостерігалася при 40 мол.% Al_2O_3 [2].

Подальші дослідження різних авторів виявили суттєве зростання електропровідності в ряді подібних систем, зокрема: $\text{AgCl}-\text{SiO}_2$, $\text{CuCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{AgI}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{AgI}-\text{SiO}_2$, AgI -летючі золи, $\text{AgCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{HgI}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ [3]. При цьому максимальні значення електропровідності відповідають концентрації дисперсної фази 10-40 мол.%. Аналогічний ефект виявлено також у системах $\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{BaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ [3].

При дослідженні ефекту дисперсного наповнення все більше уваги привертає діоксид титану. Хоча цей матеріал є діелектриком, дослідження щодо його використання як наповнювача в галогенідах срібла [4] свідчать про перспективність його використання для подібних сольових систем. Зокрема, TiO_2 розглядається як перспективний компонент у створенні твердих електролітів нового типу [5].

Синтез наноструктурного TiO_2 можна проводити різними методами [6], зокрема золь-гелевим (використовуючи прямі або обернені міцели), гідротермічним (або узагальнюючи – сольватотермічним), хімічним і фізичним вакуумним напыленням, електрофоретичним і електрохімічним осадженням, а також шляхом прямого окиснення титану тощо [7-9]. Одним з перспективних є метод синтезу нанодисперсних оксидів з нітратних розплавів [9].

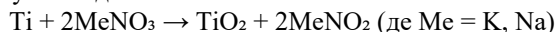
Метою роботи є: методом синтезу наноматеріалів з нітратних розплавів отримання нанорозмірного TiO_2 а також вивчення електрохімічної активності та оцінка перспективності використання як дисперсного наповнювачів у сольових системах. Це дозволить створити композитні електроліти з підвищеною електропровідністю.

Виклад основного матеріалу

Синтез нанодисперсного порошку діоксиду титану та методи їх дослідження

Для отримання діоксиду титану використовували металевий титан марки ПТХ-6-1 з розміром частинок 0,08–0,05 мм. Окиснення титану здійснювали за допомогою нітратів калію та натрію марки «ХЧ», які брали у еквімолярному співвідношенні з 10%-м надлишком щодо стехіометрії реакції.

Загальна схема процесу виглядає так:



Оскільки поверхня титану вкрита пасивуючим оксидним шаром, перед початком реакції її необхідно активувати. Для цього використовували гідрофторид амонію $\text{NH}_4\cdot\text{HF}$ марки «ЧДА».

Синтез проводили в тиглях у вертикальній електропечі за наявності повітря. Підготовлений порошок титану, активований шляхом змішування з гідрофторидом амонію, поміщали в тигель, вводили надлишок нітратів калію та натрію, а потім поступово нагрівали до 580 °С, витримуючи протягом 40 хвилин. Одержаний плав охолоджували до температури 38 °С, промивали дистильованою водою та декантували. Осад висушували в атмосфері повітря при ~110 °С.

Зразки, одержані при різній кількості гідрофториду амонію мали відмінності у зовнішньому вигляді:

- при мінімальному вмісті гідрофториду амонію колір був зеленувато-блакитним;
- при підвищеній концентрації – білим із легким жовтуватим відтінком.

При низькому вмісті гідрофториду ($\text{F} : \text{Ti} < 40 : 1$ мас. %) формувалися фази політитанатів $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ та нановолокниста фаза анатазу TiO_2 , частка якого збільшувалася зі зростанням концентрації $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ у реакційній суміші. Отримані кристали мали форму нановолокон діаметром 10–20 нм та довжиною 250–350 нм (рис. 1).

Якщо в реакційну суміш додавали гідрофторид амонію у кількостях понад 40 мас. % відносно порошку титану, волоконподібна фаза зникла, залишалася лише суміш двох поліморфних модифікацій TiO_2 – анатазу та рутилу (частинки з розмірами 30–50 нм), що підтверджується даними на мікрофотографіях (рис. 2).

Мікрофотографії отримували за допомогою камери для мікроскопа TREK DCM 520. Для визначення розміру частинок використовували предметний мікроскоп із ціною поділки 0,01 мм.

Електропровідність вимірювали за допомогою «Вимірювача іммітансу» Е-7-14 при частоті змінного струму 10 кГц, використовуючи коаксіальні платинові електроди.

Дослідження показали, що зразки фази у вигляді нановолокон виявляють електрохімічну активність у діапазоні потенціалів 0,8–2,5 В. Циклічні випробування проводилися за різних значень навантаження струму. При зниженні струму питома ємність значно зростає, наближаючись до свого теоретичного максимуму при силі струму $\rightarrow 0$.

В таблиці 1 наведено експериментальні дані електропровідності сольових систем з наповнювачем, а зокрема систем $\text{Li}, \text{K}-\text{Ac}+\text{TiO}_2$ з 3D-морфологія (розмір зерна 40 нм) та $\text{Li}, \text{K}-\text{Ac}+\text{TiO}_2$ з розміром зерна 30 мкм при температурі 170 °С.

Аналіз даних таблиці свідчить що на значення питомої електропровідності впливає дисперсність наповнювача, тобто зі зменшенням розміру зерен її значення зростає більш ніж на чотири порядки.. Ця тенденція зберігається і при інших значеннях температур, хоча не досить виражено.

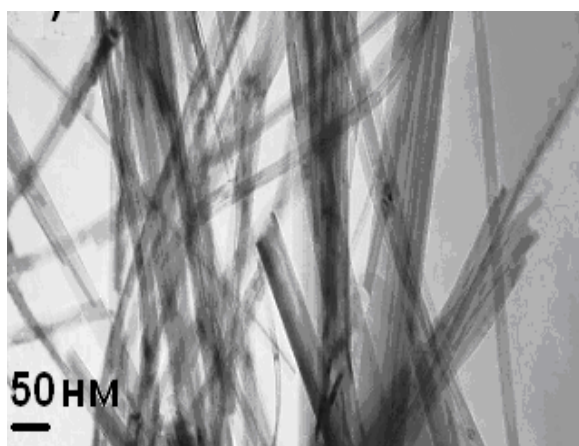


Рис. 1. Мікрофотографія одержаного зразка при співвідношенні F : Ti < 40 : 1 мас. %. Згідно даних рентгенофазового аналізу в продукті існують фази TiO_2 модифікації анатазу і титанатів калію і натрію $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ і $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$).

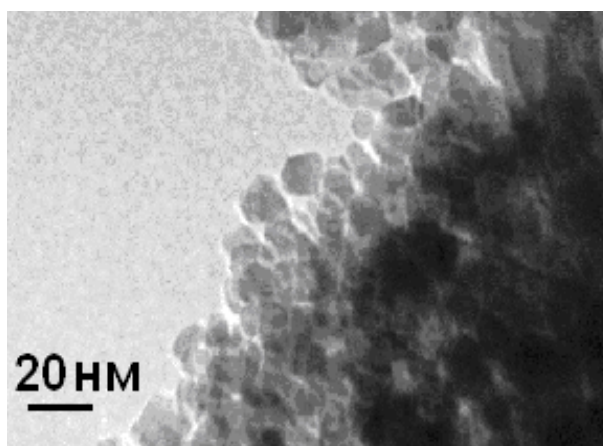


Рис. 2. Мікрофотографія зразка при співвідношенні F : Ti > 40 : 1 мас. %. Існують фази нанокристалічного TiO_2 модифікації анатазу.

Таблиця 1

Значення електропровідності літій, калій-ацетатної системи з різним вмістом діоксиду титану при $t=170\text{ }^\circ\text{C}$

Добавка діоксиду титану, концентрація мас. %	Електропровідність сольової системи з мікрокристалічним наповнювачем TiO_2 (розмір частинок 30 мкм), См/см	Електропровідність з наповненням нанокристалічним TiO_2 (розмір частинок 40 нм), См/см
0	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$
5,7	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$
8,2	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
11,7	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
15,5	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$

Таким чином, підтверджено ефект підвищення електропровідності внаслідок введення в сольові системи дрібнодисперсного наповнювача. Чим вища дисперсність діоксиду титану, тим сильніше проявляється цей ефект. Застосування наповнених сольових систем створює передумови для розробки твердих електролітів нового типу.

Дослідження фізико-хімічних властивостей розплавленої літій-калій ацетатної системи показало, що додавання нанодисперсного діоксиду титану сприяє зростанню електропровідності. Це дозволяє зробити припущення, що подібний ефект може спостерігатися в іонних рідинах за кімнатних температур.

Експериментальні результати підтвердили, що введення нанодисперсного TiO_2 в іонну рідину *N-methyl-N-butyl pyrrolidinium bis(trifluoromethen-sulfonyl)imide* ($\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$) призводить до збільшення загальної електропровідності системи, що може бути використане при розробці хімічних джерел струму на основі подібних електролітів. Результати електрохімічних досліджень наповнених і ненаповнених іонних рідин підтвердили, що введення нанодисперсного TiO_2 незначною мірою впливає на ширину електрохімічного вікна, проте збільшує струми, що додатково підтверджує перспективність такого підходу.

Висновки

Методом синтезу з нітратного розплаву синтезовано нанодисперсний діоксид титану. Досліджено вплив дисперсного наповнювача на властивості сольових систем у рідкому та твердому агрегатних станах. Введення нанорозмірного діоксиду титану, синтезованого з нітратних розплавів, продемонструвало перспективність його використання як твердофазного діелектричного нанонаповнювача для іонних рідин з метою підвищення електропровідності.

Виявлено, що нанорозмірний TiO_2 значно ефективніше підвищує електропровідність в порівнянні з мікрокристалічним діоксидом титану. Зокрема, при $170\text{ }^\circ\text{C}$ цей ефект у літій-калій-ацетатній системі зазначений ефект проявляється на два порядки вище за умови використання нанодисперсного діоксиду титану.

Такі композитні системи є перспективними для застосування в енергоперетворюючих пристроях широкого призначення.

Література

1. Волков С.В. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали / С.В.Волков, Є.П. Ковальчук, В.М. Огенко, О.В. Решетняк. – К.: Наук. думка, 2008. – 424 с.
2. Albinet G. Enhanced conductivity in ionic conductor-insulator composites: numerical models in two and three dimensions / G. Albinet, J.M. Debierre, P. Knauth, C. Lambert, L. Raymond // *Eur. Phys. J. B.* – 2001. – V. 22 – P. 421 – 427.
3. Uvarov N. Affect of morphology and particle size on the ionic conductivities of composite solid electrolytes / N. Uvarov, V. Susupov, V.Sharama, K. Shukla // *Solid State Ionics.* – 1992. – V. 51. – P. 41 – 42.
4. Nagarch R.K. Transport property and structural characterization studies on $(1 - x)[0.75 \text{AgJ}:0.25\text{AgCl}]:x\text{TiO}_2$ conducting composite electrolyte system / R.K. Nagarch, R. Kumar, R.Agrawal // *J. Non-Crystalline Solids.* – 2006. – V.352. – P.450 – 457. Географія : словник-довідник / [авт.-уклад. Ципін В. Л.]. – Х. : Халімон, 2006. – 175 с.
5. Adebahr J. The “Filler-effect in organic plastic crystals: Enhanced conductivity by the addition of nano-sized TiO_2 / J. Adebahr, N. Ciccossillo, J. Shekibi, D. MacFarlane // *Solid State Ionics.* – 2006. – Vol.177. – P.827-831.
6. Chen X. B.. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications / X.B. Chen, S.S. Mao // *Chem. Rev.* – 2007. – V.107, N 7. – P. 2891–2959.
7. Comini E. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts / E.Comini, G.Faglia, G. Sberveglieri // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – N 10. – P. 1869 – 1871.
8. Dai Z. R. Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation / Z. R. Dai, Z. W. Pan, Wang // *Adv. Funct. Mater.* – 2003. – V.13, N 1. – P. 9 – 24.
9. Коваленко І.В. Нанодисперсний SnO_2 : синтез та електрохімічне відновлення в апротонних електролітах / І. В. Коваленко, Л. В. Черненко, С. А. Хайнаков // *Наук. вісник Чернівецького ун-ту.* – 2008. – Вип. 399-400. – с.113-115.

References

1. Volkov S.V. Nanokhimiya, nanosystemy, nanomaterialy / S.V.Volkov, YE.P. Koval'chuk, V.M. Ohenko, O.V. Reshetnyak. – K.: Nauk. dumka, 2008. – 424 s.
2. Albinet G. Enhanced conductivity in ionic conductor-insulator composites: numerical models in two and three dimensions / G. Albinet, J.M. Debierre, P. Knauth, C. Lambert, L. Raymond // *Eur. Phys. J. B.* – 2001. – V. 22 – P. 421 – 427.
3. Uvarov N. Affect of morphology and particle size on the ionic conductivities of composite solid electrolytes / N. Uvarov, V. Susupov, V.Sharama, K. Shukla // *Solid State Ionics.* – 1992. – V. 51. – P. 41 – 42.
4. Nagarch R.K. Transport property and structural characterization studies on $(1 - x)[0.75 \text{AgJ}:0.25\text{AgCl}]:x\text{TiO}_2$ conducting composite electrolyte system / R.K. Nagarch, R. Kumar, R.Agrawal // *J. Non-Crystalline Solids.* – 2006. – V.352. – P.450 – 457.
5. Adebahr J. The “Filler-effect in organic plastic crystals: Enhanced conductivity by the addition of nano-sized TiO_2 / J. Adebahr, N. Ciccossillo, J. Shekibi, D. MacFarlane // *Solid State Ionics.* – 2006. – Vol.177. – P.827-831.
6. Chen X. B., Mao S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications / X.B. Chen, S.S. Mao // *Chem. Rev.* – 2007. – V.107, N 7. – P. 2891–2959.
7. Comini E. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts / E.Comini, G.Faglia, G. Sberveglieri // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – N 10. – P. 1869 – 1871.
8. Dai Z.R. Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation / Z.R. Dai, Z.W. Pan, Wang // *Adv. Funct. Mater.* – 2003. – V.13, N 1. – P. 9 – 24.
9. Kovalenko I.V. Nanodispersnyy SnO_2 : syntezy ta elektrokhimichne vidnovlennya v aprotonnykh elektrolitakh / I.V. Kovalenko, L.V. Chernenko, S.A. Khaynakov // *Nauk. visnyk Chernivets'koho un-tu.* – 2008. – Vyp. 399-400. – s.113-115.