

IVANA VELJKOVIĆ<sup>1</sup>  
DEJAN POLETI<sup>1</sup>  
MIODRAG ZDUJIĆ<sup>2</sup>  
LJILJANA KARANOVIĆ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Tehnološko-metalurški fakultet,  
Univerzitet u Beogradu, Beograd

<sup>2</sup>Institut tehničkih nauka SANU,  
Beograd

<sup>3</sup>Rudarsko-geološki fakultet,  
Univerzitet u Beogradu, Beograd

NAUČNI RAD

UDK 661.882'022:66.017:539.1/2:669

10.2298/HEMIND0903247V

## MEHANOHEMIJA OKSIDA TITANA\*

*Mehanohemija kao relativno mlada nauka predstavlja alternativnu metodu sinteze nanostrukturnih materijala. Osnovni cilj ovog rada bio je sinteza nanostrukturnih oksida titana različitih stehiometrija polazeći od smeše prahova Ti i TiO<sub>2</sub>, TiO i TiO<sub>2</sub> ili Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i TiO<sub>2</sub>. U centru pažnje su Manjelijevi oksidi Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> i Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub>, jer se njihova smeša poznata pod komercijalnim nazivom EBONEX koristi kao elektroda u agresivnim sredinama. Dobijeni oksidi su okarakterisani rendgenskom difrakcionom analizom, TG/DTA analizom, elektronskom i optičkom mikroskopijom. Mehanohemijom sintezom dobijeni su titan-monoksid i pojedine Manjelijeve faze Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub> i Ti<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Rezultati imaju veliki praktičan značaj jer je smeša EBONEX praha dobijena na znatno nižoj temperaturi od uobičajene, što bi direktno smanjilo troškove proizvodnje.*

Mehanohemija je nauka koja proučava fizičko-hemijske promene materije pod uticajem mehaničke energije. Mlevenje zauzima značajno mesto u preradi praškastih metalnih i keramičkih materijala. Tokom mlevenja u materijalima dolazi do fizičkih i hemijskih promena i u tom slučaju mlevenje se označava kao mehanohemijski tretman [1–3]. Ovom metodom do sada su sintetisani mnogi materijali u obliku neaglomerisanih nanočestica ili nanokristalnih prahova.

Oksidi titana su predmet brojnih istraživanja uglavnom zbog postojanja velikog broja jedinjenja različitih struktura, stehiometrije i osobina. Počev od 1940. g. objavljeno je nekoliko studija o strukturama TiO<sub>x</sub> [4–6]. Jedna grupa oksida gde je  $0,80 < x < 1,25$  smatra se titan-monoksidom i vrlo je specifična, jer istovremeno sadrži vakancije na mestima predviđenim i za anjone i za katjone. Raspored šupljina zavisi od stehiometrije i termičkog tretmana. U zavisnosti od rasporeda šupljina, TiO se javlja u dve modifikacije: neuređena kubna i uređena monoklinična. Zbog direktnih Ti–Ti veza titan-monoksid ima provodnost poredivu sa metalnom. Jedna grupa ruskih istraživača objavila je nekoliko radova u kojima su prikazani rezultati ispitivanja nekih osobina titan-monoksida, na primer: parametri rešetke, gustina, broj i raspodela šupljina [7–9].

Druga grupa oksida, opšte formule Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>,  $4 \leq n \leq 10$  (ili TiO<sub>x</sub>,  $1,75 < x < 1,90$ ), poznata je kao Manjelijeve faze. Ovi plavocrni oksidi imaju široku primenu zbog provodnosti poredive sa grafitnom i otpornosti na koroziju, tako da su njihove električne i magnetne osobine dosta ispitivane [10–12]. Njihova struktura je neobična i izvodi se iz strukture rutila, TiO<sub>2</sub>, koja predstavlja deformisano najgušće pakovanje O<sup>2-</sup>, gde Ti<sup>4+</sup> popunjavaju svaku drugu oktaedarsku šupljinu. Kako se

vrednost  $n$  smanjuje, udeo popunjenih oktaedarskih šupljina u Manjelijevim fazama se povećava, tako da se lanci oktaedara skraćuju i posle svakog  $n$ -tog oktaedra modifikuju povezivanjem preko zajedničkih pljosni. U poslednjih 20 godina, Manjelijeve faze koriste se kao elektrode u agresivnim sredinama. Ovaj elektrodni materijal poznat je pod komercijalnim nazivom EBONEX [13].

Prema našim saznanjima, osim jednog rada [14], u literaturi ne postoje podaci o sintezi TiO<sub>x</sub> mehanohemijom reakcijama, tako da je osnovni cilj ovog rada bila mehanohemijom sinteza nanostrukturnih oksida titana različite stehiometrije polazeći od smeše prahova Ti + TiO<sub>2</sub>, TiO + TiO<sub>2</sub> ili Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>.

### EKSPERIMENTALNI RAD

Kao reaktanti korišćeni su komercijalni prahovi Ti, TiO (kubna faza), Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i TiO<sub>2</sub> (rutil) čistoće > 99%. Za pripremanje monoksida korišćene su smeše Ti + TiO<sub>2</sub> sa molskim odnosima 1:1 i 1,25:1, dok su za pripremanje Manjelijevih faza korišćene smeše TiO+TiO<sub>2</sub> (1:3) i Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> (1:2). Mlevenje je izvedeno u planetarnom mlinu Fritsch Pulverisette 5, koristeći čelične posude, zapremine 250 cm<sup>3</sup>, napunjene sa 32 čelične kuglice ( $d = 13,4$  mm). Masa praha iznosila je 10 g, što daje odnos mase kuglica prema masi praha 30:1. Smeše su mlevene do 2 h u atmosferi vazduha. Mehanohemijski dobijeni prahovi su termički tretirani 24 h na 900, 1000 i 1100 °C u zatopljenim vakuumiranim kvarcnim ampulama i sponzani hladeni u peći.

Fazni sastav dobijenih uzoraka određivan je rendgenskom difrakcijom praha na difraktometru Philips PW1710, koristeći monohromatsko Cu-K $\alpha$  zračenje ( $\lambda = 1,5418$  Å). Za semikvantitativno određivanje faznog sastava korišćen je program PowderCell [15]. Termijsko ponašanje uzoraka ispitivano je na SDT Q600 TGA/DSC (TA Instruments) instrumentu pri brzini zagrevanja 20 °C min<sup>-1</sup> do 1300 °C u dinamičnoj atmosferi argona. Na istom instrumentu, na osnovu porasta mase tokom oksidacije uzroka u atmosferi vazduha određen je

\*Rad saopšten na skupu „Sedmi seminar mladih istraživača“, Beograd, 22–24. decembar 2008.

Autor za prepisku: I. Veljković, Tehnološko-metalurški fakultet, Karneگیjeva 4, Beograd.

E-pošta: ivana@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 22. decembar 2008.

Rad prihvaćen: 13. februar 2009.

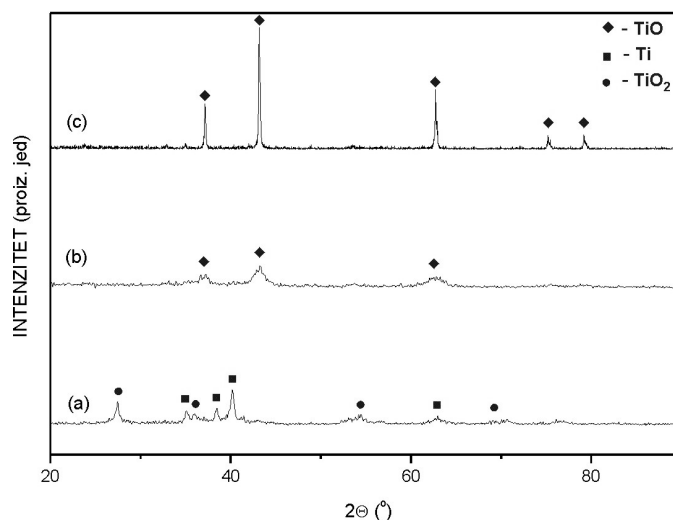
i sadržaj kiseonika. Morfologija prahova ispitana je elektronskim mikroskopom VEGA TS 5130MM (Vega Tescan).

## REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 prikazani su difraktogrami praha smeše Ti i  $\text{TiO}_2$  u odnosu 1:1 nakon 0,5 i 2 h mlevenja, kao i nakon žarenja na  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Mlevenje u toku 2 h rezultiralo je pojavom širokih difrakcionih pikova slabog intenziteta koji odgovaraju  $\text{TiO}$  kubne simetrije (slika 1b). Veličina kristalita tako pripremljenog  $\text{TiO}$  određena na osnovu Šererove jednačine [16] iznosi oko  $5,4\text{ nm}$ . Dobitak mase pri potpunoj oksidaciji iznosi  $20,6\%$  što odgovara stehiometriji  $\text{TiO}_{1,19}$ . Nakon žarenja uzorka u vakuumu na  $900\text{ }^\circ\text{C}$  dobijena je dobro iskristalisana čista faza kubnog titan-monoksida (slika 1c).

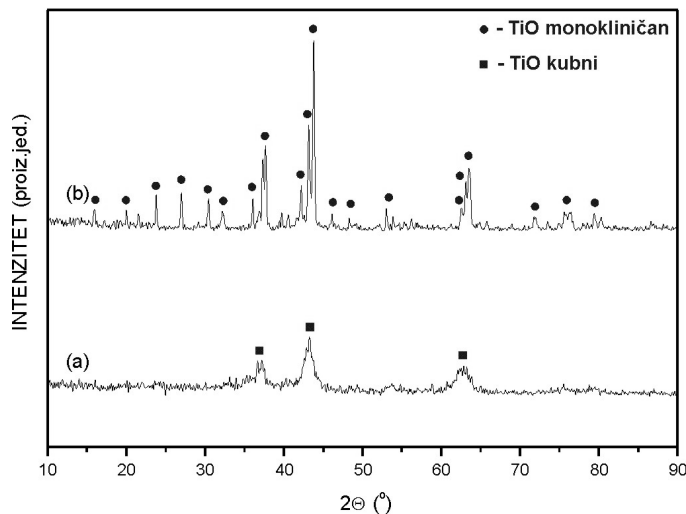
Nakon 2 h mlevenja smeše Ti i  $\text{TiO}_2$  u odnosu 1,25:1 uočeni su široki pikovi kubnog titan-monoksida (slika 2a), čija veličina kristalita iznosi oko  $7,4\text{ nm}$ . Dobitak mase pri oksidaciji do  $\text{TiO}_2$  iznosi  $27,2\%$  što daje formulu  $\text{TiO}_{0,92}$ . Posle žarenja ovog uzorka u vakuumu na temperaturi od  $900\text{ }^\circ\text{C}$  nastala je monoklinična faza (slika 2b). Fazni prelaz iz kubnog u monoklinični  $\text{TiO}$  i obrnuto ispitivan je DSC-analizom u atmosferi argona do  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , ali nije uočeno postojanje fazne transformacije.

Konvencionalno dobijeni uzorci titan-monoksida obično su dvofazni i sastoje se od uređene, monoklinične i neuređene, kubne faze, dok boja ovako dobijenih uzoraka varira od srebrnastožute do različitih nijansi zlatnožute. Kod uzoraka pripremljenih mehanohemij-skim putem optičkom mikroskopijom uočene su i druge



Slika 1. Difraktogrami ekvimolarne smeše Ti i  $\text{TiO}_2$  mlevene a) 30 min i b) 2 h; c) nakon žarenja na  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

Figure 1. XRPD patterns of the equimolar Ti and  $\text{TiO}_2$  mixture after: a) 30 min and b) 2 h of milling; c) annealing at  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .



Slika 2. Difraktogrami smeše Ti i  $\text{TiO}_2$  (1,25:1) a) nakon 2 h mlevenja i (b) nakon žarenja na  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

Figure 2. XRPD patterns of the Ti and  $\text{TiO}_2$  mixture (1.25:1) after: a) 2 h of milling and b) annealing at  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

nijanse (intenzivnoplava, ljubičasta, zlatnožuta, mrka i srebrnosiva), što može biti posledica zaprljanja gvožđem usled otiranja posuda i kuglica.

Posle 2 h mlevenja smeše  $\text{TiO} + \text{TiO}_2$  (1:3) na difraktogramu praha zapaženi su samo široki pikovi polaznih komponenata (tabela 1). Maksimumi Manjelijevih faza uočeni su tek nakon žarenja u vakuumu na temperaturama od 1000 i 1100 °C (tabela 1).

Na slici 3 prikazani su difraktogrami praha dobijenih Manjelijevih faza i difraktogram komercijalnog EBONEX praha. Kao što se vidi, EBONEX zapravo predstavlja smešu  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  i  $\text{Ti}_5\text{O}_9$ . Na osnovu poređenja difraktograma praha prikazanih na slici 3 zaključeno je da taj odnos iznosi  $\text{Ti}_4\text{O}_7:\text{Ti}_5\text{O}_9 \approx 40:60$  mas%. Treba napomenuti da se EBONEX komercijalno dobija redukcijom  $\text{TiO}_2$  u atmosferi vodonika na vrlo visokim temperaturama, oko 1500 °C. Mlevenje značajno snižava temperaturu žarenja i samim tim snižava troškove proizvodnje. Osim toga, proizvod ima znatno viši stepen kristaliničnosti.

Mlevenje smeše  $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  (1:2) u toku 2 h rezultiralo je samo amorfizacijom praha (tabela 1). Žarenjem mehanohemijски aktivirane smeše na 1000 °C u vakuumu dobijena je skoro čista  $\text{Ti}_5\text{O}_9$  faza (slika 4a), dok je žarenje na 1100 °C dalo  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$  kao glavni proizvod (slika 4b). Optičkom mikroskopijom zapaženo je da su

sve dobijene Manjelijeve faze plavocrne.

Porast mase pri oksidaciji EBONEX praha bio je neočekivano mali, samo 3,8%, što odgovara  $\text{TiO}_{1,92}$  stehiometriji, odnosno izlazi iz opsega Manjelijevih faza ( $\text{TiO}_{1,75-1,90}$ ). Dobijene Manjelijeve faze takođe su ispoljile porast mase niži od očekivanog (tabela 1), ali ipak nešto viši od EBONEX praha, što može biti posledica prisustva male količine gvožđa ili nepotpune oksidacije uzoraka tokom žarenja.

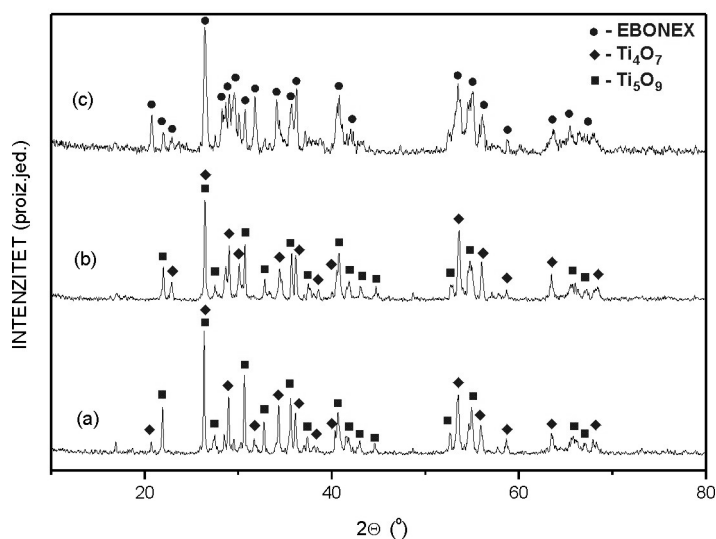
Kod mlevenih uzoraka reakcija oksidacije počinje na oko 300 i završava se do 900 °C i praćena je širokim egzotermnim efektom sa maksimumima na 528 za smešu  $\text{TiO} + \text{TiO}_2$  i 544 °C za smešu  $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ .

Kod žarenih, Manjelijevih, oksida oksidacija se odigrava u užem intervalu, između 350 i 850 °C. Međutim, kod uzorka smeše  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  i  $\text{Ti}_5\text{O}_9$  dobijenog posle žarenja na 1100 °C, koji je po sastavu najbliži EBONEX prahu, reakcija oksidacije počinje na još višoj temperaturi, 450 °C. Isto ponašanje primećeno je kod EBONEX praha. Inače, u svim uzorcima oksidacija je praćena širokim egzotermnim efektom sa dva maksimuma na prosečnim temperaturama 550 i 650 °C.

Elektronskom mikroskopijom zapaženo je da dolazi do promene morfologije praha posle žarenja (slika 5). Mleveni uzorci imaju široku raspodelu veličine čestica dimenzija od 0,1 do 10  $\mu\text{m}$ . Uz sitne, primarne čestice

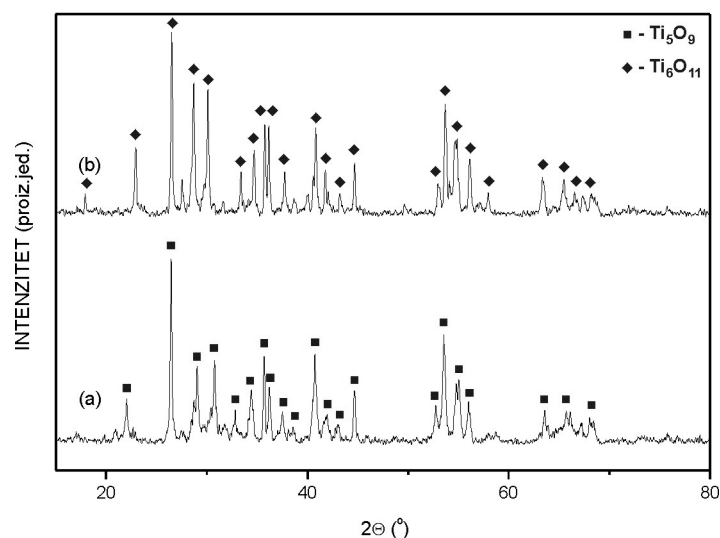
Tabela 1. Karakteristike pripremljenih Manjelijevih faza  
Table 1. Characteristics of prepared Magneli phases

Tretman	$\text{TiO} + \text{TiO}_2$ (1:3)			$\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (1:2)		
	Povećanje mase nakon oksidacije, %	Fazni sastav	Formula	Povećanje mase nakon oksidacije, %	Fazni sastav	Formula
2h Mlevenja	6,3	$\text{TiO} + \text{TiO}_2$	$\text{TiO}_{1,87}$	5,2	$\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	$\text{TiO}_{1,90}$
1000 °C	5,8	$\text{Ti}_4\text{O}_7 + \text{Ti}_5\text{O}_9$	$\text{TiO}_{1,88}$	5,0	$\text{Ti}_5\text{O}_9$	$\text{TiO}_{1,90}$
1100 °C	5,1	$\text{Ti}_4\text{O}_7 + \text{Ti}_5\text{O}_9$	$\text{TiO}_{1,90}$	5,1	$\text{Ti}_6\text{O}_{11}$	$\text{TiO}_{1,90}$



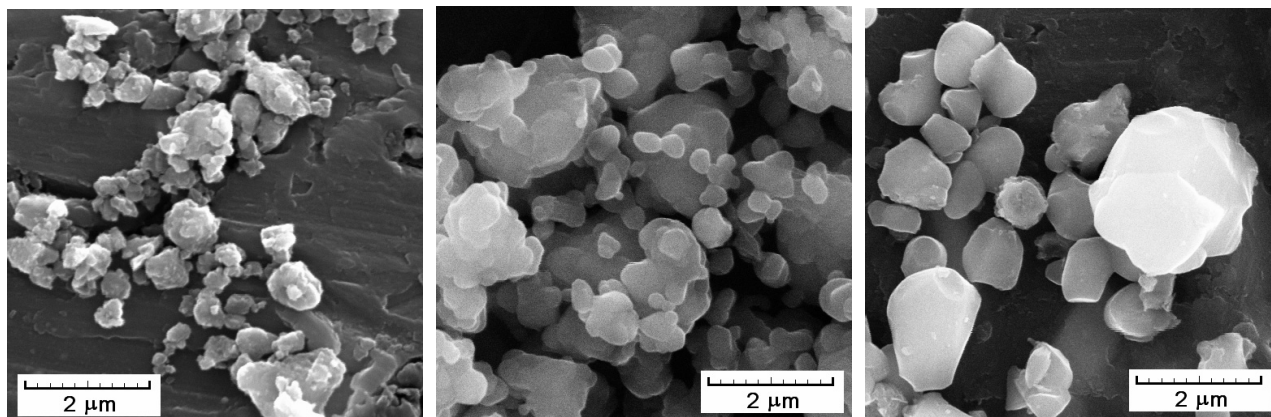
Slika 3. Difraktogrami mlevene smeše  $\text{TiO} + \text{TiO}_2$  nakon žarenja na a) 1000 i b) 1100 °C; c) EBONEX.

Figure 3. XRPD patterns of mechanochemically treated  $\text{TiO} + \text{TiO}_2$  mixture after annealing at a) 1000 and b) 1100 °C; c) EBONEX.



Slika 4. Difraktogrami mlevene smeše  $Ti_2O_3 + TiO_2$  nakon žarenja na a) 1000 i b) 1100 °C.

Figure 4. XRPD patterns of mechanochemically treated  $Ti_2O_3 + TiO_2$  mixture after annealing at a) 1000 and b) 1100 °C.



Slika 5. SEM smeše  $TiO + TiO_2$  a) nakon mlevenja i nakon žarenja na: b) 1000 i c) na 1100 °C.

Figure 5. SEM of the  $TiO + TiO_2$  mixture a) after milling and after further annealing at: b) 1000 and c) 1100 °C.

postoje i brojni aglomerati. Nakon žarenja, uočava se porast primarnih čestica, uz istovremeno smanjenje broja aglomerata. Nisu zapaženi značajniji efekti sinterovanja.

## ZAKLJUČAK

Polazeći od smeše  $Ti$  i  $TiO_2$  mehanohemijskim tretmanom uspešno je dobijen kubni titan-monoksid prosečne veličine kristalita oko 6 nm. Mehanohemijski dobijen titan-monoksid žarenjem se lako prevodi u dobro iskristalisalu kubnu ili monokliničnu fazu. Fazni sastav proizvoda nakon žarenja moguće je kontrolisati početnim odnosom reaktanata.

Manjelijeve faze: smeša  $Ti_4O_7$  i  $Ti_5O_9$ , odnosno  $Ti_5O_9$  ili  $Ti_6O_{11}$  dobijeni su nakon žarenja mlevenih uzoraka na znatno nižim temperaturama nego što je uobičajeno za ove okside. Smeša sastava  $Ti_4O_7 + Ti_5O_9$  odgovara komercijalnom EBONEX prahu, tako da sniženje tem-

perature dobijanja ovog proizvoda ima praktičan značaj jer direktno smanjuje troškove proizvodnje.

## Zahvalnica

Ovaj rad urađen je u okviru projekta «Strukturna i funkcionalna hemija nekih prelaznih i postprelaznih elemenata», koji finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

## LITERATURA

- [1] M. Zdujić, Hem. ind. **55** (2001) 191.
- [2] E.M. Gutman, Mechanochemistry of Materials, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 1998, p. 215
- [3] E. Avvakumov, M. Senna, N. Kosova, Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies, Kluwer Academic Publishers, 2001, p. 207.
- [4] P. Ehrlich, Z. Elektrochem. **45** (1939) 362.

- [5] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 1641.
- [6] U. Kuylenstierna, A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* **10** (1956) 1195.
- [7] A.A. Valeeva, G. Tang, A.I. Gusev, A.A. Rempel', *Phys. Solid State* **45** (2003) 87.
- [8] A.I. Gusev, A.A. Valeeva, *Phys. Solid State* **45** (2003) 1242.
- [9] A.A. Valeeva, A.A. Rempel, A.I. Gusev, *J. Struct. Chem.* **44** (2003) 235.
- [10] J.F. Houlihan, L.N. Mulay, *Phys. Status Solidi B* **61** (1974) 647.
- [11] R.F. Bartholomew, D.R. Frankl, *Phys. Rev.* **187** (3) (1960) 828.
- [12] J.F. Houlihan, L.N. Mulay, *Mater. Res. Bull.* **6** (1971) 737.
- [13] J.R. Smith, F.C. Walsh, *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998) 1021.
- [14] I. Veljković, D. Poleti, M. Zdujić, Lj. Karanović, Č. Jovalekić, *Mater. Lett.* **62** (2008) 2769.
- [15] W. Kraus, G. Nolze, *PowderCell for Windows, V2.4*, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany, 2000.
- [16] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, New York, 1974, p. 687.

## SUMMARY

### MECHANOHEMISTRY OF TITANIUM OXIDES

Ivana Veljković<sup>1</sup>, Dejan Poleti<sup>1</sup>, Miodrag Zdujić<sup>2</sup>, Ljiljana Karanović<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, Belgrade

<sup>2</sup>Institute of Technical Sciences SASA, Knez Mihailova 35, Belgrade

<sup>3</sup>Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Đušina 7, Belgrade

(Scientific paper)

Mechanochemistry represents an alternative route in synthesis of nanomaterials. Mechanochemical routes are attractive because of their simplicity, flexibility, and ability to prepare materials by solid state reactions at room temperature. The aim of this work is the mechanochemical synthesis of nanostructured titanium oxides of different composition starting from mixtures of Ti and TiO<sub>2</sub>, TiO and TiO<sub>2</sub> or Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. Emphasis is on the Magneli phases Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub> because their mixture is commercially known as EBONEX material. The materials prepared were characterized by XRPD, TG/DTA analysis, SEM and optical microscopy. Titanium monoxide and several Magneli oxides, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub> and Ti<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, are successfully prepared. The results are very interesting because the EBONEX materials were prepared at lower than usual temperature, which would decrease the effective cost of production.

Ključne reči: Oksidi titana • Manje-  
lijeve faze • Mehanohemija • Nano-  
materijali

Key words: Titanium oxides • Ma-  
gneli phases • Mechanochemistry •  
Nanomaterials