

О.А. Алисиенок, канд. хим. наук;
А.Н. Мурашкевич, проф., д-р техн. наук;
В.Г. Шидловская, магистрант;
И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук
БГТУ, г. Минск

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА КОЛЛОИДНО- ХИМИЧЕСКИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЯ ДИОКСИДА ТИТАНА

В последнее время все большее внимание в качестве объектов исследования привлекают наноразмерные оксидные материалы, которые характеризуются уникальными свойствами и широкими областями применения. Один из объектов, вызывающих особый интерес, гидрозоль TiO_2 , который является полупродуктом для получения высокодисперсных порошков, применяемых в качестве пигментов, наполнителей для бумаги и пластиков, наполнителей smart-материалов, адсорбентов, оптических, сенсорных и мембранных покрытий, фотокатализаторов и катализаторов [1].

Гидрозоли TiO_2 получают различными методами: гидролиз тетраоксида титана и последующий электролиз с удалением хлора из раствора, гидролиз органических и неорганических производных титана с использованием в качестве стабилизатора различных кислот, получение диоксида титана в виде гидратированного осадка с последующей его пептизацией. В качестве исходных компонентов могут использоваться как органические (ТБТ, МЦТ, ТИПТ), так и неорганические (TiCl_4 , TiCl_3) вещества. Все существующие методы имеют ряд достоинств и недостатков. Так, получение золь гидрозолью алкоксидов титана – длительный (1–2 недели) процесс, к тому же прекурсоры являются дорогими и не всегда доступными. Также гидрозолей из органических компонентов не всегда позволяет обеспечить очистку полученных продуктов от остатков органических соединений. Электролиз гидролизованного тетраоксида титана не протекает до конца и не позволяет получать золи, свободные от анионов хлора, что приводит к их высокой склонности к агрегации и разрушению. По технико-экономическим показателям наиболее перспективным является получение золя диоксида титана пептизацией осадка, полученного из тетраоксида титана при низких значениях pH осаждения. В данном случае можно получать наиболее чистые золи в течение 1–3 суток.

Целью данной работы является исследование влияния условий получения золь и осадков TiO_2 , а также условий их пептизации на коллоидно-химические свойства гидрозоля диоксида титана. Наиболее актуальным направлением развития в данной области является получение материалов с высокой скоростью пептизации, малым эффективным диаметром частиц золя TiO_2 и высокой стабильностью гидрозоля во времени.

При получении осадка TiO_2 в качестве титансодержащего компонента использовали гидролизированный раствор TiCl_4 . Для контроля температуры протекания процесса ($30 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$) было использовано термостатирование. В качестве регулятора pH использовали 20 %-ный водный раствор карбоната аммония. Значения pH регулировали в интервале $5 - 7$ (данный интервал выбран на основании предварительных исследований). Полученную в результате взаимодействия суспензию перемешивали в течение одного часа, а затем осадок отделяли на фильтре и промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Пептизацию осадка диоксида титана проводили в интервале концентраций TiO_2 в золе от 1 до 6 мас. %. В качестве стабилизатора использовали азотную кислоту, анион которой характеризуется минимальной комплексообразующей способностью. Значение H/Ti варьировали в интервале от 0,4 до 1.

В качестве изменяемых параметров были выбраны: концентрация твердой фазы, температура процесса осаждения, pH суспензии. В образцах были определены коэффициенты фильтрации естественно уплотненного осадка ($K_{\text{ф}}$) на стадии промывки от анионов хлора, удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) высушенного осадка ($T=120^\circ\text{C}$) методом адсорбции фенола из раствора в гептане. Размер частиц в полученных гидрозолях был определен турбидиметрическим методом Рэлея ($\lambda = 540 \text{ нм}$, $\omega(\text{TiO}_2) = 0,2\%$, раствор сравнения – вода) по кинетической зависимости данного параметра оценивали время пептизации. Содержание твердой фазы в высушенном осадке диоксида титана после фильтрации ($\omega_{\text{т}}$) определяли гравиметрическим методом по результатам термообработки.

В таблице 1 приведены исходные условия и результаты осаждения гидратированного TiO_2 и его последующей пептизации, и некоторые их свойства.

Как видно из данной таблицы 1, лучшие коэффициенты фильтрации естественно уплотненного осадка были достигнуты при низких значениях pH $\approx (5,0 - 5,3)$. При увеличении значения pH суспензии, коэффициент фильтрации значительно увеличивается. Значения удельной поверхности образцов лежат в пределах $219 - 285$, причем

снижение концентрации твердой фазы в синтезе в целом приводит к росту этого значения.

Таблица 1 – Влияние условий синтеза образцов TiO₂ на их свойства

№ п/п	$\omega(\text{TiCl}_4)$, мас.%	T, °C	pH сусп.	K _ф , см/с	S _{уд} , м ² /г	ω_{T} , %	H:Ti	t _{пепт} , ч	d _{част} , нм
1	1,5	35	5,0	$1,39 \cdot 10^{-5}$	240	84	1	22,0	23
2	1,5	35	5,8	-	262	81	1	25,0	25
3	1,5	50	5,4	$1,99 \cdot 10^{-6}$	248	79	1	25,0	19
4	1,5	50	6,5	$1,11 \cdot 10^{-6}$	250	83	0,4	72,5	22
5	1,5	70	6,6	$3,99 \cdot 10^{-6}$	219	85	1	29,0	26
6	1,5	70	6,8	-	268	87	1	22,5	25
7	0,75	35	5,6	$5,35 \cdot 10^{-6}$	256	81	-	-	-
8	0,75	35	7,0	$1,81 \cdot 10^{-6}$	285	86	0,4	72,5	20
9	0,75	50	5,2	$9,61 \cdot 10^{-6}$	266	82	1	22,0	
10	0,75	50	5,2	$1,15 \cdot 10^{-5}$	269	86	0,4	71,0	26
11	0,75	50	5,6	$8,70 \cdot 10^{-6}$	271	-	-	-	-
12	0,75	50	6,9	$6,50 \cdot 10^{-6}$	220	81	-	-	-
13	0,75	70	5,3	$6,85 \cdot 10^{-6}$	284	84	0,4	71,0	26

Содержание твердой фазы в полученном осадке составляло около 80% и изменялось в достаточно узком интервале. Независимо от pH осаждения минимальный средний эффективный диаметр частиц золя на стадии коллоидной устойчивости колеблется в интервале 19 – 25 нм. Скорость пептизации осадков, полученных при pH ≈ 7 наименьшая, также существуют значительные трудности в процессе их получения на стадии отмывки. При pH ≈ 5 наблюдается наилучшая скорость пептизации осадков. Пептизацию проводили при соотношениях H : Ti = 1 и 0,4, продолжительность процесса значительно различается: в первом случае время пептизации составляет 22 ч, а во втором – 72 ч, но устойчивость золя во времени при соотношении 0,4 лучше, чем при соотношении равном 1. Проанализировав полученные данные и результаты исследования фильтрационных характеристик, можно сделать вывод, что оптимальный pH осаждения диоксида титана для последующей пептизации находится в диапазоне 5–5,5.

По результатам проведенных экспериментов были построены кинетические кривые изменения размера частиц, представленные на рисунке 1. Пептизация гидрозоля диоксида титана происходит достаточно быстро (22 – 25 час). Однако устойчивость данных гидрозолей во времени составляет примерно 70 часов (3 дня).

Аналогичные измерения, проведенные при соотношении $N:Ti = 0,4$ показали, что время пептизации увеличивается до 72 часов (3 дня). При этом устойчивость гидрозолей во времени значительно увеличивается и составляет более 14 суток.

Исследование влияния температуры осаждения на свойства гидрозолей показывают, что нагревание системы до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ значительно замедляет процесс пептизации, что видимо является следствием формирования более прочных связей в полученном полупродукте. Установлено, что снижение концентрации твердой фазы в процессе получения позволяет увеличить скорость пептизации.

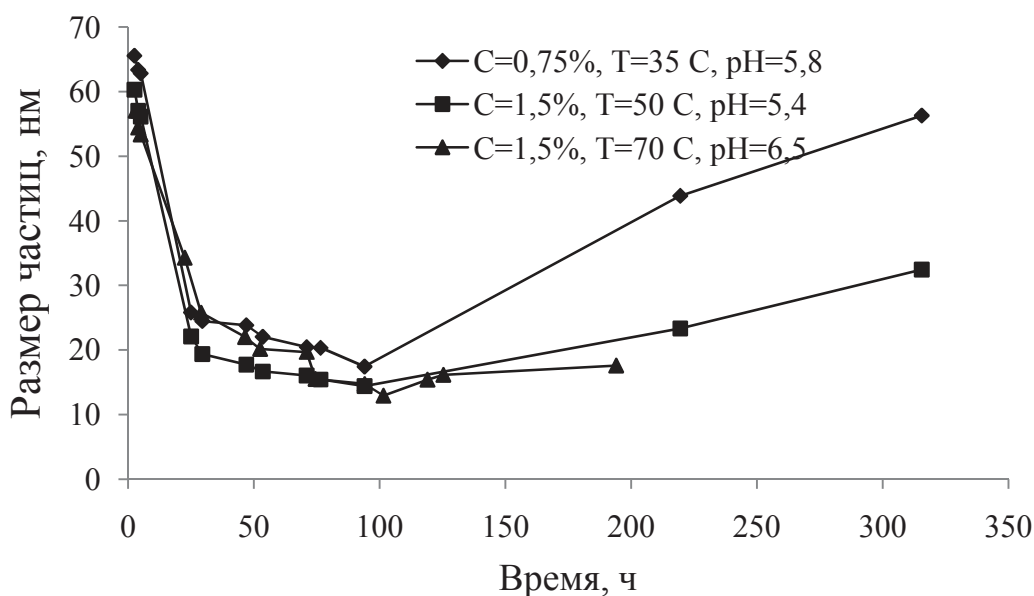


Рисунок 1 – Кинетика изменения размера частиц золей, осажденных при соотношении $N:Ti=1$

Таблица 2 – Содержание аморфного TiO_2 в образцах, высушенных при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ определенное методом кислотного растворения

№ п/п	Условия проведения синтеза				Содержание TiO_2 (аморфного)
	Концентрация $TiCl_4$, мас. %	T, $^{\circ}\text{C}$	V($(NH_4)_2CO_3$), мл	pH суспензии	
1	1,5	35	28,0	5,0	74
2	1,5	35	30,0	5,8	76
3	0,75	35	18,5	7,0	81
4	0,75	35	18,0	5,6	99
5	1,5	50	30,0	5,4	48
6	1,5	50	30,5	6,5	47
7	1,5	70	30,0	6,5	23
8	1,5	70	31,0	6,8	13

Методом кислотного растворения был проведен анализ на содержание аморфной фазы в полученных осадках TiO_2 , высушенных при 120°C . Установлено, что увеличение температуры осаждения диоксида титана позволяет увеличить содержание кристаллической фазы. Данный факт может быть использован для получения гидрозолей диоксида титана, разного фазового состава, что может быть востребовано для ряда областей применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.N. Murashkevich, O.A. Alisienok, I.M. Zharskii Physicochemical and Photocatalytic Properties of Nanosized Titanium Dioxide Deposited on Silicon Dioxide Microspheres / *Kinetics and Catalysis*, 2011, Vol. 52, No. 6, pp. 809–816.

UDK 539.2

Angelika Wrzeńska^{1*}, Aleksandra Wypych-Puszkarcz¹,
Izabela Bobowska¹, Agnieszka Opasińska¹,
Waldemar Maniukiewicz², and Jacek Ulański¹

¹ Lodz University of Technology, Department of Molecular Physics,
Faculty of Chemistry, Żeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland

² Lodz University of Technology, Institute of General and Ecological Chemistry,
Faculty of Chemistry, Żeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland

*183069@edu.p.lodz.pl

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LOW LOSS DIELECTRIC CERAMICS PREPARED FROM COMPOSITE OF TITANATE NANOSHEETS WITH BARIUM IONS

Ceramic nanoparticles of barium titanate are characterized by increased value of dielectric permeability (ϵ) and low loss tangent. These dielectric oxide ceramic can be classified as a modern functional nanomaterials, while synthesis, grains morphology (i.e., shape, size or size dispersion) desirable dielectric properties are crucial in dynamic developing modern electronics devices. These materials are widely studied due to their importance in electronic components such as capacitors, gate dielectrics, memories or power-storage devices. Nowadays, the main objection of research on nanoceramics is the improvement of already known systems (i.e. reducing dielectric loss and increasing dielectric permittivity) or development of new materials. Fast improvement of electronic devices required miniaturization of used components. Nanoceramics synthesized by solid state methods may not fulfill with the current material requirements.