

Студ. Е.И. Букато

Науч. рук. канд. хим. наук, ст.преп. О.А. Алисиенок  
(кафедра химии, технологии и электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ПЕПТИЗАЦИИ НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ 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  $\text{TiO}_2$ , 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.

Гидрозоли  $\text{TiO}_2$  получают различными методами: гидролиз тетрахлорида 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 ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ ) вещества. Все существующие методы имеют как ряд достоинств, так и недостатков. Получение золь гидрозольом алкоксидов титана – длительный (1–2 недели) процесс, к тому же они являются дорогими и не всегда доступными компонентами. Получение гидрозоль из органических прекурсоров не всегда позволяет обеспечить очистку полученных продуктов от остатков органических соединений. Электролиз гидролизованного тетрахлорида титана не протекает оконца и не позволяет получать золи, свободные от анионов хлора. По технико-экономическим показателям наиболее перспективным является получение золя диоксида титана пептизацией осадка, полученного из тетрахлорида титана при низких значениях рН 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  $\text{TiO}_2$ , а также условий их пептизации на коллоидно-химические свойства гидрозоль диоксида титана. Наиболее актуальным направлением развития в данной области является

получение материалов с высокой скоростью пептизации, малым эффективным диаметром частиц золя  $\text{TiO}_2$  и высокой стабильностью гидрозоля во времени.

При получении осадка  $\text{TiO}_2$  в качестве титансодержащего компонента использовали гидролизированный раствор  $\text{TiCl}_4$ . Для контроля температуры протекания процесса ( $30 - 70^\circ\text{C}$ ) было использовано термостатирование. В раствор по каплям из делительной воронки вводили 20 %-ный водный раствор карбоната аммония до необходимого значения рН. Значения рН регулировали в интервале  $5 - 7$  (данный интервал выбран на основании предварительных исследований). Суспензию перемешивали в течение одного часа. Полученный осадок фильтровали, а затем промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Пептизацию осадка диоксида титана проводили при концентрации  $\text{TiO}_2$  в золе равной 3 %. В качестве стабилизатора использовали азотную кислоту, анион которой характеризуется минимальной комплексообразующей способностью. Значение  $\text{H/Ti}$  принимали равными 1 и 0,4.

В качестве варьируемых параметров были выбраны: концентрация твердой фазы, температура процесса осаждения, рН суспензии. В образцах были определены коэффициенты фильтрации естественно уплотненного осадка ( $K_{\text{ф}}$ ) на стадии промывки от анионов хлора, удельная поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ) 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  $\text{TiO}_2$  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 рН ( $\approx 5,0 - 5,3$ ). При увеличении значения рН 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.

Содержание твердой фазы в полученном осадке составляли около 80% и изменялись в достаточно узком интервале. Независимо от рН осаждения минимальный средний эффективный диаметр частиц

золя на стадии коллоидной устойчивости колеблется в интервале 19–26 нм.

**Таблица 1 – Влияние условий синтеза образцов  $\text{TiO}_2$  на их свойства**

№ п/п	$\omega(\text{TiCl}_4)$ , мас. %	T, °C	pH сусп.	$K_{\phi}$ , см/с	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$\omega_{\text{T}}$ , %	H:Ti	$t_{\text{пепт}}$ , ч	$d_{\text{част}}$ , 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

Скорость пептизации осадков, полученных при  $\text{pH} \approx 7$  наименьшая, также существуют значительные трудности в процессе их получения на стадии отмывки. При  $\text{pH} \approx 5$  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. Таким образом, 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. Таким образом, условия процесса формирования гидрозоля диоксида титана влияют на его свойства.

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 H: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°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.

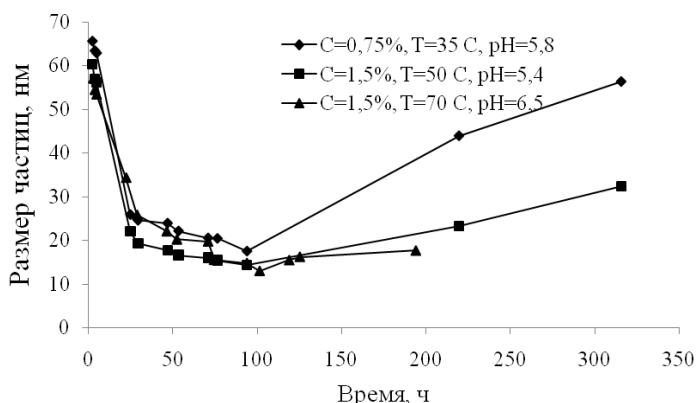


Рисунок 1 – Кинетика изменения размера частиц золь, осаждаемых при соотношении Н:Тi=1

Таблица 2 – Содержание аморфного TiO<sub>2</sub> в образцах, высушенных при 120 °С определенное методом кислотного растворения

№ п/п	Условия проведения синтеза				Содержание TiO <sub>2</sub> (аморфного)
	Концентрация TiCl <sub>4</sub> , мас. %	T, °C	V((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), 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

Также методом кислотного растворения был проведен анализ на содержание аморфной фазы в полученных осадках TiO<sub>2</sub>, высушенных при 120 °С. Концентрация раствора серной кислоты составила 1 моль/л, соотношение твердое:жидкое=1: 300, время обработки 24 часа. Полученные растворы фильтровали и определяли концентрацию ионов Ti, перешедших в раствор фотокolorиметрическим методом в виде комплекса с пероксидом водорода.

Установлено, что увеличение температуры осаждения диоксида титана позволяет увеличить содержание кристаллической фазы. Данный факт может быть использован для получения гидрозоль диоксида титана, разного фазового состава, что может быть востребовано для ряда областей применения.