

УДК 546.82

Студ. Е. И. Драчиловская
Науч. рук. проф. А. Н. Мурашкевич
(кафедра химии, технологии электрохимических производств
и материалов электронной техники, БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ

В настоящее время большое внимание уделяется созданию так называемых «умных материалов», механическими и физико-химическими свойствами которых можно управлять с помощью внешних воздействий (например, световым потоком, электрическим или магнитным полем), таких как электрореологические дисперсии (ЭРД). Они включают электрически поляризованные микро- и/или наночастицы, диспергированные в диэлектрической среде, проявляют отличные индукционно- полевые реологические свойства, включая быстрые обратимые изменения в микроструктуре суспензии под действием внешнего электрического поля. Под действием электрического поля ЭРД могут резко увеличивать вязкость и даже переходить от жидкого к твердому состоянию. В результате ЭРД дисперсии обладают широкими перспективами применения в смарт-контроле в обычных и интеллектуальных устройствах. Тем не менее, пока практическое применение ЭРД затруднено из-за их недостаточно высокого предела текучести, ухудшения их свойств при повышении температуры, и нестабильности суспензий во времени. В настоящее время большинство исследований направлено на улучшение электрореологических свойств дисперсий и создание термостабильных наполнителей. Как показано ранее, поликристаллические порошки титанатов натрия *способны* эффективно работать в качестве наполнителей ЭРД [1-3].

Титанаты натрия получали двумя методами с использованием в качестве титансодержащего компонента тетрабутоксид титана (ТБТ) и тетраизопропоксида титана (ТИПТ). Согласно методу №1 первая стадия – это гидролиз диоксида титана из органических производных. Вторая стадия – автоклавная обработка в среде 10М раствора NaOH.

В методе № 2 титанаты натрия получали гидротермальной обработкой ТБТ/ТИПТ в растворе NaOH. Автоклавную обработку проводили при температуре 150–180°C в течение 24–72 ч. Осадок фильтровали и промывали дистиллированной водой до pH = 7 с последующей сушкой при 110°C до постоянной массы.

Содержание натрия в образцах определяли методом пламенной фотометрии, величину удельной поверхности – методом адсорбционной гравиметрии.

В таблицах 1–3 представлены условия проведения синтезов и результаты исследования свойств образцов, причем большее внимание было уделено одностадийному методу получения, в котором согласно данным таблицы 1 варьировали температуру, продолжительность автоклавной обработки и соотношение между титансодержащим компонентом и гидроксидом натрия. Объем используемого стального автоклава с фторопластовым вкладышем составлял 70 мл.

Таблица 1 – Условия получения образцов

№ обр.	Мольное отношение $\text{TiO}_2:\text{NaOH}$	Условия автоклавной обработки		Масса полученного образца, г
		τ , ч	T , °C	
1*	1:30	72	150	1,88
3*	1:80	72	130	0,72
4*	1:80	48	150	0,60
5**	1:30	46	150	1,75
6**	1:30	26	150	1,86
7**	1:30	72	150	1,63
8**	1:30	72	150	1,80
9**	1:80	48	150	0,59
11**	1:68	24	180	1,13
12**	1:71	48	150	1,96
13**	1:30	24	180	1,85
14**	1:80	48	150	0,73

Примечание: * – двухстадийный синтез, ** – одностадийный синтез

Согласно результатам таблицы 2, удельная поверхность полученных образцов изменяется в интервале 129–252 м²/г. Согласно данным рентгенофазового анализа (рисунок 1), зафиксированы рефлексы, принадлежащие $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, хотя небольшая высота рефлексов свидетельствует о невысокой степени кристалличности получаемых образцов. Содержание натрия в них немного меньше, чем расчетное значение 15,2 мас.% для $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, что может быть связано с частичным удалением натрия на стадии промывки. Также результаты оценки потерь при прокаливании с учетом литературных данных [3] позволяют предположить, что наряду с процессами дегидратации образцов происходит (при 700–1000°C) их частичное разложение, сопровождаемое изменением состава и структуры.

Таблица 2 – Результаты исследования образцов

№ обр.	$S_{уд.}, м^2/г$	Содержание Na, мас. %	Потери при прокаливании $T=1000^{\circ}C$ (1ч), %	Результаты рентгенофазового анализа
1	137	9,65	-	-
3	252	9,91	-	Начало кристаллизации $Na_2Ti_3O_7$
4	197	9,80	-	-
5	199	9,99	18,40	Начало кристаллизации $Na_2Ti_3O_7$
6	188	7,95	15,79	
7	129	8,03	19,11	
8	214	7,99	10,50	-
9	195	7,43	-	-
11	187	7,48	22,45	-
12	159	7,84	15,50	-

Рентгенограммы образцов 3, 5, 6, 7 представлены на рисунке 1.

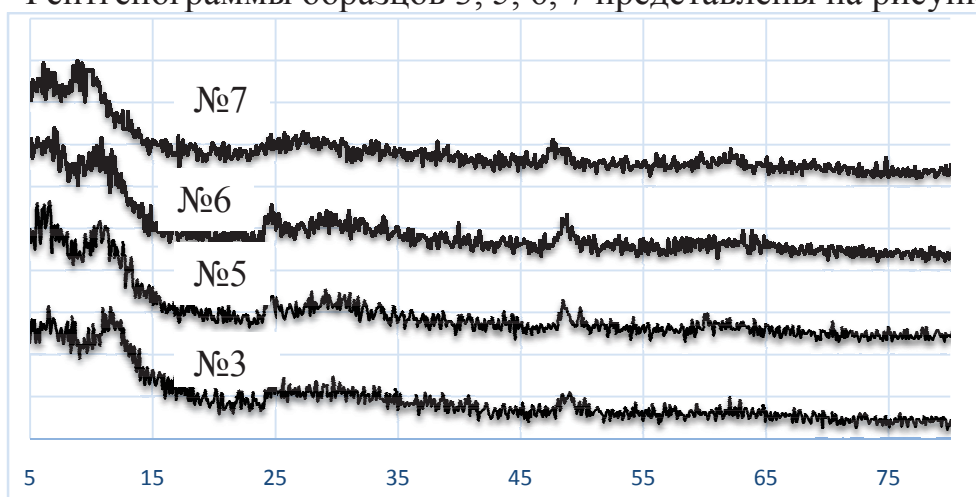


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов 3, 5, 6, 7 (номера образцов в таблице 2)

Таблица 3 – Условия термообработки и удельная поверхность титаната натрия

№ образцов	Условия термообработки				2θ г	
	Автоклавная обработка		После автоклавной обработки		до	после
	$T, ^{\circ}C$	$\tau, ч$	$T, ^{\circ}C$	$\tau, ч$		
3	130	72	450	2	252	57
5	150	45,5	450	2	199	142
6	150	26	450	2	188	130
7	150	72	450	2	129	18

Морфология титаната натрия представлена на рисунке 2.

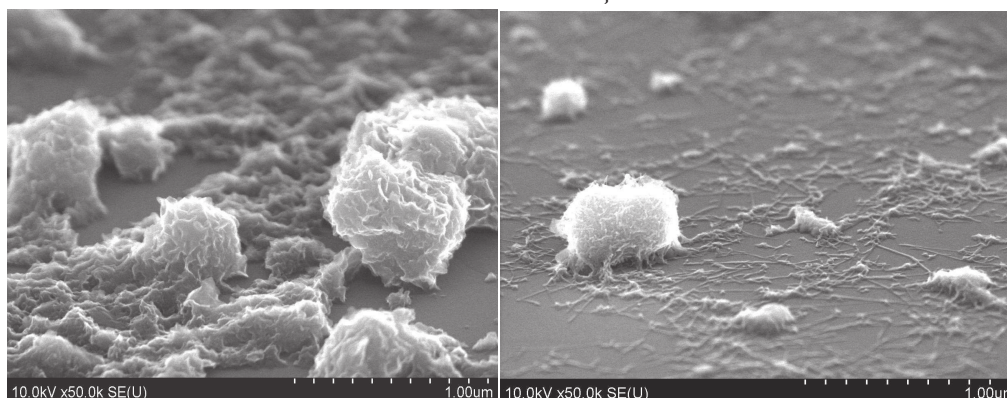


Рисунок 2 - РЭМ-изображения образцов 7 и 9 соответственно (номера образцов в таблице 2)

Как видно на рисунке 2, получаемый продукт агрегирован, фрагменты агрегатов имеют слоистую структуру. После обработки суспензии ультразвуком удалось зафиксировать, что агрегаты состоят из нанотрубок с внешним диаметром 10 нм и длиной около 100–200 нм. Более подробную морфологию нанотрубок пока установить не удалось.

На основании исследования можно сделать следующие выводы:

1. Установлена возможность получения $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ одностадийным методом с использованием алкоксидов титана и 10М раствора гидроксида натрия в условиях гидротермальной обработки. Продукт обладает развитой удельной поверхностью, которая имеет тенденцию к уменьшению с повышением температуры обработки на заключительной стадии. Необходимы дополнительные исследования по оптимизации условий гидротермальной обработки.

2. Результаты оценки состава получаемого продукта и его изменения после высокотемпературной обработки свидетельствуют о возможности удаления натрия как в процессе промывки после синтеза, так и при последующей термообработке, что необходимо учитывать при использовании его в качестве наполнителя электрореологических дисперсий.

ЛИТЕРАТУРА

1 Wang, Zh. Bionic cactus-like titanium oxide microspheres and its smart electrorheological activity / Zh.Wang, X.Song, B.Wang // J. of Chemical Engineering Journal. – 2014. – Т. 256. – С. 268–279.

2 Jianbo, Y. Electrorheological properties of titanate nanotube suspensions / Y. Jianbo, Zh. Xiaopeng // J. of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008. – Т. 329, № 3. – С. 153–160.

3 Зима, Т. М. Гидротермальный синтез наноструктурированного материала на основе TiO_2 в присутствии хитозана / Т. М. Зима, Н. И. Бакланова, А. В. Уткин // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48, № 8. – С. 935–941.