

9. Лесникович Л. А., Трофимова И. В., Ильющенко А. Ф. и др. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1999. № 1. С. 15—19.
10. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев, 1987. 216 с.
11. Уманский Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников. М., 1969. 496 с.
12. Крутько В. К., Кулак А. И., Лесникович Л. А. и др. // ЖОХ. 2007. Т. 77. № 3. С. 336—342.

УДК 661.8.018.4 : [546.284—32 : 546.824—31]

А. Н. МУРАШКЕВИЧ, О. А. АЛИСИЕНОК,  
А. С. ЛАВИЦКАЯ, И. М. ЖАРСКИЙ

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$

Композиционные материалы на основе оксидов титана и кремния являются объектами интенсивных исследований в связи с широким спектром реально действующих и потенциальных областей применения, среди которых гетерогенный катализ и фотокатализ являются важнейшими [1].

Композиты  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$  известны в виде гибридных ксеро- и аэрогелей, осажденных порошков, материалов, имеющих морфологию ядро — оболочка, или более сложных структур. Образование стехиометрических соединений в системе  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$  не зафиксировано, в то же время вопросы взаимного влияния или взаимодействия компонентов композита представляются важными, поскольку в определенной степени влияют на формирование и природу активных центров, необходимых для эффективного проявления каталитических свойств. Поскольку многие гетерогенные процессы происходят при повышенной температуре, то необходима информация о структурно-фазовых превращениях композитов при термообработке.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В большинстве известных работ по получению композитов в качестве предшественников авторы используют алкоксиды титана и кремния. Поскольку такого рода исходные компоненты требуют применения органических растворителей, достаточно дороги и не всегда доступны, в настоящей работе больший акцент сделан на использование неорганических производных титана и кремния: три- и тетрагидрохлоридов титана в качестве предшественников  $\text{TiO}_2$ , и раствора жидкого стекла, имеющего модуль 2,7 и производимого в Республике Беларусь в промышленном масштабе, в качестве источника диоксида кремния. Для сравнения получены подобные образцы из алкоксидов [2, 3]. В качестве регулятора рН дисперсионной среды мы использовали карбонат аммония, разложение которого наряду с целевым назначением позволяет создать необходи-

мый гидродинамический режим на этапе формирования структуры композита [4], либо раствор аммиака.

Основу метода получения композита составляет контролируемый совместный гидролиз титан- и кремнийсодержащих предшественников и последующие стадии поликонденсации и гелеобразования в случае ксерогелей, коагуляции в случае соосажденных композитов, в соответствии с предпочтительной структурой конечного продукта. Получение композита «ядро—оболочка» включало такие основные стадии, как синтез ядра  $\text{SiO}_2$ , золь  $\text{TiO}_2$ , осаждение оболочки на поверхность ядра [3]. Вышеуказанные разновидности композитов отличаются, главным образом, степенью гомогенизации компонентов (на молекулярном уровне для соосажденных композитов и гибридных ксерогелей и минимальной для композита «ядро-оболочка»), а также структурно-сорбционными характеристиками.

Сушку всех композитов осуществляли при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Содержание  $\text{TiO}_2$  в образцах определяли фотоколориметрически в присутствии пероксида водорода, согласно ГОСТа 2642,6—97, погрешность составляла  $\pm 0,2$  отн.%. Измерение оптической плотности проводили на КФК-3 в кювете толщиной 10 мм при  $\lambda = 440$  нм, а раствором сравнения являлась дистиллированная вода.

Структурно-сорбционные характеристики (удельную поверхность  $S_{\text{уд}}$ , сорбционный объем  $V_{\text{адс}}$ ) измеряли адсорбционным методом, используя в качестве адсорбатов азот, фенол (в виде раствора в гептане согласно ГОСТа 18307—78).

Термоаналитические исследования выполнены на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey в статической воздушной атмосфере в интервале температур  $20\text{—}980\text{ }^\circ\text{C}$  при линейном режиме нагрева образцов со скоростью 10 град/мин. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , Ni-фильтр) при комнатной температуре в диапазоне углов  $2\theta = 11\text{—}70$  град со скоростью 2 град/мин. Размер кристаллитов  $D$ , нм, оценивали по уравнению Шеррера:

$$D = \lambda / ((\beta - \beta_{\text{инстр}}) \cos\theta),$$

где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения, нм;  $\beta$  — уширение рефлекса на полувысоте пика, рад;  $\beta_{\text{инстр}}$  — инструментальное уширение рефлекса на полувысоте пика, рад;  $\theta$  — угол, град.

Величину инструментального уширения рефлекса  $\beta_{\text{инстр}}$  оценивали по рентгенограмме образца  $\text{TiO}_2$  (о. с. ч.), имеющего структуру рутила.

Кристаллизацию диоксида титана в интервале температур  $120\text{—}800\text{ }^\circ\text{C}$  изучали методом кислотного растворения, основанного на эффекте различной скорости растворения диоксида титана в аморфном и кристаллическом состоянии. Термообработку образцов проводили в течение 3, 10 и 16 ч. Исследуемый образец помещали в колбу и добавляли 1 М серную кислоту (отношение твердое : жидкое = 1 : 300), выдерживали в течение 24 ч, фильтровали и определяли фотоколориметрически в присутствии пероксида водорода концентрацию титана, перешедшего в раствор, аналогично определению валового количества диоксида титана в композитах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований (таблица) свидетельствуют о том, что из неорганических производных титана и кремния возможно получение высокодисперсных композиционных материалов, наиболее высокая удельная поверхность характерна для гибридных ксерогелей, что обусловлено преобладанием процесса гелеобразования при формировании структуры композита. Все образцы после сушки при 120 °С оказались рентгеноаморфными.

Согласно данным адсорбционных измерений, где в качестве адсорбата использовали азот (рис. 1), получены мезопористые материалы в случае соосажденных порошков и композитов «ядро  $\text{SiO}_2$  — оболочка  $\text{TiO}_2$ », а для гибридных ксерогелей характерно наличие значительной доли микропористости, о чем свидетельствует более крутой подъем изотермы в области малых значений  $P/P_0$  и то, что изотермы адсорбции и десорбции располагаются горизонтально и почти параллельны друг другу. Вид изотерм позволяет отнести их к типу IV по номенклатуре IUPAC, характерному для мезопористых образцов.

По данным термоаналитических исследований высушенных при 120 °С образцов, наиболее значительные потери масс (от 7,5 до 30,0 %) наблюдаются в интервале температур 20—300 °С, а результаты ранее выполненных исследований с использованием ИК-спектроскопии [5] свидетельствуют о том, что в данном температурном интервале удаляется преимущественно физически адсорбированная и частично химически связанная вода (координационно-связанная вода и поверхностные гидроксильные группы). При увеличении содержания  $\text{TiO}_2$  в композитах прослеживается тенденция к возрастанию потерь массы образцов при термообработке, что связано с более высокой степенью гидрофильности диоксида титана. Максимальные потери массы установлены для композита, содержащего  $\approx 70$  мол. %  $\text{TiO}_2$  и соответственно 30 мол. %  $\text{SiO}_2$ , что хорошо согласуется с литературными данными для гибридного ксерогеля  $\text{SiO}_2$ — $\text{TiO}_2$  [6].

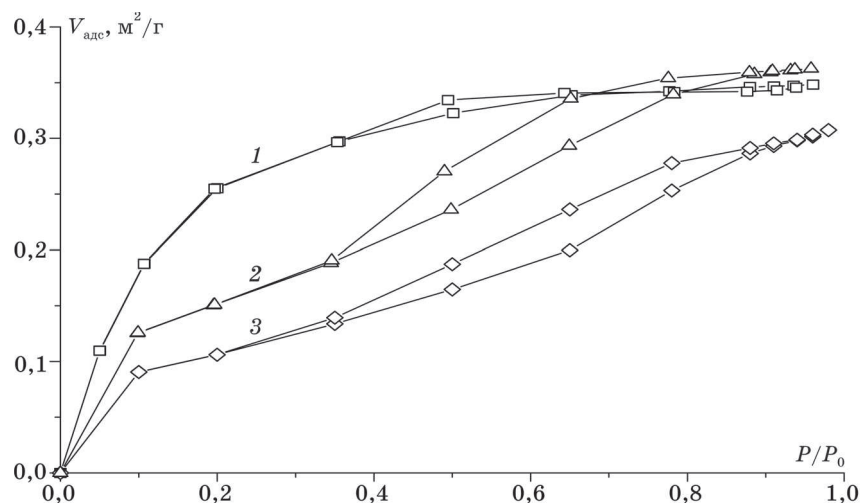


Рис. 1. Изотермы адсорбции—десорбции азота:  
1 — гибридный ксерогель; 2 — соосажденный композит;  
3 — «ядро  $\text{SiO}_2$  — оболочка  $\text{TiO}_2$ »

**Условия получения и свойства индивидуальных оксидов  
титана и кремния и композитов  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$**

Условия получения			Свойства			
Обра- зец	Si и Ti-содер- жащие компо- ненты	Состав ( $\text{TiO}_2$ : $\text{SiO}_2$ расч.), масс. %	Мол. соотношение ( $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ ) · $n\text{H}_2\text{O}$	$S_{уд}$ (фе- нол/азот), м <sup>2</sup> /г	Размер кристалли- тов, нм (T, °C)	Температу- ра начала кристалли- зации, °C
Индивидуальные оксиды						
1	$\text{TiCl}_3$	100 : 0	$\text{TiO}_2 \cdot 0,58\text{H}_2\text{O}$	111	11 (350) 30 (600)	—
2	ТИПТ	100 : 0	—	249	13 (350)	310
3	$\text{TiCl}_4$ , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	100 : 0	$\text{TiO}_2 \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$	214	12 (300) 45 (600)	—
4	Ж.ст.	0 : 100	$\text{SiO}_2 \cdot 0,98\text{H}_2\text{O}$	193	—	—
5	ТЭОС**	0 : 100	$\text{SiO}_2 \cdot 0,42\text{H}_2\text{O}$	715	—	—
6	ТЭОС, $\text{NH}_4\text{OH}$	0 : 100	—	25	—	—
Гибридные ксерогели						
7	$\text{TiCl}_3$ , ТЭОС	10 : 90	$(\text{TiO}_2+\text{SiO}_2) \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$	424/720	—	—
Соосажденные композиты						
8	ТИПТ, ТЭОС	92 : 8	$(\text{TiO}_2+\text{SiO}_2) \cdot 0,81\text{H}_2\text{O}$	302/307	10 (650) 88 (1000)	470
9	ТИПТ, ТЭОС	76 : 24	$(\text{TiO}_2+\text{SiO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$	201	—	600
10	ТИПТ, ТЭОС	50 : 50	—	378/384	5 (650); 11 (1000)	625
11	ТИПТ, ТЭОС	36 : 64	$(\text{TiO}_2+\text{SiO}_2) \cdot 0,83\text{H}_2\text{O}$	230	—	—
12	ТИПТ, ТЭОС, $\text{NH}_4\text{OH}$	12 : 88	$(\text{TiO}_2+\text{SiO}_2) \cdot 0,23\text{H}_2\text{O}$	146/126	—	—
13	$\text{TiCl}_3$ , ж.ст.	36 : 64	$(\text{TiO}_2+\text{SiO}_2) \cdot 0,76\text{H}_2\text{O}$	302	8 (800) 11 (900)	650
14	$\text{TiCl}_3$ , ж.ст. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	57:43	—	178	15 (*140)	—
Композит с морфологией «ядро $\text{SiO}_2$ — оболочка $\text{TiO}_2$ »						
15	$\text{TiCl}_4$ , ж.с.	32 : 68	$(\text{TiO}_2+\text{SiO}_2) \cdot 0,85\text{H}_2\text{O}$	228/215***	—	410
16	$\text{TiCl}_4$ , ж.с.	27 : 73	$(\text{TiO}_2+\text{SiO}_2) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	205/380***	14 (700) 30 (800)	—
17	ТБТ, ТЭОС («ядро» обр.6)	22 : 78	—	125/460***	—	—
18	$\text{TiCl}_4$ , ТЭОС** («ядро» обр.5)	27 : 73	—	503/—	—	—

\* Гидротермальная обработка в течение 10 ч; \*\* структурообразователь додециламин;  
\*\*\* удельная поверхность оболочки  $\text{TiO}_2$ .

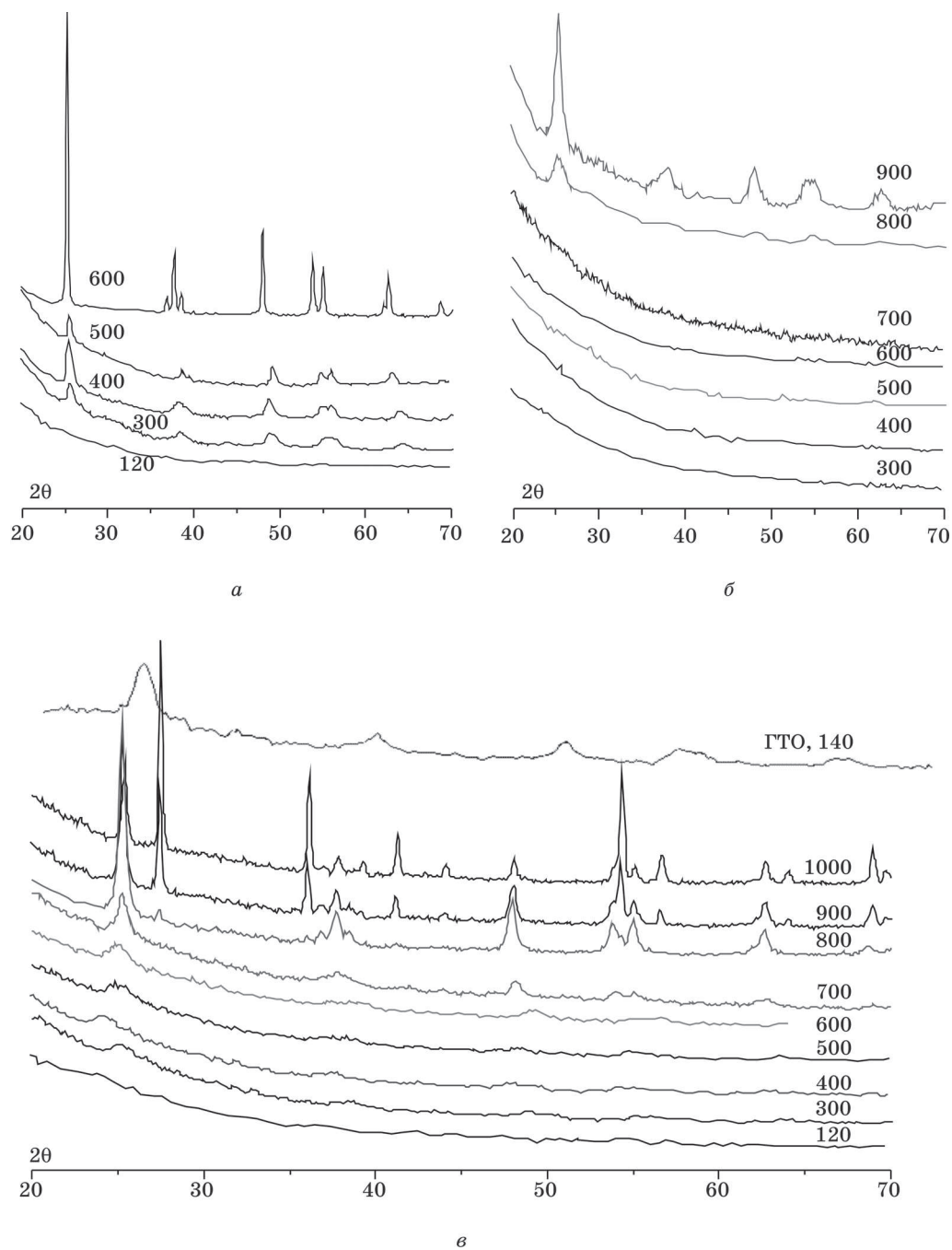


Рис. 2. Рентгенограммы композита: а —  $\text{TiO}_2$  (обр. 3 табл. 1), б — соосажденный, в — «ядро  $\text{SiO}_2$  — оболочка  $\text{TiO}_2$ » после термообработки при различных температурах, указанных на кривых (°C)

Термообработка до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  гибридных ксерогелей и сосажженных порошков, содержащих менее  $10\%$   $\text{TiO}_2$ , не приводит к кристаллизации титансодержащего компонента, что может быть обусловлено, с одной стороны, высокой степенью гомогенизации компонентов на всех этапах формирования структуры, а с другой — замещением кремния титаном в тетраэдрах  $\text{SiO}_4$  с сохранением тетраэдрической координации по кислороду. Известно [7], что такого типа замещение возможно при содержании  $\text{TiO}_2$  в композите менее  $10\%$  мол. %.

В сосажженных композитах температура начала кристаллизации титансодержащего компонента растет с уменьшением содержания  $\text{TiO}_2$ . Присутствие кремнийсодержащего компонента осложняет не только кристаллизацию  $\text{TiO}_2$  в структуре анатаза, но и его переход в термодинамически более стабильную фазу рутила.

В то же время в композите, имеющем морфологию «ядро  $\text{SiO}_2$  — оболочка  $\text{TiO}_2$ », начало кристаллизации титансодержащего компонента по температурным границам приближается к аналогичному процессу для индивидуального  $\text{TiO}_2$ . Установленные в данном случае особенности кристаллизации титансодержащего компонента связаны с влиянием текстурных параметров оболочки диоксида титана на процесс кристаллизации. Об этом свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа продуктов термообработки (рис. 2), которые хорошо согласуются с результатами исследования растворения продуктов термообработки в  $1\text{ M}$  растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Кинетические данные (рис. 3) свидетельствуют о том, что кристаллизация индивидуального  $\text{TiO}_2$  при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  практически завершается в течение  $3\text{ ч}$ , в то время как для  $\text{TiO}_2$ , находящегося на поверхности ядра  $\text{SiO}_2$ , кристаллизация протекает только на одну треть. Еще медленнее протекает кристаллизация  $\text{TiO}_2$  в сосажженном композите.

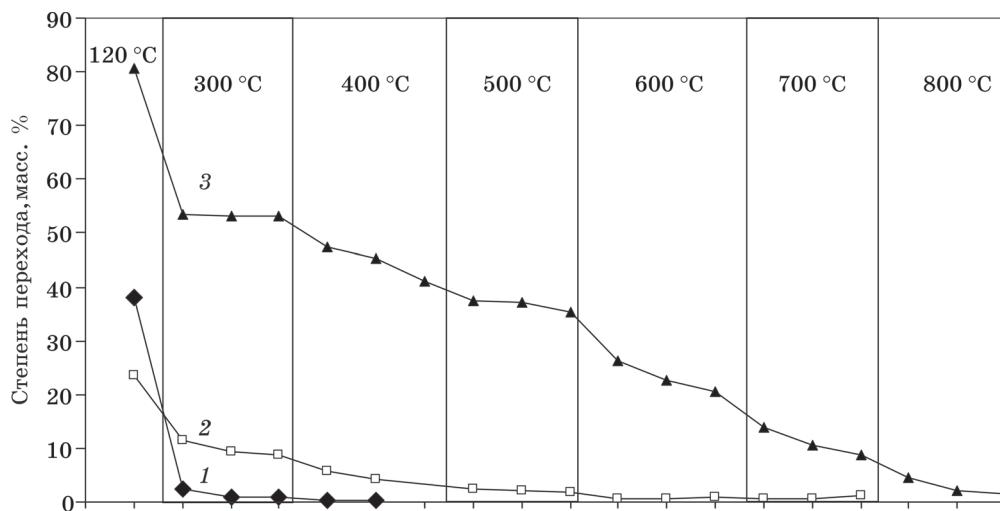


Рис. 3. Степень перехода диоксида титана в  $1\text{ M}$  раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  
1 —  $\text{TiO}_2$ ; 2 — композит «ядро  $\text{SiO}_2$  — оболочка  $\text{TiO}_2$ »; 3 — сосажженный композит  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Точки на кривых в пределах указанных температур соответствуют продолжительности термообработки соответственно  $3, 10$  и  $16\text{ ч}$

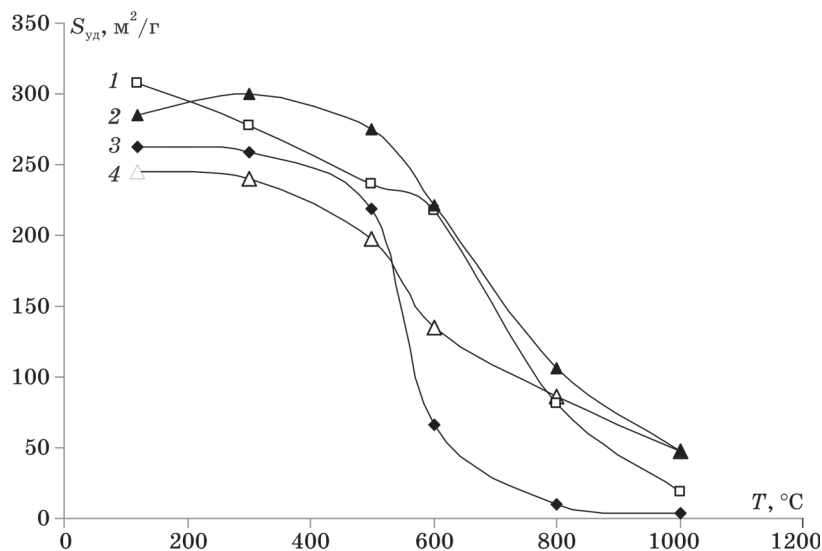


Рис. 4. Влияние температуры на удельную поверхность индивидуальных оксидов и композита  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$  с различной морфологией: 1 — соосаженный; 2 —  $\text{SiO}_2$  («ядро»); 3 —  $\text{TiO}_2$ ; 4 — «ядро  $\text{SiO}_2$  — оболочка  $\text{TiO}_2$ »

Термообработка индивидуальных оксидов титана и кремния, композита, имеющего различную морфологию, сопровождается уменьшением удельной поверхности (рис. 4). Менее стабилен в этом отношении индивидуальный  $\text{TiO}_2$ , что обусловлено протеканием процесса его кристаллизации. Следует отметить, что термообработка соосаженного композита сопровождается увеличением степени взаимодействия оксидов титана и кремния с формированием связей  $\text{Si—O—Ti}$  [5], что препятствует кристаллизации титансодержащего компонента и тем самым повышает устойчивость текстурных параметров композита при термообработке. В этом же направлении действует и гидротермальная обработка соосаженного композита, способствующая формированию более развитой пористой структуры, устойчивой к последующему термическому воздействию.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны способы получения мезопористых композитов  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$  с развитой удельной поверхностью в виде соосаженных порошков, гибридных ксерогелей, композитов «ядро  $\text{SiO}_2$  — оболочка  $\text{TiO}_2$ ». Показано, что при их термообработке протекают процессы дегидратации, кристаллизации титансодержащего компонента, и уменьшение в этой связи удельной поверхности. Термостабильность композитов в плане сохранения удельной поверхности определяется соотношением компонентов и морфологическими особенностями структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Холдеева О. А., Трухан Н. Н. // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 5. С. 460—483.
2. Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 2. С. 5—11.
3. Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Лавицкая А. С., Жарский И. М. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 2. С. 16—19.
4. Пат. РБ № 11712. МПК В01J 21/00. Способ получения композита на основе оксидов титана и кремния // А. Н. Мурашкевич, А. С. Лавицкая. Заявл. 5.10. 2007. Опубл. 22.12. 2008.
5. Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С., Баранникова Т. И., Жарский И. М. // ЖПС. 2008. Т. 75, № 5. С. 724—728.
6. Микушкина Ю. В., Шишмаков А. Б., Мацкевич В. В. и др. // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53, № 10. С. 667—1671.
7. Wallidge G. W., Anderson R., Mountjoy G. et al. // J. Mat. Sci. 2004. Vol. 39. P. 6743—6755.

УДК 666.1: 621.9.025.7.004.8

И. И. КУРИЛО, А. А. ЧЕРНИК,  
И. М. ЖАРСКИЙ

НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ  
ТРОЙНОГО СПЛАВА Co—Cu—Sn

В настоящее время синтетические алмазные порошки находят применение в различных областях техники, в основном при изготовлении абразивного инструмента и паст. Для обработки твердых сплавов, природных строительных материалов, кварца, полупроводников на предприятиях нашей республики широко используется алмазный инструмент на основе сплавов меди, железа, кобальта.

Высокая стоимость синтетических алмазов, устойчивая потребность промышленности в алмазном сырье обуславливают необходимость разработки высокоэффективных технологий рекуперации алмазов из лома и отходов инструментального производства. Для этих целей наиболее перспективным является использование электрохимических методов, которые позволяют не только рекуперировать алмазы, но и извлекать металлические компоненты в виде катодных осадков и химических соединений, пригодных для дальнейшего использования.

Целью работы явилось исследование кинетики и механизмов начальной стадии анодного окисления в сернокислых растворах тройного сплава Co—Cu—Sn (Co — 87,7 %, Cu — 10,8 %, Sn — 1,5 %). Использование сернокислых электролитов является наиболее целесообразным с точки зрения технологичности и экологической безопасности: в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> процессы анодного окисления сплава Co—Cu—Sn протекают с достаточно высокими скоростями и не сопровождаются образованием экологически опасных побочных продуктов.