

О.Е. Тарасенко, магистрант 1 курса  
Э.Л. Сысоева, студент 3 курса  
Р.И. Ташниязов, студент 1 курса  
направления «Химическая технология»  
Е.В. Третьяченко, доц., к-д хим. наук  
М.А. Викулова, доц., к-д хим. наук  
(СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов)

## **СИНТЕЗ ГОЛЛАНДИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ТИТАНАТОВ КАЛИЯ АЛЮМИНИЯ**

Микропористые оксиды играют значительную роль в развитии науки и техники. Оксиды со структурой голландита являются одними из важных представителей микропористых соединений. Они описываются формулой  $A_xMO_2$  и имеют частично заполненные d-состояния в каркасе. Для них характерны следующие особенности структуры: (1) в этом типе оксидов структурная единица – октаэдры  $MO_6$  соединяются по краям и углам, образуя характерный квадратный туннель, параллельный единственной оси, при этом размер туннеля сильно зависит от размера катионов М; (2) катионы А занимают межузельные пустоты и окружены восемью атомами кислорода; (3) катионы А часто являются нестехиометрическими, что приводит к смешанному валентному состоянию катионов М; и (4) различные свойства катионов А и М, особенно переменная валентность и подвижность катиона туннеля, делают подобные оксиды многофункциональными материалами.

Известные на данный момент методы синтеза материалов со структурой голландита отличаются сложностью исполнения, труднодоступностью реагентов и низким варьированием состава [1-3].

В связи с этим поиск новых методов синтеза голландитоподобных твердых растворов является перспективной и востребованной задачей.

Указанные соединения можно синтезировать на основе полититаната калия (ПТК), обладающего слоистой и развитой структурой, позволяющей осуществлять его модифицирование различными способами и получать продукты заданного состава и структуры. Технология включает два этапа. Первый представляет собой химическое модифицирование по технологически простой и доступной растворной методике. Второй – кальцинирование при относительно низких температурах. Особенность и преимущество предлагаемой технологии обусловлена наличием этапа

модифицирования ПТК в водных растворах солей различных металлов на первом этапе, что позволяет получать конечные продукты различного состава с варьируемым содержанием структурообразующего металла за счет изменения рН и концентрации модифицирующего раствора.

Целью данной работы является отработка методики синтеза голландитоподобных твердых растворов на основе сложных титанатов калия алюминия.

Модифицирование полтитаната калия проведено в водных растворах сульфата алюминия  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  при концентрации 0,01 моль соли/10 г ПТК и значениях рН = 7,0 и рН = 10,4. Выбор величин водородного показателя обусловлен расчетом рН начала образования гидроксида алюминия через произведение растворимости (ПР) (табл. 1).

Таблица 1. рН начала образования гидроксида алюминия в зависимости от типа диссоциации  $Al(OH)_3$

Соединение	ПР	рН
$Al(OH)_3 (AlOH^{2+}, 2OH^-)$	$10^{-23}$	7,0
$Al(OH)_3 (H^+, AlO_2^-)$	$1,6 \cdot 10^{-13}$	10,4

Алюминий, обладая амфотерными свойствами, может диссоциировать по типу основания и по типу кислоты, что объясняет несколько значений ПР и рН.

Система суспензия ПТК – водный раствор сульфата алюминия со скорректированным рН выдержана при постоянном перемешивании в течение 4 часов. Затем дважды промыта дистиллированной водой методом декантации. Продукт высушен при температуре 60 °С и отожжен при температуре 900 °С.

Фазовый состав полученных продуктов исследован методом рентгеновской фазовой дифракции на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific (Швейцария). Рентгеновские дифрактограммы представлены на рисунке 1.

Видно, полученные системы являются гетерофазными, включающими, помимо алюминий-содержащего голландита, еще кристаллическую фазу анатаза и гексатитаната калия, что объясняется условиями синтеза. Недостаток ионов алюминия и калия в растворе приводит к формированию  $TiO_2$ . При избыточной концентрации ионов  $K^+$  в модифицирующем растворе (рН = 10,4 получено добавлением раствора КОН) образуется отдельная  $K_2Ti_6O_{13}$ . Необходимо отметить, что в модифицирующем растворе после взаимодействия с ПТК при рН = 7,0 ионы алюминия по реакции с

алюмином не обнаруживаются. А при в растворе с рН = 10,4 остаточная концентрация алюминия, измеренная спектрофотометрическим методом, составляет  $7,51 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Скорректируя рН, можно добиться получения однофазной системы.

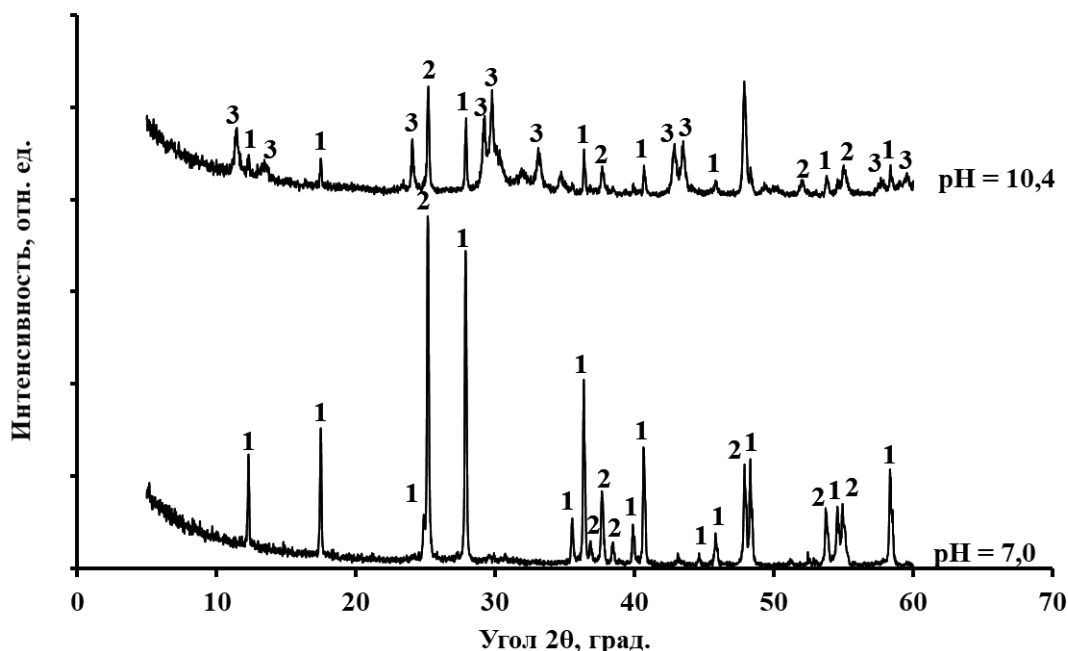


Рисунок 1 – рентгеновские дифрактограммы голландитоподобных твердых растворов на основе полититанатов калия, модифицированных алюминием при рН = 7,0 и рН = 10,4

(1 –  $K_{1.5}(Al_{1.5}Ti_{6.5})O_{16}$ ; 2 –  $TiO_2$  (анатаз); 3 –  $K_2Ti_6O_{13}$ )

Таким образом, полититанат калия представляет собой хороший прекурсор для получения гомо- и гетерофазной керамики различного состава.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Grote R. et al. Radiation tolerant ceramics for nuclear waste immobilization: Structure and stability of cesium containing hollandite of the form  $(Ba, Cs)_{1.33}(Zn, Ti)_8O_{16}$  and  $(Ba, Cs)_{1.33}(Ga, Ti)_8O_{16}$  // Journal of Nuclear Materials. – 2019. – V. 518. – P. 166-176.
2. Grote R. et al. Compositional control of tunnel features in hollandite-based ceramics: structure and stability of  $(Ba, Cs)_{1.33}(Zn, Ti)_8O_{16}$  // Journal of materials science. – 2019. – V. 54. – №. 2. – P. 1112-1125.
3. Aubin-Chevaldonnet V. et al. Preparation and characterization of  $(Ba, Cs)(M, Ti)_8O_{16}$  ( $M = Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, Mg^{2+}$ ) hollandite ceramics developed for radioactive cesium immobilization // Journal of nuclear materials. – 2007. – V. 366. – №. 1-2. – P. 137-160.