

СЕЛЕКТИВНОЕ ТРАВЛЕНИЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В КОМПОЗИТАХ «ЯДРО SiO_2 – ОБОЛОЧКА TiO_2 »

На сегодняшнее время одним из наиболее широко изучаемых материалов, обладающих рядом уникальных свойств является диоксид титана, получаемый в виде порошков, гелей, золь, монолитов, нанотрубок, а также композиционных материалов на его основе. Полые микросферы диоксида титана обладают всем комплексом свойств этого вещества: низкой токсичностью, химической устойчивостью, каталитической и фотокаталитической активностью, уникальными сорбционными свойствами, относительно невысокой стоимостью, возможностью широкого варьирования размеров и параметров поверхности частиц.

В качестве базового метода получения полых сферических частиц в работе был выбран метод щелочного селективного травления ядра в предварительно полученных композитах ядро-оболочка.

Основными достоинствами данной морфологии ядро-оболочка являются: -возможность регулирования дисперсности частиц в целом и дисперсности диоксида титана на поверхности;

-варьирование содержания TiO_2 ,

- высокая удельная поверхность композиционных материалов;

-регулируемая плотность частиц

Метод получения композитов «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » включает следующие стадии: получение золя TiO_2 гидролизом раствора тетрахлорида титана с последующей пептизацией в водном растворе азотной кислоты. Синтез диоксида кремния осуществляется методом гидролиза жидкого стекла в присутствии щелочного осадителя. Далее проводится осаждение наноразмерных частиц диоксида титана на микроразмерные частицы диоксида кремния в режиме гетероадагуляции при контролируемых условиях. Затем производится сушка при температуре 110°C . Из сушильного шкафа высушенный продукт поступает в высокотемпературную печь для прокаливания при температуре 700°C и времени 3ч.

Для получения полых наночастиц диоксида титана композиты «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » подвергали обработке в растворах NaOH . Диоксид титана практически не взаимодействует с гидроксидом натрия даже при нагревании, в то время как реакция с диоксидом кремния протекает при стандартных условиях. Перед обработкой

раствором NaOH композит прокачивали при 700°C 3 часа. Травление ядра проводилось в растворе с интервалом концентраций от 0,1 до 0,7 моль/л в течение от 3 до 5 часов.

Исходные дисперсии и полученные материалы были исследованы методами адсорбционной гравиметрии для определения удельной поверхности и сорбционного объема, определение удельной поверхности методом адсорбции фенола из раствора фенола в гептане. Количественный состав композита определяли по результатам химического анализа на диоксид титана пероксидом водорода в кислой среде, а также методом EDX (на микроскопе фирмы Hitachi). Определение диаметра частиц золя диоксида титана осуществляли методом Рэлея. Микрофотографии порошков получали методом сканирующей электронной микроскопии при напряжении 15 кВ, на микроскопе Hitachi.

По изотермам адсорбции-десорбции азота на композите со структурой ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 (рисунок 1) можно сказать, что у всех образцов наблюдается наличие петли гистерезиса, что характерно для мезопористых образцов 4 типа. Удельная поверхность ядра составляет 180 м²/г, композита 210 м²/г. Сорбционная емкость композита больше, чем у ядра.

После травления композита в 0,1 М щелочном растворе происходит значительное увеличение сорбционного объема, характер распределения пор в образцах изменяется – наблюдается наличие микропористости в области высоких давлений. Увеличение продолжительности обработки приводит к изменению характера пористости. При времени обработки 5 часов микропористости в образцах не наблюдается, что вероятно является следствием полного удаления ядра диоксида кремния из структуры и наличия в образце преимущественно макропористого диоксида титана.

В ИК спектре исходного образца ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 преобладает диоксид кремния. В спектре композита наблюдается характерная для диоксида кремния полоса при 1092 см⁻¹, характеризующие связи кремний-кислород-титана полоса при 957 см⁻¹ выражена слабо, что говорит о наличии ограниченного взаимодействия между компонентами композиционного материала – только на границе раздела между ядром и оболочкой.

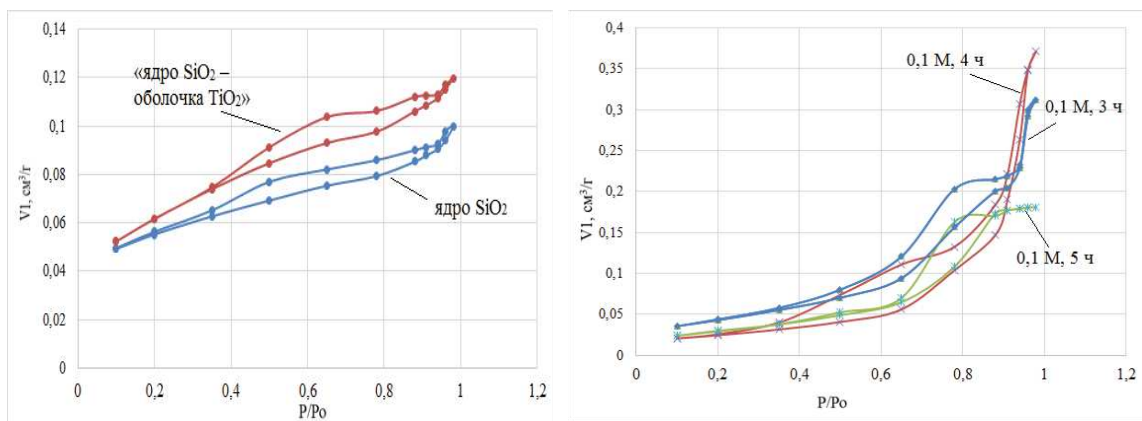


Рисунок 1 – Изотермы сорбции азота различных образцов: «ядра», композита «ядро-оболочка», композита после селективного травления в гидроксиде натрия 0,1 М концентрации в течение указанного времени

С увеличением количества диоксида титана в композите происходит существенное уменьшение интенсивности полос поглощения валентных колебаний связи Si–O–Si и сдвиг их максимумов в низкочастотную область. Полоса 1092 см^{-1} , соответствующая симметричным валентным колебаниям связи Si–O–Si, практически исчезает, что свидетельствует об разрушении тетраэдров SiO_4 , вероятно, за счет взаимодействия с диоксидом натрия. Для всех ИК спектров характерно наличие полос поглощения в областях $1620\text{—}1650$ и $3400\text{—}3440\text{ см}^{-1}$, принадлежащих деформационным колебаниям молекул адсорбированной и, возможно, координационно связанной воды.

По результатам энергодисперсионного анализа также очевидно, что соотношение между оксидами кремния и титана существенно изменяется при обработке в щелочном растворе, то есть происходит удаление диоксида кремния, в то время как содержание диоксида титана увеличивается.

Таблица – Элементарный состав образцов до обработки в щелочном растворе и после.

Содержание компонентов	Без обработки	0,3 М, 3 ч	0,5 М, 3 ч	0,7 М, 3 ч
Si, ат. %	25,2	22,33	19,13	14,47
Ti, ат. %	8,09	8,37	11,54	9,99
Соотношение Si/Ti, отн. ед	3,11	2,67	1,66	1,45

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (рисунок 2), обработка композита ядро-оболочка в растворах гидроксида натрия приводит к разрушению структуры. При этом как видно на микрофотографиях полученных порошков отчетливо видны вогнутые поверхности, а также их элементы.

Для образцов обработанных гидроксидом натрия при концентрации 0,1 моль/л в течение 3 часов удалось сохранить сферическую структуру. При этом содержание диоксида кремния уменьшается на 15-20 %.

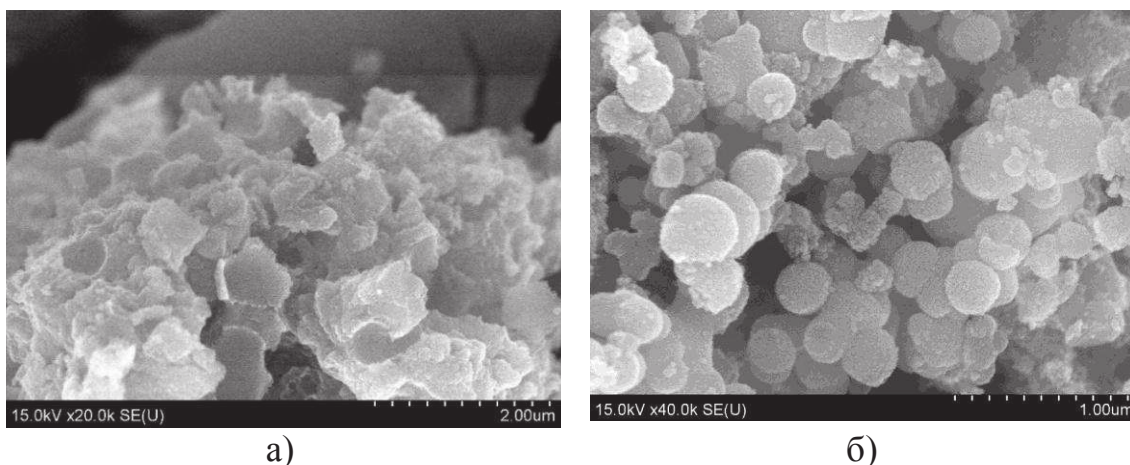


Рисунок 2 – Микрофотографии композита «ядро-оболочка» после селективного травления в растворе гидроксида натрия в различных режимах: а) 0,3 М 5 ч, б) 0,1 М 3 ч

По результатам проведенных исследований нужно отметить, что для судя по полученным тенденциям для получения сферических полых частиц диоксида титана и более полного удаления ядра из композита необходимо подбирать корреляцию между режимом термообработки и содержанием диоксида титана в композите. Это позволит увеличить прочность такой структуры и, вероятно, позволит сохранять форму первичных частиц при более жестких режимах травления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мурашкевич, А.Н. Физико-химические и фотокаталитические свойства наноразмерного диоксида титана, осажденного на микросферах диоксида кремния / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. № 6. – С. 830-837.
2. Murashkevich, A. N. Nanoscale composite materials in the system SiO_2 – TiO_2 / A.N. Murashkevich, O.A. Alisienok, I.M. Zharskiy, E.K. Yukhno // J. Sol-Gel Sci. Tech. – 2013. – V. 65, I. 3. – P. 367 – 373.