

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ АЛЮМИНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

Оксиды на основе титана обладают разнообразным набором функциональных свойств и имеют большое технологическое значение. Простой бинарный оксид  $TiO_2$  существует в трех полиморфных модификациях, таких как рутил, анатаз и брукит, которые широко изучены и находят применение в оптике, каталитических и фотокаталитических областях, солнечных элементах, как диэлектрические материалы. При этом сложные оксиды на основе титана и щелочных, щелочноземельных, переходных и других металлов могут обладать рядом уникальных электрофизических и магнитных свойств [1].

Целью данной работы является исследование влияния условий модифицирования полититаната калия на фазовый состав алюминий-содержащих керамических материалов на его основе.

Модифицирование полититаната калия проведено в водных растворах сульфата алюминия  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  при различных химических условиях ( $C(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O) = 0,01$  и  $0,1$  моль/л; pH от 6,0 до 10,0) с последующим отжигом для получения керамических материалов при 600 и 900 °С.

Выбор величин водородного показателя обусловлен расчетом pH начала образования гидроксида алюминия через произведение растворимости (ПР) и данных, полученных с помощью программного обеспечения HYDRA: Hydrochemical Equilibrium Constant Database и MEDUSA: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms для разных концентраций водного раствора сульфата алюминия (рис. 1).

Алюминий обладает амфотерными свойствами и может диссоциировать одновременно по типу кислоты и основание, что объясняет несколько значений ПР и, как следствие, соответствующего pH.[2] Форма алюминия в растворе оказывает непосредственное влияние на процессы фазообразования при отжиге модифицированных полититанатов калия.[3]

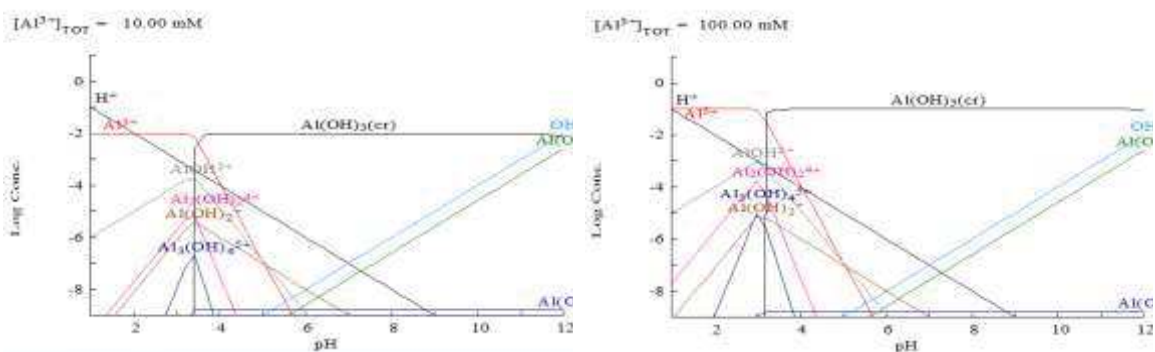


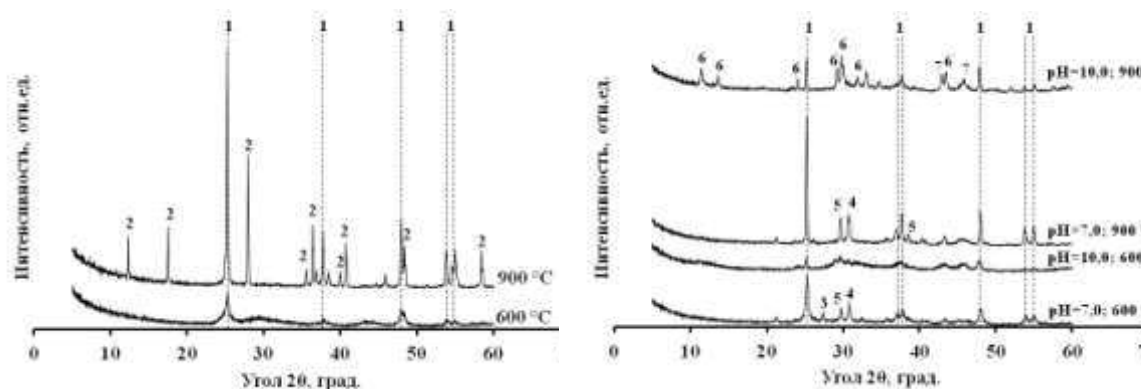
Рисунок 1 – Химическая диаграмма зависимости логарифма концентраций различных форм алюминия в растворе с разной концентрацией модифицирующей соли от рН

рН системы суспензия ПТК – водный раствор сульфата алюминия скорректирован до нужного значения добавлением раствора КОН с концентрацией 1 моль/л, которая впоследствии выдержана при постоянном перемешивании в течение 4 часов. Затем дважды промыта дистиллированной водой методом декантации. Продукты высушены и отожжены при определенной температуре. [4]

Фазовый состав полученных продуктов исследован методом рентгеновской фазовой дифракции на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific (Швейцария) и представлен на рисунке 2.

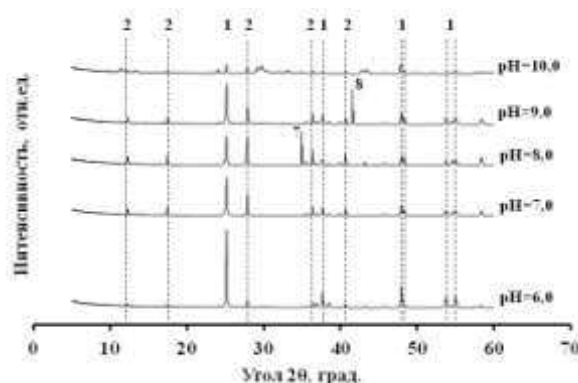
Синтезированные материалы являются гетерофазными и содержат в качестве основной кристаллической фазы диоксид титана в модификации анатаз, что обусловлено недостатком ионов алюминия и калия в составе прекурсоров при определенных условиях модифицирования или недостаточной температурой отжига для кристаллизации соединений другого состава и структуры. [5]

При температуре отжига 900 °С и концентрации раствора 0,01 моль/л, помимо анатаза, обращает на себя внимание образование алюминий-содержащего соединения со структурой голландита с химической формулой  $K_{1.5}(Al_{1.5}Ti_{6.5})O_{16}$ . С увеличением рН от 7,0 до 10,0 интенсивность рефлексов, относящихся к фазе голландита, уменьшается. Это связано с амфотерными свойствами алюминия, что приводит к закономерному уменьшению его содержания в продукте, полученном при более высоком значении рН. При этом появляется фаза гексатитаната калия в результате избыточного содержания калия.



А

Б



В

Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы керамических материалов на основе полтитанатов калия, модифицированных в водных растворах сульфата алюминия (III) с концентрацией 0,01 моль/л и pH = 7,0 (А), 0,1 моль/л (Б) и при различных значениях pH при концентрации 0,01 моль/л и температуре отжига 900 °С (В)

(1 –  $\text{TiO}_2$  (анатаз), 2 –  $\text{K}_{1.5}(\text{Al}_{1.5}\text{Ti}_{6.5})\text{O}_{16}$ ; 3 –  $\text{TiO}_2$  (рутил); 4 –  $\text{TiO}_2$  (брукит); 5 –  $\text{AlO}(\text{OH})$ ; 6 –  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ; 7 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 8 –  $\text{Ti}_{0.374}\text{O}_{0.5}(\text{OH})_{0.5}$ )

При температуре отжига 600 °С преобладают фазы  $\text{TiO}_2$  различных модификаций, так как вероятно данная температура недостаточна для кристаллизации продуктов иного состава. При температуре 900 °С и концентрации модифицирующего раствора 0,1 моль/л появляются фазы гидроксида и оксида алюминия, что можно объяснить их высоким содержанием в модифицированном прекурсор.

Таким образом, полтитанат калия представляет собой хороший прекурсор для получения гомо- и гетерофазной керамики различного состава, которую можно синтезировать, корректируя концентрацию и pH модифицирующего раствора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Xu C.Y., Zhen L., Zhang Q., Tang J., Qin L.C., Microstructural characterization of single-crystalline potassium hollandite nanowires // *Materials Characterization*, 2008, Vol. 59(12). P.1805-1808.

2. Grote R. et al. Radiation tolerant ceramics for nuclear waste immobilization: Structure and stability of cesium containing hollandite of the form  $(\text{Ba}, \text{Cs})_{1.33}(\text{Zn}, \text{Ti})_8\text{O}_{16}$  and  $(\text{Ba}, \text{Cs})_{1.33}(\text{Ga}, \text{Ti})_8\text{O}_{16}$  // *Journal of Nuclear Materials*, 2019, Vol. 518. – P. 166-176.

3. Grote R. et al. Compositional control of tunnel features in hollandite-based ceramics: structure and stability of  $(\text{Ba}, \text{Cs})_{1.33}(\text{Zn}, \text{Ti})_8\text{O}_{16}$  // *Journal of materials science*, 2019, Vol. 54. – №. 2. – P. 1112-1125.

4. Aubin-Chevaldonnet V. et al. Preparation and characterization of  $(\text{Ba}, \text{Cs})(\text{M}, \text{Ti})_8\text{O}_{16}$  ( $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$ ) hollandite ceramics developed for radioactive cesium immobilization // *Journal of nuclear materials*, 2007, Vol. 366. – №. 1-2. – P. 137-160.