

УДК 541.182:546.824-31

**А. Н. МУРАШКЕВИЧ, О. А. АЛИСИЕНОК,
И. М. ЖАРСКИЙ**

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА

Гидрозоли диоксида титана являются полупродуктами при получении нанопорошков, применяемых в качестве пигментов, наполнителей для бумаг и пластиков, адсорбентов, оптических, сенсорных и мембранных покрытий [1—3], фотокатализаторов и катализаторов в процессах разложения воздушных загрязнителей (NO_x , ароматические хлор-, фторсодержащие углеводороды), токсичных компонентов сточных вод [4—6]. Известно несколько методов синтеза гидрозолей диоксида титана: гидролиз тетраоксида титана и последующее электрохимическое удаление хлора из раствора [2], гидролиз органических и неорганических производных титана с использованием в качестве стабилизатора различных кислот [1], получение диоксида титана в виде гидратированного осадка с последующей его пептизацией [3]. Наиболее важные свойства получаемых золей: размер, структура и заряд частиц, их стабильность во времени. Первый из упомянутых методов не позволяет получать золи, свободные от анионов хлора. Получение золей гидролизом алкоксидов титана — длительный (1—2 недели) процесс, к тому же они являются дорогими и не всегда доступными компонентами. К сожалению, сейчас отсутствует надежная и простая методика получения концентрированных золей диоксида титана, а золи, получаемые известными методами, характеризуются сравнительно низкой агрегативной устойчивостью.

Целью данной работы является исследование влияния условий получения золей и осадков TiO_2 , условий пептизации последних на свойства гидрозоля диоксида титана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовали два основных метода получения гидрозолей диоксида титана: гидролиз титансодержащего компонента с образованием золя и пептизацию предварительно полученных осадков гидратированного диоксида титана.

В первом случае титансодержащим компонентом являлся тетрабутоксид титана (ТБТ), к которому добавляли концентрированную хлороводородную кислоту ($[\text{H}]/[\text{Ti}] = 0,2$, где $[\text{H}]/[\text{Ti}]$ — молярное отношение водорода и TiO_2), а далее по каплям воду.

При получении золя TiO_2 вторым методом проводили осаждение диоксида титана карбонатом аммония в условиях интенсивного перемешивания из растворов тетра- или трихлорида титана, фильтрацию, промывку осадков до отрицательной реакции на ион хлора и последующую пептизацию при перемешивании в присутствии азотной кислоты ($[\text{H}]/[\text{Ti}] = 0,2—0,8$).

Удельную поверхность осадков, высушенных до постоянной массы при 120 °С, измеряли методом адсорбции фенола из раствора в гептане. Оптические характеристики золей были исследованы на спектрофотометре Metertech SP8001 при концентрации твердой фазы 0,2 мас. % TiO_2 [1] и затем рассчитаны эффективные диаметры частиц золей.

Фотокаталитическую активность золей TiO_2 оценивали по реакции разложения Родамина FL-BW — аминоксантенового красителя, широко применяемого в текстильной промышленности и являющегося нежелательным компонентом сточных вод и в этой связи значимым фактором в загрязнении окружающей среды. Начальная концентрация Родамина составила 10^{-5} М, концентрацию золя изменяли в интервале от $5 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-4} М TiO_2 . В качестве источника УФ-излучения использована ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Золи, полученные гидролизом ТБТ в присутствии хлороводородной кислоты и высушенные при комнатной температуре, обладали свойством самопроизвольно пептизироваться и сохранять размер частиц (10—15 нм) в течение 10 месяцев. Длительность процесса получения золя в данном случае составляла 7—9 дней. Поскольку сушка при комнатной температуре — длительный и малопродуктивный процесс, то проверена возможность дегидратации золей при более высоких температурах. Сушка золя при температуре 40 °С позволяла получать ксерогели, способные к пептизации, однако золь характеризовался повышенной мутностью и большим размером частиц (от 50 до 95 нм). Увеличение температуры сушки до 90 °С или СВЧ-обработка приводят к полной потере образцами способности к самопроизвольной пептизации.

В таблице представлены результаты исследования осадков гидратированного диоксида титана, полученных из растворов три- и тетрахлорида титана, используемых в дальнейшем для получения золей пептизацией. Все образцы

Условия осаждения и основные свойства TiO_2

Образец	Исходные компоненты	Конц. тв. фазы в пересчете на оксид, мас. %	pH	$S_{уд}$, м ² /г	Примечание
1	TiCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1,7	7,4	249	осадок
2	TiCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1,7	7,7	234	осадок
3	TiCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	2,2	8,0	245	осадок
4	TiCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3,5	6,0	214	осадок
5	TiCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3,6	5,0	—	осадок
6	TiCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3,7	4,5	208	гель

осажденного диоксида титана имеют развитую поверхность. Для осадка, полученного из тетрахлорида титана, прослеживается тенденция к росту удельной поверхности с увеличением рН осаждения. При этом концентрация дисперсной фазы снижается (до двух раз в условиях эксперимента), что может свидетельствовать о некотором увеличении дисперсности осадка. К тому же диоксид титана, полученный при рН 4,5, является гелеобразным в отличие от продуктов, осажденных при более высоких значениях рН, что позволяет предположить формирование в данных условиях агрегатов первичных частиц меньшего размера, которые будут пептизироваться с большей скоростью.

Пептизацию осадка диоксида титана, полученного из раствора трихлорида титана, проводили при концентрации диоксида титана в золе 5,8 мас. %. Так как для титана характерна высокая комплексообразующая способность, то принимали во внимание, что кислота, используемая в качестве стабилизатора, должна быть сильной, чтобы обеспечить необходимый заряд частиц золя, однако анион кислоты не должен образовывать прочных комплексов с титаном. В этой связи в качестве стабилизатора использовали азотную кислоту, анион которой характеризуется минимальной комплексообразующей способностью по отношению к титану в ряду $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{F}^-$ [3]. Значение H/Ti варьировали в интервале 0,2—0,8.

Как видно на рис. 1, пептизация осадка при концентрации кислоты, соответствующей $[\text{H}]/[\text{Ti}] = 0,2$, не приводит к образованию однородного золя в исследованном временном интервале (160 ч). Невысокий период стабильности золя и снижение его длительности при увеличении отношения H/Ti , по всей видимости, связаны с высокой концентрацией анионов NO_3^- . Оптимальным с точки зрения стабилизации свойств золя во времени на данном этапе

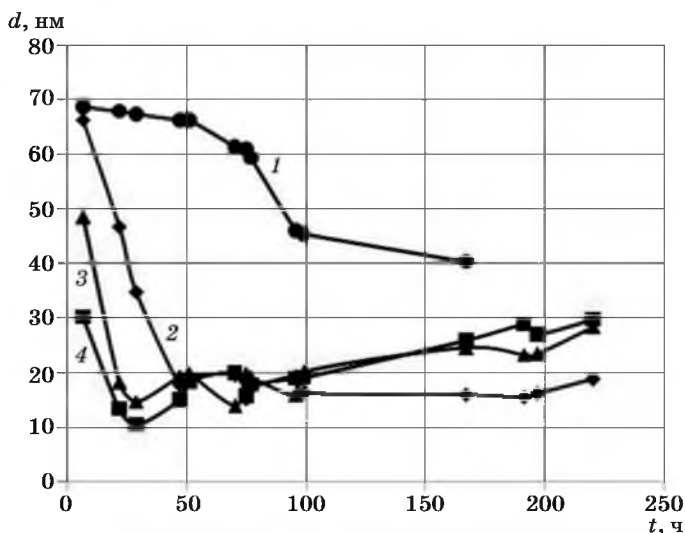


Рис. 1. Влияние концентрации кислоты на изменение среднего эффективного диаметра частиц золя TiO_2 в процессе пептизации: $[\text{H}]/[\text{Ti}]$
1 — 0,2; 2 — 0,4; 3 — 0,6; 4 — 0,8

можно считать количество кислоты, соответствующее $H/Ti = 0,4$, хотя скорость пептизации здесь ниже, по сравнению с $H/Ti = 0,8$.

Исследование пептизации осадков, полученных из $TiCl_4$, показывает, что при снижении pH раствора осаждения в ряду 8 — 6 — 5 — 4,5 скорость их пептизации увеличивается как в случае 1,5 %, так и 3 % золей (рис. 2), что, очевидно, связано с уменьшением размера частиц осадков, полученных при низких значениях pH дисперсионной среды. При этом независимо от pH раствора осаждения средний эффективный диаметр частиц золя составляет 10—20 нм.

Более высокая скорость пептизации 3 % золя в исследованном интервале значений pH раствора осаждения TiO_2 связана с тем, что при сохранении отношения $[H]/[Ti] = 0,8$ увеличивается абсолютное количество кислоты по

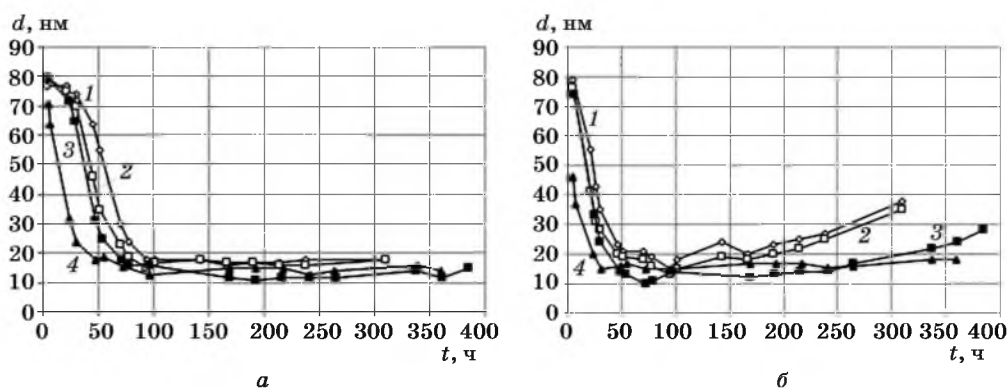


Рис. 2. Изменение среднего эффективного диаметра частиц золя TiO_2 от времени при $[H]/[Ti] = 0,8$ и различных pH осаждения: 1 — 8, 2 — 6, 3 — 5, 4 — 4,5. Концентрация TiO_2 : а — 1,5; б — 3 мас. %

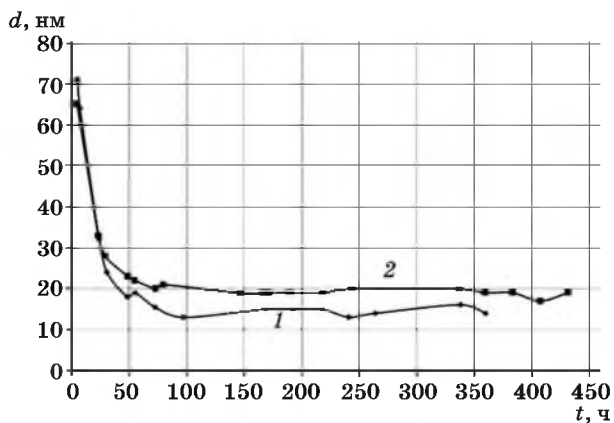


Рис. 3. Влияние длительности старения осадка на изменение среднего эффективного размера частиц золя: 1 — 9 сут., 2 — 59 сут.

сравнению с 1,5 % золями. Однако такие золи, как видно на рис. 2, б, проявляют меньшую устойчивость и достаточно быстро укрупняются. Через 200 ч в 3 % золях частично образуется белый осадок.

Как видно на рис. 3, скорость пептизации гидратированного осадка после хранения в закрытой емкости в течение 9 и 59 сут. практически не изменяется, а размер частиц золя при этом увеличивается до 20 нм.

Введение в золь, содержащий 3 % TiO_2 и имеющий $[\text{H}]/[\text{Ti}] = 0,8$, раствора нитрата циркониила в количестве 0,087 мас. % повышает агрегативную устойчивость зольей. Дальнейшее увеличение концентрации нитрата циркониила в два раза приводит к уменьшению скорости пептизации осадков диоксида титана, при этом их агрегативная устойчивость увеличивается незначительно (рис. 4).

На рис. 5 показано изменение степени разложения Родамина FL-BW в зависимости от времени облучения в присутствии наночастиц диоксида титана. В холостом опыте степень разложения Родамина (кривая 5) составляет около 30 %. В присутствии золя диоксида титана скорость разложения значительно увеличивается и через 1,5 ч степень разложения Родамина FL-BW составляет более 80 % при концентрации TiO_2 10^{-4} моль/дм³. Несмотря на высокую фотокаталитическую активность золя диоксида титана, использование его в реальных процессах затруднено из-за невозможности отделения катализатора от субстрата после протекания реакции. Возможное решение этой проблемы — использование композитов со структурой ядро—оболочка, где диоксид титана, сохраняя небольшой размер частиц, распределен на поверхности частиц диоксида кремния, размеры которых превышают несколько сотен нанометров. Такой продукт легко фильтруется, что позволит значительно упростить процессы разделения компонентов системы. В данном аспекте проведенные исследования фотокаталитической активности можно рассматривать как предварительные, предшествующие исследованию покрытых структур.

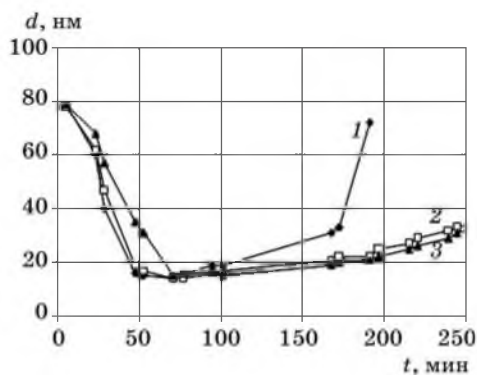


Рис. 4. Изменение скорости пептизации и агрегативной устойчивости зольей TiO_2 при введении нитрата циркониила: концентрация $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (мас. %): 1 — 0; 2 — 0,087; 3 — 0,177

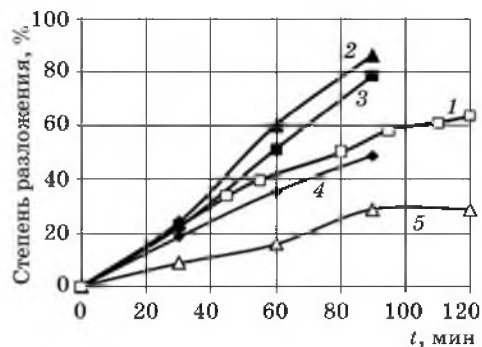


Рис. 5. Динамика разложения Родамина FL-BW золем TiO_2 различной концентрации (моль/дм³): 1 — 10^{-4} ; 2 — $5 \cdot 10^{-4}$; 3 — 10^{-4} ; 4 — $5 \cdot 10^{-5}$; 5 — без TiO_2 ; 1 — рутил; 2—4 — золь TiO_2

ВЫВОДЫ

1. Получены золи диоксида титана с использованием производных титана различной природы. Размер частиц золь находится в интервале 10—20 нм, концентрация TiO_2 в растворе — до 40 мас. % в случае тетрабутоксид титана с промежуточной сушкой золя при температуре 20—25 °С и 1,5—5,8 мас. % при использовании хлоридов титана в качестве прекурсоров.

2. По технико-экономическим показателям наиболее перспективным является получение золя диоксида титана пептизацией осадка, полученного из три- или тетрагидроксида титана при низких значениях рН осаждения. В данном случае можно получать наиболее чистые золи в течение 4—5 сут., в то время как продолжительность процесса в случае органических производных больше в два раза.

3. Скорость пептизации осадков растет с увеличением количества вводимой кислоты, причем стабильность золя уменьшается.

4. Агрегативную устойчивость золя можно повысить введением на этапе пептизации осадка TiO_2 ионов циркония.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлова-Веревкина О. Б., Политова Е. Д., Назаров В. В. // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61, № 3. С. 389—392.
2. Шарыгин Л. М., Малых Т. Г., Логунцев Е. Н., Штин А. П. // Журн. прикл. химии. 1980. № 6. С. 1277—1281.
3. Мальченко С. Н., Есмаиел Е., Ивановская М. И. и др. // Неорганич. матер. 1991. Т. 37, № 11. С. 2327—2331.
4. Павлова-Веревкина О. Б., Рогинская Ю. Е., Лопухина Г. В., Перцов А. В. // Коллоидн. журн. 1996. Т. 58, № 6. С. 801—811.
5. Локшин Э. П., Седнева Т. А. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79, № 8. С. 1238—1241.
6. Jing-yu Wang, Jun-xia Yu, Zhi-hong Li et al. // Semicond. Sci. Technol. 2005. Vol. 20. P. 36—39.

УДК 541.135

А. К. БОЛВАКО, А. А. ЧЕРНИК,
И. М. ЖАРСКИЙ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ В СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Широкое распространение анодных электродных материалов на основе PbO_2 обуславливает интерес к возможности повышения их электрокаталитической активности [1]. Свойства $\beta\text{-PbO}_2$ как анодного материала в значительной степени зависят от структуры, морфологии и фазового состава активного покрытия, а также наличия допирующих добавок различной природы [2]. Использование допирования позволяет существенно увеличить электроката-