

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Bhide V. G., Rajoria D. S., Rama Rao* // Phys. Rev. 1972. Vol. 6, № 3. P. 1021—1032.
2. *Radaelli P. G., Cheong S.-W.* // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66, № 6. P. 094408-1—094408-9.
3. *Zobel C., Kriener M., Bruns D. et al.* // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66, № 3. P. 020402-1—020402-3.
4. *Itoh M., Mori M., Yamaguchi S. et al.* // Physica B. 1999. Vol. 259. P. 902—903.
5. *Iroh M., Hashimoto J., Yamaguchi S. et al.* // Physica B. 2000. Vol. 281—282. P. 510—511.
6. *Mahendzian R., Raychaudhuri A. K.* // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54, № 22. P. 16044—16052.
7. *Solovykh T. K., Troyanchuk I. O., Khalyavin D. D. et al.* // Phys. Stat. sol. 1999. (a) 172. P. 485.
8. Powder Diffraction File. Newtown Square: ICDD. 2001 (№ 25—1064, № 81—2294).
9. *Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л.* Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 2. 359 с.
10. *Dordor P., Joiret S., Doumerc J. P. et al.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. Vol. 93, № 1. P. 321—328.
11. *Иоффе А. Ф.* Физика полупроводников. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 491 с.
12. *Robert R., Bocher L., Trottmann M. et al.* // Solid State Chemistry. 2006. Vol. 179. P. 3893—3899.

УДК 541.128.13

А. Н. МУРАШКЕВИЧ, А. С. ЛАВИЦКАЯ,  
О. А. АЛИСИЕНОК, И. М. ЖАРСКИЙСИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ  
ПРЕВРАЩЕНИЙ КОМПОЗИТА  
SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

В настоящее время активно ведутся исследования, связанные с разработкой методов получения композитных материалов на основе смешанных оксидов, перспективных в качестве прекурсоров керамических сред для лазеров, компонентов стекол с низким коэффициентом линейного термического расширения, катализаторов и фотокатализаторов различных процессов, материалов фотоники. Композиты получают золь-гель методами соосаждения и молекулярного наслаивания в виде порошков, пленок, волокон, материалов со структурой «ядро—оболочка».

При использовании композитов SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> в качестве катализаторов или фотокатализаторов активным компонентом является преимущественно диоксид титана. Установлено, что в некоторых реакциях композит SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> проявляет большую каталитическую активность, чем TiO<sub>2</sub> [1—2]. Это связано с более развитыми структурно-сорбционными свойствами диоксида кремния и изменением характера кристаллизации в такой системе. Так как каталитические реакции протекают в основном на поверхности катализатора, целесообразно использование структур «ядро—оболочка», где TiO<sub>2</sub> в виде на-

норазмерных частиц распределен на поверхности SiO<sub>2</sub> [3]. Это позволяет уменьшить количество диоксида титана в композите и, соответственно, снизить стоимость получаемого продукта.

Целью нашего исследования было изучение влияния природы исходных компонентов, условий получения, температуры обработки композитов на их свойства.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиты SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> получали в виде осажденного порошка [4]. В качестве исходных компонентов использовали органические производные — ТЭОС и ТИПТ, а также неорганические — жидкое стекло и раствор TiOCl<sub>2</sub>. Раствор TiOCl<sub>2</sub> получали окислением TiCl<sub>3</sub> азотной кислотой в присутствии воды. С целью улучшения структурных характеристик и условий кристаллизации композита проводили гидротермальную обработку образцов в автоклаве при температуре 140—200 °С в течение 4—12 часов.

Образцы со структурой «ядро—оболочка» получали из предварительно синтезированного золя TiO<sub>2</sub> и суспензии сферических частиц SiO<sub>2</sub> размером ~ 300—350 нм.

Определяли фильтрационные характеристики композитов путем оценки коэффициента фильтрации естественно уплотненного осадка  $K_f$ , см/с [5], а содержание TiO<sub>2</sub> — фотоколориметрически согласно ГОСТ 2642.6—97, погрешность составляла ±0,2 отн. %. Удельную поверхность  $S_{уд}$  измеряли адсорбционным методом, используя в качестве адсорбатов азот, фенол (в растворе *n*-гептана). Термоаналитические исследования выполнены на дериватографе системы Paulik—Paulik—Erdey в статической воздушной атмосфере в интервале температур 20—980 °С при линейном режиме нагрева образцов со скоростью 5—10 град/мин, рентгенофазовый анализ — на дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK<sub>α</sub>, Ni-фильтр) при комнатной температуре в диапазоне углов  $2\theta = 11\div 70$  со скоростью 2 град/мин. Размер кристаллитов оценивали по уравнению Шеррера [6]. Исследование морфологии частиц композитов проводили на растровом электронном микроскопе марки JEOL JSM-5610 LV. Электрокинетический потенциал измеряли методом макроэлектрофореза при различных значениях рН суспензии образцов для определения изоэлектрической точки [7].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия получения и некоторые свойства композитов представлены в таблице. Видно, что с использованием органических и неорганических производных кремния и титана возможно получение композиционного материала, обладающего развитой удельной поверхностью. Применение неорганических производных имеет ряд преимуществ: отсутствие органических растворителей, на порядок меньшая стоимость продукта. Отметим, что и в том, и в другом случае необходима стадия удаления побочных продуктов синтеза.

Изменение рН дисперсионной среды на заключительном этапе созревания осажденного продукта позволяет не только увеличить его дисперсность (см. образцы 5 и 6, таблица), но и интенсифицировать процесс фильтрации.

## Условия получения и свойства композитов

Условия синтеза							$S_{уд}^*$ (ф/а), м <sup>2</sup> /г
Композит	Прекурсоры Ti и Si, осадитель	$v(H_2O)/$ $\Sigma v(TiO_2 +$ $+ SiO_2)$	Концентрация твердой фазы, в пересчете на оксиды, масс. %	Состав композита (TiO <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub> ), масс. % (расч.)	pH; T, °C; K <sub>ф</sub> , см/с	Промывка	
Органические прекурсоры							
1	ТИПТ, ТЭОС	15,1	1,7	92 : 8	—	—	302/ 307
2	ТИПТ, ТЭОС	12,5	1,7	50 : 50	—	—	378/ 384
3	ТИПТ, ТЭОС, NH <sub>4</sub> OH	71,9	0,5	12 : 88	K <sub>ф</sub> = 5,1 · 10 <sup>-7</sup>	—	203,5/ —
Неорганические прекурсоры							
4	TiOCl <sub>2</sub> , ж. с., (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	244,6	1,6	92 : 8	pH 8,4; K <sub>ф</sub> = 8,13 · 10 <sup>-6</sup>	—	176/—
5	TiOCl <sub>2</sub> , ж. с., (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	259	1,7	58 : 42	pH 7,8	CH <sub>3</sub> COOH	265/ 300
6	TiOCl <sub>2</sub> , ж. с., (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	259	1,7	58 : 42	pH 7,8	NH <sub>4</sub> OH	186/ 227
7	TiOCl <sub>2</sub> , ж. с.	95	3,4	12 : 88	pH 10,0; K <sub>ф</sub> = 2,85 · 10 <sup>-5</sup>	CH <sub>3</sub> COOH	325/—
Влияние концентрации твердой фазы							
8	ТИПТ, ТЭОС	12,5	1,7	50 : 50	—	—	378/ 384
9	ТИПТ, ТЭОС	12,5	3,1	50 : 50	—	—	219/—
10	ТИПТ, ТЭОС	13,1	8,3	50 : 50	—	—	211/—
11	TiOCl <sub>2</sub> , ж. с., (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	227	1,75	65 : 35	8,2	—	194/—
12	TiOCl <sub>2</sub> , ж. с., (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	107,3	3,4	65 : 35	8,7	—	161/—
Гидротермальная обработка							
13	TiOCl <sub>2</sub> , ж. с., (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	196,5	1,7	57 : 43	pH 7,64 (140 °C; 10 ч)	CH <sub>3</sub> COOH	178
14	TiOCl <sub>2</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	236,8	1,7	100 : 0	pH 7,7 (200 °C; 4 ч)	центрифу- гирование	62
15	TiOCl <sub>2</sub> , ж. с., (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	244,6	1,6	92 : 8	pH 8,38 (150 °C; 12 ч)	CH <sub>3</sub> COOH; центрифу- гирование	110

\* — удельная поверхность, определенная адсорбцией: ф — из раствора фенола в гештале, а — азота.

При получении композита со структурой «ядро—оболочка» варьировали значения pH золя  $\text{TiO}_2$  и суспензии  $\text{SiO}_2$ , а также pH конечной дисперсной системы.

Можно предположить, что основным механизмом формирования структуры «ядро  $\text{SiO}_2$  — оболочка  $\text{TiO}_2$ » является электростатическое взаимодействие частиц, имеющих противоположные заряды и отличающихся размерами. Частицы золя  $\text{TiO}_2$  малого размера, имеющие в области  $\text{pH} < 6$  положительный заряд, притягиваются к большим противоположно заряженным частицам диоксида кремния, образуя на его поверхности оболочку. После того, как вся поверхность  $\text{SiO}_2$  покрыта диоксидом титана, последний начинает формировать собственную фазу.

На рис. 1 представлены результаты определения зависимости  $\xi$ -потенциала образцов от pH. Кривые 1 и 3 — типичные зависимости электрокинетического потенциала диоксидов кремния и титана. Кривая  $\xi$ -потенциала композита 2 близка к типичной зависимости для диоксида титана, что указывает на формирование покрытой этим веществом структуры.

Изображения исходного диоксида кремния и композита  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$  показаны на рис. 2. Видно, что размер отдельных частиц во втором случае больше, что также объясняется формированием покрытия диоксида титана на поверхности  $\text{SiO}_2$ .

Результаты, полученные нами при исследовании композитов со структурой «ядро—оболочка», показывают, что основными факторами, обеспечивающими получение продукта требующейся морфологии, являются размеры и поверхностный заряд частиц исходных компонентов, а также pH образующейся дисперсной системы.

Актуальность исследования термической стабильности структурно-сорбционных свойств композита связана с тем, что многие каталитические процессы с его участием происходят при повышенных температурах. Ранее [4]

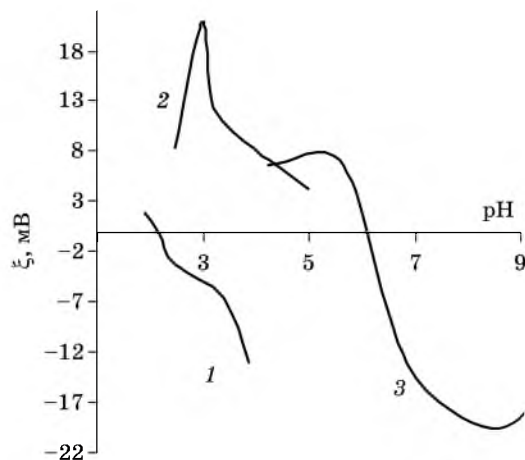


Рис. 1. Зависимость  $\xi$ -потенциала образцов со структурой «ядро—оболочка» от pH: 1 —  $\text{SiO}_2$ ; 2 — композит  $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ ; 3 —  $\text{TiO}_2$

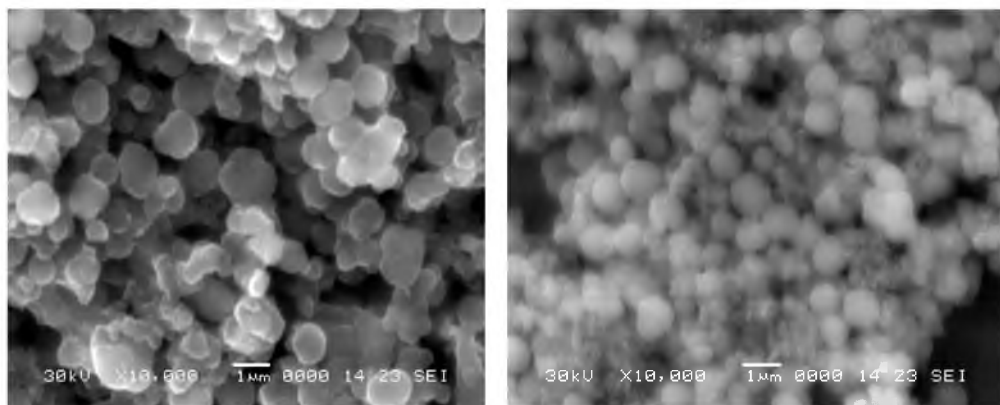
*a**б*

Рис. 2. Морфология (а) исходного  $\text{SiO}_2$  и (б) композита  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$  со структурой «ядро—оболочка»

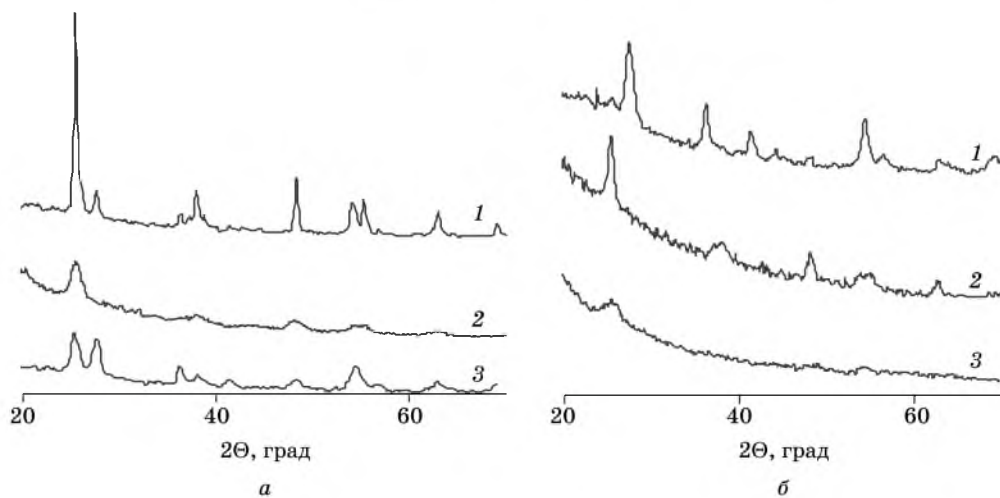
*a**б*

Рис. 3. Рентгенограммы композитов

*a* — 90 %  $\text{TiO}_2$  — 10 %  $\text{SiO}_2$  (1 — 650 °С, 3 ч; 2 — нагрев до 1000 °С (композит 1, таблица); 3 — гидротермальная обработка при 150 °С, 12 ч (композит 15, таблица)); *б* — 50 %  $\text{TiO}_2$  — 50 %  $\text{SiO}_2$  (1 — гидротермальная обработка при 140 °С, 10 ч (композит 13, таблица) и 2 — нагрев до 1000 °С; 3 — 650 °С, 5 ч (композит 2, таблица))

показано, что при увеличении температуры обработки до 350 °С удельная поверхность композита уменьшается. Наиболее существенное снижение удельной поверхности характерно для образцов, содержащих  $\geq 50$  мол. %  $\text{TiO}_2$ , и обусловлено в основном кристаллизацией титансодержащего компонента. Установлено, что композиционный материал, содержащий  $\leq 10$  мол. %  $\text{TiO}_2$ , рентгеноаморфен до 1000 °С. Ингибирование кристаллизации  $\text{TiO}_2$  в данном

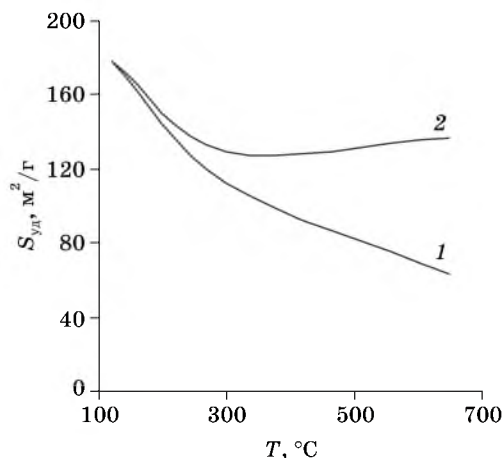


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности композита от температуры:  
1 — до и 2 — после гидротермальной обработки

случае может быть связано с особенностями метода получения композита, обеспечивающего гомогенизацию компонентов на молекулярном уровне. Благодаря этому становится возможным замещение титаном кремния в тетраэдрах SiO<sub>4</sub> при сохранении тетраэдрической координации по кислороду, что препятствует образованию локальных областей, обогащенных титаном, и формированию жизнеспособных зародышей TiO<sub>2</sub>.

По данным дифференциально-термического анализа, кристаллизация аморфного TiO<sub>2</sub> начинается при 300—310 °С, а при содержании его в композите ≥ 50 мол. % — при 515—625 °С. Структура кристаллической фазы (анатаз или рутил, или их смесь) определяется количеством титансодержащего компонента в композите и температурой обработки (рис. 3).

Гидротермальная обработка осажденного продукта при 140—150 °С приводит к фазовой сепарации компонентов в композите, что способствует протеканию процесса кристаллизации титансодержащего компонента при более низкой температуре. Размер кристаллитов TiO<sub>2</sub>, оцененный по уравнению Шеррера, составил 13—15 нм.

Как видно из таблицы, удельная поверхность, связанная с дисперсностью образцов, в случае гидротермально обработанного композита заметно выше по сравнению с TiO<sub>2</sub>, (таблица, образцы 13—15). Гидротермальная обработка позволяет обеспечить сохранение высокого уровня дисперсности при повышенных температурах, что связано с присутствием в продукте кремнийсодержащего компонента (рис. 4).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами гомогенного соосаждения и ориентированного наращивания синтезированы композиты на основе оксидов титана и кремния, имеющие морфологию «ядро SiO<sub>2</sub> — оболочка TiO<sub>2</sub>». Установлено, что независимо от природы исходных компонентов удельная поверхность композита возрастает с увеличе-

нием доли кремнеземсодержащего компонента и уменьшается при термической обработке. Повысить термическую стабильность структурно-адсорбционных характеристик можно путем гидротермальной обработки образцов и увеличением в композите доли кремнеземсодержащего компонента. Гидротермальная обработка композита способствует разделению фаз и кристаллизации титаносодержащего компонента при температурах на 150–200 °С ниже по сравнению с температурами прокаливания на воздухе, при этом сохраняются размеры кристаллитов  $\text{TiO}_2$  на уровне единиц нанометров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kim Y. K., Kim E. Y., Whang C. M. et al. // J. of Sol-Gel Sci. and Tech. 2005. Vol. 33. P. 87–91.
2. Mrowiec-Bialon J., Jarzebski A. B. et al. // Applied Catalysis A General. 2004. Vol. 273. P. 47–53.
3. Wilhelm P., Zetzsch C., Stephan D. // Progr. Colloid Polym. Sci. 2006. Vol. 133. P. 147–151.
4. Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С. // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хім. навук. 2007. № 2. С. 5–11.
5. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов. М.: Химия, 1980. 207 с.
6. Ивашкевич Л. С., Каратаева Т. П., Ляхов А. С. Рентгеновские методы в химических исследованиях. Минск: БГУ, 2001.
7. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. 464 с.

УДК 544.723+546.723'722-31

И. Г. ГОРИЧЕВ, Е. О. ЗАБЕНЬКИНА,  
А. Д. ИЗОТОВ

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ ОКСИЭТИЛЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА МАГНЕТИТЕ

При эксплуатации теплоэнергетического оборудования на теплонесущих поверхностях неизбежно образуются солеотложения, которые в большинстве случаев являются железоокисными, а основу их составляет магнетит. Современным направлением в исследованиях по удалению железосодержащих осадков является применение комплексообразующих веществ. Одним из наиболее перспективных представителей таких веществ является оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ), обладающая рядом ценных свойств: большой железоемкостью, малой коррозионной активностью, высокой скоростью растворения оксидов [1, 2], безопасностью и простотой в обращении, сравнительно невысокой стоимостью. По сравнению с минеральными кислотами, которые применяются в травлении металлических поверхностей, повышение концентрации увеличивает скорость растворения магнетита в растворах ОЭДФ. Это наглядно иллюстрирует рис. 1.