

*Е. ЕСМАИЕЛ (САР), С. Н. МАЛЬЧЕНКО,  
М. В. БАЙКОВ, А. С. ЛЯХОВ, Д. И. МЫЧКО*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Диоксид титана в виде индивидуального соединения, либо в составе сложных композиций нашел широкое применение при изготовлении неорганических сорбентов, катализаторов, пигментов, пленочных покрытий различного назначения, а также чувствительных элементов химических сенсоров [1—3]. Известно, что структура и свойства диоксида титана существенно зависят от условий и способа его получения [4—5]. Одним из перспективных способов получения неорганических оксидов, в том числе  $TiO_2$ , является золь-гель метод. С его помощью можно получать образцы в виде порошков, керамики [6—8], тонких и толстых пленок с различными электрофизическими и оптическими свойствами [9—11]. В общем случае золь-гель метод включает следующие стадии: получение золя гидратированного оксида металла, перевод золя в гель и формирование керамики или пленки в процессе термообработки геля. Отличительной особенностью этого метода от традиционного «гелевого» является то, что получение золя и геля разделены во времени, вследствие чего гель образуется из заранее сформированных первичных частиц гидратированного оксида, что, в свою очередь, может приводить к изменению свойств получаемого материала.

Несмотря на то, что золь-гель метод известен давно, свойства получаемых материалов и особенности процессов, протекающих на стадиях их формирования, изучены недостаточно полно. Главным образом это относится к неорганическим материалам, включая  $TiO_2$ , получаемым из стабилизированных зольей, использование которых дает основание рассчитывать не только на улучшение воспроизводимости свойств конечного продукта, но и на целенаправленное их регулирование за счет изменения химической природы стабилизатора и условий приготовления золя.

Целью данной работы явилось изучение особенностей процесса формирования диоксида титана в виде порошка из золя гидратированного диоксида титана (ГДТ), стабилизированного уксусной кислотой, а также свойств этого оксида в сравнении со свойствами диоксида титана, получаемого известным «гелевым» способом.

### Экспериментальная часть

ГДТ осаждали по методике [12] при комнатной температуре путем медленного приливания раствора  $TiCl_4$  к водному раствору аммиака при перемешивании до достижения  $pH=1,5$ . Осадок отмывали на центрифуге до отрицательной реакции на ионы  $Cl^-$  в промывных водах. Содержание  $TiO_2$  в геле составило 10 мас. %.

Для пептизации использовался свеженприготовленный осадок  $TiO_2 \cdot nH_2O$ , который разбавляли двухкратным (по массе) количеством дистиллированной воды и добавляли расчетное количество ледяной уксусной кислоты. Массовое отношение  $TiO_2 : CH_3COOH$  изменялось в интервале от 50 : 1 до 1 : 2. Было исследовано влияние на процесс пептизации и устойчивость зольей температуры смешения ГДТ с кислотой и действия ультразвука (диспергатор УЗДН-2Т). Для проведения рентгенографического, хемосорбционного и термогравиметрического исследований образцы ГДТ были получены путем сушки золя при  $80^\circ C$  в течение 1 ч и дальнейшей термообработки ксерогеля на воздухе при  $100-800^\circ C$ . Для сравнения в тех же температурных условиях были приготовлены образцы  $TiO_2$ , не подвергавшиеся пептизации.

Термограммы исходных образцов были получены на deriva-

тографе ОД-102 фирмы «МОМ». Нагревание в интервале температур 20—900 °С осуществляли в динамическом режиме со скоростью 5°/мин в стационарной воздушной атмосфере. Массу исходных образцов составляла 200—300 мг. Удельную поверхность образцов, прогретых при разных температурах, определяли по низкотемпературной адсорбции азота на приборе «Акусорб 2100» фирмы «Майкромеритикс».

Дифрактограммы образцов снимали на рентгеновском дифрактометре HZG — 4А (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , Ni-фильтр) фирмы «Карл Цейсс» (Йена). Электронно-микроскопические снимки образцов золей были получены на микроскопе ЭМВ-100ЛМ. Образцы для исследования представляли собой углеродную пленку с включенными в нее коллоидными частицами ГДТ. Методика приготовления образцов описана в [10].

### Результаты и их обсуждение

Простое смешение влажного осадка ГДТ с уксусной кислотой не приводит к получению устойчивых золей, и лишь при применении ультразвукового диспергирования (частоты 22 и 44 кГц) наблюдается эффективная пептизация осадка. Для оценки устойчивости золей, полученных при разных массовых соотношениях  $\text{TiO}_2 : \text{CH}_3\text{COOH}$ , водные дисперсии отстаивали в течение 24 ч в цилиндрическом сосуде высотой 30 см и диаметром 1,5 см, после чего определяли концентрацию  $\text{TiO}_2$  в верхнем слое. На рис. 1 приведена зависимость содержания  $\text{TiO}_2$  в 1 мл золя от массового отношения «оксид-кислота». Наибольшую устойчивость золя наблюдали при отношении  $\text{TiO}_2 : \text{CH}_3\text{COOH} = 2 : 1$ , что соответствует мольному отношению 1,5 : 1. Приведенная на рис. 1 концентрация  $\text{TiO}_2$  в золе соответствует частоте ультразвукового диспергирования 44 кГц, при частоте 22 кГц наибольшая достигаемая концентрация дисперсной фазы в золе на 10 % ниже.

Порядок добавления пептизатора — уксусной кислоты — к ГДТ (перед или непосредственно во время диспергирования) не оказывал существенного влияния на устойчивость золей. Температура, при которой проводили смешивание ГДТ и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (20—80 °С), также не оказывала существенного влияния на предельно достижимую концентрацию золя, которая составляла в пересчете на  $\text{TiO}_2$   $2,8 \cdot 10^{-2}$  г/мл.

Электронно-микроскопические снимки частиц золей (рис. 2) демонстрируют зависимость дисперсности и морфологии частиц  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  от используемой частоты ультразвукового диспергирования ГДТ в растворе уксусной кислоты. При частоте ультразвука 22 кГц наблюдаются агрегаты, в которых просматриваются игольчатые частицы (рис. 2, а), имеющие размеры несколько сот нм. Длина частиц в форме игл составляет около 30—100 нм. В образцах, диспергированных при частоте 44 кГц (рис. 2, б), наблюдается дробление не только агрегатов, но и самих игольчатых частиц. На снимках видны частицы с размерами 5—10 нм с преобладанием частиц порядка 5 нм, что соответствует размерам первичных частиц гидратированных оксидов многовалентных металлов [1, 4]. Наряду с ними присутствует небольшое количество игольчатых частиц длиной до 50 нм. В то же время не было обнаружено влияния на дисперсность и морфологию частиц таких факторов, как порядок добавления уксусной кислоты при ультразвуковом диспергировании и температуры смешения ГДТ с кислотой.

На рис. 3 приведены термограммы исходного ГДТ, полученного из геля (обра-

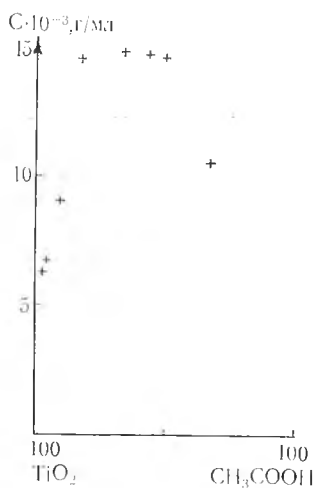


Рис. 1. Зависимость количества  $\text{TiO}_2$  в золе от массового соотношения оксид: уксусная кислота

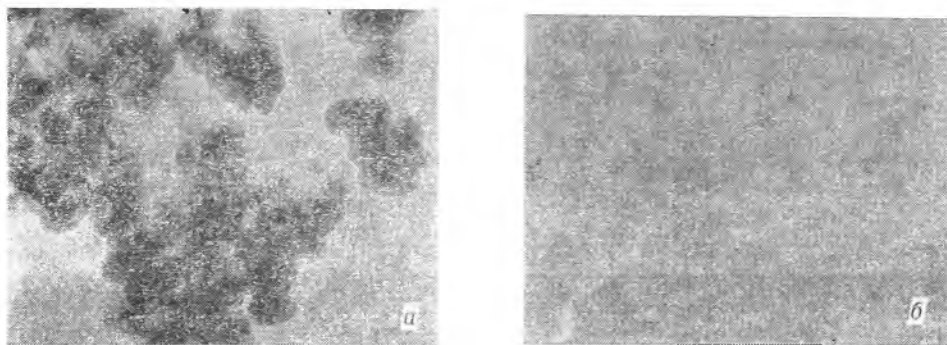


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок ( $\times 105000$ ) частиц золей, полученных при ультразвуковом диспергировании:  
*a* — 22, *b* — 44 кГц

зец 1) и золя (образец 2). Как видно, обезвоживание образца 1 начинается при температуре около  $60^\circ\text{C}$  и сопровождается эндоэффектом с минимумом на кривой ДТА при  $130^\circ\text{C}$ . Полное удаление воды заканчивается при температуре  $\sim 510^\circ\text{C}$ , при этом общая потеря массы образца ( $\Delta m$ ) составляет 16%.

Вид кривой ТГ свидетельствует о плавном изменении массы образца. Наличие небольшого экзоэффекта с максимумом при  $450^\circ\text{C}$  и незначительным уменьшением массы образца с учетом [4, 13] можно отнести к кристаллизации части аморфного ГДТ в анатаз, а возрастание кривой ДТА над базовой линией указывает на происходящее при нагревании спекание первичных частиц. Введение пептизатора — уксусной кислоты — в ГДТ заметно изменяет вид кривых ДТА и ТГ. Убыль массы наблюдается в интервале температур от  $60$  до  $580^\circ\text{C}$  ( $\Delta m = 17\%$ ). Процесс разложения носит сложный характер — на кривой ДТА четко различимы эндоэффект при  $140^\circ\text{C}$  и экзоэффект при  $400^\circ\text{C}$ . Появлению эндоэффекта соответствует удаление воды, а экзоэффекта — окислительный пиролиз ацетат-ионов. Присутствие ацетат-ионов в образцах при температурах выше температуры кипения  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $t_{\text{кип.}} = 118^\circ\text{C}$ ) указывает на то, что они находятся в химически связанном с ГДТ состоянии. Характер кривой ТГ указывает на одновременное протекание процессов дегидратации и разложения ацетат-ионов.

На рис. 4 представлены дифрактограммы образцов 1 и 2, прокаленных на воздухе в интервале температур от  $200$  до  $800^\circ\text{C}$ . В табл. 1 и 2 приведены результаты рентгенофазового анализа образующихся продуктов и их удельная поверхность ( $S_{\text{уд.}}$ ). На дифрактограммах ксерогеля образца 1 присутствуют малонинтенсивные широкие линии, которые по межплоскостным расстояниям и относительной интен-

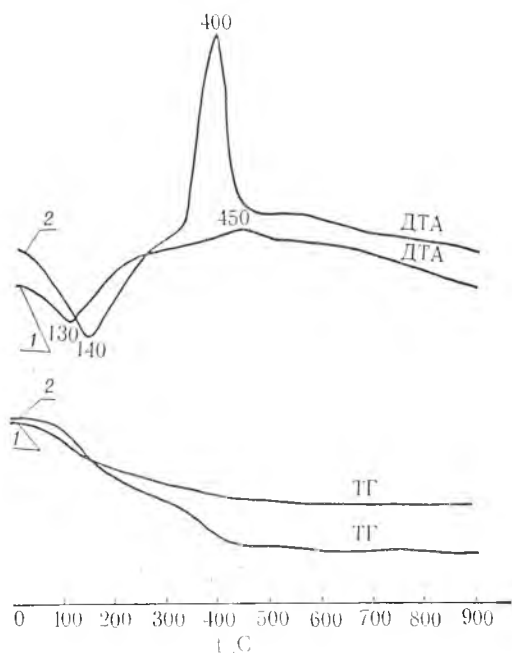


Рис. 3. Термогравиграмма ГДТ, полученного из геля (1) и из золя, пептизированного уксусной кислотой (2)

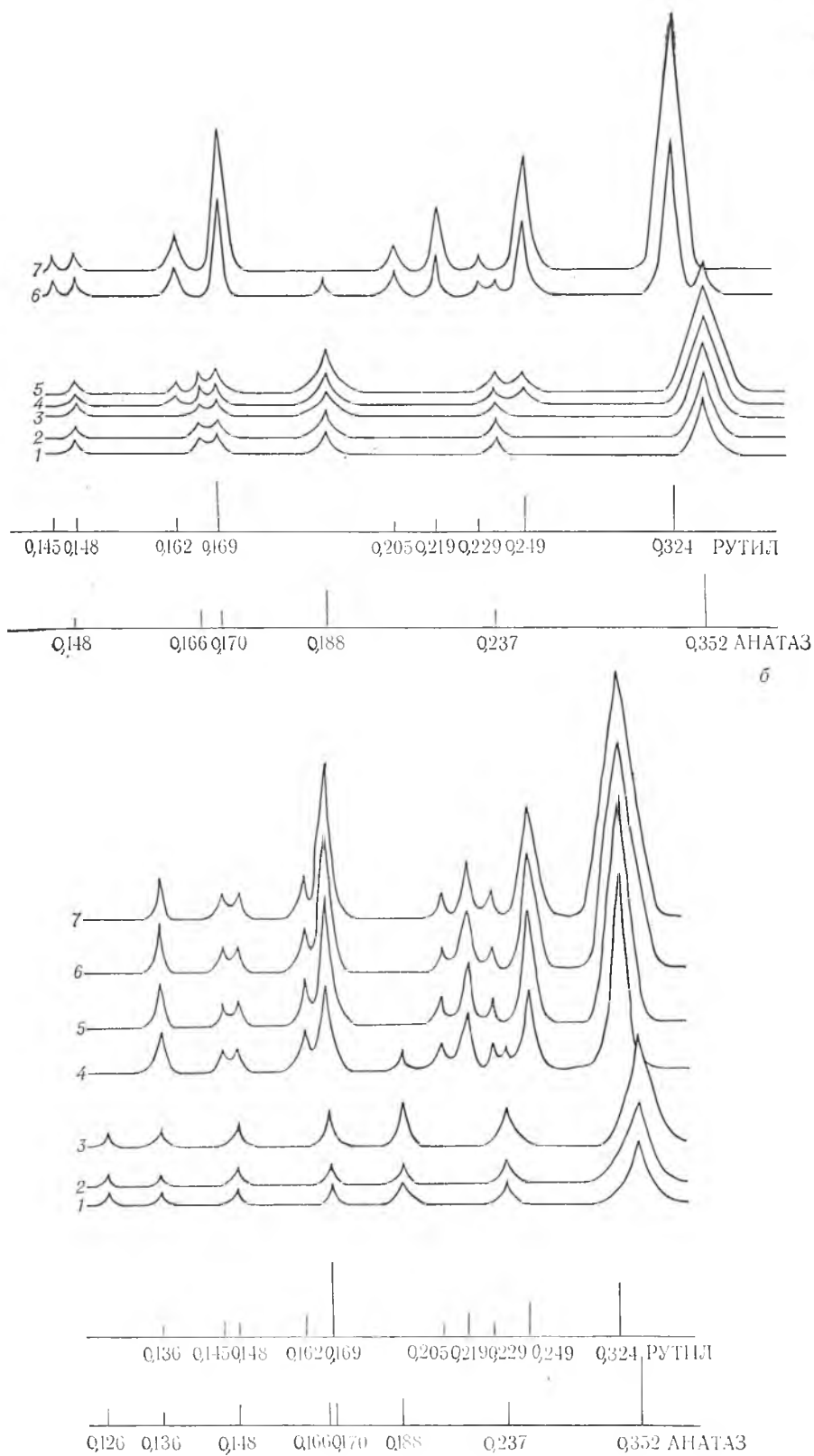


Рис. 4. Дифрактограмма образцов ГДТ № 1 (а) и 2 (б), прокаленных на воздухе:

а) 1 — исходный, 2 — 300, 3 — 400, 4 — 500, 5 — 600, 6 — 700, 7 — 800 °С; б) 1 — исходный, 2 — 200, 3 — 300, 4 — 500, 5 — 600, 6 — 700, 7 — 800 °С. Время прогрева — 1 ч



Удельная поверхность и фазовый состав образцов ГДТ, полученных золь-гель методом, при разной температуре прогрева

Температура прогрева, °С		Исходный	200	300	500	600	700	800				
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г		202	195	127	32	18	8	0.6				
анатаз	рутил	$d$ , нм I, %										
$d$ , нм I, %		$d$ , нм I, %										
0,352	100	0,350	100	0,350	100	0,350	14					
	0,324	80				0,324	100	0,324	100	0,324	100	
	0,249	60				0,249	5	0,249	45	0,249	51	
0,237	24	0,237	40	0,237	23	0,237	27	0,237	5			
	0,229	4				0,229	8	0,229	8	0,229	8	
	0,219	30				0,218	30	0,218	27	0,218	29	
	0,205	12				0,205	12	0,205	9	0,205	10	
0,187	40	0,189	35	0,189	20	0,189	30	0,189	6			
0,170	28	0,169	100	0,169	40	0,169	20	0,169	68	0,169	62	
0,166	24							0,169	62	0,169	66	
	0,162	30						0,162	24	0,162	21	
0,148	24	0,148	20	0,148	24	0,148	13	0,148	18	0,148	8	
	0,145	20						0,145	10	0,145	10	
	0,136	8	0,136	30	0,136	13	0,136	6	0,136	11	0,136	11
0,126	11	0,126	13	0,126	6	0,126	11	0,126	11	0,136	11	
										0,136	26	
										0,136	26	
										0,136	24	

сивности близки к таковым для  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаза. Заметное возрастание интенсивности линий, соответствующих структуре анатаза, становится видимым при температурах прогрева образцов  $400^\circ\text{C}$  и выше. Фазовый переход анатазной модификации в рутильную происходит при  $700^\circ\text{C}$  и полностью завершается при  $800^\circ\text{C}$ . Полученные результаты согласуются с известными в литературе [14, 15]. Значение  $S_{\text{уд}}$  ксерогеля образца № 1 свидетельствует о его развитой поверхности.

По мере удаления воды и роста микрокристаллов  $\text{TiO}_2$  уменьшается  $S_{\text{уд}}$ . Наиболее заметное ее уменьшение наблюдается в процессе низкотемпературной дегидратации и фазового перехода анатаза в рутил (табл. 1, рис. 3).

На дифрактограммах исходного образца 2 присутствуют слабые, малointенсивные широкие линии, которые можно отнести к  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаза. Полученные данные соответствуют результатам работы [6], согласно которым золь ГДТ, полученный электролизом водного раствора  $\text{TiCl}_4$ , состоит из коллоидных кристаллических частиц, имеющих структуру анатаза. В отличие от образца 1 на дифрактограммах образца 2 заметен рост интенсивности и уменьшение ширины линий уже при температурах прогрева  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ . По-видимому, при этих условиях прогрева происходит более интенсивный рост первичных частиц  $\text{TiO}_2$ , формируемого из золя. Заметим, что аналогичным образом происходит более быстрый рост микрокристаллов диоксида олова, получаемого из стабилизированного олеатом аммония коллоидного раствора, по сравнению с микрокристаллами того же вещества, формируемого гелевым методом [16].

Обращает на себя внимание тот факт, что в образце 2 фазовый переход анатазной модификации в рутильную осуществляется при значительно более низких температурах, чем в случае образца 1. Так, образец 2, прогретый при  $500^\circ\text{C}$ , практически полностью представляет собой фазу рутила.

Отсутствие на дифрактограммах дополнительных линий, которые можно было бы отнести к продуктам взаимодействия ацетат-ионов с ГДТ, дает основание предположить, что они находятся в хемосорбированном состоянии на поверхности первичных частиц ГДТ, повышая тем самым агрегативную устойчивость коллоидных частиц в золе.

Возможной причиной снижения температуры фазового перехода может служить появление в  $\text{TiO}_2$  точечных дефектов, например, анионных вакансий, в результате частичного восстановления при повышенных температурах оксида продуктами пиролиза ацетат-ионов. Известно, что в структурно разупорядоченных кристаллах неорганических оксидов могут происходить изменения в характере протекания кристаллизационных и фазовых превращений. Так, в [17] нами было показано, что с увеличением степени нестехиометричности пленок  $\text{TiO}_2$  в результате восстановления его водородом температура фазового перехода снижается. Удельные поверхности образцов 1 и 2 до прогрева на воздухе близки (табл. 1 и 2). При повышении температуры прогрева  $S_{\text{уд}}$  образца 2 уменьшается аналогично тому, как это имеет место в случае образца 1. Однако следует отметить, что при температурах прогрева свыше  $300^\circ\text{C}$  у образца 2 наблюдается более резкое изменение значений  $S_{\text{уд}}$ . Возможными причинами этого могут служить интенсивно протекающий процесс спекания первичных частиц, а также изменения структуры  $\text{TiO}_2$  в результате фазового перехода анатаза в рутил.

Таким образом, из представленных в данной работе результатов следует, что золи ГДТ, стабилизированные уксусной кислотой, состоят из коллоидных частиц размером около 5 нм, имеющих структуру анатаза. Отличительной особенностью процесса формирования диоксида титана из водного золя ГДТ, стабилизированного уксусной кислотой, является быстрый рост размеров частиц и снижение температуры фазового перехода анатаза в рутил. Структуры ГДТ, полученные золь-гель методом,

при повышенных температурах характеризуются менее развитой удельной поверхностью по сравнению с аналогичными структурами, формируемыми гель-методом.

### Список литературы

1. Макарова Е. Д., Белинская Ф. А. // Ионный обмен и ионометрия. Л., 1976. Вып. 1. С. 3.
2. Свиридов В. В. // Несеребряные фотографические процессы. Л., 1984. С. 242.
3. Крылов О. В., Киселев В. Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М., 1981.
4. Плетнев Р. Н., Ивакин А. А., Клещев Д. Г. и др. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. М., 1986.
5. Малых Т. Г., Шарыгин Л. М., Третьяков С. Я. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16. № 10. С. 1857.
6. Шарыгин Л. М., Гончар В. Ф., Монсеев В. Е. // Ионный обмен и ионометрия. Л., 1986. Вып. 5. С. 9.
7. Макаров В. М., Скотников А. С., Живоусов В. Г. и др. // Радиохимия. 1976. Т. 8. № 5. С. 773.
8. Поспелов А. А., Крылов В. Н., Раков Н. А. и др. // Химия и технология неорганических сорбентов. Пермь, 1979. С. 85.
9. Livage J., Lemerle J. // Annu Rev. Mater. Sci. 1988. V. 12. P. 103.
10. Мальченко С. Н., Орлик Д. Р., Байков М. В., Баран С. В. Формирование пленочных структур  $\text{SnO}_2$  и  $\text{SnO}_2\text{-Pd}$  из водных коллоидных растворов. Деп. в ВИНТИ 06.11.87. № 7780-В87.
11. Мальченко С. Н., Горошко Н. Н., Ермоленко В. И. и др. // Весті АН БССР. Сер. хім. наук. 1988. № 1. С. 115.
12. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. М., 1985. Т. 4. С. 1462.
13. Белинская Ф. А., Макарова Е. Д. // Ионный обмен и ионометрия. Л., 1976. Вып. 1. С. 21.
14. Белоус А. Г., Макарова З. Я., Шахаров О. А. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 1. С. 11.
15. Shastri A. G., Darye A. K., Sewanv G. // Journ. Catalysis. 1984. V. 87. P. 965.
16. Мальченко С. Н., Орлик Д. Р., Байков М. В. и др. Особенности процесса формирования металлоксидной структуры  $\text{SnO}_2\text{-Pd}$  из водного золя гидроксида олова (IV), стабилизированного ПАВ. Деп. в ВИНТИ 13.10.88. № 7398-В88.
17. Мычко Д. И., Мальченко С. Н., Браницкий Г. А. // Тез. докл. на X Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Черно-голова, 1989 Т. 1. С. 7.

УДК 546.819.31+541.182.023.4

Г. Ф. ЛЕВЧИК, Л. И. ПАНЬКО, В. П. ПРОКОПОВИЧ,  
А. И. ЛЕСНИКОВИЧ, С. А. ВОРОБЬЕВА, Г. А. АКИМОВА

### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА СВИНЦА (IV) НА ЕГО ДИСПЕРСНОСТЬ

Оксид свинца (IV) широко применяют в лакокрасочной промышленности. Однако выпускаемый в промышленном масштабе диоксид свинца не отвечает требованиям по величине удельной поверхности. Известно [1], что диоксид свинца существует в виде двух модификаций:  $\alpha\text{-PbO}_2$  (орторомбическая) и  $\beta\text{-PbO}_2$  (тетрагональная), при этом не ясно, в какой мере дисперсность  $\text{PbO}_2$  связана с фазовым составом этого оксида, который меняется в зависимости от условий синтеза.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния условий синтеза на дисперсность и фазовый состав оксида свинца (IV), полученного в результате окислительно-восстановительного взаимодействия солей свинца с персульфат-ионами в щелочной среде. При постановке эксперимента исходили из того, что важнейшими факторами, влияющими на дисперсность, являются, как известно [2, 3], концентрация и состав исходных растворов, скорость их смешения и температура проведения синтеза.