

УДК 546.824-31

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРОЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА

К.х.н, доц. Слепнёва Л.М. д.х.н., проф. Матвейко Н.П., к.х.н., доц. Слепнёв Г.Е.

*Белорусский национальный технический университет,
Белорусский государственный экономический университет*

Диоксид титана TiO_2 является одним из веществ, привлекающих внимание исследователей благодаря наличию ряда ценных свойств. Он экологически безвреден, обладает хорошей рассеивающей способностью, полупроводниковыми свойствами и фотокаталитической активностью. Это создает предпосылки для его применения в различных областях жизнедеятельности человека при решении многочисленных практических задач [1, 2].

В последнее время возрос интерес к наноразмерному диоксиду титана в связи с новыми свойствами, проявляемыми им непосредственно или в виде композитов [3,4]. В частности, наноразмерный диоксид титана находит широкое применение в фотокатализе, электрохимии, оптике, микроэлектронике, в производстве пигментов, косметики, газовых датчиков и неорганических мембран, а также в синтезе мезопористых пленочных покрытий. Таким образом, задача синтеза и стабилизации нанодисперсных форм TiO_2 имеет большое научное и практическое значение.

Наноразмерный диоксид титана относительно просто можно получать, используя золь-гель методы [5]. В основе образования золь-гелей лежат реакции, протекающие при обычных температурных условиях и нормальном давлении, и приводящие к образованию малорастворимых в дисперсионной среде веществ. Для получения гидрозоля диоксида титана наиболее часто используются процессы гидролиза алкоксидов титана (IV) или тетрахлорида титана. При использовании тетрахлорида титана в качестве исходного титансодержащего соединения, полученный в результате гидролиза осадок обычно отфильтровывается, промывается и переводится в гидрозоль в присутствии различных стабилизаторов. Следует отметить, что гидрозоль диоксида титана – это промежуточный продукт процесса получения порошков наноразмерного диоксида титана. Размеры частиц получаемого порошка диоксида титана и его фазовый состав зависят от свойств гидрозоля, поэтому при разработке оптимального метода синтеза гидрозоля достаточно много внимания уделяется изучению, как дисперсности получаемой системы, так и ее агрегативной устойчивости, а также изменению структуры гидрозоля при его старении. По этой причине представляется важным всестороннее изучение гидрозоля как коллоидной системы, в частности необходимы данные о коллоидно-химических свойствах этих золь-гелей.

В настоящее время все чаще диоксид титана получают гидролизом алкоксидов титана. При этом немаловажным фактором является то, что реакция гидролиза алкоксидов титана проходит более спокойно, чем реакция гидролиза тетрахлорида титана, к тому же в контролируемых условиях. В работе [6] отмечается, что агрегативная устойчивость гидрозолей диоксида титана, полученных из алкоксидов титана, зависит от ряда факторов, среди которых важнейшими являются соотношения концентраций кислотного стабилизатора и алкоксида титана, а также pH дисперсионной среды. Область агрегативной устойчивости золя находится в интервале pH 0,5 – 3,0.

Известно, что тетрахлорид титана взаимодействует со спиртами [7] с образованием частично или полностью замещенных алкоксидов титана. В частности, при взаимодействии тетрахлорида титана с этанолом и бутанолом, авторами [8] были выделены дихлордиэтилат и дихлордибутилат титана в чистом виде. Поскольку согласно литературным данным тетрахлорид титана способен подвергаться алкоксидации при контакте со спиртами для получения диоксида титана нами был разработан метод водного гидролиза спиртового раствора тетрахлорида титана. С этой целью к 100 мл дистиллированной воды при температуре 70-80⁰С и постоянном перемешивании добавляли 4 мл предварительно приготовленного раствора тетрахлорида титана в изобутиловом спирте (соотношение по объему 1:4). При растворении тетрахлорида титана в спирте образовывались смешанные органо-неорганические титансодержащие производные (прекурсор), которые далее подвергались гидролизу. После добавления всего количества раствора тетрахлорида титана (время добавления составляло 5-10 мин) нагревание прекращали и продолжали перемешивание, пока раствор не охладился до комнатной температуры (примерно 30 мин). Раствор оставляли стоять до появления опалесценции.

Образование золя определяли визуально по появлению опалесценции. Время появления опалесценции зависело от соотношения объемов добавляемого спиртового раствора тетрахлорида титана и воды. На устойчивость гидрозоля влияли условия образования коллоидного раствора: температура, длительность гидролиза и, в наибольшей степени, исходная концентрация тетрахлорида титана. Период времени до появления опалесценции изменялся в диапазоне от 15 минут до 10 суток в зависимости от количества добавленного раствора тетрахлорида титана. Таким образом, наблюдался некоторый инкубационный период до образования гидрозоля. Получение наиболее устойчивого гидрозоля наблюдалось при концентрации $2,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л в пересчете на диоксид титана, слабая опалесценция раствора при этой концентрации начинала наблюдаться на восьмой-одиннадцатый день с момента внесения спиртового раствора тетрахлорида титана в водную среду. При уменьшении концентрации диоксида титана до $5,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л образования гидрозоля не наблюдалось, а увеличение концентрации до $5,7 \cdot 10^{-2}$ проводило к сокращению инкубационного периода и достаточно быстрой потере стабильности системы (рис.1).

Сокращение инкубационного периода до начала коагуляции косвенно свидетельствовало о степени пересыщения раствора титансодержащим прекурсором. Увеличение степени пересыщения способствовало возрастанию количества зарождающихся центров кристаллизации и скорости агрегации гидрозоля.

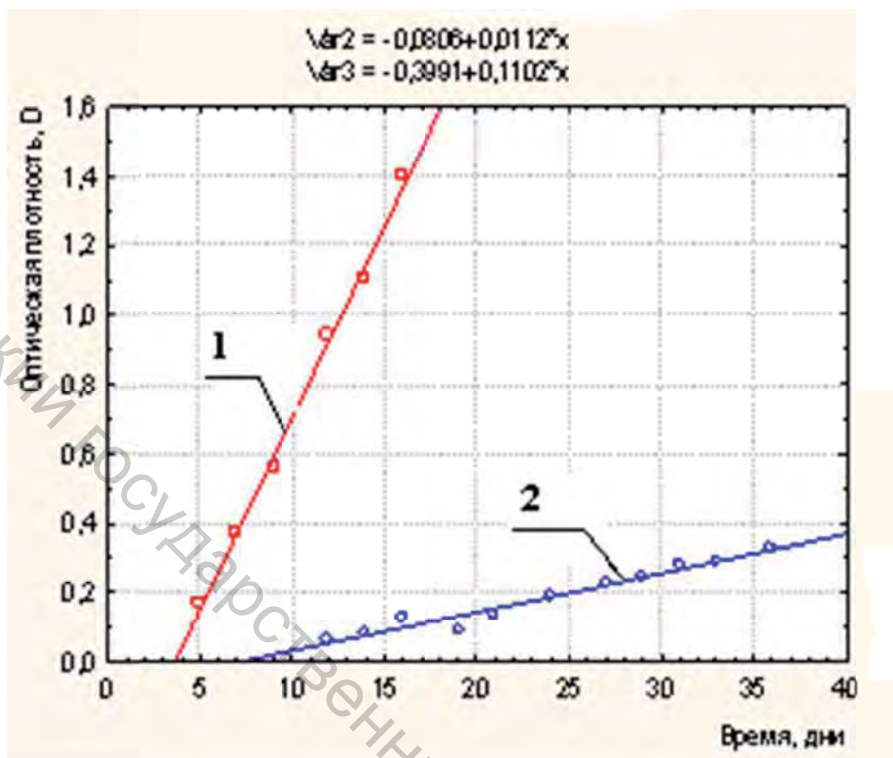


Рисунок 1 – Зависимость оптической плотности гидрозоля диоксида титана от времени:
1 – $5,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 2 – $2,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

При обычной процедуре синтеза гидрозоля диоксида титана осадок, полученный в результате гидролиза титансодержащего прекурсора, переводится в коллоидное состояние добавлением различных стабилизаторов, в том числе кислотных. Титан обладает высокой комплексообразующей способностью, поэтому кислота, используемая в качестве стабилизатора, с одной стороны, должна быть достаточно сильной, чтобы обеспечить необходимый заряд частиц, с другой стороны, анион кислоты не должен образовывать прочных комплексов с титаном. По этим причинам в качестве кислотных стабилизаторов наиболее часто используются азотная [9,10] или соляная [11] кислоты. Использованная нами расчетная концентрация титансодержащего прекурсора позволяла получать гидрозоль диоксида непосредственно без образования осадка. Кроме того, вытесненные в процессе взаимодействия тетрахлорида титана со спиртом хлорид-ионы могли играть роль стабилизатора образующихся коллоидных частиц.

Список использованных источников

1. Андрианов А.М., Корюкова В.П., Паладян В.Э. и др. // Жур. прикладной химии. 1978. Т. 51. №8. С. 1892-1895.
2. Макарова Е.Д., Белинская Ф.А. К вопросу о строении и ионообменных свойствах гидрооксида титана. В кн.: Ионный обмен и ионометрия, вып.1, Л.: ЛГУ, 1976. С. 3-43.
3. S.K. Poznyak, V.I. Pergushov, A.I. Kokorin et al. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103, N 8. P. 1308-1315.
4. Schläpfer, N.N. Vlasova, S.K. Poznyak, A.I. Kokorin // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 239. P. 200-208.
5. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic New York, 1990. 320 p.
6. Грищенко Л.И., Медведкова Н.Г., Назаров В.В., Фролов Ю.Г. Коллоидный журнал. 13.Т.55 №1 С 35.
7. Реми Г. Курс неорганической химии, том 2, М.Химия.,1966, с.833.
8. Молодечкина Т.В., Глыбин В.П. Доклады БГУИР, т.1, № 2, 2003. С. 47-53.
9. Y.Zhang, G.Xiong, N.Yao et al. //Catal.Today. 2001. V. 68. P. 89.
10. А.Н.Мурашкевич, О.А.Алисиенок, И.М.Жарский. Свиридовские чтения: Сб.ст. Вып.5, Минск: БГУ, 2009. С.161-166.
11. О.Б.Павлова-Веревкина, Ю.А.Шевчук, В.В.Назаров // Коллоид. жур. 2003. Т.65. № 4. С.516-519.