

ния лигнина в макулатуре (в условиях свалки при складировании) следует отметить, что его количество в ней также влияет на изменение физико-механических показателей. Из [4] известно, что снижение содержания лигнина в целлюлозе способствует улучшению физико-механических показателей целевого продукта. Применительно к условиям нахождения макулатуры в условиях свалки снижение содержания степени полимеризации целлюлозы, целлюлозы в макулатуре и гемицеллюлоз в целлюлозе превалирует над возрастанием содержания лигнина в макулатуре. Это в итоге приводит к ухудшению физико-механических показателей макулатуры в искусственно созданных условиях ее складирования. Причем при нахождении макулатуры в условиях складирования до 30 сут. (табл. 4) качественные показатели ее изменяются незначительно.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты исследований показывают, что при нахождении макулатуры в искусственно созданных условиях складирования происходят процессы окисления углеводов, приводящие к ухудшению ее физико-механических показателей. Для сохранения этих показателей макулатуру не следует складировать более 30 сут., а в течение этого периода (до 30 сут.) использовать ее в качестве сырья для производства упаковки. Причем на складе следует иметь

запас такого количества макулатуры, чтобы успевать перерабатывать ее для производства упаковки в течение 30 сут., так как за это время (при нахождении на складе) снижение показателей незначительно.

Следует заметить, что погодные условия так же влияют на качество макулатуры. С возрастанием температуры и влажности физико-механические показатели макулатуры будут ухудшаться быстрее. Поэтому в условиях складирования (в свалке) макулатуру следует содержать при определенной температуре и влажности для снижения влияния погодных условий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шарков, В. И. Химия гемицеллюлоз / В. И. Шарков, Н. И. Куйбина. – М.: Лесн. пром., 1972. – 440 с.
2. Никитин, Н. И. Химия древесины и целлюлозы / Н. И. Никитин. – М.; Л.: АН СССР, 1962. – 710 с.
3. Непенин, Ю. Н. Производство сульфатной целлюлозы. Технология целлюлозы / Ю. Н. Непенин. – М.: Лесн. пром., 1990. – Т. 2. – 599 с.
4. Непенин, Н. Н. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы производства целлюлозы / Н. Н. Непенин, Ю. Н. Непенин. – М.: Экология, 1994. – Т. 3. – 592 с.
5. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Лесн. пром., 1991. – 320 с.
6. Закис, Г. Ф. Методы определения функциональных групп лигнина / Г. Ф. Закис, Д. Н. Можейко, Г. М. Тельшева. – Рига, 1975. – 174 с.

Поступила 04.03.2011

УДК 661.882:002-14:544.77.051.1

ДИСПЕРСНОСТЬ И МОРФОЛОГИЯ ГИДРОЗОЛЯ ДИОКСИДА ТИТАНА

*Канд. хим. наук СЛЕПНЕВА Л. М., канд. техн. наук КУЗНЕЦОВА Т. А.,
канд. хим. наук КРАЕЦКАЯ О. Ф.*

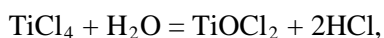
Белорусский национальный технический университет

В последнее время все большее внимание в качестве объектов исследования привлекают нанокристаллические оксидные материалы, характеризующиеся совокупностью ценных свойств и широкими областями применения. К таким соединениям относится диоксид титана TiO_2 , который был и остается одним из наиболее ин-

тенсивно изучаемых объектов неорганической химии. Традиционно он в больших количествах используется в качестве белого пигмента в строительстве, где востребованными являются его безвредность и химическая инертность. Эти же качества позволяют с успехом использовать TiO_2 в косметической и фармакологической

практике. В последнее время интерес к диоксиду титана возрос в связи с его уникальными фотокаталитическими свойствами, которые проявляет нанокристаллический TiO_2 [1–3]. Его активность как полупроводникового фотохимического катализатора в отношении деградации различных органических соединений была использована для создания самоочищающихся покрытий [4]. Диоксид титана применяется как фотокатализатор в промышленных и бытовых установках очистки воздуха, стоковых и загрязненных вод, очистки жидкостей и газов [5]. Максимум поглощения диоксида титана находится в ближней УФ области ($\lambda < 400$ нм), что используется в оптике, в частности для покрытия линз, задерживающих ультрафиолетовое излучение. Благодаря высокому значению коэффициента преломления и низкой абсорбции в видимом диапазоне спектра TiO_2 является наиболее перспективным материалом для фотонных кристаллов.

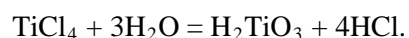
Для получения нанокристаллических оксидных материалов широко применяются так называемые методы мягкой химии (mild chemistry), использующие минимальные температуры и невысокое давление. К таким методам относятся, в частности, гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез, а также методы осаждения из растворов, в том числе получение золей при гидролизе. Диоксид титана, так же как и оксиды алюминия, циркония и иттрия, можно получать гидролизом их хлоридов и гипохлоритов, причем разные условия гидролиза приводят к разным промежуточным продуктам. Так, проводя водный гидролиз тетрахлорида титана при нормальной температуре, получают хлорид титанила TiOCl_2 по реакции



в то время как при нагревании гидролиз тетрахлорида титана приводит к образованию гидратированного диоксида титана, из которого диоксид титана получают обычно прокаливанием.

Гидратированный диоксид $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от условий получения может содержать переменные количества связанных с титаном гидроксильных групп OH^- , структурную воду, кислотные остатки и адсорбированные катионы. При высушивании на воздухе образуется белый порошок плотностью $2,6 \text{ г/см}^3$, приближающийся по составу к формуле $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ортотитановая кислота). При нагревании и длительной сушке в вакууме посте-

пенно обезживается, образуя метатитановую кислоту $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



При прокаливании метатитановая кислота разлагается. Отделение паров воды начинается при 200°C и происходит интенсивно при 300°C , но полное освобождение от воды с образованием диоксида титана происходит лишь при температуре красного каления ($580\text{--}800^\circ\text{C}$).

В последнее время все чаще диоксид титана получают гидролизом алкоколятов титана. Гидролиз органических титаносодержащих соединений проходит спокойнее с получением более чистого продукта.

Таким образом, показано, что в процессах гидролиза титаносодержащих прекурсоров с целью получения диоксида титана образуются промежуточные гидратированные формы диоксида, изучение структуры которых представляется определенным интересом.

Одной из задач, стоящих перед химиками, получающими дисперсные системы с микро- и наноразмерными частицами дисперсной фазы, является оценка размеров получаемых частиц. Широко используемые методы определения размеров частиц дисперсной фазы – это световая и электронная микроскопии, предел разрешения которых составляет $2\text{--}5$ нм. Однако электронная микроскопия применима только для сухих образцов и не может быть использована для анализа размеров частиц дисперсной фазы в суспензиях. В этом случае применяют оптическую спектроскопию, основанную на теории светорассеяния Рэлея. Светорассеяние принадлежит к дифракционным явлениям, обусловленным частицами, размеры которых меньше длины волны падающего света. Такие частицы рассеивают свет во всех направлениях, вызывая видимую опалесценцию. Одной из разновидностей метода оптической спектроскопии является метод турбидиметрии.

Турбидиметрия основана на измерении интенсивности проходящего через систему света. Метод турбидиметрии возможно использовать для определения размеров частиц золя диоксида титана, поскольку он относится к так называемым белым золям, т. е. практически не поглощающим видимый свет дисперсным системам. Метод базируется на явлении светорассеяния гидрозолей диоксида титана.

Получение гидрозоля диоксида титана.

Гидратированный диоксид титана получали двумя разновидностями метода гидролиза.

В первом способе тетрахлорид титана прибавляли по каплям при постоянном перемешивании непосредственно к дистиллированной воде, нагретой до температуры кипения. Реакция гидролиза протекала бурно с выделением большого количества теплоты и образованием суспензии белого цвета. Образующаяся мелкодисперсная взвесь проходила через плотный бумажный фильтр. Осаждение начиналось примерно через три дня, что связано со старением гидрозоля и его частичной коагуляцией. Почти полное осаждение наблюдалось через 10 дней после получения суспензии.

В дальнейшем этот способ получения гидрозоля диоксида титана был заменен на гидролиз с использованием органических растворителей. По литературным данным, тетрахлорид титана способен подвергаться алкоголизу при контакте со спиртами [6], что позволяет получать более чистый продукт. Существенным является также то, что сама реакция гидролиза проходит более спокойно, в контролируемых условиях. Для получения гидрозоля использовали изобутиловый спирт. К 100 мл дистиллированной воды при температуре 70–80 °С и постоянном перемешивании добавляли 4 мл предварительно приготовленного раствора тетрахлорида титана в изобутиловом спирте (соотношение по объему 1:4). Примерно через 15 мин начинала наблюдаться слабая опалесценция раствора, что свидетельствовало об образовании золя гидратированного диоксида титана.

Определение размеров частиц гидратированного диоксида титана методом турбидиметрии. В качестве объекта исследования был взят золь гидратированного диоксида титана, полученного гидролизом тетрахлорида титана с добавлением органического растворителя. Поскольку золь диоксида титана подвергается старению, для исследования были взяты образцы свежеприготовленного золя. Время от образования суспензии золя до изучения его методом турбидиметрии составляло не более 1 ч. Для образования золя тетрахлорид титана предварительно растворяли в изобутиловом спирте и прибавляли к воде постепенно при непрерывном перемешивании и температуре 80 °С.

С помощью концентрационного фотоколориметра КФК-2 были экспериментально определены оптические плотности D образца гидрозоля диоксида титана в диапазоне длин волн падающего света от 364 до 750 нм (табл. 1). Измерения проводили в кварцевых кюветах длиной 5 см.

Таблица 1

Оптическая плотность образца гидрозоля диоксида титана

λ , нм	364	400	440	490	540	590	670	750
D	1,41	0,35	0,24	0,17	0,13	0,11	0,08	0,06
$\lg \lambda$	–	2,60	2,64	2,69	2,73	2,77	2,83	2,87
$\lg D$	–	–0,50	–0,62	–0,77	–0,88	–0,96	–1,11	–1,26

По полученным результатам был построен график зависимости оптической плотности золя гидратированного диоксида титана от длины волны падающего света (рис. 1).

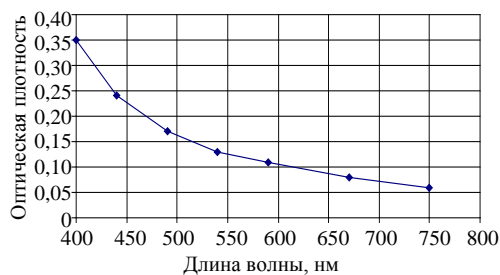


Рис. 1. Зависимость оптической плотности гидрозоля диоксида титана от длины волны

Для расчета размеров частиц было использовано эмпирическое уравнение Геллера: $D = k\lambda^{-n}$, где D — оптическая плотность раствора золя; λ — длина волны падающего света; k и n — константы.

Логарифмирование формулы Геллера дает уравнение прямой: $\lg D = \lg k - n \cdot \lg \lambda$. По результатам эксперимента были рассчитаны $\lg \lambda$ и $\lg D$ и построен график в координатах зависимости $\lg D$ от $\lg \lambda$ (рис. 2).

График (рис. 2) представляет собой прямую линию в интервале длин волн падающего света от 400 до 670 нм. Тангенс угла наклона прямой, полученной при построении графика, равен показателю степени n в уравнении со знаком минус. Значение показателя степени n зависит от соотношения между длиной волны падающего света и размером частиц, который, в свою очередь, характеризуется параметром Z . Связь

значений n и Z табулирована (табл. 2), причем значение n уменьшается с увеличением Z , стремясь к 2 для частиц, радиус которых больше длины волны.

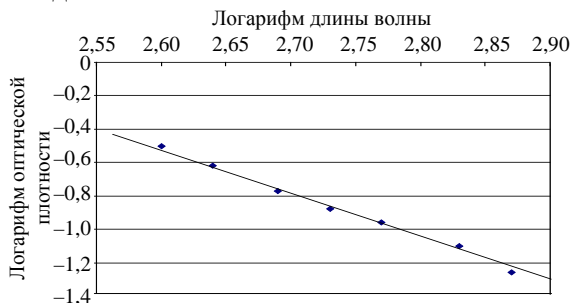


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от длины волны в логарифмических координатах

По тангенсу наклона прямой нашли значение показателя степени n в уравнении Геллера и далее связанное с ним значение параметра Z . Средний радиус частиц золя диоксида титана r рассчитывался из соотношения $Z = 8\pi r/\lambda$, причем в уравнение подставлялось среднее значение длин волн в том интервале, в котором определялся показатель степени n . Для расчета была взята средняя длина волны $\lambda_{cp} = 575$ нм, при этом радиус частиц золя диоксида титана оказался равным (135 ± 5) нм.

Изучение морфологии частиц гидратированного диоксида титана методом атомно-силовой микроскопии. Была изучена морфо-

логия гидрозоля диоксида титана образцов, полученных гидролизом тетрахлорида титана в водной среде без органического растворителя и также с предварительным растворением тетрахлорида титана в изобутаноле. Высушенные на воздухе капли гидрозоля диоксида титана были исследованы методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием модели НТ-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) и стандартных кремниевых зондов балочного типа с паспортным радиусом закругления 10 нм. Высокая скорость образования гидрозоля диоксида титана при добавлении тетрахлорида титана непосредственно к воде приводила к образованию конгломератов диаметром 0,5–2,0 мкм, в которых удалось различить отдельные частицы размером 200–300 нм (рис. 3).

В результате изучения методом АСМ морфологии частиц гидрозоля диоксида титана, полученного водным гидролизом тетрахлорида титана, предварительно растворенного в изобутаноле, были выявлены не конгломераты, а отдельные частицы диаметром 200–300 нм, размер которых совпал с субзернами конгломератов, полученных первым методом (рис. 4).

Таблица 2

Зависимость параметра Z от показателя степени в уравнении Геллера

n	3,812	3,686	3,573	3,436	3,284	3,121	3,060	2,807	2,657	2,533	2,457	2,379	2,329
Z	2,000	2,500	3,000	3,500	4,000	4,500	5,000	5,500	6,000	6,500	7,000	7,500	8,000

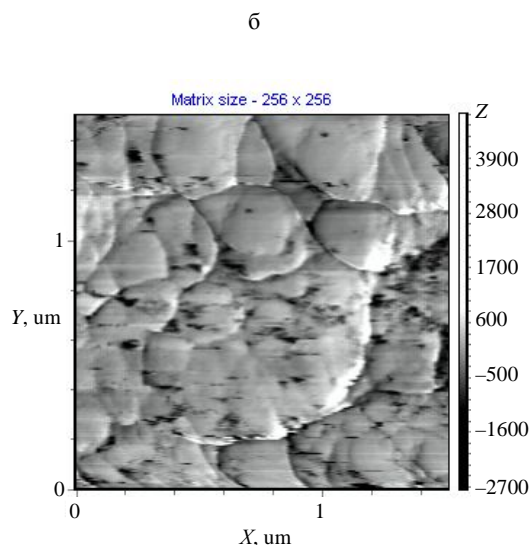
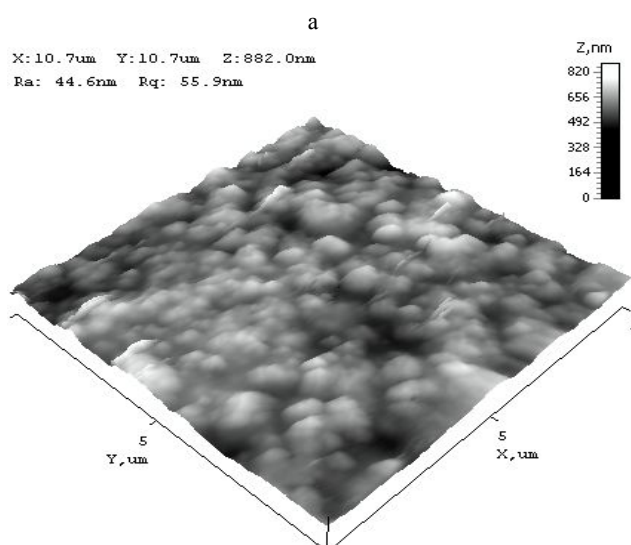


Рис. 3. Морфология поверхности конгломератов гидрозоля диоксида титана, полученных методом водного гидролиза тетраоксида титана в отсутствие органического растворителя: а – 3D-изображение топографии поверхности, поле сканирования 2,8×2,8 мкм; б – 2D-изображение конгломерата с субзернами в режиме латеральных сил, поле сканирования 1,4×1,4 мкм

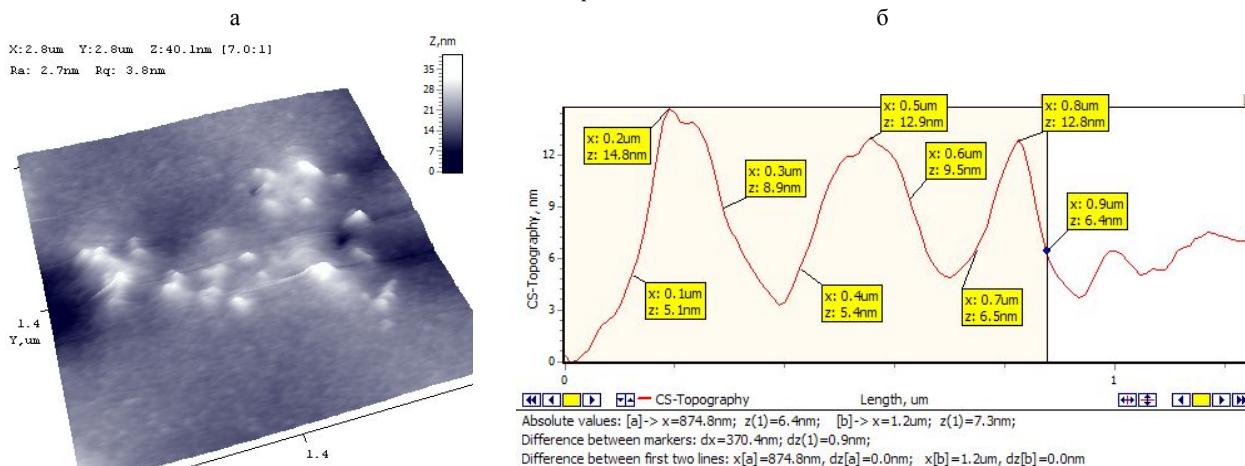


Рис. 4. Морфология поверхности гидрозоля диоксида титана, полученного водным гидролизом тетраоксида титана, растворенного в изобутаноле: а – 3D-изображение топографии поверхности, поле сканирования 2,8×2,8 мкм; б – профиль поперечного сечения поверхности пробы с частицами

ВЫВОДЫ

1. Золь-гель методом получены образцы гидратированного диоксида титана. Гидролиз тетраоксида титана в водной среде проводился как без добавления органического растворителя, так и с предварительным растворением тетраоксида титана в изобутиловом спирте.

2. Методом турбидиметрии была произведена оценка размеров гидрозоля диоксида титана. По данным турбидиметрии, радиус частиц гидрозоля изменялся в пределах (135 ± 5) нм.

3. Методом атомно-силовой микроскопии изучена морфология высушенных на воздухе образцов гидратированного диоксида титана. Определены размеры частиц, полученных без добавления органического растворителя и с использованием изобутанола в качестве растворителя.

4. Показано образование конгломератов гидрозоля диоксида титана в случае проведения гидролиза без добавления органического растворителя. При проведении гидролиза с использованием изобутанола наблюдалось образование частиц гидратированного диоксида титана, размер которых находился в пределах 200–300 нм и совпадал с размером субзерен конгломератов.

5. Размеры частиц гидрозоля диоксида титана, определенные методами турбидиметрии и атомно-силовой микроскопии, находились в достаточно хорошей корреляции между собой.

ЛИТЕРАТУРА

1. **TiO₂ photocatalytic** oxidation: I. Photocatalysts for Liquid-Phase Processes and Photocatalytic Degradation of Chemical Warfare Agent Simulants in a Liquid Phase / A. V. Vorontsov [et al.] // *Kinet. Catal. A.* – 2005. – Vol. 46, No 2. – P. 189–203.
2. **Kato, S.** Koguo Kagaru Zasshi / S. Kato, F. Masuo. – 1964. – Vol. 67. – P. 42 (цит. по: **Ohtani B.** Preparing Articles on Photocatalysis Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation // *Chem. Lett.* – 2008. – Vol. 37, No 3. – P. 217–229.
3. **McLintock, I. S.** Reactions on Titanium Dioxide; Photo-Absorption and Oxidation of Ethylene and Propylene / I. S. McIntock, M. Ritchie // *Trans. Faraday Soc.* – 1965. – Vol. 61. – P. 1007–1016.
4. **Photocatalytic** Layer-by-Layer Coatings for Degradation of Acutely Toxic Agents / K. Krogman [et al.] // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – P. 1924–1930.
5. **Савинов, Е. Н.** Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха / Е. Н. Савинов // *Соросовский образовательный журнал.* – 2000. – Т. 6, № 11.
6. **Технология** формирования покрытий на основе окислов циркония и титана / под ред. Л. М. Лынькова. – Минск, 2001.

Поступила 29.02.2012