

УДК 691

Василевская Е.В. Науч. рук. Слепнева Л.М.

## **Получение и устойчивость оксида титана (IV)**

ФГДЭ, 1 курс

Диоксид титана обладает рядом важных свойств, что делает его интересным для многих исследователей объектом. Кроме его фотокаталитической активности и не менее ценным полупроводниковым свойствам, он еще и безвреден для человека и окружающей среды, поэтому может применяться в совершенно различных областях жизнедеятельности человека и решать многочисленные задачи.

В последнее время интерес к диоксиду титана возрос в связи с новыми свойствами, проявляемыми наноразмерным диоксидом титана непосредственно или в виде композитов. Наноразмерный диоксид титана находит широкое применение в фотокатализе, электрохимии, оптике, микроэлектронике, в производстве пигментов, косметики, газовых датчиков, неорганических мембран, в синтезе мезопористых пленочных покрытий. Таким образом, задача синтеза и стабилизации нанодисперсных форм  $\text{TiO}_2$  имеет большое научное и практическое значение.

Наноразмерный диоксид титана относительно просто можно получать, используя золь-гель методы. 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 гидрозоль диоксида титана наиболее часто используются процессы гидролиза алкоксидов титана (IV) или тетрахлорида титана. При использовании в качестве прекурсора

тетрахлорида титана, полученный в результате гидролиза осадок обычно отфильтровывается, промывается и переводится в гидрозоль в присутствии различных стабилизаторов. В качестве кислотных стабилизаторов наиболее часто используются азотная или соляная кислоты.

Размеры частиц получаемого порошка диоксида титана и его фазовый состав зависят от размеров частиц промежуточного гидрозоля, поэтому при разработке оптимального метода его получения достаточно много внимания уделяется изучению дисперсности получаемой системы, ее агрегативной устойчивости, изменению структуры гидрозоля при его старении.

Наноразмерные модификации диоксида титана интересны своей фотокаталитической активностью, поскольку они проявляют свойства широкозонных полупроводников. Фотоактивность позволяет применять его в производстве солнечных батарей. Наночастицы  $\text{TiO}_2$  проявляют также сорбционные свойства, они способны к самогенерации активных гидроксигрупп на поверхности в водной среде, что приводит к улучшению сорбционных свойств материала.

Основные методы получения гидрозолей диоксида титана – гидролиз тетрахлорида титана и гидролиз алкоксидов титана с последующей пептизацией образующегося гидратированного оксида. Полученный в результате гидролиза осадок обычно отфильтровывается, промывается и переводится в гидрозоль в присутствии различных стабилизаторов. В качестве кислотных стабилизаторов наиболее часто используются азотная или соляная кислоты.

Нами был разработан метод получения устойчивого гидрозоля диоксида титана без добавления стабилизатора. Используемая расчетная концентрация

титансодержащего прекурсора позволяла получать гидрозоль диоксида титана, минуя стадию образования осадка и последующей его пептизации.

Методика получения гидрозоля включала гидролиз тетрахлорида титана, предварительно растворенного в изобутиловом спирте (соотношение по объему 1:4). Раствор тетрахлорида титана в изобутаноле добавляли к 100 мл дистиллированной воды при температуре 70-80°C и постоянном перемешивании. Известно, что тетрахлорид титана способен к алкоголизу при контакте со спиртами. Так, в процессе алкоголиза тетрахлорида титана этанолом и бутанолом, авторами были выделены дихлордиэтилат и дихлордибугилат титана в чистом виде. Таким образом, атомы хлора способны к обмену с изобутоксид-анионами растворителя, образуя смешанный органо-неорганический гибрид.

Вытесненные при гидролизе из внутренней сферы титана хлорид-ионы могут играть роль стабилизатора образующихся коллоидных частиц.

Структура получаемого диоксида титана существенно зависит от многих факторов, в частности, от кислотности среды, концентрации прекурсора, вида стабилизатора, температуры реакции. Немаловажным фактором, определяющим структуру частиц гидрозоля, является выбор прекурсора: неорганического тетрахлорида титана или органического алкоксида титана. Одним из подтверждающих это факторов является то, что по литературным данным значение изоэлектрической точки (ИЭТ) для гидрозоля диоксида титана, полученного гидролизом тетрахлорида и изопропоксида титана различны, ИЭТ для  $TiO_2$  (неорг.) имеет  $pH = 4,7$ , в то время как ИЭТ для  $TiO_2$  (орг.) имеет  $pH = 6,0$ .

В силу этих различий представляет интерес изучение влияния добавления сульфата натрия на агрегацию

диоксида титана, полученного из смешанного органо-неорганического прекурсора.

Лиофобные золи, к которым относятся гидрозолы диоксида титана, термодинамически неустойчивы, и их частицы с течением времени склонны к агрегации и осаждению. Основы агрегативной устойчивости лиофобных зелей были разработаны в классической теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО). Теория ДЛФО учитывает баланс сил притяжения, связанных с межмолекулярными Ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, и сил отталкивания, связанных с электростатической составляющей расклинивающего давления..

Коагулирующее действие электролитов характеризуют порогом коагуляции, т. е. наименьшей концентрацией электролита, вызывающей коагуляцию. В зависимости от природы электролита и коллоидного раствора порог коагуляции изменяется в пределах от  $10^{-5}$  до 0,1 моль в литре золя. Наиболее существенное влияние на порог коагуляции оказывает заряд коагулирующего иона электролита, т. е. иона, заряд которого противоположен по знаку заряду коллоидной частицы.

Известно, что в кислой среде поверхность гидрозоля диоксида титана имеет положительный заряд, поэтому для коагуляции был выбран сульфат натрия с отрицательным двухвалентным анионом.

С использованием концентрационного фотоколориметра КФК-2 была получена зависимость оптической плотности гидрозоля диоксида титана от концентрации сульфата натрия в диапазоне концентраций от  $0,2 \cdot 10^{-3}$  до  $1,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а также определены пороги медленной и быстрой коагуляции.