

Литература

1. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. — Л.: Наука, 1972. — 264 с.
2. Сольватохромия: проблемы и методы. /Под ред. Н.Г.Бахшиева. — Л.: ЛГУ, 1989. — 319 с.
3. The electronic absorption spectra of poly(vinyl alcohol)/ P.A. Babin, A.V. Gavrilov, L.A. Trofimova // Polym. Sci. Part. B, 2002. — V. 44. — № 3. — P. 57–60.
4. Липатов Ю.С. и др. Справочник по химии полимеров. — Киев: Наук. думка, 1971. — 536 с.
5. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. — Л.: Химия, 1986. — 248 с.
6. Сперанская Т.А., Тарутина Л.И. Оптические свойства полимеров. — Л.: Химия, 1976. — 136 с.

Обишуров Д.А., Авраменко В.Л., 2008

УДК 546.192

Погибко В.М., Гусакова Л.Г., Спиридонов Н.А., Сидак И.Л. (Государственное Учреждение Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАНУ), **Константинова Т.Е., Волкова Г.К., Горох А.В.**, (Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАНУ), **Ищук В.М., Вовк Е.Г.** (Институт монокристаллов НАНУ)

ВЛИЯНИЕ ХЕМОСОРБЦИИ ПАВ НА МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ $TiO_2 \cdot nH_2O - TiO_2$

Экспериментально установлено, что в результате хемосорбции ПАВ на поверхности частиц метатитановой кислоты происходит ингибирование процесса кристаллизации нанопорошков диоксида титана при термическом синтезе. В результате чего спектры тепловых эффектов сдвигаются относительно друг друга, что позволяет решить задачу «разделения спектров» тепловых эффектов.

В конденсированных системах наноразмерные кристаллы различных аллотропных модификаций диоксида титана получают двумя основными методами — гидротермальным синтезом и гидролитическим осаждением с последующей термообработкой [1–4]. И в том, и в другом случае процесс синтеза состоит из трех основных стадий:

- образование гидроксидной системы в результате обменной реакции;
- дегидратация и полимеризация гидроксидной системы;
- нуклеация и рост частиц кристаллических фаз;

Главное отличие гидротермального синтеза заключается в том, что все три основные стадии протекают одновременно в более жестких условиях и в зависимости от значений физико-химических параметров образуются различные кристаллические фазы TiO_2 — брукит, анатаз, рутил [1]. Цель наших исследований заключается в детальном изучении механизмов реакций дегидратации и фазовых переходов, протекающих при формировании наномасштабных кристаллических порошков диоксида титана. С нашей точки зрения наиболее приемлемым для проводимых исследований является способ гидролитического осаждения, поскольку он позволяет детально изучить основные стадии процесса. Показано [7], что на свойства образующихся при химическом осаждении гидроксидных систем существенно-значимое влияние оказывает химическая природа аниона исходной соли, в нашем случае титана.

Исходя из выше сказанного, были исследованы процессы осаждения гидроксида титана из нитрата, сульфата и хлорида титана. В качестве исходного реагента использовали четыреххлористый титан марки ОСЧ 13–2.

Среди многообразных форм гидроксидов титана выделяют [6] следующие соединения:

$Ti(OH)_4 \cdot H_2O$ или $H_4TiO_4 \cdot H_2O$ моногидрат ортотитановой кислоты;

$Ti(OH)_4$ или H_4TiO_4 ортотитановая кислота;

$TiO(OH)_2$ или H_2TiO_3 метатитановая кислота α и β формы;

$TiO_2 \cdot nH_2O$ ($n < 2$) полтитановая кислота.

Некоторые авторы предполагают существование пиротитановой кислоты $H_2Ti_2O_5$.

Известно [5], что образующийся в результате гидролитического осаждения гель гидроксида титана имеет сложную мицелярную иерархическую структуру. Ядро частицы размером порядка 10 нм представляет собой гидратированный гидроксид титана. Ядра в количестве 10–30 шт., собраны в мицеллу с характеристическими размерами $90 \times 45 \times 25$ нм. Последние образуют агломераты размером 0.4–2 мкм, которые, в свою очередь, образуют субагломераты размером до 2 мм. Таким образом, в гидроксидных системах присутствует не только физическая, химическая и кристаллогидратная, но и структурированная вода.

Методика исследования

Готовили 2М раствор $TiCl_4$ в 0.5М растворе HCl (для подавления гидролиза) в дистиллированной воде. Проводили обратное химическое осаждение гидроксида титана путём приливания раствора $TiCl_4$ в 10% раствор NH_3 при контролируемой температуре

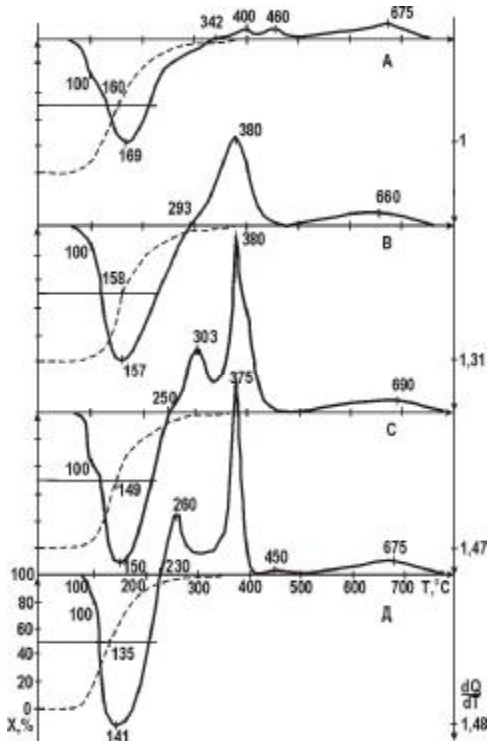


Рис. 1. ДТ и ТГ кривые нанокристаллических порошков TiO_2 : ∞ — степень дегидратации образца, %; dQ/dT — относительный тепловой поток. Диспергирующая среда А — вода, В — ацетон, С — ацетилацетон, Д — изобутанол. (—) ДТ, (---) ТГ

реакционной смеси. После созревания суспензии, её отфильтровывали и промывали в слое до отсутствия Cl^- в фильтрате (по $AgNO_3$). Часть гелеобразного осадка гидроксида титана растворяли в избытке азотной или серной кислоты, так, чтобы получить 2М раствор соли титана и 0.5М избыток соответствующей кислоты. Затем снова провели обратное осаждение и отмывку образовавшегося осадка от анионов. Полученную гелеобразную пасту высушивали в вакуумном сушильном шкафу при $T = 80^\circ C$ и абсолютном давлении 30.4 кПа или в СВЧ-сушилке.

Высушенный продукт, соответствующий брутто-формуле H_2TiO_3 , представляет собой (по данным РФА) рентгеноаморфную плотную стеклообразную массу, состоящую из нанокристаллитов. Полученную массу дезагрегировали в диспергирующей среде.

При выполнении исследований изучалось влияние природы анионов исходных солей титана на дисперсионный

состав порошков. В одной из экспериментальных серий в качестве ПАВ, при дезинтеграции агломератов высушенной метатитановой кислоты, был использован ацетон. При исследовании полученных порошков методом термогравиметрии на ДТ кривых был обнаружен значительный экзоэффект (график В, рис. 1). Известно [6], что аморфные орто- и мета- титановые кислоты при нагревании способны к спонтанной кристаллизации, сопровождающейся значительным экзоэффектом, приводящим к саморазогреву массы и необратимой дегидратации. В тоже время на ДТ и ТГ кривых, например [2], в области выше 200 °С не наблюдается значительных эндоэффектов, несмотря на то, что при этой температуре в массе образца ещё находится ~40% связанной воды (график А, рис. 1). Отсутствуют также и экзоэффекты, связанные с кристаллизацией титановых кислот и далее анатаза. Можно предположить, что наблюдаемый факт обусловлен взаимным нивелированием антагонистических тепловых эффектов.

Для выяснения природы обнаруженного явления были использованы ПАВ различной химической природы.

В качестве диспергирующей среды использовали следующие поверхностно активные вещества: воду, этиловый спирт, ацетон и ацетилацетон. Выбор диспергирующей среды обусловлен следующими соображениями.

– Вода ($t_{\text{кип}} = 100^\circ\text{C}$) является химически индифферентным ПАВ по отношению к гидроксидам титана, учитывая, что дегидратация последнего является термодинамически необратимой.

– Изобутиловый спирт ($t_{\text{кип}} = 108^\circ\text{C}$) способен адсорбироваться на поверхности кристаллитов, а при термомеханических воздействиях, возникающих при дезинтеграции, способен образовывать алкоксиды на поверхности кристаллитов.

– Ацетон ($t_{\text{кип}} = 53,6^\circ\text{C}$) и ацетилацетон ($t_{\text{кип}} = 139^\circ\text{C}$ при 99,4 кПа) существуют в кетонной и енольной форме ($2,5 \cdot 10^{-4}$ и 80% соответственно). В енольной форме кетоны проявляют кислотные свойства, что может привести к химической реакции с гидроксидом титана на поверхности кристаллитов.

Дезинтеграция осуществлялась следующим образом. В навеску исходного образца прибавили 10–15% *m* ПАВ. Процесс осуществляли в открытом дезинтеграторе в течение 30 мин. При этом, в зависимости от химической природы, испарялось ~80–90% ПАВ. При удельной поверхности порошка ~250 м²/г оставшееся количество ПАВ соответствует одному монослою. Полученный порошок помещали в вакуумный сушильный шкаф, и сушили при $T = 80^\circ\text{C}$ и абсолютном давлении 40,5 кПа. Увеличение веса образца составило не более 1% *m* (или для ацетилацетона max 0,012% *M*), что не должно существенно повлиять на абсолютное значение тепловых эффектов дегидратации и кристаллизации. Идея использования ПАВ заключалась в смещении пиков эндо- и экзоэффектов относительно друг друга за счёт обмена сольвентов (по меньшей мере, в адсорбционном слое), что могло привести к изменению механизма дегидратации, с одной стороны, и к изменению кинетики кристаллизации аморфной фазы за счёт катализирующего или ингибирующего воздействия продуктов химической реакции.

Подготовленные образцы, полученные из четыреххлористого титана, исследовались методами РФА, БЭТ и термогравиметрии. Удельная поверхность исходного порошка метатитановой кислоты 252,3 м²/г, продукт рентгеноаморфный. Скорость нагрева 5°С/мин, масса навески 1г ± 0,1%. В

качестве эталона использовали $PbCl_2$ марки ХЧ. Параметры эталона [8] $t_{пл} = 498^\circ C$, $\Delta H_{пл} = 24,33$ кДж/моль.

На рис.1 представлены некоторые результаты исследований. График А — диспергирующая среда H_2O . В целом полученные ТГ и ДТ кривые совпадают с результатами, представленными в [2]. Однако функция отклика в области эндоэффектов обнаруживает сложный характер. Синбатная зависимость в области эндоэффектов прослеживается и в случае использования других диспергирующих сред. Экзоэффект, полученный в области $400^\circ C$, авторы [2] объясняют началом образования фазы анатаза, а при $560^\circ C$ — завершением кристаллизации анатаза. Экзоэффект в области $560^\circ C$ нами не обнаружен.

График В — диспергирующая среда ацетон. Обнаружен сильный экзоэффект с максимумом $380^\circ C$. На графиках С, Д видим ещё более сложную картину — обнаружены два несимметричных сильных экзоэффекта в области $260\text{--}270^\circ C$ и $360\text{--}380^\circ C$.

Для уточнения природы обнаруженных экзоэффектов образцы порошка прокалили при $270^\circ C$ и $360^\circ C$ соответственно. Методом РФА было установлено, что на рентгенограмме для первого случая возникает сильно уплощенное гало, которое можно интерпретировать как результат плохо сформированной и сильно искаженной анатазоподобной структуры, во втором случае чётко выраженное гало — результат образования менее искаженной анатазоподобной структуры. Ранее проведенные исследования показали, что при температуре $470\text{--}480^\circ C$ в нанодисперсных системах практически полностью завершается формирование структуры анатаза. Уплощённый экзоэффект с максимумом в области $630\text{--}660^\circ C$ относится к результату фазового перехода анатаз-рутил.

Аналогичные результаты, с теми же особенностями форм ДТ кривых, получены и для порошков синтезированных из нитрата и сульфата титана [8].

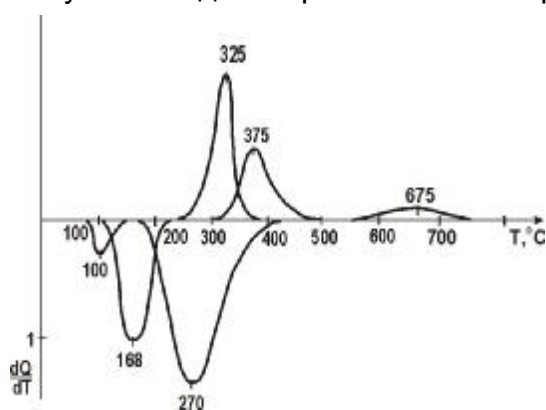


Рис.2. Предполагаемый спектр тепловых эффектов. $\partial Q/\partial T$ — относительный тепловой поток

Причина некоторого различия значений тепловых эффектов заключается в том, что исходные порошки имели отличия в абсолютном содержании воды (~5%) и удельной поверхности.

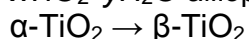
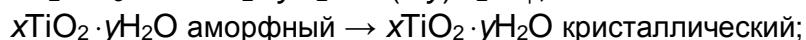
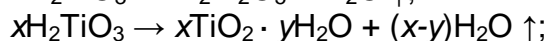
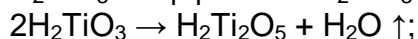
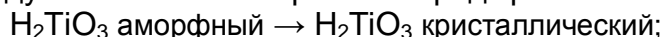
Таким образом, в работе экспериментально обнаружено влияние диспергирующей среды различной химической природы на механизм процессов дегидратации и кристаллохимических реакций. На основании анализа результатов экспериментальных исследований был построен приближенный спектр тепловых эффектов рис. 2.

Для решения поставленной задачи было выдвинуто предположение о существовании пиротитановой кислоты.

Эндоэффекты: первый пик — максимум $100^\circ C$ — десорбция и испарение адсорбционной воды; второй пик — максимум $168^\circ C$ — дегидратация метатитановой кислоты; третий пик — максимум $270^\circ C$ — дегидратация пиротитановой и полтитановой кислот (полимеризация). Экзоэффекты: первый пик — максимум $325^\circ C$ — кристаллизация метатитановой кислоты; второй пик — максимум $375^\circ C$ — кристаллизация пиро- и полтитановой

кислот, формирование структуры анатаза; третий пик — 675°C — фазовый переход анатаз–рутил.

На основе полученных результатов можно предположить, что в исследуемых системах протекает ряд кристаллохимических реакций:



Оценочная величина энтальпии кристаллизации метатитановой кислоты, полученной из четыреххлористого титана, составляет 44 кДж/моль.

Литература

1. **Yang Juan, Mei Sen, Ferreira José M. F.** Hydrothermal Synthesis of Nanosized Titania Powders: Influence of Peptization and Peptizing Agents on the Crystalline Phases and Phase Transitions // J. Am. Ceram. Soc., 2000. — V. 83(6). — P. 56-59.
2. **Madhusudan Reddy K., Gopal Reddy C. V., Manorama S.V.** Preparahion, Characterization, and Spectral Studies on Nanocrystalline Anatase TiO_2 // J. of Solid State Chem., 2001. — V. 158. — P. 180–186.
3. **Hengzhong Zhang, Banfield Jillian F.** New Kinetic Model for the Nanocrystalline Anatase-to-rutile Transformation Revealing Rate Dependence on Number of Particles // American Mineralogist, 1999. — V. 84. — P. 528–535.
4. **Xiaoheng Liu, Juan Yang, Ling Wang, Xujie Yang, Lude Lu, Xin Wang** An Improvement on Sol-gel Method for Preparing Ultrafine and Crystallized Titania Powder // Mater. Science and Engineering, 2000. — A 289. — P. 241–245.
5. **Беленький Е. Ф., Рискин И. В.** Химия и технология пигментов. Изд. III. — Л.: ГосНТИздат «Химическая литература», 1960. — С. 168.
6. **Лучинский Г. П.** Химия титана. — М.: Химия, 1971. — С. 222.
7. **Чальый С. Г.** Гидроксиды металлов. — М.: Химия, 1967. — С. 146.
8. **Pogibko V. M., Gusakova L. G., Prilipko Yu. S.** Synthesis of Titane Dioxide Nanocrystall Powders. Functional materials, Partenit 6–10.10.2003. — P. 68.

О Погибко В.М., Гусакова Л.Г., Спиридонов Н.А., Сидак И.Л., Константинова Т.Е., Волкова Г.К., Горох А.В., Ищук В.М., Вовк Е.Г., 2008

УДК 547.678.3

Мисик Д.Д., Борисенко Р.Є. (ДонНТУ)

ПРО НІТРУВАННЯ ПЕРХЛОРАТУ ФЛУОРЕН-9-ІЛ-ПІРИДИНІЮ ТА СТАБІЛЬНІ ФЛУОРЕН-9-ІЛІДИ ПІРИДИНІЮ

Досліджено нітрування перхлорату флуорен-9-іл-піридинію, в результаті якого синтезовані солі динітро- та тринітрофлуорен-9-іл-піридинію. Катіони динітро- та тринітрофлуорен-9-іл-піридинію проявляють значні кислотні властивості і перетворюються при дії основ в стабільні 2,7-динітро- та 2,4,7-тринітрофлуорен-9-іліди піридинію.

Полінітрофлуоренони привернули увагу дослідників у зв'язку із сенсibiliзацією ними електропровідності полімерних напівпровідників, що містять фрагмент карбазолу (полі-N-вінілкарбазол, полі-N-епоксипропілкарбазол) [1]. Такі полімери проявляють електропровідність під дією ультрафіолетового випромінювання. Введення в них добавок три- і тетранітрофлуоренонів призводить