

УДК 549.514.6-022.532

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДІОКСИДУ ТИТАНУ СУБМІКРОННОГО РОЗМІРУ

© 2010 М. С. Єрмолаєва, О. І. Юрченко, К. М. Беліков, Є. Ю. Брильова

Запропоновано простий та експресний метод синтезу діоксиду титану субмікронного розміру. Утворення фази діоксиду титану було доведено за допомогою рентгеноструктурного аналізу. За даними скануючої електронної мікроскопії отриманий матеріал був монодисперсним з середнім розміром частинок 150-500 нм. Питома поверхня сорбенту (за методом Брунауера-Еммета-Тейлора) знаходилася в межах від 128 до 160 м²/г. Вивчено вплив значення рН на ступінь сорбції Се, Еу та Gd, оптимальний час сорбції Се, Еу та Gd, а також об'ємну ємність частинок діоксиду титану відносно цих елементів, в залежності від режиму температурної обробки при синтезі.

Ключові слова: ДІОКСИД ТИТАНУ СУБМІКРОННОГО РОЗМІРУ, СОРБЦІЯ, СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ, АТОМНО-ЕМІСІЙНА СПЕКТРОМЕТРІЯ З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ.

Діоксид титану (TiO₂) є одним з найважливіших неорганічних матеріалів. TiO₂ використовують для розкладання органічних речовин, для відновлення токсичних газів, наприклад NO_x и SO_x. В останній час діоксид титану почали використовувати як сенсорний матеріал на H₂, O₂, CO_x та інші гази. Він використовується як білий пігмент, фотокаталізатор, напівпровідник у сонячних батареях, як мембрани та сорбент [1-5].

Для визначення слідових кількостей елементів у біологічних, геологічних та екологічних зразках необхідні чутливі, швидкі, відтворювані аналітичні методики. Пряме визначення надзвичайно малих концентрацій сучасними фізичними методами такими, як атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою, складна аналітична задача. Основні ускладнення пов'язані не тільки з недостатньою чутливістю цього методу, а й з великим матричним впливом [6-9]. Саме тому, як правило, потрібно попереднє концентрування слідових елементів, присутніх у зразках.

Концентрування дозволяє значно знизити межі виявлення та визначення елементів при використанні фізичних методів в аналітичній практиці.

В останній час все більш актуальним стає метод вилучення твердою фазою. Основні переваги методу – швидкість розподілу, низька вартість, мала кількість органічних розчинників, простота, можливість використання сучасних методів визначення [6].

Сьогодні TiO₂ привертає увагу дослідників як сорбент. Його основна перевага - велика поверхня, зворотна для різних іонів. Велика кількість дослідників використовує його в екологічному аналізі для концентрування наступних елементів: Au, As, Se, Sb, Cu, Mn, Cr, Ni, La, Yb та Dy [7-17].

Крім того, TiO₂ використовується як зразковий мінерал, так як він хімічно стабільний та не розчинний у воді в широкому інтервалі рН, що дозволяє вивчити адсорбцію як на позитивно, так і на негативно зарядженій поверхні [7].

Головними вимогами до речовин, що використовуються як сорбенти є:
можливість вилучення великої кількості аналітів в широкому інтервалі рН;
швидка кількісна сорбція та її зворотність;
висока відтворюваність;
доступність.

Усім цим вимогам відповідає TiO₂ субмікронного розміру.

Саме тому в останній час увага дослідників сконцентрована на розробці ефективних методів синтезу нанорозмірних та субмікронних частинок TiO₂.

В роботі синтезували TiO₂ гідролізом тетраетил хлориду титану в етанольному середовищі [7]. До 100 мл етанолу додавали 0.4-0.6 мл дистильованої води та 1.7-2.0 мл тетраетил хлориду титану. Реакція проходила при кімнатній температурі в інертному газовому середовищі при постійному перемішуванні. Після утворення однорідної суспензії, перемішування закінчували. Через 2 год. TiO₂ фільтрували та промивали етанолом декілька разів.

Автори роботи [8] синтезували матеріали на основі титану з 10 мл тетрабутилортотитанату зі стеариновою кислотою (у співвідношеннях 2:1 2.24:1 1.5:1) та 20 мл етанолу. Суміш нагрівали до 40 °С з постійним перемішуванням протягом 20 хв. Після додавання деіонізованої води проводили гідроліз. рН від 3 до 13 встановлювали додаванням водних розчинів NaOH або HCl. Після цього розчини переводили в автоклав місткістю 100 мл та нагрівали до 130 °С протягом 12-24 год., доводили до кімнатної температури, промивали 4 рази етанолом у центрифугі та висушували при 60 °С. В результаті були синтезовані наночастинки TiO₂, нанотрубки H₂Ti₂O₄(OH)₄ та Na₂Ti₂O₄(OH)₂ розміром 10-100 нм.

В роботі [9] було синтезовано мезопористий TiO₂ з тетрабутоксі титану (Ti(OC₄H₉)₄). Як структурно-направляючий агент використовували комплексні сполуки краунефірів, пальмітинову та стеаринову кислоти. Зразки, що отримали при кімнатній температурі, аморфні та мають велику питому поверхню S_{пит}>600 м²/г. Комбінацією гідротермальної обробки при 100-200 °С та прожарювання на повітрі при 300-500 °С досягалась повна кристалізація зразків з питомою поверхнею S_{пит}>200 м²/г та діаметром пор 5-20 нм.

Авторами [10] запропоновано золь-гель синтез TiO₂ з суміші Ti(OC₄H₉)₄:стеаринова кислота у співвідношенні 5:8. Суміш нагрівали до 60 °С при перемішуванні протягом 2 год., охолоджували для формування гелю. Після цього гелі прожарювали протягом 2 год. Якщо прожарювання проводили при 400-450 °С, то отримували конфігурацію анатаз, при 700 °С та вище – рутил, при 500-700 °С – суміш двох конфігурацій. Розмір частинок 10-20 нм. У цьому випадку стеаринова кислота була середовищем та стабілізатором від злипання частинок.

Проведено осадження золь-гель методом нанорозмірного TiO₂ на силікагель [11]. До 10 мл Ti(OC₄H₉)₄ додавали 12.5 мл етанолу, 0.5 мл бідистильованої води та 0.25 мл HCl при перемішуванні. Осад залишали на 12 год. для старіння. Силікагель обробляли отриманою сумішшю протягом 10 хв. 3 рази. Гель промивали водою, висушували протягом 1 год. при 100 °С, та прожарювали при 450 °С протягом 2 год. Середній розмір TiO₂ становив 60 нм.

Автори роботи [12] синтезували мезопористий TiO₂ в етанольному середовищі. Для цього 3.6 г тетрабутилтитанату розчиняли в 32 мл абсолютного етанолу, при постійному перемішуванні. Через 15 хв. додавали 0.48 мл 2 моль/л H₃PO₄ та продовжували перемішувати при кімнатній температурі. Після 3 год. додавали 5 мл бідистильованої води. Суміш нагрівали до 78 °С при перемішуванні протягом 2 год. для утворення гелю. Продукт після промивання сумішшю етанолу та води сушили при 80 °С в сушильній шафі та прожарювали при 300 °С протягом 3 год.

В роботі [13] TiO₂ синтезовано з тетраізобутилоксиду титану в етанольному середовищі з обробкою ультразвуком. 0.01 г тетраізобутилоксиду титану розчиняли у 100 мл абсолютного етанолу, до суміші додавали H₂O₂ у співвідношенні H₂O₂:суміш 12:1. Розчин нагрівали протягом 48 год. при 80 °С. Суміш обробляли ультразвуком та фільтрували на керамічних мембранних фільтрах. Гель після проходження реакції промивали 200 мл ацетону. Частинок висушували при 100 °С протягом 12 год. та прожарювали при 400 °С протягом 3-х год. Продукт мав розміри 10-15 нм.

Метою цієї роботи було розробка методики синтезу монодисперсних частинок TiO₂ без використання металоорганічних прекурсорів та дослідження їх сорбційних властивостей по відношенню до Ce, Eu та Gd. Вибір цих рідкісноземельних елементів пояснюється їх використанням як легуючих додатків при створенні нових люмінесцентних та сцинтиляційних матеріалів [18-19].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Методи дослідження та апаратура. Атомно-емісійна спектроскопія з індукційно-зв'язаною плазмою, атомно-емісійний спектрометр з індукційно-зв'язаною плазмою Trace Scan Advantage (Thermo Jarrell Ash, США); рентгеноструктурний аналіз, рентгенівський порошковий дифрактометр Siemens D500; електронна скануюча мікроскопія, ECM Jeol JSM-6390LV, x-ray det. INCA 350(Japan), рН-метр рН-150 (Гомель, Білорусь), електричний перемішувач.

Реактиви. Стандартні розчини Ce, Eu та Gd з концентрацією 1 г/л, отримані з фіксаналів. Титан металічний (99 %), сульфатна кислота (хч), оцтова кислота (хч), амоніак (хч).

Синтез TiO₂. TiO₂ синтезований методом осадження. Вихідною речовиною для синтезу брали металічний титан, який на першому етапі розчиняли у розведеній H₂SO₄ (1:5). Після роз-

чинення титану по краплях додавали нітратну кислоту до знебарвлення розчину. Випаровували до появи білих густих парів сульфатної кислоти. Після охолодження обережно змивали стінки стакану бідистильованою водою та знову випаровували. Після цього повільно осаджували сульфат титану за рН 7-7.5 (значення рН встановлювали амоніаком та контролювали рН-метром), при постійному перемішуванні. Суспензію гідроксиду титану, що отримували, фільтрували та промивали до негативної реакції на сульфат-іони. Вологий осад гідратованого діоксиду титану висушували при 100 °С та прожарювали в муфельній печі при 300, 500 та 700°С.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Фізичні характеристики частинок TiO_2 . За результатами рентгеноструктурного аналізу зразки, що висушували при 100 °С, мають склад $TiO_2 \cdot 3H_2O$ та аморфну структуру. У зразках, що прожарювали при 300 °С та 500 °С, модифікації рутил та анатаз, знаходяться у стехіометричних співвідношеннях. А зразки, що прожарювали при 700 °С, мають модифікацію рутил. Розмір частинок та їх дисперсність досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (рис. 1-4), а питому площу поверхні – за методом Брунауера-Еммета-Тейлора (БЕТ) (табл.1). За даними скануючої електронної мікроскопії отриманий матеріал є монодисперсним з середнім розміром частинок 150-500 нм (в залежності від режиму температурної обробки)

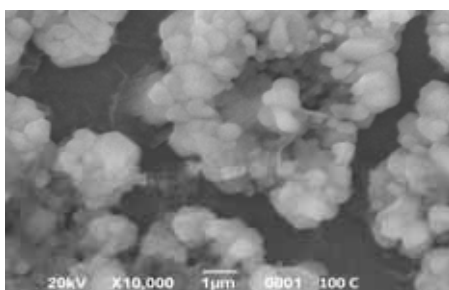


Рис. 1. Зразок сорбенту, що висушували при 100 °С

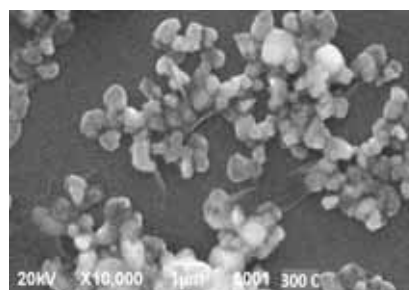


Рис. 2. Зразок сорбенту, що прожарювали в муфельній печі при 300 °С

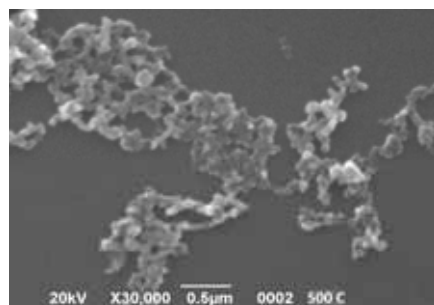


Рис. 3. Зразок сорбенту, що прожарювали в муфельній печі при 500 °С

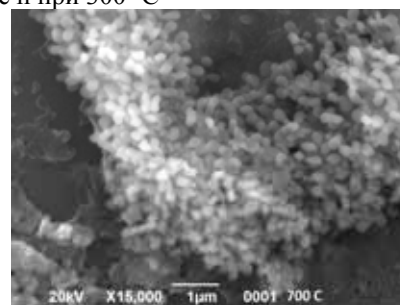


Рис. 4. Зразок сорбенту, що прожарювали в муфельній печі при 700 °С

Таблиця 1. Результати визначення питомої поверхні та пористості отриманих сорбентів

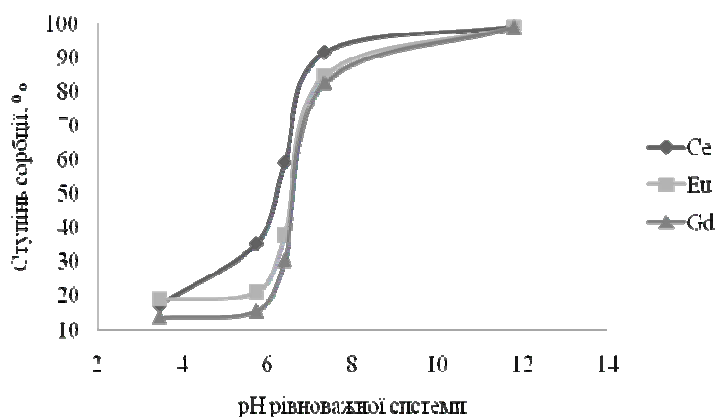
Зразок №	Температура обробки, °С	$S_{\text{пит}}^*$, m^2/g	P^{**} , %
1	100	159	16
2	300	147	37
3	500	123	38
4	700	128	38

* $S_{\text{пит}}$ - питома поверхня отриманих сорбентів за методом БЕТ;

** P - пористість отриманих сорбентів за методом гідростатичних ваг.

Сорбційні властивості синтезованого діоксиду титану. Оптимальне значення рН сорбції визначали для Се, Eu та Gd за їх одночасної присутності у розчині. Наважка сорбенту становила 0.1 г. Об'єм розчину – 25 мл, концентрація кожного з елементів у розчині - 1 мг/л. Сорбцію проводили в статичному режимі. Час перемішування - 30 хв.. Залишковий вміст металів у розчинах після сорбції визначали методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою.

Результати дослідження залежності сорбції від рН рівноважної системи представлено на рис. 5.



Залежності ступеню вилучення для усіх трьох елементів мають однаковий характер. Вилучення > 90 % Ce, Eu та Gd спостерігається при значеннях рН 7.5-8.

За результатами визначення оптимального часу сорбції встановлено, що сорбція має двостадійний характер. Спочатку спостерігається швидка початкова стадія за якою йде менш швидкий процес. Вже в перші хвилини після приведення у контакт сорбенту з розчином сорбується

Рис. 5. Залежність ступеню сорбції від рН рівноважної системи

більше 90 % іонів Ce, Eu та Gd, але для досягнення рівноважного стану у системі потрібен доволі значний час – близько 20-25 хв.

Результати вивчення впливу компонентів, що заважають, наведено у табл. 2

Таблиця 2. Іони, що впливають на сорбцію

Заважаючий компонент [X]	Співвідношення [Me]:[X]
K ⁺	1:10
Na ⁺	1:8
Ca ²⁺	1:5
Mg ²⁺	1:5
Fe ³⁺	1:40
Zn ²⁺	1:20

У табл. 2 наведено результати – десорбція зменшується до 95-93 %.

Кількісна десорбція Ce, Eu та Gd з 0.1 г сорбенту досягалася при обробці сорбенту 2 мл 1 моль/л нітратної кислоти.

Залежність сорбційної ємності від режиму температурної обробки. Визначення обмінної ємності сорбенту відносно Ce, Eu та Gd було проведено за наступних умов. Об'єм аналітичної суміші складав 25 мл. рН 8-10 встановлювали додаванням по краплям 25%-го амоніаку. Маса сорбенту – 0.1 г. Час сорбції - 20 хв. при постійному перемішуванні. Сорбент після сорбції відокремлювали центрифугуванням.

Отримані результати при визначенні сорбційної ємності сорбенту, в залежності від температури кінцевої обробки при синтезі, наведено на рис. 6-8.

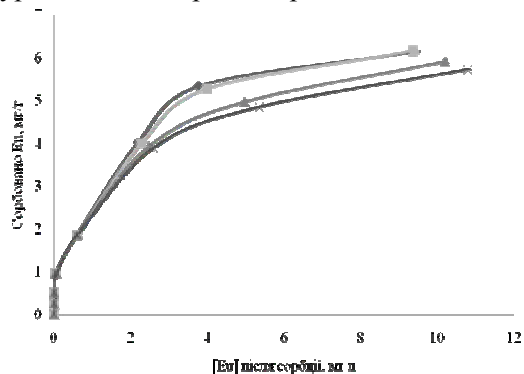


Рис.6. Ємність синтезованих сорбентів відносно Eu: 1-сорбент, що прожарювали в муфельній печі при 700 °С; 2 – при 500 °С; 3 – при 300 °С; 4 –при 100 °С

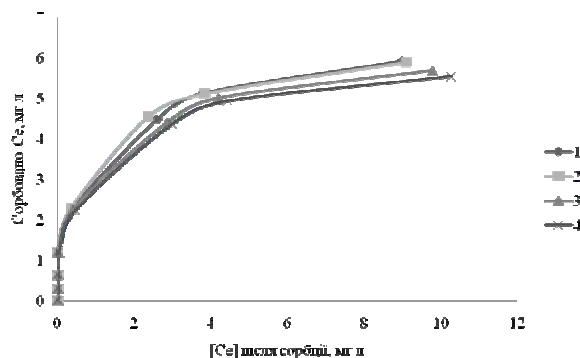


Рис.7. Ємність синтезованих сорбентів відносно Ce: 1-сорбент, що прожарювали в муфельній печі при 700 °С; 2 – при 500 °С; 3 – при 300 °С; 4 –при 100 °С

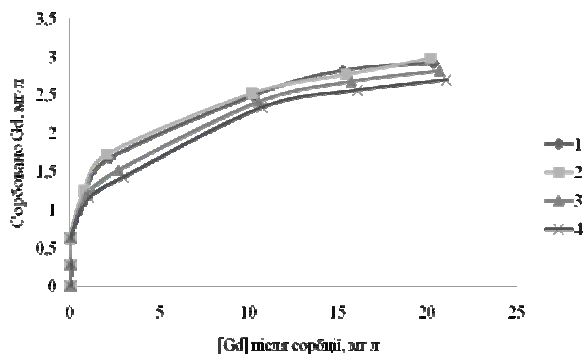


Рис.8. Ємність синтезованих сорбентів відносно Gd: 1-сорбент, що прожарювали в муфельній печі при 700 °С; 2 – при 500 °С; 3 – при 300 °С; 4 –при 100 °С

Експериментальні данні були оброблені за допомогою рівняння ізотерми мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Результати розрахунків наведено у табл. 3.

Таблиця 3. Залежність сорбційної ємності від режиму температурної обробки

Режим температурної обробки, °С	A _∞ *, мг/г		
	Eu	Ce	Gd
100	5.845	5.596	2.758
300	6.028	5.721	2.863
500	6.361	5.938	2.97
700	6.361	5.911	2.954

* A_∞ - ємність адсорбційного моношару або число адсорбованих центрів, що приходяться на одиницю площі поверхні або на одиницю маси адсорбенту за рівнянням ізотерми мономолекулярної адсорбції Ленгмюра.

Як видно з табл. 3, максимальну сорбційну ємність мають зразки, отриманні при 500 °С та 700 °С.

Таким чином запропонований у роботі метод синтезу частинок діоксиду титану дозволяє отримувати монодисперсний матеріал з частинками субмікронного розміру, що характеризується питомою поверхнею від 128 до 160 м²/г. Розмір частинок та їх хімічний склад встановлено за допомогою скануючої мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу. Синтезований сорбент селективний до Ce, Eu та Gd при рН=7.5-11. Встановлено оптимальний час сорбції, відносно досліджуваних елементів, що становить 20 хв. Максимальна сорбційна ємність отриманого матеріалу становить 6.4, 5.9, 3,0 мг/г для Eu, Ce та Gd, відповідно.

ЛІТЕРАТУРА

1. Красильников В.Н., Штин А.П., Гырдасова О.И., Поляков Е.В., Швейкин Г.П. Синтез и свойства гликолята титана Ti(OCH₂CH₂O)₂ // Журн. неорг. химии.–2008. Т. 53, № 7. –С.1146–1151.
2. Николаенко И.В., Швейкин Г.П. Получение ультра и нанодисперсного оксида титана микроволновым нагревом его гидрооксида // Тез докл. «Вторая всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007»», 2007.–С. 69.
3. Elisabetta Comini Metal oxide nano-crystals for gas sensing // Analytica Chimica Acta 568.– 2006. –Р. 28–40.

- Ling Zan, Lihong Tian, Zhongshi Liu, Zhenghe Peng A new polystyrene–TiO₂ nanocomposite film and its photocatalytic degradation // Applied Catalysis A: General 264. – 2004. –P. 237–242.
- M. Uzunova-Bujnova, D. Dimitrova, D. Radev, A. Bojinova, D. Todorovsky, Effect of the mechanoactivation on the structure, sorption and photocatalytic properties of titanium dioxide // Materials Chemistry and Physics 110. –2008. –P. 291–298.
- Золотов Ю.А Предварительное концентрирование определяемых компонентов // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53, № 8. – С. 789–791.
- Widoniak, S. Eiden-Assmann, and G. Maret; Colloids and Surfaces a Synthesis and characterisation of porous and non-porous monodisperse TiO₂ and ZrO₂ particles // Physicochemical and Engineering Aspects, Volumes 270-271, 1 December. – 2005. – P. 329–334.
- D.H. Kim, H.W. Ryu, J.H. Moon, J. Kim Effect of ultrasonic treatment and temperature on nanocrystalline TiO₂ // Talanta. – 2007. –V. 72. – P. 134–140.
- Акуленко А.С.Темплатный синтез мезопористого диоксида титана // Тез докл. «Вторая всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007»». – 2007. –С.56.
- Bo Zou, Fengqing Wu, Cheng Chen, Hui Ren, Zhuyi Wang, Lehui Zou Study on TMA-sensing properties of nanocrystalline titanium dioxide materials // Talanta. –2007. –V. 73. – P. 294–301.
- Yan Liu, Pei Liang, Li Guo, Nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel as sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Talanta. – 2005.–V.68. –P. 25–30.
- Huang, Zucheng Jiang, Bin Hu Mesoporous titanium dioxide as a novel solid-phase extraction material for flow injection micro-column preconcentration on-line coupled with ICP-OES determination of trace metals in environmental samples // Talanta. – 2007. –V. 73. – P. 274–281.
- Guang-Sheng Guo, Chao-Nan He, Zhi-Hua Wang, Fu-Bo Gu, Dong-Mei Han Synthesis of titania and titanate nanomaterials and their application in environmental analytical chemistry// Talanta. – 2007. –V. 72. – P. 87–169.
- Qing-xiang Zhou, Xin-ning Zhao, Jun-ping Xiao, Preconcentration of nickel and cadmium by TiO₂ nanotubes as solid-phase extraction adsorbents coupled with flame atomic absorption spectrometry // Talanta. –2009. –V. 77. –P. 1774– 1777.
- Pei Liang, Rui Liu, Speciation analysis of inorganic arsenic in water samples by immobilized nanometer titanium dioxide separation and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination // Analytica chimica acta. –2007. –V. 602. –P. 32–36.
- Суздаев И.П Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. –М.: Ком Книга. –2006. –592 с.
- Dominik Eder and Alan H. Windle; J. Mater. Morphology control of CNT-TiO₂ hybrid materials and rutile nanotubes //Chem.. - 2008. –V. –18, – P. 2036 – 2043.
- Глобус М.Е., Гринев Б. В. Неорганические скнтилляторы. Новые и традиционные материалы. – Харьков : Акта. –2000. –408 с.
- Функциональные материалы для науки и техники/ Под ред. В.П. Семиноженко. - Харьков: Институт монокристаллов. –2001. –624 с.

Поступила в редакцию 21 марта 2010 г.

М. С. Ермолаева, О. И. Юрченко, К. Н. Беликов, Е. Ю. Брылёва. Синтез и исследование сорбционных свойств диоксида титана субмікронного размера.

Предложен простой и экспрессный метод синтеза диоксида титана субмікронного размера. Образование фазы диоксида титана было доказано при помощи рентгеноструктурного анализа. По данным сканирующей электронной микроскопии полученный материал был монодисперсный со средним размером частиц 150-500 нм. Удельная поверхность сорбента (по методу Брунауэра-Эммета-Тейлора) изменяется в

пределах от 128 до 160 м²/г. Изучено влияние pH на степень сорбции Ce, Eu и Gd. Определено оптимальное время сорбции Ce, Eu и Gd, а также объемная емкость частиц диоксида титана относительно этих элементов, в зависимости от режима температурной обработки.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ДИОКСИД ТИТАНА СУБМИКРОННОГО РАЗМЕРА, СОРБЦИЯ, СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА, АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

M. S. Ermolaeva, O. I. Yurchenko, K. N. Belikov, E. Yu. Brylyova. Synthesis and sorption properties of submicron titanium dioxide particles.

A simple and fast procedure of synthesis of submicron size titanium dioxide particles was developed. X-ray powder diffraction analysis confirmed the formation of titanium dioxide. Scanning electronic microscopy showed that the obtained material was monodispersed and the average size of particles was 150-500 nm. The specific surface of the sorbent measured by BET method was within the range of 128-160 m²/g. The influence of pH on the absorption degree of Ce, Eu, Gd was studied. It was observed that the optimal time of adsorption as well as the maximum static adsorption capacity of the sorbent for Ce, Eu and Gd depends on the temperature conditions of synthesis.

KEY WORDS: SUBMICRON SIZE TITANIUM DIOXIDE, ABSORPTION, ABSORBING PROPERTIES, ATOMIC-EMISSION SPECTROSCOPY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).