УДК 546.03; 544.778.4; 54.03

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА (III), ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ

Шиндров А.А., Третьяченко Е.В., Костин К.Б., Викулова М.А., Гороховский А.В.

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., Саратов, e-mail: A.Shindrov@yandex.ru

В статье исследованы процессы, протекающие при термической обработке полититаната калия, модифицированного в водных растворах сульфата железа (III) при различных значениях водородного показателя (pH). Проанализирован характер фазовых превращений модифицированного полититаната калия в ходе термической обработки при различных температурах. Исследованы электрофизические свойства (проводимость, диэлектрическая проницаемость) керамических материалов на основе модифицированных полититанатов калия, полученных в результате спекания, методом импедансной спектроскопии. Показано изменение проводимости и диэлектрической проницаемости при термической обработке и модифицировании при различных значениях pH. Проанализировано влияние химического состава модифицированного полититаната калия на структуру и свойства полученных материалов. Рассматривается возможность получения композитных материалов с регулируемой структурой, составом, а также с электрофизическими свойствами, путем модификации и термической обработки полититаната калия.

Ключевые слова: полититанат калия, модификация, pH

SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POTASSIUM POLYTITANATE MODIFIED IN AQUEOUS SOLUTIONS OF IRON (III) SULFATE AT DIFFERENT VALUE OF HYDROGEN INDEX

Shindrov A.A., Tretyachenko E.V., Kostin K.B., Vikulova M.A., Gorokhovskiy A.V.

Yuri Gagarin State Technical University, Saratov, e-mail: A.Shindrov@yandex.ru

The processes occurring during heat treatment of the potassium polytitanate modified in aqueous solutions of iron (III) sulfate at different hydrogen index (pH) values were investigated. The nature of phase transformations taking place during the heat treatment at different temperatures was analyzed. The electrical properties (conductivity, permittivity) of ceramic materials obtained by sintering based on modified potassium polytitanate were investigated by method of impedance spectroscopy. Shows the change in conductivity and permittivity by heat treatment and modification at different pH values. The influence of the chemical composition of the modified potassium polytitanate on the structure and properties of obtained materials was recognized. The possibility of obtaining composite materials with controlled structure, composition, and physical properties, by modification and heat treatment of the potassium polytitanate.

Keywords: potassium polytitanate, modification, pH

В настоящее время широко применяются композитные и нанокомпозитные материалы, которые позволяют развиваться современной технологии в направлении разработки новых функциональных изделий [5]. В связи с этим разработке новых видов нанокомпозитных материалов, которые могли бы решить технологические и экономические проблемы, уделяется большое внимание [6]. В качестве исходного компонента для синтеза таких материалов может быть использован полититанат калия (ПТК) [9], представляющий собой слоистые наночастицы чешуйчатой формы, имеющие толщину 10–30 нм и эффективный диаметр 100–800 нм [7]. Большие расстояния между слоями титан-кислородных октаэдров в ПТК позволяют легко проводить интеркаляцию в его структуру молекул и ионов. Модифицирование ПТК элементами переходной группы [4] дает возможность изменять свойства ПТК, придавая ему свойства твёрдого электролита, полупроводника или диэлектрика с высокими значениями диэлектрической проницаемости.

Ранее было показано [1], что модифицирование ПТК в водных растворах солей железа позволяет получить его производные, обладающие высокими электрофизическими свойствами, однако аморфный характер полученных продуктов делает их термически нестабильными. С другой стороны, было обнаружено [8], что термическая обработка полититаната калия модифицированного в водных растворах солей железа, позволяет получить нанокомпозитные керамические порошки сложного состава, обладающие высокой диэлектрической проницаемостью, величина которой зависит от температуры обработки и фазового состава полученного продукта.

Целью данной работы является исследование влияния химического состава и температуры обработки на фазовый состав и электрофизические свойства керамических материалов, синтезируемых на основе нанопорошков полититаната калия, модифицированного в водных растворах солей железа (III), при различных значениях водородного показателя.

Материалы и методы исследования

Для обработки использовали порошок базового полититаната калия марки ПТК-4 производства ООО «Нанокомпозит», имеющий химический состав, характеризуемый мольным соотношением $[TiO_2]/[K_2O] = 3,94$. Водородный показатель дисперсии базового ПТК равен 10,8; в связи с чем для предотвращения быстрого высаживания гидроксида железа (III) при введении водного раствора сульфата железа в водную дисперсию ПТК перед модифицированием значение водородного показателя суспензии ПТК уменьшали до достижения стабильного значения pH = 7 путем постепенного добавления 30% раствора серной кислоты (H_2SO_4) при перемешивании на магнитной мешалке ES-6120.

При модифицировании частично протонированного ПТК в водную дисперсию полученного продукта вводили водный раствор сульфата железа (III) в количестве, обеспечивающем массовое соотношение компонентов в системе, соответствующее [ПТК] : [Fe] = 10,0:5,6 (0,02 моль Fe на 10 г ПТК). Изменения pH среды по мере добавления соли железа (III) к суспензии ПТК тщательно отслеживались при помощи pH-метра марки pH-150M. Корректирование водородного показателя pH до достижения определенного значения проводили при помощи 10% раствора гидроксида калия (KOH) и 30% раствора серной кислоты (H_2SO_4). Далее полученный раствор содержащий систему ПТК–Fe перемешивали в течение 3 часов. После чего раствор оставляли на 24 ч для осаждения твердой фазы. Значение pH фиксировалось, и твердая фаза подвергалась промывке при перемешивании с последующей фильтрацией. Процедура промывки выполнялась 2 раза. После окончания операции промывки полученные порошки высушивали при температуре 40–50°C в сушильном шкафу, после чего растирали в агатовой ступке до получения мелкодисперсного порошка.

Полученный порошок термически обрабатывали в муфельной печи при температуре 500, 700 и 900°C и анализировали его фазовый состав на дифрактометре ARL X'TRA (λ CuKα = 0,15412 нм) в диапазоне углов 2θ от 5 до 60°. Идентификация полученных дифрактограм проводилась при помощи библиотек международных электронных баз дифракционных стандартов: ICDD – International Center for Diffraction Data и PDF-2 (Powder Diffraction File-2) в программном обеспечении Crystallographic Search-Match Version 3.1.0.2.B. Термогравиметрические исследования полученных порошков проводились на приборе синхронного термического анализа NETZSCH SDT 449 F3 Jupiter. Обработку полученных результатов проводили с использованием стандартных процедур, описанных в работе [3]. Для измерения электрофизических характеристик методом импедансной спектроскопии использовали импедансметр Novocontrol Alpha – AN на переменном токе в диапазоне частот от 0,01 Гц до 1 МГц с амплитудой измерительного сигнала 50 мВ. Для этого полученный порошок компактировали в пресс-формах в таблетки диаметром 12 мм и толщиной 0,40 ± 0,02 мм при давлении 220 МПа на гидравлическом прессе. Далее полученные таблетки подвергали термической обработке при температурах 500, 700 и 900°C. Поверхность таблеток покрывали контактолом марки DOTITE D-550, используя его в качестве электродов. Процесс обжига таблеток проходил в несколько этапов. На первом этапе проводилась термообработка при 100°C в течение 1 часа. Далее температуру поднимали на 50 градусов каждые 30 минут. Достигнув определенного значения температуры образец обжигали в течение часа, а затем – остужали в закрытой печи в течение суток. Подобного рода стратегия необходима для предотвращения растрескивания таблеток при резком перепаде температур.

Результаты исследования и их обсуждение

Проведены термогравиметрические исследования ПТК, модифицированного солью железа (III). На начальном этапе эксперимента были зафиксированы эндотермические пики для всех образцов при температурах 122°C (pH = 2); 64°C, 138°C (pH = 7) и 60°C, 125°C (pH = 9). Пики, наблюдаемые в области температур 60–65°C, показывают переход воды из структурированного в неструктурированное состояние. Экзотермические пики при температурах 547°C (pH = 2), 648°C (pH = 7) и 677°C (pH = 9) показывают области, где происходит перекристаллизация. Процесс потери массы разделяется на два этапа. Первый этап относится к потере адсорбционной воды при температурах 70–150°C и структурной воды в диапазоне температур 150–500°C. Для образцов с pH = 2,0; 7,0; 9,0 потеря составила 16,36; 10,99; 11,16%. Второй этап потери массы начинается при температуре 550°C и продолжается до 1000°C с потерей массы 1,04; 2,49; 1,84% соответственно. Шумы на термограмме в области высоких температур говорят о перекристаллизации образца. Процесс потери воды в исходном полититанате калия (ПТК) отличен от процесса потери в модифицированном ПТК, так как потеря воды происходит в два этапа – при 110 и 600°C соответственно [2].

Исходные образцы полититанатов калия, модифицированных солью железа (III), представляют собой рентгеноаморфные вещества с включением TiO_2 (рутил) для всех значений pH. После термической обработки при температуре 500°C образец, полученный при pH = 2, демонстрирует рефлекции диоксида титана различных модификаций TiO_2 (рутил) и TiO_2 (анатаз). Для образца

с pH = 7 наблюдаются пики титаната железа $(Fe_{0.927}Ti_{0.073})_2O_3$. С увеличением температуры обжига (700 °С) появляются ярко выраженные пики диоксида титана TiO_2 (анатаз) для образцов с pH = 2 и 7, в отличие от образца с pH = 9, на котором присутствуют пики титаната железа $(Fe_{0,927}Ti_{0,073})_2O_3$, октатитаната калия $K_3Ti_8O_{17}$ и соединения типа голландит $K_{1,46}Ti_{7,2}Fe_{0,8}O_{16}$. Рентгенограммы порошков, термически обработанных при 900 °С, показывают резкое возрастание степени кристалличности, что характеризуется появлением узких пиков высокой интенсивности. Образцы с pH = 2 и 7 демонстрируют пики TiO_2 (рутил), титанаты железа Fe_2TiO_5 (pH = 2) $(Fe_{0,927}Ti_{0,073})_2O_3$ (pH = 7), и $K_{1,46}Ti_{7,2}Fe_{0,8}O_{16}$ (pH = 7). Образцы с pH = 9 демонстрируют пики $(Fe_{0,927}Ti_{0,073})_2O_3$, $K_2Ti_6O_{13}$, $K_{1,46}Ti_{7,2}Fe_{0,8}O_{16}$. Таким образом, изменяя условия термической обработки, можно получить нанокомпозитные материалы различного состава.

Диэлектрическая проницаемость характеризует объемные свойства материала. Ее частотная зависимость представлена на рис. 4. Диэлектрическая проницаемость ε растет с понижением частоты и достигает высоких значений. Это может быть связано с накоплением электрических зарядов вблизи блокирующих электродов за счет объемно-зарядной поляризации. В области низких частот наблюдается значительное различие значений диэлектрической проницаемости (от 10^3 до 10^6) полученных материалов. Для некоторых образцов можно наблюдать «плато» в области высоких частот, которое показывает, что на этом участке диэлектрическая проницаемость мало зависима от частоты.

Значение водородного показателя pH влияет на состав и структуру продуктов, получаемых в результате модификации ПТК в растворах солей переходных металлов. При модификации полититаната калия

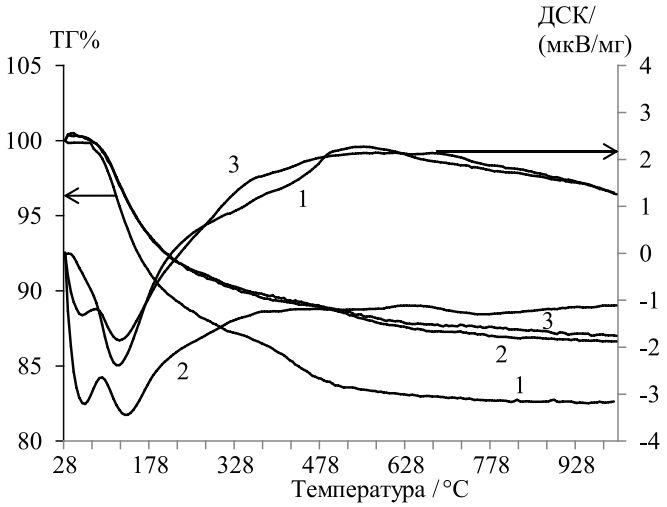

Рис. 1. Термограммы ПТК, модифицированного солью железа (III), при различных значениях pH: 1 – pH = 2; 2 – pH = 7; 3 – pH = 9

Зависимость проводимости от частоты ПТК, модифицированного сульфатом железа (III), при различных температурах обжига для pH = 2, 7 и 9 представлена на рис. 3. Значение σ_{dc} определялось экстраполяцией на инфранизкие частоты, а значение σ_{ac} фиксировалось на частоте 1 МГц. Значения проводимости полученных материалов сильно изменяются в зависимости от значения pH и термической обработки. В области низких частот значение проводимости меняется с 10^{-11} до 10^{-8}. Такое изменение может быть вызвано разной природой носителей заряда вследствие термической обработки и значения pH.

в растворе сульфата железа (III) значение водородного показателя определяет доминирование одного из нескольких возможных процессов: протонирование $K^+ \leftrightarrow H^+$, ионный обмен $nK^+ \leftrightarrow Me^{n+}$, образование гидроксо-катионов железа (III) и формирование наночастиц $Fe(OH)_3$ на поверхности ПТК. С понижением pH содержание K_2O уменьшается, что свидетельствует о частичном протонировании полититаната калия в сильно кислой среде и интеркаляции ионов железа Fe^{3+} в структуру ПТК за счет процесса ионного обмена $nK^+ \leftrightarrow Me^{n+}$, В щелочной среде при $9 < pH < 10$ происходит

образование оксида/гидроксида в виде наночастиц, хаотично расположенных на поверхности ПТК, а также и в виде отдельной фазы. Промежуточные значения водородного показателя водной суспензии pH = 6–7 способствуют протеканию обоих процессов.

Таким образом, варьируя условия процесса обработки полититаната калия (значение pH), можно синтезировать одно- и двухфазные материалы-прекурсоры с регулируемым химическим составом, позволяющие при дополнительной термической обработке получать функциональные керамические материалы различного фазового состава и назначения.

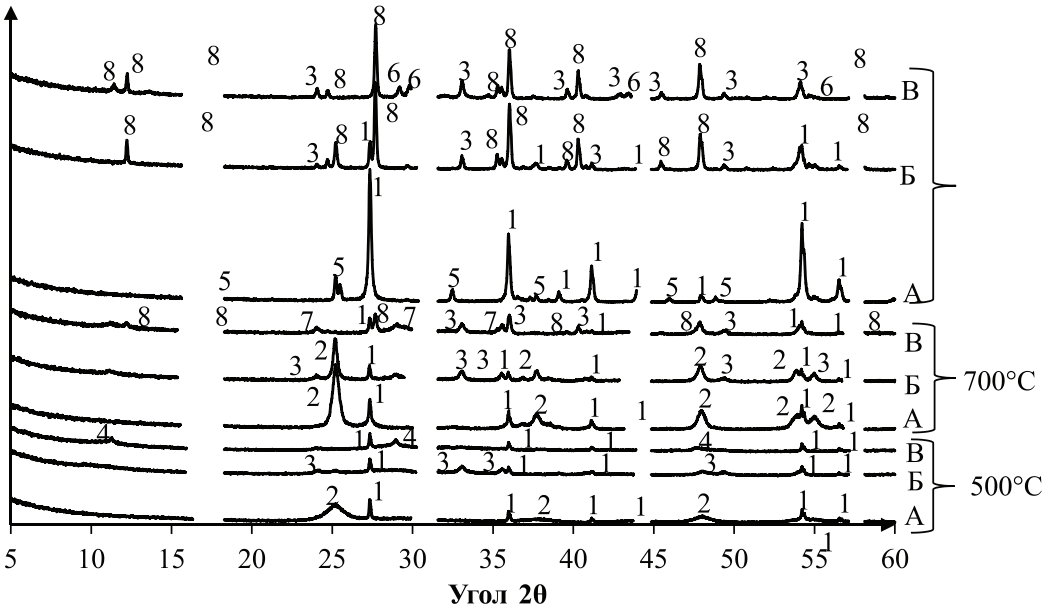

Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы ПТК, модифицированного солью железа (III), при различных температурах обжига и значениях pH:
А – pH = 2; Б – pH = 7; В – pH = 9;
1 – TiO_2 (рутил); 2 – TiO_2 (анатаз); 3 – $(Fe_{0,927}Ti_{0,073})_2O_3$; 4 – $Fe(OH)_2OH$; 5 – Fe_2TiO_5;
6 – $K_2Ti_6O_{13}$; 7 – $K_3Ti_8O_{17}$; 8 – $K_{1,46}Ti_{7,2}Fe_{0,8}O_{16}$

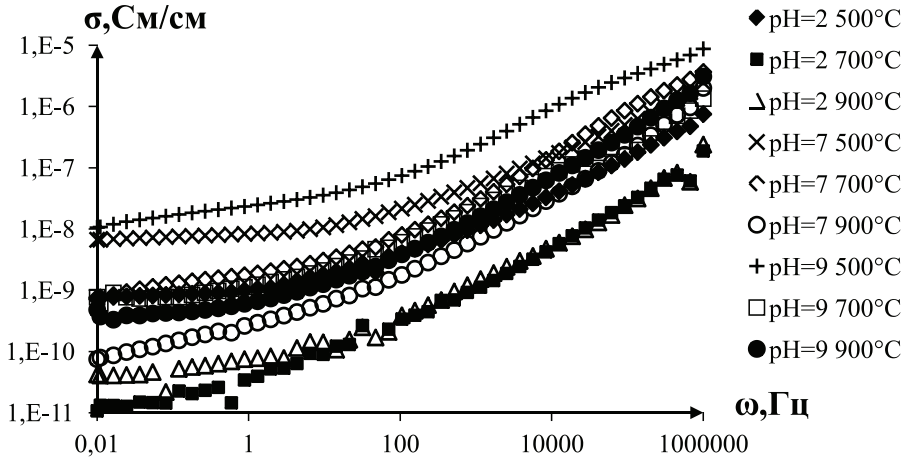

Рис. 3. Частотная зависимость проводимости ПТК модифицированного солью железа (III), при различных значениях pH и температурах обжига

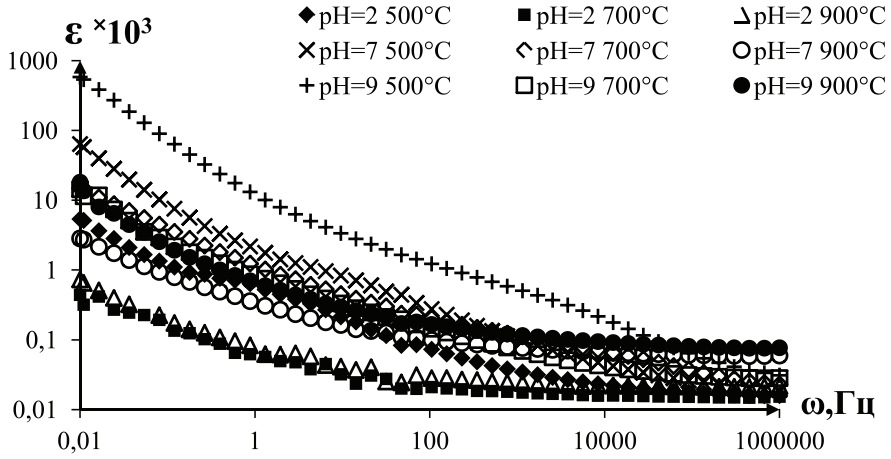

Рис. 4. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ПТК, модифицированного сульфатом железа (III), при различных значениях pH и температурах обжига

Заключение

В работе показано влияние значения водородного показателя pH на структуру и состав полученных материалов. Варьируя условия процесса термообработки ПТК, можно синтезировать одно- и двухфазные материалы-прекурсоры с регулируемым химическим составом. Исследование термического поведения полититанатов калия, модифицированных сульфатом железа (III), позволило заключить, что удаление адсорбционной воды происходит при температурах 70–150 °C, структурной воды – в диапазоне температур 150–500 °C с потерей массы на 16,36 % (pH = 2,0); 10,99 % (pH = 7,0); 11,16 % (pH = 9,0). При температуре выше 550 °C на термограммах наблюдались пики, характерные для перекристаллизации. Наблюдается ярко выраженное изменение электрофизических свойств материалов, имеющих различное значение pH и различную температуру термообработки.

Список литературы

1. Гоффман В.Г., Гороховский А.В., Третьяченко Е.В., Горшков Н.В., Слепцов В.В., Шиндров А.А., Ковынева Н.Н., Ковнев А.В. // Электрохимическая энергетика. – 2015. – Т. 15, № 2. – С. 99–103.

2. Гоффман В.Г., Гороховский А.В., Горшков Н.В., Третьяченко Е.В., Телегина О.С., Ковнев А.В. Синтез и электрохимические свойства полититаната калия, допированного серебром // Вестн. СГТУ. – 2013. – № 1. – С. 107–111.

3. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твёрдого тел. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000. – 616 с.

4. Ковнев А.В., Гоффман В.Г., Гороховский А.В., Горшков Н.В., Компан М.Е., Телегина О.С., Третьяченко Е.В., Слепцов В.В., Баранов А.М. // Электрохимическая энергетика. – 2014. – Т. 14, № 3. – С. 149–157.

5. Михайлов М.Д. Современные проблемы материаловедения. Нанокомпозитные материалы: учеб. пособие. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 208 с. – ISBN 978-5-7422-3024-3.

6. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. – М.: Техносфера, 2004. – 408 с. ISBN 5-94836-032-6.

7. Goffman V.G., Gorokhovsky A.V., Kompan M.M., Tretyachenko E.V., Telegina O.S., Kovnev A.V., Fedorov F.S. Electrical properties of the potassium polytitanate compacts // J. Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 615, № 12. – P. 526–529.

8. Gorokhovskii A.V., Goffman V.G., Gorshkov N.V., Tret'yachenko E.V., Telegina O.S. and Sevryugin A.V. // Glass and Ceramics, Vol. 72, Nos. 1–2, May, 2015 (Russian Original, Nos. 1–2, January – February, 2015).

9. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovsky A.V., Escalante-Garcia J.I. Potassium polytitanates. Synthesis, characterizarion and thermal behavior by sintering of self-toughed ceramic materials / T. Sanchez-Monjaras, A.V. Gorokhovsky, J.I. Escalante-Garcia // Book of Abstracts of VI International Conf. "Solid State Chemistry". – Prague, September 2004. – P. 88.