

УДК 544.463:544.526.5

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНОГО ТИТАНАТА БАРИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

С.В. Халамейда

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 13, Киев 03164, Украина, svkhal@ukr.net*

*Исследовано взаимодействие оксида бария и диоксида титана с различной удельной поверхностью и разным кристаллическим строением при механохимической, микроволновой и гидротермальной обработке. Методами РФА, ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием, ЭПР- и электронной спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой области установлено, что использование низкотемпературных модификаций  $TiO_2$  приводит к формированию наночастиц титаната бария с высокой удельной поверхностью и дефектной структурой. Для синтезированных образцов титаната бария наблюдается некоторое увеличение поглощения, смещение края поглощения в видимую область и повышенная активность в реакции фотокаталитического разрушения сафранина Т в водных растворах. При синтезе титаната бария в водной среде поверхность обогащается брэнстедовскими основными центрами.*

### ВВЕДЕНИЕ

Титанат бария (ТБ) – традиционный электрокерамический материал, имеющий свойства как ферро-, так и параэлектрика [1, 2]. Получение ТБ в нанодисперсном состоянии имеет существенное значение для изготовления более плотной керамики и улучшения ее характеристик. Титанаты щелочноземельных металлов – полупроводники с большой шириной запрещенной зоны (3,0–3,2 эВ), могут быть также потенциальными фотокатализаторами при УФ-облучении. В частности, титанат стронция активен в газофазных и жидкофазных процессах фотоокисления некоторых органических загрязнителей [3, 4]. ТБ менее изучен в качестве фотокатализатора [5, 6] и адсорбента для извлечения катионов из водных растворов [7]. Более эффективным в этих процессах является высокодисперсный ТБ.

Обычный метод приготовления ТБ основан на твердофазном взаимодействии диоксида титана с карбонатом бария при температуре 1100–1200°C. В таких условиях получение материалов в высокодисперсном состоянии с большой удельной поверхностью невозможно. Известные альтернативные подходы к синтезу этого материала имеют ряд недостатков. Так, отдельные попытки исполь-

зования механохимического синтеза ТБ осуществлялись в неодинаковых условиях с применением разных исходных веществ, т.е. эти исследования не являются систематическими [8, 9]. С другой стороны ТБ, приготовленный гидротермальным и микроволновым методами, требует дополнительной термообработки для усовершенствования его кристаллической структуры, что влечет за собой снижение его дисперсности.

В работе [10] были представлены результаты физико-химических превращений титанилоксалата бария (прекурсора ТБ) в процессе механохимической обработки (МХО) в различных средах, а также при гидротермальной (ГТО) и микроволновой (МВО) обработке. Целью настоящей работы является исследование взаимодействия оксида бария с диоксидом титана с различными характеристиками при МХО, ГТО и МВО для получения нанодисперсного титаната бария, а также изучение некоторых свойств полученного продукта.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза ТБ использовались смеси оксида бария ("ч.д.а.") с диоксидом титана различной модификации (табл. 1). Рентгеноаморфный и все двухфазные образцы  $TiO_2$  имели квалифика-

цию "ч.д.а." Чистые анатаз, брукит и рутил получены в лаборатории терморазложением  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  квалификации "ч.д.а."

**Таблица 1.** Свойства образцов титаната бария, полученных взаимодействием  $\text{BaO}$  с  $\text{TiO}_2$  различными методами

№	Фазовый состав исходного $\text{TiO}_2$ и его происхождение	$S_{\text{TiO}_2}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Метод синтеза $\text{BaTiO}_3$	РФА				
				Фазовый состав продукта	$I_{101}$ , отн.ед.	$D_{101}$ , нм	$S_s$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$D_s$ , нм
1	рентгеноаморфный $\text{TiO}_2$ , из металл-	360	МХС	$\text{BaTiO}_3$	600	12,0	65	15
2	органических соединений, ЗАО "Хим-		МВО		9900	19,6	19	53
3	промПермь" Россия		ГТС		11400	18,5	12	83
4	анатаз, термораз-	103	МХС	$\text{BaTiO}_3$	1120	15,0	45	22
5	ложение $\text{TiO}(\text{OH})_2$		МВО		2000	20,8	20	50
6	при $500^\circ\text{C}$		ГТС		3500	25,0	14	71
7	Анатаз и брукит, $\text{TiOxide GB Specialities Ltd}$	54	МХС	$\text{BaTiO}_3$	850	14,4	48	21
8			МВО	$\text{BaTiO}_3, \text{BaO}, \text{TiO}_2$	850	19,0	15	67
9			ГТС	$\text{BaTiO}_3$	2100	21,7	8	125
10	анатаз со следами рутила, пигментный $\text{TiO}_2$ , ЗАО "Крымский Титан", Украина	31	МХС	$\text{BaTiO}_3, \text{BaO}, \text{TiO}_2$	190	10,5	5	200
11			МВО	$\text{BaTiO}_3$	1100	22,4	11	91
12			ГТС		3700	25,8	5	200
13	анатаз и рутил, $\text{TiO}_2$ пирогенный "Ориана", Украина	64	МХС	$\text{BaTiO}_3, \text{TiO}_2(\text{рутил})$	210	8,0	79	13
14			МВО	$\text{BaTiO}_3$	1500	22,2	14	71
15			ГТС	$\text{Ba}_2\text{TiO}_4$	2300	23,6	6	167
16	брукит, термораз-	15	МХС	$\text{BaTiO}_3, \text{BaO}, \text{TiO}_2$	250	10,5	2	500
17	рутил, термораз-	4	МХС	$\text{BaO}, \text{TiO}_2$	–	–	3	330

$I_{101}$ ,  $D_{101}$  – интенсивность рефлекса и размер кристаллитов  $\text{BaTiO}_3$ , рассчитанный по уравнению Дебая-Шеррера от плоскости (101)

$S$  – удельная поверхность конечного продукта

$D_s$  – эффективный размер частиц  $\text{BaTiO}_3$ , рассчитанный по формуле  $D_s = (6/\rho \cdot S) \cdot 10^3$  (нм)

Как видно из таблицы, диоксид титана отличался кристаллической структурой (фазовым составом) и удельной поверхностью от 15 до  $360 \text{ м}^2/\text{г}$ . Механохимический синтез (МХС) продолжительностью 2–10 ч осуществлялся с использованием шаровой планетарной мельницы Pulverisette-6 ("Fritsch"). Гидротермальный синтез (ГТС) продолжительностью 5 ч выполнялся путем обычного конвективного нагрева в классическом автоклаве, а также быстрым и равномерным микро-волновым подводом тепла (МВО) в реакторе NANO-2000 в течение 0,5–1 ч. Для сравнения были синтезированы образцы титаната бария твердофазным взаимодействием

оксидов бария и титана при  $1100^\circ\text{C}$ . Полученные продукты подвергались последующей термообработке на воздухе в интервале  $300\text{--}800^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

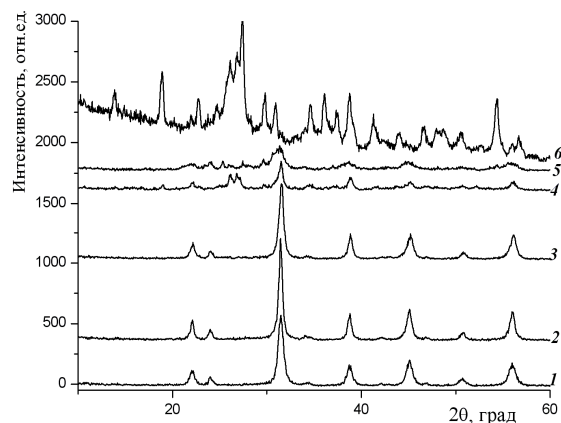
Удельная поверхность определялась методом БЭТ из изотерм адсорбции азота. Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществлялся на дифрактометре Philips PW 1830 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. ИК-спектры диффузного отражения в координатах Кубелка-Мунка в области  $4000\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$  получены с помощью спектрофотометра "Spectrum-One", Perkin-Elmer (смесь порошкообразных образца и  $\text{KBr}$  при соотношении образец/ $\text{KBr}$  = 1:20). Электронные спектры в УФ и видимой области получены на спектрометре UV-VIS SPECORD M 40 (стандарт –  $\text{MgO}$ ). Спектры ЭПР сняты на приборе СЭПР-03 (ПО "Светлана", Россия) в X-диапазоне (длина волны 3 см) при комнатной температуре. Термогравиметрический анализ проводился на аппарате Q-1500 в интервале температур  $20\text{--}800^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $10 \text{ град}/\text{мин}$  на воздухе. Измерение  $\zeta$ -потенциала для дисперсий ТБ в водной среде при различных значениях pH проводилось методом электрофореза с помощью прибора Zetasizer 3000 (Malvern Instruments). Путем ультразвукового диспергирования (диспергатор Sonicator Misonix Inc.) была получена суспензия порошка титаната бария с концентрацией  $0,05 \text{ г}/\text{л}$ . Из полученной зависимости  $\zeta$ -потенциал–pH рассчитывалась изoeлектрическая точка  $\text{pH}_{\text{изт}}$  для порошков титаната бария. Фотокаталитическая активность изучалась на примере модельной реакции деструкции сафранина Т в водном растворе с концентрацией красителя  $5 \cdot 10^{-6} \text{ моль}/\text{л}$  и содержания фотокатализатора  $2 \text{ г}/\text{л}$  раствора. УФ-облучение осуществлялось ртутной лампой БУВ-30 с  $\lambda = 254 \text{ нм}$ . Изменение концентрации красителя контролировалось спектрофотометрически (Lambda 35, PerkinElmer Instruments) по изменению оптической плотности при  $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ нм}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Механохимический синтез ТБ в плотной среде (в воде) не позволил получить однофазные частицы титаната бария. В этом случае наблюдалась фазовая неоднородность состава и рост дисперсности частиц, что, по-

видимому, связано с нарушением энергетического баланса реакции синтеза из-за диссипации энергии шаров в водную среду. В результате этого, очевидно, не достигались условия (например, температура), при которых возможно полное превращение оксидов в ТБ. Поэтому целесообразно было проводить МХС ТБ в газовой (воздушной) среде.

В соответствии с рентгенографическими данными (табл. 1; рис. 1) во всех исследованных реакционных смесях при МХС на воздухе формируется ТБ (исключение составляет образец № 17 в табл. 1). Однако полное превращение исходных оксидов в ТБ происходит не во всех случаях. Это наблюдается при взаимодействии смесей, содержащих  $\text{TiO}_2$  в рентгеноаморфном состоянии (табл. 1, образец № 1; рис. 1, кривая 1), чистый анатаз (образец № 4; рис. 1, кривая 3), или его смесь с брукитом (образец № 7, рис. 1, кривая 2).



**Рис. 1.** Рентгенограммы смеси  $\text{BaO}$  с  $\text{TiO}_2$  различной модификации после МХО: аморфный (1), анатаз+брукит (2), анатаз (3), брукит (4), анатаз+следи рутила (5), рутил (6)

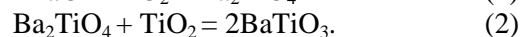
Таким образом, в указанных случаях при МХО на воздухе реализуется синтез ТБ. Для остальных смесей происходит как активирование реагентов, так и их частичное превращение в ТБ. В продуктах МХО присутствуют фазы, как исходных веществ, так и ТБ (табл. 1, образцы № 10, 13, 16; рис. 1, кривые 4-6).

Следовательно, можно сделать вывод, что механохимический синтез титаната бария легче всего протекает при использовании смесей, имеющих в составе низкотемпературные формы диоксида титана, а именно, аморфного  $\text{TiO}_2$  и анатаза. Присутствие в реакционной смеси брукита несколько затруд-

няет образование ТБ (табл. 1, образец № 16; рис. 1, кривая 4), а добавление высокотемпературной модификации – рутила – препятствует формированию чистого ТБ даже в результате последующего прокаливания при  $800^\circ\text{C}$  (табл. 1, образец № 17; рис. 1, кривая 6). Полученная закономерность может быть связана, во-первых, с меньшей реакционной способностью высокотемпературных модификаций диоксида титана (термодинамический аспект) и, во-вторых, с меньшим значением их удельной поверхности (кинетический аспект).

Обычно гидротермальный и микроволновой синтез ТБ проводят при  $100\text{--}250^\circ\text{C}$  [11, 12]. Использование растворимых соединений бария и титана и повышение pH среды до 9-12 значительно облегчает и ускоряет взаимодействие реагентов. Поскольку в качестве одного из исходных реагентов применялись кристаллические формы  $\text{TiO}_2$ , обладающие меньшей реакционной способностью по сравнению с растворимыми соединениями титана, гидротермальный и микроволновой синтез ТБ, с нашей точки зрения, необходимо проводить при достаточно высокой температуре –  $200^\circ\text{C}$ .

При гидротермальном и микроволновом синтезе взаимодействие между оксидом бария и диоксидом титана приводит к формированию кубического титаната бария с примесями карбоната бария, причем, как и в случае МХС, эта реакция осуществляется легко при использовании аморфного  $\text{TiO}_2$  и анатаза (табл. 1, образцы № 2, 3, 5, 6). Присутствие в реакционной смеси брукита и рутила тормозит взаимодействие оксидов. На дифрактограммах остаются рефлексы исходных оксидов (табл. 1, образцы № 8, 9,) и, помимо титаната бария, наблюдается также промежуточная фаза ортотитаната бария  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  (табл. 1, образцы № 14, 15)

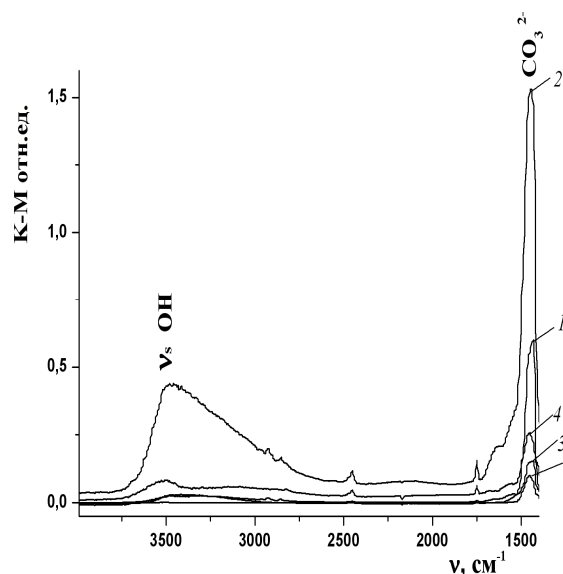


Сравнивая результаты, полученные при синтезе ТБ различными методами (табл. 1), можно заключить, что образцы ТБ, синтезированные механохимическим методом, имеют высокую удельную поверхность  $45\text{--}65 \text{ м}^2/\text{г}$  и размер кристаллитов  $12\text{--}15 \text{ нм}$ , а синтезированные путем ГТС (включая и

МВО) – 8–20 м<sup>2</sup>/г и 19–25 нм, соответственно. Следует отметить, что известно только несколько работ, в которых ТБ синтезирован с достаточно большим значением удельной поверхности [11, 13]. Однако, как правило, эти образцы получены из растворов (гидротермальным, золь-гель или аэрогельным способами) и поэтому имеют либо рентгеноаморфную, либо слабокристаллическую структуру. Поэтому для совершенствования их кристаллической структуры требуется дополнительное прокалывание при повышенных температурах. Интересно, что для ТБ, полученного в результате МХО, размер первичных кристаллитов  $D_{101}$  достаточно близок к эффективному размеру зерен  $D_s$ , определенному из величины удельной поверхности. Этот экспериментальный факт свидетельствует о малой степени агрегирования первичных кристаллитов ТБ, в отличие от образцов ТБ, синтезированных путем ГТО и МВО. Для последних наблюдается двукратное превышение  $D_s$  над  $D_{101}$ , что может свидетельствовать о большей агломерации кристаллитов и их укрупнении по механизму растворения-осаждения, который обычно реализуется в гидротермальных условиях.

Для образцов, полученных как механохимическим, так и гидротермальным (ГТО и МВО) методами, последующее прокалывание при 800°C приводит к увеличению конверсии исходных оксидов в ТБ, а также к совершенствованию его кристаллической структуры и увеличению размера кристаллитов. Кроме того, на этой стадии происходят существенные изменения химического строения поверхности всех синтезированных образцов. Последнее подтверждается термогравиметрическим анализом, а также ИК-, ЭПР- и электронной спектроскопией в УФ и видимой области. Прежде всего, как свидетельствуют данные ДТА-ТГ, в интервале температур 400–600°C происходит удаление различных видов структурной воды, а именно поверхностных и объемных (решеточных) ОН-групп, что согласуется с литературными данными [14]. Происхождение и термоустойчивость гидроксильных групп для гидротермальных и механохимических образцов разное. Для первых эти группы формируются в процессе синтеза в водной среде, а для вторых – образуются при взаимодействии дефектов, воз-

никших в процессе активирования с влагой воздуха. Концентрация поверхностных ОН-групп, исходя из интенсивности полос поглощения на ИК-спектрах в области 3700–3000 см<sup>-1</sup>, максимальная для ТБ, приготовленного из смеси анатаза и брукита механохимическим путем (рис. 2). Отжиг образцов приводит к исчезновению этой полосы поглощения. Так, потеря массы в области температур 400–600°C для образцов после МХО составляет 1,7–2,0% мас., а после ГТО и МВО – 0,3–0,4 % мас. Это может быть связано с тем, что образцы, синтезированные механохимическим путем, обладают наибольшей величиной удельной поверхности. Полоса поглощения ~1447 см<sup>-1</sup> относится к дефектам структуры – синтезированным на воздухе и в водных растворах карбонат-ионам, которые всегда содержатся в виде примеси в титанате бария. Ее интенсивность резко уменьшается после дополнительного прокалывания образца.

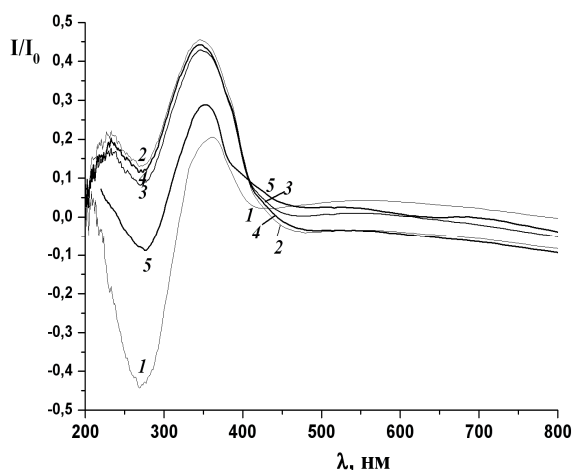


**Рис. 2.** ИК-спектры образцов ТБ, приготовленных из смеси анатаза и брукита различными методами: твердофазный синтез (1), МХО (2), тот же после прокалывания при 800°C (3), МВО (4), тот же после прокалывания при 500°C (5)

ЭПР-спектроскопия свидетельствует, что механохимический ТБ в отличие от образцов, приготовленных обычным твердофазным и гидротермальным путем, содержит дефекты структуры – парамагнитные центры. В соответствии с литературными данными МХО ти-

таноксидных композиций может сопровождаться восстановлением титана и формированием на поверхности пары  $Ti^{3+}$ -кислородная вакансия  $V_o$  [4, 15]. На спектрах ЭПР образца ТБ, полученного механохимическим путем, присутствует несимметричный сигнал с g-фактором 1,9663, который приписывают  $Ti^{3+}-V_o$ , т.е. центрам  $Ti^{3+}-F^+$  (где  $F^+$  – электрон, локализованный на вакансии кислорода) [4, 15, 16]. Интенсивность данного сигнала возрастает в результате прокаливания на воздухе при 500°C, что объясняется образованием дополнительного количества дефектов вследствие удаления гидроксильных групп. Такие же спектры ЭПР получены и для гидротермальных образцов, подвергнутых прокаливанию в интервале температур 400–600°C. В то же время термообработка при 800°C всех образцов приводит к отжигу дефектов и снижению интенсивности указанного сигнала.

Аналогичный характер изменений наблюдаются в электронных спектрах в УФ и видимой области в зависимости от способа приготовления и температуры последующего прокаливания (рис. 3).



**Рис. 3.** Электронные спектры в УФ и видимой области образцов ТБ, приготовленных из смеси анатаза и брукита: твердофазный синтез (1), МХО (2), тот же после прокаливания при 400°C (3), при 600°C (4), при 800°C (5)

Так, для ТБ, полученного из смеси анатаза и брукита твердофазным методом (рис. 3, кривая 1), а также путем ГТО и МВО (рис. 3, кривая б) край поглощения  $\lambda$  находится при 400–407 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны  $E_{3,3} = 3,10-3,05$  эВ. В то же время

для ТБ, синтезированного путем МХО из различных образцов диоксида титана (кривая 2),  $\lambda = 454-460$  нм ( $E_{3,3} = 2,70-2,73$  эВ). Таким образом, для механохимических образцов происходит некоторое увеличение поглощения и смещение края поглощения в видимую область (сужение ширины запрещенной зоны). Кроме того, для этих же образцов обнаружена зависимость  $\lambda$  от температуры прокаливания (рис. 3, кривые 3-5, табл. 2): уменьшение при 300–400°C (релаксация дефектов, образовавшихся на стадии МХО), рост при 500–600°C (возникновение новых дефектов в результате дегидроксилирования), снижение при 800°C (отжиг большинства дефектов). Для гидротермальных и микроволновых образцов после их термообработки при 600°C также наблюдается смещение края поглощения до 440–450 нм (табл. 2).

**Таблица 2.** Влияние метода синтеза титаната бария, приготовленного из смеси анатаза и брукита, и температуры последующей термической обработки (ТО) на его электронные и фотокаталитические характеристики

Метод синтеза	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$K_d \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$	$\lambda, \text{ нм}$	$E_{3,3}, \text{ эВ}$
обычный твердофазный при 1100°C	2	1,5	407	3,04
МХО 5 ч	48	8,1	460	2,70
тот же после ТО при 300°C	42	5,0	432	2,87
тот же после ТО при 400°C	38	6,1	447	2,79
тот же после ТО при 500°C	35	7,1	н.о.	н.о.
тот же после ТО при 600°C	31	6,5	450	2,75
тот же после ТО при 700°C	26	4,7	443	2,80
тот же после ТО при 800 °C	21	2,5	423	2,93
МВО при 250°C 1 ч	15	3,0	410	3,02
тот же после ТО при 600°C	10	5,3	444	2,79
ГТО при 250°C 5 ч	8	2,1	408	3,04
тот же после ТО при 600°C	5	3,3	449	2,76

$K_d$  – константа скорости фотодеградации

$\lambda$  – край поглощения

$E_{3,3}$  – ширина запрещенной зоны, рассчитанная по формуле  $E_{3,3} = 1239,8/\lambda$

н.о. – не определяли

Для объяснения указанных экспериментальных фактов необходимо учесть, что поглощение излучения полупроводниками зависит, в том числе, и от наличия дефектов и внутренних напряжений в структуре [17], возникающих как в ходе механохимической обработки, так и при дегидроксилировании поверхности. В результате этого в запрещенной зоне титаната бария возможно возникновение дополнительных электронных состояний.

Из изменения спектров поглощения водного раствора сафранина Г в ходе его УФ-облучения в присутствии порошка ТБ было установлено, что во всех случаях скорость фотодegradации (обесцвечивания) красителя удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка, что было отмечено ранее другими исследователями для фотокаталитических процессов [18, 19].

Значения константы скорости фотодegradации  $K_d$ , рассчитанной из зависимости  $\ln D - \tau$  (где  $D$  – оптическая плотность,  $\tau$  – время реакции, с), для образцов, приготовленных путем МХО, ГТО и МВО, а также влияние на величину  $K_d$  температуры их последующей термообработки, приведены в табл. 2 (колонка 3). Из сопоставления значений константы скорости видно, что порошки ТБ, синтезированные механохимическим путем, обладают большей активностью, чем приготовленные традиционным твердофазным синтезом. Этот экспериментальный факт можно объяснить более высокой удельной поверхностью ТБ, синтезированного при МХО и соответствующим увеличением числа активных центров, доступных для облучения. В то же время для зависимости  $K_d - S$  получена кривая с максимумом (рис. 4).

Данную зависимость можно объяснить следующим образом. Известно, что механохимическая обработка приводит к возникновению структурных дефектов в твердом теле [20], которые могут быть активными центрами в процессах адсорбции и катализа, в том числе в фотокаталитических [4, 14, 15]. Как уже обсуждалось выше, для ТБ, полученного механохимическим путем, возникновение дефектов, а именно пары  $Ti^{3+} - V_o$ , возможно на двух стадиях.

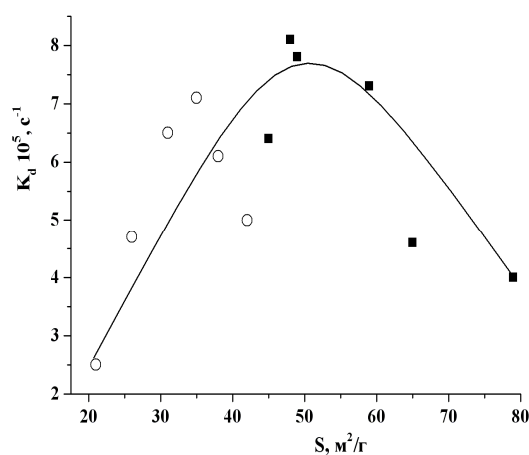
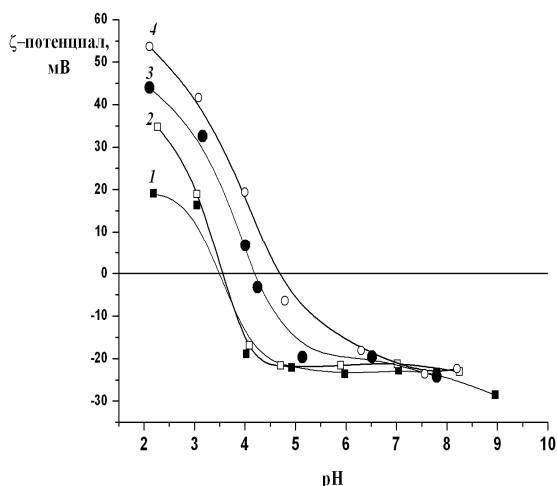


Рис. 4. Зависимость  $K_d$  от удельной поверхности для образцов ТБ, приготовленных из смеси анатаза и брукита: ■ – МХО, ○ – те же после дополнительного прокаливания

Во-первых, непосредственно при механохимическом активировании реагентов, ведущим к образованию ТБ, который имеет дефектную структуру (по данным рентгенофазового анализа), и, соответственно, повышенную фотокаталитическую активность ( $K_d$ ). Возможно, что адсорбция кислорода на этих дефектах может приводить к образованию супероксид-иона  $O_2^-$ , который способствует окислительной деструкции красителя. Во-вторых, последующее прокаливание механохимически синтезированного ТБ при 300–400°C влечет за собой уменьшение  $K_d$  (табл. 2), что может быть связано как со снижением удельной поверхности, так и с релаксацией части дефектов, образовавшихся на стадии МХС. В то же время, дальнейшее повышение температуры термообработки до 500–600°C снова приводит к увеличению фотоактивности прокаленных образцов ТБ, хотя их удельная поверхность монотонно снижается. Такой рост  $K_d$  наблюдается для образцов, полученных как механохимическим, так и гидротермальным или микроволновым путем. Следовательно, увеличение  $K_d$  для образцов, термообработанных в этой области, может быть связано только с формированием новых активных центров, а именно дефектов. При более высоких температурах происходит окончательный отжиг дефектов и фотокаталитическая активность образцов, прокаленных при 800°C, резко снижается (табл. 2).

На рис. 5 представлена зависимость  $\zeta$ -потенциала дисперсий в воде порошков титаната бария, приготовленных различными методами из смеси анатаза и брукита, от pH.



**Рис. 5.** Зависимость  $\zeta$ -потенциала порошков титаната бария приготовленных различными методами из смеси анатаза и брукита от pH: обычный твердофазный синтез (1), МХО (2), ГТС (3), МВО (4)

Эта характеристика важна, поскольку, ТБ перспективен в процессах адсорбции катионов [7] и в фотокаталитических процессах в водной среде [5, 6].

Кроме того, по представленной зависимости можно косвенным образом судить о строении поверхности частиц ТБ. Видно, что при pH в кислой области для всех дисперсий на основе синтезированных порошков ТБ величина  $\zeta$ -потенциала имеет положительное значение и достаточно высока (20–60 мВ), что обусловлено силой электростатического отталкивания, возникающей на поверхности границы раздела фаз твердое тело/раствор. Поскольку порошок  $\text{BaTiO}_3$  проявляет себя в качестве и простого нерастворимого оксида, и частично растворимой неорганической соли,  $\zeta$ -потенциал определяется как ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , так и  $\text{Ba}^{2+}$ , и вклад последнего в заряд поверхности является более значительным. С ростом pH в области 2,0–6,5  $\zeta$ -потенциал всех образцов уменьшается до -20–(-22) мВ, что согласуется с данными работ [21–23]. При одинаковом значении pH в области 2÷6 величина  $\zeta$ -потенциала уменьшается в ряду

ТФС<МХО<ГТО<МВО. Изоэлектрическая точка  $\text{pH}_{\text{изт}}$  смещается в более щелочную область в той же последовательности и составляет 3,59; 3,62; 4,16; 4,60, соответственно. Значения  $\text{pH}_{\text{изт}}$ , которые приводятся в литературе, находятся в пределах pH от 2 до 10 и определяются соотношением  $\text{Ba}/\text{Ti}$ , содержанием карбоната бария и других примесей в ТБ [22–24]. В то же время, теоретическое положение изоэлектрической точки, определенное путем экстраполяции на нулевое содержание  $\text{BaCO}_3$  в ТБ, соответствует  $\text{pH} \sim 6,5$  [24]. Чем меньше величина  $\text{pH}_{\text{изт}}$ , тем больше содержание титана в ТБ [22], как это наблюдалось для ТБ, полученного твердофазным методом, как обычным, так и МХС (рис. 5, кривые 1,2). С другой стороны, для образцов, приготовленных в водной среде (путем ГТО и МВО), происходит смещение изоэлектрической точки в сторону более высоких значений pH (кривые 3,4). Последнее, очевидно, связано с обогащением поверхности порошков ТБ катионами бария, а соответственно и брэнстедовскими основными центрами  $\text{Ba}-\text{OH}$ , происходящее вследствие выщелачивания бария в водных растворах [23, 25]. При  $\text{pH} > 6,5$  величина  $\zeta$ -потенциала практически постоянна и одинакова для ТБ разного происхождения.

## ВЫВОДЫ

В данной работе показано, что из смесей низкотемпературных модификаций диоксида титана с оксидом бария возможно формирование титаната бария уже на стадии механохимической, микроволновой и гидротермальной обработки. Синтезированные порошки титаната бария имеют высокую удельную поверхность, размер кристаллитов в нанодиапазоне и дефектную структуру. Такие порошки поглощают излучение в УФ и видимой области и активны в реакции фотокаталитического разрушения сафранина Т в водных растворах.

При синтезе титаната бария в водной среде поверхность обогащается катионами бария вследствие выщелачивания последнего в растворах. При одинаковом значении pH для дисперсий ТБ наблюдается рост величины  $\zeta$ -потенциала и смещение изоэлектрической точки  $\text{pH}_{\text{изт}}$  в более щелочную область в ряду ТФС–МХО–ГТО–МВО.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность профессору, д.х.н. Зажигалову В.А. и старшему научному сотруднику, к.х.н. Сидорчуку В.В. за обсуждение результатов этой работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Smith M.B., Page K., Siegrist T. et al.* Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO<sub>3</sub> // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130, N 22. – P. 6955–6963.
2. *Kong L.B., Zhang T.S., Ma J. Boey F.* Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique // *Prog. Mater. Sci.* – 2008. – V. 53, N 2. – P. 207–322.
3. *Ahuja S., Kutty T.R.N.* Nanoparticles of SrTiO<sub>3</sub> prepared by gel to crystallite conversion and their photocatalytic activity in the mineralization of phenol // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 1996. – V. 97, N 1–2. – P. 99–107.
4. *Wang J., Yin S., Komatsu M., et al.* Photo-oxidation properties of nitrogen doped SrTiO<sub>3</sub> made by mechanical activation // *Appl. Catal. B.* – 2004. – V. 52, N 1. – P. 11–21.
5. *Zielińska B., Borowiak-Palena E., Kalenczuka R.J.* Photocatalytic hydrogen generation over alkaline-earth titanates in the presence of electron donors // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2008. – V. 33, N 7. – P. 1797–1802.
6. *Giocordi J.L., Rohrer G.S.* The influence of the dipolar field effect on the photochemical reactivity of Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and BaTiO<sub>3</sub> microcrystals // *Top. Catal.* – 2008. – V. 49. – P. 18–23.
7. *Guin R., Das S.K., Saha S.K.* Adsorption studies of zinc ions on barium titanate from aqueous solution // *Radiochim. Acta.* – 2002. – V. 90, N 1. – P. 53–56.
8. *Stojanovic B.D., Simoes A.Z., Paiva-Santos C.O. et al.* Mechanochemical synthesis of barium titanate // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2005. – V. 25. – P. 1985–1989.
9. *Miclea C., Tanasoiu C., Spanulescu I. et al.* Microstructure and Properties of Barium Titanate Ceramics Prepared by Mechanochemical Synthesis // *Rom. J. Inform. Sci. Technol.* – 2007. – V. 10, N 4. – P. 335–345.
10. *Sydorchuk V., Zazhigalov V., Khalameida S. et al.* Investigation of physicochemical transformation at mechanochemical, hydrothermal and microwave treatment of barium titanate // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 482, N 1–2. – P. 229–234.
11. *Lee B.W., Choi C.S.* Hydrothermal synthesis of barium titanate powders from a co-precipitated precursor // *J. Ceram. Process. Res.* – 2003. – V. 4, N 3. – P. 151–154.
12. *Newalkar B.L., Komarneni S., Katsuki H.* Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of barium titanate powders // *Mater. Res. Bull.* – 2001. – V. 36, N 13–14. – P. 2347–2355.
13. *Demydov D., Labaunde K.J.* Characterization of mixed metal oxides SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> synthesized by a modified aerogel procedure // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2004. – V. 350. – P. 165–172.
14. *Badheka P., Qi L., Lee B.* Phase transition in barium titanate nanocrystals by chemical treatment // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 26, N 8. – P. 1393–1400.
15. *Indris S., Amade R., Heitjans P. et al.* Preparation by high-energy milling, characterization, and catalytic properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, N 49. – P. 23274–23278.
16. *Pavlović V.P., Popović D., Krstić J., et al.* Influence of mechanical activation on the structure of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> powders // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 486, N 1–2. – P. 633–639.
17. *Gesenhues U.* The effects of plastic deformation on band gap, electronic defect states and lattice vibrations of rutile // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2007. – V. 68, N 2. – P. 224–235.
18. *Gupta V.K., Jain R., Mittal A. et al.* Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO<sub>2</sub> catalyst // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – V. 309, N 2. – P. 464–469.
19. *Капинус Е.И., Викторова Т.И., Халявка Т.А.* Зависимость скорости фотокалитической деструкции сафранина



- от концентрации катализатора // Теорет. эксперим. химия. – 2009. – Т. 45, № 2. – С. 104–107.
20. Хайнике Г. Трибохимия. – Москва: Мир, 1987. – 569 с.
21. Lewis J.A. Colloidal processing of ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83, N 10. – P. 2341–2359.
22. Vamvakaki M., Billingham N.C., Armes S.P. et al. Controlled structure copolymers for the dispersion of high-performance ceramics in aqueous media // J. Mater. Chem. – 2001. – V. 11. – P. 2437–2444.
23. Shen Z.-G., Chen J.F., Zou H.-K., Yun J. Dispersion of nanosized aqueous suspensions of barium titanate with ammonium polyacrylate // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – V. 275, N 1. – P. 158–164.
24. Blanco-Lopez M.C., Rand B., Riley F.L. The isoelectric point of BaTiO<sub>3</sub> // J. Eur. Ceram. Soc. – 2000. – V. 20. – P. 107–118.
25. Hsu R.-C., Ying K.-L., Chen L.-P. Dispersion properties of BaTiO<sub>3</sub> colloids with amphoteric polyelectrolytes // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – V. 88, N 3. – P. 524–529.

Поступила 04.10.2010, принята 04.11.2010

## Особливості синтезу нанодисперсного титанату барію та дослідження його властивостей

С.В. Халамейда

Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 13, Київ 03164, Україна, svkhal@ukr.net

Досліджено взаємодію оксиду барію та діоксиду титану з різною питомою поверхнею і кристалічною будовою при механохімічній, мікрохвильовій та гідротермальній обробках. Методами РФА, ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням, ЕПР- та електронної спектроскопії в ультрафіолетовій та видимій області встановлено, що використання низькотемпературних модифікацій TiO<sub>2</sub> призводить до формування наночастинок титанату барію з високою питомою поверхнею та дефектною структурою. Для синтезованих зразків титанату барію спостерігається збільшення поглинання, зсув межі поглинання в видиму область та підвищена активність в реакції фотокаталітичного розкладу сафраніну Т в водних розчинах. При синтезі титанату барію в водному середовищі поверхня збагачується брэнстедовськими основними центрами.

## Peculiarities of Synthesis of Nanodisperse Barium Titanate and Investigation of its Properties

S.V. Khalameida

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine  
13 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, svkhal@ukr.net

The interaction between barium oxide and titanium dioxide with different specific surface and crystalline structure by mechanochemical, microwave and hydrothermal treatments have been investigated. It has been found by means of XRD, FTIR, ESR and UV-VIS spectroscopy that the use of low-temperature modification of TiO<sub>2</sub> leads to the formation of barium titanate nanoparticles with high specific surface and defect structure. A definite increase was observed in absorption as well as shift of the absorption edge in the visible region, higher activity in the reaction of photocatalytic destruction of Safranin T in aqueous solutions for the synthesized samples of barium titanate. An enrichment of the surface by Bronsted basic centers occurs at when barium titanate is synthesized in an aqueous medium.