



Синтез и характеристика на микропорести титаносиликати

С. Фердов, В. Костов-Китин, О. Петров

Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София;
e-mail: s.ferdov@clmc.bas.bg; vkytin@clmc.bas.bg; opetrov@dir.bg

През последните 15 години развитието на технологиите и търсенето на нови перспективни материали насочиха интереса на учените към нетрадиционни порести минерали и синтетични фази, изградени от октаедрично-тетраедрични строителни единици, и поспециално към класа на микропорестите титаносиликатни минерали. Тяхната структура предлага различно конфигурирани системи от празнини, даващи възможност за йонен обмен, селективна адсорбция и каталитична активност, което определя приликата им със зеолитите и е основна причина за интереса към тях. Тези особености и възможностите за потенциално нови приложения (например в оптоелектрониката, нелинейната оптика, производството на сензори, мембрани, магнитни материали и батерии) са в основата на интензивните изследвания, насочени към кристалоструктурното охарактеризиране, изучаването на физикохимичните условия на образуване и приложението на микропорестите титаносиликати (Rocha, Anderson, 2002).

Досега в литературата са познати около 100 титаносиликатни минерала, от които около 30 са микропорести (с ефективен размер на порите, не надвишаващ 2 nm) и описвани предимно като екзотични находки във високоалкални скали. Поради ограниченото им разпространение в природата, изследванията са насочени предимно към лабораторното получаване на техни аналози и на нови микропорести титаносиликатни фази.

Интензивната изследователска дейност, започнала в началото на 90-те години на миналия век и продължаваща и в момента, доведе от една страна до получаването на редица нови фази - синтетични и структурни аналози на минерали, а от друга - до необходимост от разработването на универсални методи, създаващи оптимални физикохимични условия за синтез и възможност за надежден контрол върху получаването на тези продукти.

Целта на настоящата работа е експериментално моделиране на условията на хидротермалното образу-

ване на микропорести титаносиликатни фази и оценка на влиянието на изходната стехиометрия на синтезния гел върху морфологията им в системите $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Материали и методика на изследване

За провеждането на хидротермалните синтези са използвани реактивите NaOH, KOH, SiO_2 , TiCl_4 с квалификация “чист за анализ”, както и дестилирана вода.

Съгласно стандартната процедура синтезните гелите бяха приготвяни чрез смесване на дестилирана вода с NaOH и/или KOH и последващо добавяне на SiO_2 , придружено от интензивно разбъркване и нагряване до пълното му разтваряне и избистряне на разтвора. Към получената смес се добавя предварително хидролизиран титанов тетрахлорид (TiCl_4), при което се получава бял гел, който се нагрява без разбъркване до точката на кипене. Следва разбъркване с механичен миксер в интервал от 20 до 120 минути при 200 до 500 оборота в минута до получаването на хомогенна смес. Гелът се разсипва в тefлонови вкладкиши с вместимост 75 или 10 ml, поставени в стоманени автоклави до запълване на около 70% от обема на съда. Чрез индикаторна хартия се прави измерване на pH на изходния гел. Нагряването се провежда при 200°C за време от 24 ч. След изваждането на автоклавите следва бързо охлаждане под течаща вода. Измерва се отново pH на разтвора и веднага след това полученият продукт се промива няколко пъти с дестилирана вода върху широкопореста филтърна хартия до постигане на pH около 8-9. След това се провежда сушене при температура между 40 и 100°C за време от 2 до 24 часа.

Продуктите от синтеза са изследвани при стайна температура с оборудвани със сцинтилационни детектори дифрактометри, с геометрия Брег-Бретано ($\theta-2\theta^\circ$) при следните условия: (1) ДРОН-3М - Fe-филтрувано

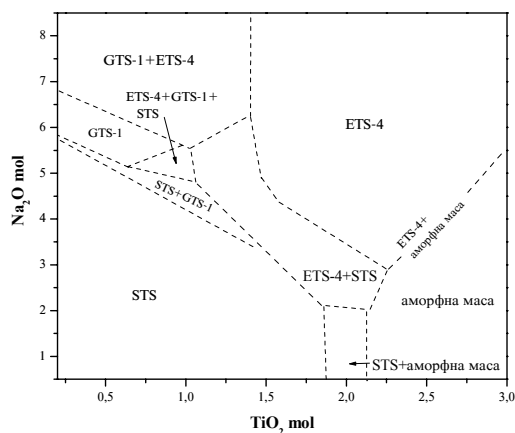
кобалтово лъчение (CoK_{α} , $\lambda = 1.7903 \text{ \AA}$), напрежение - 40 kV ток 28 mA, и (2) Philips PW3710 - Ni-филтрувано медно лъчение (CuK_{α} , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), напрежение - 40 kV, ток - 20 mA и вторичен монохроматор. С изключение на случаите на по-детайлно изследване, рентгенограмите са заснемани в стъпков режим или диаграмен вид в интервала $5-70^{\circ} 2\theta$ (стъпка $0,02^{\circ}$, време на сканиране в точка - 1 s) за дифрактометър Philips PW3710, и интервал $8-60^{\circ}$ и $8-75^{\circ} 2\theta$ - за дифрактометър ДРОН 3М в диаграмен запис ($1^{\circ} 2\theta/1 \text{ min}$ скорост на детектора) и в стъпков режим (стъпка $0,02^{\circ}$, време на сканиране в точка 2 s).

Морфологията на получените фази е изследвана с оптичен (Orthoplan, Leitz) и сканиращ електронен микроскоп Philips 515 (СЕМ) при 27 kV ускоряващо напрежение, както и с JEOL – JSM (СЕМ) при 20 kV ускоряващо напрежение, снабден и с приставка за електронносондов микроанализ.

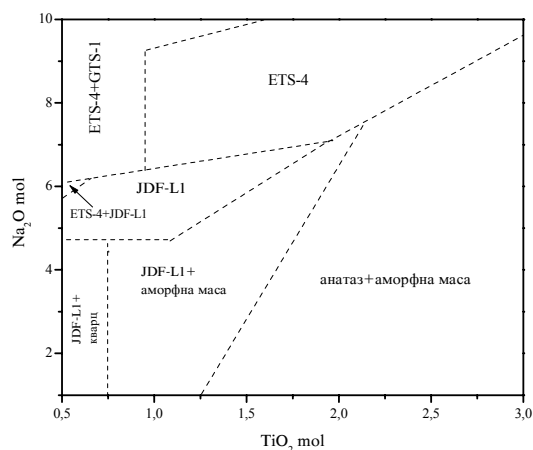
Резултати и обсъждане

Въз основа на идентификацията на всички синтезирани продукти, извършена чрез прахова рентгенова дифрактометрия, бяха очертани полетата на кристализация на различни титаносиликатни фази в зависимост от вариациите в изходните молни съдържания на $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, Na_2O , K_2O и TiO_2 .

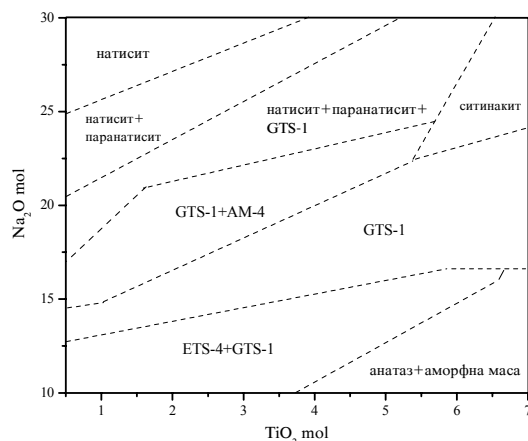
Фигури 1-5 показват полетата на кристализация на ETS-4, GTS-1, STS (AM-2), ETS-10, титаносиликатен аналог на минерала ситинакит, JDF-L1 (AM-1), AM-4 и плътния титаносиликатен аналог на минерала натисит. Вижда се, че в полето на кристализация на AM-4 след синтез за 24 ч., крайният кристален продукт е представен от смес между AM-4 и GTS-1, който след 96 часов синтез се трансформира в псевдохексагонални, люсповидни зърна от AM-4 (фиг. 3, 8 а). Останалите полета на кристализация са отделени едно от друго чрез различно големи зони, в които след синтез за 24 ч. се наблюдава присъвие предимно на смес от две фази (Kostov-Kyutin, Ferdov, 2001).



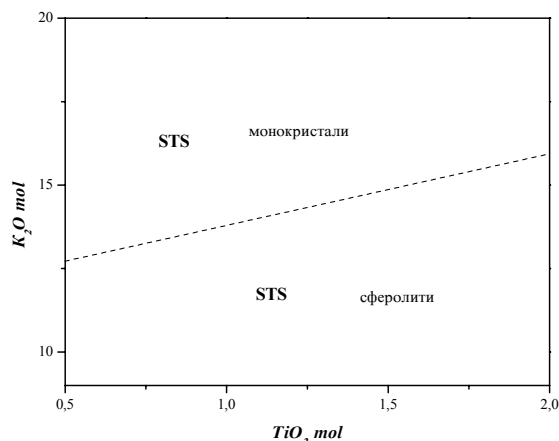
Фиг.1. Полета на кристализация на фази, получени от гели със стехиометрия $a\text{Na}_2\text{O}-b\text{K}_2\text{O}-c\text{TiO}_2-10\text{SiO}_2-675\text{H}_2\text{O}$, където $0.5 \leq a \leq 8.5$, $0.5 \leq b \leq 8.5$ ($a+b=9$), $0.2 \leq c \leq 3$. Време за синтез - 24 часа, температура - 200°C



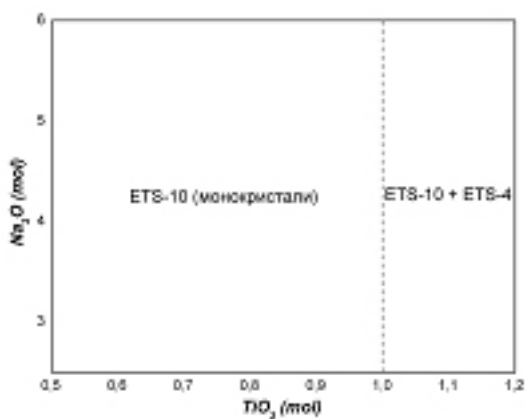
Фиг. 2. Полета на кристализация на фази, получени от гели със стехиометрия $(1-10)\text{Na}_2\text{O}-(0.5-3)\text{TiO}_2-10\text{SiO}_2-675\text{H}_2\text{O}$. Време за синтез - 24 часа; температура - 200°C



Фиг. 3. Полета на кристализация на фази, получени от гели със стехиометрия $(11-30)\text{Na}_2\text{O} - (0.5-7)\text{TiO}_2-10\text{SiO}_2-675\text{H}_2\text{O}$. Време за синтез - 24 часа; температура - 200°C



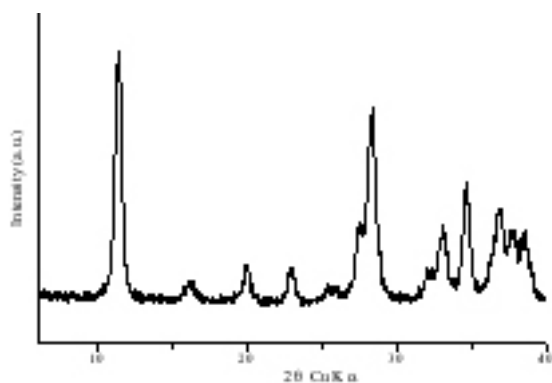
Фиг. 4. Поле на кристализация на STS, получен от гели със стехиометрия $(9-20)\text{K}_2\text{O} - (0.5-2)\text{TiO}_2 - 10\text{SiO}_2 - 675\text{H}_2\text{O}$; (а) нискоалкална зона на получаване на сферолити, (б) високоалкална зона на получаване на монокристали. Време за синтез - 24 часа; температура - 200°C



Фиг. 5. Поле на кристализация на ETS-10, получено от гели със стехиометрия $a\text{Na}_2\text{O}-b\text{K}_2\text{O}-c\text{TiO}_2-10\text{SiO}_2-675\text{H}_2\text{O}$, където $3 \leq a \leq 5$, $1 \leq b \leq 3$, $0.5 \leq c \leq 1$ ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}=6$). Време за синтез - 24 часа; температура - 200°C

За първи път от калиево-натриев гел със състав $5\text{Na}_2\text{O}-7\text{K}_2\text{O}-0.76\text{TiO}_2-4.3\text{SiO}_2-714\text{H}_2\text{O}$ беше синтезиран ромбоедричния титаносиликатен аналог на минерала фармакосидерит (фиг. 6) (Ferdov *et al.*, 2004).

При вариращо за различните фази съдържание на TiO_2 развитието на получените кристализационни

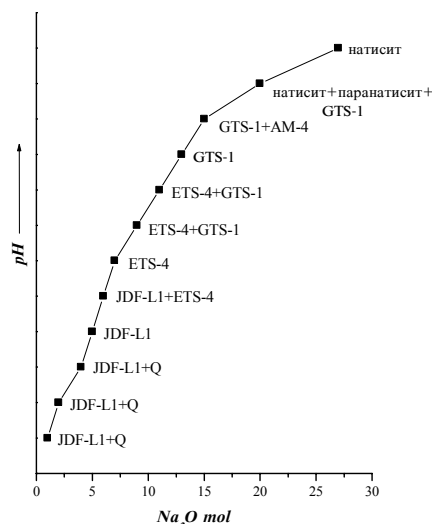


Фиг. 6. Прахова рентгенограма на ромбоедричен титаносиликатен аналог на минерала фармакосидерит. Време за синтез - 24 часа; температура - 200°C

полега върви паралелно с повишаване съдържанието на Na_2O (повишаване на pH), като от ниските към високите стойности беше наблюдавана следната последователност: JDF-L1 \rightarrow ETS-4 \rightarrow GTS-1 \rightarrow натисит (фиг. 7).

Кристализацията на фази с отворени структури, съдържащи вода, към фази с плътна структура се развива от зоните на ниско към зоните на високо pH на изходния гел (т. е. високо съдържание на алкалии). Тази тенденция е добре изразена в натриевата и натриево-калиевата системи, но не е наблюдавана в калиевата, където единствената синтезирана фаза е STS.

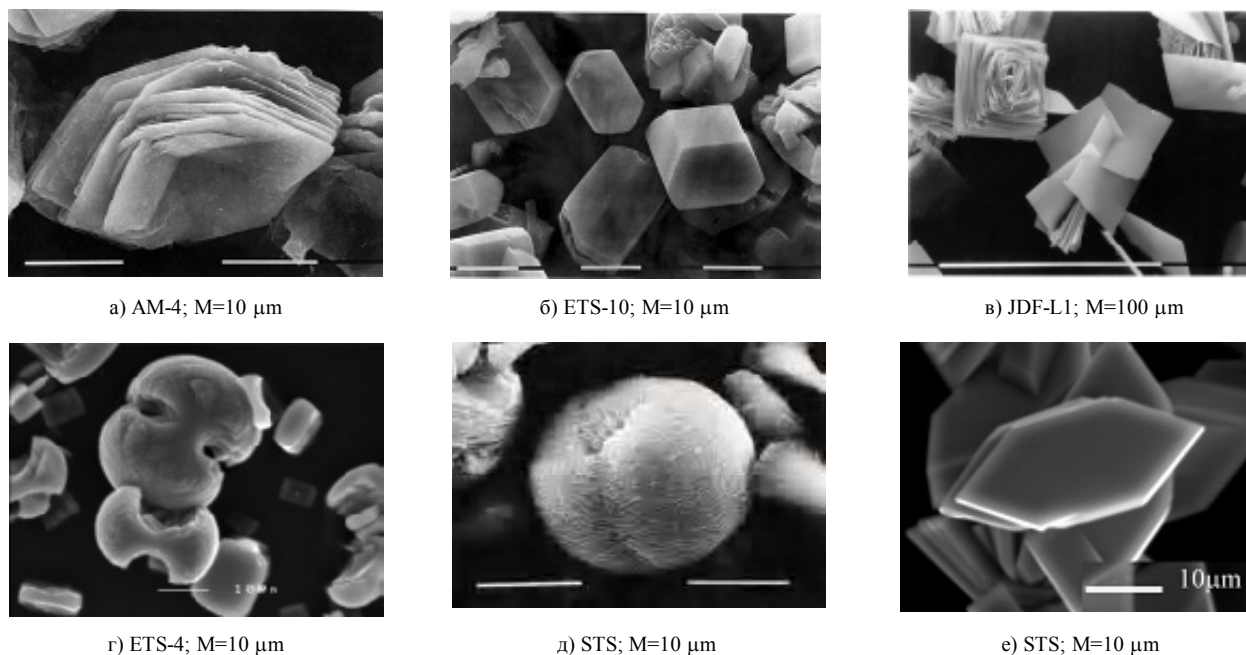
Освен това, нискоалкалните и нискотитанови гели обикновено водят до получаване на фази с по-високо съдържание на силиций, които често пъти са и с по-отворени структури. Тези зависимости (валидни за титаносиликатните фази с отворени структури, синтезирани за 24 часа) могат да бъдат добре проследени, ако се сравни отношението Si/Ti в кристалохимичните



Фиг. 7. Диаграма, показваща зависимостта между изходното съдържание на Na_2O , pH на гела и вида на крайния продукт, получен от гели със стехиометрия $(1-30)\text{Na}_2\text{O} - 0.5\text{TiO}_2 - 10\text{SiO}_2 - 675\text{H}_2\text{O}$

Таблица 1. Зависимост между изходното съдържание на алкалии (pH) на синтезния гел и синтезираните микропорести титаносиликатни фази за 24 часа

No	Синтетична фаза-име, химичена формула	Si/Ti в структурата	Ефективен размер на порите Å	Увеличаване на общото количество на алкалиите в гела за синтез
1	ETS-10, $(\text{Na,K})_2\text{Si}_5\text{TiO}_{13}$	5	~7.6	
2	STS, $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3	~4	
3	ETS-4, $\text{Na}_9\text{Si}_{12}\text{Ti}_5\text{O}_{38}(\text{OH}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2.4	~3.7	
4	GTS-1, $\text{K}_3\text{HTi}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.75	~3.5	
5	$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{SiO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	~3.5	



Фиг. 8. СЕМ-изображения на микропорести титаносилкати, показващи главните морфоложки различия между фазите, получени от гели със състав, съответстващ на техните полета на кристализация

формули на синтезираните фази (табл. 1) и това на алкалии/SiO₂ и алкалии/TiO₂ в изходния синтезен гел.

Оценката на промяната на морфологията в зависимост от изходните съдържания на Na₂O, Na₂O/K₂O, K₂O и TiO₂ показва, че главната разлика между синтезираните фази е наличието на сферолити и монокристали. При синтеза на ETS-10 и JDF-L1 вариациите в изходния химичен състав не оказват съществено влияние върху морфологията на тези две фази и те се наблюдават предимно като монокристали или агрегати от тях (фиг. 8 б, в). Фазата ETS-4 беше наблюдавана основно под формата на различно развити сферолити (фиг. 8 г), а GTS-1 (ромбоедричен титаносилкатен аналог на минерала фармакосидерит) - като безформена землеста маса, в която не бяха забелязани кристали. При STS (AM-2) увеличаването на изходното съдържание на КОН води до промяна на морфологията от сферолити до псевдохексагонални монокристали (фиг. 8 д, е). В рамките на параметрите на изследваните системи е постигнат контрол върху получаването на описаните титаносилкатни фази и са определени точните условия за хидротермален синтез на монофазни образци от ETS-4, ETS-10, GTS-1, AM-4, STS и натисит.

Заклучение

При времетраене между 24 и 96 ч., постоянна температура от 200°C и използване на едни и същи

източници на химикали само чрез изменение на изходната стехиометрия на синтезния гел бяха получени десет титаносилкатни фази: шест микропорести [ETS-4, ETS-10, STS (AM-2)], титаносилкатни аналози на минералите ситинакит, фармакосидерит (GTS-1) и ромбоедричният титаносилкатен аналог на минерала фармакосидерит], две слоисти [JDF-L1 (AM-1) и AM-4], съдържащи вода, и две плътни фази - аналози на минералите натисит и паранатисит. По този начин беше демонстрирано, че синтеза на микропорести титаносилкати е възможен за кратко време в опростени системи без използването на органични съединения. Постигнат е контрол и е оптимизиран синтез на микропорести титаносилкати, като е направена оценка на влиянието на изходните физикохимични условия на хидротермалния синтез върху особеностите на крайния кристален продукт. Установено е, че повишаването на рН в изходния гел води до преход от фази с отворени към фази с плътни структури.

Литература

- Ferdov, S., V. Kostov-Kytin, O. Petrov. 2004. Microporous titanate silicates – Synthesis and crystallization fields. - In: *Micro- and Mesoporous Mineral Phases*, Rome, Italy, December 6-7, 208-210.
- Kostov-Kytin, V., S. Ferdov. 2001. Investigations in the system Na₂O-K₂O-TiO₂-SiO₂-H₂O. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 54, 1, 51-54.
- Rocha, J., M. W. Anderson. 2000. Microporous titanate silicates and other novel mixed octahedral-tetrahedral framework oxides. - *European Journal of Inorganic Chemistry*, 5, 801-818.