

Отримані результати дають підставу стверджувати, що дрібнокристалічна структура покриття досягається за температури 730°C. Витримка протягом 60 хв хоч і збільшує ступінь кристалізації, однак спричиняє значну дифузію заліза з підкладу в покриття.

Рентгенофазовим аналізом встановлено, що кристалізація скла досліджуваної системи забезпечує утворення двох кристалічних фаз силікатів барію $Ba_5Si_8O_{21}$ і $Ba_2Si_5O_8$ з високими діелектричними властивостями.

Висновки. Отже, враховуючи результати електронно-мікроскопічного аналізу структури покриття, вибрано одностадійний режим термооброблення за температури 730 °C протягом 30 хв, що забезпечує утворення дрібнокристалічної структури із високим ступенем закристалізованості. Збільшення тривалості кристалізації до 60 хв неефективне, оскільки утворюється більш грубокристалічна структура, і підвищується вміст заліза у поверхневому шарі.

1. Бобкова Н.М. *Стеклоэмали в электронной промышленности // Стекло и керамика.* – 1995. – № 5. – С. 5–9. 2. Білий О.Я. *Електроізоляційні склокристалічні покриття на сталевих підкладах плівкових електронагрівачів: Автореф. дис. ...канд. техн. наук.* – Харків, 2000. – 19 с. 3. Вахула Я.І., Романів А.С., Кочубей В.В. *Кристалізація скла системи $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-BaO-K_2O-Li_2O$ одержаного термообробкою колоїдних розчинів // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”.* – 2004. – № 516. – С. 143–145. 4. Стрнад З. *Стеклокристаллические материалы.* – М.: Стройиздат, 1988. – 255 с.

УДК 661.881.22-122:66.046.51

Х.С. Бесага, К.М. Стадницька

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОСТРУКТУРИ НАНОРОЗМІРНОГО ПОРОШКУ TiO_2 , МОДИФІКОВАНОГО СІРКОЮ

© Бесага Х.С., Стадницька К.М., 2010

Досліджено фазовий склад і розмірність порошку титан діоксиду модифікованого сіркою (S- TiO_2), приготованого термальним золь-гель синтезом.

In this work phase composition and dimension of modified by sulphur and prepared by thermal sol-gel synthesis titanium dioxide powder has been investigated.

Постановка проблеми. Неорганічні оксиди, сульфідні металів та системи на їх основі, а також фотокаталітичні процеси за їх участі, мають широку перспективу використання в галузі знешкодження відходів підприємств, розроблення нових методів деструкції забруднювачів, створення систем реєстрації інформації, розроблення методів малотоннажного синтезу цінних речовин, металізації діелектриків тощо [1]. Найпоширенішим серед названих сполук є титану (IV) оксид (ТО). Єдиним і важливим його недоліком як фотокаталізатора є те, що він здатен реалізувати більшість фотопроцесів лише під дією ультрафіолетового світла. У зв'язку із дефіцитом ультрафіолету у сонячному світлі (до 5 %) актуальною стало завдання сенсibilізації ТО до видимого світла. Саме виникнення дефектів у його структурі за рахунок допущання елементами чи речовинами може стати одним із чинників у вирішенні цієї проблеми [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Актуальним залишається пошук оптимального шляху підвищення фотокаталітичної активності і визначення її залежності від параметрів одержаних продуктів. Тому доцільним є дослідження морфології і структури TiO_2 та композитів на його

основі. Так вищими фотокаталітичними властивостями характеризується ТО з кристалічною фазою анатазу, порівняно з рутилом, що зумовлено істотними відмінностями електронної будови останніх, незважаючи на близькі значення ширини енергетичної щілини для анатазу (3,2 eV) і рутилу (3,0 eV) [3]. Ці характеристики анатазу можуть бути пов'язані з присутністю вакансій кисню, поверхневими дефектами або існуванням іонів Ti^{3+} . Останні приводять до виникнення плитких та глибоких донорних рівнів та акцепторних станів, які характеризуються великим часом життя у збудженому стані і тим самим проявляють високу фотокаталітичну активність.

Високі показники фотокаталітичної здатності характерні для нанорозмірних частинок TiO_2 , оскільки у разі зменшення розмірів частинок ширина забороненої зони збільшується, і носії зарядів зосереджуються на поверхні кристалів [4].

Стимульовальне значення в покращанні фотокаталітичних властивостей ТО має декілька важливих чинників. Насамперед, це одержання нанорозмірного титан диоксиду із структурою анатазу та із наявними дефектами структури, які впливають на енергетичні стани електронів в межах забороненої зони і які можуть виникати за рахунок допування. Всі ці чинники можуть бути реалізовані із використанням золь-гель методу [5]. Золь-гель процес є достатньо простим прикладом самоорганізації органічних систем, а отримані за допомогою цієї технології органічні наноструктури можна використати як темплати для утворення матеріалів з унікальною морфологією. Частково, цей підхід широко і інтенсивно застосовується для синтезу матеріалів на основі титану диоксиду із контрольованими структурою і властивостями [6].

Мета роботи: дослідити фазовий склад і структуру порошку титан диоксиду, модифікованого сіркою (S- TiO_2).

Допування TiO_2 сіркою відбувалося в середовищі тетрабутоксититану $Ti(OC_4H_9)_4$ (ТБТ), тіо-сечовини NH_2CSNH_2 (ТС) і етанолу (ЕС) методом термального золь-гель синтезу з подальшим сушінням і випалом приготованих розчинів. Для попередження агломерації одержані колоїдні розчини з розміром колоїдних частинок (КЧ) 400–600 нм проходили УЗ оброблення протягом 10 сек. З метою запобігання інтенсивного кипіння і випаровування суміш попередньо сушили за такою схемою: $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ доби; $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ доба.

Висушені порошки світло-коричневого забарвлення з розміром частинок 100–300 нм повільно нагрівали у електричній печі за температур $500\text{ }^\circ\text{C}$, витримували 1 год та раптово охолоджували.

З метою збільшення дисперсності випалених порошків проводили їх УЗ оброблення у спиртовому розчині з подальшим сушінням.

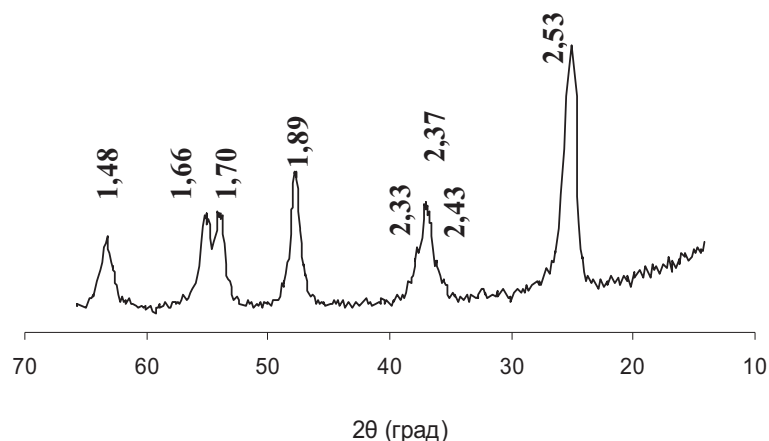


Рис. 1. Дифрактограма порошку S- TiO_2

Фазовий і елементний склад одержаного порошку визначали за допомогою рентгенофазового і рентгеноемісійного аналізу відповідно. На рис. 1 зображено дифрактограму порошку S- TiO_2 , дифракційні максимуми якої належать анатазу.

Для ідентифікації всіх елементів, що входять до складу порошку, проведено рентгено-емісійний аналіз, результати якого зображені на рис. 2. Крім підтвердження наявності елементів Ti та O спостерігається випромінювання порошком рентгенівської хвилі з енергією 2,3 кеВ, що свідчить про присутність елемента S у складі порошку.

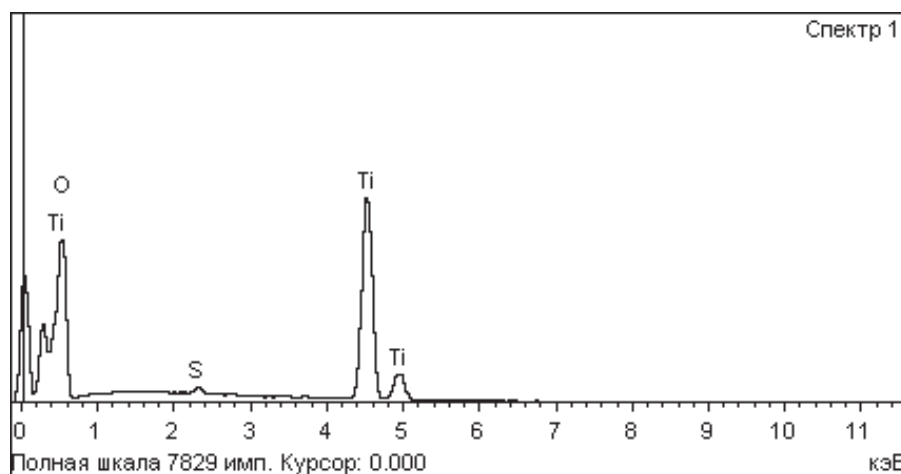


Рис. 2. Рентгеноемісійна дифрактограма порошку $S-TiO_2$

На рис. 3 наведені мікрофотографії порошоків, отримані методом просвічуальної електронної мікроскопії за допомогою мікроскопа JEM-100CX II. Одержаний порошок складається із полідисперсних частинок розміром 200–700 нм округлої форми, поверхня яких має розвинений характер. Під час детального огляду частинок $S-TiO_2$ (рис. 3, б) виникають дві версії пояснення одержаних результатів. Згідно з першою версією можна стверджувати, що в результаті термооброблення (порівняно з рис. 3, а) частинки анатазу покриваються іншими, дуже дрібними (10–20 нм), частинками. Вони можуть належати анатазу або сірці, про що свідчать рис. 1, 2. Таке покриття, а отже модифікування, одержує кожна частинка анатазу.

За другою версією – на частинках TiO_2 під час термооброблення утворюється пористий поверхневий шар товщиною 40–90 нм, в якому розташовуються частинки сірки. В обидвох випадках сірка не фіксується РФА через незначну її кількість (0,49 мас. %) або можливий аморфний стан. Незважаючи на це, можна стверджувати, що питома площа поверхні порошоків зростає у двох випадках. Оцінити однозначно більшу ймовірність однієї з версій на цьому етапі досліджень є проблематично.

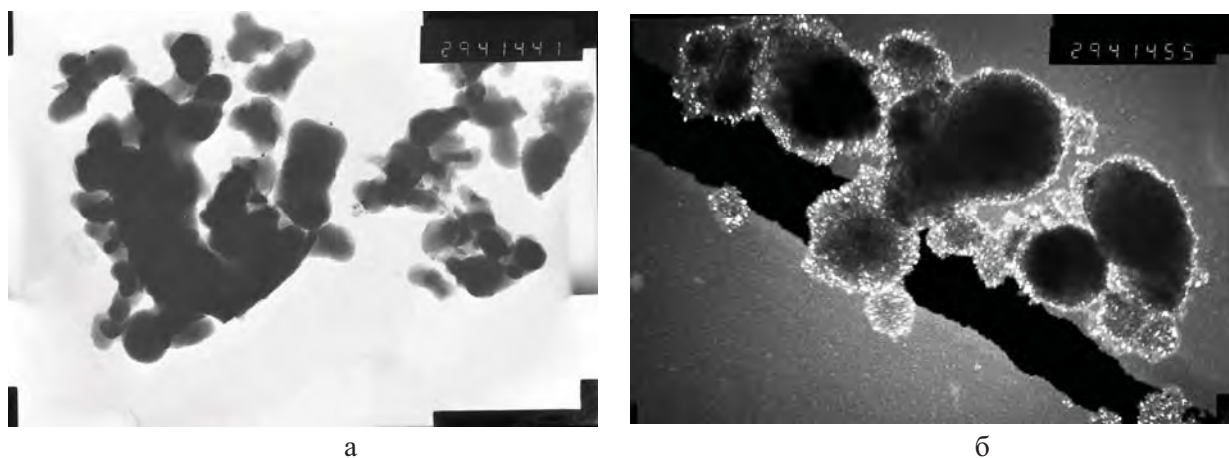


Рис. 3. Мікрофотографії висушеного (а) і випаленого порошку (б) $S-TiO_2$

Отже, наведені режими підготування суміші, її термо- та ультразвукового оброблення дозволяють одержати нанорозмірні порошки, доповані сіркою. Очевидним є той факт, що виникає потреба в додаткових дослідженнях для з'ясування механізму впровадження сірки в структуру анатазу.

1. Кобаса І.М. Дизайн сульфідних напівпровідникових систем та фото каталітичні і термічні процеси за їх участю: автореф. дис. ...д-ра хім. наук: спец. 02.00.04 «Фізична хімія» / І. М. Кобаса. – К., 2006. — 32 с. 2. Diebold H. The surface science of titanium dioxide // Surf. Sci. Rep. – 2003. – Vol. 48. – P. 53–229. 3. Стрюк А.Л., Крюков А.И., Кучмист С.Я., Походенко В.Д. Квантовые размерные эффекты в полупроводниковом фотокатализе // Термическая и экспериментальная химия. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 199–216. 4. Ed. Sumio Sakka. Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications. – New York, 2004. – Vol. 1–3. 5. Филиппов Е.А., Палков А.С., Кокорин И.И. // Радиохимия. – 1980. – Т. 22, № 3. – С. 305–315. 6. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium-dioxid photocatalysis // J. Photochem., Photobiology C: Photochem. Rev. – 2000. – Vol. 1. – P. 1–21.

УДК 666.646

М.Г. Пона, А.М. Дигдалович, З.І. Боровець, І.В. Солоха
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ КАОЛІНУ МАЙДАН-ВИЛЬСЬКОГО РОДОВИЩА

© Пона М.Г., Дигдалович А.М., Боровець З.І., Солоха І.В., 2010

Виконано комплексне термо-, рентгено- та мікроскопічне дослідження каолінів та встановлена належність майдан-вильського каоліну до групи глин низького ступеня кристалічності.

It is conducted complex thermo-, rentgeno- and microscopic researches of kaoliniv and belonging of maydan-vil'skogo kaolin is set to the group of clays of low degree of crystalline.

Постановка проблеми. Отримання керамічних матеріалів з високими експлуатаційними властивостями неможливе без використання багатокомпонентних мас, кожному з інгредієнтів яких належить певна функція в процесах структуро- та фазоутворення під час випалу виробів. Використання в керамічній технології каолінів окремих родовищ показує різний їх вплив як на кераміко-технологічні властивості сировинних мас, насамперед шлікерів, так і на фізико-технічні властивості випаленого матеріалу. Для керамічної галузі Західної України перспективною, але недостатньо вивченою, каоліновою сировиною є каоліни Майдан-Вильського родовища Хмельницької області. Використання нових видів сировинних матеріалів потребує детального вивчення їх хіміко-мінералогічного складу, специфіки кристалічної будови головних мінералів та має наукове і практичне значення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Каоліни є продуктом дуже складного багато-стадійного процесу перебудови кристалічної ґратки алюмосилікатів протягом геологічних епох. Ступінь каолінізації польових шпатів залежить від повноти процесу гідролізу алюмосилікату і переважно визначає умови поширення глинистих порід різного ступеня кристалічності – каолінів погано окристалізованих та добре окристалізованих [1]. Як правило, добре окристалізовані каоліни характеризуються досконалішою та впорядкованішою структурою і представляють поклади