

Для цитирования:

Иванов К.В., Агафонов А.В., Алексеева О.В. Механохимический синтез титаната кальция и исследование его фотокаталитической активности. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 83– 88.

For citation:

Ivanov K.V., Agafonov A.V., Alexeeva O.V. Mechanochemical synthesis of calcium titanate and research of its photocatalytic activity. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 83– 88.

УДК 532.135

К.В. Иванов, А.В. Агафонов, О.В. Алексеева

Константин Викторович Иванов (✉), Александр Викторович Агафонов, Ольга Владимировна Алексеева
Лаборатория «Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045
E-mail: ivk@isc-ras.ru (✉), ava@isc-ras.ru, ova@isc-ras.ru

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТИТАНАТА КАЛЬЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Представлены результаты механохимического синтеза титаната кальция и его структурные изменения при нагревании. Проведены исследования с использованием рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, термического анализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Ключевые слова: механохимический синтез, титанат кальция, термическая обработка, фотокаталитическая активность

K.V. Ivanov, A.V. Agafonov, O.V. Alexeeva

Konstantin V. Ivanov (✉), Alexandr V. Agafonov, Olyga V. Alexeeva
Laboratory of Chemistry of Hybrid Nanomaterials and Supramolecular Systems, G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia
E-mail: ivk@isc-ras.ru (✉), ava@isc-ras.ru, ova@isc-ras.ru

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF CALCIUM TITANATE AND RESEARCH OF ITS PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

Recently much attention is paid to the synthesis and study of the properties of inorganic materials, based on alkaline earth titanates with a perovskite structure that have various polymorphic forms depending on the temperature. Calcium titanate (CaTiO_3) can be selected from the variety of perovskites because of its relatively high dielectric constant, unique photochemical properties, chemical stability, and compatibility with biological tissues, which leads to its application in microelectronics, photocatalysis and biomedicine as bone implants. In this paper, a solid-phase synthesis of calcium titanate was carried out by ceramic technology using mechanochemistry methods. This method allows to obtain calcium titanate directly by mechanochemical activation from the initial mixture of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and TiO_2 , which significantly reduces the energy con-

sumption for its production. Structural changes in the synthesized material during calcination at 120 °C, 200 °C, 400 °C, 600 °C, and 800 °C were studied. The particle size and specific surface area of powders synthesized and calcined at 800 °C was measured by laser diffraction ("Analysette 22") and the low temperature (77K) nitrogen adsorption-desorption vapor, respectively. The phase composition of the obtained materials was studied by X-ray diffraction. It was found on the basis of studies of the particle size distribution that synthesized and calcined powders contain nanoparticles with sizes of 377 and 422 nm. The samples of CaTiO₃ calcined at 120 °C and 800 °C have a mesoporous structure, the specific surface area was 46 and 7 m²/g, respectively, and average pore size in powders was 4 nm. It was found by the X-ray diffraction technique that the uncalcined sample contains admixtures of CaCO₃ and TiO₂ that can be removed completely at 600 °C. The photocatalytic activity of the synthesized material has been studied by the example of Rhodamine B dye decoloration on the calcium titanate calcined at 800°C. It was found that the decomposition degree of dye in solution was 77% for 80 min at a 6.7% shadow adsorption.

Key words: mechanochemical synthesis, calcium titanate, heat treatment, photocatalytic activity

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время уделяется большое внимание синтезу и исследованию свойств неорганических материалов на основе щелочноземельных титанатов со структурой перовскита, обладающих различными полиморфными формами в зависимости от температуры. Из всего многообразие перовскитов можно выделить титанат кальция (CaTiO₃), имеющий довольно высокую диэлектрическую проницаемость, уникальные фотохимические свойства, химическую стабильность и совместимость с биологическими тканями, что обуславливает его применение в микроэлектронике, фотокатализе и биомедицине в качестве имплантов костных тканей [1, 2].

Для получения титаната кальция используют растворные (золь-гель, соосаждение, гидротермальный) и твердофазные способы [3]. Традиционно твердофазный синтез смеси осуществляют путем спекания CaCO₃ с TiO₂ при температуре 1300 °C [4]. Однако синтез керамического материала данным методом имеет ряд недостатков, таких как длительная высокотемпературная обработка, неоднородное распределение полученных частиц в микрометровом диапазоне, образование агломератов и наличие примесей.

Использование методов механохимии позволяет снизить температуру отжига материала и фазовых превращений, осуществлять синтез ультрадисперсных биокерамических порошков и повысить реакционную способность частиц за счет увеличения площади поверхности образцов [5]. Механохимический синтез традиционно проводят в мельницах высокой интенсивности, таких как

вибро-, планетарные и колебательные. Наиболее широко используемыми являются планетарные мельницы с мелющими телами в форме шаров, выполненных из стали, корунда или циркония. [6-8] При этом свойства полученных механохимическим способом порошков щелочноземельных титанатов будут зависеть от типа используемых мельниц, мелющих тел и условий механохимической обработки. [9].

Цель работы – твердофазный синтез титаната кальция по керамической технологии и исследование его структуры, сорбционных свойств, фотокаталитической активности в реакции фотодеструкции органического красителя родамина Б.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титанат кальция получали твердофазным методом путем механохимической обработки в шаровой мельнице гидроксида кальция (Ca(OH)₂) и диоксида титана (TiO₂), взятых в стехиометрическом молярном соотношении CaO:TiO₂, соответствующем CaTiO₃, в течение 1 ч. Все используемые реагенты SIGMA-Aldrich.

Механическая активация образцов выполнена в лабораторной ролико-кольцевой вибромельнице VM-4 (ЧССР) с частотой колебания 930 мин⁻¹ и достигаемом ускорении 3g. Мелющие тела и рабочие органы мельницы изготовлены из стали ШХ-15, диаметр размольной камеры 110 мм, масса мелющих тел 1100 г.

Размер частиц порошка определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе "Zetasizer Nano ZS" (Malvern Instruments) в диапазоне от 0,3 нм до 10 мкм.

Текстурные характеристики (удельная площадь поверхности, диаметр пор, размер частиц) определяли на анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA 1200e.

Структуру синтезированных порошков изучали методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре ДРОН-2 с источником излучения $\text{Cu K}\alpha$ и напряжением 40 кВ (погрешность измерений составила 0,02%).

Средний размер кристаллита, был рассчитан по уравнению Шеррера:

$$D = 0,94\lambda / (B \cos\theta),$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения; B – ширина полувысоты пика; θ – угол дифракции.

Термический анализ исследуемых порошков с учетом масс-спектров отходящих газов был проведен на NETZSCH STA 409 C/CD в инертной атмосфере газа Ar .

ИК спектры синтезированного материала в виде таблеток с KBr регистрировали на инфракрасном фурье-спектрометре VERTEX 80V.

Фотокаталитическую активность порошка изучали спектрофотометрически при облучении раствора родамина в суспензии 0,043 г порошка фотокатализатора в 1 л кварцевой термостатируемой ячейке ультрафиолетовым светом. Источником ультрафиолетового излучения служила ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом излучения при 365 нм. Установка подробно описана в работе [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты распределения частиц механохимически синтезированных, а затем термически обработанных при различных температурах порошков титаната кальция. Как видно из рис. 1 увеличение размера частиц CaTiO_3 с ростом температуры отжига (337 нм при 120 °С до 422 нм при 800 °С) по-видимому, связано с их агломерацией и спеканием, которое происходит за счет холодной сварки под действием сильной пластической деформации и разрушения частиц материала.

Сорбционные характеристики порошков титаната кальция были получены по результатам адсорбции и десорбции паров азота при 77 К (рис. 2). На рис. 2 в качестве примера приведены изотермы адсорбции азота на образцах CaTiO_3 , прокаленных при 120 °С и 800 °С.

Данные изотермы имеют петлю гистерезиса, что обусловлено объемной конденсацией пара в капиллярах пористого материала: опорожнение капилляра происходит при меньшем давлении,

чем его заполнение. По классификации ИЮПАС такой вид изотерм обычно свойственен непористым или макропористым твердым телам, имеющим щелевидные (рис. 2, кр. 1) и клиновидные (рис. 2, кр. 2) поры. На основании изотерм сорбции и десорбции были определены общая удельная поверхность CaTiO_3 и диаметр пор порошка, которые составили при 120 °С $S_{\text{уд}} = 46 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{\text{пор}} = 4 \text{ нм}$, а при 800 °С $S_{\text{уд}} = 7 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{\text{пор}} = 3 \text{ нм}$ соответственно. Уменьшение удельной поверхности порошка и объема пор с ростом температуры отжига, возможно, связано с процессами спекания и разложением карбоната кальция. Исследование текстуры порошков титаната кальция показало, что они имеют мезопористую структуру.

Результаты рентгенофазового анализа исходной смеси, состоящей из гидроксида кальция, диоксида титана и карбоната кальция (start mix) и

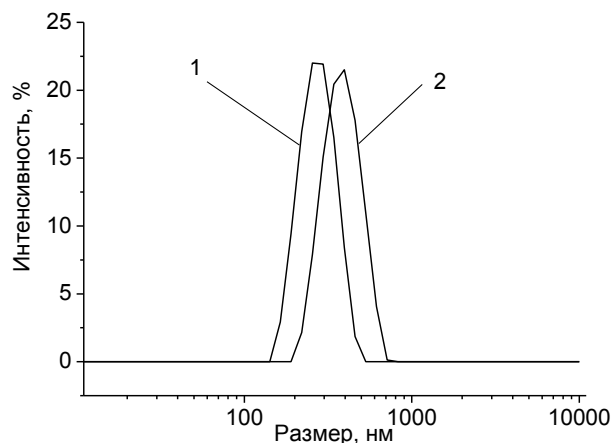


Рис. 1. Распределение частиц CaTiO_3 по размерам полученного МХА и прокаленного при 1 – 120 °С и 2 – 800 °С

Fig. 1. Distribution of CaTiO_3 particle size obtained by mechanochemical synthesis and calcinated at 1 – 120 °С and 2 – 800 °С

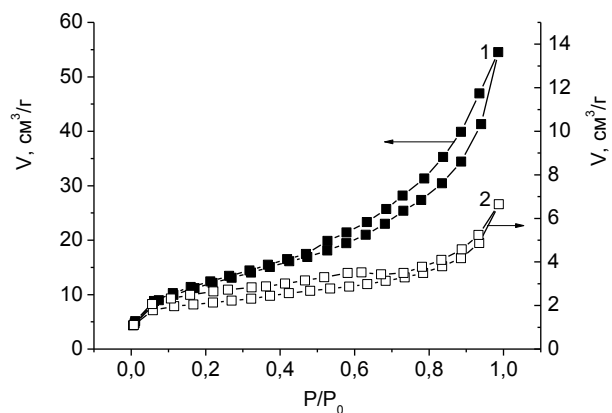


Рис. 2. Изотермы сорбции - десорбции азота на образцах CaTiO_3 прокаленного 1 – при 120 °С и 2 – при 800 °С.

Fig. 2. Isotherms of nitrogen sorption on CaTiO_3 samples calcinated 1 – at 120 °С and 2 – at 800 °С

механохимически синтезированных, а затем термически обработанных порошков при 120 °С, 200 °С, 400 °С, 600 °С и 800 °С в течение 1 ч (рис. 3), позволили установить изменения структуры в процессе термической эволюции. Идентификацию рефлексов на рентгенограммах проводили в соответствии с базой JCPDS № 22-0153.

Результаты рентгенофазового анализа исходной смеси порошков $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с TiO_2 , термически обработанной при 120 °С и 800 °С в течение 1 ч (рис. 4), позволили установить изменения структуры в процессе отжига материала. Появление рефлексов при углах 120 °С в области $2\theta = 17,53$; 27,45; 36,53; 47,12 относятся к $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Рефлексы при углах $2\theta = 25,28$; 34,44; 37,80; 48,05; 50,80 и 53,89 TiO_2 $2\theta = 53,96$; 62,91 соответствуют CaCO_3 .

На рентгенограмме механохимически обработанных, затем прокаленных при различных температурах образцах наблюдаются рефлексы в области углов $2\theta = 32,11$; 47,54; 59,05 и 69,45, относящиеся к фазе титаната кальция.

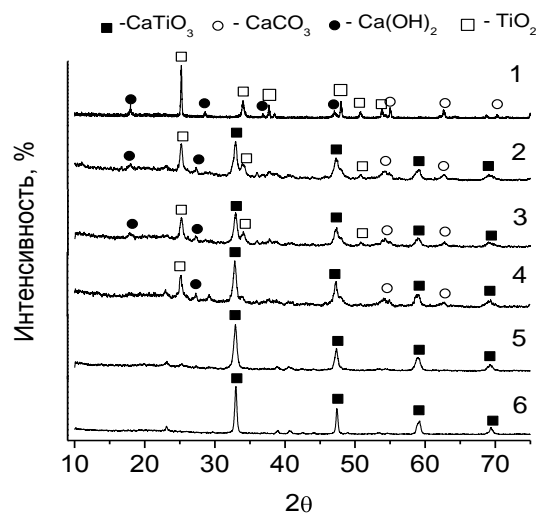


Рис. 3. РФА термической эволюции синтезированного материала. 1 – исходная смесь; 2 – отжиг при 120 °С; 3 – отжиг при 200 °С; 4 – отжиг при 400 °С; 5 – отжиг при 600 °С; 6 – отжиг при 800 °С

Fig. 3. X-ray diffraction of thermal evolution of the synthesized material. 1 – initial mixture; annealing at: 2 – 120 °С, 3 – 200 °С, 4 – 400 °С, 5 – 600 °С, 6 – 800 °С

Кроме того, при отжиге порошков до 400 °С на дифрактограммах появляются рефлексы в области $2\theta = 25,28$; 34,44; 50,80, соответствующие непрореагировавшей части диоксида титана в фазе анатаза. Рефлексы при углах $2\theta = 17,53$; 27,45 и $2\theta = 53,96$; 62,91 отвечают гидроксиду и карбонату кальция, соответственно. Карбонат кальция образуется в результате взаимодействия

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ с CO_2 , присутствующим в воздухе, что согласуется с результатами термического анализа. Дальнейшая термическая обработка приводит к спеканию оксида кальция с диоксидом титана, формируя CaTiO_3 в орторомбической фазе [10].

Сравнительный анализ исходной смеси и механохимически обработанных образцов позволил выявить некоторые различия в фазовом составе. Прокаливание исходной смеси при 800 °С приводит к образованию титаната кальция при $2\theta = 32,11$; 47,54; 59,05 и 69,45 и совместному присутствию не прореагировавшего TiO_2 $2\theta = 25,28$; 34,44; 37,80; 48,05; 50,80, а также $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $2\theta = 17,53$; 27,45 и CaCO_3 $2\theta = 53,96$; 62,91 (рис. 4). Из рис. 4 видно, что на дифрактограмме механохимически обработанного и прокаленного при 800 °С порошка наблюдается сформированная фаза CaTiO_3 без примесей.

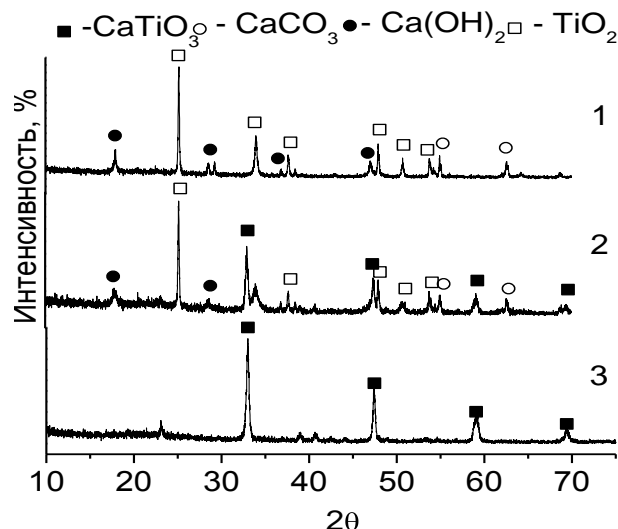


Рис. 4. РФА исходной смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с TiO_2 . 1 – 120 °С; 2 – 800 °С; 3 – 800 °С МХА

Fig. 4. X-ray analysis of initial mixture of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with TiO_2 . 1 – 120 °С; 2 – 800 °С; 3 – 800 °С (mechanochemical synthesis)

Анализ термической эволюции фазового состава порошков после ступенчатого отжига в течение 1 ч в атмосфере воздуха показал, что с повышением температуры для механохимически обработанных образцов происходит увеличение размеров кристаллитов от 17 нм при 120 °С до 28 нм при 800 °С в соответствии с главным рефлексом для CaTiO_3 $2\theta = 33,14$ [10].

На рис. 5 приведена зависимость размера кристаллитов от объема пор, определенных методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота механохимически обработанных образцов смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с TiO_2 . Отмечено, что с ростом кристал-

лической фазы объем пор порошков уменьшается.

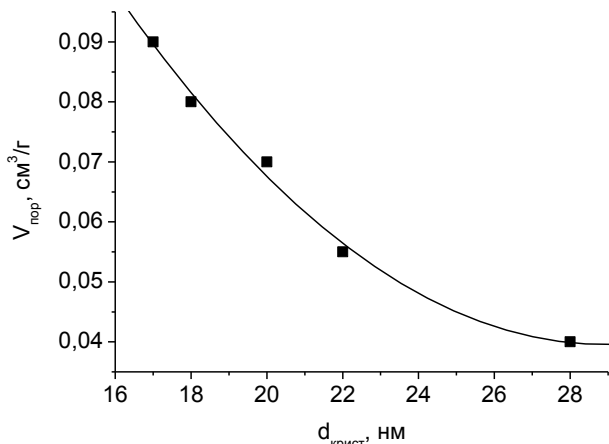


Рис. 5. Зависимость объема пор от размера кристаллитов механохимически обработанной смеси Ca(OH)_2 с TiO_2
 Fig. 5. The dependence of the pore volume of the crystallite size for mechanochemical treated mixture of Ca(OH)_2 with TiO_2

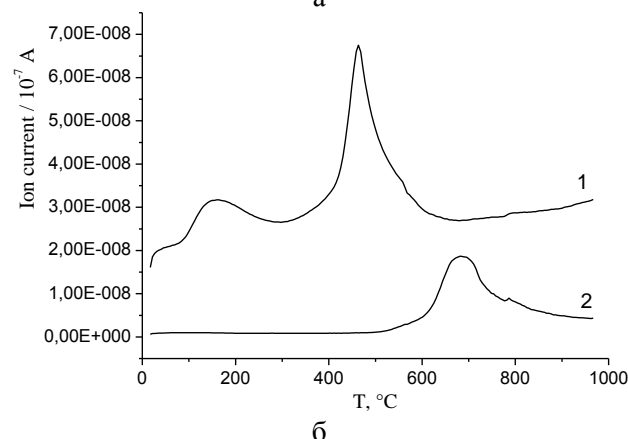
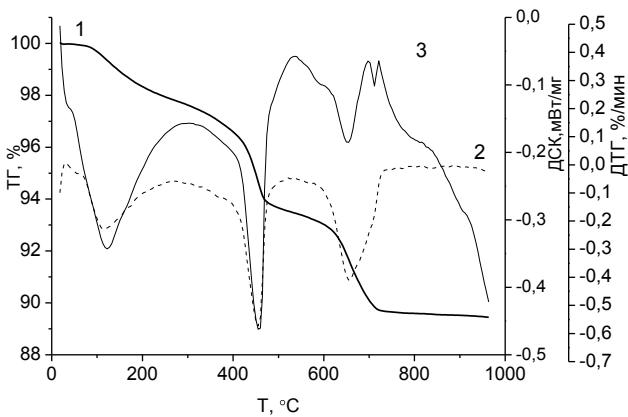


Рис. 6. а) термограмма CaTiO_3 , где 1 – ТГ, 2 – ДТГ, 3 – ДСК;
 б) ионные токи титаната кальция, где 1 – H_2O , 2 – CO_2
 Fig. 6. а) Thermogram of CaTiO_3 , where 1 – TG, 2 – DTG, 3 – DSC;
 б) ion currents of calcium titanate, where 1 – H_2O , 2 – CO_2

Термический анализ полученного материала с учетом масс-спектров отходящих газов (рис. 6) позволил детально рассмотреть процессы, проте-

кающие при термодеструкции. Как видно из рис. 6 (а), на термограмме механохимически обработанной смеси титаната кальция наблюдаются пики в интервале температур от 50 °С до 300 °С и от 300 °С до 540 °С, что вызвано удалением адсорбированной и химически связанной воды соответственно, при этом убыль массы составила 7%. Потеря массы образца (4%) при температурах 540-730 °С обусловлена разложением карбоната кальция. Согласно представленным результатам термического анализа, все химические процессы в механохимически синтезированном образце завершаются к 730 °С.

ИК спектры порошка синтезированного материала, термически обработанного при различных температурах, приведены на рис. 7. Полученные результаты показывают, что удаление из материала карбонатных включений, отвечающих колебаниям связи С-О при 1456 см^{-1} и 860 см^{-1} , в виде CaCO_3 , завершается в интервале температур от 600 до 800 °С, что согласуется с результатами термического и рентгенофазового анализов. [11, 12] Наличие пика, характеризующего колебание С-О при 1456 см^{-1} в отожженном материале при 800 °С, вероятно обусловлено адсорбированным на материале CO_2 из воздуха. Размытый пик при 569 см^{-1} , характеризует наличие связей Ca-Ti-O [13].

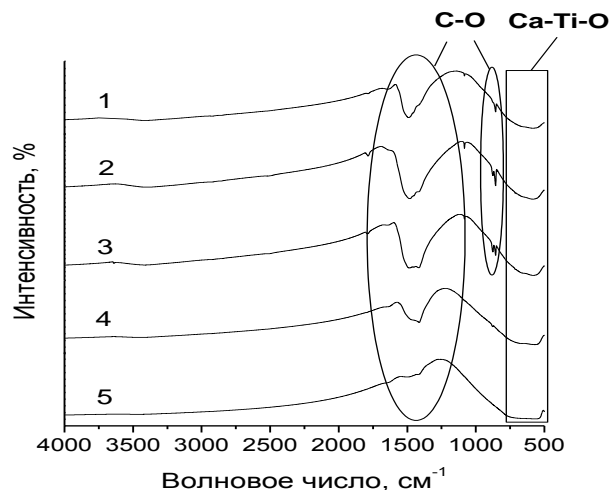


Рис. 7. ИК спектры термической эволюции синтезированного материала, где 1 – 120 °С, 2 – 200 °С, 3 – 400 °С, 4 – 600 °С, 5 – 800 °С

Fig. 7. IR spectra of the thermal evolution of synthesized material, where 1 – 120 °С, 2 – 200 °С, 3 – 400 °С, 4 – 600 °С, 5 – 800 °С

Фотокаталитическая активность синтезированного материала была изучена на примере реакции фотокаталитического деколорирования красителя родамина Б на прокаленном при 800 °С титанате кальция. Суспензия подвергалась облу-

чению ультрафиолетовым излучением лампы высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом излучения при 365 нм.

Зависимость степени деколорирования от времени облучения раствора родамина Б в суспензии титаната кальция приведена на рис. 8.

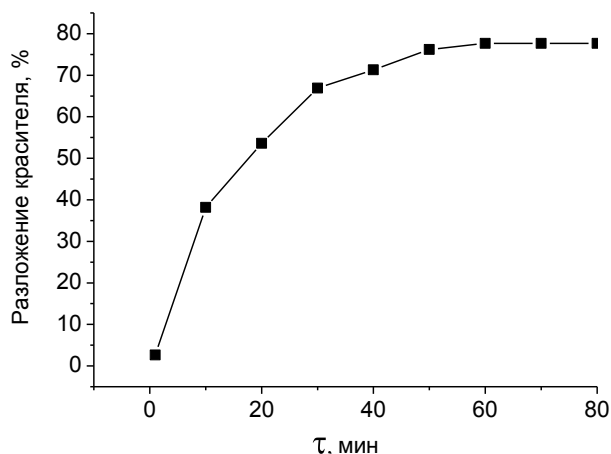
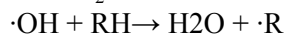
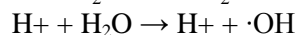
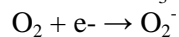
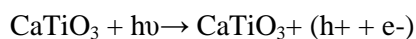


Рис. 8. Зависимость степени разложения красителя родамина в 0,1% суспензии на основе синтезированного титаната кальция, прокаленного при 800 °С, от времени облучения ксеноновой лампой

Fig. 8. Degree of decomposition of rhodamine dye in 0.1% suspension based on the synthesized calcium titanate calcinated at 800 °C on the time of irradiation by the xenon lamp

Как следует из графика, степень разложения красителя в растворе составила 77% за 80 мин, где величина теневого адсорбции составила 6,7%.

Вероятный механизм генерации фотокаталитической активности титаната кальция под действием УФ облучения выглядит следующим образом:



Таким образом, использование механохи-

мического метода синтеза позволит получать мезопористые порошки CaTiO_3 при более низкой температуре порядка 800 °С, по сравнению с традиционным керамическим способом, где температура спекания составляет 1300 °С, что существенно снизит энергозатраты на его производство.

Выражаем благодарность центру коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований», а также к.х.н. Н.Е. Кочкиной, к.т.н. Р.Н. Румянцеву и к.т.н. А.А. Ильину за помощь в проведении эксперимента.

Работа выполнена при поддержке Грант № 15-43-03034-р_центр_a.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Tylizczak B., Gaca K. Z., Sobczak-Kupiec A., Dulian P. // J. of the European Ceramic Society. 2010. V. 34. P. 2259–2264.
2. Sun L., Berndt C. C., Gross K. A., Kucuk A. // J. Biomed. Mater. Res. 2001. V. 58. P. 570–592.
3. Mallik P. K., Biswal G., Patnaik S.C., Senapati S. K. // Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2015. V. 75. P. 29–35.
4. Kay H.F., Bailey P.C. // J. Acta Cryst. 1957. V. 10. P. 219–226.
5. Palaniandy S., Jamil N.H. // J. of Alloys and Compounds. 2009. V. 476. P. 894–902.
6. Venkataraman K.S., Narayanan K.S. // J. Powder Technol. 1998. V. 96. P. 190–201.
7. Berbenni V., Marini A. // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 5279–5282.
8. Jean M., Nachbaur V. // J. Alloys Compd. 2008. V. 454. P. 432–436.
9. Wiczorek-Ciurowa K., Dulian P., Nosal A., Domagala J. // J. Therm Anal Calorim. 2010. V. 101. P. 471–477.
10. Gaikwad S.S., Borhade A.V., Gaikwad V.B. // J. Der Pharma Chemica. 2012. V. 4. N 1. P. 184–193.
11. Han C., Yang H., Xue X.X. // J. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2014. V. 24. P. 3215–3220.
12. Wiczorek-Ciurowa K., Dulian P., Nosal A., Domagala J. // J Therm Anal Calorim. 2010. V. 101. P. 471–477.
13. Zhang D., Wang M., Ren G.J., Song E.J. // J. Materials Science and Engineering. 2013. V. 33. P. 4677–4683.

Поступила в редакцию 21.04.2016

Принята к опубликованию 25.05.2016

Received 21.04.2016

Accepted 25.05.2016