

УДК 537.312.63;661.883

DOI: 10.30838/P.CMM.2415.200418.87.13

ОДЕРЖАННЯ ОКСИДНИХ ПЛІВКОВИХ ПОКРИТІВ НА АЛЮМОСИЛІКАТНИХ МІКРОСФЕРАХ ТЕРМОЛІЗОМ МЕТАНСУЛЬФОНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ЦИРКОНІЮ(IV) І ТИТАНУ(IV)

ВЕРЕЩАК В.Г., *д.т.н., проф.*,БАСКЕВИЧ О.С., *к.ф.-м.н., с.н.с.*,ЧЕРВАКОВ Д.О., *к.т.н., доц.*

Науково-дослідна лабораторія хімії і технології порошкових матеріалів, Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (095) 067-59-99-107, e-mail: Vereschak@bigmir.net, тел. +38 (095) 491-26-30, e-mail: abaskevich@ukr.net, ORCID ID: 0000-0002-3227-5637

Анотація. Мета. Формування оксидних плівок з метансульфонатних комплексів Цирконію(IV) та Титану(IV) на поверхні алюмосилікатних мікросфер. **Методика.** Осадження плівок проводили методом просочування алюмосилікатних мікросфер водними або водно-спиртовими розчинами метансульфонату Цирконію(IV) ($ZrO(SO_3CH_3)_2 \cdot 4H_2O$) та метансульфонату Титану(IV) ($TiO(SO_3CH_3)_2 \cdot nH_2O$) з наступним сушінням та прожарюванням при температурі 500°C. Дослідження одержаних плівок проводили методами термічного і рентгеноструктурного аналізів та світлової мікроскопії. **Результати.** Встановлено, що метансульфонатні комплекси Цирконію(IV) Титану(IV) активно адсорбуються на поверхні алюмосилікатних мікросфер і в процесі їх подальшого термоокиснення утворюють тонкі поверхневі плівки оксидів цирконію та титану. **Наукова новизна.** Вперше експериментально встановлено утворення нанорозмірних плівок діоксиду Цирконію(IV) та Титану(IV) на поверхні алюмосилікатних мікросфер термолізом метансульфонатних комплексів Цирконію(IV) та Титану(IV). **Практична значимість.** Метансульфонатні комплекси Цирконію(IV) і Титану(IV) є перспективними прекурсорами для одержання наноплівки діоксиду цирконію і діоксиду титану на різних носіях, що створює передумови для розробки нових функціональних та конструкційних матеріалів різного технологічного призначення.

Ключові слова: мікросфера, наноплівка, метансульфонатний комплекс, Цирконію(IV), Титану(IV) оксид, термоліз

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИКРОСФЕРАХ ТЕРМОЛИЗОМ МЕТАНСУЛЬФОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ(IV) И ТИТАНА(IV)

ВЕРЕЩАК В.Г., *д.т.н., проф.*,БАСКЕВИЧ О.С., *к.ф.-м.н., с.н.с.*,ЧЕРВАКОВ Д.О., *к.т.н., доц.*

Научно-исследовательская лаборатория химии и технологии порошковых материалов, Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», пр. Гагарина, 8, 49005, Днепр, Украина, тел. +38 (095) 067-59-99-107, e-mail: Vereschak@bigmir.net, тел. +38 (095) 491-26-30, e-mail: abaskevich@ukr.net, ORCID ID: 0000-0002-3227-5637

Аннотация. Цель. Формирование оксидных пленок из метансульфонатных комплексов Циркония(IV) и Титана(IV) на поверхности алюмосиликатных микросфер. **Методика.** Осаждение пленок проводили методом пропитки алюмосиликатных микросфер водными или водно-спиртовыми растворами метансульфоната Циркония(IV) ($ZrO(SO_3CH_3)_2 \cdot 4H_2O$) и метансульфоната Титана(IV) ($TiO(SO_3CH_3)_2 \cdot nH_2O$) с последующей сушкой и прокаливанием при температуре 500°C. Исследование нанесенных пленок проводили методами термического и рентгеноструктурного анализов и световой микроскопии. **Результаты.** Установлено, что метансульфонатные комплексы Циркония(IV) Титана(IV) активно адсорбируются на поверхности алюмосиликатных микросфер и в процессе их дальнейшего термоокиснения образуют тонкие поверхностные пленки оксидов циркония и титана. **Научная новизна.** Впервые экспериментально установлено образование наноразмерных пленок диоксида Циркония(IV) и Титана(IV) на поверхности алюмосиликатных микросфер термолізом метансульфонатных комплексов Циркония(IV) и Титана(IV). **Практическая значимость.** Метансульфонатные комплексы Циркония(IV) и Титана(IV) являются перспективными прекурсорами для получения нанопленок диоксида

циркония и диоксида титана на разных носителях, что создает предпосылки для разработки новых функциональных и конструкционных материалов разного технологического назначения.

Ключевые слова: микросфера, нанопленка, метансульфонатный комплекс, Цирконий(IV), Титан(IV), оксид, термолит.

PRODUCTION OF OXIDE FILMS ON ALUMOSILICATE MICROSPHERES BY THERMOLYSIS OF METHANSULFONATE COMPLEXES OF ZIRCONIUM(IV) AND TITANIUM(IV)

VERECHSHAK V.G., *Dr. Sc. (Tech.), Prof.*,
BASKEVYCH O.S. *Ph. D., Senior Fellow*
CHERVACOV D.O. *Ph.D, Assos.prof.*

Research laboratory of chemistry and technology of powder-like materials, Ukrainian State University of Chemical Technology, pr. Gagarina, 8, 49005, Dnepr, Ukraine, tel. 38(095) 491-26-30, тел. +38 (095) 067-59-99-107, e-mail: Vereschak@bigmir.net
Author ID 16647778200, 6603874378; e-mail: abaskevich@ukr.net, ORCID ID : 0000-0002-3227-5637.

Annotation. Purpose. Forming of oxide films is from the methanesulfonic complexes of Zirconium(IV) and Titanium(IV) on the surface of aluminosilicate microspheres. **Methodology.** Deposition of films was carried out by of impregnation method of aluminosilicate microspheres by water or hydroalcoholic solutions of methanesulfonic Zirconium(IV) ($ZrO(SO_3CH_3)_2 \cdot 4H_2O$) and methanesulfonic Titanium(IV) ($TiO(SO_3CH_3)_2 \cdot nH_2O$) with the further drying and calcination at the temperature of 500°C. Research of the got tapes was conducted by methods thermal and X-Ray analyses and light microscopy. **Finding.** It is set that the methanesulfonic complexes of Zirconium(IV) of Titan(IV) are actively adsorbed on the surface of aluminosilicate microspheres and in the process of their further thermooxidizing form the superficial thin-films of oxides of zirconium and titan. **Scientific novelty.** First experimental formation of nanosize films of dioxide of Zirconium(IV) and Titan(IV) is set on the surface of aluminosilicate microspheres by thermolysis of methanesulfonic complexes to Zirconium(IV). and Titanium(IV). **Practical value.** Methanesulfonic complexes of Zirconium(IV) and Titanium(IV) are perspective precursors for the receipt of nanofilms of Zirconium oxide and to the titania oxide on different transmitters, that creates preconditions for development of new functional and construction materials of the different technological setting.

Keywords: microsphere, nanofilm, methanesulfonic complexes, Zirconium(IV), Titan(IV), oxide, thermolysis.

Вступ

Одержання плівкових покриттів на поверхні мікросфер інертних носіїв таких, як алюмосілікати, гама оксид алюмінію, порошкові оксиди кремнію, титану має як наукове, так і практичне значення в технології виробництва адсорбентів, каталізаторів та різноманітних наповнювачів в технології резини та пластичних матеріалів. Одним з перспективних носіїв для адсорбентів, каталізаторів та наповнювачів є алюмосілікатні мікросфери. Алюмосілікатні сфери – один із видів неорганічних матеріалів, який отримує все більш широке застосування в різних областях техніки. У зв'язку з інтенсивним розвитком інноваційного підходу в бізнесі зросли і вимоги до створення нових композиційних матеріалів, здатних до тривалої експлуатації в жорстких умовах, таких як, дія високих температур, критичних механічних навантажень, хімічно активних середовищ, випромінювань і т.д.

Алюмосілікатні мікросфери є перспективними носіями для адсорбентів, каталізаторів та наповнювачів. З метою покращення фізико-механічних і експлуатаційних характеристик композиційних матеріалів на основі алюмосілікатних мікросфер та розширення технологічних можливостей застосування метансульфонатних комплексів металів [1-3] були проведені дослідження по формуванню

оксидних плівок ZrO_2 і TiO_2 шляхом термолізу адсорбованих на поверхні алюмосілікатних мікросфер метансульфонатних комплексів Цирконію(IV) та Титану(IV).

Методика одержання покриттів та методи їх дослідження

Послідовність одержання покриттів складалась з чотирьох стадій:

-одержання метансульфонатних комплексів Цирконію(IV) та Титану(IV);

-приготування водних або водно-спиртових розчинів метансульфонату цирконію $ZrO(SO_3CH_3)_2 \cdot 4H_2O$ та титану $TiO(SO_3CH_3)_2 \cdot nH_2O$;

-просочування алюмосілікатних мікросфер розчинами солей метансульфонату Цирконію(IV) та метансульфонату Титану(IV);

-сушіння при температурі 100°C;

-прожарювання при температурі 500-600°C.

Для обґрунтування процесів просочування були вивчені адсорбційні властивості вихідних алюмосілікатів щодо їх сорбційної ємності відносно досліджуваних сполук Цирконію(IV) та Титану(IV) і були проведені термогравіметричні дослідження зразків алюмосілікатних мікросфер, після стадії просочування, висушених на повітрі при температурі 25°C.

Термогравіметричні дослідження проводились за допомогою дериватографа системи "Paulic-Erdei". Фазовий склад поверхневих шарів визначали за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 в Со-Ка випромінюванні, розміри та структуру поверхні досліджували за допомогою світлового мікроскопа.

Результати досліджень

Термогравіметричні дослідження, просочених метансульфонатними сполуками цирконію $ZrO(SO_3CH_3)_2 \cdot 4H_2O$ та титану $(TiO(SO_3CH_3)_2)_nH_2O$, зразків алюмосилікатних мікросфер, після стадії сушіння на повітрі при температурі $25^\circ C$ наведені на рис.1 і рис.2.

Встановлено, що термічне розкладання адсорбованих на поверхні алюмосилікатних сфер метансульфонатних комплексів Цирконію(IV) протікає в декілька стадій, які фіксуються на кривих диференційно-термічного аналізу (DTA), диференційно-термічної гравіметрії (DTG) і термогравіметрії (TG) (рис.1).

Аналіз сукупності кривих дозволив виявити складний характер цього процесу. Окремі піки при $120^\circ C$ і $220^\circ C$ на кривій DTA пов'язані з виділенням гідратної води, а екзотермічний пік при $378^\circ C$ і два ендотермічних піка при $390^\circ C$ і $420^\circ C$ пов'язані з виділенням метансульфонатного аніону та його розкладанням.

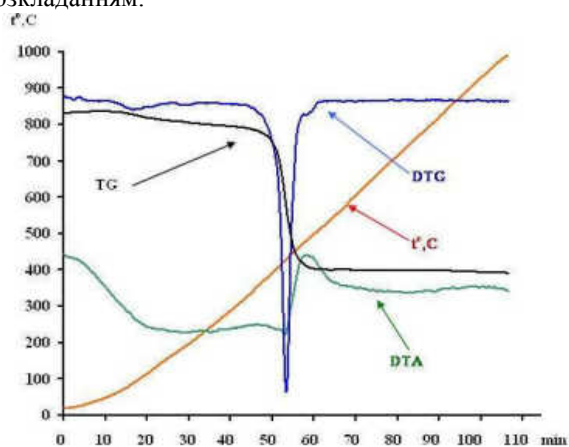


Рис.1. Оглядова дериватограма термічного розкладання $ZrO(SO_3CH_3)_2 \cdot 4H_2O$. / An overview of thermal decomposition $ZrO(SO_3CH_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Розкладання аніонного комплексу пов'язане зі складними процесами окислення метильної групи та сірчаного ангідриду.

Термічне розкладання адсорбованих на поверхні алюмосилікатних сфер метансульфонатних комплексів Титану(IV), показане на рис.2, і протікає у випадку матансульфонату цирконію ступенево. В інтервалі температур $200-260^\circ C$ спостерігається виділенням гідратної води, ендотермічний пік при $370^\circ C$ пов'язаний з утворенням і розкладанням проміжної сполуки титану- основного сульфату титану $TiO(SO_4)$ та його розкладанням з утворенням

оксиду титану TiO_2 , а два ендотермічних піка при $400^\circ C$ пов'язані зі складними процесами окислення метильної групи та сірчаного ангідриду.

Таким чином, для повного розкладання адсорбованих на поверхні алюмосилікатних сфер метансульфонатних комплексів Цирконію(IV) та Титану(IV) з утворення тонких шарів ZrO_2 і TiO_2 процес прожарювання необхідно проводити при температурі $500^\circ C$ і вище.

Встановлення фазового складу сполук, які утворюються на поверхні алюмосилікатних сфер, просочених розчинами $ZrO(SO_3CH_3)_2 \cdot 4H_2O$ і $TiO(SO_3CH_3)_2 \cdot nH_2O$, після їх прожарювання при температурі вище $500^\circ C$ було проведено методами рентгеноструктурного фазового аналізу.

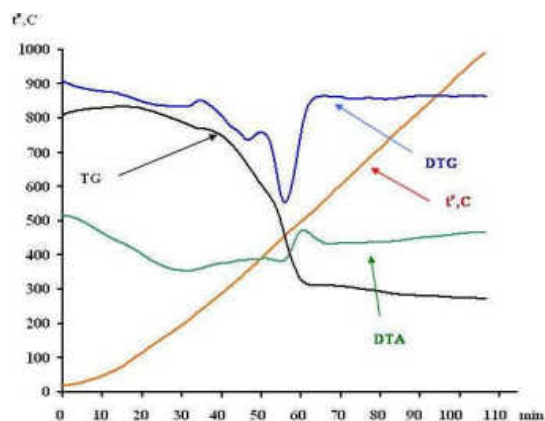


Рис.2. Оглядова дериватограма термічного розкладання $TiO(SO_3CH_3)_2 \cdot nH_2O$. / An overview of thermal decomposition $TiO(SO_3CH_3)_2 \cdot nH_2O$.

Рентгеноструктурний аналіз вихідних алюмосилікатних мікросфер (рис.3) показав, що вони є аморфними структурами з відсутністю проявів кристалічної фази в той час, як просочені і прожарені при температурі $500^\circ C$ зразки мають ознаки наявності кристалічних фаз діоксиду цирконію (рис.4) і діоксиду титану (рис.5).

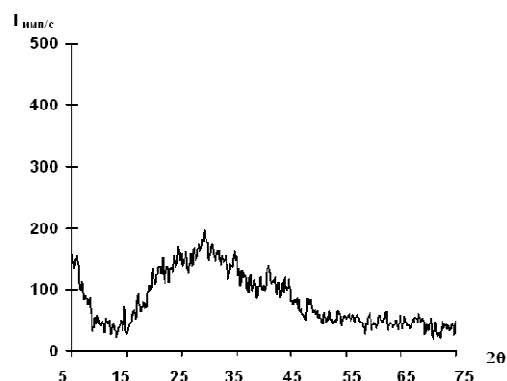


Рис.3. Рентгенівська дифрактограма вихідних алюмосилікатних сфер. / X-ray diffractogram of output aluminosilicate spheres.

Встановлено, що в залежності від умов отримання зразків, останні формуються, як в аморфному так і в кристалічному стані. Так, для зразків мікросфер оброблених метансульфонатом цирконію після термічної обробки вище 430°C утворюється тетрагональний діоксид цирконію з домішками моноклінної фази. При термічному прожарюванні зразка вище 900°C структура утвореного оксиду складається з моноклінної фази діоксиду цирконію. Розрахунки кристалітів на базі рентгенівських даних показали що характерний розмір первинних кристалітів утворених оксидів складає 10-15 нм, а товщина приповерхневих шарів – 25-30 нм.

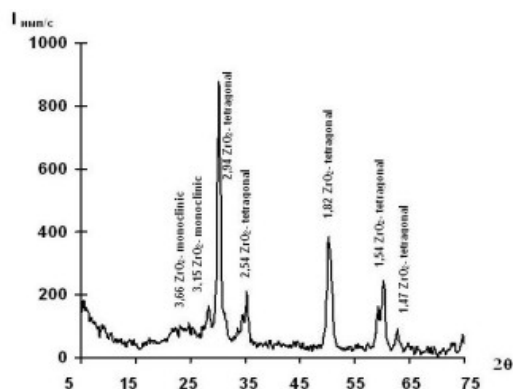


Рис.4. Рентгенівська дифрактограма алюмосилікатних сфер, просочених розчином $ZrO(SO_3CH_3)_2 \cdot 4H_2O$, після стадії прожарювання. / X-ray diffractogram of aluminosilicate spheres $ZrO(SO_3CH_3)_2 \cdot 4H_2O$, impregnated solution after the calcining.

У випадку обробки алюмосилікатних сфер метансульфонатом Титану(IV) і після прожарювання зразків при температурі 500°C на поверхні сфер формується оксидний поверхневий шар діоксиду титану зі структурою анатазу (рис.5) Розмір кристалітів та товщина шару знаходяться в інтервалі 15-30 нм.

Загальний вигляд вихідних алюмосилікатних мікросфер та просочених і прожарених при температурі 600°C наведено на рис.6-8. Як видно з

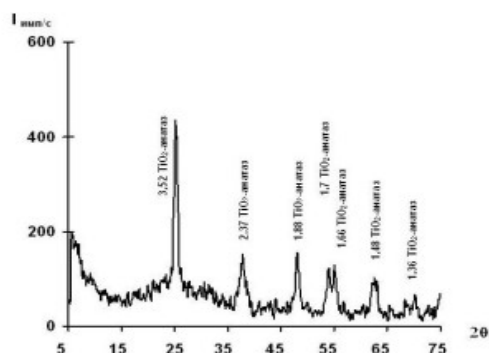


Рис.5. Рентгенівська дифрактограма алюмосилікатних сфер, просочених розчином $TiO(SO_3CH_3)_2 \cdot nH_2O$, після стадії прожарювання. / X-ray diffractogram of aluminosilicate spheres, impregnated with the solution $TiO(SO_3CH_3)_2 \cdot nH_2O$, after the firing stage.

рисунків формування шарів діоксиду цирконію протікає за острівковим механізмом (рис.7.). Шари оксиду титану (рис.8) на мікросферах утворюють більш щільну суцільну плівку, яка стабілізує поверхню мікросфер.

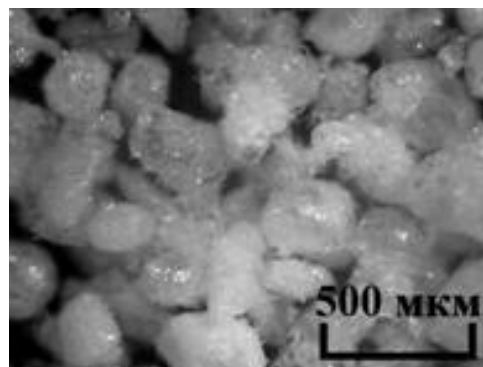


Рис.6. Структура вихідних алюмосилікатних мікросфер. / Structure of output aluminosilicate microspheres.

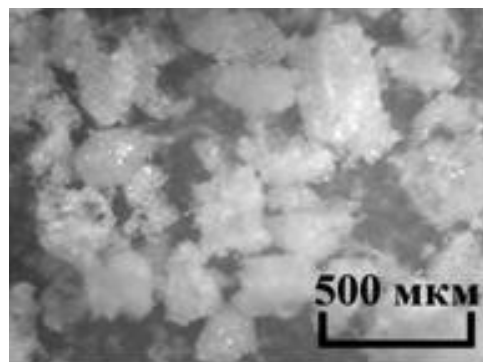


Рис.7. Структура вихідних алюмосилікатних мікросфер просочених розчином $ZrO(SO_3CH_3)_2 \cdot 4H_2O$ після стадії прожарювання. / Structure of output aluminosilicate microspheres, impregnated with the solution $ZrO(SO_3CH_3)_2 \cdot 4H_2O$, after the firing stage.

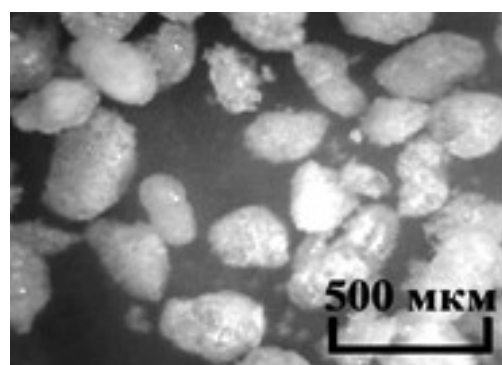


Рис.8. Структура вихідних алюмосилікатних мікросфер, просочених розчином $TiO(SO_3CH_3)_2 \cdot nH_2O$, після стадії прожарювання. / Structure of output aluminosilicate microspheres, impregnated with the solution $TiO(SO_3CH_3)_2 \cdot nH_2O$, after the firing stage.

Наукова новизна і практична цінність

Вперше експериментально встановлено, що утворення нанорозмірних плівок діоксиду Цирконію(IV) та Титану(IV) на поверхні алюмосилікатних мікросфер можливе при термолізі метансульфонатних комплексів Цирконію(IV) та Титану(IV). Таким чином, можна рекомендувати метансульфонатні комплекси Цирконію(IV) і Титану(IV), як перспективні прекурсори для одержання наноплівки діоксиду цирконію та діоксиду титану на різних носіях, а це створює передумови для розробки нових функціональних та конструкційних матеріалів різного технологічного призначення.

Висновки

В результаті проведених досліджень встановлено, що метансульфонати Цирконію(IV) та Титану(IV) добре адсорбуються зі своїх водних розчинів на поверхні алюмосилікатних сфер, утворюючи нанорозмірний шар вихідних сполук $ZrO(SO_3CH_3)_2 \cdot 4H_2O$ та $TiO(SO_3CH_3)_2 \cdot nH_2O$. В процесі сушіння та термічного розкладання цих сполук, при температурі вище $500^\circ C$, на поверхні алюмосилікатних мікросфер утворюється нанорозмірний шар оксидів цирконію та титану. Нанесені даним методом шари оксидів цирконію та титану можуть суттєво змінити та розширити функціональні можливості та область застосування алюмосилікатних мікросфер.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Верещак В.Г. Метансульфонати перспективні органічні прекурсори для отримання нанодисперсних оксидних порошкових матеріалів / В.Г.Верещак//Збірник матеріалів VII Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження», 30 вересня-2 жовтня 2015 р. Дніпропетровськ.-2015.-С.52.
2. Preda, A-M. Synthesis and Characterization of the Germanium Sulfonate $Ge(CH_3SO_3)_2$ – a 3D Coordination Network Solid / A-M. Preda, P. Kitchke, T. Rüffer, H. Lang, M. Mehning // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.- 2014.-V. 642.-P.467–471. (<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/zaac.201600023/supinfo>)
3. Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages / M. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney // Green Chemistry. – Vol. 1, № 6. – 1999. — P. 127–140.

REFERENCES

1. Vereshchak V.G. Methanesulfonate perspective organic precursors for obtaining nanodispersible oxide powders / V.G.Vereshchak // Zbirnyk materialiv VII Mizhnarodnoii naukovo-praktichnoii konferentsii "Suchasni problemy tekhnologii neorganichnykh rehovyn ta resursozberzhennja", 30 Veresnya-2 Zhovtnya 2015.– P.52.
2. Preda, A-M. Synthesis and Characterization of the Germanium Sulfonate $Ge(CH_3SO_3)_2$ – a 3D Coordination Network Solid / A-M. Preda, P. Kitchke, T. Rüffer, H. Lang, M. Mehning // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.- 2014.-V. 642.-P.467–471. (<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/zaac.201600023/supinfo>)
3. Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages / M. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney // Green Chemistry. – Vol. 1, № 6. – 1999. — P. 127–140.

Стаття рекомендована до публікації д-ром. хім. наук, проф. М.В.Ніколенко (Україна), д-ром. хім. наук, проф. Гевод В.С. (Україна).