

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
АПАТИТСКИЙ ФИЛИАЛ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ

По дисциплине ФТД.01 Функциональные наноматериалы: синтез, свойства и применение
указывается цикл (раздел) ОП, к которому относится дисциплина, название дисциплины

для направления подготовки (специальности) 04.03.01 Химия
код и наименование направления подготовки (специальности)

Неорганическая химия и химия координационных соединений
наименование профиля /специализаций/образовательной программы

Квалификация выпускника, уровень подготовки
бакалавр
(указывается квалификация (степень) выпускника в соответствии с ФГОС ВО)

Кафедра - разработчик: кафедра химии и строительного материаловедения
название кафедры - разработчика рабочей программы

Разработчик(и) Г.О. Калашникова, доцент, к.т.н.
(ФИО, должность, ученая степень, (звание))

**Апатиты
2019**

Пояснительная записка

1. **Методические указания составлены** на основе ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия, утвержденного приказом Минобрнауки РФ от 17 июля 2017 года, № 671, учебного плана в составе ОП по направлению подготовки 04.03.01 Химия, профилю «Неорганическая химия и химия координационных соединений».

2. **Цель дисциплины (модуля) «Функциональные наноматериалы: синтез, свойства и применение»** - сформировать основы системных знаний в области получения и применения природных и синтетических наноматериалов.

Задачи дисциплины (модуля) «Функциональные наноматериалы: синтез, свойства и применение» - заложить основные принципы классификации наноматериалов, методы получения и их свойства; изучить основные положения, связывающие химическое строение и структуру наноматериалов с их основными свойствами

3. **Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю) «Функциональные наноматериалы: синтез, свойства и применение».**

Процесс изучения дисциплины (модуля) «Функциональные наноматериалы: синтез, свойства и применение» направлен на формирование элементов следующих компетенций в соответствии с ФГОС ВО по направлению 04.03.01 Химия (уровень бакалавриата):

ПК-2-г - Способен осуществлять контроль качества сырья, компонентов и выпускаемой продукции химического назначения, проводить паспортизацию товарной продукции;

ПК-3-г - Способен оказывать информационную поддержку специалистам, осуществляющим научно-конструкторские работы и технологические испытания

Результаты формирования компетенций и обучения представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Планируемые результаты обучения

№ п/п	Код компетенции	Компоненты компетенции, степень их реализации	Результаты обучения
1.	ПК-2-г - Способен осуществлять контроль качества сырья, компонентов и выпускаемой продукции химического назначения, проводить паспортизацию товарной продукции	Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины и компетенция реализуется полностью за исключением проведения паспортизации товарной продукции	Знать: основные свойства и характеристики наноразмерных объектов; принципиальные методы и технологии получения различных наноразмерных материалов; методы и способы анализа получаемых продуктов и их природных прототипов Уметь: планировать и проводить синтез заданных титаносиликатных аналогов минералов; применять различные методы для анализа их химических и физических свойств; анализировать, обрабатывать и систематизировать получаемые результаты. Владеть: -навыками планирования и проведения экспериментов по синтезу наноматериалов и изучению их свойств Индикаторы сформированности компетенций:

			<p>ПК-2-г-1. Выполняет стандартные операции на высокотехнологическом оборудовании для характеристики сырья, промежуточной и конечной продукции химического производства</p> <p>ПК-2-г-2. Составляет протоколы испытаний, паспорта химической продукции, отчеты о выполненной работе по заданной форме</p>
2.	<p>ПК-3-г - Способен оказывать информационную поддержку специалистам, осуществляющим научно-конструкторские работы и технологические испытания</p>	<p>Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины и компетенция реализуется полностью</p>	<p>Знать: основные отечественные и зарубежные источники получения информации (книги, журналы, базы данных о свойствах минералов и химических веществ; базы данных российских и зарубежных патентов) по химии, материаловедению, синтетическим и природным объектам.</p> <p>Уметь: находить информацию в различных источниках, анализировать, систематизировать и сравнивать результаты изучения материалов в области химии и материаловедения; следить за новыми открытиями и изобретениями в области наноматериаловедения.</p> <p>Владеть: Методами сбора информации, её обработки и анализа.</p> <p>Индикаторы сформированности компетенций в реализуемой части:</p> <p>ПК-3-г-1. Владеет навыками поиска необходимой информации в профессиональных базах данных (в т.ч., патентных)</p> <p>ПК-3-г-2. Составляет обзор литературных источников по заданной теме, оформляет отчеты о выполненной работе по заданной форме</p>

Таблица 2 - Перечень практических работ

№ п/п	Наименование практических работ	Количество во часов	Наименование темы по табл. 4 РП
ПР1	Природные и синтетические микро- и нанопористые материалы с гетерокаркасными структурами.	2	5
ПР2	Получения прекурсоров из минеральных концентратов и синтеза на их основе нанопористых титаносиликатов.	2	6
ПР3	Природные и синтетические слоистые двойные гидроксиды. Методы синтеза СДГ.	2	7
ПР4	Метод гидротермального синтеза титаносиликатов.	2	8

	Технологическая схема гидротермального синтеза аналогов природных титаносиликатов.		
ПР5	Изучение состава и строения образцов природных и синтетических нанопористых титаносиликатов	2	9
Итого		10	

Практические занятия

Практические занятия по дисциплине «Функциональные наноматериалы: синтез, свойства и применение» преследует цель закрепить и углубить знания по отдельным разделам курса. Основной задачей этих занятий является приобретение студентами знаний и навыков работы с природными и синтетическими наноматериалами, с исходными материалами для синтеза прекурсоров. В процессе занятий наряду с практическими работами предусматривается углубленное изучение отдельных теоретических разделов курса.

Рекомендации к выполнению практических работ

Практическое задание № 1.

Тема: «Природные и синтетические микро- и нанопористым материалы с гетерокаркасными структурами. Области применения нанопористых материалов».

Интерес к микро- и нанопористым материалам с гетерокаркасными структурами непосредственно связан с рядом проблем современной технологической цивилизации. Одной из них является проблема безопасного обращения с радиоактивными отходами или переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и их захоронения. Необходимы эффективные современные технологии, направленные на селективное извлечение Cs-137, Sr-90 и других радионуклидов из водных сред. Использование нанопористых материалов с ионообменными свойствами, способными поглощать радиоактивные изотопы из водных растворов является одним из возможных решений. Используемые в настоящее время синтетические сорбенты - полимерные материалы, к сожалению, не всегда удовлетворяют требованиям по химической и радиационной устойчивости, что создает серьезные проблемы для их эксплуатации и последующего захоронения. Использование цеолитов также не является решением проблемы, ввиду их чувствительности к составу очищаемых растворов. Поэтому титано-, ниобо- и цирконосиликаты с каркасными структурами привлекают к себе в последнее время повышенное внимание как соединения с ионообменными свойствами, селективными в отношении Cs-137 и Sr-90.

Нанопористые соединения с гетерокаркасными структурами выявлены сравнительно недавно, но в последние 15 лет активно ведутся поиски путей замены ими традиционных цеолитов во многих секторах ядерной, нефтегазовой, химической и фармацевтической промышленности., поскольку гетерокаркасные структуры обладают большей устойчивостью к радиации и изменению кислотно-основных свойств водных растворов. Кроме того, наличие катиона с нететраэдрической координацией и, как правило, больших размеров, чем тетраэдрически координированные Al^{3+} и Si^{4+} , обуславливает большее разнообразие топологических типов и, как следствие, большую вариацию пористости и связанных с ней свойств.

Другими перспективным направлением использования микропористых материалов с гетерокаркасной структурой являются: химическая технология, в частности, процессы извлечения и концентрирования тяжелых цветных и благородных металлов, интеркаляция лития с целью создания новых материалов для литиевых батарей, мембранные технологии, создание элементов для оптоэлектроники и др.

Выполненные интенсивные исследования в области нанопористых материалов с гетерокаркасными структурами выявили важность исследования минералов как прототипов таких материалов. Как оказалось, многие из эффективно используемых ныне в зарубежной (главным образом, американской) промышленности микро- и нанопористых титаносиликатов (например, ETS-4, IONSIV IE-911) являются синтетическими аналогами природных минералов (зорит, ситинакит), впервые описанных отечественными учеными в щелочных комплексах Кольского полуострова (Хибинском и Ловозерском). В связи с этим, исследования природных материалов приобретают особую актуальность. Кроме того, качество природного вещества (размеры и совершенство кристаллов) дает возможность для проведения уникальных монокристалльных исследований, недоступных при использовании его синтетических аналогов, обычно получаемых в виде микрозернистых порошков.

Гетерофиллосиликаты составляют отдельную группу титаносиликатов, которые благодаря слоистой структуре и каталитическим свойствам титана перспективны для создания нанокomпозитов посредством внедрения столбчатых наночастиц в межслоевое пространство (pillaring). Основу кристаллической структуры гетерофиллосиликатов составляют пакеты из SiO_4 -тетраэдров, NaO_6 - и TiO_6 -октаэдров, между которыми располагаются молекулы воды, Na_3PO_4 и др. Катионы натрия из титаносиликатных пакетов могут обмениваться на катионы калия и других элементов, а межслоевые молекулы могут быть заменены на другие, в том числе органические вещества, а также на столбчатые наночастицы (агенты пилларинга). Кроме того, природные гетерофиллосиликаты: ломоносовит, мурманит, лампрофиллит, астрофиллит и др. – являются основным субстратом для формирования гетерокаркасных титаносиликатов (зорита-чивруайита, иванюкита, пункаруайвита и др.), что позволяет ставить эксперименты по их гидротермальному преобразованию в нанопористые соединения.

Для синтеза микро- и нанопористого титаносиликата с гетерокаркасными структурами в качестве титанового компонента используется технический продукт – аммоний сульфат оксотитана (АСОТ), полученный при сернокислотной переработке сфенового концентрата, который был выделен из продукта обратной нефелиновой флотации. АСОТ получен на ОПУ «Пигмент» с использованием технических реагентов – серная кислота, сульфат аммония, а также технической воды. Поскольку при использовании для промывки АСОТ технической воды содержание железа (по Fe_2O_3) повышается – примерно на 10-12%. Поэтому промывку АСОТ проводим раствором сульфата аммония, приготовленного с применением очищенной воды. Содержание диоксида титана в АСОТ – 20,2% по TiO_2 , содержание свободной серной кислоты не более 5%. Более высокое содержание H_2SO_4 приводит к повышению расхода щелочного реагента.

В качестве силикатного компонента используем раствор жидкого стекла с плотностью – $1,302\text{г/см}^3$, содержащий, мас.% : SiO_2 - 29,52%, Na_2O – 9.47%. Растворы АСОТ и силиката натрия готовим с использованием дистиллированной воды. Поскольку синтез протекает в сильно щелочной среде, то для поддержания требуемых условий в смесь вводим добавку каустика с исходной концентрацией NaOH – 40%.

Синтез титаносиликатов проводим в автоклаве емкостью 1 л. Условия опытов соответствуют методике получения титаносиликата со структурой ETS-10. Основные условия синтеза титаносиликата: отношение $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2=1:4.2$; $\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=1:3,8$, pH-11-11,5, продолжительность гидротермальной обработки в автоклаве - 40ч при 200°C . Полученный продукт должен представлять кристаллический порошок белого цвета. Его промываем водой и высушиваем до постоянного веса при 100°C . Его вес около 100г. Определяем фазовый состав (по данным РФА), поверхностные (на приборе Tristar 3020 V1.03) и сорбционные свойства (по отношению к извлечению из водного раствора соединений Cs, Sr, и Cu).

Дисперсность (раздробленность) определяется размерами тела по трем измерениям. Дисперсные частицы могут быть сферическими, цилиндрическими, прямоугольными, а чаще иметь неправильную форму. Величина, называемая дисперсностью определяется как

$$D=1/a,$$

где **a** – размер тела по оси. Но чаще употребляется величина, называемая

удельной поверхностью $S_{уд.}$, определяемая отношением поверхности тела к его объему или массе (m^2/m^3 или m^2/g). Величина с размерностью m^2/m^3 называется также поверхностно-объемным соотношением ψSV . С уменьшением размера a увеличиваются дисперсность, удельная поверхность и ψSV . Зная величину $S_{уд}$ и плотность вещества, можно вычислить D из соотношения:

$$a=2r \text{ и } S_{уд} = S/V = 3 \times 4\pi r^2 / 4\pi r^3 = 3/r = 6/a = 6D$$

для сферических частиц. Приблизительно оценить дисперсность из удельной поверхности для частиц неопределенной формы или разнородной можно, используя понятие эквивалентного радиуса $r_{эkv}$, который равен радиусу сферы соответствующего объема.

Обучающимся предлагается решить следующие задачи:

1. Расчеты проведения синтеза титаносиликатов;
2. Осуществление методики синтеза титаносиликатов;
3. Определение фазового состава, поверхностных и сорбционных свойств.

Практическое задание № 2.

Тема: «Исследование процессов получения прекурсоров из минеральных концентратов и синтеза на их основе нанопористых титаносиликатов».

Наиболее дефицитным продуктом для синтеза нанопористых титаносиликатов является прекурсор – титансодержащий продукт, в качестве которого предлагается использовать технический продукт – аммоний сульфат оксотитана (АСОТ), полученный при сернокислотной переработке сфенового концентрата, который был выделен из продукта обратной нефелиновой флотации. АСОТ получен на ОПУ «Пигмент» с использованием технических реагентов – серная кислота, сульфат аммония, а также технической воды. В данной работе отрабатывается методика выделения АСОТ как прекурсора для синтеза титаносиликатов.

Реактор для проведения сульфатизации сфенового концентрата состоит из установленной в колбонагреватель трехгорлой круглодонной колбы. Колба снабжена мешалкой с гидрозатвором, термометром и обратным холодильником. Методика операции разложения сфенового концентрата с выделением титана(IV) в раствор состоит в следующем. В раствор серной кислоты (550 - 600 г/л H_2SO_4), нагретый до 70 - 80 °С, добавляют концентрат, массовый расход которого по отношению к объему серной кислоты

соответствовал отношению - $T : V_{ж} - 1 : 3$. Пульпу нагревают и выдерживают в режиме кипения (114°C) при перемешивании в течение 7 ч с возвратом парогазовой фазы в зону реакции. По окончании указанного времени суспензию охлаждают и отделяют жидкую фазу от продуктов реакции и нескрытых частиц концентрата фильтрованием. Фильтрование проводят под вакуумом, промывку осадка осуществляют водой на воронке Бюхнера при расходе воды, равного отношению $T:V_{ж}-1:0,2$. В жидкой фазе определяют содержание титана(IV) по TiO_2 и H_2SO_4 .

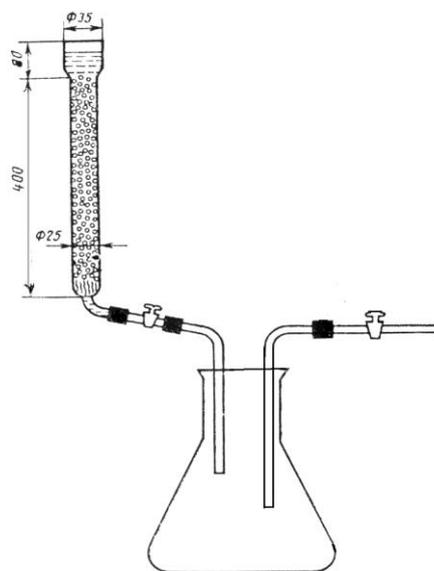


Рисунок 1. Установка для разложения сфенового концентрата

Рисунок 2. Установка для определения концентрации титана в растворе восстановительным методом

Определение концентрации TiO_2 .

Перед началом определения промывают колонку 7% раствором серной кислоты, далее в процессе определения промывают колонку дистиллированной водой. Предварительно исходную пробу разбавляют и отбирают аликвоту этого раствора в стакан. Добавляют в этот стакан с пробой несколько капель концентрированной серной кислоты, дают остыть. Слив с колонки 7% раствор серной кислоты, заливают на 5 мин пробу из стакана в колонку. В коническую колбу добавляют несколько капель роданида аммония.

В колбу сливают пробу из колонки, несколько раз ополоснув стаканчик небольшим количеством дистиллированной воды и пропустив через колонку в титруемую колбу, титруют железоммонийными квасцами (ЖАК) до жёлтого цвета. Расчёт проводят по формуле:

$$[\text{TiO}_2] = V_{\text{жак}} \cdot T_{\text{жак}} \cdot \text{Разб},$$

где $V_{\text{жак}}$ – объем железоммонийных квасцов, израсходованных на титрование;

$T_{\text{жак}}$ – титр железоммонийных квасцов.

Определение концентрации серной кислоты.

Анализируемый раствор разбавляют, затем отбирают аликвоту этого раствора в титруемую колбу. Добавив несколько капель индикатора метилового оранжевого и небольшое количество дистиллированной воды, титруют гидроксидом натрия до устойчивого синего цвета. Расчёт проводят по формуле:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = V_{\text{NaOH}} \cdot T_{\text{NaOH}} \cdot \text{Разб},$$

где V_{NaOH} – объем израсходованного на титрование гидроксида натрия;

T_{NaOH} – титр гидроксида натрия.

Кристаллизация

Методика кристаллизации из раствора аммоний сульфат оксотитана - $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ заключается в следующем. В раствор, полученный после сернокислотного вскрытия сфенового концентрата, добавляется кристаллический сульфат аммония. Расчет высаливающих компонентов:

$\text{TiO}_2 \times 1,23$ - связанная с титаном кислота;

Кислоты свободной должно быть 200-250г/л;

$\text{TiO}_2 \times 1,66$ – это количество $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ необходимое для связывания титана;

Свободного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ необходимо добавить 300-350г/л, т.е. общее количество вводимого $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ должно равняться сумме концентраций $\text{TiO}_2 \times 1,66$ + свободного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Таким образом, содержания суммы концентраций $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в свободном состоянии равно 500 - 550г/л.

Подача сульфата аммония производится медленно 1,5 - 2 ч, при работающей мешалке. Температура не выше 30°C. Затем суспензия перемешивается еще 2 ч и выдерживается без перемешивания 2 ч. для формирования кристаллов. Фильтрация проводится под вакуумом, промывка осадка соли насыщенным раствором сульфата аммония (400 – 450 г/л) осуществляется на

воронке Бюхнера при расходе $T : V_{\text{ж}} = 1 : 0,25$. Фазовый состав осадков устанавливается кристаллооптическим анализом.

Основность определяется по следующей методике. Навеску аммоний сульфат оксотитана, взвешенную с точностью до 0,002 г, растворяют в мерной колбе, вместимостью 100 мл водой; тщательно перемешивают, доводят до метки и обирают аликвоты для определения серной кислоты и диоксида титана. Определение проводят по описанным выше методикам. Основность (X) определяют по формуле:

$$X = \frac{(B - A \cdot 0,407)}{B} \cdot 100\%$$
, где

A – массовая доля активной серной кислоты, %;

B – массовая доля TiO_2 , %;

0,407- коэффициент пересчёта H_2SO_4 на TiO_2 .

Обучающимся предлагается решить следующие задачи:

1. Расчеты проведения разложения сфенового концентрата; выделения титановой соли АСОТ;
2. Осуществление методики разложения сфенового концентрата и синтеза АСОТ;
3. Определение характеристик соли: содержания титана, свободной серной кислоты и основность соли.

Практическое задание № 3.

Тема: «Природные и синтетические слоистые двойные гидроксиды. Области применения СДГ. Методы синтеза СДГ».

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) являются одними из наиболее активно исследуемых в настоящее время слоистых материалов. Причиной этого являются их уникальные физико-химические свойства, обусловленные особенностями их структуры, основу которой составляют октаэдрические слои бруситового типа с общей формулой $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}$, где $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ и др., $\text{M}^{3+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ и др. Между слоями располагаются анионные группировки $\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$ и др., а также молекулы воды и (в некоторых материалах природного происхождения) катионы $\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+$ и т.п. Благодаря положительному заряду слоя и возможности ионного обмена анионов в межслоевом пространстве, слоистые двойные гидроксиды являются редким примером анионных

ионообменников, в связи с чем они получили название «анионных глин» (anionic clays). Кроме того, уникальная особенность СДГ заключается в их способности к интеркаляции в межслоевое пространство крупных молекул, что создает возможность конструирования на их основе органо-неорганических нанокомпозитов. СДГ также находят свое применение как фотокатализаторы и адсорбенты для очистки радиоактивных и токсичных отходов. Практическая значимость, а также легкость и дешевизна получения синтетических СДГ определяют повышенный интерес к ним со стороны материаловедов и химиков-технологов. В свою очередь, это делает необходимым проведение детальных исследований тонкой структуры СДГ, т.к. именно структура (например, политипия, катионное упорядочение и образование сверхструктур) контролирует проявление тех или иных важных физических и химических свойств материалов.

Несмотря на то, что синтетическим СДГ и наноматериалам на их основе посвящено большое количество работ, их структурные исследования были объектом сравнительно малого количества исследований, проведенных, главным образом, с использованием порошковых методов. Это обусловлено тем, что при синтезе СДГ в лабораторных условиях образуются, как правило, тонкодисперсные порошки, часто с размытой дифракционной картиной. В связи с этим, изучение природных СДГ методами монокристалльного рентгеноструктурного анализа представляется весьма важной и актуальной задачей с точки зрения выяснения структурно-химических особенностей этого семейства материалов.

Обучающимся предлагается решить следующие задачи:

1. Расчеты проведения синтеза слоистого двойного гидроксида (СДГ);
2. Осуществление методики синтеза СДГ;
3. Определение фазового состава, поверхностных и сорбционных свойств СДГ.

Практическое задание № 4.

Тема: «Разработка метода гидротермального синтеза титаносиликатов. Разработка технологической схемы гидротермального синтеза аналогов природных титаносиликатов»

В основе кристаллической структуры минералов семейства линтисита-кукисвумита лежит пятиэтажный титаносиликатный блок, в котором слои из пироксеноподобных Si_2O_6 цепочек кремнекислородных тетраэдров

чередуются в шахматном порядке с брукитоподобными цепочками титаноокислородных октаэдров. Между собой блоки связаны посредством «сшивающих» тетраэдров LiO_4 , ZnO_4 , MnO_4 (линтисит-пункаруайвит, кукисвумит и манганкукисвумит, соответственно) или октаэдров LiO_6 (елисеевит). В структуре имеются две внекаркасные катионные позиции: в сравнительно узких каналах между брукитоподобными цепочками (Na1) и в крупных каналах между отдельными титаносиликатными блоками (Na2). Позиция Na1 полностью заполнена атомами натрия. Позиция Na2 в линтисите, кукисвумите и манганкукисвумите заселена в пропорции 50/50 % атомами натрия и молекулами воды, в пункаруайвите здесь локализуется только вода, а в елисеевите – катионы лития в октаэдрической координации. При протонировании минералов рассматриваемого семейства происходит удаление внекаркасных катионов и молекулярной воды, вследствие чего отдельные титаносиликатные блоки коллапсируют, одновременно смещаясь друг относительно друга примерно на половину толщины брукитоподобной цепочки, и удерживаются в конденсированном состоянии водородными связями, образуя кристаллическое соединение КЗ. Кристаллическая структура КЗ более компактна по сравнению с исходной и уже не имеет крупных каналов, обуславливающих обменные свойства микропористых титаносиликатов. Но зато появляется возможность интеркалирования каких-нибудь катионов или целых молекул между отдельными титаносиликатными наноблоками с целью создания новых кристаллических соединений по принципу «наноконструктора». Такие соединения были получены при взаимодействии КЗ с 0.001М растворах $\text{LiCl}+\text{NaOH}$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{NaOH}$. В обоих случаях поглощение катионов привело к образованию новых кристаллических соединений со значительно отличной от КЗ элементарной ячейкой, в которой изменяется параметр a , а параметры b и c остаются неизменными. Это подтверждает возможность образования минералов семейства линтисита-кукисвумита посредством самосборки титаносиликатных наноблоков и открывает перспективы для создания новых кристаллических соединений с заданными свойствами этим способом.



Синтез AM-4 осуществляем в тефлоновых автоклавах в

гидротермальных условиях. Исходный щелочной раствор готовится смешением 27.04 г жидкостекольного раствора (27% m/m SiO₂, 8% m/m Na₂), 14.76 г NaOH, 38.46 г H₂O. Далее к приготовленному раствору добавляем при тщательном перемешивании 40.30 г TiCl₃ (15% m/m раствора TiCl₃ в 10 % m/m HCl). Полученный гель с соотношением компонентов 5.6Na₂O : 3.1SiO₂ : 1TiO₂ : 123H₂O помещаем в автоклав на 4 дня при температуре 230 °С и автогенном давлении. Далее автоклавы быстро охлаждают в холодной воде. Полученные кристаллы промывают при комнатной температуре дистиллированной водой и высушивают при температуре 100 °С в течение вечера. Выход продукта составляет 80 %.

Для расширения ассортимента титаносиликатов и соответственно для расширения областей их использования изучаем поведение синтезированных продуктов со структурой аналогичной минералу зорита (ETS-4), ETS-10, натисита при термолизе. Средний диаметр пор до термолиза не превышает 12 нм, что классифицирует их как мезапористые материалы.

(Макропоры >500 Å, мезапоры 20-500 Å; микро- <20 Å.)

Используем методы ТГА и РФА, позволяющие проследить изменение фазового состава твердых фаз при их обработке в условиях термолиза. Структура осадка, сформировавшегося в процессе синтеза, при термической обработке разрушается и постепенно (до 500°С) становится рентгеноаморфным. При дальнейшем увеличении температуры происходит формирование новой кристаллической фазы.

Уплотнение структуры, вызванное термолизом осадка, привело к уменьшению его пористости и соответственно к снижению количества активных групп, способных к обмену, что резко снизило способность материала к поглощению катионов цезия и меди. Активность поверхности частиц, обусловленная некомпенсированным зарядом, осталась достаточно высокой, что и обеспечило сорбцию катиона стронция.

Путем термолиза зорита и ETS-10 получен титаносиликат со структурой аналогичной минералу нарсарсукиту, отвечающего формуле Na₂TiSi₄O₁₁, Такие вещества проявляют высокие люминисцентные свойства в видимой и инфракрасной области. Отличительной их особенностью является высокая интенсивность свечения, стабильность технологических свойств, устойчивость к химическим и тепловым воздействиям.

Увеличение температуры сопровождается уплотнением кристаллической структуры продуктов, о чем свидетельствуют показатели их поверхностных свойств для ETS-10, которые определены с помощью прибора Tristar 3020 V1.03 (табл.)

Таблица. Влияние термообработки на поверхностные свойства титаносиликатов

Т-ра нагрева ^{°С}	S _{уд} , м ² /г	V _{общий} пор, см ³ /г	Размер пор, нм
110	12,20	0,033	15,6
250	11,07	0,021	15,1
500	9,65	0,02	15,6
650	1,42	0,003	44,1
750	0,40	0,001	52,8

Все исследованные образцы характеризуются низкой пористостью при размере пор, изменяющемся в пределах от 15 до 53 нм.

Таблица. Влияние термообработки на сорбционные свойства титаносиликатов

Т-ра нагрева ^{°С}	Статическая сорбционная емкость (СОЕ), мг/г		
	Cu	Cs	Sr
110	39,7	40,6	16,2
250	36,5	14,9	16,2
500	18,9	5,6	15,0
650	4,0	5,6	9,2
750	2,0	5,6	7,3

Показатели СОЕ по катионам меди и цезия у образца 1 (110^{°С}) в выбранных условиях проведения сорбции соответствуют практически 100% от их содержания в исходном растворе – табл. С повышением температуры наблюдается снижение сорбционной способности, что связано с изменением поверхностных свойств исследуемых образцов.

Фотохимическая активность синтезированных титаносиликатов (ФКА E_A) определялась с использованием раствора ферроина в видимой части света (при λ 540). Методика определения ФХА диоксида титана и титановых соединений приведена в работе. Она основана на обесцвечивании красителя – ярко-красного восстановленного ферроина. Для этого суспензию, содержащую 0,2 г испытуемого вещества, в частности ETS-10, и 15 мл индикатора ферроина красного цвета с концентрацией о-фенантролина 190 мг/л, выдерживали во встряхиваемых стеклянных пробирках при дневном

освещении в течении 3 часов, после чего осадок удаляли центрифугированием (8000 мин^{-1} , 5 мин) и измеряли остаточную концентрацию *o*-фенантролина (интенсивность окраски) в центрифугатах спектрофотометрически по интенсивности максимума поглощения при $\lambda = 540 \text{ нм}$. Эффективность разрушения индикатора как меру ФКА, %, рассчитывают по уравнению:

$$E_A = [(C_0 - C)/C_0] \cdot 100\%,$$

где C_0 и C начальное и остаточное содержание *o*-фенантролина в растворе.

Данные по влиянию температурной обработки прекурсора на фотоактивность ETS-10 приведены ниже (табл.3).

Таблица 3. Фотоактивность титаносиликата ETS-10.

Температура °С	Конц. красителя, г/л	E_A , %
комнатная	0,06856	61,91
110	0,08228	56,69
250	0,0838	55,89
500	0,1254	34,0
650	Нет фотоактивности	
750		

С повышением температуры показатель E_A уменьшается и практически равен нулю при температуре 650°C . Причиной тому является уплотнение структуры и изоляция активных к фотокатализу центров.

Обучающимся предлагается решить следующие задачи:

1. Расчеты проведения синтеза титаносиликатов;
2. Осуществление методики синтеза титаносиликатов;
3. Определение фазового состава, поверхностных, сорбционных и фотокаталитических свойств титаносиликатов и продуктов их термолиза.

Практическое задание № 5.

Тема: «Изучение состава и строения образцов природных и синтетических нанопористых титаносиликатов.»

Диагностика наноматериалов и наноструктур в большинстве своем основывается на методах анализа поверхности и обычных методах диагностики, разработанных для объемных материалов. Например, Рентгеновская дифракция широко используется для определения

кристалличности, кристаллической структуры и постоянных решетки наночастиц, нанонитей и тонких пленок, СЭМ и ПЭМ наряду с дифракцией электронов обычно используются для диагностики наночастиц, оптическая спектроскопия используется для определения размеров полупроводниковых квантовых точек. Сканирующая зондовая микроскопия является относительно новым методом диагностики и уже широко распространена в нанотехнологии. Два основных представителя СЗМ – это сканирующая туннельная микроскопия (СТМ, STM) и атомно-силовая микроскопия (АСМ, AFM). Хотя как СТМ, так и АСМ изначально являются методами непосредственного изображения поверхности, с помощью которых можно получать топографические изображения поверхности с атомным разрешением в трех направлениях, соответственным образом модифицированные СТМ и АСМ находят значительно более широкое применение, например в наноиндентировании, нанолитографии и самосборке по заданному шаблону. Поверхности почти всех твердых тел, независимо от того, жесткие они или мягкие, электропроводные или не электропроводные, могут исследоваться с помощью СТМ и АСМ. Изучаемые поверхности могут находиться в вакууме, в газовой фазе, такой как воздух, или в жидкости.

Дифракция рентгеновских лучей (иначе-рентгеновская дифракция **РД, XRD**, включающая рентгенофазовый анализ, **РФА**, рентгеноструктурный анализ, **РСА**) является исключительно важным экспериментальным методом, давно используемым для решения всех вопросов, касающихся кристаллической структуры твердых тел, в том числе идентификации неизвестных веществ, определения постоянных и геометрии решетки, ориентации монокристаллов и поликристаллов, поиска дефектов, напряжений и т.д. В РД коллимированный пучок рентгеновских лучей с характерной длиной волны, лежащей в диапазоне от 0.7 до 2 Å, падает на образец и дифрагируется кристаллическими фазами в образце в соответствии с законом Брэгга:

$$\lambda=2d \sin\theta,$$

где d – расстояние между атомными плоскостями в кристаллической фазе, а λ - длина волны рентгеновского излучения. Интенсивность дифрагировавшего излучения измеряется как функция угла дифракции 2θ и ориентации образца. Полученная дифрактограмма (дифракционная картина) используется для

идентификации кристаллических фаз образца и измерения его структурных свойств.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, SEM) является одним из наиболее широко используемых для диагностики наноматериалов и наноструктур методов. Предел разрешения сканирующего электронного микроскопа приближается к нескольким нанометрам, а увеличение легко варьируется от ≈ 10 до более 300 000. СЭМ не только предоставляет сведения о топографии поверхности, как обычные оптические микроскопы, но и обеспечивает информации о химическом составе приповерхностной области.

Обучающимся предлагается решить следующие задачи:

1. Подготовить природные образцы для сканирующей зондовой микроскопии;
2. Подготовить синтетические образцы для сканирующей зондовой микроскопии;
3. Подготовить природные и синтетические образцы для рентгенофазового анализа при помощи порошковых дифрактометров;
4. Ознакомиться с особенностями подготовки образцов для рентгенофазового и монокристалльного анализа при помощи монокристалльных дифрактометров.

Рекомендуемая литература

Основная:

1. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы под ред. Ю.В.Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 456 с.
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785922111201.html?SSr=010134171b106b0b2512518>
2. Фостер Л. Нанотехнология. Наука, инновации и возможности. М.: Техносфера, 2008. 352 с.
http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=135424&sr=1
3. Жабрев В.А., Калинин В.Т., Марголин В.И., Николаев А.И., Тупик В.А. Физические и химические основы синтеза наноразмерных объектов. Апатиты, С.-Пб.: Изд-во «ЭЛМОР». 2012. - 328 с.
4. Жабрев В.А., Лукьянов Г.Н., Марголин В.И., Рыбалко В.В., Тупик В.А. Введение в нанотехнологию. Издательство "Лань" , 2012. 293 с.
<https://e.lanbook.com/book/4310>
5. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.АП. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. Санкт-Петербург : Лань, 2013
<https://e.lanbook.com/reader/book/12940/#1>

Дополнительная:

1. Елисеев А.А., Функциональные наноматериалы/ Под ред. Ю.Д. Третьякова. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 456 с.
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785922111201.html?SSr=010134171b106b0b2512518>
Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии: монография. Изд.: Физмалит, 2009.
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785922105828.html?SSr=160133f0dd1319b61d0a518>