

ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY

WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ

Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska

Justyna Płaska

**Synteza i właściwości wybranych fosforanów tytanu
i tytanianów**

Praca doktorska wykonana
pod kierunkiem:

dr hab. inż. Aleksandra Przepiery, prof. nadzw. ZUT

Szczecin 2010

Praca naukowa współfinansowana przez Unię Europejską
z Europejskiego Funduszu Społecznego i Budżetu Państwa,
w ramach projektu systemowego:
„Inwestycja w wiedzę motorem rozwoju innowacyjności w regionie”,
realizowanego przez Wojewódzki Urząd Pracy w Szczecinie.

Program Operacyjny Kapitał Ludzki. Priorytet VIII.

Działanie 8.2 - Transfer Wiedzy.

Poddziałanie 8.2.2 - Regionalne Strategie Innowacji.

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	6
WSTĘP	8
CZĘŚĆ LITERATUROWA	10
1. WYBRANE WODOROFOSFORANY i FOSFORANY TYTANU(IV).....	10
1.1 Budowa.....	10
1.2. Właściwości i zastosowanie	11
1.2.1. Procesy adsorpcyjne	11
1.2.2. Procesy interkalacji.....	12
1.2.3. Procesy katalityczne	13
1.2.4. Procesy elektrochemiczne.....	14
1.2.5. Procesy optyczne	15
2. WYBRANE TYTANIANY METALI TYPU ABO_3 , A_2BO_4 , A_2BO_5	15
2.1. Budowa.....	15
2.2. Właściwości i zastosowanie	17
3. METODY OTRZYMYWANIA FOSFORANÓW TYTANU(IV) i TYTANIANÓW	20
3.1. Metody suche.....	21
3.1.1. Metoda ceramiczna	21
3.1.2. Metoda mechaniczna	21
3.2. Metody mokre	22
3.2.1. Metoda hydrotermiczna	22
3.2.2. Metody strącania i współstrącania	23
3.2.3. Metoda refluksowa (reflux method)	26
3.2.4. Metoda zol-żel	26
3.2.5. Metoda cytrynianowa	28
3.2.6. Metoda Pechini'ego	29
3.2.7. Metoda polimerowa	30
3.2.8. Wymiana jonowa	31
3.2.9. Metody osadzania z fazy gazowej CVD i MOCVD	31
3.2.10. Metoda rozkładu metaloorganicznego MOD	32
3.2.11. Samorzutne spalanie	32
4. CHARAKTERYSTYKA PRZEMYSŁOWYCH SUROWCÓW TYTANOWYCH.....	33
4.1. Wytwarzanie bieli tytanowej metodą siarczanową	33

4.1.1. Otrzymywanie i właściwości ługu tytanowego	36
4.1.2. Otrzymywanie i właściwości uwodnionego ditlenku tytanu	36
5. CHARAKTERYSTYKA STOSOWANYCH METOD BADAWCZYCH.....	37
5.1. Metody analizy ilościowej.....	37
5.1.1. Oznaczenie kwasu siarkowego(VI)	37
5.1.2. Oznaczenie żelaza(II) i żelaza całkowitego.....	37
5.1.3. Oznaczenie kobaltu(II), niklu(II), cynku(II).....	38
5.1.4. Oznaczenie tytanu(IV).....	39
5.1.5. Oznaczenie fosforu(V).....	39
5.1.6. Oznaczenie glinu(III).....	40
5.2. Metody analizy instrumentalnej	40
5.2.1. Dyfrakcja rentgenowska XRD.....	40
5.2.2. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera FTIR	42
5.2.3. Analiza termograwimetryczna TG i różnicowa analiza termiczna DTA.....	43
5.2.4. Analiza powierzchni właściwej metodą izoterm adsorpcji BET	44
5.2.5. Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM.....	45
5.2.6. Pomiary magnetyczne.....	46
5.2.7. Analiza kolorymetryczna w układzie CIE L*a*b.....	48
5.2.8. Analiza przyspieszonego starzenia światłem - Xenotest	49
CZĘŚĆ KONCEPCYJNA. CEL i ZAKRES PRACY	50
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	53
1. STARZENIE W CZASIE PRZEMYSŁOWYCH SUROWCÓW TYTANOWYCH.....	53
1.1. Badania procesu starzenia roztworu ługu tytanowego	53
1.2. Badania procesu starzenia zawiesiny uwodnionego ditlenku tytanu	54
1.3. Podsumowanie.....	56
2. OTRZYMYWANIE FOSFORANÓW TYTANU(IV) METODĄ STRĄCANIA Z ROZTWORU.....	57
2.1. Sposób otrzymywania wybranych fosforanów tytanu(IV) w reakcji strącania z roztworów ługu tytanowego	57
3. ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH OTRZYMANYCH FOSFORANÓW TYTANU	58
3.1. Wpływ warunków strącania na właściwości fosforanów tytanu.....	58
3.1.1. Wyniki badań serii S.....	58
3.1.2. Wyniki badań serii T.....	59

3.2. Wyniki badań składu fazowego metodą XRD	60
3.3. Wyniki badań strukturalnych metodą FT-IR.....	62
3.4. Wyniki badań przemian termicznych metodą TG i DTA	65
3.5. Wyniki badań barwy w układzie CIE L*a*b*	67
3.6. Wyniki badań morfologicznych metodą SEM i BET.....	69
3.7. Podsumowanie.....	70
4. OTRZYMYWANIE TYTANIANÓW BLOKU d i p METODĄ WSPÓŁSTRĄCANIA Z ROZTWORU.....	72
4.1. Sposób otrzymywania wybranych tytanianów w reakcji współstrącania z roztworów ługu tytanowego lub uwodnionego ditlenku tytanu	73
5. ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH OTRZYMANYCH TYTANIANÓW	75
5.1. Wpływ warunków strącania na właściwości tytanianów	75
5.2. Wyniki badań składu fazowego metodą XRD	78
5.3. Wyniki badań strukturalnych metodą FT-IR.....	82
5.4. Wyniki badań przemian termicznych metodą TG i DTA	83
5.4. Wyniki badań morfologicznych metodą SEM i BET.....	85
5.5. Wyniki badań własności magnetycznych.....	88
5.6. Wyniki badań barwy w układzie CIE L*a*b*	90
5.7. Wyniki badań przyspieszonego starzenia światłem – Xenotest.....	92
5.8. Podsumowanie.....	95
WNIOSKI	96
LITERATURA	98
SPIS PUBLIKACJI.....	109
SPIS RYSUNKÓW.....	110
SPIS TABEL.....	112

STRESZCZENIE

Celem niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie metod otrzymywania wybranych fosforanów tytanu(IV) i tytanianów bloku d i p, poprzez strącanie z roztworów półproduktów przemysłowych, a także analiza własności użytkowych otrzymanych związków tytanu jako materiałów wdrożeniowych w przemyśle. W pracy badano wodorofosforany tytanu typu alfa: $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ i $\alpha\text{-TiOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, pirofosforan tytanu TiP_2O_7 i pirofosforan tytanilu $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, a także dużą grupę tlenków mieszanych (titanianów) o wzorach ogólnych $\text{A}^{\text{II}}_2\text{BO}_4$, $\text{A}^{\text{II}}\text{BO}_3$ i $\text{A}^{\text{III}}_2\text{BO}_5$, (gdzie $\text{A}=\text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} lub Al^{3+} , $\text{B}=\text{Ti}^{4+}$). Substraty do syntez stanowiły roztwory ługu tytanowego oraz zawiesina uwodnionego ditlenku tytanu, pochodzące z produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową w Zakładach Chemicznych „Police” SA.

W części literaturowej pracy przedstawiono budowę wybranych fosforanów tytanu o strukturze warstwowej 2D i przestrzennej 3D, a także tytanianów krystalizujących w strukturach spinelu, ilmenitu i pseudobrukitu. Ponadto przeanalizowano aktualny stan wiedzy na temat metod otrzymywania tych związków oraz ich właściwości i zastosowania w różnych gałęziach przemysłu. Opisano również technologię wytwarzania bieli tytanowej metodą siarczanową w warunkach przemysłowych oraz scharakteryzowano powstające w tej technologii półprodukty tytanowe, użyte jako substraty w niniejszej pracy. Szczegółowo opisano także stosowane metody badawcze - analityczne i instrumentalne.

W części koncepcyjnej przedstawiono cel i zakres pracy oraz sformułowano główne założenia dotyczące wyboru substratów tytanowych, metod syntezy w fazie ciekłej oraz przeprowadzenia analizy porównawczej właściwości badanych związków tytanu, które ze względu na zastosowane półprodukty przemysłowe, otrzymano zarówno w czystej postaci jak też w formie domieszkowanej jonami żelaza(III).

W części eksperymentalnej przeprowadzono badania starzenia w czasie roztworów przemysłowego ługu tytanowego i zawiesiny uwodnionego ditlenku tytanu, pozwalające określić ich stabilność podczas przechowywania. Przedstawiono także schemat aparatury i sposób otrzymywania wybranych fosforanów tytanu i tytanianów metodami strącania i współstrącania z roztworu. Przeanalizowano wpływ zastosowanego substratu tytanowego oraz dobranych warunków reakcji na własności otrzymanych związków tytanu i ustalono optymalne parametry umożliwiające otrzymanie produktów o pożądanych cechach, (złożonych z pojedynczych faz krystalicznych oraz zawierających najmniejszą domieszkę jonów Fe^{3+}). Przedstawiono również wyniki badań własności użytkowych wybranych

fosforanów tytanu i tytanianów, umożliwiającących ich zastosowanie jako białych i kolorowych pigmentów, adsorbentów metali ciężkich oraz materiałów magnetycznych.

Z wniosków, sformułowanych w końcowej części pracy, wynika że półprodukty tytanowe, pozyskiwane w warunkach przemysłowych, stanowią korzystną bazę surowcową do wytwarzania fosforanów tytanu i tytanianów metodami strącania i współstrącania z roztworu. Analiza porównawcza związków otrzymanych w czystej postaci oraz domieszkowanych jonami żelaza(III), pochodzącymi z ługu tytanowego, wykazała korzystny wpływ jonów Fe^{3+} na własności magnetyczne i stabilność parametrów barwy podczas przyspieszonego starzenia światłem.

WSTĘP

Jednym z najlepiej poznanych związków tytanu, stosowanym na skalę przemysłową, jest ditlenek tytanu, znany jako biały pigment (biel tytanowa). Ze względu na wysoki współczynnik załamania światła ditlenek tytanu wykazuje bardzo dużą siłę krycia i zdolność do rozbielania, jest także odporny na warunki atmosferyczne i nietoksyczny, co spowodowało że stał się uniwersalnym białym pigmentem, zastępującym biele ołowiowe i cynkowe. Głównymi odbiorcami ditlenku tytanu są rynki branży budowlanej, papierniczej, farb i lakierów oraz tworzyw sztucznych. Ditlenek tytanu stosowany jest także w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym, ponadto wykorzystywany jest również w wielu procesach fotokatalitycznych oraz jako materiał dielektryczny do zastosowań w elektronice.

Biel tytanową na skalę przemysłową wytwarza się dwiema metodami – siarczanową i chlorkową. Firmy produkujące biel tytanową w Europie korzystają głównie ze starszej technologii siarczanowej. Metoda ta jest również stosowana w Zakładach Chemicznych „Police” SA, które są jedynym producentem bieli tytanowej w Polsce. Kluczowym etapem wytwarzania pigmentów TiO_2 metodą siarczanową jest hydroliza roztworu siarczanu tytanu, powstającego w wyniku rozkładu rudy tytanowej za pomocą kwasu siarkowego. Z kolei nowsza metoda chlorkowa polega na reakcji surowca tytanowego z koksem i gazowym chlorem, co umożliwia otrzymanie gazowego czterochloru tytanu, utlenianego następnie czystym tlenem do TiO_2 , w temperaturach bliskich 1000°C . Dodatkowym produktem, powstającym w etapie utleniania, jest gazowy chlor, co stwarza zagrożenie niekontrolowanej emisji do otoczenia. Metodą chlorkową otrzymać można tylko gatunki rutyłowe bieli tytanowej. Z kolei metoda siarczanowa umożliwia produkcję pigmentu w dwóch odmianach krystalograficznych – rutyłowej i anatazowej. Opracowanie technologii zagospodarowania odpadów powstających w tej metodzie, (są to siedmiowodny siarczan żelaza(II) i kwas pohydrolityczny), spowodowało że metoda siarczanowa z powodzeniem konkuruje z nowszą metodą chlorkową.

Wśród producentów bieli tytanowej obserwowane są przemiany konsolidacyjne, które powodują, że światową produkcję TiO_2 kontroluje kilka wiodących firm, m.in. DuPont, Millennium Chemicals, Huntsman czy Tronox. Z uwagi na wysokie koszty budowy nowych instalacji producenci bieli tytanowej dążą do optymalizacji procesów produkcyjnych i jak najpełniejszego wykorzystania zdolności wytwórczych istniejących już fabryk. Takie zmiany podyktowane są także rosnącym zapotrzebowaniem rynku na pigmenty o coraz doskonalszych właściwościach oraz inne zaawansowane technologicznie materiały, co

powoduje, że przedsiębiorstwa produkcyjne nieustannie poszukują nowych technologii know-how, korzystnych pod względem ekonomicznym, a także przyjaznych środowisku.

Rozwiązania technologiczne, opracowane w niniejszej pracy, umożliwiają wykorzystanie półproduktów i odpadów przemysłowych, powstających podczas produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową, do otrzymania fosforanów tytanu(IV) i tytanianów bloku d i p. Są to wielofunkcyjne materiały użytkowe, stosowane jako białe i kolorowe pigmenty odporne na działanie światła, adsorbenty metali ciężkich z roztworów wodnych, materiały magnetyczne czy katalizatory reakcji chemicznych. Na rynku polskim nie funkcjonuje dotychczas żadne przedsiębiorstwo, które oferowałoby materiały o tak wielu zastosowaniach, oparte na związkach tytanu, w tym kolorowe pigmenty tytanowe, które są nietoksyczne, odznaczają się dobrymi własnościami optycznymi i stabilnością termiczną. Przedstawiony w pracy doktorskiej sposób łatwego wytwarzania tych związków może stanowić czynnik stymulujący rozwój nowych gałęzi produkcji mała i średniotonażowej, zarówno w sektorze małych i średnich przedsiębiorstw, jak i w samych Zakładach Chemicznych „Police” SA, skąd pochodzą surowce tytanowe do syntez.

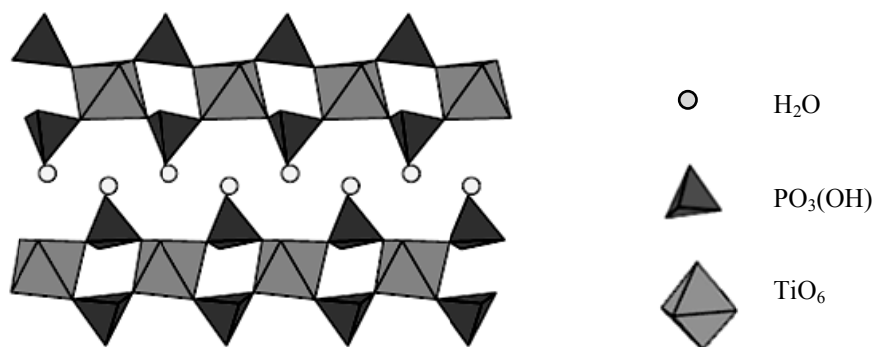
CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. WYBRANE WODOROFOSFORANY I FOSFORANY TYTANU(IV)

1.1 Budowa

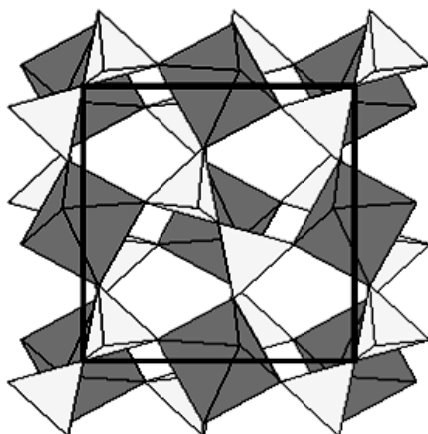
W zależności od warunków syntezy uzyskać można wiele różnych wodorofosforanów i fosforanów tytanu(IV), co wynika z obecności w środowisku reakcyjnym łatwo hydrolizującego kationu Ti^{4+} . Najczęściej otrzymywane związki zestawiono w Tabeli 1. W niniejszej pracy badano wodorofosforany tytanu i tytanylu typu alfa: $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($n=1-1,2$) i $\alpha\text{-TiOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($n=1-1,5$), a także pirofosforan tytanu TiP_2O_7 i pirofosforan tytanylu $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Wodorofosforany typu alfa należą do związków o strukturze warstwowej 2D i krystalizują w układzie jednoskośnym. Poszczególne warstwy tego typu struktury zbudowane są z oktaedrów MO_6 i tetraedrów $\text{PO}_3(\text{OH})$. Trzy atomy tlenu każdego tetraedru są połączone z trzema atomami metalu. Czwarty atom tlenu wchodzi w skład grupy hydroksylowej i leży w obszarze międzywarstwowym. Grupy hydroksylowe są połączone wiązaniem wodorowym z cząsteczkami wody krystalizacyjnej, znajdującymi się w przestrzeni międzywarstwowej. Struktura warstwowa związku jest zachowana w wyniku oddziaływań van der Waalsa [1]. Strukturę wodorofosforanu tytanu $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ przedstawiono na Rys.1.



Rys.1. Struktura krystalograficzna wodorofosforanu tytanu $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1]

Pirofosforan tytanu TiP_2O_7 należy do rodziny związków o wzorze ogólnym $\text{M}^{\text{IV}}\text{X}_2\text{O}_7$, ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti, Si, Ge, Sn, Pb, Zr, Hf, Mo}$; $\text{X} = \text{P, V, As}$). Są to związki o budowie regularnej, tworzące strukturę przestrzenną 3D. Struktura pirofosforanów $\text{M}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ przypomina strukturę NaCl . Zbudowana jest z oktaedrów MO_6 położonych w centrum sieci i połączonych narożami z grupami P_2O_7 , na które składają się dwa połączone ze sobą tetraedry PO_4 [2,3]. Na Rys.2. przedstawiono strukturę związków typu $\text{M}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$.



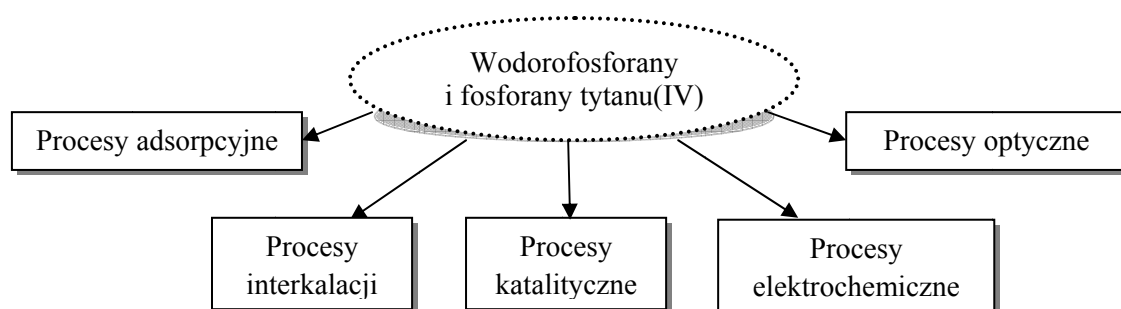
Rys.2. Struktura krystalograficzna związków typu $M^{IV}P_2O_7$ [1]

Tabela 1. Zestawienie wybranych wodorofosforanów i fosforanów tytanu(IV)

Wzór chemiczny	Struktura krystalograficzna	Grupy funkcyjne
$Ti(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$	Jednoskośna	HPO_4^{2-}
$TiOHPO_4 \cdot nH_2O$		HPO_4^{2-}
$Ti(OH)_2(HPO_4) \cdot nH_2O$		HPO_4^{2-}
$Ti(H_2PO_4)(PO_4) \cdot nH_2O$		$H_2PO_4^-$, PO_4^{3-}
$TiO(OH)(H_2PO_4) \cdot nH_2O$		$H_2PO_4^-$
$Ti_2O(PO_4)_2 \cdot nH_2O$	Trójskośna	PO_4^{3-}
TiP_2O_7	Regularna	$P_2O_7^{4-}$
$(TiO)_2P_2O_7$	Jednoskośna	$P_2O_7^{4-}$

1.2. Właściwości i zastosowanie

Na Rys. 3. przedstawiono schemat ilustrujący różne procesy, w których są stosowane wodorofosforany i fosforany tytanu(IV).



Rys.3. Zastosowanie wodorofosforanów i fosforanów tytanu(IV)

1.2.1. Procesy adsorpcyjne

Wodorofosforany tytanu(IV) znane są jako efektywne adsorbenty kationów jednowartościowych [4], dwuwartościowych [5] i trójwartościowych [6], w tym metali ciężkich i radionuklidów. Cechują się wysoką selektywnością, stabilnością chemiczną

i termiczną oraz odpornością na silnie kwaśne i alkaliczne media. Własności te są szczególnie użyteczne w przemyśle jądrowym, hydrometalurgii pierwiastków ziem rzadkich, otrzymywaniu materiałów o wysokiej czystości, a także przy oczyszczaniu i zmiękczeniu wody [7]. Poniżej podano kilka przykładów takich zastosowań.

S. Roca i C. Airolti [8] adsorbowali kationy metali dwuwartościowych na wodorofosforanie tytanu, $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Selektywność adsorpcji kształtowała się następująco: $\text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. A. Nilchi i inni [9] wykazali, że krystaliczny $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ jest dobrym adsorbentem jonów Sr^{2+} przy pH zbliżonym do obojętnego. Domieszkowanie fosforanów tytanu sodem polepsza ich własności adsorpcyjne wobec jonów miedzi i ołowiu [10], natomiast wodorofosforany tytanu modyfikowane jonami Fe^{3+} oraz Al^{3+} szczególnie wydajnie usuwają jony uranu [11] i europu [12].

Do oczyszczania ścieków radioaktywnych LRW (liquid radionuclid wastes), w których radionuklidy cezu i strontu wykazują najdłuższy czas życia i są najtrudniejsze do usunięcia, stosowany jest głównie wodorofosforan tytanu $\text{TiOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Przeprowadzone z użyciem tego związku badania adsorpcji radionuklidów wykazały, że wydajność procesu wynosi 92-98% dla ^{134}Cs i ^{90}Sr oraz ok. 50% dla ^{60}Co [13]. Jeszcze efektywniejszym adsorbentem radionuklidów ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co , a także ropy naftowej i produktów ropopochodnych jest $\text{TiO}(\text{OH})_{2(1-x)}(\text{HPO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($x=0,23-1$) [14]. Wodorofosforany tytanu, przy pH 4-7 lub w formie zmodyfikowanej sodem, usuwają radionuklidy nawet z wysoko zasolonych ścieków, zagęszczonych przy pomocy takich metod jak ultrafiltracja czy odwrócona osmoza [15].

1.2.2. Procesy interkalacji

Interkalacja polega na wbudowaniu jonów i molekuł pomiędzy warstwy związku macierzystego, co powoduje nieznaczną modyfikację jego struktury, polegającą zwykle na rozsunięciu warstw.

Wodorofosforany tytanu(IV), takie jak $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\gamma\text{-Ti}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz znane od niedawna $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, są doskonałymi matrycami w procesie interkalacji, ponieważ posiadają budowę warstwową. Wprowadzenie do struktur tych związków cząsteczek organicznych, posiadających polarne centra aktywne, nadaje im nowe własności, np. hydrofobowość oraz zwiększa aktywność katalityczną [16,17] i pojemność adsorpcyjną [18]. Wodorofosforany tytanu łatwo reagują z n-alkiloaminami i aminami pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowymi, co pozwala uzyskać interkalaty o kilkukrotnie zwiększonej odległości międzywarstwowej w porównaniu do związku

wyjściowego, przy czym odległość ta zwiększa się liniowo wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w aminach [19-21].

1.2.3. Procesy katalityczne

Wodorofosforany i fosforany tytanu(IV) znajdują zastosowanie w wielu reakcjach katalitycznych, spośród których najszerzej badane jest katalityczne odwodnienie alkoholi. Prace A. Stokłosy i współautorów [22-24] wykazały, że amorficzne fosforany tytanu są dobrymi katalizatorami reakcji odwodnienia cykloheksanolu, metanolu, pentanolu oraz alkoholu t-butyłowego i posiadają wielokrotnie wyższą aktywność w stosunku do form krystalicznych. Zależność tą potwierdził również S. Patel i inni [25] przeprowadzając na amorficznym $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ważną dla przemysłu reakcję dehydratacji 1,4-butanodiolu do tetrahydrofuranu.

W obecności wodorofosforanów tytanu przeprowadzić można również reakcję konwersji metanolu do metanu i eteru dimetyłowego (DME), będącego przyjaznym dla środowiska składnikiem paliw silnikowych [26]. Krystaliczne wodorofosforany tytanu stosować można jako katalizatory w reakcji syntezy eteru metylo-*t*-butyłowego (MTBE) z izobutenu i metanolu. Otrzymywany w tej reakcji MTBE jest dodawany do benzyn jako składnik przeciwstukowy [27].

F. Benvenuti i inni [28] stosując jako katalizatory krystaliczny $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{-Ti}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i TiP_2O_7 , przeprowadzili reakcję odwodnienia fruktozy i jej prekursora - inuliny do 5-hydroksymetylo-2-furaldehydu (HMF), będącego ważnym substratem do otrzymywania wielu specjalistycznych odczynników chemicznych i polimerów furanowych. Badania wykazały że inulina, biorąc udział w reakcji katalitycznej w obecności fosforanów tytanu, może stać się tanim substytutem fruktozy w przemysłowej produkcji HMF.

Modyfikowanie struktur fosforanów tytanu poprawia ich własności katalityczne i zwiększa obszar zastosowań. Wbudowanie w strukturę $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jonów krzemu znacznie zwiększa powierzchnię właściwą tego wodorofosforanu oraz jego aktywność katalityczną w reakcji utleniania styrenu, α -metylostyrenu, cykloheksenu i kwasu akrylowego [29]. Interkalowane, mezoporowate fosforany tytanu o powierzchni hydrofobowej, są bardzo dobrymi katalizatorami reakcji utleniania w fazie ciekłej z użyciem H_2O_2 [30], a także otrzymywania wodoru podczas fotokatalitycznego rozkładu wody [19] oraz rozkładu freonu CCl_2F_2 [31] i lotnych związków organicznych [32].

1.2.4. Procesy elektrochemiczne

Fosforany tytanu (IV) interkalowane litem mogą znaleźć zastosowanie jako materiały elektrodowe w bateriach litowych. M. Kishore i współautorzy [33] testowali takie związki jako materiały katodowe w ogniwach typu Swagelok. Największą aktywnością elektrochemiczną cechował się $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wydajniejszymi materiałami elektrodowymi do baterii litowych są fosforany o strukturze mezoporowatej, co związane jest z łatwiejszym transportem jonów litu [34].

G. Grevillot i współautorzy [35] wykazali, że wodorofosforan tytanu osadzony na elektrodzie platynowej jest efektywnym adsorbentem jonów metali ciężkich. Polaryzacja katodowa poprawia wydajność adsorpcji Cu^{2+} o 270% a Ni^{2+} o 100%, natomiast polaryzacja anodowa skutkuje desorpcją jonów. Uzyskane wyniki mogą przyczynić się do zastosowania wodorofosforanu tytanu jako elektrolitu stałego w różnych urządzeniach elektrochemicznych.

S. Hassan z zespołem [36] wprowadził amorficzny fosforan tytanu do membrany czujnika wykrywającego jony siarczynowe. Fosforan tytanu, będący kationitem, wprowadzony do epoksydowej matrycy membrany zyskuje zdolności jonowymienne wobec wielu znanych anionów. Czujnik z membraną o zawartości fosforanu tytanu wynoszącej 10-60 %wag. pozwala wykryć jony SO_3^{2-} na bardzo niskim poziomie rzędu 10^{-6} M, cechuje się wysoką stabilnością termiczną do 80°C i długim czasem życia do 8 miesięcy. W kolejnej pracy S. Hassan [37] wykazał, że membrana zawierająca fosforan cyrkonowo-tytanowy może być czujnikiem dla wielu kationów, a szczególnie może służyć do wykrywania i oznaczania jonów amonowych.

Przewodnictwo protonowe wodorofosforanów tytanu, wynikające z obecności w ich strukturze grup H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} powoduje, że są one stosowane w ogniwach paliwowych z membraną protonowymienną PEMFC. Paliwem w tych ogniwach jest wodór, a emitowanym produktem – woda, dlatego jest to technologia przyjazna środowisku. Wykazano, że przewodnictwo zastosowanych wodorofosforanów wzrasta wraz z wilgotnością względną. Wysoce higroskopijne próbki wykazują trzykrotnie zwiększoną wartość przewodnictwa protonowego, wynoszącą 0,06 S/cm przy 92% wilgotności względnej [38,39]. Zwiększenie przewodności protonowej o trzy lub nawet cztery rzędy można uzyskać poprzez domieszkowanie wodorofosforanów tytanu jonami Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} oraz pokrycie cząstek węglem [40,41]

1.2.5. Procesy optyczne

T. Masui [42] wraz z zespołem wykazał, że amorficzny pirofosforan tytanu TiP_2O_7 i pirofosforan cerowo-tytanowy $\text{Ce}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$ ekranują promieniowanie UV. Związki te są stabilne i obojętne chemicznie, co jest szczególnie pożądaną cechą w przemyśle kosmetycznym. Ponadto można sterować zakresem w jakim absorbują one promieniowanie UV i przesunąć go do obszaru obejmującego promieniowanie UV-B (280-320 nm) i UV-A (320-400 nm) poprzez dobranie odpowiednich proporcji poszczególnych pierwiastków. Domieszkowane pirofosforany mogą być stosowane jako składniki różnych materiałów chroniących przed promieniowaniem UV, jak kosmetyki czy kombinezony dla spawaczy, mogą również stanowić dodatek do farb i tworzyw sztucznych odpornych na działanie wysokich temperatur.

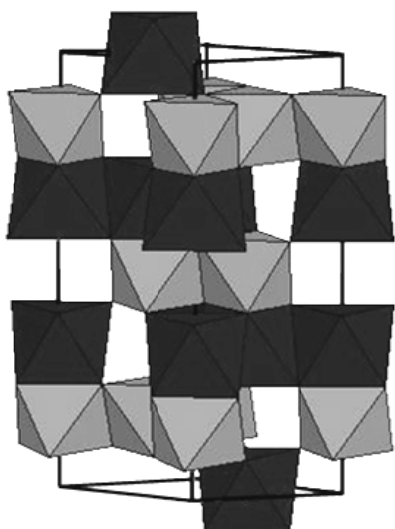
L. Gerasimova i M. Maslova [43] wykazały, że krystaliczne fosforany $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{O}_{23}$ i $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ odznaczają się korzystnymi właściwościami optycznymi, porównywalnymi z uniwersalnym białym pigmentem, jakim jest ditlenek tytanu. Odporność na działanie światła, wysoki współczynnik białości i duża moc krycia powoduje, że związki te mogą być używane do otrzymywania białego papieru czy materiałów malarskich.

2. WYBRANE TYTANIANY METALI TYPU ABO_3 , A_2BO_4 , A_2BO_5

2.1. Budowa

Tytaniany są to sole kwasów tytanowych - metatytanowego H_2TiO_3 , ortotytanowego H_4TiO_4 oraz kwasów politytanowych, powstających w wyniku polikondensacji kwasów meta- i ortotytanowego. Ponieważ w sieci przestrzennej tytanianów nie występują oddzielne aniony tytanianowe, związki te należy traktować jako mieszane tlenki metali. W niniejszej pracy badano tytaniany o strukturach typu $\text{M}^{\text{II}}\text{TiO}_3$, $\text{M}^{\text{II}}_2\text{TiO}_4$ i $\text{M}^{\text{III}}_2\text{TiO}_5$.

Metatytaniany typu $\text{M}^{\text{II}}\text{TiO}_3$ krystalizują w strukturze dwóch znanych minerałów – ilmenitu FeTiO_3 lub perowskitu CaTiO_3 . Struktura ilmenitu jest pochodną struktury korundu Al_2O_3 . Jony tlenu tworzą tu gęsto upakowaną sieć heksagonalną. Kationy tytanu i żelaza są skoordynowane oktaedrycznie. Co trzecia luka oktaedryczna jest obsadzona przez jon Fe^{2+} , a pozostałe luki zajmują kationy Ti^{4+} . Strukturę ilmenitu posiada wiele tlenków mieszanych typu ABO_3 , jak np. CoTiO_3 , NiTiO_3 , ZnTiO_3 . Struktura ta tworzy się wówczas, gdy kation metalu wchodzącego w skład tlenku mieszanego ma zbliżony rozmiar do kationu tytanu. Strukturę krystalograficzną ilmenitu przedstawiono na Rys.4.



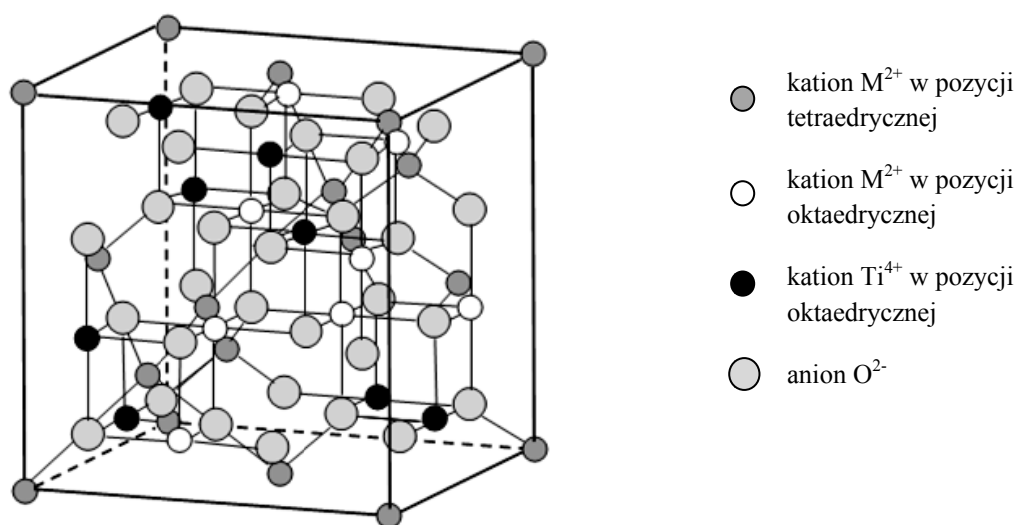
Rys.4. Struktura krystalograficzna ilmenitu [44]

Gdy kation metalu, tworzącego tlenek mieszany, jest znacznie większy od kationu tytanu, wówczas powstają związki o strukturze perowskitu, jak np. BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 . Perowskity posiadają strukturę pseudoregularną. Komórka elementarna jest zbliżona do sześcienu. W jego narożach znajdują się kationy tytanu skoordynowane oktaedrycznie z sześcioma atomami tlenu. W środku sześcienu znajduje się kation drugiego metalu [44].

Ortotypytaniany typu $\text{M}^{\text{II}}_2\text{TiO}_4$ posiadają strukturę spinelu. Spinel jest występującym w przyrodzie minerałem, jest to tlenek mieszany magnezu i glinu o wzorze MgAl_2O_4 . W strukturach spinelowych jony tlenkowe tworzą sieć regularną płasko centrowaną. Pomiędzy jonami tlenu występują dwa rodzaje luk – tetraedryczne, w których kation jest otoczony czterema jonami tlenu i oktaedryczne, w których kation otoczony jest przez sześć jonów tlenu. Komórka elementarna spinelu zawiera 64 luki tetraedryczne i 32 luki oktaedryczne. Ze względu na rozkład kationów struktury spinelowe dzieli się na normalne i odwrócone. W spinelu normalnym, o wzorze ogólnym AB_2O_4 , dwuwartościowe kationy A znajdują się w lukach tetraedrycznych, a trójwartościowe kationy B – w oktaedrycznych. W spinelu odwróconym wszystkie kationy A oraz połowa kationów B znajduje się w lukach oktaedrycznych, natomiast pozostałe kationy B zajmują luki tetraedryczne, co wyraża wzór ogólny $\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$.

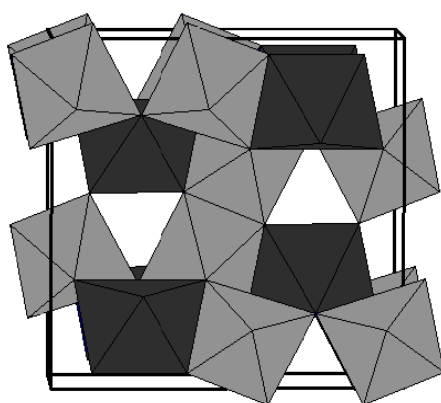
Omawiane w pracy ortotypytaniany typu $\text{M}^{\text{II}}_2\text{TiO}_4$, gdzie M oznacza Co^{2+} , Ni^{2+} lub Zn^{2+} , krystalizują w strukturze spinelu odwróconego. Czworwartościowe kationy tytanu zajmują pozycję oktaedryczną, natomiast kationy dwuwartościowe obsadzają zarówno pozycję oktaedryczną jak i tetraedryczną. Struktury spinelowe można łatwo modyfikować,

wbudowując w nie różne pierwiastki metaliczne w szerokim zakresie stężeń. Strukturę spinelu odwróconego przedstawiono na Rys.5.



Rys.5. Komórka elementarna spinelu odwróconego [45]

Tytaniany typu A_2BO_5 krystalizują w układzie ortorombowym. Struktury tego typu związków złożone są z silnie zniekształconych oktaedrów AO_6 i BO_6 połączonych ze sobą narożami [46]. Do najważniejszych związków w tej grupie należą pseudobrukit Fe_2TiO_5 i tialit Al_2TiO_5 . Struktura związków typu A_2BO_5 została przedstawiona na Rys.6.



Rys.6. Struktura krystalograficzna związków typu A_2BO_5 [47]

2.2. Właściwości i zastosowanie

Tytaniany metali przejściowych, takich jak: żelazo, kobalt, nikiel, cynk, są znane jako materiały funkcjonalne o wielu zastosowaniach. Wykazują słaby magnetyzm i półprzewodnictwo, a także własności akustyczne i elektrooptyczne [48]. Znajdują

zastosowanie m.in. jako katalizatory, pigmenty, materiały magnetyczne, elementy czujników gazowych i ogniów paliwowych z zestalonym elektrolitem tlenkowym (SOFC). Właściwości wybranych tytanianów zestawiono w Tabeli 2.

Metatytanian kobaltu CoTiO_3 , będący półprzewodnikiem typu p, jest stosowany w czujnikach do detekcji gazowego etanolu i propylenu [49]. Wprowadzenie do struktury CoTiO_3 domieszek obcych jonów powoduje, że związek ten reaguje na inne rodzaje gazów, co zwiększa jego zdolności aplikacyjne w wykrywaniu toksycznych lub łatwopalnych substancji gazowych. Najbardziej stabilnym i efektywnym czujnikiem, szczególnie wobec etanolu, jest CoTiO_3 domieszkowany lantanem [50]. Dalsze domieszkowanie takiego tytanianu jonami złota jest korzystne przy wykrywaniu tlenków azotu NO i NO_2 , a jony palladu zwiększają czułość tytanianu wobec CO i H_2 [51].

Metatytanian niklu NiTiO_3 jest dobrym materiałem smarnym, stosowanym do wytwarzania powłok trybologicznych redukujących tarcie, bez konieczności używania ciekłych smarów [52]. Powłoki utworzone z tytanianu niklu cechują się dobrymi własnościami mechanicznymi na różnych podłożach, mają długi czas życia, działają w szerokim zakresie temperatur, aż do 600°C i mogą być stosowane w atmosferach utleniających [53]. Tytanian niklu może zastąpić popularne smary oparte na dwusiarczku molibdenu, których własności znacznie pogarszają się na powietrzu na skutek utleniania.

W pracy Y. Ni i współpracowników [54] wykazano, że będący półprzewodnikiem tytanian niklu NiTiO_3 , jest wydajnym fotokatalizatorem w reakcji rozkładu barwników organicznych takich jak pyronina, safranina i fluoresceina. Fotowzbudzenie katalizatora polega na przeskoku elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodzenia w wyniku absorpcji promieniowania UV. W ten sposób utworzona zostaje para elektron-dziura. Dodatkowo naładowane dziury reagują z cząsteczkami wody, natomiast elektrony wychwytywane są przez tlen cząsteczkowy. W wyniku tych reakcji generowane są rodniki hydroksylowe OH^* , które biorą udział w utlenianiu związków organicznych.

Szerokie zastosowanie w przemyśle znajdują również tytaniany cynku – przede wszystkim jako katalizatory odsiarczania gorących gazów o temperaturze $400\text{--}700^\circ\text{C}$, pochodzących ze spalania węgla [55]. Tytaniany cynku, naniesione w postaci filmów na płytki krzemowe, odznaczają się wysoką aktywnością i stabilnością w procesie katalitycznego odwodornienia izobutanu do izobutenu [56]. Ponadto metatytanian cynku ZnTiO_3 jest ważnym składnikiem współspiekanej w niskich temperaturach ceramiki. Oparta na ZnTiO_3 ceramika jest użytecznym materiałem dielektrycznym do produkcji kondensatorów i urządzeń mikrofalowych z uwagi na niskie straty przy wysokich częstotliwościach [57]. Na polepszenie

własności dielektrycznych tytanianów cynku korzystnie wpływa domieszkowanie szkłem borowokrzemianowym [58], natomiast domieszkowanie jonami niektórych metali przejściowych, jak np. Sn^{4+} powoduje, że tytaniany cynku wykazują luminescencję [59]. Zarówno w formie czystej jak i domieszkowanej, metatytanian cynku ZnTiO_3 cechuje się dodatnim współczynnikiem temperaturowym rezystancji PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity), dzięki czemu może być stosowany do produkcji termistorów [60].

Do najczęściej stosowanych w przemyśle tytanianów o strukturze pseudobrukitu należą Fe_2TiO_5 i Al_2TiO_5 . Są to ważne materiały ceramiczne z uwagi na bardzo niski współczynnik rozszerzalności termicznej rzędu 10^{-6} 1/K. Ceramika zawierająca pseudobrukite Fe_2TiO_5 lub tialit Al_2TiO_5 cechuje się wysoką odpornością na nagłe skoki temperaturowe [61] i może być stosowana np. jako materiał na powłoki do kolektorów wydechowych w silnikach spalinowych [62]. Do wad ceramiki wytwarzanej z pseudobrukitu lub tialitu należy niestabilność termiczna w zakresie 900-1280°C oraz tendencja do mikrokrakingu, wynikająca z anizotropii termicznej tych związków. Niestabilność termiczną można zredukować stosując stabilizatory, takie jak MgO , Fe_2O_3 i SiO_2 [63]. Natomiast na poprawę własności mechanicznych korzystnie wpływa domieszkowanie jonami cyrkonu i itru oraz kontrolowanie rozmiaru ziaren, tak aby leżały w zakresie 1-4 μm [64]. Filmy pseudobrukitu, osadzone na płytkach krzemowych, mogą służyć jako elektrody do fotoelektrolizy wody [65] oraz jako materiały funkcjonalne w optoelektronice i biotechnologii [66].

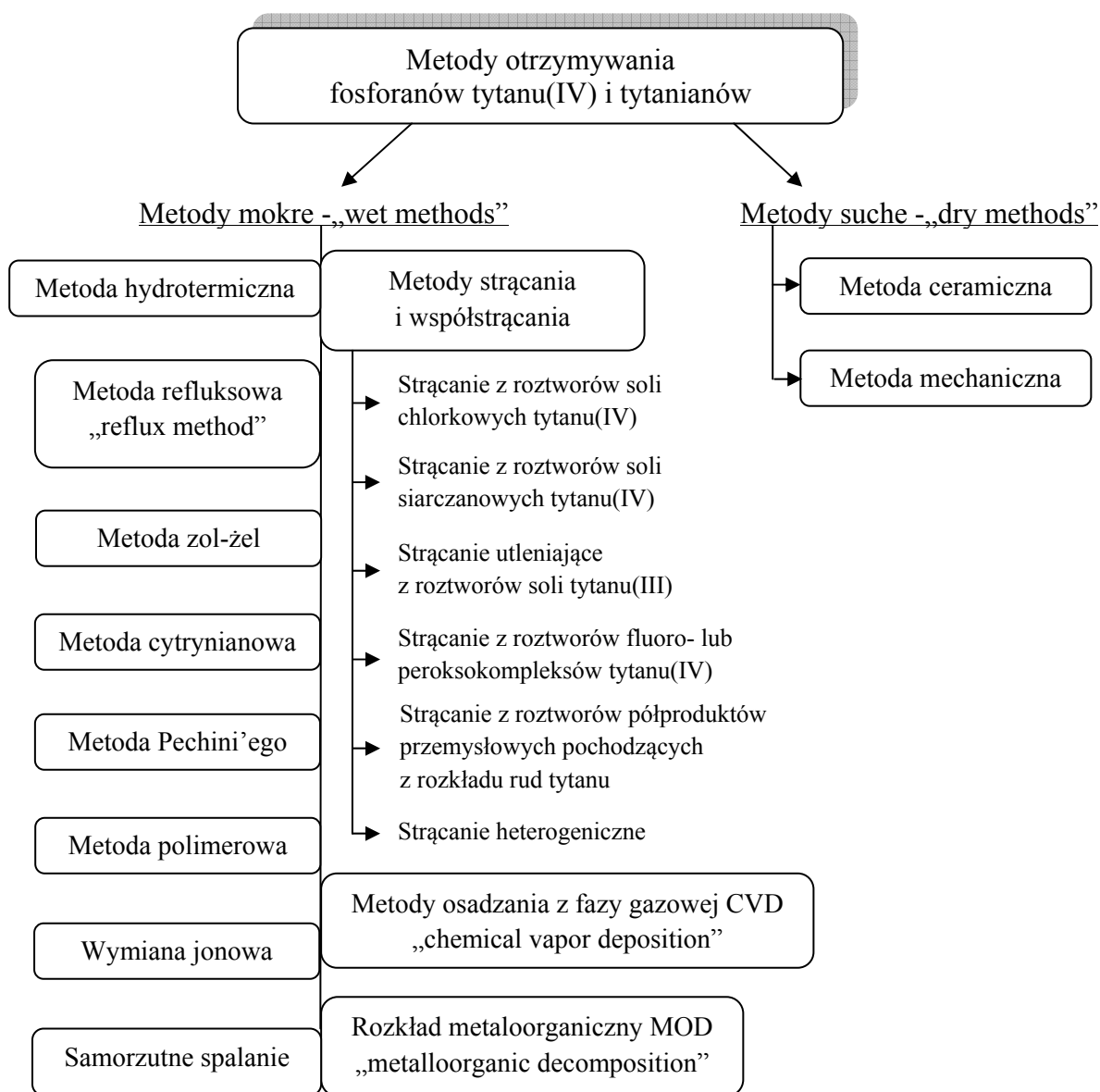
Tabela 2. Właściwości wybranych tytanianów

Nazwa związku	Wzór chemiczny	Struktura krystalograficzna	Barwa
Metatytanian nikielu(II)	NiTiO_3	trygonalna	żółta
Metatytanian kobaltu(II)	CoTiO_3	trygonalna	zielono-niebieska
Ortotytanian kobaltu(II)	Co_2TiO_4	regularna	szmaragdowa
Tytanian żelaza(III)	Fe_2TiO_5	ortorombowa	pomarańczowo-brązowa
Metatytanian cynku(II)	ZnTiO_3	trygonalna	biała
Ortotytanian cynku(II)	Zn_2TiO_4	regularna	
Tytanian glinu(V)	Al_2TiO_5	ortorombowa	

Tytaniany, ze względu na odporne na działanie światła i wysokich temperatur barwy, znajdują zastosowanie w przemyśle jako białe i kolorowe pigmenty, m.in. do wyrobu farb oraz bezpośredniego barwienia szkliv i mas ceramicznych [67,68]. Struktury tytanianów można łatwo modyfikować wprowadzając domieszki obcych jonów, dzięki czemu paleta barw pigmentów tytanianowych ulega wzbogaceniu o dodatkowe odcienie.

3. METODY OTRZYMYWANIA FOSFORANÓW TYTANU(IV) i TYTANIANÓW

Najpopularniejsze metody otrzymywania fosforanów tytanu(IV) i tytanianów przedstawiono na Rys.7. Spośród tych metod najbardziej znana jest reakcja w fazie stałej (metoda ceramiczna), obecnie jednak wielu badaczy stosuje metody, polegające głównie na syntezie w fazie ciekłej, co wpływa na poprawę jakości otrzymywanych produktów.



Rys.7. Metody otrzymywania fosforanów tytanu(IV) i tytanianów

Fosforany tytanu w postaci amorficznej otrzymuje się zazwyczaj w reakcji strącania kwasem fosforowym z roztworów soli tytanu w środowisku kwasu siarkowego lub solnego [69]. Natomiast formy krystaliczne otrzymać można metodą ceramiczną, refluksową lub bezpośredniego strącania z roztworów fluorokompleksów tytanu [70,71]. Z kolei amorficzne

tytaniały najczęściej otrzymywane są za pomocą metody zol-żel lub współstrącania, a formy krystaliczne w wyniku kalcynacji amorficznych prekursorów [72].

3.1. Metody suche

3.1.1. Metoda ceramiczna

Metoda ceramiczna, czyli synteza w fazie stałej, polega na ogrzewaniu do wysokich temperatur odpowiednich substratów, którymi są tlenki, wodorotlenki i sole metali. Etap stapiania substratów jest często poprzedzony ich mieleniem na mokro i suszeniem. Metodą tą uzyskuje się zazwyczaj produkty krystaliczne. Jednak pomimo zastosowania wysokich temperatur i prowadzenia reakcji nawet przez kilkadziesiąt godzin przereagowanie substratów jest często niecałkowite [73].

Metodą ceramiczną nie można otrzymać wodorofosforanów tytanu, ponieważ w wysokich temperaturach ulegają one przemianom termicznym, prowadzącym do ich rozkładu i otrzymania dobrze wykryalizowanych faz fosforanowych, wśród których najpopularniejszy jest pirofosforan tytanu. H. Wang i współpracownicy [74] otrzymali pirofosforan tytanu TiP_2O_7 ogrzewając do temperatury 1000°C mieszaninę TiO_2 i $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Natomiast I. Marcu i współautorzy [75,76] otrzymali pirofosforan tytanu łącząc TiO_2 i 85% H_3PO_4 ; tak utworzoną pastę, podsuszoną w temperaturze 120°C , kalcynowali przez 2,5 h w temperaturze 700°C .

Tytaniały metali przejściowych otrzymać można metodą ceramiczną stapiając odpowiednie tlenki w temperaturach $700\text{--}1200^\circ\text{C}$ przez okres 6 do 72 h [77-86]. Otrzymanie tytanianu glinu wymaga zastosowania wyższej temperatury, wynoszącej ok. 1500°C [87].

3.1.2. Metoda mechaniczna

Wiele prac poświęconych tej metodzie wykazało, że aktywacja mechaniczna mieszaniny reakcyjnej może zainicjować reakcje chemiczne już w temperaturze pokojowej [88] lub ułatwić te same lub inne reakcje chemiczne, zachodzące podczas wyprężania [89].

P. Botta i współpracownicy [90] otrzymywali metodą mechaniczną tytaniały cynku. Do syntezy użyli anatazu oraz sproszkowanego, metalicznego cynku. Reagenty mielone były przez 30 minut w młynie tarczowym, a następnie kalcynowane w temperaturze $600\text{--}800^\circ\text{C}$. Ustalono, że aktywacja mechaniczna znacząco wpływa na reaktywność proszku podczas jego wyprężania i sprzyja tworzeniu czystej fazy metatytanianu cynku ZnTiO_3 .

Z kolei S. Manik i S. Pradhan [91] otrzymali nanokrystaliczne fazy ZnTiO_3 i Zn_2TiO_4 z pominięciem etapu kalcynacji. Reagentami były tlenek cynku i anataz. Po 30

minutach mielenia w młynie kulowym uzyskano ortotytanian cynku Zn_2TiO_4 , a faza metatytanianu ZnTiO_3 zaczynała się tworzyć już po 2 godzinach mielenia bez konieczności dalszego wyprężania.

3.2. Metody mokre

3.2.1. Metoda hydrotermiczna

Metoda ta polega na umieszczeniu substratów w autoklawie, gdzie poddawane są działaniu wysokiej temperatury i ciśnienia. Niektóre reakcje przeprowadzane są także pod ciśnieniem autogenicznym [92]. Za pomocą metody hydrotermicznej otrzymać można zarówno wodorofosforany jak i fosforany tytanu. Substratami tytanowymi w tej metodzie są: anataz, uwodniony ditlenek tytanu, sole tytanu lub alkoholany tytanu [93,94]. Otrzymane tą metodą produkty są najczęściej dobrze wykryształizowane.

A. Bortun oraz współpracownicy [95,96] użyli jako reagenty 2 M roztwór TiCl_4 i 1-8 M roztwór H_3PO_4 . Mieszanina reakcyjna była ogrzewana w autoklawie do temperatury 190°C przez 4-10 dni. Wykazano, że obniżanie stężenia H_3PO_4 prowadzi do otrzymania różnych wodorofosforanów i fosforanów tytanu, kolejno $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ i TiOHPO_4 .

Metoda hydrotermiczna jest także stosowana do poprawienia krystaliczności fosforanów tytanu, otrzymanych za pomocą innych metod, w postaci słabo wykryształizowanej lub amorficznej. W tym celu do autoklawu wprowadza się stężony H_3PO_4 i próbkę fosforanu tytanu. Działając na mieszaninę reakcyjną temperaturą do 250°C i ciśnieniem 0,8-2,5 GPa otrzymać można fazy krystaliczne $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ lub $\gamma\text{-Ti}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ustalono, że im wyższe stężenie kwasu ortofosforowego tym niższa temperatura jest wymagana do utworzenia krystalicznego wodorofosforanu tytanu [97,98].

S. Komarneni i inni [99] zaproponowali modyfikację metody hydrotermicznej polegającą na mikrofalowym ogrzewaniu autoklawu, co przyczynia się do skrócenia czasu reakcji w wyniku szybszej nukleacji, a także do powstawania nowych fosforanów tytanu.

Stosunkowo niewiele prac poświęconych jest otrzymywaniu tytanianów za pomocą metody hydrotermicznej. W celu utworzenia tytanianu kobaltu do autoklawu wprowadza się wodne roztwory CoSO_4 i TiCl_3 , a także roztwór alkaliczny NaOH lub Na_2CO_3 , aby podnieść pH układu reakcyjnego do ok. 10. Ogrzewanie autoklawu do temperatury 250°C przez 10 dni prowadzi do otrzymania zielonej zawiesiny tytanianu kobaltu CoTiO_3 . Stosując taką samą metodę nie udało się natomiast otrzymać tytanianu niklu NiTiO_3 , z uwagi na dużą stabilność tworzącego się w opisanych warunkach wodorotlenku niklu $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Metoda ta nie jest

również odpowiednia do otrzymywania tytanianu cynku ZnTiO_3 , ponieważ większość jonów cynku obecnych w środowisku reakcyjnym tworzy węglan cynku ZnCO_3 , co sprawia trudności w otrzymaniu czystej fazy tytanianu [100].

3.2.2. Metody strącania i współstrącania

Metody strącania fosforanów tytanu polegają na wytrąceniu osadu z roztworów soli tytanowych pod działaniem roztworu kwasu fosforowego lub roztworu fosforanu. Z kolei tytaniany otrzymuje się zwykle metodami współstrącania, w których mieszanina reakcyjna, złożona z soli tytanu i soli drugiego metalu, poddana jest działaniu czynnika strącającego o odczynie zasadowym, jak np. roztwór amoniaku czy wodorotlenku sodu. Produkty otrzymane metodami strącania i współstrącania są przeważnie amorficzne lub słabo wykrytalizowane.

Strącanie z roztworów soli chlorkowych tytanu(IV)

Większość badaczy, otrzymujących fosforany tytanu metodą strącania, używa jako substraty roztwory czterochlorku tytanu TiCl_4 i kwasu ortofosforowego H_3PO_4 o różnych stężeniach. Połączone roztwory są mieszane w sposób ciągły, w temperaturze 80°C . Otrzymany produkt przemywa się wodą do momentu, aż pH zawiesiny produktu w wodzie wzrośnie do ok. 4, a następnie suszy w temperaturze pokojowej. Otrzymane w tej reakcji fosforany tytanu są amorficzne [101]. Inni badacze [102], używając tych samych reagentów i wydłużając czas reakcji do 4 dni, otrzymali krystaliczny $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Układ był ogrzewany do temperatury 60°C i mieszany periodycznie.

A. Murugan oraz współpracownicy [52] otrzymali metodą współstrącania tytanian niklu NiTiO_3 . W tym celu do połączonych roztworów wodnych azotanu niklu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i czterochlorku tytanu TiCl_4 badacze wkroplili roztwory węglanu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i wodorotlenku amonu NH_4OH , co spowodowało wytrącenie osadów węglanu niklu NiCO_3 i wodorotlenku tytanu $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Tak utworzony prekursor odfiltrowano i wysuszono, a następnie kalcynowano w temperaturze 800°C uzyskując czystą fazę NiTiO_3 .

Strącanie z roztworów soli siarczanowych tytanu(IV)

Substratami do otrzymania fosforanów tytanu są w tej metodzie zazwyczaj roztwory siarczanu tytanu TiOSO_4 i kwasu ortofosforowego H_3PO_4 . L. Gerasimova i współpracownicy [103] otrzymali amorficzne uwodnione fosforany tytanu dodając roztwór

H₃PO₄ do roztworu TiOSO₄ przy zmieniającym się stosunku molowym TiO₂:P₂O₅=1:(1-10). Reakcję prowadzono w temperaturze ok. 100°C przez 2 h.

Za pomocą metody współstrącania otrzymano również tytanian niklu NiTiO₃, stosując następującą procedurę. W pierwszym etapie, podczas miareczkowania pehametrycznego, z roztworów wodnych NiSO₄ i Ti(SO₄)₂ o stężeniu 0,5 M wytrącono prekursor tytanianu niklu. Odczynnikami strącającymi były połączone 1 M roztwory NaOH i NH₄OH. Po kalcynacji osadu w temperaturze 1200°C otrzymano czysty NiTiO₃ [67].

Strącanie utleniające z roztworów soli tytanu(III)

W tej metodzie substratem tytanowym jest zazwyczaj roztwór tróchlorku tytanu TiCl₃, który po połączeniu z roztworem kwasu H₃PO₄ utleniany jest czystym tlenem lub tlenem powietrza. Niektórzy badacze przygotowują roztwory tytanu(III) rozpuszczając metaliczny, sproszkowany tytan w roztworach H₃PO₄ o stężeniach 5-17 M, w temperaturze 100-120°C [104].

R. Farias i współpracownicy [105] otrzymali krystaliczny α-Ti(HPO₄)₂·H₂O łącząc 15% roztwór TiCl₃ z 85% roztworem H₃PO₄. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temperatury 60°C przez okres 4 dni. W tym czasie zachodziło powolne utlenianie jonów Ti³⁺ tlenem powietrza. Otrzymany produkt oddzielono od fazy ciekłej przez odwirowanie, odmyto wodą destylowaną do pH 3,5-4 i wysuszono w temperaturze 40°C. Inni badacze [106], stosując takie same reagenty, ustalili że tworzeniu dobrze wykrystalizowanego α-Ti(HPO₄)₂·H₂O sprzyja wzrost czasu reakcji do 7 dni, temperatury do 100°C oraz stężenia H₃PO₄ do 10 M. Gdy używa się stężonego H₃PO₄ (16-17M), a mieszanina reakcyjna jest utleniana powietrzem, tworzy się w ciągu 12-18 h faza γ-Ti(H₂PO₄)(PO₄)·2H₂O. Jeśli powietrze zostanie zastąpione tlenem czas reakcji maleje do 3-5 h. Jednak gdy warunki syntezy zostaną zmienione poprzez podniesienie temperatury do 140-170°C, utlenianie zachodzi jednocześnie z odszczepieniem wody i tworzy się TiP₂O₇.

Strącanie z roztworów fluoro- lub peroksokompleksów tytanu(IV)

Metodę bezpośredniego strącania krystalicznych fosforanów tytanu(IV) z roztworów kompleksu fluorotytanowego, za pomocą H₃PO₄, zaproponowali w 1968 roku G. Alberti i E. Torracca [71]. W metodzie tej do środowiska reakcyjnego wprowadza się wraz z kwasem HF jony fluorkowe, które mają działanie kompleksujące wobec jonów tytanu. Substratem tytanowym jest zazwyczaj roztwór TiCl₄. Wolny rozkład fluorokompleksu tytanowego, zachodzący podczas odparowywania kwasu HF w temperaturze 60-80°C, prowadzi do

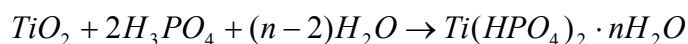
utworzenia krystalicznego fosforanu tytanu. Stopień krystaliczności i rozmiar krystalitów jest determinowany przez szybkość odparowania kwasu fluorowodorowego. Jeśli proces ten trwa dłużej niż 24h uzyskuje się optymalny stopień krystaliczności i cząstki o rozmiarach rzędu kilkudziesięciu do kilkuset μm . Metoda ta jest często stosowana przez różnych badaczy [107].

Z kolei tytaniany metali przejściowych otrzymać można w oparciu o silnie zabarwione peroksokompleksy tytanu, tworzące się w wyniku działania nadtlenu wodoru na substrat tytanowy. W ten sposób otrzymano m.in. tytaniany kobaltu i niklu, stosując metodę współstrącania w łaźni lodowej z użyciem takich reagentów jak: H_2TiO_3 , H_2O_2 , NH_4OH oraz CoSO_4 lub NiSO_4 . Zaproponowana metoda wymaga użycia dużego nadmiaru H_2O_2 w stosunku do substratu tytanowego [108].

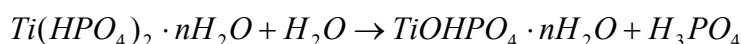
Strącanie z roztworów półproduktów przemysłowych pochodzących z rozkładu rud tytanu

Związki tytanu można otrzymać z półproduktów przemysłowych, pochodzących z rozkładu perowskitu CaTiO_3 [43], tytanitu (sfenu) CaSiTiO_5 [109,110] i ilmenitu FeTiO_3 [111]. Zawartość głównych składników takich półproduktów przedstawiono w Tabeli 3.

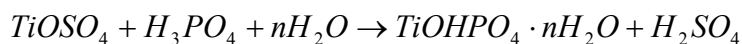
V. Ivanenko i współpracownicy [13] otrzymywali fosforany tytanu(IV) używając produktów rozkładu tytanitu, CaSiTiO_5 . Gdy zastosowanym substratem był placek tytanowo-krzemowy strącanie fosforanu tytanu, w temperaturze 140-150°C, przebiegało wg następującej reakcji:



W wyniku przemiywania wodą otrzymano wodorofosforan tytanyłu:



Gdy jako substrat tytanowy zastosowano roztwór siarczanu tytanyłu lub pohydrolityczny kwas siarkowy, reakcja strącania kwasem fosforowym w temperaturze 90°C przebiegała następująco:



Ustalono, że wszystkie półprodukty przemysłowe, pochodzące z rozkładu tytanitu, są użytecznymi substratami do otrzymywania fosforanów tytanu(IV). Natomiast na szczególną uwagę zasługuje placek tytanowo-krzemowy, który nie zawiera kwasu siarkowego i można go traktować jako syntetyczny leukoksen, w którym TiO_2 , w przeciwieństwie do naturalnego leukoksenu złożonego z rutylu, występuje w postaci anatazu.

Tabela 3. Skład chemiczny produktów rozkładu rud tytanowych

Składnik	CaSiTiO ₅			CaTiO ₃	FeTiO ₃
	Placek Ti-Si, [%wag.]	TiOSO _{4(aq)} [g/dm ³]	H ₂ SO _{4(aq)} pohydrolityczny [g/dm ³]	TiOSO _{4(aq)} [g/dm ³]	TiOSO _{4(aq)} [g/dm ³]
TiO ₂	48	160-340	12-13,5	150-250	
SiO ₂	37	<0,05	<<	-	
Fe ₂ O ₃	>0,64	1,7-7,4	< 7,4	20	100

Strącanie heterogeniczne

W metodzie tej do wodnego roztworu soli metalu wprowadza się krystaliczny anataz w postaci proszku, a następnie wkrapla się odczynnik strącający, pod wpływem którego zachodzi strącanie heterogeniczne. Otrzymany prekursor kalcynuje się w temperaturach 750-900°C. Za pomocą tej metody G. Zhou wraz z zespołem [112] otrzymał krystaliczny tytanian kobaltu CoTiO₃.

3.2.3. Metoda refluksowa (reflux method)

Metoda ta polega na długotrwałym ogrzewaniu mieszaniny reakcyjnej pod chłodnicą zwrotną, w przedziale temperatur bliskich temperaturze wrzenia układu. Metody tej często używa się w celu podniesienia krystaliczności fosforanów tytanu otrzymanych innymi sposobami. Ustalono, że krystaliczność fosforanów wzrasta wraz z czasem reakcji, a w przypadku gdy czas jest wielkością stałą – ze wzrostem stężenia kwasu fosforowego. Aby uzyskać krystality o średnicy rzędu µm wymagane jest prowadzenie reakcji dłużej niż 100 h w środowisku 10-12 M kwasu fosforowego [113].

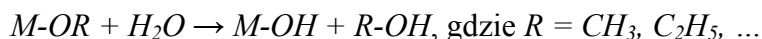
S. Roca i współpracownicy [114] otrzymali krystaliczny α-Ti(HPO₄)₂·H₂O ogrzewając pod chłodnicą zwrotną 1 g amorficznego fosforanu tytanu wraz z 40 cm³ 12 M roztworu H₃PO₄. Reakcję prowadzono przez 160 h w temperaturze 160°C.

Y. Bereznitski wraz z zespołem [115] otrzymał metodą refluksową nowy wodorofosforan Ti₂O₃(H₂PO₄)₂·2H₂O, łącząc 10 g tytanianu sodu Na₂Ti₃O₇ i 200 cm³ 2 M roztworu H₃PO₄. Mieszaninę reakcyjną ogrzewał pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 130°C przez 14 dni.

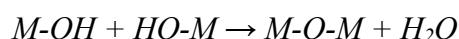
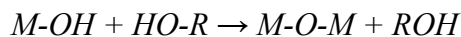
3.2.4. Metoda zol-żel

Metoda ta polega na hydrolizie i kondensacji prekursorów, którymi są alkoholany metali, roztwory koloidalne uwodnionych tlenków lub sole metali rozpuszczone odpowiednio w rozpuszczalniku organicznym lub wodzie. W pierwszym etapie syntezy następuje hydroliza

prekursora organicznego i wytworzenie reaktywnych grup M-OH. Najczęściej stosowanym prekursorem jest alkohol metalu. Reakcję można przedstawić równaniem:



Kolejną reakcją jest kondensacja, prowadząca do powstania mostków tlenowych i wytworzenia cząsteczki alkoholu lub wody:

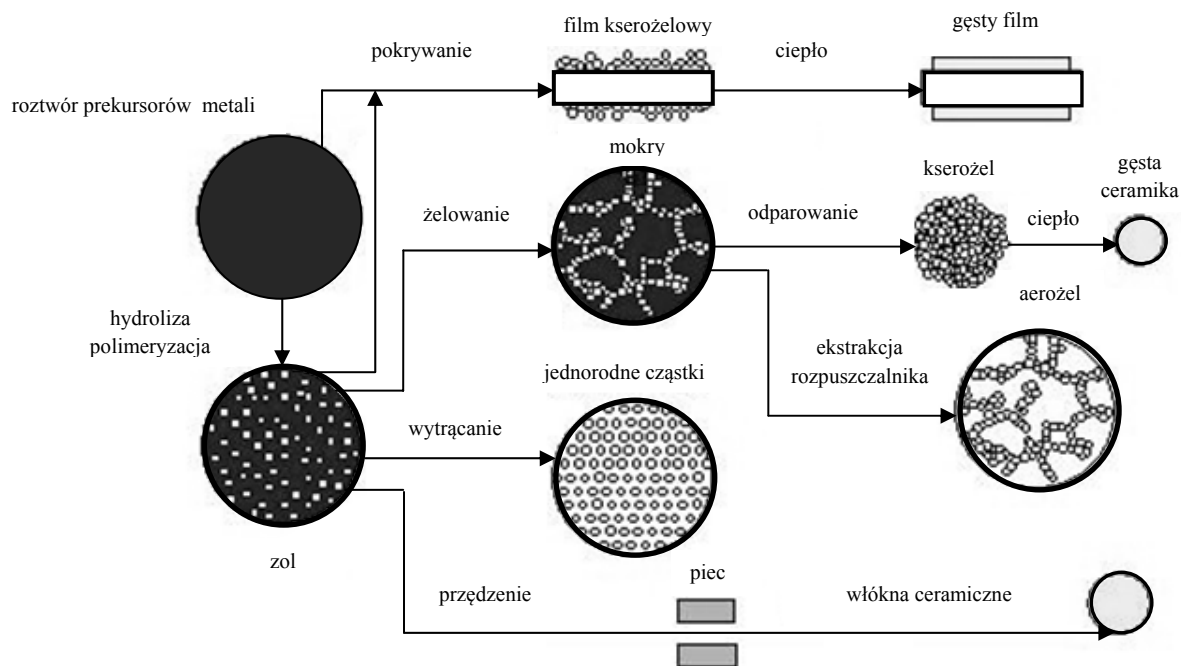


W wyniku tych reakcji, prowadzonych w środowisku wodnym z udziałem rozpuszczalników organicznych, powstają zole. Usuwanie cieczy z zoli prowadzi do powstania żeli. W zależności od sposobu suszenia uzyskuje się materiały o strukturze nieuporządkowanej typu kserożelu lub aerożelu, albo o uporządkowanej strukturze mezoporowatej [116].

Metoda zol-żel pozwala kontrolować strukturę i postać użytkową produktu od proszku, poprzez cienkie warstwy i włókna (Rys.8.), co stwarza wiele możliwości aplikacyjnych np. w katalizie heterogenicznej, biokatalizie, selektywnej separacji, adsorpcji czy medycynie. Jedną z wad tej metody jest tendencja do akumulacji zanieczyszczeń o własnościach redukujących, szczególnie węgla, w wyniku czego w produkcie finalnym mogą się pojawić kationy tytanu(III) [117]. Do wad tej metody należy również zaliczyć drogie reagenty organiczne i skomplikowany proces otrzymywania produktu wynikający z tego, że metoda zol-żel jest bardzo wrażliwa na warunki eksperymentalne, takie jak temperatura, pH i skład chemiczny roztworu, stężenie reagentów i natura rozpuszczalnika.

Substratami tytanowymi do otrzymywania fosforanów tytanu i tytanianów metodą zol-żel są najczęściej alkoholany tytanu, takie jak izopropanolan tytanu $Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$ [119-126] lub butanolan tytanu $Ti(OC_4H_9)_4$ [127-129], a także sole tytanu, głównie czterochlorek tytanu $TiCl_4$ [74]. Rzadziej używany jest koloidalny uwodniony ditlenek tytanu $TiO_2 \cdot nH_2O$ [130,131].

A. Bortun i inni [132] otrzymali metodą zol-żel amorficzny, granulowany fosforan tytanu stosując, jako roztwory wyjściowe, 1 M $TiCl_4$ i 5 M H_3PO_4 . Roztwory te schłodzono do temperatury 0-5°C, aby spowolnić formowanie się osadu fosforanowego i wkroplono do kolumny wypełnionej rozpuszczalnikiem organicznym (węglowodory alifatyczne). Podczas kontaktu roztworu z rozpuszczalnikiem tworzył się żel fosforanu tytanu. Granulki hydrożelu zostały oddzielone od rozpuszczalnika, przemyte wodą i wysuszone w temperaturze 60-80°C, w celu utworzenia kserożelu. Uzyskany produkt to wytrzymałe mechanicznie granulki o średnicy 0,25-2,0 mm.



Rys.8. Schemat przemian możliwych do wykonania w metodzie zol-żel [118]

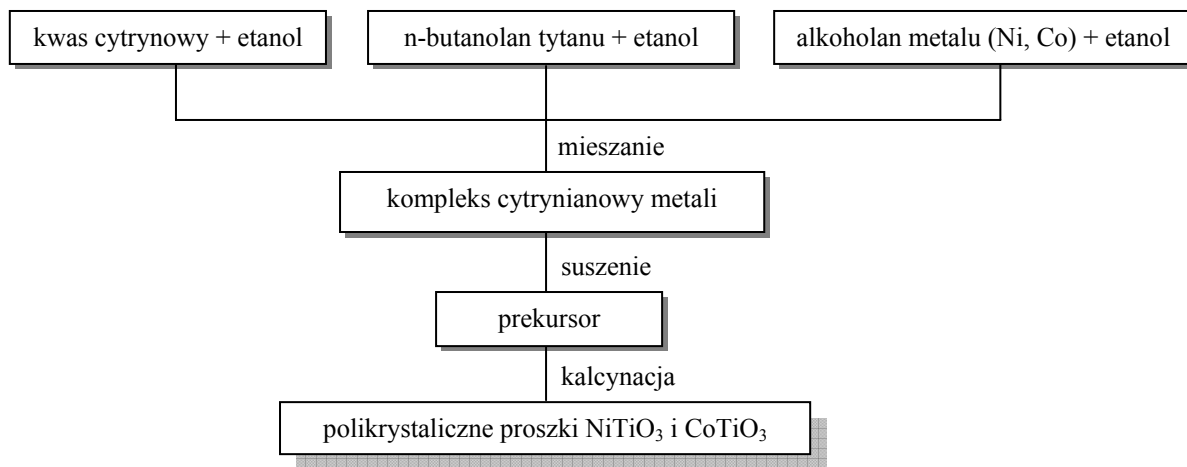
N. Dharmaraj i współpracownicy [133] otrzymali za pomocą metody zol-żel nanowłókna tytanianu niklu NiTiO_3 . W tym celu do roztworu octanu niklu, rozpuszczonego w etanolu, dodano kwas azotowy, pełniący rolę katalizatora oraz izopropanolan tytanu. Uformowany zol tytanianu niklu połączono z niezbędnym do elektroprzędzenia roztworem polioctanu winylu PVAC i umieszczono w strzykawce, znajdującej się pomiędzy dwiema elektrodami. Przyłożone napięcie 15 kV spowodowało przędzenie włókien złożonych z tytanianu niklu i PVAC. W wyniku kalcynacji w temperaturze 1000°C , otrzymano czyste nanowłókna NiTiO_3 o średnicy 150-200 nm.

Niektórzy badacze do roztworu wyjściowego wprowadzają dodatkowo roztwory surfaktantów, jako czynników formujących strukturę produktu poprzez kontrolowanie wzrostu jego krystalitów. Najczęściej stosowane surfaktanty to: bromek cetylotrimetyloamoniowy CTAB [134] i eter oktylofenolowy glikolu polietylenowego, np. Triton X100 [135]. Surfactanty usuwane są z produktu finalnego metodą ekstrakcji lub poprzez kalcynację.

3.2.5. Metoda cytrynianowa

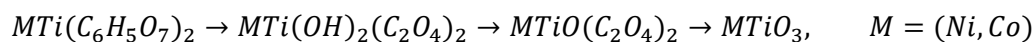
Metoda ta jest odmianą metody zol-żel i polega na wykorzystaniu kompleksujących własności kwasu cytrynowego.

Y. Lin i współpracownicy [136] otrzymali tytanian niklu i tytanian kobaltu za pomocą metody cytrynianowej, przedstawionej w postaci schematu na Rys.9.



Rys.9. Otrzymywanie tytanianów NiTiO₃ i CoTiO₃ metodą cytrynianową [136]

W pierwszym etapie badacze rozpuścili alkoholany metali (tytanu i niklu/kobaltu) w etanolu i mieszały ze sobą w stosunku molowym Ti:Ni/Co=1:1. Do tak przygotowanego roztworu wprowadzili kwas cytrynowy. Badacze ustalili, że reakcja tworzenia organicznych prekursorów tytanianów przebiegała następująco:



Uformowane osady prekursorów tytanianów zostały wysuszone w temperaturze 70°C. Po przeprowadzeniu kalcynacji, w przedziale temperaturowym 300-900°C, otrzymano czyste fazy tytanianów NiTiO₃ i CoTiO₃.

3.2.6. Metoda Pechini'ego

Metoda ta jest bardzo zbliżona do metody cytrynianowej i również polega na formowaniu kompleksów metali za pomocą czynnika chelatującego, którym jest najczęściej kwas cytrynowy. Następnie dodaje się alkohol polihydroksylowy, np. glikol polietylenowy i przeprowadza reakcję poliestryfikacji, mającą na celu utworzenie połączeń między związkami kompleksowymi metali i żelowanie mieszaniny reakcyjnej. Po wysuszeniu i kalcynacji, podczas której następuje rozkład termiczny związków organicznych, otrzymuje się homogeniczne proszki odpowiednich tlenków.

S. Souza i współpracownicy [137] użyli metody Pechini'ego do otrzymania tytanianu cynku Zn₂TiO₄. W pierwszym etapie syntezy rozpuścili w wodzie kwas cytrynowy i otrzymany roztwór ogrzali do temperatury ok. 70°C. Następnie wkraplali izopropanolan

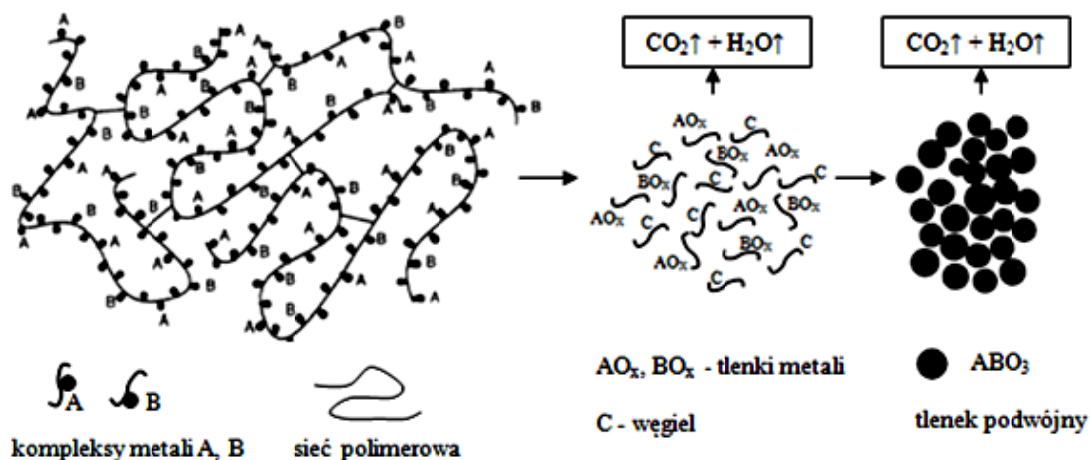
tytanu mieszając aż do uzyskania klarownego, transparentnego roztworu cytrynianu tytanu. Do roztworu tego dodali roztwór wodny azotanu cynku i kwas cytrynowy, a także wodę amoniakalną, aby zapewnić odpowiedni odczyn układu reakcyjnego. Ostatnim dodanym składnikiem był glikol etylenowy. Po połączeniu wszystkich reagentów podniesiono temperaturę układu do 110°C, co spowodowało tworzenie się żelu polimerowego. Po wysuszeniu otrzymany prekursor proszkowy kalcynowano w temperaturach z przedziału 500-1000°C.

3.2.7. Metoda polimerowa

Metoda polimerowa jest to zmodyfikowana metoda zol-żel, w której dodatkowym reagentem jest spoiwo polimerowe. Metoda ta pozwala na homogeniczne rozprowadzenie kationów metali w strukturze matrycy polimerowej i obniżenie temperatury kalcynacji prekursorów organicznych, co redukuje stopień zaglomerowania produktu końcowego.

D. Ibrahim wraz z zespołem [138] badał otrzymywanie metodą polimerową tytanianu glinu Al_2TiO_5 . Jako spoiwo polimerowe zastosował żywicę mocznikowo-formaldehadową utworzoną z mocznika, formaldehydu i glikolu etylenowego, zmieszanych w stosunku 1:2:2. Inni badacze [139], używając jako spoiwa etylocelulozy i butylokarbitolu, otrzymali tytanian cynku ZnTiO_3 . Do utworzenia czystej fazy tego tytanianu wystarczyła temperatura kalcynacji wynosząca 400°C, dzięki czemu tytanian cechował się dużą powierzchnią właściwą wynoszącą 106 m²/g.

Schemat otrzymywania tlenków typu ABO_3 za pomocą metody polimerowej przedstawiono na Rys.10.

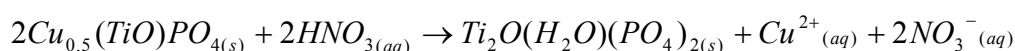


Rys.10. Otrzymywanie tlenków ABO_3 metodą polimerową [116]

3.2.8. Wymiana jonowa

Metoda ta jest często stosowana do otrzymywania fosforanów tytanu. Prekursorami stosowanymi w tej metodzie są fosforany tytanu domieszkowane kationami metali.

S. Benmokhtar i inni [140] otrzymali uwodniony fosforan tytanu $Ti_2O(H_2O)(PO_4)_2$, stosując jako substrat tytanowy, zawiesinę $Cu_{0,5}(TiO)PO_4$ w rozcieńczonym wodnym roztworze HNO_3 . Proces wymiany jonowej prowadzono przez 72 h w autoklawie, w temperaturze $230^\circ C$ pod ciśnieniem autogenicznym. Fosforan tytanu utworzono zgodnie z reakcją:



Szczególnie dużo prac poświęconych jest otrzymywaniu, na drodze wymiany jonowej, fosforanów tytanu domieszkowanych jonami metali przejściowych. Można je opisać wieloma wzorami ogólnymi, m.in.: $MTi_2(PO_4)_3$, $MTiOPO_4$, $M_5Ti(PO_4)_3$ [141,142].

3.2.9. Metody osadzania z fazy gazowej CVD i MOCVD

Metoda CVD (chemical vapor deposition) i metoda MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition) polegają na rozkładzie gazowego prekursora i osadzeniu na odpowiednim podłożu cienkiej warstewki utworzonego produktu stałego. Substratami są tu substancje w stanie gazowym. W metodzie CVD używane są głównie wodoroki i chlorki metali, a w metodzie MOD związki metaloorganiczne. Są one wprowadzane do reaktora za pomocą gazów nośnych obojętnych, takich jak argon czy hel lub też przy użyciu gazów biorących udział w reakcji, jak np. wodór, amoniak czy metan.

W opisywanych metodach stosuje się przeważnie dwa typy układów reakcyjnych. Jednym z nich jest tzw. układ „cold wall” czyli zimny gaz-gorące podłoże. W układzie tym ogrzewana jest podkładka krystalizacji, na której osadza się film produktu, natomiast ściany reaktora pozostają zimne. W drugim typie układu, tzw. „hot wall”, czyli gorący gaz-gorące podłoże, ogrzewana jest zarówno podkładka jak i ściany reaktora, dlatego warstewki produktu mogą się osadzać w obydwu tych miejscach.

D. Kuo i W. Tseng [143] zastosowali niskociśnieniową metodę CVD do osadzania amorficznych filmów fosforanu tytanu z układu czteroskładnikowego $TiCl_4/P(OCH_3)_3/CO_2/H_2$ w temperaturze $350-500^\circ C$. Szybkość przepływu $TiCl_4$ i $P(OCH_3)_3$ kontrolowano regulując przepływ argonu, stosowanego jako gaz nośny. Badania wykazały, że na wzrost warstewki filmu niekorzystnie wpływają duże ilości $TiCl_4$ i H_2 . Natomiast wysoka temperatura osadzania zwiększa szybkość wzrostu warstewki.

3.2.10. Metoda rozkładu metaloorganicznego MOD

Metoda MOD (metalloorganic decomposition) polega na osadzaniu z fazy ciekłej cienkich warstewek prekursorów metali, które poddaje się kalcynacji uzyskując filmy odpowiednich tlenków.

Z. Chen i współpracownicy [56] utworzyli za pomocą metody MOD filmy tytanianu cynku. W tym celu roztwór, złożony z izopropanolanu tytanu i soli cynkowej kwasu 2-etyloheksanowego, nanieśli na płytki krzemowe. Kolejnym etapem była kalcynacja ciekłych prekursorów osadzonych na płytkach, w wyniku czego otrzymano cienkie filmy tytanianów cynku, wykazujących podwyższoną aktywność katalityczną i znacznie lepszą stabilność w stosunku do tytanianów cynku w postaci proszkowej.

3.2.11. Samorzutne spalanie

Metoda ta polega na wprowadzeniu do układu reakcyjnego substancji stanowiącej paliwo a następnie przeprowadzeniu reakcji samorzutnego spalania, którą inicjuje podwyższona temperatura.

Y. Ni wraz z zespołem [54] zastosował metodę samorzutnego spalania do otrzymania tytanianu niklu NiTiO_3 . W pierwszym etapie rozpuścił octan niklu w mieszaninie etanolu i glikolu etylenowego i dodał butanolan tytanu. Tak przygotowany roztwór został przeniesiony do lampy spirytusowej, w której paliwo stanowił tlen powietrza. Po zapaleniu knota lampy zaszła błyskawiczna reakcja spalania, w wyniku której powstał żółty osad tytanianu niklu. Produkt ten zebrano, przemyto wodą destylowaną w celu usunięcia zanieczyszczeń i suszono w temperaturze 50°C przez 5 h.

Inni badacze [144] do roztworu złożonego z azotanu glinu i propanolanu tytanu dodali mocznik $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, jako paliwo oraz azotan amonu NH_4NO_3 , jako środek pomocniczy. Reagenty podgrzano do temperatury 300°C , a gdy faza ciekła zaczęła się zagęszczać i pnieć parownicę z reagentami przeniesiono do pieca muflowego, nagrzanego do temperatury 500°C , gdzie nastąpił samozapłon. Egzotermiczna reakcja spalania mocznika dostarczyła ciepła do reakcji syntezy tytanianu glinu Al_2TiO_5 . W czasie krótszym niż 1 minuta wytworzyła się sucha, łatwo krusząca się, biała piana. Z tak otrzymanego prekursora uformowano tabletki, sprasowano je pod ciśnieniem 500 MPa i kalcynowano przez 2 h w temperaturze 1500°C .

4. CHARAKTERYSTYKA PRZEMYSŁOWYCH SUROWCÓW TYTANOWYCH

4.1. Wytwarzanie bieli tytanowej metodą siarczanową

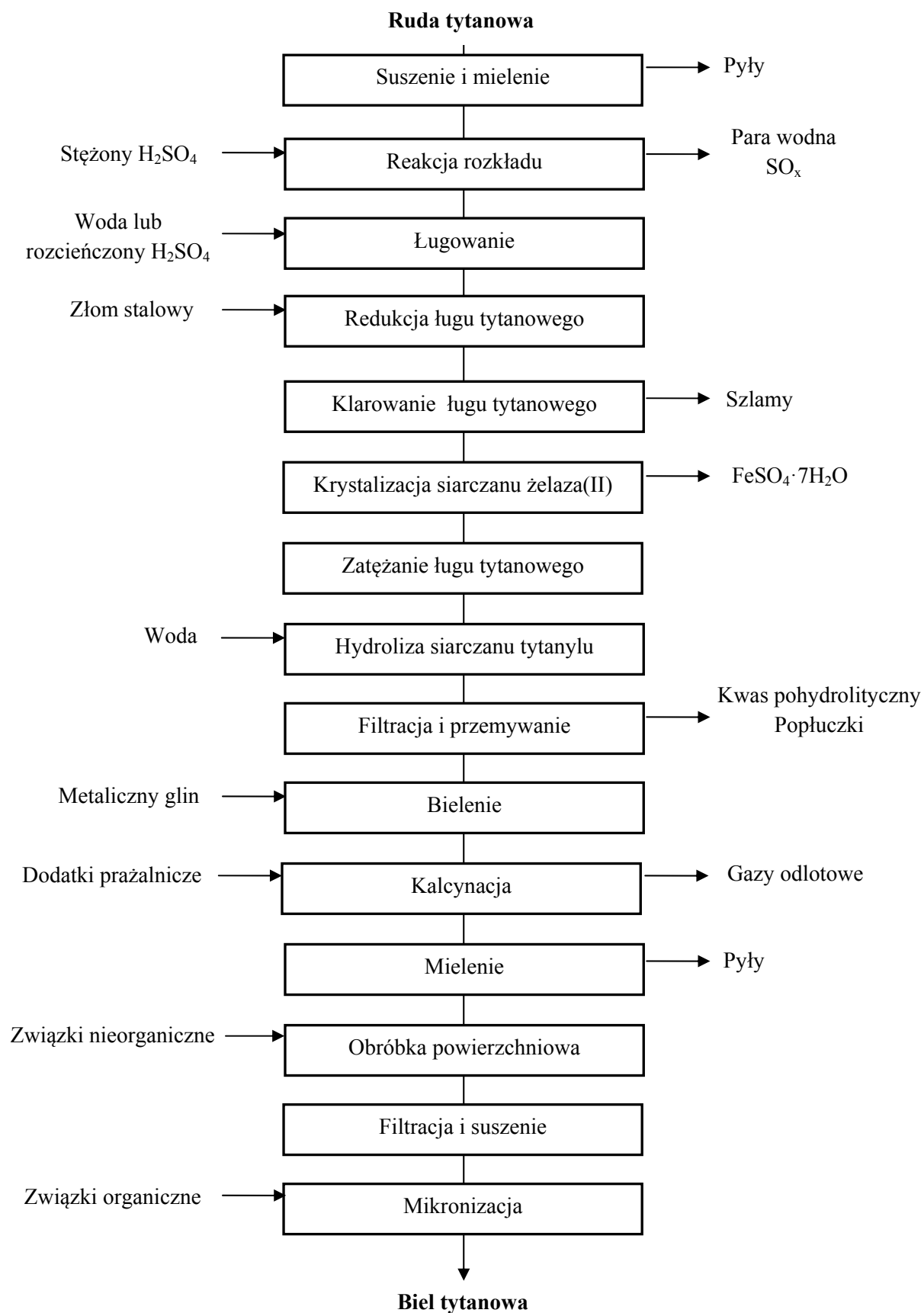
Technologia produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową składa się z dwóch części, nazwanych umownie częścią czarną, z uwagi na barwę używanego surowca i częścią białą, w odniesieniu do barwy otrzymywanego pigmentu. Schemat blokowy siarczanowej technologii wytwarzania bieli tytanowej przedstawiono na Rys.11. W pierwszym etapie procesu ilmenit lub szlakę tytanową suszy się i mieli, w celu uzyskania optymalnej wielkości cząstek surowca. Tak przygotowaną rudę tytanową miesza się ze stężonym kwasem siarkowym i inicjuje reakcję rozkładu poprzez wprowadzenie tzw. wody startowej i podgrzanie parą wodną. Podczas silnie egzotermicznej reakcji rozkładu wydzielą się para wodna i tlenki siarki, kierowane do instalacji absorpcyjnej. Otrzymany w wyniku reakcji porowaty spiek, złożony z siarczanów tytanu i żelaza oraz towarzyszących tym pierwiastkom innych metali przejściowych, jest rozpuszczany w wodzie. Powstający w ten sposób roztwór siarczanów i wodorosiarczanów metali, zwany ługiem tytanowym, poddawany jest redukcji żelazem, co powoduje utrzymanie jonów żelaza i innych zanieczyszczających metali na niskich stopniach utlenienia, umożliwiając ich łatwe wymycie w kolejnych etapach procesu. Następnie przeprowadza się tzw. klarowanie ługu tytanowego, czyli sedymentację wspomaganą dodatkiem flokulantu. Etap ten ma na celu usunięcie z roztworu siarczanu tytanu stałych zanieczyszczeń obecnych w ługu tytanowym, m.in. krzemionki i nierozpuszczalnych składników rudy.

Kolejnym etapem jest krystalizacja siedmiowodnego siarczanu żelaza(II), zwanego solą zieloną. (Operacji tej nie przeprowadza się, gdy surowcem tytanowym jest szlaka tytanowa, z uwagi na niską zawartość żelaza). Roztwór ługu tytanowego wprowadzany jest do krystalizatora próżniowego, gdzie w wyniku rozprężenia obniża się jego temperatura i następuje krystalizacja soli zielonej. Wykrystalizowaną sól oddziela się od roztworu za pomocą filtracji klarującej na prasach ciśnieniowych, przemywa i kieruje do dalszego wykorzystania w produkcji koagulantów stosowanych do oczyszczania ścieków i wód.

Po oddzieleniu soli zielonej roztwór siarczanu tytanu poddawany jest zateżnieniu, w celu uzyskania optymalnej koncentracji soli tytanu, wynoszącej ok. 200 g/dm³, w przeliczeniu na TiO₂. Zateżnianie prowadzone jest przez odparowanie pod obniżonym ciśnieniem w wyparkach próżniowych. Następnym etapem jest hydroliza termiczna siarczanu tytanu, która polega na rozcieńczeniu roztworu i utrzymywaniu go w temperaturze wrzenia, co prowadzi do wytrącenia uwodnionego ditlenku tytanu. Świeżo strącony osad kierowany

jest na filtry Moora, gdzie następuje jego oczyszczanie w wyniku dwustopniowego odmywania. Wydzielony w etapie pierwszej filtracji i odmywania roztwór kwasu siarkowego i siarczanów metali przejściowych, zwany kwasem pohydrolitycznym, jest uciążliwym odpadem produkcyjnym wymagającym zagospodarowania. W Zakładach Chemicznych „Police” SA została wdrożona technologia regeneracji kwasu siarkowego z odpadowego kwasu pohydrolitycznego. Odzyskany kwas siarkowy jest zwracany do procesu, a także wykorzystywany do produkcji kwasu fosforowego stosowanego do wytwarzania nawozów fosforowych. Pomiedzy dwoma etapami odmywania zawiesiny uwodnionego ditlenku tytanu stosowany jest dodatkowo, dla podniesienia skuteczności odmywania, tzw. proces bielenia. Polega on na wprowadzeniu do zawiesiny TiO_2 metalicznego glinu i redukcji jonów metali przejściowych, m.in. Fe^{3+} , V^{5+} , Mn^{6+} , Cr^{6+} , wodorem in statu nascendi do łatwo wymywanych jonów o niskim stopniu utlenienia, odpowiednio Fe^{2+} , V^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} .

Część biała technologii siarczanowej rozpoczyna się od kalcynacji pasty ditlenku tytanu wzbogaconej zarodkami fazy rutyłowej i dodatkami prażalniczymi. W wyniku kalcynacji w piecach obrotowych koloidalny ditlenek tytanu przechodzi kolejno etapy suszenia, dehydratacji i desulfuryzacji. W zależności od temperatury kalcynacji otrzymanym produktem jest krystaliczny anataz lub rutył. Produkty te, po schłodzeniu, mielone są na sucho w młynach Raymonda, a następnie kierowane do disolwerów, gdzie w obecności środków dyspergujących następuje zwilżenie cząstek ditlenku tytanu i uzyskanie jednolitej zawiesiny, którą mieli się na mokro w młynach perłkowych. Kolejnym etapem jest obróbka powierzchniowa, mająca na celu ukształtowanie własności użytkowych pigmentu. Polega ona na powlekaniu cząstek ditlenku tytanu warstwami związków nieorganicznych, takich jak uwodnione tlenki glinu, cyrkonu i krzemu, które poprawiają dyspergowalność i odporność bieli tytanowej na czynniki atmosferyczne. Po obróbce powierzchniowej zawiesinę ditlenku tytanu odmywa się, filtruje i suszy w suszarniach rozpyłowych, co zapobiega wtórnej aglomeracji cząstek. Końcowym etapem produkcji bieli tytanowej jest mikronizacja w parowych młynach strumieniowych. Etap ten jest połączony z obróbką organiczną takimi związkami jak polialkohole, aminy, silany i siloksany, które poprzez adsorpcję na powierzchni cząstek pigmentu dodatkowo zapewniają jego dobrą zwilżalność i dyspergowalność [145,146].



Rys.11. Schemat blokowy produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową [147]

4.1.1. Otrzymywanie i właściwości ługu tytanowego

W technologii produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową ług tytanowy powstaje przez rozpuszczenie w wodzie lub rozcieńczonym roztworze kwasu siarkowego produktów reakcji rozkładu ilmenitu. Reakcja ta przebiega zgodnie z poniższym równaniem:

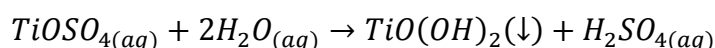


Otrzymany roztwór siarczanów i wodorosiarczanów metali, zwany ługiem tytanowym, ma postać oleistej, brązowo-czarnej cieczy. Gęstość ługu wynosi ok. 1,6 g/cm³, a stężenie wolnego kwasu siarkowego mieści się w przedziale 200-300 g/dm³. Głównymi składnikami ługu tytanowego są siarczany tytanu i żelaza, dlatego można go traktować jako roztwór TiOSO_{4(aq)}-FeSO_{4(aq)}-Fe₂(SO₄)_{3(aq)}-H₂SO_{4(aq)}.

Ług tytanowy jest niestabilny, co wyklucza jego dłuższe przechowywanie. Z roztworu tego, na skutek hydrolizy siarczanu tytanu, wytrąca się uwodniony ditlenek tytanu. Przedwcześnie hydrolizie można zapobiec poprzez utrzymywanie odpowiedniej kwasowości roztworu. Wpływ na stabilność ługu mają również takie parametry jak temperatura, stężenie tytanu i obecne w roztworze zanieczyszczenia [148].

4.1.2. Otrzymywanie i właściwości uwodnionego ditlenku tytanu

W metodzie siarczanowej produktem hydrolizy siarczanu tytanu jest amfoteryczny hydroksytlenek tytanu TiO(OH)₂, zwany także kwasem metatytanowym H₂TiO₃ lub uwodnionym ditlenkiem tytanu TiO₂·H₂O. Hydroliza siarczanu tytanu przebiega zgodnie z reakcją:



Uwodniony ditlenek tytanu jest to biały osad rozpuszczalny w gorących, stężonych roztworach kwasów HF, HCl i H₂SO₄ oraz w roztworach mocnych zasad. Z uwagi na dużą powierzchnię właściwą znajduje zastosowanie jako adsorbent i katalizator. Jest dużo bardziej reaktywny od ditlenku tytanu, dlatego jest użytecznym substratem do produkcji innych związków tytanu, np. tytanianów. Pasta uwodnionego ditlenku tytanu ma własności tiksotropowe - pod wpływem wibracji, mechanicznego mieszania lub przy podawaniu rurami staje się płynna. Pozwala to na rozpyłowe suszenie pasty [148].

5. CHARAKTERYSTYKA STOSOWANYCH METOD BADAWCZYCH

5.1. Metody analizy ilościowej

W niniejszej pracy poszczególne pierwiastki oznaczono metodami miareczkowymi oraz spektrofotometrycznymi. Metody analizy miareczkowej (wolumetrycznej) polegają na dodawaniu do roztworu, zawierającego oznaczany składnik, roztworu titranta o znanym stężeniu (mianie). Punkt miareczkowania, w którym oznaczany składnik przereagował stechiometrycznie z dodawanym titrantem, nazywany jest punktem równoważnikowym miareczkowania (PR). Punkt ten wyznacza się doświadczalnie i wówczas jest on nazywany punktem końcowym miareczkowania (PK). Najczęściej PK wyznacza się metodą wizualną, poprzez wprowadzenie do oznaczanego roztworu wskaźnika miareczkowania, zmieniającego barwę odpowiednio do zmian zachodzących w miareczkowanym roztworze. PK miareczkowania można także wyznaczyć metodami instrumentalnymi, np. potencjometrycznie lub konduktometrycznie [149].

Analiza ilościowa metodami spektrofotometrycznymi polega na przeprowadzeniu oznaczanego pierwiastka w barwny kompleks z odpowiednio dobranym odczynnikiem kolorymetrycznym i zmierzeniu absorbancji badanego roztworu przy określonej długości fali światła.

5.1.1. Oznaczenie kwasu siarkowego (VI)

Roztwór kwasu siarkowego miareczkuje się roztworem wodorotlenku sodu wobec wskaźnika alkacymetrycznego, np. oranżu metylowego, którego barwa zależy od pH badanego roztworu. Zasada oznaczenia polega na reakcji zobojętnienia jonów H_3O^+ jonami OH^- :

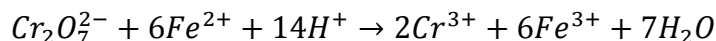


W przypadku, gdy roztwór badany jest zabarwiony lub mętny, co uniemożliwia wyznaczenie PK metodą wizualną, stosuje się metodę potencjometryczną. Polega ona na mierzeniu przyrostów pH badanego roztworu, następujących wskutek dozowania titranta. Osiągnięcie PK miareczkowania sygnalizuje gwałtowny skok pH roztworu [149,150].

5.1.2. Oznaczenie żelaza(II) i żelaza całkowitego

Żelazo(II) oraz żelazo całkowite oznacza się metodą chromianową, zaliczaną do metod redoksometrycznych. Titrantem jest tu mianowany roztwór dichromianu potasu $K_2Cr_2O_7$. Jony dichromianowe, w środowisku kwaśnym, redukują się do zielonych jonów

chromu(III) utleniając przy tym jony żelaza(II). Reakcję utleniania jonów żelaza(II) przez jony dichromianowe przedstawia równanie:

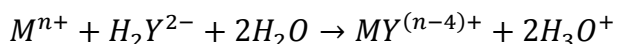


Miareczkowanie roztworem dichromianu przeprowadza się najczęściej w środowisku kwasu solnego. Do miareczkowanego roztworu dodaje się także kwasu fosforowego, aby związać w kompleks powstające w czasie miareczkowania jony żelaza(III). Zapobiega to tworzeniu się barwnych, chlorkowych kompleksów żelaza(III) i powoduje obniżenie potencjału utleniającego układu Fe(III)/Fe(II), dzięki czemu uzyskuje się wyraźniejszy punkt końcowy miareczkowania. Stosowanym w tej metodzie wskaźnikiem jest sól disodowa kwasu difenyloaminosulfonowego, która w PK miareczkowania zmienia barwę z zielonej na fioletową.

Aby oznaczyć żelazo całkowite, zawarte w roztworze, należy zredukować jony żelaza(III) do żelaza(II). Redukcję przeprowadza się za pomocą chlorku cyny(II), a nadmiar wprowadzonego reduktora utlenia się chlorkiem rtęci(II). Zawartość żelaza(III) oblicza się z różnicy pomiędzy oznaczonym żelazem całkowitym i żelazem(II) [149].

5.1.3. Oznaczenie kobaltu(II), niklu(II), cynku(II)

Do oznaczenia jonów kobaltu(II), niklu(II) i cynku(II) stosuje się metodę kompleksometryczną. Polega ona na dodaniu do badanego roztworu rozpuszczalnej w wodzie soli disodowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego, oznaczanej jako Na_2H_2Y lub, dla uproszczenia, EDTA. Sól Na_2H_2Y reaguje z jonami metali wielowartościowych M, w stosunku 1:1, tworząc rozpuszczalne kompleksy chelatowe.



Jako wskaźników kompleksometrycznych (indykatorów), używa się substancji organicznych, które w określonych warunkach miareczkowania tworzą z oznaczanym jonem metalu barwny kompleks. Wskaźnik zostaje uwolniony z kompleksu z metalem w PK miareczkowania i ma wówczas inną barwę niż kompleks lub jest bezbarwny. W końcowym etapie miareczkowania roztworem EDTA zachodzi reakcja:

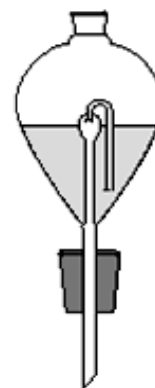


Jony kobaltu(II) i jony niklu(II) miareczkuje się wobec mureksydu do zmiany barwy z żółtej na fioletową. Z kolei jony cynku(II) miareczkuje się w obecności czerni eriochromowej T. Koniec miareczkowania następuje przy zmianie barwy wskaźnika z fioletowej na niebieską [149,150].

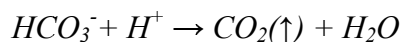
W przypadku, gdy badane próbki zawierają jony żelaza, należy je najpierw utlenić do jonów Fe^{3+} , a następnie wytrącić z roztworu za pomocą wody amoniakalnej i odfiltrować.

5.1.4. Oznaczenie tytanu(IV)

Oznaczenie tytanu(IV) metodą miareczkową polega na zredukowaniu jonów czterowartościowych do trójwartościowych w roztworze kwaśnym i miareczkowaniu za pomocą roztworu alunu żelazowo-amonowego. Zakwaszenie badanej próbki ma na celu zapobiec hydrolizie soli tytanu. Do redukcji jonów tytanu(IV) używa się sproszkowanego, metalicznego glinu. Reakcja redukcji przebiega gwałtownie z wydzieleniem dużej ilości gazowego wodoru. Zredukowany roztwór ma kolor fioletowy, pochodzący od jonów tytanu(III). W celu zabezpieczenia roztworu przed kontaktem z powietrzem na kolbę z roztworem nakłada się wentyl Contata-Göckla (Rys.12.), zawierający nasycony roztwór wodorowęglanu sodu NaHCO_3 . Obniżające się, podczas chłodzenia kolby, ciśnienie powoduje zasysanie części roztworu NaHCO_3 do wnętrza kolby i wydzielanie się CO_2 , zabezpieczającego badany roztwór przed dostępem tlenu z powietrza.



Rys.12. Wentyl Contata-Göckla [149]



Wystudzony roztwór miareczkuje się alunem żelazowo-amonowym $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wobec rodanku amonu NH_4SCN , jako wskaźnika. W PK miareczkowania następuje zmiana barwy z fioletowej na krwistoczerwoną, pochodzącą od tworzącego się podczas miareczkowania rodanku żelaza(III) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ [151].

5.1.5. Oznaczenie fosforu(V)

Jony ortofosforanowe PO_4^{3-} w roztworze kwaśnym tworzą, w obecności molibdenianu amonu, heteropolikwas molibdenofosforowy $\text{H}_7\text{P}(\text{MoO}_2)_2\text{O}_4$ o żółtym zabarwieniu. Pod wpływem substancji redukujących, jak np. chlorku cyny(II) SnCl_2 związek ten przechodzi w błękit fosforomolibdenowy oznaczany spektrofotometrycznie przy długości fali 625 nm.

Fosforany skondensowane, takie jak meta- czy pirofosforany nie reagują z molibdenianem amonu, dlatego przed wykonaniem oznaczenia muszą być przeprowadzone w ortofosforany. W tym celu badaną próbkę ogrzewa się do wrzenia przez ok. 1 h w środowisku 2,5 n kwasu siarkowego [150,152].

5.1.6. Oznaczenie glinu(III)

Jony Al^{3+} w środowisku słabo kwaśnym reagują z eriochromacyjaniną R, tworząc fioletowo-czerwony kompleks, stanowiący podstawę do spektrofotometrycznego oznaczania glinu. Optymalne pH roztworu dla reakcji barwnej wynosi 6,1-6,2. Tak wąski zakres pH uzyskuje się za pomocą buforu octanowego. Jeśli oznaczane próbki zawierają jony żelaza(III) wówczas do środowiska reakcyjnego wprowadza się dodatkowo kwas askorbinowy, służący do ich zredukowania. Absorbancję barwnego kompleksu mierzy się przy długości fali 535 nm [152].

5.2. Metody analizy instrumentalnej

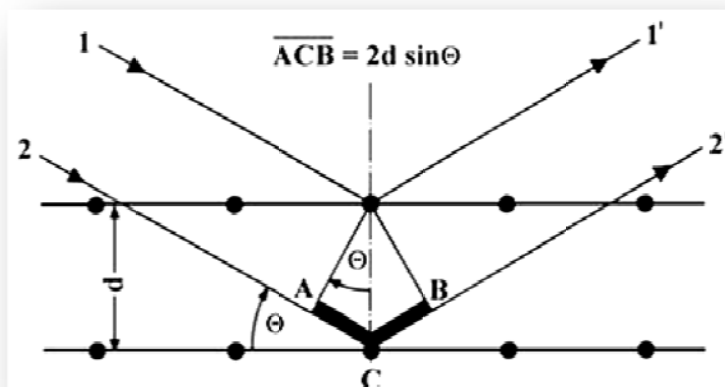
Własności użytkowe otrzymanych produktów analizowano przy pomocy metod instrumentalnych. Skład fazowy próbek zbadano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej i spektroskopii w podczerwieni. Przemiany termiczne, zachodzące w próbkach, analizowano przy użyciu połączonych metod termogravimetrycznej i różnicowej analizy termicznej. Powierzchnię właściwą oznaczono metodą izoterm adsorpcji BET. Do oceny morfologii próbek zastosowano metodę skaningowej spektroskopii elektronowej. Z kolei własności magnetyczne próbek zmierzono za pomocą magnetometru SQUID. Parametry barwy próbek oznaczono metodą kolorymetryczną i sklasyfikowano w systemie CIE $L^*a^*b^*$. Zbadano także trwałość barwy próbek w warunkach przyspieszonego starzenia światłem, stosując tzw. xenotest.

5.2.1. Dyfrakcja rentgenowska XRD

Metoda dyfrakcji rentgenowskiej (XRD - X-Ray Diffraction) służy do identyfikacji faz krystalograficznych zawartych w próbce o nieznanym składzie, a także do ilościowego oznaczenia udziałów poszczególnych faz. Do zalet metody XRD należy możliwość badania niewielkich ilości substancji oraz nieniszczący charakter badań.

Każda substancja krystaliczna daje specyficzny i tylko jej właściwy obraz dyfrakcyjny o określonej liczbie, rozmieszczeniu i natężeniu linii dyfrakcyjnych, przy czym stosunek natężeń linii dyfrakcyjnych faz w mieszaninie zależy od ich udziałów. Większość występujących w przyrodzie substancji wykazuje budowę krystaliczną czyli składa się z atomów ułożonych w ściśle określony, uporządkowany sposób. Jeśli na materię o regularnej strukturze oddziałuje promieniowanie elektromagnetyczne o długościach fali zbliżonych do odległości międzyatomowych substancji krystalicznej (rzędu kilku Å) wówczas zachodzi

zjawisko dyfrakcji (ugięcia), polegające na sferycznym rozproszeniu promieni na atomach i następującej po nim interferencji.



Rys.13. Schemat dyfrakcji promieni rentgenowskich na sieci krystalicznej [153]

Geometria dyfrakcji promieni rentgenowskich na kryształach jest rozpatrywana jako zjawisko analogiczne do dyfrakcji światła widzialnego na siatkach dyfrakcyjnych. Istotna różnica polega jednak na tym, iż promień świetlny odbija się od powierzchni ściany kryształu, natomiast promień rentgenowski, dzięki swej przenikalności w głąb, odbija się od wielkiej liczby równoległych płaszczyzn, należących do tej samej rodziny. Wzmocnienie odbitych fal następuje w tych kierunkach, w których są one zgodne w fazie. Sumaryczna fala odbita daje mierzalny efekt nazywany odbiciem interferencyjnym lub odbiciem Bragga. Warunki, jakie muszą być spełnione, aby efekt ten wystąpił określa prawo Bragga, mówiące że różnice dróg promieni odbitych od płaszczyzn atomowych należących do tej samej rodziny muszą być dokładnie równe wielokrotności długości fali [153-155]. Prawo Bragga wyraża równanie:

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

gdzie:

d - odległość między sąsiednimi płaszczyznami atomowymi [Å]

θ - kąt dyfrakcji [°]

λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego [Å]

n - liczba naturalna

Badanie metodą XRD wykonuje się nanosząc sproszkowaną próbkę na płytkę szklaną i poddając ją działaniu promieni rentgenowskich. W trakcie badania rejestrowane są położenia katowe oraz natężenia odbić dyfrakcyjnych od różnych grup płaszczyzn sieciowych. Wśród dużej liczby przypadkowo zorientowanych kryształitów w próbce zawsze

znajdą się takie, których orientacja spełni warunek Bragga dla określonych grup płaszczyzn sieciowych. Odbicia dyfrakcyjne pochodzące z różnych krystalitów, ale od tej samej rodziny płaszczyzn leżą zawsze na jednym stożku wyznaczonym przez promienie odbite pod kątem 2θ w stosunku do promienia padającego. Odbicia pochodzące od różnych rodzin płaszczyzn sieciowych, mających inne odległości międzypłaszczyznowe, tworzą osobne stożki o innych wartościach kąta 2θ . Analiza otrzymanych danych polega na porównaniu obrazu dyfraktometrycznego badanej próbki z obrazami jednofazowych materiałów wzorcowych pochodzących z bazy danych doświadczalnych.

W niniejszej pracy skład fazowy próbek badano za pomocą dyfraktometru Philips PW 1710, z zastosowanym promieniowaniem Cu K α , w zakresie kąta 2θ od 10 do 100°. Badania wykonano w Zakładzie Chemii Fizycznej i Podstaw Ochrony Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego.

5.2.2. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera FTIR

Metoda spektroskopii w podczerwieni (IR - infrared spectroscopy) polega na absorpcji promieniowania podczerwonego przez cząsteczki badanego związku, co powoduje zmiany ich energii oscylacyjnej i rotacyjnej. Promieniowanie podczerwone obejmuje szeroki zakres długości fali od 0,8-500 μm i dzieli się na trzy obszary: podczerwieni bliskiej, właściwej i dalekiej. Związki chemiczne zwykle absorbują tylko część promieniowania podczerwonego, dlatego największe znaczenie analityczne ma zakres podczerwieni właściwej MIR (mid infrared) o długości fali 2,5-25 μm .

Wiązania występujące w cząsteczce ulegają, na skutek pochłonięcia kwantu energii promieniowania podczerwonego, dwóm podstawowym typom zmian – oscylacji i deformacji. Oscylacja jest ruchem periodycznym, w czasie którego atomy na przemian oddalają się i przybliżają do siebie, co powoduje wydłużanie i skracanie wiązania z określoną amplitudą i częstotliwością. Natomiast deformacja polega na zmianie kąta między danym wiązaniem a określonym elementem cząsteczki. Energia, która może być pochłonięta przez dany układ, jest charakterystyczna dla danego typu wiązań i mas zredukowanych atomów wchodzących w skład grupy funkcyjnej związku, dlatego zakres częstotliwości promieniowania podczerwonego absorbowanego przez dany typ grup funkcyjnych (częstotliwość grupowa) bywa dość szeroki.

Za pomocą metody IR można badać próbki stałe, ciekłe i gazowe. Badana próbka pochłania, odpowiednio do swojej budowy, część promieniowania podczerwonego, a osłabiona wiązka promieniowania jest kierowana do detektora. Otrzymane w ten sposób

widmo IR jest to wykres transmitancji w funkcji liczby falowej czyli odwrotności długości fali. Interpretacja widma polega na analizie ilości, położenia i natężenia poszczególnych pasm absorpcyjnych (walencyjnych, deformacyjnych i kombinacyjnych). Widmo IR jest charakterystyczne dla danego związku chemicznego. Poprawnie przeprowadzona interpretacja widma pozwala na identyfikację poszczególnych grup, wchodzących w skład badanego związku i umożliwia analizę jakościową próbki, szczególnie w połączeniu z innymi metodami instrumentalnymi [155,156].

W niniejszej pracy widma IR zarejestrowano na spektrofotometrze Bruker FT-IR IFS 66/s, techniką pastylkowania z KBr. Technika ta polega na zmieszaniu 1 części sproszkowanej substancji stałej z 99 częściami KBr i sprasowaniu tej mieszaniny pod ciśnieniem, w celu utworzenia pastylki. Zaletą tej metody jest to, że w widmie w przedziale długości fali 2,5-14 μm nie występują pasma KBr. Rejestracja widma na spektrofotometrze typu FT-IR odbywa się przy użyciu interferometru. Wyemitowana wiązka promieniowania IR dzieli się na dwie części. Jedna z nich odbija się od nieruchomego lustra a druga od lustra poruszającego się ruchem jednostajnym, co powoduje przesunięcie w fazie. Następnie obydwie połowy wiązki interferują i padają na próbkę. Powstały interferogram jest to zapis transmitancji w funkcji czasu. Po przeprowadzeniu analizy komputerowej polegającej na obliczeniu całek Fouriera uzyskuje się końcowy zapis widma.

Badania metodą FT-IR wykonano w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu.

5.2.3. Analiza termograwimetryczna TG i różnicowa analiza termiczna DTA

Metoda termograwimetryczna (TG - thermogravimetry) polega na pomiarach zmian masy próbki umieszczonej na wadze o dużej czułości i ogrzewanej ze stałą szybkością w kontrolowanej atmosferze pieca. Wynikiem pomiaru jest termogram czyli wykres zależności masy próbki od temperatury.

Różnicowa analiza termiczna (DTA - differential thermal analysis) jest to metoda pozwalająca wykrywać efekty cieplne towarzyszące przemianom fizycznym lub reakcjom chemicznym, zachodzącym podczas ogrzewania badanej substancji. Metoda DTA polega na pomiarach różnicy temperatur próbki badanej i próbki odniesienia podczas ich ogrzewania. Ponieważ substancja wzorcowa nie podlega przemianom, którym towarzyszą efekty cieplne, mierzona różnica temperatur zależy od szybkości pochłaniania lub wydzielania ciepła przez próbkę substancji badanej. Na otrzymanym wykresie pojawiają się piki DTA, odzwierciedlające efekty cieplne, zachodzące w próbce. Wielkość każdego piku zależy od

różnicy temperatur między tygielkami z próbką badaną i próbką odniesienia, natomiast pole powierzchni pików zależy od wielkości efektu energetycznego. Pik skierowany w górę oznacza przemianę egzotermiczną, a pik skierowany w dół - endotermiczną.

Metody termograwimetryczne są stosowane do analizy próbek wykazujących zmiany masy podczas ogrzewania, zachodzące na skutek przemiany fizycznej (parowanie, sublimacja, desorpcja) lub reakcji chemicznej (rozkład, utlenianie, redukcja). Termogramy umożliwiają określenie stabilności termicznej związków, a także są pomocne w ich identyfikacji [157,158].

W niniejszej pracy pomiary metodami TG i DTA wykonano na derywatografie MOM 1500 w atmosferze powietrza, w Zakładzie Chemii Fizycznej i Podstaw Ochrony Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego.

5.2.4. Analiza powierzchni właściwej metodą izotermy adsorpcji BET

Powierzchnia właściwa jest ważnym parametrem określającym stopień dyspersji badanej substancji. Badanie powierzchni właściwej metodą BET opiera się na teorii adsorpcji wielomolekularnej, opracowanej przez Brunauer'a, Emmett'a i Teller'a. Według tej teorii każda warstwa zaadsorbowanych cząsteczek stanowi podłoże, na którym adsorbuje się kolejna warstwa, przy czym nie uwzględnia się sił wzajemnego oddziaływania pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami, a ciepło adsorpcji dla wszystkich warstw, za wyjątkiem pierwszej, jest równe ciepłu kondensacji substancji zaadsorbowanej [155].

Do celów analitycznych wykorzystuje się liniową postać równania izotermy adsorpcji BET, wyrażoną wzorem:

$$\frac{\frac{p}{p_o}}{V \left(1 - \frac{p}{p_o}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_o}$$

gdzie:

p_o - ciśnienie pary nasyconej nad płaską powierzchnią cieczy [Pa]

p - ciśnienie równowagowe, odpowiadające objętości zaadsorbowanego adsorbentu V w warunkach pomiaru [Pa]

V - objętość adsorbentu zaadsorbowanego pod ciśnieniem p [cm³/g]

V_m - objętość adsorbentu potrzebna do pokrycia powierzchni adsorbentu warstwą monomolekularną [cm³/g]

C - stała związana z różnicą pomiędzy ciepłem adsorpcji pierwszej warstwy i ciepłem kondensacji [-]

Po wyliczeniu parametrów V_m i C wyznaczyć można wartość powierzchni właściwej adsorbentu S , w oparciu o poniższy wzór:

$$S = V_m \frac{N\omega}{V_{mol}}$$

gdzie:

S - powierzchnia adsorbentu [m^2/g],

N - liczba Avogadra, tj. liczba cząsteczek zawartych w 1 mmolu, wynosząca $6,023 \cdot 10^{20}$ [mmol^{-1}],

ω - powierzchnia zajmowana przez pojedynczą cząsteczkę adsorbentu na powierzchni adsorbentu [m^2],

V_{mol} - objętość molowa adsorbentu w temperaturze adsorpcji [cm^3/mmol]

Pomiary powierzchni właściwej metodą BET polegają na zarejestrowaniu izoterm adsorpcji par azotu na badanym adsorbencie, w temperaturze 77 K oraz analizie otrzymanych danych za pomocą liniowej formy równania izoterm BET. Przed pomiarem próbki są odgazowywane pod próżnią w podwyższonej temperaturze.

W niniejszej pracy badania powierzchni właściwej próbek wykonano na aparacie Micromeritics Sorptometr ASAP 2010, w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu.

5.2.5. Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM

Badania mikroskopowe służą do obserwacji morfologii powierzchni próbek. W skaningowym mikroskopie elektronowym do prześwietlania próbek wykorzystuje się wiązkę elektronów przyspieszonych do dużej prędkości. Długość fali wiązki elektronów jest 10^5 razy mniejsza od długości fali światła widzialnego, co pozwala uzyskać wysoką zdolność rozdzielczą mikroskopu, wynoszącą kilka nanometrów. Zdolność rozdzielcza jest to jeden z najważniejszych parametrów mikroskopu, określa odległość między dwoma punktami rozróżnianymi podczas obserwacji pod mikroskopem. Im większa zdolność rozdzielcza tym większa możliwość rozróżnienia najmniejszych szczegółów obserwowanego obiektu. Wysoką zdolność rozdzielczą w mikroskopie skaningowym uzyskuje się dzięki zastosowaniu silnie skupionej wiązki elektronów o małej średnicy, wynoszącej 0,1-1 μm . Powiększenia obrazów SEM wynoszą zazwyczaj od kilku do kilkudziesięciu tysięcy razy. Zmianę powiększenia uzyskuje się zmniejszając lub zwiększając odchylenie wiązki elektronów biegnącej po powierzchni próbki [159].

W niniejszej pracy zdjęcia próbek wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym HITACHI S-3400N, wyposażonym w działo elektronowe przyspieszające elektrony w polu 15 kV. Badania wykonano w Laboratorium Materiałów Zol-Żelowych i Nanotechnologii Politechniki Wrocławskiej.

5.2.6. Pomiary magnetyczne

Badanie własności magnetycznych ciał polega na poddaniu ich działaniu zewnętrznego pola magnetycznego, co powoduje zmiany ich wewnętrznego namagnesowania. Miarą procesu magnesowania jest wielkość zwana magnetyzacją $\vec{M}$, określająca wypadkowy moment magnetyczny przypadający na jednostkę objętości badanego ciała.

Sposób zachowania się ciała poddanego działaniu zewnętrznego pola magnetycznego określa klasę do której należy je zaliczyć. Kryterium podziału ciał stanowi wartość podatności magnetycznej, χ . Jest to parametr charakteryzujący zdolność substancji do zmian jej namagnesowania pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. Podatność magnetyczna jest równa stosunkowi magnetyzacji ciała $\vec{M}$ i pola magnetycznego $\vec{H}$, które ją wywołało. W zależności od wartości podatności magnetycznej wyróżniamy trzy grupy ciał magnetycznych:

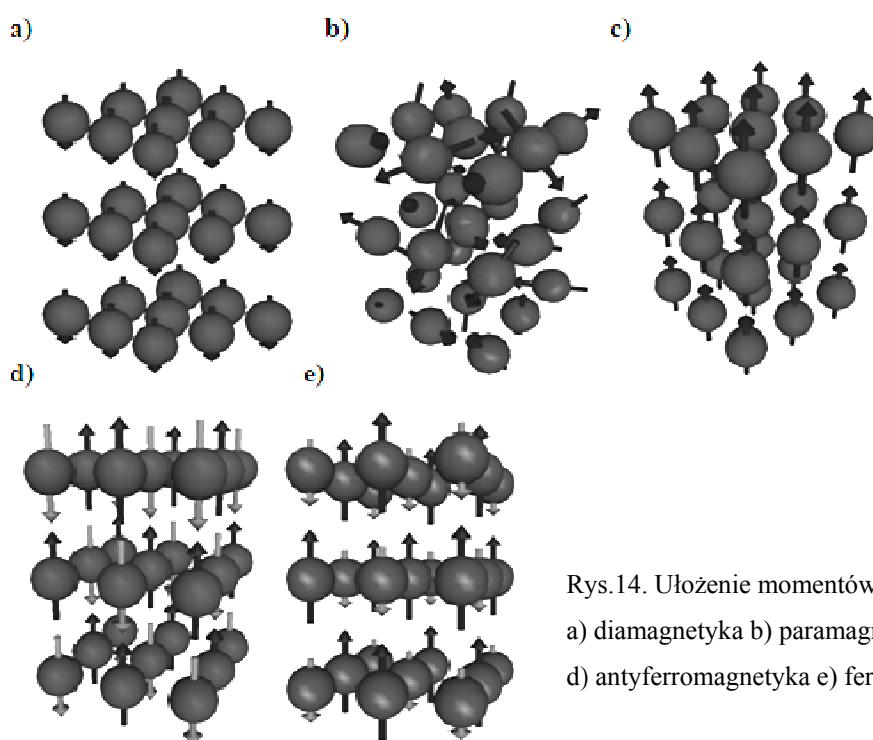
- 1) Diamagnetyki - dla których $\chi < 0$
- 2) Paramagnetyki - dla których $\chi > 0$
- 3) Ferromagnetyki - dla których $\chi \gg 0$, a w ciele tworzą się tzw. domeny magnetyczne.

Diamagnetyki to ciała, w których momenty magnetyczne elektronów w atomach kompensują się, co powoduje że ciała takie nie posiadają wypadkowego momentu magnetycznego. Pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego w atomach zostają wyindukowane elementarne momenty magnetyczne skierowane przeciwnie do pola zewnętrznego. Paramagnetyki tym różnią się od diamagnetyków, że posiadają swój własny moment magnetyczny, jest to różny od zera orbitalny moment magnetyczny lub moment spinowy. Zewnętrzne pole magnetyczne powoduje porządkowanie momentów magnetycznych.

Ferromagnetyki charakteryzują się tym, że nawet przy braku zewnętrznego pola magnetycznego wykazują spontaniczne namagnesowanie, wynikające z uporządkowania spinowych momentów magnetycznych w mikroobszarach zwanych domenami.

Ferromagnetyzm jest własnością kryształów a nie pojedynczych atomów. Przyłożenie do ferromagnetyka zewnętrznego pola magnetycznego powoduje porządkowanie domen. W pierwszej kolejności przesuwane są ściany domen, w których kierunki wypadkowego momentu magnetycznego pokrywają się lub są zbliżone do kierunku pola zewnętrznego, a następnie całe domeny są obracane. Powyżej temperatury Curie ferromagnetyk staje się paramagnetykiem.

Własności ferromagnetyczne posiadają substancje, w których momenty magnetyczne atomów są ułożone względem siebie równoległe (Rys.14.). Ciała, w których ułożenie momentów magnetycznych jest antyrównoległe, wykazują własności antyferromagnetyczne lub ferrimagnetyczne. Własności te są charakterystyczne dla kryształów jonowych, w których wyróżnić można dwa rodzaje podsieci magnetycznych. W kryształach antyferromagnetycznych następuje wzajemna kompensacja momentów magnetycznych. Wzrost temperatury antyferromagnetyka prowadzi do wzrostu jego podatności, która osiąga swoją maksymalną wartość w temperaturze Neela. Powyżej tej temperatury ciało zachowuje się jak paramagnetyk. Z kolei kryształy ferrimagnetyczne posiadają różny od zera wypadkowy moment magnetyczny, dający efekt ich spontanicznego namagnesowania. Jest to spowodowane brakiem pełnej kompensacji antyrównoległe skierowanych momentów magnetycznych podsiatek krystalicznych. Zjawisko to wynika z niejednakowej liczby atomów lub z odmiennych własności atomów obu podsieci. Własności ferrimagnetyczne zanikają powyżej temperatury Curie [160].



Rys.14. Ułożenie momentów magnetycznych atomów:
a) diamagnetyka b) paramagnetyka c) ferromagnetyka
d) antyferromagnetyka e) ferrimagnetyka [161]

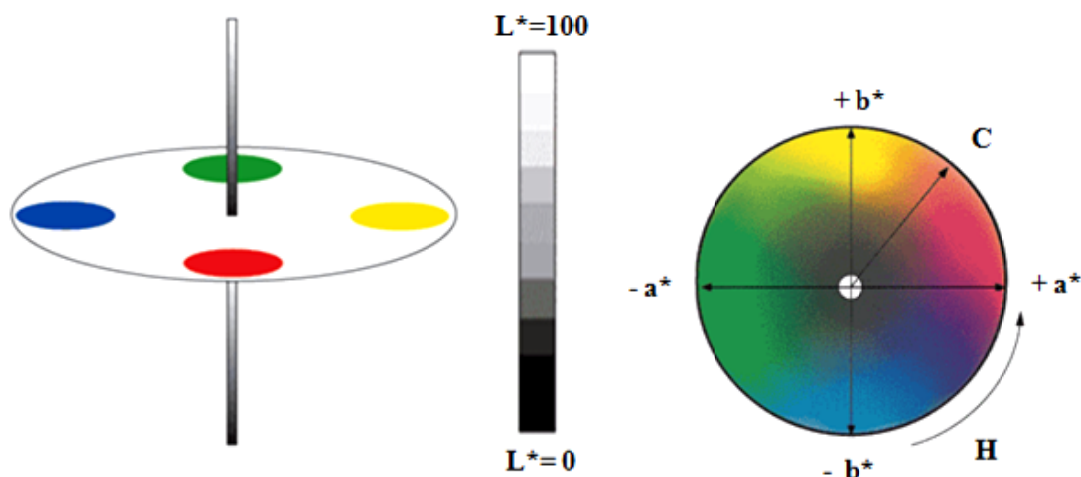
W niniejszej pracy pomiary magnetyczne przeprowadzono na magnetometrze SQUID w zakresie temperatur 1,7-400 K i pól magnetycznych 0-5 T, w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu.

5.2.7. Analiza kolorymetryczna w układzie CIE L^*a^*b

Barwa jest jedną z najważniejszych cech pigmentu i zyskuje coraz większe znaczenie jako kryterium jakości w przemyśle. Wrażenie barwne wywołują fale elektromagnetyczne z zakresu światła widzialnego o długości ok. 400-700 nm. Barwy proste, czyli takie którym można przypisać określoną długość fali, otrzymuje się podczas rozszczepienia światła białego przez pryzmat. Addytywne zmieszanie barw prostych daje barwy złożone. Każdą barwę można określić za pomocą trzech atrybutów: odcienia (chroma, C), nasycenia (hue, H) i jasności (lightness, L). Wizualna ocena barwy jest nieprecyzyjna, dlatego że na postrzeganie barwy mają wpływ trzy czynniki – źródło światła, próbka na którą pada światło i obserwator, do którego dociera światło odbite od próbki. Precyzyjne opisywanie i dokumentowanie barw możliwe jest jedynie za pomocą przyrządów zwanych kolorymetrami, zaprojektowanych i działających zgodnie z wymogami znormalizowanych systemów barw.

Jednym z powszechnie przyjętych modeli klasyfikacji kolorymetrycznej jest model CIE L^*a^*b , zalecany przez Międzynarodową Komisję Oświetleniową CIE (Commission Internationale de l'Eclairage). Ten system określania barw to układ trzech osi L^* , a^* i b^* . Oś a^* i b^* leżą w jednej płaszczyźnie i są prostopadłe do siebie. Odkładane na tych osiach parametry a^* i b^* służą do określenia chromatyczności barwy, leżą one w przedziale wartości od -120 do +120 i oznaczają odpowiednio przejście od barwy zielonej do czerwonej (oś a^*) oraz od barwy niebieskiej do żółtej (oś b^*). Trzecia w omawianym systemie - oś L^* , usytuowana jest prostopadłe do płaszczyzny a^*b^* . Określa ona luminancję (jasność) próbki. Wartość parametru L^* leży w zakresie od 0 do 100, przy czym 0 oznacza barwę czarną, a 100 barwę białą. Pozostałe barwy leżące na osi L^* to achromatyczne barwy szare. System kolorymetryczny CIE L^*a^*b przedstawiono na Rys.15. W systemie tym można określić każdą barwę poprzez podanie współrzędnych L^* , a^* , b^* [162,163].

W niniejszej pracy barwę próbek oznaczono za pomocą kolorymetru HunterLab LabScan XE w Zakładzie Środków Zdobniczych w Instytucie Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie oraz za pomocą kolorymetru Konica Minolta CM-2500d w Katedrze Technologii Ceramiki na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.



Rys.15. Przestrzeń barw w systemie CIE L^*a^*b [163]

5.2.8. Analiza przyspieszonego starzenia światłem - Xenotest

Badania przyspieszonego starzenia służą do określenia trwałości i przewidywania zmian cech produktu w długim okresie jego użytkowania, w określonych warunkach. Podstawowym kryterium decydującym o jakości pigmentów jest ich odporność na działanie światła. Zachodzące pod jego wpływem zmiany charakterystyki barwnej pigmentu, skutkujące jego blaknięciem i zmianą odcienia, są poważną wadą. Pigmenty dobrej jakości są trwałe przez kilkadziesiąt lat użytkowania.

Odporność na działanie światła można badać w komorach starzeniowych wyposażonych w łukową lampę ksenonową, jest to tzw. xenotest. Światło emitowane przez taką lampę jest bardzo zbliżone do naturalnego światła słonecznego. Dodatkowo istnieje możliwość zastosowania filtrów eliminujących część promieniowania o określonych długościach fali tak, aby odtworzyć warunki jak najbardziej zbliżone do tych, w jakich będzie użytkowany badany materiał. Przyspieszone starzenie światłem pozwala w krótkim okresie czasu (kilkadziesiąt-kilkaset godzin) osiągnąć zmiany we właściwościach fizycznych i chemicznych materiałów, odpowiadające ich długotrwałemu, naturalnemu starzeniu [164].

W niniejszej pracy próbki starzono w komorze Suntest CPS+ wyposażonej w lampę ksenonową i filtr „światło dzienne zza szyby”, odcinający promieniowanie o długości fali poniżej 320 nm. Zmiany parametrów barwy próbek, zachodzące pod wpływem starzenia światłem, rejestrowane były za pomocą kolorymetru HunterLab ColorQuest XE. Pomiary wykonano w Środowiskowym Laboratorium Analiz Fizykochemicznych i Badań Strukturalnych Uniwersytetu Jagiellońskiego.

CZEŚĆ KONCEPCYJNA. CEL I ZAKRES PRACY

Celem prezentowanej pracy doktorskiej było opracowanie metod syntezy nieorganicznych związków tytanu, takich jak wybrane fosforany tytanu i tytaniumy, w reakcji z fazy ciekłej, z zastosowaniem surowców przemysłowych oraz analiza właściwości otrzymanych produktów jako materiałów użytkowych do zastosowań w przemyśle.

Zakres pracy obejmuje trzy następujące zagadnienia badawcze.

- 1) Badania przemysłowych surowców tytanowych - ługu tytanowego (roztwór $\text{TiOSO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) i uwodnionego ditlenku tytanu $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, pochodzących z procesu produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową.
- 2) Opracowanie metod strącania i współstrącania z roztworu prekursorów wybranych związków tytanu, w tym dobór optymalnych parametrów prowadzenia reakcji oraz dalszego postępowania ze strąconym osadem, aż do uzyskania produktu finalnego (odmywanie, filtracja, suszenie, mielenie, kalcynacja).
- 3) Badania otrzymanych związków tytanu za pomocą metod analitycznych i instrumentalnych, mające na celu określenie ich własności użytkowych, dzięki którym mogą one znaleźć zastosowanie w przemyśle jako białe i kolorowe pigmenty, odporne na działanie światła, a także adsorbenty jonów metali ciężkich i materiały magnetyczne.

Związki otrzymywane w niniejszej pracy to wodorofosforany tytanu i tytanylu typu alfa: $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($n=1-1,2$) i $\alpha\text{-TiOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($n=1-1,5$) oraz pirofosforan tytanu TiP_2O_7 i pirofosforan tytanylu $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Druga grupa otrzymywanych związków to tytaniumy typu MTiO_3 i M_2TiO_4 , (gdzie $\text{M}=\text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} lub Zn^{2+}) oraz tytaniumy typu M_2TiO_5 , (gdzie $\text{M}=\text{Al}^{3+}$ lub Fe^{3+}).

Pierwsza część przedstawionych badań dotyczy przemysłowych surowców tytanowych. W badaniach założono, że jako surowce do wytwarzania wybranych związków tytanu, wykorzystane będą roztwory ługu tytanowego oraz zawiesina uwodnionego ditlenku tytanu, które są łatwo dostępne w warunkach przemysłowych. Substancje te są półproduktami w siarczanowej technologii otrzymywania bieli tytanowej i pochodzą z linii produkcyjnej Zakładów Chemicznych „Police” SA. W przeciwieństwie do produktu finalnego – bieli tytanowej o strukturze rutylu, wybrane półprodukty tytanowe charakteryzują się dużą reaktywnością i można z nich łatwo otrzymać szeroką gamę innych związków tytanu.

Ponieważ proces produkcji bieli tytanowej jest procesem ciągłym i otrzymywane w kolejnych etapach półprodukty nie są magazynowane, dlatego w części eksperymentalnej niniejszej pracy jako pierwsze zostaną przeprowadzone badania monitorujące „starzenie się”

półproduktów tytanowych w trakcie ich przechowywania, co pozwala określić ich stabilność w czasie.

W dalszej części badawczej pracy przedstawiona zostanie metodyka otrzymywania wybranych fosforanów tytanu i tytanianów. Spośród wielu znanych metod syntezy tych związków w niniejszej pracy zastosowano metody strącania i współstrącania z roztworu. Metody te umożliwiają łatwe wprowadzenie do środowiska reakcyjnego wybranych substratów przemysłowych, które pozyskiwane są w postaci roztworu (ług tytanowy) oraz w postaci zawiesiny (uwodniony ditlenek tytanu). W odniesieniu do innych metod syntezy w fazie ciekłej, metody strącania i współstrącania należą do najtańszych, co ma duże znaczenie dla produkcji w skali przemysłowej. Metody te zapewniają odpowiednie wymieszanie substratów i wysoki stopień ich przereagowania, nie wymagają również stosowania wysokich temperatur. Reakcję strącania przeprowadzić można w krótkim czasie od kilkudziesięciu minut do kilku godzin, a odpowiednio dobrane parametry reakcji umożliwiają otrzymanie produktów złożonych z pojedynczych faz krystalicznych.

Właściwości produktów otrzymywanych metodami strącania i współstrącania związane są z wieloma czynnikami, które wpływają na ich końcowe cechy. W pracy przeanalizowane zostaną takie czynniki jak: stężenie wyjściowe poszczególnych składników, temperatura prowadzenia reakcji strącania, a także końcowe pH mieszaniny reakcyjnej. Zastosowanie dwóch surowców przemysłowych - ługu tytanowego zanieczyszczonego jonami żelaza oraz uwodnionego ditlenku tytanu, zawierającego jedynie śladowe ilości żelaza, pozwala na otrzymanie wybranych związków tytanu zarówno w formie domieszkowanej jonami żelaza, jak też w czystej postaci. W ten sposób możliwe jest przeprowadzenie analizy porównawczej, dotyczącej wpływu jonów żelaza na proces strącania i własności badanych związków. Uzyskane wyniki będą wykorzystane do wyciągnięcia wniosków na temat przydatności półproduktów przemysłowych jako substratów do syntezy wybranych fosforanów tytanu i tytanianów.

W końcowej części pracy omówione zostaną wyniki badań właściwości otrzymanych produktów. Przeanalizowany zostanie skład pierwiastkowy, struktura fazowa, powierzchnia właściwa i morfologia badanych proszków oraz przemiany termiczne, które zachodzą w trakcie ich ogrzewania. Ponadto przedstawione zostaną wyniki badań własności magnetycznych wybranych związków tytanu, a także wyniki oznaczenia parametrów barwy w układzie CIE $L^*a^*b^*$ oraz odporności barwy na działanie światła podczas badań przyspieszonego starzenia. Zastosowane w niniejszej pracy specjalistyczne metody

instrumentalne umożliwią pozyskanie szerszej wiedzy na temat wybranych fosforanów tytanu i tytanianów oraz posłużą do kompleksowego opisanie ich własności użytkowych.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

1. STARZENIE W CZASIE PRZEMYSŁOWYCH SUROWCÓW TYTANOWYCH

1.1. Badania procesu starzenia roztworu ługu tytanowego

Badania procesu starzenia wykonano dla roztworu ługu tytanowego, pochodzącego z produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową w Zakładach Chemicznych „Police” SA. Badaniom poddano dwie próbki przemysłowego ługu tytanowego różniące się stopniem zateżenia. Skład badanych próbek przedstawia Tabela 4.

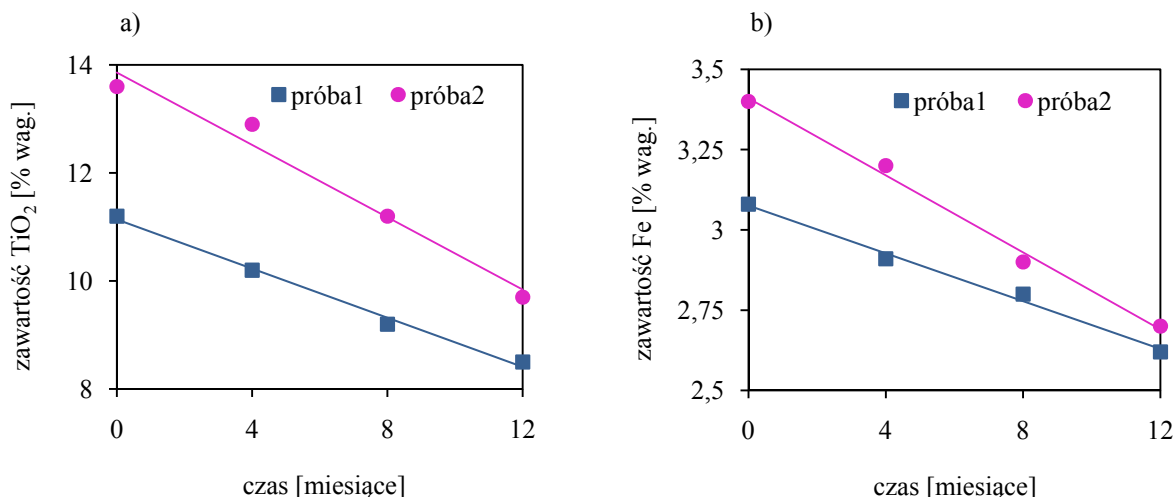
Tabela 4. Parametry przemysłowego ługu tytanowego

Oznaczenie próby	Gęstość	Składnik główny					
		TiO ₂		Fe całkowite		H ₂ SO ₄	
		[g/cm ³]	[g/dm ³] [%wag.]	[g/dm ³] [%wag.]	[g/dm ³] [%wag.]	[g/dm ³] [%wag.]	[g/dm ³] [%wag.]
Próba 1	1,43	160,4	11,2	44,1	3,1	286	20
Próba 2	1,59	216,4	13,6	54,1	3,4	402	25

Próbki ługu tytanowego poddano starzeniu przez okres 12 miesięcy. Ług przechowywano w zamkniętych pojemnikach z polipropylenu, w miejscu zaciemnionym, w temperaturze pokojowej. Co 4 miesiące ług filtrowano przez lejek Schotta o porowatości G4 i badano skład otrzymanego filtratu.

Stwierdzono, że w trakcie przechowywania ługu tytanowego zawartość głównych składników zmniejsza się w sposób liniowy, (Rys.16). Jest to spowodowane niestabilnością ługu i zachodzeniem niekontrolowanej hydrolizy jonów Ti⁴⁺. Na skutek tego procesu roztwory ługu stawały się mętne od wytrącających się koloidalnych cząstek kwasu metatytanowego, które łącząc się następnie w agregaty opadały na dno pojemnika, tworząc białe osady. W wyniku tego procesu zawartość jonów tytanu(IV) w ługu tytanowym malała wraz z upływem czasu magazynowania. Zmianie ulegała także zawartość jonów żelaza, ponieważ adsorbowały się one na powierzchni koloidalnego kwasu metatytanowego i wraz z nim wydzielane były z roztworu na drodze filtracji.

Porównując obydwa poddane starzeniu roztwory ługu tytanowego zaobserwowano, że proces hydrolizy zachodził intensywniej w bardziej stężonym roztworze, oznaczonym jako próba 2. W roztworze tym podczas starzenia trwającego 12 miesięcy nastąpił spadek zawartości TiO₂ wynoszący 28,7% i Fe całkowitego wynoszący 20,6%. W mniej stężonym roztworze ługu tytanowego (próba 1), wartości te wynosiły odpowiednio 24,1% dla TiO₂ i 14,9% dla Fe całkowitego.



Rys.16. Wykresy zmian zawartości TiO_2 (a) i Fe całkowitego (b) w roztworach ługu tytanowego w zależności od czasu starzenia

1.2. Badania procesu starzenia zawiesiny uwodnionego ditlenku tytanu

Badania starzenia zawiesiny uwodnionego ditlenku tytanu przeprowadzono dla dwóch próbek, pochodzących z wytwórni bieli tytanowej w Zakładach Chemicznych „Police” SA. Analizowane próby różniły się stopniem odmycia od roztworu kwasu pohydrolitycznego. Próba 1M została pobrana po etapie pierwszego mycia na filtrach Moora, natomiast próba 2M pochodziła z drugiego etapu mycia.

Z otrzymanych prób wydzielono dodatkowe próby 1M(o) i 2M(o), które zostały trzykrotnie odmyte wodą destylowaną w warunkach laboratoryjnych. Miało to na celu określenie wpływu przemywania wodą na koncentrację TiO_2 i wilgotność próbek, rozumianą jako zawartość wody nie związanej strukturalnie z osadem. Wyniki przedstawiono w Tabeli 5. Do przemywania próbek użyto wody o temperaturze 60°C , zachowując stosunek wagowy fazy stałej do ciekłej jak 1:10. Fazy rozdzielano przez dekantację i filtrowano na lejku Büchnera. Badane próby wysuszono następnie w temperaturze 105°C do stałej masy.

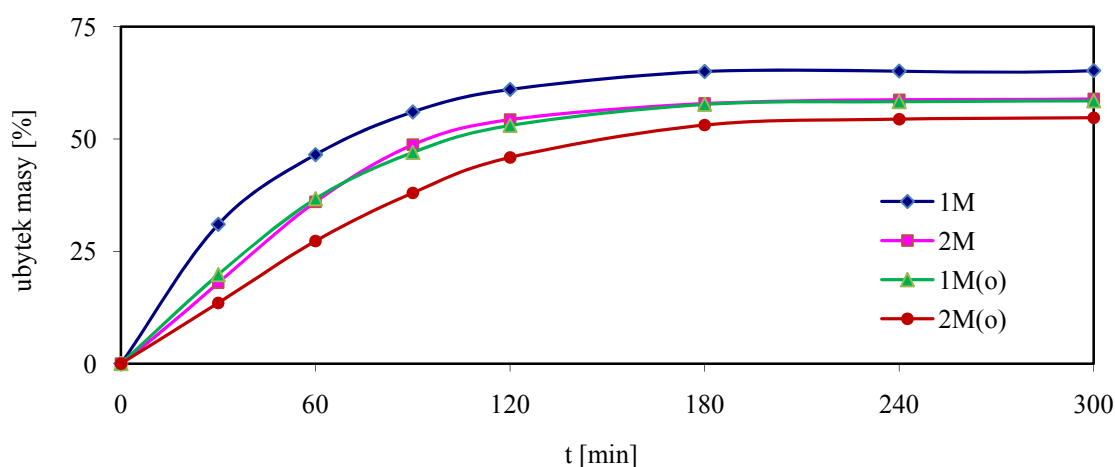
Tabela 5. Zawartość TiO_2 i wilgoci w próbach przemysłowego uwodnionego ditlenku tytanu

Oznaczenie próby	Zawartość TiO_2 w suchej masie [%wag.]	Wilgotność [%wag.]
1M	54,4	65,3
2M	65,5	58,9
1M(o)	66,2	58,5
2M(o)	73,3	54,7

Ustalono, że przemywanie wodą zawiesiny uwodnionego ditlenku tytanu sprzyja koagulacji osadu, co z kolei ułatwia jego sedimentację i filtrację. Wraz ze stopniem odmycia

próbek wzrasta koncentracja TiO_2 , a jednocześnie maleje ich wilgotność, co powoduje zmniejszenie objętości próbek i ułatwia ich magazynowanie.

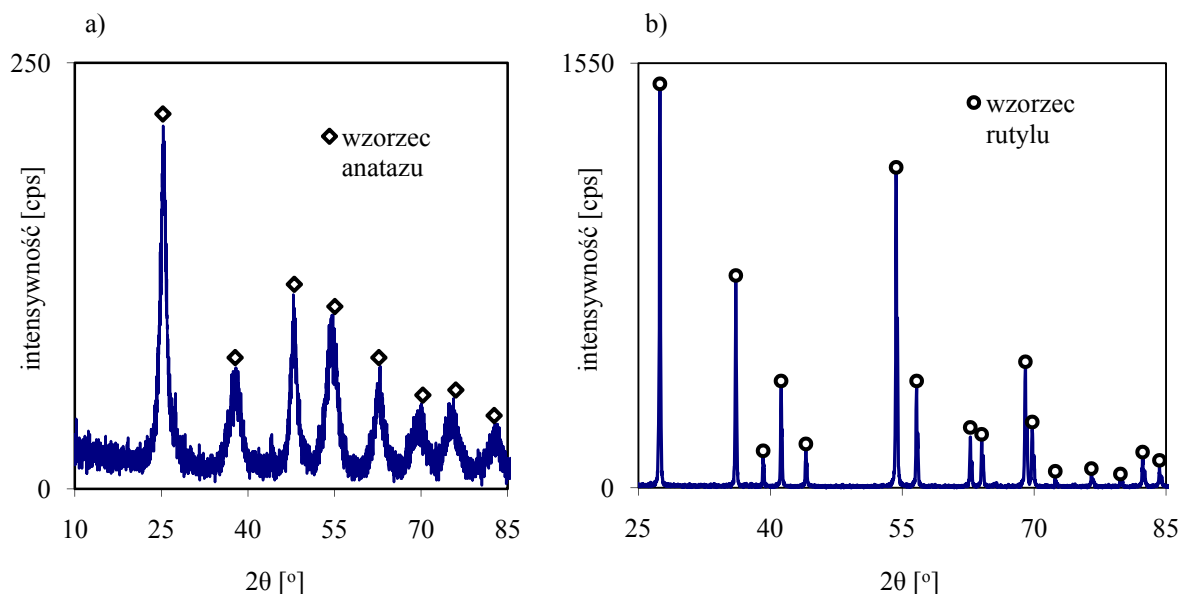
Na Rys.17 przedstawiono wykresy ubytku masy badanych próbek, wysuszonych do stałej masy w temperaturze 105°C , w zależności od czasu suszenia. Kształt wykresów pokazuje, że proces suszenia we wszystkich próbach przebiega podobnie i kończy się po 300 minutach suszenia, podczas gdy najwięcej wilgoci odparowuje podczas pierwszych 180 minut. Z analizy początkowego etapu suszenia, trwającego 30 minut, wynika że największy ubytek masy występuje w próbce 1M. Może to być związane z większą, niż w pozostałych próbach, zawartością łatwej do usunięcia wody niezwiązanej z osadem.



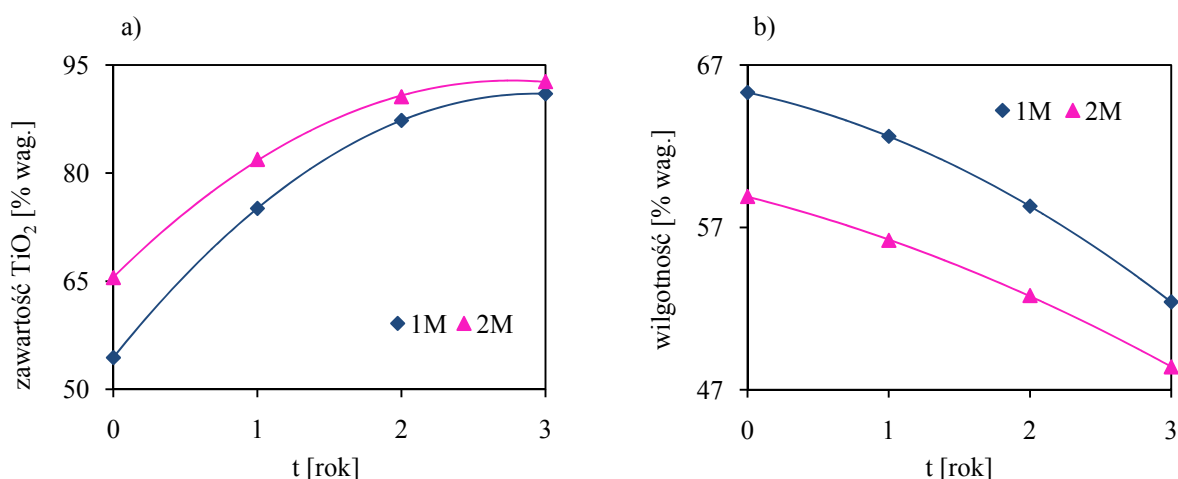
Rys.17. Zależność ubytku masy od czasu suszenia dla prób 1M, 2M, 1M(o) i 2M(o)

Na Rys.18 przedstawiono dyfraktogramy wykonane dla próbki 2M. Dyfraktogram próbki wysuszonej w temperaturze 105°C wskazuje na to, że pod względem struktury krystalicznej próbka jest prekursorem anatazu, natomiast po kalcynacji w temperaturze 900°C próbka przyjmuje dobrze wykształconą strukturę rutylu.

Badania starzenia uwodnionego ditlenku tytanu prowadzono dla próbek 1M i 2M. Probki przechowywano w zamkniętych pojemnikach z polipropylenu, w miejscu zaciemnionym, w temperaturze pokojowej, przez okres 3 lat. Raz w roku próbki suszono do stałej masy w temperaturze 105°C , oznaczając wilgotność i zawartość TiO_2 w suchej masie. Wyniki przedstawiono na Rys.19. Wraz z upływem czasu magazynowania z próbek odparowywała woda, co prowadziło do zmniejszania wilgotności i zwiększania zawartości TiO_2 . W ciągu 3 lat wilgotność w próbce 1M spadła z 65,3% do 52,4%, a w próbce 2M z 58,9% do 48,4%. Natomiast zawartość TiO_2 wzrosła z 54,4% do 91% w próbce 1M i z 65,5% do 92,7% w próbce 2M.



Rys.18. Dyfraktogramy uwodnionego ditlenku tytanu - próba 2M: a) wysuszona w 105°C, b) kalcynowana w 900°C



Rys.19. Wykresy zmian zawartości TiO_2 (a) i wilgotności (b) w próbach 1M i 2M w zależności od czasu starzenia

1.3. Podsumowanie

Wykonano badania starzenia w czasie roztworów przemysłowego ługu tytanowego i zawiesiny uwodnionego ditlenku tytanu. Ustalono, że podczas przechowywania zmienia się skład obydwu półproduktów. Z roztworu ługu tytanowego samoistnie wytrąca się koloidalny osad $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, na którym adsorbują się jony żelaza. Powoduje to obniżenie zawartości jonów tytanu i żelaza w strefie klarownego roztworu ługu tytanowego. Przechowywanie zawiesiny uwodnionego ditlenku tytanu powoduje z kolei odparowanie wody, co skutkuje rosnącą koncentracją TiO_2 .

2. OTRZYMYWANIE FOSFORANÓW TYTANU(IV) METODĄ STRĄCANIA Z ROZTWORU

2.1. Sposób otrzymywania wybranych fosforanów tytanu(IV) w reakcji strącania z roztworów ługu tytanowego

Reagenty

Roztwory ługu tytanowego o składzie, %wag.:

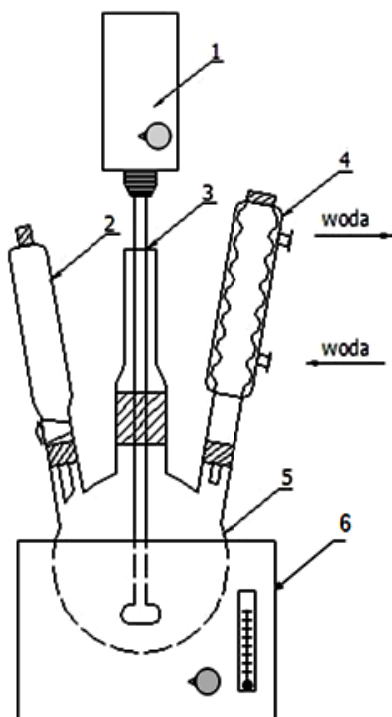
TiO_2 – 12,55; Fe całkowite – 3,16; H_2SO_4 – 24,0 (roztwór użyty w serii S)

TiO_2 – 11,81; Fe całkowite – 2,90; H_2SO_4 – 23,5 (roztwór użyty w serii T)

Roztwory kwasu ortofosforowego o stężeniach 5-85 %wag.

Roztwór kwasu siarkowego o stężeniu 45 %wag.

W niniejszej pracy fosforany tytanu(IV) otrzymywano w reakcji strącania z roztworów przemysłowego ługu tytanowego wobec nadmiaru kwasu ortofosforowego. Wykonano dwie serie eksperymentów – S i T. W serii S zmieniającym się parametrem reakcji było stężenie kwasu H_3PO_4 (5-80 %wag.), natomiast w serii T była to temperatura (45-105°C). Schemat aparatury do strącania fosforanów tytanu przedstawiono na Rys.20.



Rys.20. Schemat aparatury do otrzymywania fosforanów tytanu:

- 1) napęd mieszadła
- 2) wkrapłacz
- 3) mieszadło łopatkowe szklane z prowadnicą
- 4) chłodnica zwrotna
- 5) kolba trójszyjna
- 6) termostat

Syntezy prowadzono w następujący sposób. Do kolby trójszyjnej o pojemności 500 cm³, umieszczonej w termostacie, wprowadzano 250 cm³ roztworu kwasu H_3PO_4 . Fosforan tytanu strącano dozując do środowiska reakcyjnego 250 cm³ roztworu ługu tytanowego, rozcieńczonego uprzednio 45% roztworem kwasu siarkowego w stosunku

objętościowym 1:3,3, tj. do 60 cm³ ługu wprowadzano 190 cm³ roztworu H₂SO₄. Reakcję prowadzono pod chłodnicą zwrotną przez 2,5 h, zapewniając ciągle mieszanie reagentów za pomocą mieszadła mechanicznego.

Strącone osady oddzielano od fazy ciekłej przez dekantację, a następnie przemywano je wodą destylowaną o temperaturze 60°C do momentu, aż pH zawiesiny osadu w wodzie wzrosło do 4. Odmyte osady sączono na lejku Büchnera i suszono do stałej masy w temperaturze 105°C, uzyskując w każdym eksperymencie ok. 30 g suchego osadu fosforanu tytanu. Po wysuszeniu osady mielono w młynie kulowym i kalcynowano w temperaturze 900°C przez 1 h.

3. ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH OTRZYMANYCH FOSFORANÓW TYTANU

3.1. Wpływ warunków strącania na właściwości fosforanów tytanu

3.1.1. Wyniki badań serii S

W Tabeli 6 zestawiono warunki syntezy fosforanów tytanu w serii S. Temperatura procesu wynosiła 85°C. Parametrem zmiennym serii było natomiast stężenie kwasu H₃PO₄, co przy zachowaniu stałej objętości kwasu, wynoszącej 250 cm³, powodowało zmianę stosunku wagowego TiO₂:P₂O₅ w mieszaninie reakcyjnej.

Tabela 6. Warunki strącania i właściwości osadów fosforanów tytanu otrzymanych w serii S

Oznaczenie próby	Ti-P4	Ti-P5	Ti-P6	Ti-P7	Ti-P8	Ti-P9
Stężenie H ₃ PO ₄ [%wag.]	5	20	35	50	65	80
Stosunek wagowy TiO ₂ :P ₂ O ₅ :Fe ₂ O ₃ w mieszaninie reakcyjnej	1: 0,77: 0,37	1: 3,34: 0,37	1: 6,38: 0,37	1:10,01: 0,37	1:14,38: 0,37	1:19,60: 0,37
Stopień strącenia TiO ₂ [%]	99,7	99,8	99,8	99,8	99,9	100,0
Stopień strącenia Fe całkowitego [%]	45,7	81,6	87,0	89,6	93,3	97,4
Szybkość sedimentacji osadu w wodzie [dm ³ /h]	1,6	1,3	1,3	1,3	1,2	0,8
Stosunek objętościowy fazy stałej do ciekłej po reakcji	1:2	1:2,5	1:3,3	1:4,8	1:5,5	1:6,2
Skład wysuszonego osadu [%wag.] TiO ₂ :P ₂ O ₅ :Fe ₂ O ₃	42,9:38,6: 0,5	42,6:38,5: 1,2	41,4:37,5: 1,4	34,5:48,8: 1,6	34,5:48,7: 1,8	36,6:40,2: 4,7
Stosunek molowy TiO ₂ :P ₂ O ₅ :Fe ₂ O ₃ w wysuszonym osadzie	1:0,51: 0,006	1:0,51: 0,014	1:0,51: 0,017	1:0,8: 0,023	1:0,79: 0,026	1:0,63: 0,064
Skład fazowy prób po kalcynacji w 900°C	(TiO) ₂ P ₂ O ₇			TiP ₂ O ₇		TiP ₂ O ₇ + Fe ₄ (P ₂ O ₇) ₃

Ustalono, że w całym zakresie badanego stężenia kwasu (5-80 %wag.) możliwe było strącenie fosforanu tytanu. Analiza fazy ciekłej po reakcji wykazała, że we wszystkich próbach jony tytanu przereagowały niemal w 100%, natomiast stopień strącenia jonów żelaza zmieniał się w zakresie ok. 45-97%, rosnąc wraz ze wzrostem stężenia kwasu H_3PO_4 . Żelazo, które po reakcji pozostało w roztworze macierzystym barwiło go na kolor zielony, pochodzący od jonów Fe^{2+} lub na kolor żółto-zielony, pochodzący od jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} . Taki kolor roztworu poreakcyjnego wystąpił w próbie Ti-P4, gdzie stężenie użytego H_3PO_4 było zbyt niskie, aby zapobiec częściowemu utlenieniu jonów żelaza do Fe^{3+} .

Sedymentacja osadu przebiegała najszybciej w próbce Ti-P4, strąconej przy użyciu rozcieńczonego kwasu H_3PO_4 i wynosiła 1,6 dm³/h. Nad osadem pozostawała strefa klarownej cieczy. Z kolei najmniejszą objętość osadu, w odniesieniu do objętości roztworu poreakcyjnego, stwierdzono w próbce Ti-P9, gdzie stosunek objętościowy fazy stałej do ciekłej wynosił jak 1:6,2. Wynika stąd, że zastosowanie stężonego kwasu H_3PO_4 sprzyja wykształceniu grubokrystalicznego osadu, który tworzy skondensowaną, zwartą warstwę na dnie naczynia. Osad ten jednak najwolniej sedymentuje, z powodu oporu jaki stawia opadającym cząstkom nieprzereagowany, stężony kwas H_3PO_4 . Grubokrystaliczna frakcja osadu opada z bardzo dużą szybkością, nawet 7 dm³/h, ale najdrobniejsze cząstki pozostają zawieszone w tzw. strefie przejściowej pomiędzy strefą kompresji osadu i strefą klarownej cieczy, co powoduje że całkowity czas sedymentacji wydłuża się.

Przeprowadzona seria eksperymentów wykazała, że wraz ze wzrostem stężenia kwasu H_3PO_4 rośnie zawartość żelaza w osadzie od 0,5–4,7 %wag. Wysoki stopień strącenia jonów żelaza (45-97%) nie koreluje jednak z niską jego zawartością w osadzie, co może być tłumaczone adsorbowaniem się jonów żelaza na powierzchni strącanego osadu a następnie ich usuwaniem podczas przemywania osadu wodą [43].

Pomimo, iż żelazo zawarte w ługu tytanowym nie zakłóca reakcji strącania fosforanów tytanu, to jednak oddziałuje na barwę produktu, co można zauważyć w próbce Ti-P9 o największej zawartości żelaza - podczas kalcynacji zmieniła barwę z białej na brzoskwiniovą.

3.1.2. Wyniki badań serii T

W Tabeli 7 zestawiono wyniki badań fosforanów tytanu otrzymanych w serii T. Zmieniającym się parametrem w tej serii była temperatura (45-105°C), natomiast stężenie kwasu H_3PO_4 było stałe i wynosiło 85 %wag. Stosunek wagowy poszczególnych składników

w mieszaninie reakcyjnej, tj. $\text{TiO}_2\text{:P}_2\text{O}_5\text{:Fe}_2\text{O}_3$ również był stały we wszystkich eksperymentach serii i wynosił jak 1:18,46:0,35.

W badaniach serii T wykazano, że wraz ze wzrostem temperatury wzrasta stopień strącenia głównych składników ługu i wynosi blisko 100% dla jonów tytanu oraz ok. 90% dla jonów żelaza. Wysoka temperatura sprzyja strącaniu grubokrystalicznych osadów, które szybko sedimentują i zajmują małą objętość w naczyniu, dzięki czemu są łatwe do oddzielenia od fazy ciekłej i do przemywania wodą.

Wzrost temperatury reakcji powoduje, że następuje współstrącenie większej ilości jonów żelaza. Badania wykazały również, że zażółcenie kalcynowanego osadu pochodzące od tych jonów występuje już przy niewielkiej ich domieszce, wynoszącej 2,5 %wag., w przeliczeniu na Fe_2O_3 (próbka Ti-P21). Kolejne próbki, otrzymane w temperaturze 85 i 105°C, po kalcynacji stają się jeszcze ciemniejsze i przyjmują odcienie brzoskwiniowe.

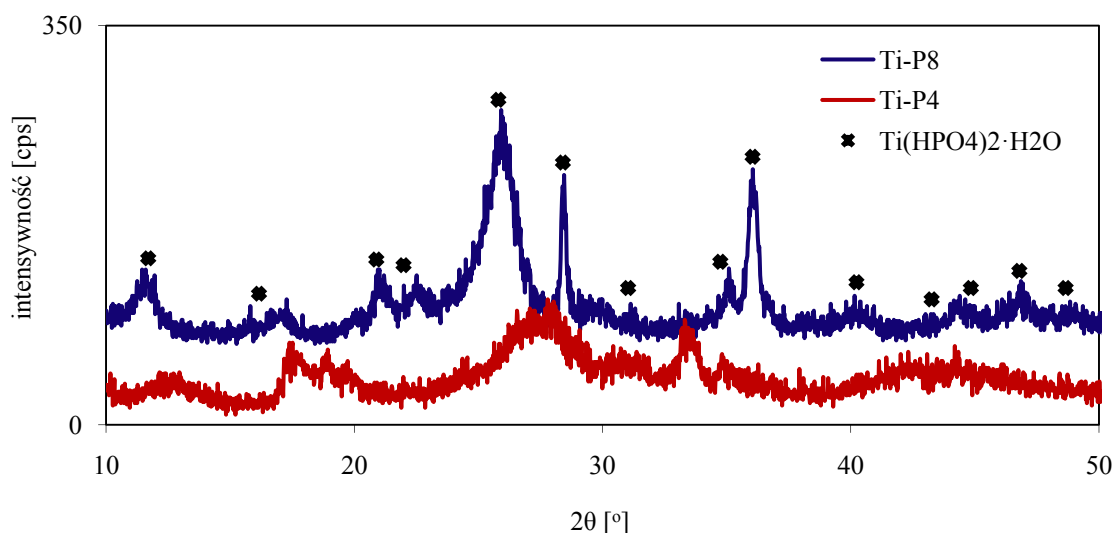
Tabela 7. Warunki strącania i właściwości osadów fosforanów tytanu otrzymanych w serii T

Oznaczenie próby	Ti-P20	Ti-P21	Ti-P22	Ti-P23
Temperatura [°C]	45	65	85	105
Stopień strącenia TiO_2 [%]	99,69	99,70	99,86	99,87
Stopień strącenia Fe całkowitego [%]	89,66	90,00	90,00	90,34
Szybkość sedimentacji osadu w wodzie [dm^3/h]	0,9	1,1	1,3	2,2
Stosunek objętościowy fazy stałej do fazy ciekłej po reakcji	1:1,8	1:3,5	1:6,5	1:7,0
Skład wysuszonego osadu [%wag.] $\text{TiO}_2\text{:P}_2\text{O}_5\text{:Fe}_2\text{O}_3$	40,3:46,0:1,6	37,6:46,6:2,5	34,3:46,8:3,6	31,9:47,6:4,7
Stosunek molowy $\text{TiO}_2\text{:P}_2\text{O}_5\text{:Fe}_2\text{O}_3$ w wysuszonym osadzie	1:0,64:0,017	1:0,70:0,033	1:0,77:0,053	1:0,84:0,074
Skład fazowy prób po kalcynacji w 900°C	$(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{TiP}_2\text{O}_7 + \text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$		

3.2. Wyniki badań składu fazowego metodą XRD

Badania XRD wykazały, że strącone fosforany tytanu są amorficzne, jednak zastosowanie takich parametrów reakcji jak wysoka temperatura 65-105°C oraz stężenie kwasu H_3PO_4 wynoszące 50-85 %wag., sprzyja wykształcaniu struktury krystalicznej. Z dyfraktogramu przedstawionego na Rys.21 wynika, że próba Ti-P4 strącona za pomocą 5% H_3PO_4 jest zupełnie bezpostaciowa, (podobnie jak strącone przy użyciu 20 i 35% H_3PO_4 próbki Ti-P5 i Ti-P6, a także strącona w temperaturze 45°C próba Ti-P20). Z kolei próba Ti-P8, otrzymana przy użyciu 65% H_3PO_4 , wykazuje słabo uformowaną strukturę

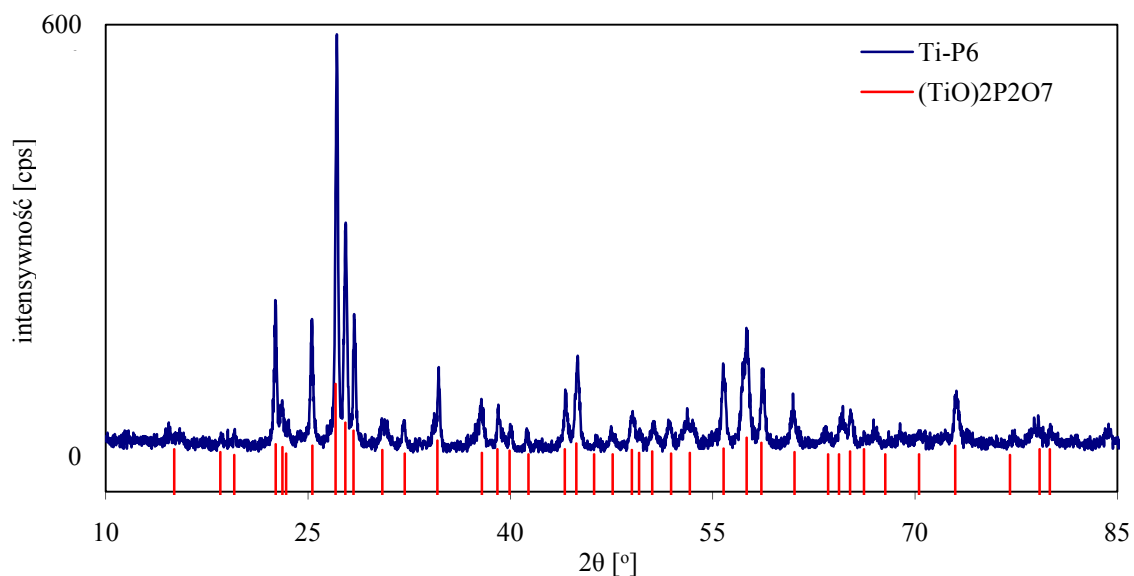
krystaliczną, podobną do struktury $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i może być uważana za prekursora tej fazy. (Podobne wyniki uzyskano dla prób Ti-P7 i Ti-P9, strąconych z użyciem 50 i 80% kwasu H_3PO_4 , a także w przypadku prób Ti-P21 – Ti-P23, strąconych w temperaturach 65-105°C).



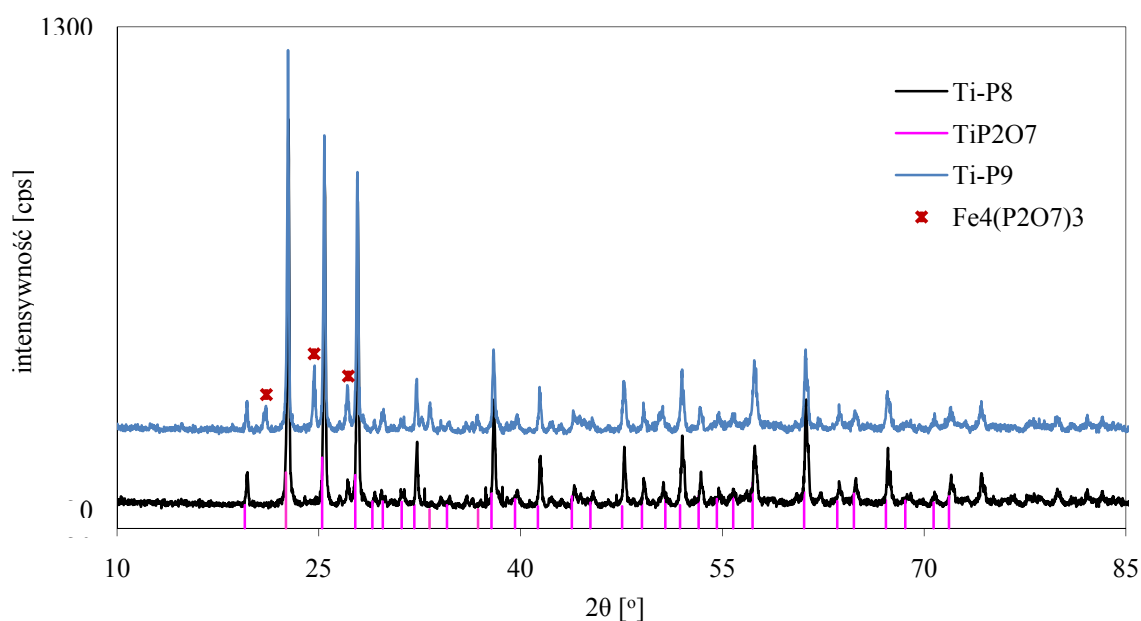
Rys.21. Dyfraktogramy fosforanów tytanu Ti-P4 i Ti-P8 z nałożonym wzorcem $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Z powodu dużej amorficzności próbek poddano je kalcynacji w temperaturze 900°C. Pod wpływem wysokiej temperatury w próbach zaszły przemiany, które doprowadziły do wykształcenia dobrze wykrystalizowanych struktur pirofosforanowych TiP_2O_7 i $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Czystą fazę pirofosforanu tytanu otrzymano podczas kalcynacji prób Ti-P4 – Ti-P6, strąconych za pomocą kwasu H_3PO_4 o stężeniu 5-35 %wag. oraz próby Ti-P20, strąconej w temperaturze 45°C. Można stąd wnioskować, że niskie stężenie odczynnika strącającego oraz niska temperatura reakcji strącania sprzyjają tworzeniu prekursorów $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Strukturę tego fosforanu przedstawiono na Rys.22.

Wzrost stężenia kwasu H_3PO_4 (50-85 %wag.) oraz temperatury reakcji (65-105°C) umożliwił tworzenie się prekursorów pirofosforanu tytanu. Czystą fazę TiP_2O_7 otrzymano podczas kalcynacji prób Ti-P7 i Ti-P8, strąconych za pomocą H_3PO_4 o stężeniu 50 i 65 %wag., (Rys.23). Pozostałe próby tj. Ti-P9 oraz Ti-P21–Ti-P23, otrzymane przy użyciu kwasu H_3PO_4 o najwyższym stężeniu, wynoszącym odpowiednio 80 i 85 %wag. składały się z dwóch faz krystalicznych, którymi były TiP_2O_7 i $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. Występująca w tych próbach domieszka pirofosforanu żelaza(III) powodowała zmianę ich barwy z białej na brzoskwińową.



Rys.22. Dyfraktogram kalcynowanej próby Ti-P6 z nałożonym wzorcem pirofosforanu tytanu $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$



Rys.23. Dyfraktogramy kalcynowanych prób Ti-P8 i Ti-P9 z nałożonymi wzorcami pirofosforanu tytanu TiP_2O_7 i pirofosforanu żelaza $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$

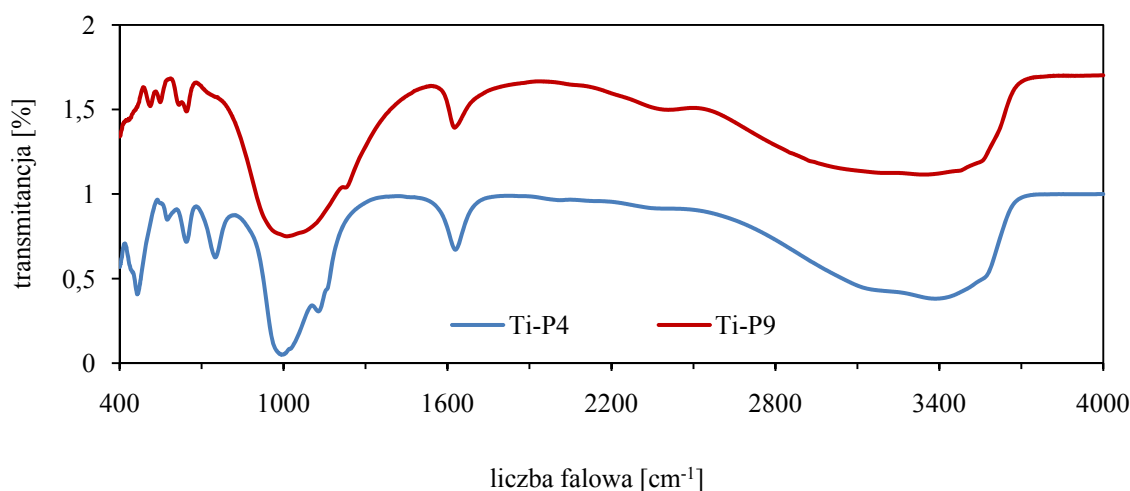
3.3. Wyniki badań strukturalnych metodą FT-IR

Na Rys.24 przedstawiono widma FT-IR fosforanów tytanu Ti-P4 i Ti-P9, wysuszonych do stałej masy w temperaturze 105°C . Pierwsza grupa pików, pojawiająca się na wykresie, leży w obszarze $410\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Piki z obszaru najniższej liczby falowej, $400\text{-}465\text{ cm}^{-1}$ pochodzą od drgań wibracyjnych wiązania Ti-O w oktaedrach TiO_6 [165]. Piki

o liczbie falowej 518-592 cm^{-1} przypisane są grupom fosforanowym PO_4^{3-} i obrazują drgania deformacyjne wiązania O-P-O w tetraedrach PO_4 [166].

W widmie próbki Ti-P4 pojawia się pik przy liczbie falowej wynoszącej 750 cm^{-1} . Jest on charakterystyczny dla związków, w których występują łańcuchowe połączenia Ti-O-Ti. Obecność tego piku sugeruje, że amorficzna próbka Ti-P4, strącona przy użyciu kwasu H_3PO_4 o najniższym stężeniu wynoszącym 5 %wag., to prawdopodobnie wodorofosforan tytanu $\text{TiOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, w którym wyróżnić można połączone ze sobą oktaedry TiO_6 , tworzące łańcuchy [167].

Kolejne piki, odpowiadające liczbie falowej równej 991 cm^{-1} dla próbki Ti-P4 oraz 1011 cm^{-1} dla próbki Ti-P9, przypisać można drganiom rozciągającym wiązania P-O w grupie PO_4^{3-} . Drgania te występują w obszarze 900-1100 cm^{-1} i są charakterystyczne dla grup fosforanowych [168]. Zaobserwowane piki mogą również pochodzić od drgań wiązania Ti-O-P, leżących w zakresie 1000-1050 cm^{-1} [169]. Mniejsze piki, leżące odpowiednio przy 1127 cm^{-1} dla próbki Ti-P4 i przy 1226 cm^{-1} dla próbki Ti-P9, świadczą o obecności grupy HPO_4^{2-} [165].



Rys.24. Widma FT-IR wysuszonych prób Ti-P4 i Ti-P9

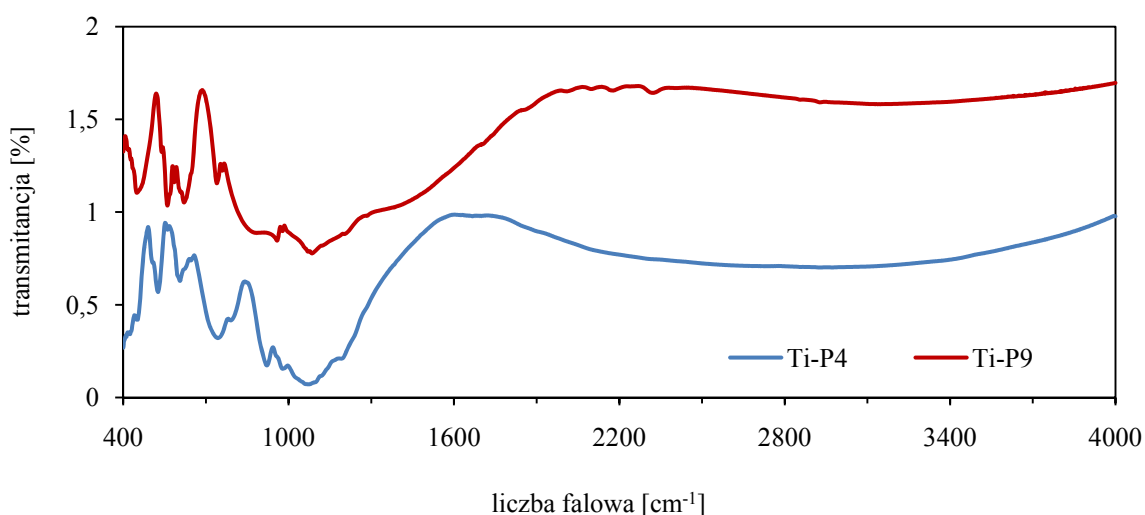
Występujący w obydwu fosforanach pik o liczbie falowej równej 1629 cm^{-1} odpowiada drganiom zginającym wiązania H-O-H, łączącego wodę krystalizacyjną i strukturalne grupy OH, powiązane z grupami fosforanowymi, (jak ma to miejsce w tetraedrach $\text{PO}_3(\text{OH})$). Analizowany pik świadczy o obecności w badanych związkach łatwo odszczepialnego kationu H^+ związanego z grupą fosforanową [12]. Wskazują na to także łagodne piki w obszarze 2200-2400 cm^{-1} , pochodzące od drgań wiązania P-O-H [170]. Piki te potwierdzają, że w próbach znajdują się grupy wodorofosforanowe.

Ostatni, szeroki pik pojawiający się w widmach fosforanów tytanu, osiąga wartość maksymalną dla liczby falowej bliskiej 3400 cm^{-1} i oznacza drgania rozciągające wiązania H-O-H. Pik ten świadczy o obecności w próbkach wody krystalizacyjnej [168].

Pojawiający się w obydwu próbkach pik przy liczbie falowej równej 644 cm^{-1} może pochodzić od drgania wiązania Fe-O i świadczyć o domieszkowaniu próbek jonami Fe^{3+} [32]. Niewielkie piki pojawiające się w próbce Ti-P9 przy 431 i 618 cm^{-1} , prawdopodobnie również pochodzą od wiązania Fe-O i mogą potwierdzać, że próbka Ti-P9 zawiera większą domieszkę żelaza (4,7 %wag.) niż próbka Ti-P4 (0,5 %wag.), stąd obecność dodatkowych pików [171].

Na podstawie analizy porównawczej widm obu próbek można przypuszczać, że drugi z badanych fosforanów (próbka Ti-P9) to wodorofosforan tytanu $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, na co wskazuje również analiza XRD.

Na Rys.25 przedstawiono widma FT-IR prób Ti-P4 i Ti-P9 kalcynowanych w temperaturze 900°C . W obszarze niskich wartości liczby falowej, $410\text{--}440\text{ cm}^{-1}$ leżą piki pochodzące od drgań wibracyjnych wiązania Ti-O w oktaedrach TiO_6 . Kolejne piki o liczbie falowej $525\text{--}620\text{ cm}^{-1}$ pochodzą od drgań deformacyjnych wiązania O-P-O w tetraedrach PO_4 [165].



Rys.25. Widma FT-IR kalcynowanych prób Ti-P4 i Ti-P9

Piki, świadczące o obecności grup pirofosforanowych $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ zaobserwowano dla następujących wartości liczby falowej: 748 , 921 i 978 cm^{-1} (próbka Ti-P4) oraz 740 , 760 , 958 i 978 cm^{-1} (próbka Ti-P9). Piki te odpowiadają drganiom zginającym i rozciągającym mostków P-O-P, tworzących się w wyniku polimeryzacji tetraedrów PO_4 [165,172].

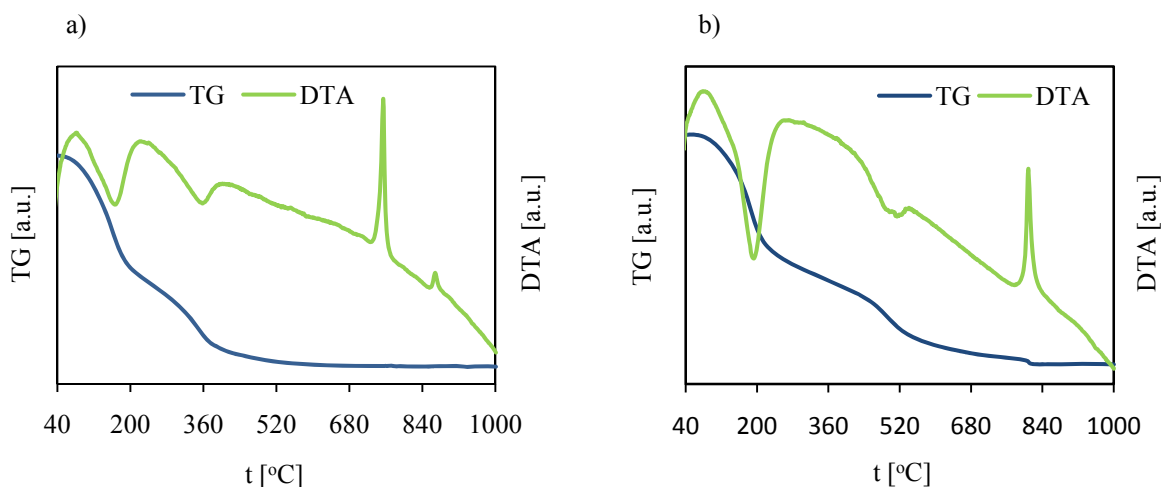
Dodatkowy pik przy liczbie falowej równej 790 cm^{-1} , który pojawił się w próbce Ti-P4, może pochodzić od drgań wiązania Ti-O w grupie tytanylowej, co świadczy o istnieniu połączonych ze sobą oktaedrów TiO_6 [173]. Taką strukturę wykazuje pirofosforan tytanu $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, dlatego można uznać, że związek ten występuje w kalcynowanej próbce Ti-P4, co potwierdziła także analiza XRD.

Szerokie, łagodne piki z wartością maksymalną dla liczby falowej ok. 2930 cm^{-1} pochodzą od drgań rozciągających wiązania H-O-H i świadczą o tym, że w związkach występuje woda zaadsorbowana, nie związana strukturalnie z próbkami (brak pików przy ok. 1620 cm^{-1}) [174]. Dodatkowe piki, występujące w próbce Ti-P9, położone w obszarze $2100\text{--}2320\text{ cm}^{-1}$ mogą pochodzić od drgań wiązania P-O-H [175] i wskazywać na to, że próbka Ti-P9 jest bardziej porowata od Ti-P4 i silniej adsorbuje wilgoć.

Domieszkowanie żelazem jest bardziej widoczne w próbce Ti-P9, gdzie występują piki o liczbie falowej równej 882 i 1085 cm^{-1} , przypisane drganiom wiązania Fe-O-P. Piki te są charakterystyczne dla fosforanów żelaza [171], co może potwierdzać istnienie w próbce Ti-P9 odrębnej, obok TiP_2O_7 , fazy krystalicznej $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. Dane te są zgodne z analizą XRD.

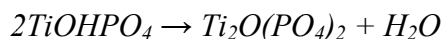
3.4. Wyniki badań przemian termicznych metodą TG i DTA

Rys.26 przedstawia krzywe TG i DTA zarejestrowane dla próbek Ti-P6 i Ti-P8, wysuszonych do stałej masy w temperaturze 105°C . Próba Ti-P6 to prawdopodobnie amorficzny wodorofosforan tytanu $\text{TiOHPO}_4 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$, natomiast próbka Ti-P8 to wodorofosforan tytanu $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ o słabo wykształconej strukturze krystalicznej.



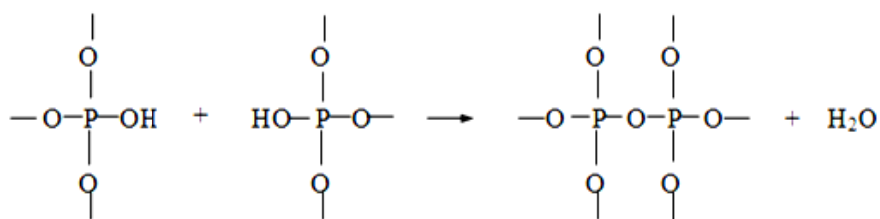
Rys.26. Wykresy krzywych TG i DTA próbek: a) Ti-P6 i b) Ti-P8

Krzywe zarejestrowane dla próby Ti-P6 wykazały dwa efekty endotermiczne, połączone z ubytkiem masy. Pierwszy z nich leży w przedziale temperaturowym 65-205°C i związany jest z utratą wody zaadsorbowanej i krystalizacyjnej. Drugi efekt endotermiczny, obserwowany pomiędzy 225-380°C, występuje na skutek odszczepienia wody konstytucyjnej, pochodzącej z grup hydroksylowych i wodorofosforanowych, zgodnie z reakcją:



Dalsze ogrzewanie próbki prowadzi do dwóch efektów egzotermicznych. Pierwszy z nich występuje w temperaturze 754°C i jest związany z przemianą fazową, prowadzącą do otrzymania struktury krystalicznej fosforanu tytanu $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Drugi efekt endotermiczny, obserwowany w temperaturze 865°C, wynika z polimeryzacji grup fosforanowych, co prowadzi do rekrytalizacji i utworzenia pirofosforanu tytanu $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Analiza przedstawiona dla próbki Ti-P6 jest zgodna z danymi literaturowymi opisującymi przemiany termiczne wodorofosforanu tytanu $\text{TiOHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [103,117].

Na termogramie próby Ti-P8 również występują dwa efekty endotermiczne, połączone z ubytkiem masy. Pierwszy, spowodowany utratą wody powierzchniowo związanej i krystalizacyjnej, występuje w przedziale temperatur 80-260°C. Kolejny pik endotermiczny pojawia się między 420-540°C na skutek odszczepienia wody, tworzącej się w wyniku kondensacji grup wodorofosforanowych, co prowadzi do utworzenia grupy pirofosforanowej, (Rys.27). W temperaturze 808°C, (pik egzotermiczny), następuje przemiana fazowa, w wyniku której tworzy się struktura krystaliczna pirofosforanu tytanu TiP_2O_7 .



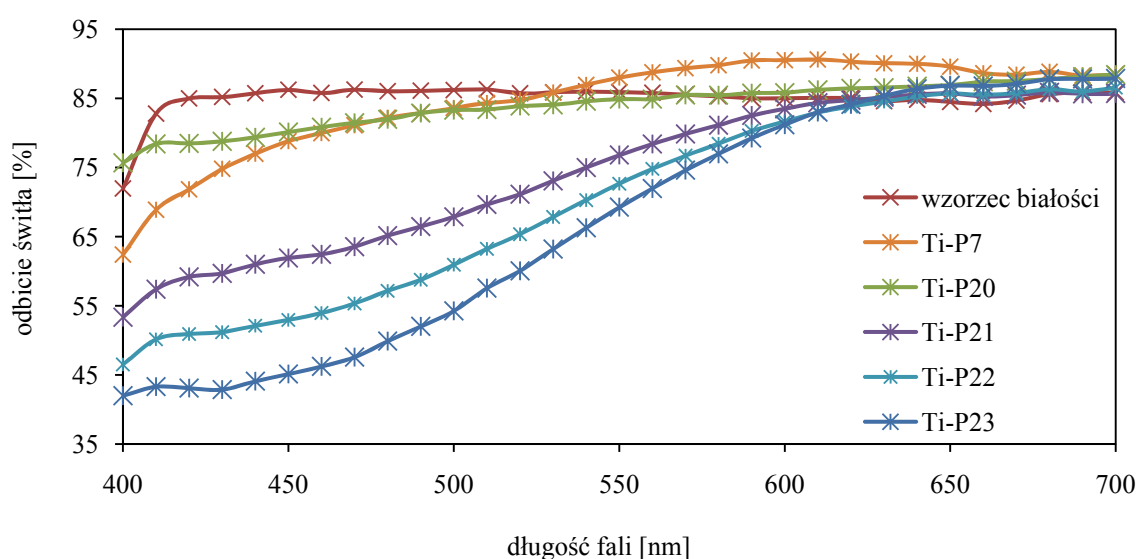
Rys.27. Schemat kondensacji grup wodorofosforanowych [105]

Analiza rozkładu termicznego, przedstawiona dla próby Ti-P8 jest zgodna z danymi literaturowymi opisującymi przemiany termiczne wodorofosforanu tytanu $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [40].

3.5. Wyniki badań barwy w układzie CIE $L^*a^*b^*$

Próbki do badań przygotowano sporządzając z nich jednolitą zawieszinę w wodzie, którą następnie wylano na porowatą, płaską płytkę ceramiczną. Siły kapilarne w porach ceramiki powodowały usunięcie wody z próbek i utworzenie jednolitej, równej warstwy próbki na płytce. Po wysuszeniu próbek w temperaturze 70°C mierzone były parametry barwy na kolorymetrze HunterLab LabScan XE. Współczynnik białości próbek został oznaczony względem wzorca, którym była emalia dostarczona wraz z aparatem. Wartość współczynnika białości wzorca odniesiona została do „idealnej białości” (parametr $L^*=100$; $a^*, b^*=0$).

Na Rys.28 przedstawiono krzywe odbicia światła w zależności od długości fali dla wybranych fosforanów tytanu po kalcynacji.



Rys.28. Wykresy krzywych odbicia światła od długości fali dla kalcynowanych fosforanów tytanu

W Tabeli 8 zestawiono wyniki parametrów barwy i współczynnika białości oznaczonych dla fosforanów tytanu po kalcynacji. Wyniki te porównano z danymi uzyskanymi dla trzech gatunków bieli tytanowej, (odmiana rutyłowa), wytwarzanych przez Zakłady Chemiczne „Police” SA. Dane porównawcze zostały zaczerpnięte z pracy [176].

Tabela 8. Parametry barwy $L^*a^*b^*$ i współczynnik białości WI dla kalcynowanych fosforanów tytanu

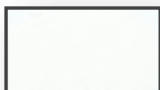
Parametry barwy i współczynnik białości	Wzorzec białości		Fosforany tytanu					Biel tytanowa-Tytanpol		
	idealny	emalia	Ti-P 7	Ti-P 20	Ti-P 21	Ti-P 22	Ti-P 23	R 210	R 211	R 213
L^*	100	94,16	94,82	93,71	89,92	87,93	86,29	89,17	92,28	93,91
a^*	0	-0,62	0,06	0,05	3,18	4,77	6,80	-0,25	-0,20	-0,03
b^*	0	-0,02	6,76	3,26	11,98	16,62	21,97	1,67	2,93	2,8
WI	100	85,74	56,48	69,66	19,68	-7,49	-37,12	-	-	-

Z przedstawionych badań wynika, że domieszkowanie fosforanów tytanu żelazem w ilości 1,6 %wag. Fe_2O_3 , (próbki Ti-P7 i Ti-P20), pozwala zachować ich białą barwę, zbliżoną do wzorca białości, co jest ważną informacją dotyczącą własności aplikacyjnych fosforanów tytanu jako białych pigmentów. W porównaniu do próbek bieli tytanowej marki Tytanpol – jedynej marki bieli tytanowej produkowanej w Polsce, próbki fosforanów tytanu Ti-P7 i Ti-P20 wykazują bardzo korzystne parametry barwy, pomimo domieszkowania żelazem. Szczególnie dobrymi własnościami odznacza się próbka Ti-P20, dla której parametr b^* jest najniższy i wynosi 3,26. Zwiększanie domieszki żelaza od 2,5 do 4,7 %wag. Fe_2O_3 , (próby Ti-P21 – Ti-P23), powoduje zmianę barwy z białej na brzoskwiniovą, co odzwierciedlają parametry barwy $L^*a^*b^*$ i przebieg krzywych odbicia światła. Jasność próbek L^* obniża się, natomiast zwiększa się udział składowych a^* i b^* , pochodzących odpowiednio od barwy żółtej i czerwonej. W Tabeli 9 pokazano jak zmieniała się barwa fosforanów tytanu w zależności od struktury krystalicznej i wprowadzonej domieszki żelaza.

W celu ustalenia jak na barwę próbek wpływa struktura krystaliczna fosforanów, porównano ze sobą dwie próbki o barwie białej Ti-P7 i Ti-P20, zawierające taką samą ilość żelaza, wynoszącą 1,6 %wag. Fe_2O_3 . Pierwsza z prób to pirofosforan tytanu, a druga to pirofosforan tytanylu. Badania wykazały, że zdecydowanie wyższym współczynnikiem białości odznacza się próbka Ti-P20, dla której wynosi on 69,66. Ponadto dodatnia wartość parametru b^* , odpowiadająca za postrzeganie barwy żółtej, jest o połowę niższa niż w próbce Ti-P7. Z kolei parametr a^* można w przybliżeniu przyjąć jako równy zero dla obydwu próbek, co oznacza że w ich charakterystyce widmowej nie ma składowej barwy czerwonej. Jasność obu próbek, wyrażona parametrem L^* jest zbliżona i oscyluje wokół wartości 94.

Z przedstawionej analizy wynika, że korzystniejszą strukturą krystaliczną jest pirofosforan tytanylu, co potwierdzają parametry $L^*a^*b^*$ próbki Ti-P20 oraz charakteryzująca ją krzywa odbicia światła, przebiegająca bardzo podobnie do krzywej wzorca białości.

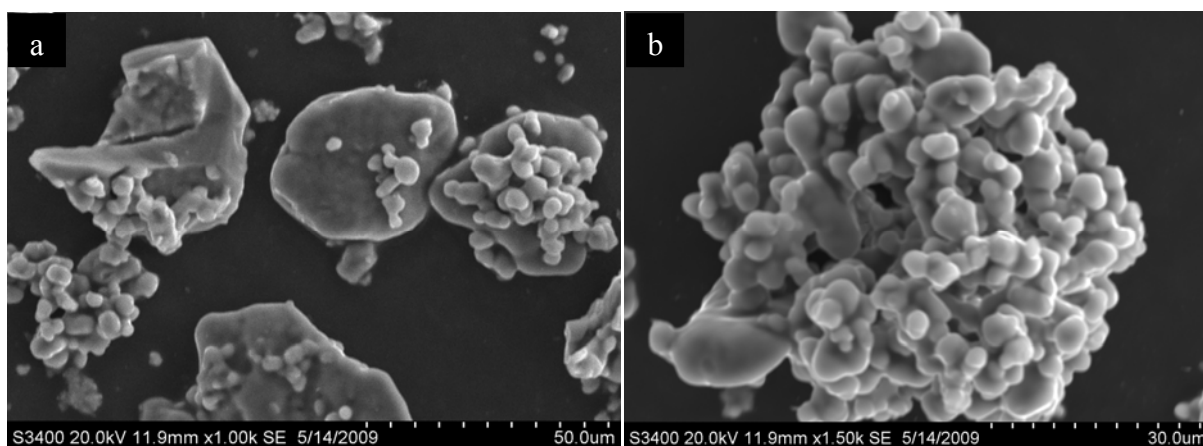
Tabela 9. Barwa kalcynowanych fosforanów tytanu w zależności od struktury krystalicznej i zawartości żelaza

Ti-P7	Ti-P20	T-P21	Ti-P22	Ti-P23
Struktura krystaliczna				
TiP ₂ O ₇	(TiO) ₂ P ₂ O ₇	TiP ₂ O ₇ + Fe ₄ (P ₂ O ₇) ₃		
Domieszkowanie żelazem [%wag. Fe ₂ O ₃]				
1,6	1,6	2,5	3,5	4,7
Barwa				
				

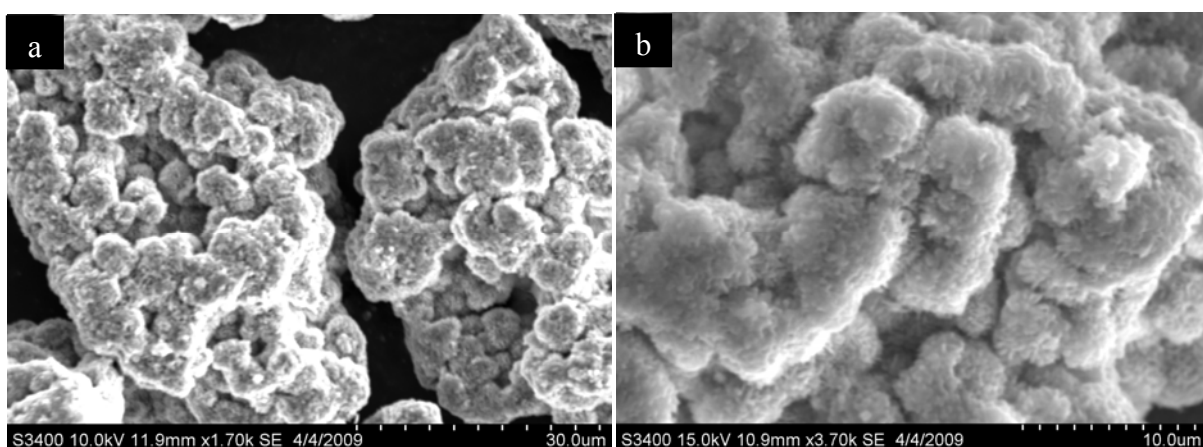
3.6. Wyniki badań morfologicznych metodą SEM i BET

Na Rys.29 i 30 przedstawiono zdjęcia kalcynowanych próbek Ti-P6 i Ti-P8, wykonane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej.

Ustalono, że w próbce Ti-P6 występują blokowe, bezporowate agregaty o średnicy rzędu kilkudziesięciu μm , a na ich powierzchni zaobserwować można mniejsze cząstki o średnim rozmiarze kilkunastu μm , posiadające kulisty kształt i gładką powierzchnię. Taka morfologia próbki może wynikać z częściowej rekrytalizacji, zachodzącej w temperaturze 865°C , spowodowanej polimeryzacją grup fosforanowych i tworzeniem się pirofosforanu tytanu ($\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, co wykazała analiza TG. Powierzchnia właściwa próbki Ti-P6 zmierzona metodą BET wyniosła tylko $0,9 \text{ m}^2/\text{g}$, co potwierdza brak porowatej struktury.



Rys.29. Zdjęcia SEM kalcynowanej próbki Ti-P6: a) powiększenie 1000 razy b) powiększenie 1500 razy



Rys.30. Zdjęcia SEM kalcynowanej próbki Ti-P8: a) powiększenie 1700 razy b) powiększenie 3700 razy

Zdjęcia SEM wykonane dla próby Ti-P8 pokazują, że składa się ona z porowatych aglomeratów o rozmiarze rzędu kilkudziesięciu μm , przypominających strukturę mchu

(moss-like structure). Porowatość próbki potwierdza powierzchnia właściwa wynosząca 8,5 m²/g. Jest to blisko 10-krotnie większa wartość w porównaniu z próbką Ti-P6. Jeszcze wyższą wartość powierzchni właściwej, równą 79,7 m²/g, wykazuje amorficzna próbka Ti-P8, kalcynowana w temperaturze 300°C. Można stąd wnioskować, że amorficzny wodorofosforan tytanu typu α -Ti(HPO₄)₂·nH₂O, ulegający przemianom termicznym prowadzącym do otrzymania pirofosforanu tytanu TiP₂O₇, może znaleźć zastosowanie jako adsorbent lub katalizator, ze względu na korzystne własności morfologiczne.

3.7. Podsumowanie

Wykonano dwie serie badań otrzymywania fosforanów tytanu metodą strącania z roztworów przemysłowego ługu tytanowego. Ustalono, że fosforany tytanu można otrzymać w szerokim zakresie temperatury (45-105°C) i stężenia kwasu H₃PO₄ (5-85 %wag.). Próbki strącone w niskich temperaturach i przy użyciu rozcieńczonego kwasu H₃PO₄ są całkowicie bezpostaciowe, jak wynika z analizy XRD, natomiast w oparciu o metodę FT-IR można uznać, że są to wodorofosforany tytanu TiOHPO₄·nH₂O, (n=1-1,5). Wzrost temperatury reakcji i stężenia kwasu H₃PO₄ powoduje tworzenie się wodorofosforanu tytanu Ti(HPO₄)₂·nH₂O, (n=1-1,2) o słabo wykształconej strukturze krystalicznej. Podczas kalcynacji w temperaturze 900°C wodorofosforany tytanu ulegają przemianom termicznym prowadzącym do otrzymania dobrze wykrystalizowanych faz pirofosforanów (TiO)₂P₂O₇ lub Ti₂P₂O₇.

Jony żelaza zawarte w ługu tytanowym, w ilości ok. 3 %wag., ulegają współstrąceniu wraz z jonami tytanowymi. Gdy temperatura reakcji strącania wynosi 45°C, a stężenie kwasu H₃PO₄ jest utrzymywane na poziomie 5-65 %wag. wówczas jony żelaza głównie adsorbują się na aktywnej powierzchni strącanego osadu i są usuwane wraz z wodą przemysłą. W wysuszonych osadach fosforanów tytanu znajduje się wtedy ok. 0,5-1,8 %wag. Fe₂O₃. Wraz ze wzrostem temperatury reakcji do 85-105°C i stężenia kwasu H₃PO₄ do 80-85 %wag. obserwowane jest zwiększone domieszkowanie osadów jonami żelaza, w ilości 2,5-4,7 %wag. Fe₂O₃. Kalcynacja takich próbek w temperaturze 900°C prowadzi do wykształcenia dodatkowej fazy krystalicznej, którą jest pirofosforan żelaza(III) Fe₄(P₂O₇)₃. Związek ten odpowiada za zmianę barwy próbek z białej na brzoskwińową.

W oparciu o analizę kolorymetryczną wykazano, że kalcynowane, krystaliczne pirofosforany tytanu domieszkowane żelazem w ilości nie przewyższającej 1,6 %wag. Fe₂O₃

odznaczają się korzystnymi parametrami barwy, porównywalnymi z parametrami wzorca białości i mogą być stosowane jako białe pigmenty. Odpowiednio dobrane parametry reakcji strącania minimalizują ilość żelaza przechodzącego do osadu, dzięki czemu przemysłowy ług tytanowy, bez konieczności oddzielania zawartych w nim jonów żelaza, stosować można do otrzymywania dobrej jakości białych pigmentów opartych na fosforanach tytanu.

Na podstawie badań morfologicznych wykonanych metodami SEM i BET ustalono, że pirofosforan tytanu TiP_2O_7 tworzy strukturę porowatą i posiada wielokrotnie wyższą wartość powierzchni właściwej w porównaniu do pirofosforanu tytanylu $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Z przedstawionych badań wynika również, że najwyższą powierzchnię właściwą posiadają wodorofosforany tytanu w postaci amorficznej, dlatego mogą być wykorzystywane jako adsorbenty czy katalizatory. W pracy [177] przedstawiono własności jonowymienne wodorofosforanu tytanu $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ (próbka Ti-P8) i ustalono, że jest on użytecznym wymienniczem jonowym dla jonów niklu(II) z roztworów wodnych.

4. OTRZYMYWANIE TYTANIANÓW BLOKU d i p METODĄ WSPÓŁSTRĄCANIA Z ROZTWORU

W niniejszej pracy tytaniany otrzymywano w reakcji współstrącania z roztworu, z wykorzystaniem dwóch przemysłowych surowców tytanowych: ługu tytanowego i uwodnionego ditlenku tytanu.

Tytaniany otrzymywano w następujący sposób. Do kwaśnego roztworu substratu tytanowego wprowadzano roztwór nadtlenu wodoru H_2O_2 , który wykazuje działanie kompleksujące wobec jonów tytanu. Następnie do środowiska reakcyjnego wprowadzano roztwór wodny zawierający jony drugiego metalu, odpowiednio Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} lub Al^{3+} . Osady prekursorów tytanianów strącano dozując do układu odczynnik strącający, którym był roztwór wodorotlenku sodu NaOH.

Zasada niniejszej metody polega na przeprowadzeniu jonów tytanyli TiO^{2+} w jony kompleksowe $[TiO(H_2O_2)]^{2+}$. Zapobiega to przedwczesnemu wytrącaniu z układu reakcyjnego jonów tytanu w postaci uwodnionego ditlenku tytanu, który tworzy się łatwo pod wpływem odczynników zasadowych. W pracy [67] wykazano, że strącanie jonów Ti^{4+} z roztworu siarczanu tytanu(IV), pod działaniem mieszaniny NaOH i NH_4OH , zaczyna się już w środowisku silnie kwaśnym, przy pH zbliżonym do 1. Natomiast strącanie jonów drugiego metalu – w pracy [67] były to jony Ni^{2+} - następuje w środowisku silnie zasadowym, przy pH ok. 10. W ten sposób ze środowiska reakcyjnego wytrącane są oddzielnie wodorotlenki tytanu i niklu. Brak reakcji chemicznej pomiędzy jonami Ti^{4+} i Ni^{2+} uniemożliwiał, w opisanych warunkach współstrącania, otrzymanie prekursora tytanianu niklu w sposób bezpośredni.

Na podstawie eksperymentów przeprowadzonych w niniejszej pracy ustalono, że problem ten można wyeliminować stosując kompleksowanie jonów tytanu za pomocą nadtlenu wodoru. Podwyższa to ich stabilność w roztworze i umożliwia współstrącanie wraz z jonami drugiego metalu. Reakcję chemiczną, zachodzącą pomiędzy jonami Ti^{4+} i Me^{2+} (lub Me^{3+}) w roztworze kwaśnym, potwierdzał jeden, gwałtowny skok pH, obserwowany na krzywej miareczkowania przy podniesieniu odczynu roztworu reakcyjnego do 4-5. Tworzenie się prekursorów tytanianów w tym zakresie pH potwierdzały także barwy strącanych osadów, odpowiadające barwom poszczególnych tytanianów: zielona (tytaniany kobaltu), żółta (tytaniany niklu), pomarańczowo-brązowa (tytaniany żelaza(III)), biała (tytaniany cynku i glinu).

4.1. Sposób otrzymywania wybranych tytanianów w reakcji współstrącania z roztworów ługu tytanowego lub uwodnionego ditlenku tytanu

Reagenty

1) Substrat tytanowy:

a) Roztwór ługu tytanowego o składzie, %wag.:

TiO_2 – 10,8; Fe całkowite – 2,8; H_2SO_4 – 20,0

lub

b) Zawiesina uwodnionego ditlenku tytanu o składzie, %wag.:

TiO_2 – 89,1 (zawartość oznaczona w osadzie wysuszonym do stałej masy w 105°C)

H_2O – 51,4 (zawartość wody niezwiązanej strukturalnie z osadem, oznaczonej w 105°C)

2) Roztwory wodne siarczanów metali: CoSO_4 , NiSO_4 , ZnSO_4 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, o stężeniu 5 %wag.

3) Roztwór nadtlenu wodoru, H_2O_2 o stężeniu 30 %wag.

4) Roztwory kwasu siarkowego, H_2SO_4 o stężeniu 20 lub 96 %wag.

5) Roztwory wodorotlenku sodu, NaOH o stężeniu 5 lub 15 mol/dm³

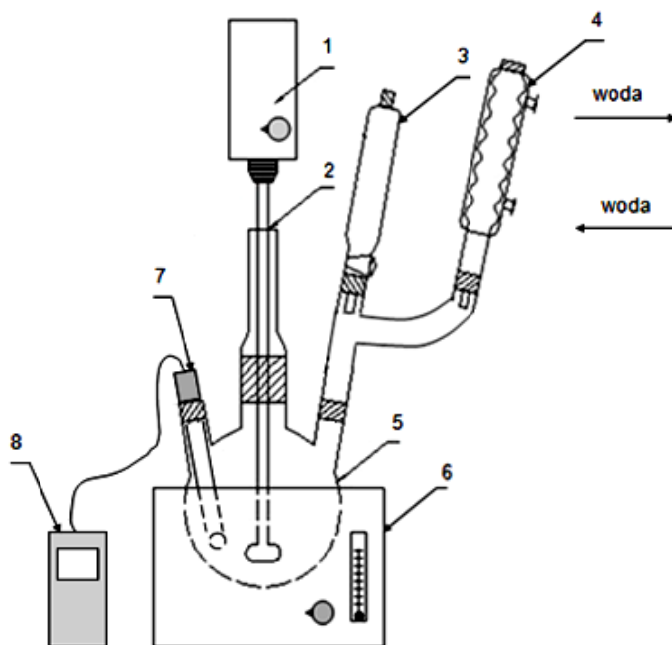
Syntezy prowadzono według następującej procedury. Roztwór przemysłowego ługu tytanowego o objętości od 2 do 34 cm³ rozcieńczano kwasem siarkowym o stężeniu 20 %wag. do objętości 100 cm³. Gdy substratem tytanowym była zawiesina uwodnionego ditlenku tytanu próbkę o masie od 0,6 do 6 g rozpuszczano w 50 cm³ wrzącego kwasu siarkowego o stężeniu 96 %wag. i rozcieńczano wodą destylowaną do objętości 100 cm³. Do otrzymanego w ten sposób kwaśnego roztworu tytanu dodano 2 cm³ nadtlenu wodoru o stężeniu 30 %wag. Tworzące się, pod jego działaniem, jony kompleksowe $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ barwiły roztwór na kolor bordowo-brązowy. Do tak przygotowanego roztworu substratu tytanowego wprowadzono następnie 50 cm³ roztworu siarczanu metalu o stężeniu 5 %wag. Powstałą mieszaninę rozcieńczono wodą destylowaną do objętości 400 cm³ i przeniesiono ilościowo do reaktora szklanego o pojemności 500 cm³.

Stosunek wagowy $\text{Ti}^{4+}:\text{Me}^{2+}$ (lub Me^{3+}) w mieszaninie reakcyjnej ustalano na podstawie składu stechiometrycznego tytanianów typu $\text{Me}^{\text{II}}\text{TiO}_3$, $\text{Me}^{\text{II}}_2\text{TiO}_4$ i $\text{Me}^{\text{III}}_2\text{TiO}_5$. Niektóre eksperymenty przeprowadzono także przy stosunku niestechiometrycznym dobranym tak, aby możliwe było otrzymanie czystych faz tytanianów. Zmianę stosunku wagowego metali w roztworze wyjściowym uzyskiwano zmieniając objętość roztworu surowca tytanowego przy zachowaniu stałej objętości roztworu siarczanu metalu.

Reakcję strącania prekursorów tytanianów prowadzono pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 85°C przez 1 h. Odczynnikiem strącającym był roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 5 lub 15 mol/dm³. Bardziej stężony roztwór NaOH stosowano, gdy substratem tytanowym był uwodniony ditlenek tytanu. Przeprowadzenie tego surowca do roztworu wymaga bowiem użycia stężonego kwasu siarkowego, co z kolei powoduje silne zakwaszenie środowiska reakcyjnego. Zastosowanie roztworu NaOH o stężeniu 15 mol/dm³ pozwoliło w optymalny sposób zneutralizować kwaśne środowisko reakcji.

Formowanie osadów prekursorów tytanianów następowało przy pH wynoszącym ok. 4-5. Jednak dozowanie odczynnika strącającego kontynuowano do momentu, aż pH mieszaniny reakcyjnej wzrosło do ok. 7-8, co zapewniało wysoki stopień przereagowania substratów. Strącone osady oddzielano od roztworu macierzystego i odmywano przez dekantację wodą destylowaną o temperaturze 60°C. Po odfiltrowaniu na lejku Büchnera, osady suszono do stałej masy w temperaturze 105°C, uzyskując od kilku do kilkunastu gramów suchego produktu. Wysuszone osady mielono w młynie kulowym i kalcynowano w temperaturze 900°C przez 1 h.

Schemat aparatury do otrzymywania tytanianów przedstawiono na Rys.31.



Rys.31. Schemat aparatury do otrzymywania tytanianów: 1) napęd mieszadła, 2) mieszadło łopatkowe szklane z prowadnicą, 3) wkraplacz, 4) chłodnica zwrotna, 5) kolba trójszyjna, 6) termostat, 7) elektroda 8) pehametr

5. ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH OTRZYMANYCH TYTANIANÓW

5.1. Wpływ warunków strącania na właściwości tytanianów

Tytaniany metali dwuwartościowych – Co^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} otrzymywano przy stosunku $\text{Ti}^{4+}:\text{Me}^{2+}$ w roztworze wyjściowym, odpowiadającym stosunkowi stechiometrycznemu tych metali w tytanianach typu $\text{Me}^{\text{II}}_2\text{TiO}_4$ i $\text{Me}^{\text{II}}\text{TiO}_3$. Dodatkowo, w przypadku syntez z udziałem jonów Co^{2+} i Ni^{2+} , dobrano stosunek metali odpowiadający również tytanianowi typu $\text{Me}^{\text{II}}\text{Ti}_2\text{O}_5$. Z kolei syntez tytanianów metali trójwartościowych – Fe^{3+} i Al^{3+} prowadzono zachowując stosunek stechiometryczny $\text{Ti}^{4+}:\text{Me}^{3+}$ odpowiadający tytanianowi typu $\text{Me}^{\text{III}}_2\text{TiO}_5$. Tak dobrane warunki reakcji nie zawsze pozwalały uzyskać czyste fazy tytanianów, dlatego przeprowadzono dodatkowe eksperymenty, w których stosunek wagowy współstrącanych jonów metali był niestechiometryczny, co przedstawiają Tabele 10-14.

Ustalono, że strącanie osadów prekursorów tytanianów następuje w szerokim zakresie stosunku wagowego jonów tytanu do jonów metalu w mieszaninie reakcyjnej, odpowiednio od 0,18 do 1,64 (titaniany Me^{2+}) i od 0,43 do 1,29 (titaniany Me^{3+}). Gdy zastosowanym substratem tytanowym był roztwór ługu tytanowego, zawarte w nim jony żelaza ulegały współstrąceniu i przechodziły do osadu. Analiza składu pierwiastkowego osadów domieszkowanych jonami żelaza wykazała, że znajdują się w nich tylko jony Fe^{3+} . Oznacza to, że żelazo występujące w ługu tytanowym głównie w postaci jonów Fe^{2+} , ulega w warunkach reakcji całkowitemu utlenieniu.

Rozmiary efektywnych promieni jonowych kationów Ti^{4+} i Fe^{3+} , skoordynowanych oktaedrycznie z anionami O^{2-} , są zbliżone i wynoszą odpowiednio 0,605 i 0,55 Å [178,179] co powoduje, że jony żelaza(III) mogą zastępować jony tytanu(IV) w strukturze krystalicznej otrzymywanych tytanianów. Z tego powodu, gdy substratem tytanowym był ług tytanowy, czyste fazy tytanianów otrzymywane były przy niższym stosunku jonów tytanu do jonów metalu, niż miało to miejsce przy zastosowaniu uwodnionego ditlenku tytanu, który nie jest zanieczyszczony jonami żelaza. Niedobór jonów tytanu w roztworze reakcyjnym, uniemożliwiający utworzenie pojedynczej fazy krystalicznej tytanianu, uzupełniany był jonami żelaza pochodzącymi z ługu tytanowego, które wbudowywały się w strukturę tworzącego się związku. Taki mechanizm zaobserwowano np. podczas otrzymywania tytanianów kobaltu, (Tabela 10). Gdy źródłem tytanu był ług tytanowy to czystą fazę CoTiO_3 uzyskano przy stosunku $\text{Ti}^{4+}:\text{Co}^{2+}$ wynoszącym 0,81. Zastosowanie uwodnionego ditlenku

tytanu powodowało z kolei, że aby otrzymać ten sam tytanian stosunek ten musiał być zwiększony do 0,98. Podobne wyniki uzyskano dla tytanianów niklu i żelaza, (Tabele 11, 13).

Tabela 10. Warunki strącania i właściwości otrzymanych tytanianów kobaltu

Próba	Źródło tytanu	Stosunek wagowy $Ti^{4+}:Co^{2+}$ w roztworze	Skład wysuszonego osadu, 105°C [%wag.]			Ubytek masy, 900°C [%]	Skład fazowy, 900°C
			Ti	Co	Fe		
Ti-Co1	Ług tytanowy	0,18	9,8	36,7	5,9	25,6	Co_2TiO_4
Ti-Co2		0,20	12,5	28,8	7,7	25,5	$CoTiO_3 + Co_2TiO_4$
Ti-Co3		0,41 [*]	18,3	25,0	8,2	21,6	$CoTiO_3 + Co_2TiO_4$
Ti-Co4		0,81 ^{**}	21,8	21,2	9,4	19,8	$CoTiO_3$
Ti-Co5		1,62 ^{***}	25,0	14,8	12,5	8,5	$CoTiO_3 + CoTi_2O_5$
Ti-Co6	Uwodniony ditlenek tytanu	0,20	17,4	38,4	-	22,1	Co_2TiO_4
Ti-Co7		0,41 [*]	19,4	36,8	-	20,8	$CoTiO_3 + Co_2TiO_4$
Ti-Co8		0,81 ^{**}	26,0	30,3	-	16,5	$CoTiO_3 + Co_2TiO_4$
Ti-Co9		0,98	26,3	25,5	-	16,3	$CoTiO_3$
Ti-Co10		1,62 ^{***}	27,0	16,4	-	15,5	$CoTiO_3 + TiO_2$ -rutyl

Gwiazdkami oznaczono stosunek stechiometryczny jonów $Ti^{4+}:Co^{2+}$ odpowiadający następującym tytanianom:

^{*} Co_2TiO_4 , ^{**} $CoTiO_3$, ^{***} $CoTi_2O_5$

Tabela 11. Warunki strącania i właściwości otrzymanych tytanianów niklu

Próba	Źródło tytanu	Stosunek wagowy $Ti^{4+}:Ni^{2+}$ w roztworze	Skład wysuszonego osadu, 105°C [%wag.]			Ubytek masy, 900°C [%]	Skład fazowy, 900°C
			Ti	Ni	Fe		
Ti-Ni1	Ług tytanowy	0,20	11,7	37,5	6,5	24,1	$NiTiO_3 + Ni_2TiO_4$
Ti-Ni2		0,41 [*]	15,6	30,3	8,1	23,8	$NiTiO_3 + Ni_2TiO_4$
Ti-Ni3		0,82 ^{**}	20,9	19,8	11,7	23,6	$NiTiO_3$
Ti-Ni4		1,64 ^{***}	28,9	10,3	14,0	18,7	$NiTiO_3 + TiO_2$ -rutyl
Ti-Ni5	Uwodniony ditlenek tytanu	0,20	9,1	46,6	-	25,6	$NiTiO_3 + NiO$
Ti-Ni6		0,41 [*]	14,9	40,1	-	24,2	$NiTiO_3 + NiO$
Ti-Ni7		0,82 ^{**}	22,2	31,1	-	23,7	$NiTiO_3 + NiO$
Ti-Ni8		0,98	26,3	28,2	-	20,4	$NiTiO_3$
Ti-Ni9		1,64 ^{***}	32,5	21,1	-	19,0	$NiTiO_3 + TiO_2$ -rutyl

Gwiazdkami oznaczono stosunek stechiometryczny jonów $Ti^{4+}:Ni^{2+}$ odpowiadający następującym tytanianom:

^{*} Ni_2TiO_4 , ^{**} $NiTiO_3$, ^{***} $NiTi_2O_5$

Syntezy tytanianów cynku oraz glinu wykazały natomiast, że decydującą rolę w otrzymaniu czystych faz tych tytanianów odgrywa substrat tytanowy i domieszka jonów Fe^{3+} a nie stosunek jonów tytanu do jonów metalu w mieszaninie reakcyjnej. Zastosowanie ługu tytanowego, jako substratu do syntez z glinem umożliwiło wykształcenie, w temperaturze kalcynacji, struktury krystalicznej Al_2TiO_5 , co nie było możliwe przy

zastosowaniu uwodnionego ditlenku tytanu, bez względu na dobrany stosunek metali w roztworze wyjściowym. Z kolei w przypadku syntez z udziałem cynku każdy z substratów tytanowych prowadził do utworzenia, w temperaturze kalcynacji, innej dominującej struktury tytanianu. Na skutek domieszkowania jonami żelaza, wprowadzonymi do układu wraz z ługiem tytanowym, jedyną stabilną fazą krystaliczną tytanianu cynku była faza Zn_2TiO_4 o strukturze spinelu. Brak jonów żelaza, wynikający z użycia uwodnionego ditlenku tytanu, umożliwiał z kolei otrzymanie tytanianu o strukturze ilmenitu, ZnTiO_3 .

Tabela 12. Warunki strącania i właściwości otrzymanych tytanianów cynku

Próba	Źródło tytanu	Stosunek wagowy $\text{Ti}^{4+}:\text{Zn}^{2+}$ w roztworze	Skład wysuszonego osadu, 105°C [%wag.]			Ubytek masy, 900°C [%]	Skład fazowy, 900°C
			Ti	Ni	Fe		
Ti-Zn1	Ług tytanowy	0,25	11,7	42,0	4,5	21,8	Zn_2TiO_4
Ti-Zn2		0,37*	22,1	27,7	9,4	15,8	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + \text{TiO}_2$ -rutyl
Ti-Zn3		0,73**	24,6	22,9	11,5	14,4	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + \text{TiO}_2$ -rutyl
Ti-Zn4		1,46	27,6	18,7	13,2	9,1	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + \text{TiO}_2$ -rutyl
Ti-Zn5	Uwodniony ditlenek tytanu	0,25	13,6	47,2	-	18,9	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + \text{ZnO}$
Ti-Zn6		0,37*	23,5	36,5	-	15,4	$\text{ZnTiO}_3 + \text{ZnO}$
Ti-Zn7		0,73**	28,2	30,8	-	14,7	ZnTiO_3
Ti-Zn8		1,46	34,4	24,1	-	12,7	$\text{ZnTiO}_3 + \text{TiO}_2$ -rutyl

Gwiazdkami oznaczono stosunek stechiometryczny jonów $\text{Ti}^{4+}:\text{Zn}^{2+}$ odpowiadający następującym tytanianom: * Zn_2TiO_4 , ** ZnTiO_3

Tabela 13. Warunki strącania i właściwości otrzymanych tytanianów żelaza

Próba	Źródło tytanu	Stosunek wagowy $\text{Ti}^{4+}:\text{Fe}^{3+}$ w roztworze	Skład wysuszonego osadu, 105°C [%wag.]		Ubytek masy, 900°C [%]	Skład fazowy, 900°C
			Ti	Fe		
Ti-Fe1	Ług tytanowy	0,43*	18,2	41,0	11,0	$\text{Fe}_2\text{TiO}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematyt
Ti-Fe2		0,52	23,1	36,0	10,4	Fe_2TiO_5
Ti-Fe3		0,86	25,5	33,7	9,6	$\text{Fe}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$ -rutyl
Ti-Fe4		1,29	30,5	28,2	9,0	$\text{Fe}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$ -rutyl
Ti-Fe5	Uwodniony ditlenek tytanu	0,43*	16,7	39,5	15,3	$\text{Fe}_2\text{TiO}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematyt
Ti-Fe6		0,86	24,0	33,0	13,3	Fe_2TiO_5
Ti-Fe7		1,29	30,4	27,5	9,6	$\text{Fe}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$ -rutyl

Gwiazdką oznaczono stosunek stechiometryczny jonów $\text{Ti}^{4+}:\text{Fe}^{3+}$ odpowiadający tytanianowi Fe_2TiO_5

Otrzymane wyniki pozwalają wnioskować, że jony żelaza pełnią rolę katalizatora obniżającego temperaturę przemiany, podczas której wykształcają się struktury krystaliczne tytanianów ze strąconych amorficznych prekursorów. Domieszkowanie żelazem umożliwiło

otrzymanie struktury krystalicznej tytanianu glinu w stosunkowo niskiej temperaturze kalcynacji, wynoszącej 900°C. Taka temperatura jest z kolei za wysoka dla domieszkowanej jonami żelaza struktury krystalicznej ZnTiO_3 , która ulega rozkładowi na Zn_2TiO_4 i TiO_2 . Z tego powodu kalcynowane tytaniany cynku, strącone z roztworu ługu tytanowego, niezależnie od stosunku $\text{Ti}^{4+}:\text{Zn}^{2+}$ w mieszaninie reakcyjnej, składają się z fazy krystalicznej Zn_2TiO_4 . Brak domieszki żelaza powoduje natomiast, że struktura krystaliczna ZnTiO_3 jest w pełni stabilna w temperaturze kalcynacji i jest ona dominująca w syntezach, gdzie substratem tytanowym jest uwodniony ditlenek tytanu.

Tabela 14. Warunki strącania i właściwości otrzymanych tytaniów glinu

Próba	Źródło tytanu	Stosunek wagowy $\text{Ti}^{4+}:\text{Al}^{3+}$ w roztworze	Skład wysuszonego osadu, 105°C [%wag.]			Ubytek masy, 900°C [%]	Skład fazowy, 900°C
			Ti	Al	Fe		
Ti-Al1	Ług tytanowy	0,45	11,9	26,5	5,8	21,4	Al_2TiO_5 + faza amorficzna
Ti-Al2		0,89*	17,4	20,4	8,0	20,7	Al_2TiO_5
Ti-Al3	Uwodniony ditlenek tytanu	0,45	13,3	29,5	-	21,9	TiO_2 anataz + faza amorficzna
Ti-Al4		0,89*	20,1	24,5	-	20,5	TiO_2 anataz + faza amorficzna

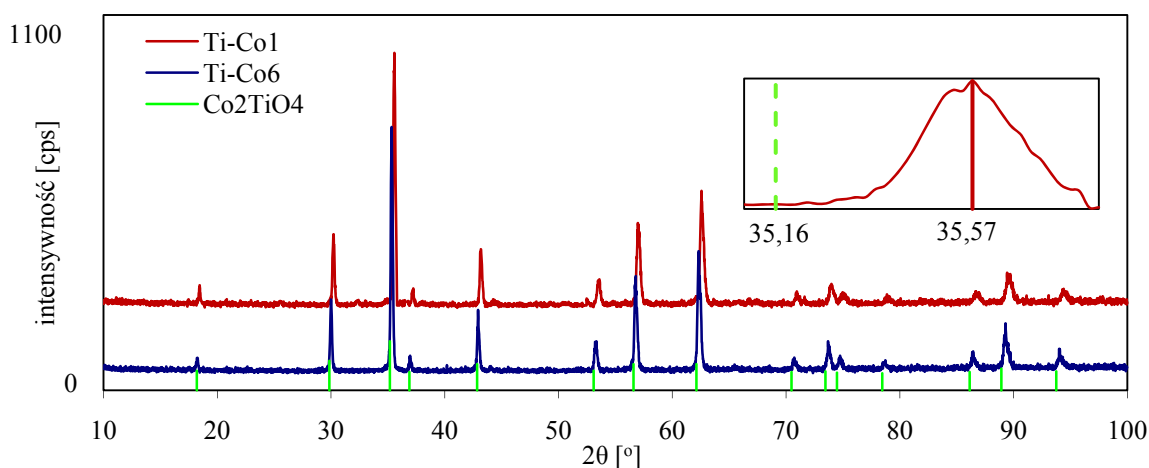
Gwiazdką oznaczono stosunek stechiometryczny jonów $\text{Ti}^{4+}:\text{Al}^{3+}$ odpowiadający tytanianowi Al_2TiO_5

Wszystkie tytaniany otrzymane z roztworu ługu tytanowego odznaczały się zmienioną, ciemniejszą barwą w porównaniu do tych, które strącone były z użyciem uwodnionego ditlenku tytanu. Za zmianę barwy odpowiadały wbudowane w strukturę związków jony żelaza(III). Barwy zmieniały się następująco. Niebiesko-zielony metatytanian kobaltu CoTiO_3 stawał się brązowo-czarny, a szmaragdowozielony ortotytanian Co_2TiO_4 przybierał barwę czarną. Żółte tytaniany niklu zmieniały barwy na czerwono-brązowe, a białe tytaniany cynku i glinu przyjmowały odpowiednio barwy żółto-pomarańczowe i beżowe.

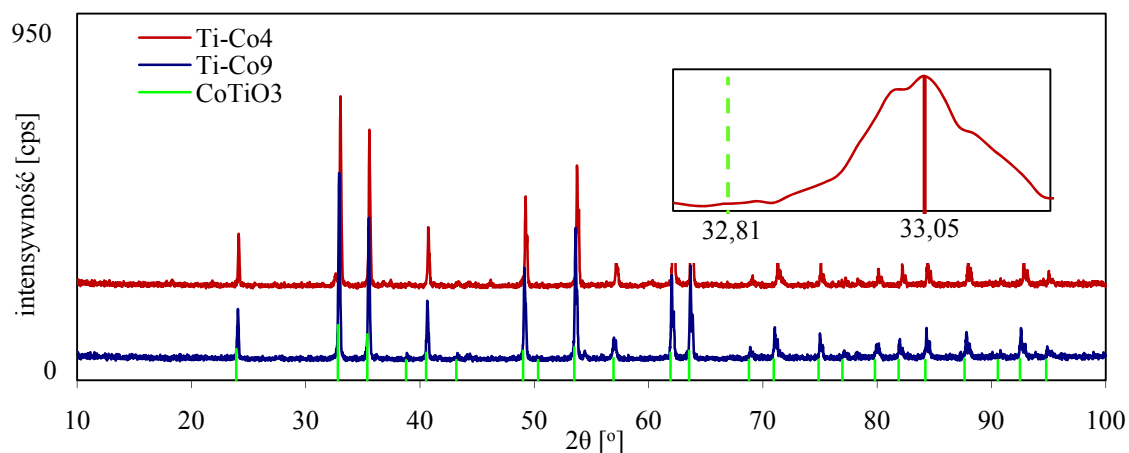
5.2. Wyniki badań składu fazowego metodą XRD

Na podstawie przeprowadzonych badań XRD ustalono, że osady prekursorów tytaniów strącają się w postaci amorficznej, a dobrze wykrystalizowane fazy otrzymać można podczas kalcynacji w temperaturze 900°C. Skład fazowy próbek zmieniał się w zależności od zastosowanego substratu tytanowego oraz stosunku wagowego jonów tytanu do jonów metalu w roztworze wyjściowym, co przedstawiają Tabele 10-14.

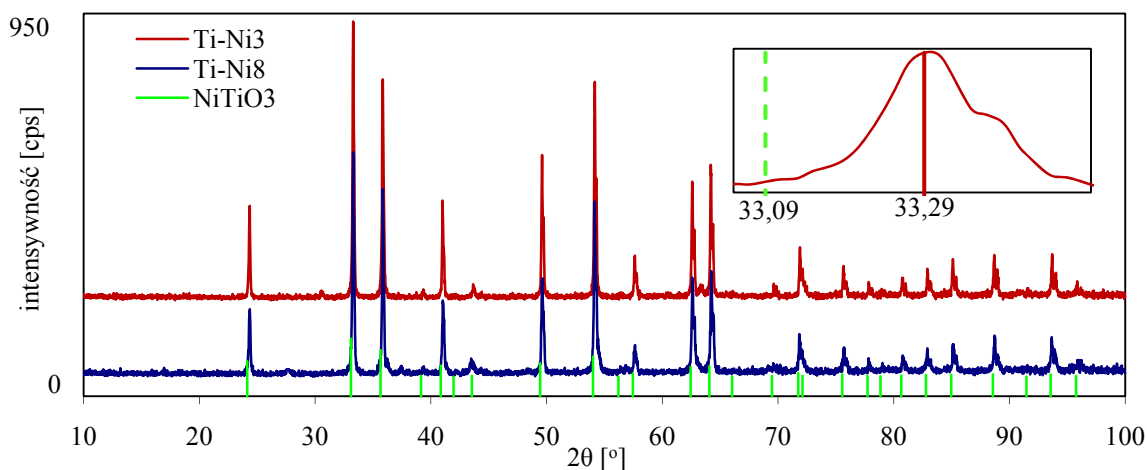
Na Rys.32 i 33 przedstawiono dyfraktogramy otrzymanych tytanianów kobaltu, Co_2TiO_4 i CoTiO_3 wraz z nałożonymi wzorcami. Porównano ze sobą próby strącone przy użyciu obydwu surowców tytanowych. Domieszka żelaza w próbach Ti-Co1 i Ti-Co4, powodowała znaczne przesunięcie dyfraktogramów w stosunku do wzorców. Przesunięcie następowało w kierunku większych kątów 2θ , co oznacza zmniejszenie komórki elementarnej tytanianów, wynikające z podstawienia za jony Ti^{4+} , w pozycji oktaedrycznej, jonów Fe^{3+} o mniejszym promieniu jonowym. Analiza położenia najintensywniejszych pików tytanianów domieszkowanych żelazem wykazała, w próbce Ti-Co1 przesunięcie kąta 2θ od $35,16^\circ$ do $35,57^\circ$, w porównaniu do wzorca Co_2TiO_4 a w próbce Ti-Co4 od $32,81^\circ$ do $33,05^\circ$, w porównaniu do wzorca CoTiO_3 . Podobne wyniki uzyskano dla tytanianu niklu NiTiO_3 , (Rys.34).



Rys.32. Dyfraktogramy ortotytanianu kobaltu Co_2TiO_4 : Ti-Co1 – próba domieszkowana jonami Fe^{3+} , Ti-Co6 – próba bez domieszki

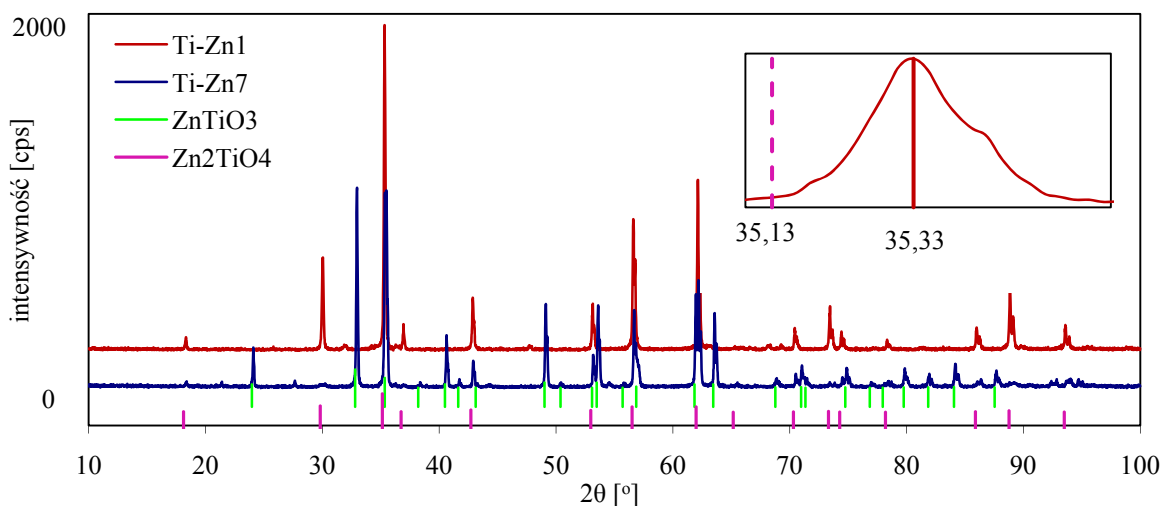


Rys.33. Dyfraktogramy metatytanianu kobaltu CoTiO_3 : Ti-Co4 – próba domieszkowana jonami Fe^{3+} , Ti-Co9 – próba bez domieszki



Rys.34. Dyfraktogramy metatytanianu niklu NiTiO_3 : Ti-Ni3 – próba domieszkowana jonami Fe^{3+} , Ti-Ni8 – próba bez domieszki

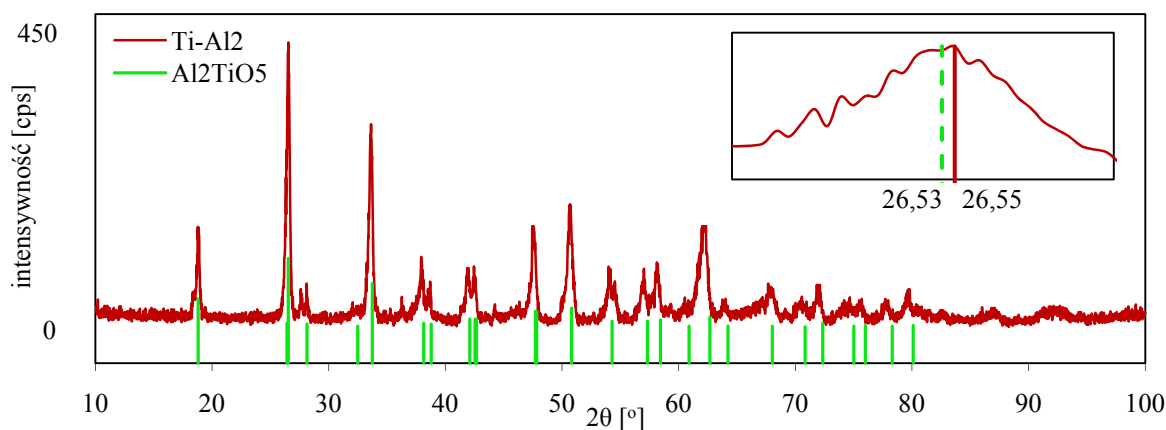
Na Rys.35 przedstawiono dyfraktogramy tytanianów cynku. Próba Ti-Zn1, strącona z roztworu łągu tytanowego, złożona jest z pojedynczej fazy krystalicznej ortotytanianu cynku Zn_2TiO_4 . Obecna w tej próbce domieszka żelaza spowodowała przesunięcie głównego piksu w zakresie kąta 2θ od $35,13$ do $35,33^\circ$. Z kolei próba Ti-Zn7, otrzymana przy użyciu uwodnionego ditlenku tytanu, to czysta faza metatytanianu cynku ZnTiO_3 .



Rys.35. Dyfraktogramy tytanianów cynku: próba Ti-Zn1 – Zn_2TiO_4 domieszkowany jonami Fe^{3+} , próba Ti-Zn7 – ZnTiO_3 bez domieszki

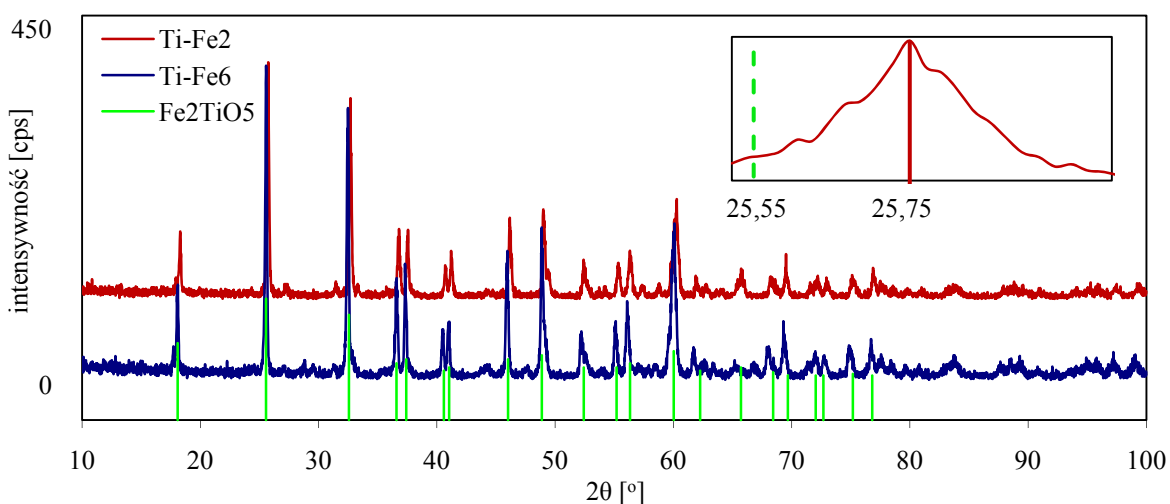
Dyfraktogram tytanianu glinu Al_2TiO_5 przedstawiono na Rys.36. Domieszka żelaza umożliwiła krystalizację tytanianu już w temperaturze 900°C , podczas gdy dane literaturowe

mówią o wykształcaniu się fazy krystalicznej Al_2TiO_5 z amorficznych prekursorów dopiero w temperaturach 1300-1400°C [61,123]. W próbach nie zawierających jonów Fe^{3+} uzyskano fazę krystaliczną anatazu współistniejącą z fazą amorficzną.



Rys.36. Dyfraktogram tytanianu glinu: próba Ti-Al2 - Al_2TiO_5 domieszkowany jonami Fe^{3+}

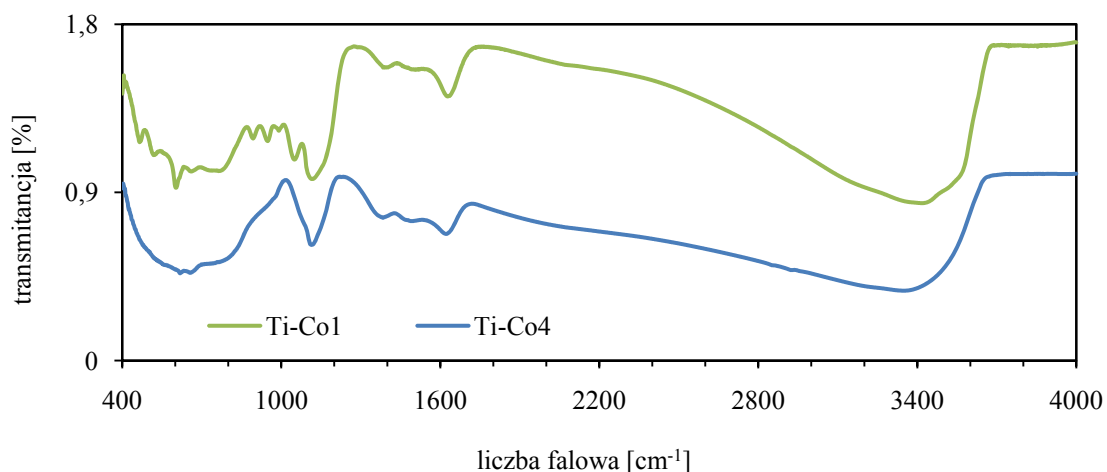
Na Rys.37 przedstawiono dyfraktogramy tytanianu żelaza(III), uzyskanego przy użyciu obydwu surowców tytanowych. Przesunięcie dyfraktogramu próby Ti-Fe2 wobec wzorca Fe_2TiO_5 świadczy o tym, że jony Fe^{3+} pochodzące z roztworu ługu tytanowego, nie wchodzi w skład oktaedrów FeO_6 tworzącego się tytanianu żelaza lecz zastępują jony Ti^{4+} w oktaedrach TiO_6 .



Rys.37. Dyfraktogramy tytanianu żelaza Fe_2TiO_5 : Ti-Fe2 – próba strącona z roztworu ługu tytanowego, Ti-Fe6 – próba strącona z roztworu uwodnionego ditlenku tytanu

5.3. Wyniki badań strukturalnych metodą FT-IR

Analizę FT-IR przeprowadzono w oparciu o widma tytanianów kobaltu, domieszkowanych żelazem. Na Rys.38 przedstawiono wykresy prób Ti-Co1 i Ti-Co4, wysuszonych do stałej masy w temperaturze 105°C. Badane próby są amorficznymi prekursorami tytanianów kobaltu, odpowiednio Co_2TiO_4 i CoTiO_3 . Zawartość żelaza(III) w próbach wynosi 5,9 %wag. (próba Ti-Co1) i 9,4 %wag. (próba Ti-Co4).



Rys.38. Widma FT-IR wysuszonych prób Ti-Co1 i Ti-Co4

Widma FTIR obydwu prób przebiegają podobnie, jednak widmo próby Ti-Co1 jest bardziej złożone w obszarze niskich liczb falowych. Widoczne w widmie próby Ti-Co1 piki położone przy liczbach falowych równych 408 i 518 cm^{-1} przypisane są odpowiednio drganiom zginającym i rozciągającym wiązania Ti-O w oktaedrach TiO_6 [180]. Natomiast pik o liczbie falowej 465 cm^{-1} najprawdopodobniej świadczy o istnieniu wiązania Co-Ti-O, co może potwierdzać że próba Ti-Co1 to amorficzny tytanian kobaltu, a nie mieszanina tlenków tytanu i kobaltu [181,182]. Analizowany pik może także maskować leżący w podobnym zakresie liczby falowej pik pochodzący od drgań wiązania Fe-O. Z kolei piki obrazujące drgania wiązania Co-O, zarówno w pozycji oktaedrycznej jak i tetraedrycznej, (struktura spinelowa Co_2TiO_4), leżą przy liczbach falowych 602 i 660 cm^{-1} [183]. Łagodny pik dla liczby falowej 767 cm^{-1} może być związany z grupą wodoronadtlenkową TiOOH i świadczyć o istnieniu wilgoci zawartej w związku kompleksowym [184,185].

W przypadku próby Ti-Co4, w analizowanym przedziale liczby falowej od 400 do ok. 750 cm^{-1} , widoczny jest tylko jeden duży, szeroki pik. Poszerzenie tego pików może oznaczać nakładanie się na siebie pików pochodzących od drgań wiązań Ti-O, Co-O, Fe-O i Co-Ti-O. Niewielkie załamanie pików w zakresie liczby falowej ok. 600-620 cm^{-1} jest

prawdopodobnie związane z drganiami wiązania Co-O w oktaedrach CoO_6 , a łagodny łuk przy liczbie falowej 767 cm^{-1} potwierdza istnienie grupy wodoronadtlenkowej TiOOH .

W przedziale liczby falowej $890\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ leżą piki związane z drganiami grup nadtlenkowych. W przypadku próby Ti-Co1 jest to pięć pików o liczbach falowych równych: 893, 948, 990, 1050 i 1116 cm^{-1} . Cztery pierwsze piki obrazują drgania wiązania O-O, dowodzące istnienia anionów nadtlenkowych O_2^{2-} [180,185]. Z kolei pik przy liczbie falowej 1116 cm^{-1} odpowiada drganiom wiązania O-O anionu ponadtlenkowego O_2^- [186]. Ten sam anion występuje w próbie Ti-Co4, czego dowodzi duży pik o liczbie falowej 1114 cm^{-1} , brak jest tu natomiast pików wskazujących na obecność anionów nadtlenkowych O_2^{2-} . Może to być spowodowane blisko dwukrotnie większą, w porównaniu do próby Ti-Co1, domieszką jonów Fe^{3+} . Jony te zastępują w sieci krystalicznej jony Ti^{4+} a kompensacja ładunku odbywa się przez przyłączanie jonów H^+ do peroksokompleksów tytanowych. W ten sposób tworzą się aniony ponadtlenkowe O_2^- [187].

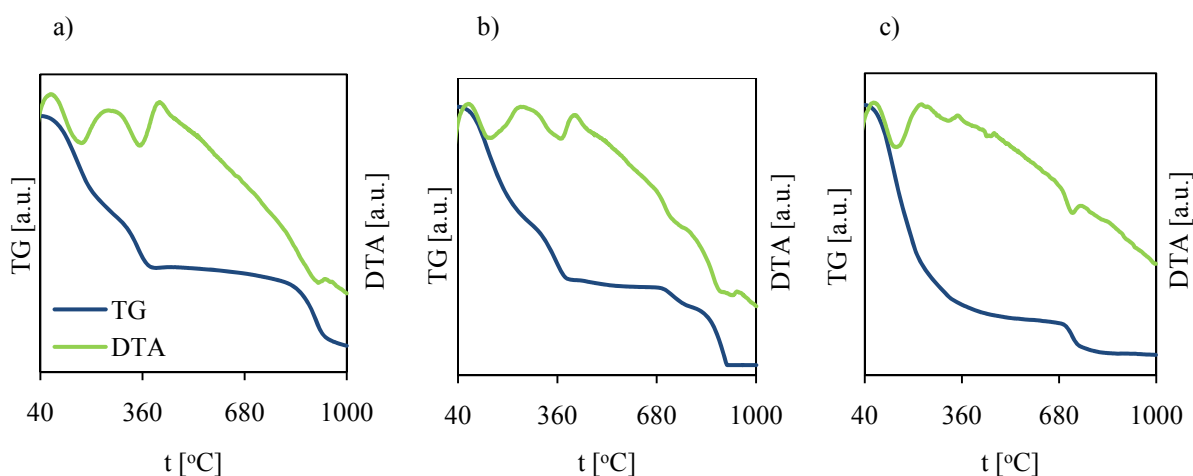
Widoczne w widmach obu prób piki o liczbie falowej 1384 cm^{-1} mogą świadczyć o obecności anionów siarczanowych SO_4^{2-} pozostałych na powierzchni próbki. Z kolei piki leżące przy liczbie falowej ok. 1500 cm^{-1} pochodzą od drgań wiązania O-H i sygnalizują obecność grupy OH połączonej z atomami Fe^{3+} [188]. Piki o liczbach falowych 1628 cm^{-1} (próba Ti-Co1) i 1623 cm^{-1} (próba Ti-Co4) odpowiadają drganiom zginającym wiązania H-O-H i wskazują na obecność wody koordynacyjnej. Ostatni, szeroki pik osiągający maksimum dla liczby falowej 3418 cm^{-1} w próbie Ti-Co1 oraz 3353 cm^{-1} w próbie Ti-Co4 obrazuje drgania rozciągające wiązania O-H w cząsteczkach wody krystalizacyjnej [184,189].

5.4. Wyniki badań przemian termicznych metodą TG i DTA

Analizę badań termograwimetrycznych przeprowadzono w oparciu o wyniki uzyskane dla tytanianów kobaltu. Na Rys.39a i 39b pokazano krzywe TG i DTA zarejestrowane dla prób Ti-Co1 i Ti-Co6 wysuszonych do stałej masy w temperaturze 105°C . Obydwie próby to amorficzne prekursory ortotytanianu kobaltu Co_2TiO_4 , przy czym próba Ti-Co1 zawiera domieszkę żelaza, w ilości 5,9 %wag. Fe^{3+} .

Na krzywych DTA badanych prób widoczne są dwa efekty endotermiczne, leżące w tych samych przedziałach temperaturowych $75\text{--}245^\circ\text{C}$ i $250\text{--}415^\circ\text{C}$. Są one związane z ubytkiem wody zaadsorbowanej i krystalizacyjnej. Domieszka żelaza w próbie Ti-Co1 powoduje, że położenie maksimów pików endotermicznych obydwu prób różni się od siebie.

Maksima próby Ti-Co1 odpowiadają temperaturom 168 i 353°C, z kolei maksima próby Ti-Co6 występują w temperaturach 144 i 372°C. Z zaobserwowanych różnic wynika, że próba Ti-Co1 wymaga dostarczenia wyższej temperatury w pierwszym etapie ogrzewania, kiedy usuwana jest woda związana powierzchniowo. Zwiększoną adsorpcję jonów hydroksylowych na powierzchni próbki Ti-Co1 tłumaczyć można częściowym zastąpieniem jonów Ti^{4+} w sieci krystalicznej tytanianu jonami Fe^{3+} o niższym ładunku, co sprzyja powierzchniowemu uwodnieniu próbki [190]. Z kolei w drugim etapie ogrzewania próbek, podczas którego usuwana jest woda krystalizacyjna, dostarczenia wyższej temperatury wymaga próba Ti-Co6, z czego wynika że woda strukturalna jest tu silniej związana.



Rys.39. Wykresy krzywych TG i DTA prób: a) Ti-Co1, b) Ti-Co6 i c) Ti-Co9

Dalsze ogrzewanie próbek uwidacznia kolejne różnice w przebiegu ich rozkładu termicznego. Na krzywej DTA próby Ti-Co6 pojawia się trzeci pik endotermiczny, połączony z ubytkiem masy, leżący w zakresie temperatur 670-760°C. Pik ten obrazuje rozkład amorficznego prekursora, zawierającego jony nadtlencowe O_2^{2-} . W tym etapie następuje emisja tlenu cząsteczkowego. Brak takiego pików w przypadku próby Ti-Co1 świadczy o tym, że domieszkowanie żelazem przesunęło etap rozkładu nadtlencowego prekursora w obszar niższych temperatur 250-415°C. Jest to spowodowane przyłączaniem jonów wodorowych do jonów nadtlencowych, w wyniku czego tworzą się grupy nadtlencowe typu H_xO_2 , ($x = 1-2$). Grupy takie posiadają niższy ładunek niż jony nadtlencowe O_2^{2-} , co sprawia że są one słabiej związane z jonami tytanu, dzięki czemu ich rozkład następuje w dużo niższej temperaturze [187]. Obecność takich grup została potwierdzona za pomocą analizy FTIR (Rys.38).

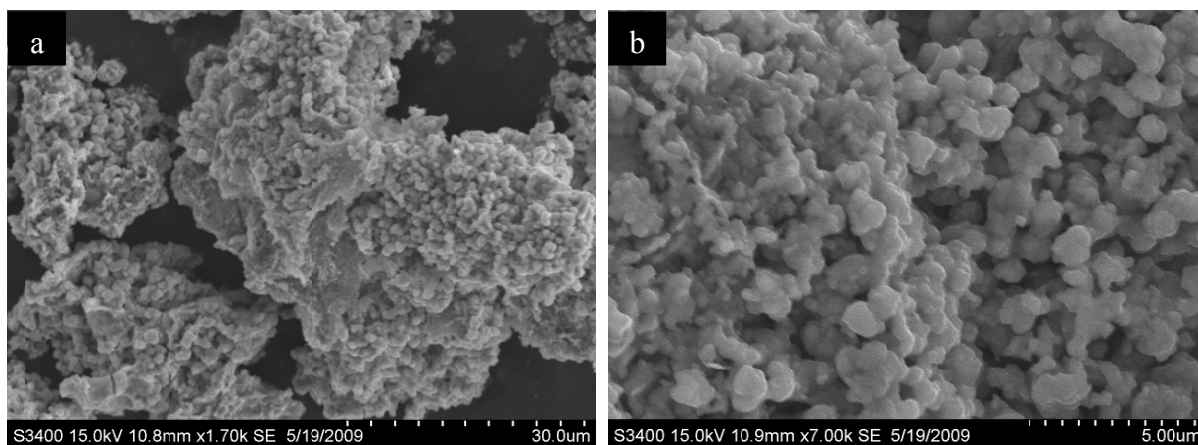
Ostatni pik endotermiczny, występujący w obydwu próbach, leży w przedziale temperaturowym 830-920°C i obrazuje krystalizację ortotytanianu kobaltu. Towarzyszący temu etapowi ubytek masy może być związany z emisją tlenu, prowadzącą do

niestechiometrii tlenowej tworzącego się związku, którego wzór ogólny można zapisać jako $\text{Co}_2\text{TiO}_{4-x}$. Defekty strukturalne, w tym niestechiometria tlenowa, są często spotykane w związkach typu A_2BO_4 i ABO_3 [191,192].

Na Rys.39c przedstawiono krzywe TG i DTA otrzymane dla próby Ti-Co9. Badana próba to amorficzny prekursor metatytanianu kobaltu CoTiO_3 , w czystej postaci. Rozkład termiczny tego związku przebiegał w czterech etapach, które należy interpretować w analogiczny sposób jak dla próby Ti-Co6 (czysty ortotytanian kobaltu Co_2TiO_4). Piki endotermiczne, widoczne na krzywej DTA próby Ti-Co9, leżą w następujących obszarach temperaturowych: 70-210°C, 230-350°C, 425-465°C oraz 680-755°C. Jak wynika z przedstawionych danych, dwa ostatnie etapy związane z rozkładem nadtlenkowego prekursora oraz krystalizacją CoTiO_{3-x} zachodzą w znacznie niższych temperaturach niż ma to miejsce podczas formowania $\text{Co}_2\text{TiO}_{4-x}$.

5.4. Wyniki badań morfologicznych metodą SEM i BET

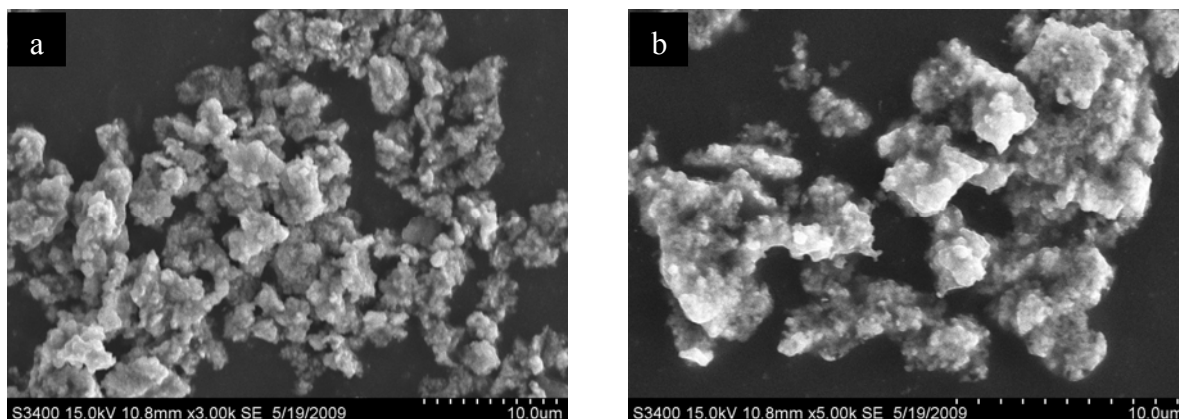
Na Rys.40 i 41 przedstawiono zdjęcia kalcynowanych próbek Ti-Co1 i Ti-Co6, wykonane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Badane próby to krystaliczne ortotytaniany kobaltu Co_2TiO_4 , przy czym próba Ti-Co1 zawiera 5,9 %wag. żelaza(III).



Rys.40. Zdjęcia SEM kalcynowanej próbki Ti-Co1: a) powiększenie 1700 razy b) powiększenie 7000 razy

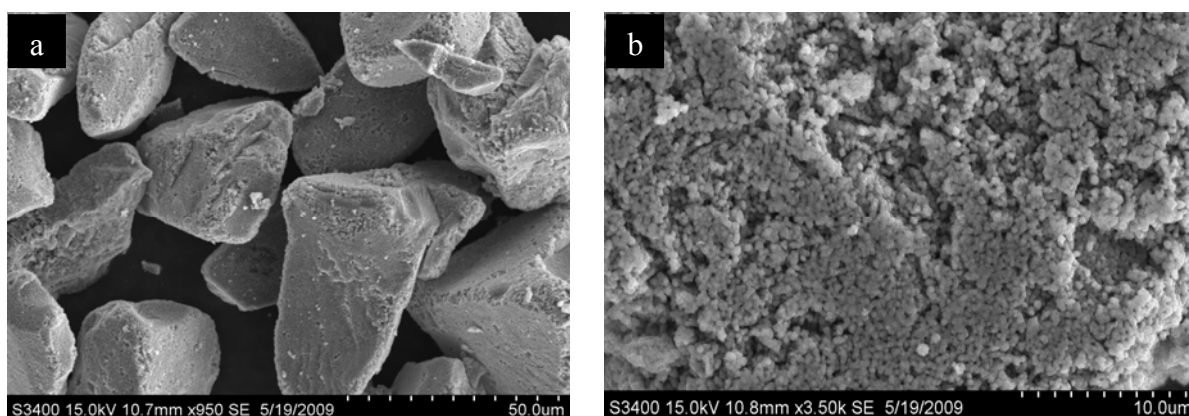
Zdjęcia SEM pokazują, że morfologia obydwu próbek jest zbliżona. Częstki mają kształt kulisty i wykazują tendencję do łączenia się w aglomeraty. Różnice występujące między próbkami związane są z rozmiarami cząstek i aglomeratów. W próbce Ti-Co1 wyróżnić można aglomeraty o rozmiarze rzędu kilkudziesięciu μm , złożone z cząstek o średnim rozmiarze ok. 1-2 μm . W przypadku próbki Ti-Co6 technika SEM nie pozwala na

dokładne określenie rozmiaru cząstek, można jednak stwierdzić, że jest to rząd wielkości nanometrów, natomiast rozmiary utworzonych aglomeratów to kilka lub kilkanaście μm .

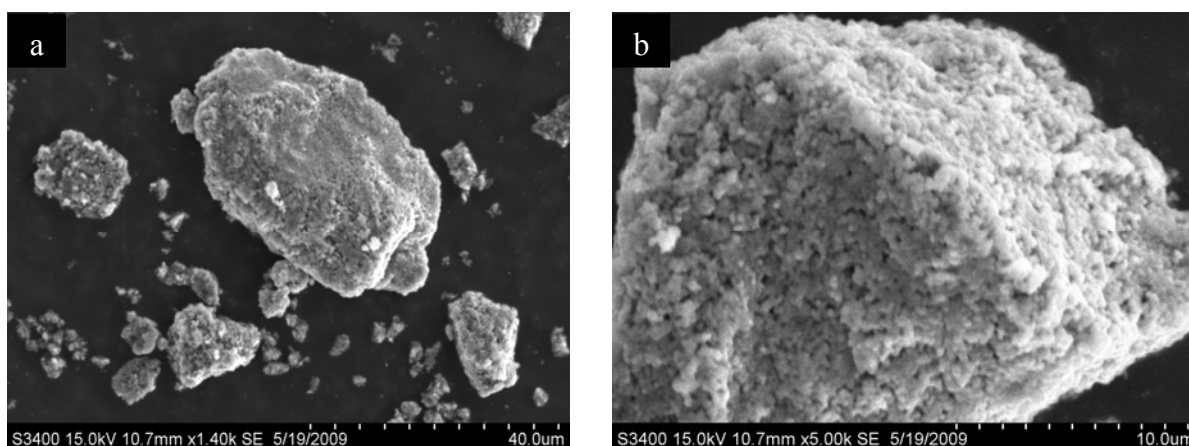


Rys.41. Zdjęcia SEM kalcynowanej próbki Ti-Co6: a) powiększenie 3000 razy b) powiększenie 5000 razy

Rys.42 i 43 przedstawiają zdjęcia SEM kalcynowanych prób Ti-Co4 i Ti-Co9. Pierwsza z prób to krystaliczny metatytanian kobaltu CoTiO_3 domieszkowany żelazem(III) w ilości 9,4 %wag. Druga z prób to czysty CoTiO_3 .



Rys.42. Zdjęcia SEM kalcynowanej próbki Ti-Co4: a) powiększenie 950 razy b) powiększenie 3500 razy



Rys.43. Zdjęcia SEM kalcynowanej próbki Ti-Co9: a) powiększenie 1400 razy b) powiększenie 5000 razy

Zdjęcia pokazują, że cząstki obydwu prób są zaglomerowane i tworzą bloki o rozmiarze kilkudziesięciu μm . Średni rozmiar cząstek w próbce Ti-Co4 wynosi ok. 0,2-0,5 μm , podczas gdy dla próby Ti-Co9 jest to ok. 0,1 μm . Kształt cząstek jest kulisty.

Z przedstawionej analizy SEM wynika, że domieszkowanie tytanianów kobaltu żelazem(III), zarówno w przypadku struktury krystalicznej spinelu (Co_2TiO_4), jak i ilmenitu (CoTiO_3), powoduje zwiększenie rozmiaru cząstek otrzymanego produktu oraz sprzyja tworzeniu większych aglomeratów. Jednocześnie zaobserwowano, że domieszka żelaza nie zakłóca dość jednorodnej dystrybucji cząstek, co można tłumaczyć tym, że żelazo nie tworzy odrębnej fazy krystalicznej, jak wynika z analizy XRD, lecz jest wbudowane w strukturę krystaliczną tytanianów kobaltu.

W Tabeli 15 zestawiono wartości powierzchni właściwej, zmierzonej metodą BET, dla wybranych tytanianów po kalcynacji. Otrzymane wyniki pokazują, że powierzchnia właściwa większości badanych próbek jest zbliżona i wynosi kilka m^2/g . Największą powierzchnię właściwą, równą 30,8 m^2/g posiada tytanian glinu (próba Ti-Al2). Wynika to z zastosowania niskiej, jak dla tego związku, temperatury kalcynacji wynoszącej 900°C, co powoduje, że tytanian Al_2TiO_5 jest słabo wykrystalizowany. Jeszcze większą powierzchnię właściwą, równą 55,5 m^2/g stwierdzono w próbce T-Al4, gdzie tytanian glinu pozostaje w fazie amorficznej.

Tabela 15. Powierzchnia właściwa kalcynowanych tytanianów

Próba	Struktura krystaliczna	Zawartość żelaza(III) [%wag.]	Powierzchnia właściwa [m^2/g]
Ti-Co1	Co_2TiO_4	5,9	4,1
Ti-Co6		-	3,7
Ti-Co4	CoTiO_3	9,4	3,0
Ti-Co9		-	4,4
Ti-Ni3	NiTiO_3	11,7	3,4
Ti-Ni8		-	6,6
Ti-Zn1	Zn_2TiO_4	4,5	3,8
Ti-Zn5	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + \text{ZnO}$	-	0,2
Ti-Fe2	Fe_2TiO_5	36,0	9,9
Ti-Fe6		33,0	5,4
Ti-Al2	Al_2TiO_5	8,0	30,8
Ti-Al4	$\text{TiO}_2 + \text{faza amorficzna}$	-	55,5

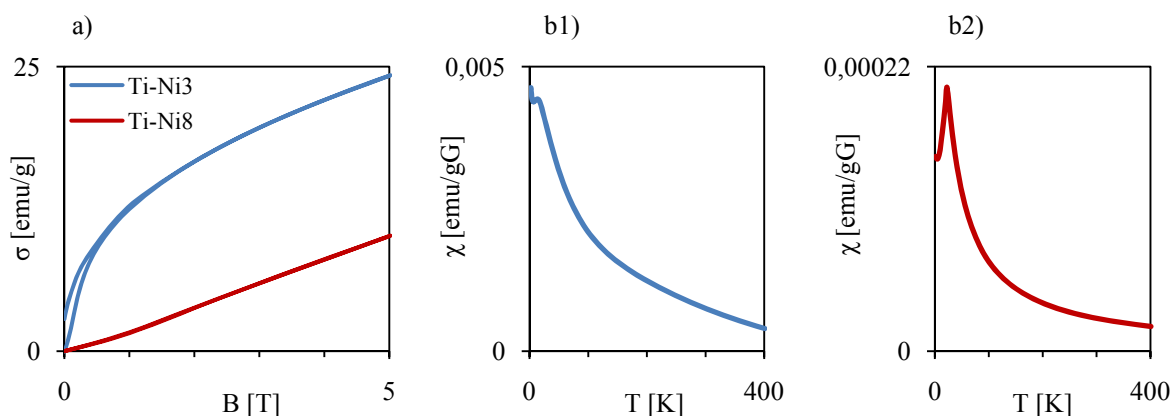
W oparciu o analizę metodą BET ustalono także jaki wpływ na powierzchnię właściwą próbek ma ich domieszkowanie jonami Fe^{3+} . Z otrzymanych danych wynika, że powierzchnia właściwa rośnie, gdy domieszka żelaza zostaje wprowadzona do tytanianów

o strukturze spinelu A_2BO_4 i pseudobrukitu A_2BO_5 , maleje natomiast gdy domieszkowany tytanian krystalizuje w strukturze ilmenitu ABO_3 .

5.5. Wyniki badań własności magnetycznych

Analizę własności magnetycznych przeprowadzono w oparciu o badania wykonane dla tytanianów niklu i kobaltu. Pomiarów dokonano na magnetometrze SQUID, w zakresie pól magnetycznych 0-5 T i temperatur 1,72-400 K. Mierzonymi wartościami były momenty magnetyczne próbek. W oparciu o otrzymane wyniki możliwe było wykreślenie krzywych namagnesowania masowego, σ , w zależności od zmieniającego się pola magnetycznego w stałej temperaturze, wynoszącej 1,72 K, a także krzywych podatności magnetycznej masowej, χ , w zależności od temperatury w stałym polu, wynoszącym 0,1 T.

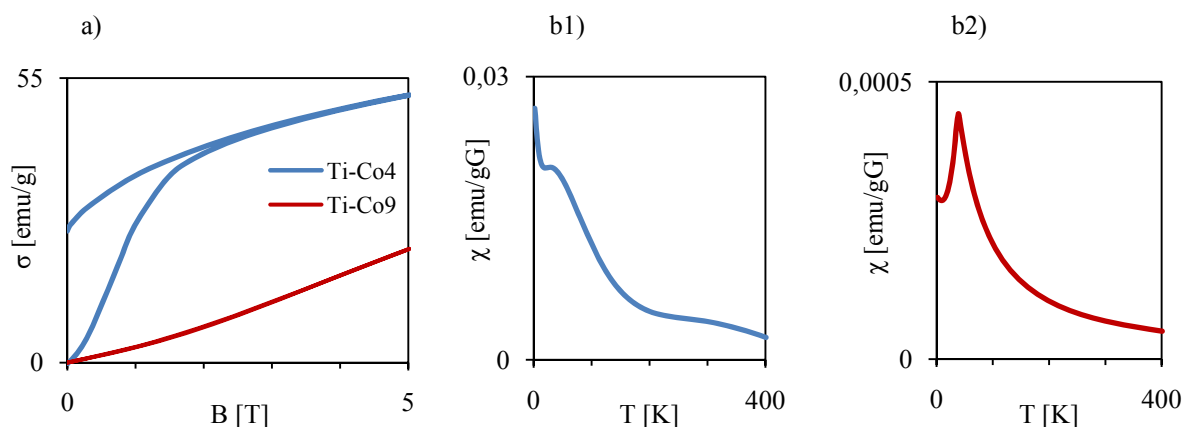
Na Rys.44-46 przedstawiono krzywe obrazujące własności magnetyczne kalcynowanych tytanianów niklu i kobaltu. Jak wynika z otrzymanych danych tytaniany o strukturze ilmenitu (próba Ti-Ni8 i Ti-Co9) to substancje antyferromagnetyczne, których przejścia fazowe następują w niskich temperaturach, odpowiednio 22 i 39 K. Powyżej tych temperatur, zwanych temperaturami Neela, próbki stają się paramagnetykami. Dane te są zgodne z danymi literaturowymi dla czystych faz krystalicznych $NiTiO_3$ i $CoTiO_3$ [193].



Rys.44. Wykresy: a) namagnesowania prób Ti-Ni3 i Ti-Ni8 w temperaturze 1,72K, b) podatności magnetycznej próby Ti-Ni3 (b1) i próby Ti-Ni8 (b2) w polu magnetycznym 0,1T

Domieszkowanie tytanianów jonami Fe^{3+} w ilości 11,7 %wag. (próba Ti-Ni3) oraz 9,4 %wag. (próba Ti-Co4) spowodowało wyraźną zmianę ich własności magnetycznych. Wartości namagnesowania rosną, a krzywe wykazują histerezę. Próba Ti-Ni3 osiąga w polu 5 T namagnesowanie 24 emu/g, natomiast w polu równym 0 T wykazuje namagnesowanie reszkowe wynoszące 2,8 emu/g. Przebieg krzywej podatności magnetycznej wskazuje z kolei, że próbka posiada własności ferromagnetyczne i składa się z trzech faz

magnetycznych. Temperatury Curie dwóch pierwszych faz wynoszą ok. 4 i 100 K, natomiast trzecia z nich leży w przedziale temperaturowym nieobjętym badaniami, tj. powyżej 400 K. Po przekroczeniu tej temperatury próbka staje się paramagnetykiem.

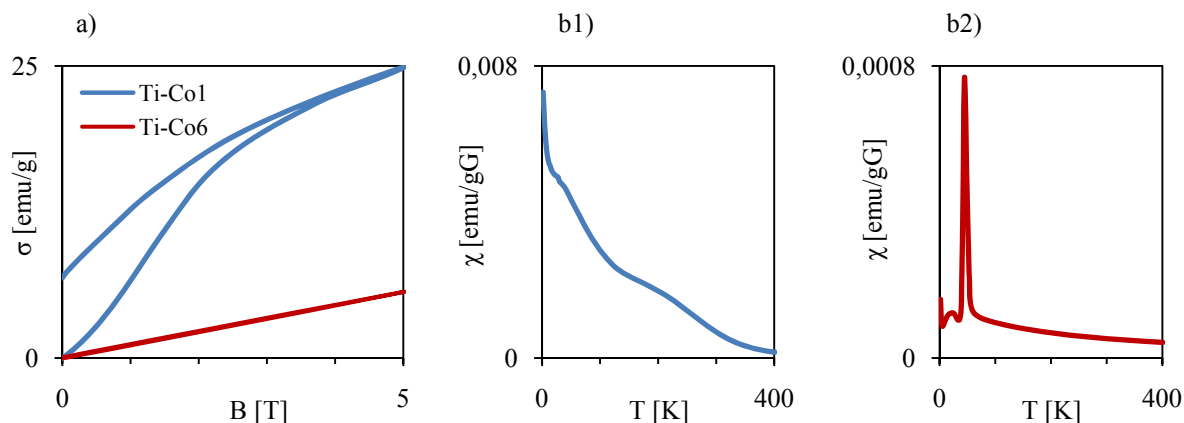


Rys.45. Wykresy: a) namagnesowania prób Ti-Co4 i Ti-Co9 w temperaturze 1,72K, b) podatności magnetycznej próby Ti-Co4 (b1) i próby Ti-Co9 (b2) w polu magnetycznym 0,1T

Namagnesowanie próby Ti-Co4 w polu 5 T wynosi 52 emu/g. Gdy pole maleje do zera w próbce pozostaje namagnesowanie resztkowe równe 26 emu/g, co jest blisko 10-krotnie większą wartością w porównaniu z próbą Ti-Ni3. Zmiany podatności magnetycznej wraz z temperaturą wskazują na istnienie kilku faz ferromagnetycznych. Temperatury Curie dwóch pierwszych faz wynoszą ok. 12 i 150 K. Ostatnie przejście fazowe następuje w temperaturze powyżej 400K, wówczas próbka traci własności ferromagnetyczne.

Odmienne zachowanie prezentuje tytanian kobaltu o strukturze spinelu, Co_2TiO_4 , (Rys.46). W czystej postaci, (próba Ti-Co6), tytanian ten wykazuje własności ferrimagnetyczne, obserwowane poniżej temperatury Curie równej 55 K, co pokazuje krzywa podatności magnetycznej. Dwa piki, widoczne na tej krzywej, związane są z przemianami prowadzącymi do otrzymania fazy szkła spinowego, która charakteryzuje się tym, że spiny zamarzają w przypadkowych kierunkach i istnieje tylko uporządkowanie bliskiego zasięgu. Duży, wąski pik osiągający maksimum w temperaturze 45 K obrazuje zamarzanie spinów podsieci A spinelu, natomiast łagodny, szeroki pik z maksimum dla temperatury 17 K związany jest z zamarzaniem spinów podsieci B. Wyniki te są zgodne z danymi literaturowymi na temat czystej fazy Co_2TiO_4 [194-197]. Domieszkowanie tej struktury jonami Fe^{3+} w ilości 5,9 %wag. (próba Ti-Co1) odpowiada za pojawienie się własności ferromagnetycznych. Pierwotna krzywa namagnesowania w polu 5 T osiąga wartość 25 emu/g, a namagnesowanie resztkowe, pozostające po usunięciu pola, wynosi 7 emu/g.

Z kolei przebieg krzywej podatności magnetycznej pokazuje trzy przemiany fazowe. Temperatury Curie tych przemian wynoszą ok. 10, 120 i 350 K.



Rys.46. Wykresy: a) namagnesowania prób Ti-Co1 i Ti-Co6 w temperaturze 1,72K, b) podatności magnetycznej próby Ti-Co1 (b1) i próby Ti-Co6 (b2) w polu magnetycznym 0,1T

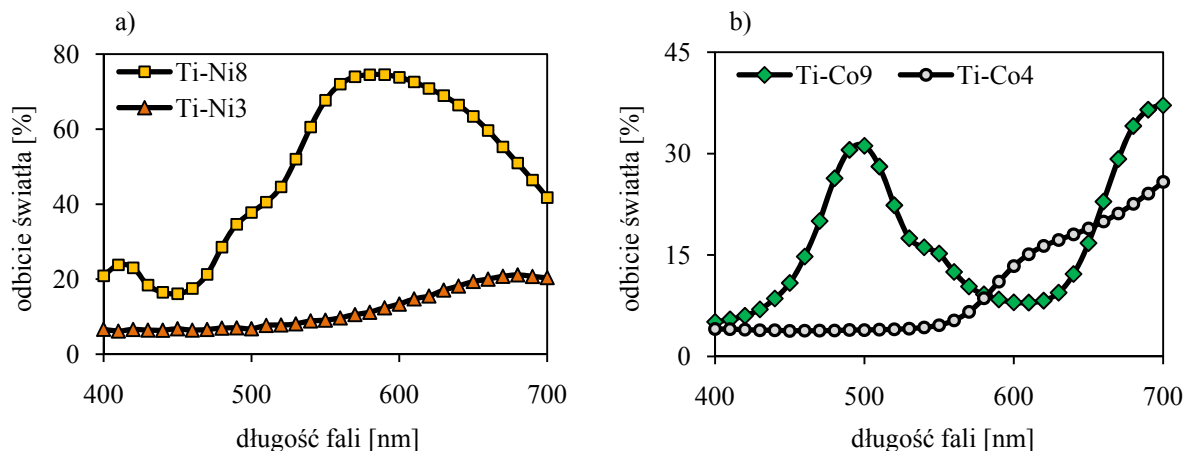
5.6. Wyniki badań barwy w układzie CIE L*a*b*

Zmierzono parametry barwy kalcynowanych tytanianów niklu, kobaltu, żelaza i cynku. Próbkę do badań przygotowano usypując je w specjalnym pojemniku i wygładzając ich powierzchnię. Pomiary przeprowadzono na spektrofotometrze Konica Minolta CM-2500d, z wykorzystaniem programu SpectraMagicNX, otrzymane wyniki zestawiono w Tabeli 16.

Z kolei na Rys.47 pokazano wpływ jonów Fe^{3+} na przebieg krzywych spektralnych tytanianów niklu NiTiO_3 i kobaltu CoTiO_3 . Badane tytaniany, w swej czystej postaci, posiadają intensywne barwy żółte (próba Ti-Ni8) i niebiesko-zielone (próba Ti-Co9). W celach porównawczych badaniom poddano również odpowiednie tytaniany, domieszkowane jonami żelaza(III) (były to próby Ti-Ni3 i Ti-Co4).

Na krzywej próby Ti-Ni8 (Rys.47a) widoczny jest jeden główny pik, z maksymalną wartością transmitancji dla długości fali równej 580 nm, a także dwa mniejsze piki odpowiadające długościom fali 510 i 410 nm. Pierwszy z pików sygnalizuje, że badana próbka ma barwę żółtą, natomiast dwa pozostałe mówią o tym, że w skład charakterystyki widmowej próbki wchodzi także barwy niebiesko-zielona i fioletowa. Domieszkowanie tytanianu niklu jonami Fe^{3+} powoduje, że pik charakterystyczny dla barwy żółtej zanika, podobnie pozostałe piki. W przedziale liczby falowej 400-500 nm krzywa spektralna próby Ti-Ni3 biegnie równolegle do osi odciętych, a następnie wznosi się łagodnie osiągając maksimum transmitancji dla liczby falowej równej 680 nm. Taki przebieg krzywej oznacza,

że na postrzeganie barwy próbki Ti-Ni3 wpływ mają dwie barwy składowe – czarna i czerwona.



Rys.47. Wykresy krzywych odbicia światła w funkcji długości fali dla kalcynowanych: a) tytanianów niklu, b) tytanianów kobaltu

Przedstawiona na Rys.47b krzywa Ti-Co9 posiada trzy piki. Główny pik odpowiada długości fali równej 500 nm. Kolejny, boczny pik, można zaobserwować przy długości fali równej 550 nm. Ostatni pik, widoczny na krzywej, odpowiada długości fali wynoszącej 700 nm. Obecność tych trzech pików w widmie próby Ti-Co9 daje informację, że barwa tej próby złożona jest z trzech odcieni, odpowiednio niebiesko-zielonego, zielonego i czerwonego. Na skutek wprowadzenia do struktury krystalicznej CoTiO_3 jonów Fe^{3+} charakterystyczne piki związane z barwą zieloną zanikają. W przedziale długości fali 400-550 nm widmo próby Ti-Co4 biegnie równoległe do osi odciętych, co świadczy o obecności składowej barwy czarnej. Natomiast pik przy długości fali 610 nm oraz dalsze wznoszenie się krzywej aż do 700 nm sygnalizuje składowe barwy pomarańczowej i czerwonej.

W oparciu o analizę danych $L^*a^*b^*$, zestawionych w Tabeli 16, można wnioskować, że badane tytaniany spełniają wymogi dobrej klasy kolorowych pigmentów. Szczególnie korzystnymi parametrami cechują się tytaniany niklu i kobaltu, w swej czystej postaci. Odnaczają się one dużym nasyceniem barw, o czym świadczą wysokie wartości parametrów a^* i b^* . Dla próby Ti-Ni8 parametr b^* , odpowiadający za postrzeganie barwy żółtej, wynosi 49,8. Zielona barwa próby Ti-Co9, determinowana jest z kolei przez ujemną wartość parametru a^* , równą -28,6. Domieszkowanie tytanianów niklu i kobaltu jonami żelaza(III) powoduje obniżenie ich jasności blisko o połowę, co pokazuje parametr L^* . Zmniejszają się również wartości parametrów a^* i b^* . W przypadku domieszkowanego tytanianu kobaltu

parametry te wynoszą zaledwie 2,5 i 2,7 co powoduje, że próbkę Ti-Co4 można uznać za achromatyczną.

Tabela 16. Parametry barwy $L^*a^*b^*$ kalcynowanych tytanianów niklu, kobaltu, żelaza i cynku

Próba	Zawartość żelaza(III) [%wag.]	Struktura krystaliczna	Parametry barwy			Barwa		
			L *	a *	b *			
Ti-Ni3	11,7	NiTiO ₃	38,0	11,4	12,2			
Ti-Ni5	-	NiTiO ₃ + NiO	67,8	-10,4	30,9			
Ti-Ni8	-	NiTiO ₃	81,3	2,9	49,8			
Ti-Co4	9,4	CoTiO ₃	25,6	2,5	2,7			
Ti-Co7	-	Co ₂ TiO ₄ + CoTiO ₃	39,9	-14,4	6,7			
Ti-Co9	-	CoTiO ₃	46,6	-28,6	4,8			
Ti-Fe6	33,0	Fe ₂ TiO ₅	42,2	17,1	23,6			
Ti-Zn2	9,4	Zn ₂ TiO ₄ + TiO ₂ -rutil	62,9	19,9	42,5			

Interesujące barwy wykazują próbki złożone z mieszaniny faz krystalicznych. Obecna w próbce Ti-Ni5 faza krystaliczna NiO odpowiada za groszkowo-zieloną barwę próbki, natomiast próba Ti-Co7, złożona z dwóch faz krystalicznych tytanianów kobaltu, zyskuje barwę zieleni butelkowej. Intensywna, żółto-pomarańczowa barwa próby Ti-Zn2 wynika z kolei z domieszki jonów żelaza(III), w przypadku braku takiej domieszki próbka byłaby biała.

5.7. Wyniki badań przyspieszonego starzenia światłem – Xenotest

Do badań wybrano próby zestawione w Tabeli 16, ze względu na ich intensywne barwy. Próbkę przygotowano ucierając je z żywicą akrylową Acronal 4F z firmy Basf, w proporcji wagowej jak 1:10, aż do uzyskania jednolitej, gładkiej masy, którą nanoszono za pomocą pędzla na kwadratowe kartoniki o boku 4 cm. Tak przygotowane próbki starzono za pomocą lampy ksenonowej w komorze Suntest CPS+, wyposażonej w filtr „szkło okienne”, odcinający promieniowanie UV o długości fali poniżej 320 nm. Filtr ten służy do symulacji warunków oświetleniowych wewnątrz pomieszczeń, po przejściu światła słonecznego przez szybę.

Próbki starzono przez 300 h światłem o długości fali 320-800 nm i natężeniu 600 W/m². Całkowita dawka napromieniowania próbek wyniosła 648 MJ/m². Za kryterium oceny jakości badanych tytanianów wybrano ich barwę, dlatego też co 60 h próbki wyjmowano z komory i dokonywano pomiaru parametrów barwy w układzie CIE $L^*a^*b^*$, za

pomocą kolorymetru HunterLab, model ColorQuest XE. Powstające w trakcie starzenia różnice barwy, ΔE , obliczono za pomocą przedstawionego poniżej wzoru [198], a wyniki zestawiono w Tabeli 17.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

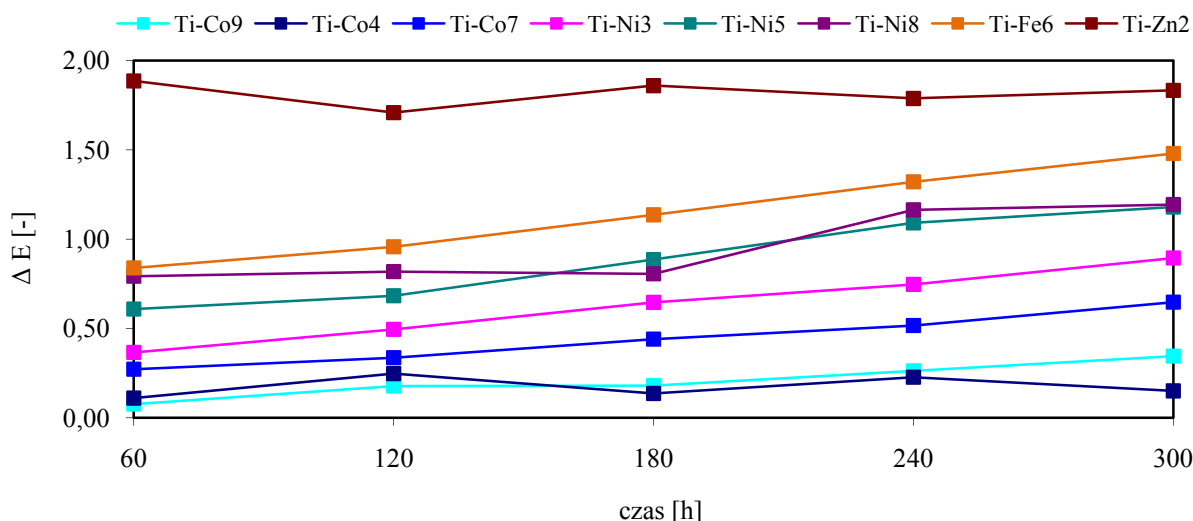
Tabela 17. Różnice barwy ΔE i stopień odporności na wybarwienia tytanianów starzonych światłem

Próba	Ti-Co4	Ti-Co7	Ti-Co9	Ti-Ni3	Ti-Ni5	Ti-Ni8	Ti-Fe6	Ti-Zn2
ΔE po 300 h	0,15	0,65	0,34	0,89	1,18	1,19	1,48	1,83
Stopień odporności	5	4-5	4-5	4-5	4	4	4	4

Najmniejsze wartości ΔE , leżące w przedziale 0,15-0,65, uzyskano dla tytanianów kobaltu, co świadczy o tym że barwa tych związków jest najtrwalsza. Potwierdza to także stopień odporności na wybarwienia pod wpływem światła, wynoszący 5 lub 4-5, w skali 9-stopniowej od 1 do 5, zgodnej z normą PN-EN 20105-A02:1996. Z otrzymanych danych wynika również, że domieszka jonów żelaza(III), zawarta w próbce Ti-Co4, korzystnie wpływa na stabilność barwy, zwiększając ją dwukrotnie w porównaniu do próby Ti-Co9. Z kolei obecna w próbce Ti-Co7 faza krystaliczna Co_2TiO_4 , współistniejąca z fazą CoTiO_3 powoduje dwukrotne obniżenie trwałości barwy, z czego można wnioskować, że struktura spinelu jest mniej odporna na zmiany barwy od struktury ilmenitu.

W przypadku tytanianów niklu różnice barwy po starzeniu były bardzo zbliżone i wynosiły 0,89-1,19. Najniższą wartość ΔE , świadczącą o największej stabilności barwy, uzyskano dla próby Ti-Ni3, domieszkowanej jonami Fe^{3+} . Ustalono także, że dodatkowa obok NiTiO_3 faza krystaliczna NiO , zawarta w próbce Ti-Ni5, nieznacznie polepsza odporność na wybarwienia, w porównaniu z czystą fazą NiTiO_3 , (próba Ti-Ni8).

Najmniejszą trwałość barwy wykazały próby tytanianu żelaza i tytanianu cynku, dla których parametr ΔE był najwyższy i wynosił odpowiednio 1,48 i 1,83. Z tych dwóch prób stabilniejszą barwę, pomimo wyższej wartości ΔE , przypisać można próbce Ti-Zn1. Jak wynika z Rys.48, przedstawiającego wykres ΔE w zależności od czasu starzenia, krzywa starzeniowa próby Ti-Zn1 przebiega równolegle do osi odciętych i w każdym z punktów pomiarowych posiada zbliżoną wartość ΔE , oscylującą wokół 1,8. Natomiast krzywa próby Ti-Fe6 to prostoliniowa, rosnąca zależność zmiany różnicy barwy wraz z czasem starzenia.



Rys.48. Wykres zależności różnicy barwy ΔE w zależności od czasu starzenia dla kalcynowanych tytanianów

W oparciu o wyniki podobnych badań starzeniowych, wykonanych dla pigmentów jakości konserwatorskiej oraz obliczenia przedstawione w pracy [164] można wnioskować, że dawka promieniowania otrzymana przez próbki tytanianów badanych w niniejszej pracy odpowiada takiej, jaką otrzymałyby one w ciągu ok. 80-100 lat ekspozycji w pomieszczeniu o natężeniu oświetlenia ~ 150 luksów. Powstała w podanym okresie czasu zmiana barwy tytanianów kobaltu i niklu jest mniejsza lub w przybliżeniu równa 1, czyli niedostrzegalna przez ludzkie oko, natomiast zmiana barwy tytanianów żelaza i cynku mieści się w przedziale 1-2, co oznacza że jest ona minimalna. Z otrzymanych wyników można zatem wnioskować, że badane tytaniany odznaczają się wysoką trwałością barwy, dzięki czemu mogą być stosowane jako dobrej jakości kolorowe pigmenty nieorganiczne.

Na Rys.49 przedstawiono komorę Suntest CPS+ wraz ze starzonymi próbkami tytanianów.



Rys.49. Próbkę tytanianów podczas starzenia światłem w komorze Suntest CPS+

5.8. Podsumowanie

Wykonano badania otrzymywania tytanianów metali bloku d i p metodą współstrącania z roztworów przemysłowego ługu tytanowego i uwodnionego ditlenku tytanu. Do zalet przedstawionej metody należy krótki czas reakcji, wynoszący 1 h, wysoki stopień przereagowania substratów, równy 95-100% oraz możliwość przeprowadzenia reakcji w temperaturze pokojowej. Zaproponowana metoda jest łatwa i tania, ponieważ nie wymaga stosowania substratów organicznych, a współstrącenie tlenku mieszanego jest możliwe dzięki kompleksowaniu jonów tytanu przy użyciu niewielkiej ilości nadtlenu wodoru. Kalcynacja strąconych prekursorów nadtlenkowych, przez 1 h w temperaturze 900°C, prowadzi do otrzymania dobrze wykształconych struktur krystalicznych tytanianów typu A_2BO_4 , ABO_3 i A_2BO_5 . W zależności od dobranych warunków reakcji otrzymano pojedyncze fazy krystaliczne tytanianów: kobaltu Co_2TiO_4 , $CoTiO_3$, niklu $NiTiO_3$, cynku Zn_2TiO_4 , $ZnTiO_3$, żelaza Fe_2TiO_5 i glinu Al_2TiO_5 .

Badania wykazały, że jony żelaza zawarte w ługu tytanowym w ilości 2,8 %wag., ulegają w warunkach reakcji współstrąceniu, przechodząc do osadu. Nie tworzą jednak odrębnej fazy krystalicznej lecz częściowo zastępują jony tytanu w strukturze krystalicznej otrzymanych związków co powoduje, że zmieniają się ich właściwości. Domieszka żelaza wpływa bardzo wyraźnie na barwę, powodując jej ciemnienie a także zwiększając jej trwałość, wpływa również na własności magnetyczne i powoduje, że tytaniany niklu i kobaltu w temperaturze pokojowej zachowują się jak ferromagnetyki. W przypadku tytanianu glinu jony żelaza działają z kolei jak katalizator, obniżający do 900°C temperaturę krystalizacji tego związku z fazy amorficznej.

Otrzymane wyniki wskazują na to, że zarówno czyste jak i domieszkowane jonami Fe^{3+} tytaniany, odznaczają się ciekawymi własnościami użytkowymi i mogą znaleźć zastosowanie jako materiały magnetyczne oraz kolorowe pigmenty, odporne na działanie światła.

WNIOSKI

1. Roztwór ługu tytanowego i zawiesina uwodnionego ditlenku tytanu, powstające w trakcie wytwarzania bieli tytanowej metodą siarczanową, są użytecznymi substratami do otrzymywania fosforanów tytanu(IV) i tytanianów bloku d i p. Substancje te są łatwo dostępne w warunkach przemysłowych i odznaczają się dużą reaktywnością, a w przypadku uwodnionego ditlenku tytanu – również wysoką czystością chemiczną. Na podstawie dodatkowych badań, nie zawartych w niniejszej pracy ustalono ponadto, że do syntezy pseudobrukitu Fe_2TiO_5 wykorzystać można także siedmiowodny siarczan żelaza(II), powstający jako odpad w siarczanowej technologii produkcji bieli tytanowej. Jest to nowy sposób zagospodarowania tego uciążliwego odpadu.
2. Kluczowe znaczenie dla produkcji w skali przemysłowej mają proste metody wytwórcze, które można łatwo modyfikować w celu optymalizacji procesu i otrzymania produktu o pożądanych własnościach, minimalizując zarazem koszty, czas i stopień trudności syntezy. Przedstawione w pracy metody strącania i współstrącania z roztworu wyróżnia krótki czas reakcji, wysoki stopień przereagowania substratów, a także możliwość łatwego sterowania procesem poprzez dobór optymalnych warunków reakcji, takich jak temperatura czy stosunek wagowy poszczególnych składników, tak aby otrzymać pojedyncze fazy krystaliczne produktów i kontrolować stopień ich domieszkowania jonami Fe^{3+} .
3. Opracowany sposób podwyższania stabilności jonów tytanu w roztworze reakcyjnym, poprzez ich kompleksowanie za pomocą nadtlenu wodoru, umożliwił współstrącanie tlenków mieszanych (tytanianów), bez konieczności stosowania drogich substratów organicznych, co korzystnie wpływa na aspekt ekonomiczny, niezwykle istotny w produkcji wielkotonażowej.
3. Zaproponowane metody reakcji w fazie ciekłej umożliwiają również łatwe wprowadzenie domieszek obcych jonów, które wpływają na końcowe własności produktów. Przeprowadzenie syntez z udziałem przemysłowego ługu tytanowego umożliwiło otrzymanie związków domieszkowanych jonami Fe^{3+} oraz porównanie ich ze związkami otrzymanymi w czystej postaci przy użyciu uwodnionego ditlenku tytanu.
4. Otrzymane w pracy wodorofosforany tytanu(IV), w postaci amorficznej i semikrystalicznej, mogą znaleźć zastosowanie jako adsorbenty jonów niklu(II) i innych metali ciężkich ze ścieków. Natomiast krystaliczne pirofosforany tytanu, domieszkowane

jonami Fe^{3+} w ilości poniżej 1,6 %wag. Fe_2O_3 , mogą być używane w przemyśle jako białe pigmenty o parametrach porównywalnych do najbardziej uniwersalnego białego pigmentu funkcjonującego na rynku, jakim jest ditlenek tytanu.

5. Tytaniany metali przejściowych, otrzymane w czystej postaci z uwodnionego ditlenku tytanu, wykazują doskonałe własności optyczne, co powoduje że mogą być stosowane jako wysokiej jakości kolorowe pigmenty nieorganiczne, odporne na działanie światła. Szczególnie intensywne i trwałe barwy wykazują niebieski-zielony tytanian kobaltu oraz cytrynowo-żółty tytanian niklu, krystalizujące w strukturze ilmenitu. Mogą być one użytkowane przez kilkadziesiąt lat w pomieszczeniach o kameralnym oświetleniu bez dostrzegalnej ludzkim okiem zmiany barwy. Szerszą gamę kolorystyczną tytanianów można uzyskać dzięki współlistnieniu dwóch faz krystalicznych, np. CoTiO_3 i Co_2TiO_4 (zieleń butelkowa) lub NiTiO_3 i NiO (barwa groszkowa), a także wprowadzeniu do sieci krystalicznej obcych jonów.

6. Domieszkowanie tytanianów jonami Fe^{3+} powoduje zmianę ich własności morfologicznych, optycznych i magnetycznych. Ciekawe własności użytkowe zyskują tytaniany kobaltu CoTiO_3 , Co_2TiO_4 i niklu NiTiO_3 , które na skutek domieszki jonów Fe^{3+} zachowują się jak ferromagnetyki w temperaturach pokojowych, co powoduje że mogą one znaleźć zastosowanie jako materiały magnetyczne. Jony Fe^{3+} powodują również podwyższenie trwałości barwy tytanianów kobaltu i niklu podczas ich ekspozycji na światło. Z kolei w przypadku tytanianu glinu jony Fe^{3+} działają jak katalizator umożliwiający wykształcenie struktury krystalicznej Al_2TiO_5 już w temperaturze 900°C . Jest to temperatura niższa o ok. 500°C od temperatury tworzenia czystego Al_2TiO_5 z amorficznego prekursora.

7. Przedstawione rozwiązania technologiczne, dotyczące otrzymywania wybranych fosforanów tytanu i tytanianów oraz kompleksowe opisanie ich własności użytkowych przy pomocy metod instrumentalnych, służą zarówno poszerzeniu wiedzy na temat grupy tych ciekawych lecz mało znanych związków tytanu, jak również transferowi wiedzy do sektora przemysłowego. Jest to możliwe dzięki wykorzystaniu do badań surowców przemysłowych. Funkcjonująca w regionie wytwórnia bieli tytanowej umożliwia łatwe pozyskanie reaktywnych półproduktów tytanowych, co stwarza szczególnie korzystne warunki rozwoju dla przedsiębiorstw o profilu produkcyjnym, ukierunkowanym na wytwarzanie materiałów użytkowych opartych na związkach tytanu.

LITERATURA

1. A. Andersen: *Studies of inorganic layer and framework structures using time-, temperature- and pressure-resolved powder diffraction techniques*, Doctoral Dissertation, Department of Structural Chemistry, Stockholm University (2004)
2. K. Lipinska-Kalita, M. Kruger, S. Carlson, A. Andersen: *High-pressure studies of titanium pyrophosphate by Raman scattering and infrared spectroscopy*, Physica B. 337, 1-4, 221-229 (2003)
3. S. Norberg, G. Svensson, J. Albertson: *A TiP_2O_7 superstructure*, Acta Crystal. C 57, 3, 225-227 (2001)
4. L. Nunes, C. Airoidi : *Some features of crystalline α -titanium hydrogenphosphate, modified sodium and *n*-butylammonium forms and thermodynamics of ionic exchange with K^+ and Ca^{2+}* , Therm. Acta 328, 297-305 (1999)
5. R. Thakkar, U. Chudasama: *Synthesis, characterization and therodynamics of exchange using zirconium titanium phosphate cation exchanger*, Collection of Czechoslovak Chem. Communicat. 72, 9 (Sep 2007)
6. B. Sahu, K. Parida: *Cation Exchange and sorption properties of crystalline α -titanium(IV) phosphate*, J. Coll. Inter. Sci. 248, 221-230 (2002)
7. K. Parida, B. Sahu, D. Das: *A comparative study on textural characterization: cation-exchange and sorption properties of crystalline α -zirconium(IV), tin(IV), and titanium(IV) phosphates*, J. Coll. Inter. Sci. 270, 436-445 (2004)
8. S. Roca, C. Airoidi: *Thermodynamic data of ion exchange on amorphous titanium(IV) phosphate*, Thermochim. Acta 284, 289-297 (1996)
9. A. Nilchi, M. Maragheh, A. Khanchi, A. Farajzadeh, A. Aghaei: *Synthesis and ion-exchange properties of crystalline titanium and zirconium phosphates*, J. Radioanal. Nucl. Chem. 261, 2, 393-400 (2004)
10. A. Clearfield, A. Bortun, S. Khainakov, L. Bortun, V. Strelko, V. Khryashevski: *Spherically granulated titanium phosphate as exchanger for toxic heavy metals*, Waste Manag. 18, 203-210 (1998)
11. I. Zhuravlev, O. Zakutevsky, T. Psareva, V. Kanibolotsky, V. Strelko, M. Taffet, G. Gallios: *Uranium sorption on amorphous titanium and zirconium phosphates modified by Al^{3+} or Fe^{3+} ions*, J. Radioanal. Nucl. Chem. 254, 1, 85-89 (2002)
12. P. Misaelides, S. Sarri, D. Zamboulis, G. Gallios, I. Zhuravlev, V. Strelko: *Separation of europium from aqueous solutions using Al^{3+} and Fe^{3+} doped zirconium and titanium phosphates*, J. Radioanal. Nucl. Chem. 268, 1, 53-58 (2006)
13. V. Ivanenko, E. Lokshin, V. Vladimirova, K. Avsaragov: *Preparation of titanium phosphate sorbents from products of processing sphene concentrate and properties of these sorbents*, Russ. J. Appl. Chem. 78, 1, 64-70 (2004)
14. E. Lokshin, V. Ivanenko, B. Avsaragov, N. Mel'nik, V. Vladimirova, V. Kalinnikov: *Purification of water-salt solutions by Ti(IV) and Zr(IV) phosphates*, Atomic Energy 92, 2, 129-134 (2002)
15. E. Lokshin, V. Ivanenko, I. Udalova, V. Kalinnikov: *Physicochemical reasons for the use of $TiOHPO_4$ for treatment of liquid radioactive waste*, Radiochem. 45, 4, 394-398 (2003)
16. C. Ferragina, R. Rocco, P. Giannocco, L. Petrilli: *Titanium phosphate surfactants intercalation compounds: thermal and structural characterization*, Mater. Res. Bull. 42, 1422-1431 (2007)

17. C. Ferragina, P. Cafarelli: *γ -zirconium and γ -titanium phosphates platinum intercalation compounds, preparation, characterization and thermal behavior*, J. Therm. Anal. 53, 189-206 (1998)
18. A. Bahumik: *Mesoporous titanium phosphates and related molecular sieves: Synthesis, characterization and applications*, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) 114, 4, 451-460 (2002)
19. Y. Jeng, J. Li, M. Whittingham: *Hydrothermal synthesis of new metastable phases preparation and intercalation of a new layered titanium phosphate*, Sol. State Ion. 63, 391-395 (1993)
20. A. Espina, E. Jaimez, S. Khainakov, C. Trobajo, J. Garcia, J. Rodriguez: *Intercalation of cyclic amines into α -titanium phosphate*, J. Incl. Phenom. Mol. Recog. Chem. 30, 333-352 (1998)
21. C. Ferragina, P. Cafarelli, R. Rococo, M. Massucci: *Thermal behavior of γ -titanium phosphate-phenanthroline intercalation compound exchanged with silver and other transition metal ions*, Thermochim. Acta 269/270, 507-521 (1995)
22. A. Stokłosa: *Katalityczne własności amorficznych fosforanów tytanu*, Praca naukowa, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków (1998)
23. D. Stokłosa, S. Kurek, A. Wójtowicz, J. Zajęcki: *Katalityczne własności amorficznych fosforanów tytanu w reakcji z alkoholem t-butylovym*, Praca naukowa, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków (1999)
24. D. Stokłosa, S. Kurek, A. Wójtowicz, J. Zajęcki: *Katalityczne własności amorficznych fosforanów tytanu w reakcji z n-pentanolem*, Praca naukowa, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków (2000)
25. S. Patel, U. Chudasama, P. Ganeshpure: *Cyclodehydration of 1,4-butanediol catalyzed by metal(IV) phosphates*, React. Kinet. Catal. Lett. 76, 2, 317-325 (2002)
26. A. Ludmany, S. Kurek, A. Stokłosa, G. Wilczyński, A. Wójtowicz, J. Zajęcki: *Amorphous titanium hydrogenphosphate – an inorganic sorbent and a catalyst*, Appl. Catalysis A: General 267, 149-156 (2004)
27. S. Cheng, J. Wang, C. Lin: *Layered Group (ϵ) Metal Phosphates as Catalysts for MTBE Synthesis*, J. Chin. Chem. Soc. 38, 529-534 (1991)
28. F. Benvenuti, C. Carlini, P. Patrono, A. Galletti, G. Sbrana, M. Massucci, P. Galli: *Heterogenous zirconium and titanium catalysts for the selective synthesis of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from carbohydrates*, Appl. Catal. A: General 193, 147-153 (2000)
29. K. Sarkar, M. Nandi, A. Bhaumik: *Enhancement in microporosity and catalytic activity on grafting silica and organosilica moieties in lamellar titanium phosphate framework*, Appl. Catal. A: General 343, 55-61 (2008)
30. C. Pan, S. Yuan, W. Zhang: *A neutral templating route to mesoporous titanium phosphate molecular sieves with enhanced thermal stability*, Appl. Catal. A: General 312, 186-193 (2006)
31. J. Zhao, B. Tian, Y. Yue, W. Hua, D. Zhao, Z. Gao: *New catalysts for dichlorodifluoromethane hydrolysis: mesostructured titanium and aluminum phosphates*, J. Mol. Catal. A: Chemical 242, 218-223 (2005)
32. D. Das, K. Parida: *Fe(III) oxide pillared titanium phosphate (TiP): An effective catalyst for deep oxidation of VOCs*, J. Mol. Catal. A: Chemical 276, 17-23 (2007)

33. M. Kishore, V. Palong, V. Caignaert, U. Varadaraju, B. Raveau: *Electrochemical intercalation of lithium in the titanium hydrogen phosphate $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$* , J. Power Sourc. 169, 355-360 (2007)
34. Z. Shi, Q. Wang, W. Ye, Y. Li, Y. Yang: *Synthesis and characterization of mesoporous titanium pyrophosphate as lithium intercalation electrode materials*, Microp. Mesop. Mater. 88, 232-237 (2006)
35. G. Grevillot, J. Dzyazko, K. Kazdobin, V. Belyakov: *The electrochemically controlled sorption of d-metal cations by ion exchangers based on titanium phosphate*, J. Sol. State Electrochem. 3, 111-116 (1999)
36. S. Hassan, S. Marei, I. Badr, H. Arida: *Novel solid-state ammonium ion potentiometric sensor based on zirconium titanium phosphate ion exchanger*, Anal. Chim. Acta 427, 21-28 (2001)
37. S. Hassan, S. Marei, I. Badr, H. Arida: *Flow injection analysis of sulfite ion with a potentiometric titanium phosphate-epoxy based membrane sensor*, Talanta 54, 773-782 (2001)
38. A. Tran, M. Duke, J. Diniz da Costa: *Titanium phosphate for Fuel Cell Proton Conduction Membranes*, Proceedings of the 1st Nanomaterials Conference, 41-43 (2004)
39. W. Hogarth, S. Muir, A. Whittaker, C. Diniz da Costa, J. Drennan, G. Lu: *Proton conduction mechanism and the stability of sol-gel titanium phosphates*, Sol. State Ion. 177, 3389-3394 (2007)
40. L. Szirtes, L. Riess, J. Megyeri: *Thermoanalytical investigation of layered titanium salts*, J. Therm. Anal. Calorim. 73, 209-218 (2003)
41. J. Peña, M. Cruz-Yusta, P. Soudan, S. Franger, J. Cuart-Pascual: *Carbon and transition metal containing titanium phosphates as electrodes for lithium ion batteries*, Sol. State Ion. 177, 2667-2674 (2006)
42. T. Masui, H. Hirai, N. Imanaka, G. Adachi: *New sunscreen materials based on amorphous cerium and titanium phosphate*, J. Alloys Comp. 408-412, 1141-1144 (2006)
43. L. Gerasimova, M. Maslova: *Precipitation of titanium(IV) and iron(III) phosphates from sulfuric acid solutions*, Russ. J. Appl. Chem. 76, 11, 1855-1857 (2003)
44. M. Manghnani, W. Nellis, M. Nicol: *Science and technology of high pressure*, Vol.2, Universities Press, India 2000, pp.763,775
45. A. Wiecheć: *Rola oddziaływań magnetycznych w przemianie Verweya na podstawie badań właściwości magnetycznych magnetytu i cynko ferrytów $Fe_3-xZn_xO_4$ ($x \leq 0,05$)*, Praca Doktorska, Kraków 2008, s. 6, 8
46. R. Skala, D. Li, I. Low: *Diffraction, structure and phase stability studies on aluminium titanate*, J. Europ. Ceram. Soc. 29, 1, 67-75 (2009)
47. H. Jaffe: *Crystal chemistry and refractivity*, Cambridge University Press, England 1989, pp. 284
48. L. Zhou, S. Zhang, J. Cheng, L. Zhang, Z. Zhang, Z. Zeng: *Optical absorptions of nanoscaled $CoTiO_3$ and $NiTiO_3$* , Mater. Sci. Eng. B 49, 117-122 (1997)
49. X. Chu, X. Liu, G. Wang, G. Meng: *Preparation and gas-sensing properties of nano- $CoTiO_3$* , Mat. Res. Bull. 34, 10/11, 1789-1795 (1999)
50. M. Siemons, U. Simon: *Gas sensing properties of volume-doped $CoTiO_3$ synthesized via polyol method*, Sensors and Actuators B 126, 595-603 (2007)
51. M. Siemons, U. Simon: *Preparation and gas sensing properties of nanocrystalline La-doped $CoTiO_3$* , Sensors and Actuators B 120, 110-118 (2006)

52. A. Murugan, V. Samuel, S. Navale, V. Ravi: *Phase evolution of NiTiO₃ prepared by coprecipitation method*, Mat. Lett. 60, 1791-1792 (2006)
53. D. Taylor, P. Fleig, R. Page: *Characterization of nickel titanate synthesized by sol-gel processing*, Thin Solid Films 408, 104-110 (2002)
54. Y. Ni, X. Wang, J. Hong: *Nickel titanate microtubes constructed by nearly spherical nanoparticles: Preparation, characterization and properties*, Mat. Res. Bull. 44, 1797-1801 (2009)
55. L. Alonso, J.M. Palacios, R. Moliner: *The performance of some ZnO-based regenerable sorbents in hot coal gas desulfurization long-term tests using graphite as a pore-modifier additive*, Energy Fuel 15, 1396-1402 (2001)
56. Z. Chen, A. Derking, W. Koot, M. van Dijk: *Dehydrogenation of isobutane over zinc titanate thin film catalysts*, J. Catal. 161, 730-741 (1996)
57. L. Zhao, F. Liu, X. Wang, Z. Zhang, J. Yan: *Preparation and characterizations of ZnTiO₃ powders by sol-gel process*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 33, 103-106 (2005)
58. A. Chaouchi, M. Aliouat, S. Marinel, A. d'Astorg, H. Bourahla: *Effects of additives on the sintering temperature and dielectric properties of ZnTiO₃ based ceramic*, Ceram. Internat. 33, 245-248 (2007)
59. A. Chaves, S. Lima, R. Araújo, M. Aldeiza, M. Maurera, E. Longo, P. Pizani, L. Simões, L. Soledade, A. Souza, I. Garcia dos Santos: *Photoluminescence in disordered Zn₂TiO₄*, J. Sol. State Chem. 179, 985-992 (2006)
60. Y. Chai, Y. Chang, G. Chen, Y. Hsiao: *The effects of heat-treatment on the structure evolution and crystallinity of ZnTiO₃ nano-crystals prepared by Pechini process*, Mat. Res. Bull. 43, 1066-1073 (2008)
61. M. Zaharescu, M. Crisan, D. Crisan, N. Drăgan, A. Jitianu: *Al₂TiO₅ preparation starting with reactive powders obtained by sol-gel method*, J. Europ. Ceram. Soc. 18, 1257-1264 (1998)
62. A. Saigal, E. Fuller, S. Langer, W. Carter, M. Zimmerman, K. Faber: *Effect of interface properties on microcracking of iron titanate*, Scripta Materialia 38, 9, 1449-1453 (1998)
63. I. Low, Z. Oo, B. O'Connor: *Effect of atmospheres on the thermal stability of aluminium titanate*, Phys. B. 385-386, 502-504 (2006)
64. T. Shimada, M. Mizuno, K. Katou, Y. Nurishi, M. Hashiba, O. Sakurada, D. Mizuno, T. Ono: *Aluminium titanate-tetragonal zirconia composite with low thermal expansion and high strength simultaneously*, Sol. State Ion. 101-103, 1127-1133 (1997)
65. H. Kozuka, M. Kajimura: *Sol-gel preparation and photoelectrochemical properties of Fe₂TiO₅ thin films*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 22, 125-132 (2001)
66. A. Phani, F. Ruggieri, M. Passacantando, S. Santucci: *Low temperature growth of nanocrystalline Fe₂TiO₅ perovskite thin films by sol-gel process assisted by microwave irradiation*, Ceram. Internat. 34, 205-211 (2008)
67. I. Pishch, E. Radion: *Production of pigments with a perovskite-like structure based on nickel titanate by the precipitation method*, Glass and Ceramics 60, 5-6 (2003)
68. M. Dondi, F. Matteucci, G. Cruciani, G. Gasparotto, D. Tobaldi: *Pseudobrookite ceramic pigments: crystal structural, optical and technological properties*, Sol. State Sci. 9, 362-369 (2007)

69. K. Othmer: *Encyklopedia of chemical technology*, Vol.23, A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York 1983, pp. 167
70. G. Alberti, P. Cardini-Galli, U. Constantino, E. Torracca: *Crystalline insoluble salts of polybasic metals—I. Ion-exchange properties of crystalline titanium phosphate*, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 571-578 (1967)
71. G. Alberti, E. Torracca: *Crystalline insoluble salts of polybasic metals—II. Synthesis of crystalline zirconium or titanium phosphate by direct precipitation*, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 317-318 (1968)
72. A. Clearfield, R. Blessing, J. Stynes: *New crystalline phases of zirconium phosphate possessing ion-exchange properties*, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2249-2258 (1968)
73. P. Tsokov, V. Blaskov, Y. Stefanov, T. Dobrev: *Synthesis of cobalt titanates and their stability in sulphate solutions*, J. Internation. Res. Public. 1, 27-33 (2006)
74. H. Wang, K. Huang, Y. Zeng, S. Yang, L. Chen: *Electrochemical properties of TiP_2O_7 and $LiTi_2(PO_4)_3$ as anode material for lithium ion battery with aqueous solution electrolyte*, Electrochim. Acta 52, 3280-3285 (2007)
75. I. Marcu, J. Millet, J. Herrmann: *Semiconductive and redox properties of Ti and Zr pyrophosphate catalysts (TiP_2O_7 and ZrP_2O_7). Consequences for the oxidative dehydrogenation of n-butane*, Catal. Lett. 78, 1-4, (2002)
76. I. Marcu, I. Sandulescu, J. Millet: *Oxidation of n-butane over tetravalent metal phosphates based catalysts*, Appl. Catal. A: General 227, 309–320 (2002)
77. J. Hubsch, G. Gavoille: *Semi-spin-glass behavior in the Co_2TiO_4 compound*, Phys. Rev. B, 26, 7 (1982)
78. W. Yang, M. Kim, S. Ham: *Effect of calcination temperature on the low-temperature oxidation of CO over CoO_x/TiO_2 catalysts*, Catalysis Today 123, 94-103 (2007)
79. R. Liferovich, R. Mitchell: *Rhombohedral ilmenite group nickel titanates with Zn, Mg, and Mn: synthesis and crystal structures*, Phys. Chem. Minerals 32, 442-449 (2005)
80. Y. Chang, Y.H. Chang, I. Chen. G. Chen, Y. Chai, T. Fang, S. Wu: *Synthesis, formation and characterization of $ZnTiO_3$ ceramics*, Ceram. Internat. 30, 2183-2189 (2004)
81. Y. Chang, Y.H. Chang, I. Chen. G. Chen, Y. Chai, T. Fang, S. Wu, T. Fang: *The structure and properties of zinc titanate doped with strontium*, J. Alloys Comp. 354, 303-309 (2003)
82. J. Huang, J. Zhao, X. Wei, Y. Wang, X. Bu: *Kinetic studies on the sulfidation and regeneration of zinc titanate desulfurization sorbent*, Powder Technol. 180, 196-202 (2008)
83. Z. Liu, D. Zhou, S. Gong, H. Li: *Studies on a basic question of zinc titanates*, J. Alloys Comp. 475, 840-845 (2009)
84. X. Liu, F. Gao, L. Zhao, M. Zhao, C. Tian: *Effects of V_2O_5 addition on the phase-structure and dielectric properties of zinc titanate ceramics*, J. Electroceram. 18, 103-109 (2007)
85. F. Gennari, J. Andrade Gamboa, D. Pasquevich: *Formation of monoclinic Fe_2TiO_5 in the $Fe_2O_{3(s)}-TiO_{2(s)}-Cl_{2(g)}$ system*, J. Mat. Sci. Lett. 17, 697-700 (1998)
86. M. Khedr, M. Bahgat, M. Radwan, H. Abdelmaksoud: *Effect of Cu^{2+} on the magnetic properties and reducibility of Fe_2TiO_5* , J. Mat. Process. Technol. 190, 153-159 (2007)
87. I. Low, Z. Oo: *Reformation of phase composition in decomposed aluminium titanate*, Mat. Chem. Phys. 111, 9-12 (2008)

88. R. Uribe, C. Baudin: *Sub-micron sized Al_2TiO_5 powders prepared by high-energy ball milling*, J. Mater. Sci. 36, 5105-5113 (2001)
89. Y. Chen: *Low-temperature oxidation of ilmenite ($FeTiO_3$) induced by high energy ball milling at room temperature*, J. Alloys Comp. 257, 156-160 (1997)
90. P. Botta, E. Aglietti, J. Porto Lopez: *Mechanochemical effects on the kinetics of zinc titanate formation*, J. Mater. Sci. 39, 5195-5199 (2004)
91. S. Manik, S. Pradhan: *Preparation of nanocrystalline microwave dielectric Zn_2TiO_4 and $ZnTiO_3$ mixture and X-ray microstructure characterization by Rietveld method*, Physica E 33, 69-76 (2006)
92. M. Whittingham: *Hydrothermal synthesis of transition metal oxides under mild conditions*, Curr. Opin. Sol. State Mater. Sci. 1, 2, 227-232 (1996)
93. F. Bauer, M. Willert-Porada: *Characterisation of zirconium and titanium phosphates and direct methanol fuel cell (DFMC) performance of functionally graded Nafion® composite membranes prepared out of them*, J. Power Sourc. 145, 101-107 (2005)
94. C. Serre, G. Ferey: *Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new three-dimensional titanium(IV) phosphate with an open structure: $Ti_6O_3(PO_4)_7(H_3O)_3 \cdot H_2O$* , Sol. State Chem. Cryst. Chem. 85-91 (1999)
95. A. Bortun, S. Khainakov, L. Bortun, D. Poojary, J. Rodriguez, J. Garcia, A. Clearfield: *Synthesis and characterization of two novel fibrous titanium phosphates $Ti_2O(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$* , Chem. Mater. 9, 1805-1811 (1997)
96. D. Poojary, A. Bortun, L. Bortun, A. Clearfield: *Synthesis and X-ray powder structures of three novel titanium phosphate compounds*, J. Sol. State Chem. 132, 213-223 (1997)
97. A. Christensen, E. Andersen, I. Andersen, G. Alberti, M. Nielsen, M. Lehmann: *X-ray powder diffraction study of layer compounds. The crystal structure of α - $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ and a proposed structure for γ - $Ti(H_2PO_4)(PO_4) \cdot 2H_2O$* , Acta Chem. Scand. 44, 865-872 (1990)
98. A. Andersen, P. Norby, S. Carlson: *Synthesis of layered phosphate, $Ti(HPO)_2 \cdot H_2O$, at high pressures: An angle dispersive, time-resolved, in-situ study using diamond anvil cells and fast area detectors*, Review CH-798, (2000)
99. S. Komarneni, Q. Li, R. Roy: *Microwave-hydrothermal processing for synthesis of layered and network phosphates*, J. Mater. Chem. 4, 12, 1903-1906 (1994)
100. United States Patent 5091012 (1992)
101. L. Szirtes, J. Megyeri, L. Riess, E. Kuzmann, K. Havancsak: *Swift heavy ion irradiation of titanium phosphate and related materials*, Rad. Phys. Chem. 74, 21-25 (2005)
102. L. Nunes, C. Airoidi, R. Farias: *Enthalpy of interaction and activation energy for thermal degradation of modified forms of lamellar titanium hydrogenphosphate*, J. Sol. State Chem. 145, 649-654 (1999)
103. L. Gerasimova, M. Maslova, N. Zhdanova, R. Okhrimenko: *Composition of solid phases isolated from sulfuric acid solutions of titanium(IV) by the action of phosphoric acid*, Russ. J. Appl. Chem. 74, 11, 1786-1788 (2001)
104. P. Tegehall: *Synthesis of crystalline titanium(IV) phosphates by direct precipitation from Ti(III) solutions and ion exchange properties of some of the prepared phases*, Acta Chem. Scand. A 40, 507-514 (1986)

105. R. Farias, L. Nunes, C. Airoidi: *The ion-exchange capacity of Ti and Zr lamellar hydrogenphosphates*, J. Therm. Anal. Calorim. 60, 517–521 (2000)
106. A. Bortun, E. Jaimez, R. Llavona, J. Garcia, J. Rodriguez: *Formation of crystalline titanium(IV) phosphates from titanium(III) solutions*, Mater. Res. Bull. 3, 4, 413-220 (1995)
107. L. Szirtes, J. Megyeri, L. Riess, E. Kuzmann: *Electrical conductivity of transition metal containing crystalline titanium phosphate materials*, Sol. State Ion. 162–163, 181– 184 (2003)
108. Z. Peng, Y. Chen: *Preparation of BaTiO₃ nanoparticles in aqueous solutions*, Microelectronic Eng. 66, 102-106 (2003)
109. M. Maslova, D. Rusanova, V. Naydenov, O. Antzugin, L. Gerasimova: *Formation of titanium phosphate composites during phosphoric acid decomposition of natural sphene*, J. Sol. State Chem. 181, 3357-3365 (2008)
110. V. Lebedev, N. Mel'nik, A. Ruderko: *Sorption of cesium an titanium and zirconium phosphates*, Radiochem. 45, 2, 149-151 (2003)
111. R. Biswas, A. Chakraborty: *Preparation of insoluble titanium(IV) phosphate possessing ion-exchange character from ilmenite*, Indian J. Eng. Mater. Sci. 3, 1, 48-50 (1996)
112. G. Zhou, D. Lee, Y. Kim, C. Kim, Y. Kang: *Preparation and spectroscopic characterization of ilmenite-type CoTiO₃ nanoparticles*, Bull. Korean Chem. Soc. 27, 3 (2006)
113. A. Clearfield, J. Stynes: *The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour*, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 117-129 (1964)
114. S. Roca, C. Airoidi: *Crystalline α -titanium(IV) hydrogenphosphate and its sodium- and n-butylammonium- intercalated forms: ion exchange and thermochemistry*, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2517-2523 (1997)
115. Y. Bereznitski, M. Jaroniec, A. Bortun, D. Poojary, A. Clearfield: *Surface and structural properties of novel titanium phosphates*, J. Coll. Inter. Sci. 191, 442-448 (1997)
116. S. Ghosh: *Functional coatings: by polymer microencapsulation*, Wiley-VCH, Weinheim 2006, pp. 269, 279
117. V. Ivanenko, E. Lokshin, I. Udalova, M. Rosenbluh, Y. Kaganovskii, S. Zdobina, V. Kalinnikov: *Synthesis of fine powders of KTP-group compounds of stoichiometric composition*, Powd. Techn. 166, 24–29 (2006)
118. J. Lewartowska, B. Gajdzicki, E. Machnikowska-Kiereś: *Wpływ nanocząsteczkowego ditlenku tytanu otrzymanego metodą zol-żel na właściwości barierowe wyrobów włókienniczych*, Prace Instytutu Elektrotechniki, Zeszyt 228, 2006
119. F. Pacheco, M. Gonzalez, A. Medina, S. Velumani, J.A. Ascencio: *Structural analysis of cobalt titanate nanoparticles obtained by sol–gel process*, Appl. Phys. A 78, 531-536 (2004)
120. G. Seisenbaeva, S. Gohil, V. Kessler: *Molecular structure design approach to perspective single-source precursors of titanate materials. Synthesis, X-ray single crystal and mass-spectrometric study of $M_2Ti_2(acac)_4(OMe)_8$, $M=Mg, Co$* , Inorg. Chem. Communic. 7, 18-20 (2004)
121. S. Mayén-Hernández, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, J. Márquez Márin, M. Gutiérrez-Villarreal, O. Zelaya-Angel: *Effect of the sintering temperature on the photocatalytic activity of ZnO+Zn₂TiO₄ thin films*, Solar Energy Mater. & Solar Cells 91, 1454-1457 (2007)

122. B. Pal, M. Sharon, G. Nogami: *Preparation and characterization of TiO₂/Fe₂O₃ binary mixed oxides and its photocatalytic properties*, Mat. Chem. Phys. 59, 254-261 (1999)
123. I. Joe, A. Vasudevan, G. Aruldas, A. Damodaran, K. Warriar: *FTIR as a tool to study high-temperature phase formation in sol-gel aluminium titanate*, J. Sol. State Chem. 131, 181-184 (1997)
124. A. Jianu, L. Stanciu, J. Groza, Ch. Lathe, E. Burkel: *In situ analysis of phase transformation in sol-gel cogelified nanopowder mixture of Al₂O₃ and TiO₂ using synchrotron X-ray radiation diffraction experiments*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 199, 44-48 (2003)
125. U. Hareesh, A. Vasudevan, K. Warriar, F. Berry, M. Mortimer, F. Vetel: *Dependence of precursor characteristics on low temperature densification of sol-gel aluminium titanate*, J. Europ. Ceram. Soc. 21, 2345-2351 (2001)
126. L. Wang, Z. Yan, S. Qiao, G. Lu, Y. Huang: *Structural and morphological transformations of mesostructured titanium phosphate through hydrothermal treatment*, J. Coll. Inter. Sci. 316, 954-961 (2007)
127. C. Wang, J. Lin: *Surface nature of nanoparticle zinc-titanium oxide aerogel catalysts*, Appl. Surf. Sci. 254, 4500-4507 (2008)
128. H. Fei, X. Zhou, H. Zhou, Z. Shen, P. Sun, Z. Yuan, T. Chen: *Facile template-free synthesis of meso-macroporous titanium phosphate with hierarchical pore structure*, Microp. Mesop. Mater. 100, 139-145 (2007)
129. I. Marcu, I. Sandulescu, J. Millet: *Effects of the method of preparing titanium pyrophosphate catalyst on the structure and catalytic activity in oxidative dehydrogenation of n-butane*, J. Mol. Catal. A: Chemical 203, 241-250 (2003)
130. M. Abrabri, M. Rafiq, R. Berjoan, J. Durand, A. Larbort: *Elaboration du phosphate de titane et de titane par voie sol-gel*, J. Chim. Phys. 94, 138-148 (1997)
131. M. Jayasankar, S. Ananthakumar, P. Mukundan, K. Warriar: *Low temperature synthesis of aluminium titanate by an aqueous sol-gel route*, Mat. Lett. 61, 790-793 (2007)
132. A. Bortun, J. Garcia, T. Budovitskaya, V. Strelko, J. Rodriguez: *Hydrolytic stability of amorphous titanium and zirconium phosphates*, Mater. Res. Bull. 31, 5, 487-496, (1996)
133. N. Dharmaraj, H. Park, C. Kim, H. Kim, D. Lee: *Nickel titanate nanofibers by electrospinning*, Mat. Chem. Phys. 87, 5-9 (2004)
134. E. Rodriguez-Castellon, J. Jimenez-Jimenez, A. Jimenez-Lopez, P. Maireles-Torres, J. Ramos-Barrado, D. Jones, J. Roziere: *Proton conductivity of mesoporous MCM type of zirconium and titanium phosphates*, Sol. State Ion. 125, 407-410 (1999)
135. P. Bouras, E. Stathatos, P. Lianos: *Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis*, Appl. Catal. B 73, 51-59 (2007)
136. Y. Lin, Y. Chang, W. Yang, B. Tsai: *Synthesis and characterization of ilmenite NiTiO₃ and CoTiO₃ prepared by a modified Pechini method*, J. Non-Crystal. Sol. 352, 789-794 (2006)
137. S. Souza, I. Santos, M. Silva, M. Cassia-Santos, L. Soledade, A. Souza, S. Lima, E. Longo: *Influence of pH on iron doped Zn₂TiO₄ pigments*, J. Therm. Anal. Calorim. 79, 451-454 (2005)
138. D. Ibrahim, A. Mostafa, T. Khail: *Preparation of tialite (aluminium titanate) via the urea formaldehyde polymeric route*, Ceram. Internat. 25, 697-704 (1999)

139. E. Hosono, S. Fujihara, M. Onuki, T. Kimura: *Low-temperature synthesis of nanocrystalline zinc titanate materials with high specific surface area*, J. Am. Ceram. Soc. 87, 9, 1785-1788 (2004)
140. S. Benmokhtar, A. El Jazouli, J. Chaminade, P. Gravereau, M. Menetrier, F. Bouree: *New process of preparation, structure, and physicochemical investigations of the new titanyl phosphate $Ti_2O(H_2O)(PO_4)_2$* , J. Sol. State Chem. 180, 2713–2722 (2007)
141. A. Espina, C. Trobajo, S. Khainakov, J. Garcia: *Synthesis of the fibrous materials $p\text{-Na}_{0.50}H_{0.50}TiOPO_4$ and $p\text{-K}_{0.67}H_{0.33}TiOPO_4$ by reaction of $p\text{-Ti}_2O(PO_4)_2(H_2O)_2$ with molten alkali nitrates*, Mater. Res. Bull. 36, 2531–2541 (2001)
142. M. Suarez, L. Rodriguez, R. Llavona, J. Garcia, J. Rodriguez: *Barium titanium phosphates: $Ba^{2+}\text{-}2H^+$ ion exchange in γ -titanium phosphate and thermal behaviour of barium and calcium exchange phases*, Thermochim. Acta 249, 367-373 (1995)
143. D. Kuo, W. Tseng: *Amorphous Ti-P-O films grown with four-component chemical vapor deposition*, Mater. Chem. Phys. 93 361–367 (2005)
144. A. Segadães, M. Morelli, R. Kiminami: *Combustion synthesis of aluminium titanate*, J. Europ. Ceram. Soc. 18, 771-781 (1998)
145. Praca zbiorowa: *Technologia produkcji tytanu i dwutlenku tytanu*, Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1974
146. T. Charnet: *Applied mineralogical studies on Australian sand ilmenite concentrate with special reference to its behaviour in the sulfate process*, Min. Eng. 12, 5, 485-495 (1999)
147. A. Przepiera: *Równowaga rozpuszczalności soli w roztworach elektrolitów. Układy typu $MeSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$* , Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej nr 551, Szczecin 1999
148. J. Barksdale: *Titanium its occurrence, chemistry and technology*, The Ronald Press Company, New York 1966
149. J. Minczewski, Z. Marczenko: *Chemia analityczna 2*, PWN, Warszawa 2004
150. W. Hermanowicz, W. Dożańska, C. Sikorowska, J. Kelus: *Fizyczno-chemiczne badania ścieków miejskich i osadów ściekowych*, Arkady, Warszawa 1967
151. M. Codell: *Analytical chemistry of titanium metals and compounds*, Interscience Publishers, New York 1959
152. Z. Marczenko: *Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków*, PWN, Warszawa 1979
153. S. Mackiewicz: *Dyfraktometria rentgenowska w badaniach nieniszczących – nowe normy europejskie*, Krajowa Konferencja Badań Radiograficznych, Popów 26-28.09.2005
154. Z. Bojarski: *Rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1995.
155. P.W. Atkins: *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2001
156. W. Szczepaniak: *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 2002
157. G.W. Ewing: *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 1980
158. J. Więckowska J: *Termiczna analiza różnicowa i termogravimetria*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1977
159. L. Błaż: *Analityczna mikroskopia elektronowa w badaniach struktury materiałów metalicznych*, Fizyka w szkole, 6, 4-26 (2006)

160. Praca zbiorowa pod red. A. Barbackiego: *Metody i techniki strukturalnych badań metali*, Politechnika Poznańska, Poznań 1994
161. P. Paturi: *Magnetismin fysikaaliset perusteet*, Course material, Department of Physics University of Turku, Finland 2007
162. J. Jaglarz: *Wrażenia barwne – jak je mierzyć?*, Foton, 89, 34 (2005)
163. J. Gehlhar, G. Archer: *Color-matching systems test visual quality*, Vision Systems Design, November 1 (2006)
164. E. Szmit-Naud: *Uzupełnienia ubytków warstwy malarskiej obrazów, zmiany optyczne a stabilność stosowanych materiałów*, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2006
165. E. Dzyuba, V. Pechkovskii, G. Salonen: *Infrared adsorption spectra of titanium phosphates*, Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii 21, 1, 127-131 (1974)
166. B. Boonchom, N. Vittayakorn: *Synthesis and ferromagnetic property of new binary copper iron pyrophosphate CuFeP_2O_7* , Mat. Lett. 64, 275-277 (2010)
167. M. Bushiri, C. Antony, A. Aatiq: *Raman and FTIR studies of the structural aspects of Nasicon-type crystals; $\text{AFeTi}(\text{PO}_4)_3$ [$A=\text{Ca}, \text{Cd}$]*, J. Phys. Chem. Solids 69, 1985-1989 (2008)
168. T. Takei, Y. Yonesaki, N. Kumada, N. Kinomura: *Preparation of orientated titanium phosphate and tin phosphate/polyaniline hybrid films by electrochemical deposition*, Langmuir 24, 8555-8560 (2008)
169. A. Bahumik: *Mesoporous titanium phosphates and related molecular sieves: Synthesis, characterization and applications*, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) 114, 4, 451-460 (2002)
170. M. Gu, D. Yu, H. Zhang, P. Sun, H. Huang: *Metal(IV) phosphates as solid catalysts for selective dehydration of sorbitol to isosorbide*, Catal. Lett. 133, 214-220 (2009)
171. W. Zhou, W. He, X. Zhang, S. Yan, X. Sun, X. Tian, X. Han: *Biosynthesis of iron phosphate nanopowders*, Powd. Technol. 194, 106-108 (2009)
172. M. Mahesh, G. Gopalakrishna, K. Ashamanjari: *Thermal, magnetic and impedance properties of $\text{Li}_2\text{M}^{2+}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{2+}=\text{Fe}$ and Ni) single crystals*, Mat. Sci. Semicond. Proc. 10, 117-123 (2007)
173. I. Marcu, I. Sandulescu: *Etude de la deshydrogenation oxydante du n-butane sur le pyrophosphate de titanyle, $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$* , Analele Universității din București – Chimie, Anul XIII (serie nouă), vol. I-II, pag. 287-291
174. S. Zahrani, N. Elbashir, A. Abasaeed, M. Abdulwahed: *Oxidative dehydrogenation of isobutane over pyrophosphates catalytic systems*, Catal. Lett. 69, 65-70 (2000)
175. A. Kovalenko, T. Koval'chuk, V. Zaitsev, V. Il'in: *Structural features of grafted phosphates in mesopores of Si-MCM-41 and Ti,Si-MCM-41 molecular sieves*, Theoret. Experim. Chem. 39, 3 (2003)
176. K. Siwińska-Stefańska, A. Krysztafkiewicz, T. Jesionowski: *Effect of inorganic oxides treatment on the titanium dioxide surface properties*, Physicochem. Probl. Miner. Process. 42, 141-152 (2008)
177. A. Przepiera, J. Płaska, K. Przepiera, M. Jabłoński, A. Konratowska: *Adsorpcja jonów niklu(II) z roztworów wodnych przez wodorofosforan tytanu(IV)*, Przemysł Chemiczny 2 (2009)
178. K. Chou, G. Zhou: *Fundamentals of structural chemistry*, World Scientific Publishing, Singapore 1993
179. M. Ahmed, S. Bishay: *Effect of annealing time, weight pressure and Fe doping on the electrical and magnetic behavior of calcium titanate*, Materials Chemistry and Physics 114, 446-450 (2009)

180. G. Jere, C. Patel: *Infrared absorption studies on peroxy titanium sulphate*, *Canad. J.* 40, 1576-1578 (1962)
181. Y. Sharma, M. Kharkwal, S. Uma, R. Nagarajan: *Synthesis and characterization of titanates of the formula $MTiO_3$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$ and Cd) by co-precipitation of mixed metal oxalates*, *Polyhedron* 28, 579–585 (2009)
182. G. Zhou, Y. Kang: *Synthesis and characterization of the nickel titanate $NiTiO_3$ nanoparticles in CTAB micelle*, *J. Disp. Sci. Technol.* 27, 727-730 (2006)
183. C. Julien, P. Pereira-Ramos, A. Momchilov: *New trends in intercalation compounds for energy storage*, NATO Science Series, Sozopol 2001
184. S. Purkayastha, P. Chaudhury, C. Bhattacharjee: *Synthesis and characterization of newer mixed ligand dioxomolybdenum (VI)- vanillin complexes incorporating peroxy and nitro group as coligand*, *Phys. Sci. Technol.* 5, 1963-203 (2010)
185. J. Wu, Y. Cheng: *In situ FTIR study of photocatalytic NO reaction on photocatalysts under UV irradiation*, *J. Cat.* 237, 393-404 (2006)
186. K. Segawa, K. Ooga, Y. Kurusu: *Molybdenum peroxo complex. Structure and thermal behavior*, *Bull. Chem. Jpn.* 57, 2721-2724 (1984)
187. M. Nyman, D. Hobbs: *A family of peroxy-titanate materials tailored for optimal strontium and actinide sorption*, *Chem. Mater.* 18, 26, 6425-6435 (2006)
188. M. Cakić, G. Nikolić, L. Ilić: *FTIR spectra of iron(III) complexes with dextran, pullulan and inulin oligomers*, *Bull. Chem. Technol. Mac.* 21, 2, 135-146 (2002)
189. S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong: *A simple synthesis and room-temperature magnetic behavior of Co-doped anatase TiO_2 nanoparticles*, *J. Magnetism and Magnetic Mat.* 302, 448-453 (2006)
190. T. Kasza: *Badanie właściwości fotokatalitycznych i charakterystyka fizykochemiczna nanokrystalicznych filmów TiO_2 na podłożu ceramicznym*, Praca Doktorska, Kraków 2007, s. 29
191. K. Jacob, G. Rajitha: *Role of entropy in the stability of cobalt titanates*, *J. Chem. Thermod.* 42, 879–885 (2010)
192. H. Dai, H. He, P. Li, L. Gao, C. Au: *The relationship of structural defect-redox property-catalytic performance of perovskites and their related compounds for CO and NO_x removal*, *Catal. Today* 90, 231-244 (2004)
193. J. Stickler, S. Kern, A. Wold, G. Heller: *Magnetic resonance and susceptibility of several ilmenite powders*, *Phys. Rev.* 164, 2 (1967)
194. J. Srivastava, S. Rao: *Models and methods of high- T_c superconductivity: some frontal aspects, vol.1*, Nova Science Publishers, New York 2003
195. B. Antic, G. Goya, H. Rechenberg, V. Kusigerski, N. Jovic, M. Mitric: *Spin glass formation in Li-substituted Co_2TiO_4 spinel*, *J. Phys.: Condens. Matt.* 16, 651-659 (2004)
196. J. Hubsch: *Semi-spin-glass behavior in the Co_2TiO_4 compound*, *Phys. Rev. B* 26, 7 (1982)
197. N. Sakamoto: *Magnetic properties of cobalt titanate*, *J. Phys. Soc. Jpn.* 17, 1 (1962)
198. F. Iova, A. Trutia, V. Vasile: *Spectral analysis of the color of some pigments*, *Rom. Rep. Phys.* 57, 4, 905–911 (2005)

SPIS PUBLIKACJI

Publikacje związane z pracą

1. Płaska J.: *Sposób otrzymywania żółtych i zielonych pigmentów tytanowych odpornych na działanie światła*, Inwestycja w wiedzę, tom II, s. 303-306, Wydawnictwo Wojewódzkiego Urzędu Pracy w Szczecinie, Szczecin 2010
2. Przepiera A., Płaska J., Przepiera K., Jabłoński M., Konratowska A.: *Preparation of cobalt titanates via co-precipitation using industrial intermediates as titanium precursors*, Polish Journal of Chemical Technology, 11, 2, 51-54 (2009)
3. Przepiera A., Płaska J., Przepiera K., Jabłoński M., Konratowska A.: *Adsorpcja jonów niklu(II) z roztworów wodnych przez wodorofosforan tytanu(IV)*, Przemysł Chemiczny 2, 176-181 (2009)
4. Przepiera A., Przepiera K., Płaska J., Konratowska A.: *Preparation of titanium(IV) phosphates*, Polish Journal of Applied Chemistry 1-2, 91-100 (2008)

Publikacje niezwiązane z pracą

1. Przepiera A., Konratowska A., Przepiera K., Jabłoński M., Płaska J.: *Otrzymywanie ferrytów $FeFe_2O_4$ oraz $NiFe_2O_4$ metodą strącania przez utlenianie z odpadowego siarczynu żelaza(II)*, Przemysł Chemiczny 1, 77-82 (2009)
2. Przepiera A., Konratowska A., Przepiera K., Jabłoński M., Płaska J.: *The structural substitution of aluminium ions during oxidative precipitation of goethite*, Polish Journal of Applied Chemistry 1-2, 77-89 (2008)

SPIS RYSUNKÓW

Rys.1. Struktura krystalograficzna wodorofosforanu tytanu α -Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O [1]	10
Rys.2. Struktura krystalograficzna związków typu M ^{IV} P ₂ O ₇ [1]	11
Rys.3. Zastosowanie wodorofosforanów i fosforanów tytanu(IV).....	11
Rys.4. Struktura krystalograficzna ilmenitu [44].....	16
Rys.5. Komórka elementarna spinelu odwróconego [45].....	17
Rys.6. Struktura krystalograficzna związków typu A ₂ BO ₅ [47]	17
Rys.7. Metody otrzymywania fosforanów tytanu(IV) i tytanianów	20
Rys.8. Schemat przemian możliwych do wykonania w metodzie zol-żel [118]	28
Rys.9. Otrzymywanie tytanianów NiTiO ₃ i CoTiO ₃ metodą cytrynianową [136]	29
Rys.10. Otrzymywanie tlenków ABO ₃ metodą polimerową [116]	30
Rys.11. Schemat blokowy produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową [147].....	35
Rys.12. Wentyl Contata-Göckla [149]	39
Rys.13. Schemat dyfrakcji promieni rentgenowskich na sieci krystalicznej [153].....	41
Rys.14. Ułożenie momentów magnetycznych atomów: a) diamagnetyka b) paramagnetyka c) ferromagnetyka d) antyferromagnetyka e) ferrimagnetyka [161]	47
Rys.15. Przestrzeń barw w systemie CIE L*a*b [163]	49
Rys.16. Wykresy zmian zawartości TiO ₂ (a) i Fe całkowitego (b) w roztworach ługu tytanowego w zależności od czasu starzenia	54
Rys.17. Zależność ubytku masy od czasu suszenia dla prób 1M, 2M, 1M(o) i 2M(o)	55
Rys.18. Dyfraktogramy uwodnionego ditlenku tytanu - próba 2M: a) wysuszona w 105°C b) kalcynowana w 900°C	56
Rys.19. Wykresy zmian zawartości TiO ₂ (a) i wilgotności (b) w próbach 1M i 2M w zależności od czasu starzenia.....	56
Rys.20. Schemat aparatury do otrzymywania fosforanów tytanu	57
Rys.21. Dyfraktogramy fosforanów tytanu Ti-P4 i Ti-P8 z nałożonym wzorcem Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	61
Rys.22. Dyfraktogram kalcynowanej próby Ti-P6 z nałożonym wzorcem pirofosforanu tytanu (TiO) ₂ P ₂ O ₇	62
Rys.23. Dyfraktogramy kalcynowanych prób Ti-P8 i Ti-P9 z nałożonymi wzorcami pirofosforanu tytanu TiP ₂ O ₇ i pirofosforanu żelaza Fe ₄ (P ₂ O ₇) ₃	62
Rys.24. Widma FT-IR wysuszonych prób Ti-P4 i Ti-P9	63
Rys.25. Widma FT-IR kalcynowanych prób Ti-P4 i Ti-P9.....	64
Rys.26. Wykresy krzywych TG i DTA prób: a) Ti-P6 i b) Ti-P8	65
Rys.27. Schemat kondensacji grup wodorofosforanowych [105]	66

Rys.28. Wykresy krzywych odbicia światła od długości fali dla kalcynowanych fosforanów tytanu	67
Rys.29. Zdjęcia SEM kalcynowanej próbki Ti-P6	69
Rys.30. Zdjęcia SEM kalcynowanej próbki Ti-P8	69
Rys.31. Schemat aparatury do otrzymywania tytanianów.....	74
Rys.32. Dyfraktogramy ortotytanianu kobaltu Co_2TiO_4 : Ti-Co1 – próba domieszkowana jonami Fe^{3+} , Ti-Co6 – próba bez domieszki.....	79
Rys.33. Dyfraktogramy metatytanianu kobaltu CoTiO_3 : Ti-Co4 – próba domieszkowana jonami Fe^{3+} , Ti-Co9 – próba bez domieszki.....	79
Rys.34. Dyfraktogramy metatytanianu niklu NiTiO_3 : Ti-Ni3 – próba domieszkowana jonami Fe^{3+} , Ti-Ni8 – próba bez domieszki.....	80
Rys.35. Dyfraktogramy tytanianów cynku: próba Ti-Zn1 – Zn_2TiO_4 domieszkowany jonami Fe^{3+} , próba Ti-Zn7 – ZnTiO_3 bez domieszki.....	80
Rys.36. Dyfraktogram tytanianu glinu: próba Ti-Al2 - Al_2TiO_5 domieszkowany jonami Fe^{3+}	81
Rys.37. Dyfraktogramy tytanianu żelaza Fe_2TiO_5 : Ti-Fe2 – próba strącona z roztworu ługu tytanowego, Ti-Fe6 – próba strącona z roztworu uwodnionego ditlenku tytanu	81
Rys.38. Widma FT-IR wysuszonych prób Ti-Co1 i Ti-Co4	82
Rys.39. Wykresy krzywych TG i DTA prób: a) Ti-Co1, b) Ti-Co6 i c) Ti-Co9.....	84
Rys.40. Zdjęcia SEM kalcynowanej próbki Ti-Co1	85
Rys.41. Zdjęcia SEM kalcynowanej próbki Ti-Co6.....	86
Rys.42. Zdjęcia SEM kalcynowanej próbki Ti-Co4.....	86
Rys.43. Zdjęcia SEM kalcynowanej próbki Ti-Co9.....	86
Rys.44. Wykresy: a) namagnesowania prób Ti-Ni3 i Ti-Ni8 w temperaturze 1,72K, b) podatności magnetycznej próby Ti-Ni3 (b1) i próby Ti-Ni8 (b2) w polu magnetycznym 0,1T.....	88
Rys.45. Wykresy: a) namagnesowania prób Ti-Co4 i Ti-Co9 w temperaturze 1,72K, b) podatności magnetycznej próby Ti-Co4 (b1) i próby Ti-Co9 (b2) w polu magnetycznym 0,1T.....	89
Rys.46. Wykresy: a) namagnesowania prób Ti-Co1 i Ti-Co6 w temperaturze 1,72K, b) podatności magnetycznej próby Ti-Co1 (b1) i próby Ti-Co6 (b2) w polu magnetycznym 0,1T.....	90
Rys.47. Wykresy krzywych odbicia światła w funkcji długości fali dla kalcynowanych: a) tytanianów niklu, b) tytanianów kobaltu	91
Rys.48. Wykres zależności różnicy barwy ΔE w zależności od czasu starzenia dla kalcynowanych tytanianów.....	94
Rys.49. Próbkę tytanianów podczas starzenia światłem w komorze Suntest CPS+	94

SPIS TABEL

Tabela 1. Zestawienie wybranych wodorofosforanów i fosforanów tytanu(IV).....	11
Tabela 2. Właściwości wybranych tytanianów.....	19
Tabela 3. Skład chemiczny produktów rozkładu rud tytanowych.....	26
Tabela 4. Parametry przemysłowego ługu tytanowego	53
Tabela 5. Zawartość TiO_2 i wilgoci w próbach przemysłowego uwodnionego ditlenku tytanu	54
Tabela 6. Warunki strącania i właściwości osadów fosforanów tytanu otrzymanych w serii S	58
Tabela 7. Warunki strącania i właściwości osadów fosforanów tytanu otrzymanych w serii T	60
Tabela 8. Parametry barwy $L^*a^*b^*$ i współczynnik białości WI dla kalcynowanych fosforanów tytanu	67
Tabela 9. Barwa kalcynowanych fosforanów tytanu w zależności od struktury krystalicznej i zawartości żelaza	68
Tabela 10. Warunki strącania i właściwości otrzymanych tytanianów kobaltu	76
Tabela 11. Warunki strącania i właściwości otrzymanych tytanianów niklu.....	76
Tabela 12. Warunki strącania i właściwości otrzymanych tytanianów cynku	77
Tabela 13. Warunki strącania i właściwości otrzymanych tytanianów żelaza	77
Tabela 14. Warunki strącania i właściwości otrzymanych tytanianów glinu.....	78
Tabela 15. Powierzchnia właściwa kalcynowanych tytanianów	87
Tabela 16. Parametry barwy $L^*a^*b^*$ kalcynowanych tytanianów niklu, kobaltu, żelaza i cynku.....	92
Tabela 17. Różnice barwy ΔE i stopień odporności na wybarwienia tytanianów starzonych światłem	93