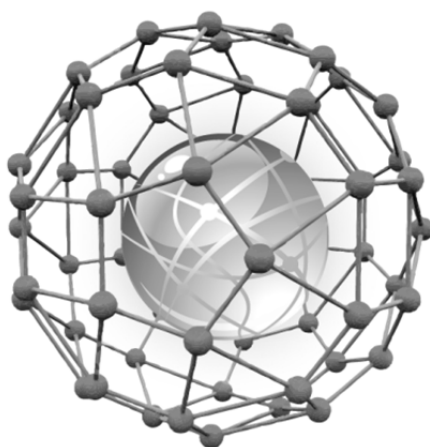


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Химический факультет

# **ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

**Материалы Международной научной конференции  
21–22 мая 2015 г.**

**Том 1**



**Томск  
Издательский Дом Томского государственного университета  
2015**

УДК 546:539.216.2

## СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА, ВОДЫ И КИСЛОТЫ В БУТАНОЛЕ

**Шамсутдинова Анастасия Нафисовна**, аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: selenet\_1408@mail.ru

**Жаркова Валентина Викторовна**, аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: petrovavalentina2012@mail.ru

**Бричков Антон Сергеевич**, канд. техн. наук, науч. сотр., Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: anton\_br@rambler.ru

**Козик Владимир Васильевич**, д-р техн. наук, профессор кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: vkozik@mail.ru

Получение тонкопленочных материалов на основе диоксида титана, модифицированного оксидами кремния и d-металлов, на стекловолокнистых материалах приобретают актуальность в связи с бурным развитием в катализе направления микрореакторов. Цель работы заключалась в получении титан содержащих пленкообразующих растворов со стабильными реологическими характеристиками с использованием разбавленных растворов соляной кислоты в бутаноле. Пленкообразующие растворы (ПОР) исследовали методом жидкофазной ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. Стабильность растворов во времени изучали потенциометрическим методом с использованием потенциала в качестве характеристической величины. Установлено, что добавление в бутанол соляной кислоты до концентрации 1 мМ приводит к появлению на спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  дуплетного сигнала OH-группы, что может свидетельствовать образованию иона лиония  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+$ . Установлено, что на стабильность реологических характеристик ПОР оказывает влияние время выдерживания растворов бутанола, воды и кислоты перед добавлением тетрабутоксититана (ТБТ).

**Ключевые слова:** золь-гель, тетрабутоксититан, ЯМР  $^1\text{H}$ , потенциометрия

## STABILITY OF COATING SOLUTIONS BASED ON TITANIUM TETRABUTOXIDE, WATER AND ACID IN BUTANOL

**Anastasia N. Shamsutdinova**, postgraduate of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: selenet\_1408@mail.ru

**Valentina V. Zharkova**, postgraduate of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: petrovavalentina2012@mail.ru

**Anton S. Brichkov**, Ph.D., Researcher, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: anton\_br@rambler.ru

**Vladimir V. Kozik**, D.Sc., Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: vkozik@mail.ru

Preparation of thin-film materials based on titanium dioxide, modified silica and d-metals, glass-fiber materials to become important due to the rapid development in the areas of catalysis microreactors. Objective was to obtain a titanium-containing film forming solutions with stable rheological characteristics by using dilute hydrochloric acid in butanol. Film-forming solutions (ERP) was investigated by liquid-phase  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. The stability of solutions in time studied by potentiometric method using potential as an intrinsic value. It was found that the addition of hydrochloric acid to butanol concentration of 1 mM leads to the appearance of  $^1\text{H}$  NMR spectra of the doublet signal OH groups, which may indicate the formation of ion Lyon  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+$ . Found that the stability of the rheological properties of the pore solution soak time effect butanol, water and acid prior to addition of titanium tetrabutoxide.

**Key words:** sol-gel, titanium tetrabutoxide, NMR  $^1\text{H}$ , potentiometry

Газочувствительные, фотокаталитические, оптические свойства тонкопленочных и дисперсных материалов на основе диоксида титана, их магнитная восприимчивость, а также каталитическая активность в последние годы интенсивно исследуются учеными всего мира [1–3]. Особенность золь-гель синтеза титансодержащих материалов из пленкообразующих растворов (ПОР) связана с необходимостью одновременного контроля количества воды во всех возможных ее формах как продукта реакции конденсации, так и в составе кристаллогидрата соли металла, если таковая входит в систему. Традиционно, для приготовления ПОР используется исходный раствор соляной кислоты в воде, однако описанные выше ограничения требуют работать с высокими концентрациями растворов кислоты и его микроколичествами. Это может приводить к ошибке в ходе эксперимента. С целью снижения вероятности ошибки приготовления и повышения стабильности ПОР, представляется актуальной разработка способов получения титан содержащих пленкообразующих растворов со стабильными реологическими характеристиками с использованием разбавленных растворов соляной кислоты в бутаноле. Именно процессы, протекающие при смешении исходных реагентов (бутанола, воды и кислоты и др.) при приготовлении ПОР, могут приводить к нестабильным реологическим характеристикам ПОР и физико-химическим свойствам тонкопленочных и дисперсных материалов.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  пленкообразующих растворов снимали на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV 300 фирмы «Bruker». Стабильность неводных растворов во времени исследовали потенциометрическим методом с использованием потенциала в качестве характеристической величины. Измерение потенциала (E) растворов проводили на рН-метре «ИТАН». В качестве электрода сравнения при измерениях в неводных растворах был использован хлорсеребряный электрод в растворе HCl.

Установлено, что добавление в бутанол соляной кислоты до концентрации 1 мМ приводит к появлению на спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  дуплетного сигнала ОН группы. В данном случае это может свидетельствовать образованию иона лиония  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+$ . Полученные результаты согласуются с литературными данными [4].

Исследованы процессы, протекающие в растворе, и найдены технологический интервал времени, когда система проявляет стабильные реологические свойства. На рис. 1 приведены зависимости изменения электродного потенциала растворов бутанола, воды и кислоты от времени.

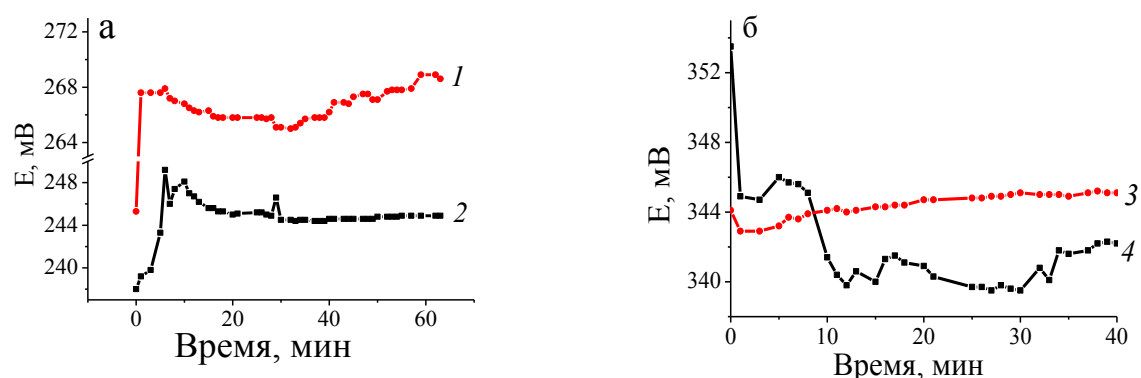


Рис. 1. Влияние концентрации кислоты на процесс установления равновесия в системах бутанол–вода–кислота. Бутанол,  $\text{H}_2\text{O}$  (780 мМ), HCl – от концентрации соляной кислоты, мМ: 1 – 2,25; 2 – 1; 3 – 60; 4 – 80

Установлено, что на стабильность реологических характеристик ПОР оказывает влияние время выдерживания растворов бутанола, воды и кислоты перед добавлением ТБТ. Увеличение в растворах концентрации соляной кислоты от 1 мМ до 60 мМ увеличивает

стабильность ПОР и приводит к меньшим колебаниям потенциала и быстрому установлению равновесия (рис. 1).

*Выводы*

Полученные результаты позволили получить ПОР со стабильными реологическими характеристиками. Растворы с концентрацией соляной кислоты 60 мМ проявляют стабильные реологические характеристики более чем на 70 часов.

*Работа выполнена в рамках государственного задания № 11.801.2014/К*

**Список литературы**

1. Бричкова В.Ю. / В.Ю. Бричкова, А.С. Бричков, Л.А. Егорова, А.В. Заболотская, В.К. Иванов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2011. № 11. С. 139–142.
2. В.В. Козик, В.Ю. Бричкова, А.С. Бричков [и др.] // Доклады академии наук. 2012. Т.445. № 5. С.535–538.
3. Бричков А.С. // Вестник КузГТУ. 2013. № 4. С.100–103.
4. Кузьмин О.В. Использование <sup>1</sup>N ЯМР-спектроскопии в процессе создания водок // Вестник ДонНУЕТ. 2014. № 1(61). С 169–183

**References**

1. Brichkova V.Yu. / V.Yu. Brichkova, A.S. Brichkov, L.A. Egorova, A.V. Zabolotskaya, V.K. Ivanov // Izv. vuzov. Himiya i himicheskaya tehnologiya. 2011. No 11. S. 139–142.
2. V.V. Kozik, V.Yu. Brichkova, A.S. Brichkov [i dr.] // Doklady akademii nauk. 2012. T.445. № 5. S.535–538.
3. Brichkov A.S. // Vestnik KuzGTU. 2013. No 4. S.100–103.
4. Kuz'min O.V. Ispol'zovanie <sup>1</sup>N YaMR-spektroskopii v processe sozdaniya vodok // Vestnik DonNUET. 2014. No 1(61). S 169–183

УДК 546:539.216.2

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ**

**Шамсутдинова Анастасия Нафисовна**, аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,  
E-mail: selenet\_1408@mail.ru

**Бричков Антон Сергеевич**, канд. техн. наук, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,  
E-mail: anton\_br@rambler.ru

**Харская Ольга Анатольевна**, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,  
E-mail: selenet@sibmail.com

**Ларина Татьяна Викторовна**, канд. физ.-мат. наук, Институт Катализа им. Г.К. Борескова, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, E-mail: larina@catalysis.ru

**Паукштис Евгений Александрович**, д-р хим. наук, профессор, Институт Катализа им. Г.К. Борескова, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,  
E-mail: pau@catalysis.ru

**Козик Владимир Васильевич**, д-р техн. наук, профессор кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: vkozik@mail.ru

Диоксид титана (TiO<sub>2</sub>) проявляет активность как фотокатализатор при ультрафиолетовом облучении [1]. При этом применение TiO<sub>2</sub> в виде тонких пленок расширяет возможности использования этого материала в катализе.