

УДК 661.882'022-14:544.77.051.1

Л. М. СЛЕПНЁВА, Т. А. КУЗНЕЦОВА, В. А. ГОРБУНОВА, Г. Е. СЛЕПНЁВ, С. А. ЧИЖИК

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА ДИОКСИДА ТИТАНА МЕТОДОМ СОЛЬВОЛИЗА И ОЦЕНКА ЕГО ДИСПЕРСНОСТИ

*Белорусский национальный технический университет,
Институт тепло-и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси*

(Поступила в редакцию 15.09.2014)

Введение. Диоксид титана (TiO_2) обладает рядом ценных свойств, среди которых важную роль играет экологическая безопасность. Он традиционно применяется в различных областях жизнедеятельности человека для решения многочисленных практических задач [1, 2], также имеет уникальные фотокаталитические свойства, которые проявляет нанокристаллический TiO_2 [3, 4]. Активность последнего как полупроводникового фотохимического катализатора в отношении деградации различных органических соединений использована для создания самоочищающихся покрытий [5]. Диоксид титана применяется как фотокатализатор в промышленных и бытовых установках очистки воздуха, сточных и загрязненных вод, жидкостей и газов [6]. Свойства наноразмерного TiO_2 как непосредственно, так и в виде композитов зависят от его модификации и таких характеристик, как удельная поверхность, размеры областей когерентного рассеяния, пор, частиц и т. д. [7, 8].

В настоящее время для получения TiO_2 используют разные методы, включая разновидности газофазных способов [9, 10], электровзрывной [11] и сольвотермальный методы. Данные процессы протекают при высоких температурах и требуют дорогостоящего оборудования. Методы сольволиза (в частности, гидролиза) реализуются при невысоких температурах и атмосферном давлении [12]. Мягкие условия сольволиза позволяют получать образцы нанодисперсных систем с разными физико-химическими свойствами за счет варьирования таких параметров, как температура, продолжительность процесса, состав растворителя, но, несмотря на относительную простоту экспериментальной реализации, они не обеспечивают возможности направленного получения наночастиц заданных размера и морфологии. Многие научные работы посвящены изучению влияния условий получения нанодисперсного TiO_2 на характеристики его образцов [13–15]. Тем не менее по причине недостаточной изученности самой последовательности физико-химических процессов (в том числе многостадийных реакций образования и трансформации гидроксо- и оксосоединений металлов), приводящих к образованию нанодисперсных оксидов, задача получения нанодисперсных диоксидов с определенными физико-химическими параметрами остается нерешенной.

Цель данной работы – поиск новых подходов к получению гидрозолей TiO_2 методами сольволиза и оценка дисперсности образующихся из них порошков.

Методика эксперимента. *Синтез образцов диоксида титана.* Гидрозоль TiO_2 получали гидролизом тетрахлорида титана, предварительно растворенного в изобутиловом спирте (соотношение по объему 1:4). К 100 мл дистиллированной воды при температуре 70–80 °С и постоянном перемешивании добавляли разные объемы раствора тетрахлорида титана в изобутаноле. Концентрации полученного при этом TiO_2 представлены в таблице. После добавления всего количества раствора тетрахлорида титана (время добавления 5–10 мин) нагревание прекращали и продолжали перемешивание, пока раствор не охлаждался до комнатной температуры. Раствор оставляли до появления опалесценции.

**Зависимость времени образования гидрозоля от концентрации титанового прекурсора
(в пересчете на диоксид титана)**

Наблюдаемые изменения	Концентрация TiO ₂ , моль/л				
	6,3·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻³	1,0·10 ⁻²	2,6·10 ⁻²	4,8·10 ⁻²
Образование золя	Опалесценция не проявлялась	Опалесценция не проявлялась	Опалесценция на 11-й день	Опалесценция на 5-й день, осадок на 14-й день	Опалесценция на 2-й день, осадок на 3-й день

Для получения воздушно-сухих образцов TiO₂ капля гидрозоля после появления опалесценции наносилась на подложку из кремния, высушивалась на воздухе при 60–80 °С на протяжении 2 ч и в дальнейшем использовалась для получения изображений методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Для получения порошка TiO₂ образовавшийся при гидролизе гидратированный TiO₂ прокаливали в двух режимах. Одну часть гидратированного TiO₂ прокаляли при 500 °С на протяжении 3 ч, другую часть прокаляли при 900 °С на протяжении 7 ч. В результате образовался порошок TiO₂ более светлого (500 °С) и более темного (900 °С) оттенков бежевого цвета. Для сравнения дисперсности воздушно-сухого образца гидрозоля TiO₂ и безводного образца, полученного прокаливанием гидрозоля при 500 °С, использовали метод АСМ.

Метод атомно-силовой микроскопии. Дисперсность и морфологию высушенного на воздухе образца оценивали методом АСМ. Вертикальное разрешение метода составляет 0,1 нм, горизонтальное – 1–2 нм. АСМ позволяет выявить не только отдельные кристаллиты в сплошной пленке [16–18], но и оценить размер частиц в порошковых пробах [19]. В настоящей работе использовали модель НТ-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) со стандартными кремниевыми зондами балочного типа с паспортным радиусом закругления 10 нм. Высушенная на подложке проба содержала поверхности двух типов: область плотного кольца по окружности воздушно-сухого образца, представляющая собой сплошную пленку с высокой концентрацией TiO₂, и центральная часть с низкой концентрацией TiO₂. Атомно-силовой микроскоп модели НТ-206 дополнительно оснащен длиннофокусной оптической системой, позволяющей выбрать наилучшие участки для сканирования.

Для выявления отдельных частиц и отделения их от шумов на гладкой подложке использовался режим латеральных сил АСМ (Torsion). Режим Torsion формируется из данных об угле закручивания зонда при контакте с поверхностью. Данный режим позволяет отделить искомые частицы TiO₂ от подложки, так как у разных материалов значения коэффициентов трения будут различными, что соответствует цветовому контрасту на изображении: светлая подложка – темная частица.

Точно определить размер отдельной частицы позволяют профили поперечного сечения, проведенные по изображению частицы. Если профиль проводится по изображению топографии, размер устанавливается по диаметру пика, если по изображению Torsion, размер устанавливается по диаметру «впадины». Для наглядности представления информации использовали режимы 2D, 3D с наложением режима Torsion.

Рентгенофазовый анализ образцов проведен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3,0 с использованием рентгеновского излучения CuK_α. Средние размеры областей когерентного рассеяния (в направлении нормали к отражающим плоскостям) рассчитывали по формуле Шерера без учета возможных микронапряжений.

Результаты и их обсуждение. При получении гидрозоля TiO₂ методом сольволиза часто используются процессы гидролиза алкоксидов титана (IV) или тетрахлорида титана. При использовании в качестве прекурсора тетрахлорида титана полученный в результате гидролиза осадок обычно отфильтровывается, промывается и переводится в гидрозоль в присутствии различных стабилизаторов, в том числе кислотных.

В данной работе гидролизу подвергался тетрахлорид титана, предварительно растворенный в изобутиловом спирте. Известно, что тетрахлорид титана подвергается алкоголизу при обработке спиртами [20] с образованием частично или полностью замещенных алкоголятов титана.

В процессе алкоголиза тетрахлорида титана этанолом и бутанолом в [21] выделены дихлордиэтилат и дихлордибутилат титана в чистом виде. Таким образом, при растворении тетрахлорида титана в изобутаноле образовывался смешанный органонеорганический титансодержащий прекурсор, который далее подвергался гидролизу. Образование золя определяли визуальным появлением опалесценции. Время ее появления зависело от соотношения объемов добавляемого спиртового раствора тетрахлорида титана и воды. На устойчивость гидрозоля влияли условия образования коллоидного раствора: температура, длительность гидролиза и в наибольшей степени концентрация прекурсора. При концентрации диоксида титана $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л образовывался гидрозоль, устойчивый на протяжении более года. При больших концентрациях наблюдалась коагуляция гидрозоля, свидетельствующая о потере агрегативной устойчивости (таблица).

Таким образом, процесс образования гидрозоля носил латентный характер. Увеличение концентрации TiO_2 выше $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л приводило к сокращению времени появления опалесценции и снижению агрегативной устойчивости золя. Уменьшение временного периода начала коагуляции косвенно свидетельствовало о степени пересыщения раствора титансодержащим прекурсором. Увеличение степени пересыщения способствовало возрастанию количества зарождающихся центров кристаллизации и скорости агрегации гидрозоля.

При обычной процедуре получения гидрозоля TiO_2 в результате гидролиза титансодержащего прекурсора образуется осадок, который затем переводится в коллоидное состояние добавлением различных стабилизаторов, в том числе кислотных. Титан обладает высокой комплексообразующей способностью, поэтому кислота, используемая в качестве стабилизатора, с одной стороны, должна быть достаточно сильной, чтобы обеспечить необходимый заряд частиц, с дру-

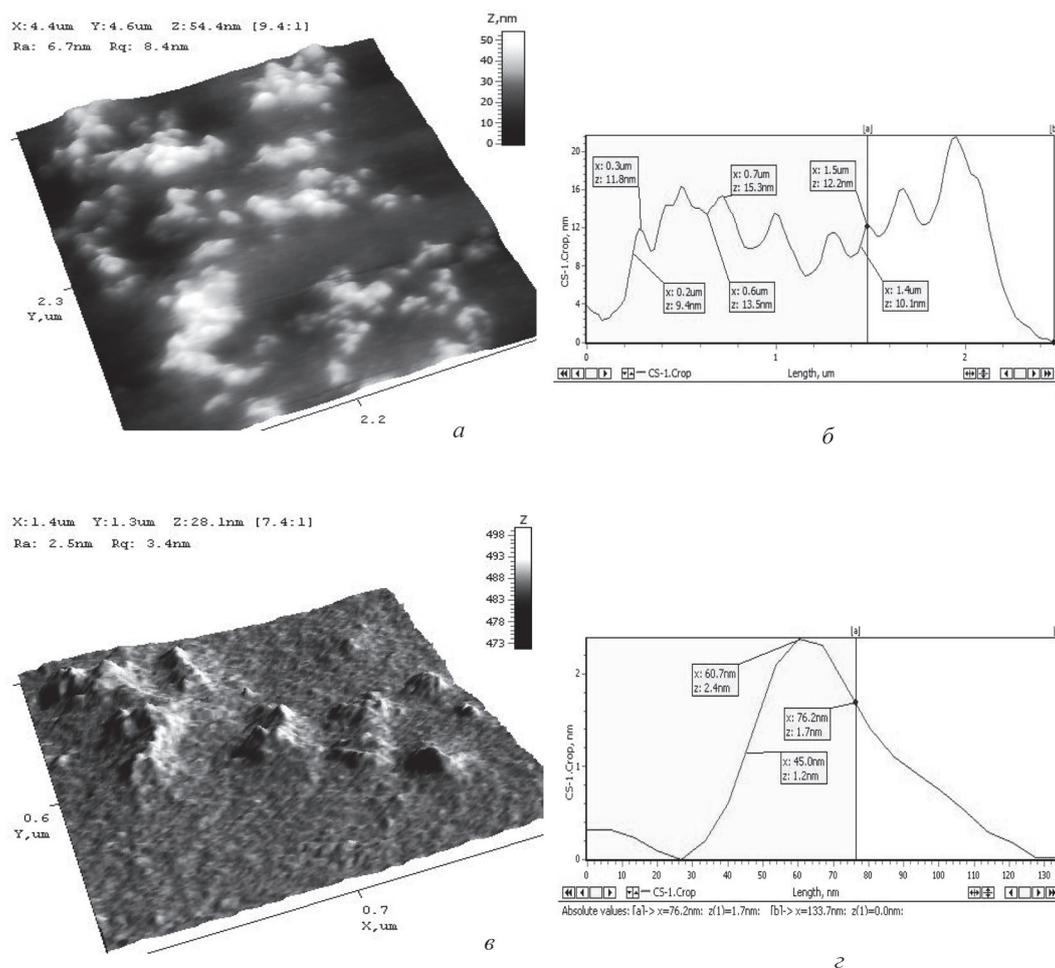


Рис. 1. Морфология поверхности воздушно-сухого образца гидрозоля TiO_2 : а – поле сканирования 5×5 мкм; б – поле сканирования $1,4 \times 1,4$ мкм; в, г – профили поперечного сечения

гой стороны, анион кислоты не должен образовывать прочных комплексов с титаном. По этим причинам в качестве кислотных стабилизаторов часто применяются азотная [22, 23] или соляная [24] кислоты. Использованная нами расчетная концентрация титаносодержащего прекурсора позволила получить гидрозоль TiO_2 непосредственно без образования осадка. Вытесненные при гидролизе из ближайшего окружения титана хлорид-ионы могли играть роль стабилизатора образующихся коллоидных частиц.

Для изучения дисперсности и морфологии гидрозоля TiO_2 , а также полученного из него порошка был взят устойчивый образец с концентрацией TiO_2 $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Сканирование воздушно-сухого образца гидрозоля в области плотного кольца на подложке позволило изучить морфологию пробы в области его максимальной концентрации. Известно, что высушенный на воздухе гидрозоль TiO_2 содержит аналогично кристаллогидратам некоторое количество связанной воды. Изображения топографии показали присутствие цепочек из округлых конгломератов диаметром 200–300 нм, причем размер единичной частицы в них составлял около 30 нм (рис. 1).

Поскольку продуктом гидролиза был гидратированный TiO_2 , то следующим этапом синтеза оксидного материала была дегидратация. Как известно, режим прокаливания гидратированного TiO_2 позволяет получать его порошки либо в виде аморфного продукта, либо в виде различных кристаллических модификаций.

Образовавшийся при гидролизе гидратированный TiO_2 прокален при 500 и 900 °С. Для сравнения дисперсности высушенного на воздухе образца гидрозоля TiO_2 и безводного образца, полученного прокаливанием гидрозоля при 500 °С, использовали метод АСМ. Измерение размеров отдельных частиц прокаленных порошков проводилось на участках с их наименьшей плотностью на поверхности подложки (рис. 2).

Подвергнутые спеканию агрегаты имели размер от 300 нм до 1 мкм, причем диаметр отдельных микрочастиц прокаленного TiO_2 составляет 12–30 нм (рис. 3). Сильный контраст связан с различным коэффициентом трения на разнородных материалах частиц и подложки.

Порошки TiO_2 , полученные прокаливанием гидрозоля, изучены методом рентгенофазового анализа (РФА). По данным РФА образец порошка, прокаленного при 500 °С, представлял смесь TiO_2 -анатаза (18%) и TiO_2 -рутила (82%). Размер кристаллитов, который принимали равным размеру области когерентного рассеяния, составлял около 10 нм. Образец порошка, полученного при 900 °С, состоял из рутила. Размер кристаллитов составлял около 40 нм.

Проведена предварительная оценка фотокаталитической активности устойчивого образца гидрозоля с концентрацией TiO_2 $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л в модельной реакции обесцвечивания метилоранжа. Смешивали водный $4,0 \cdot 10^{-4}$ М раствор метилоранжа с $1,0 \cdot 10^{-2}$ М (по TiO_2) раствором

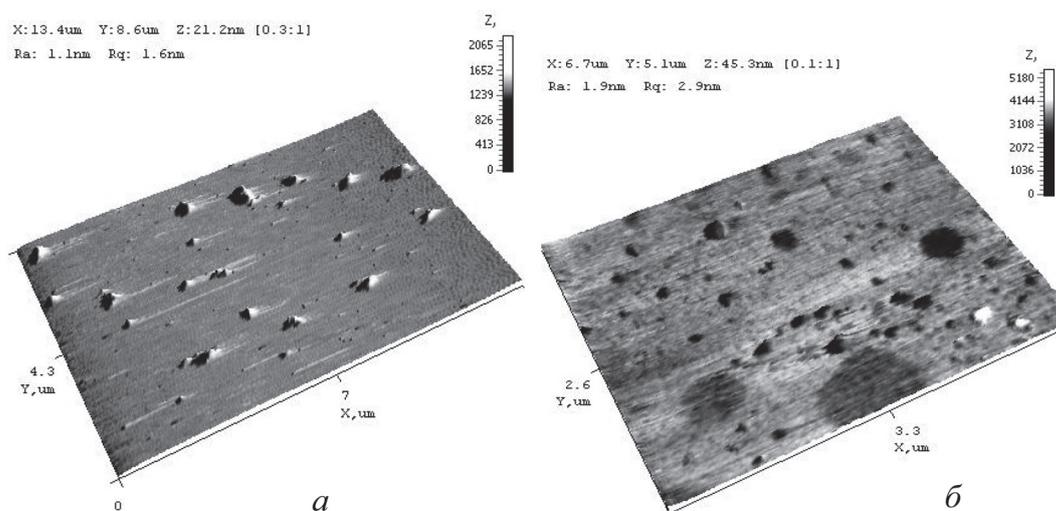


Рис. 2. Морфология поверхности пробы порошка TiO_2 с агрегатами его частиц диаметром от 300 нм до 1 мкм: а – поле сканирования 9×13 мкм; б – поле сканирования 7×5 мкм

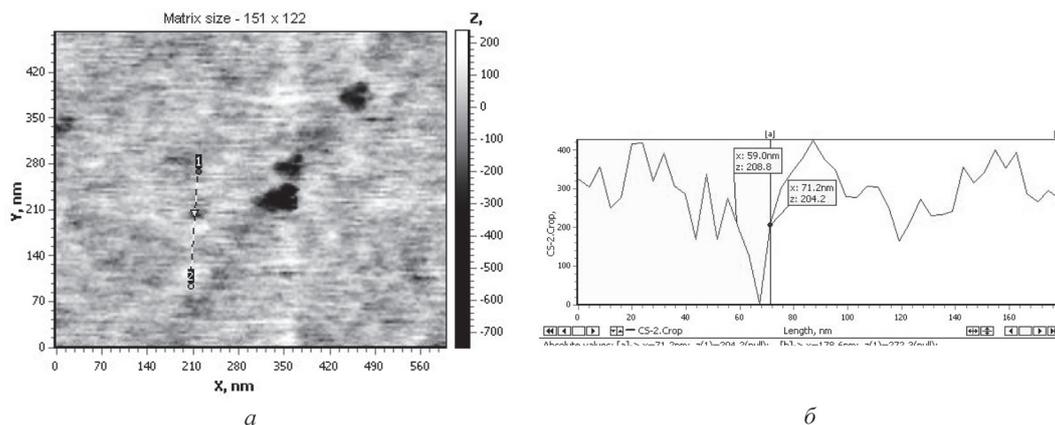


Рис. 3. Изображение отдельных частиц TiO_2 , контрастно выделяющихся на фоне подложки в режиме Torsion: а – поле сканирования 500×500 нм; б – профиль поперечного сечения

гидрозоля в объемном соотношении 8 : 1. При УФ-облучении полное обесцвечивание раствора достигалось за 8–10 мин. Раствор гидрозоля сохранял фотоактивность на протяжении года.

Заключение. Показана возможность получения устойчивого на протяжении года гидрозоля диоксида титана в условиях водного гидролиза спиртового раствора тетрахлорида титана (органонеорганического прекурсора) без добавления стабилизатора.

Методом АСМ изучены дисперсность и морфология воздушно-сухого и прокаленного образцов диоксида титана. Воздушно-сухие образцы выявляют присутствие округлых обводненных агломератов с размерами единичных частиц в них 12–30 нм. При прокаливании гидрозоля в результате процессов спекания образуются крупные агрегаты, сохраняющие размер микрочастиц воздушно-сухих образцов.

По данным РФА порошок, полученный при прокаливании гидрозоля диоксида титана, имел разное соотношение модификаций анатаз–рутил в зависимости от температуры прокаливания. Размер кристаллитов изменялся от 10 (температура прокаливания 500°C) до 40 нм (температура прокаливания 900°C).

Литература

- Hattori A., Tada H. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2001. Vol. 22. P. 47–52.
- Karakitsou K. E., Vergyios X. E. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97, N 6. P. 1184–1189.
- Vorontsov A. V., Kozlov D. V., Smirniotis P. G., Parmon V. N. // Kinet. Catal. A. 2005. Vol. 46, N 2. P. 189–203.
- McLintock I. S., Ritchie M. // Trans. Faraday Soc. 1965. Vol. 61. P. 1007–1016.
- Krogman K., Zacharia N. S., Grillo D. M., Hammond P. T. // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 1924–1930.
- Савинов Е. Н. // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6, № 11.
- Poznyak S. K., Pergushov V. I., Kokorin A. I. et al. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103, N 8. P. 1308–1315.
- Schläpfer, Vlasova N. N., Poznyak S. K., Kokorin A. I. // J. Colloid Interface Sci. 2001. Vol. 239. P. 200–208.
- Masahiko M., Teruyoshi W. // Thin Solid films. 2005. Vol. 489. P. 320–324.
- Justicia I., Garcia G., Battison G. A. et al. // Electrochim. Acta. 2005. Vol. 50. P. 4605–4608.
- Воронова Г. А. // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2009. № 3. С. 41–45
- Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic New York, 1990.
- Оболенская Л. Н., Кузьмичева Г. М., Савинкина Е. В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2012. № 11. С. 2032–2038.
- Гриценко Л. И., Медведкова Н. Г., Назаров В. В., Фролов Ю. Г. // Коллоидный журн. 1994. Т. 56, № 2. С. 269–271.
- Zhang Y., Xiong G., Yao N. et al. // Catal. Today. 2001. Vol. 68. P. 89.
- Anishchik V. M. et al. // Thin Solid Films. 2005. Vol. 482, N 1-2. С. 248–252.
- Andreyev M., Anishchik V., Markova L., Kuznetsova T. // Vacuum. 2005. Vol. 78, N 2-4. С. 451–454.
- Худoley А. и др. // Материалы. Технологии. Инструменты. 2010. Т. 15, № 2. С. 33–38.
- Ulyanova T. M. et al. // Crystallography Reports. 2006. Vol. 51, N SUPPL.1. P. 144.
- Реми Г. Курс неорганической химии. М., 1966. С. 833.
- Молодечкина Т. В., Глыбин В. П. Докл. БГУИР. 2003. Т. 1, № 2. С. 47–53.
- Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Жарский И. М. Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2009. Вып. 5. С. 161–166.

23. Павлова-Веревкина О. Б., Шевчук Ю. А., Назаров В. В. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65, № 4. С. 516–519.
24. Суйковская Н. В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л., 1972.

L. M. SLIAPNIOVA, T. A. KUZNETSOVA, V. A. GORBUNOVA, G. E. SLIAPNIOU, C. A. CHIZHIK

**PRODUCTION OF TITANIUM DIOXIDE POWDER BY SOLVOLYSIS METHOD
AND ESTIMATION OF ITS DISPERSION**

Summary

A method of synthesis of stable titanium dioxide hydrosol is developed using hydrolysis of titanium tetrachloride alcoholic solution without the need to add a stabilizer. The evaluation of hydrosol photocatalytic activity was conducted. The morphology and particle size of air-dry hydrosol samples was studied using atomic force microscopy (AFM). The evaluation of fine particle size was carried out using AFM and XFA and the phase composition of titanium dioxide powder, obtained at a variety of hydrosol calcination temperatures, was established.