

УДК 544.72

СИНТЕЗ НАНОРОЗМІРНОГО TiO₂ НА ПОВЕРХНІ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМУ

Є.М. Пахлов^{1*}, В.І. Зарко¹, Н.В. Гузенко¹, О.І. Оранська¹, Е. Skvarek², W. Janusz²¹ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна² Університет імені Марії Кюрі-Склодовської, хімічний факультет
пл. Марії Кюрі-Склодовської, 3, Люблін, 20031, Польща

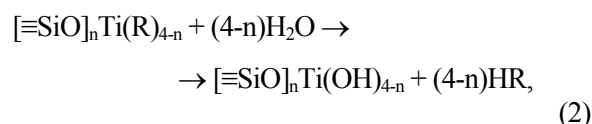
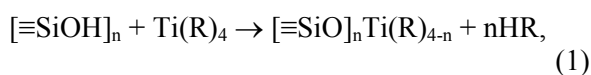
Методом низькотемпературного гідролізу TiCl₄ та Ti(OC₃H₇)₄ на поверхні високодисперсного кремнезему з подальшою термічною обробкою синтезували нанорозмірний TiO₂ (анатаз). Встановлено вплив матриці кремнезему на формування кристалічної структури діоксиду титану при термообробці. Методами рентгенофазового аналізу, потенціометричного титрування, ІЧ- та лазерної кореляційної спектроскопії досліджені властивості синтезованих оксидних систем TiO₂/SiO₂.

ВСТУП

Добре відомо, що оксидні системи, які містять нанорозмірні та нанокристалічні частинки TiO₂, широко застосовуються як фотокаталізатори різноманітних процесів [1–6]. Для синтезу титанвмісних оксидних систем використовують різні методи: золь-гель синтез [7], пірогенний синтез [8], метод молекулярного нашарування [9], метод низькотемпературного гідролізу [10] та інші. Ми у нашій роботі застосували метод контрольованого низькотемпературного гідролізу TiCl₄ та Ti(OC₃H₇)₄ на поверхні високодисперсного кремнезему з питомою поверхнею 120 та 300 м²/г (A120 та A300 відповідно). Її метою було вивчення впливу кремнеземної матриці з відмінними розмірами первинних частинок та термообробки на формування нанорозмірного діоксиду титану, синтезованого з різних вихідних реагентів (TiCl₄ та Ti(OC₃H₇)₄), а також вивчення електрокінетичних властивостей синтезованих титанвмісних оксидних систем.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Синтез діоксиду титану проводили з використанням реактивів фірми “Merck” за схемою:



де R – –Cl або –OC₃H₇; n = 1, 2, причому, на відміну від молекулярного нашарування, необхідна кількість реагентів вводилась у реакційний об'єм відразу, а не поділялася на “моношарові” частини.

Необхідна кількість реагентів розраховувалась як стехіометрична з урахуванням заданої концентрації TiO₂ на поверхні кремнезему. Задана концентрація діоксиду титану у зразках титанокремнеземів становила 5, 15 та 30 мас. %. При проведенні синтезів можливі зміни у кількості введеного у реакційний об'єм хлориду або ізопропоксиду титану, що веде до відхилення одержаної концентрації TiO₂ від заданої.

Синтез виконувався у реакторі з перемішувачем. У реактор засипали 40 г кремнезему (A120 або A300), який попередньо прожарювали у муфельній печі при 450 °С впродовж 3–4 год. При кімнатній температурі і постійному перемішуванні у реактор додавали розраховану кількість води і через годину TiCl₄ або Ti(OC₃H₇)₄. Перемішування реакційної маси проводили впродовж 1.5 год. Потім реактор нагрівали до 100–110 °С, вмикали компресор для продувки реактора і перемішували реакційну масу ще 1.5 год. Охолодження реактора також проводили з продувкою.

* контактний автор pexim@ukr.net

Синтезовані титанокремнеземи додатково прогрівали при $110\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 2 год для видалення залишків HCl або ізопропилового спирту. Одержані зразки поділили на дві частини, одну з яких прожарювали у муфельній печі 2 год при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Таким способом формували зразки титанокремнеземів з різним ступенем кристалічності TiO_2 .

Дифрактограми реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінюванні $Cu(K\alpha)$ з Ni фільтром у відбитому промені. Розмір кристалітів розраховували за рівнянням Шерера $\langle L \rangle = k\lambda/\beta\cos\theta$ [11].

ІЧ-спектри синтезованих зразків TiO_2/SiO_2 записували на спектрофотометрі SPECORD M-80 (у режимі пропускання) і

FTIR Thermo Nicolet (у режимі відбиття). Для запису спектрів зразки титанокремнеземів пресували у прозорі пластинки масою 25 ± 1 мг (для матриці A300) або змішували з KBr (для матриці A120) у вібраційному млині зі співвідношенням 1 : 100.

Розмір частинок синтезованих оксидних систем та їх електрокінетичні характеристики вимірювали у 0.1% суспензіях методом лазерної кореляційної спектроскопії (ЛКС) на приладі Malvern 3000. Суспензії одержували шляхом диспергування ультразвуком впродовж 3 хв наважки зразку у 50 мл 10^{-3} М розчину $NaClO_4$ (диспергатор "Sonicator" Misonix Inc., 22 кГц, 500 Вт).

Таблиця. Титанокремнеземи, одержані модифікуванням поверхні високодисперсного кремнезему

№ зразка	Зразок	Вміст* TiO_2 , мас. %	РФА для TiO_2	Питома поверхня, m^2/g	Прожарювання при $600\text{ }^\circ\text{C}$ 2 год
На поверхні A120, прекурсор $TiCl_4$					
1	TiSil 1-100	6.5	рентгеноаморфний	115	
2	TiSil 1-600	6.5	рентгеноаморфний	111	Зразок TiSil 1
3	TiSil 2-100	15	рентгеноаморфний	105	
4	TiSil 2-600	15	анатаз розмір кристалітів 9 нм	95	Зразок TiSil 2
5	TiSil 3-100	34.9	рентгеноаморфний	73	
6	TiSil 3-600	34.9	анатаз розмір кристалітів 16 нм	94	Зразок TiSil 3
На поверхні A300, прекурсор $Ti(OC_3H_7)_4$					
7	TiSil 15	15	рентгеноаморфний	209	
8	TiSil 15-600	15	Анатаз розмір кристалітів 10–15 нм	248	Зразок TiSil 15
9	TiSil 30	30	рентгеноаморфний	174	
10	TiSil 30-600	30	Анатаз розмір кристалітів 20 нм	208	Зразок TiSil 30

* розраховані значення

Густина поверхневого заряду σ_0 розраховували за даними потенціометричного титрування [12] розчину електроліту (10^{-3} М $NaClO_4$) і суспензій оксидів (при концентрації твердої фази 0.2 мас. %) з використанням термостатованої тefлонової комірки в атмосфері азоту (очищений від CO_2) при $25 \pm 0.2\text{ }^\circ\text{C}$. Значення рН визначали за допомогою рН-метра PHM240 Reasearch (електроди G202C і R401). За різницею об'ємів кислоти чи лугу (ΔV),

потрібних для досягнення одного і того ж значення рН в контрольному розчині електроліту і суспензії оксиду на основі розчину цього ж електроліту, були розраховані значення σ_0 за рівнянням

$$\sigma_0 = \Delta V c F / m S_{\text{пит.}}$$

де $\Delta V = V_c - V_e$ – різниця між об'ємом лугу (кислоти), доданого(ої) у суспензію (V_c , мл), та розчином електроліту (V_e , мл) до

досягнення одного і того ж значення рН; F – стала Фарадея; c – концентрація лугу (кислоти), моль/л, і m – маса оксиду, z .

Склад синтезованих зразків, питома поверхня та результати рентгенофазового аналізу наведені у таблиці.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Усі вихідні титанокремнеземи виявились рентгеноаморфними. Прогрів веде до появи кристалічної фази - анатазу. Із збільшенням концентрації TiO_2 збільшується як концентрація кристалічної фази, так і розмір кристалітів, що видно за зростанням інтенсивності рефлексів на дифрактограмах (рис. 1).

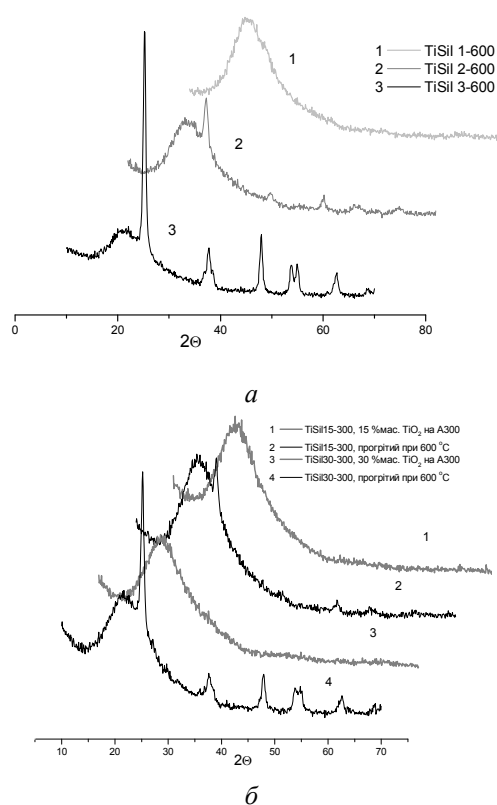


Рис. 1. Дифрактограми зразків титан окремнеземів TiSi15 на матриці A120 (а), прожарених при 600 °С, із вмістом TiO_2 6.5(1); 15(2); 34.9(3) (мас. %) та титанокремнеземів на матриці A300 (б): TiSi15 (1) і (2) та TiSi30 (3) і (4); вихідні (1), (3) і прожарені при 600 °С (2), (4)

Поява кристалічної фази TiO_2 змінює структуру поверхневого шару титанокремнеземів, що видно за результатами ІЧ-спектральних досліджень. У вихідних зразках TiSi15 та TiSi30 (таблиця) відсутні поверхневі

групи $\equiv Si-OH$ (3750 cm^{-1}), що може свідчити про появу зв'язку $\equiv Si-O-Ti$. На користь цього припущення може свідчити збільшення інтенсивності поглинання смуги 960 cm^{-1} , яка належить до коливань Si-O у місткових титаносилоксанових групах (рис. 2, а) [6, 13, 14].

При прогріві відбувається розрив титаносилоксанових зв'язків і відновлення силанольних груп. Водночас з появою смуги 3750 cm^{-1} у спектрі прогрітих зразків практично зникає смуга 960 cm^{-1} (рис. 2, б).

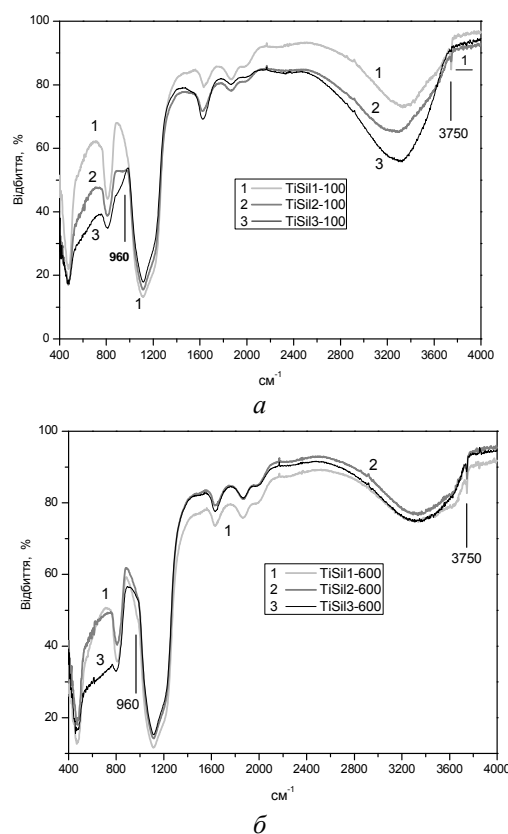


Рис. 2. ІЧ-спектри відбиття вихідних (а) і прогрітих при 600 °С (б) титанокремнеземів (суміш з KBr у співвідношенні 1 : 100)

ІЧ-спектральні дослідження, проведені на тонких пластинках синтезованих зразків титанокремнеземів, показали, що після реакції гідролізу ізопропоксиду титану при 100 °С незначна кількість ізопропоксидних груп залишається негідролізованими. Про це свідчить смуга поглинання біля 2982 cm^{-1} (C-H коливання у групах CH_3), а наявність у спектрах інтенсивних залишкових смуг поглинання груп Si-OH (3750 cm^{-1}) може свідчити про утворення невеликої кількості місткових груп Si-O-Ti (порівняно з аналогічним гідролізом $TiCl_4$), які зв'язують кремнезем з титаноксидним шаром.

Прожарювання при $600\text{ }^\circ\text{C}$ веде до видалення місткових груп з поверхні титанокремнезему і подальшому збільшенню інтенсивності смуги силанольних груп (рис. 3).

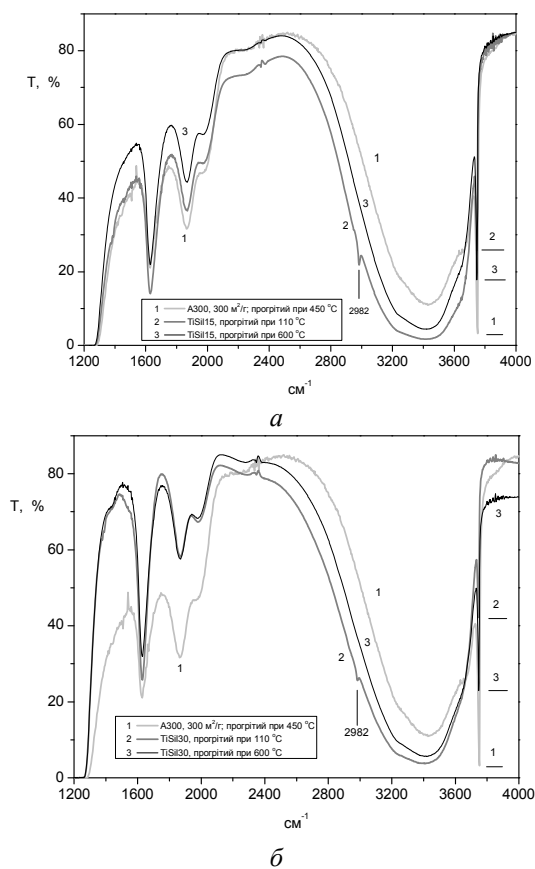


Рис. 3. ІЧ-спектри синтезованих титан окремнеземів TiSi15 (а) і TiSi30 (б): вихідний А300 (1), після проведення синтезу і прогріву при $110\text{ }^\circ\text{C}$ (2), після прожарювання при $600\text{ }^\circ\text{C}$ (3)

Для зразків змішаних оксидних систем TiO_2/SiO_2 , які синтезовані на основі високодисперсного кремнезему з різним вмістом оксидів титану, визначалась густина поверхневого заряду методом потенціометричного титрування суспензії оксиду у 0.001 M розчині $NaClO_4$ (рис. 4). Ці зразки також були досліджені методом лазерної кореляційної спектроскопії в 0.1% водних суспензіях в залежності від рН середовища для визначення дзета-потенціалу (рис. 5).

Як видно з наведених даних, густина поверхневого заряду залежить не лише від температурної обробки і природи оксиду, нанесеного на поверхню кремнезему, але і від методу синтезу змішаного оксиду. Порівняння зразків змішаних оксидних систем

TiO_2/SiO_2 , синтезованих гідролізом $TiCl_4$ (рис. 4, а) та гідролізом ізопропоксиду $Ti(IV)$ (рис. 4, б) дозволяє припустити, що значний негативний заряд поверхні зразків TiSi1, 2 та TiSi3 в діапазоні рН 4–7 обумовлений присутністю на поверхні не повністю гідролізованих груп $Ti-Cl$. Крім того, при гідролізі $TiCl_4$ початкова кількість реагенту послідовно “збільшує” величину поверхневого заряду (рис. 4, а). Прожарювання систем при $600\text{ }^\circ\text{C}$ веде до повного гідролізу цих груп і формуванню титаноксидного шару, поверхневий заряд якого майже однаковий для усіх зразків оксидної системи TiO_2/SiO_2 .

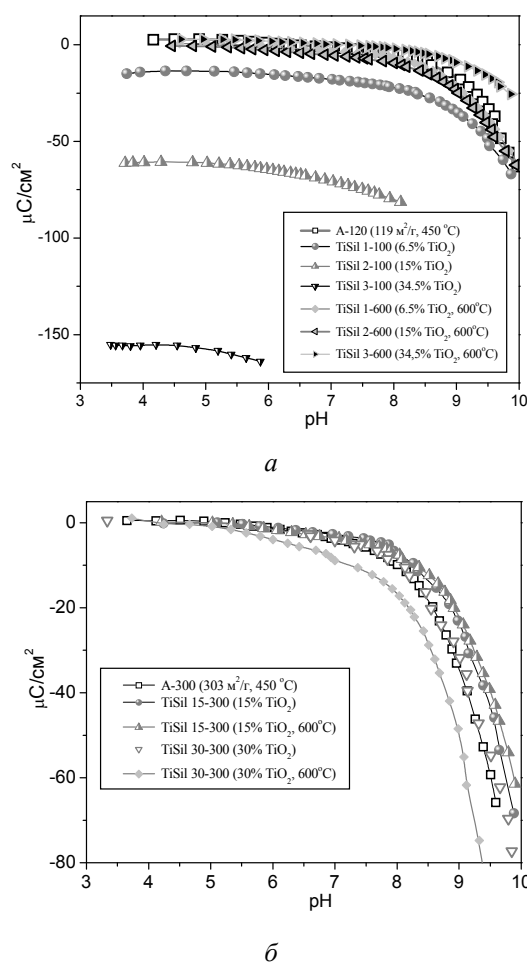


Рис. 4. Залежність густини поверхневого заряду від рН у 0.001 M розчині $NaClO_4$ для суспензій оксидів TiO_2/SiO_2 , синтезованих на основі А120 (а) і А300 (б)

Величина дзета-потенціалу непрогрітої оксидної системи TiO_2/SiO_2 завжди більша, ніж аналогічної прогрітої при $600\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5), незалежно від типу вихідного реагенту ($TiCl_4$ чи $Ti(OC_3H_7)_4$). Значення ізоелектричної

точки для прогрітих оксидних систем $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ відповідає кількості діоксиду титану на поверхні кремнеземної матриці (рис. 5, а, б), оскільки, як відомо з літератури [8, 10], величина ізоелектричної точки для вихідних TiO_2 та SiO_2 дорівнює 6.0 і 2.2 відповідно.

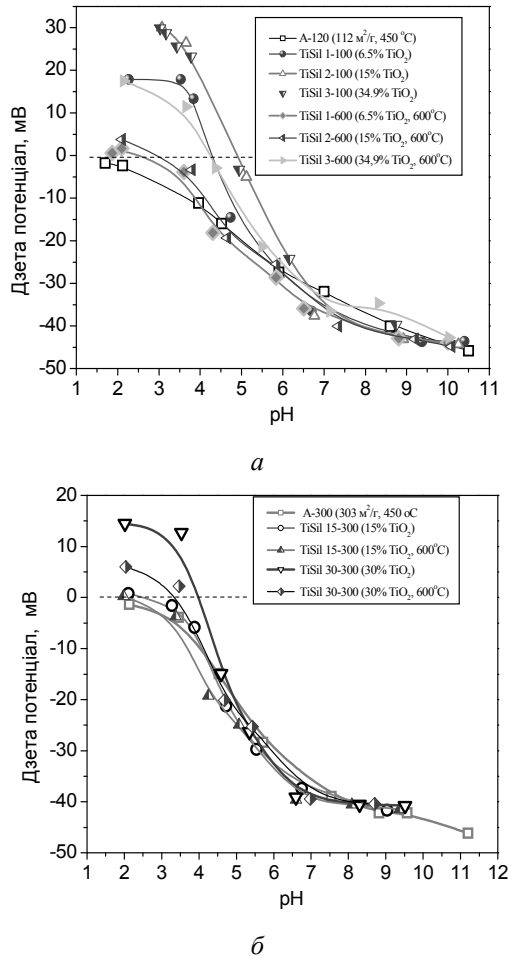


Рис. 5. Залежність дзета-потенціалу від рН 0.1% суспензій вихідних кремнеземів і оксидних систем $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, синтезованих на основі кремнеземів А120 (а) і А300 (б)

Питома поверхня синтезованої оксидної системи $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, при вибраному методі синтезу, зменшується незалежно від типу вихідного реагенту (рис. 6, б та 7, б). Але при використанні матриці А300 величина питомої поверхні прогрітих систем $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ більша, ніж непрогрітих (рис. 7, б). Зміни величини середнього діаметру частинок систем $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (рис. 6, а та 7, а) вказують на те, що при малому розмірі первинних частинок кремнезему (А300, діаметр первинних частинок 10 нм) частинки діоксиду титану

починають кристалізуватися в порах, які утворюються внаслідок контактів первинних частинок SiO_2 , взаємодіючи з декількома первинними частинками кремнезему, що приводить до утворення агломератів (розміром 200–400 нм) і зменшення дисперсності системи $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (рис. 7, а).

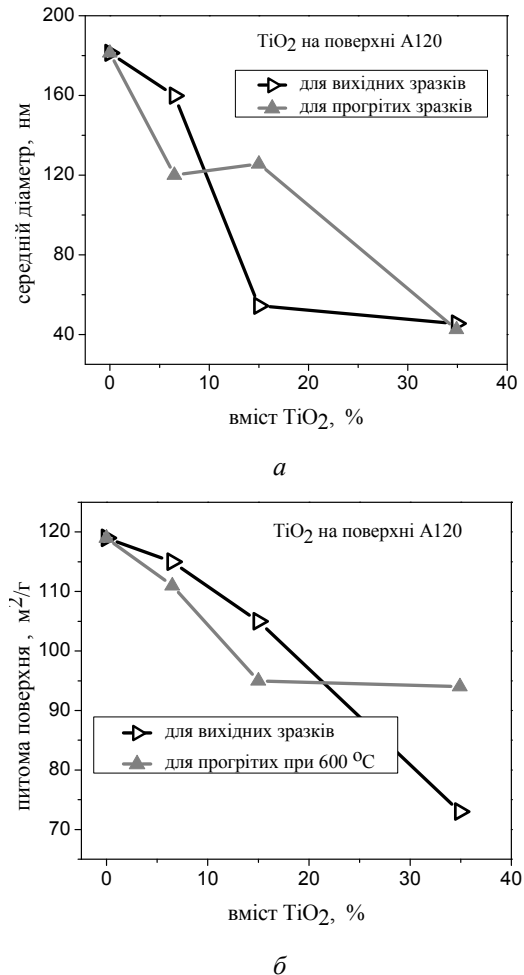


Рис. 6. Залежність середнього діаметра часток (а) і питомої поверхні (б) оксидної системи $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, синтезованої з використанням кремнезему А120, від вмісту діоксиду титану

При більшому розмірі первинних частинок кремнезему (А120, діаметр первинних частинок 25 нм) частинки діоксиду титану починають кристалізуватися на поверхні окремої первинної частинки кремнезему. Тому дисперсність системи $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ збільшується (рис. 6, а). Такий механізм утворення частинок підтверджується також даними рентгенофазового аналізу (таблиця): розміри кристалітів анатазу менші при синтезі на менш дисперсній матриці (А120).

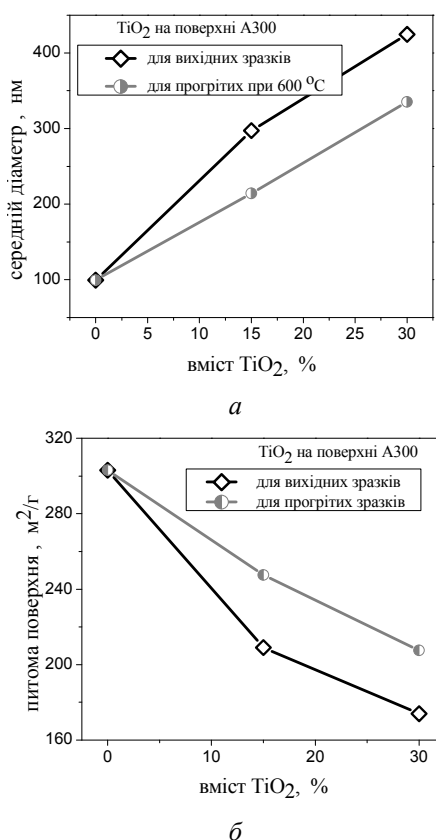


Рис. 7. Залежність середнього діаметра часток (а) і питомої поверхні (б) оксидної системи $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, синтезованої з використанням кремнезему А300, від вмісту діоксиду титану

ВИСНОВКИ

Методом низькотемпературного гідролізу TiCl_4 та $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ на поверхні високодисперсного кремнезему синтезовано нанорозмірний TiO_2 (анатаз, 9–20 нм). Встановлено вплив матриці кремнезему на формування кристалічної структури діоксиду титану при термообробці системи $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Показано, що при синтезі TiO_2 на менш дисперсній матриці кремнезему (А120) формуються менші кристаліти TiO_2 . Методом потенціометричного титрування встановлено, що значний поверхневий заряд титанокремнеземів, синтезованих з використанням тетрахлориду титану, обумовлений не повністю гідролізованими групами $\text{Ti}-\text{Cl}$. Прожарювання при 600 °C веде до повного їх гідролізу і поверхневий заряд зразків стає майже однаковим. Методом лазерної кореляційної спектроскопії встановлено, що точка нульового заряду прогрітих при 600 °C зразків обох оксидних систем залежить від концентрації TiO_2 на поверхні кремнезему.

Робота підтримана Європейським Співтовариством Marie Curie International Research Staff Exchange Scheme (IRSES), проект № 230790.

ЛІТЕРАТУРА

1. Diebold U. The surface science of titanium dioxide // Surface Science Reports. – 2003. – V. 48. – P. 53–229.
2. Bauer R., Waldner G., Fallmann H. et al. The photo-fenton reaction and the TiO_2/UV process for waste water treatment – novel developments // Catalysis Today. – 1999. – V. 53. – P. 131–144.
3. Peiro Ana M., Ayllon J.A., Peral J., Domenech X. TiO_2 -photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds // Appl. Catalysis B: Environmental. – 2001. – V. 30. – P. 359–373.
4. Smirnova N., Vorobets V., Linnik O. et al. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of mesoporous TiO_2 films modified with silver and gold nanoparticles // Surf. Interface Anal. – 2010. – V. 42. – P. 1205–1208.
5. Tryba B., Morawski A.W., Inagaki M. Application of TiO_2 -mounted activated carbon to the removal of phenol from water // Appl. Catalysis B: Environmental. – 2003. – V. 41. – P. 427–433.
6. Woo-Soo Kim, Keun Byoung Yoon, Byeong-Soo Bae. Nanopatterning of photonic crystals with a photocurable silica-titania organic-inorganic hybrid material a UV-based nanoimprint technique // J. Mater. Chem. – 2005. – V. 15. – P. 4535–4539.
7. Khalil K.M.S., Elsamahy A.A., Elanany M.S. Formation and characterization of high surface area thermally stabilized titania/silica composite materials via hydrosis of titanium (IV) tetraisopropoxide in sols of spherical silica particles. – 2002. – V. 249. – P. 359–365.
8. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Chibowski E. et al. Structure of pyrogenic TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and influence of the active surface site nature on interaction with water // J. Colloid Interface Sci. – 1997. – V. 188, N 1. – P. 39–57.
9. Зарко В.И., Козуб Г.М., Малков А.А., Малыгин А.А. Влияние титаноксидного слоя на диэлектрические характеристики пирогенного кремнезема // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 7. – С. 1556–1560.

10. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al. CVD-Titania on fumed silica substrate // J. Colloid Interface Sci. – 1998. – V. 198, N 1. – P. 141–156.
11. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллитов поликристаллических твердых тел // Заводская лаборатория. – 1994. – Т. 60, № 1. – С.28.
12. Garmas R., Zarzicki P., Villieras F. Influence of electrolyte ion adsorption on the derivate of potentiometric titration curve of oxide suspension – theoretical analysis // Colloids and Surfaces. A. – 2004. – V. 244, N 1. – P. 9–17.
13. De Witte K., Busuioc A.M., Meynen V. et al. Influence of the sythesis parameters of TiO₂-SBA-15 materials on the adsorption and photodegradation of rhodamine-6G // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – V. 110. – P. 100–110.
14. Воронин Е.Ф., Зарко В.И., Козуб Г.М., Пахлов Е.М. Активные центры поверхности пирогенного титанокремнезема // Журн. физ. химии. – 1993. – Т. 67, № 10. – С. 2082–2084.

Надійшла 09.02.2012, прийнята 23.04.2012

Синтез наноразмерного TiO₂ на поверхности высокодисперсного кремнезема

Е.М. Пахлов, В.И. Зарко, Н.В. Гузенко, Е.И. Оранская, Е. Skvarek, W. Janusz

*Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, pexim@ukr.net
Университет имени Марии Кюри-Склодовской, химический факультет
пл. Марии Кюри-Склодовской, 3, Люблин, 20031, Польша*

Методом низкотемпературного гидролиза TiCl₄ и Ti(OC₃H₇)₄ на поверхности высокодисперсного кремнезема с последующей термической обработкой синтезировали наноразмерные частицы TiO₂ (анатаз). Установлено влияние матрицы кремнезема на формирование кристаллической структуры диоксида титана при термообработке. Методами рентгенофазового анализа, потенциометрического титрования, ИК и лазерной корреляционной спектроскопии исследованы свойства синтезированных оксидных систем TiO₂/SiO₂.

Synthesis of nanosized TiO₂ on silica surface

Е.М. Pakhlov, V.I. Zarko, N.V. Guzenko, O.I. Oranska, E. Skvarek, W. Janusz

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, pexim@ukr.net
Maria Curie-Skłodowska University, Faculty of Chemistry
3 Maria Curie-Skłodowska pl., Lublin, 20031, Poland*

TiO₂ nanoparticles have been synthesized by low temperature hydrolysis of TiCl₄ and Ti(OC₃H₇)₄ on fumed silica surface with subsequent calcination at 600 °C. Silica matrix has been found to effect on the formation of TiO₂ (anatase) crystal structure under heat treatment. Properties of the TiO₂/SiO₂ oxide systems synthesized have been examined by potentiometric titration, XRD analysis, IR and the laser correlation spectroscopy.