

На правах рукописи



Коленько Юрий Васильевич

**СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ**

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва-2004

**ОБЯЗАТЕЛЬНЫЙ
БЕСПЛАТНЫЙ
ЭКЗЕМПЛЯР**

Работа выполнена на Факультете наук о материалах и
кафедре неорганической химии Химического факультета
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Чурагулов Булат Рахметович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Сумм Борис Давидович

доктор химических наук, профессор Ярославцев Андрей Борисович

Ведущая организация:

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

Защита состоится «24» декабря 2004 года в 13⁰⁰ на заседании Диссертационного
Совета Д 501.002.05 при Московском Государственном Университете
им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские Горы, МГУ, стр. 73
Факультет Наук о Материалах, ауд. 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «24» ноября 2004 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д 501.002.05,

кандидат химических наук



Еремина Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы внимание исследователей привлекают нанокристаллические оксидные материалы, обладающие рядом уникальных свойств. К ним, безусловно, относится диоксид титана TiO_2 , зысокодисперсные порошки которого широко используются для получения газовых сенсоров, диэлектрической керамики, красителей и т.д. Однако повышенный интерес к TiO_2 стал проявляться после установления его высокой фотокаталитической активности, позволяющей реализовать процессы, в результате которых образуются нетоксичные продукты.

Для получения нанокристаллических оксидных материалов широко применяются так называемые методы «мягкой химии» (*soft processing*), где в качестве прекурсоров используются как водные, так и неводные растворы. К ним, безусловно, относятся и подходы, связанные с применением растворов при повышенных температурах и давлениях.

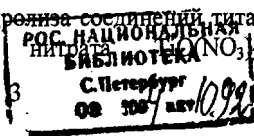
Хорошо известно, что функциональные характеристики (фотоактивность, реакционная способность и т.д.) TiO_2 , определяемые поверхностными и объемными свойствами этого материала, в значительной степени зависят от метода его получения. В данной работе для синтеза наноразмерных порошков TiO_2 предполагалось использовать гидротермальный метод и золь-гель технологию с последующей сверхкритической сушкой геля. Одновременно представляло значительный интерес сопоставление физико-химических свойств нанокристаллических оксидных порошков TiO_2 , ZrO_2 и HfO_2 , синтезированных гидротермальным методом, в том числе при высоком давлении до 4,0 ГПа (в области термодинамической стабильности фаз высокого давления).

Целью настоящей работы являлся синтез нанокристаллических порошков диоксида титана гидротермальным методом и золь-гель технологией с последующей сверхкритической сушкой геля, исследование их фотокаталитических свойств и выявление взаимосвязи между параметрами синтеза, фазовым составом, величиной удельной поверхности и электронными свойствами полученных порошков TiO_2 и его фотокаталитической активностью. Работа также была направлена на получение одномерных наноструктур на основе диоксида титана гидротермальным методом.

В качестве **объектов исследования** были выбраны наноразмерные порошки TiO_2 , ZrO_2 и HfO_2 . Следует отметить, что **основное внимание в диссертации уделено диоксиду титана**, так как его функциональные свойства представляют наибольший интерес, а диоксиды циркония и гафния были синтезированы гидротермальным методом с целью выявления взаимосвязи свойств полученных нанокристаллических оксидов с химической природой катиона в подгруппе титана. Диоксид титана синтезировали перечисленными выше методами из водных растворов различных соединений титанила: нитрата, сульфата, комплексной титанилщавелевой кислоты, а также гелей диоксида титана (аморфного и полученного золь-гель методом).

Научная новизна работы сформулирована в виде следующих положений, которые выносятся на защиту:

1. Методом высокого давления гидролиза соединений титанила: их водных растворах (сульфата TiOSO_4 , нитрата $\text{Ti(NO}_3)_3$, комплексной



титанилщавелевой кислоты $H_2[TiO(C_2O_4)_2]$), а также гидротермальной обработкой аморфного геля диоксида титана TiO_2 - nH_2O синтезированы нанокристаллические порошки TiO_2 и изучены их фазовый состав и физико-химические свойства. Установлено, что на начальных этапах процесса высокотемпературного гидролиза формируется метастабильная фаза - анатаз (α - TiO_2). При последующей выдержке в гидротермальных условиях анатаз либо сохраняется (растворы $TiOSO_4$, а также TiO_2 - nH_2O), либо постепенно превращается в процессе рекристаллизации в термодинамически стабильную модификацию - рутил (γ - TiO_2) (растворы $TiO(KO_3)_2$ и $H_2[TiO(C_2O_4)_2]$).

2. Впервые обнаружена кристаллизация диоксида титана (анатаза) при высокотемпературном гидролизе $H_2[TiO(C_2O_4)_2]$ в водном растворе в виде мезопористых частиц анатаза с развитой структурой замкнутых пор, содержащих раствор. Предложена макрокинетическая модель формирования мезопористого анатаза, которая предполагает близость скоростей протекающих одновременно процессов образования и роста зародышей.
3. Впервые показано, что при гидротермальной обработке нанокристаллического TiO_2 , предварительно синтезированного из аморфного геля TiO_2 - nH_2O , в концентрированном растворе $NaOH$ формируются нанотрубки на основе диоксида титана. В то же время при непосредственной обработке аморфного геля TiO_2 - nH_2O в идентичных условиях образуются наностержни титановой кислоты $H_2Ti_3O_7$, которые после термической обработки переходят в наностержни, представляющие собой фазу TiO_2 (B).
4. Изучены фотокаталитические свойства порошковых материалов на основе диоксида титана, синтезированных гидротермальным способом и методом сверхкритической сушки геля. Показано, что фотокатализатор на основе диоксида титана должен одновременно обладать совокупностью свойств (фазовый состав, величина удельной поверхности и электронные свойства). Невыполнение одного из этих условий приводит к резкому уменьшению фотоактивности TiO_2 .
5. Изучено влияние природы катиона на фазовый состав высокодисперсных порошков диоксидов подгруппы титана, синтезированных гидротермальной обработкой аморфных гелей соответствующих гидроксидов. Установлено, что при давлении насыщенного пара воды вероятность формирования стабильных модификаций диоксидов заметно увеличивается в ряду TiO_2 - ZrO_2 - HfO_2 , тогда как при высоких давлениях до 4,0 ГПа (в области стабильности фаз высокого давления) в случае TiO_2 и HfO_2 формируются термодинамически стабильные при атмосферном давлении модификации γ - TiO_2 и t - HfO_2 , а в случае ZrO_2 - смесь стабильной и метастабильной модификаций (m - ZrO_2 и t - ZrO_2).

Практическая значимость работы.

1. Фотокаталитическая активность (в реакции фотодеградации водного раствора фенола) нанокристаллических образцов TiO_2 , синтезированных гидротермальным методом и особенно методом сверхкритической сушки геля, находится на уровне наиболее эффективных коммерческих образцов, что открывает возможность их практического использования.

2. Одномерные наноструктуры TiO₂ характеризуются физическими свойствами, отличными от свойств объемного материала, поэтому синтезированные в работе нанотрубки и наностержни обладают большим потенциалом применения в фотокатализе, опто- и наноэлектронике.
3. Эффект пониженной реакционной способности сильно агрегирующих высокодисперсных порошков метастабильного TiO₂ - анатаза по сравнению с термодинамически стабильным рутилом необходимо учитывать при выборе TiO₂ в качестве реагента твердофазных реакций синтеза титан-содержащих функциональных материалов.

Полученные в настоящей работе результаты используются в читаемых студентам и аспирантам Химического факультета МГУ и Факультета наук о материалах МГУ специальных курсах: «Перспективные материалы и процессы», «Кинетика и механизм твердофазных реакций».

Результаты работы могут быть также использованы в организациях, применяющих методы синтеза неорганических веществ и материалов с применением гидротермальных и сверхкритических растворов: ИОНХ РАН, ИХС РАН, ИК РАН, ГЕОХИ РАН, ИЭМ РАН, ИНХ СО РАН, ВНИИСИМС и др.

Апробация работы.

По материалам работы были представлены доклады на 8-ой Европейской конференции по химии твердого тела (ECSSC-8, Oslo, 2001), Международных конференциях по фундаментальным наукам для студентов и аспирантов «Ломоносов-2001» и «Ломоносов-2002» (Москва, 2001, 2002), 7-ой Международной конференции по нанотехнологиям (ICNST-7, Malmo, 2002), 4-ом Международном семинаре "Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении" (Астрахань, 2002), 2-ой Школе-семинаре "Актуальные проблемы неорганической химии и современного материаловедения" (Дубна, 2002), 5-ой и 6-ой Международных конференциях по сольватермальным реакциям (ICSTR-5, East Brunswick, 2002 и ICSTR-6, Mysore, 2004), Весенних конгрессах Европейского материаловедческого общества (E-MRS 2003, 2004 Spring Meeting, Strasbourg), 15-ой Международной конференции по фотохимическому превращению и хранению солнечной энергии (ICPCSSE-15, Paris, 2004), 13-ой Международной конференции по катализу (ICC-13, Paris, 2004).

Часть данного исследования была признана лучшим стендовым докладом молодого ученого (Graduate Student Award) на Международном симпозиуме Европейского материаловедческого общества (E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France, 2003).

Публикации.

Содержание работы опубликовано в 8-и статьях в отечественных и зарубежных научных журналах, а также в 14-и тезисах докладов всероссийских и международных научных конференций.

Вклад автора в разработку проблемы.

В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2000 - 2004 гг. в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова и в лаборатории технологии материалов и высоких давлений Университета Париж-13 (Франция) при

финансовой поддержке РФФИ (гранты № 01-03-33237а и № 04-03-32295а), программы INTAS (грант № YSF 2002-252) и программы "Университеты России" (гранты № УР.06.02.002 и № УР.06.02.033).

В выполнении отдельных разделов работы принимали непосредственное участие студенты Химического факультета и Факультета наук о материалах МГУ: Д.С. Торхов, В.Д. Максимов и А.И. Гаврилов, у которых автор был руководителем курсовых работ по неорганической и физической химии.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, основные результаты и их обсуждение), выводов и списка цитированной литературы из 232 ссылок. Работа изложена на 161 странице машинописного текста, включая 75 рисунков и 18 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, цель исследований, обозначены основные методы исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

2. Литературный обзор

Обзор литературы посвящен методам синтеза и свойствам наноматериалов. Особое внимание уделено синтезу наноматериалов с использованием методов «мягкой химии», рассмотрены преимущества и недостатки этих методов. Описано строение, химические свойства и области применения диоксидов подгруппы титана, а также проанализированы возможности их получения гидротермальным методом. Обзор литературы завершает постановка задачи, в которой подробно описан выбор объектов исследования, основные направления работы и методы ее выполнения.

3. Экспериментальная часть

3.1. Приготовление исходных реагентов

Приводится квалификация использованных реактивов, изложены методики приготовления исходных растворов и определения их концентраций. В настоящей работе исходными рабочими веществами являлись водные растворы соединений $\text{H}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (0,07 и 0,28 М), $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ (0,25 и 0,50 М), TiOSO_4 (0,25 и 0,44 М), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (0,25 М), ZrOCl_2 (0,25 М), HfOCl_2 (0,25 М), а также аморфные гели $\text{TiO}_2\text{-nH}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-nH}_2\text{O}$, $\text{HfO}(\text{OH})_2\text{-nH}_2\text{O}$ и гель диоксида титана, полученный золь-гель методом.

3.2. Лабораторные установки для синтеза нанокристаллических оксидных материалов в гидротермальных и сверхкритических условиях

Лабораторная установка для гидротермального синтеза нанокристаллических оксидных порошков. Гидротермальный синтез нанокристаллических оксидных порошков проводили в автоклаве объемом 50 мл, футерованном тефлоном, в интервале температур 110-250°C. Степень заполнения

автоклава составляла 75-85%. Продолжительность обработки варьировали от 10 мин до 24 часов.

При синтезе одномерных (1D) наноструктур на основе диоксида титана исходные вещества (нанокристаллический TiO_2 и аморфный гель $\text{TiO}_2\text{-pH}_2\text{O}$) подвергали гидротермальной обработке в среде 10 М раствора NaOH при температурах 110-250°C и продолжительности от 10 мин до 24 часов. После этого продукт 2 раза подвергали ультразвуковой (УЗ) обработке в 0,1 М растворе HCl в течение 8 минут.

Камеры для гидротермального синтеза при высоких давлениях до 5 ГПа. Гидротермальный синтез при 2,0-4,0 ГПа осуществляли на установках типа «наковальня с углублением» и на установке «кубического типа» (с рабочим объемом тefлонового контейнера ~ 1 мл).

Лабораторная установка для сверхкритической сушки гелей. Гель диоксида титана получали золь-гель методом. Для получения порошка TiO_2 гель помещали в автоклав из нержавеющей стали и сушили в сверхкритическом $i\text{-PrOH}$ в течение 1 ч при $T=300^\circ\text{C}$ и $P=100$ бар. Для удаления остаточных органических веществ полученные порошки отжигали 10 ч при температуре 450, 500 и 550°C.

3.3. Установка для изучения фотокаталитических свойств полученных порошков

Для исследования фотокаталитической активности синтезированных порошков TiO_2 была выбрана модельная реакция фотодегradации фенола в воде. В стакан с 400 мл раствора фенола ($C=50$ мг/л) добавляли 200 - 400 мг порошка TiO_2 и при перемешивании (900 об/мин) суспензию облучали ртутной УФ лампой. Отбор проб осуществляли через 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75 и 90 минут после начала эксперимента. Концентрацию фенола в пробе определяли спектрофотометрически.

3.4. Общее описание основных физико-химических методов исследования синтезированных образцов

Для диагностики синтезированных образцов применяли методы рентгенофазового и рентгенографического анализа (РФА, РТА), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, электронной дифракции (ЭД), локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), термогравиметрического анализа (ТГА), элементного анализа (ЭА), инфракрасной спектроскопии (ИК), ультрафиолетовой - видимой (УФ-Вид.) спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), определения площади удельной поверхности (ВЕТ) и удельного объема пор (ВН) образцов методом капиллярной адсорбции азота. Времена жизни экситонов на синтезированных порошках (TRMC) определяли в эксперименте по поглощению микроволн. Количественную оценку реакционной способности образцов TiO_2 в реакции с $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ проводили методом изотермического ТГА, на основании данных которого определяли кинетические параметры модельных твердофазных реакций.

4. Основные результаты и их обсуждение

4.1. Гидротермальный синтез диоксида титана

Целенаправленная постановка экспериментов по гидротермальному синтезу различных модификаций нанокристаллического диоксида титана, помимо решения поставленных в работе задач, также давала возможность проанализировать еще один важный аспект рассматриваемой проблемы - на примере фазовых переходов типа $(\text{TiO}_2)_{\text{метастаб.}} \rightarrow (\text{TiO}_2)_{\text{стаб.}}$ (анатаз \rightarrow рутил) выявить роль анионов, входящих первоначально в состав прекурсоров, которые используются для синтеза TiO_2 . Их роль может состоять в следующем: а) анионы, остающиеся в решетке синтезированного TiO_2 в виде «микродобавок», оказывают стабилизирующее воздействие на устойчивость анатаза; б) анионы (в виде кислоты) участвуют в последующем процессе эволюции первоначально образующегося полидисперсного ансамбля частиц, т.е. в процессах «растворение - осаждение», скорость которых может заметно изменяться в зависимости от электролитических свойств образующейся при гидролизе кислоты.

В связи с этим в настоящей работе использовали широкий круг исходных веществ: аморфный гель $\text{TiO}_2\text{-nH}_2\text{O}$, водные растворы сульфата и нитрата титанила (TiOSO_4 , $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$), а также комплексной титанилщавелевой кислоты $\text{H}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. Образование TiO_2 при гидротермальной обработке (ГТО) перечисленных прекурсоров передается следующими схемами:

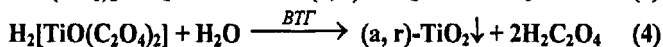
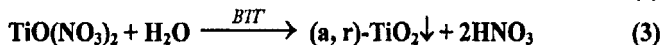
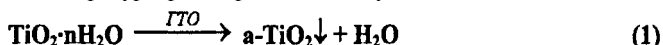


Таблица 1. Свойства нанопорошков TiO_2 , полученных гидротермальной обработкой аморфного геля $\text{TiO}_2\text{-nH}_2\text{O}$.

Образец	Условия синтеза Т, t	Размер частиц, нм ($\pm 10\%$)		ВЕТ, м ² /г ($\pm 5\%$)	ВЖН, см ³ /г ($\pm 5\%$)	Фазовый состав
		РФА	ПЭМ			
1-АГ-1	250°С, 10 мин	27	35	66	0,31	а-TiO ₂ -100%
1-АГ-2	250°С, 6 ч	28	38	54	0,30	а-TiO ₂ -100%
1-АГ-3	250°С, 24 ч	47	—	14	0,07	а-TiO ₂ -100%

В табл. 1 - 4 приведены условия синтеза и физико-химические свойства нанокристаллических порошков TiO_2 , полученных из перечисленных выше прекурсоров (схемы 1 - 4). Следует отметить, что высокотемпературный гидролиз

* здесь и далее цифры и буквы при нумерации образцов означают следующее: 1) первая цифра - номер таблицы; 2) буквы соответствуют предистории образца: АГ - TiO_2 из аморфного геля, S - раствора сульфата титанила, N - раствора нитрата титанила, С - раствора титанилщавелевой кислоты, НТ - нанотрубки TiO_2 , НС - наностержни, ЗГ - TiO_2 полученный золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой; 3) третья цифра - номер образца в соответствующей таблице.

(В/7) трех соединений титанила в их водных растворах (схемы 2 - 4) практически завершается за 10 мин даже при 150°C.

Сравнение данных, приведенных в таблицах 1-4, позволяет сделать следующее заключение о фазовом составе первоначально синтезированных нанопорошков и их последующей эволюции. При кратковременной ($t=10$ мин) гидротермальной обработке каждого из перечисленных соединений титанила образуются нанокристаллические порошки метастабильной модификации диоксида титана - анатаза (α -TiO₂, размер кристаллитов $d=10-30$ нм).

*Таблица 2. Свойства нанопорошков TiO₂ полученных высокотемпературным гидролизом водных растворов TiPSO**

Образец	Исходное вещество	Условия синтеза T, t	Размер частиц, нм ($\pm 10\%$)		ВЕТ, м ² /г ($\pm 5\%$)	Фазовый состав
			РФА	ПЭМ		
2-S-1	0,25 M TiOSO ₄	250°C, 10 мин	16	20	100	α -TiO ₂ -100%
2-S-2		250°C, 6 ч	18	24	79	α -TiO ₂ -100%
2-S-3		150°C, 10 мин	10	8	211	α -TiO ₂ -100%
2-S-4		150°C, 6 ч	14	16	134	α -TiO ₂ -100%
2-S-5	0,44 M TiOSO ₄	250°C, 6 ч	20	28	98	α -TiO ₂ -100%
2-S-6	0,25 M TiOSO ₄	250°C, 10 мин	24	26	43	α -TiO ₂ -100%
2-S-7	1 M H ₂ SO ₄	250°C, 6 ч	анатаз-20 рутил-30	- 10 - 100	78	α -TiO ₂ -85% γ -TiO ₂ -15%

Высокая устойчивость нанокристаллического анатаза, синтезированного гидротермальной обработкой аморфного геля TiO₂-nH₂O и водного раствора TiOSO₄ связана, согласно литературным данным, с наличием в синтезированных образцах значительного количества остаточных ОН-групп и SO₄²⁻-групп соответственно. Это подтверждается и результатами, полученными методом ТГА. Только полное удаление ОН* групп (потеря массы более 4 %) и SO₄²⁻-групп (потеря массы около 20 %) после нагрева до 900°C (и последующего охлаждения) приводит к образованию рутила (РФА).

Таблица 3. Свойства нанопорошков TiO₂, полученных высокотемпературным гидролизом водных растворов TiO(BO₃)₂.

Образец	Исходное вещество	Условия синтеза T, t	Размер частиц, нм ($\pm 10\%$)		ВЕТ, м ² /г ($\pm 5\%$)	Фазовый состав
			РФА	ПЭМ		
3-N-1	0,25 M TiO(NO ₃) ₂	250°C, 10 мин	10	12	150	α -TiO ₂ -100%
3-N-2		250°C, 6 ч	50	70	—	α -TiO ₂ -5% γ -TiO ₂ -95%
3-N-3	0,5 M p-p TiO(NO ₃) ₂	250°C, 6 ч	65	100-200	22	γ -TiO ₂ -100%
3-N-4		250°C, 30 мин 4,0 ГПа	70	100	—	γ -TiO ₂ -100%

Увеличение продолжительности гидротермальной обработки до 6 ч (а в некоторых случаях и до 24 ч.) выявило существенные различия в поведении исследованных систем. Для одних из них наблюдается сохранение нанокристаллического анатаза (растворы TiOSO₄ и аморфный гель TiO₂pHгO).

Для других - превращение анатаза в термодинамически стабильную модификацию - рутил (γ - TiO_2 , $d=50-100$ нм) за счет процессов рекристаллизации (растворы TiOSO_4), 0,07 М р а с т $\text{H}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ и 150°C - частично, при 250°C - полностью; 0,28 М растворы $\text{H}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ при 150°C - полностью). Наконец, в одном случае формируется анатаз, структура которого является мезопористой (0,28 М раствор $\text{H}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ при 250°C, размер частиц 60-120 нм, размер замкнутых пор с раствором 7-27 нм).

Примечательно, что по данным СЭМ, образец **1-АГ-1** (табл. 1) представляет собой достаточно слабо сросшиеся агрегаты, состоящие из наноразмерных частиц анатаза, в то время как после гидротермальной выдержки в течение 24 часов (**1-АГ-3**) образуются сильно сросшиеся агрегаты анатаза. Факт изменения морфологии хорошо согласуется с данными ВЕТ: величина удельной поверхности резко уменьшается от 66 м²/г для образца **1-АГ-1** до 14 м² для образца **1-АГ-3**.

По данным ПЭМ, первоначально ($t=10$ мин) диоксид титана осаждается из водных растворов TiOSO_4 в форме агрегатов, состоящих из наночастиц размером $d \sim 8-10$ нм (образец **2-S-3**, табл. 2). При увеличении t до 6 ч при постоянной температуре наблюдается довольно слабый рост кристаллитов как при 150°C (до $d=14-16$ нм, образец **2-S-4**), так и при 250°C (от $d=20$ до $d=24$ нм, образцы **2-S-1** и **2-S-2** соответственно). Это свидетельствует об относительно невысокой скорости рекристаллизации анатаза в растворе серной кислоты, образовавшейся при гидролизе 0,25 М раствора $\text{TiOS}\&t$.

Таблица 4. Свойствананопорошков TiO_2 , полученных высокотемпературнымгидролизомводныхрастворов

Образец	Исходное вещество	Условия синтеза T, t	Размер частиц, нм ($\pm 10\%$)		$\text{H}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, м ² /г ($\pm 5\%$)	Фазовый состав
			РФА	ПЭМ		
4-С-1	0,07 М $\text{H}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	150°C, 10 мин	13	120*	65	a-TiO ₂ -70% r-TiO ₂ -30%
4-С-2		150°C, 6 ч	14	150*	57	a-TiO ₂ -40% r-TiO ₂ -60%
4-С-3		250°C, 6 ч	30	25x70	42	r-TiO ₂ -100%
4-С-4	0,28 М $\text{H}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	150°C, 10 мин	35	120*	166	a-TiO ₂ -100%
4-С-5		150°C, 1 ч	40	150*	135	a-TiO ₂ -100%
4-С-6		150°C, 6 ч	20	42	79	r-TiO ₂ -100%
4-С-7		250°C, 10 мин	35	320*	43	a-TiO ₂ -95% r-TiO ₂ -5%
4-С-8		250°C, 1 ч	45	310*	30	a-TiO ₂ -90% r-TiO ₂ -10%
4-С-9		250°C, 6 ч	50	60-120	25	a-TiO ₂ -100% (мезопористый)

* - размер агрегатов.

По-видимому, растворимость первоначально полученного анатаза в гидротермальном растворе азотной кислоты (образовавшейся при гидролизе 0,5 М раствора $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$) существенно выше, чем в растворе серной кислоты, что обеспечивает достаточно высокую скорость рекристаллизации анатаза в рутил при последующей шестичасовой выдержке в гидротермальном растворе

азотной кислоты и к полному превращению анатаза в рутил, сопровождающегося существенным увеличением размера кристаллитов от 10 до 65 нм и уменьшением величины удельной поверхности от 150 до 22 м²/г (образцы 3-N-1 и 3-N-3, табл. 3). Относительно невысокая растворимость анатаза в 1,0 М растворе серной кислоты приводит лишь к частичному превращению анатаза в рутил (15 %) при шестичасовой выдержке (образец 2-S-7, табл. 2).

При гидротермальной обработке 0,28 М водного раствора H₂TiO(C₂O₄)₂] (T=150°C, t=10 мин) образуется нанокристаллический анатаз (образец 4-C-4, d~35 нм, табл. 4), причем, с увеличением продолжительности процесса (t) до 1 ч, анатаз сохраняется (образец 4-C-5, d~40 нм). Однако увеличение t до 6 ч приводит к образованию рутила (образец 4-C-6, d~20 нм).

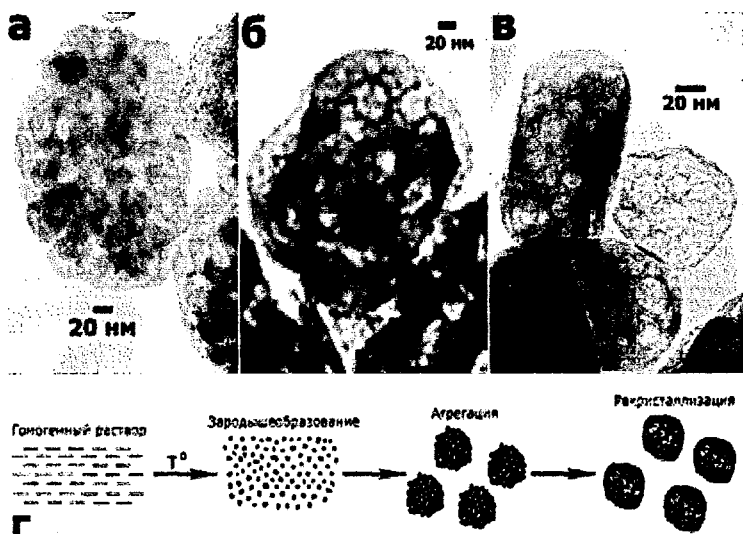


Рис. 1. Электронные микрофотографии (ПЭМ) образцов 4-C-7 - (а), 4-C-8 - (б), 4-C-9 - (в) и схема образования наночастиц мезопористого анатаза.

Иная картина наблюдается в случае высокотемпературного гидролиза H₂[TiO(C₂O₄)₂] в 0,28 М растворе при 250°C. Порошки TiO₂ полученные при t=10 мин и t=1 ч, в основном, состоят из анатаза с небольшой примесью рутила - 5 % (4-C-7) и 10 % (4-C-8), соответственно. Увеличение t до 6 ч не приводит к образованию стабильной фазы TiO₂ - рутила, продуктом синтеза является анатаз (образец 4-C-9), обладающий мезопористой структурой (рис. 1в). При этом наблюдается рост размера кристаллитов от 35 до 50 нм (РФА) и от 10 до 120 нм (ПЭМ). Таким образом, после 6 ч обработки 0,28 М раствора при 150°C образуется рутил (образец 4-C-6), в то время, как при 250°C - мезопористый анатаз (образец 4-C-9, рис. 1в).

Исследование методом ПЭМ образцов, синтезированных при 250°C и различных временах гидротермальной обработки (10 мин, 1 и 6 ч), показало, что образование мезопористой структуры является результатом рекристаллизации первичных агрегатов (размером ~320 нм) зародышей состоящих из субкристаллитов размером 10-20 нм (образец 4-C-7, рис. 1а). В процессе

рекристаллизации происходит интенсивное залечивание (образец 4-С-8, рис. 16) и сглаживание поверхности первичных агрегатов, внутри которых сохраняются замкнутые поры размером 7-27 нм, содержащие раствор щавелевой кислоты (по данным ИК-спектроскопии) (образец 4-С-9, рис. 1в). Стадии образования мезопористой структуры четко фиксируются и методами ТГА и ВЕТ. Рост первичных зародышей приводит к понижению величины удельной поверхности от 43 (4-С-7) до 25 м²/г (4-С-9). Процессы рекристаллизации определяются существенной растворимостью анатаза в образовавшейся при гидролизе щавелевой кислоте, что, по-видимому, связано с процессом комплексобразования. Важно подчеркнуть, что образование мезопористых частиц анатаза, содержащих водный раствор, является причиной сохранения в структуре ТЮг относительно высокой концентрации ОН⁻ - групп, что определяет, как показано выше, сохранение метастабильной модификации ТЮг - анатаза.

Совокупность результатов, полученных при синтезе ТЮг из растворов $H_2[TiO(C_2O_4)_2]$, позволяет предложить макрокинетическую модель образования мезопористого анатаза (рис. 1г), реализующуюся при близких скоростях протекающих одновременно процессов формирования и роста зародышей.

Таким образом, устойчивость первоначально образовавшегося нанокристаллического анатаза при последующей гидротермальной обработке, в значительной мере определяется природой аниона, входящего в состав прекурсора.

В заключение приведем результаты по изучению реакционной способности образцов нанокристаллического ТЮг (анатаза - 3-N-1 и рутила - 3-N-3), синтезированных высокотемпературным гидролизом 0,25 М и 0,5 М водных растворов нитрата титанила $TiO(NO_3)_2$. Методом ТГА в интервале температур 510°C - 560°C была исследована кинетика модельной твердофазной реакции ТЮг с нитратом стронция $Sr(NO_3)_2$, ведущей к образованию титаната стронция (5гТЮз). Установлено, что для исследованной реакции линеаризация экспериментальных данных (степень превращения a - продолжительность взаимодействия τ) достигается в рамках модели "сжимающегося цилиндра". Это означает, что лимитирующей стадией процесса является химическое взаимодействие реагентов на границе раздела фаз. Зависимости величин логарифма константы скорости ($\ln \kappa$) реакции от обратной температуры ($1/T$) для обеих реакционных смесей (с участием анатаза и рутила) позволили рассчитать величины кажущихся энергий активации (E_a) и частотных факторов (κ_0), которые составили: $E_a=323\pm 6$ кДж/моль, $\kappa_0=5,49\cdot 10^{18}$ (анатаз) и $E_a=340\pm 20$ кДж/моль, $\kappa_0=4,18\cdot 10^{19}$ (рутил).

Если величины E_a в случае анатаза и рутила весьма близки, то различие почти на порядок величин κ_0 свидетельствует о том, что реакционная способность нанокристаллического образца рутила значительно выше, чем у анатаза, несмотря на то, что размер кристаллитов рутила ($d=65$ нм) в 6 раз больше, чем у анатаза ($d=10$ нм). Для объяснения этого достаточно необычного результата было высказано предположение (подтверждаемое данными СЭМ), что наблюдаемый эффект связан со значительной агрегацией более мелких индивидуальных кристаллитов анатаза и протеканием реакции не на поверхности индивидуальных кристаллитов, а на поверхности их агрегатов, что приводит к снижению количества исходных реакционных центров.

4.2. Гидротермальный синтез и исследование одномерных (1D) наноструктур на основе диоксида титана

Получение 1D наноструктур гидротермальной обработкой нанокристаллического диоксида титана. Для получения 1D наноструктур на основе TiO₂ нанокристаллический диоксид титана предварительно обрабатывали в гидротермальных условиях в 10 М растворе NaOH. В дальнейшем продукты синтеза подвергали УЗ воздействию в 0,4 М HCl. Условия синтеза и физико-химические характеристики полученных 1D наноструктур диоксида титана приведены в табл. 5.

Таблица 5. Условия синтеза и физико-химические характеристики 1D наноструктур (нанотрубок), полученных гидротермальной обработкой нанокристаллического TiO₂.

Образец	Исходное вещество	Условия синтеза T, t	Размер наноструктур*, нм (±10%)	ВЕТ, м ² /г (±5%)	ВНН, см ³ /г (±5%)	Фазовый состав
			ПЭМ			
5-НТ-1	1-АГ-1	10 М NaOH, 140°C, 12 ч	d ~ 6 нм, D ~ 10 нм, L ~ 60-150 нм	310	0,50	а.ф.**
5-НТ-2	1-АГ-2	10 М NaOH, 140°C, 12 ч	d ~ 6 нм, D ~ 11 нм, L ~ 100-200 нм	265	0,55	а.ф.**
5-НТ-3	1-АГ-3	10 М NaOH, 140°C, 12 ч	d ~ 5 нм, D ~ 9 нм, L ~ 50-100 нм, +наноленты	315	0,83	а.ф.**
Отожженные образцы						
5-НТ-4	5-НТ-1	500°C, 10 ч	l ~ 6-30 нм L ~ 20-150 нм	—	—	а-TiO ₂ - 100%
5-НТ-5	5-НТ-2	500°C, 10 ч	l ~ 10-40 нм L ~ 25-170 нм	—	—	а-TiO ₂ - 100%
5-НТ-6	5-НТ-3	500°C, 10 ч	l ~ 60-400 нм L ~ 400-2000 нм	—	—	а-TiO ₂ - 100%

*-d- внутренний диаметр, D - внешний диаметр, L - длина, l - ширина;

" - аморфная фаза.

Гидротермальная обработка нанокристаллического TiO₂ во всех случаях приводит к образованию нанотрубок на основе TiO₂ (рис. 2а). Согласно результатам исследования образца 5-НТ-1 методом ЭД (вставка на рис. 2а), дифракционная картина представляет собой систему размытых колец, что свидетельствует о низкой кристалличности полученных нанотрубок. По данным РФА, получаемые в результате гидротермальной обработки образцы являются рентгеноаморфными.

Следует отметить, что при дальнейшем отжиге образцов 5-НТ-1 - 5-НТ-3 (T=500°C, t=10 ч) происходит кристаллизация аморфной фазы в анатаз, при этом также изменяется морфология продуктов. Как видно из рис. 2а и 2б, термическая обработка аморфных нанотрубок (образец 5-НТ-1) приводит к их кристаллизации в наночастицы анатаза стержнеобразной формы (образец 5-НТ-4). Аналогично образцам 5-НТ-1 и 5-НТ-4 ведут себя образцы 5-НТ-2 и 5-НТ-5. В то же время при отжиге образца 5-НТ-3, состоящего из рентгеноаморфных нанотрубок и

нанолент, формируются достаточно крупные наностержни (рис. 2в, образец 5-НТ-6). По данным ЭД (вставка на рис. 2в), наностержни состоят из TiO_2 (анатаз), причем их рост происходит вдоль направления $\{100\}$.

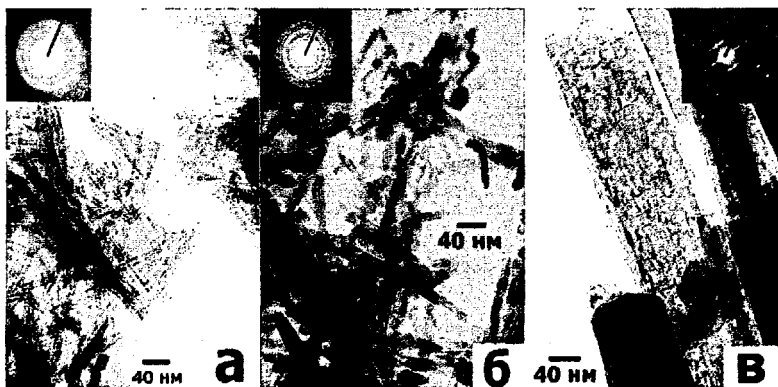


Рис. 2. Электронные микрофотографии (ПЭМ) и ЭД (вставка) образцов 5-НТ-1 - (а), 5-НТ-4 - (б) и 5-НТ-6 - (в).

Данные РФА хорошо согласуются с данными спектроскопии КР. Интенсивность пиков в спектре образца 5-НТ-3 очень низка, что свидетельствует о его аморфности, при этом наиболее интенсивные линии в спектре КР соответствуют активным модам анатаза со сдвигом в область высоких частот, что характерно для спектра аморфного диоксида титана. Пики в спектре КР образца 5-НТ-6 характеризуются высокой интенсивностью, при этом частоты колебаний соответствуют активным модам анатаза, то есть образец 5-НТ-6 - хорошо закристаллизованный анатаз.

Получение 1D наноструктур гидротермальной обработкой аморфного геля $TiO_2 \cdot nH_2O$. Для получения 1D наноструктур на основе TiO_2 аморфный гель $TiO_2 \cdot nH_2O$ предварительно обрабатывали в гидротермальных условиях в 10 М растворе NaOH. В дальнейшем продукты синтеза подвергали УЗ воздействию в 0,1 М HCl. Условия синтеза и фазовый состав продуктов приведены в табл. 6.



Рис. 3. Электронные микрофотографии (СЭМ) образцов 6-НС-3.

По данным СЭМ, при температурах 110°C (образец 6-НС-1) и 160°C (образец 6-НС-2) одномерные наноструктуры диоксида титана не образуются. При повышении температуры гидротермального синтеза до 200°C (6-НС-3, рис. 3, 4) и 250°C (6-НС-4, 6-НС-5) наблюдается образование наностержней. Следует отметить, что после отжига ($T=500^\circ C$, $t=10$ ч) микроструктура образцов сохраняется, т.е. существенного изменения морфологии (например, срастания наностержней) не происходит.

Таблица 6. Условия синтеза и физико-химические характеристики 1D наноструктур (наностержней), полученных гидротермальной обработкой аморфного геля TiO_2nH_2O .

Образец	Исходное вещество	Условия синтеза Т, t	Размер наноструктур*, нм ($\pm 10\%$)	ВЕТ, м ² /г ($\pm 5\%$)	ВНН, см ³ /г ($\pm 5\%$)	Фазовый состав
			ПЭМ			
6-НС-1	$TiO_2 \cdot nH_2O$	10 М NaOH, 110°C, 20 ч	—	320	0,45	А.Ф.**
6-НС-2	$TiO_2 \cdot nH_2O$	10 М NaOH, 160°C, 20 ч	—	260	0,42	А.Ф.**
6-НС-3	$TiO_2 \cdot nH_2O$	10 М NaOH, 200°C, 20 ч	1 ~ 80 – 1300 нм L ~ 1 – 12 мкм	18	0,05	$H_2Ti_3O_7$
6-НС-4	$TiO_2 \cdot nH_2O$	10 М NaOH, 250°C, 20 ч	1 ~ 60 – 700 нм L ~ 0.8 – 6 мкм	24	0,06	$H_2Ti_3O_7$
6-НС-5	$TiO_2 \cdot nH_2O$	10 М NaOH, 250°C, 24 ч	1 ~ 50 – 500 нм L ~ 0.3 – 10 мкм	23	0,07	$H_2Ti_3O_7$
Отоженные образцы						
6-НС-6	6-НС-3	500°C, 10 ч	1 ~ 80 – 600 нм L ~ 0.1 – 8 мкм	—	—	TiO_2 (В)
6-НС-7	6-НС-4	500°C, 10 ч	1 ~ 50 – 500 нм L ~ 0.2 – 6 мкм	—	—	TiO_2 (В)
6-НС-8	6-НС-5	500°C, 10 ч	1 ~ 70 – 1200 нм L ~ 0.1 – 16 мкм	—	—	TiO_2 (В)

- L - длина, l - ширина; - аморфная фаза.

Данные ПЭМ показывают, что существует тенденция уменьшения средних размеров наностержней при увеличении температуры и продолжительности процесса гидротермального синтеза. Однако в каждом конкретном образце распределение частиц по размерам чрезвычайно неоднородно.

По данным РФА, образцы 6-НС-3 - 6-НС-5 имеют схожие рентгенограммы, не совпадающие с наиболее распространенными модификациями TiO_2 (анатаз, рутил и брукит). Сравнение полученных рентгенограмм с базой данных JCPDS PDF-2 показало, что все образцы представляют собой титановую кислоту состава $H_2Ti_3O_7$. В то же время, термическая обработка образцов 6-НС-3 - 6-НС-5 при 500°C в течение 10 ч приводит к повышению степени их кристалличности. После отжига, согласно данным РФА, все порошки (6-НС-6 - 6-НС-8) являются однофазными и представляют собой фазу TiO_2 (В). Данные РФА по фазовому составу полученных наностержней хорошо согласуются с результатами спектроскопии КР.

Образующиеся наностержни дают характерную для них картину электронной дифракции (вставка на рис. 4), на которой наблюдаются так называемые «тяжи». В результате обработки данных электронной дифракции установлено, что наностержни растут в направлении $\{001\}$, т.е. вдоль оси *c*.

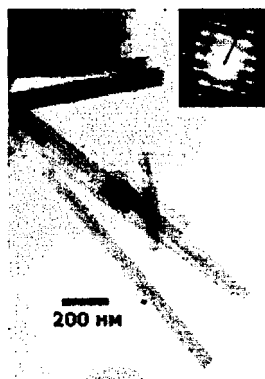


Рис.4. Электронная микрофотография (ПЭМ) образца 6-НС-3.

По-видимому, механизм образования наностержней, представляющих собой фазу ТЮг (В), заключается в следующем. При взаимодействии с раствором NaOH происходит разрушение первичной структуры прекурсора - аморфного геля диоксида титана. Некоторые связи Ti-O-Ti между октаэдрами разрываются, в результате чего структурные единицы (октаэдры) перестраиваются, образуя димеры. Согласно модели частичного заряда эти димеры конденсируются в зигзагообразный каркас путем оксоляции. При этом образуется слоистое соединение $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$, рост которого наблюдается в преимущественном линейном направлении $\{001\}$. Плотная укладка зигзагообразных структур за счет процесса оксоляции в другом направлении роста $\{101\}$ приводит к увеличению наностержней в ширину. При УЗ обработке полученного соединения $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ в растворе HCl образуется титановая кислота $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ за счет ионного обмена. В литературе описан переход кислоты $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ в фазу TiO_2 (В) при термической обработке. Подобный процесс происходит и в нашем случае. При термической обработке происходит дегидратация титановой кислоты с образованием наностержней фазы TiO_2 (В). Отжиг также приводит к изменению поверхности синтезированных наностержней: на поверхности образцов появляются полости.

4.3» Фотокаталитические свойства порошков TiO₂, полученных гидротермальным методом

Процесс фотодегradации органических загрязнений в сточных водах на диоксиде титана имеет заметные преимущества по сравнению с другими методами разложения органических загрязнений. К ним относятся: экологическая чистота, высокая эффективность катализа, экономия энергии и эффективность каталитического процесса по отношению к практически всем классам органических соединений, загрязняющих воду.

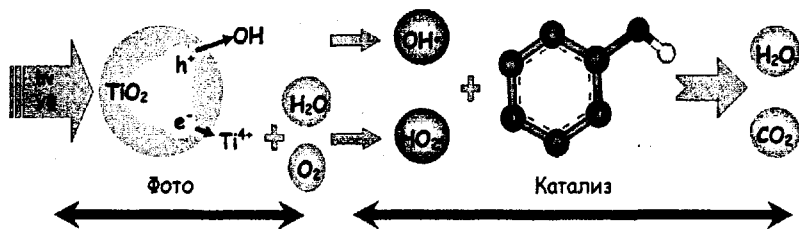
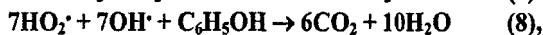
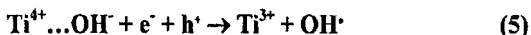


рис. 3. схема процесса фотокаталитической реакции на диоксиде титана.

Механизм фотокатализа можно представить в виде следующей схемы (рис. 5). При ультрафиолетовом (УФ) облучении TiO_2 абсорбция фотона с энергией больше, чем ширина запрещенной зоны (ШЗЗ), приводит к образованию устойчивой пары «электрон-дырка» - «экситона» (рис. 5). Если свободные заряды не рекомбинируют, то они могут мигрировать по поверхности, где электроны (e^-) захватываются атомами титана, а дырки (h^*) поверхностными OH' -группами. Захваченные дырки, взаимодействуя с поверхностными OH' -группами, дают OH -радикалы (5), а захваченные электроны взаимодействуют с молекулами O_g (6) и H_gO (7), образуя радикалы $\text{HO}_2\cdot$. Именно эти свободные радикалы вызывают окисление органических соединений до CO_g , например, фенола (схема 8):



где $\text{Ti}^{4+} \dots \text{OH}^-$ и $\text{Ti}^{4+} \dots \text{O}_2^-$ - поверхностные OH^- и $\text{O}_2^{\bullet -}$ соответственно.

Хотя на данный момент нельзя провести прямой корреляции между фотоактивностью и свойствами TiO_2 , было показано, что целый ряд параметров (морфология, размер частиц, фазовый состав, степень кристалличности, площадь и состояние поверхности, электронные свойства и т.д.) оказывает непосредственное влияние на его фотокаталитическую активность. От сочетания этих параметров зависит реализация таких процессов, как образование экситонов, адсорбция и десорбция, а также окисление - восстановление.

В данном разделе описаны фотокаталитические свойства порошков диоксида титана, синтезированных гидротермальным методом, а также представлены результаты по установлению взаимосвязи между параметрами синтеза, фазовым составом, величиной удельной поверхности и электронными свойствами полученных порошков диоксида титана и их фотокаталитической активностью. Проведено сравнение их фотоактивности с коммерческим препаратом TiO_2 P25 («Degussa»).

Для исследования фотокаталитической активности синтезированных порошков TiO_2 была выбрана модельная реакция фотодеградации фенола в воде. Степень фотодеградации фенола для различных образцов TiO_2 после 90 мин УФ облучения приведена на рис. 6. Из рисунка видно, что степень фотодеградации фенола для синтезированных образцов лежит в интервале от 2 до 94 %. Для однофазного рутила характерна очень низкая фотоактивность (образцы 4-С-6 и 3-Н-2). Образец 2-С-7 является смесью двух фаз (анатаз-85 %, рутил-15 %) и обладает самой высокой активностью по сравнению с другими порошками анатаза (образцы 2-С-2, 2-С-6 и 4-С-9). В то же время образец 4-С-7 (анатаз-95 %, рутил-5 %), состоящий из анатаза с небольшой примесью рутила, не обладает столь же высокой фотоактивностью.

Так как фазовый состав и некоторые свойства порошков диоксида титана, использованных для фотокаталитического разложения фенола в воде, были описаны выше (табл. 2-4), то остановимся более подробно на электронных свойствах и величине удельной поверхности синтезированных порошков TiO_2 .

Время жизни экситонов (электронные свойства) на TiO_2 после УФ облучения определяли в эксперименте по поглощению микроволн (TRMC) (рис. 7). TRMC-зависимости показывают поведение экситонов во время возбуждения, и

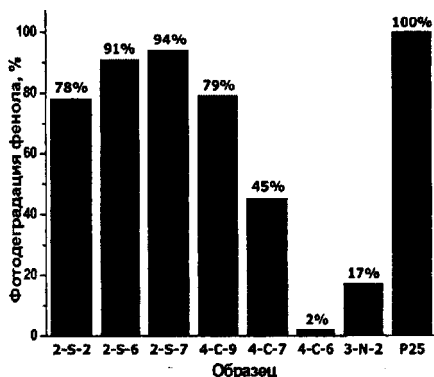


Рис. 6. Степень фотодеградации фенола после 90 мин УФ облучения

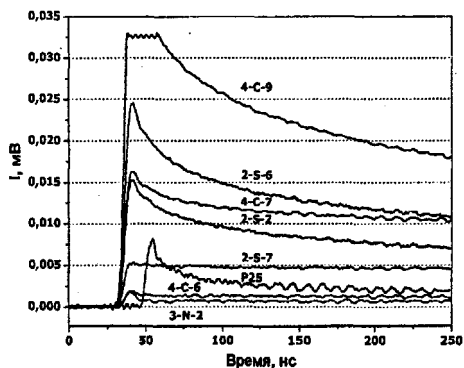


Рис. 7. Результаты TRMC-эксперимента

анатаз, характеризуются более интенсивным сигналом и его достаточно медленным спадом. Следует отметить, что число экситонов для этих трех образцов различно, причем интенсивность сигнала падает в ряду 4-C-9, 2-S-6 и 2-S-2, в то время как спад сигнала для этих образцов практически одинаков. Образцы 2-S-7 и 4-C-7 представляют собой анатаз с небольшой примесью рутила. TRMC-сигнал, наблюдаемый для этих образцов, менее интенсивен по сравнению с чистым анатазом, но небольшая примесь рутила замедляет процесс спада сигнала, так как двухфазная система позволяет избежать процесса рекомбинации после возбуждения. Этот эффект более четко проявляется на образце 2-S-7 по сравнению с 4-C-7. Подобное явление также наблюдается в случае коммерческого препарата TiO₂ P25.

Следует отметить, что величина удельной поверхности образцов лежит в интервале от 22 до 79 м²/г.

Для того, чтобы выявить взаимосвязь между поверхностными и электронными свойствами полученных гидротермальным методом порошков диоксида титана и их фотокаталитической активностью, целесообразно рассматривать два вклада в фотокаталитическую реакцию - «каталитический» и «фотолитический» (рис. 5). «Фотолитический»-вклад, определяет взаимодействие света с материалом, т.е. поглощение фотонов, образование экситонов, а также их динамику и захват поверхностью. «Каталитический» вклад связан с поверхностными процессами - такими, как формирование радикалов на поверхности, их реакционной способностью, т.е. взаимодействием с H₂O, O₂, фенолом и продуктами фотолитической деградации.

На «фотолитический»-вклад основное влияние оказывает степень кристалличности образца, которую для TiO₂ косвенно можно оценить по данным TRMC. Высокая величина сигнала и ее медленный спад обычно рассматривают как следствие высокой кристалличности порошка, что приводит к его высокой фотоактивности. Для «каталитического» вклада в качестве основного параметра следует рассматривать величину удельной поверхности, так как фотокатализ является реакцией на границе раздела фаз. Образец с более высокой удельной поверхностью обладает большим числом доступных активных центров и, следовательно, имеет более высокую реакционную способность.

спад их интенсивности после возбуждения за счет таких явлений, как рекомбинация и захват в ловушки. Порошки 4-C-6 и 3-N-2 демонстрируют TRMC-зависимости, типичные для рутила. При этом наблюдается слабая интенсивность сигнала и его быстрый спад, т.е. для образцов рутила наблюдается полная рекомбинация всех экситонов во время импульса. Образцы 2-S-2, 2-S-6 и 4-C-9, которые представляют собой

Образцы **2-S-2**, **2-S-6** и **4-C-9** представляют собой анатаз. Для «*фотолитического*»-вклада степень кристалличности возрастает в ряду **2-S-2**, **2-S-6** и **4-C-9**. Для «*каталитического*» вклада наблюдается обратная зависимость в этом ряду: образец **4-C-9** обладает наименьшей величиной удельной поверхности, затем - **2-S-6** и, наконец, - **2-S-2**. Фотокаталитическая активность является результатом комбинирования этих двух параметров (электронные свойства и величина удельной поверхности). Оптимальной совокупностью электронных свойств и величины удельной поверхности обладает образец **2-S-6**, поэтому его фотоактивность выше, чем у образцов **2-S-2** и **4-C-9** (рис. 6).

Образцы **4-C-6** и **3-N-2** представляют собой главным образом рутил. В этом случае величина удельной поверхности не играет никакой роли, так как доминирующим является «*фотолитический*»-вклад, что связано с очень низкой мобильностью экситонов в рутиле по сравнению с анатазом. Это следует из данных TRMC-экспериментов, согласно которым экситоны рекомбинируют еще во время возбуждения и поэтому не участвуют в фотокаталитическом процессе.

Образцы **4-C-7** и **2-S-7** в основном представляют собой анатаз с небольшой примесью рутила (анатаза-95 %, рутила-5 % и анатаза-85 %, рутила 25 % соответственно). Как описано выше, рутил не является фотоактивной фазой. Однако коммерческий TiO_2 **P25**, являющийся одним из наиболее эффективных фотокатализаторов, также представляет собой смесь 2-х фаз (анатаза-75 % ($d=25$ нм), рутила-25 % ($d=85$ нм)). При этом образующийся переход между двумя полупроводниками способствует разделению экситонов. Это значит, что заряды, образующиеся на рутиле, не приводят к росту фотоактивности, т.е. фаза рутила в **P25** выполняет лишь функцию разделения зарядов и препятствует их рекомбинированию. Как показано выше, такое разделение зарядов может происходить в образце **4-C-7** и особенно в **2-S-7**.

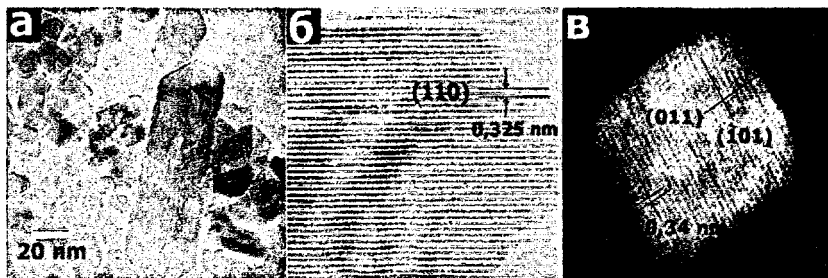


Рис. 8. (а) Электронная микрофотография (ПЭМВР) образца **2-S-7**; (б) Электронная микрофотография (ПЭМВР) слоев частицы рутила, взятой с рис. 8а; (в) Электронная микрофотография (ПЭМВР) слоев частицы анатаза, взятой с рис. 8а.

Синтезированный порошок **4-C-7**, по данным СЭМ и ПЭМ, состоит из достаточно рыхлых агрегатов размером 1-25 мкм, которые состоят из слабо соединенных наночастиц анатаза и рутила. Вероятно, такая микроструктура не способствует разделению экситонов для образца **4-C-7** в отличие от **P25**. Следует отметить, что величина удельной поверхности порошка **4-C-7** имеет среднее значение ($43 \text{ м}^2/\text{г}$) среди всех образцов. Таким образом, фотоактивность образца **4-C-7** ниже по сравнению с **2-S-2**, **2-S-6** и **4-C-9** (рис. 6). Иная картина

наблюдается при исследовании морфологии образца **4-S-7** (15% рутила) методом СЭМ. Он состоит из крупных, сильно сросшихся агрегатов размером 5-60 мкм. По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), образец состоит из отдельных наночастиц анатаза и рутила (рис. 8). Это позволяет предположить, что в случае образца **4-S-7** образуется хороший контакт между частицами анатаза и рутила, подобный контакту в **P25**, что подтверждается данными TRMC-эксперимента. Число образующихся экситонов не очень велико, но влияние фазы рутила на спад сигнала является очень существенным, т.е. экситоны имеют весьма продолжительное время жизни, при этом также не наблюдается процесс рекомбинации при возбуждении. Принимая во внимание высокую величину удельной поверхности (78 м²/г), можно утверждать, что образец **4-S-7** является лучшим фотокатализатором из всех порошков TiO₂, синтезированных гидротермальным методом (рис. 6).

Однако **P25** обладает лучшими фотокаталитическими свойствами, несмотря на более низкую величину удельной поверхности (52 м²/г) и короткое время жизни экситонов (даже с разделением экситонов между анатазом и рутилом). Этот факт свидетельствует о том, что простая модель разделения процесса фотокатализа на два вклада («фотолитический»- и «каталитический») является ограниченной. Модель применима к порошкам, которые были получены одним методом, например, гидротермальным, что помогает лучше понять влияние параметров синтеза на фотокаталитическую активность.

4.4. Получение аэрогелей диоксида титана сверхкритической сушкой геля в изопропанолe и изучение их фотокаталитической активности.

Как показано в разделе 4.3, фотокаталитическая активность порошков диоксида титана, синтезированных гидротермальным методом, оказалась несколько ниже, чем у коммерческого препарата TiO₂ **P25** «Degussa». Поэтому одной из задач настоящей работы являлось исследование фотокаталитических свойств аэрогеля TiO₂, полученного золь-гель технологией с последующей сверхкритической сушкой геля.

Таблица 7. Свойства нанопорошков TiO₂ синтезированных золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой геля в изопропанолe.

Образец	T ₀ ^o °C	Фазовый состав	Размер частиц, нм (±10%)		Потеря массы (30-1100°C) wt %	ВЕТ м ² /г (±5%)	ВН см ³ /г (±5%)	E _{bg} эВ (±0.01)	%**
			РФА	ПЭМ					
7-ЗГ-1	—	α-TiO ₂ 100%	14	20	3,98	92	0,46	2,95	99
7-ЗГ-2	450	α-TiO ₂ 100%	16	21	3,18	79	0,42	3,00	99
7-ЗГ-3	500	α-TiO ₂ 100%	17	23	2,96	77	0,38	2,99	99
7-ЗГ-4	550	α-TiO ₂ 100%	18	26	2,95	68	0,36	2,99	100

-последующая термическая обработка;

** - процент фотодегradации фенола после 90 мин облучения.

Основные физико-химические характеристики синтезированных порошков TiO_2 представлены в табл. 7. Нанокристаллический порошок (аэрогель) метастабильной модификации диоксида титана - анатаза с размером кристаллитов 14 нм (образец 7-ЗГ-1, РФА), который не переходит в рутил после термической обработки при температурах 450, 500 и 550°C в течение 10 ч (образцы 7-ЗГ-1 - 7-ЗГ-4) был получен золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой геля TiO_2 в изопропанол. По данным РФА, с увеличением температуры отжига порошков диоксида титана, величина ОКР несколько увеличивается с 14 до 18 нм.

Следует отметить, что порошок диоксида титана (образец 7-ЗГ-1), полученный непосредственно после сверхкритической сушки в изопропанол, был практически белого цвета (со слабым желтым оттенком), т.е. разложение органических продуктов происходило, по-видимому, не полностью. Этот факт подтверждается данными ТГА, ИК и ЭА.

Морфология синтезированных порошков анатаза была исследована методом СЭМ и ПЭМ (рис. 9). По данным СЭМ, порошок 7-ЗГ-1 состоит из достаточно больших агрегатов, которые переходят в более мелкие агрегаты после отжига при 550°C в течение 10 ч. По данным ПЭМ, агрегаты состоят из наночастиц анатаза, размер которых несколько увеличивается от 20 (образец 7-ЗГ-1) до 26 нм (образец 7-ЗГ-4) за счет отжига при 550°C (рис. 9а, 9б).

Величины удельной поверхности (ВЕТ) и удельного объема пор (ВЖН) для синтезированных образцов приведены в Таблице 7. Видно, что при увеличении температуры отжига заметного роста кристаллитов не наблюдается. В то же время, величина удельной поверхности существенно понижается с 92 (образец 7-ЗГ-1) до 68 м² (образец 7-ЗГ-4).

Для изучения полупроводниковых свойств синтезированных порошков TiO_2 были исследованы спектры диффузного отражения (ДО). Спектры ДО образцов 7-ЗГ-2 - 7-ЗГ-4 практически идентичны, но в то же время существенно отличаются от спектра образца 7-ЗГ-1, который начинает поглощать излучение уже при ~ 695 нм (рис. 10а) за счет примесей углерода (по данным ЭА, ТГА, ИК). Так как TiO_2 является непрямозонным полупроводником, то ширины запрещенных зон (ШЗЗ) были оценены из зависимости функции Kubelka-Munk'a от энергии поглощенного света. Величины ШЗЗ составили 2.95, 3.00, 2.99 и 2.99 эВ для образцов 7-ЗГ-1 - 7-ЗГ-4 соответственно (рис. 10б).

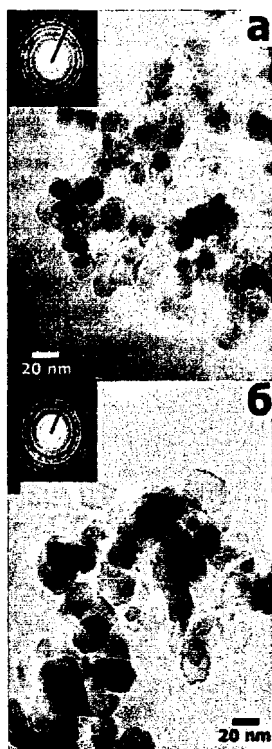


Рис. 9. Электронные микрофотографии (ПЭМ) образцов 7-ЗГ-1 (а) и 7-ЗГ-4 (б).

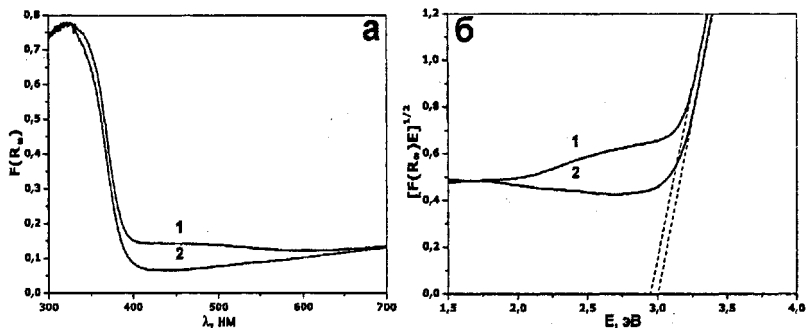


Рис. 10. Спектры диффузного отражения (а) и зависимость функции преобразования Кубелка-Munk от энергии абсорбированного света (б) образцов 7-ЗГ-1 (1) и 7-ЗГ-2 (2).

Время жизни экситонов на синтезированных порошках TiO_2 определяли методом TRMC. По данным TRMC-эксперимента, для 3-х отожженных образцов число и время жизни экситонов незначительно возрастает с увеличением температуры термической обработки. Максимальная величина интенсивности для образца 7-ЗГ-1 несколько ниже, чем у отожженных порошков, что связано с абсорбцией излучения органическими примесями в этом образце. Но при этом образец 7-ЗГ-1 характеризуется продолжительным временем жизни экситонов и низкой интенсивностью процесса рекомбинации. Следует отметить, что по данным TRMC-эксперимента, для всех образцов наблюдается продолжительный спад сигнала.

Фотокаталитическая активность синтезированных порошков TiO_2 была исследована в реакции фотодеградации водного раствора фенола. Степень фотодеградации на конечной стадии реакции представлена в табл. 7. Видно, что фотокаталитическая активность синтезированных образцов оказалась очень высокой - практически весь фенол, присутствующий в пробе, фотодеградирует после 90 мин УФ-облучения.

Таким образом, аэрогель TiO_2 , синтезированный золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой геля в изопропанол, обладает фотокаталитической активностью на уровне эффективных коммерческих препаратов, причем полученные порошки могут использоваться как фотокатализаторы без дополнительной термической обработки.

4.5. Влияние природы катиона на фазовый состав и физико-химические свойства высокодисперсных порошков диоксидов подгруппы титана, полученных гидротермальным методом

Проведено сравнение морфологии, фазового состава и физико-химических свойств синтезированных гидротермальным методом нанокристаллических оксидов в ряду TiO_2 - ZrO_2 - HfO_2 (табл. 8), с целью выявления взаимосвязи их свойств с химической природой катиона.

Установлено, что первичными продуктами формирования TiO_2 и ZrO_2 из аморфных гелей соответствующих гидроксидов являются метастабильные модификации - анатаз и тетрагональная ($t\text{-ZrO}_2$) соответственно. Наиболее вероятной моделью их образования из аморфных гелей соответствующих гидроксидов является топотактическая кристаллизация. Однако при увеличении

времени гидротермальной обработки ($T=250^{\circ}\text{C}$) поведение систем существенно отличается: в случае TiO_2 метастабильная модификация (анатаз) полностью сохраняется при длительности обработки 24 ч, тогда как в случае ZrO_2 сохраняется лишь 35 % метастабильной t -фазы и образуется 65 % термодинамически стабильной моноклинной модификации m - ZrO_2 . То есть при увеличении времени гидротермальной обработки при давлении насыщенного пара воды анатаз проявляет большую устойчивость по сравнению с t - ZrO_2 .

Однако картина меняется при проведении гидротермального синтеза в области термодинамической стабильности фаз высокого давления: за 30 минут гидротермальной обработки анатаз полностью рекристаллизуется в стабильную модификацию - рутил, тогда как в случае ZrO_2 сохраняется 40 % метастабильной тетрагональной фазы.

Таблица 8. Свойства нанокристаллических порошков TiO_2 , ZrO_2 и HfO_2 , синтезированных гидротермальной обработкой аморфных гелей гидроксидов

Исходное вещество	Условия синтеза	Фазовый состав	Размер частиц, нм ($\pm 10\%$)	
			РФА	ПЭМ
Аморфный гель $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	250°C, 10 мин	a- TiO_2 – 100%	27	35
	250°C, 6 ч	a- TiO_2 – 100%	28	38
	250°C, 24 ч	a- TiO_2 – 100%	47	—
	250°C, 30 мин 3,0 ГПа	r- TiO_2 – 100%	—	—
Аморфный гель $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	250°C, 1 ч	m - ZrO_2 – 40% t - ZrO_2 – 60%	10	18
	250°C, 6 ч	m - ZrO_2 – 50% t - ZrO_2 – 50%	12	21
	250°C, 24 ч	m - ZrO_2 – 65% t - ZrO_2 – 35%	13	23
	250°C, 30 мин 4,0 ГПа	m - ZrO_2 – 60% t - ZrO_2 – 40%	65	—
Аморфный гель $\text{HfO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	250°C, 1 ч	m - HfO_2 – 100%	10	16
	250°C, 6 ч	m - HfO_2 – 100%	11	18
	250°C, 24 ч	m - HfO_2 – 100%	12	20
	250°C, 30 мин 3,0 ГПа	m - HfO_2 – 100%	—	—

Примечательно, что при гидротермальной обработке $\text{HfO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуется кристаллическая модификация t -НЮг (как при давлении насыщенного пара воды, так и при высоком давлении в 3 ГПа).

Таким образом, установлено, что при гидротермальной обработке гелей соответствующих гидроксидов при давлении насыщенного пара воды вероятность формирования стабильных модификаций диоксидов заметно увеличивается в ряду ТЮг - ZrO_2 - НГО₂.

Эксперименты по «закалке» продуктов гидротермальной обработки гелей гидроксидов при 250°C и высоком давлении (за счет быстрого снижения температуры до комнатной, а давления до атмосферного) позволили выявить существенные различия в фазовом составе синтезированных высокодисперсных порошков: в случае ZrO_2 образуется смесь стабильной и метастабильной

модификаций (m-ZrCb и t-ZrCh), а в случае ТЮг и НЮг - термодинамически стабильные при атмосферном давлении модификации г-ТЮг и т-НЮ₂ соответственно. По-видимому, наряду с термодинамической стабильностью различных кристаллических модификаций, важную роль при этом играют и кинетические факторы, влияющие на сохранение фаз, образовавшихся при высоких температурах и давлениях.

Таким образом, в настоящей работе выявлены существенные различия в условиях образования полиморфных модификаций в ряду TiO₂ - ZrO₂ - HfO₂. В частности, достаточно широко распространенное в научной литературе мнение о полной аналогии свойств диоксидов циркония и гафния нашло в настоящей работе подтверждение далеко не во всех случаях.

5. Выводы

1. Методом высокотемпературного гидролиза различных соединений титанила в водных растворах, а также золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой геля синтезированы нанокристаллические порошки TiO₂. Установлены основные закономерности формирования метастабильной модификации - анатаза (а-ТЮ₂) на начальных этапах высокотемпературного гидролиза и его последующей эволюции (вплоть до формирования стабильной модификации - рутила (г-ТЮ₂)) в зависимости от природы исходных соединений, концентрации раствора, температуры и продолжительности синтеза.
2. При высокотемпературном гидролизе титанилшавелевой кислоты впервые обнаружено явление кристаллизации анатаза в виде мезопористых частиц с развитой структурой замкнутых пор, содержащих раствор. Предложена макрокинетическая модель образования мезопористого анатаза.
3. На основании результатов исследования кинетики модельной твердофазной реакции с Sr(NO₃)₂ нанопорошков рутила и анатаза обнаружена пониженная реакционная способность анатаза (d ~ 10 нм) по сравнению рутилом (d ~ 65 нм). Это объясняется высокой способностью частиц анатаза к агрегации и зарождением реакционной зоны на поверхности агрегатов, а не на отдельных кристаллитах, как в случае реакции Sr(NO₃)₂ с рутилом.
4. Впервые показано, что гидротермальная обработка нанокристаллического ТЮг, предварительно синтезированного из аморфного геля ТЮ₂-пН₂О, в концентрированном растворе NaOH приводит к образованию нанотрубок на основе ТЮг, в то время, как при непосредственной обработке аморфного геля ТЮ₂-пН₂О в идентичных условиях, образуются наностержни титановой кислоты H₂Ti₃O₇, которые после термической обработки переходят в наностержни, представляющие собой фазу ТЮ₂ (В).
5. Изучены фотокаталитические свойства синтезированных нанопорошков ТЮ₂. Показано, что золь-гель метод с последующей сверхкритической сушкой алкоксидного геля в изопропанолe позволяет получать наиболее эффективные фотокатализаторы, обладающие необходимой совокупностью свойств (фазовый состав, величина удельной поверхности, электронные свойства).
6. Установлено влияние природы катиона на фазовый состав нанопорошков диоксидов подгруппы титана, синтезированных гидротермальной обработкой аморфных гелей соответствующих гидроксидов. Показано, что при давлении

насыщенного пара воды вероятность формирования стабильных модификаций диоксидов увеличивается в ряду $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{HfO}_2$. При давлениях до 4,0 ГПа в случае TiO_2 и HfO_2 формируются термодинамически стабильные при атмосферном давлении модификации $\gamma\text{-TiO}_2$ и $t\text{-HfO}_2$, тогда как в случае ZrO_2 - смесь стабильной и метастабильной модификаций ($m\text{-ZrO}_2$ и $t\text{-ZrO}_2$).

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Ю.В. Коленько, А.А. Бурухин, Б.Р. Чурагулов, Н.Н. Олейников, В.А. Муханов. Синтез нанокристаллических порошков различных кристаллических модификаций ZrO_2 и TiO_2 гидротермальным методом. // Журн. неорганической химии, **2002**, Т. 47, № 11, С. 1755-1762.
2. Yu.V. Kolen'ko, A.A. Burukhin, B.R. Churagulov, N.N. Oleynikov. Synthesis of nanocrystalline TiO_2 powders from aqueous TiOSO_4 solutions under hydrothermal conditions. // Mater. Lett., **2003**, V. 57, P. 1124-1129.
3. Yu.V. Kolen'ko, V.D. Maximov, A.A. Burukhin, V.A. Muhanov, B.R. Churagulov. Synthesis of ZrO_2 and TiO_2 nanocrystalline powders by hydrothermal process. // Mater. Sci. Engin. C, 2003, V. 23, P. 1033-1038.
4. Д.С. Торхов, П.Е. Мескин, Ю.В. Коленько, В.А. Кецко, А.А. Бурухин, Б.Р. Чурагулов, Н.Н. Олейников. Реакционная способность нанокристаллического TiO_2 (анатаза и рутила), синтезированного гидротермальным методом. // Докл. АН сер. хим., **2004**, Т. 394, № 6, С. 775-777.
5. Yu.V. Kolen'ko, V.D. Maximov, A.V. Garshev, P.E. Meskin, N.N. Oleynikov, B.R. Churagulov. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline and mesoporous titania from aqueous complex titanyl oxalate acid solutions. // Chem. Phys. Lett., **2004**, V. 388, P. 411-415.
6. Ю.В. Коленько, В.Д. Максимов, А.В. Гаршев, В.А. Муханов, Н.Н. Олейников, Б.Р. Чурагулов. Физико-химические свойства нанокристаллического диоксида циркония, синтезированного из водных растворов хлорида и нитрата цирконии гидротермальным методом. // Журн. неорганической химии, **2004**, Т. 49, № 8, С. 1237-1242.
7. Yu.V. Kolen'ko, B.R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin. Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method. // Appl. Catal. B: Environ., **2004**, V. 54, P. 51-58.
8. Ю.В. Коленько, А.А. Бурухин, Б.Р. Чурагулов, Н.Н. Олейников. Фазовый состав нанокристаллического диоксида титана, синтезированного в гидротермальных условиях из различных соединений титанила. // Неорганические материалы, **2004**, Т. 40, № 8, С. 942-949.

Кроме того, содержание работы изложено в 14-и тезисах Всероссийских и Международных научных конференций, которые перечислены в разделе «Апробация работы» на стр. 5.

Автор работы выражает глубокую благодарность своим учителям: д.х.н., проф. **Б.Р. Чурагулову** и д.х.н., проф., чл.-корр. РАН **Н.Н. Олейникову**, коллективу лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии во главе с академиком РАН **Ю.Д. Третьяковым** за постоянную помощь в работе. Отдельные благодарности сотруднику Университета Париж 13 (г. Париж, Франция) доктору К. Колбё-Жюстэну за помощь в проведении фотокаталитических измерений и обсуждение полученных результатов, сотруднику института Hahn-Meitner (г. Берлин, Германия) доктору **М. Кунсту** за помощь в проведении электронных измерений (TRMS), **А.В. Гаршеву** за проведение исследований методом электронной микроскопии, **К.А. Ковниру** за квалифицированную консультацию при обработке результатов, полученных методом порошковой дифракции и конструктивное обсуждение полученных результатов, **Д.С. Торхову**, **В.Д. Максимову** и **А.И. Гаврилову** за помощь в синтезе ряда образцов.

Издательство ООО "МАКС Пресс".

Лицензия ИД № 00510 от 01.12.99 г.

Подписано к печати 19.11.2004 г.

Формат 60x90 1/16. Усл.печл. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ 1165.

Тел. 939-3890,939-3891,928-1042. Тел./факс 939-3891.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В.Ломоносова.

2-й учебный корпус, 627 к.

№ 27277