

УДК 546.05

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЗОЛЕЙ НА МОРФОЛОГИЮ ОБРАЗЦОВ С НАНО- $\eta$ -TiO<sub>2</sub>

<sup>1</sup>Гайнанова А.А., <sup>1</sup>Кузьмичева Г.М., <sup>1</sup>Доморощина Е.Н.,  
<sup>1</sup>Серхачева Н.С., <sup>2</sup>Садовская Н.В., <sup>1</sup>Прокопов Н.И.

<sup>1</sup>Московский государственный университет тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова, Москва, e-mail: galkuz@orc.ru;  
<sup>2</sup>ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва

Для предотвращения процессов агрегации в образцах с наноразмерным h-TiO<sub>2</sub>, синтезированным гидролизом сульфата титанила (TiOSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·yH<sub>2</sub>O), получены золи, в которых в зависимости от условий процесса присутствуют наночастицы диаметром  $d_1 = 2,5...5,8$  нм (~8–93%) и микрочастицы диаметром  $d_2 = 110...2606$  нм. Из зольей коагуляцией KCl с последующим фильтрованием, промывкой водой и ацетоном и сушкой выделены порошки с nano-h-TiO<sub>2</sub> с разными размерами областей когерентного рассеяния ( $D$ ), наночастиц ( $N$ ) и агрегатов ( $A$ ), изученными методами рентгенографии и сканирующей электронной микроскопии. Найдено, что величины  $D$  и  $d_1$  коррелирует друг с другом как и величины  $A$  и  $d_2$ . Показана возможность изменения величины  $A$  варьированием условиями синтеза без применения внешнего воздействия на образцы, которые могут оказывать отрицательное действие на свойства.

**Ключевые слова:** наноразмерный h-TiO<sub>2</sub>, агрегативная устойчивость, золи с диоксидом титана

## INFLUENCE OF SOLS PREPARATION ON THE MORPHOLOGY OF THE SAMPLES WITH NANO- $\eta$ -TiO<sub>2</sub>

<sup>1</sup>Gaynanova A.A., <sup>1</sup>Kuzmicheva G.M., <sup>1</sup>Domoroschina E.N.,  
<sup>1</sup>Serkhacheva N.S., <sup>2</sup>Sadovskaya N.V., <sup>1</sup>Prokopov N.I.

<sup>1</sup>Lomonosov State University of Fine Chemical Tehnology, Moscow, e-mail: galkuz@orc.ru;  
<sup>2</sup>Karpov Research Physical and Chemical Institute, Moscow

To prevent aggregation processes in the samples with nanosized h-TiO<sub>2</sub> which were synthesized by hydrolysis of titanil sulfate (TiOSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·yH<sub>2</sub>O) the sols were obtained. The nanoparticles with diameter  $d_1 = 2,5...5,8$  nm (~8–93%) and microparticles with diameter  $d_2 = 110...2606$  nm are present in the sols depending on the process conditions. The powders with nano-h-TiO<sub>2</sub> with different sizes of coherent scattering ( $D$ ), nanoparticles ( $N$ ) and aggregates ( $A$ ) were separated from the sols by coagulation of KCl followed by filtration, washing by water and acetone and drying and studied by X-ray diffraction methods and scan electron microscopy. The correlations between the values of  $D$  and  $d_1$  as well as the values of  $A$  and  $d_2$  were found. The possibility of changing the value of  $A$  by the variation of the synthesis conditions without external influence on the samples was shown.

**Keywords:** nanosized h-TiO<sub>2</sub>, aggregate stability, titanium dioxide sols

Уникальность образцов с наночастицами основана на том, что при уменьшении размеров частиц меняются такие свойства веществ (в зависимости от состава), как растворимость, прозрачность, цвет, электропроводность, температура плавления, температура фазовых переходов и др. и появляются новые – (фото)каталитические и сорбционные. Это обусловлено тем, что поверхностные атомы не связаны с соседними атомами, они обладают свободными связями и очень активны. Большое количество поверхностных атомов увеличивает каталитическую активность частиц – способность вещества ускорять химическую реакцию, не вступая в нее. Это качество делает образцы с наночастицами привлекательными для применения. Однако, если активные поверхности никак не защищены, наночастицы быстро объединяются в силу их высокой поверхностной энергии в группы – агрегаты (химически связанные друг с другом частицы) или агломераты (скопление агрегатов, связанных между собой посредством более

слабых сил Ван-дер-Ваальса). Между агрегатами и агломератами существуют переходные состояния, но самое главное – они намного больших, чем наночастицы, размеров, меньшей удельной поверхности, у них теряются преимущества нанобъектов и по сравнению с нанобъектами они менее активны, т.е. у них уменьшается реакционная способность [2].

На рис. 1 представлены основные модели наночастиц.

**1 модель.** Размеры наночастицы ( $N$ ) и области когерентного рассеяния  $D$  совпадают ( $N = D$ ): наночастица состоит только из ядра.

**2 модель.** Размеры  $D$  и  $N$  не совпадают ( $D < N$ ): наночастица состоит из ядра и внешнего слоя (core – shell структура).

**3 модель.** Размеры наночастицы ( $N$ ), кристаллита ( $L$ ) и области когерентного рассеяния (ОКР =  $D$ ) не совпадают ( $N \neq D \neq L$ ). Это связано с дефектной структурой нанобъекта (двойниками, некогерентными границами, малоугловыми областями). Не-

обходимо обратить внимание, что в данной работе области когерентного рассеяния (величина  $D$ ) приравняется к размеру кристаллита ( $D = L$ ).

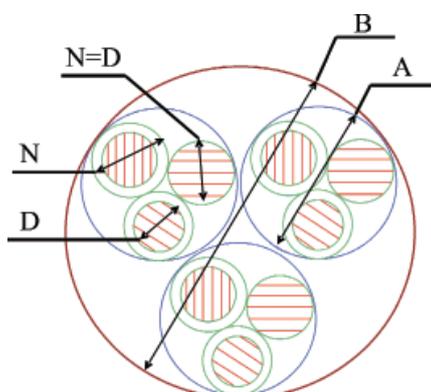


Рис. 1. Схематическое изображение нанобъекта:

$B$  – агломерат,  $A$  – агрегат,  $N$  – наночастица,  $D$  – область когерентного рассеяния (ОКР)

Наночастицы объединяются в агрегаты ( $A$ ) и агрегаты в агломераты ( $B$ ). Еще одной из особенностей агрегации частиц является иерархическое устройство агрегатов: при электронно-микроскопическом изучении становится видно, что имеются как минимум два-три уровня взаимной организации частиц, более крупные ансамбли состоят из более мелких и так далее [1]. В связи с этим появляется необходимость в разрушении агрегатов, что возможно, например, применением ультразвуковой обработки, однако в течение очень небольшого периода времени наночастицы снова агрегируют [1]. Не исключено, что направленное получение заданных размеров частиц в золях позволит варьировать ими и в твердом состоянии, т.е. в скоагулированных и высушенных образцах. Это и послужило мотивацией данной работы – нахождение возможной связи размеров частиц в золях и в образцах с нано- $\eta$ - $\text{TiO}_2$ .

### Материалы и методы исследования

В качестве исходных объектов использовались золи, которые были получены гидролизом в течение  $\tau_{\text{гидр}} = 90$  с водного раствора  $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией  $c_0 = 0,5$  моль/л при варьировании температуры гидролиза ( $t_{\text{гидр}}$ , °C) и времени старения ( $t_{\text{стар}}$ , сутки).

Характеризация золь осуществлялась методом динамического рассеяния света (ДРС) [4] на фотонном анализаторе частиц Zetasizer NanoZS фирмы «Malvern» (Великобритания): диапазон измерений частиц от 0,6 до 6000 нм; рабочий интервал температур – от 2 до 120 °C; угол детектирования рассеянного света 173°; источник света – гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм; мощность источника света 5 мВт. На рис. 2 представлено схематическое изображение частиц на основе диоксида титана в золе.

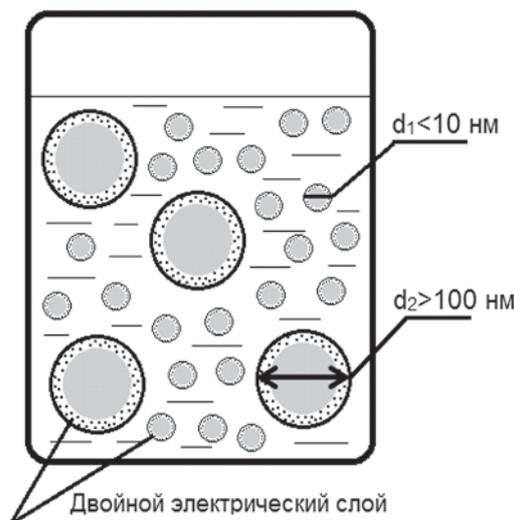


Рис. 2. Схематическое изображение частиц на основе  $\text{TiO}_2$  с бимодальным распределением гидродинамических диаметров

Установлено, что в золях с  $\text{TiO}_2$  присутствуют частицы с бимодальным распределением гидродинамических диаметров (диаметр сферы, испытывающей то же сопротивление среды, что и исследуемая частица) наночастиц с  $d_1 < 10$  нм и их содержанием  $\xi_1 = 8...93\%$  и агрегатов с диаметром  $d_2 > 100$  нм (рис. 3).

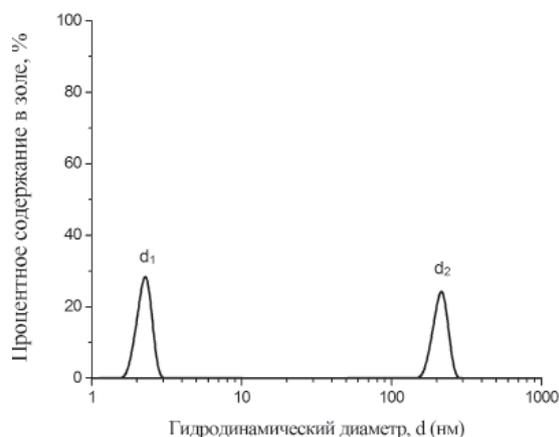


Рис. 3. Статистическое распределение частиц в золях с  $\text{TiO}_2$

Образцы получены коагуляцией зольей 1,3 М водным раствором KCl, отфильтрованы, промыты дважды  $\text{H}_2\text{O}$  и дважды ацетоном ( $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{O}$ ), просушены в сушильном шкафу при температуре 50...60 °C в течение 2 часов.

Образцы с нано- $\eta$ - $\text{TiO}_2$  охарактеризованы методами малоугловой (МУРР; специализированный малоугловой дифрактометр SAXSess,  $\text{CuK}\alpha$ , линейная коллимация, время измерений – 3 мин, съемка на просвет в области углов  $2q = 0...40^\circ$ ; функции распределения частиц и агрегатов частиц по размерам рассчитаны из кривых малоуглового рассеяния в об-

ласти углов  $2q = 0...7^\circ$  с помощью программы GNOM с использованием аппроксимаций формы частиц в виде сфер [5] и широкоуголовой (ШУРР; ДРОН-3, графитовый плоский монохроматор, CuK на дифрагированном пучке в пошаговом режиме: время набора импульсов – 10 с, величина шага –  $0,02^\circ$ ; съемка на отражение в интервале углов  $2...50^\circ 2q$ ) рентгенографии. Размер областей когерентного рассеяния (величина  $D$ , Å) определен по формуле Дебая–Шеррера:  $D = 0,9l/\beta \cos q$ , где  $l$  – длина волны,  $2q \sim 25^\circ$ ,  $b$  – ширина пика на половине высоты), а размер наночастиц (величина  $N$ , нм) и агрегатов (величина  $A$ , нм) – сканирующей электронной микроскопии (СЭМ; микроскоп высокого разрешения JSM 7500F, режим

низкоэнергетических вторичных электронов, энергия первичного пучка – 20 кВ, разрешение – 1 нм).

### Результаты исследований и их обсуждение

Величины  $d_1$ ,  $d_2$  и  $\xi_1$  в золях по-разному зависят от условий процесса: с ростом  $\tau_{\text{гидр}}$  величины  $d_1$  (рис. 4 а) и  $d_2$  (рис. 4 б) увеличиваются, с увеличением  $t_{\text{гидр}}$  и  $c_0$  величина  $d_1$  увеличивается, а  $d_2$  уменьшается; величина  $\xi_1$  увеличивается с ростом величин  $\tau_{\text{гидр}}$ ,  $t_{\text{гидр}}$ ,  $c_0$  и уменьшается с увеличением  $t_{\text{стар}}$ .

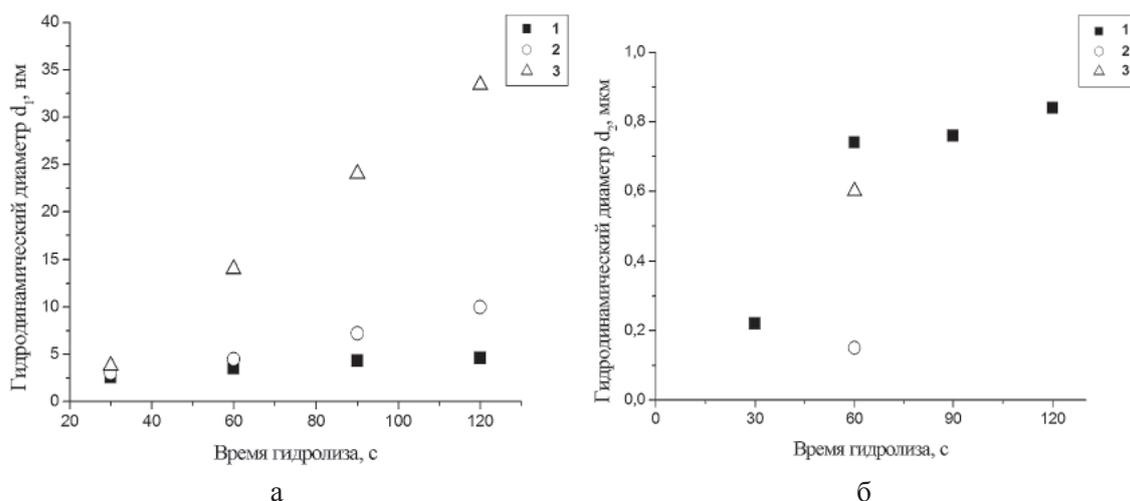


Рис. 4. Зависимость гидродинамического диаметра наночастиц  $d_1$  (а) и агрегатов ( $d_2$ ) (б) от времени гидролиза: 1 –  $t_{\text{стар}} = 1$  суток, 2 –  $t_{\text{стар}} = 12$  суток, 3 –  $t_{\text{стар}} = 30$  суток

Вариация значениями  $t_{\text{гидр}}$  и  $t_{\text{стар}}$  позволила получить золи с разным набором величин  $d_1$ ,  $d_2$  и  $\xi_1$ , в частности (таблица):

ЗОЛЬ 1:  $\tau_{\text{гидр}} = 90$  с,  $t_{\text{гидр}} = 70^\circ\text{C}$ ,  $c_0 = 0,5$  моль/л,  $t_{\text{стар}} = 52$  суток.

ЗОЛЬ 2:  $\tau_{\text{гидр}} = 90$  с,  $t_{\text{гидр}} = 65^\circ\text{C}$ ,  $c_0 = 0,5$  моль/л,  $t_{\text{стар}} = 98$  суток.

ЗОЛЬ 3:  $\tau_{\text{гидр}} = 90$  с,  $t_{\text{гидр}} = 75^\circ\text{C}$ ,  $c_0 = 0,5$  моль/л,  $t_{\text{стар}} = 98$  суток.

#### Характеристики золь и полученных из них образцов с $\eta\text{-TiO}_2$

Характеристика золь	ЗОЛЬ 1	ЗОЛЬ 2	ЗОЛЬ 3
$d_1$ , нм	2,5(2)	5,8(3)	5,8(6)
$\xi_1$ , %	85	93	8
$d_2$ , нм	110(15)	142(20)	2606(100)
Характеристика образцов	Образец 1	Образец 2	Образец 3
$D$ , Å	18,4(1)	21,8(1)	21,4(1)
$N$ , нм	~10...~20*	~10...~20	~10...~20
$A$ , нм	~30...100*	~50...~70	~100...~150

Примечание. \* Разделение на наночастицы –  $N$  и агрегаты –  $A$  условно.

Образцы 1, 2 и 3 получены коагуляцией золь 1, 2 и 3 соответственно (см. таблицу). По результатам, полученным методом МУРР, можно заключить, что наночастиц в образце 1 или нет или их немного. Наличие широких «аморфных» пиков скорее указывает на то, что образец является аморфным, и основ-

ная доля рассеивателей обладает размерами, превышающими разрешение прибора (частицы более 40 нм). Из отсутствия сколь угодно четкого прямолинейного участка на графике Гинье следует вывод о сильной полидисперсности образцов. Таким образом, наноразмерные неоднородности электрон-

ной плотности имеют очень широкое распределение по размерам, и основная их доля представлена частицами с размерами более 60 нм, хотя есть наночастицы и меньшего размера (~20 нм и меньше).

На рис. 5 представлены дифрактограммы образцов 1, 2 и 3 с нано- $\eta$ - $\text{TiO}_2$ , полученных методом ШУРР.

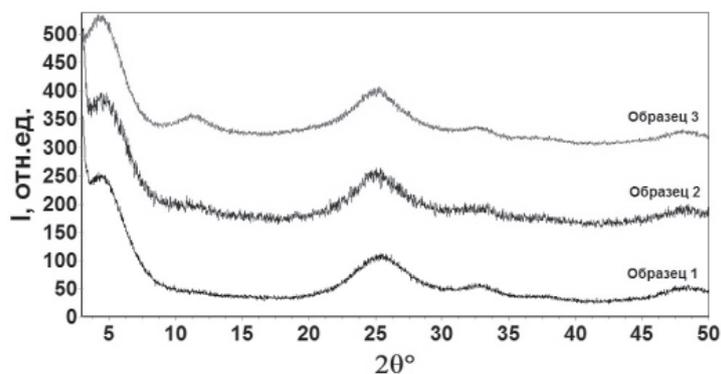
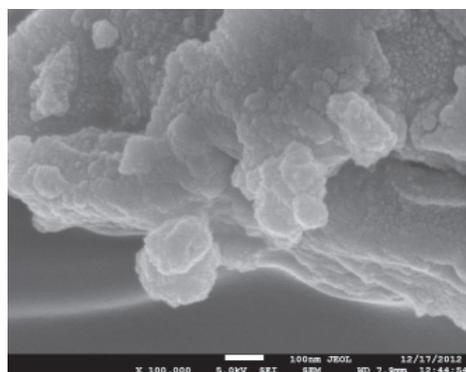


Рис. 5. Дифрактограммы образцов 1, 2 и 3 с нано- $\eta$ - $\text{TiO}_2$

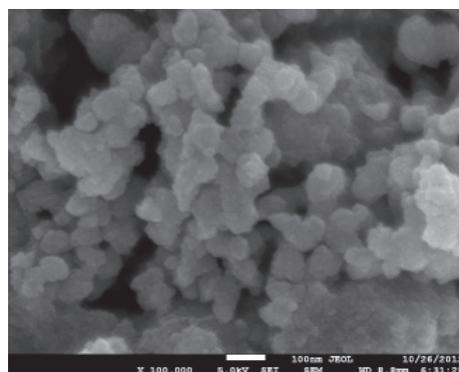
Все образцы содержат фазу со структурой  $\eta$ - $\text{TiO}_2$  (характерные отражения при  $2\theta \sim 5^\circ$ ,  $\sim 25^\circ$ ,  $\sim 33^\circ$ ) [3], а образец 3 дополнительно фазу с  $2\theta \sim 12^\circ$ . Фазовый анализ не позволил по одному отражению уверенно определить примесную фазу, но тем не менее этот пик характерен для фаз  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (в частности,  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (JCPDS № 47-0561),  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (JCPDS № 47-0124),

$\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (JCPDS № 48-1278) и титанатов (в дальнейшем будем называть эту фазу «гидролизный диоксид титана»).

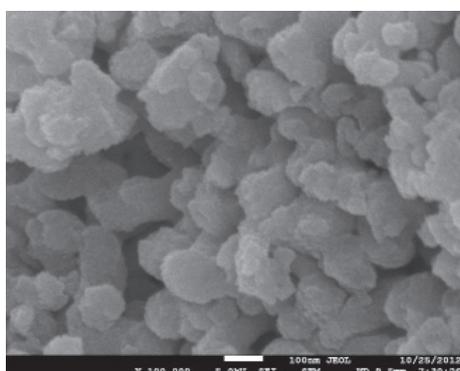
Результаты СЭМ свидетельствуют о присутствии агломератов наряду с агрегатами в образце 1 (рис. 6,а) и подтверждают его полидисперсность (см. таблицу).



а



б



в

Рис. 6. Микрофотографии СЭМ образца 1 (а), образца 2 (б) и образца 3 (в)

Образцы 2 (рис. 6,б) и 3 (рис. 6,в) больше напоминают фрактальные образования с заметно отличающимися размерами агрегатов –  $A$  (см. таблицу), но с их узким распределением по сравнению с образцом 1, и практически одинаковыми размерами наночастиц –  $N$  (см. таблицу).

Из оценочных значений величин областей когерентного рассеяния –  $D$  и сопоставление их с размерами наночастиц –  $N$  (таблица), данных МУРР и ШУРР следует, что в образцах 1–3 большая доля аморфной составляющей ( $N \gg D$ ): наночастица состоит из ядра (ОКР =  $D$ ) и внешнего слоя – модель 2 (напомним, что мы не рассматриваем здесь модель 3) (см. рис. 1), а агрегат состоит из наночастиц и также аморфной прослойки, что подтверждается дифрактограммой образца 3 (см. рис. 5). В последнем образце присутствует аморфный гидролизный диоксид титана, который в образцах 1 и 3, вероятнее всего, рентгеноаморфный.

Таким образом, результаты работы свидетельствуют о том, что  $t_{\text{гидр}}$  не оказывает влияние на величины  $D$  и  $N$  в отличие от  $t_{\text{стар}}$ , причем величины  $D$  и  $d_1$  коррелируют друг с другом, так же как и величины  $A$  и  $d_2$ . Отсюда следует возможность изменять размеры агрегатов в образцах, варьируя условиями синтеза, не применяя внешние воздействия на образцы (например, ультразвуковую обработку), которые могут оказывать отрицательное действие на свойства.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.1621.

#### Список литературы

1. Хасанов О.Л. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов: учебное пособие. – Томск, 2008. – 149 с.

2. Шуленбург М. Наночастицы – крохотные частицы с огромным потенциалом. Возможности и риски // Федеральное министерство образования и научных исследований (BMBF). Отдел «Наноматериалы; новые вещества, 2008. – 69 с.

3. Dadachov M. Novel titanium dioxide, process of making and method of using same// United States Patent Application Publication. US 2006/0171877. 2006.

4. Richtering W., Müller H. Comparison between viscosity and diffusion in monodisperse and bimodal colloidal suspensions // Langmuir 11. – 1995. – Vol. 10. – P. 3699–3704.

5. Svergun D.I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria // J. Appl. Crystallogr. – 1992. – Vol. 25. – P. 495–503.

#### References

1. Khasanov O.L. *The effects of high-power ultrasonic impact on the structure and properties of nanomaterials*, Tomsk, 2008, 149 p.

2. Shulenburg M. *Nanochastitsy – krokhotnye chastitsy s ogromnym potentsialom. Vozможности I riski* [Nanoparticles – tiny particles with great potential. Opportunities and risks]. BMBF, Department «Nanomaterials: new materials», 2008, 69 p.

3. Dadachov M. *United States Patent Application Publication*, US 2006/0171877, 2006.

4. Richtering, W., Müller H. *Langmuir* 11, 1995, Vol. 10, pp. 3699–3704.

5. Svergun D.I. *J. Appl. Crystallogr.*, 1992, Vol. 25, pp. 495–503.

#### Рецензенты:

Киселева Н.Н., д.х.н., зав. лабораторией полупроводниковых материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук, г. Москва;

Самойлович М.А., д.ф.-м.н., профессор, начальник научно-исследовательской лаборатории наноструктур и фотонных кристаллов ОАО ЦНИТИ «Техномаш».

Работа поступила в редакцию 11.01.2013.