

УДК 546.05

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЗОЛЕЙ НА МОРФОЛОГИЮ ОБРАЗЦОВ С НАНО-η-TiO₂

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

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

Для предотвращения процессов агрегации в образцах с наноразмерным h-TiO₂, синтезированным гидролизом сульфата титанила (TiOSO₄·xH₂SO₄·yH₂O), 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-TiO₂ 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-TiO₂, агрегативная устойчивость, золи с диоксидом титана

INFLUENCE OF SOLS PREPARATION ON THE MORPHOLOGY OF THE SAMPLES WITH NANO-η-TiO₂

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

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

To prevent aggregation processes in the samples with nanosized h-TiO₂ which were synthesized by hydrolysis of titanil sulfate (TiOSO₄·xH₂SO₄·yH₂O) 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-TiO₂ 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-TiO₂, 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 ($D = L$).

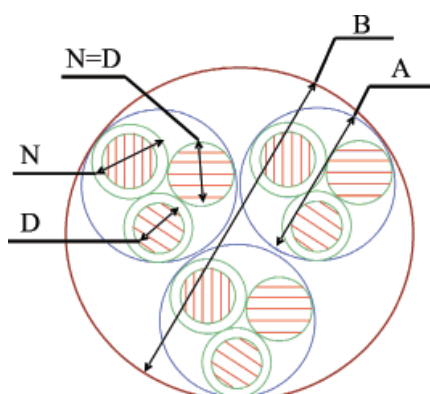


Рис. 1. Схематическое изображение нанобъекта:

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- η - 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.

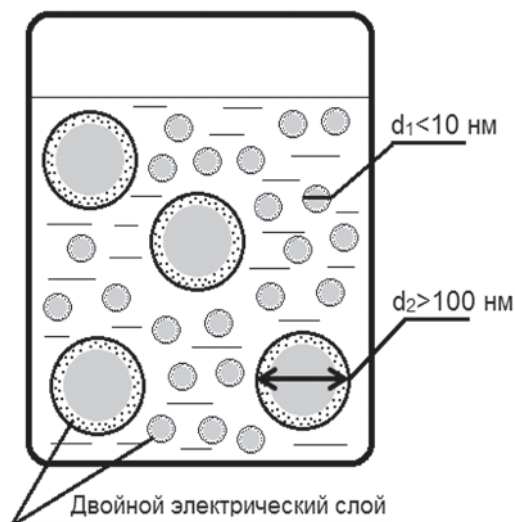


Рис. 2. Схематическое изображение частиц на основе TiO_2 с бимодальным распределением гидродинамических диаметров

Установлено, что в золях с 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).

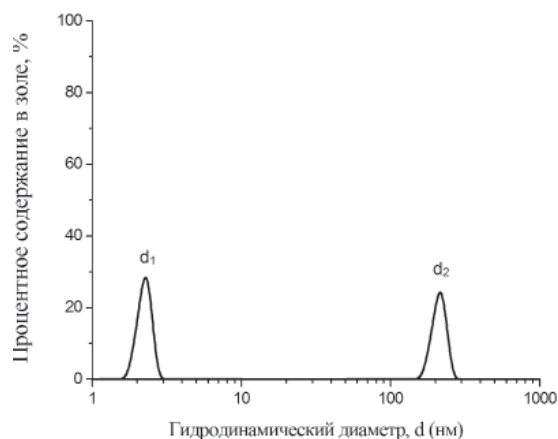


Рис. 3. Статистическое распределение частиц в золях с TiO_2

Образцы получены коагуляцией зольей 1,3 М водным раствором KCl, отфильтрованы, промыты дважды H_2O 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- η - 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 ξ_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 ξ_1 увеличивается с ростом величин $\tau_{\text{гидр}}$, $t_{\text{гидр}}$, c_0 и уменьшается с увеличением $t_{\text{стар}}$.

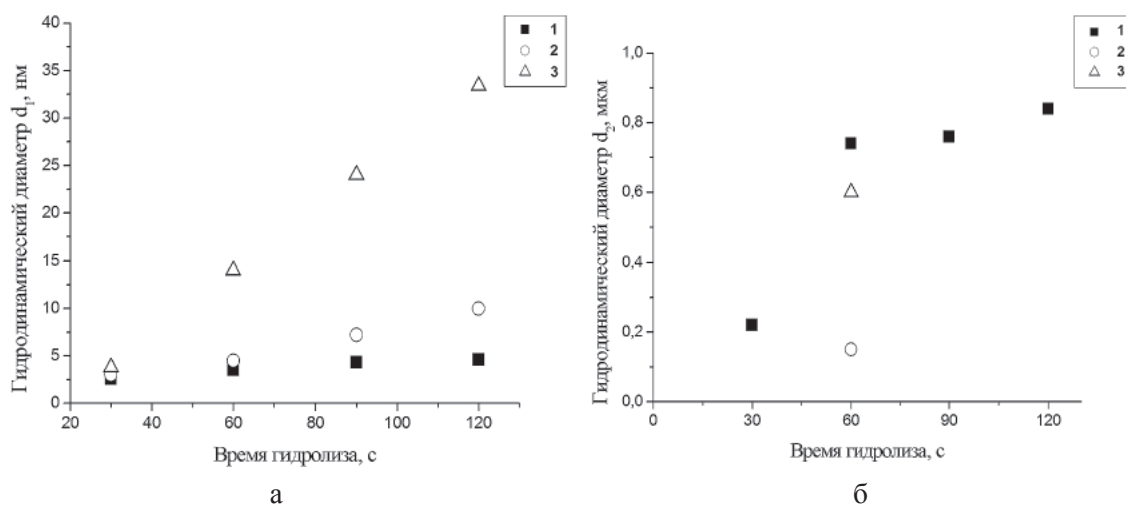


Рис. 4. Зависимость гидродинамического диаметра наночастиц d_1 (а) и агрегатов (d_2) (б) от времени гидролиза: 1 – $t_{\text{стар}} = 1$ суток, 2 – $t_{\text{стар}} = 12$ суток, 3 – $t_{\text{стар}} = 30$ суток

Вариация значениями $t_{\text{гидр}}$ и $t_{\text{стар}}$ позволила получить золи с разным набором величин d_1 , d_2 и ξ_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)
ξ_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- η - TiO_2 , полученных методом ШУРР.

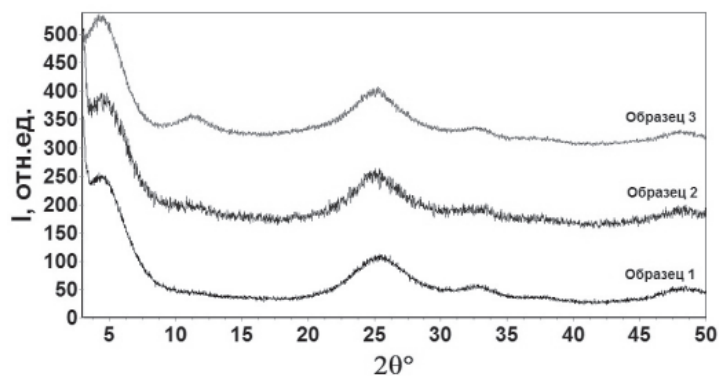
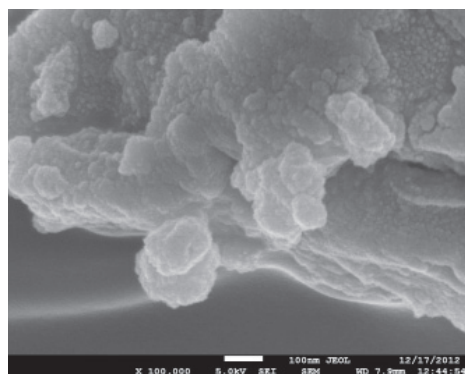


Рис. 5. Дифрактограммы образцов 1, 2 и 3 с нано- η - TiO_2

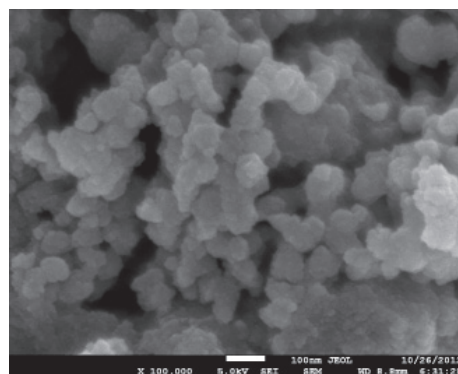
Все образцы содержат фазу со структурой η - TiO_2 (характерные отражения при $2\theta \sim 5^\circ$, $\sim 25^\circ$, $\sim 33^\circ$) [3], а образец 3 дополнительно фазу с $2\theta \sim 12^\circ$. Фазовый анализ не позволил по одному отражению уверенно определить примесную фазу, но тем не менее этот 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), $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \times \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS № 47-0124),

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

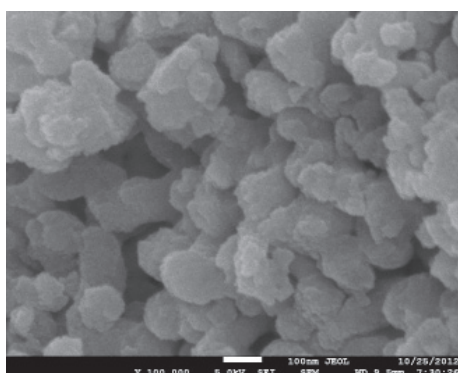
Результаты СЭМ свидетельствуют о присутствии агломератов наряду с агрегатами в образце 1 (рис. 6,а) и подтверждают его полидисперсность (см. таблицу).



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.