

СИНТЕЗ НАНОРОЗМІРНОГО TiO_2 НА ПОВЕРХНІ ПІРОГЕННОГО АЛЮМОТИТАНОКРЕМНЕЗЕМУ

Є.М. Пахлов¹, В.І. Зарко¹, О.В. Гончарук¹, О.І. Оранська¹,
Е. Скварек², В. Януш²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, rexim@ukr.net

²Університет ім. М. Кюрі-Склодовської
пл. М. Кюрі-Склодовської, 3, Люблін 20031, Польща

Методом низькотемпературного гідролізу TiCl_4 та $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ на поверхні високодисперсної системи $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (AST) з наступною термічною обробкою синтезовані нанорозмірні частинки TiO_2 (анатаз, 12-15 нм). Титанвмісні системи досліджені методами рентгенофазового аналізу, вимірювання дзета-потенціалу, ІЧ та фотонної кореляційної спектроскопії. Встановлено вплив природи реагенту та концентрації фази TiO_2 , присутньої на поверхні системи AST, на дисперсність і електроповерхневі властивості синтезованих зразків TiO_2/AST .

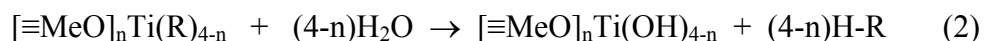
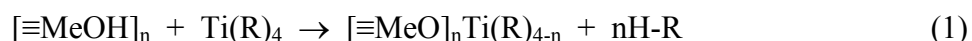
Вступ

Титанвмісні оксидні системи на поверхні яких присутні нанокристалічні частинки діоксиду титану широко застосовуються як фотокаталізатори різноманітних процесів [1-4]. Для синтезу титанвмісних оксидних систем використовують багато різних методів: золь-гель синтез [5], пірогенний синтез [6], метод молекулярного нашарування [7], метод низькотемпературного гідролізу [8] та інші. В роботі [9] нами методом контрольованого низькотемпературного гідролізу TiCl_4 та $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ був синтезований нанорозмірний діоксид титану (анатаз, 9-20 нм) на поверхні пірогенного SiO_2 . Взаємодія реагентів з поверхнею кремнезему відбувалася через поверхневі силанольні групи, які на поверхні пірогенного алюмотитанокремнезему (AST) відсутні. Активними центрами на поверхні AST є гідроксильні групи оксиду алюмінію та місткові бренстедівські центри Al-O(H)-Ti , Al-O(H)-Si та Si-O(H)-Ti [10]. Тому метою даної роботи було визначення здатності різних за хімічною активністю реагентів до формування нанорозмірного TiO_2 на поверхні оксидної системи $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ при відмінній від кремнезему природі активних центрів.

Експериментальна частина

Синтез високодисперсних оксидних систем, які містять TiO_2 , проводили на поверхні пірогенної оксидної системи $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (Al_2O_3 -89% мас., SiO_2 -10% мас., TiO_2 -1% мас. (AST)) методом контрольованого низькотемпературного гідролізу двох різних реагентів: ізопропоксиду Ti(IV) та TiCl_4 . Необхідна кількість реагентів вводилась у реакційний об'єм послідовно – спочатку ізопропоксид або хлорид титану, а потім вода. Кількість ізопропоксиду титану, хлориду титану та води розраховувалась за наведеними схемами (1) і (2) з урахуванням заданої концентрації TiO_2 на поверхні AST, яка мала становити 5, 15 і 30% мас. Маса введеного у реакційний об'єм реагенту визначалась за різницею при зважуванні дозатора до і після введення. За цими даними розраховувалась концентрація TiO_2 в оксидній системі, наведена у таблиці 1. Зразки синтезовані з використанням TiCl_4 позначені в таблиці 1 як AST- TiO_2 -5, 15, 30, а зразки синтезовані з використанням $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ - як AST-Ti-5, 15, 30 (де цифри 5, 15, 30 вказують на кількість фази діоксиду титану на поверхні системи AST).

Кількість реагентів для синтезу зразків розраховувалась з використанням наступних схем:



де Me – Si, Ti, Al; R – OC₃H₇, Cl

Для синтезу використовували TiCl₄ та ізопропоксид Ti(IV) (Ti(OC₃H₇)₄) фірми “Merck”.

Таблиця 1. Фізико-хімічні характеристики синтезованих систем

№	Зразок	Вміст TiO ₂ % мас.*	Стан TiO ₂ за даними рентгенофазового аналізу, розмір кристалітів	S, м ² /г	Примітки
1	AST-Ti-5	5,1	рентгеноаморфний	72	Гідроліз ізопропоксиду Ti(IV)
2	AST-Ti-5(600)	5,1	Анатаз, 14 нм	67	зразок 1 прогрітий при 600 °С, 2 години
3	AST-Ti-15	14,7	рентгеноаморфний	63	Гідроліз ізопропоксиду Ti(IV)
4	AST-Ti-15(600)	14,7	Анатаз, 15 нм	69	зразок 3 прогрітий при 600 °С, 2 години
5	AST-Ti-30	30,0	рентгеноаморфний	124	Гідроліз ізопропоксиду Ti(IV)
6	AST-Ti-30(600)	30,0	Анатаз, 12 нм	68	зразок 5 прогрітий при 600 °С, 2 години
7	AST-TiO ₂ -5	5,7	рентгеноаморфний	54	Гідроліз TiCl ₄
8	AST-TiO ₂ -5(600)	5,7	Анатаз, 14 нм	64	зразок 7 прогрітий при 600 °С, 2 години
9	AST-TiO ₂ -15	18,7	рентгеноаморфний	44	Гідроліз TiCl ₄
10	AST-TiO ₂ -15(600)	18,7	Анатаз, 13 нм	57	зразок 9 прогрітий при 600 °С, 2 години
11	AST-TiO ₂ -30	30,1	рентгеноаморфний	25	Гідроліз TiCl ₄
12	AST-TiO ₂ -30(600)	30,1	Анатаз, 12 нм	71	зразок 11 прогрітий при 600 °С, 2 години
13	AST	1	рентгеноаморфний	78	прогрітий 2 години при 450 °С,

* - розраховані значення

Дифрактограми оксидних систем реєструвались на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінюванні $\text{Cu K}\alpha$. Розміри кристалітів розраховувались за рівнянням Шерера.

Синтезовані зразки досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Для цього наважку зразка змішували з сухим KBr у співвідношенні 1:100 і перетирали у вібраційному млині впродовж 5 хвилин. Потім суміш пресували у прозорі пластинки і записували спектр поглинання на спектрофотометрі SPECORD M80 (Carl Zeiss Jena) у діапазоні $4000\text{-}300\text{ см}^{-1}$. Значення дзета-потенціалу, ефективний діаметр та розподіл частинок за розмірами вимірювали на приладі Malvern-3000.

Синтез проводили у реакторі (чотирьохгорла колба) з перемішувачем. У реактор засипали 50 г зразка високодисперсної оксидної системи AST, який попередньо прогрівали у муфельній печі при температурі $450\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 3-4 годин. У реактор при кімнатній температурі і постійному перемішуванні додавали розраховану кількість ізопропоксиду або хлориду титану і через 1 годину – води. Перемішування реакційної маси проводили впродовж 1,5 годин. Потім реактор нагрівали до температури $100\text{-}110\text{ }^\circ\text{C}$, вмикали компресор для продувки реактора і перемішували реакційну масу ще 1,5 години. Охолодження реактора також проводили продувкою повітрям.

Синтезовану оксидну систему додатково прогрівали при $110\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 2 годин для видалення залишків ізопропілового спирту або HCl . Отриманий зразок поділили на дві частини, одну з яких прогрівали у муфельній печі 2 години при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Таким чином були отримані два зразки з різним ступенем кристалічності TiO_2 на поверхні системи AST.

Склад синтезованих зразків, їх питома поверхня і результати рентгенофазового аналізу оксидних систем, які містять на поверхні TiO_2 , а також середній розмір кристалітів TiO_2 наведені у таблиці 1.

Результати та їх обговорення

Дифрактограми синтезованих оксидних систем TiO_2/AST , вихідних та прогрітих при $600\text{ }^\circ\text{C}$, наведені на рис. 1, 2.

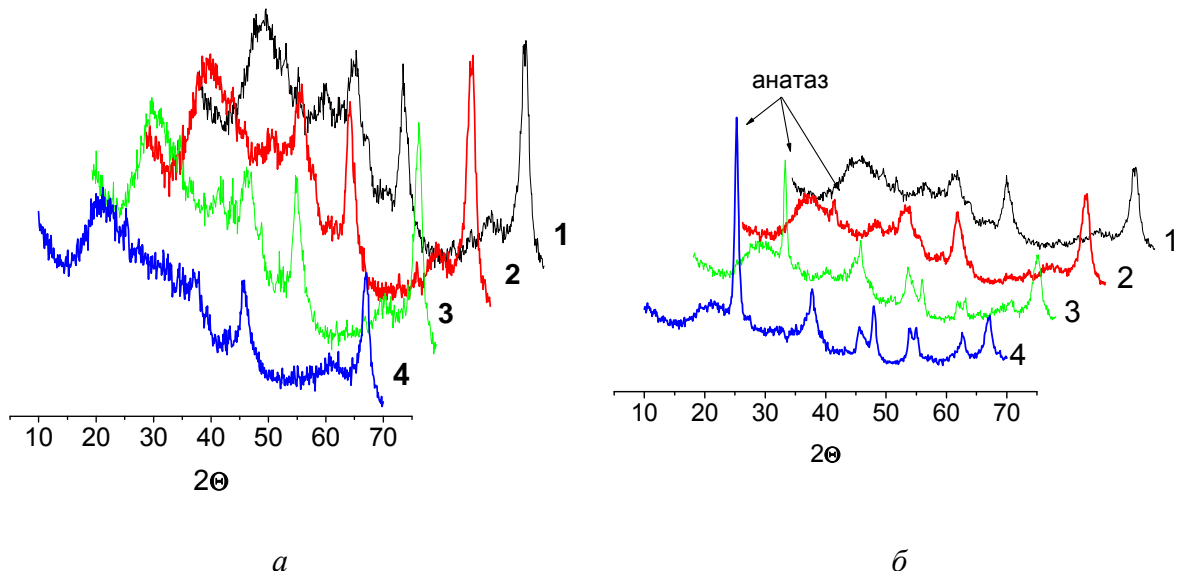


Рис. 1. Дифрактограми високодисперсної системи AST (1) та зразків оксидної системи AST-Ti, синтезованих методом контрольованого гідролізу ізопропоксиду титану, з вмістом TiO_2 (% мас.): 5,1 - (2), 14,7 - (3), 30 - (4), вихідних (а) та прогрітих при $600\text{ }^\circ\text{C}$ (б).

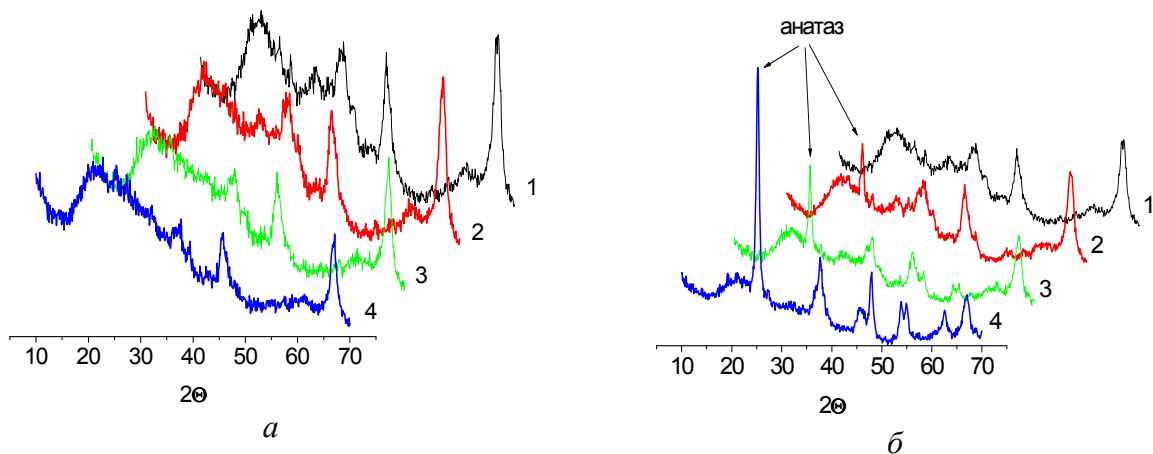


Рис. 2. Дифрактограми високодисперсної системи AST (1) та зразків оксидної системи AST-TiO₂, синтезованих методом контрольованого гідролізу TiCl₄, з вмістом TiO₂ (% мас.): 5,7 - (2), 18,7 - (3), 30,1 - (4), вихідних (а) та прогрітих при 600°C (б).

У вихідних зразках синтезованих систем, як AST-Ti, так і AST-TiO₂ фаза діоксиду титану є рентгеноаморфною – на дифрактограмах спостерігаються тільки рефлекси притаманні кристалічній фазі Al₂O₃ вихідної системи AST (рис. 1а, 2а). Прогрівання зразків при 600 °С протягом двох годин веде до появи в обох системах (AST-Ti та AST-TiO₂) кристалічної фази TiO₂ (анатаз), кількість якої зростає із збільшенням вмісту діоксиду титану на поверхні системи AST (рис. 1б, 2б). Середній розмір кристалітів анатазу для обох синтезованих систем TiO₂/AST складає 12-15 нм (табл.1).

Слід відмітити, що питома поверхня (S) синтезованих систем AST-Ti та AST-TiO₂ зменшується порівняно з поверхнею вихідної системи AST, але при внесенні реагенту у кількості, що відповідає 30% мас. діоксиду титану, спостерігаються суттєві відмінності у змінах S (табл.1) синтезованих систем. При використанні, як реагенту, TiCl₄ питома поверхня системи AST-TiO₂-30 зменшується у 3 рази, що вказує на утворення молекулярного шару діоксиду титану на поверхні частинок системи AST. Цей шар є нестабільним і розпадається під дією температури з утворенням нанокристалів анатазу (можливо за рахунок латеральних взаємодій первинних аморфних частинок TiO₂ (рис. 2б)).

При використанні, як реагенту, Ti(OC₃H₇)₄ питома поверхня системи AST-Ti-30 збільшується у 1,6 рази (табл. 1). Така поведінка величини S вказує на утворення великої кількості малих за розмірами частинок діоксиду титану, які під дією температури також збираються в кристаліти анатазу (рис. 1б). Утворенню малих за розмірами частинок TiO₂ може сприяти менша швидкість гідролізу Ti(OC₃H₇)₄ на поверхні оксидів. Крім того, при вибраній температурі реакції гідроліз ізопропоксиду титану міг проходити з утворенням не тільки оксидних, але й гідроксидних структур на поверхні AST.

Отже в процесі гідролізу TiCl₄ на поверхні системи AST утворюється молекулярний шар діоксиду титану, а процес гідролізу Ti(OC₃H₇)₄ - не веде до утворення такого шару. При використанні обох реагентів частинки аморфного діоксиду титану відразу утворюються на поверхні AST, а нагрівання системи активізує “збирання” цих частинок в кристаліти анатазу. В обох випадках при вибраній концентрації 30% мас. отримані кристалічні частинки анатазу мають розмір 12 нм (табл.1).

ІЧ-спектри високодисперсної системи AST та зразків систем TiO₂/AST, синтезованих з використанням обох реагентів, представлені на рис. 3 та 4.

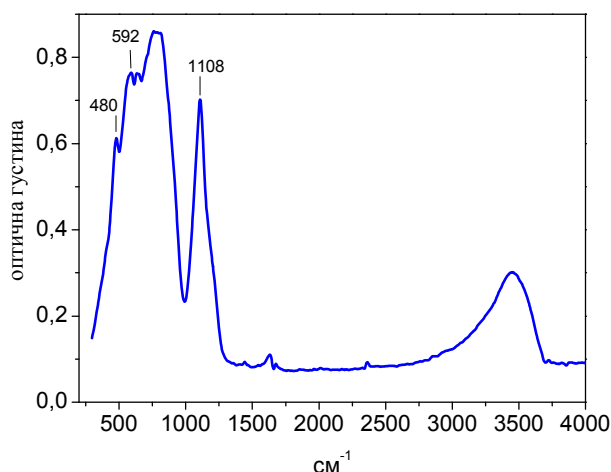


Рис. 3. ІЧ-спектр вихідної системи AST.

В ІЧ-спектрах вихідної системи AST і синтезованих систем AST-Ti і AST-TiO₂ можна виділити смуги деформаційних коливань -ОН (біля 1600см⁻¹) і зв'язаних водневими зв'язками ОН-груп (біля 3400 см⁻¹), які можна віднести до адсорбованої води і поверхневих груп Me-ОН. В ІЧ-спектрах спостерігаються також сильні полоси 1108 см⁻¹ і 800 см⁻¹, характерні для коливань Si-O.

Після проведення реакції гідролізу TiCl₄ або ізопропоксиду Ti(IV) на поверхні системи AST при 100 °С у спектрах можна виявити смугу близько 590 см⁻¹, віднесена нами до коливань Ti-O-Al. Ця смуга спостерігається у зразках з концентрацією TiO₂ 15 і 30 % мас. (рис. 4). При прожарюванні систем AST-Ti та AST-TiO₂ при 600 °С, коли фаза TiO₂ переходить у кристалічну форму, у спектрах спостерігається смуга поглинання 356 см⁻¹, характерна для кристалічної фази TiO₂ - анатазу (рис. 4 в, д, е). В той же час інтенсивність смуги 590 см⁻¹ зменшується, але вона повністю не зникає. Це, можливо, свідчить про те, що частина титаноксидного шару залишається ковалентно зв'язаною з поверхнею матриці AST.

Дані про дослідження електроповерхневих властивостей синтезованих систем AST-Ti та AST-TiO₂, ефективний діаметр і розподіл частинок за розміром для цих систем наведені на рис.5-7 та в таблицях 2, 3. Як можна бачити з рис. 5, рН-залежності ζ-потенціалу для систем AST-Ti та AST-TiO₂ дещо відрізняються: для систем AST-Ti ізоелектрична точка (IEP) практично не змінюється порівняно з IEP вихідної системи AST і не залежить від вмісту TiO₂ на поверхні AST, в той час як для системи AST-TiO₂ вона зміщується в лужну область, причому зміщення тим більше, чим менший вміст TiO₂ у синтезованій системі (див. табл. 2), що може вказувати на присутність гідроксосполук та неповний гідроліз TiCl₄. Після прожарювання при 600 °С значення рН ізоелектричної точки для зразків серії AST-TiO₂ дещо зменшуються (табл.2).

Таблиця 2. Значення рН ізоелектричної точки (IEP) для систем AST-Ti та AST-TiO₂

Концентрація TiO ₂ на AST (% мас.)	IEP (AST-Ti)	IEP (AST-TiO ₂)	IEP (AST-TiO ₂ -600C)
0	9.3		
5	8.9	11	9,3
15	9.2	10.3	8,7
30	8.9	9.5	8,4

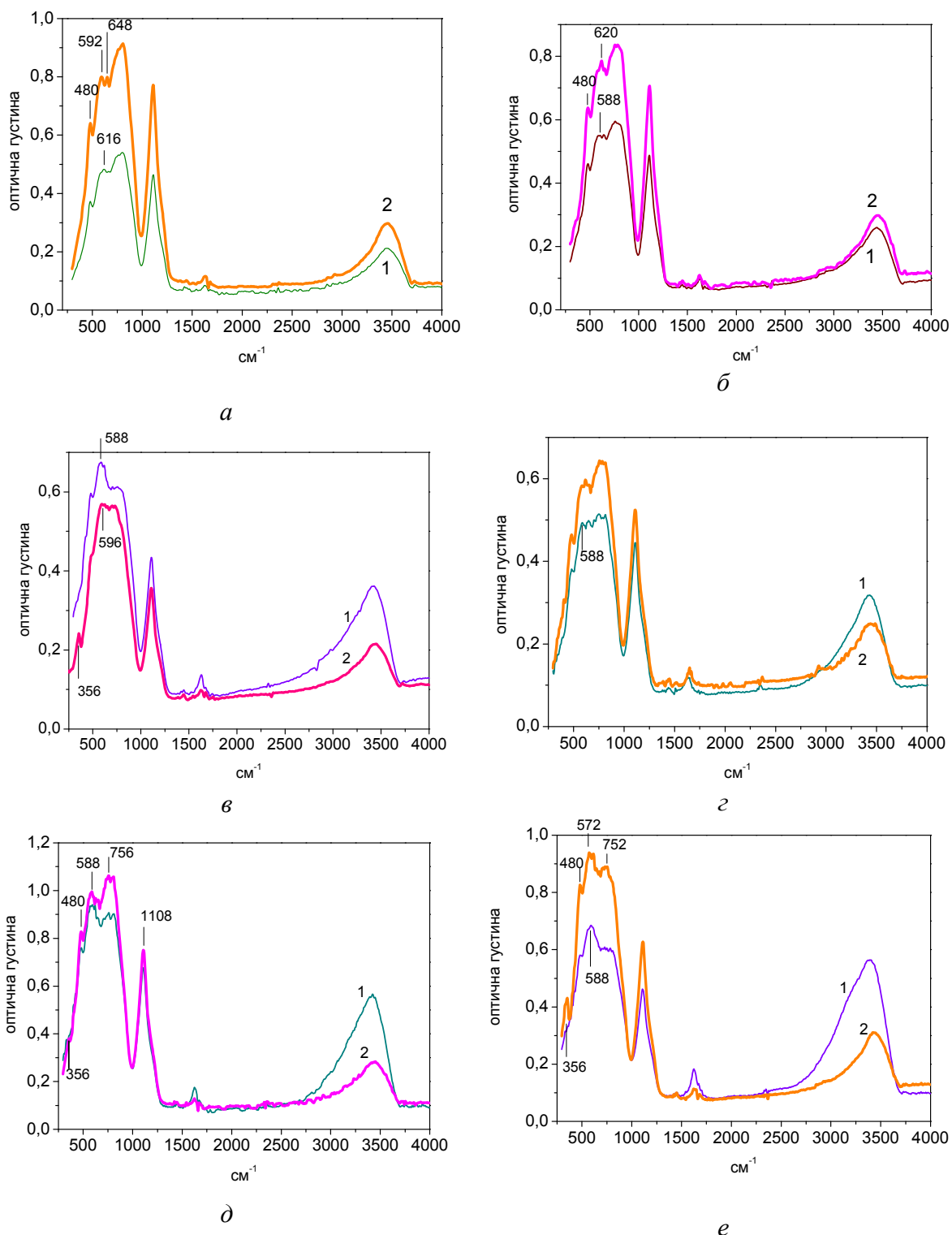


Рис. 4. ІЧ-спектри зразків оксидної системи TiO_2/AST , синтезованих методом контрольованого гідролізу ізопропоксиду титану (серія AST-Ti) із вмістом TiO_2 5,1- (*a*), 14,7- (*б*) і 30 % мас. - (*в*) та гідролізом TiCl_4 (серія AST- TiO_2) із вмістом TiO_2 5,7- (*г*), 18,7- (*д*) та 30,1 % мас. - (*е*); вихідні зразки – (1) та прогріті 2 години при 600 °C – (2).

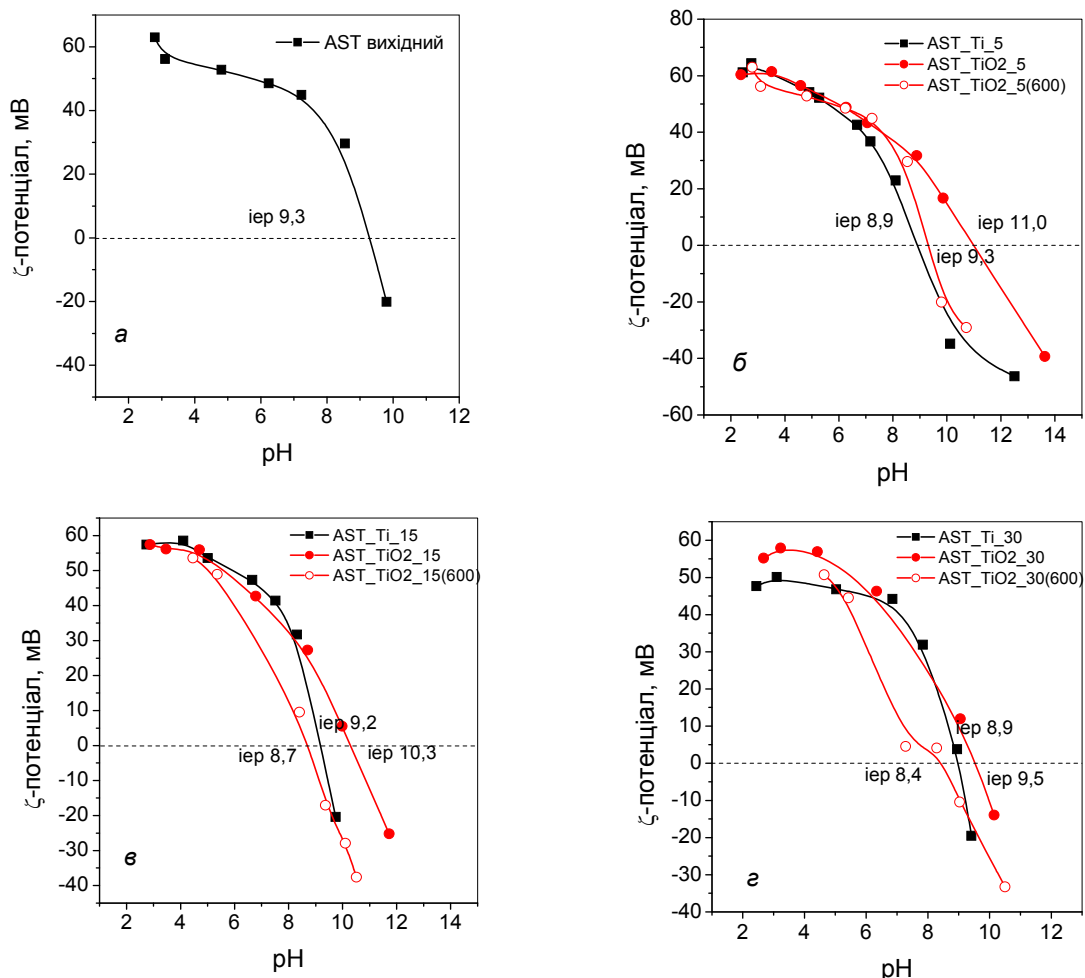


Рис. 5. Залежність ζ -потенціалу від рН для систем AST-Ti та AST-TiO₂: *a* – вихідний пірогенний AST, *б* – зразки з 5 % мас. TiO₂, *в* – зразки з 14,7 % мас. TiO₂, *г* – зразки з 30 % мас. TiO₂

Таблиця 3. Величина ефективного діаметру частинок систем AST-Ti та AST-TiO₂ у водних дисперсіях

Концентрація TiO ₂ на поверхні AST (% мас.)	AST-Ti		AST-TiO ₂		AST-TiO ₂ -600C	
	pH	D _{еф} , нм	pH	D _{еф} , нм	pH	D _{еф} , нм
0	4.8	269.6	4.8	269.6	-	-
5	4.9	260.2	4.9	346.7	5.4	392.4
15	5.0	365	4.7	345.8	5.4	852.3
30	5.0	615	4.4	>5000	5.4	698.1

У водних дисперсіях для обох синтезованих систем AST-Ti та AST-TiO₂ спостерігається тенденція до збільшення ефективного діаметру (D_{еф}) частинок із збільшенням вмісту TiO₂ в системі (табл. 3), що пов'язано зі зміною морфології частинок в процесі синтезу та з ростом рН суспензії (рис. 6). Це відповідає зменшенню позитивного заряду на поверхні оксидних частинок і, відповідно, внеску електростатичної складової розклинюючого тиску, що сприяє агрегації частинок синтезованих систем у водному середовищі.

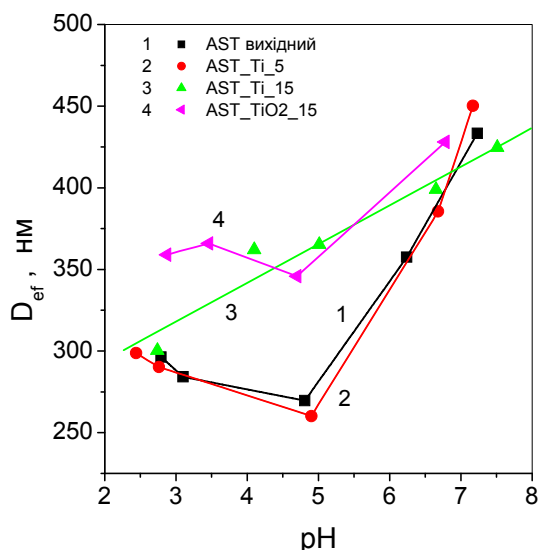


Рис. 6. Залежність ефективного діаметра частинок (D_{ef}) систем AST, AST-Ti та AST-TiO₂ від pH.

Присутність на поверхні системи AST фази діоксиду титану у кількості 5% мас. не впливає на дисперсність системи у водному середовищі (рис.6, криві 1, 2). Проте збільшення кількості фази TiO₂ на поверхні AST вже до 15% мас. веде до збільшення величини D_{ef} незалежно від природи реагента, використаного для синтезу діоксиду титану (рис.6, криві 3, 4). Отже при концентрації фази діоксиду титану на поверхні AST рівній 15% мас. частинки TiO₂ сприяють агрегації часток системи TiO₂/AST, синтезованої при використанні обох реагентів, зменшуючи дисперсність системи в цілому.

Висновки

Методом низькотемпературного гідролізу TiCl₄ та Ti(OC₃H₇)₄ на поверхні високодисперсної системи Al₂O₃/SiO₂/TiO₂ синтезовано нанорозмірний TiO₂ (анатаз, 12-15 нм). Показано, що для систем AST-Ti ізоелектрична точка практично не змінюється порівняно з ІЕР вихідної системи AST і не залежить від вмісту TiO₂ на поверхні AST, в той час як для системи AST-TiO₂ вона зміщується в лужну область. Присутність на поверхні системи AST фази діоксиду титану у кількості 5% мас. не впливає на дисперсність системи у водному середовищі. При концентраціях фази діоксиду титану на поверхні AST рівній 15% мас. частинки TiO₂ сприяють агрегації частинок системи TiO₂/AST, зменшуючи дисперсність системи в цілому при використанні обох реагентів. Процес гідролізу TiCl₄ на поверхні системи AST, на відміну від процесу гідролізу Ti(OC₃H₇)₄, веде до утворення молекулярного шару діоксиду титану. Цей шар є нестабільним і розпадається під дією температури з утворенням нанокристалів анатазу.

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

Література

- Smirnova N., Vorobets V., Linnik O. et al. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ films modified with silver and gold nanoparticles // *Sur. Interface Anal.*–2010.–V.42.–P.1205–1208.
- Woo-Soo Kim, Keun Byoung Yoon, Byeong-Soo Bae. Nanopatterning of photonic crystals with a photocurable silica-titania organic-inorganic hybrid material a UV-based nanoimprint technique // *J. Mater.Chem.*–2005.–V.15.–P.4535–4539.
- Diebold U. The surface science of titanium dioxide // *Surface Science Reports.*–2003.–V.48.– P.53–229.
- Tryba B., Morawski A.W., Inagaki M. Application of TiO₂-mounted activated carbon to the removal of phenol from water // *Appl. Catalysis B: Environmental.*–2003.–V.41.–P.427–433.

5. Khalil K.M.S., Elsamahy A.A., Elanany M.S. Formation and characterization of high surface area thermally stabilized titania/silica composite materials via hydrosis of titanium(IV) tetra-isopropoxide in sols of spherical silica particles.–2002.–V.249.–P.359–365.
6. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Chibowski E. et al. Structure of pyrogenic TiO₂ and TiO₂/SiO₂ and influence of the active surface site nature on interaction with water // J. Colloid Interface Sci.–1997.–V.188, N1.–P.39–57.
7. Зарко В.И., Козуб Г.М., Малков А.А., Малыгин А.А. Влияние титаноксидного слоя на диэлектрические характеристики пирогенного кремнезема // Журн. прикл. химии.–1992.–Т.65, N7.–С.1556–1560.
8. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al. CVD-Titania on fumed silica substrate // J. Colloid Interface Sci.–1998.–V.198, N1.–P.141–156.
9. Пахлов Є.М. Зарко В.І., Гузенко Н.В., Оранська О.І., Скварек Є., Януш В. Синтез нанорозмірного TiO₂ на поверхні високодисперсного кремнезему // Хімія, фізика та технологія поверхні.–2012.–Т.3, N2.–С.192–198.
10. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al. Morphological and structural features of individual and composite nanooxides with alumina, silica, and titania in powders and aqueous suspensions // Powder Technology.–2009.–V.195.–P.245–258.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО TiO₂ НА ПОВЕРХНОСТИ ПИРОГЕННОГО АЛЮМОТИТАНОКРЕМНЕЗЕМА

Е.М. Пахлов¹, В.И. Зарко¹, Е.В. Гончарук¹, Е.И. Оранская¹, Е. Skvarek², W. Janusz²

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, pexim@ukr.net*

²*Университет им. М. Кюри-Склодовской,
пл. М. Кюри-Склодовской, 3, Люблин, 20031, Польша*

Методом низкотемпературного гидролиза TiCl₄ и Ti(OC₃H₇)₄ на поверхности высокодисперсной системы Al₂O₃/SiO₂/TiO₂ (AST) с последующей термической обработкой синтезированы наноразмерные частицы TiO₂ (анатаз, 12-15 нм). Синтезированные титансодержащие системы исследованы методами рентгенофазового анализа, измерения дзета-потенциала, ИК и фотонной корреляционной спектроскопии. Установлено влияние природы реагента и концентрации находящейся на поверхности системы AST фазы TiO₂ на дисперсность и электроповерхностные свойства синтезированных систем TiO₂/AST.

SYNTHESIS OF NANOSIZED TiO₂ ON AL₂O₃/SiO₂/TiO₂ SURFACE

E.M. Pakhlov¹, V.I. Zarko¹, E.V. Goncharuk¹, O.I. Oranska¹, E. Skvarek², W. Janusz²

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, pexim@ukr.net*

²*Maria Curie-Sklodowska University, sq. Marie Curie-Sklodowska, 3, Lublin, 20031, Poland*

TiO₂ nanoparticles have been synthesized via low temperature hydrolysis of TiCl₄ and Ti(OC₃H₇)₄ at fumed Al₂O₃/SiO₂/TiO₂ (AST) surface with subsequent calcination at 600 °C. The properties of the obtained oxide systems have been examined by application of XRD, zeta-potential measurement, IR and the photon correlation spectroscopy. The impacts exerted by different kinds of precursors (1) and TiO₂ concentration (2) on average particle size and electrokinetic properties of the synthesized TiO₂-containing AST-systems in water medium have been established.