

Влияние анионов, стабилизирующих золи, при синтезе порошков высокодисперсного диоксида титана и 3D-нанокompозитов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ *

© С.Н. Ивичева, Ю.Ф. Каргин, С.В. Куцев, Л.И. Шворнева, Г.Ю. Юрков

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Россия

E-mail: ivitcheva@mail.ru

Исследовано влияние анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-), стабилизирующих золь-гель-синтез высокодисперсного диоксида титана, на процесс кристаллизации и фазового перехода TiO_2 при дегидратации. Влияние размерного фактора на фазовый состав TiO_2 в нанокompозитах $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ изучено с использованием трехмерной опаловой матрицы в качестве комплекса нанореакторов для золь-гель синтеза $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Показана возможность расширения области существования термодинамически метастабильной модификации TiO_2 (анатаза) до температур 1100°C за счет изменения условий золь-гель-синтеза $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 10-08-00608-а, 12-02-00563-а).

1. Введение

Диоксид титана широко используется как материал для газовых сенсоров [1], диэлектрической керамики, как белый пигмент в красителях, в области фотокатализа [2]. Диоксид титана применяют не только в виде индивидуального соединения, но и как покрытие, которое наносят на пористые оксидные матрицы (мезопористый SiO_2) и стекла для увеличения удельной поверхности материала, достижения механической прочности, повышения термической устойчивости определенных кристаллических модификаций и увеличения селективности получаемых на его основе каталитических материалов. Известно, что активность в фотостимулированных каталитических реакциях проявляет диоксид титана, находящийся в определенной кристаллической модификации или контролируемой смеси кристаллических фаз [3].

В качестве отражающего слоя пленки TiO_2 применяют для повышения химической стойкости стекол, а также используют в составе гидрофобных и многослойных просветляющих покрытий микроминиатюрных и оптических изделий [4,5].

Для синтеза высокодисперсного диоксида титана в виде порошков, тонких пленок широкое распространение получили методы „мягкой химии“, связанные с термическим разложением растворов солей [6], позволяющие получать разные кристаллические модификации диоксида титана. Основным недостатком термического разложения солей является высокая агрегированность получаемого продукта, для устранения которого используют распылительную и криогенную сушку [7], гидротермальные установки и сверхкритические параметры, ультразвуковое и микроволновое воздействие [8,9].

Одним из признанных методов, позволяющих получать оксидные композиты с требуемыми свойствами, является золь-гель-метод [10]. В качестве реагентов в

данном методе, как правило, используют различные алкоголяты титана, гидролитическое разложение которых при взаимодействии с водой приводит к последовательному формированию сначала золя, а затем геля гидроксида титана. Термическая обработка приводит к дегидратации и разложению гидроксида с образованием высокодисперсного порошка оксида титана определенных кристаллических форм.

При кажущейся простоте и универсальности схемы золь-гель-процесса свойства получаемого оксидного материала оказываются весьма чувствительными к выбору исходных реагентов, их соотношению и условиям проведения реакций на всех его этапах.

Закономерностям процессов, приводящих к формированию метастабильных фаз TiO_2 при атмосферном давлении, в настоящее время уделяется особое внимание. При обычных условиях термодинамически стабильной кристаллической модификацией TiO_2 является рутит, в то время как анатаз метастабильен и переходит в рутит при температуре 400°C [11,12]. Существует два подхода, объясняющих возможность образования термодинамически метастабильных модификаций при низких температурах. Один основан на предположении, что ключевую роль в стабилизации метастабильных фаз диоксида титана играет размерный фактор (величина избыточной поверхностной энергии) [13]. По данным [14,15] анатаз обладает большей термодинамической стабильностью по сравнению с рутилом, когда размер частиц TiO_2 не превышает 35 nm.

В основе другой модели лежит предположение о стабилизации термодинамически метастабильных модификаций TiO_2 за счет ионов, присутствующих в среде, в которой проводится синтез диоксида титана [15,16].

Влияние размерного фактора, обусловленного ограниченным пространством пор опаловой матрицы (ОМ), которые не превышают 80 nm, как нанореакторов процесса при получении упорядоченного нанокompозита ОМ/ TiO_2 было исследовано нами ранее [15]. Кроме того,

* Доклад на Всероссийской молодежной конференции „Опалоподобные структуры“ (Санкт-Петербург, 23–25 мая 2012 г.)

в работе показаны различия в фазовом составе порошков и композитов при использовании нейтрального золя гидратированного диоксида титана и золя, стабилизированного соляной кислотой.

Целью настоящей работы является сравнительное исследование влияния на фазовые превращения в порошках и нанокompозитах $TiO_2 \cdot nH_2O$ на основе упорядоченных OM разных анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) при стабилизации золей соляной, серной и азотной кислотами в одинаковых мольных соотношениях в процессе синтеза высокодисперсного диоксида титана.

2. Эксперимент

Высокодисперсные порошки диоксида титана синтезировались золь-гель-методом из золей гидратированного диоксида титана, стабилизированных азотной, соляной или серной кислотами. Образцы нанокompозитов OM/ TiO_2 получали введением золей в пространство пор синтезированной ранее OM с размером частиц SiO_2 280 nm в аналогичных условиях.

Золь-гель-процесс с участием тетраэтоксититана или алкоксида титана $Ti(OR)_4$, где OR — этоксигруппа, может рассматриваться как двухстадийная неорганическая полимеризация. Процесс инициируется гидролизом алкоксигруппы, что приводит к образованию этилового спирта и гидроксильных металлических центров. Затем происходит трехмерное распространение этого процесса и образование оксиполимеров. $Ti(OR)_4$ обладает хорошей реакционной способностью в процессах гидролиза, поэтому скорость полимеризации часто контролируется кислотным катализатором, замедляющим процесс образования $TiO_2 \cdot nH_2O$, что очень важно для получения композитных материалов.

Золи с частицами $TiO_2 \cdot nH_2O$ получали гидролизом $Ti(OC_2H_5)_4$ в водно-спиртовой среде при каталитическом действии различных кислот. Для приготовления устойчивых концентрированных (до 25% в пересчете на TiO_2) кислых (pH=2) золей были использованы тетраэтоксититан (Merck), этиловый и изопропиловый спирты, дистиллированная вода и азотная, соляная и серная кислоты в мольных соотношениях $Ti(OC_2H_5)_4 : C_2H_5OH (C_3H_7OH) : H_2O : H_nX_m$ (где $X=Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-$), равных 1:2:(3–4):(0.1–1). Золи были устойчивы в течение 4 суток — время, достаточное для полного пропитывания образцов OM толщиной до 1 см. После этого в зависимости от молярных соотношений компонентов золи могли превращаться в полимерный гель или суспензию. Гелеобразные белые осадки гидратированного оксида титана, которые выпадали из растворов, подвергались тем же технологическим приемам и температурной обработке, что и композиты на основе OM, для сравнения их фазового состава с составом частиц TiO_2 , образовавшихся в опаловой матрице.

Полученные композитные материалы и порошки гидратированного TiO_2 подвергали старению при комнат-

ной температуре (T_r), высушивали на воздухе при 100–300°C со скоростью нагревания 10°C/h и выдержкой до 10 h. Высокотемпературный отжиг проводили при температурах 450, 550, 650, 750 и 1100°C в течение 5 h.

Синтезированные нанокompозиты OM/ TiO_2 и порошки TiO_2 исследовались методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на термоанализаторе STA 409 Luxx „Netzsch“, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром (МС). Рентгенофазовый анализ образцов (РФА) проводился на дифрактометре XRD 6000 „Shimadzu“. Морфология и структурные особенности образцов изучались с помощью сканирующей (СЭМ), просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального микроанализа на микроскопах JEM-100B фирмы JEOL и LEO-1420. Площадь удельной поверхности и пористость определялись методом капиллярной адсорбции азота на адсорбционно-структурном анализаторе TriStar 3000.

3. Обсуждение результатов

Для высокодисперсных порошков TiO_2 , полученных из золей, стабилизированных разными кислотами, и в их отсутствие приняты следующие условные обозначения: TiO_2-0 — без стабилизирующего золь-иона (нейтральный золь), TiO_2-Cl — стабилизированный соляной кислотой, TiO_2-N — азотной кислотой, TiO_2-S — серной кислотой.

Нанокompозиты состава OM/ TiO_2 (условные обозначения OM/ TiO_2-0 , OM/ TiO_2-Cl , OM/ TiO_2-N , OM/ TiO_2-S) были получены в результате однократного заполнения пустот OM теми же зольями, стабилизированными разными кислотами. Композит OM/ TiO_2-0 был получен пропиткой опаловой матрицы $Ti(OC_2H_5)_4$ с последующим гидролизом тетраэтоксититана в порах OM в водно-спиртовой среде. Формирование и старение золей $TiO_2 \cdot nH_2O$, стабилизированных разными анионами, и золей в пустотах OM проходило при комнатной температуре в аналогичных условиях.

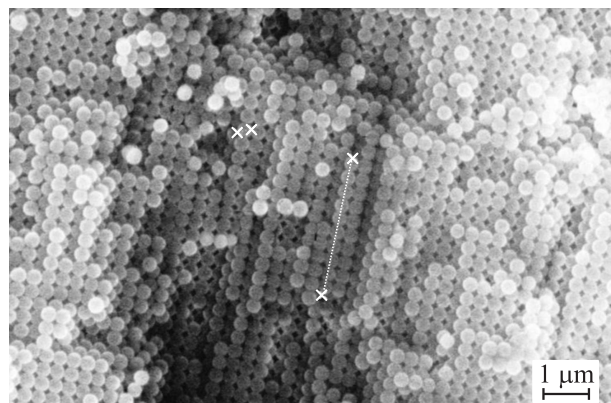


Рис. 1. СЭМ-изображение тонкого скола опаловой матрицы.

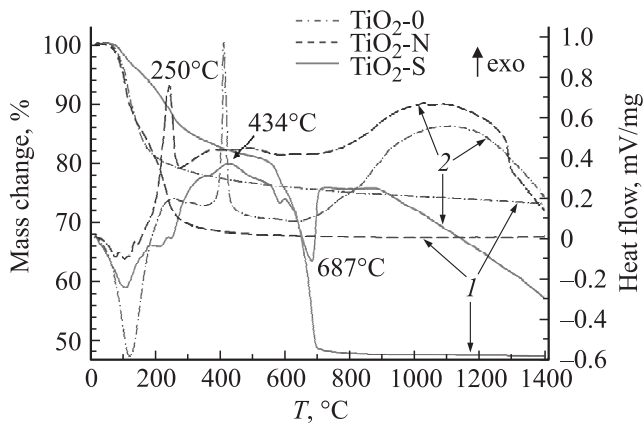


Рис. 2. Результаты ДТА в режимах ТГ/ДСК высокодисперсных порошков $\text{TiO}_2\text{-0}$, $\text{TiO}_2\text{-N}$ и $\text{TiO}_2\text{-S}$. Линии 1 — ТГ, линии 2 — ДСК.

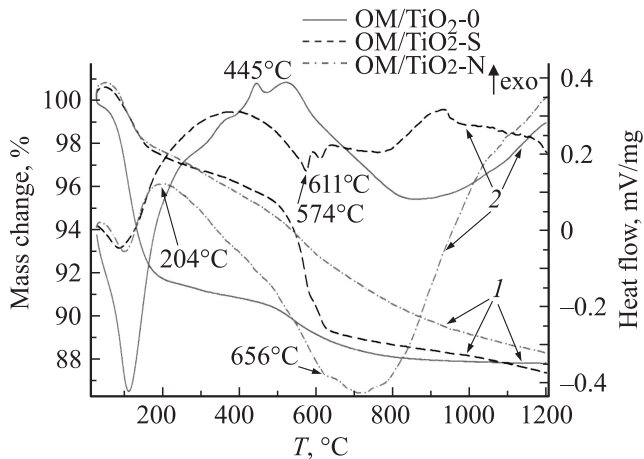


Рис. 3. Результаты ДТА в режимах ТГ/ДСК нанокмозитов $\text{OM/TiO}_2\text{-0}$, $\text{OM/TiO}_2\text{-N}$ и $\text{OM/TiO}_2\text{-S}$. Линии 1 — ТГ, линии 2 — ДСК.

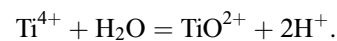
Опаловая матрица представляла собой упорядоченный трехмерный массив из монодисперсных глобул аморфного диоксида кремния диаметром 280 nm. Удельная поверхность ОМ составляла около $10 \text{ m}^2/\text{g}$, эффективная пористость 45%. На рис. 1 представлена электронная микрофотография плотнейшей кубической упаковки ОМ.

Все образцы порошков и композитов после высушивания на воздухе при T_r оставались рентгеноаморфными. Кристаллизация TiO_2 в порошках и композитах началась при разных температурах.

Для сравнения на рис. 2, 3 показаны результаты дифференциального термического анализа (ДТА) в режимах ТГ/ДСК на воздухе для порошков TiO_2 , синтезированных на основе золь-гелей, стабилизированных разными кислотами, и композитов OM/TiO_2 . Характер ДСК-кривых порошков и композитов в режиме программируемого нагрева зависит от способа их получения, соотношения компонентов, используемых в золь-гель-методе, и

присутствия стабилизирующего золь-иона. Все порошки и композиты в случае ДСК характеризуются разным набором эндотермических и экзотермических эффектов, наблюдаемых в разных температурных интервалах. И если эндо-эффекты, связанные с последовательной дегидратацией, находятся в интервале $50\text{--}200^\circ\text{C}$, то переход из аморфного состояния в кристаллическое для TiO_2 в порошках и композитах заметно различается.

Процессы разложения при температурном воздействии гидратированных осадков (гелей) на основе $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, стабилизированных разными кислотами, носят многостадийный характер (рис. 4). По данным ТГА и РФА после каждого этапа температурной обработки разложение связано с образованием различных полимерных форм не только гидратированных комплексов титана, но и оксосолей, как в случае с $\text{TiO}_2\text{-S}$ (рис. 4, *c, d*) и, возможно, для $\text{TiO}_2\text{-N}$ (рис. 4, *a, b*). Видимо, основные свойства гидроксида Ti(IV) выражены сильнее кислотных, это ведет к образованию двухвалентного катиона титанила (TiO^{2+}) по схеме



Многие соли титана и его аналогов являются производными именно этих радикалов, а не Ti^{4+} [17]. Хотя они легко гидролитически разлагаются водой, при T_r гидратированные оксосоли довольно устойчивы.

После сушки и термической обработки до 250°C , согласно данным РФА, образцы порошков оставались рентгеноаморфными. Появление кристаллических фаз фиксируется после выдержки образцов, стабилизированных соляной кислотой, и нейтрального геля без стабилизирующего иона при 300°C в течение 5 h. Кристаллизация порошка, полученного из золя, стабилизированного азотной кислотой, наблюдается при температуре 250°C , а образца, стабилизированного серной кислотой, — выше 400°C . Однако для порошка $\text{TiO}_2\text{-N}$ это, вероятно, связано с разложением оксонитрата титана, который при дальнейшем нагревании при 300°C в течение 5 h переходит в высокодисперсный кристаллический TiO_2 (площадь удельной поверхности $S_s = 250 \text{ m}^2/\text{g}$), причем в виде смеси двух кристаллических модификаций: анатаза и рутила. В присутствии серной кислоты при температурной обработке до 300°C отмечено обугливание спиртов, входящих в состав золя, вследствие сильного окислительного воздействия серной кислоты и получение черного, чрезвычайно гигроскопичного рентгеноаморфного порошка. Порошок $\text{TiO}_2\text{-S}$ после выдержки в течение 5 h при 400°C по данным РФА представлял собой сульфат титанила. По данным ТГА и МС-анализа эндотермические эффекты, связанные с последовательной дегидратацией всех порошков, находятся в интервале $50\text{--}200^\circ\text{C}$. Переход из аморфного состояния в кристаллическое для $\text{TiO}_2\text{-N}$ и $\text{TiO}_2\text{-0}$ характеризуется экзотермическими эффектами при 250 и 422°C соответственно (рис. 2, 4). Первый, очевидно, связан с разложением оксонитрата титана (нитрата титанила), а

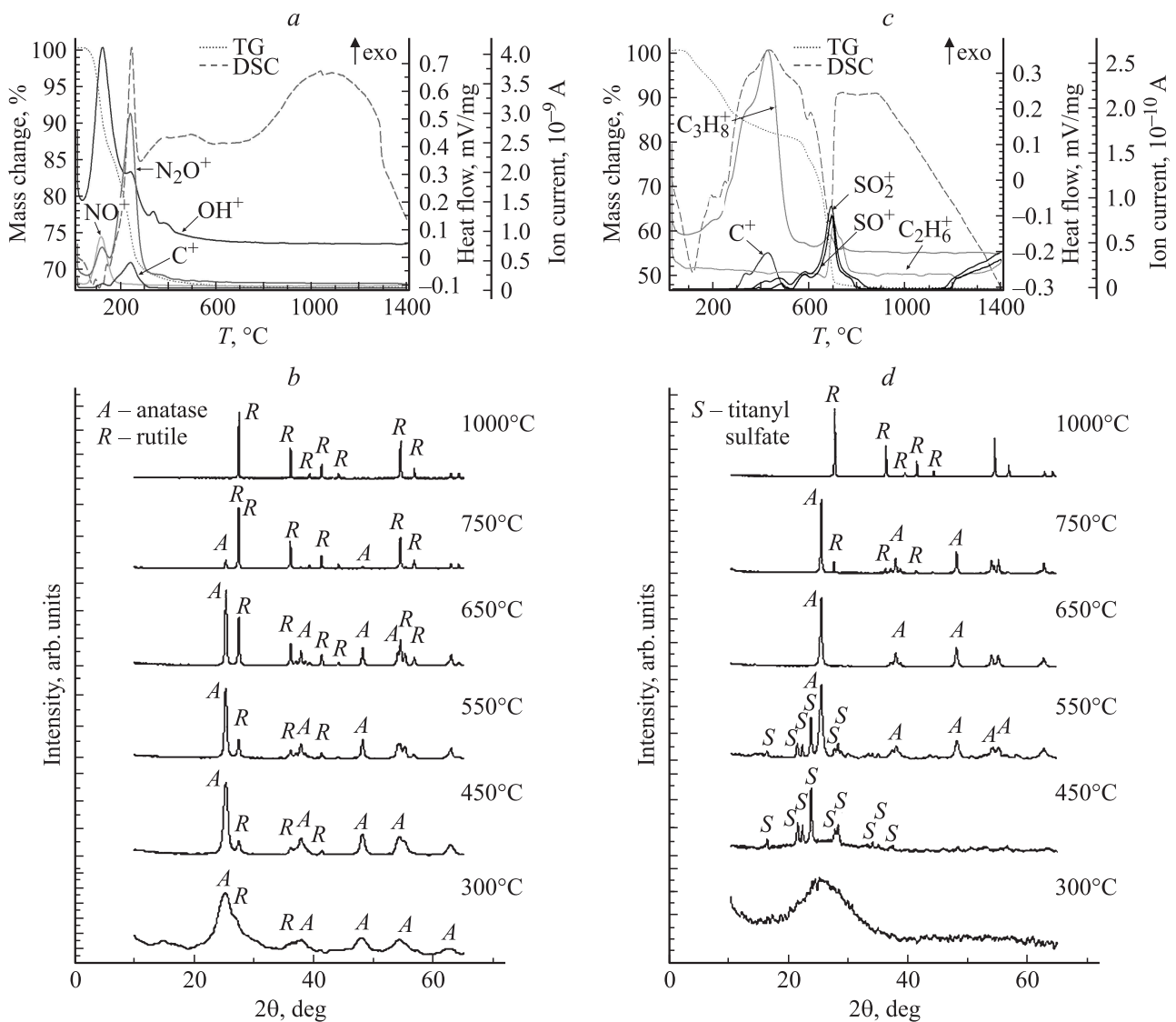


Рис. 4. Результаты ДТА в режимах ТГ/ДСК и МС-анализа газовой фазы (a, c) и РФА (b, d) образцов высокодисперсных порошков $\text{TiO}_2\text{-N}$ (a, b), $\text{TiO}_2\text{-S}$ (c, d) после каждого этапа термической обработки.

второй — с кристаллизацией аморфного порошка в TiO_2 со структурой анатаза. Для порошка $\text{TiO}_2\text{-S}$ четко прослеживаются размытый экзо-эффект при 434°C , который можно связать с кристаллизацией водного сульфата титанила, и два эндо-эффекта в интервале $590\text{--}700^\circ\text{C}$. Эндо-эффекты обусловлены последовательными реакциями разложения сульфата титанила, что подтверждается данными МС-анализа и РФА после каждого этапа термообработки (рис. 4, c, d).

По данным ТГА/МС образцы порошков TiO_2 содержат сорбированную и химически связанную воду, удаляющуюся при $50\text{--}200$ и $200\text{--}300^\circ\text{C}$ соответственно, а также хемисорбированные нитрат-ионы и хлорид-ионы, удаляющиеся преимущественно при $200\text{--}400^\circ\text{C}$. Разложение сульфата титанила по данным РФА начинается только после выдержки образца при 600°C . Следует отметить высокий ступенчатый фон органического компонента

(C^+ и C_3H_8^+) для $\text{TiO}_2\text{-S}$ в интервале $300\text{--}700^\circ\text{C}$, очевидно связанный с образованием сложных органических комплексов с сульфатом титанила.

Суммарная потеря массы практически не зависит от стабилизирующего аниона в исходных золях с азотной, соляной кислотами и в нейтральном золе и составляет $25\text{--}30\%$. При стабилизации золя серной кислотой потеря массы значительно увеличивается (до 50%), вероятно из-за высокой гигроскопичности полученного геля.

По данным РФА не все образцы порошков, полученные из гелей, стабилизированных разными кислотами, начинают кристаллизоваться в однофазный диоксид титана с кристаллической структурой анатаза, а в зависимости от стабилизирующего золь-иона могут изначально образовывать смесь TiO_2 двух полиморфных модификаций (анатаза и рутила). В табл. 1 приведен фазовый состав порошков после каждого этапа темпе-

Таблица 1. Фазовый состав порошков TiO₂ после каждого этапа температурной обработки в зависимости от стабилизирующего золь-иона

T °C	TiO ₂ -0			TiO ₂ -Cl			TiO ₂ -N			TiO ₂ -S			
	D _{CSR} , nm (±10%)		Соотношение фаз A/R	D _{CSR} , nm (±10%)		Соотношение фаз A/R	D _{CSR} , nm (±10%)		Соотношение фаз A/R	D _{CSR} , nm (±10%)			Соотношение фаз S/A/R
	A	R		A	R		A	R		S	A	R	
300	10.0	—	1:0	10.5	21.0	3:2	4.4	4.5	2:1	Аморфный	—	—	—
450	16.5	—	1:0	17.5	28.4	5:2	11.2	17.1	5:1	22.1	—	—	1:0:0
550	23.5	35.0	10:1	22.4	41.2	5:2	20.0	24.5	3:1	29.0	16.3	—	1:1:0
650	35.0	40.0	1:1	36.3	75.0	2:1	29.0	37.8	10:7	—	26.3	—	0:1:0
750	—	47.0	1:10	—	113	0:1	37.3	40.5	1:7	—	35.3	56.7	0:7:1
1100	—	59.0	0:1	—	He опр.	0:1	—	60.7	0:1	—	—	75.6	0:0:1

Примечание. A — TiO₂ в кристаллической фазе анатаза, R — TiO₂ в кристаллической фазе рутила, S — сульфат титанила. Прочерк означает, что фаза отсутствует. Площадь удельной поверхности S_г порошков после кристаллизации при 300 °C составляет 50 ± 2, 93 ± 5 и 250 ± 10 м²/г для TiO₂-0, TiO₂-Cl, TiO₂-N соответственно. Порошок TiO₂-S после кристаллизации при 300 °C гигроскопичен, после кристаллизации при 650 °C S_г для него составляет 285 ± 10 м²/г.

Таблица 2. Фазовый состав композитов OM/TiO₂ после каждого этапа температурной обработки

T °C	OM/TiO ₂ -0			OM/TiO ₂ -Cl			OM/TiO ₂ -N			OM/TiO ₂ -S			
	D _{CSR} , nm (±10%)		Соотношение фаз A/R	D _{CSR} , nm (±10%)		Соотношение фаз A/R	D _{CSR} , nm (±10%)		Соотношение фаз A/R	D _{CSR} , nm (±10%)			Соотношение фаз S/A/R
	A	R		A	R		A	R		S	A	R	
300	3.0	—	1:0	6.0	6.0	10:1	—	—	—	—	—	—	—
450	6.0	—	1:0	8.2	8.0	10:1	4.9	—	1:0	14.2	—	—	1:0
550	8.8	—	1:0	9.9	10.0	10:1	11.2	—	1:0	—	14.0	—	1:0
650	9.0	—	1:0	10.0	13.0	7:1	18.7	33.6	10:1	—	14.5	—	1:0
750	14.0	—	1:0	16.0	22.0	6:1	25.6	36.3	7:1	—	17.3	—	1:0
1200	23.0	23.5	10:1	22.5	24.0	5:1	40.8	45.4	5:1	—	20.4	—	1:0

Примечание. A — TiO₂ в кристаллической фазе анатаза, R — TiO₂ в кристаллической фазе рутила, S — сульфат титанила. Прочерк означает, что фаза отсутствует. Площадь удельной поверхности S_г композитов после кристаллизации при 450 °C составляет 45 ± 3, 11 ± 0.1, 15 ± 0.3 и 4 ± 0.1 м²/г для OM/TiO₂-0, OM/TiO₂-Cl, OM/TiO₂-N и OM/TiO₂-S соответственно. Для композита OM/TiO₂-S после кристаллизации при 650 °C S_г составила 22 ± 0.3 м²/г.

ратурной обработки, для всех стабилизирующих золь-ионов указаны размеры кристаллитов синтезированных порошков и соотношение фаз. Оценка размеров областей когерентного рассеяния D_{CSR} для анатаза осуществлялась по дифракционным максимумам (101) и (200), для рутила — по максимумам (110) и (111), разница не превышала 10%, в таблице указаны средние значения.

Кристаллизация диоксида титана в композитах OM/TiO₂ по данным ТГА и РФА происходит при более высоких температурах, кроме OM/TiO₂-Cl. На рис. 3 показаны результаты ДТА для разных композитов. Характер кривых ТГ/ДСК композитов зависит от способа их получения, соотношения компонентов, используемых в золь-гель-методе, и присутствия стабилизирующего золь-иона.

Изменения масс навесок композитов OM/TiO₂ близки, не превышают 13% и связаны в основном с удалением физически и химически связанной воды. Следует отметить, что хемисорбированная вода в композитах по сравнению с порошками удаляется при более высокой температуре в интервале 500–600 °C. Суммарная по-

теря массы в композитах практически одинакова и не зависит от соотношения компонентов в исходных золях и наличия стабилизирующего золь-иона. Очевидно, это связано с высокой дисперсностью наночастиц TiO₂ в порах OM независимо от способа их получения и с высокой гидроксильностью их поверхности.

На кривых ДСК для композитов OM/TiO₂ эндо- и экзотермические эффекты менее выражены, чем для порошков TiO₂, что связано в первую очередь с количеством TiO₂ · nH₂O в композитах, не превышающем 10 mass% для кислых золей и ~ 20 mass% для OM/TiO₂-0. По данным РФА кристаллизация аморфного TiO₂ во всех случаях связана с образованием метастабильной модификации — анатаза, кроме композита OM/TiO₂-Cl, в котором изначально зафиксировано присутствие модификаций анатаза и рутила [15] со значительным преобладанием в количественном соотношении первого. В табл. 2 приведен фазовый состав композитов OM/TiO₂ после каждого этапа температурной обработки. Анализируя экспериментальные данные, можно заключить, что ограничение в пространстве процесса кристаллиза-

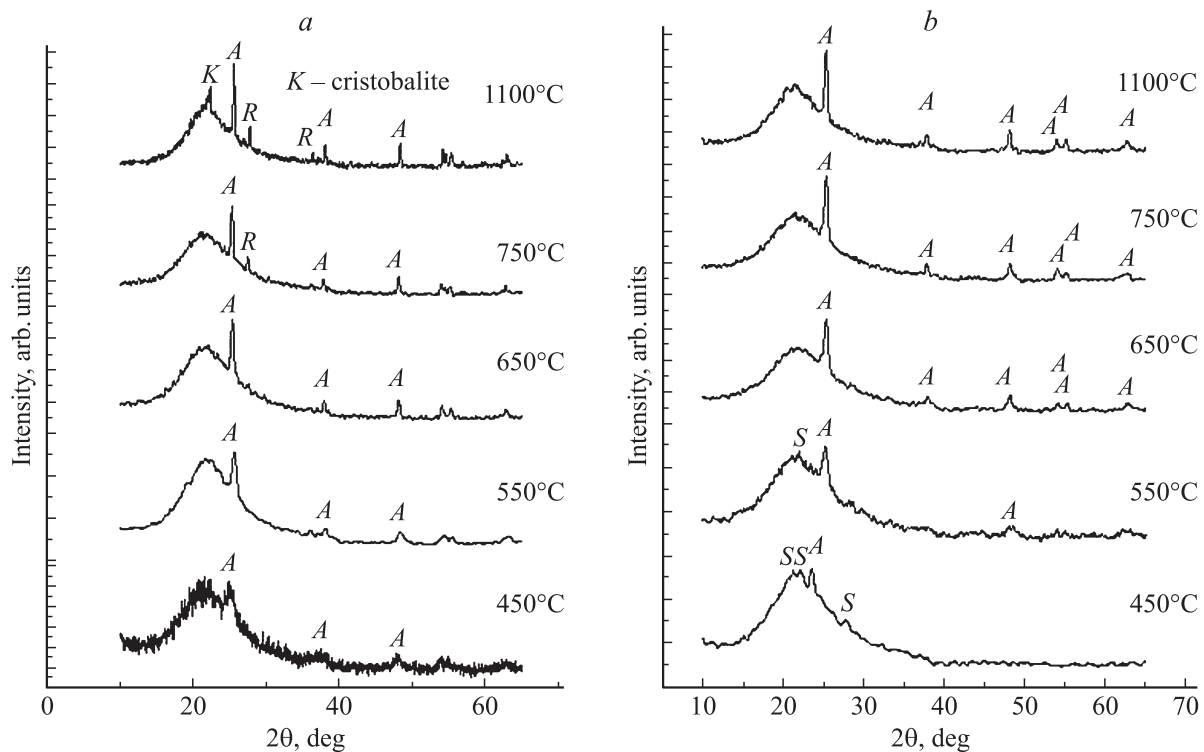


Рис. 5. Изменение фазового состава композитов $\text{OM}/\text{TiO}_2\text{-N}$ (a) и $\text{OM}/\text{TiO}_2\text{-S}$ (b) с температурой по данным РФА.

ции TiO_2 объемом и размером пор опаловой матрицы приводит к образованию более мелких кристаллитов и стабилизации метастабильной модификации TiO_2 — анатаза — вплоть до температур 1100°C . На рис. 5 показано изменение фазового состава композитов $\text{OM}/\text{TiO}_2\text{-N}$ и $\text{OM}/\text{TiO}_2\text{-S}$ с температурой по данным РФА в режиме изотермического нагрева и выдержки при каждой температуре в течение 5 h. Из рисунка видно, что даже при длительном отжиге при 1100°C сохраняется аморфная структура ОМ (отмечается только начало образования кристобалита) и преобладающей кристаллической фазой в композитах остается метастабильная фаза TiO_2 — анатаз.

Согласно адсорбционным данным, полученные образцы порошков TiO_2 и композитов OM/TiO_2 после кристаллизации (300°C для порошков и 450°C для композитов) характеризуются разной величиной площади удельной поверхности (табл. 1 и 2). При одинаковых мольных соотношениях компонентов и условиях синтеза высокой удельной поверхностью обладают $\text{TiO}_2\text{-N}$ ($250\text{ m}^2/\text{g}$ после кристаллизации при 300°C) и $\text{TiO}_2\text{-S}$ ($285\text{ m}^2/\text{g}$ после кристаллизации при 650°C).

Площади удельной поверхности композитов OM/TiO_2 после кристаллизации TiO_2 в порах ОМ существенно увеличиваются по сравнению с чистой ОМ. Высокое значение S_s для $\text{OM}/\text{TiO}_2\text{-0}$ обусловлено большей концентрацией TiO_2 . Оценка размеров мезопор по методу Баррета–Джойнера–Халенды для этого композита показывает, что размеры значимых пор не превыша-

ют 2 nm, что подтверждает формирование высокодисперсного TiO_2 в порах ОМ. Удельная поверхность композитов OM/TiO_2 , стабилизированных кислотами, изменяется в меньшей степени в силу меньшей концентрации TiO_2 (не более 10 mass%) и частичной блокировки открытых пор ОМ.

Расчеты D_{CSR} (табл. 1) для порошков TiO_2 , стабилизированных разными кислотами, не выявили существенной разницы начальных размеров при 300°C , которые составляли $\sim 10\text{ nm}$ для фаз анатаза и рутила, кроме порошка $\text{TiO}_2\text{-N}$, размеры ОКР частиц TiO_2 для которого были в 2 раза меньше. Дальнейший отжиг порошков, согласно данным РФА, приводит к закономерному росту D_{CSR} , различному для разных кристаллических модификаций. При достижении размеров ОКР анатаза 35–40 nm шла перекристаллизация метастабильной модификации анатаза в рутил. Отсюда можно сделать вывод, что анатаз является устойчивой модификацией, пока D_{CSR} не превышает 35–40 nm.

В композитах OM/TiO_2 (табл. 2) размеры ОКР для фаз оксида титана, формирующихся в порах ОМ, существенно меньше, что, вероятно, связано с влиянием размерного фактора пор опаловой матрицы как нанореакторов, ограничивающих синтез TiO_2 .

Структурные особенности полученных порошков и нанокompозитов исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Данные ПЭМ показывают, что состав исходных золь оказывает влияние на морфологические особенности порошков. На рис. 6 по-

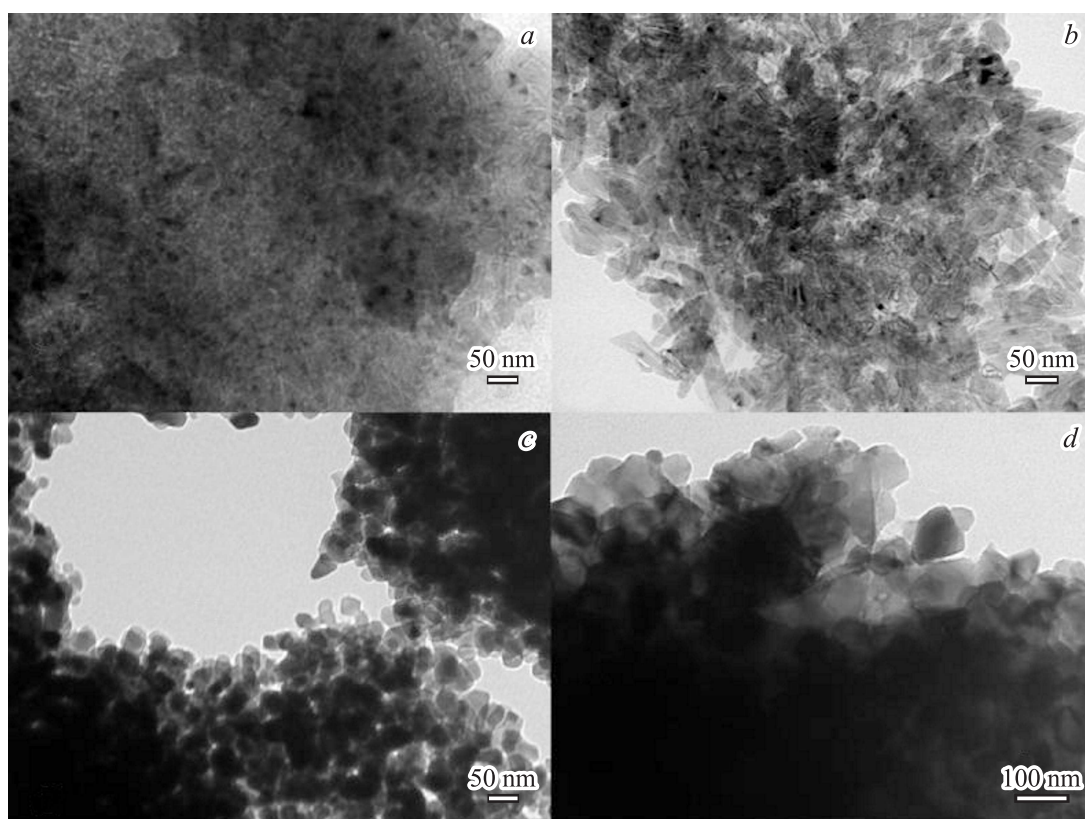


Рис. 6. ПЭМ-изображения порошков TiO_2 , полученных из золь, стабилизированных разными кислотами после отжига при 600°C . *a* — $\text{TiO}_2\text{-0}$, *b* — $\text{TiO}_2\text{-Cl}$, *c* — $\text{TiO}_2\text{-N}$, *d* — $\text{TiO}_2\text{-S}$.

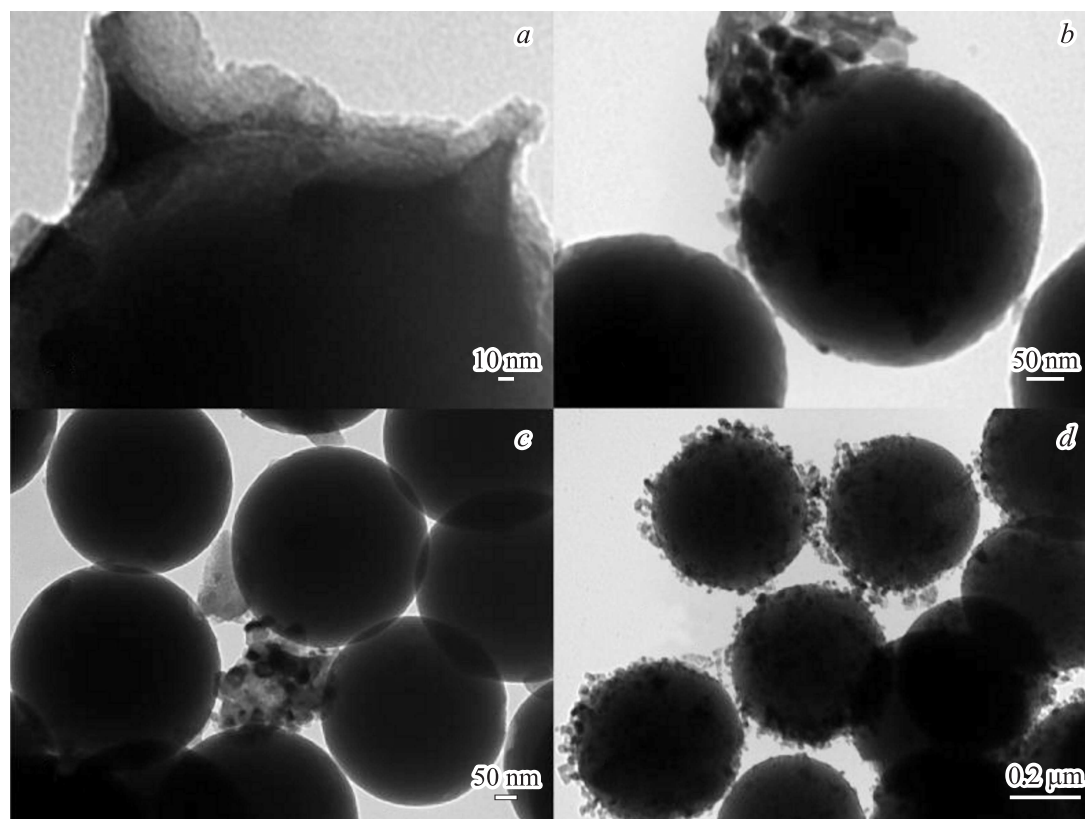


Рис. 7. ПЭМ-изображения наноконпозитов OM/TiO_2 , полученных из золь, стабилизированных разными кислотами после отжига при 650°C . *a* — $\text{OM/TiO}_2\text{-0}$, *b* — $\text{OM/TiO}_2\text{-Cl}$, *c* — $\text{OM/TiO}_2\text{-N}$, *d* — $\text{OM/TiO}_2\text{-S}$.

казаны микрофотографии полученных кристаллических порошков TiO_2 после отжига при 600°C . Наночастицы порошков TiO_2 представлены не только изометричными кристаллами, как в случае $\text{TiO}_2\text{-N}$ и $\text{TiO}_2\text{-S}$, но и волокнистыми, трубчатыми, удлинёнными кристаллами для $\text{TiO}_2\text{-Cl}$ и мезопористыми образованиями для $\text{TiO}_2\text{-O}$.

ПЭМ-изображения нанокомпозитов на основе OM/TiO_2 , приведенные на рис. 7, дают представление о морфологии наночастиц TiO_2 , находящихся как на поверхности глобул кремнезема, так и в межсферических пустотах OM . Видно, что наночастицы TiO_2 в OM более мелкие (от 10 до 20 nm), сосредоточены в пространстве пор OM или повторяют форму пор, как в случае мезопористого наполнителя в $\text{OM/TiO}_2\text{-O}$, могут иметь округлую или удлинённую форму.

4. Заключение

Высокодисперсные порошки и наночастицы TiO_2 в трехмерной опаловой матрице получены золь-гель-методом при гидролизе тетраэтоксититана в водно-спиртовой среде при стабилизации золь азотной, соляной и серной кислотами. Порошки TiO_2 , полученные из золь в присутствии соляной и азотных кислот, формируются в виде смеси двух кристаллических модификаций (анатаза и рутила) в форме кристаллитов разной морфологии. В отсутствие стабилизирующего иона и при стабилизации золь серной кислотой образуется только анатаз, в виде мезопористого материала или изометричных кристаллов. В зависимости от состава исходных золь переход метастабильной модификации анатаза в рутил происходит в разных температурных интервалах и связан с размерами кристаллитов. Независимо от условий синтеза фаза анатаза в порах опаловой матрицы остается устойчивой даже в условиях высокотемпературного отжига при 1100°C , раскристаллизации опаловой матрицы также не происходит, что подтверждает влияние размеров нанореакторов (пор OM) на качество и свойства формирующихся фаз. Показана возможность расширения области существования термодинамически метастабильной модификации TiO_2 (анатаза) в порошках до 650°C и композитах до 1100°C за счет изменения условий золь-гель-синтеза $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Список литературы

- [1] G.S. Devi, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira. *Sens. Actuators B* **87**, 122 (2002).
- [2] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates. Jr. *Chem. Rev.* **95**, 735 (1995).
- [3] Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук. Введение в гетерогенный фотокатализ. Изд-во СПбГУ, СПб (1999). 304 с.
- [4] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto. *Thin Solid Films* **351**, 260 (1999).
- [5] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto. *J. Phys. Chem. B* **107**, 1028 (2003).
- [6] M. Yoshimura. *J. Mater. Res.* **13**, 4, 796 (1998).
- [7] Yu.D. Tretyakov, O.A. Shlyakhtin. *J. Mater. Chem.* **9**, 19 (1999).
- [8] В.К. Иванов, В.Д. Максимов, А.С. Шаповров, А.Е. Баранчиков, Б.Р. Чурагулов, И.А. Зверева, Ю.Д. Третьяков. *ЖНХ* **55**, 2, 154 (2010).
- [9] П.Е. Мескин, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Д.Р. Афанасьев, А.И. Гаврилов, Б.Р. Чурагулов, Н.Н. Олейников. *Неорганические материалы* **40**, 10, 53 (2004).
- [10] A.C. Pierre. *Introduction to Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic Publ., Boston (1998). 408 p.
- [11] В.А. Кузнецов. В кн.: Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях. Наука, М. (1970). С. 43.
- [12] U. Diebold. *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2003).
- [13] X.-Z. Ding, X.-Z. Liu. *J. Mater. Res.* **13**, 9, 2556 (1998).
- [14] Z. Hengzhong, J.F. Banfield. *J. Mater. Chem.* **8**, 9, 2073 (1998).
- [15] С.Н. Ивичева, Ю.Ф. Каргин, О.А. Ляпина, Г.Ю. Юрков, С.В. Куцев, Л.И. Шворнева. *Неорганические материалы* **45**, 11, 1337 (2009).
- [16] X. Bokhimi, A. Morales, E. Ortiz, T. Lopez, R. Gomes, J. Navarrete. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **29**, 31 (2004).
- [17] М.М. Годнева, Д.Л. Мотов. *Химия подгруппы титана. Сульфаты и их растворы*. Наука, Л. (1980). 175 с.