

УДК 546.824-31:543.45

**А.А. Гуров, В.И. Карманов, С.Е. Порозова, В.О. Шоков**

**A.A. Gurov, V.I. Karmanov, S.E. Porozova, V.O. Shokov**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет  
Perm National Research Polytechnic University

## **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОПОРОШКА ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

## **SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NANOPOWDER OF TITANIA FOR RECEIVING FUNCTIONAL MATERIALS**

Исследован фазовый состав и размер частиц нанопорошка диоксида титана, синтезированного с использованием приемов золь-гель технологии. Оптимизированы условия термообработки коагулята. Определены характеристики спектров комбинационного рассеяния света и инфракрасных спектров поглощения. Проведенные исследования – стадия получения функциональных наноструктурированных материалов.

**Ключевые слова:** нанопорошок, диоксид титана, термообработка, спектры, фазовый состав, золь-гель технология.

We studied the phase composition and size of the nanopowder particles synthesized using sol-gel techniques technology. Heat treatment conditions were optimized coagulum. Characteristics of spectra of combinational dispersion of light and infra-red spectra of absorption are defined. Studies are the stage of reception functional nanostructured materials.

**Keywords:** nanopowder, titania, heat treatment, spectra, phase composition, sol-gel technology.

Дисперсные порошки диоксида титана не являются экзотикой ни в научных лабораториях, ни в промышленном производстве. Они находят широкое применение для получения газовых сенсоров, диэлектрической керамики, красителей и т.д. В основном промышленные порошки представляют собой смесь различных фракций, включающую наряду с субмикронными порошками значительное количество более крупных частиц. Повышенный интерес к  $\text{TiO}_2$  стал проявляться после установления его высокой фотокаталитической активности, позволяющей реализовать процессы, в результате которых обра-

зуются нетоксичные продукты [1, 2]. При этом нанопорошки и нанотрубки диоксида титана могут быть использованы не только для деструкции токсичных соединений, но и для преобразования солнечной энергии [3]. Между тем хорошо известно, что функциональные характеристики (фотоактивность, реакционная способность и т.д.) диоксида титана в значительной степени зависят от метода его получения.

Цель проведенного исследования – изучение свойств порошка диоксида титана, синтезированного с использованием приемов золь-гель технологии [4]. Синтез порошка проводили для дальнейшего получения на его основе пористых функциональных материалов.

Порошок диоксида титана получали из водно-этанольного раствора хлорида титана (III) обратным осаждением аммиаком. Для поддержания постоянного значения рН использовали аммиачно-ацетатный буферный раствор. Перед осаждением в готовый водно-этанольный раствор хлорида титана (III) при нагревании и интенсивном перемешивании вводили 1%-ный раствор водорастворимого полимера, в качестве которого использовали агар-агар. Осаждение проводили медленным добавлением водно-этанольного раствора хлорида титана (III) к рассчитанному количеству аммиачно-ацетатного буферного раствора. После коагуляции образовавшегося геля осадок отфильтровывали, промывали и высушивали.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) высушенного осадка проводили на дериватографе Q-1500D системы Paulic-Paulic-Erdey до температуры 800 °С со скоростью нагревания 5 °С/мин. На дериватограмме отмечено 4 эндоэффекта при 115, 195, 260 и 310 °С. Эндоэффекты сопровождались потерей массы высушенного осадка. Потери массы составили 55,4 %. При дальнейшем нагревании изменений не происходило. На основании полученных данных разработан режим прокаливания высушенного осадка в воздушной атмосфере. Выдержки проводили при температурах, соответствующих характеристическим точкам на кривой ДТА. Максимальная температура нагрева 500 °С. Удельная поверхность порошка, определенная методом тепловой десорбции азота (прибор Sorbi 4.1, г. Новосибирск), составила 69,67 м<sup>2</sup>/г (средний размер частиц 22 нм).

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре XRD-6000, Shimadzu в Cu-K<sub>α</sub>-излучении. Обработку дифрактограмм осуществляли с использованием пакета программ для сбора и обработки данных Shimadzu XRD-6000/7000 V5.21. Расшифровку дифрактограмм проводили на основе лицензионной базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-2. На дифрактограмме порошка зафиксированы только линии анатаза

тетрагональной модификации (PDF Number 21-1272). Рентгеновские характеристики порошка приведены в таблице.

Рентгеновские характеристики порошка диоксида титана

Номер пика	Угол $2\theta$ , град	Полуширина, град	Межплоскостное расстояние $d_{hkl}$ , Å	Интенсивность, % от максимальной	Данные из картотеки PDF 21-1272
1	25,25	0,567	3,527	100,00	3,52 <sub>100</sub>
2	37,00	0,520	2,430	8,16	2,43 <sub>10</sub>
3	37,85	0,474	2,377	25,51	2,37 <sub>20</sub>
4	38,40	0,652	2,344	7,82	2,33 <sub>10</sub>
5	48,04	0,654	1,894	29,25	1,89 <sub>35</sub>
6	53,85	0,637	1,702	19,05	1,69 <sub>20</sub>
7	55,05	0,640	1,668	17,52	1,66 <sub>20</sub>
8	62,60	0,775	1,484	14,29	1,48 <sub>14</sub>

Изучение спектров комбинационного рассеяния света (КР) проводили на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света SENTERRA (Bruker) при длине волны излучающего лазера 532 нм. Известно [5], что в спектре комбинационного рассеяния света (КР-спектре) анатаза можно наблюдать 3 Eg-пики, которые располагаются при 144, 197 и 639  $\text{см}^{-1}$ , 2 B1g-пики (399 и 519  $\text{см}^{-1}$ ) и A1g-пик (513  $\text{см}^{-1}$ ). Пики, расположенные вблизи 513 и 519  $\text{см}^{-1}$ , разрешаются только при низкой температуре, а пик 197  $\text{см}^{-1}$  имеет относительно малую интенсивность. На рис. 1 приведен КР-спектр полученного порошка.

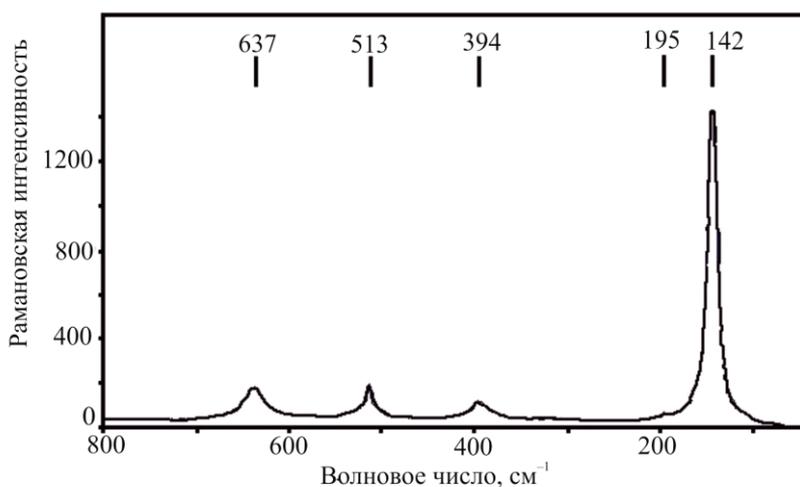


Рис. 1. КР-спектр порошка диоксида титана

Порошок достаточно хорошо окристаллизован и представляет собой низкотемпературную и наиболее активную (в том числе и каталитически) модификацию диоксида титана – анатаз. Выделяются интенсивный пик  $142\text{ см}^{-1}$  (Eg) и слабые пики  $195$  (Eg),  $394$  (B1g),  $513$  (A1g) и  $637$  (Eg)  $\text{см}^{-1}$ .

Попытки обнаружить корреляцию между результатами оптической спектроскопии и рентгеноструктурного анализа предпринимались неоднократно. В работе [6] поставлена цель изучения экспериментальной зависимости положения наиболее интенсивного пика в КР-спектре частиц анатаза от полуширины пика (101) на соответствующей порошковой дифрактограмме –  $\delta(2\Theta_{101})$ . Приведенные в работе [6] зависимости позволяют, используя данные таблицы, определить средний размер частиц (около 20 нм) и предполагаемое положение наиболее интенсивного пика в КР-спектре ( $145\text{--}146\text{ см}^{-1}$ ). Размер частиц соответствует данным, полученным методом тепловой десорбции азота. Положение пика в КР-спектре у исследуемого порошка незначительно смещено, что связано, по-видимому, с упоминавшейся ранее существенной зависимостью основных характеристик порошка от метода получения.

ИК-спектр получен на Фурье-спектрометре IRPrestige (Shimadzu). Условия регистрации: разрешение  $3\text{ см}^{-1}$ , 100 воздействий. Порошок образца смешивали в агатовой ступке с вазелином и наносили тонким слоем на пленку полиэтилена, что позволило сместить длинноволновую границу спектра до  $200\text{ см}^{-1}$  и зарегистрировать длинноволновое крыло контура поглощения без искажения.

Полученный спектр приводили к нулевой базовой линии и разделяли с помощью программы обработки кривой программного обеспечения OPUS 6.5 сложный контур поглощения на индивидуальные компоненты, для каждого из которых определяли волновое число, полуширину, пиковую и интегральную оптические плотности. Порошки полифазных керамических материалов структурно неоднородны, поэтому контуры отдельных полос аппроксимировали функциями Гаусса. На рис. 2 приведен фрагмент ИК-спектра диоксида титана, прокаленного при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

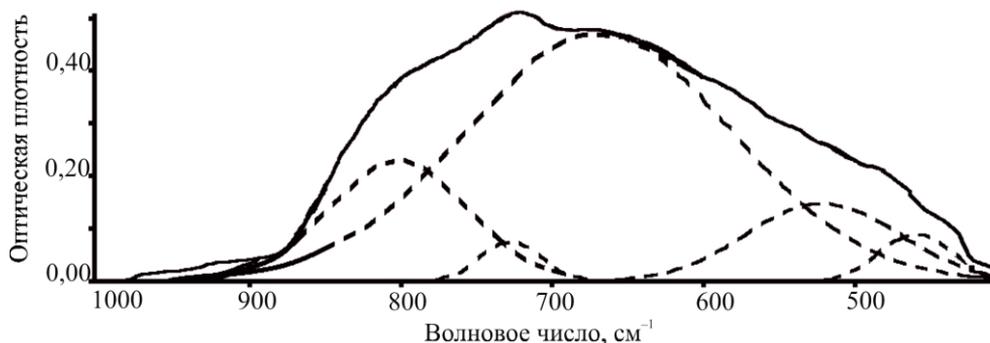


Рис. 2. Сложный контур поглощения и отдельные компоненты

На рис. 3 приведен результат обработки ИК-спектра. Гистограмма иллюстрирует соотношение интегральных интенсивностей пиков после аппроксимации. Наибольшая интенсивность у пика, соответствующего  $669\text{ см}^{-1}$ . Этот пик обычно относят к валентным колебаниям  $\nu(\text{TiO})$  октаэдра  $\text{TiO}_6$  [7].

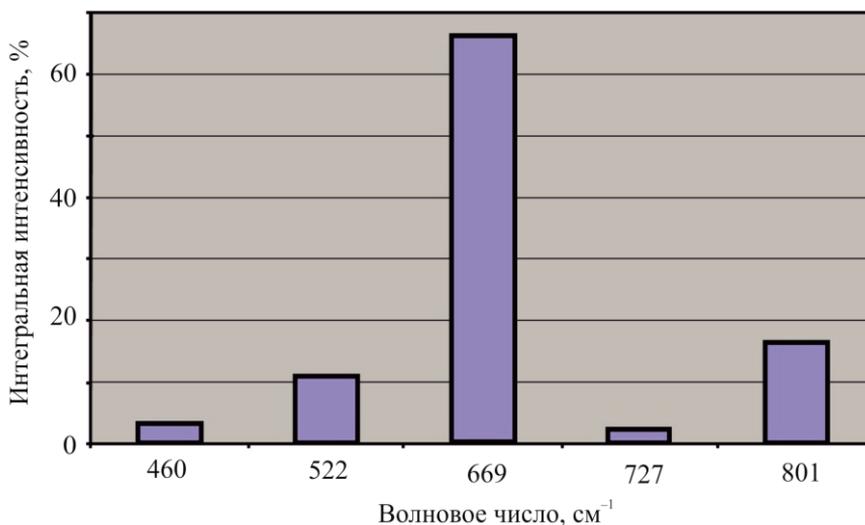


Рис. 3. Соотношение интегральных интенсивностей пиков после обработки сложного контура поглощения

На рис. 4 приведено изображение порошка, полученное на сканирующем электронном микроскопе ULTRA 55 (Carl Zeiss, Германия).

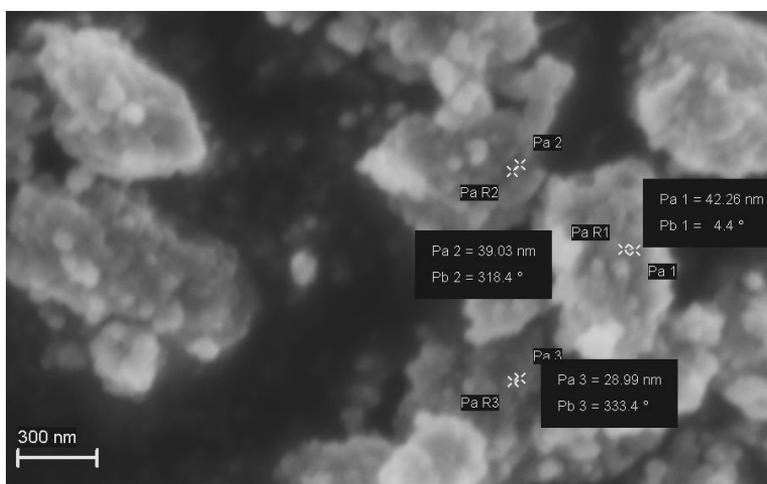


Рис. 4. Порошок диоксида титана.  $\times 35\,000$

Размер частиц, который может быть зафиксирован в этом случае, 30–45 нм. Средний размер частиц по данным метода тепловой десорбции азота и произведенным расчетам [6] – 20–22 нм.

Таким образом, полученный порошок представляет собой анатаз тетрагональной модификации, хорошо окристаллизован и может быть идентифицирован как рентгеноструктурным, так и оптическими методами анализа. Порошок агломерирован, но низкая температура прокаливания (500 °С) позволяет сформировать достаточно мягкие агломераты, способные легко разрушаться при механическом воздействии, что очень важно при компактировании порошка в изделия функциональной керамики.

### Список литературы

1. Гидротермальный синтез и каталитические свойства суперкислотного сульфатированного диоксида титана / Л.Л. Юркова, В.К. Иванов, А.С. Лермонтов [и др.] // Журнал неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 5. – С. 713–717.

2. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана / Т.А. Седнева, Э.П. Локшин, В.Т. Калинин, М.Л. Беликов // ДАН. – 2012. – Т. 443, № 2. – С. 195–197.

3. Titania nanotubes go commercial: Potential use in fuel cells, solar panels [Электронный ресурс]. – URL: <http://phys.org/news/2012-11-titania-nanotubes-commercial-potential-fuel.html> (дата обращения: 15.01.2014).

4. Гуров А.А., Порозова С.Е. Получение диоксида титана из водно-этанольных растворов с полимерными добавками // Функциональные материалы и высокочистые вещества: сб. материалов III Всерос. молодежн. конф. с элементами научной школы, 28 мая – 1 июня 2012, Москва / ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М., 2012. – С. 187–188.

5. Исследование методом комбинационного рассеяния фазовых превращений наноструктурированного анатаза  $\text{TiO}_2$  в результате ударного сжатия / Ю.М. Шульга, Д.В. Матюшенко, А.А. Голышев [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, вып. 18. – С. 26–30.

6. Корреляция частоты колебания  $E_g(1)$  и полуширины пика (101) на рентгенограмме наноразмерных частиц анатаза  $\text{TiO}_2$  / Ю.М. Шульга, Д.В. Матюшенко, Е.Н. Кабачков [и др.] // Журнал техн. физики. – 2010. – Т. 80, вып. 1. – С. 142–144.

7. ИК-спектр гидратированного диоксида титана / А.В. Кострикин, Р.В. Кузнецова, О.В. Косенкова [и др.] // Вопросы современной науки и практики. Ун-т им. В.И. Вернадского. – 2007. – № 2 (8). – С. 181–186.

Получено 6.02.2014

**Гуров Александр Алексеевич** – аспирант, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614013, г. Пермь, ул. Проф. Поздеева, 6, e-mail: alexsandergurov@gmail.com).

**Карманов Валерий Игоревич** – кандидат физико-математических наук, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614013, г. Пермь, ул. Проф. Поздеева, 6, e-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru).

**Порозова Светлана Евгеньевна** – доктор технических наук, профессор, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614013, г. Пермь, ул. Проф. Поздеева, 6, e-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru).

**Шоков Виталий Олегович** – магистрант, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614013, г. Пермь, ул. Проф. Поздеева, 6, e-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru).

**Gurov Aleksandr Alekseevich** – Graduate Student, Perm National Research Polytechnic University (614013, Perm, Prof. Pozdeeva st., 6, e-mail: alexsandergurov@gmail.com).

**Karmanov Valeriy Igorevich** – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Perm National Research Polytechnic University (614013, Perm, Prof. Pozdeeva st., 6, e-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru).

**Porozova Svetlana Evgenyevna** – Doctor of Technical Sciences, Professor, Perm National Research Polytechnic University (614013, Perm, Prof. Pozdeeva st., 6, e-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru).

**Shokov Vitaliy Olegovich** – Master of Engineering, Perm National Research Polytechnic University (614013, Perm, Prof. Pozdeeva st., 6, e-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru).