

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ТИТАНА НА КРЕМНЕЗЕМЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ТЕТРАИЗОПРОПОКСИДОМ ТИТАНА

Е.И. Оранская, Ю.И. Горников, В.М. Богатырев, Л.В. Петрусь

*Институт химии поверхности НАН Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164*

Методом порошковой рентгенографии исследованы процессы кристаллизации и формирования наноразмерного оксида титана на поверхности пирогенного кремнезема, модифицированного тетраизопророксидом титана. Показано зависимость степени кристалличности, среднего размера кристаллитов и фазового состава оксида титана от содержания титана, удельной поверхности пирогенного кремнезема и условий модифицирования.

By means of XRD method crystallization and formation of nanoscaled titanium oxide on fume silica surface modified with titanium tetraisopropoxide have been investigated. The influence of fumed silica surface on phase composition, crystallinity and average size of crystallites of titania oxide with different titanium content and on conditions of modification was shown.

Введение

Материалы на основе диоксида кремния и диоксида титана получили широчайшее распространение в мире в различных областях промышленного производства. Развитие высоких технологий привлекло внимание исследователей к наноматериалам на основе системы $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Более 30 лет назад под руководством молодого докт. хим. наук А.А. Чуйко получило развитие направление по созданию новых материалов на основе пирогенного кремнезёма, химически модифицированного диоксидом титана. Исследования проводили в направлении создания высокодисперстных смешанных пирогенных оксидов $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [1] и изучения процессов взаимодействия четыреххлористого титана с поверхностью кремнезема [2]. Актуальность работ выразилась в успешном создании опытно-промышленного производства нового пирогенного продукта, получившего название титанаэросил марки ТАС-7 (ТУ 88 УССР 251-01-84).

В Институте химии поверхности НАН Украины систематически проводились работы с титанокремнеземными системами, которые фактически являются нанокомпозитными материалами, в направлении изучения структуры поверхности [3], структурных превращений [4, 5], электрохимических [5] и кислотных [6] свойств поверхности. Исследовались термодинамические характеристики адсорбции предельных и непредельных циклических углеводородов [7], адсорбция воды и спиртов в зависимости от структуры титанокремнезема [8], поведение нанокомпозита $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ в водных дисперсиях [9] и прикладные аспекты использования титанокремнеземов [10].

Работы в этом направлении стали ещё более актуальными в связи с стремительным развитием мировой науки и техники в области нанотехнологий и наноматериалов. Освоение промышленного производства эфиров ортотитановой кислоты – алкокситита-

натов создало предпосылки для создания новых титанокремнеземных наноструктурированных материалов. Алкоксиды титана выгодно отличаются от тетраоксида титана низкой коррозионной активностью и экологической безопасностью.

Цель данной работы состояла в использовании метода порошковой рентгенографии для исследования условий, влияющих на процессы кристаллизации и формирования наноразмерного оксида титана на поверхности пирогенного кремнезёма, химически модифицированного тетраизопропоксидом титана (ТИПТ).

Экспериментальная часть

В качестве исходных кремнеземов были использованы пирогенный кремнезем марок А-50, А-100 и А-380 с удельной поверхностью 42, 80 и 367 м²/г, соответственно (Калуш, КЭП ИХП НАН Украины). Для модифицирования использовали тетраизопропоксид титана Ti(OC₃H₇)₄ (Aldrich, 98 %), растворители изопропанол (СН₃)₂СНОН (ТУ 6-09-402-75, «хч») и четыреххлористый углерод (ГОСТ 20228-74, «хч»).

Модифицирование кремнезема проводили импрегнированием растворами ТИПТ в рассчитанных концентрациях. Кремнезем предварительно высушивали при 200°C. После удаления растворителя упариванием и высушиванием при 110°C, кремнезем с модификатором отжигали при 800°C на воздухе для полного удаления органики и формирования титаноксидных соединений. Содержание оксида титана в модифицированных кремнеземах при этом составляло 5, 10, 15 и 20 % мас.

Контрольные образцы механических смесей TiO₂-SiO₂ готовили на основе кремнезема марки А380 и TiO₂ (анатаз) с удельной поверхностью 31 м²/г и средним размером кристаллитов 25 нм. Компоненты смеси гомогенизировали на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-А (Сумы) в среде изопропанола. После фильтрования образцы сушили при 120 °С.

Дифрактограммы исследуемых образцов регистрировали на автоматическом дифрактометре ДРОН-4-07 (НПО «Буревестник», Россия) в излучении CuKα с Ni фильтром в отраженном пучке и геометрией съемки по Брэггу-Брентано.

Средние размеры кристаллитов оксида титана были рассчитаны по уравнению Шеррера $\langle L \rangle = k \lambda / \beta \cos \theta$, связывающему уширение пика β , его угловое положение θ и длину волны используемого излучения λ , с коэффициентом k , близким к 1 [11].

Степень кристалличности оксидной фазы титана определяли по отношению интегральной интенсивности пика (101) анатаза модифицированного кремнезема к интегральной интенсивности такого же пика на дифрактограмме механической смеси соответствующего состава [12].

Результаты и их обсуждение

В зависимости от условий синтеза оксид титана может находиться в различных полиморфных модификациях, таких как анатаз и рутил, различающихся своими свойствами. Для определения влияния кремнезема на фазовый состав TiO₂ предварительно нами была изучена температурная зависимость фазового состава и среднего размера кристаллитов оксида титана, образующегося в процессе отжига продукта гидролиза ТИПТ.

Гидролиз ТИПТ проводили в среде изопропанола добавлением дистиллированной воды при непрерывном перемешивании. Осадок упаривали, сушили при 120 °С и затем подвергали температурной обработке в течение 1 ч при выбранных температурах в интервале 250-850°C. Дифрактограммы образцов и полученные результаты приведены на рис. 1 и в табл. 1. При увеличении температуры термообработки до 650°C интегральная интенсивность пика (101) анатаза достигает своего максимального значения, после чего резко снижается вследствие начала кристаллизации фазы рутила. Как видно из таблицы, максимальное значение $\langle L \rangle$ для анатаза достигается при температуре отжига

850°C и составляет 28 нм. Средний размер кристаллитов рутила 55 - 65 нм. Таким образом, при температуре отжига гидроксида титана, близкой к температуре отжига образцов кремнезема с нанесенным изопророксидом титана, наблюдается образование оксида титана двух модификаций - рутила и анатаза, с преобладанием фазы рутила и большим размером его кристаллитов. Наблюдаемая картина термических превращений фазового состава оксидов титана хорошо совпадает с [13], где рассматриваются микроструктурные изменения частиц TiO₂, полученных в микроэмульсионной среде циклогексана, изопроропанола и неионогенного ПАВ.

Таблица 1. Влияние температуры отжига на формирование кристаллической структуры TiO₂, полученного гидролизом ТИПТ.

Температура отжига, °С	Кристаллическая фаза	Интегральная интенсивность пика (101) анатаза и (110) рутила, отн. ед.	Средний размер кристаллитов оксида титана, нм
250	Анатаз	1523	5
350	Анатаз	2795	7
450	Анатаз	3032	9
550	Анатаз	3364	12
650	Анатаз	3501	20
750	Анатаз	2959	25
850	Рутил	550	55
	Анатаз	650	28
	Рутил	1965	65

На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов аэросилов с удельной поверхностью 42, 80 и 367 м²/г, модифицированных оксидом титана с его содержанием 5, 10, 15 и 20 % при использовании изопроропилового спирта в качестве растворителя ТИПТ.

На дифрактограммах на фоне аморфного гало с максимумом при $2\theta = 22$ угловых град., соответствующего дифракции от кремнеземной матрицы, наблюдаются кристаллические пики, относящиеся к фазе или фазам различных модификаций оксида титана в зависимости от образца. В табл. 2 приведены фазовый состав, средний размер кристаллитов анатаза и рутила и степень кристалличности анатаза в модифицированных образцах кремнезема на основе аэросила А-380 с 15 и 20 % оксида титана.

Дифрактограммы исходных компонентов - кремнезема А-380, анатаза и контрольных образцов механических смесей с 10, 15 и 20 % мас. TiO₂ изображены на рис. 3.

Приступая к анализу результатов необходимо подчеркнуть, что значение удельной поверхности кремнезема отражает лишь одно из его свойств. Каждому значению соответствует определенный размер первичных непористых глобул SiO₂, которые образуют агрегаты и ассоциаты с различными структурными характеристиками.

Как следует из анализа дифракционных данных, при низком значении удельной поверхности кремнезема (42 м²/г), модифицирующий его оксид титана с концентрацией 15-20 мас.% находится в двух модификациях – анатаза и рутила со средним размером кристаллитов 18 - 20 нм и 100 нм, соответственно.

Увеличение удельной поверхности кремнезема до 80 м²/г приводит к образованию лишь анатаза с практически таким же размером кристаллитов. Формирование более дисперсной фазы анатаза происходит в случае образцов модифицированного кремнезема с удельной поверхностью 367 м²/г. Средний размер кристаллитов для них составляет приблизительно 13 нм. Характерным для образцов с малой концентрацией оксида титана и различной удельной поверхностью исходного кремнезема является отсутствие крис-

таллических фаз оксида титана. Кристаллический оксид титана не образуется и при его 10 мас.% для кремнезема с удельной поверхностью $367 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, увеличение удельной поверхности кремнезема сопровождается изменением фазового состава модифицированных образцов и дисперсности оксидных фаз. Большой удельной поверхности кремнезема соответствует предпочтительное образование оксида титана в форме анатаза и меньшие размеры его кристаллитов, незначительно зависящие от концентрации оксида титана. Влияние концентрации оксида титана в большей мере проявляется на значении степени кристалличности анатаза, рассчитанной для образцов кремнезема с удельной поверхностью $367 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержанием оксида титана 15 и 20 % мас. Эти значения отличаются вдвое.

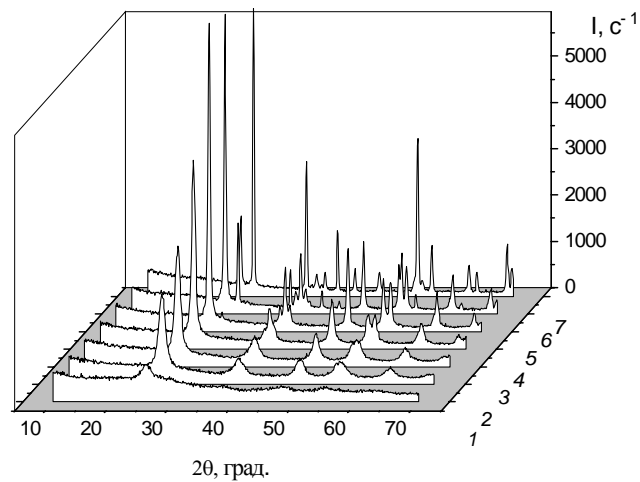


Рис. 1. Дифрактограммы образцов TiO_2 , полученного гидролизом ТИПТ, отожженного при 250 (1), 350 (2), 450 (3), 550 (4), 650 (5), 750 (6) и 850 °С (7).

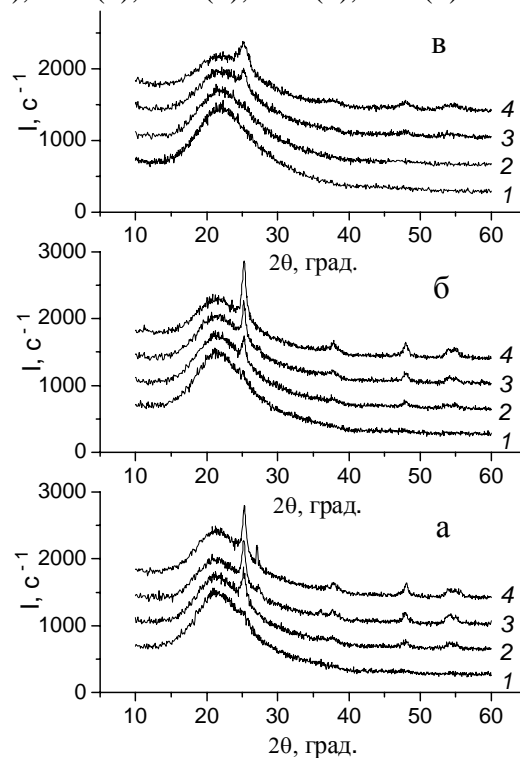


Рис. 2. Дифрактограммы образцов аэросила марки А-50 (а), А-100 (б) и А-380 (в), модифицированных оксидом титана с его содержанием 5 (1), 10 (2), 15 (3) и 20 % (4) раствором ТИПТ титана в изопропиловом спирте.

Таблица 2. Формирование структуры TiO_2 на поверхности пирогенных кремнезёмов различных марок, модифицированных ТИПТ

Марка кремнезема	Содержание оксида титана, % мас.	Фазовый состав TiO_2	Размер кристаллитов оксида титана, нм	Степень кристалличности оксида титана, %
A-50	5	Аморф. TiO_2	-	
A-50	10	Анатаз	15	
A-50	15	Анатаз	18	
A-50	20	Анатаз	19	
		Рутил	>100	
A-100	5	Аморф. TiO_2	-	
A-100	10	Анатаз	17	
A-100	15	Анатаз	20	
A-100	20	Анатаз	18	
A-380	5	Аморф.	-	-
A-380	10	Аморф.	-	-
A-380	15	Анатаз	14	20
A-380	20	Анатаз	13	42

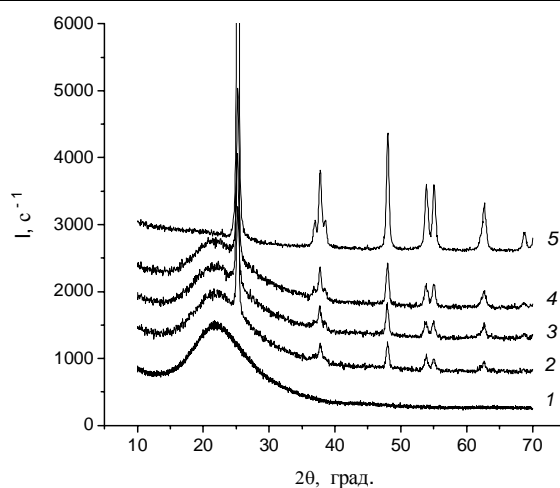


Рис. 3. Дифрактограммы образцов кремнезема марки А-380 (1), контрольных образцов механических смесей кремнезема и анатаза с содержанием 10 (2), 15 (3), 20 % мас. TiO_2 (4) и исходного анатаза (5).

Влияние органического растворителя, используемого для нанесения модификатора на поверхность исходного кремнезема, на процессы кристаллизации оксида титана изучали на примере модифицирования кремнезема марки А-380 раствором ТИПТ в тетраглицероиде углерода. На рис. 4 приведены дифрактограммы образцов модифицированного таким образом кремнезема с содержанием оксида титана 5, 10, 15 и 20 % мас. На дифрактограммах отсутствуют пики, относимые к фазе рутила.

Отличие их от дифрактограмм, изображенных на рис. 2, в, состоит в том, что пики кристаллического анатаза наблюдаются уже при концентрации оксида титана 5 % мас. Средний размер кристаллитов анатаза, приведенный в табл. 3, практически одинаков для всех образцов данной серии и имеет значение 18 нм и больше, чем для образцов, модифицированных оксидом титана из изопропилового спирта. Степень кристалличности

анатаза в данной серии образцов (табл. 3) изменяется от 20 до 70 % при изменении концентрации оксида титана от 10 до 20 % мас.

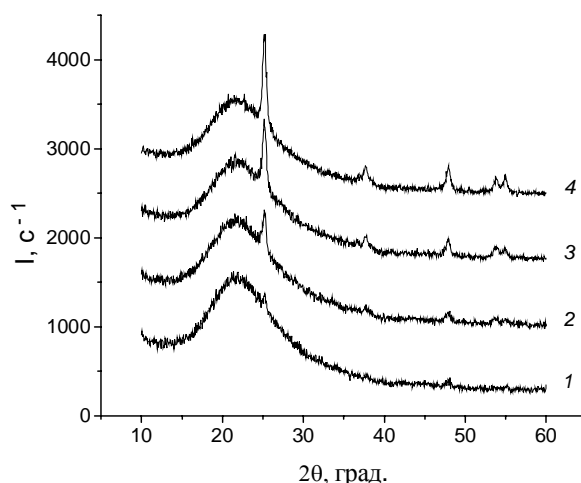


Рис. 4. Дифрактограммы образцов кремнезема марки А-380, модифицированного оксидом титана с содержанием 5 (1), 10 (2), 15 (3) и 20 % мас. (4) TiO_2 из раствора ТИПТ в тетрахлориде углерода.

Сравнение дифракционных и структурных данных образцов модифицированного оксидом титана кремнезема на основе А-380, полученных с использованием различных растворителей показывает, что в случае тетрахлорида углерода кристаллизация анатаза происходит при меньшей концентрации оксида титана, средний размер кристаллитов анатаза и степень его кристалличности достигают больших значений.

Несмотря на указанные отличия в структуре модифицированных оксидом титана кремнезёмов при использовании таких растворителей как изопропиловый спирт и тетра-хлорид углерода влияние удельной поверхности исходного кремнезема в обоих случаях сходно.

Таблица 3. Формирование структуры TiO_2 на поверхности кремнезема А-380, модифицированного ТИПТ из четыреххлористого углерода

Содержание оксида титана, % мас.	Фазовый состав TiO_2	Размер кристаллитов оксида титана, нм	Степень кристалличности оксида титана, %
5	Анализ	-	следы
10	Анализ	18.1	20
15	Анализ	18.5	45
20	Анализ	18.2	70

На основе проведенного исследования порошков модифицированного оксидом титана кремнезёмов с различной удельной поверхностью, концентрацией оксида титана и природой растворителя можно заключить, что пирогенный кремнезём в условиях химического модифицирования его поверхности оксидом титана из растворов ТИПТ в изопропиловом спирте и тетрахлориде углерода с последующей термообработкой при 800°C оказывает замедляющее действие на кристаллизацию оксида титана по сравнению с кристаллизацией без SiO_2 . Влияние проявляется тем больше, чем больше удельная поверхность кремнезема и меньше концентрация модифицирующего оксида титана. Так, пирогенный кремнезём с удельной поверхностью более $80 \text{ м}^2/\text{г}$ способствует предпочтительному образованию оксида титана в форме анатаза в условиях термодинамически не-

выгодных для его формирования. В зависимости от удельной поверхности кремнезема и концентрации модифицирующего оксида титана в матрице пирогенного кремнезема образуется частично кристаллический анатаз или аморфный оксид титана. Степень кристалличности и средний размер кристаллитов анатаза зависят также от обоих факторов. Средний размер кристаллитов анатаза ограничен несколькими десятками нанометров.

Выводы

Таким образом, регулируя условия химического модифицирования пирогенного кремнезема, можно синтезировать нанокompозиты $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ желаемого фазового состава, заданной степени кристалличности и размера кристаллитов оксида титана.

Литература

1. Сушко Р. В., Воронин Е. Ф., Чуйко А.А. Исследование высокодисперсных смешанных оксидов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ // Журн. физ. химии. – 1979. – Т. 53, № 9. – С.2395–2396.
2. Исследование процессов хемосорбции четырёххлористого титана поверхностью кремнезёма / А. А.Чуйко, В. А. Тертых, К. П. Казаков и др. // Адсорбция и адсорбенты. – 1980. – Вып. 6. – С.39–42.
3. Структурные и электрофизические характеристики титаносодержащих диоксида кремния / В.И. Зарко, А.В. Гетте, Г.М. Козуб, А.А. Чуйко // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1983. – Т. 19, № 2. – С.239–241.
4. Изучение структурных превращений в титаносодержащих кремнезёмах / Р.В. Сушко, А.В. Гетте, И.Ф. Миронюк, А.А. Чуйко // Журн. прикл. химии. – 1983. – Т. 56, № 6. – С.1230–1234.
5. О структуре поверхности синтетического титанокремнезема / В.И. Зарко, Ю.И. Горлов, В.В. Брей, А.А. Чуйко // Теорет. и эксперим. химия. – 1986. – Т. 22, № 2. – С.220–242.
6. Кислотные центры поверхности пирогенного титанокремнезема / В.И. Зарко, Г.М. Козуб, Е.Г. Сивалов, А.А. Чуйко // Укр. хим. журнал. – 1988. – Т. 54, № 11. – С.1144–1146.
7. Термодинамические характеристики адсорбции циклогексана и бензола на поверхности диоксидов кремния и титана, а также систем $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ / Л.С. Лысюк, В.И. Зарко, В.М. Огенько, А.А. Чуйко // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1988. – № 5. – С.55–58.
8. Study of water, methanol and propanol-2 on a surface of titanosilicas of a different structure / E.M. Pakhlov, E.F. Voronin, M.V. Borysenko, G.R. Yurchenko // J. Therm. Anal. Cal. – 2000 – V. 62, N 2. – P.395–399.
9. Зарко В.И. Дисперсность систем $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в водных суспензиях // Коллоидн. журнал. – 1999. – Т. 61, № 5. – С.667–671.
10. Surface Modification of Highly Disperse Titania and Efficiency of their Applications. / V.M.Gunko, V.I.Zarko, E.F.Voronin, E.V.Pakhnov, A.A. Chuiko // Fundamental and Applied Aspects of Chemically Modified Surfaces / J.P. Blitz, Ch. Little (Eds.). - Royal Soc. Chem. - Cambridge, 1999. - P.183–190.
11. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллитов поликристаллических твердых тел. // Заводск. лаборатория. – 1994. – Т. 60, № 1. – С.28.
12. Зевин Л.С., Завьялова Л.Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. – М.: Недра, 1974. – С.25–28.
13. Kim E. J., Hahn S.-H. Microstructural changes of microemulsion-mediated TiO_2 particles during calcination // Mat. Letters. – 2001. – V. 49, N 3-4. – P.244–249.