

УДК 546.824.31: 54.057

СИНТЕЗ І СТРУКТУРА ПОРОЖНИННИХ НАНОСФЕР ДІОКСИДУ ТИТАНУ

П.П. Горбик, І.В. Дубровін, Ю.О. Демченко, Г.М. Кашин

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164*

Запропоновано метод одержання твердих порожнинних сферичних мікрочастинок діоксиду титану, який полягає в проведенні реакції гідролізу тетрахлориду титану у парах води або аміаку на поверхні крапель аерозолі, отриманого шляхом ультразвукового диспергування розчину тетрахлориду титану в індиферентних гідрофобних розчинниках. Склад і структура синтезованих порожнинних наносфер діоксиду титану вивчені методами електронної мікроскопії, рентгенофазового і диференціально-термічного аналізів і Оже-спектроскопії.

Вступ

В останні роки при вивченні гетерогенних процесів за участю дисперсних твердих фаз спостерігається тенденція до ускладнення досліджуваних об'єктів, що постійно зростає. До уваги приймається не лише розподіл дисперсних частинок за розмірами, їхня концентрація, зовнішня форма і склад, але і внутрішня будова дисперсних фаз. Особлива увага приділяється таким питанням, як ієрархічна підпорядкованість фрагментів, що складають окремі частинки дисперсних фаз, і можлива їх "фрактальність" (відсутність суцільності). Важливу роль також відіграють проблеми транспорту речовини до міжфазової поверхні, на якій протікають хімічні перетворення [1]. Зокрема, за останні десять років встановлено, що при багатьох процесах у газовій фазі дисперсні тверді речовини, що утворюються, складаються не з суцільних, а з порожнинних частинок. В окремих випадках виявляється, що ці порожні частинки мають зовнішню форму сфери [2 – 6]. Утворення таких частинок спостерігалось в експериментах, виконаних раніше, однак механізм виникнення таких частинок залишається не завжди ясним. Цілеспрямований синтез сферичних частинок можна здійснити із крапель (середній діаметр $\sim 1 - 5$ мкм) розчину, диспергованого УЗ-полем. Становило інтерес детально проаналізувати хімічні реакції, що протікають в об'ємі і на поверхні таких крапель при їхньому переносі з потоком інертного газу в температурному градієнті.

Сфери нанометрового масштабу можуть знайти широке застосування. Всередину можна поміщати лікарські препарати для поступового їх вивільнення в тілі пацієнта [7], в оптиці це може бути пігментний матеріал, електроніці – матеріал з низькою теплопровідністю [8 – 10]. Субмікронний розмір порожніх сферичних частинок визначає їхню високу ефективність у розсіюванні світла, що визначає головну область застосування порожніх сфер як білого пігменту [13], що має ряд переваг перед органічними аналогами (низька щільність і теплопровідність, термічна стійкість). Розглядається питання про застосування порожнинних сфер як носіїв для компонентів каталітичних систем [11 – 12]. Вони можуть виступати як наноколби, готовий хімічний реактор. Такий мікрореактор, діючи як каталізатор, знижує ймовірність побічних реакцій, підвищуючи вихід цільового продукту в порівнянні з каталізаторами, що працюють на відкритому просторі – на плоскій поверхні або на поверхні пористих губок (як звичайно й робляться устрої-каталізатори).

Подальші перспективи пов'язані з застосуванням порожніх неорганічних частинок як мікрореакторів із проникними стінками для керування каталітичними реакціями у водних середовищах. Оригінальність пропонованого підходу і можливі переваги перед міцелярними та звичайними латексними системами пов'язані з більш сприятливим співвідношенням об'ємних і поверхневих властивостей і можливістю фіксації каталітичних центрів як усередині порожнини, так і на поверхні частинок.

Значна увага останнім часом приділяється розробці методів синтезу, дослідженню та застосуванню порожнинних структур на основі діоксиду титану [14 – 19]. Діоксид титану і матеріали на його основі демонструють дивну різноманітність штучно одержуваних мікроструктур, а також можливість "хімічного" контролю функціональних властивостей матеріалів на їх основі. Це робить діоксид титану досить перспективним для розробки нових хімічних джерел струму, елементів каталітичних систем. Найбільше поширення для одержання порожніх нанорозмірних частинок діоксиду титану одержав рідиннофазний метод. Шар TiO_2 формується на поверхні крапель полімероутримуючих емульсій. Видалення органічного темплату (шаблону) проводиться шляхом відпалювання частинок при різних температурах. Відпалювання при високих температурах може призводити до формування великих мезопор і падінню фотокаталітичної активності у зв'язку із зменшенням питомої поверхні матеріалу і зникненню пор < 4 нм [17].

Метою роботи є розробка методики керованого синтезу дисперсного оксидного матеріалу – порожнинних сферичних нанорозмірних частинок діоксиду титану та дослідження їх властивостей.

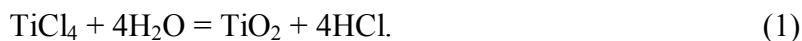
Методика експерименту

В основу методики синтезу порожнинних сферичних частинок діоксиду титану були покладені наступні основні підходи (близькі до синтезу порожнинних сферичних частинок діоксиду кремнію) [3]. Утворення порожнинних сферичних частинок здійснено при гідролізі тетрахлориду титану чи його розчину на поверхні сферичних частинок аерозолі. Реакція приводила до утворення нерозчинного гідроксиду титану, що формує стінки нанорозмірних сфер.

Як вихідний розчинник тетрахлориду титану використовували гептан або чотирихлористий вуглець. Концентрацію розчину змінювали в інтервалі 2 – 50 % об.

Блок-схема установки для синтезу порожнинних сфер наведена на рис. 1.

Для синтезу порожнинних сфер використовували тетрахлорид титану марки "ч.", який здатний швидко реагувати з паром води з утворенням діоксиду титану:



Ця сполука зручна тим, що при температурі 300 К існує в рідкому стані, добре розчиняється в неполярних (гідрофобних) розчинниках, отже дозволяє одержати аерозоль, що має помірний тиск насичуючої пари. Ці обставини, на наш погляд, повинні виключати можливість створення значних перенасичень компонентів у паровій фазі, які здатні викликати утворення зародків поза поверхнею аерозолі [3].

Диспергування розчину тетрахлориду титану в органічних розчинниках проводили за допомогою ультразвукового диспергатора «Вулкан-1». Дисперсія розмірів частинок аерозолі становила 0,1 – 50 мкм. Транспорт аерозолі здійснювався потоком сухого повітря при $T = 290 \dots 320$ К.

Потік газу-носія регулювали за допомогою ротаметрів. Температура водяного розчину аміаку і води підтримувалася в інтервалі 290 – 320 К. Парціальний тиск водяної пари відповідав заданій температурі.

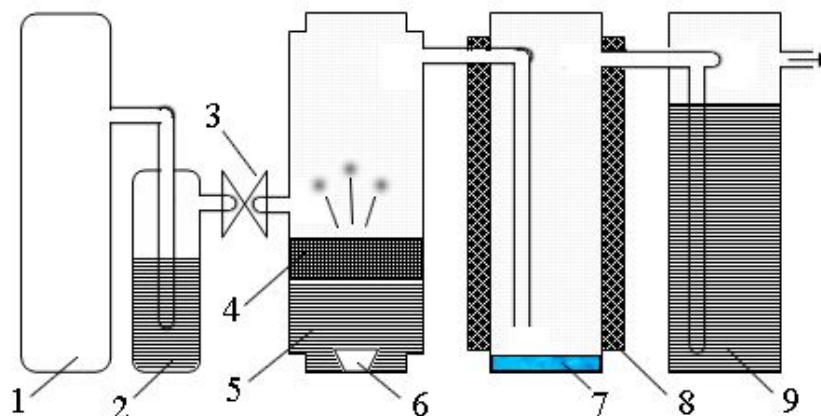


Рис. 1. Схема установки для вивчення гідролізу тетрахлориду титану на поверхні аерозолі: 1 - джерело газу-носія (повітря, аргон), 2 – осушувач, 3 – ротаметр, 4 – розчин тетрахлориду титану в гідрофобному розчиннику, 5 – вода, 6 – УЗ диспергатор, 7 – вода або водний розчин аміаку, 8 – нагрівач, 9 – уловлюючий розчин.

Синтезований продукт уловлювали етиловим спиртом, відокремлювали від розчину за допомогою центрифугування і декантації з промиванням ацетоном для запобігання (обмеження) агломерації. Залишки розчинників і вологи видаляли при повільному нагріванні з швидкістю $10\text{ }^\circ/\text{год}$ до температури 400 K в вакуумі при залишковому тиску 10^{-1} Па чи в потоці кисню в інтервалі температур $\sim 620 - 920\text{ K}$.

Хімічний склад наносфер, одержаних при випаровуванні низькоконцентрованої суспензії частинок діоксиду титану (на полірованій поверхні монокристалічного кремнію), аналізували методом електронної Оже-спектроскопії за допомогою мікрозонду марки JAMP-10S фірми JEOL (Японія). Морфологію зразків досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа (РЕМ) JSM-35 з рентгенівським спектральним мікроаналізатором типу ICXA-733 і методом атомної силової наноскопії (АСН) на Digital Instruments NanoScope-300 (США).

Експериментальні результати і їх обговорення

Синтез порожнинних частинок діоксиду титану проводили на установці, зображений на рис. 1, в такий спосіб: газ-носії (1), що пропускали через осушувач (2), захоплює частинки аерозолі розчину чотирихлористого титану (4), генерованого диспергатором (6), і переносить у стовпчик (7), де відбувається взаємодія чотирихлористого титану на поверхні крапель аерозолі з парами води або води і аміаку. Нагрівач (8) підтримує необхідну температуру в посудині. Потік газу переносить аерозоль в стовпчик (9), де відбувається його вловлювання спиртовим розчином або ацетоном.

Продукт, що утворюється, складається з однієї морфологічної форми речовини – сферичних частинок (рис. 2, 3), які, як показали електронно-мікроскопічні дослідження, є порожнинними частинками (рис. 2б) з зовнішнім діаметром від декількох сотень нанометрів до десятків мікрометрів. Товщина стінок порожнинних частинок становить $\sim 5 - 20\%$ від їхнього зовнішнього діаметру і корелює із заданою концентрацією розчину, що розпилюється. Питома площа поверхні синтезованого матеріалу, визначена по адсорбції аргону, становить $\sim 90\text{ м}^2/\text{г}$.

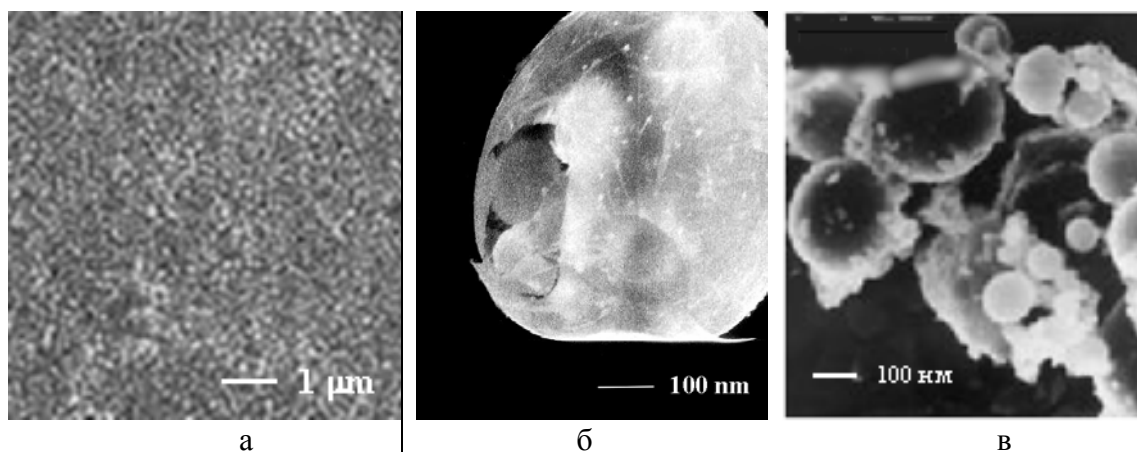


Рис. 2. Порожнинні сферичні частинки діоксиду титану (РЕМ зображення).

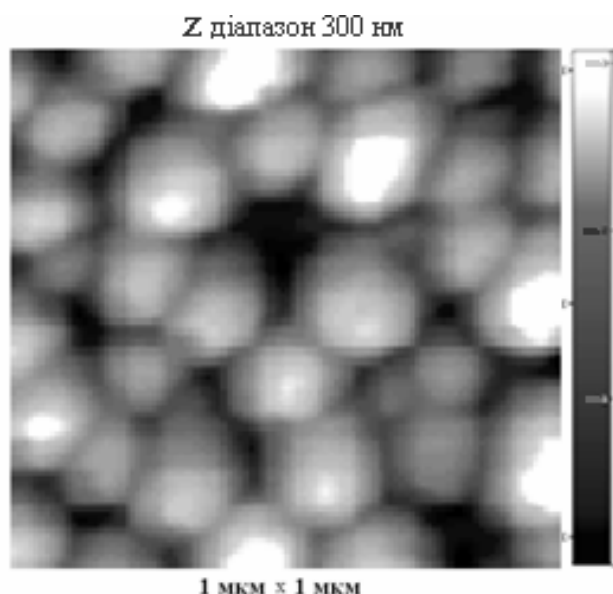


Рис. 3. АСН зображення сферичних частинок діоксиду титану.

При протіканні реакції на поверхні частинок при невисоких температурах крім TiO_2 можуть утворювати різні оксо- і гідроксоформи типу $\text{TiO}_x(\text{OH})_y\text{Cl}_z$. Можливо, що матеріал порожнинних сфер містить невелику домішку таких гідроксоформ. Однак гідроксоформи титану аморфні і термічно нестійкі.

Матеріал, який висушували при температурі 400 К в вакуумі 10^{-1} Па, за даними рентгенофазового аналізу не має домішок проміжних продуктів реакції гідролізу чотирехлористого титану. На дифрактограмі були присутні найбільш інтенсивні рефлекси від площин (100), (004), (200), (105) слабо структурованого анатазу (рис. 4).

Відпалювання при температурі 1000 К впродовж 12 год призводить до рекристалізації матеріалу стінок порожнинних сфер, що мають структуру анатазу, до рутилу. На кривій нагрівання ДТА спостерігаються два термічних ефекти. Низькотемпературний ендотермічний ефект (391 К), пов'язаний з десорбцією води і розкладанням проміжних продуктів синтезу, і екзотермічний – при температурі (594 К), що відповідає, очевидно, за початок рекристалізації високодисперсного діоксиду титану. Ефектів, пов'язаних з фазовими переходами інших фаз, виявлено не було.

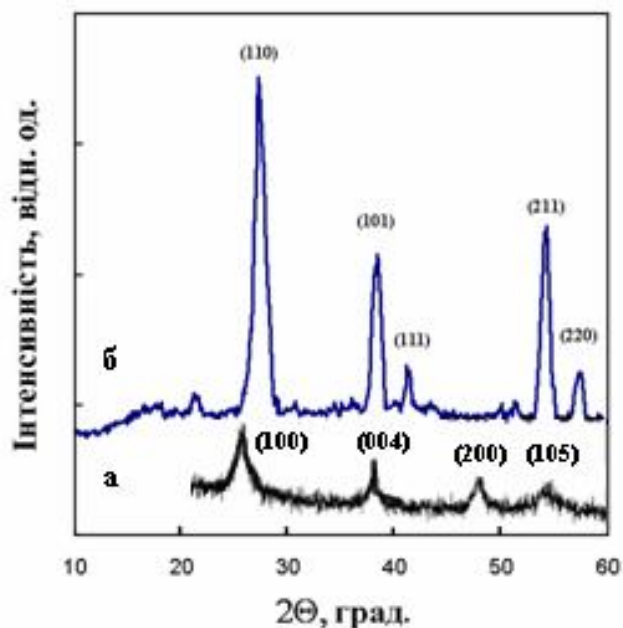


Рис. 4. Дифрактограма матеріалу з нанорозмірних частинок діоксиду титану: а – зразків, висушених при температурі 400 К; б – після високотемпературного відпалювання.

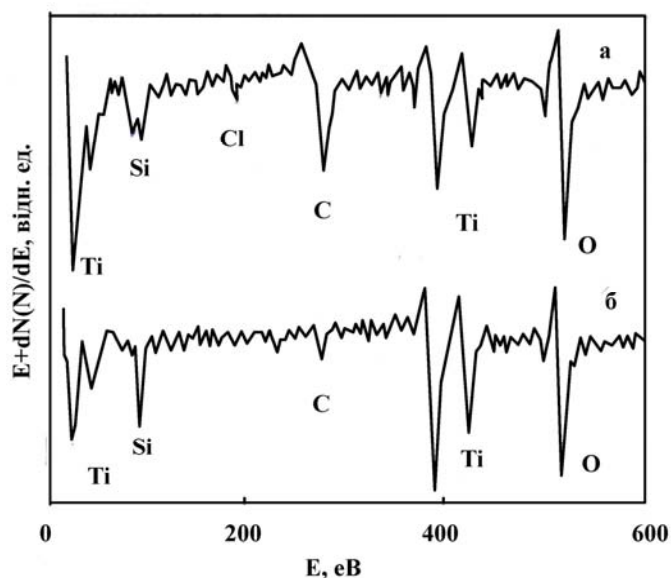


Рис. 5. Диференціальні Оже-спектри наночастинок діоксиду титану, осаджених на поверхню пластини монокристалічного кремнію: а – поверхні частинок; б – після травлення поверхні іонами Ag на глибині 200 нм.

Дослідження плівок з сферичних наночастинок діоксиду титану, отриманих осадженням на поліровані пластини монокристалічного кремнію, показало, що їх поверхня містить значну кількість С і Cl (рис. 5 а). Це може бути обумовлене присутністю на поверхні адсорбованого чотирхлористого вуглецю, що використовувався у процесі формування сферичних частинок. Травлення плівки іонами аргону на глибині 200 нм приводить до зменшення інтенсивності лінії вуглецю, але не до її повного зникнення (рис. 5 б). Це може бути пов'язане з наявністю деякої кількості частинок, що не мають пор, заповнених чотирхлористим вуглецем. Присутність ліній

кремнію обумовлена, певно, існуванням острівної структури плівки на кремнієвій пластині.

Відпалювання матеріалу з наносфер оксиду титану при температурі 1000 К приводить до повного зникнення ліній вуглецю і хлору в Оже-спектрі.

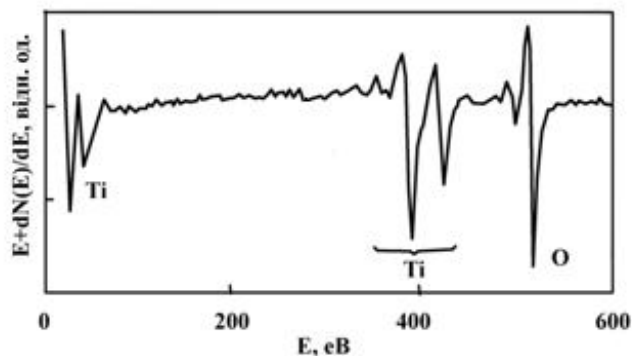


Рис. 6. Оже-спектри поверхні наночастинок діоксиду титану після відпалювання при температурі 1000 К.

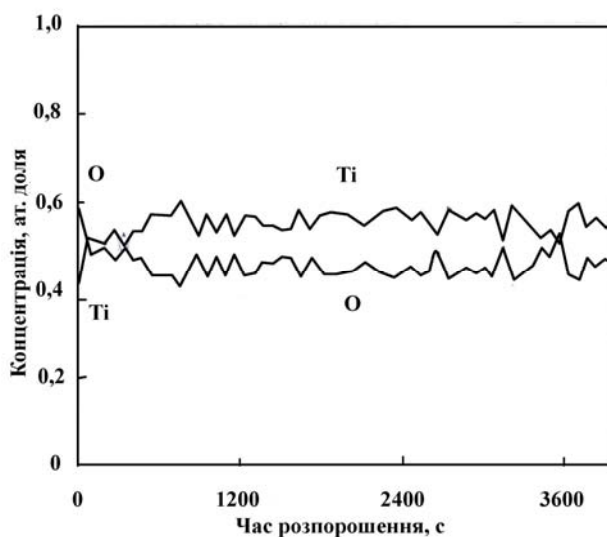


Рис.7. Відхилення стехіометрії TiO_2 від часу травлення плівки.

Дослідження співвідношення елементів по глибині плівки з порожнинних сферичних частинок TiO_2 , висушеної при температурі 400 К у вакуумі, від часу травлення іонами аргону (максимальна глибина травлення 200 нм) показало, що у вузькій приповерхній області матеріал, збагачений киснем. Це обумовлено, скоріше за все, з адсорбованою на поверхні водою і присутніми гідроксильними групами. В об'ємі матеріалу спостерігали значне відхилення складу від стехіометричного в сторону збідніння по кисню.

Висновки

Розроблено наукові і технологічні підходи до одержання порожнинних сферичних неорганічних частинок діоксиду титану синтетичним методом. Аналізуючи отримані данні, можна припустити, що формування сферичних частинок відбувається, згідно з нашою моделлю, на границі розподілу рідкої та парової фаз. Як геометричний темплат виступають краплі аерозолі розчину тетраклориду титану в тетраклориді вуглецю.

Вивчення морфології й структури частинок показало, що матеріал, отриманий за запропонованою методикою, складається з порожнинних сфер. Площа поверхні синтезованого матеріалу становить $\sim 90 \text{ м}^2/\text{г}$. Товщина стінок порожнинних частинок становить $\sim 10 - 20 \%$ від їх зовнішнього діаметру і корелює з заданою концентрацією розчину. Матеріал, висушений при температурі 400 К у вакуумі 10^{-1} Па, не містить домішок проміжних продуктів реакції гідролізу чотирихлористого титану і кристалізується в структурі анатазу. Відпалювання при температурі 1000 К на протязі 12 год приводить до рекристалізації анатазної модифікації матеріалу стінок порожнинних сфер до структури рутилу і до повного зникнення ліній вуглецю і хлору в Оже-спектрі. У приповерхній області $\sim 5 - 7$ нм матеріал збагачений по кисню, в об'ємі матеріалу (~ 200 нм) існує відхилення складу від стехіометричного в сторону збіднення по кисню.

Потенційні унікальні застосування цього матеріалу можуть бути в галузях каталізу, створення покриттів з спеціальними властивостями, тощо.

Література

1. Панченков Г.М., Лебедев В.П.. Химическая кинетика и катализ. – М.: Химия, 1974. – 592 с.
2. Топохимический маршрут синтеза текстур в форме полых сфер / С.С. Бердоносков, О.И. Бузин, И.В. Мелихов, А.Г. Богданов // Вестн. Моск. ун-та. – Сер. 2. Химия. – 1998. – Т. 39, № 2. – 134 с.
3. Синтез порожнинних наносфер з оксиду кремнію / П.П. Горбик, І.В. Дубровін, О.А. Співак, М.М. Філоненко, О.О.Чуйко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2005. – Т.3, №3. С. 653 – 660.
4. A room-temperature approach to boron nitride hollow spheres / L.Y. Chen, Y.L. Gu, L. Shi, Z.H. Yang, J.H. Ma, Y.T. Qian // Solid state communic. – 2004. V. 130, N.8. P. 537 – 540.
5. Shiho H., Kawahashi N. Titanium compounds as coatings on polystyrene latices and as hollow spheres // Colloid Polym Sci. – 2000. 278:270±274.
6. . Polyaniline-silica composite conductive capsules and hollow spheres / Z. Niu; Z. Yang; Z. Hu; Y. Lu, C.C. Han // Adv. Functional Mater. – 2003. – V. 13, N.12. – P. 949 – 954.
7. Synthesis of mesoscopic hollow spheres and inner surface functionalized hollow spheres of titanium dioxide by the liquid phase deposition method / Y. Aoi, H. Kambayashi, E. Kamijo, S. Deki, et al. // J. Mater. Res. – 2003. – V.18, N.12. – P. 2832 – 2836.
8. Nano-embossed hollow spherical TiO_2 as bifunctional material for high-efficiency dye-sensitized solar cells / H.-J. Koo, Y.J. Kim, Y.H. Lee, W.I. Lee, K. Kim, N.-G. Park // Adv. Mater. – V. 20, Is. 1. – P. 195 – 199.
9. Caruso F., Caruso R.A., Möhwald H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating // Science 6. – 1998. – V. 282, N. 5391. – P. 1111 – 1114.
10. A Novel Titania Membrane with Uniform Macropores / Ni Pei-Gen, Cheng Bing-Ying, Dong Peng, Zhang Dao-Zhong // Chinese Phys. Lett. – 2001. – V. 18. – P. 1610 – 1612
11. Syoufian A., Satriya O.H., Nakashima K. Photocatalytic activity of titania hollow spheres: Photodecomposition of methylene blue as a target molecule // Catal. Communications. – 2007. – V. 8, Iss. 5. – P. 755 – 759.
12. Song X., Gao L.. Fabrication of Hollow Hybrid Microspheres Coated with Silica / Titania via Sol-Gel Process and Enhanced Photocatalytic Activities // J. Phys. Chem. – 2007. – V. 111, N. 23. – P. 8180 – 8187.
13. Titanium dioxide pigment coated with hollow bodies and method for its manufacture United States Patent 7288146.

14. Yoshifumi Aoi, Hisae Kambayashi, Eiji Kamijo, Shigehito Deki. Synthesis of mesoscopic hollow spheres and inner surface functionalized hollow spheres of titanium dioxide by the liquid phase deposition method // J. Mater. Res. – V. 18, N. 12. – P. 2832 – 2836.
15. Mesoscopic Photonic Crystals Made of TiO₂ Hollow Spheres Connected by Cylindrical Tubes / Yong-zheng Zhu, Hong-bo Chen, Yan-ping Wang, Zhi-hui Li, Yan-ling Cao and Yuan-bin Chi // Chem. Lett. – 2006. – V. 35, N. 7. – P. 756.
16. Weihua Shen, Yufang Zhu, Xiaoping Dong, Jinlou Gu and Jianlin Shi A New Strategy to Synthesize TiO₂-hollow Spheres Using Carbon Spheres as Template // Chem. Lett. – 2005. – V. 34, N. 6. – P. 840.
17. Holger Strohm, Peer Lobmann. Assembly of hollow spheres by templated liquid phase deposition following the principles of biomineralisation // J. Mater. Chem. – 2004. – N. 14. – P. 138 – 140.
18. Pan Feng, Zhang Junying, Zhang Weiwei, Cai Chao, Wang, Tianmin TiO₂ Array Films with Controllable Morphology // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111, N. 23. – P. 8180 – 8187.
19. TiO₂ array films with controllable morphology / F. Pan, J. Zhang, W. Zhang, C. Cai, T. Wang // J Nanosci Nanotechnol. – 2008. – V. 8, N. 5. – P. 2632-2636.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПОЛЫХ НАНОСФЕР ДИОКСИДА ТИТАНА

П.П. Горбик, И.В. Дубровин, Ю.А. Демченко, Г.Н. Кашин

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

Предложен метод получения твердых полых сферических микрочастиц диоксида титана, заключающийся в проведении реакции гидролиза тетраоксида титана в парах воды или аммиака на поверхности капель аэрозоля, полученного путем ультразвукового диспергирования раствора тетраоксида титана в индифферентных гидрофобных растворителях. Состав и структура синтезированных полых наносфер диоксида титана изучены методами электронной микроскопии, рентгенофазового и дифференциально-термического анализом и Оже-спектроскопии.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TITANIUM DIOXIDE HOLLOW NANOSPHERES

P.P. Gorbik, I.V. Dubrovin, Ju.O. Demchenko, G.M. Kashin

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov str., 17, 03164 Kyiv -164, Ukraine*

Hard hollow spherical nanoparticles of titanium dioxide have been fabricated by hydrolysis of titanium tetrachloride on the surface of aerosol droplets in the atmosphere of water or ammonia vapor. The aerosol droplets were obtained by ultrasonic dispersion of a solution of titanium tetrachloride in an inert hydrophobic solvent. The composition and structure of the synthesized hollow nanospheres of titanium dioxide were determined by electron microscopy, TDA, X-ray analysis and Auger-electron spectroscopy.