

05;06;12

Термостимулированные превращения в брукитсодержащих нанопорошках TiO_2 , полученных гидролизом TiCl_4

© Ю.М. Шульга, Е.Н. Кабачков, Д.В. Матюшенко, Е.Н. Куркин, И.А. Домашнев

Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия
e-mail: shulga@icp.ac.ru

(Поступило в Редакцию 22 апреля 2010 г.)

Нанопорошок TiO_2 получали низкотемпературным гидролизом TiCl_4 . Установлено, что фазовый состав образца формируется при температуре гидролиза 30–38°C. Низкотемпературный отжиг (до 440°C) приводит к увеличению степени кристалличности присутствующих в образце фаз (в нашем случае — анатаза и брукита), практически не изменяя их соотношения. При 500°C образец становится трехфазным, поскольку в нем помимо двух упомянутых фаз фиксируется присутствие рутила. Распад брукита начинается при 600°C, при 700°C кристаллический брукит полностью разрушается.

Введение

Диоксид титана (TiO_2) является в настоящее время одним из наиболее изученных материалов, поскольку его интенсивно используют в качестве основы фотокатализаторов, химических сенсоров, диэлектрического материала в конденсаторах и для других целей [1–12]. Отличительной особенностью TiO_2 является его полиморфизм. Диоксид титана можно получить в виде анатаза, брукита и рутила. Анатаз (тетрагональная D_{4h}^{19} структура) считается низкотемпературной, а рутил (тетрагональная D_{4h}^{14} структура) — высокотемпературной модификацией TiO_2 . Брукит (ромбоэдрическая D_{4h}^{15} структура) является наименее изученной модификацией TiO_2 , поскольку эту фазу в чистом виде трудно получить при нормальных условиях. Тем не менее брукит в виде больших кристаллов может быть получен гидротермальным методом при высоких температурах и давлении ($P = 1\text{--}40$ МПа, $T = 200\text{--}400^\circ\text{C}$) [13]. Имеется также ряд работ, в которых сообщается, что брукит может образовываться как примесь даже при нормальных условиях [14–19]. Для объяснения возможности формирования разных фаз золь-гель-методом авторы [20] предложили простую гипотезу: исходный маточный раствор, в котором присутствуют ионы титана в виде $[\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{OH}_2)_{6-x}]^{+(4-x)}$, будет распадаться по-разному в зависимости от x . При $x = 2$ образуется в основном рутил, при $x = 3$ — брукит и, наконец, при $x = 4$ — анатаз. Значения x можно регулировать, меняя pH раствора — более высоким значениям pH соответствуют более высокие значения x .

В некоторых публикациях утверждается, что брукит по фотокаталитической активности превосходит анатаз и рутил (см., например, [21]). В связи с этим нам показалось интересным попытаться синтезировать брукитсодержащие нанопорошки диоксида титана путем гидролиза TiCl_4 и исследовать их термические свойства.

Экспериментальная часть

Исходную гидролизную смесь получали методом управляемого гидролиза TiCl_4 с последующей нейтрализацией NaOH в охлаждаемом реакторе при температуре 30–38°C. После гидролиза полученную смесь с $\text{pH} = 1.96\text{--}2.00$ (около 31) хранили в темноте в закупоренной емкости 24 h. После этого одну часть раствора сушили на воздухе (образец 1), а вторую — выпаривали досуха на плитке в графитовых тиглях при постоянном помешивании (образец 2). Температура образца 2 при выпаривании не превышала 140°C. После выпаривания образец 2 в тех же тиглях отжигали в течение 75 min при температуре 440°C (образец 3). Отмывку образца 3 от хлорида натрия проводили дистиллированной водой на воронке Бюхнера водоструйным насосом с окончательной сушкой на воздухе при комнатной температуре (образец 4). Далее образец 4 отжигали на воздухе в течение 60 min при 500 (образец 5), 600 (образец 6) и 700°C (образец 7). На рисунках (см. ниже) номера кривых соответствуют номерам образцов.

Термогравиметрический анализ (ТГА) навесок массой 10^{-5} kg проводили с помощью прибора Netzsch STA 409 в диапазоне температур 25–1000°C и скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) возбуждали лазерным излучением с $\lambda = 976$ nm и регистрировали с помощью прибора NXT FT-Raman 9650. Положение максимумов пиков определяли с использованием программы OMNIC.

Рентгенограммы исследуемых образцов записывали на приборе ДРОН АДП-2-02 (монохроматическое $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

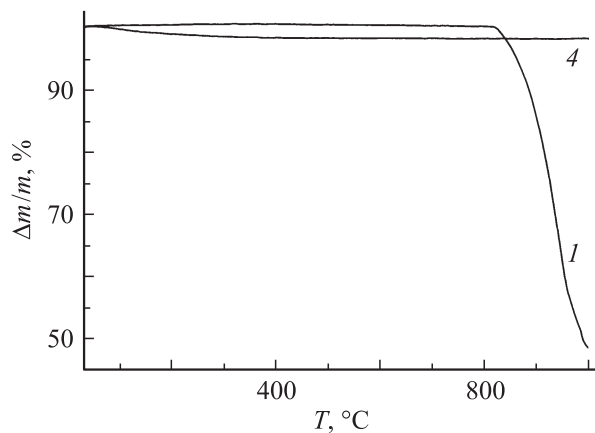


Рис. 1. Кривые потери веса при нагреве образцов 1 и 4.

Результаты

Термогравиметрический анализ

Кривые ТГА для образцов 1 и 4 различаются существенно (рис. 1). Образец 1 устойчив приблизительно до 800°C, далее начинается резкая потеря массы образца, которая при 1000°C превышает 50% от исходной навески. По нашему мнению, такой ход кривой связан с присутствием в составе образца NaCl, который, как известно, начинает при этих температурах плавиться и испаряться. После отмывки от NaCl масса образца 4 практически не меняется в исследуемом температурном интервале. Небольшая потеря (менее 2%), которая происходит плавным образом при температуре от 60 до 300°C, связана с потерей молекул, которые образец поглотил из воздуха при хранении. Возможна также потеря небольшой доли решетчатого кислорода при высоких температурах. Отсутствие сорбционных потерь в случае образца 1 связано с блокирующим действием хлорида натрия.

Удельная поверхность

Результаты измерений удельной поверхности S_{ud} исследуемых образцов представлены в таблице. Как и следовало ожидать, величина удельной поверхности умень-

Удельная поверхность, температура отжига и оценки среднего размера частиц для исследуемых образцов TiO₂

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$S_{ud}, \text{m}^2/\text{g}$	$\hat{a}(A), \text{nm}$	$\hat{a}(B), \text{nm}$	$\hat{a}(R), \text{nm}$
1*	25	113	13.8	12.9	12.4
4	440	100	15.6	14.6	14.1
5	500	42	37.1	34.7	33.4
6	600	32	48.7	45.5	43.9
7	700	22	70.9	66.2	63.9
8	800	16	97.5	91.1	87.9

Примечание. Образец 1* получен путем отмывки образца 1 от NaCl. Удельную поверхность для образцов 2–3 не измеряли, поскольку в них присутствует NaCl.

шается с ростом температуры отжига. Резкое падение удельной поверхности образца 5 по сравнению с таковой для образца 4 связано с тем, что образец 4 отжигали в присутствии хлорида натрия, который препятствует прямому контакту частиц диоксида титана, тогда как образец 5 получен отжигом образца 4, в котором уже не было NaCl.

В таблице также представлены оценки среднего размера частиц $\hat{a}(X) = 6/\{S_{ud} \times \rho(X)\}$, где $\rho(X)$ — удельный вес фазы X, из которой в основном состоят частицы исследуемого образца. Поскольку заранее фазовый состав исследуемых образцов был неизвестен, то расчет проводился для всех трех предполагаемых фаз — анатаза (A), брукита (B) и рутила (R), удельный вес которых равен 3.84, 4.11 и 4.26 г/см³ соответственно. Из таблицы видно, что различие в удельных весах не сказывается существенно на оценке. Поэтому для сравнения образцов между собой можно использовать любую колонку.

Спектры КР

Известно [22], что рутил имеет 4 моды, активных в спектре комбинационного рассеяния ($A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$), анатаз — $6(3E_g + 2B_{1g} + A_{1g})$, а брукит — $36(9A_{1g} + 9B_{1g} + 9B_{2g} + 9B_{3g})$. Интенсивность соответствующих пиков в спектре может различаться существенно образом. Экспериментально было установлено, что наибольшей информативностью в случае рутила обладают пики, расположенные при 143 (B_{1g}), 235 (двухфононное рассеяние), 447 (E_g) и 612 (A_{1g}) см⁻¹, в случае анатаза — пики при 146 (E_g), 396 (B_{1g}), 515 (A_{1g}) и 641 (E_g) см⁻¹, и в случае брукита — пики при 128 (A_{1g}), 153 (A_{1g}), 247 (A_{1g}), 322 (B_{1g}), 366 (B_{2g}) и 636 (A_{1g}) см⁻¹ [22–28].

На рис. 2 представлен спектр образца 3 с отнесением пиков, сделанных на основе представленных литературных данных. Очевидно, что достаточно интенсивный пик при 322 см⁻¹ может быть отнесен только к моде B_{1g} брукита. Точно так же можно сделать однозначный вывод о присутствии в исследуемом образце анатаза (пики при 396, 515 и 642 см⁻¹). Концентрация присутствующего в образце рутила мала. К сожалению, оценить количественно содержание отдельных фаз по спектрам КР нам представляется невозможным. Однако можно попытаться сделать качественные выводы о процессах, происходящих в этом многофазном образце при отжиге.

На рис. 3 приведены спектры образцов 1 и 4. Видно, что спектр образца 1 имеет меньшую интенсивность по сравнению со спектром образца 4. Уменьшение интенсивности спектра КР свидетельствует, в соответствии с данными работы [29], об аморфизации образца. Отметим здесь, что присутствие в образце NaCl не дает заметных по интенсивности дополнительных пиков. Сравнение спектров образцов 3 (спектр X на рис. 2) и 4 (спектр 4 на рис. 3) показывает также, что отмывка образца от хлорида натрия увеличивает общую интен-

сивность спектра, уменьшает фон и делает пики, обусловленные оксидом титана, более четко выраженными. Из вставки на рис. 3, где спектр образца 1, для наглядности растянут по оси Y , видно, что интенсивности пиков, соответствующих обеим основным фазам, увеличиваются в результате отжига. Следовательно, кристалличность как анатаза, так и брукита в ходе отжига растет.

Если предположить, что основной вклад в интенсивность основного пика обусловлен E_g модой анатаза, то измерив положение максимума этого пика, можно оценить размеры кристаллитов анатазной фазы [30]. Оказалось, максимум этого пика при отжиге смещается в сторону меньших энергий (151.9 cm^{-1} при 40°C , 150.9 cm^{-1} при 140°C и 148.6 cm^{-1} при 440°C). Отсюда с учетом калибровки [30] получим, что при 40°C средний размер кристаллитов анатаза равен 5 nm , при 120°C — 6 nm и при 440°C — 10 nm .

Как известно, обе фазы, присутствующие в образце, при нагреве переходят в рутил. Температура перехода

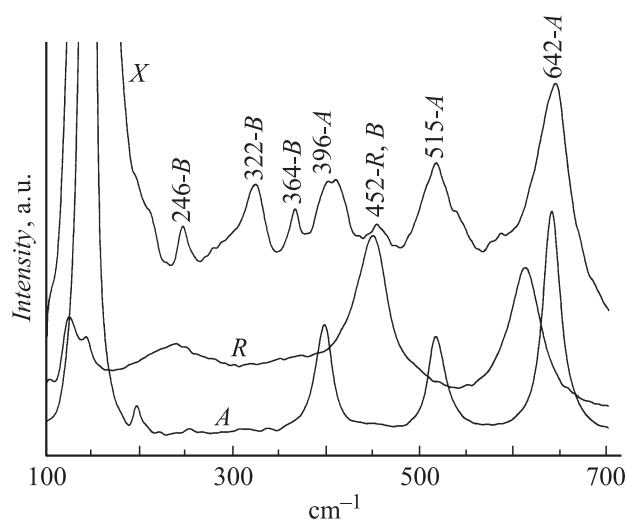


Рис. 2. Спектр КР образца 3 (X). Для сравнения на рисунке представлены также спектры анатаза (A) и рутила (R).

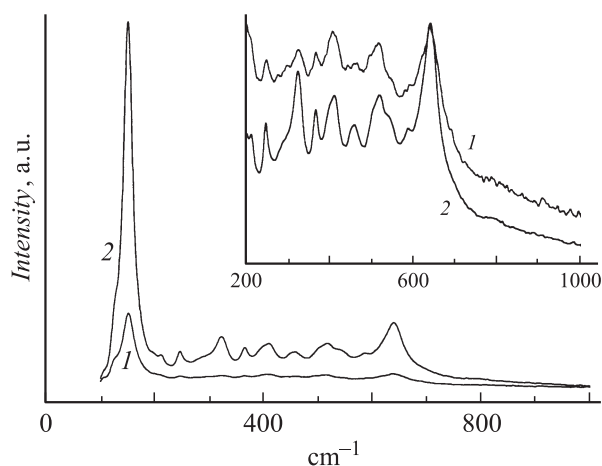


Рис. 3. Спектры КР образца 1 до и после отжига при 440°C (образцы 1 и 4).

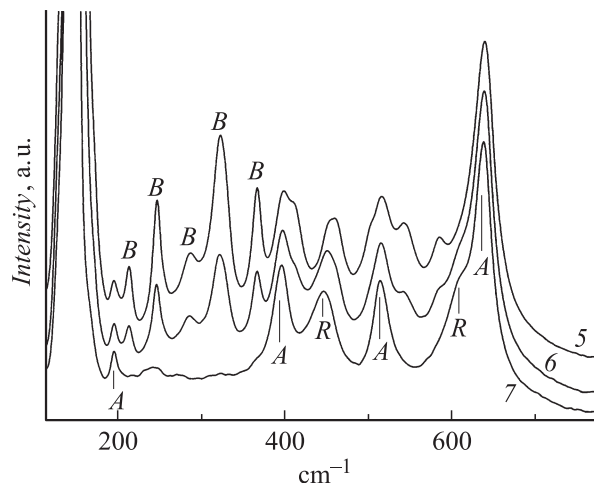


Рис. 4. Спектры КР образцов 5, 6 и 7 (на оси ординат показан сдвиг КР).

зависит от многих параметров. Поэтому нельзя заранее предсказать, какая из присутствующих в образце фаз является менее стабильной по отношению к такому переходу. Для выяснения этого свойства изучаемого образца были проделаны опыты по его отжигу на воздухе. Результаты исследования отожженных образцов методом спектроскопии КР представлены на рис. 4. Видно, что образец, отожженный при 700°C , состоит уже из анатаза и рутила. Интенсивность пиков, соответствующих брукиту, начинает уменьшаться при 600°C . При этой же температуре начинают проявляться особенности, которые можно связать с формированием рутила, но точно утверждать, что брукит переходит в рутил, минуя переход в анатаз, пока нельзя.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) смеси анатаза и брукита имеет особенность, связанную с тем, что наиболее интенсивные пики на дифрактограммах обеих фаз перекрываются. Действительно, пик (101) анатаза соответствует межплоскостному расстоянию $d = 0.35166 \text{ nm}$ (JCPDS#84-1285), а пик (120) брукита — $d = 0.35167 \text{ nm}$ (JCPDS#76-1936). При съемке дифрактограмм с использованием медного анода оба пика находятся при $2\theta = 25.3^\circ$. Качественно оценить вклад каждой фазы в дифракционную картинку возможно, поскольку интенсивность отдельно стоящего пика (121) брукита, который расположен при $2\theta = 30.8^\circ$, составляет приблизительно 90% от интенсивности пика (120). Отметим здесь также, что у брукита есть пик (111), для которого $d = 0.34721 \text{ nm}$ ($= 25.6^\circ$). В случае мелкодисперсных образцов (широкие пики) этот пик ($I_{111}/I_{120} = 0.76$) перекрывается с пиком (120).

Дифрактограммы образцов 1, 4–7 представлены на рис. 5. Видно, что дифрактограмма образца состоит из достаточно узких интенсивных пиков, которые обусловлены кристаллами присутствующего в образце хлорида

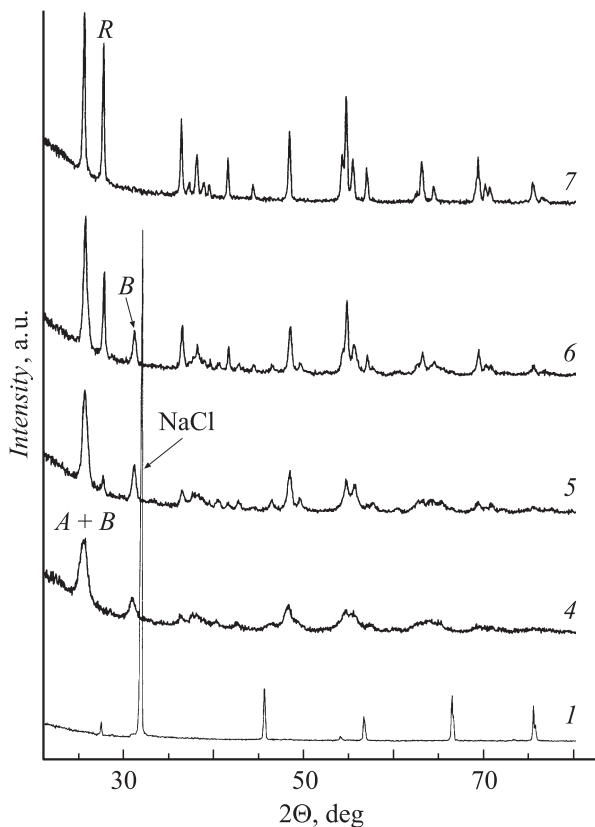


Рис. 5. Дифрактограммы исследованных образцов. Номер кривой на рисунке соответствует номеру образца (см. текст). Интенсивность дифрактограммы 1 уменьшена в 7 раз для наглядности.

натрия. На фоне хорошо закристаллизованного NaCl никаких пиков от TiO_2 практически не видно. Только после отмывки образца от NaCl можно получить информацию о структуре порошка TiO_2 . Отметим здесь, что при исследовании методом КР присутствие также уменьшает интенсивность сигнала от TiO_2 , но не закрывает его полностью.

На дифрактограмме образца 4 (отмытого от NaCl) присутствуют, как и ожидалось, пики двух фаз — анатаза и брукита. Для брукита по отдельному стоящему пику (121), который расположен в области $2\Theta = 30.8^\circ$ и отмечен буквой B на рис. 5, можно оценить размер частиц $D(B)$ по формуле Шерера $D_{hkl}(B) = \lambda / \{\beta_{hkl}(B) \cos \Theta_{hkl}(B)\}$, где λ — длина волны рентгеновского излучения, Θ_{hkl} — дифракционный угол, и β — полуширина дифракционного пика (в радианах). Он составляет 6.5 nm. Для анатаза такую оценку провести нельзя по описанной выше причине. Отжиг при 500°C приводит к появлению пиков, характерных для рутила. Оценка размера частиц рутила (пик (110) расположен в области $2\Theta = 27.4^\circ$ и отмечен буквой R) дает значение $D^{500}(R) = 42$ nm. Пики брукита при этом отжиге существенно сужаются. Размер частиц брукита при этой температуре увеличивается до 24 nm. Эти данные позволяют нам высказать предположение, что рутил

при этой, достаточно низкой, температуре формируется из мелких рентгеноаморфных частиц. При 600°C происходит дальнейший рост интенсивности пиков, обусловленных рутилом. При этом интенсивность пиков анатаза и брукита уменьшается незначительно. Можно думать, что рост частиц рутила происходит за счет аморфных частиц TiO_2 и/или мелкодисперсных частиц как брукита, так и анатаза. Для образца 6 $D^{600}(B) = 30$ nm и $D^{600}(R) = 44$ nm. При 700°C пики брукита исчезают полностью. Образец состоит из анатаза и рутила размером частиц $D^{700}(A) = 42$ nm и $D^{700}(R) = 48$ nm соответственно. Оценка содержания рутила, проведенная по разработанной нами методике, дает значение приблизительно 60%.

Отметим здесь, что обнаружение небольших примесей рутила в смеси с другими полиморфными образованиями диоксида титана в случае РФА более наглядно и надежно по сравнению с методом КР (ср. кривые 5 на рис. 4 и 5). Для анатаза и брукита в матрице NaCl метод КР более эффективен.

Заключение

Таким образом, фазовый состав образца диоксида титана, который можно получить при гидролизе TiCl_4 , формируется уже при температуре гидролиза или в процессе хранения гидролизной смеси при комнатной температуре. Низкотемпературный отжиг (до 440°C) приводит к увеличению степени кристалличности присутствующих в образце фаз (в нашем случае анатаза и брукита), практически не меняя их соотношения. При 500°C образец становится трехфазным, поскольку в нем помимо двух упомянутых фаз однозначно фиксируется присутствие рутила. Началом разрушения брукита следует считать температуру 600°C . При 700°C кристаллический брукит полностью разрушается.

Список литературы

- [1] Oregan B., Gräzel M. // Nature. 1991. Vol. 353. P. 737.
- [2] Pawlewicz WT., Exarhos G.J., Conaway WE. // Appl. Opt. 1983. Vol. 22. P. 1837.
- [3] Kirmann C., Bahnmann D.W., Hoffmann M.B. // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92. P. 5196.
- [4] Kamat P.V., Dimitrijevic N.M. // Sol. Energy. 1990. Vol. 44. P. 83.
- [5] Kimer U., Schierbaum K.D., Gopel W., Leibold B., Nicoloso N., Weppner W., Fisher D., Chu F. // Sensors and Actuators B. 1990. Vol. 1. P. 103.
- [6] Desu S.B. // Mater. Sci. Eng. B. 1992. Vol. 13. P. 299.
- [7] Takao Y., Iwanaga Y., Shimizu M. // Sensors and Actuators B. 1993. Vol. 10. P. 229.
- [8] Lobl P., Huppertz M., Mergel D. // Thin Solid Films. 1994. Vol. 251. P. 72.
- [9] Ha H.K., Yosimoto M., Koinuma H., Moon B., Ishiwara H. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. P. 2965.
- [10] Natarajan C., Nogami G. // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. 1547.

- [11] Gao L., Li Q., Song Z., Wang J., Wang J. // Sensors and Actuators B. 2000. Vol. 71. P. 179.
- [12] Grätzel M. // Nature. 2001. Vol. 414. P. 338.
- [13] Keesmann Z. // Anorg. Allg. Chem. 1966. Vol. 346. P. 31.
- [14] Wang C.C., Ying J. // Chem. Mater. 1999. Vol. 11. P. 3113.
- [15] Zhang Q., Gao L. // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 967.
- [16] Arnel P., Corriu R.J.P., Leclercq I., Mutin P.H., Vioux A. // J. Mater. Chem. 1996. Vol. 6. P. 1925.
- [17] Djaoued Y., Bruning R., Bersani D., Lottici P.P., Badilescu S. // Mater. Lett. 2004. Vol. 58. P. 2618.
- [18] Pottier A., Chaneac C., Tronc E., Mazerlottes L., Jolivet J.P. // J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 1116.
- [19] Isley S.L., Penn R.L. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 15 134.
- [20] Cheng H., Ma J., Zhao z., Qi L. // Chem. Mater. 1995. Vol. 7. P. 663.
- [21] Ohtani B., Handa J.I., Nishimoto S.I., Kagiya T. // Chem. Phys. Lett. 1985. Vol. 120. P. 292.
- [22] Bowmaker G.A., Cooney R.P., Metson J.B., Rogers K.A., Seakins J.M. // J. Raman Spectrosc. 1995. Vol. 26. P. 57.
- [23] Kominami H., Kohno M., Kera Y.J. // Mater. Chem. 2000. Vol. 10. P. 1151.
- [24] Li J.-G., Tang C., Li D., Ishigaki T., Haneda H. // J. Am. Ceram. Soc. 2004. Vol. 87. P. 1358.
- [25] Li J.-G., Ishigaki T. // Acta Mater. 2004. Vol. 52. P. 5143.
- [26] Chaves A., Katiyan K.S., Porto S.P.S. // Phys. Rev. 1974. Vol. 10. P. 3522.
- [27] Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y. // J. Raman Spectrosc. 1978. Vol. 7. P. 321.
- [28] Zhang Y.H., Chan C.K., Porter J.F., Guo W. // J. Mater. Res. 1998. Vol. 13. P. 2602.
- [29] Ma W., Lu Z., Zhang M. // Appl. Phys. A. 1998. Vol. 66. P. 621.
- [30] Шульга Ю.М., Матюшенко Д.В., Кабачков Е.Н., Колесникова А.М., Куркин Е.Н., Домашнев И.А., Бричкин С.Б. // ЖТФ. 2010. Т. 80. С. 142.