

11,12

Фазовый переход первого рода в нанотубулярном диоксиде титана

© А.А. Сушникова^{1,2}, А.А. Валеева^{2,3}, И.Б. Дорошева^{1,2}, А.А. Ремпель^{1,2}

¹ Институт металлургии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

³ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: sushnikova.ann@gmail.com

Поступила в Редакцию 8 июля 2021 г.

В окончательной редакции 13 июля 2021 г.

Принята к публикации 16 июля 2021 г.

Нанотрубки диоксида титана TiO_2 длиной около 16 μm и диаметром около 100 nm были синтезированы методом анодного окисления титановой фольги. В качестве электролита был использован фторсодержащий водный раствор этиленгликоля. Предложенные в настоящей работе условия синтеза позволили получить толстый слой нанотрубок, механически отделить нанотубулярный слой от титановой подложки и исследовать его как самостоятельный функциональный материал. Выполненный анализ на растровом электронном микроскопе и определение удельной поверхности методом Брунауэра–Эммета–Теллера позволили получить данные о морфологии образцов. Анализ результатов исследований, полученных методами рентгенофазового, термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии позволили определить температуру фазового перехода аморфной фазы в кристаллическую фазу со структурой анатаза (пр. гр. $I4/amd$). Наблюдаемый фазовый переход первого рода происходит при температуре около 350°C.

Ключевые слова: нанотубулярные пленки диоксида титана, анодное окисление, фазовый переход, анатаз, ТГ, ДСК.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51659.17s

1. Введение

В настоящее время наноструктурированный диоксид титана TiO_2 является перспективным функциональным материалом [1] для таких областей как: источники возобновляемой энергии [2], неорганические сорбенты [3], ячейки резистивной памяти [7], фотокатализаторы [4,5], в том числе для водородной энергетики [6].

На сегодняшний день существует множество методов синтеза наноструктурированного TiO_2 с различной морфологией и структурой: гидролиз солей титана [9,10], золь-гель [11,12], гидротермальный синтез [13], а так же анодное окисление [7,14,15].

Существуют четыре наиболее распространенных фазовых состояния диоксида титана, а именно аморфное, анатаз, брукит и рутил. Согласно литературе, температура фазового перехода из аморфного состояния в анатаз отличается для различных методов синтеза и зависит от конечной морфологии частиц [10,14,16]. На данный момент отсутствуют работы по термогравиметрическому анализу (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для нанотубулярного диоксида титана, отделенного от подложки, синтезированного методом анодного окисления. Согласно данным ДСК [15], на нанотрубках TiO_2 , полученных анодированием титановой фольги, отсутствуют прямые данные о фазовом переходе в кристаллическую фазу. В связи с этим, целью рабо-

ты является получение нанотубулярного слоя диоксида титана методом анодного окисления, изучение его морфологии и фазового превращения при температурной обработке.

2. Экспериментальная часть

Нанотубулярный диоксид титана был синтезирован методом анодирования титановой фольги толщиной 200 μm на установке Digma, состоящей из электрохимической ячейки, термостата и источника питания [7]. Перед использованием фольга помещалась в раствор кислот ($\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 20$), а затем промывалась дистиллированной водой. Анодирование проходило в потенциостатическом режиме при напряжении 60 V в течение 60 min с поддержанием температуры электролита на уровне 20°C. В качестве электролита был использован фторсодержащий раствор этиленгликоля с добавлением воды в пропорции $\text{NH}_4\text{F} : \text{H}_2\text{O}_{\text{дист}} : \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 = 1 : 2 : 98$ по массе. Все химические реагенты имели класс чистоты ЧДА. После анодирования образец извлекался из электрохимической ячейки и промывался струей дистиллированной воды, затем просушивался. В дальнейшем слой нанотрубок титана отделялся механически. Отжиг TiO_2 проводился на воздухе в муфельной печи SNOL при температурах 180, 240, 300 и 350°C в течение 4 h.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированного нанотубулярного слоя TiO_2 был выполнен в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ излучении на дифрактометре STOE „STADI-P“. Рентгенограммы снимались в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ в интервале углов 2θ от 10 до 80° с высокой статистикой. Поликристаллический кремний с периодом решетки 543.07 \AA , был использован в качестве внешнего стандарта. Для идентификации фаз использовали „Базу порошковых стандартов — ICDD, USA, Release 2016“. Фазовый анализ проведен с помощью программы Powder Cell 2.4. Предварительно отделенный от титановой фольги нанотубулярный слой TiO_2 перетирался в агатовой ступке.

Для определения удельной площади поверхности был использован анализатор Gemini VII 2390. Полученные изотермы адсорбции и десорбции азота при температуре 77.3 K обрабатывались в соответствии с теорией Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Предварительная дегазация проводилась при температуре 150°C с дальнейшим использованием гелия. Исследование морфологии нанотрубок было выполнено на растровом электронном микроскопе (РЭМ) SIGMA VP (Carl Zeiss) в режиме высокого вакуума со вторичным электронным детектором (InLens). Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) проводились без предварительной термической обработки синтезированных нанотрубок TiO_2 на ТГ-ДСК анализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx. Нагрев образцов нанотубулярного слоя осуществлялся в корундовом тигле в атмосфере аргона со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

3. Результаты и обсуждение

Согласно РЭМ-микрофотографиям (рис. 1), синтезированный методом анодного окисления нанотубулярный слой диоксида титана достиг толщины около 16 \mu m , диаметр нанотрубок составил около 100 nm , а толщина стенок трубки — около 35 nm . Предложенные в данной работе условия синтеза позволили получить большие

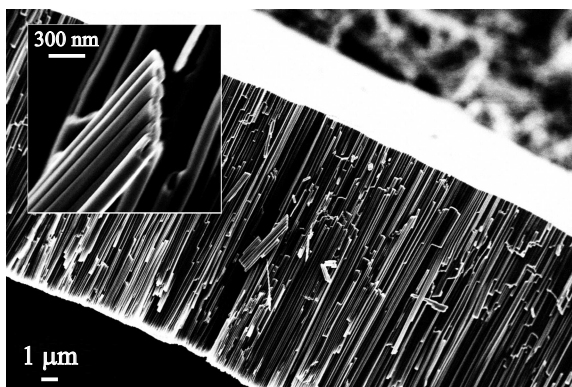


Рис. 1. Микрофотография поперечного сечения нанотубулярного слоя TiO_2 . На вставке представлены отдельные нанотрубки.

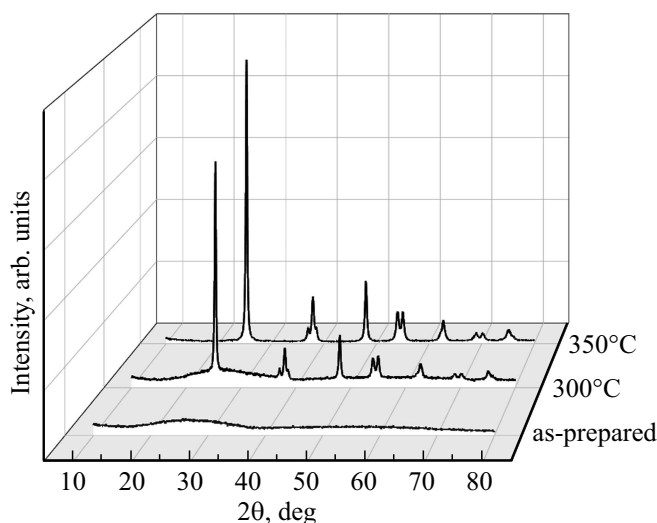


Рис. 2. Рентгенограммы синтезированного нанотубулярного диоксида титана и отожженного при разных температурах на воздухе.

по площади (несколько cm^2) нанотубулярные слои, которые можно легко отделить механически.

Рентгенограммы синтезированного нанотубулярного слоя и отожженных при температуре 300 и 350°C образцов показаны на рис. 2. Согласно данным РФА, синтезированные нанотубулярные слои TiO_2 имеют аморфную структуру. Отжиг при 300°C в течение 4-х h приводит к формированию фазы анатаз. При этом наличие диффузного гало после отжига при 300°C в течение 4-х h на воздухе говорит о неполной кристаллизации. Отжиг на воздухе при более высокой температуре, а именно при 350°C в течение 4-х h приводит к завершению фазового перехода из аморфного состояния в кристаллическое, происходит образование полностью кристаллической фазы анатаз. Согласно данным полнопрофильного анализа, в результате фазового перехода образовался диоксид титана в фазе анатаз с тетрагональной структурой (пр. гр. $I41/amd$) с параметрами кристаллической решетки: $a = b = 379.29 \text{ \AA}$, $c = 948.46 \text{ \AA}$, $\lambda = \beta = \gamma = 90^\circ$, что соответствует фазе анатаз согласно литературным данным [6].

Согласно анализу удельной поверхности, величина удельной площади поверхности синтезированного нанотубулярного слоя диоксида титана составляет около $14 \text{ m}^2/\text{g}$, отжиг при 180 и 240°C в течении 4-х h существенно не изменяют величину удельной площади поверхности, а повышение температуры до 300°C незначительно повышает значение удельной площади поверхности до $18 \text{ m}^2/\text{g}$ (рис. 3). Отжиг при температуре 350°C приводит к существенному повышению удельной площади поверхности до $51 \text{ m}^2/\text{g}$. Увеличение площади поверхности может быть вызвано несколькими факторами: во-первых, плотно прилегающие одна к другой нанотрубки в результате нагрева, и дальнейшего

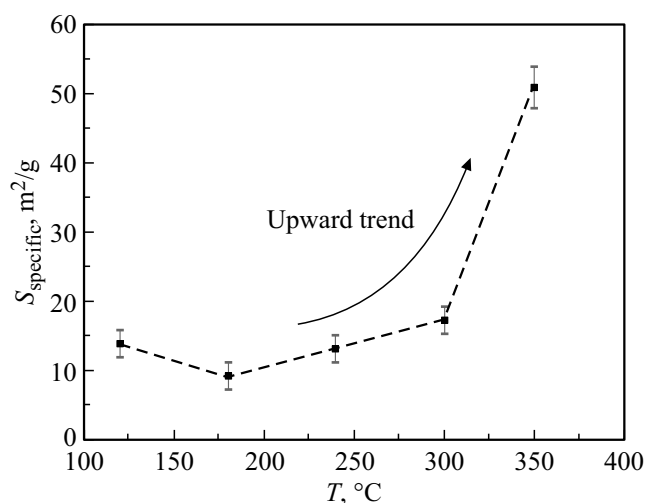


Рис. 3. Зависимость удельной площади поверхности нанотубулярного диоксида титана от температуры отжига на воздухе.

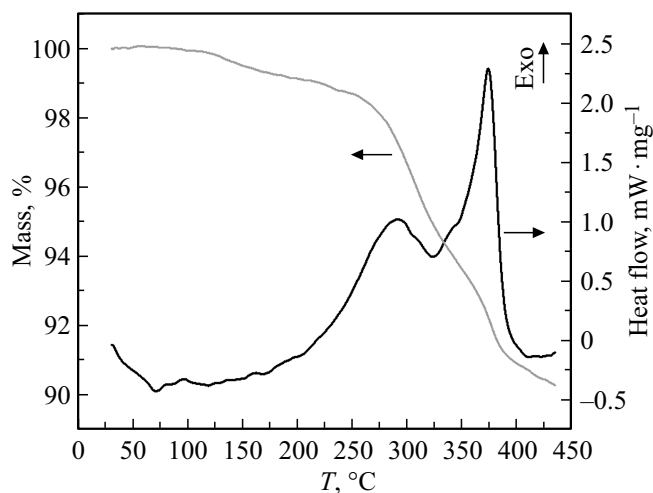


Рис. 4. ТГ-ДСК-анализ нанотубулярного диоксида титана.

остывания, частично отделяются друг от друга, что приводит к образованию новых поверхностей, во-вторых, при термообработке остатки органического электролита разлагаются на углекислый газ и воду, что приводит к очищению внутренней поверхности нанотрубок.

На рис. 4 представлены результаты ТГ-ДСК-анализа нанотубулярного диоксида титана. Согласно кривой ТГ, потеря массы происходит в несколько этапов. На первом этапе до 250°C происходит удаление с поверхности нанотубулярного массива TiO_2 физически адсорбированных воды и этиленгликоля. Потеря веса в связи с данной десорбцией составляет около 1.3%. Данный процесс сопровождается обширным эндотермическим пиком на ДСК кривой. На втором этапе в диапазоне температур от 250 до 400°C происходит активная потеря массы — на 8.4%, связанная с термическим разложением этиленгликоля на воду и углекислых газ. Этому

участку соответствуют три экзотермических пика на кривой ДСК.

Пики на кривой ДСК с максимумом при 290 и 372°C сопровождаются наибольшей скоростью потери массы и относятся к термическому разложению этиленгликоля, что согласуется с данными более ранних работ [15,11,13]. Между пиками на кривой ДСК в интервале от 325 до 350°C наблюдается плечо со слабым экзотермическим эффектом, сопровождающимся пологим участком на кривой ТГ. В этом температурном интервале происходит фазовый переход TiO_2 из аморфной фазы в кристаллическую со структурой анатаз (пр. гр. $I4/amd$). Поскольку фазовый переход сопровождается скачкообразным тепловым эффектом и не удовлетворяет критерию Ландау для фазовых переходов второго рода можно утверждать, что происходящий фазовый переход является фазовым переходом первого рода. Незначительная потеря массы на этом участке составляет 1.4%, что связано с продолжением десорбции электролита. Стоит отметить, что данное плечо на кривой ДСК в работе [15] отсутствует из-за эндотермического пика от разложения органического растворителя на поверхности нанотрубок, перекрывающего экзотермический пик кристаллизации в диапазоне температур ниже 300°C. Данный эффект так же подтверждает сильная потеря массы — до 5%. Однако в работе [14] температура кристаллизации на нанотрубках TiO_2 сопоставима с результатами настоящей работы и составляет 343°C. Экзотермический пик, соответствующий переходу из аморфного состояния в анатаз, отчетливо виден на кривой ДСК.

Существуют исследования ДСК на наноразмерном диоксиде титана с нетубулярной формой частиц. Температура кристаллизации, наблюдаемая в виде экзотермических пиков на ДСК, при фазовом переходе из аморфной фазы в фазу анатаз выше, чем на нанотрубках: 385°C [16], 436°C [10], 400–480°C [17], и 360–450°C [9]. Вероятно, это связано с меньшим размером наночастиц и их большей структурной разупорядоченностью.

4. Заключение

Предложенные в настоящей работе условия анодирования позволили синтезировать толстые пленки нанотрубок диоксида титана (до 16 μm), которые легко механически отделяются и дают возможность использовать их в практике без титановой фольги.

Методами РФА, ДСК установлено, что фазовый переход первого рода аморфная фаза—анатаз происходит при температуре выше 240°C, максимум интенсивности процесса наблюдается при температурах около 350°C.

Согласно данным РФА, БЭТ, отжиг приводит к изменению атомной структуры, увеличению удельной площади поверхности с 14 до 51 m^2/g и очищению поверхности от органических примесей, что очень важно для практи-

ческого применения нанотубулярного диоксида титана в фотокатализе.

Благодарности

Авторы выражают особую благодарность Д.А. Ягодину за проведение исследований методами ТГ и ДСК.

Финансирование работы

Работа выполнена по проекту РФФИ 20-03-00299 и гос. заданиям ИМЕТ УрО РАН и ИХТТ УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.A. Rempel, A.A. Valeeva, A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein. *Russ. Chem. Rev.* **90** (2021). DOI: 10.1070/RCR4991
- [2] T.S. Natarajan, K. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 13, 7753 (2011).
- [3] A.V. Volkov, V.V. Polyanskaya, M.A. Moskvina, S.B. Zezin, A.I. Dementev, A.L. Volynskii, N.F. Bakeev. *Nanotechnol. Russ.* **7**, 7, 377 (2012).
- [4] A.A. Valeeva, I.B. Dorosheva, E.A. Kozlova, R.V. Kamalov, A.S. Vokhmintsev, D.S. Selishchev, A.A. Saraev, E.Yu. Gerasimov, I.A. Weinstein, A.A. Rempel. *J. Alloys Compd.* **796**, 293 (2019).
- [5] A.A. Valeeva, E.A. Kozlova, A.S. Vokhmintsev, R.V. Kamalov, I.B. Dorosheva, A.A. Saraev, I.A. Weinstein, A.A. Rempel. *Sci. Rep.* **8**, 1, 9607 (2018).
- [6] A.A. Valeeva, I.B. Dorosheva, E.A. Kozlova, A.A. Sushnikova, A.Y. Kurenkova, A.A. Saraev, H. Schroettner, A.A. Rempel. *Int. J. Hydrogen Energy* **46**, 32, 16917 (2021).
- [7] A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein, R.V. Kamalov, I.B. Dorosheva. *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* **78**, 9, 932 (2014).
- [8] W. Li, T. Bak, A. Atanacio, J. Nowotny. *Appl. Catal. B* **198**, 243 (2016).
- [9] D. Švadlák, J. Šhánelová, J. Málek, L.A. Pérez-Maqueda, J. Manuel Criado, T. Mitsuhashi. *Thermochim. Acta* **414**, 137 (2004).
- [10] S.A. Mansour. *Ceram. Int.* **45**, 2, 2893 (2019).
- [11] Z. Baolong, C. Baishun, Sh. Keyu, H. Shangjin, L. Xiaodong, D. Zongjie, Ya. Kelian. *Appl. Catal. B* **40**, 253 (2003).
- [12] C.G. Silva, J.Lu. Faria. *Photochem. Photobiol. Sci.* **8**, 705 (2009).
- [13] X. Wang, Li-Li Wang, D. Guo, Lu-Lu Ma, Ba. Zhu, P. Wang, G. Wang, Shou-Min Zhang, W. Huang. *Catal. Today* **327**, 182 (2019).
- [14] Z. Xu, S. Wang, C. Ma, K. Luo, F. Fang. *Phys. Status Solidi A* **216**, 6, 1800836 (2019).
- [15] J. Liao, S. Lin, N. Pan, S. Li, X. Cao, Ya. Cao. *Mater. Charact.* **66**, 24 (2012).
- [16] S. Villa, V. Caratto, F. Locardi, S. Alberti, M. Sturini, Andrea, F. Maraschi, F. Canepa, M. Ferretti. *Mater.* **9**, 771 (2016).
- [17] H. Xie, Q. Zhang, T. Xi, J. Wang, Ya. Liu. *Thermochim. Acta* **381**, 45 (2002).

Редактор К.В. Емцев