



УДК 544.773.422:546.824-31

А.С. Костин, Э.М. Кольцова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

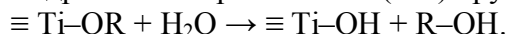
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ТИТАНА

Experimental research of sol-gel process of producing nanoparticles of titanium dioxide by alkoxy method was held. The function of distribution of particles by size was found.

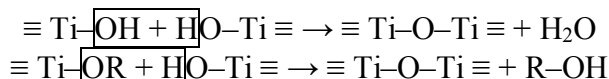
Проведено экспериментальное исследование золь-гель процесса получения наночастиц диоксида титана алкоксильным методом. Найдена функция распределения частиц по размерам.

Был рассмотрен алкоксильный метод получения наночастиц диоксида титана (исходным алкоксидом является тетрабутоксититан). Процесс получения наночастиц диоксида титана заключался в следующем. Сначала готовились два раствора: раствор тетрабутоксититана в абсолютном изопропиловом спирте или этаноле (раствор 1) и раствор азотной кислоты в воде (раствор 2).

Алкоксиды титана состава $Ti-(OR)_4$ при контакте с водой легко вступают в реакцию гидролиза с образованием (ОН)-групп:



Когда количество воды недостаточно для полного гидролиза и конденсации, происходит межмолекулярная конденсация продуктов частичного гидролиза:



Помимо формирования поперечных связей метал-кислород-метал, вода и спирт образуются в реакциях конденсации. Выделяющаяся в реакциях полимеризации вода доступна для гидролиза, таким образом получается цепь. Когда степень поликонденсации становится высокой, происходит гелеобразование и синтезируется неорганический структурированный гель со значительным объемом пор, занятых летучими компонентами, такими как вода и спирт.

После смешения двух растворов и двухчасовой термообработки образовывался опалесцирующий золь. Кислота ускоряет гидролиз, но замедляет реакцию поликонденсации. Одновременно присутствие кислоты повышает агрегативную устойчивость возникающей дисперсной системы и должно предотвращать агрегацию и срастание частиц.

Регулировать пористую структуру материалов, полученных золь-гель обработкой, можно с помощью ряда параметров процесса, включающих рН золя, химизм прекурсора и метод сушки.

В зависимости от условий протекания реакции (в частности, от соотношения скоростей реакций гидролиза и поликонденсации) продукт может образовываться в виде золя, полимерного геля, коллоидного геля или



гелеобразного осадка, порошка и т.д. Условия проведения процесса, таким образом, подбирают исходя из назначения получаемого материала.

Лучшими результатами процесса являются агрегативно устойчивые гидрозоли с высокой концентрацией частиц диоксида титана, которые содержат высокодисперсные частицы с малой полидисперсностью и не содержат осадка. Размеры получаемых частиц зависят от содержания азотной кислоты в системе. Агрегативная устойчивость получаемых золь достигается при соотношении $[\text{HNO}_3]/[\text{Ti}]$, находящемся в диапазоне от 0,05 до 1,0.

Полученные золи легко концентрируются упариванием до ксерогелей. Высушенные при температуре 100°C ксерогели обладают способностью к самопроизвольному диспергированию в воде без дополнительного ввода стабилизирующего агента.

Нанокристаллические образцы TiO_2 были успешно синтезированы методом золь-гель гидролизного осаждения с последующим прокаливанием или гидротермическим старением. Высокие соотношения вода:алкоксид способствовали формированию сверхмелких частиц TiO_2 .

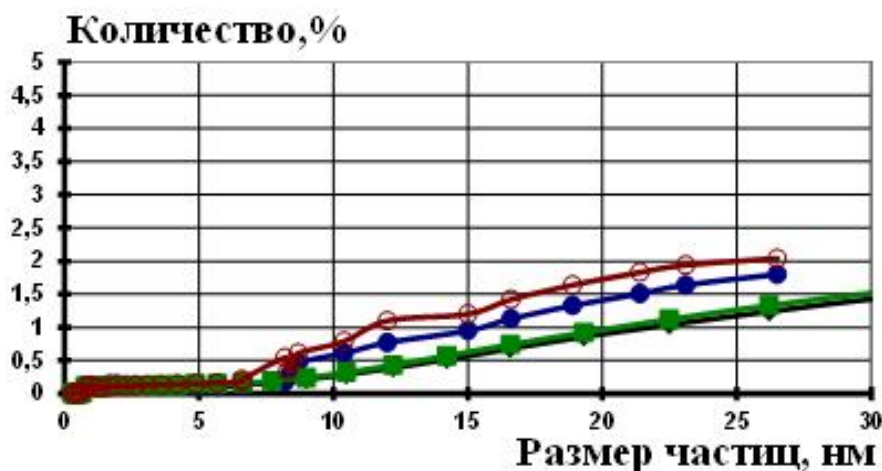


Рис. 1. Функция распределения по размерам

Распределение по размерам является одной из наиболее важных характеристик дисперсных систем. Поэтому получение функции распределения необходимо при любых исследованиях наносинтеза. Для исследования распределения по размерам существует много методик, каждая из которых имеет свои достоинства и недостатки. В данной работе исследование проводилось методом фотон-корреляционной спектроскопии. При измерениях на дисперсную систему в виде частиц, распределенных в оптически прозрачной среде, направляется пучок параллельных лазерных лучей. По этой информации можно судить не только о распределении частиц по размеру, но и о их форме. К недостаткам этой методики можно отнести то, что образец должен быть сильно разбавлен (содержание твердой фазы не должно превышать 1,5-2 % об.), а также невозможность исследования очень мелких частиц с размерами, сравнимыми с длиной волны излучения.



В качестве гидролизующего агента использовалась вода. Количество алкоксида, добавленного в воду, составляло примерно 200 мг. После того, как прошел гидролиз, содержание твердой фазы в воде равнялось 0,2 % об. Проводилось последовательно 4 измерения, первое через 5 секунд после вхождения в рабочую область концентрации, и каждое последующее через 5 секунд. Таким образом, было получено 4 функции распределения частиц по размерам. Вид функции распределения показан на рисунке 1.

Результаты эксперимента

Наименование	соотношение компонентов	прилив	термообработка (58÷60°C)	размер частиц, нм
ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:HNO ₃	1:4:25:0,25	быстр	да	10
ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:HNO ₃	1:4:20:0,5	мед	да	11
ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:HNO ₃	1:4:100:0,5	мед	да	14
ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:HNO ₃	1:4:25:0,5	мед	нет	15
ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:HNO ₃	1:4:25:0,25	быстр	нет	15

Выводы.

- Частицы, образующиеся в отсутствие стабилизирующих агентов, обладают крупными размерами, намного превышающими нанометровые, причем полидисперсность образцов очень велика.

- Спирты (в частности, изопропанол и глицерин) обладают стабилизирующим воздействием, их присутствие значительно снижает размеры частиц продукта.

- Размер частиц сильно зависит от гомогенности смешения реагентов.

- В составе продукта много непрореагировавших (ОН)-групп, что позволяет сделать вывод о роли последующей температурной обработки в окончательной дегидратации продукта и формировании частиц оксида.

- Попытка использования вязкой среды для синтеза наночастиц пока не увенчалась успехом, однако идея такого синтеза остается перспективной и нуждается в дальнейших исследованиях.

- Время протекания реакции очень мало, во всяком случае, меньше 5 секунд, что означает очень высокие значения констант скорости гидролиза и поликонденсации.

- Образовавшийся продукт состоит из нежестко связанных агрегатов, которые легко разрушаются даже от случайных воздействий. Поэтому можно предположить, что истинный размер образующихся частиц много меньше значения, полученного в результате эксперимента.

По данным метода фотон-корреляционной спектроскопии размер частиц диоксида титана колеблется от 5 до 30 нм в зависимости от условий проведения эксперимента (таблица).

Работа выполнена в рамках государственного контракта с Министерством образования и науки РФ № 16.740.11.0040.