

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 9 – 13

A.N. Temirgaliyeva, B.T. Lesbayev, D.A. Baiseitov, Z.A. Mansurov

Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty
ainura.temirgaliyeva@mail.ru**PROPERTIES OF NANOSIZED TiO₂ BY SYNTHESIZED
SONOCHEMICAL METHOD**

Abstract. According to the results of research, was obtained nanosized titanium dioxide synthesized using the sonochemical method, as well as their size of the particle and phase composition. Characteristics of spectra of combinational dispersion of light are defined. These studies are the stage of reception functional nanostructured materials.

Keywords: titanium dioxide, nanopowder, sonochemical method, sensor.

А.Н. Темиргалиева, Б.Т. Лесбаев, Д.А. Байсейтов, З.А. Мансуров

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы

**СВОЙСТВА И СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО TiO₂
СОНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Аннотация. По результатам исследований был получен наноразмерный диоксид титана, синтезированный с помощью сонохимического метода, а также был исследован их размер частиц и фазовый состав. Определены характеристики спектров комбинационного рассеяния света. Данные проведенные исследования – стадия получения функциональных наноструктурированных материалов.

Ключевые слова: диоксид титана, нанопорошок, сонохимический метод, сенсор.

Дисперсные порошки диоксида титана (TiO₂) является одним из основных крупнотоннажных продуктов химической промышленности. В последние годы объектами пристального внимания исследователей являются сенсорные, адсорбционные, оптические, электрические и каталитические свойства TiO₂. Они находят широкое применение для получения газовых сенсоров, диэлектрической керамики, красителей. В основном промышленные порошки представляют собой смесь различных фракций, включающую наряду с субмикронными порошками значительное количество более крупных частиц [1]. Повышенный интерес к TiO₂ стал проявляться после установления его высокой фотокаталитической активности, позволяющей реализовать процессы, в результате которых образуются нетоксичные продукты, повысить эффективность технологических процессов очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей, осуществить синтез водорода с помощью фотолиза воды. Использование наноразмерных частиц TiO₂ приводит к значительному увеличению его фотокаталитической активности. Несомненным преимуществом наночастиц по сравнению с микрочастицами является большая вероятность выхода зарядов на поверхность катализатора. В связи с тем, что глубина проникновения УФ-света в частицы TiO₂ ограничена (~100 нм), то активной является только внешняя поверхность [2,3]. На рисунке 1 представлена схема поглощения нано- и микрочастицами TiO₂.

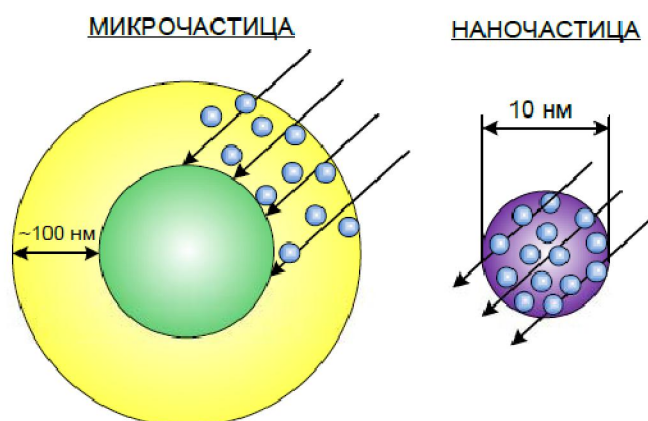


Рисунок 1 – Поглощения квантов света в микро- и наночастицах

Как видно из рисунка 1, уменьшение размеров частиц фотокатализатора до наноразмерных значений способствует поглощению света всем объемом частиц. В связи с этим использование TiO_2 в процессах гетерогенного фотокатализа связано с необходимостью получения наноразмерных частиц. На сегодняшний день наночастицы TiO_2 получают с различной морфологией, в основном это нанотрубки, нанопровода, наностержни и мезопористые структуры [4]. При этом нанопорошки и нанотрубки диоксида титана могут быть использованы и для преобразования солнечной энергии [5]. Между тем хорошо известно, что функциональные характеристики (фотоактивность, реакционная способность) диоксида титана в значительной степени зависят от метода его получения.

Цель проведенного исследования – изучение свойств нанопорошка диоксида титана, синтезированного с использованием сонохимического метода [6]. Синтез нанопорошка проводили для дальнейшего получения на его основе функциональных материалов.

Экспериментальная часть

Применение ультразвука в процессе получения наночастиц TiO_2 оказывает значительное влияние на размер получаемых частиц. Гранулы TiO_2 растворяли в 10 М растворе NaOH при температуре 25°C в условиях интенсивного перемешивания. Затем желтоватый раствор подвергали воздействию ультразвуком (ультразвуковая мойка Elmasonic S) в ванне (40 кГц, 350 Вт) в течение 2 часов при температуре 25°C . Полученный осадок центрифугировали, промывали и сушили при 60°C (рисунок 2).



Рисунок 2 - а) – гранулы TiO_2 ; б) – полученный раствор подвергали воздействию ультразвука (Elmasonic S) в ванне; с) – полученный осадок (наноразмерный TiO_2)

Результаты и обсуждения

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре S3-MICRO в $\text{Cu-K}\alpha$ излучении. Расшифровку дифрактограмм проводили на основе лицензионной базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-2. На дифрактограмме наноразмерного TiO_2 зафиксированы только

линии анатаза тетрагональной модификации (PDF Number 21-1272). Рентгеновские характеристики нанопорошка приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Рентгеновские характеристики порошка диоксида титана

Номер пика	Угол 2 θ , град	Полуширина, град	Межплоскостное расстояние d_{hkl} , Å	Интенсивность, % от максимальной	Данные из картотеки PDF 21-1272
1	25,15	0,467	3,427	90,00	3,42 ₁₀₀
2	36,90	0,420	2,330	8,06	2,33 ₁₀
3	37,75	0,374	2,277	25,41	2,27 ₂₀
4	38,30	0,552	2,244	7,72	2,23 ₁₀
5	47,94	0,554	1,794	29,15	1,79 ₃₅
6	53,75	0,537	1,602	18,95	1,59 ₂₀
7	54,95	0,540	1,568	17,42	1,56 ₂₀
8	62,50	0,675	1,384	14,19	1,38 ₁₄

Изучение спектров комбинационного рассеяния света (КР) проводили на многофункциональном спектрометре - UV-3600 комбинационного рассеяния света при длине волны излучающего лазера 532 нм. Известно [7], что в спектре комбинационного рассеяния света (КР-спектре) анатаза можно наблюдать 3 Eg-пики, которые располагаются при 144, 197 и 639 см^{-1} , 2 B1g-пика (399 и 519 см^{-1}) и A1g-пик (513 см^{-1}). Пики, расположенные вблизи 513 и 519 см^{-1} , разрешаются только при низкой температуре, а пик 197 см^{-1} имеет относительно малую интенсивность. На рисунке 3 приведен КР-спектр полученного нанопорошка.

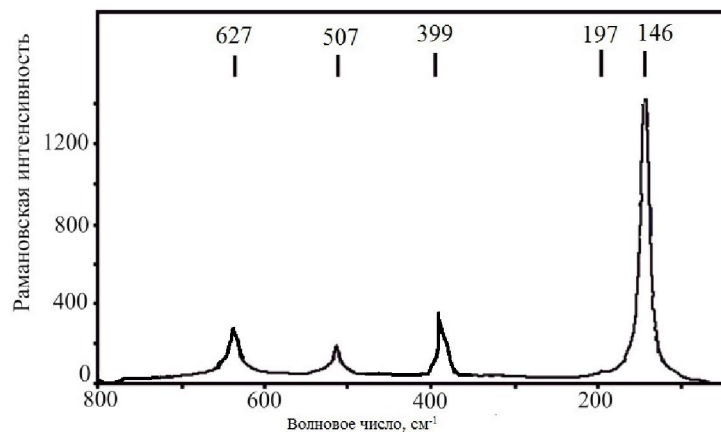


Рисунок 3 - КР-спектр порошка диоксида титана

Полученный наноразмерный порошок значительно хорошо окристаллизован и представляет собой низкотемпературную и наиболее активную (в том числе и каталитически) модификацию диоксида титана - анатаз. Выделяются интенсивный пик 146 см^{-1} (Eg) и слабые пики 197 (Eg), 399 (B1g), 507 (A1g) и 627 (Eg) см^{-1} . Попытки обнаружить корреляцию между результатами оптической спектроскопии и рентгеноструктурного анализа предпринимались неоднократно. В работе [8] поставлена цель изучения экспериментальной зависимости положения наиболее интенсивного пика в КР-спектре частиц анатаза от полуширины пика (101) на соответствующей порошковой дифрактограмме - $\delta(2\theta_{101})$. Так же приведенные в работе [8] зависимости позволяют, используя данные таблицы, определить средний размер частиц (около 80 нм) и предполагаемое положение наиболее интенсивного пика в КР-спектре (145–146 см^{-1}). Положение пика в КР-спектре у исследуемого нанопорошка незначительно смещено, что связано, по-видимому, с упоминавшейся ранее существенной зависимостью основных характеристик наноразмерного TiO_2 от метода получения.

На рисунке 4 приведено изображение наноразмерного TiO_2 , полученное на растровом электронном микроскопе Quanta 200i 3D (FEI Company, США). Размер частиц, который может быть зафиксирован в этом случае, 60–350 нм.

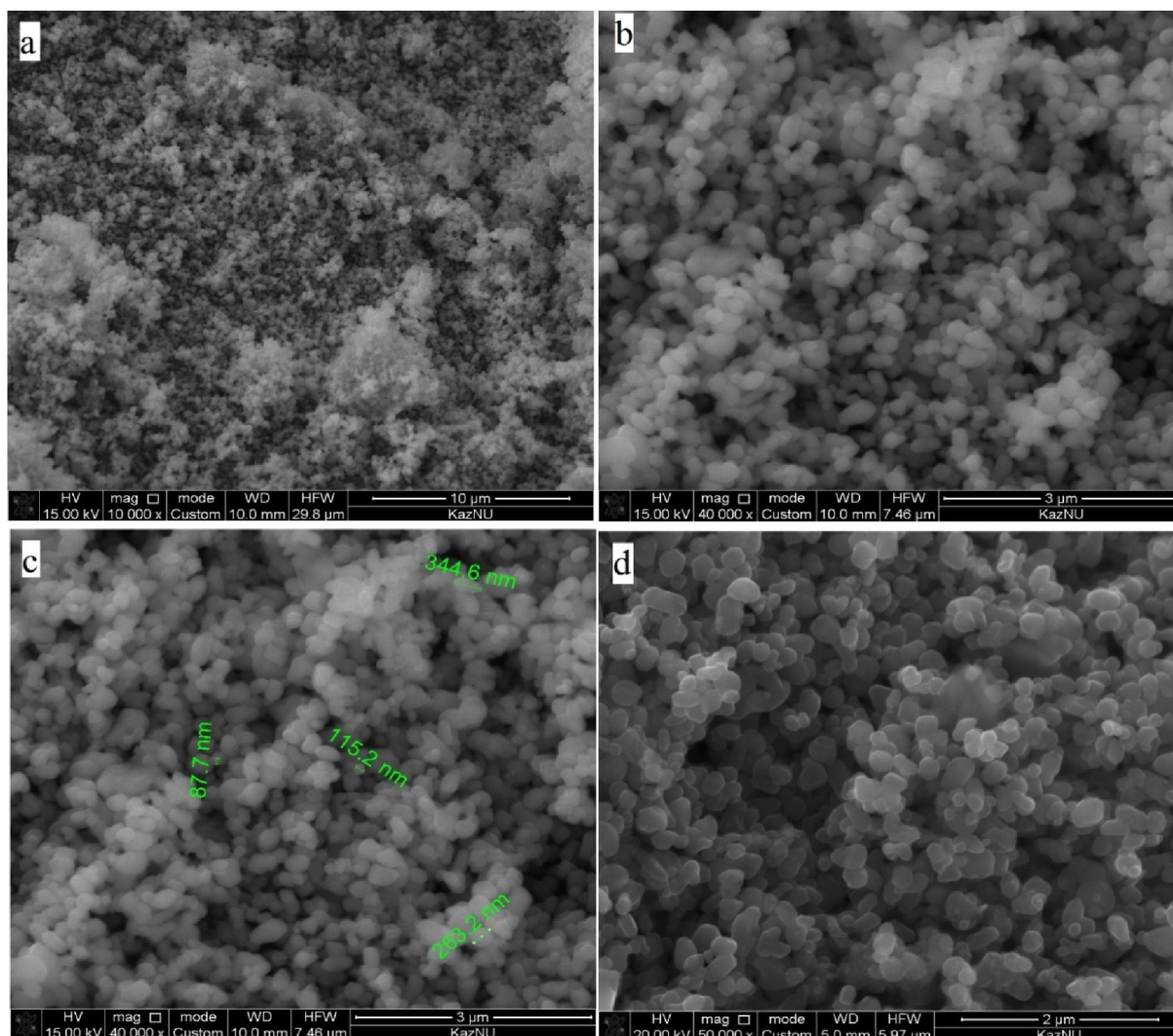


Рисунок 4 - Наноразмерный TiO_2 а) - $\times 10\,000$, б), в) - $\times 40\,000$, д) - $\times 50\,000$

В результате проведенных исследований был синтезирован наноразмерный диоксид титана сонохимическим методом. Таким образом, полученный нанопорошок представляет собой анатаз тетрагональной модификации, хорошо окристаллизован и может быть идентифицирован как рентгеноструктурным, так и оптическими методами анализа. Он так же обладает высокой фотокаталитической активностью, что его можно использовать при очистке воды и воздуха, а на его основе производить функциональные материалы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Юркова Л.Л., Иванов В.К., Лермонтов А.С. Гидротермальный синтез и каталитические свойства суперкислотного сульфатированного диоксида титана // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55, № 5. – С. 713–717.
- [2] Седнева Т.А., Локшин Э.П., Калинин В.Т., Беликов М.Л. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана // ДАН. – 2012. – Т. 443, № 2. – С. 195–197.
- [3] Mills A., Hunte S. L. An overview of semiconductor photocatalysis // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1997. V.108. №1. P. 1-35.
- [4] Chen X., Mao S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // Chemical Reviews. 2007. V.107. №7. P. 2891-2959.
- [5] Titania nanotubes go commercial: Potential use in fuel cells, solar panels [Электронный ресурс]. – URL: <http://phys.org/news/2012-11-titania-nanotubescommercial-potential-fuel.html> (дата обращения: 15.01.2014).
- [6] Zhu Y., Li H., Kolytyn Y., Hacoen Y. R., Gedanken A. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes // Chemical Communications. 2001. №24. P. 2616-2617.

[7] Шульга Ю.М., Матюшенко Д.В., Гольшев А.А. Исследование методом комбинационного рассеяния фазовых превращений наноструктурированного анатаза TiO₂ в результате ударного сжатия // Письма в ЖТФ. –2010. – Т. 36, вып. 18. – С. 26–30.

[8] Шульга Ю.М., Матюшенко Д.В., Кабачков Е.Н. Корреляция частоты колебания Eg(1) и полуширины пика (101) на рентгенограмме наноразмерных частиц анатаза TiO₂ // Журнал техн. физики. – 2010. – Т. 80, вып. 1. – С. 142–144.

REFERENCES

[1] Yurkova L.L., Ivanov V.K., Lermontov A.S. Hydrothermal synthesis and catalytic properties of super-acid sulfated titanium dioxide // Journal inorganic chemistry. **2010**. Т. 55, № 5. С. 713–717.

[2] Sedneva T.A., Lokshin E.P., Kalinnikov B.T., Belikov M.L. Photocatalytic activity of tungsten modified titanium dioxide // DAN. 2012. Т. 443, № 2. С. 195–197.

[3] Mills A., Hunte S. L. An overview of semiconductor photocatalysis // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **1997**. V.108. №1. P. 1-35.

[4] Chen X., Mao S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // Chemical Reviews. **2007**. V.107. №7. P. 2891-2959.

[5] Titania nanotubes go commercial: Potential use in fuel cells, solar panels [Электронный ресурс]. URL: <http://phys.org/news/2012-11-titania-nanotubescommercial-potential-fuel.html> (дата обращения: 15.01.2014).

[6] Zhu Y., Li H., Koltypin Y., Hacoen Y. R., Gedanken A. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes // Chemical Communications. **2001**. №24. P. 2616-2617.

[7] Shulga Yu.M., Matyushenko D.V., Golyshv A.A. Raman scattering of phase transformations of nanostructured anatase TiO₂ as a result of shock compression // Letters in ZhTF. **2010**. Т. 36, вып. 18. С. 26–30.

[8] Shulga Yu.M., Matyushenko D.V., Kabachkov E.N. The correlatin of the oscillation frequency Eg(1) and the half – width of the peak (101) on the x-ray diffraction pattern of nanosized TiO₂ anatase particles // The journal technic of physics. **2010**. Т. 80, rel. 1. С. 142–144.

А.Н. Темиргалиева, Б.Т. Лесбаев, Д.А. Байсейтов, З.А. Мансуров

әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қ.

НАНОӨЛШЕМДІ TiO₂ ҚАСИЕТТЕРІ ЖӘНЕ ОНЫ СОНОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН СИНТЕЗДЕУ

Аннотация. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде сонохимиялық әдіс арқылы синтезделген наноөлшемді титан диоксиді алынды, сондай-ақ олардың бөлшектерінің өлшемі мен фазалық құрамы зерттелді. Комбинациялық шашырау жарығының ауқымының сипаттамалары анықталды. Бұл зерттеулер наноөлшемді заттар алу үшін жүргізілген.

Тірек сөздер: диоксид титаны, наноұнтақ, сонохимиялық әдіс.