

УДК 532.135+531.212

А. Н. МУРАШКЕВИЧ

**СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО
СОЕДИНЕНИЯМИ АЛЮМИНИЯ, ЦЕРИЯ И ФОСФОРА***Белорусский государственный технологический университет**(Поступила в редакцию 14.02.2020)*

Выполнено исследование нанодисперсного диоксида титана, модифицированного соединениями алюминия, церия и фосфора, полученного золь-гель методом из тетраоксида титана. Показано, что образцы являются однородно мезопористыми, а их удельная поверхность составляет около 91–157 м²/г, значение удельного объема пор – 0,22–0,24 см³/г, размер пор 8–9 нм. С использованием индикаторного метода по адсорбции индикаторов различного типа из водных растворов установлено, что на поверхности исследуемых образцов преобладают кислотные (рК = 1,3 и 6,4) и основные центры Бренстеда (рК > 7), причем количество первых заметно больше. С использованием методики глубинного профилирования с применением технологии поверхностного травления образцов серной кислотой установлено распределение модификаторов на поверхности и в объеме частиц нанокристаллического диоксида титана.

Введение. Диоксид титана уже несколько десятков лет изучают в качестве потенциального эффективного наполнителя электрореологических дисперсий (ЭРД). В силу не очень высокой активности индивидуального диоксида титана показана возможность улучшения электрореологических свойств дисперсий на его основе модифицированием наполнителя за счет введения катионов металлов [1–9], структурирующих компонентов [10; 11], создания многослойных структур, где диоксид титана находится на поверхности, а в качестве «ядра» выступают сферические частицы органической или неорганической природы [12–18], либо «ядро» отсутствует [19]. В ряде работ сделана попытка использования в качестве наполнителя ЭРД диоксида титана, имеющего особую морфологию: нанотрубок, нановолокон, ежей, других 3D структур [20–27], отмечается их более высокая электрореологическая активность и седиментационная устойчивость. Однако этот вывод неоднозначен, поскольку исследования, выполненные в [28], показали преимущества шарообразных частиц наполнителя по сравнению с микростержнями подобного диаметра. Возможность существенного улучшения свойств наполнителя ЭРД на основе диоксида титана путем модифицирования рядом неполярных органических растворителей показана в [29]. Установлено, что адсорбция неполярных молекул растворителей на поверхности частиц диоксида титана при-

водит не только к проявлению дополнительных поляризационных эффектов при воздействии электрического поля, но и изменяет внутреннее давление жидкости в точках контакта частиц в ЭРД. В результате это приводит к значительному увеличению прочности структур под действием электрического поля. Достаточно высокие функциональные характеристики продемонстрированы материалами на основе нанокристаллического диоксида церия в качестве наполнителя ЭРД [30; 31]. Согласно заключению авторов высокая дисперсность нанокристаллического диоксида церия и содержание в нем воды определяют функциональные характеристики ЭРД на его основе.

Следует отметить, что в отличие от многочисленных работ по созданию наполнителя ЭРД на основе нанодисперсного диоксида титана, проявление электрореологических свойств которого обусловлено присутствием воды, основное направление наших исследований связано с поиском методов и приемов целенаправленной модификации кристаллической структуры диоксида титана. Ранее установлено, что получение высоких сдвиговых усилий при сохранении низких токов утечки в ЭРД возможно за счет комплексной модификации диоксида титана путем одновременного введения донорных и акцепторных примесей (соединений алюминия и фосфора [32], соединений церия и фосфора [33]). Подобный продукт обеспечивает величину сдвиговых усилий 500–600 Па при плотности токов утечки 20–25 мкА/см² и содержании наполнителя в ЭРД 30–40 мас. %.

Показано, что введение модификаторов является способом целенаправленного регулирования структурно-фазового состояния материала, его структурно-адсорбционных и функциональных свойств [34]. Поскольку процессы формирования носителей заряда, поляризации при приложении внешнего электрического поля обусловлены в большой степени количеством и природой вводимых модификаторов, представлялось актуальным оценить местоположение атомов модификаторов в структуре диоксида титана. Для более полной характеристики получаемого модифицированного нанодисперсного диоксида титана актуально исследование его структурно-адсорбционных и кислотно-основных свойств, что позволило бы оценить влияние поверхности наполнителя на протекание процессов межфазной поляризации, а также потенциальные возможности данного продукта как фотокатализатора.

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование объемной растворимости модификаторов, структурно-адсорбционных и кислотно-основных свойств нанодисперсного диоксида титана, модифицированного соединениями алюминия, церия и фосфора.

Материалы и методы исследования. Золь-гель метод получения модифицированного монодисперсного диоксида титана включал следующие стадии:

синтез золя TiO₂ пептизацией гидратированного TiO₂, свежесажденного из раствора частично гидролизованного TiCl₄ раствором карбоната аммония;

введение при ультразвуковом диспергировании модификаторов (Al(NO₃)₃, CeCl₃, H₃PO₄) и структурирующего компонента – (NH₄)₂CO₃;

сушку до постоянной массы в печи СВЧ, измельчение в планетарной мельнице в присутствии изопропилового спирта;

термообработку в неподвижном слое при $T = 600\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3–3,5 ч.

Ранее показано, что оптимальное количество модификаторов для катионов Al и Ce составляет 6–10 мол. %, а P – 1 мол. % в пересчете на P_2O_5 по отношению к Ti [35]. Оптимальное количество структурирующего компонента (карбоната аммония) составляло 100 % по отношению к диоксиду титана [36].

Определение величины удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) образцов на границе раздела газ/твердое оценено из изотерм низкотемпературной ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) физической адсорбции-десорбции азота, измеренных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP. Для описания реальной текстуры пор в широком диапазоне значений использована модель DFT (теории функционала плотности). Образцы перед анализом вакуумировали при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и остаточном давлении $133,3 \cdot 10^{-3}$ Па в течение 2 ч. Относительная ошибка определения объема пор составляла $\pm 1\%$, площади поверхности и размера пор $\pm 15\%$.

Исследование кислотно-основных свойств поверхности синтезированных образцов выполнено индикаторным методом по адсорбции красителей различного типа из водных растворов. Поскольку протонодонорная способность OH групп различных типов на поверхности одного и того же материала неодинакова, была использована серия из 9 индикаторов с различными значениями рК (1,3–9,6), каждый из которых позволяет оценить содержание реакционных групп на поверхности в довольно узком интервале кислотности.

Изучение спектральных характеристик индикаторов, а также количественное определение красителя проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометрах «КФК-3» или Metertech SP 8001 при толщине кюветы 1 см. Сорбцию проводили из 10^{-4} М растворов индикаторов. Навеску высушенного образца около 0,02 г (выбранную исходя из минимальной ошибки при количественных определениях и технических возможностей прибора) помещали в пробирку, приливали 5 мл раствора красителя и перемешивали в течение 2 ч. Значение оптической плотности измеряли при длине волны λ , соответствующей максимуму поглощения индикатора. Разделение образца и раствора красителя проводили на центрифуге. Концентрацию кислотно-основных центров рассчитывали в мкмоль/г.

С целью выяснения пределов растворения модификаторов (Al, Ce, P) в матрице диоксида титана выполнен комплекс исследований с использованием методики глубинного профилирования с применением технологии поверхностного травления образцов наполнителя серной кислотой аналогично [37]. Поверхность модифицированных частиц диоксида титана химически протравливалась горячей серной кислотой при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ при разной длительности в интервале 5–30 мин. После каждого периода травления образцы промывали водой, сушили и снимали энергодисперсионные спектры с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi РЭМ 5-4800 при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 приведены основные параметры текстурных характеристик образцов диоксида титана, модифицированного Al + P и Ce + P в оптимальных количествах. Образцы характеризуются развитой удельной поверхностью с учетом высокой температуры обработки на заключительной стадии синтеза. Следует отметить, что индивидуальный диоксид титана, не содержащий модификаторов, прогретый при аналогичных условиях, характеризуется не только более низкими значениями $S_{уд} = 11 \text{ м}^2/\text{г}$ [36], но и более высокой насыпной плотностью, что не желательно при использовании его в качестве наполнителя ЭРД.

Таблица 1. Адсорбционные свойства наполнителя ЭРД

Образец	$S_{sp}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{всг}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_t, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{вн\text{дес}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{sp\text{дес}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{вн\text{дес}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{адс}, \text{ нм}$	$D_{дес}, \text{ нм}$
1	102	108	152	151	0,23	0,24	8,8	8,7
2	91	96	136	157	0,22	0,23	9,5	9,1

Примечание: состав образцов 1 – $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{P}$; 2 – $\text{TiO}_2 + \text{Ce} + \text{P}$.

Изотермы адсорбции-десорбции азота, представленные на рис. 1, относятся к типу IV, характерному для мезопористых адсорбентов, по классификации IUPAC. Важной капиллярно-конденсационной особенностью изотерм является наличие треугольного гистерезиса формы H2. Такой гистерезис может рассматриваться как промежуточный между типами гистерезиса H1 и H4.

Считается, что такой тип гистерезиса присущ пористым телам с трудно интерпретируемыми и неоднозначными распределениями и формой мезопор, обусловленных сложными перколяционными эффектами в лабиринте из пересекающихся пор разных размеров с чередующимися расширениями и перетяжками.

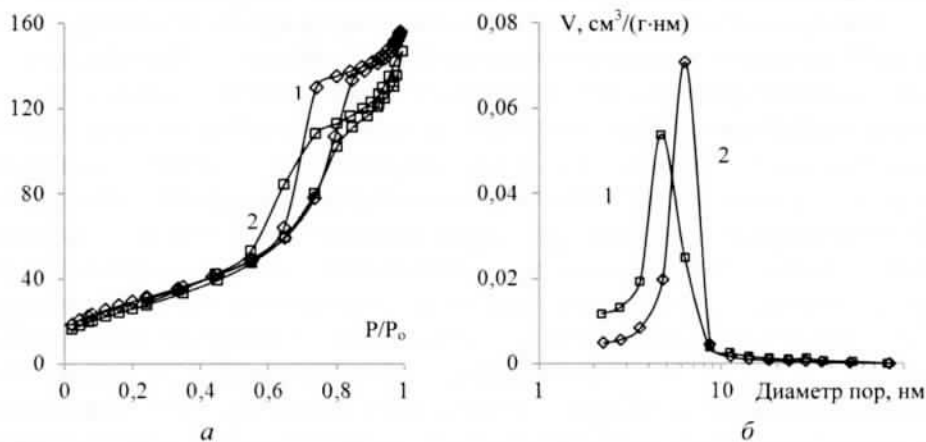


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции наполнителя ЭРД (а) и распределение пор по размерам (б), номера образцов в табл. 1

Тем не менее, максимум на кривой DFT-распределения, $D = 8-9$ нм, согласуется с максимумами ВЖН-распределений, а также со значениями средних гидравлических диаметров пор в табл. 1, что свидетельствует об определенной однородности пористой структуры исследуемых образцов. В дополнение к этому, согласно сравнительному t -методу, в образцах отсутствуют микропоры, в том числе супермикропоры с размерами 2–5 молекулярных диаметров азота для адсорбции при 77 К. Образцы являются однородно мезопористыми, а их удельная поверхность составляет около 91–157 м²/г. Значения удельного объема пор – 0,22–0,24 см³/г.

Как показано нами ранее [34], согласно данным рентгенофазового анализа единственной кристаллической фазой модифицированного диоксида титана является анатаз с размерами кристаллитов 15–20 нм, которые собраны в агрегаты микронных размеров. Это подтверждается и данными растровой электронной микроскопии, приведенными на рис. 2.

Оценка размеров частиц диоксида титана, не содержащего модификаторов и модифицированного в приближении модели шарообразных частиц по формуле

$$d = \frac{6}{\gamma S},$$

где γ – плотность порошка; S – удельная поверхность, дает для немодифицированного диоксида титана, имеющего $S_{уд} = 10-11$ м²/г, диаметр частиц 150–250 нм, а для модифицированного диоксида титана, получаемого вышеописанным методом, диаметр равен 10–25 нм, что хорошо согласуется с данными рентгенофазового анализа и электронной микроскопии (рис. 2).

Используемая в работе методика оценки кислотно-основных центров предполагает контакт образца с водным раствором индикатора. Известно, что регидратация поверхности, ведущая к перестройке электронной системы, – процесс, требующий времени.

Адсорбция же индикатора – процесс мгновенный. Значительная разница в скоростях адсорбции индикатора и энергетической перестройки поверхности под воздействием воды позволяет зарегистрировать те изменения в кислотно-основных характеристиках центров адсорбции, которые обусловлены разрушением естественного гидратного покрова при термообработке.

Анализ данных, приведенных в табл. 2, свидетельствует о том, что на поверхности исследуемых образцов преобладают кислотные (рК = 1,3 и 6,4) и основные центры Бренстеда (рК > 7), причем количество первых заметно больше.

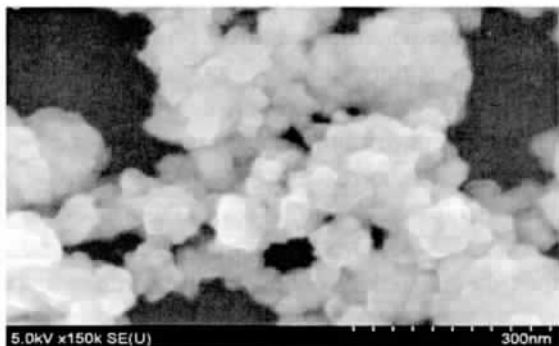


Рис. 2. Микрофотография образца диоксида титана, модифицированного Al и P (образец 1, табл. 1)

Общая концентрация кислотно-основных центров не высока по сравнению с образцами диоксида титана, осажденными из водных растворов при различных pH и высушенными при 120 °С [38], что может быть связано с прогревом исследуемых образцов при более высоких температурах (700 °С) на заключительной стадии синтеза.

Т а б л и ц а 2. Кислотно-основные свойства поверхности диоксида титана, модифицированного соединениями Al + P и Ce + P

№ опыта	Название индикатора	Формула	pK	λ, нм	С, мкмоль/г	
					Al + P	Ce + P
1	Бриллиантовый зеленый	$C_{27}H_{34}O_4N_2S$	1,3	630	1,51	2,42
2	Фуксин основной	$C_{20}H_{20}N_3Cl_4H_2O$	2,1	555	1,66	–
3	Метиловый оранжевый	$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$	3,46	477	–	–
4	Бромфеноловый синий	$C_{19}H_{10}Br_4O_5S$	4,1	439	15,70	19,67
5	Метиловый красный водорастворимый	$C_{15}H_{14}O_2N_3Na$	5,0	430	–	–
6	Бромкрезоловый пурпурный	$C_{21}H_{15}O_5Br_2SNa$	6,4	431	14,28	13,92
7	Бромтимоловый синий	$C_{27}H_{28}Br_4O_5S$	7,3	431	10,72	3,23
8	Феноловый красный	$C_{19}H_{14}O_5S$	8,0	431	4,39	3,91
9	Фенолфталеин	$C_{20}H_{14}O_4$	9,6	553	–	–
Итого					48,26	43,15

На рис. 3 приведена динамика изменения состава образцов наполнителя при различном исходном содержании азотнокислого алюминия (от 2 до 10 мол. % Al) и начальном количестве фосфора в пересчете на P_2O_5 (от 0,5 до 0,9 мол. %) по отношению к диоксиду титана. Характер изменения состава образцов по мере увеличения времени травления в серной кислоте позволяет сделать вывод о том, что около 50 % введенных компонентов модификаторов находятся на поверхности частиц диоксида титана, имеющего структуру анатаза, остальная часть в объеме кристаллитов диоксида титана, замещая титан в структуре или внедряясь в междоузлия.

Количественные данные по изменению содержания церия и фосфора в нанодисперсном диоксиде титана после травления серной кислотой (рис. 4) свидетельствуют о более высоком, по сравнению с алюминием, содержании церия (73–75 %) в объеме кристаллитов анатаза.

Введение катионов церия при синтезе диоксида титана приводит к изменению свойств исходного материала вследствие формирования наноструктурированных Ce–Ti–O-соединений со структурой анатаза, состоящих из некогерентно сросшихся между собой высокодисперсных кристаллитов TiO_2 , с образованием между ними межблочных (межкристаллитных) границ, в которых стабилизируются ионы церия.

Такая стабилизация возможна вследствие того, что кристаллическая структура TiO_2 в области межблочной границы является разупорядоченной [39]. Формиро-

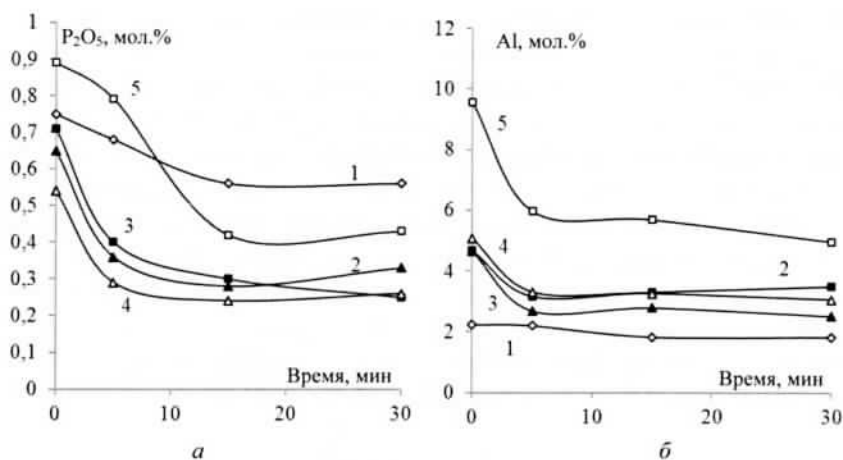


Рис. 3. Изменение концентрации P_2O_5 (а) и Al (б) в наполнителе ЭРД от времени травления при начальном содержании алюминия, мол. %: 1 – 2; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 6; 5 – 10 (700 °С)

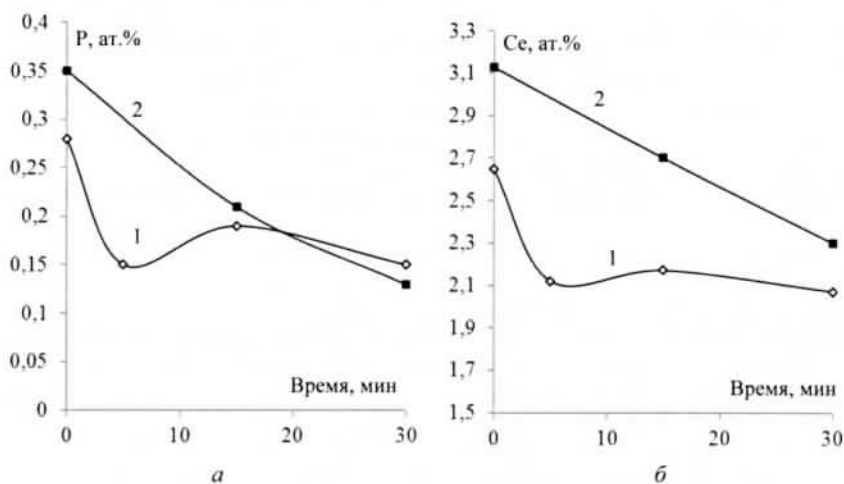


Рис. 4. Изменение концентрации P (а) и Ce (б) в наполнителе ЭРД от времени травления при различном начальном содержании церия (700 °С)

вание наноструктур в оксидной $Ce-TiO_2$ -системе стабилизирует фазу анатаза, препятствуя спеканию его частиц при температурах 600–700 °С, и приводит к сохранению величины удельной поверхности и более развитой пористости по сравнению с индивидуальным диоксидом титана.

Заключение. Показано, что используя в качестве исходного титансодержащего компонента тетрахлорид титана, золь-гель методом возможно получение нанодисперсного мезопористого продукта с удельной поверхностью 90–150 м²/г после термообработки на заключительной стадии синтеза при 600–700 °С. Это

оказалось возможным благодаря введению как модифицирующих компонентов (Al, Ce, P), так и структурирующего компонента, в качестве которого использован карбонат аммония. Кислотно-основные свойства характеризуются наличием кислотных и основных центров Бренстеда при сравнительно не высоком их содержании на поверхности образцов, что обусловлено, главным образом, температурой обработки. Полученные количественные данные по распределению модифицирующих элементов на поверхности и в объеме частиц нанокристаллического диоксида титана свидетельствуют об активном участии модификаторов в целенаправленном изменении как объемных, так и поверхностных свойств полученного продукта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X18P-032).

Литература

1. Zhao X. P., Yin J. B., Xiang L. Q., Zhao Q. // *J. Mater. Sci.* 2002. Vol. 37. P. 2569–2573.
2. Tang H., He J., Persello J. // *Particuology*. 2010. Vol. 8. P. 442–446.
3. Shang Y. L., Jia Y. L., Liao F. H. et al. // *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. P. 2586–2590.
4. Wu Q., Zhao B. Y., Fang C., Hu K. A. // *Eur. Phys. J. E.* 2005. Vol. 17. P. 63–67.
5. Yin J. B., Zhao X. P. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 12916–12925.
6. Yin J., Zhao X. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. Vol. 34. P. 2063–2067.
7. Zhao X. P., Yin J. B. // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 2258–2263.
8. Ma Sh., Liao F., Li Sh. et al. // *J. Mater. Chem.* 2003. Vol. 13. P. 3096–3102.
9. Yin J., Zhao X. // *Nanoscale Res. Lett.* 2011. Vol. 6. P. 256–273.
10. Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Жарский И. М., Коробко Е. В. // *Неорганич. матер.* 2012. Т. 49, № 2. С. 158–164.
11. Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Жарский И. М. и др. // *Коллоид. журнал.* 2014. Т. 76, № 4. С. 506–512.
12. Wang B., Zhao X. // *Langmuir*. 2005. Vol. 21. P. 6553–6559.
13. Kim M. W., Moon I. J., Choi H. J., Seo Y. // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 56495–56502.
14. Kim S., Kim Ch., Hong J.-Y. et al. // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. P. 6821–6824.
15. Jiang Y., Li X., Wang Sh., Xiao Y. // *Colloid Polym. Sci.* 2015. Vol. 293. N 2. P. 473–479.
16. Xiang L., Zhao X., Yin J. // *Rheol. Acta.* 2011. Vol. 50. P. 87–95.
17. Liu F., Xu G., Wu J. et al. // *Colloid Polym. Sci.* 2010. Vol. 288. P. 1739–1744.
18. Li Zh., Liu F., Xu G. et al. // *Colloid. Polym. Sci.* 2014. Vol. 292. P. 3327–3335.
19. Wang J., Chen G., Yin J. et al. // *Smart Mater. Struct.* 2017. Vol. 26, N 3. P. 1–8.
20. Wang Zh., Song X., Wang B. et al. // *Chem. Eng. J.* 2014. Vol. 256. P. 268–279.
21. Zhao B., Lin L., He D. // *J. Mater. Chem. A.* 2013. Vol. 1. P. 1659–1668.
22. Герасимова Т. В., Евдокимова О. Л., Краев А. С. и др. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. Vol. 235. P. 185–194.
23. Zhang M., Jin Zh., Zhang J. et al. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004. Vol. 217. P. 203–210.
24. Qi Y. B., Wen W. J. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. Vol. 35. P. 2231–2245.
25. Tan S., Song X., Zhao H. et al. // *SDBS EMR fluids, Adv. Mater. Res.* 2013. Vol. 706–708. P. 254–257.
26. Sedlacik M., Mrlik M., Kozakova Z. et al. // *Colloid Polym. Sci.* 2013. Vol. 291. P. 1105–1111.
27. Yin J., Zhao X., Xiang L. et al. // *Soft Matter*. 2009. Vol. 5. P. 4687–4697.
28. Otsubo Y. // *Colloids Surf. A.* 1999. N 153. P. 459–465.
29. Агафонов А. В., Давыдова О. И., Краев А. С. и др. // *J. Phys. Chem. B.* 2017. Vol. 121. P. 6732–6738.
30. Агафонов А. В., Краев А. С., Давыдова О. И. и др. // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 88851–88858.

31. Агафонов А. В., Краев А. С., Герасимова Т. В. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62, № 5. С. 627–635.
32. Мурашкевич А. Н., Жарский И. М., Алисиенок О. А. и др. // Материалы V Междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы–2016: Беларусь–Россия–Украина». Минск, 2016. Т. 1. С. 114–117.
33. Мурашкевич А. Н., Новикова З. А., Новицкая М. С. и др. // Современные электрохимические технологии и оборудование–2019: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 13–17 мая 2019 г. Минск, 2019. С. 356–360.
34. Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Жарский И. М. и др. // Коллоид. журнал. 2017. Т. 79, № 1. С. 65–72.
35. Мурашкевич А. Н., Чечура К. М., Новицкая М. С. и др. // Неорган. матер. 2018. Т. 54, № 12. С. 1292–1299.
36. Murashkevich A. N., Alisienok O. A., Zharskiy I. M. et al. // J. Sol-Gel Science and Technology. 2019. Vol. 92, N 2. P. 254–263.
37. Yildizhan Melike Mercan // J. Mater. Sci. 2016. Vol. 51. P. 1152–1164.
38. Кравцов А. А., Блинов А. В., Ясная М. А. и др. // Инженерный вестник Дона. 2015. № 1, ч. 2. С. 2007–2015.
39. Зенковец Г. А., Шутилов А. А., Гаврилов В. Ю. и др. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48, № 5. С. 792–799.

A. N. MURASHKEVICH

PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE MODIFIED WITH COMPOUNDS OF ALUMINUM, CERIU AND PHOSPHORUS

Summary

A study of nanodispersed titanium dioxide modified with compounds of aluminum, cerium and phosphorus obtained by the sol-gel method from titanium tetrachloride was performed. It was shown that the samples are uniformly mesoporous, and their specific surface is about 91–157 m²/g, the specific pore volume is 0.22–0.24 cm³/g, and the pore size is 8–9 nm. Using the indicator method for adsorption of indicators of various types from aqueous solutions, it was found that Bronsted acid (pK = 1.3 and 6.4) and base (pK > 7) sites prevail on the surface of the studied samples, and the number of the former is noticeably larger. Using the method of depth profiling combined with the technology of surface etching of samples with sulfuric acid, the distribution of modifiers on the surface and in the bulk of nanocrystalline titanium dioxide particles was established.