

УДК 544.526.5

СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ПУТЕМ pH-КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТИТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Л. Ю. САДОВСКАЯ¹⁾, Т. В. СВИРИДОВА¹⁾, М. В. МОРОЗОВА²⁾, Д. В. СВИРИДОВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, 620002, г. Екатеринбург, Россия

Продemonстрирована возможность синтеза нанодисперсного диоксида титана с высоким уровнем фотоактивности за счет использования ионного обмена для управления поликонденсацией титановой кислоты в водном растворе. Полученные сферические частицы диоксида титана характеризуются большой фотоиндуцированной окислительной активностью, которая сохраняется в течение некоторого времени после прекращения УФ-облучения. Нанодисперсный диоксид титана способен легко проникать в поверхностные поры, и это открывает перспективы получения фотокаталитических покрытий методом пропитывания.

Ключевые слова: нанодисперсный диоксид титана; фотохимия; поликонденсация оксокислот; ионный обмен.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X17PM-073) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-53-04098).

SYNTHESIS OF NANODISPERSED TITANIUM DIOXIDE VIA pH-CONTROLLED POLYMERIZATION OF TITANIUM ACID

L. Yu. SADOVSKAYA^a, T. V. SVIRIDOVA^a, M. V. MOROZOVA^b, D. V. SVIRIDOV^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bUral Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin,
19 Mira Street, Ekaterinburg 620002, Russia

Corresponding author: L. Yu. Sadovskaya (lyubov.sadovskaya.93@mail.ru)

The possibility of synthesis of highly photoactive nanosized titania employing ion exchange to exert control over polycondensation of titanium acid in aqueous medium has been demonstrated. The resultant spherical TiO₂ nanoparticles exhibits extra high light-induced oxidation activity remaining for some time even after termination of UV illumination.

Образец цитирования:

Садовская ЛЮ, Свиридова ТВ, Морозова МВ, Свиридов ДВ. Синтез нанодисперсного диоксида титана путем pH-контролируемой полимеризации титановой кислоты. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2019;1:32–37.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-32-37>

For citation:

Sadovskaya LYu, Sviridova TV, Morozova MV, Sviridov DV. Synthesis of nanodispersed titanium dioxide via pH-controlled polymerization of titanium acid. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2019;1:32–37. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-32-37>

Авторы:

Любовь Юрьевна Садовская – ассистент кафедры неорганической химии химического факультета.

Татьяна Викторовна Свиридова – кандидат химических наук; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Мария Витальевна Морозова – кандидат химических наук; доцент кафедры аналитической химии.

Дмитрий Вадимович Свиридов – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук; декан химического факультета.

Authors:

Lyubov' Yu. Sadovskaya, assistant at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

lyubov.sadovskaya.93@mail.ru

Tatsiana V. Sviridova, PhD (chemistry); associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

sviridova@bsu.by

Mariya V. Morozova, PhD (chemistry); associate professor at the department of analytical chemistry.

maria.morozova@urfu.ru

Dmitriy V. Sviridov, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); dean of the faculty of chemistry.

sviridov@bsu.by

The nanodispersed titania readily penetrate into the surface pores and can be used for deposition of photocatalytic coatings by impregnation technique.

Key words: nanosized titanium dioxide; photochemistry; polycondensation of oxoacids; ion exchange.

Acknowledgements. This work was supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X17PM-073) and the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 17-53-04098).

Введение

Диоксид титана, благодаря присущему ему комплексу физико-химических свойств (высокая окислительная активность фотоиндуцированных неравновесных носителей заряда, не имеющая аналогов фотокоррозионная стабильность, способность к фотогенерации широкого спектра разнообразных активных форм кислорода за счет фотоконверсии поверхностных гидроксильных групп с образованием гидроксильных радикалов и восстановления молекулярного кислорода с образованием супероксид-ионов), в настоящее время может рассматриваться в качестве модельного оксидного фотокатализатора [1] и наиболее перспективного материала для разработки широкого круга фотокаталитических технологий, способных обеспечить безреагентную деструкцию поллютантов органической природы [2], а также инактивацию патогенных бактерий в водных и воздушных средах [3]. Указанные особенности функционирования диоксида титана в качестве фотокатализатора предоставляют возможность создания самостерилизующихся и самоочищающихся функциональных покрытий [4], а также пленочных систем с управляемыми гидрофильно-гидрофобными свойствами [5], фотоуправляемых наноконтейнерных систем (микродозаторов с фотоадресацией) и подложек для выращивания массивов клеток [6]. Несмотря на то что сегодня имеется большое число способов синтеза дисперсного диоксида титана, обеспечивающих получение кристаллических и аморфно-кристаллических фаз с высокой фотоактивностью, по-прежнему актуальной является разработка методов получения микрокристаллического высокоактивного диоксида титана, позволяющих встраивать его в сложные фотокаталитические системы, а также комбинировать с другими полупроводниками для создания гетероструктур.

Выполненные ранее исследования показали, что проведение поликонденсации оксосоединений в водной среде в контролируемых условиях открывает широкие перспективы получения оксидов переходных металлов с регулируемой дисперсностью и структурно-морфологическими характеристиками [7]. Существенно, что подходы такого рода позволяют проводить управляемое осаждение оксидной фазы, включая осаждение эпитаксиальных пленок и выращивание оболочек на ядрах из постороннего материала.

Цель настоящей работы – исследование возможности получения дисперсного нанокристаллического диоксида титана за счет поликонденсации титановой кислоты в условиях pH-контролируемого образования ее олигомерных форм и изучение фотокаталитических свойств синтезируемой оксидной фазы.

Методика исследования

В качестве прекурсора для синтеза нанодисперсного диоксида титана в виде стабильного водного коллоида использовался насыщенный раствор титаната натрия, находящийся в контактном равновесии с суспензией титаната натрия (получена путем добавления 0,45 г $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ к 150 мл воды при комнатной температуре с последующим диспергированием с помощью ультразвука).

Электронно-микроскопическое исследование выполнялось с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO-906E. Распределение частиц по размеру и их электрокинетические характеристики определены методом динамической дифракции лазерного излучения с использованием анализатора дисперсности Zetasizer Nano ZS90 (*Malvern*, Нидерланды). Рентгенографическое исследование проводилось на дифрактометре PANalytical Empyrean (*Malvern*, Нидерланды). Инфракрасные спектры получены с помощью спектрометра Avatar 330 (*Thermo Nicolet*, США). Пространственно-селективный элементный анализ образцов пористой керамики с нанесенным высокодисперсным диоксидтитановым фотокатализатором выполнен с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Rontec Edwin, входящего в состав сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (диаметр зондируемого участка 3 мкм).

Для оценки фотокаталитической активности полученной диоксидтитановой фазы использована модельная реакция фотоокисления красителя родамина 6G в условиях УФ-облучения (линия 365 нм ртутной лампы Philips Hpk 125). С этой целью TiO_2 наносился центрифугированием в виде пленки на стеклянную подложку; измерения проводили в контакте с воздушной средой. За ходом фотоокисления красителя следили по величине отражения R на длине волны 530 нм (соответствует максимуму

поглощения адсорбированного красителя), измеренного при помощи денситометра ДО-1. С помощью формулы Кубелки – Мунка [8; 9] величины оптического отражения пересчитывались в относительные поверхностные концентрации Γ красителя: $\Gamma \sim \frac{(1-R)^2}{R}$.

Результаты исследования и их обсуждение

По данным электронно-микроскопического исследования, полученная за счет ультразвукового диспергирования водная суспензия титаната натрия, находящегося в равновесии с его раствором, образована частицами размером 70–100 нм. Для проведения синтеза коллоида TiO_2 суспензия помещалась над катионообменной смолой КУ-2 в Н-форме. Это позволяло поддерживать одну и ту же концентрацию образующихся олигомеров полититановой кислоты в растворе, что должно было обеспечить формирование оксидной фазы в условиях постоянного пересыщения. Как видно из рис. 1, с момента начала синтеза светорассеяние маточного раствора резко возрастает вследствие массового образования в реакционном объеме зародышей диоксидтитановой фазы, причем одновременно закономерным образом возрастает и кислотность раствора. По данным электронно-микроскопического исследования (рис. 2), растворение исходных частиц титаната натрия завершается через 48 ч и в дальнейшем рост оксидной фазы происходит за счет протекания остаточной поликонденсации титановой кислоты, приводящей к постепенной агрегации первично образовавшихся частиц.

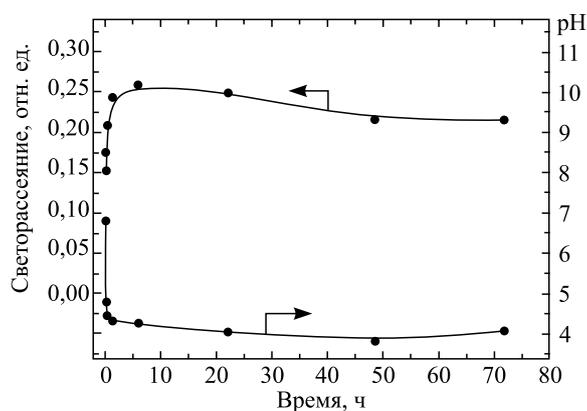


Рис. 1. Динамика изменения светорассеяния и кислотности раствора в процессе гидролиза $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Fig. 1. Dynamics of changes in light scattering and acidity of the solution during the process of hydrolysis of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

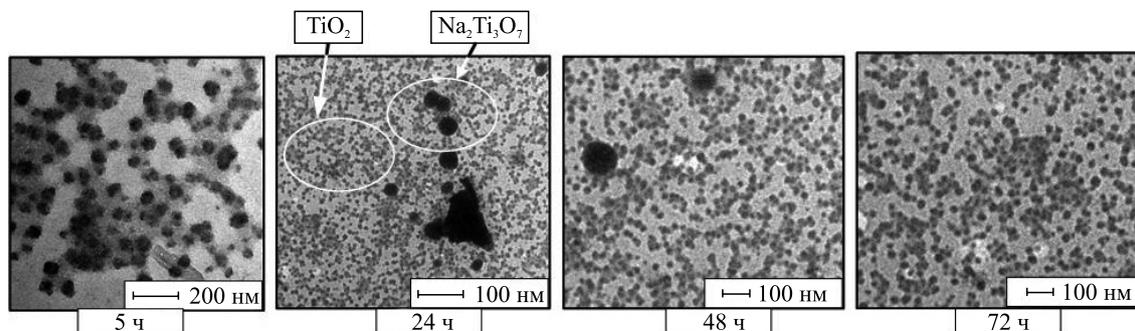


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения, соответствующие различным стадиям гидролитической конверсии $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ в коллоидный TiO_2 в водной среде

Fig. 2. Electron-microscopic images corresponding to the different stages of the hydrolytic conversion of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ to colloidal TiO_2 in an aqueous medium

Указанные выше процессы, результатом протекания которых является некоторое увеличение среднего гидродинамического диаметра коллоидных частиц оксидной фазы (рис. 3), приводят к снижению светорассеяния раствора при одновременном уменьшении его кислотности (см. рис. 1).

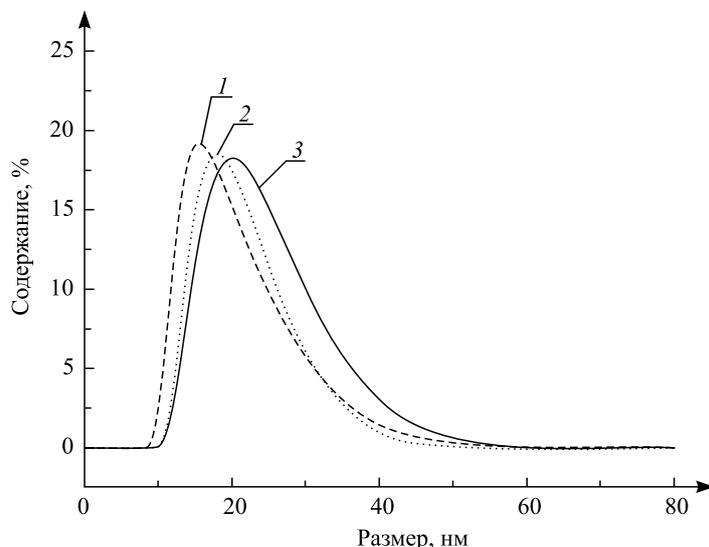


Рис. 3. Распределение частиц TiO_2 по размерам на различных стадиях (1 – 5 сут, 2 – 7 сут, 3 – 10 сут) гидролитического синтеза из $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Средние размеры d_{cp} частиц и значения ζ -потенциала: (1 – $d_{\text{cp}} = 19$ нм, $\zeta = -32,3$ мВ; 2 – $d_{\text{cp}} = 21$ нм, $\zeta = -29,8$ мВ; 3 – $d_{\text{cp}} = 23$ нм, $\zeta = -27,4$ мВ)

Fig. 3. Size distribution of TiO_2 particles at various stages (1 – 5 d, 2 – 7 d, 3 – 10 d) of hydrolytic synthesis from $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Average values d_{cp} of the particle size of TiO_2 and the values of the ζ -potential (1 – $d_{\text{cp}} = 19$ nm, $\zeta = -32.3$ mV; 2 – $d_{\text{cp}} = 21$ nm, $\zeta = -29.8$ mV; 3 – $d_{\text{cp}} = 23$ nm, $\zeta = -27.4$ mV)

После «созревания» в течение 4 сут релаксационные процессы в коллоидном растворе завершаются и размер оксидных частиц перестает меняться. Сформировавшийся водный коллоид TiO_2 образован частицами, имеющими форму, близкую к сферической, что хорошо прослеживается на электронно-микроскопических изображениях (см. рис. 2). При этом, по данным рентгеновской дифракции (рис. 4, а), образующиеся частицы TiO_2 являются аморфно-кристаллическими (анатазная модификация), причем на их поверхности имеется большое число гидроксильных групп, о чем свидетельствует наличие интенсивной полосы в ИК-спектре в области $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (рис. 4, б).

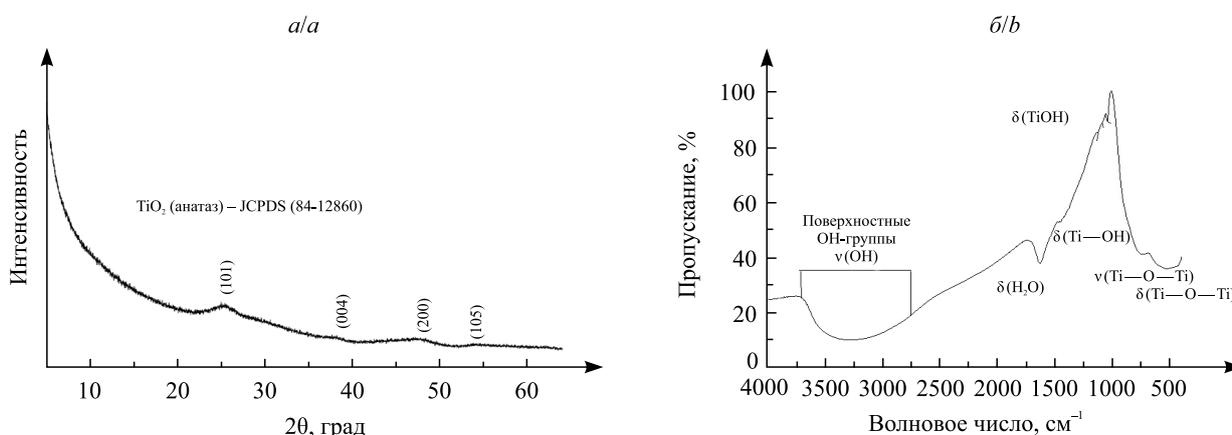


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма (а) и ИК-спектр (б) TiO_2 , полученного гидролитическим синтезом из $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Fig. 4. X-ray diffractogram (a) and IR spectrum (b) of TiO_2 , obtained by hydrolytic synthesis from $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Высокая гидратация образующейся оксидной фазы обусловлена формированием подвижной сольватной оболочки у частиц TiO_2 в коллоидном растворе, что проявляется в больших значениях ζ -потенциала (см. рис. 3), которые обеспечивают высокую стабильность коллоидного раствора диоксида титана даже в отсутствие дополнительных стабилизаторов. С этой точки зрения коллоидный TiO_2 , полученный методом контролируемого гидролитического синтеза, принципиальным образом отличается от коллоидов TiO_2 , полученных с использованием других вариантов гидролиза (в частности, наиболее популярного синтетического метода, базирующегося на гидролизе тетрахлорида титана [9]), которые демонстрируют ярко выраженную тенденцию к агрегации и долговременную стабильность только в присутствии стабилизаторов неорганической либо органической природы.

Диоксид титана, образующийся при управляемом гидролизе титаната натрия, закристаллизован лишь частично (что характерно для гидролитических методов синтеза независимо от типа прекурсора), тем не менее высокая степень гидратации обеспечивает большие значения сечения захвата фотогенерированных носителей и, соответственно, высокую фотокаталитическую активность формирующейся оксидной нанопазы. Как видно из рис. 5, на поверхности синтезированного TiO_2 в условиях УФ-облучения наблюдается быстрое фотоокисление зондового красителя, причем скорость его фотодеградации более чем в 5 раз превосходит скорость прямого (нефотокаталитического) фотолиза. При этом скорость фотоокисления красителя родамина 6G в случае синтезированной ионообменно-гидролитическим методом диоксидтитановой фазы выше, чем на поверхности слоя, образованного осаждением на стеклянной подложке высокоэффективного коммерческого диоксидтитанового фотокатализатора Hombikat UV100 (чистый нанодисперсный анатаз со средним размером частиц 10 нм).

Полученный гидролитическим методом коллоидный TiO_2 наряду с большой фотоактивностью обладает высокой подвижностью частиц, проникающей и кроющей способностью, что позволяет ему выполнять роль эффективного фотокатализатора для модифицирования развитых поверхностей, в том числе фотоактивного пигмента для использования в строительной индустрии. Как видно из рис. 5, нанесение коллоидного TiO_2 на поверхность керамического кирпича придает ему выраженную фотокаталитическую активность (а следовательно, способность к самоочищению и разложению оксидов азота в контактирующей газовой среде).

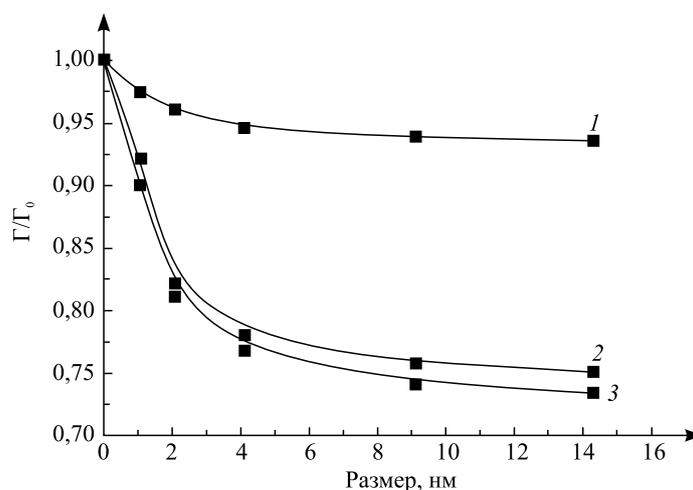


Рис. 5. Кинетические кривые фотодеградации красителя родамина 6G на керамической поверхности: 1 – прямой фотолиз; 2 – с нанесенным фотокатализатором Hombikat UV100; 3 – с нанесенным TiO_2 , синтезированным гидролизом титаната натрия в контролируемых условиях

Fig. 5. Kinetic curves of photodegradation of the dye Rhodamine 6G on a ceramic surface: 1 – direct photolysis; 2 – with a photocatalyst Hombikat UV100; 3 – with TiO_2 , synthesized by hydrolysis of sodium titanate under controlled conditions

В результате осмотических эффектов подвижные коллоидные частицы TiO_2 проникают по порам глубоко в объем образца (как следует из данных точечного рентгенофлуоресцентного анализа, интенсивный сигнал от титана можно зарегистрировать вдоль скола образца на глубине в несколько миллиметров относительно поверхности (см. таблицу).

Среднее содержание (ат. %) титана вдоль скола керамической подложки, выдержанной в контакте с водным коллоидом TiO_2 , 0,8 г/л (по данным электронно-микроскопического анализа)

The average titanium content along the cleaved ceramic substrate, maintained in contact with an aqueous colloid TiO_2 , 0,8 g/L (according to electron microprobe analysis)

Глубина, мкм	Прекурсор при синтезе коллоида	
	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	TiCl_4
0	1,27	1,81
50	1,20	0,48
250	1,19	0,27

Развитые подходы позволяют синтезировать нанодисперсный диоксид титана в виде «безоболочечных» (лишенных поверхностного слоя адсорбированного стабилизатора) коллоидных частиц с высокой фотоактивностью, агрегационной стабильностью и подвижностью. Это делает полученный нано-TiO₂ перспективным материалом для встраивания в различные молекулярно-организованные системы (в частности, полиэлектролитные мембраны [10]) и открывает возможность простого и эффективного получения функциональных покрытий со стабильной во времени способностью к самоочищению.

Библиографические ссылки

1. Fujishima A, Rao TN, Truk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2000;1:1–21. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
2. Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, Bahnemann DW. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical Reviews*. 2014;114:9919–9986.
3. Skorb EV, Antonouskaya LI, Belyasova NA, Shchukin DG, Möhwald H, Sviridov DV. Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-modified TiO₂ and TiO₂ : In₂O₃ nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;84:94–99.
4. Sunada K, Watanabe T, Hashimoto K. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003;156:227–233. DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00434-3.
5. Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A, et al. Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces. *Advanced Materials*. 1999;10:135–138. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199801).
6. Скорб ЕВ, Свиридов ДВ. Фотоуправляемые фотодозаторные системы биомедицинского назначения на основе мезопористого диоксида титана, модифицированного полиэлектролитными мембранами. В: *Химия новых материалов и биологически активных веществ*. Минск: БГУ; 2016. с. 243–250.
7. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera T, editors. *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications*. New York : Nova Science Publishers; 2012. p. 147–179.
8. Wedland W, Hecht H. *Reflectance Spectroscopy*. New York: Interscience Publishers; 1966.
9. Skorb EV, Ustinovich EA, Kulak AI, Sviridov DV. Photocatalytic activity of TiO₂ : In₂O₃ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008;193:97–102. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.06.012.
10. Shchukin DG, Sviridov DV. Photocatalytic processes in spatially confined micro- and nanoreactors. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2006;7:23–26. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2006.03.002.

References

1. Fujishima A, Rao TN, Truk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2000;1:1–21. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
2. Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, Bahnemann DW. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical Reviews*. 2014;114:9919–9986.
3. Skorb EV, Antonouskaya LI, Belyasova NA, Shchukin DG, Möhwald H, Sviridov DV. Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-modified TiO₂ and TiO₂ : In₂O₃ nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;84:94–99.
4. Sunada K, Watanabe T, Hashimoto K. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003;156:227–233. DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00434-3.
5. Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A, et al. Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces. *Advanced Materials*. 1999;10:135–138. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199801).
6. Skorb EV, Sviridov DV. Photo-controlled photo-dosing systems for biomedical applications based on mesoporous titanium dioxide modified with polyelectrolyte membranes. In: *Chemistry of new materials and biologically active substances*. Minsk: Belarusian State University; 2016. p. 243–250. Russian.
7. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera T, editors. *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications*. New York: Nova Science Publishers; 2012. p. 147–179.
8. Wedland W, Hecht H. *Reflectance Spectroscopy*. New York: Interscience Publishers; 1966.
9. Skorb EV, Ustinovich EA, Kulak AI, Sviridov DV. Photocatalytic activity of TiO₂ : In₂O₃ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008;193:97–102. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.06.012.
10. Shchukin DG, Sviridov DV. Photocatalytic processes in spatially confined micro- and nanoreactors. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2006;7:23–26. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2006.03.002.

Статья поступила в редакцию 10.01.2019.
Received by editorial board 10.01.2019.