

УДК 54

## ПРЕИМУЩЕСТВА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

**А.А. Литау, гр. МВ-191, 2 курс, В.С. Огурцова, гр. МВ-41, 4 курс,  
Е.Н. Губарева, инженер**

Белгородский государственный технологический университет  
им. В.Г. Шухова  
г. Белгород

В настоящее время композитам с использованием диоксида титана в материаловедении и строительстве уделяется большое научное и практическое внимание. В зависимости от полиморфной модификации диоксид титана широко используется в качестве неорганического белого пигмента (рутил) и фотокатализатора (анатаз) с набором таких физико-химических свойств, как атмосферостойкость, способность к диспергированию, устойчивость к тепловым и химическим воздействиям и другие. Он применяется в виде пленок, покрытий, в порошкообразном состоянии [1, 2].

С точки зрения фотокаталитической активности у наночастиц диоксида титана, в отличие от микрочастиц, больше площадь поверхности, что повышает эффективность его взаимодействия с фотонами ультрафиолетового излучения и молекулами загрязнителей. Однако наночастицы имеют предрасположенность к созданию агрегатов и агломератов. В агрегатах связь кристаллов между собой более прочная, чем в агломератах, как и межкристаллическая пористость. Поэтому актуальным является поиск способов снижения агрегации и агломерации наночастиц  $TiO_2$  при получении самоочищающихся композитов с его использованием [3, 4].

Существует множество способов получения наноразмерного диоксида титана: гидротермальный, сольвотермический, сонохимический, микроволновый, метод химического окисления титана и другие. Наиболее распространенными методами получения наночастиц диоксида титана считаются гидротермальный, микроэмульсионный и золь-гель методы [5]. Золь-гель синтез – технология материалов и наноматериалов, задачей которой является получение золя с дальнейшим его переводом в коллоидную систему. Эта система представляет собой жидкую дисперсную среду, заключенную в пространственную сетку, которая, в свою очередь, образовывается соединившимися частицами дисперсной фазы [6].

Золь-гель процесс – это метод химического синтеза, который первоначально использовался для получения неорганических материалов, таких как стекло и керамика. Этот процесс был открыт в 1842 году, когда французский химик Дж. Дж. Эбельмен сообщил о синтезе оксида урана путем нагревания гидроксида. Но процесс старения и нагрева длился почти год, чтобы избежать

растрескивания, и это затрудняло более широкое применение и не привлекало в то время внимания исследователей. Только в 1950-х годах Р. Рой и его коллеги изменили традиционный золь-гель процесс на синтез новых керамических оксидов, что сделало порошки золь-гель силиката весьма популярными на рынке. А в 1971 г. был запатентован процесс производства диоксида кремния с низкой насыпной плотностью, включающий гидролиз тетраэтоксисилана в присутствии катионных поверхностно-активных веществ [7].

Золь-гель процесс можно описать как создание оксидной сетки путем прогрессивных реакций конденсации молекулярных прекурсоров в жидкой среде.

В основном существует два способа получения золь-гель-покрытий: неорганический метод и органический метод. Неорганический метод включает в себя эволюцию сеток посредством образования коллоидной суспензии (обычно оксидов) и гелеобразования золя (коллоидная суспензия очень мелких частиц, 1–100 нм) с образованием сетки в непрерывной жидкой фазе. Но наиболее широко используемый метод – это органический подход, который обычно начинается с раствора предшественников мономерного металла или металлоидного алкоксида  $M(OR)_n$  в спирте или другом низкомолекулярном органическом растворителе. Здесь  $M$  представляет собой сеткообразующий элемент, такой как Si, Ti, Zr, Al, Fe, B и т.д.; и R обычно представляет собой алкильную группу ( $C_xH_{2x+1}$ ) [8].

Преимуществом золь-гель метода является гомогенизация и диспергирование прекурсоров – исходных компонентов, благодаря их растворению в гомогенной среде золь-гель систем. При синтезе диоксида титана основными исходными компонентами являются алкоксиды титана или неорганические соли титана. Данный метод можно считать одним из наиболее энергосберегающих, так как для его реализации не требуется экологически опасных и энергоёмких процессов измельчения прекурсоров. Золь-гель технология позволяет получать частицы диоксида титана в довольно больших количествах. Стоит также отметить, что золь-гель синтез обеспечивает высокую степень чистоты продуктов на всех этапах процесса при минимальном количестве затрат [6].

Важным фактором в золь-гель методе является тщательный контроль pH среды, синтез как правило сводится к процессу гидролиза и поликонденсации органической соли титана. Этот контроль важен, так как от водородного показателя зависит поверхностный заряд, который, в свою очередь, влияет на стабильность золя  $TiO_2$ . При высоких значениях pH формируются более устойчивые золи. Частицы, сформированные в условиях далеких от изоэлектрической точки, более агрегативно устойчивые, но имеют больший размер [9].

Значительное влияние на полученные золь-гель образцы оказывает процесс старения или выдерживания золя или геля диоксида титана. Известно, что в процессе температурного старения геля  $TiO_2$  степень кристалличности частиц возрастает. Но в процессе старения также возрастает и размер кристаллитов, уменьшается объем пор [10].

Несмотря на устойчивость золь-геля диоксида титана, для его получения иногда используют стабилизаторы. Среди этих стабилизационных компонентов наилучшими по отношению к  $TiO_2$  являются амины из-за возможности к комплексообразованию с титаном. Триэтанолламин часто используется для получения и стабилизации диоксида титана, обладающий хорошей растворимостью, специфическим аминным запахом и вязкостью [11].

$TiO_2$  обладает превосходной химической стабильностью, термостойкостью и низкой электронной проводимостью, что делает его отличным антикоррозийным материалом. Но пленка чистого  $TiO_2$  в основном используется в химии катализаторов. Сообщается об очень небольшом количестве пленок  $TiO_2$  в качестве защитных покрытий на стальной подложке [7].

Одним из практических примеров описываемого метода является получение пористого покрытия на основе анатаза. Готовят золь-гель композицию, которая должна включать один из следующих высокополимерных компонентов: глицериновый сложный эфир, глицерины, гликоли, диолы, органические кислоты, поливиниловый спирт, сложные и простые эфиры, органические полимеры, полиакрилаты, поливинилпирролидон, полиакриамиды, поливинилацетаты, алкилполисахариды, алкиламиноэтоксилаты, этоксилаты касторового масла, этоксилаты цетостеарилового спирта, преимущественно с полиэтиленгликолем. Данное высокополимерное вещество берут в количестве 5–20 % от общей массы золь-гель композиции, которую наносят на стеклянный субстрат и нагревают до 600 °С для удаления вышеуказанного средства [12].

Ещё одним примером химического метода получения плёнки диоксида титана является процесс имплантации металлических ионов, описанный в работе Да-Юнг Вана. Исходные пленки получали золь-гель методом. Использовали ионы различных переходных металлов – Ni, Cu, V, Fe, ускоренные до энергии 20 кэВ при дозе облучения  $5 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. Среди всех исследованных имплантированных металлов, ширина запрещенной зоны для  $TiO_2$  существенно уменьшалась для Cu и Fe до 0,9–1,0 эВ, что позволяло возбуждать валентные электроны из запрещенной зоны в видимом свете. Эффект подтверждался появлением супергидрофильности покрытий (по измерениям контактных углов) [13].

Работа чешских ученых была посвящена исследованию тонких (600 нм) пленок окиси титана, полученных с помощью ряда химических, физикохимических и физических методов, включая, в частности, золь-гель процесс, магнетронное распыление и распыление с помощью плазменного потока, генерируемого разрядом с полым катодом. Получаемые слои исследовали методом атомной силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ультрафиолетовой, оптической и инфракрасной спектроскопии, рамановской спектроскопии, эллипсометрии, профилометрии и путем измерения угла смачиваемости поверхности. Далее пленки использовались в качестве фотокатализаторов для каталитического окисления метилового эфира стеариновой кислоты. При этом пленки облучали с помощью ультрафиолетовой лампы с

электрической мощностью 18 Вт, располагаемой на расстоянии 75 мм от поверхности образца. Максимум излучения лампы соответствовал длине волны 375 нм. Интенсивность светового потока составляла 1,6 мВт/см<sup>2</sup>. Из рассмотренных в данной работе методов только с помощью магнетронного распыления пленки со структурой анатаза и размером кристаллитов 30 нм получали непосредственно во время осаждения. В остальных методах для получения заметного содержания данной фазы TiO<sub>2</sub> с размером кристаллитов 7–40 нм требовался отжиг пленок при температуре 700–800 К в течение нескольких часов. Результаты изучения фотокаталитических свойств указывают на то, что пленки TiO<sub>2</sub>, полученные разными методами, но обладающие близкими физическими свойствами (толщина, фазовый состав, ширина запрещенной зоны, прозрачность, гидроксильность поверхности) при фотохимических испытаниях ведут себя примерно одинаково [14].

Известна также возможность получения фотокаталитических композиционных материалов, в которых наноразмерный анатаз наносят на носители различного состава (графен, кремнезем, известняк), с целью упрощения распределения фотокаталитически активных наночастиц в матрице материалов и повышения эффективности процессов фотокаталитического очищения поверхности изделий и конструкций [4, 6, 15].

Таким образом, золь-гель метод получения наноразмерных частиц диоксида титана, как самостоятельно, так и на поверхности носителей, имеет значительное количество преимуществ, в том числе легко управляем, может быть легко адаптирован и внедрен в существующие технологические линии производства строительных композитов для масштабирования применения самоочищающихся материалов, изделий и конструкций.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00263).*

### Список литературы

1. Дороганов, В.А. Исследование искусственных керамических вяжущих на основе силикатных материалов для производства керамики / В.А. Дороганов, Е.В. Неверова, С. Станкович // Строительные материалы и изделия. – 2018. – Т.1. – № 3. – С. 11–16.
2. Бессмертный, В.С. Стекловидные защитно-декоративные покрытия на древесно-стружечных плитах / В.С. Бессмертный, Д.В. Кочурин, Д.О. Бондаренко, Л.Л. Брагина, Т.А. Яловенко // Строительные материалы и изделия. – 2018. – Т.1. – № 4. – С. 4–12.
3. Лукутцова, Н.П. Эффективность применения нанодисперсного диоксида титана в фотокатализе / Н.П. Лукутцова, О.А. Постникова, А.А. Пыкин, И.А. Ласман, М.Ю. Солодухина, Е.А. Бондаренко, Л.А. Сулейманова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2015. – № 3. – С. 54–57.
4. Губарева, Е.Н. Особенности структуры золь-гелей диоксида титана и морфологии пленок на их основе / Е.Н. Губарева, П.С. Баскаков, В.В. Строко-

ва, М.В. Лабузова // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2019. – № 48 (74). – С. 78–83.

5. Морозов, А.Н. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана / автореферат дис. ... кандидата химических наук: 05.17.01 / Морозов Александр Николаевич. Москва, 2014 – 16 с.

6. Редозубов, А.А. Влияние состояния гидратных форм наноразмерного диоксида титана, полученного золь-гель методом на электрореологические и фотокаталитические свойства систем на его основе: дис. ... кандидата химических наук: 02.00.01 / Редозубов Александр Алексеевич. – Иваново, 2015. – 136 с.

7. Wang, D. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection / D. Wang, G.P. Bierwagen // Progress in Organic Coatings. – 2009. – Vol. 64. – P. 327–338.

8. Зорин, Д.А. Эффективные комплексные гидрофобизаторы для самоочищающихся фасадных материалов / Д.А. Зорин, Н.В. Иващенко, К.Е. Добрина // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2019. – № 4. – С. 16–23.

9. Suttiponparnit, K. Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties / K. Suttiponparnit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, P. Biswas // Nanoscale Research Letters. – 2011. – № 6 (1). – Article № 27.

10. Shahini, S. Gel-sol synthesis and aging effect on highly crystalline anatase nanopowder / S. Shahini, M. Askari, S. Sadrnezhaad // Bulletin of Materials Science. – 2011. – Vol. 34 (6). – P. 1189–1195.

11. Ismagilov, Z.R. Synthesis and stabilization of nano-sized titanium dioxide / Z.R. Ismagilov, L.T. Tsikoza, N.V. Shikina et al. // Russian Chemical Reviews. – 2009. – Vol. 78 (9). – P. 873–885.

12. Пат. 2275238 Российская Федерация, МПК6 В 01 J 21/06, С 01 G 23/053, В 01 J 37/02. Катализатор фотохимических реакций, представляющий собой мезопористый материал на основе диоксида титана, и способ его получения / П.А. Манорик, Н.И. Ермохина, В.И. Литвин и др.; заявитель и патентообладатель Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского Национальной академии наук Украины, П.А. Манорик, Н.И. Ермохина, В.И. Литвин и др. № 2004132547/04, заявл. 10.11.04; опубл. 27.04.06, Бюл. № 12. – 73 с.

13. Wang, D.-Y. Influence of metal plasma ion implantation on photosensitivity of anatase TiO<sub>2</sub> thin films / D.-Y. Wang, H.-C. Lin, C.-C. Yen // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 515. – P. 1047–1052.

14. Kment, S. Advanced methods for titanium (IV) oxide thin functional coatings / S. Kment, P. Kluson, H. Bartkova et al. // Surface & Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202. – P. 2379–2383.

15. Строкова, В.В. Оценка фитотоксичности гидрозоля нанокремнезема / В.В. Строкова, Е.О. Кузьмин, В.В. Нелюбова, П.С. Баскаков // Труды Кольского научного центра РАН. – 2019. – Т.10. – № 1–3. – С. 340–345.