
ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОРЕАКТОРА СО СТАЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ

© 2020 г. Ю. С. Кудряшова¹, А. В. Здравков^{1, *}, В. Л. Уголков¹, Р. Ш. Абиев^{1, 2}

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия*

**e-mail: a.v.zdravkov@gmail.com*

Поступила в редакцию 10.10.2019 г.

После доработки 26.03.2020 г.

Принята к публикации 03.04.2020 г.

В микрореакторе со сталкивающимися струями с использованием растворов тетраизопропилата титана и воды в изопропиловом спирте получен ряд порошков диоксида титана. Показано, что для образования фазы анатаза достаточно дополнительной термообработки образцов до 350°C в течение 30 мин. Разработанный метод позволяет провести синтез за короткое время, обеспечивает низкие энергозатраты и не требует трудоемких операций, является технологичным и легко масштабируемым.

Ключевые слова: диоксид титана, фотокатализ, микрореактор со сталкивающимися струями

DOI: 10.31857/S0132665120040083

Многие нанокристаллические оксидные материалы имеют полезные прикладные функциональные свойства – электрические, магнитные, фотокаталитические и др. [1, 2]. Диоксид титана занимает особое место среди фотокатализаторов. Это обусловлено высоким окислительным потенциалом, химической стабильностью, биосовместимостью, а также относительно низкой ценой.

В настоящее время уделяется много внимания разработке новых методов синтеза нанокристаллического TiO₂, позволяющих контролировать размер частиц, их форму, степень кристалличности, кристаллическую модификацию, свойства поверхности и т.д.

Наиболее перспективными для решения перечисленных проблем являются растворные методы синтеза, и, прежде всего, гидротермальный, который позволяет получить различные кристаллические модификации диоксида титана в высокодисперсном состоянии. Используя целый ряд неорганических прекурсоров – диоксид титана [3], сульфат титанила [4–6], тетрафторид титана [7, 8], варьируя температуру, концентрацию реагентов и состав электролита, можно регулировать структуру и фотокаталитическую активность синтезируемых наночастиц. Важным методом является также золь-гель синтез TiO₂ с использованием в качестве исходных реагентов алкоксидов титана, преимущественно тетра-*n*-бутилата и тетраизопропилата титана [9–11]. При классическом проведении этого синтеза в большом избытке воды, нет возможности контролировать скорость процесса, размер и морфологию образующихся наночастиц [12]. В последние годы развиваются методы синтеза оксида титана, основанные на мо-

Таблица 1. Условия синтеза образцов 1–5

	Расход растворов, мл/мин	m(Ti(OiPr) ₄), г/м (iPrOH), г	m(H ₂ O), г/м (iPrOH), г
1	150	7.7/74	1/75
2	200	7.7/74	1/73
3	280	7.7/73	1/79
4	280	14.1/73	1.9/73
5	280	3.6/77	0.53/73

дификациях золь-гель метода с использованием органических растворителей в присутствии ограниченного количества воды [13], при генерации воды в процессе реакции *in situ* [14], либо с использованием различных реагентов для расщепления алкоксидной связи, например бензилового спирта [15]. Другой способ получения частиц равномерных размеров и морфологии заключается в мгновенном распределении реагирующих компонентов по объему. Особый интерес в этом плане для синтеза диоксида титана благодаря своей простоте, эффективности и удобству технологического процесса представляет использование метода сталкивающихся струй в замкнутом объеме.

Принцип сталкивающихся струй в замкнутом объеме (Confined impinging-jets reactors (CIJR)) используют с 1980-х гг., главным образом для интенсификации процесса перемешивания полимеров [16]. В последние годы этот метод начал привлекать внимание исследователей как средство для синтеза наноразмерных частиц [17, 18] и был осуществлен в микрореакторах со сталкивающимися струями (МРСС). Механизм влияния условий синтеза при использовании метода на параметры образующихся продуктов пока изучен в недостаточной степени, хотя уже были синтезированы несколько видов соединений [19–23].

Цель данной работы – исследование возможности и условий использования метода сталкивающихся струй при микрореакторном синтезе наноразмерных порошков диоксида титана с последующей их термообработкой. Определение состава, структуры и размеров полученных частиц, а также теоретический анализ влияния условий синтеза на размер формируемых частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза диоксида титана были использованы следующие реактивы: изопропилат титана (≥98%, Aldrich), абсолютированный изопропиловый спирт (ОСЧ, Вектон), дистиллированная вода, этанол.

В микрореактор со сталкивающимися струями (подробное описание аппарата см. в [21–23]), через два сопла диаметром 0.55 и 0.65 мм при температуре 20°C, и давлении, близком к атмосферному, подавали исходные растворы – тетраизопропилата титана в абсолютном изопропанолу и воды в изопропанолу при фиксированных расходах, значения которых приведены в табл. 1. Угол между струями в вертикальной плоскости составлял около 85°. Расходы растворов исходных компонентов были равны и заданы таким образом, чтобы при столкновении струй образовалась жидкостная пелена со средней толщиной порядка 10–20 мкм, в которой происходил контакт и интенсивное смешение растворов исходных компонентов.

Продукты реакции отделяли центрифугированием и последовательно промывали изопропиловым спиртом и этанолом, после чего сушили в сушильном шкафу при 80°C в течение 12 ч. Термообработывали полученные порошки при 350, 500 и 850°C.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием порошкового дифрактометра D8-Advance (Bruker), CuK_α-излучение, в диапазоне 2θ = 20°–80°. Микрофотографии образцов получены на сканирующем электронном микроскопе TES-

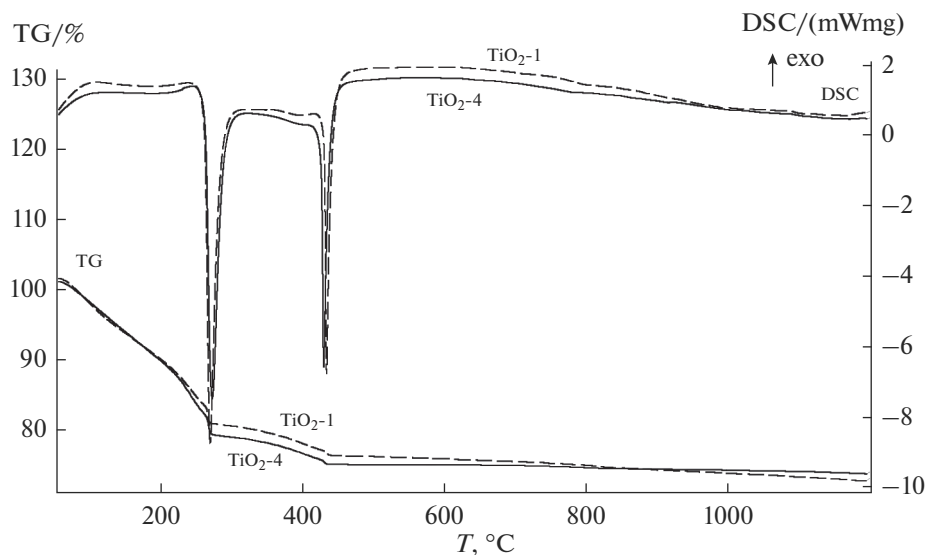


Рис. 1. Кривые потери массы и дифференциальной сканирующей калориметрии образцов 1 и 4.

CAN VEGA 3 SBH. ИК-спектры исходных порошков и продуктов их термообработки записаны на фурье-спектрометре СФ-1202. Термический анализ выполнен на приборе STA 429 CD фирмы NETZSCH (скорость нагревания $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, масса навески ~ 10 мг).

Исследование каталитической активности проводили под действием излучения ртутной лампы ДРЛ-100 высокого давления с использованием стеклянного фильтра ($\lambda \geq 320$ нм). Навеску катализатора (10.0 мг) суспендировали в 1 мл воды при обработке ультразвуком (20 мин), переносили в стакан, содержащий 150 мл водного раствора красителя метиленового синего (0.1 ммоль). Полученную суспензию облучали при перемешивании на магнитной мешалке, отбирая аликвоты по 3 мл, которые анализировали на УФ спектрометре СФ-2000. Изменение содержания красителя рассчитывали по уменьшению интенсивности максимума поглощения за вычетом фонового поглощения при $\lambda = 460$ нм. В качестве образца сравнения использовали коммерческий порошок диоксида титана Aeroxide® P25 со средним размером частиц 21 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные образцы представляют собой тонкодисперсные порошки диоксида титана. Для изучения процессов, протекающих при формировании кристаллических фаз, образцы были подвергнуты комплексному термическому анализу.

На рис. 1 представлены кривые потери массы и дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные при нагревании образцов 1 и 4 со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ в динамической атмосфере воздуха.

Из рисунка видно, что кривые для этих образцов практически идентичны. В интервале температур $60\text{--}270^\circ\text{C}$ имеет место потеря массы на уровне $17\text{--}18\%$, сопровождающаяся небольшими эндотермическими эффектами. Это связано с испарением воды с поверхности образцов, а также, начиная с температуры $260\text{--}270^\circ\text{C}$, потеря массы, по-видимому, связана с окислением органических соединений, что подтверждается данными исследования газовой фазы методом масс-спектрологии. На втором этапе скорость потери массы достигает максимума, а на кривых дифференциальной скани-

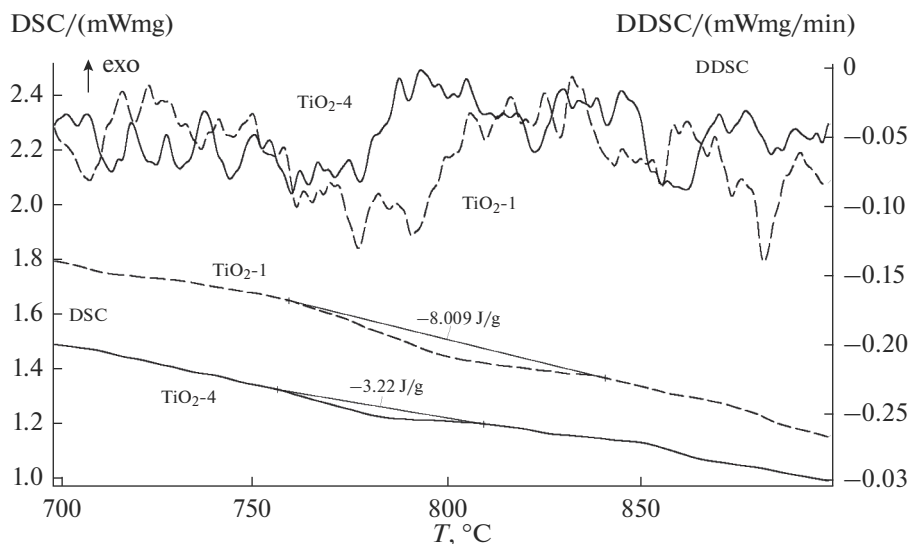


Рис. 2. Кривые потери массы, дифференциальной сканирующей калориметрии и двойной дифференциальной сканирующей калориметрии образцов 1 и 4 в интервале температур 700–900°C.

рующей калориметрии наблюдаются значительные экзотермические эффекты, являющиеся следствием выгорания органических примесей (продуктов разложения изопропилата титана и изопропилового спирта), содержащихся в образцах. В это же самое время происходит удаление органики с поверхности частиц и начинается процесс кристаллизации диоксида титана, о чем свидетельствует экзотермический пик при 274–277°C. Таким образом, это объясняет отсутствие на графике пика кристаллизации анатаза, положение которого совпадает с положением пика, соответствующего выгоранию органических примесей.

Интенсивный экзотермический эффект 433–434°C, очевидно, связан с ростом и совершенствованием кристаллов анатаза. Дальнейшее нагревание образцов приводит к фазовому переходу анатаза в рутил при 756–836°C, при этом процесс такого перехода протекает достаточно медленно, а экзотермический эффект оказывается сильно растянутым во времени и малоинтенсивным. Указанные особенности перехода наглядно демонстрирует рис. 2.

В подтверждение результатов термогравиметрии нами был проведен ряд экспериментов по термообработке образцов. Было установлено, что для формирования кристаллической фазы анатаза требуется дополнительная термообработка продукта (рис. 3). После нагревания образцов до 350°C на дифрактограммах наблюдали рефлексы, соответствующие анатазу, которые были значительно уширены. При дальнейшем увеличении температуры происходил рост кристаллов, что выражалось в сужении пиков, а при 850°C анатаз переходил в рутил (рис. 3).

На электронных микрофотографиях образцов видно, что частицы диоксида титана после проведения синтеза в МРСС представляют собой конгломераты размером 90–120 нм, состоящие из более мелких первичных частиц размером 10–50 нм (рис. 4а–в). Термообработка образцов приводит к незначительному увеличению размера частиц (рис. 5а–в).

На рис. 6. представлены ИК-спектры образцов 1 и 3 и спектры этих же образцов, термообработанных до 500°C, на которых хорошо видны полосы поглощения, соот-

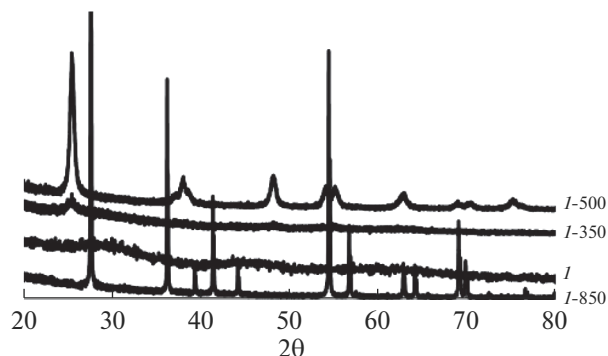


Рис. 3. Рентгенограммы образцов: *I*, *I-350*, *I-500* и *I-850*.

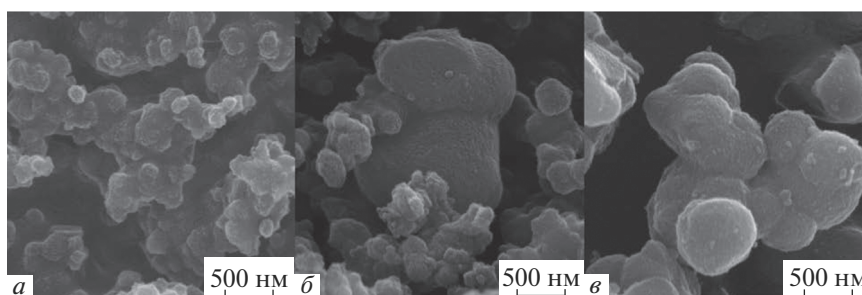


Рис. 4. Микрофотографии образцов *I* (*a*), *2* (*б*), *3* (*в*) непосредственно после синтеза.

ветствующие колебаниям функциональных групп остаточных органических растворителей, связей Ti–O, которые появляются в продуктах в процессе их промывки и подготовки к прокаливанию. Спектры образца *3* демонстрируют отсутствие примесей влаги и остатков следов органических веществ и содержат исключительно полосы поглощения при 528 см^{-1} , характерных для диоксида титана, что хорошо согласуется с данными термического и рентгенофазового анализа.

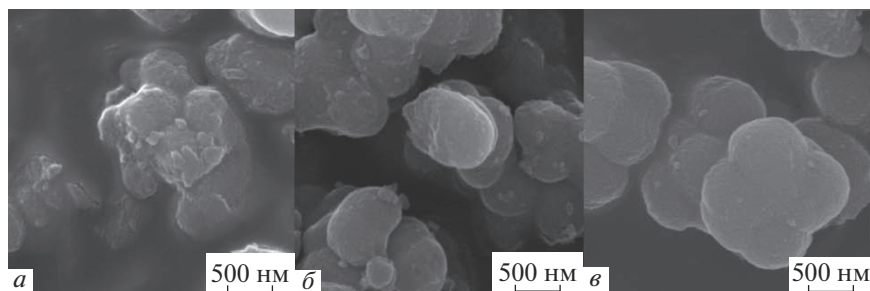


Рис. 5. Микрофотографии образца *I* после дополнительной термообработки при 350°C (*a*), 500°C (*б*) и 850°C (*в*).

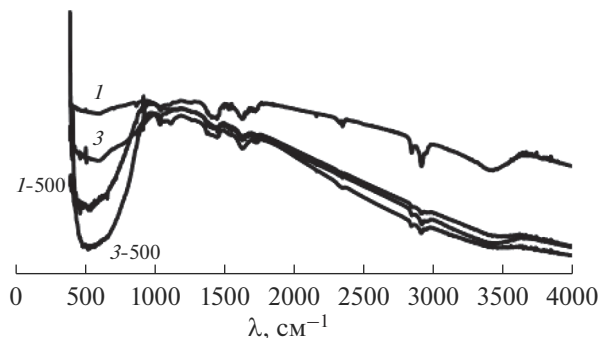


Рис. 6. ИК-спектры образцов: 1, 1-500, 3, 3-500.

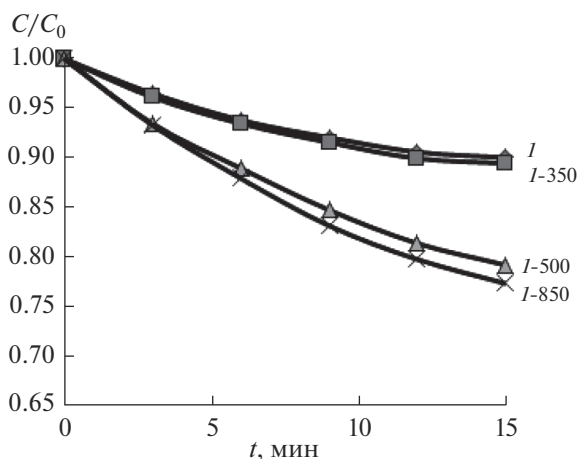


Рис. 7. Степень разложения красителя метиленового синего под действием синтезированных образцов TiO_2 (анатаз): 1, 1-350, 1-500, 1-850.

Фотокаталитическую активность синтезированных образцов изучали на примере разложения красителя метиленового синего при облучении суспензии катализатора в растворе красителя УФ светом. Данные изменения концентрации красителя во времени представлены на рис. 7, 8. Исходное отношение концентраций принято за единицу, полное разложение красителя соответствует нулевому значению.

На активность образца влияют условия проведения синтеза. Увеличение скорости подачи растворов реагентов при синтезе приводит к уменьшению размеров частиц, а следовательно к увеличению фотокаталитической активности, что можно наблюдать на рис. 7, 8. Однако, заметного влияния концентрации растворов на размер частиц не отмечается. Активность образцов возрастает при переходе от 1 к 4.

На рис. 8, 9 видно, что при нагревании образцов преобладающим фактором, влияющим на их активность, является увеличение кристалличности, компенсирующее увеличение размера частиц и уменьшение площади поверхности. Результаты исследования показывают относительно высокую активность полученных образцов, сравнимую с активностью коммерчески доступного диоксида титана. При этом представлено

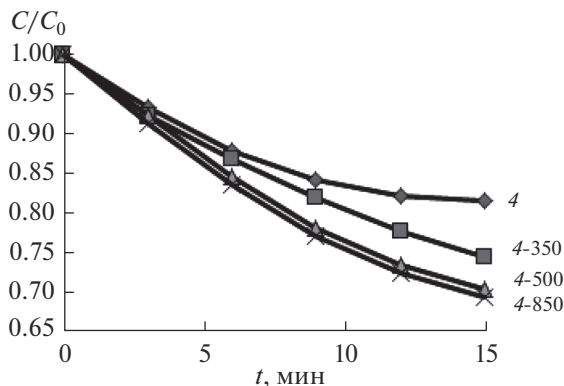


Рис. 8. Степень разложения красителя метиленового синего под действием синтезированных образцов TiO_2 (анатаз): 4, 4-350, 4-500, 4-850.

ный метод получения обладает рядом преимуществ по сравнению с применяемым в настоящее время хлоридным и сольватермальным методами.

Наряду с возможностью контроля морфологии образующихся частиц метод обеспечивает достаточно высокие показатели функциональной активности полученных образцов, не требует применения дорогих растворителей и катализаторов, достаточно прост с точки зрения аппаратного оформления, позволяет легко отделять полученный продукт и дает возможность повторного использования растворителей. Таким образом, метод может быть перспективен для использования в промышленности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый метод синтеза и получен ряд порошков диоксида титана с использованием принципа сталкивающихся струй. Показано, что для образования кристаллической фазы анатаза достаточно дополнительной термообработки первоначально полученного при комнатной температуре порошка до 350°C в течение 30 мин. Разработанный нами метод удобен, технологичен, может быть легко масштабирован и является перспективным для внедрения в производственные процессы.

Результаты сканирующей электронной микроскопии получены при использовании оборудования ИЦ СПбГТИ(ТУ). Работа выполнена в рамках Государственного задания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mori K.* Photo-Functionalized Materials Using Nanoparticles: Photocatalysis // *J. Soc. Powder Technol. Japan.* 2004. V. 41. P. 750–756.
2. *Hisatomi T., Kubota J., Domen K.* Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 7520–7535.
3. *Meskin P.E., Ivanov V.K., Barantchikov A.E.* Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO_2 , TiO_2 , NiFe_2O_4 and $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders // *Ultrasonics Sonochemistry.* 2006. V. 13. P. 47–53.
4. *Иванов В.К., Максимов В.Д., Шанорев А.С.* Гидротермальный синтез эффективных фото-катализаторов на основе TiO_2 // *Журн. неорг. хим.* 2010. Т. 55. № 2. С. 184–189.
5. *Zhou W., Zhang P., Liu W.* Anatase TiO_2 Nanospindle/Activated Carbon (AC) Composite Photocatalysts with Enhanced Activity in Removal of Organic Contaminant // *Intern. J. Photoenergy.* 2012. Article ID 325902.
6. *Zhou W., He Yo.* Ho/ TiO_2 nanowires heterogeneous catalyst with enhanced photocatalytic properties by hydrothermal synthesis method // *Chem. Eng. J.* 2012. V.179. P. 412–416.

7. Yang H.G., Liu G., Qiao S.Z. Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO₂ Nanosheets with Dominant {001} Facets // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 4078–4083.
8. Yu Y., Cao C., Li W. Low-cost synthesis of robust anatase polyhedral structures with a preponderance of exposed {001} facets for enhanced photoactivities // *Nano Res.* 2012. V. 5. № 6. P. 434–442.
9. Arconada N., Duran A., Suarez S. Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO₂–anatase thin films prepared by sol–gel // *Appl. Cat. B: Environmental.* 2009. V. 86. № 1–2. P. 1–7.
10. Arconada N., Castro Y., Duran A. Photocatalytic properties in aqueous solution of porous TiO₂–anatase films prepared by sol–gel process // *Appl. Cat. A: General.* 2010. V. 385. № 1–2. P. 101–107.
11. Cong-Ju L., Guo-Rong X. Influence of ammonia on the morphologies and enhanced photocatalytic activity of TiO₂ micro/nanospheres // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. P. 4951–4955.
12. Garnweitner G., Niederberger M. Nonaqueous and surfactant-free synthesis routes to metal oxide nanoparticles // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. № 6. P. 1801–1808.
13. Wahi R.K., Liu Y., Falkner J.C. et al. Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocrystals with ultrahigh surface area // *J. Colloid and Interface Science.* 2006. V. 302. P. 530–536.
14. Ye J., Liu W., Cai J. Nanoporous Anatase TiO₂ Mesocrystals: Additive-Free Synthesis, Remarkable Crystalline-Phase Stability, and Improved Lithium Insertion Behavior // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 933–940.
15. Pinna N., Karmaoui M., Willinger M-G. The “benzyl alcohol route”: An elegant approach towards doped and multimetal oxide nanocrystals // *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* 2011. V. 57. № 3. P. 323–329.
16. Kolodziej P., Yang W.P., Macosko C.W., Wellinghoff S.T. Impingement Mixing and its Effect on the Microstructure of RIM Polyurethanes // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics.* 1986. V. 24. № 10. P. 2359–2377.
17. Johnson B.K., Prud'homme R.K. Chemical Processing and Micromixing in Confined Impinging Jets // *AIChE J.* 2003. V. 49. № 9. P. 2264–2282.
18. Ravi Kumar D.V., Prasad B.L.V., Kulkarni A.A. Impinging Jet Micromixer for Flow Synthesis of Nanocrystalline MgO: Role of Mixing/Impingement Zone // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 49. P. 17376–17382.
19. Abiev R.Sh., Almyasheva O.V., Gusarov V.V., Izotova S.G. Method of producing nanopowder of cobalt ferrite and microreactor to this end. RF Patent 2625981, Bull. 20. 20.07.2017.
20. Abiev R.S., Almyasheva O.V., Izotova S.G., Gusarov V.V. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by means of confined impinging-jets reactors // *J. Chem. Tech. App.* 2017. V. 1. № 1. P. 7–13.
21. Proskurina O.V., Nogovitsin I.V., Ilina T.S., Danilovich D.P., Abiev R.Sh., Gusarov V.V. Formation of BiFeO₃ Nanoparticles Using Impinging Jets Microreactor // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. № 10. P. 2139–2143.
22. Proskurina O.V., Sivtsov E.V., Enikeeva M.O., Sirotkin A.A., Abiev R.Sh., Gusarov V.V. Formation of rhabdophane structured lanthanum orthophosphate nanoparticles in an impinging jets microreactor and rheological properties of sols based on them // *Nano-systems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2019. V. 10. № 2. P. 206–214.
23. Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V. Formation of nanocrystalline BiFeO₃ during heat treatment of hydroxides co-precipitated in an impinging-jets microreactor // *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification.* 2019. V. 143. P. 107598.