

УДК 546.05+54-31+54-44

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА ДИОКСИДА ТИТАНА ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ ГИДРОЛИЗОМ НИТРИДА ТИТАНА

© 2019 г. Т. В. Резчикова¹, И. Л. Балихин¹, В. И. Берестенко¹, И. А. Домашнев¹,
Е. Н. Кабачков^{1, 2, *}, Е. Н. Куркин¹, В. Н. Троицкий¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1

²Научный центр Российской академии наук в Черноголовке,
Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Лесная, 9

*e-mail: en.kabachkov@gmail.com

Поступила в редакцию 17.04.2018 г.

После доработки 09.10.2018 г.

Принята к публикации 17.10.2018 г.

Представлена новая методика синтеза TiO_2 окислительным гидролизом порошка TiN . Исследовано влияние факторов, определяющих скорость растворения TiN (температура, концентрация, вид окислителя), на фазовый состав и дисперсность получаемых порошков TiO_2 , а также оценена фотокаталитическая активность полученных образцов в сравнении с коммерческими фотокатализаторами.

Ключевые слова: нитрид титана, диоксид титана, гидролиз, наноматериалы, фотокатализ, рожаминный тест

DOI: 10.1134/S0002337X19040110

ВВЕДЕНИЕ

Большая группа существующих способов получения порошкообразного диоксида титана основывается на гидролизе растворов его неорганических солей (в основном, сульфата или хлорида) с образованием на промежуточной стадии гидратированных форм TiO_2 и их последующей высокотемпературной обработкой для удаления воды и получения кристаллического продукта [1–10]. Гидролизные технологии широко применяются для промышленного производства порошков рутила и анатаза с удельной поверхностью до нескольких десятков квадратных метров на грамм. Такие порошки широко используются в лакокрасочной, полимерной, бумажной, фармацевтической, парфюмерной и других отраслях промышленности. Получение порошков с более развитой поверхностью, например для фотокатализа, требует применения специальных мер по предотвращению укрупнения частиц во время синтеза и формированию кристаллической структуры получаемого оксида непосредственно из раствора без дополнительной высокотемпературной обработки осадка, приводящей к спеканию частиц. Примером может служить гидролиз сульфата титанила в гидротермальных условиях с одновременным воздействием на раствор микроволнового излучения [1]. Образование нанокристаллов TiO_2 анатазной модификации наблюдается при гидро-

лизе кислых растворов, содержащих ионы Ti^{3+} , полученных растворением TiN или металлического титана в соляной или серной кислоте [2].

В работе [3] при исследовании гальванического процесса нанесения композиционных хромовых покрытий из электролитов, содержащих взвесь нанопорошка TiN , было отмечено образование в электролите кристаллических частиц TiO_2 вследствие постепенного окисления нитрида, входящего в состав электролита совместно с хромовым ангидридом, при этом размер оксидных частиц был на порядок меньше размера частиц исходного TiN . Поскольку образование закристаллизованных наночастиц TiO_2 происходило непосредственно из раствора при сравнительно невысоких температурах, представляется целесообразным более детально изучить возможности синтеза TiO_2 по описанной химической схеме с целью управляемого получения порошка с необходимыми для фотокатализа свойствами. Отличительной чертой такого синтеза является использование в качестве исходного сырья труднорастворимого в обычных условиях TiN , который, медленно растворяясь под воздействием окислителя, обеспечивает пролонгированное поступление в раствор ионов титана и одновременную кристаллизацию TiO_2 вследствие гидролиза. Нитрид титана обладает высокой химической стойкостью по отношению к кислотам, включая

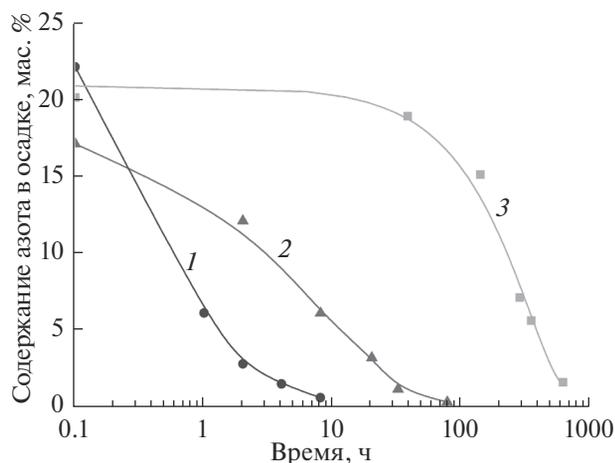


Рис. 1. Зависимости содержания азота в осадке от времени нагрева: 1 – TiN с $S_{уд}$ 20 м²/г; 2 – TiN с $S_{уд}$ 6 м²/г; 3 – крупнокристаллический TiN.

H₂SO₄, в которой слабо растворяется даже при длительном кипячении [4], поэтому добавление окислителя является необходимым условием для ускорения процесса.

В настоящей работе исследовано влияние факторов, определяющих скорость растворения TiN (температура, концентрация, вид окислителя), на фазовый состав и дисперсность получаемых порошков TiO₂, а также оценена фотокаталитическая активность полученных образцов. Такой метод позволяет получать TiO₂ в одну стадию в водной среде при низких температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах в основном использовались два вида порошка TiN – с удельной поверхностью 20 и 6 м²/г. Порошки были получены самостоятельно: первый – водородным восстановлением паров TiCl₄ в потоке азотной плазмы микроволнового разряда [5], второй – термическим разложением порошка TiH₂ в электродуговой плазме Ag при токе азота в качестве газа-носителя [11]. Для сравнения был испытан также промышленный крупнокристаллический порошок TiN с размером частиц 50 мкм марки Black производства ООО «СВС Системы» (г. Томск, Россия). В качестве окислителя были опробованы CrO₃ и HNO₃. Порошок Al₂O₃ был получен на собственной плазмохимической установке по методике [12].

Реакционная смесь, содержащая водный раствор H₂SO₄, порошок TiN и окислитель, подвергалась длительному нагреванию при заданной температуре в стеклянном реакторе при постоянном перемешивании. Периодически из реакционной смеси отбирались пробы, которые разде-

лялись фильтрацией на жидкость и твердый осадок. В фильтрате методами химического анализа определяли содержание ионов титана и хрома по ГОСТ 31870-2012 [13], а также аммония по ГОСТ 33045-2014 [14]. Осадок после высушивания анализировался на содержание азота, фазовый состав и дисперсность. При визуальном наблюдении за реакционной смесью отмечается постепенный переход цвета суспензии от черного к белому по мере превращения исходного порошка TiN в оксид.

В случае использования CrO₃ в качестве окислителя реакционная смесь готовилась добавлением к 1 л дистиллированной воды 1 мл 98%-ной H₂SO₄, 8 г порошка TiN и 8 г CrO₃. Температура нагрева составляла 55, 85 и 100°C. Как показали эксперименты, растворение TiN сопровождается уменьшением содержания азота в твердой фазе и одновременным появлением в растворе ионов Ti⁴⁺, при этом скорость растворения TiN напрямую зависит от дисперсности используемого порошка.

Изотермы адсорбции/десорбции азота и удельную поверхность образцов измеряли методом БЭТ при температуре жидкого азота (77 К) с помощью анализатора Quantachrome Quadrasorb SI. Спектры рентгеновской дифракции регистрировались с помощью дифрактометра DRON ADP-2-02 (CuK_α-излучение, $\lambda = 0.154056$ нм). Для исследования структуры и состава поверхности использовались электронный просвечивающий микроскоп марки JEOL JEM 2100, сканирующий электронный микроскоп Supra 25 Carl Zeiss и электронный спектрометр для химического анализа SPECS Phoibos 150 MCD. Для взвешивания реактивов и образцов использовали электронные весы Acculab марки ALC-80d4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана зависимость содержания азота в осадке от времени термообработки реакционной смеси при температуре 55°C для трех видов исходного порошка TiN с различной дисперсностью. Видно, что скорость растворения порошка TiN тем выше, чем меньше размер его частиц и больше удельная поверхность. Порошки TiN с большей дисперсностью использовать для получения TiO₂ предпочтительнее, поскольку это значительно сокращает продолжительность синтеза.

Исследование фазового состава осадка на промежуточных стадиях синтеза показывает, что он состоит из смеси TiN и TiO₂ анатазной и (или) рутильной модификаций, а по завершении процесса в твердой фазе присутствует лишь TiO₂.

Значительная ширина рентгеновских рефлексов образующегося TiO₂ по сравнению с шириной линий исходного TiN говорит о существенно

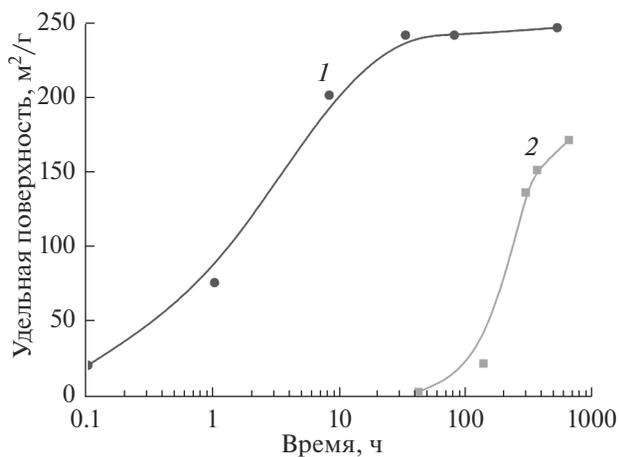


Рис. 2. Изменение удельной поверхности осадка в процессе синтеза: 1 – исходный TiN с $S_{уд}$ 20 м²/г; 2 – крупнокристаллический TiN.

меньшем размере частиц TiO₂. Измерение удельной поверхности образцов осадка, отобранных на различных стадиях синтеза, подтверждает его резкое измельчение по мере перехода TiN в TiO₂ (рис. 2): если исходная поверхность TiN составляет 20 м²/г, то образующийся TiO₂ имеет удельную поверхность до 250 м²/г.

Электронно-микроскопическое исследование полученного порошка TiO₂ показывает, что он состоит в основном из частиц размером 100–200 нм, каждая из которых образована более мелкими кристаллитами размером примерно 5 нм (рис. 3). Для сферических частиц TiO₂ такого размера расчетная величина удельной поверхности должна составлять около 300 м²/г. Экспериментальная величина составила около 250 м²/г, что довольно близко к расчетному значению.

Наряду с изменениями, происходящими в процессе синтеза в твердом осадке, изучалось изменение состава жидкой фазы. На рис. 4 показана зависимость содержания ионов Ti⁴⁺ в растворе от времени нагрева реакционной смеси. Видно, что по мере растворения порошка нитрида титана на начальном этапе происходит накопление в растворе ионов Ti⁴⁺, являющихся продуктом окисления нитрида. Концентрация Ti⁴⁺ проходит через максимум и падает при дальнейшем нагреве до значений, близких к нулю. Положение максимумов на кривых примерно коррелирует с завершением растворения нитрида титана и формированием в осадке высокодисперсного TiO₂.

Скорость растворения нитрида титана и нарастания содержания титана в растворе зависит от дисперсности исходного порошка (кривые 1, 2) и температуры в реакторе (кривые 2–4). С уменьшением размера частиц TiN и повышением температуры процесс значительно ускорится.

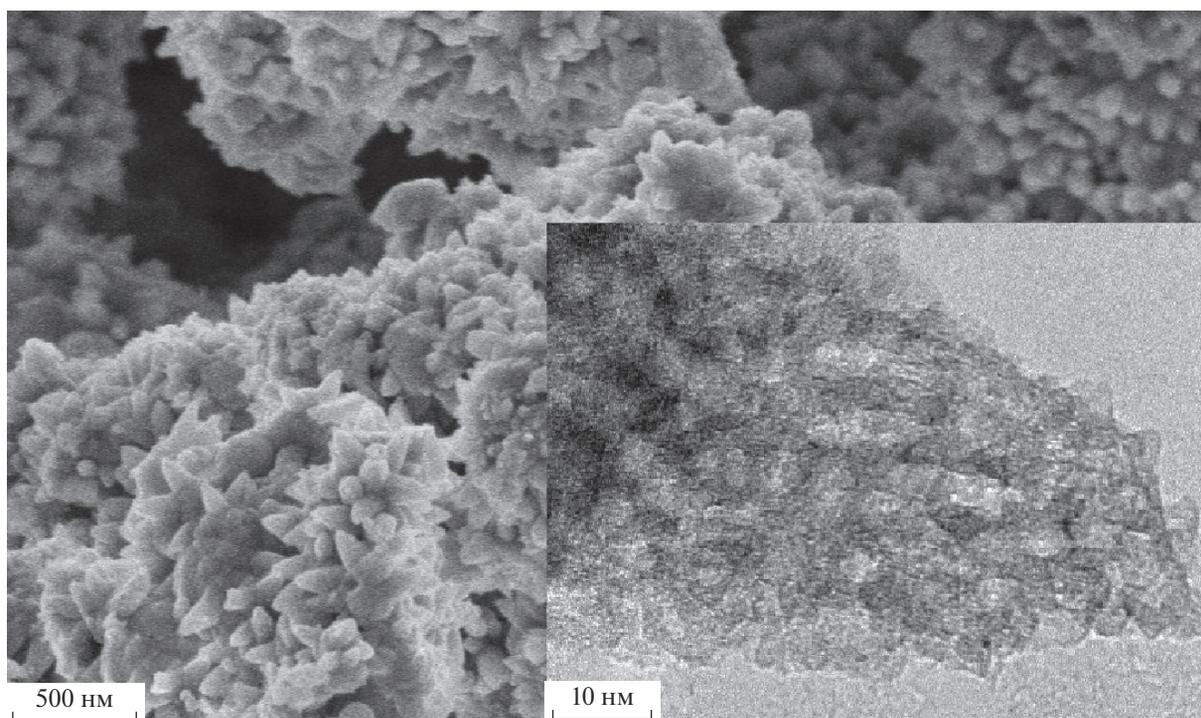


Рис. 3. Микрофотографии частиц нанопорошка диоксида титана.

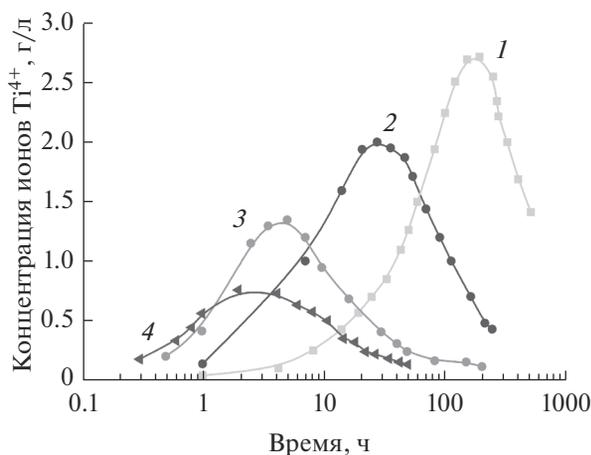


Рис. 4. Зависимости концентрации ионов Ti^{4+} в растворе от времени нагрева реакционной смеси: 1 – крупнокристаллический TiN , температура $55^{\circ}C$; 2, 3, 4 – TiN с $S_{уд} 20 \text{ м}^2/\text{г}$, температура $55, 75, 85^{\circ}C$ соответственно.

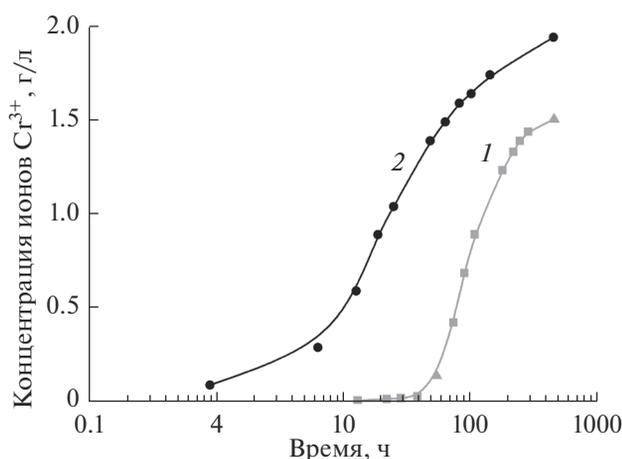
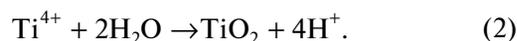
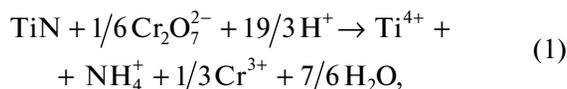


Рис. 5. Зависимости концентрации ионов Cr^{3+} в растворе от времени нагрева реакционной смеси: 1 – крупнокристаллический TiN ; 2 – TiN с $S_{уд} 20 \text{ м}^2/\text{г}$.

Одновременно с появлением ионов титана в растворе обнаруживаются ионы Cr^{3+} , являющиеся продуктом восстановления окислителя Cr^{6+} . Их концентрация возрастает по мере растворения TiN (рис. 5) и пропорциональна его количеству в реакционной смеси.

Наблюдаемые химические превращения в реагирующей смеси можно описать двумя одновременно протекающими реакциями: растворением нитрида под действием окислителя с образованием в растворе соединения Ti^{4+} (реакция (1)) и его гидролизом, приводящим к образованию кристаллического TiO_2 (реакция (2)).



Конкуренция двух указанных реакций определяет экстремальный вид зависимостей концентрации ионов титана в растворе от времени нагрева (рис. 4). Через некоторое время, зависящее от температуры раствора и дисперсности исходного порошка нитрида титана, процесс завершается полным переходом TiN в диоксид с установлением постоянной концентрации Cr^{3+} в растворе, которая зависит от количества изначально введенного в реакционную смесь TiN .

Помимо интенсификации процесса растворения TiN повышение температуры приводит к увеличению дисперсности получаемого TiO_2 и возрастанию относительной доли анатаза в получаемом продукте. При температурах синтеза $55, 75, 85^{\circ}C$ образующийся TiO_2 представляет собой смесь анатаза и рутила, причем доля последнего снижается с повышением температуры синтеза. Порошок, полученный из TiN с $S_{уд} 20 \text{ м}^2/\text{г}$ при температуре $100^{\circ}C$, содержит только анатаз и обладает максимальной удельной поверхностью (табл. 1).

С целью оценки возможности увеличения производительности процесса были выполнены эксперименты с большей загрузкой реактора по исходному сырью. Концентрация TiN была увеличена до 50 г/л , количество окислителя (CrO_3) было пропорционально увеличено и составило 50 г/л . Температура процесса во всех случаях составляла $100^{\circ}C$, поскольку это обеспечивало получение модификации анатаза с максимально развитой поверхностью за минимальное время. Количество H_2SO_4 , необходимое для полного протекания синтеза, и ее влияние на свойства получаемых порошков было изучено экспериментально. На рис. 6 представлена зависимость дисперсности синтезируемого продукта от количества H_2SO_4 в реакционной смеси. Время нагрева составило 10 ч . Из графика видно, что удельная поверхность

Таблица 1. Зависимость удельной поверхности и фазового состава диоксида титана от температуры синтеза

Температура синтеза, $^{\circ}C$	55	85	100
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	250	320	340
Фазовый состав	анатаз + рутил	анатаз + рутил	анатаз

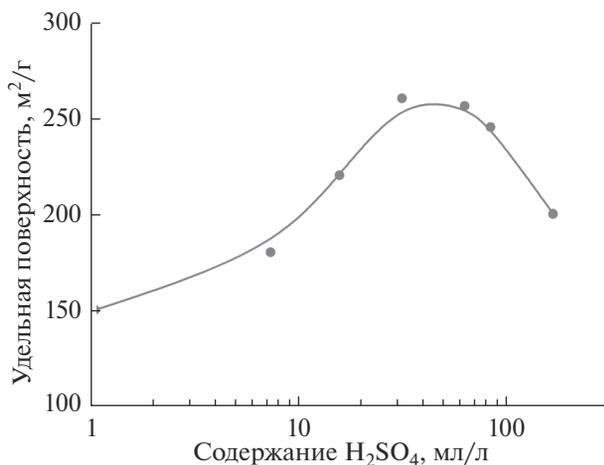


Рис. 6. Зависимость удельной поверхности осадка от содержания серной кислоты при концентрации нитрида титана 50 г/л.

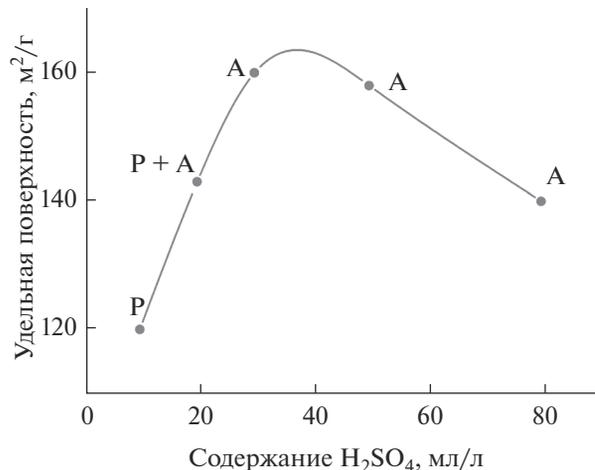


Рис. 7. Зависимость удельной поверхности продукта от содержания H₂SO₄ в экспериментах с HNO₃: А – анатаз, Р – рутил.

порошков, получаемых при содержании TiN 50 г/л, во всех случаях ниже, чем порошков, получаемых при 8 г/л TiN, что, вероятно, связано с кристаллизацией из раствора с повышенным содержанием растворенного титана более крупных частиц TiO₂ и большей их агломерацией. На кривой присутствует явно выраженный максимум при концентрации H₂SO₄ 30–50 мг/л, последующее снижение удельной поверхности может быть связано с повышением растворимости диоксида титана при увеличении концентрации серной кислоты.

Образующийся осадок TiO₂ при температуре 100°C и концентрации H₂SO₄ 30–50 мг/л является анатазом. Отмечено, что при концентрации H₂SO₄ 1 мл/л в осадке присутствует значительное количество TiN, в то время как в ранее выполненных экспериментах с исходным содержанием TiN 8 г/л такая концентрация H₂SO₄ позволяла полностью перевести нитрид в раствор. Добиться полного растворения нитрида титана увеличением времени синтеза без добавления серной кислоты невозможно. Это говорит о том, что растворение нитрида под действием окислителя происходит через образование растворимых сульфатных соединений Ti⁴⁺.

Использование CrO₃ в процессе получения TiO₂ имеет определенные недостатки, связанные в первую очередь с возможностью загрязнения хромом получаемого продукта и токсичностью соединений шестивалентного хрома. Поэтому была исследована возможность использования другого окислителя, не содержащего ионов тяжелых металлов, в частности, были выполнены эксперименты с HNO₃. Использовалась реакционная смесь, содержащая на один литр воды 50 г TiN с удельной по-

верхностью 20 м²/г, 70 мл 68%-ной HNO₃, от 10 до 80 мл 98%-ной H₂SO₄. Смесь нагревали при 100°C в течении 2 ч.

Следует отметить, что под воздействием HNO₃ полное растворение TiN и выпадение оксидного осадка происходит значительно быстрее. Процесс полностью завершается за 2 ч. Зависимость удельной поверхности полученного продукта от содержания H₂SO₄ в реакционной смеси, так же как в случае использования CrO₃, носит экстремальный характер, проходя через максимум при содержании H₂SO₄ около 40 мл/л (рис. 7). В экспериментах с HNO₃ обращают на себя внимание меньшие по сравнению с использованием CrO₃ значения удельной поверхности получаемого TiO₂. Максимальная удельная поверхность продукта достигает лишь 160 м²/г. Причиной наблюдаемого снижения дисперсности кристаллизующегося TiO₂, очевидно, является более высокая концентрация титана в растворе, возникающая вследствие значительного ускорения растворения нитрида титана при окислении HNO₃ по сравнению с CrO₃. Аналогичное уменьшение дисперсности продукта наблюдалось в экспериментах с CrO₃ при увеличении концентрации TiN в реакционной смеси.

Другим важным отличием процесса с HNO₃ является возможность получения порошка TiO₂, полностью состоящего из рутильной модификации. Если при окислении нитрида с помощью CrO₃ образование рутила в смеси с анатазом наблюдалось только при температурах менее 85°C, а при температуре 100°C продукт всегда представлял собой 100% анатаз, то при использовании HNO₃ можно получать образцы с высоким содер-

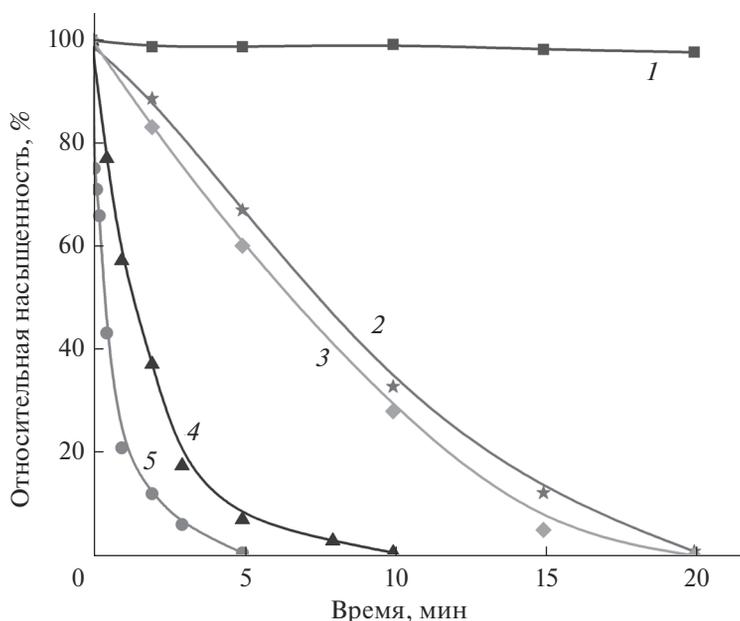


Рис. 8. Активность образцов в родаминовом тесте: 1 – плазмохимический Al₂O₃, 2 – Degussa P25, 3 – полученный TiO₂ (160 м²/г), 4 – Hombifine N, 5 – полученный TiO₂ (320 м²/г).

жанием рутила даже при 100°. Склонность к образованию рутила наблюдается при низком содержании H₂SO₄ в реакционной смеси вплоть до получения практически “чистого” рутила при содержании H₂SO₄ 10 мл/л (рис. 7).

Поскольку порошки анатаза с высокой удельной поверхностью могут представлять практический интерес как фотокатализаторы окисления органических загрязнений в воздухе и воде, была проведена сравнительная оценка фотокаталитической активности образцов полученного TiO₂. Испытаниям подвергались два образца: 100%-ный анатаз с удельной поверхностью 160 м²/г, приготовленный окислением нитрида титана HNO₃, и 100%-ный анатаз с удельной поверхностью 320 м²/г, приготовленный окислением TiN триоксидом хрома. В качестве образцов сравнения использовались коммерческие фотокатализаторы: Degussa P25, представляющий собой смесь анатаза и рутила с удельной поверхностью 50 м²/г, и Hombifine N – анатаз с удельной поверхностью 340 м²/г, а также плазмохимический порошок Al₂O₃, заведомо не обладающий фотокаталитической активностью. Для испытаний был применен модифицированный экспресс-метод на основе итальянского стандарта UNI 11259 для тестирования фотокаталитических материалов, известный как “родаминовый тест” [6]. О фотокаталитической активности образцов судили по скорости обесцвечивания порошка, окрашенного красителем родамин Б, на предметном стекле микроскопа под действием излучения ультрафиолетовой лампы с длиной

волны 365 нм. Результаты испытаний приведены на рис. 8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Деградация красителя на поверхности образцов TiO₂, синтезированных из TiN, происходит с различной скоростью, которая зависит от способа получения порошка. Если образец с удельной поверхностью 120 м²/г, полученный окислением нитрида с помощью азотной кислоты при температуре 100°C и концентрации TiN 50 г/л, лишь немного превосходит порошок Degussa P25, то образец с удельной поверхностью 320 м²/г, полученный окислением нитрида с помощью CrO₃ при температуре 100°C и концентрации нитрида титана 8 г/л, является рекордсменом в нашем исследовании, обгоняя по активности лучший коммерческий фотокатализатор Hombifine N. Несущественные изменения насыщенности в контрольных экспериментах с Al₂O₃ убедительно доказывают фотокаталитическую природу окисления красителя на поверхности исследуемых образцов TiO₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зверева И.А., Чурагулов Б.Р., Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Шаповров А.С., Миссюль А.Б. Способ получения фотокатализатора на основе нанокристаллического диоксида титана: Патент РФ № 2408428, опубл. 10.01.2011, Бюл. № 1.

2. Волков В.Л., Захарова Г.С. Способ получения наноразмерных частиц диоксида титана: Патент РФ № 2349549, опубл. 20.03.2009, Бюл. № 8.
3. Резчикова Т.В., Куркин Е.Н., Троицкий В.Н. Получение хромовых и медных электролитических покрытий из композиционного электролита с добавками ультрадисперсных порошков TiN и Al₂O₃ // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 5. С. 51–58.
4. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969. С. 144–145.
5. Бакихин И.Л., Берестенко В.И., Домашнев И.А., Куркин Е.Н., Троицкий В.Н. Установка и способ получения нанодисперсных порошков в плазме СВЧ разряда: Патент РФ № 2252817, опубл. 27.05.2005, Бюл. № 15.
6. UNI 11259:2008. Determination of the Photocatalytic Activity of Hydraulic binders – Rodamina Test Method. UNI Ente Nazionale Italiano di Unificazione, 2008.
7. Soto-Vázquez L., Cotto M., Ducongé J., Morant C., Márquez F. Synthesis and Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanowires in the Degradation of p-Aminobenzoic Acid: A Comparative Study with a Commercial Catalyst // J. Environmental Management. 2016. V. 167. P. 23–28.
8. Soto-Vázquez L. M., Rodríguez T., Márquez F. Catalytic Photodegradation of p-Aminobenzoic Acid on TiO₂ Nanowires with High Surface Area. 2014.
9. Le Thanh Son, Ngo Quoc Buu, Nguyen Viet Dung, Nguyen Hoai Chau, Dao Trong Hien, Tran Xuan Tin, Kabachkov E.N., Balikhin I.L. Photocatalytic Equipment with Nitrogen-Doped Titanium Dioxide for Air Cleaning and Disinfecting // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 5. № 1. P. 015–017.
10. Kabachkov E.N., Kurkin E.N., Nadtochenko V.A., Terent'ev A.A. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of the Photocatalytic Degradation of Cancerous Cells on Titanium Dioxide // High Energy Chem. 2010. V. 44. № 5. P. 426–430.
11. Troitskii V.N., Rakhmatullina A.Z., Berestenko V.I., Gurov S.V. Initial Sintering Temperature of Ultrafine Powders // Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 1983. V. 22. № 1. P. 12–14.
12. Gurov S.V., Troitskii V.N., Berestenko V.I., Kurkin E.N. Thermal-Decomposition of Ammonium Alum // J. Appl. Chem. USSR. 1987. V. 60. № 8. P. 1582–1586.
13. ГОСТ 31870-2012 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии (с Поправками). М.: Стандартинформ, 2013.
14. ГОСТ 33045-2014 Вода. Методы определения азотсодержащих веществ (с Поправкой) М.: Стандартинформ, 2013.