

СИНТЕЗ ОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО ОКСИДОМ НЕОДИМА, В МИКРОРЕАКТОРЕ СО СТАЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ

© 2020 г. А. В. Здравков^{a,*}, Ю. С. Кудряшова^a, Р. Ш. Абиев^{a,b}

^a Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук,
наб. Макарова 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^b Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, 190013 Россия
*e-mail: a.v.zdravkov@gmail.com

Поступило в Редакцию 17 февраля 2020 г.
После доработки 17 февраля 2020 г.
Принято к печати 27 февраля 2020 г.

Разработан технологичный и легко масштабируемый метод синтеза диоксида титана, допированного оксидом неодима, в микрореакторе со сталкивающимися струями при гидролизе тетраизопропилата титана в присутствии нитрата неодима в изопропиловом спирте. Для формирования фазы анатаза из аморфного продукта синтеза достаточно провести 30-минутную термообработку образцов при 350°C. Предложенный способ позволяет существенно сократить продолжительность синтеза, обеспечивает низкие энергетические затраты, не требует большого количества трудоемких операций.

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

DOI: 10.31857/S0044460X20090140

Многие нанокристаллические оксиды имеют полезные прикладные функциональные свойства: полупроводниковые, магнитные, сорбционные, фотокаталитические и др. [1, 2]. Среди фотокатализаторов особое место занимает диоксид титана, что обусловлено его химической стабильностью, биосовместимостью, высоким окислительным потенциалом, а также относительно невысокой ценой. Большое внимание уделяется разработке новых методов синтеза нанокристаллического TiO₂. К вопросам, которые требуют решения, относятся контроль размера частиц, их формы, степени кристалличности, кристаллической модификации, свойств поверхности и т. д.

Наиболее перспективны методы синтеза в растворе, в частности, гидротермальный, который позволяет получить различные кристаллические модификации диоксида титана в высокодисперсном состоянии. С использованием целого ряда неорганических прекурсоров диоксида титана [3], суль-

фата титанила [4–6], тетрафторида титана [7, 8], варьируя температуру, концентрацию реагентов и состав электролита, можно регулировать структуру и фотокаталитическую активность получаемых наночастиц. Другой метод – золь-гель синтез TiO₂ из алкоксидов титана, преимущественно тетрабутилата и тетраизопропилата титана [9–11]. Однако при классическом его исполнении в водной среде нет возможности контролировать скорость реакции, размер и морфологию образующихся наночастиц [12]. Интенсивно развиваются методы синтеза оксида титана, основанные на модификациях золь-гель метода с использованием органических растворителей в присутствии ограниченного количества воды [13] или при генерации воды в процессе реакции *in situ* [14], либо с использованием различных реагентов для расщепления алкоксидной связи, в том числе бензилового спирта [15]. Еще один перспективный способ получения ансамблей монодисперсных наночастиц заключается в мгно-

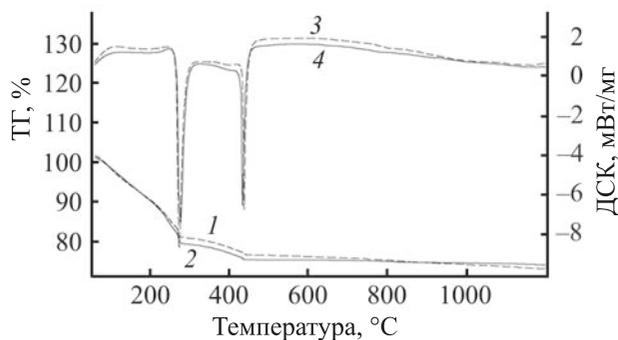


Рис. 1. Кривые потери массы и дифференциальной сканирующей калориметрии образцов TiO_2 1 (1, 3) и 4 (2, 4).

венном распределении и смешении исходных компонентов в объеме реакционной системы.

Для синтеза диоксида титана наиболее удобен метод сталкивающихся струй в замкнутом объеме благодаря простоте, эффективности и технологичности. Принцип сталкивающихся струй в замкнутом объеме (Confined Impinging-Jets Reactors, CIJR) используется главным образом для интенсификации перемешивания полимеров [16]. Как средство для синтеза наноразмерных частиц [17, 18] указанный метод был применен в микрореакторах со сталкивающимися струями. Влияние условий синтеза при использовании этого метода на параметры образующихся частиц изучено в недостаточной степени, хотя уже были синтезированы несколько видов соединений [19–23]. Проведенные ранее исследования позволили сделать вывод о высокой равномерности распределения перемешиваемых сред в зоне реакции (так называемое микроперемешивание, характеризуемое степенью сегрегации [24]), обусловившее получение наноразмерных частиц без образования побочных продуктов синтеза [23]. Ранее нами было изучено влияние условий проведения микрореакторного синтеза на интенсификацию формирования диоксида титана, в том числе исследованы режимы синтеза, подобраны оптимальные параметры его проведения [25].

В продолжение выполненных исследований нами изучены возможности и условия использования метода сталкивающихся струй при микрореакторном синтезе наноразмерных порошков диоксида титана, допированного неодимом, с последующей их термообработкой, установлены

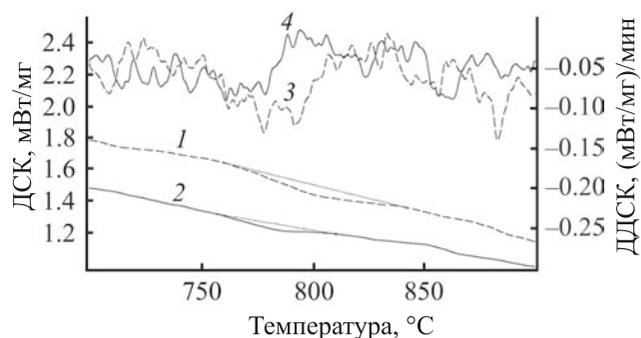


Рис. 2. Кривые потери массы, дифференциальной сканирующей калориметрии и двойной дифференциальной сканирующей калориметрии образцов TiO_2 1 (1, 3) и 4 (2, 4) в интервале температур 700–900°C.

состав, структура и размеры полученных частиц, проведен теоретический анализ влияния условий синтеза на размер формируемых частиц. Условия синтеза образцов TiO_2 приведены в таблице.

Полученные образцы представляли собой тонкодисперсные порошки допированного неодимом диоксида титана. Для изучения процессов, протекающих при формировании кристаллических фаз, образцы подвергали комплексному термическому анализу. На рис. 1 представлены кривые потери массы и дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные при нагревании образцов 1 и 4 со скоростью 20 град/мин в динамической атмосфере воздуха. Из рис. 1 видно, что кривые для этих образцов практически идентичны. В интервале от 70 до 280°C происходит потеря массы на ~18–20%, сопровождающаяся эндотермическим эффектом, обусловленная испарением воды с поверхности образцов, а начиная с 270–290°C, – окислением органических соединений, что подтверждается данными исследования газовой фазы методом масс-спектрологии. На втором этапе скорость потери массы достигает максимума, а на кривых дифференциальной сканирующей кало-

Условия синтеза образцов TiO_2 при расходе растворов 280 мл/мин

№ образца	$\text{Ti}(\text{OPr-}i)_4:i\text{-PrOH}$, г	$\text{H}_2\text{O}:i\text{-PrOH}:\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г
1	7.1:74	1:75:0.005
2	7.1:74	1:73:0.25
3	7.1:73	1:79:0.5
4	7.1:73	1:73:1.25
5	7.1:74	1:73:0

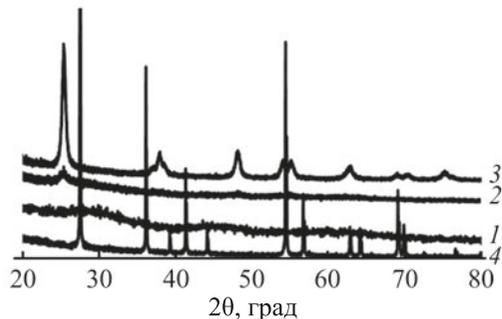


Рис. 3. Рентнограммы образцов TiO_2 -1 до (1) и после нагревания при 350 (2), 500 (3) и 850°C (4).

симетрии наблюдается экзотермический эффект, являющийся следствием выгорания органических примесей (продуктов разложения изопропилата титана и изопропилового спирта), присутствующих в образцах, а также удаления органических веществ с поверхности частиц, и начинается кристаллизация анатаза; соответствующий пик совпадает с положением пика выгорания органических примесей.

Интенсивный экзотермический эффект при 450–455°C, по-видимому, связан с увеличением и совершенствованием кристаллов анатаза. Дальнейшее нагревание образцов приводит к фазовому переходу анатаза в рутил при 750–840°C. Переход протекает достаточно медленно, а экзотермический эффект оказывается сильно растянутым во времени и малоинтенсивным. Указанные особенности перехода демонстрирует рис. 2.

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

Согласно данным СЭМ, частицы диоксида титана, допированного неодимом, после проведения

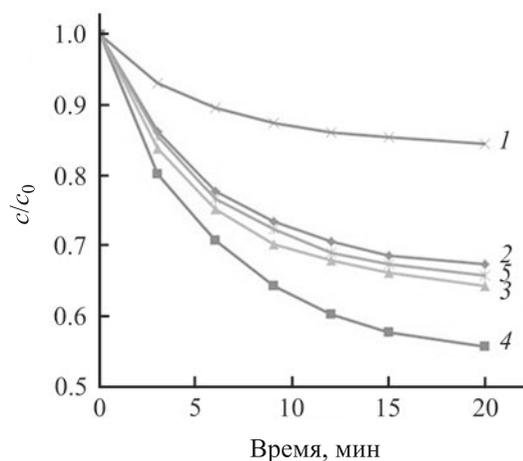


Рис. 4. Степень разложения красителя метиленового синего в присутствии образцов TiO_2 1–5, прокаленных при 500°C.

синтеза в микрореакторе представляют собой конгломераты размером 80–110 нм, состоящие из более мелких первичных частиц 10–40 нм.

На ИК спектрах образцов TiO_2 1, 2 и этих же образцов, прокаленных при 500°C, хорошо видны полосы поглощения, соответствующие колебаниям функциональных групп остаточных органических растворителей, связей Ti–O, которые появляются в веществах в процессе их промывки и подготовки к прокаливанию. Спектры образца 3 показывают отсутствие примесей влаги и остатков следов органических веществ и содержат исключительно полосы поглощения при 531 cm^{-1} , характерные для диоксида титана, что хорошо согласуется с данными термического и рентгенофазового анализа.

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. 4. Исходное отношение концентраций принято за единицу, полное разложение красителя соответствует нулевому значению. Из результатов исследования следует, что при низких концентрациях допирующих добавок (менее 0.1%) активность полученных образцов находится на уровне активности образцов чистого диоксида титана, синтезированных в аналогичных условиях. При увеличении концентрации оксида неодима выше 0.5% фотокаталитическая активность образцов растет и становится существенно выше, чем у образца сравнения, а также сопоста-

вима с активностью коммерчески доступного диоксида титана.

Предлагаемый метод получения TiO_2 обладает рядом преимуществ по сравнению с применяемыми в настоящее время хлоридным и сольвотермальными методами. Наряду с возможностью контроля морфологии образующихся частиц метод обеспечивает высокие показатели функциональной активности полученных образцов, не требует применения дорогих растворителей и катализаторов, достаточно прост в аппаратном оформлении, позволяет легко отделять полученный TiO_2 , дает возможность повторного использования растворителей и может быть использован в промышленности.

Разработан новый метод синтеза и получен ряд порошков диоксида титана, допированного неодимом, с использованием принципа сталкивающихся струй. Показано, что для образования кристаллической фазы анатаза достаточно 10-минутной термообработки первоначально полученного при комнатной температуре порошка при 350°C . Разработанный нами метод удобен, технологичен, может быть легко масштабирован и является перспективным для внедрения в производственные процессы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза диоксида титана использовали изопропилат титана ($\geq 98\%$, Aldrich), нитрат неодима гексагидрат, абсолютированный изопропиловый спирт (ОСЧ, Вектон), дистиллированную воду, этанол.

В микрореактор со сталкивающимися струями (подробное описание аппарата см. [20–22]) через два сопла диаметром 0.65 и 0.55 мм при 20°C и давлении, близком к атмосферному, с равным объемным расходом подавали растворы тетраизопропилата титана в абсолютном изопропиловом спирте и нитрата неодима в воде и изопропиловом спирте при фиксированных расходах, значения которых приведены в таблице. Угол между струями в вертикальной плоскости $\sim 85^\circ$. Расход исходных компонентов задавали таким образом, чтобы при столкновении струй образовалась жидкостная пленка со средней толщиной 10–20 мкм, в которой происходил контакт и смешение растворов исходных компонентов. Продукты реакции отделяли центрифугированием и последовательно промы-

вали изопропиловым спиртом и этанолом, после чего 10–12 ч выдерживали в сушильном шкафу при 90°C , затем проводили термообработку полученных порошков при 350, 500 и 850°C .

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием порошкового дифрактометра D8-Advance (Bruker), CuK_α -излучение в диапазоне $2\theta = 10\text{--}80^\circ$. Электронные микрофотографии образцов получены на сканирующем электронном микроскопе TESCAN 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 Netzsch (скорость нагрева – 20 град/мин, масса навески ~ 10 мг).

Исследование каталитической активности проводили при облучении ртутной лампой ДРЛ-100 высокого давления с использованием стеклянного фильтра ($\lambda \geq 320$ нм). Навеску катализатора 10.0 мг суспендировали 20 мин в 1 мл воды при обработке ультразвуком, переносили в стакан со 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 количества красителя рассчитывали по уменьшению интенсивности максимума поглощения за вычетом фонового поглощения при $\lambda = 460$ нм. В качестве образца сравнения использовали порошок диоксида титана, синтезированный в аналогичных условиях.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (№ 0097-2019-0017) с использованием оборудования Инжинирингового центра СПбГТИ (ТУ).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mori K. // J. Soc. Powder Technol. Japan. 2004. Vol. 41. P. 750.
2. Hisatomi T., Kubota J., Domen K. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 7520. doi 10.1039/C3CS60378D
3. Meskin P.E., Ivanov V.K., Barantchikov A.E., Churagulov B.R., Tretyakov Yu.D. // Ultrasonics

- Sonochemistry. 2006. Vol. 13. P. 47. doi 10.1016/j.ultsonch.2004.12.002
4. Иванов В.К., Максимов В.Д., Шапоров А.С., Баранчиков А.Е., Чурагулов Б.Р., Зверева И.А., Третьяков Ю.Д. // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 2. С. 184; Ivanov V.K., Maksimov V.D., Shaporev A. S., Barantchikov A.E., Churagulov B.R., Zvereva I.A., Tretyakov Yu.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55. N 2. P. 150. doi 10.1134/S0036023610020026
 5. Zhou W., Zhang P., Liu W. // Inter. J. Photoenergy. 2012. Article ID 325902. doi 10.1155/2012/325902
 6. Zhou W., He Yo. // Chem. Eng. J. 2012. Vol. 179. P. 412. doi 10.1016/j.cej.2011.10.094
 7. Yang H. G., Liu G., Qiao S. Z., Sun Ch. H., Jin Yo.G., Smith S.C., Zou J., Cheng H.M., Lu G.Q. // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 4078. doi 10.1021/ja808790p
 8. Yu Y., Cao C., Li W. Li P., Qu J., Song W. // Nano Res. 2012. Vol. 5. N 6. P. 434. doi 10.1007/s12274-012-0226-1
 9. Arconada N., Duran A., Suarez., Portela R., Coronado J.M., Sánchez B., Castro Y. // Appl. Cat. (B). 2009. Vol. 86. N 1–2. P. 1. doi 10.1016/j.apcatb.2008.07.021
 10. Arconada N., Castro Y., Duran A. // Appl. Cat. (A). 2010. Vol. 385. N 1–2. P. 101. doi 10.1016/j.apcata.2010.06.051
 11. Cong-Ju L., Guo-Rong X. // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257. P. 4951. doi 10.1016/j.apsusc.2011.01.002
 12. Garnweitner G., Niederberger M. // J. Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89. № 6. P. 1801. doi 10.1111/j.1551-2916.2006.01005.x
 13. Wahi R.K., Liu Y., Falkner J.C., Colvin V.L. // J. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 302. P. 530. doi 10.1016/j.jcis.2006.07.003
 14. Ye J., Liu W., Cai J., Chen Sh., Zhao X., Zhou H., Qi L. // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 933. doi 10.1021/ja108205q
 15. Pinna N., Karmaoui M., Willinger M-G. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011. Vol. 57. № 3. P. 323. doi 10.1007/s10971-009-2111-2
 16. Kolodziej P., Yang W.P., Macosko C.W., Wellinghoff S.T. // J. Polymer Sci. (B). 1986. Vol. 24. N 10. P. 2359. doi 10.1002/polb.1986.090241017
 17. Johnson B.K., Prud'homme R.K. // AIChE J. 2003. Vol. 49. N 9. P. 2264. doi 10.1002/aic.690490905.
 18. Ravi Kumar D.V., Prasad B.L.V., Kulkarni A.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. Vol. 52. N 49. P. 17376. doi 10.1021/ie402012x
 19. Пат. РФ 2625981 (2017).
 20. Abiev R.Sh., Al'myasheva O.V., Izotova S.G., Gusarov V.V. // J. Chem. Tech. 2017. App. 1. N 1. P. 7. doi 10.35841/chemical-technology.1.1.7-13
 21. Проскурина О.В., Ноговицин И.В., Ильина Т.С., Данилович Д.П., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 10. P. 1699; Proskurina O.V., Nogovitsin I.V., Il'ina T.S., Danilovich D.P., Abiev R.Sh., Gusarov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 10. P. 2139. doi 10.1134/S1070363218100183
 22. Proskurina O.V., Sivtsov E.V., Enikeeva M. O., Sirotkin A.A., Abiev R.Sh., Gusarov V.V. // Nano Systems: Phys., Chem., Mathem. 2019. Vol. 10. N 2. P. 206. doi 10.17586/222080542019102206214
 23. Proskurina O.V., Abiev R.Sh., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V. // Chem. Eng. Proc.: Process Intensification. 2019. Vol. 143. P. 107598. doi 10.1016/j.ccep.2019.107598
 24. Jasińska M. // Chem. Proc. Eng. 2015. Vol. 36. N 2. P. 171. doi 10.1515/cpe-2015-0013
 25. Здравков А.В., Кудряшова Ю.С., Уголков В.Л., Абиев Р.Ш. // Физика и химия стекла. 2020. № 4. С. 427. doi 10.31857/S0132665120040083; Kudryashova Yu.S., Zdravkov A.V., Ugol'kov V.L., Abiev R.Sh. // Glass Phys. Chem. 2020. Vol. 46. N 4. P. 335. doi 10.1134/S1087659620040082

Synthesis of Titanium Oxide Doped with Neodymium Oxide in a Confined Impinging-Jets Reactor

A. V. Zdravkov^{a,*}, Yu. S. Kudryashova^a, and R. Sh. Abiev^{a,b}

^aI.V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199034 Russia

^bSt. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

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

Received February 17, 2020; revised February 17, 2020; accepted February 27, 2020

Technologically advanced and easily scalable method for the synthesis of titanium dioxide doped with neodymium oxide in a confined impinging-jets reactor during the hydrolysis of titanium tetraisopropylate in the presence of neodymium nitrate in isopropyl alcohol was developed. For the formation of the anatase phase from an amorphous synthesis product, it is enough to conduct a 30-minute heat treatment of samples at 350°C. The proposed method can significantly reduce the duration of the synthesis, provides low energy consumption, and does not require a large number of time-consuming operations.

Keywords: titanium dioxide, neodymium oxide, photocatalysis, confined impinging-jets reactor