

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Df, 61.46.Hk, 77.84.Cg, 81.20.Fw

Одержання та кристалічна структура нанодисперсного TiO_2 , легованого ніобієм та цирконієм

І. М. Будзуляк, Б. К. Остафійчук, Р. В. Ільницький,
Л. М. Гуменюк, В. М. Пилипів, Р. А. Заторський

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57,
76025 Івано-Франківськ, Україна*

Досліджено кристалічну структуру і фазовий склад синтезованого мето-
дою золь–гель-технології нанодисперсного TiO_2 , легovanого ніобієм і цир-
конієм. Встановлено механізми заміщення Nb і Zr титану у кристалічній
структурі. Виявлено, що при легуванні ніобієм фаза анатазу зберігається
при його нагріві до 1120 К, а легований цирконієм TiO_2 при даних умовах
характеризується наявністю фаз анатазу, брукіту та рутилу із вмістом
фази анатазу до 60%.

Исследованы кристаллическая структура и фазовый состав синтезиро-
ванного методом золь–гель-технологии нанодисперсного TiO_2 , легиро-
ванного ниобием и цирконием. Установлены механизмы замещения Nb и
Zr титана в кристаллической структуре. Обнаружено, что при допирова-
нии ниобием фаза анатаза сохраняется при термической выдержке до
1120 К, а легированный цирконием TiO_2 при данных условиях характе-
ризуется наличием фаз анатаза, брукита и рутила с содержанием фазы
анатаза до 60%.

Synthesis by sol–gel technology and investigation of crystal structure and
phase composition of nanodispersed TiO_2 doped with niobium and zirconium
are presented. Substitution of titanium with Nb, Zr in the crystal structure
of titanium dioxide is interpreted. As revealed, the niobium-doped anatase
phase remains during annealing up to 1120 K, and the zirconium-doped TiO_2
under the given conditions is characterized by a presence of anatase (up to
60%), brookite, and rutile phases.

Ключові слова: діоксид титану, анатаз, легування, золь–гель-метода, ре-
нтгеноструктурний аналіз.

(Отримано 3 грудня 2013 р.)

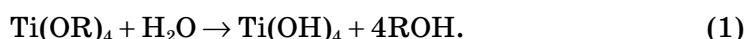
1. ВСТУП

Одержання нанодисперсного діоксиду титану різних форм і модифікацій є досить актуальним на даний час, оскільки, нанорозмірний TiO_2 , маючи значну питому поверхню та структуру, здатну до інтеркалювання, є доволі перспективним матеріалом для літєвих джерел струму з інтеркаляційним механізмом струмоутворення. Окрім того, TiO_2 широко використовується у формі наноструктур в сонячних батареях, що дозволяє одержати екологічно чисту енергію [1], на його основі виготовляють газові сенсори, функціональну діелектричну кераміку [2]. Висока фотокаталітична здатність відкриває широку перспективу для очищення навколишнього середовища за рахунок утворення нетоксичних продуктів впродовж реакції трансформації TiO_2 [3]. Проте, в кожному конкретному випадку необхідна відповідна модифікація нанокристалічних форм діоксиду титану шляхом його легування [4], термічного [5] та лазерного відпалів [6].

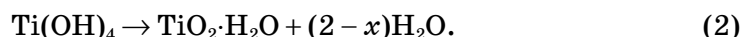
В даній роботі, для досягнення поставленої мети, досліджувався вплив легування ніобієм та цирконієм нанорозмірного TiO_2 , одержаного методом золь-гель-технології, а також вплив домішок на трансформацію кристалічної структури. Легований Nb і Zr діоксид титану, володіє рядом переваг, зокрема, йому притаманна краща термічна стабільність, більша площа поверхні і, відповідно, менші розміри частинок [7].

2. МЕТОД ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Синтез діоксиду титану здійснювався шляхом постійного ретельного перемішування ізопропанолу із ізопропоксидом титану $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (в рівнянні $\text{Ti}(\text{OR})_4$) до одержання високодисперсного колоїдного розчину — золя. Процес гідролізу відбувався при додаванні водного розчину соляної кислоти (HCl) із $\text{pH} = 2$. Даний процес може бути представлений рівнянням [8]:



Після цього, одержаний розчин перемішували протягом 24 годин при температурі 330–340 К, внаслідок чого відбувалася конденсація із утворенням гелю:



Одержаний гель відділяли від колоїдного розчину центрифугуванням, промивали етанолом і висушували на повітрі при температурі 330–340 К.

Аналогічно одержувався легований цирконієм і ніобієм нанодисперсний діоксид титану із вмістом вказаних елементів до 20% за молярною масою. Легування діоксиду титану цирконієм і ніобієм здійснювалося за схемою представленою на рис. 1 з додаванням до ізопропоксиду титану прекурсор домішки. Для легування TiO_2 цирконієм, використовували бутоксид цирконію $\text{Zr}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$, а при легуванні TiO_2 ніобієм — етоксид ніобію $\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$.

Одержані матеріали піддавали термічній обробці в околі температур 670 і 1120 К на повітрі протягом однієї години. В результаті проведеного синтезу одержано серію нанодисперсних порошків: нелегованого діоксиду титану (TiO_2); діоксиду титану, легovanого цирконієм ($\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$); відпаленого легovanого цирконієм TiO_2 при температурах 670 К ($\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle(670\text{ К})$) і 1120 К ($\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle(1120\text{ К})$); діоксиду титану, легovanого ніобієм ($\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$) та відпаленого при 670 К ($\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle(670\text{ К})$) і 1120 К ($\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle(1120\text{ К})$) відповідно.

Рентгеноструктурний аналіз (РСА) одержаних матеріалів проводився з використанням дифрактометра ДРОН-3.0 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінення) у диференційному режимі вимірювань дифрактограм, які знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів $20\text{--}70^\circ$. Крок сканування становив $0,05^\circ$, час експозиції в точці — 6 с. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали шляхом використання програми повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних складових Full Proff.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вибір методу синтезу TiO_2 дозволяє одержати ту чи іншу модифікацію діоксиду титану, зокрема, рутил, анатаз чи брукіт. За допомогою РСА виявлено, що TiO_2 , синтезований методом золь-гель-технології, являє собою суміш фаз анатазу та брукіту, вміст останнього становив всього $\cong 4\%$ (рис. 2). Як відомо [9], брукіт є термічно

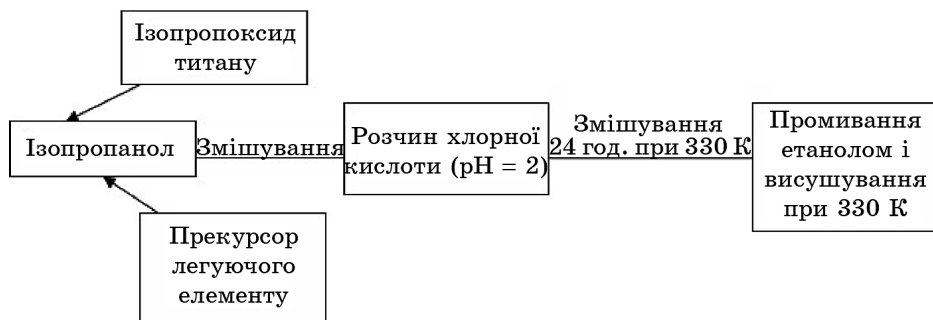


Рис. 1. Схема послідовності одержання легovanого нанодисперсного TiO_2 методом золь-гель-технології.

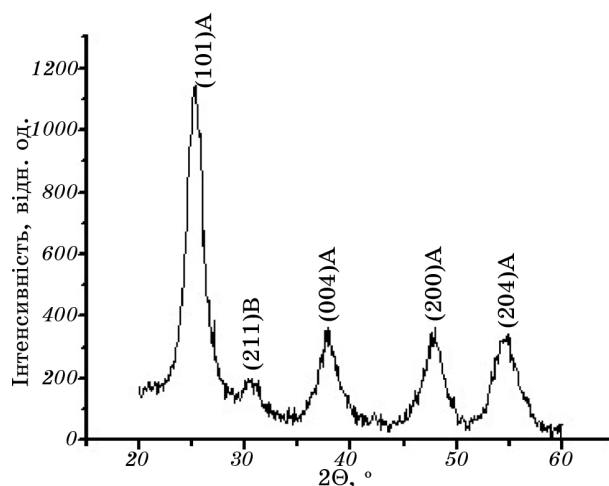


Рис. 2. Рентгенівська дифрактограма нелегованого діоксиду титану.

нестабільним, його трансформація в рутил відбувається при 870 К. Одержати брукіт можна при високих тисках і температурах ($200^{\circ}\text{C} \leq T \leq 400^{\circ}\text{C}$ і $10 \leq P \leq 400$ бар) [10]. В нашому випадку, наявність цієї поліморфи згідно [11] пояснюється величиною рН середовища, в якому синтезувався TiO_2 .

Нагрів діоксиду титану до 1120 К призводить до повної трансформації анатазу та брукіту (рис. 2) у рутил (рис. 3). Окрім того, зменшується ширина ліній рентгенівської дифрактограми, що характеризує збільшення розмірів областей когерентного розсіяння (ОКР) [12].

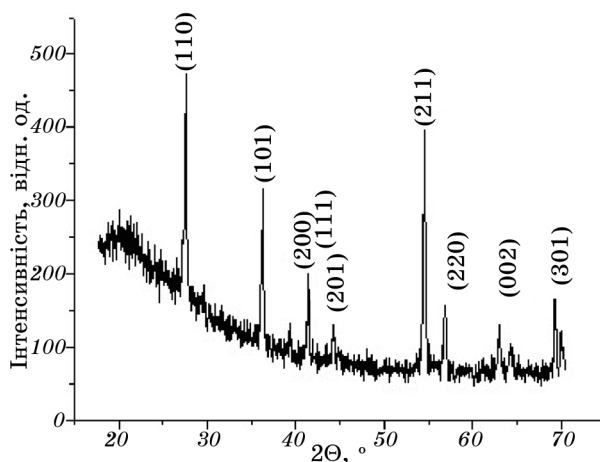


Рис. 3. Рентгенівська дифрактограма нелегованого діоксиду титану, відпаленого при 1120 К.

В легованому цирконієм діоксиді титану, відпаленому при 670 і 1120 К, переважаючою є фаза анатазу (рис. 4), вміст якої становить $\cong 80\%$ і 60% відповідно. Відпал $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$ при 670 К змінює його кристалічну структуру, на що вказує збільшення інтенсивності піків та звуження уширених рентгенодифракційних максимумів. Крім цього, відбувається поява піків при $2\theta = 27,18^\circ$, $54,72^\circ$, які властиві рутилу [13]. Після відпалу при 1120 К, відсотковий вміст рутилу становив $\cong 30\%$, що в порівнянні із нелегованим TiO_2 (рис. 3) характеризується стабільністю фази анатазу. Таким чином, дані рентгенофазових досліджень, вказують на те, що домішка Zr перешкоджає трансформації анатазу в рутил. Відсутність піків, які відповідають цирконієвмісним фазам, на дифрактограмах $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$ (рис. 4) є свідченням того, що цирконій заміщує йони титану в кристалічній структурі TiO_2 .

Порівняльний аналіз рентгенівських дифрактограм для нелегованого TiO_2 та TiO_2 , легованого цирконієм, представлено у табл. 1. Заміщення йонів Ti на Zr призводить до розширення ґратки. Сталі кристалічної ґратки легованого цирконієм TiO_2 становлять $a = 3,823 \text{ \AA}$, $c = 9,550 \text{ \AA}$, тоді, як для нелегованого діоксиду титану вони рівні $a = 3,797 \text{ \AA}$ і $c = 9,475 \text{ \AA}$. При нагріві зразків до 670 К відбувається збільшення кількості анатазу в результаті трансформації частини брукіту в анатаз. Для $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$ (1120 К) спостерігається зменшення вмісту анатазу та брукіту, що обумовлено їхньою трансформацією в рутил, кількість якого становить $\cong 27\%$.

Структура одержаного аналогічним способом діоксиду титану,

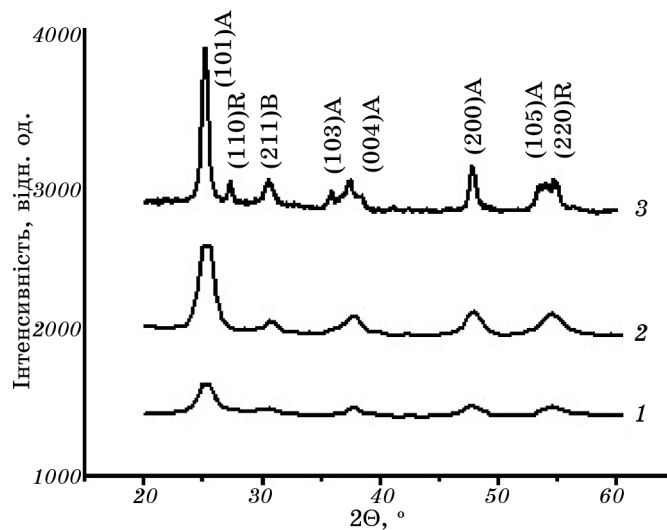


Рис. 4. Рентгенівські дифрактограми для легованого цирконієм TiO_2 до відпалу (1) та після відпалу при 670 К (2) і 1120 К (3).

ТАБЛИЦЯ 1. Сталі кристалічної ґратки (Å) легованого цирконієм TiO_2 .

Фаза	Сталі ґратки	TiO_2	$\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$	$\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$, 670 К	$\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$, 1120 К
Анатаз	<i>a</i>	$3,799 \pm 0,009$	$3,823 \pm 0,009$	$3,800 \pm 0,004$	$3,797 \pm 0,0005$
	<i>b</i>	$3,799 \pm 0,009$	$3,823 \pm 0,009$	$3,800 \pm 0,004$	$3,797 \pm 0,0005$
	<i>c</i>	$9,477 \pm 0,027$	$9,550 \pm 0,027$	$9,540 \pm 0,013$	$9,586 \pm 0,002$
	Вміст, %	96,16	80,27	87,5	62,12
Брукіт	<i>a</i>	$9,055 \pm 0,070$	$9,261 \pm 0,070$	$9,247 \pm 0,039$	$9,288 \pm 0,012$
	<i>b</i>	$5,472 \pm 0,033$	$5,456 \pm 0,033$	$5,464 \pm 0,020$	$5,487 \pm 0,006$
	<i>c</i>	$5,341 \pm 0,032$	$5,262 \pm 0,032$	$5,186 \pm 0,014$	$5,176 \pm 0,004$
	Вміст, %	3,84	19,73	12,5	10,28
Рутил	<i>a</i>				$4,605 \pm 0,001$
	<i>b</i>				$4,605 \pm 0,001$
	<i>c</i>				$2,976 \pm 0,001$
	Вміст, %				27,6

легованого ніобієм, відрізняється від $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$ перш за все тим, що даний матеріал є монофазним.

На дифрактограмі (рис. 5, крива 1) зафіксовані максимуми при кутах $2\theta = 25^\circ, 37,6^\circ, 47,5^\circ, 53,5^\circ, 55,1^\circ$, які властиві анатазу. Максимуми на рентгенівських дифрактограмах уширені, що свідчить про нанодисперсність $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$. Розміри йонів ніобію є меншими від йонів цирконію Ti^{+4} (0,61 Å), а Nb^{+5} (0,64 Å) [14], тому при легуванні TiO_2 ніобієм відбувається заміщення Ті йонами Nb і утворення

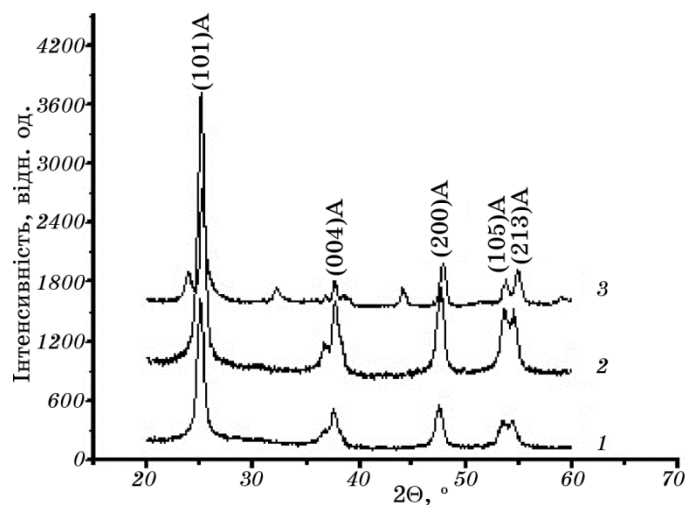


Рис. 5. Рентгенограми для легованого ніобієм TiO_2 до відпалу (1) та після відпалу при 670 (2) і 1120 К (3).

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри кристалічної ґратки (Å) TiO₂<Nb>.

Фаза	Сталі ґратки	TiO ₂	TiO ₂ <Zr>	TiO ₂ <Zr>, 670 К	TiO ₂ <Zr>, 1120 К
Анатаз	<i>a</i>	3,799 ± 0,009	3,823 ± 0,009	3,800 ± 0,004	3,797 ± 0,0005
	<i>b</i>	3,799 ± 0,009	3,823 ± 0,009	3,800 ± 0,004	3,797 ± 0,0005
	<i>c</i>	9,477 ± 0,027	9,550 ± 0,027	9,540 ± 0,013	9,586 ± 0,002
	Вміст, %	96,16	80,27	87,5	62,12
Брукіт	<i>a</i>	9,055 ± 0,070	9,261 ± 0,070	9,247 ± 0,039	9,288 ± 0,012
	<i>b</i>	5,472 ± 0,033	5,456 ± 0,033	5,464 ± 0,020	5,487 ± 0,006
	<i>c</i>	5,341 ± 0,032	5,262 ± 0,032	5,186 ± 0,014	5,176 ± 0,004
	Вміст, %	3,84	19,73	12,5	10,28
Рутил	<i>a</i>				4,605 ± 0,001
	<i>b</i>				4,605 ± 0,001
	<i>c</i>				2,976 ± 0,001
	Вміст, %				27,6

сполуки Ti_{1-x}Nb_xO₂ [15]. Окрім того, часткове впровадження йонів ніобію в кристалічну структуру TiO₂ сприяє утворенню анатазу [16].

Як виявилось, анатазна форма легованого ніобієм TiO₂ є термостійкою, по відношенню до трансформації в рутил (рис. 5, крива 3) при 1120 К. При даній температурі зафіксовано фазу диніобіту титану TiNb₂O₇ вміст якої становив $\cong 4\%$. Утворення диніобіту титану, згідно [17], можливе у невідпаленому легованому ніобієм TiO₂.

Сталі кристалічної ґратки легованого ніобієм TiO₂ представлені в табл. 2. При відпалі до 670 К TiO₂<Nb> сталі ґратки зменшуються до значення сталих ґратки нелегованого TiO₂. При 1120 К відбувається утворення двофазної системи анатазу–диніобіту титану, без трансформації анатазу в рутил.

Середні значення ОКР $\langle d \rangle$ синтезованих нанорозмірних матеріалів, які визначалися із основних піків дифрактограм за допомогою рівняння Шеррера [18], становили 5–15 нм.

4. ВИСНОВКИ

Внаслідок відпалу легованого Zr і Nb нанодисперсного TiO₂ встановлено наступні зміни його кристалічної структури та фазового складу.

1. Методом рентгеноструктурного аналізу з'ясовано, що при легуванні TiO₂ відбувається заміщення титану домішками цирконію і ніобію при їхньому вмісті 20% за молярною масою, що призводить до підвищення температури трансформації анатазу в рутил.

2. Встановлено, що в порівнянні із нелегованим TiO₂ легований Zr і Nb анатаз характеризується підвищеною термічною стабільністю

при температурі 1120 К.

3. Одержано результати дослідження, згідно яких вміст анатазу у відпалених при 1120 К зразках $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$ і $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ становив до 30% і 96% відповідно.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. I. F. Myroniyk and V. L. Chelyadyn, *Physics and Chemistry of Solid State*, **11**, No. 4: 815 (2010) (in Ukrainian).
2. E. Sotter, X. Vilanova, and E. Llobex, *J. Opt. Adv. Mater.*, **7**, No. 3: 1395 (2005) (in Romanian).
3. Wan-Jian Yin, Shiyu Chen, Ji-Hui Yang, Xin-Gao Gong, Yanfa Yan, and Su-Huai Wei, *Appl. Phys. Lett.*, **96**: 221901 (2010).
4. M. V. Koudriachova and S. W de Leeuw, *Solid State Ionics*, No. 21: 26 (2002).
5. A. H. Dorian and C. C. Hanaor Sorrell. *J. Mater. Sci.*, No. 46: 855 (2011).
6. M. Y. Segin, B. K. Ostafiychuk, and I. M. Budzulyak, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **5**, No. 5(47): 4 (2010) (in Ukrainian).
7. A. Zaleska, *Recent Patents of Engineering*, **2**: 57 (2008).
8. S. Mahshid, M. Sasani Ghamsari, M. Askari, N. Afshar, and S. Lahuti, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, **9**, No. 2: 65 (2006) (in Ukrainian).
9. R. Bhave, *Synthesis and Photocatalysis Study of Brookite Phase Titanium Dioxide Nanoparticles* (Thesis of Dissert. for Master of Sci.—Material Science and Engineering) (Clemson: Graduate School of Clemson University: 2007).
10. A. Pottier, C. Chaneac, E. Tronc, L. Mazerolles, and J.-P. Jolivet, *J. Mater. Chem.*, No. 11: 1116 (2001).
11. A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chane'ac, F. Villain, E. Tronc, and J.-P. Jolivet, *J. Mater. Chem.*, No. 13: 877 (2003).
12. J. Kasetsart, *Nat. Sci.*, No. 42: 357 (2008).
13. Z. Liu, X. Zhang, S. Nishimoto, M. Jin, D. A. Tryk, T. Murakami, and A. Fujishima, *Langmuir*, No. 23: 10916 (2007).
14. X. Lu, X. Mou, J. Wu, D. Zhang, L. Zhang, F. Huang, F. Xu, and S. Huang, *Adv. Funct. Mater.*, No. 20: 509 (2010).
15. S. Phanichphant, C. Liewhiran, K. Wetchakun, A. Wisitsoraat, and A. Tuantranont, *Sensors*, No. 11: 472 (2011).
16. A. Teleki, N. Bjelobrck, and S. E. Pratsinis, *Sens. Actuat. B: Chem.*, No. 130: 449 (2008).
17. A. Trenczek-Zaj and M. Rekas, *Mater. Sci.*, **24**, No. 1: 53 (2006).
18. M. Muneer Ba-Abbad, H. Abdul Amir Kadhum, S. Abu Bakar Mohamad, and Mohd Takriff, *Int. J. Electrochem. Sci.*, No. 7: 4871 (2012).