

УДК 622.33

*А.В. Понарядов***НАНОСТРУКТУРЫ АНАТАЗА: СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

Аннотация. В связи с вовлечением в технологические схемы нового типа сырья – промышленных наноминералов – рассмотрены механизмы формирования наноразмерных образований на примере тубулярных наноструктур анатаза. В настоящее время интенсивно разрабатываются методы получения подобных структур, изучаются их физико-химические свойства. В работе приводится методика получения наноструктур, приведены схема и условия формирования. Методами рентгеноструктурного анализа, высокоразрешающей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии исследованы структура и свойства полученных наноразмерных образцов.

Введение

Ультрадисперсные частицы образуются в различных геологических процессах и оказывают влияние на протекание физико-химических реакций. Так, магнитные свойства горных пород напрямую зависят от размера частиц вулканогенных нанокристаллов оксидов, а кристаллы диаметром 2–3 нм постоянно образуются в процессах выветривания алюмосиликатов и железомарганцевых силикатов (гематит, гетит, гиббсит, анатаз), формируются в диагенетических реакциях (сульфиды железа, гидрооксиды железа и марганца, рутил, анатаз) и являются продуктами бактериального окисления поверхностей (магнетит, пирит, кальцит) (Gribb, Vanfield, 1997). В

дополнение к существованию в виде диспергированной фазы и коллоидных частиц, эти ультрадисперсные кристаллические частицы могут формировать активные поверхностные пленки на минералах, как предохраняя поверхность последних от внешних воздействий, так и приводя к коррозии.

Несмотря на то, что наноразмерные частицы являются активными участниками процессов минералообразования, пристальное внимание изучению их свойств и роли в минералогенезисе стало уделяться только в последние десятилетия. С одной стороны, интенсификация исследований в наноразмерной области связана с развитием аналитических методов исследований, с другой стороны – востребованностью новых методов синтеза и обработки наноструктурированных материалов.

Изучение особенностей протекания поверхностных реакций с участием органических молекул на наноструктурных минералах привлекает внимание благодаря потенциальным возможностям их использования в нанотехнологиях.

Молекулы органических веществ могут контролировать форму, размер, текстуру и даже кристаллическую структуру во время кристаллизации. Контролируемый рост минералов в содержащих органику средах поможет понять природные процессы минерализации и разработать наноустройства, имитирующий природный процесс. Одной из цен-

тральных научных проблем в этом плане представляется поверхностные реакции углеродсодержащих молекул газовой фазы, которые имеют широкий спектр научных и практических приложений. Это и синтез алмазов, и окислительные процессы, и технологические процессы в режимах обогащения, и др. Следует отметить, что кинетика сорбции простых молекул газовой фазы достаточно хорошо изучена на синтетических аналогах природных оксидных минералах, включая оксиды титана. Для сравнения подобные исследования были проведены на синтетических аналогах природных минералов с наноразмерными параметрами на примере окисления СО на нано-TiO₂.

Методики синтеза и исследования образцов

Существует три основных способа получения наноструктурных материалов на основе диоксида титана: темплатный метод, анодное окисление и химический метод. Последний используется для синтеза наночастиц со слоистой структурой. Впервые нанотрубки диоксида титана были получены с помощью химического метода в 1998 г. (Kasuga et al., 1998). С этого момента было опубликовано достаточно большое количество данных о механизме формирования и особенностях кристаллической структуры нанотрубок. Гидротермический метод получения нанотрубок основан на щелочном воздействии на микрочастицы диоксида титана (аморфные или кристаллической структуры) в интервале температур 110–150 °С. Соотношение между массой TiO₂ и количеством раствора NaOH обычно находится в пределах 0.0025–0.125 г (TiO₂)/мл (NaOH).

Образцы были синтезированы по методике приведенной Kasuga с соавторами (1998). В качестве исходных ма-

териалов использовались порошки анатаза и рутила фирмы Aldrich. Навеска 8 г TiO₂ (структуры анатаза или рутила) добавлялась в 120 мл 8 М раствора NaOH при постоянном помешивании 700 об/мин. Полученная смесь выдерживалась в тefлоновом автоклаве 48 часов при температуре 130 °С. Полученный осадок делился на две части: первая часть промывалась только дистиллированной водой до pH 8–9; вторая часть промывалась последовательно 0,1 М раствором соляной кислоты и дистиллированной водой до pH 5. Все образцы высушивались в течение 12 часов при температуре 80 °С.

Спектры рентгеноструктурного анализа снимались с помощью Philips PW1800 в диапазоне 3–75°. Удельная поверхностная площадь рассчитывалась по низкотемпературным (–195 °С) изотермам адсорбции азота. Перед измерением образцы отжигались в кислороде в течение 12 часов при температуре 350 °С с последующим вакуумированием в течение 1 часа. Изображения нанотрубок были получены с помощью ТЕМ Morgagni 268D.

Протекание реакции окисления СО на наноструктурной поверхности изучалось с помощью ИК-спектрометра Nicolet Impact 400 в диапазоне 400–4000 см⁻¹ с шагом 4 см⁻¹. Кювета с образцом предварительно выдерживалась при температуре 400 °С в He в течение 1 часа. Через остывший образец пропускалась смесь газов 1.8%O₂/3.29%CO/He. Спектры снимались в диапазоне температур 50–400 °С через каждый 50 °С.

Результаты. На рис. 1 и 2 приведены РСА-спектры наноструктурированных образцов до и после промывки раствором кислоты, соответственно.

Рис. 1. РСА спектры наноструктурированного диоксида титана до кислотной обработки (1). Кривая 2 – после отжига при температуре 350 °С.

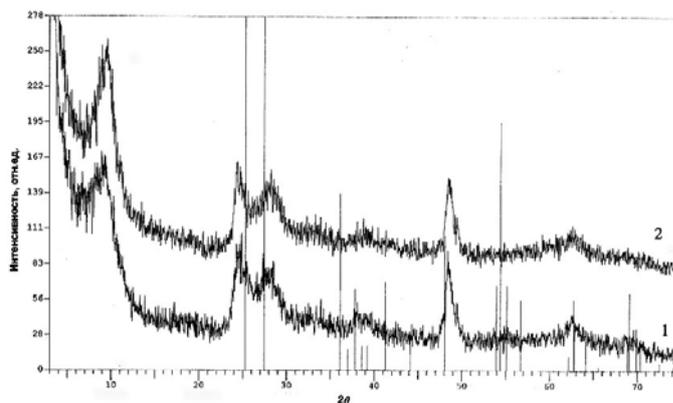
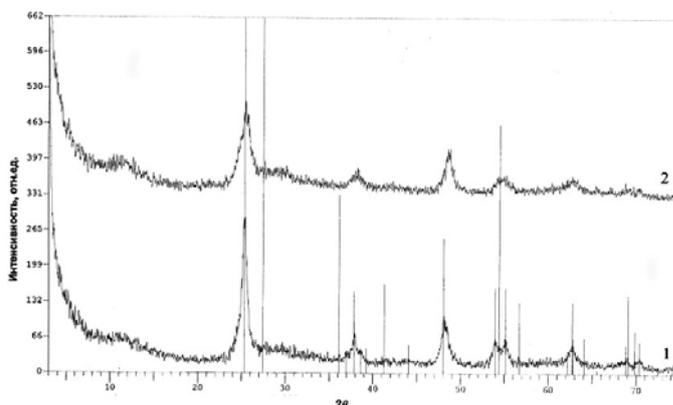
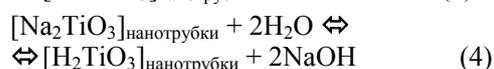
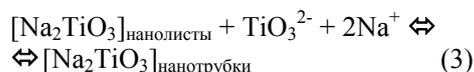
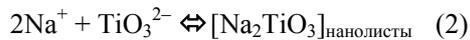
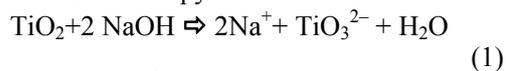


Рис. 2. РСА спектры наноструктурированного диоксида титана после кислотной обработки (1). Кривая 2 – после отжига при температуре 350 °С.



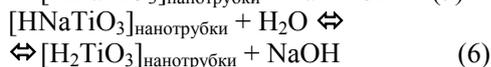
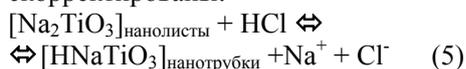
В целом, пики, соответствующие диоксиду титана анатазной модификации, не свойственны образцам, полученным при химической модификации раствором щелочи. Заметное расширение формы пиков может быть связано с формированием наноструктурированных объектов и тубулярным закручиванием некоторых атомных слоев. Аналогичный результат был ранее опубликован Т. Касуга в работе (Kasuga et al., 1998).

Vavykin et al. (Vavykin et al., 2004) приводят следующий механизм образования нанотрубок:



Однако наши экспериментальные данные, как и результаты других исследователей (Sun и Li, 2003), позволяют предположить, что формирование нанотрубок происходит непосредственно в

момент промывания кислотой. Следовательно, уравнения 3–4 должны быть скорректированы:



Правильность приведенного механизма (уравнения 1–2, 5–6) подтверждается РСА анализом: нанотрубки, не подвергавшиеся кислотной обработке (HNaTiO_3) имеют более высокую температурную стабильность.

По данным других авторов, формирование нанотрубок диоксида титана происходит наиболее успешно в диапазоне температур 100–180 °С и концентрации раствора NaOH 5–10 М. Образующиеся нанотрубки имеют большую удельную поверхность

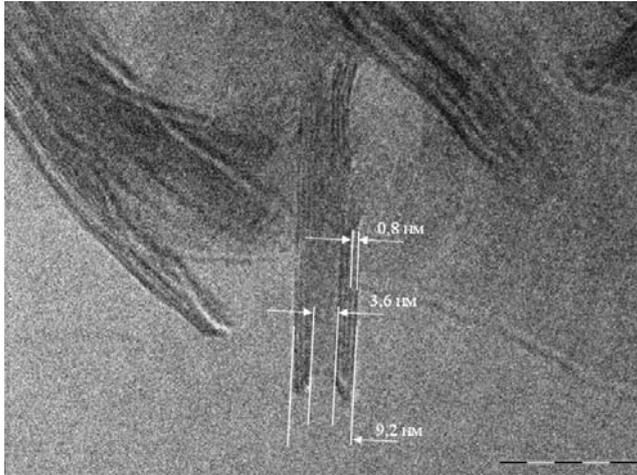
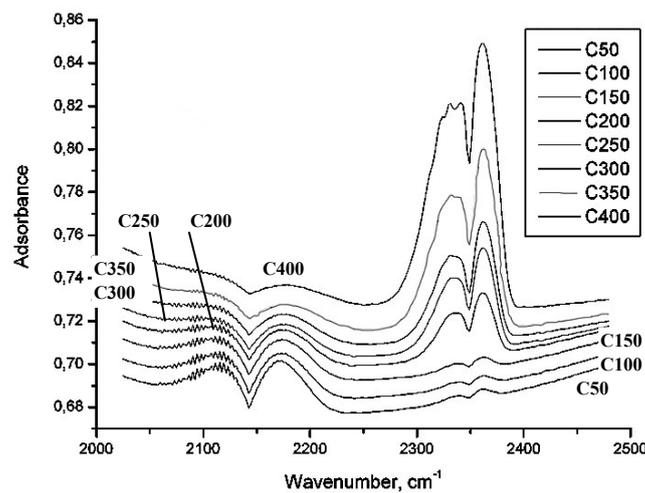


Рис. 3. ТЕМ-изображение наноструктурированного диоксида титана.1

Конверсия CO на наноструктурированной поверхности TiO₂ при различной температуре

Температура, °C	Конверсия CO, %
50	1.8
100	1.8
150	2.1
200	26.5
250	36.5
300	44.5
350	57.3
400	64.4



– 180 м²/г (Ferreira et al., 2006), а в некоторых случаях до 400 м²/г (Kasuga et al., 1998). Мы получили наноструктурированные частицы диоксида титана (рис. 3) с удельной поверхностью порядка 200 м²/г.

Согласно литературным данным (Vorontsov et al., 1997; Linsebigler, 1996) адсорбция монооксида углерода на поверхности диоксида титана прекращается уже при температуре 225 К. Однако предварительный отжиг поверхности при температуре свыше 400 К приводит к образованию кислородных вакансий (Ti³⁺). Эти вакансии реагируют с атомами кислорода в молекуле CO, адсорбированными на ближайшем атоме металла, что увеличивает энергию связи и адсорбированные молекулы становятся более стабильными.

Таким образом, реакция окисления CO на поверхности диоксида титана возможна в двух случаях: (1) при предварительном отжиге поверхности при температуре не менее 400 К, (2) при со-

путствующем УФ-

Рис. 4. ИК-спектры конверсии CO на наноструктурированном диоксиде титана

облучении с энергией протонов более 3.1 эВ (ширина запрещенной зоны TiO₂).

Тем не менее, даже при выполнении этих условия максимальная конверсия не превышает 11 % (Vorontsov et al., 1997). Согласно полученным ИК-спектрам (рис. 4), образование диоксида углерода начинается при температуре 200 °С. Мы рассчитали конверсию СО (таблица) полагаю площадь под поверхностью пиков пропорциональной количеству образовавшегося газа.

Работа выполнена в рамках программы Отделения наук о Земле РАН № 3 «Техногенное преобразование недр Земли: развитие теоретических основ эффективного использования и сохранения георесурсов», интеграционного проекта с СО РАН «Фундаментальные проблемы поверхности и границ микро- и нанодисперсных систем», программы поддержки молодых ученых УрО РАН.

Заключение

Перестройка поверхности на наноуровне – образование тубулярных наноструктур – приводит к изменению физико-химических свойств поверхности. Химическим методом получены нанотрубки диоксида титана с удельной поверхностной площадью около 200 м²/г. Исследование реакции окисления СО на активных поверхностных центрах наноструктурированной поверхности показало значительное увеличение конверсии в сравнении с данными для макрокристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gribb A.A. and Banfield J.F. *Am. Miner.*, 82, 717-728 (1997).
2. Vorontsov A.V., Savinov E.N., Kurkin E.N., Torbova O.D. and Parmon V.N. *React. Kinet. Catal. Letters* 62, 1, 83-88 (1997).
3. Bavykin D.V., Parmon V.N., Lapkin A.A. and Walsh F.C. *Mater. J. Chem.* 14, 3370–3377 (2004).
4. Ferreira O.P., Souza Filho A.G., Filho J.M. and O.L.Alves, *Braz. J. Chem. Soc.*, 17, 2 (2006).
5. Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T. and Niihara K., *Langmuir*, 14, 3160-3163 (1998).
6. Linsebigler A., Lu G. and T. J. Yates, *Phys. J. Chem.* 100, 6631-6636 (1996).
7. Sun X. and Li Y., *Chem. Eur. J.* 9, 2229-2238 (2003). **ТИАБ**

Коротко об авторах

Понарядов А.В. – Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар.

