

## Синтез и строение наноструктурированных микротрубок на основе оксида титана

УДК 549.514.62–022.532

**В. В. Железнов**, ведущий научный сотрудник<sup>1</sup>, эл. почта: zheleznov\_sergey@mail.ru

**Ю. В. Сушков**, инженер<sup>1</sup>

**С. А. Сарин**, младший научный сотрудник<sup>1</sup>

**Е. И. Войт**, старший научный сотрудник<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия.

Темплатным золь-гель методом синтезированы наноструктурные микротрубки состава  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  с содержанием диоксида циркония, изменяющимся от 0 до 27 % (мас.). В качестве темплата использовано активированное углеродное волокно. Материалы получены с применением двух наборов прекурсоров:  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2$  и  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ . Методами сканирующей электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния и спектроскопии комбинационного рассеяния изучена зависимость морфологии и структуры материалов от условий синтеза. Установлено, что они в большей степени зависят от содержания Zr-допирующей добавки, чем от температуры обработки (550–850 °С). Повышенное содержание Zr-допанта (>5,2 % (мас.)) приводит к перераспределению соотношения оксидов Ti/Zr в объеме и сопровождается деструкцией микротрубок. Различия в морфологии микротрубок, полученных с использованием хлоридных и сульфатных прекурсоров, связано с соотношением размеров коллоидных частиц в исходных растворах и мезопор темплата.

**Ключевые слова:** темплат, золь-гель, титан, цирконий, микротрубки, анатаз, наноматериал.

**DOI:** 10.17580/tsm.2017.04.08

### Введение

Изготовление обладающих ценными свойствами наноразмерных оксидов способствовало целенаправленному поиску новых наноматериалов [1, 2]. К настоящему времени наиболее изученным материалом является нанодисперсный диоксид титана. Это химически стабильный, экологичный, функционально универсальный и недорогой оксидный материал. Установлено, что легирование диоксида титана различными ионами металлов ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Re}^{5+}$ ) воздействует на площадь поверхности материала, изменяет размер частиц и физические свойства, что расширяет возможности его применения. Композитные наноматериалы могут быть применены для различных каталитических реакций в жидкой и газовой фазах и играют важную роль в окислении и кислотно-основном катализе [3, 4]. Ранее было показано, что включение  $\text{Zr}^{4+}$  в решетку анатаза стабилизирует рост частиц и приводит к увеличению площади активной поверхности [5, 6]. Последние достижения в области темплатного синтеза привели к изготовлению объемных материалов на основе  $\text{TiO}_2$  и пленок с увеличенной площадью поверхности и пористостью. Объемные наноразмерные структуры, например нанотрубки или наностержни, могут позволить гораздо более точно контролировать химическое или физическое поведение материалов [7].

Способы изготовления наноструктурных оксидов многочисленны, и золь-гель метод является одним из них [8, 9]. Среди основных преимуществ золь-гель

метода — его одноступенчатый характер, «мягкие» условия гидролитической реакции и возможность получения очень чистых и однородных материалов, что позволяет регулировать нано- и кристаллическую структуру. Темплатный золь-гель метод, с одной стороны, позволяет контролировать рост наночастиц, а с другой — обеспечивает возможность управления архитектурой системы путем свободного доступа реагентов к активным центрам.

В представленной работе подробно описан темплатный золь-гель метод синтеза наноструктурированных материалов  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ . Предварительно авторами было показано, что подобные материалы могут быть использованы как анодные материалы для литий-ионных аккумуляторов [10], но их структура и морфология в широком диапазоне содержаний Zr-допанта до конца не выяснены. Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) были исследованы морфология и структура серии образцов, синтезированных в различных условиях (используемые прекурсоры и температура отжига темплата). Подробно рассмотрено влияние  $\text{ZrO}_2$  на структуру образцов.

### Синтез материалов

Наноструктурные оксидные материалы состава  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  с изменяющимся содержанием  $\text{ZrO}_2$  были подготовлены темплатным золь-гель методом. В качестве темплата использовано активированное

углеродное волокно марки Busofit T055 (Беларусь). Используемый метод синтеза основан на медленном термическом гидролизе неорганических прекурсоров титана и циркония в водных растворах в присутствии карбамида  $N_2H_4CO$  и осаждении оксидов на поверхность темплата. Синтез проведен с использованием двух наборов прекурсоров:  $TiCl_4$ ,  $ZrOCl_2$  (хлоридный синтез) и  $Ti_2(SO_4)_3$ ,  $ZrO(NO_3)_2$  (сульфатный синтез). Темплат был удален путем медленного отжига на воздухе при температуре 500 °С в течение 30 мин. Отжиг темплата контролировали по присутствию G- и D-линий в спектрах КР [11]. Для улучшения кристаллизации материалов проведена дополнительная термическая обработка образцов при 550–850 °С на воздухе в течение 30 мин. Так как исходное углеродное волокно содержит оксид кремния, который может ухудшать эксплуатационные свойства диоксида титана, его концентрацию снижали в ходе предварительной автоклавной обработки исходного темплата с использованием дифторида аммония или изменения соотношения темплат/оксид в процессе синтеза. В исследуемых образцах остаточное содержание  $SiO_2$  составляет 1–5 % (мас.).

**Методы исследования**

Соотношение содержаний оксидов в образцах  $TiO_2/ZrO_2/SiO_2$  (табл. 1) определено с помощью рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра EDX 700 (Shimadzu, Япония). Морфология исследована методом СЭМ на микроскопе с высокой разрешающей способностью S5500 (Hitachi, Япония), оснащенный энергодисперсионным спектрометром (ЭДС). Размеры коллоидных частиц в исходных растворах прекурсоров, а также размеры и формы наночастиц определены методом МУРР на спектрометре S3-MicroPIX (Hecus X-ray systems, Австрия). Поверхностные характеристики темплата изучены с использованием спектрометра ASAP 2020 (США) на основании изотерм низкотемпературной адсорбции азота методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ). Метод КР-спектро-

скопии использован для определения структуры образцов и роли отдельных компонентов. Регистрация спектров проведена на RFS-100/S Фурье-спектрометре (Bruker, Германия), оснащенный высокочувствительным германиевым детектором.

**Результаты и их обсуждение**  
**Морфология материалов**

Микрофотографии (СЭМ) показали, что использование углеродного темплата позволяет получать материалы, сформированные в виде микроразмерных трубок (рис. 1) длиной 10–300 мкм и диаметром 1–5 мкм. Микротрубки построены из наночастиц (НЧ), их длина, внешний и внутренний диаметр, пористость, а также размер НЧ изменяются в зависимости от используемых прекурсоров, содержания  $ZrO_2$  и температуры обработки образцов. С увеличением содержания  $ZrO_2$  и повышением температуры обработки с 550 до 850 °С микротрубки укорачиваются и возрастает степень их деструкции (рис. 2).

В образцах С0 и С5 микротрубки имеют хорошо очерченную и развитую поверхность, НЧ однородной формы. При увеличении содержания Zr-допанта наблюдаются морфологические изменения, выраженные в аморфизации и уплотнении поверхности микротрубок и их деструкции, причем разрушения более выражены при высоких температурах отжига. Повышение температуры отжига заметно увеличивает степень агломерации НЧ.

Морфология образцов S0–S5 с низким содержанием Zr-допанта аналогична морфологии образцов, полученных хлоридным синтезом, но размер НЧ заметно увеличен. При возрастании содержания Zr-допанта наблюдается деструкция микротрубок. Согласно данным ЭДС, в верхнем плотном слое (кора) повышенное содержание Zr-допирующих компонентов, массовое отношение Ti/Zr составляет ~1,5 (см. рис. 2, а). В коре НЧ наиболее агломерированы. С повышением температуры обработки кора растрескивается и отделяется от имеющих меньший диаметр внутренних микро-

Таблица 1  
**Обозначения образцов и соотношение содержаний оксидов в них**

Обозначение образца	Содержание, % (мас.)			Обозначение образца	Содержание, % (мас.)		
	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>		TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
Хлоридный синтез				Сульфатный синтез			
C0	95,3	0	4,7	S0	96,8	0	3,2
C2	97,3	2,0	0,7	S2	94,7	2,0	3,3
C3	94,6	3,3	2,1	S3	92,9	3,7	3,4
C5	93,8	5,2	1,0	S5	93,5	4,5	2,0
C7	90,9	6,7	2,4	S6	90,2	6,0	3,8
C9	86,8	9,5	3,7	S9	87,4	8,7	3,9
C15	81,4	14,6	4,0	S19	76,5	19,2	4,3
C27	69,4	27,4	3,2	S25	69,2	25,8	5,0

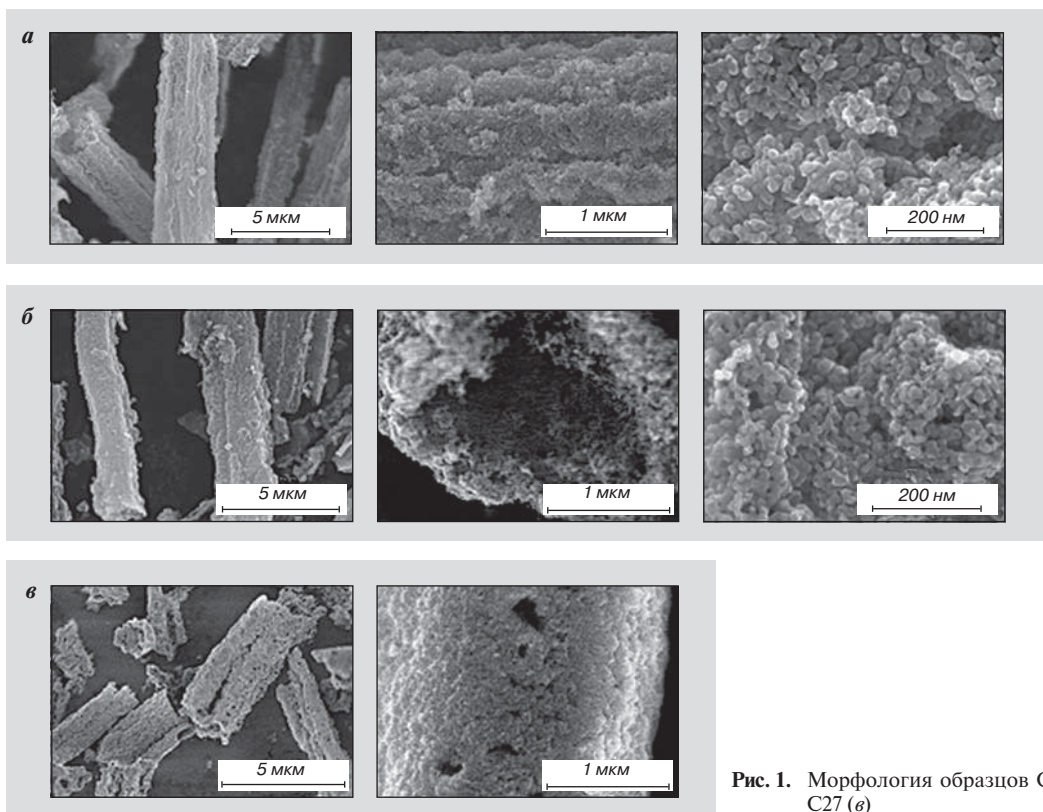


Рис. 1. Морфология образцов C0 (а), C5 (б), C27 (в)

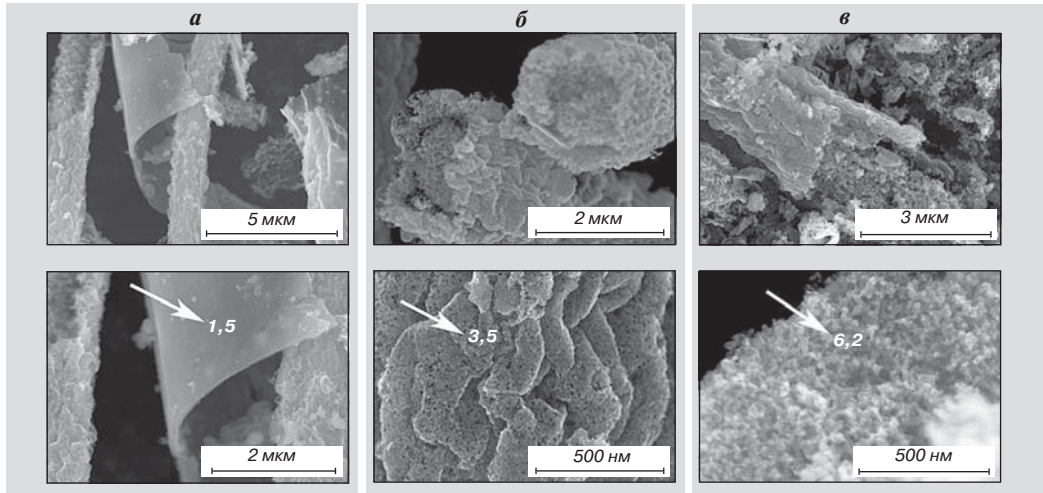


Рис. 2. Структура микротрубок:  
 а — кора; б — микростержни; в — внутренняя часть микростержней.  
 Деструкция образца S19 и массовые отношения  $TiO_2/ZrO_2$  по данным ЭДС

стержней, которые по морфологии аналогичны образцам C0 и C5 (см. рис. 1, а, б). Отношение содержаний Ti/Zr на поверхности внутренних микростержней составляет ~3,5 (см. рис. 2, б). Внутренние микростержни заполнены мелкими НЧ, состоящими преимущественно из  $TiO_2$ , массовое отношение Ti/Zr в них составляет ~6,2 (см. рис. 2, в). При повышенном содержании Zr-легирующей примеси заметно отделение коры от внутренних микростержней уже при низких

температурах обработки. Подобное обогащение поверхности НЧ цирконием в виде аморфной фазы было отмечено авторами работы [8] при исследовании наностержней  $TiO_2$ , легированных Zr, что было объяснено различиями кинетики и температур кристаллизации оксидов титана и циркония. Проведенный анализ показывает, что деструкция микротрубок связана с повышенным содержанием легирующей Zr-примеси в образцах и наиболее ярко проявляется при сульфатном синтезе.

### Оценка размера наночастиц методом МУРР

Для оценки размера и формы частиц в образцах при всех температурах обработки был проведен анализ спектров МУРР, получены парные функции распределения  $P(r)$  радиуса инерции НЧ, которые позволяют выявить закономерности в расположении соседних атомов, молекул или групп атомов на расстоянии  $r$  [12]. На основе полученных функций  $P(r)$  для образцов был рассчитан радиус инерции НЧ  $R_g$  и средний радиус НЧ  $R$ , исходя из зависимости

$$R = R_g(5/(2 + \epsilon^2))^{1/2},$$

где  $\epsilon = 2,2$  — средний параметр анизотропии частиц, вычисленный методом статистических кривых). Анализ спектров МУРР проведен с использованием комплекса GNOM (программный комплекс ATSAS 3.3) [13].

На рис. 3 представлены функции  $P(r)$  образцов, обработанных при 650 °С. Зависимость  $P(r)$  при содержании Zr-допанта <5,2 % соответствует рассеянию на частицах, имеющих форму, близкую к сферической. Степень полидисперсности образцов уменьшается от С0 к С5, вместе с тем уменьшаются и средние размеры НЧ (рис. 4), что связано с ростом поверхностного напряжения [5, 8]. Видно, что на кривых  $P(r)$  образцов С7, С9, С15, С27 появляется второй максимум, интенсивность которого растет при увеличении содержания Zr. Бимодальная форма кривой  $P(r)$  соответствует рассеянию от двух сортов частиц [14, 15]. Неоднородность образцов с высоким содержанием допанта подтверждена методом просвечивающей микроскопии высокого разрешения [16] и показана на рис. 2. Можно заключить, что при высоком уровне допирования (>5,2 %) меняется строение образцов [17], что подтверждается также резким увеличением среднего размера НЧ до 30 нм. В отличие от хлоридного, при сульфатном синтезе вид  $P(r)$  всех образцов соответствует полидисперсным НЧ (рис. 3), рассчитанный средний размер которых находится в области 25–27 нм и в меньшей степени зависит от уровня допирования (рис. 3, б).

### Исследование структуры наночастиц методом КР-спектроскопии

Метод КР-спектроскопии позволяет выявить структурные изменения, происходящие в веществе в кристаллическом и аморфном состояниях. Детальный анализ образцов проводили с использованием этого метода.

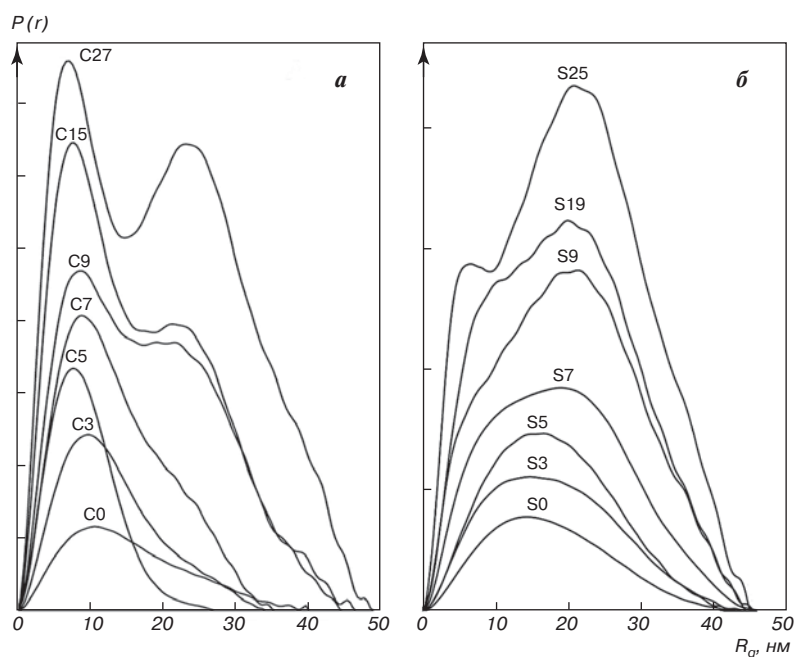


Рис. 3. Парные функции распределения радиусов инерции наночастиц: а — хлоридный синтез; б — сульфатный синтез

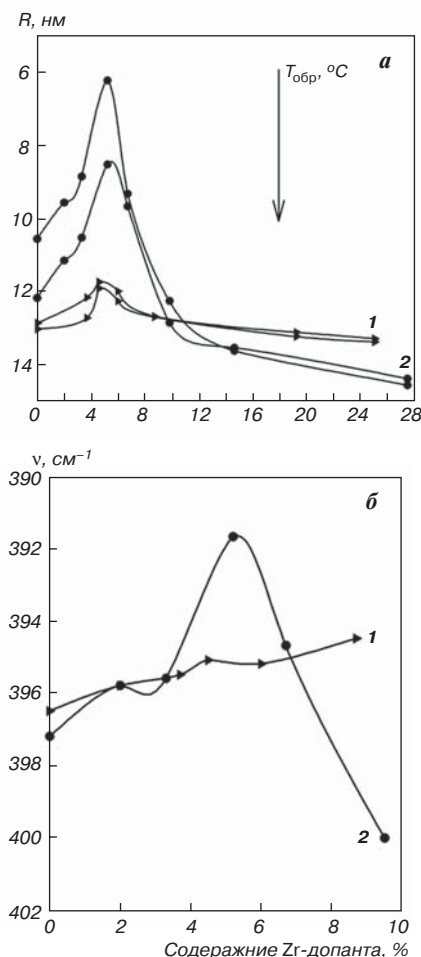


Рис. 4. Средние радиусы наночастиц (а) и положение  $\nu_3(B1g)$  в КР-спектрах (б) в зависимости от содержания Zr-допанта: 1 — сульфатный синтез; 2 — хлоридный синтез

Таблица 2  
Положение максимумов полос в КР-спектрах образцов,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrTiO}_4$

Образец	Положение максимума $\nu$ , $\text{см}^{-1}$										
C0	–	638,9	–	–	514,4	397,2	–	–	197,9	–	147,3
C3	–	637,6	–	–	513,5	395,6	–	–	196,7	–	145,1
C5	–	637,3	–	–	515,5	391,7	–	–	199,0	–	143,5
C7	805,3	637,0	–	–	–	394,7	–	–	–	–	142,3
C9	805,3	635,1	–	–	518,0	414,1	320,0	–	–	–	143,5
C15	805,2	633,2	–	558,8	518,3	414,0	334,7	296,2	–	–	145,9
C27	793,3	633,2	603,0	558,8	518,7	407,0	331,7	292,3	–	–	145,7
S0	–	640,2	–	–	516,1	396,5	–	–	197,4	–	145,6
S3	–	638,4	–	–	515,5	395,5	–	–	197,0	–	145,3
S5	–	638,1	–	–	516,5	395,1	–	–	196,6	–	143,5
S6	–	637,5	–	–	–	395,2	–	–	196,0	–	144,5
S9	808,0	638,0	–	589,1	513,6	394,5	337,7	295,7	–	–	142,9
S19	805,2	637,8	–	580,0	518,2	396,0	335,2	295,6	–	–	143,2
S25	795,7	637,7	–	574,2	519,9	394,5	337,7	292,6	–	–	143,5
$\text{TiO}_2$	–	639,0	–	–	519,0–513,0	399,0	–	–	197,0	–	144,0
$\text{ZrTiO}_4$	810,0– 792,0	645,0– 635,0	626,0– 603,0	590,0– 566,0	–	411,0– 400,0	345,0– 320,0	290,0– 270,0	–	160,0– 150,0	–

В спектре кристаллического  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаза активны шесть мод:  $\nu_1 + \nu_2 = 515$  (*A1g*, *B1g*),  $\nu_3 = 399$  (*B1g*),  $\nu_4 = 639$  (*Eg*),  $\nu_5 = 197$  (*Eg*),  $\nu_6 = 144$  (*Eg*)  $\text{см}^{-1}$  [18, 19].

В спектрах исследуемых образцов C0–C5 (650 и 850 °C) наблюдаются только полосы, соответствующие  $\text{TiO}_2$  с кристаллической решеткой анатаза (табл. 2). Этот результат связан с тем, что ионы  $\text{Zr}^{4+}$ , обладающие большим ионным радиусом (0,079 нм), встраиваются на позиции ионов  $\text{Ti}^{4+}$  (0,068 нм) с образованием твердых растворов  $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0-0,05$ ). В спектрах C7–C27 появляются полосы в области 800, 330–290  $\text{см}^{-1}$  и широкая интенсивная полоса с максимумом при 414–407  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует постепенному образованию твердого раствора со структурой орторомбической фазы титаната циркония (пространственная группа *Pbcn*) состава  $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$  ( $x > 0,05$ ) [20, 21]. Доля фазы титаната циркония увеличивается по мере роста содержания Zr-допанта. Широкая форма полос в спектрах образцов C7, C9, C19, C25, обработанных при 650 °C, свидетельствует о неполной кристаллизации вещества, что является следствием высокой температуры кристаллизации  $\text{ZrTiO}_4$  (выше 650 °C) [21] и наличием случайного распределения ионов  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  в решетке. Отсутствие полос  $\text{SiO}_2$  в спектрах всех образцов связано с высокой температурой кристаллизации (1350 °C), что позволяет предположить аморфное состояние  $\text{SiO}_2$  при температурах обработки 650–850 °C [22, 23].

Аналогичные изменения наблюдаются в спектрах образцов, полученных сульфатным синтезом, но они менее выражены. Полосы в спектрах S0, S3, S5 имеют большую полуширину, что, вероятно, связано с наличи-

ем примесной аморфной фазы. Рост интенсивности полос титаната циркония на фоне пиков анатаза заметен для S9, S19, S25. Сохранение фазы анатаза задерживается (т. е. полосы анатаза хорошо заметны в спектре S25), что, вероятно, связано со стабилизацией НЧ сульфат-ионами [24]. Повышение температуры обработки способствует кристаллизации образцов и увеличивает размеры НЧ (см. рис. 3, а), но структурные изменения остаются теми же. Таким образом, содержание Zr-легирующей добавки в большей степени влияет на структуру образцов, чем температура обработки (550–850 °C).

Детальное рассмотрение положений полос в КР-спектрах в зависимости от содержания Zr-допанта в образцах позволяет проследить за структурными изменениями в НЧ. Как правило, положение интенсивного пика  $\nu_6$  в спектре анатаза используют для оценки размера НЧ [25, 26]. Согласно фонон-конфайнмент-модели для чистого  $\text{TiO}_2$  (анатаз) с размером НЧ менее 20 нм увеличение их размера приводит к низкочастотному сдвигу  $\nu_6$  [27, 28]. Однако указанная закономерность часто нарушается для НЧ больших размеров и в случае многокомпонентных материалов на основе  $\text{TiO}_2$  [29]. При переходе от C0 к C5 в спектрах наблюдается красное смещение  $\nu_6$  (см. табл. 2), это не согласуется с уменьшением размеров НЧ по данным МУПП (см. рис. 3, б). Таким образом, для исследуемых образцов изменения положений  $\nu_6$  невозможно объяснить без учета вкладов гетерогенной деформации и структурных дефектов [27, 28]. Низкочастотный сдвиг  $\nu_6$ , вероятно, связан с увеличением параметров решетки НЧ [30–32], предположительно, из-за разрыхляющей роли катио-

нов  $Zr^{4+}$ . Ослабление связей  $Ti(Zr)-O$  и увеличение межкатионного расстояния в направлении  $C0 \rightarrow C5$  также подтверждаются низкочастотным сдвигом валентных колебаний  $\nu_4$  с увеличением уровня допирования.

В связи с тем, что в энергию изгиба  $\nu_3$  основной вклад вносят ионы  $Ti^{4+}$  [19], сдвиг этого пика должен быть более заметен при увеличении степени допирования ионами  $Zr^{4+}$ . Установлено, что положение  $\nu_3$  в спектрах имеет хорошую корреляцию с изменением размера НЧ и содержания допирующих примесей [33, 34]. Указанная зависимость выполняется для образцов со структурой анатаза (рис. 3, в). Анализируя сдвиг  $\nu_3$  в спектрах, можно заключить, что происходит уменьшение размеров НЧ в последовательности  $C0 \rightarrow C2 \rightarrow C3 \rightarrow C5$  и увеличение  $C7 \rightarrow C9$ . Согласно значительным изменениям в спектрах  $C7, C9, C19, C25$ , увеличение содержания ионов  $Zr^{4+}$  приводит к гетерогенному стрессу в решетке НЧ, т. е. внутреннее напряжение в кристаллической решетке НЧ начинает преобладать над поверхностным натяжением [5]. В результате на поверхности НЧ постепенно формируется аморфная оболочка, по данным СЭМ имеющая более высокое содержание циркония. Аморфные НЧ слипаются друг с другом и принимают более сложную форму. По мере повышения температуры обработки ( $550-850\text{ }^\circ\text{C}$ ) происходят кристаллизация и выдавливание фазы, обогащенной цирконием, на поверхность микротрубок. Появление второго максимума на зависимости  $P(r)$  (рис. 3, а) и изменения в КР-спектрах согласуются с последним предположением.

Следует отметить, что в спектрах всех исследованных образцов полосы, соответствующие фазе  $TiO_2$  со структурой рутила, возникают только при температурах отжига выше  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , в то время как для мелкодисперсного  $TiO_2$  наблюдается фазовый переход уже при температуре  $600-650\text{ }^\circ\text{C}$  [35]. Присутствие рутила легко определить по характерным полосам  $826 (B2g), 612 (A1g), 447 (Eg)$  и  $143 (B1g)\text{ см}^{-1}$  [18, 19]. Таким образом, в допированных образцах фазовый переход анатаз – рутил задерживается за счет сдерживающей роли ионов  $Zr^{4+}$  [35, 36].

### Размер коллоидных частиц в растворах прекурсоров

Сравнение морфологии и структуры образцов, полученных хлоридным и сульфатным синтезом, выявляет различия в их формировании. Последнее можно связать с размерами коллоидных частиц в растворах прекурсоров [37, 38].

По данным БЭТ, удельная площадь поверхности углеродного волокна составляет  $960\text{ м}^2/\text{г}$ . Большая часть поверхности определяется микропорами ( $780\text{ м}^2/\text{г}$ ) диаметром до 2 нм. Дифференциальное распределение размеров пор в темплате и коллоидных частиц в растворах прекурсоров показано на рис. 5. Распределение

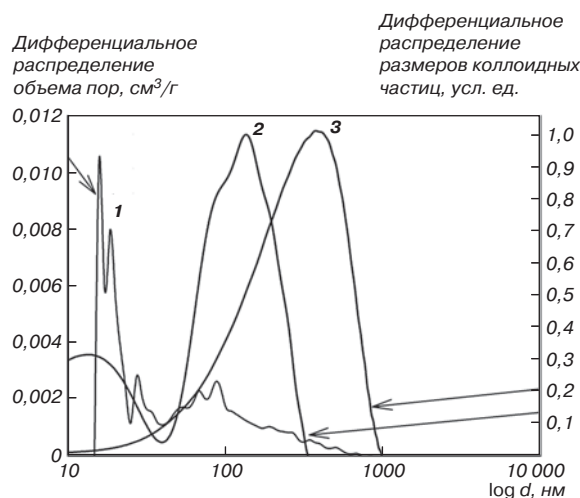


Рис. 5. Дифференциальное распределение объема пор темплата и размера коллоидных частиц в растворах прекурсоров: 1 — углеродное волокно; 2 — хлоридный синтез; 3 — сульфатный синтез

коллоидных частиц по размерам в исходном растворе  $TiCl_4$  имеет бимодальную форму со средним размером частиц примерно от 2 до 30 нм, тогда как в исходном растворе  $Ti_2(SO_4)_3$  средний размер коллоидных частиц более 80 нм. Исходя из этого, можно предположить, что микропоры углеродного волокна недоступны для коллоидных частиц прекурсоров титана и их осаждение может происходить только в мезо- и макропорах темплата. Из-за меньшего размера коллоидных частиц в хлоридном растворе прекурсоров можно ожидать их более глубокого проникновения в поры углеродного волокна. При сульфатном синтезе проникновение частиц коллоидного раствора в поры углеродных волокон затруднено, поэтому образование НЧ происходит преимущественно на поверхности темплата и в его макропорах и, следовательно, размеры НЧ не ограничены размером мезопор.

### Выводы

Темплатным золь-гель методом получены наноструктурные материалы на основе  $TiO_2$  с содержанием Zr-допанта от 0 до 27 % (мас.). Показано влияние используемых прекурсоров и условий синтеза на морфологию и структуру полученных материалов. Изменения в структуре и размере НЧ наиболее выражены для образцов, полученных с использованием хлоридных прекурсоров.

Установлено, что материалы включают наноструктурные микроразмерные трубки, состоящие из оксидов  $TiO_2/ZrO_2/SiO_2$ . Микротрубки образованы наноразмерными частицами, размер которых зависит от степени Zr-допирования образца. При малом содержании допант действует в качестве ингибитора роста кристаллов и приводит к образованию частиц меньшего размера по сравнению с недопированным образ-

цом. Наночастицы имеют структуру анатаза, ионы  $Zr^{4+}$  встраиваются в решетку  $TiO_2$ , не разрушая ее. Увеличение содержания легирующей Zr-примеси выше критического значения приводит к формированию наночастиц больших размеров со структурой ядро – оболочка. Вероятно, ядро имеет структуру анатаза, а оболочка состоит из твердого раствора титаната циркония  $Zr_xTi_{1-x}O_4$ , доля которого возрастает с увеличением содержания легирующей примеси. Структура и морфология образцов в большей степени зависит от содержания Zr-допирующей добавки, чем от температуры обработки (550–850 °C). Повышенное содержание Zr-допанта приводит к перераспределению соотношения оксидов Ti/Zr в объеме и сопровождается деструкцией микротрубок.

Различия в морфологии микротрубок, полученных с использованием хлоридных и сульфатных прекурсоров,

связаны с соотношением размеров коллоидных частиц в исходных растворах и мезопор темплата.

**Синтез и исследование морфологии и структуры материалов были проведены в рамках программы фундаментальных научных исследований РАН (проект № 0265-2014-0001).**

**Авторы выражают благодарность научным сотрудникам ИХ ДВО РАН В. Г. Курявomu за получение микрофотографий СЭМ, Н. В. Поляковой за проведение рентгенофлуоресцентного анализа и В. Ю. Майорову за определение характеристик углеродного темплата.**

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

См. англ. блок.



*Tsvetnye Metally. 2017. No. 4. pp. 54–61  
DOI: 10.17580/tsm.2017.04.08*

**SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TITANIUM OXIDE BASED NANOSTRUCTURED MICROTUBES**

**Information about authors**

V. V. Zheleznov, Leading Researcher<sup>1</sup>, e-mail: zheleznov\_sergey@mail.ru  
Yu. V. Sushkov, Engineer<sup>1</sup>  
S. A. Sarin, Junior Researcher<sup>1</sup>  
E. I. Voyt, Senior Researcher<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Chemistry of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia.

**Abstract**

Nanostructured microtubes of the composition  $TiO_2/ZrO_2/SiO_2$  with a variable content of zirconium oxide (from 0 to 27 wt. %) were synthesized by the template sol-gel method. The activated carbon fiber was used as template. The materials were synthesized using two sets of precursors:  $TiCl_4$ ,  $ZrOCl_2$  and  $Ti_2(SO_4)_3$ ,  $ZrO(NO_3)_2$ . The dependence of the materials morphology and structure on the synthesis conditions was investigated by scanning electron microscopy (SEM), small-angle X-ray scattering (SAXS), and Raman spectroscopy. The samples structure and morphology depend on the Zr-dopant content to a greater extent than on the treatment temperature (550–850 °C). The increased content of the Zr-dopant (higher than 5.2 wt. %) results in redistribution of the Ti/Zr oxide ratio and is accompanied with destruction of microtubes. Differences in the morphology of obtained microtubes using chloride and sulfate precursors are related to the ratio between sizes of colloid particles in initial solutions and those of template mesopores.

Synthesis and investigation of morphology and structure of materials were carried out within the program of fundamental scientific investigations RAS (project No. 0265-2014-0001).

**Key words:** template, sol-gel,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , microtubes, anatase,  $ZrTiO_4$ , nanomaterial.

**References**

- Chen X., Mao S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews*. 2007. Vol. 107, No. 7. pp. 2891–2959.
- Gupta S. M., Tripathi M. A review of  $TiO_2$  nanoparticles. *Chinese Sci Bull*. 2011. Vol. 56, No. 16. pp. 1639–1657.
- Kubacka A., Fernández-García M., Colon G. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chemical Reviews*. 2012. Vol. 112. pp. 1555–1614. DOI: 10.1021/cr100454n
- Reddy B. M., Khan A. Recent advances on  $TiO_2$ – $ZrO_2$  mixed oxides as catalysts and catalyst supports. *Catalysis Reviews*. 2005. Vol. 47, No 2. pp. 257–296.
- Venkatachalam N., Palanichamy M., Arabindoo B., Murugesan V. Enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by  $Zr^{4+}$  doped nano  $TiO_2$ . *Journal of Molecular Catalysis A – Chemical*. 2007. Vol. 266, No. 1. pp. 158–165.
- Chen X., Wang X., Fu X. Hierarchical macro/mesoporous  $TiO_2/SiO_2$  and  $TiO_2/ZrO_2$  nanocomposites for environmental photocatalysis. *Energy & Environmental Science*. 2009. Vol. 2. pp. 872–877.

- Inorganic and Metallic Nanotubular Materials: Recent Technologies and Applications. Ed.: T. Kijima. Berlin; Heidelberg : Springer, 2010. Vol. 117. 300 p.
- Chang S., Doong R. Characterization of Zr-doped  $TiO_2$  nanocrystals prepared by a non-hydrolytic sol-gel method at high temperatures. *Journal of Chemical Physics B*. 2006. Vol. 110, No. 42. pp. 20808–20814.
- Uhlmann D., Teowee G. Sol-gel science and technology: current state and future prospects. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1998. Vol. 13, No. 1. pp. 153–162.
- Gnedenkov S. V., Opra D. P., Zheleznov V. V., Sinebryukhov S. L., Voit E. I., Sokolov A. A. et al. Nanostructured zirconia-doped titania as the anode material for lithium-ion battery. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. Vol. 60. pp. 658–664.
- Roy D., Barber Z. H., Clyne T. W. Ag nanoparticle induced surface enhanced Raman spectroscopy of chemical vapor deposition diamond thin films prepared by hot filament chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*. 2002. Vol. 91, No. 9. pp. 6085–6088.
- Svergun D. I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria. *Journal of Applied Crystallography*. 1992. Vol. 25, No. 4. pp. 495–503.
- Semenyuk A. V., Svergun D. I. GNOM – a program package for small-angle scattering data processing. *Journal of Applied Crystallography*. 1991. Vol. 24, No. 5. pp. 537–540.
- Bolze J., Rekh S., Macchiarola K., Litterer B. Size distribution determination of nanoparticles and nanosized pores by small-angle X-ray scattering on a multi-purpose X-ray diffractometer platform. NSTI-Nanotech 2010. *Technical proceedings*. 2010. Vol. 1. pp. 57–60.
- Jackson Jr. M. N., Jr. Kamunde–Devonish M. K., Hammann B. A., Wills L. A., Fullmer L. B., Hayes S. E., Cheong P. H.-Y., Casey W. H., Nyman M. D., Johnson D. W. An overview of selected current approaches to the characterization of aqueous inorganic clusters. *Dalton Transactions*. 2015. Vol. 44. pp. 16982–17006.
- Opra D. P., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Voit E. I., Sokolov A. A., Modin E. B., Podgorbunsky A. B., Sushkov Y. V., Zheleznov V. V. Characterization and electrochemical properties of nanostructured Zr-doped anatase  $TiO_2$  tubes synthesized by sol-gel template route. *Journal of Materials Science & Technology*. 2016. DOI: 10.1016/j.jmst.2016.11.011
- Zhang H., Banfield J. F. Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline  $TiO_2$ . *Chemical Reviews*. 2014. Vol. 114. pp. 9613–9644.
- Ohsaka T. Temperature dependence of the raman spectrum in anatase  $TiO_2$ . *Journal of the Physical Society of Japan*. 1980. Vol. 48, No. 5. pp. 1661–1668.
- Frank O., Zukalova M., Laskova B. Kürti J., Koltai J., Kavan L. Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012. Vol. 14, No. 42. pp. 14567–14572.
- Karakchiev L. G., Zima T. M., Lyakhov N. Z. Low temperature synthesis of zirconium titanate. *Inorganic Materials*. 2001. Vol. 37, No. 4. pp. 386–390.
- Lucena P. R., Leite E. R., Pontes F. M., Longo E., Pizani P. S., Varela J. A. Photo luminescence: A probe for short, medium and long-range self-organization order in  $ZrTiO_4$  oxide. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. Vol. 179, No. 12. pp. 3997–4002.
- Cadoret L., Rossignol C., Dexpert-Ghys J., Caussat B. Chemical vapor deposition of silicon nanodots on  $TiO_2$  submicronic powders in vibrated fluidized bed. *Materials Science and Engineering: B*. 2010. Vol. 170, No. 1–3. pp. 41–50.

23. Amlouk A., Mir L. El., Kraïem S., Alaya S. Elaboration and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles incorporated in SiO<sub>2</sub> host matrix. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006. Vol. 67, No. 7. pp. 1464–1468.
24. Bokhimi X., Morales A., Ortiz E., López T., Gómez R., Navarrete J. Sulfate ions in titania polymorphs. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2004. Vol. 29. pp. 31–40.
25. Gupta S. K., Desai R., Jha P. K., Sahoo S., Kirin D. Titanium dioxide synthesized using titanium chloride: size effect study using Raman spectroscopy and photoluminescence. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2010. Vol. 41, No. 3. pp. 350–355.
26. Zhang W. F., He Y. L., Zhang M. S., Yin Z., Chen Q. Raman scattering study on anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2000. Vol. 33. pp. 912–916.
27. Lejon C., Osterlund L. Influence of phonon confinement, surface stress, and zirconium doping on the Raman vibrational properties of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2011. Vol. 42. pp. 2026–2035.
28. Bassi A. L., Cattaneo D., Russo V., Bottani C. E., Barborini E. et al. Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis: The influence of size and stoichiometry. *Journal of Applied Physics*. 2005. Vol. 98, No. 7. pp. 074305–074305-9.
29. Pal M., Pal U., Jimenez J.M.G.Y., Pérez-Rodríguez F. Effects of crystallization and dopant concentration on the emission behavior of TiO<sub>2</sub>:Eu nanophosphors. *Nanoscale Research Letters*. 2012. Vol. 7, No. 1. pp. 1–12.
30. Yu J. C., Lin J., Kwok R. W. M. Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Solid Solutions for the Photocatalytic Degradation of Acetone in Air. *Journal of Physical Chemistry: B*. 1998. Vol. 102, No. 26. pp. 5094–5098.
31. Swamy V., Kuznetsov A., Dubrovinsky L. S., Caruso R. A., Shchukin D. G., Muddle B. C. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nano-crystalline anatase TiO<sub>2</sub>. *Physical Reviews: B*. 2005. Vol. 71, No. 18. pp. 184302–184302-11.
32. Saviot L., Machon D., Debbichi L., Girard A., Margueritat J., Krüger P., de Lucas M. C. M., Mermet A. Optical and acoustic vibrations confined in anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles under high-pressure. *The Journal of Physical Chemistry: C*. 2014. Vol. 118, No. 19. pp. 10495–10501.
33. Georgescu D., Baia L., Ersen O., Baia M., Simon S. Experimental assessment of the phonon confinement in TiO<sub>2</sub> anatase nanocrystallites by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2012. Vol. 43, No. 7. pp. 876–883.
34. Zhelezov V. V., Sushkov Y. V., Voit E. I., Sarin S. A., Dmitrieva E. É. Effect of ZrO<sub>2</sub> on the structure of ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites fabricated by a template sol-gel method. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2015. Vol. 81, No. 6. pp. 983–989.
35. Ocana M., Garcia-Ramos J. V., Serna C. J. Low-temperature nucleation of rutile observed by raman spectroscopy during crystallization of TiO<sub>2</sub>. *Journal of American Ceramic Society*. 1992. Vol. 75, No. 7. pp. 2010–2012.
36. Mattsson A., Lejon C., Andersson P. O., Österlund L., Štengl V., Bakardjieva S., Opluštil F. Photodegradation of DMMP and CEES on zirconium doped titania nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 92, No. 3–4. pp. 401–410.
37. Ortel E., Sokolov S., Zielke C., Lauermann I., Selve S., Weh K., Paul B., Polte J., Kraehnert R. Supported mesoporous and hierarchical porous Pd/TiO<sub>2</sub> catalytic coatings with controlled particle size and pore structure. *Chemistry of Materials*. 2012. Vol. 24, No. 20. pp. 3828–3838.
38. Martin C. R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach. *Science*. 1994. Vol. 266. pp. 1961–1966.

**М. А. Меретуков, М. А. Цепин, С. А. Воробьев, А. Г. Сырков**  
**Кластеры, структуры и материалы наноразмера:**  
**инновационные и технические перспективы**

Предлагаемое читателям издание посвящено изложению основ нанотехнологии. В книге в доступной форме излагаются современные представления о высоких нанометрических технологиях, о нанобъектах и областях их приложения. Особое внимание уделено инновационным и техническим перспективам нанотехнологий в металлургии, металлосварении, трибологии, в использовании бозе-конденсата.

Страницы: 128  
 Переплет: мягкий (на клею)  
 Год издания: 2005



По вопросам приобретения книги обращайтесь:  
 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 6., стр. 2  
 (НИТУ МИСИС, "А"-корпус), 6-й этаж, офис 624.  
 E-mail: books@rudmet.ru  
 Тел: (495) 955-01-75



**«Руда и Металлы»**  
 Издательский дом

Реклама