

## СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА $\text{TiO}_2$ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСА ТИТАНА В ПРИСУТСТВИИ $\text{NaCl}$ В КАЧЕСТВЕ ТЕМПЛАТА

© 2025 г. А. Б. Шишмаков<sup>a</sup>, Ю. В. Микушина<sup>a, \*</sup>, О. В. Корякова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 22/20, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: Mikushina@ios.uran.ru

Поступила в редакцию 29.10.2024 г.

После доработки 27.01.2025 г.

Принята к публикации 28.01.2025 г.

Термическим разложением ( $700^\circ\text{C}$ ) пероксокомплекса титана в присутствии хлорида натрия в качестве темплата при разных соотношениях прекурсор/темплат осуществлен синтез дисперсного диоксида титана. Проведен его сравнительный анализ с диоксидом титана, полученным в отсутствие темплата. Диоксид титана представлен двумя кристаллическими фазами – анатаз и рутил. Установлено, что присутствие при синтезе нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  хлорида натрия приводит к формированию агрегата сферических кристаллитов  $\text{TiO}_2$  со средним диаметром 19 нм. Доминирующей кристаллической фазой является анатаз ( $>90\%$ ). С ростом содержания  $\text{NaCl}$  в исходной смеси наблюдается увеличение доли фракции кристаллитов  $<15$  нм, доли фазы анатаза и рост величины  $S_{\text{уд}}$ .

**Ключевые слова:** диоксид титана, пероксокомплексы титана, темплатный синтез, хлорид натрия

**DOI:** 10.31857/S0044457X25040134, **EDN:** HPIGYF

### ВВЕДЕНИЕ

Нанодисперсный диоксид титана находит широкое применение в органическом синтезе, экологическом катализе и медицине [1–5]. Эффективность его применения в той или иной области определяется фазовым составом, размером и формой частиц, которые зависят от условий синтеза и используемого прекурсора [6].

В настоящее время в литературе описано большое количество методов синтеза нанодисперсного  $\text{TiO}_2$ . Наиболее распространеными являются золь-гель [7–9], гидротермальный [10, 11] и микроэмulsionный методы [12]. В качестве прекурсоров обычно выступают неорганические соли ( $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ), алcoxиды и пероксокомплексы титана. Устойчивость и растворимость в воде пероксокомплексов Ti(IV) сделали достаточно распространенным “пероксопуть” синтеза наночастиц  $\text{TiO}_2$  [13–20]. При отжиге пероксокомплексы разрушаются с выделением кислорода, что оказывает сильное влияние на микроморфологию и фазовый состав титаноксидных продуктов [21]. Пероксометодом можно добиться увеличения термической стабильности фазы анатаза и задержать переход

ее в рутил. Так, в работе [22] показано, что при соотношении  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti} = 16$  образуется стабильная до  $900^\circ\text{C}$  фаза анатаза. Авторы объяснили появление такой термической стабильности наличием дефектов в оксидной матрице, образованных кислородными вакансиями. Кроме того, при этом соотношении формируется материал, обладающий в 78 раз большей удельной поверхностью ( $S_{\text{уд}}$ ) и в 5 раз большим диаметром пор по сравнению с образцами, полученными в отсутствие перекиси водорода. При использовании пероксокомплексов образуется меньшее количество отходов, наносящих вред окружающей среде, в отличие от других прекурсоров, для которых необходимо применение токсичных растворителей [23, 24]. По сравнению с другими методами термическое разложение пероксокомплексов титана отличается простотой и не требует использования специального оборудования. Однако наличие в процессе синтеза стадии высокотемпературной обработки приводит к укрупнению размеров первичных частиц  $\text{TiO}_2$  и их агрегации.

Для минимизации укрупнения и агрегации частиц оксидов в ходе высокотемпературного процесса в качестве темплата используют

водорастворимые неорганические соли ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и др.). Они дешевые, и после прокаливания материала солевой темплат легко удаляется промывкой водой. Так, в работе [25] описан синтез мезопористых наночастиц диоксида титана аэрозоль-гель методом с использованием в качестве темплата соли  $\text{NaCl}$ . Введение темплата увеличивает величину  $S_{\text{уд}}$   $\text{TiO}_2$  в 18–28 раз. В работе [26] при синтезе ксерогеля  $\text{SiO}_2$  взаимодействием силиката натрия с раствором серной кислоты образующаяся в результате реакции соль вымывается из образца только после его сушки. Сорбционная емкость высушенного силикагеля после удаления  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  по сравнению с контрольным образцом увеличивается более чем на 50%, в то время как  $S_{\text{уд}}$  практически не изменяется. Введение дополнительного количества  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  приводит к увеличению сорбционной емкости в 1.5, а  $S_{\text{уд}}$  – в 2 раза. В работе [27] описан синтез наночастиц  $12\text{Ce-ZrO}_2$  из стехиометрических количеств  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , лимонной кислоты и  $\text{NaOH}$  с использованием самоформирующегося темплата. После прокаливания ксерогеля при  $800^\circ\text{C}$  и удаления  $\text{NaCl}$  были получены полностью тетрагональные наночастицы  $\text{ZrO}_2$ . Присутствующий во время образования геля и прокаливания ксерогеля хлорид натрия успешно препятствует агрегации частиц. Использование в качестве темплата  $\text{NaCl}$  позволяет также получать полые нанообъекты (наносфера, нанокубы, 1D-наноматериалы)  $\text{SiO}_2$  [28],  $\text{TiO}_2$  [29] и  $\text{SnO}_2$  [30].

В настоящей работе предложено вводить  $\text{NaCl}$  в образующийся в результате взаимодействия тетрабутоксититана (ТБТ) и  $\text{H}_2\text{O}_2$  упругий органо-неорганический гель, содержащий пероксокомплекс титана, бутиловый спирт и продукты его окисления. Присутствие последних обеспечивает формирование желеобразной консистенции материала. Гель легко гранулируется при перемешивании. На этой стадии удобно вводить хлорид натрия, так как осуществляется механическое смешение, соотношение  $\text{Ti}/\text{NaCl}$  может варьировать в любых пределах. Оно не лимитируется растворимостью соли, как в случае, когда соль вводится в раствор [25].

Цель настоящей работы – высокотемпературное ( $700^\circ\text{C}$ ) воздействие на продукт взаимодействия ТБТ и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (органо-неорганический гель, содержащий пероксокомплекс титана) в присутствии  $\text{NaCl}$  в качестве темплата, синтез нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  и его сравнительный анализ с материалом, полученным в отсутствие темплата, а также исследование влияния соотношения

температ/прекурсор на физико-химические свойства полученного нанодисперсного диоксида титана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пероксокомплекс титана синтезировали следующим образом. В стакан, содержащий 6 мл ТБТ (97%, Sigma-Aldrich), через капельную воронку прикалывали 15 мл водного раствора пероксида водорода с концентрацией 8.4 моль/л при интенсивном перемешивании. Скорость добавления раствора пероксида водорода регулировали таким образом, чтобы не допускать сильного разогрева смеси. После введения всего объема  $\text{H}_2\text{O}_2$  в стакане формировался прозрачный органо-неорганический гель оранжевого цвета объемом  $\sim 21$  мл. Гель перемешивали стеклянной палочкой, в результате чего он фрагментировался на гранулы. Гранулированный гель подсушивали на воздухе при  $20^\circ\text{C}$  в течение 1 сут. Было приготовлено три одинаковых стакана с гелем.

Для синтеза образцов  $\text{TiO}_2(1-3)$  к гелю добавляли 15, 30 и 60 г хлорида натрия (х. ч., ГОСТ 4233-77) соответственно. Соотношение гель :  $\text{NaCl}$  (мл/мл) составляло примерно 1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 2 соответственно. Смесь перемешивали в течение 15 мин на механической мешалке. При перемешивании гранулы геля разрушаются, выделяя небольшое количество воды, способствующей растворению соли. В результате получается гомогенная, достаточно вязкая масса с частицами нерастворившейся соли. Следует отметить, что при всех соотношениях соль растворялась только частично. Далее проводили сушку на воздухе при  $20^\circ\text{C}$  в течение 10 сут до постоянной массы.

Затем материал загружали в кварцевый реактор и нагревали (скорость нагрева 10 град/мин) до  $700^\circ\text{C}$  в токе воздуха (скорость  $0.075 \text{ m}^3/\text{ч}$ ) с последующей выдержкой в течение 2 ч при заданной температуре. Соотношение компонентов в  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(1-3)$  (г/г) составляло 1 : 10, 1 : 21, 1 : 42 соответственно.

Для получения  $\text{TiO}_2(1-3)$  образцы  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(1-3)$  промывали декантацией дистиллированной водой комнатной температуры до отсутствия в промывных водах хлорид-ионов. Промытый порошок  $\text{TiO}_2(1-3)$  сушили на воздухе при  $20^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

В качестве контрольного образца использовали порошок диоксида титана, полученный описанным выше методом, без добавления хлорида натрия. Образец маркировали как  $\text{TiO}_2$ .

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Spectrum One (Perkin Elmer, США) в диапазоне частот 4000–1000  $\text{cm}^{-1}$  в виде твердых порошков с использованием приставки диффузного отражения (DRA). Обработку и расчет интенсивностей спектров проводили с использованием специальных программ прикладного программного обеспечения спектрометра.

Величину  $S_{\text{уд}}$  рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера тепловой десорбцией азота на приборе SoftSorbi-II ver.1.0. Погрешность ее определения составляла не более  $\pm 5\%$ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) с вертикальным гониометром в интервале углов  $2\theta = 10^\circ$ – $50^\circ$  (скорость сканирования 1 град/мин) с использованием  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучения (40 кВ, 30 мА,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ). Для автоматической идентификации рентгеновских пиков использовали базу рентгенографических порошковых стандартов PDF-2. Оценку среднего размера частиц  $\text{TiO}_2$  (областей когерентного рассеяния) проводили с помощью уравнения Шерпера:  $d = 0.9\lambda/(\beta\cos\theta)$ , где  $\lambda$  – длина волны  $\text{CuK}_{\alpha}$ ,  $\beta$  – ширина дифракционного рефлекса (101) для анатаза и (110) для рутила на полувысоте.

Электронные фотографии были получены на электронном микроскопе GSM-5900LV (Jeol, Япония).

Модельную реакцию распада пероксида водорода на образцах осуществляли в термостатируемом реакторе, снабженном обратным ходильником, при перемешивании реакционной смеси посредством барботажа воздухом (скорость подачи 6.2 л/ч) при 50°C с точностью термостатирования  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ . Реакцию проводили при начальной концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.58 моль/л в течение 60 мин. Навеска образцов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ (1–3) составляла 0.6 г. Концентрацию пероксида водорода определяли иодометрическим методом (тирование 0.1 н раствором тиосульфата натрия в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и KI).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектре образца  $\text{TiO}_2$  (рис. 1) присутствует широкая полоса поглощения с максимумом при 3275  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающая колебаниям гидроксильных групп и связанной с поверхностью оксида воды. Полосы поглощения при 2926 и 2857  $\text{cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям групп  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_3$ . Очевидно, прокаливание

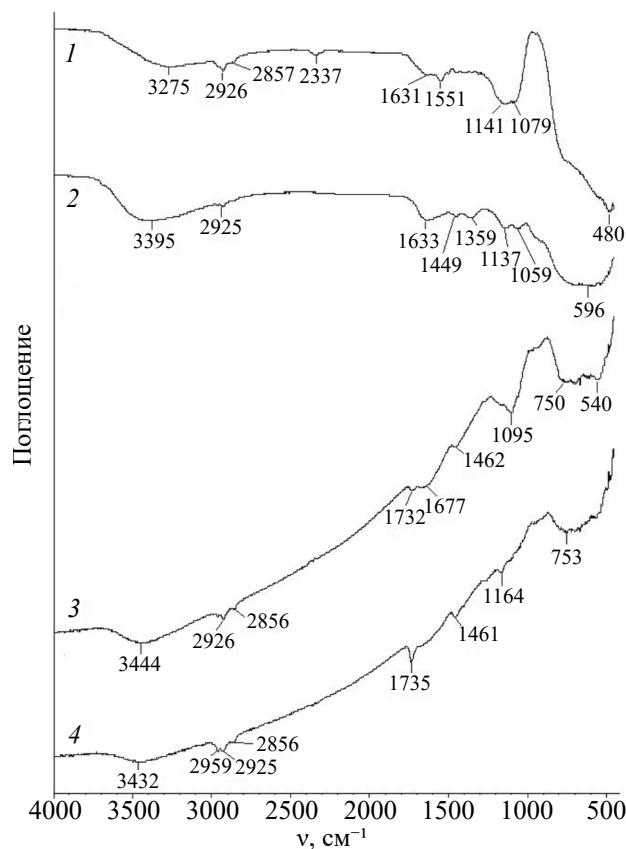


Рис. 1. ИК-спектры образцов: 1 –  $\text{TiO}_2$ ; 2 –  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(1)$ ; 3 –  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(2)$ ; 4 –  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(3)$ .

при 700°C не обеспечивает полного выгорания органических продуктов взаимодействия ТБТ и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , часть органического вещества карбонизируется в порах оксида. Полоса поглощения с максимумом при 2337  $\text{cm}^{-1}$  связана с физически сорбированным поверхностью оксида углекислым газом. Полоса с максимумом при 1631  $\text{cm}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям сорбированной воды. Появление полосы поглощения с максимумом при 1551  $\text{cm}^{-1}$ , очевидно, является следствием адсорбции на поверхности частиц  $\text{TiO}_2$  монооксида (диоксида) углерода [31–33]. Полоса сложной формы с максимумами при 1141 и 1079  $\text{cm}^{-1}$  обусловлена колебаниями связи поверхности катион–кислород, ее положение и интенсивность зависят от дисперсности частиц оксида [34]. Появление этой полосы в спектре свидетельствует об образовании прочносвязанных агрегатов частиц оксида. В этой же области присутствуют и полосы поглощения деформационных колебаний гидроксильных групп. Валентные колебания связи Ti–O проявляются в виде полосы с максимумом при 480  $\text{cm}^{-1}$ .

Присутствие темплата в образцах  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(1–3)$  приводит к изменениям в их

ИК-спектрах (рис. 1). Полоса поглощения при  $1551\text{ cm}^{-1}$  исчезает. По-видимому, расположение кислотно-основных сорбционных центров и их энергетические параметры у частиц диоксида титана в образцах  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(1-3)$  различаются. Содержание сорбированной воды в ряду  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(1-3)$  уменьшается. Появление в спектрах  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(2, 3)$  полосы с максимумом при  $1732-1735\text{ cm}^{-1}$  свидетельствует о присутствии на поверхности диоксида титана иона оксония. Полосы поглощения при  $1449-1462$  и  $1359\text{ cm}^{-1}$  связаны с деформационными колебаниями групп  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_3$  карбонизата. В спектре образца  $\text{TiO}_2$  полоса в области  $1449-1462\text{ cm}^{-1}$  прикрыта низкочастотным крылом полосы при  $1551\text{ cm}^{-1}$ . Содержание карбонизата в образцах  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(1-3)$  увеличивается, на это указывает рост интенсивности полос поглощения валентных колебаний групп  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_3$ . Интенсивность полосы колебаний связи поверхности катион–кислород ( $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ ) определяется возможностью частиц диоксида титана взаимодействовать друг с другом. Очевидно, что для образца  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(3)$  с максимальным содержанием соли такое взаимодействие затруднено, вследствие чего в спектре  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(3)$  полоса при  $1164\text{ cm}^{-1}$  имеет тенденцию к вырождению. Высокая интенсивность полосы при  $1095\text{ cm}^{-1}$  в спектре  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(2)$  указывает на формирование массы агрегатов дисперсных частиц. Количество солевой добавки, использованное в образце  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(1)$ , не приводит к существенным изменениям в области спектра  $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ . Полоса валентных колебаний связи  $\text{Ti}-\text{O}$  в  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(1-3)$  уширяется со смещением в высокочастотную область. Уширение области проявления пика может быть вызвано как разупорядочением в исследуемой системе иискажением титан–кислородного октаэдра, так и наложением полос поглощения разных модификаций диоксида титана.

Таким образом, солевой темплат, создавая физическое препятствие для укрупнения частиц  $\text{TiO}_2$ , оказывает влияние на процесс их кристаллизации и, соответственно, на поверхностные характеристики частиц оксида.

ИК-спектры материала после вымывания хлорида натрия (образцы  $\text{TiO}_2(1-3)$ ) приведены на рис. 2. Высокая интенсивность полос поглощения при  $3368-3390$  и  $1637-1640\text{ cm}^{-1}$  в спектрах образцов  $\text{TiO}_2(1-3)$  свидетельствует о том, что содержание сорбированной воды на их поверхности больше, чем на поверхности  $\text{TiO}_2$ . Присутствие полосы при  $1551\text{ cm}^{-1}$  в спектрах

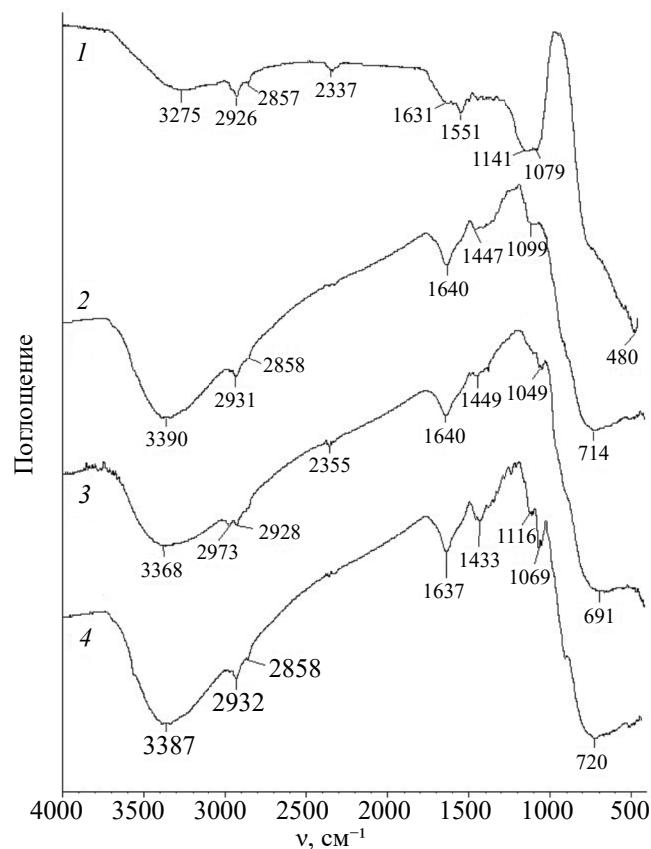


Рис. 2. ИК-спектры образцов: 1 –  $\text{TiO}_2$ ; 2 –  $\text{TiO}_2(1)$ ; 3 –  $\text{TiO}_2(2)$ ; 4 –  $\text{TiO}_2(3)$ .

$\text{TiO}_2(1-3)$  может быть замаскировано низкочастотным крылом полосы при  $1637-1640\text{ cm}^{-1}$ . Физически сорбированный углекислый газ на поверхности  $\text{TiO}_2(1-3)$  (полоса при  $2355\text{ cm}^{-1}$ ) присутствует в следовых количествах. Содержание примеси карбонизата (полоса в области  $1433-1449\text{ cm}^{-1}$ ) в образце  $\text{TiO}_2(3)$  больше, чем в образцах  $\text{TiO}_2(1, 2)$ . Полоса деформационных колебаний иона оксония ( $1732-1735\text{ cm}^{-1}$ ) в спектрах всех образцов отсутствует. Наблюдаемое в спектрах  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(1-3)$  поглощение связи  $\text{Ti}-\text{O}$  в виде широкой полосы сохраняет свой вид и в спектрах  $\text{TiO}_2(1-3)$ . Обращает на себя внимание тот факт, что полоса сложной формы в области  $1000-1200\text{ cm}^{-1}$  (образцы  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2(1, 2)$ ) в спектре  $\text{TiO}_2(3)$  увеличивает свою интенсивность и расщепляется на два узких и хорошо разрешенных пика, характерных для деформационных колебаний гидроксильных групп. Наличие гидроксильных групп может косвенно указывать на высокую дисперсность частиц диоксида титана в образце  $\text{TiO}_2(3)$ .

Таким образом, на основании результатов ИК-спектроскопических исследований можно

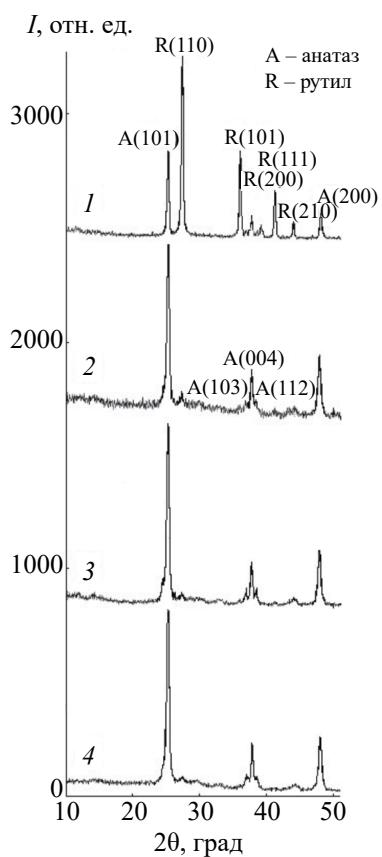


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы образцов: 1 –  $\text{TiO}_2$ ; 2 –  $\text{TiO}_2(1)$ ; 3 –  $\text{TiO}_2(2)$ ; 4 –  $\text{TiO}_2(3)$ .

констатировать, что основное отличие поверхности образцов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2(1–3)$  заключается в более развитом гидроксильно-гидратном покрове у последних. Различия в ряду  $\text{TiO}_2(1–3)$  представляются несущественными.

На рис. 3 приведены результаты РФА образцов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2(1–3)$ . Диоксид титана в них представлен кристаллическими модификациями рутила и анатаза. Доля рутила в образцах  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2(1–3)$ , определенная по соотношению интегральных интенсивностей рефлексов рутила (110) и анатаза (101), составляет 68, 8, 5 и 3% соответственно. Рост содержания хлорида натрия приводит к уменьшению доли рутила в ряду  $\text{TiO}_2(1–3)$ . Рассчитанный на основании данных РФА средний размер кристаллитов в образце  $\text{TiO}_2$  составляет 38 нм (одинаковый для рутила и анатаза), в образцах  $\text{TiO}_2(1–3)$  – 19 нм (анатаз).

Таким образом, присутствие в процессе синтеза хлорида натрия в 2 раза уменьшает средние размеры кристаллитов, что, очевидно, способствует стабилизации фазы анатаза.

Величина  $S_{\text{уд}}$  образцов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2(1–3)$  составила 37, 81, 90 и 104  $\text{м}^2/\text{г}$  соответственно.

По данным электронной микроскопии, образец  $\text{TiO}_2$  имеет грубослоистое строение (рис. 4а), он является агрегатом сферических кристаллитов с размерами 30–60 нм (рис. 4б).

Образцы  $\text{TiO}_2(1–3)$  имеют значительно более сложное строение, которое задается присутствующим при синтезе хлоридом натрия. На рис. 4в показан вид на макроуровне прокаленного композита  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(1)$  до отмычки его от соли. Композит представлен шарообразными частицами и их обломками. “Шары” имеют ядро из  $\text{NaCl}$  и внешнюю оболочку из перемежающихся слоев диоксида титана и соли. После удаления соли, “шары” разрушаются с образованием бесформенных фрагментов, которые, как и в случае образца  $\text{TiO}_2$ , представляют собой агрегат сферических кристаллитов. Размер кристаллитов в образцах  $\text{TiO}_2(1–3)$  составляет 10–30 нм (рис. 4г). Проведенные на основании данных электронной микроскопии расчеты фракционного состава кристаллитов, слагающих агрегат, приведены в табл. 1.

В ряду образцов  $\text{TiO}_2(1–3)$  наблюдается увеличение доли частиц с диаметром  $<15$  нм (табл. 1), т.е. с ростом содержания соли у кристаллитов уменьшается возможность увеличивать свои размеры в ходе высокотемпературной обработки.

Как показала электронная микроскопия, отдельные фрагменты агрегатов имеют кавернозные участки (рис. 4д), на стенках микрополостей которых наблюдаются длиннопризматические кристаллы диоксида титана (рис. 4е, 4з, 4и). Поперечный размер кристаллов равен 40–90 нм, длина – 300–700 нм. Сами стенки микрополостей состоят из сферических кристаллитов меньшего, чем в массиве, размера: образец  $\text{TiO}_2(1)$  – 2–5 нм (рис. 4ж), образцы  $\text{TiO}_2(2, 3)$  – 5–8 нм.

Заполняемость микрополостей длиннопризматическими кристаллами в ряду  $\text{TiO}_2(1–3)$  уменьшается (рис. 4е, 4з, 4и). Это коррелирует с результатами РФА, фиксирующими снижение доли рутила в ряду образцов  $\text{TiO}_2(1–3)$ . Хотя кристаллы и анатаза, и рутила относятся

Таблица 1. Фракционный состав кристаллитов образцов  $\text{TiO}_2(1–3)$

Образец	Диаметр частиц, нм		
	<15	15–25	>25
$\text{TiO}_2(1)$	10	50	40
$\text{TiO}_2(2)$	20	60	20
$\text{TiO}_2(3)$	35	60	5

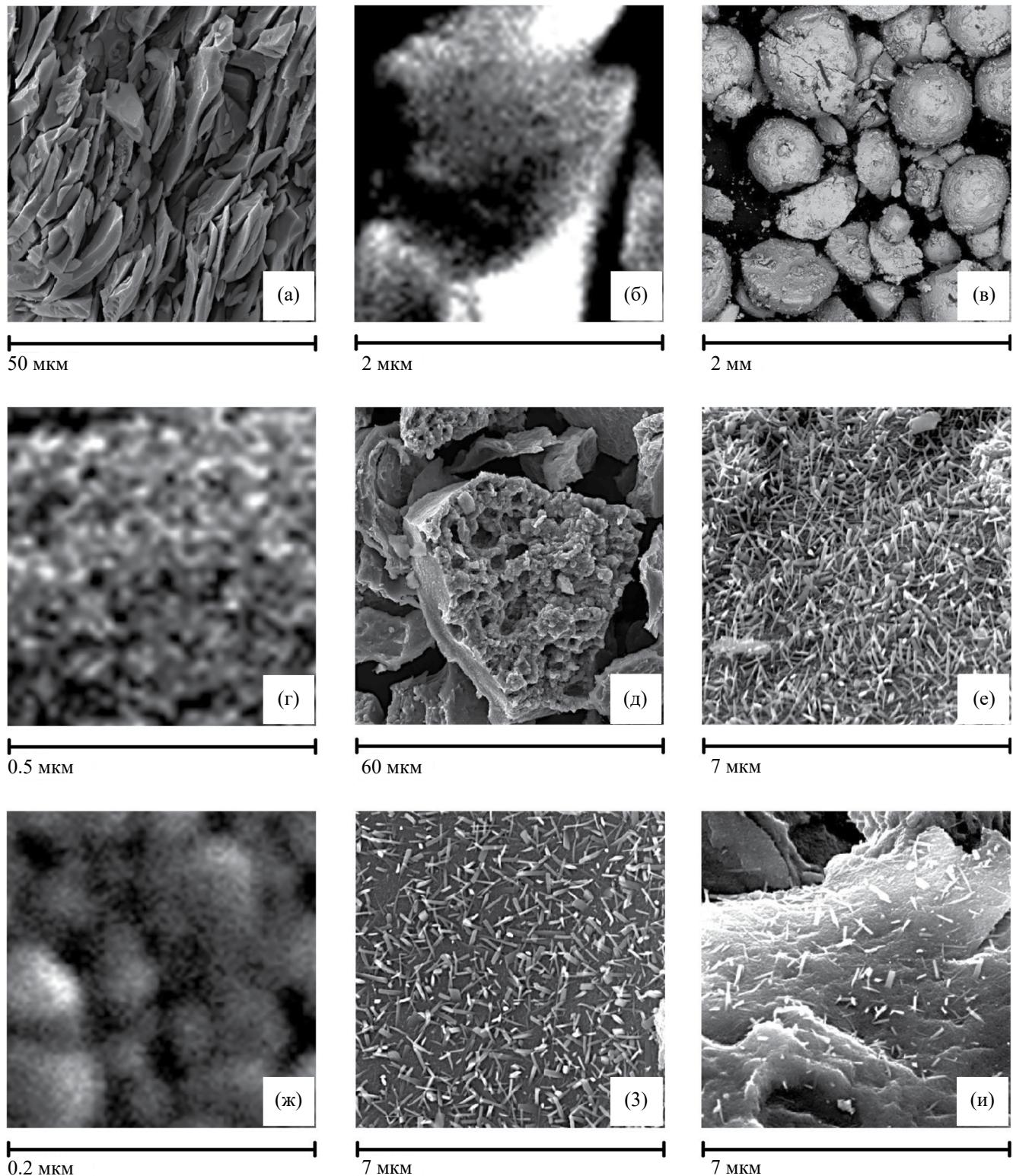
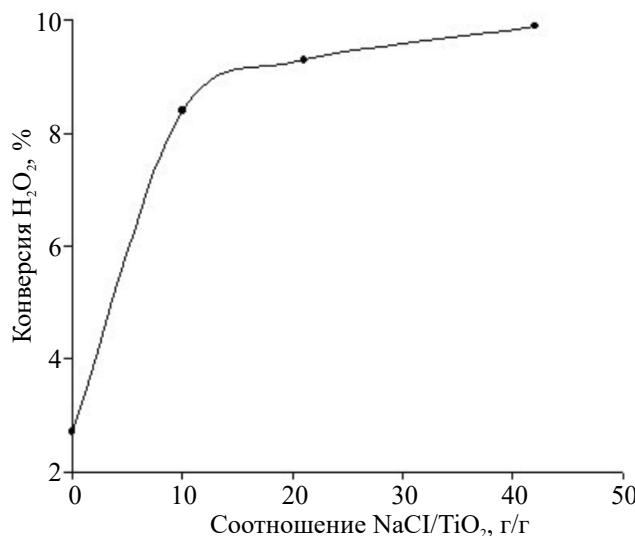


Рис. 4. Микрофотографии образцов: а, б –  $\text{TiO}_2$ ; в –  $\text{TiO}_2/\text{NaCl}(3)$ ; г–ж –  $\text{TiO}_2(1)$ ; з –  $\text{TiO}_2(2)$ ; и –  $\text{TiO}_2(3)$ .

к тетрагональной сингонии, длиннопризматическая форма выделения более характерна для последнего. Можно предположить, что именно кристаллы рутила отлагаются в микрополостях.

Образование кавернозных участков в образцах  $\text{TiO}_2(1\text{--}3)$  происходит, очевидно, в результате разложения пероксокомплексов титана и испарения (разложения) органических продуктов



**Рис. 5.** График зависимости конверсии пероксида водорода на образцах  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2(1\text{--}3)$  от соотношения  $\text{NaCl}/\text{TiO}_2$  в прокаленном материале.

взаимодействия ТБТ и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Выделившаяся вода растворяет соль. Формирование длиннопризматических кристаллов в микрополостях может происходить как из водного раствора  $\text{NaCl}$  [35], так и из расплава соли [36]. В последнем случае должны присутствовать источники локального повышения температуры внутри частиц, обеспечивающие образование расплава  $\text{NaCl}$  в микрополостях, так как максимальная температура в реакторе на 100°C ниже температуры плавления  $\text{NaCl}$  и материал, извлекаемый после прокаливания, не обнаруживает на себе внешних следов плавления. По-видимому, локально повысить температуру во внутренних областях частиц может процесс выгорания карбонизированного органического вещества. Присутствие в образцах карбонизата было зафиксировано методом ИК-спектроскопии (рис. 1, 2). Таким образом, механизм образования кристаллов в микрополостях нуждается в изучении.

В настоящее время можно утверждать, что уменьшение количества кристаллов в микрополостях в ряду образцов  $\text{TiO}_2(1\text{--}3)$  (рис. 4e, 4з, 4и) вызвано увеличением соотношения темплат/прекурсор. Это приводит к уменьшению толщины титансодержащей оболочки, покрывающей соляное ядро частиц после сушки. Тонкая оболочка способствует более активному испарению влаги и органических продуктов при прокаливании. Время для свободного роста кристаллов и объем раствора (расплава) в микрополостях уменьшаются.

На рис. 5 приведены результаты тестирования образцов в модельной реакции распада пероксида водорода. В ряду образцов  $\text{TiO}_2\text{--}\text{TiO}_2(1\text{--}3)$  с ростом соотношения  $\text{NaCl}/\text{TiO}_2$  на стадии синтеза наблюдается увеличение каталитической активности частиц оксида. Полученные результаты находятся в соответствии с зафиксированным в данном ряду ростом величины  $S_{\text{уд}}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что присутствие при синтезе нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  хлорида натрия приводит к формированию агрегата сферических кристаллитов  $\text{TiO}_2$  со средним диаметром 19 нм (разброс частиц по размерам 10–30 нм). Доминирующей кристаллической фазой является анатаз (>90%). С ростом содержания  $\text{NaCl}$  в исходной смеси наблюдается увеличение доли фракции кристаллитов <15 нм, доли фазы анатаза и рост величины  $S_{\text{уд}}$ . В случае, когда  $\text{NaCl}$  в синтезе не применялся, кристаллиты, слагающие агрегат, имеют в 2 раза больший средний диаметр (разброс частиц по размерам 30–60 нм) и менее развитый гидроксильно-гидратный покров. Состав агрегата: рутил – 68%, анатаз – 32%. В агрегате, полученном с использованием  $\text{NaCl}$ , зафиксировано наличие кавернозных участков, в микрополостях которых обнаруживаются длиннопризматические кристаллы. Поперечный размер кристаллов составляет 40–90 нм, длина – 300–700 нм. С ростом содержания хлорида натрия в исходной смеси количество кристаллов в микрополостях уменьшается.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания (тема № гос. рег. 124020200072-0).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукутцова Н.П., Постникова О.А., Пыкин А.А. и др. // Вестн. БГТУ им. В.Г. Шухова. 2015. № 3. С. 54.
2. Luévan-Hipólito E., Martínez-de la Cruz A. // Constr. Build. Mater. 2018. V. 174. P. 302. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.095>
3. Verma R., Singh S., Dalai M.K. et al. // Mater. Des. 2017. V. 133. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.042>

4. Кобомаева Н.С., Скороходова Т.С. // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. № 1. С. 13. <https://doi.org/10.15372/KhUR20190102>
5. Dudanov I.P., Vinogradov V.V., Chrisstop V.V. et al. // Res. Pract. Med. J. 2021. V. 8. № 1. P. 30. <https://doi.org/10.17709/2409-2231-2021-8-1-3>
6. Ремпель А.А., Валеева А.А. // Изв. АН. Сер. Хим. 2019. V. 68. № 12. С. 2163. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2685-y>
7. Бессуднова Е.В., Шикина Н.В., Исмагилов З.Р. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2014. Т. 7. С. 39.
8. Губарева Е.Н., Баскаков П.С., Строкова В.В. и др. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2019. № 48. С. 78.
9. Евсейчик М.А., Максимов С.Е., Хорошко Л.С. и др. // Журн. БГУ. Физика. 2023. № 2. С. 58.
10. Yang J., Mei S., Ferreira J.M.F. // Mater. Sci. Eng. C. 2001. V. 15. № 1–2. P. 183. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(01\)00274-0](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(01)00274-0)
11. Гаврилов А.И., Родионов И.А., Гаврилова Д.Ю. и др. // Докл. АН. 2012. Т. 444. № 5. С. 510.
12. Khomane R.B. // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 356. P. 369. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.12.048>
13. Sonawane R.S., Hegde S.G., Dongare M.K. // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 77. P. 744. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00138-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00138-4)
14. Kobayashi M., Petrykin V., Tomita K. et al. // J. Ceram. Soc. Jpn. (JCS-Japan). 2008. V. 116. P. 578. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.578>
15. Krivtsov I., Ilkaeva M., Avdin V. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 444. P. 87. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2014.12.044>
16. Гейнц Н.С., Воробьев Д.В., Корина Е.А. и др. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2021. Т. 13. № 2. С. 79. <https://doi.org/10.14529/chem210208>
17. Яминский И.В., Ахметова А.И., Курьяков В.Н. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 1221. <http://doi.org/10.31857/S0002337X20110172>
18. Mendonça V.R., Lopes O.F., Avansi W. Jr. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 17. P. 22998. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.345>
19. Montanhera M.A., Venancio R.H.D., Pereira É.A. et al. // Mater. Res. 2021. V. 24. P. 1. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0377>
20. Savinkina E.V., Obolenskaya L.N., Kuzmicheva G.M. et al. // J. Mater. Res. 2018. V. 33. № 10. P. 1422. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.52>
21. Nag M., Ghosh S., Rana R.K. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. P. 2881. <https://doi.org/10.1021/jz101137m>
22. Etacheri V., Seery M.K., Hinder S.J. et al. // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. P. 3744. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100301>
23. Kobayashi M., Kato H., Kakihana M. // Nanomater. Nanotechnol. (NAX). 2013. V. 3. № 1. P. 1.
24. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Пустовая Л.Е. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 84. <https://doi.org/10.1134/S0207401X19040022>
25. Ahn J.Y., Cheon H.K., Kim W.D. et al. // Chem. Eng. J. 2012. V. 188. P. 216. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.007>
26. Комаров В.С. // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. науку. 2014. № 1. С. 16.
27. Li N., An D., Yi Z. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 2. P. 2637. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.047>
28. Zhu J., Wang B., Jin P. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 92004. <https://doi.org/10.1039/C5RA18744C>
29. Liebertseder M., Wang D., Cavusoglu G. et al. // Nanoscale. 2021. V. 13. P. 2005. <https://doi.org/10.1039/d0nr08871d>
30. Liu R., Yang S., Wang F. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 3. P. 1537. <https://doi.org/10.1021/am201756m>
31. Raskó J., Kiss J. // Catal Lett. 2006. V. 111. № 1–2. P. 87. <https://doi.org/10.1007/s10562-006-0133-8>
32. Mino L., Spoto G., Ferrari A.M. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 43. P. 25016. <https://doi.org/doi.org/10.1021/jp507443k>
33. Shtyka O., Shatsila V., Ciesielski R. et al. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 1. <https://doi.org/10.3390/catal11010047>
34. Шишимаков А.Б., Корякова О.В., Микушина Ю.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 9. С. 1210. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14090207>
35. Wu J.-M. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 269. № 2. P. 347. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.05.023>
36. Shaporev V.P., Shestopalov O.V., Pitak I.V. // Sci. J. "ScienceRise". 2015. V. 1/2. P. 10.

# SYNTHESIS OF $\text{TiO}_2$ NANOPOWDER BY THERMAL DECOMPOSITION OF TITANIUM PEROXO COMPLEX IN THE PRESENCE OF $\text{NaCl}$ AS A TEMPLATE

A. B. Shishmakov<sup>a</sup>, Yu. V. Mikushina<sup>a,\*</sup>, O. V. Koryakova<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Postovsky Institute of Organic Synthesis,  
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, st. S. Kovalevskaya, d. 22/20, Ekaterinburg, 620108 Russia*  
*\*e-mail: Mikushina@ios.uran.ru*

Dispersed titanium dioxide was synthesized by thermal decomposition ( $700^\circ\text{C}$ ) of titanium peroxy complex in the presence of sodium chloride as a template at different precursor/template ratios. Its comparative analysis was carried out with titanium dioxide obtained in the absence of a template. Titanium dioxide is represented by two crystalline phases - anatase and rutile. It has been established that the presence of sodium chloride during the synthesis of nanodispersed  $\text{TiO}_2$  leads to the formation of an aggregate of spherical  $\text{TiO}_2$  crystallites with an average diameter of 19 nm. The dominant crystalline phase is anatase (>90%). With an increase in the  $\text{NaCl}$  content in the initial mixture, an increase in the proportion of the <15 nm crystallites fraction, an increase in the proportion of the anatase phase, and an increase in the  $S_{sp}$  value are observed.

*Keywords:* titanium dioxide, titanium peroxycomplexes, template synthesis, sodium chloride