

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТУБУЛЯРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ПРИ ВЫСОКОМ КОНТАКТНОМ ДАВЛЕНИИ

В. Б. Щербакова<sup>1</sup>, Т. В. Свиридова<sup>2\*</sup>, Д. В. Свиридов<sup>2</sup>

УДК 54.03:546.8:548.2+543.421/.424

<sup>1</sup> Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларусь, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: sviridova@bsu.by

(Поступила 4 июля 2023)

С использованием ИК-спектроскопии показано, что механизм образования тубуленов диоксида титана ( $TiO_2$ ) при механохимической активации гидратированного нанодисперсного  $TiO_2$  в условиях высокого контактного давления включает в себя стадию агрегации частиц  $TiO_2$  за счет образования мостиков  $Ti-O-Ti$ . В ходе дальнейшего механического воздействия происходит трансформация оксидных блоков в двумерные кристаллические структуры с образованием тубуленов.

**Ключевые слова:** механохимический синтез, диоксид титана, тубулены, ИК-спектроскопия.

*It is shown with the use of IR-spectroscopy that the mechanism behind tubulene  $TiO_2$  growing as the result of mechanochemical activation of nanosized hydrated titania under conditions of high contact pressure involves formation of  $Ti-O-Ti$  bridges followed by transformation of oxide blocks into two-dimension crystalline structures during the course of further mechanochemical activation yielding titania tubules.*

**Keywords:** mechanochemical synthesis, titanium dioxide, tubule, IR spectroscopy.

**Введение.** Диоксид титана ( $TiO_2$ ) анатазной модификации благодаря высокой фотоактивности и фотокоррозионной стабильности рассматривается в настоящее время в качестве основы для создания высокоэффективных самоочищающихся и самостерилизующихся фотокатализических материалов [1—4]. Большая глубина залегания края валентной зоны и высоколежащие энергетические уровни, соответствующие положению дна зоны проводимости  $TiO_2$ , обеспечивают эффективное протекание на его поверхности окислительных и восстановительных фотоиндуцированных процессов (в том числе с участием молекулярного кислорода), что приводит к образованию набора активных форм кислорода (гидроксильных радикалов, супероксид-ионов, пероксокоединений), способных обеспечить окислительную деструкцию соединений-ксенобиотиков и выполняющих роль мощного патофизиологического фактора [5, 6].

Среди морфологических форм  $TiO_2$  особый интерес представляют тубулены  $TiO_2$ , в которых обеспечиваются благоприятные условия как для поглощения актиничного излучения, так и для разделения фотогенерированных носителей заряда. Традиционным методом получения тубуленов  $TiO_2$  является трудоемкий гидротермальный синтез большой продолжительности [7], что ограничивает возможности практического использования фазовых образований такого рода в качестве фотокатализаторов. Ранее [8] было показано, что механохимическая активация  $TiO_2$ -фазы в условиях высоких контактных нагрузок, осуществляющаяся в режиме медленной прокатки шара-индентора по слою высококонцентрированной оксидной суспензии, обеспечивает эффективную трансформацию габитуса кристаллитов анатаза вплоть до формирования тубулярных структур. В отличие от классической механохимической активации с использованием механических мельниц [9] в данном случае не наблюдается паразитной перекристаллизации анатаза в нефотоактивные рутил или брукит.

### IR-SPECTROSCOPY INVESTIGATION OF MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF TUBULENE TITANIUM DIOXIDE AT HIGH CONTACT PRESSURE

V. B. Shcherbakova<sup>1</sup>, T. V. Sviridova<sup>2\*</sup>, D. V. Sviridov<sup>2</sup> (<sup>1</sup> A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; <sup>2</sup> Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: sviridova@bsu.by)

В настоящей работе с использованием ИК-спектроскопии исследован механизм морфологической реорганизации нанодисперсной  $\text{TiO}_2$ -фазы в условиях высоких контактных нагрузок.

**Эксперимент.** Золи  $\text{TiO}_2$  синтезированы путем контролируемого гидролиза тетрахлорида титана в водно-аммиачной среде в соответствии с методикой [10]. Полученные золи сушились при комнатной температуре и подвергались механохимической активации во влажном состоянии путем прокатывания по поверхности оксидного слоя металлического шара из стали ШХ15 в течение 30 и 90 мин со скоростью 1.7 см/с. Локальное давление в зоне контакта шарообразного индентора 39 МПа.

Электронно-микроскопические исследования проведены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO-1420 и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) LEO-906E (Carl Zeiss, Германия). ИК-спектры получены с использованием спектрометра Shimadzu IRTtracer 100 (Япония). Рентгенофазовый анализ выполнен с помощью рентгеновского дифрактометра PANalytical X'Pert PRO MRD (Нидерланды) с использованием  $\text{Cu}K\alpha$ -излучения. Для проведения термического анализа применен синхронный термический анализатор Netzsch STA 449 F3 Upiter (Германия).

**Результаты и их обсуждение.** По данным электронно-микроскопического исследования (рис. 1), средний размер частиц  $\text{TiO}_2$ -фазы, полученной методом аммиачного гидролиза, составлял 200 нм, причем частицы демонстрировали выраженную агрегационную активность. Рентгенофазовый анализ свидетельствует о том, что образующаяся при этом нанокристаллическая  $\text{TiO}_2$ -фаза представляет собой анатаз (рис. 2). Размер областей когерентного рассеяния, оцененный по уширению дифракционных пиков, составляет 3—4 нм, следовательно,  $\text{TiO}_2$ -частицы представляют собой агрегаты кристаллитов. Оксидная фаза сильно гидратирована, на поверхности  $\text{TiO}_2$ -частиц присутствует связанная вода, что видно из данных термогравиметрического исследования (рис. 3). Так, на кривых, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии, отчетливо проявляются эндотермический пик с экстремумом при 93 °C, соответствующий процессам удаления из фазы оксида физически сорбированной воды в количестве ~17.4 мас.%, а также два широких экзотермических пика с экстремумами при ~253 и ~377 °C. Положение последних пиков соответствует области завершения поликонденсационных процессов и начала перекристаллизации, связанной с оксалационной деградацией объемно и поверхностно локализованных гидроксильных групп в решетке оксида, сопровождающейся удалением воды в количестве 6.7 мас.%. Отсутствие экзотермических пиков в более высокотемпературной области свидетельствует о термостабильности полученной анатазной фазы без признаков перекристаллизации в рутильную модификацию вплоть до 600 °C.

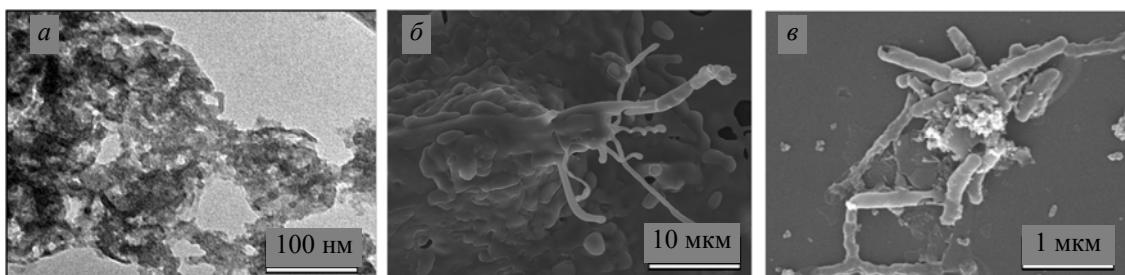


Рис. 1. ПЭМ- (а) и СЭМ-изображения (б, в)  $\text{TiO}_2$ -фаз до (а) и после (б, в) механохимической активации в течение 30 (б) и 90 мин (в)

Наличие большого количества воды, химически связанной с оксидом (в том числе в форме терминальных OH-групп), можно рассматривать в качестве основного фактора, обеспечивающего возможность габитусной трансформации  $\text{TiO}_2$ -фазы. Результатом выраженной склонности последней к участию в агрегационных процессах является формирование мультимикронных  $\text{TiO}_2$ -агрегатов в случае свежеприготовленных суспензий (рис. 1, а). Последующее механохимическое активирование в условиях высоких контактных нагрузок способствует трансформации мультимикронных агрегатов в протяженные усы с дальнейшим формированием тубулярных структур, что хорошо прослеживается на электронно-микроскопических изображениях (рис. 1). В процессы формирования тубулонов вовлекается подавляющая доля оксидной фазы и, следовательно, в случае действия высокого контактного давления имеет место преобладание рекристаллизационных процессов над агрегационными.

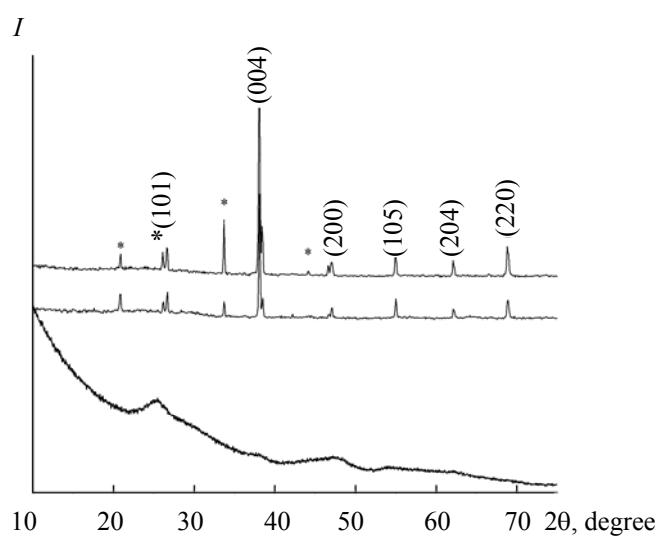


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы дисперсного  $\text{TiO}_2$ : свежесинтезированного (1), подвергнутого механохимической активации в течение 30 (2) и 90 мин (3); \* отмечены рефлексы, связанные с  $\text{NH}_4\text{Cl}$

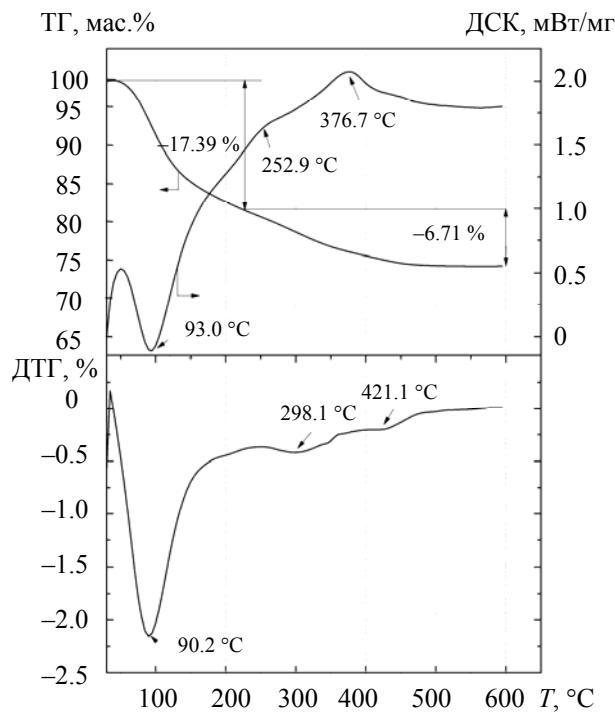


Рис. 3. Результаты термического анализа (термогравиметрии, дифференциальной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии) свежесинтезированного  $\text{TiO}_2$

Результаты рентгенографического исследования (рис. 2) свидетельствуют о том, что габитусные изменения в оксидной фазе в результате механохимического активирования при высоких контактных нагрузках, хотя и связаны с глубокой перестройкой оксидного каркаса, не приводят к радикальному изменению кристаллической структуры. Несмотря на то что дифрактограмма  $\text{TiO}_2$ -фазы, подвергнувшейся действию высокого механического давления, по-прежнему соответствует кристаллической структуре анатазной модификации, относительная интенсивность основных рефлексов, соответствующих кристаллографическим плоскостям [101], [200] и [004], меняется уже в течение первых 30 мин механохимического активирования и стабилизируется после 90-мин механического воздействия. Изменения относительной интенсивности рефлексов на дифрактограмме анатаза такого рода описаны

в [11—13] и соответствуют трансформации дисперсного  $\text{TiO}_2$  в тубулярные структуры. При этом общая кристаллическая структура анатаза сохраняется, а габитусная трансформация с образованием способных к сворачиванию двумерных ламелей  $\text{TiO}_2$  является результатом локальной переориентации агрегатов субмикронных размеров.

За масштабом структурных изменений в процессе механохимического воздействия в условиях высоких контактных нагрузок можно проследить по изменению рентгеновской дифрактограммы хлорида аммония, присутствующего в качестве примеси в продуктах аммиачного гидролиза тетрахлорида титана (на стадии синтеза ионы аммония играют роль стабилизатора  $\text{TiO}_2$ -мицелл в образующемся золе). Хлорид аммония, выступающий в роли составляющей сольватных оболочек оксидных мицелл, входит в состав свежесинтезированной фазы дисперсного  $\text{TiO}_2$  в аморфизированном состоянии и проявляется на рентгеновской дифрактограмме в виде характерного гало (рис. 2). Высвобождающиеся в процессе габитусной трансформации  $\text{TiO}_2$  катионы аммония и хлорид-анионы кристаллизуются в виде самостоятельной фазы хлорида аммония (на дифрактограмме образца после 30-мин механохимической активации появляются рефлексы  $20.8^\circ$ ,  $26.7^\circ$ ,  $33.7^\circ$ , соответствующие плоскостям [101], [200], [004]). При этом интенсивность рефлексов, соответствующих фазе кристаллического хлорида аммония, при дальнейшей механохимической активации возрастает (рис. 2). Таким образом, габитусные трансформации оксидного каркаса на первой стадии (в пределах первых 30 мин механохимической активации), связанные со структурным разупорядочением оксида, сопровождаются высвобождением хлорида аммония, а растущие в ходе дальнейшего механохимического воздействия протяженные  $\text{TiO}_2$ -агрегаты и ламели не требуют дополнительной стабилизации.

Механизм структурных изменений в процессе механохимического активирования детализирован с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектры дисперсного  $\text{TiO}_2$ , полученного в результате аммиачного гидролиза тетрахлорида титана (рис. 4), типичны для оксидных фаз, выращенных путем химического осаждения в водной среде. В спектрах такого рода традиционно выделяют три информативных участка: 2500—4000, 1100—2500 и 400—1250  $\text{cm}^{-1}$ .

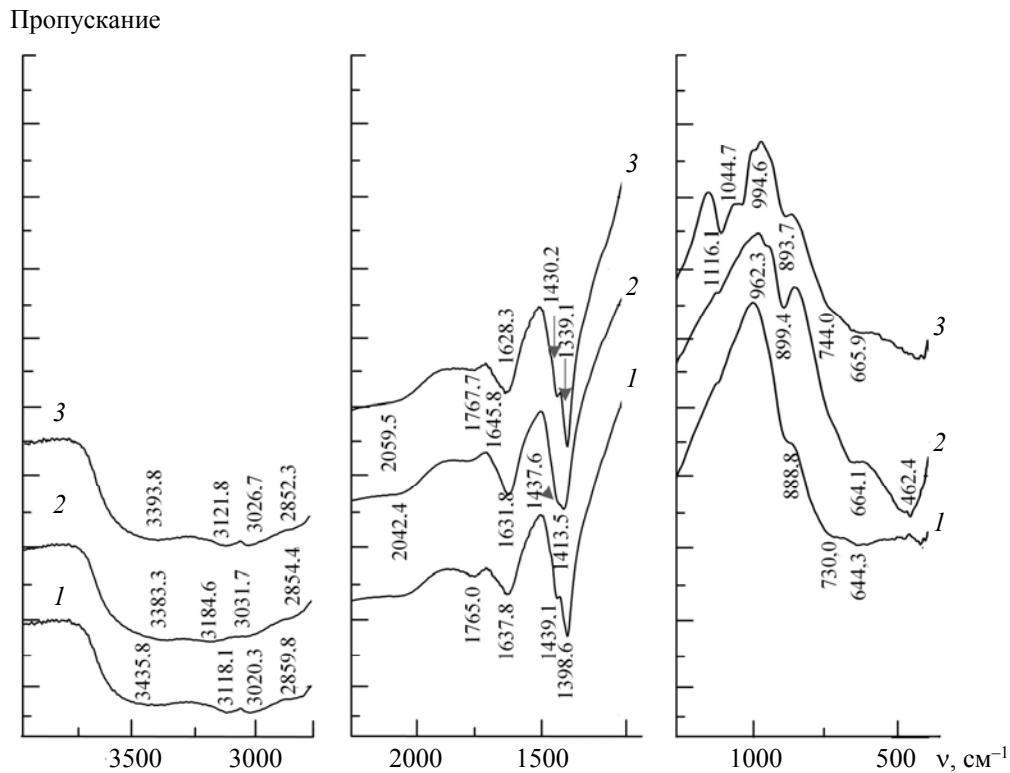


Рис. 4. ИК-спектры  $\text{TiO}_2$ -фазы, полученные до (1) и после механохимической активации в течение 30 (2) и 90 мин (3)

Разнообразие гидратных форм различной координации (молекулы воды, интеркалированные в межслоевое пространство оксидного каркаса, а также физически и химически связанные с оксидным каркасом) в сочетании с проявлениями терминальных OH-групп в области 3100—3500 см<sup>-1</sup> обеспечивают формирование в указанном спектральном диапазоне набора плохо разрешенных полос. Кроме того, в ходе механохимического активирования наблюдается трансформация полосы поглощения в области 3390—3440 см<sup>-1</sup>, соответствующей, согласно [14—17], колебаниям слабоэнергетических связей (Ti—OH···O—H) между молекулами воды, поверхностно сорбированными оксидным каркасом, и OH-группами анатаза. При сохранении общей интенсивности указанной полосы с ростом продолжительности процесса механического активирования наблюдается ее постепенный сдвиг в область более высоких волновых чисел, что указывает на рост энергии взаимодействия (табл. 1).

**Таблица 1. Характерные частоты колебаний в ИК-спектре TiO<sub>2</sub>-фазы (свежесинтезированной и подвергнутой механохимическому активированию)**

Отнесение линий в ИК-спектре	TiO <sub>2</sub> свежесинтезированный, см <sup>-1</sup>	TiO <sub>2</sub> , подвергнутый механохимической активации (30 мин), см <sup>-1</sup>	TiO <sub>2</sub> , подвергнутый механохимической активации (90 мин), см <sup>-1</sup>
δ (TiOH)	—	1125.8 (плечо)	1116.1
ν (TiO)	—	—	1044.7 (плечо)
	—	962.3	994.6
	730.0	—	744.0
ν (Ti—O—Ti)	644.3	664.1	665.9
	888.8	899.4	893.7
δ (Ti—O—Ti)	429.9	462.4	458.9
δ (НОН)	1637.8	1631.8	1645.8
	3435.8	3383.3	1628.3
Ti—OH···O—H			3393.8

В области 1100—2500 см<sup>-1</sup> проявляются деформационные колебания терминальных OH-групп (1100—1200 см<sup>-1</sup>), а интенсивные полосы в области 1620—1650 см<sup>-1</sup> соответствуют деформационным колебаниям молекул воды, слабо связанных с оксидным каркасом. Рост продолжительности механического воздействия в условиях высоких контактных нагрузок вызывает не только увеличение интенсивности соответствующей полосы поглощения, но и в случае оксидной фазы, подвергнутой 90-мин механохимическому воздействию, раздвоение полосы на две компоненты сопоставимой интенсивности, что указывает на разнообразие локальных взаимодействий молекул воды с поверхностью оксида в процессе механохимического воздействия. Последнее, как можно предположить, является следствием увеличения количества поверхностных OH-групп, непосредственно связанных с оксидным каркасом, о чем свидетельствует постепенный рост интенсивности полосы ~1120 см<sup>-1</sup> с увеличением продолжительности механохимического воздействия.

В ходе механохимического активирования ИК-спектр претерпевает существенные изменения в области 400—1100 см<sup>-1</sup>, где проявляются колебания связей в оксидном каркасе (рис. 4). Анализ указанной части спектра (см. табл. 1) позволяет сделать вывод, что продолжительное механическое воздействие на высококонцентрированную оксидную суспензию приводит к многообразию связей между кристаллическими ячейками объемно-структурированного анатаза (полосы в области 640—1050 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным колебаниям связи Ti—O в объеме оксидного каркаса [15]); при этом механохимическое активирование вначале сопровождается ростом числа мостиковых связей Ti—O—Ti, количество которых снижается после механохимического активирования в течение >30 мин (рис. 4).

Таким образом, в основе механизма роста тубулярных структур TiO<sub>2</sub> в условиях высоких контактных нагрузок лежит структурная перестройка оксидного каркаса с сохранением первичного окружения, которая существенно затрагивает вторичное окружение (в том числе на уровне мицеллярных оболочек оксидных частиц). Механохимическая активация при высоких контактных нагрузках вызывает трансформацию сорбционных слоев оксидных мицелл, активирует поверхностные вза-

имодействия с молекулами воды, стимулируя формирование большого количества мостиковых связей. Это способствует трансформации оксидных блоков с построением двумерных кристаллических структур, способных образовывать тубулены, что сопровождается переходом части оловых связей в оксолевые, а мостиковых структур в домены, которые характерны для фазы высокозакристаллизованного анатаза.

**Заключение.** Установлено, что процесс образования тубуленов  $\text{TiO}_2$  при механохимической активации гидратированного нанодисперсного оксида в условиях высоких локальных механических нагрузок протекает через стадию формирования мостиков  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ , связывающих отдельные наночастицы, с образованием при дальнейшем механическом воздействии кристаллического анатаза тубулярной морфологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X21-025).

- [1] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk. Surf. Sci. Rep., **63**, N 12 (2008) 515—582
- [2] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann. Chem. Rev., **95**, N 1 (1995) 69—96
- [3] T. V. Sviridova, L. Y. Sadovskaya, E. A. Konstantinova, N. A. Belyasova, A. I. Kokorin, D. V. Sviridov. Catal. Lett., **149** (2019) 1147—1153
- [4] M. A. Henderson. Surf. Sci. Rep., **66**, N 6-7 (2011) 185—297
- [5] K. Sunada, T. Watanabe, K. Hashimoto. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **156**, N 1—3 (2003) 227—233
- [6] T. Tong, A. Shereef, J. Wu, C. T. T. Binh, J. J. Kelly, J. F. Gaillard, K. A. Gray. Environ. Sci. Technol., **47**, N 21 (2013) 12486—12495
- [7] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. Adv. Mater., **11**, N 15 (1999) 1307—1311
- [8] T. Friscic, C. Moitillo, Y. M. Titi. Angew. Chem., **132**, N 3 (2020) 1018—1029
- [9] А. И. Кокорин, Т. В. Свиридова, И. В. Колбанев, Л. Ю. Садовская, Е. Н. Дегтярев, Г. А. Воробьева, А. Н. Стрелецкий, Д. В. Свиридов. Хим. физика, **37**, № 4 (2018) 100—106
- [10] T. V. Sviridova, L. Yu. Sadovskaya, E. M. Shchukina, A. S. Logvinovich, D. G. Shchukin, D. V. Sviridov. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **327** (2016) 44—50
- [11] W. Wang, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, Q. Wang, E. C. Dickey. J. Mater. Res., **19**, N 2 (2004) 417—422
- [12] S. P. Albu, H. Tsuchiya, S. Fujimoto, P. Schmuki. Eur. J. Inorg. Chem., N 27 (2010) 4351—4356
- [13] S. Bauer, A. Pittrof, H. Tsuchiya, P. Schmuki. Electrochem. Comm., **13**, N 6 (2011) 538—541
- [14] P. A. Connor, K. D. Dobson, A. J. McQuillan. Langmuir, **15**, N 7 (1999) 2402—2408
- [15] D. A. Panayotov, J. T. Yates Jr. Chem. Phys. Lett., **410**, N 1—3 (2005) 11—17
- [16] M. M. Mohamed, T. M. Salama, T. Yamaguchi. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., **207**, N 1—3 (2002) 25—32
- [17] Л. С. Лунин, М. Л. Лунина, А. А. Кравцов, И. А. Сысоев, А. В. Блинов. ФТП, **50**, № 9 (2016) 1253—1257