

УДК 544.032.7

**Шама Марина Сергеевна, Кравцов Александр Александрович,
Блинов Андрей Владимирович, Ясная Мария Анатольевна,
Селеменова Дарья Геннадиевна**

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТА TiO_2 – Ag

Золь-гель методом синтезированы наночастицы оксида титана и наноккомпозиты с серебром на основе TiO_2 при различных значениях pH реакционной среды. Произведено исследование структурных и оптических свойств полученных материалов методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и спектроскопии диффузного отражения света. Выявлена зависимость ширины запрещенной зоны композитов и TiO_2 от температуры прокаливания образцов и pH среды синтеза.

Ключевые слова: диоксид титана, наночастицы TiO_2 , наноккомпозит TiO_2 – Ag, золь-гель технология, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, спектроскопия диффузного отражения света, плазмонный резонанс, оптические свойства.

**Marina Shama, Alexander Kravtsov, Andrey Blinov, Maria Jasnaja,
Daria Selemeneva**

SYNTHESIS AND STUDYING OF STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF TiO_2 – Ag NANOCOMPOSITE

Nanoparticles of titanium oxide and nanocomposites based on it were synthesized by the sol-gel method for different values of pH range. Structure and optical properties of the obtained materials were studied by IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis and diffuse reflectance spectroscopy. Revealed dependence of the band gap of TiO_2 composites from calcination temperature and pH of the synthesis.

Key words: titanium dioxide nanoparticles TiO_2 , nanocomposite TiO_2 – Ag, sol-gel technology, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, diffuse reflectance spectroscopy of light, plasmon resonance, optical properties.

На протяжении многих лет оксид титана активно использовался в различных отраслях промышленности – преимущественно в качестве белого пигмента. Однако современные методы исследования позволили провести более тщательный анализ его свойств. В результате появилось огромное количество разработок, базирующихся на оксиде титана. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам данный материал находит практическое применение в самых разных сферах, включающих электронику, медицину, энергетику, экологию и многие другие [1–4].

Современные исследования свойств и применений TiO_2 не ограничиваются возможностями использования только чистого диоксида титана. Характеристики материалов и устройств можно усовершенствовать, модифицируя материал с помощью различных добавок. Такой подход реализуется в рамках популярного в последнее время направления – создания композиционных наноматериалов. Золь-гель способ, основанный на фундаментальных закономерностях формирования коллоидных систем, является одним из способов получения наноккомпозитов. Данный метод позволяет не только получать частицы с размерами в пределах от единиц до десятков нанометров, но и регулировать их размеры и свойства [5].

Таким образом, проблема синтеза оксида титана и композитов на его основе золь-гель методом и исследование их свойств является актуальной на сегодняшний день.

По результатам анализа литературных данных и предварительных экспериментов по оптимизации синтеза, была разработана методика синтеза наноразмерного TiO_2 и наноккомпозита TiO_2 – Ag.

Для синтеза наноккомпозита TiO_2 – Ag использовались следующие реактивы: тетраизопропилат титана ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) – х. ч., спирт изопропиловый абсолютный ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) – х. ч., аммиак вод-

ный, 25 % ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – ч. д. а., кислота азотная, 56 % (HNO_3) – ч. д. а., натрия гидроокись (NaOH) – х. ч. серебро азотнокислое (AgNO_3) – х. ч., натрия боргидрид (NaBH_4) – о. с. ч., вода дистиллированная.

Синтез образцов проводился при различных значениях pH среды и состоял из следующих основных стадий:

- 1) приготовление исходных растворов;
- 2) синтез золя TiO_2 ;
- 3) перевод золя в гель;
- 4) отмывка полученного геля путем центрифугирования;
- 5) сушка геля при заданной температуре.

В качестве титансодержащего прекурсора для получения всех видов образцов использовали тетраизопропилат титана $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Ti}$. Синтез проводился в среде изопропилового спирта ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$). Состав исходного раствора в обоих случаях был одинаков, однако соотношение $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Ti} : \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ отличалось при синтезе гелей в кислой и щелочной среде. Для получения гелей TiO_2 в условиях кислой среды использовались более разбавленные растворы. В данном случае для поддержания $\text{pH} < 7$ использовалась азотная кислота. В кислой среде были получены устойчивые прозрачные гели светло-желтого цвета. При синтезе гелей TiO_2 в щелочной среде использовали раствор осаждения, содержащий гидроксид натрия (NaOH) и аммиак водный ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) для поддержания значения $\text{pH} > 7$. Полученные гели обладали кремообразной консистенцией и имели молочно-белый цвет.

После завершения гелеобразования образцы промывались и просушивались.

Синтез композита $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$ проходил аналогично синтезу гелей TiO_2 , однако состав осадителей был изменен. В качестве источника Ag при получении гелей в кислой среде использовали нитрат серебра (AgNO_3), а в щелочной среде – аммиачный комплекс серебра ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$). Ag на поверхности TiO_2 восстанавливали боргидридом натрия (NaBH_4), который предварительно растворяли в исходном растворе $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Ti}$. Концентрацию серебросодержащего прекурсора варьировали от 0,01 до 0,1 моль/дм³. В зависимости от концентрации серебра наблюдали изменение интенсивности окраски.

Полученные гели промывались и просушивались при различных температурах. При прокаливании при температурах от 450 до 850 °C наблюдалось уменьшение интенсивности окраски порошка.

Структура и фазовый состав образцов TiO_2 и $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$ исследовались методом рентгенофазового анализа. В образцах $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$ содержится менее 3 % Ag (0,216 – 2,16 % Ag в случае $\text{pH} < 7$; 0,108 – 1,08 % Ag в случае $\text{pH} > 7$), поэтому характеристические пики Ag отсутствуют на дифрактограммах.

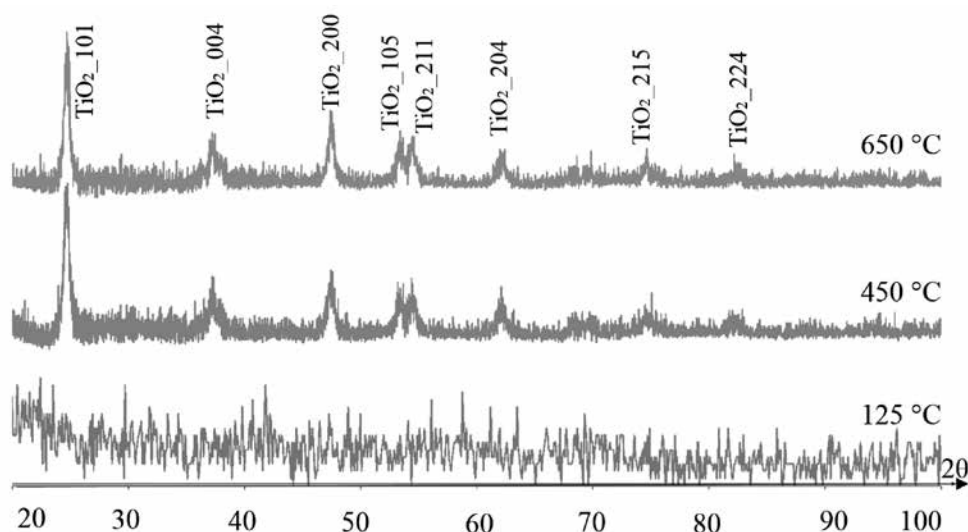


Рис. 1. Дифрактограммы образцов TiO_2 , высушенных при температурах 125, 450 и 650 °C

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов TiO_2 , полученных при $\text{pH} < 7$ и прокаленных при температуре 125 °С, 450 °С и 650 °С. При температуре 125 °С образец имеет аморфную структуру, что видно по малоинтенсивным и уширенным пикам. С повышением температуры прокаливания повышается и кристалличность образцов. Пики дифрактограмм образцов, прокаленных при более высокой температуре, интенсивные и ярко выраженные.

Анализ данных показал, что на дифрактограммах TiO_2 , $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$, прокаленных при температурах 450 °С и 650 °С, присутствуют все пики, характерные для тетрагональной сингонии TiO_2 , представленной модификацией анатаза.

Для получения информации о структуре гелей TiO_2 и $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$, синтезированных при различных pH среды, образцы были исследованы методом ИК-спектроскопии.

На рис. 2 представлены ИК-спектры образцов TiO_2 , полученных при $\text{pH} < 7$ и $\text{pH} > 7$ и просушенных при температуре 125 °С. Данные образцы характеризуются одинаковым набором максимумов полос поглощения. Расшифровка ИК-спектров приведена в таблице 1.

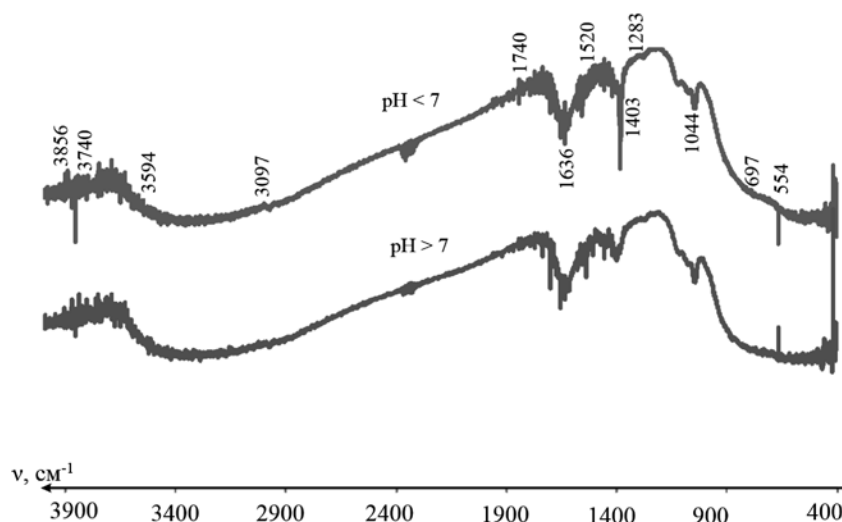


Рис. 2. ИК-спектр образцов TiO_2 , синтезированного в кислой и щелочной среде

Таблица 1

Расшифровка ИК-спектров TiO_2

№ п/п	ν , см ⁻¹	Валентные колебания	Деформационные колебания
1	697–554	$\nu(\text{TiO})$	–
2	911 – 554	$\nu(\text{TiO})$	–
3	1044	–	$\delta(\text{TiOH})$
4	1283	–	$\delta(\text{TiOH})$
5	1403	–	$\delta(\text{Ti-O(H)-Ti})$
6	1520	–	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
7	1656	–	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
8	1740	–	$\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$
9	3594 – 2990	$\nu(\text{OH})$	–
10	3594 – 3097	$\nu(\text{OH})$	–
11	3856 – 3740	$\nu(\text{OH})$	–

Аналогичный набор максимумов наблюдается в ИК-спектрах $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$ с различной концентрацией Ag, синтезированных при различных pH среды.

Наличие в ИК-спектрах максимумов поглощения, соответствующих валентным колебаниям OH-групп, а также деформационным колебаниям связанной воды и ионов H_3O^+ , говорит о том, что при просушивании образцов при температуре 125°C была удалена лишь часть воды. В области поглощения $\nu(\text{OH})$ колебаний присутствует несколько максимумов, что может быть обусловлено присутствием в структуре образцов как участвующих, так и не участвующих в водородном связывании концевых OH-групп. Их наличие объясняется присутствием неразложившихся гидроксидов титана. Область поглощения $\delta(\text{H}_2\text{O})$ также характеризуется несколькими максимумами, указывающими на разнообразие энергии взаимодействия воды с элементами структуры гидратированного диоксида титана, то есть присутствием в образцах как химически, так и физически связанной воды [6].

Методом спектроскопии диффузного отражения света исследовались образцы TiO_2 и $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$, полученные при различных значениях pH среды и прокаленные при температуре 450°C и 650°C .

На рис. 3 представлены спектры диффузного отражения образцов TiO_2 и $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$, прокаленных при температуре 650°C ($\text{pH} < 7$).

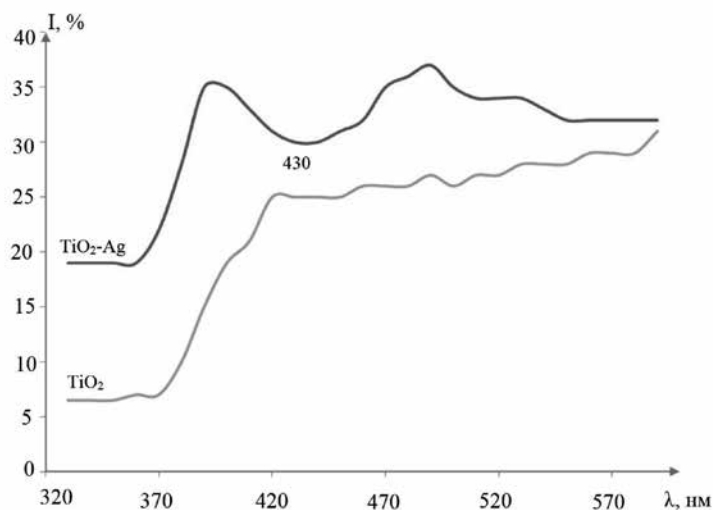


Рис. 3. Спектры диффузного отражения образцов TiO_2 и $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$, прокаленных при температуре 650°C

На спектре диффузного отражения $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$ наблюдается ярко выраженный минимум отражения при $\lambda = 430$ нм, что соответствует пику плазмонного резонанса наноразмерного серебра. Данный факт подтверждает, что серебро в композите $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$ находится в наноразмерном виде.

Подобные пики плазмонного резонанса наблюдаются на спектрах диффузного отражения всех исследуемых образцов $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$. Из рис. 4 видно, что в случае композита $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$, полученного при $\text{pH} > 7$, имеет место два минимума – в точке $\lambda = 420$ нм и $\lambda = 490$ нм. Это связано с тем, что наночастицы Ag в составе композита предположительно имеют несферическую форму, поэтому у них наблюдается продольный и поперечный плазмонный резонанс.

В дальнейшем спектры диффузного отражения использовались для расчета значений ширины запрещенной зоны TiO_2 в исследуемых образцах. Расчет проводился по формуле [7]:

$$E_g = hc/\lambda e$$

где E_g – ширина запрещенной зоны, эВ; h – постоянная Планка ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж/с); c – скорость света в вакууме ($c = 3 \cdot 10^8$ м/с); e – заряд электрона ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл); λ – длина волны, получаемая из спектра диффузного отражения.

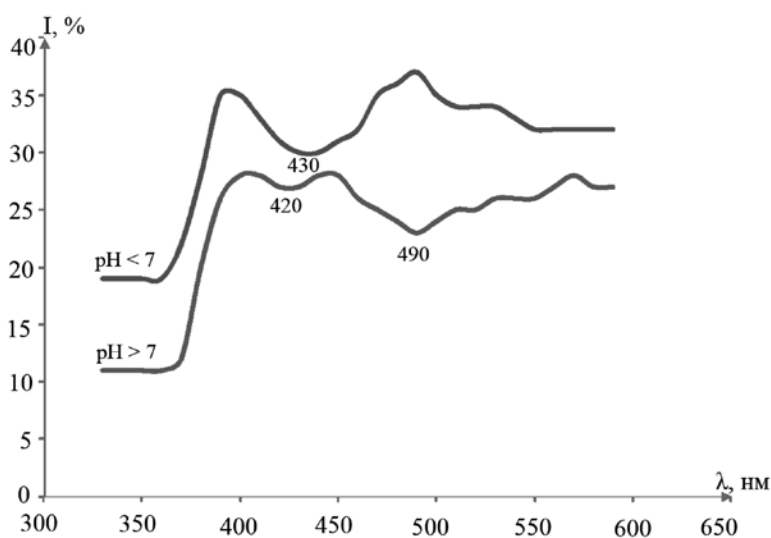


Рис. 4. Спектры диффузного отражения образцов $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$, синтезированных при различных pH среды

Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны представлены в таблице 2.

Таблица 2

Значения ширины запрещенной зоны TiO_2 в образцах TiO_2 и $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$, полученных при различных условиях

pH среды	Тип образца	Температура прокаливания, °C	Ширина запрещенной зоны E_g , эВ
pH < 7	TiO_2	450	3,55
		650	3,35
	$\text{TiO}_2 - \text{Ag}$	450	3,45
		650	3,35
pH > 7	$\text{TiO}_2 - \text{Ag}$	450	3,50
			3,45

Как видно из расчета, ширина запрещенной зоны TiO_2 в образцах, прокаленных при температурах 450–650 °C составляет от 3,35 до 3,55 эВ, что значительно превышает справочное значение ширины запрещенной зоны для массивного TiO_2 , которое составляет 3–3,2 эВ [8]. Это свидетельствует о нахождении TiO_2 в наноразмерном состоянии. При увеличении температуры прокаливания уменьшается ширина запрещенной зоны. Известно, что ширина запрещенной зоны обратно пропорциональна диаметру частиц, следовательно, при повышении температуры прокаливания, происходит увеличение размеров частиц вследствие их спекания.

Таким образом, определены оптимальные условия синтеза TiO_2 и $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$ методом золь-гель технологии при различных значениях pH среды.

При увеличении температуры прокаливания происходит повышение кристалличности образцов. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о присутствии TiO_2 с тетрагональной сингонией модификации анатаза в образцах TiO_2 и $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$, прокаленных при температурах 450 °C и 650 °C. Характеристические пики серебра отсутствуют на дифрактограммах, так как его содержание в образцах ниже порога чувствительности прибора.

Анализ ИК-спектров говорит о том, что при просушивании гелей при температуре 125 °С удаляется лишь малая часть воды. В структуре образцов присутствует как физически, так и химически связанная вода и гидроксид титана, температура разложения которого составляет порядка 350 °С.

На спектрах диффузного отражения нанокompозитов TiO_2 – Ag наблюдается ярко выраженный минимум отражения при длинах волн, соответствующих пику плазмонного резонанса наноразмерного серебра. Данный факт подтверждает, что серебро в композите TiO_2 – Ag находится в наноразмерном виде.

Ширина запрещенной зоны TiO_2 в образцах, прокаленных при температурах 450–650 °С составляет от 3,35 до 3,55 эВ, что значительно превышает справочное значение ширины запрещенной зоны для массивного TiO_2 ($E_g(\text{TiO}_2) = 3\text{--}3,2$ эВ). Это свидетельствует о нахождении TiO_2 в наноразмерном состоянии.

Литература

1. Колесник И. В. Мезопористые материалы на основе диоксида титана: автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.21; 02.00.01 / И. В. Колесник. М., 2010. 27 с.
2. Герасименко Ю. В., Логачева В. А., Ховив А. М. Синтез и свойства тонких пленок диоксида титана // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 2. С. 113–118.
3. Дронов А. А. Исследование и разработка технологий создания фотоэлектродов на основе наноструктурированного оксида титана: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.27.06 / А. А. Дронов. М., 2012. 22 с.
4. Кузьмичева Г. М. Получение, характеристика и свойства наноразмерных модификаций диоксида титана со структурами анатаза и η - TiO_2 // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 913–918.
5. Основы золь-гель технологии нанокompозитов: монография / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2007. 156 с.
6. ИК-спектр гидратированного диоксида титана / А. В. Кострикин [и др.] // Университет им. В. И. Вернадского. 2007. № 2 (8). С. 181–186.
7. Тауц Я. Оптические свойства полупроводников. М.: Мир, 1967. 74 с.
8. Чибисов А. Н., Бизюк А. О. Электронная структура наночастиц диоксида титана // Вестник Амурского государственного университета. 2008. Вып. 43. С. 22–23.