

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

*Институт химии*

*Кафедра химии твердого тела*

Направление подготовки *Химия*

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

Синтез и изучение строения тонких мезопористых плёнок диоксида титана на кремнии, полученных методом золь-гель синтеза

Студент 4-го курса

**Гасанов Тимур Надирович**

Уровень/ступень образования:

бакалавриат

Заведующий кафедрой:

*д.х.н., профессор И.В. Мурин*

Научные руководители:

*д.х.н., профессор Смирнов В.М.*

*аспирант Миронов В.С.*

Санкт-Петербург

2017 г.

## Оглавление

Введение.....	4
1. Литературный обзор.....	5
1.1. Методы синтеза высокодисперсных оксидных материалов с заданной структурой.....	5
1.1.1. Золь-гель процессы.....	7
1.1.2. Гидролиз алкоголятов металлов.....	10
1.1.3. Гидролиз неорганических солей и комплексов титана.....	15
1.1.4. Темплатный синтез.....	18
1.1.5. Темплатный синтез мезопористого $TiO_2$ .....	21
1.1.6. Анодное окисление металлического титана.....	22
1.1.7. Нанесение покрытий на плоские подложки с помощью dip-coating.....	25
1.2. Свойства $TiO_2$ .....	28
1.2.1. Кристаллическая структура $TiO_2$ .....	28
1.2.2. Термодинамическая стабильность полиморфных модификаций $TiO_2$ .....	29
1.2.3. Полупроводниковые свойства $TiO_2$ .....	30
1.2.4. Применение мезопористого диоксида титана.....	32
1.2.5. Заключение по литературному обзору.....	36
2. Экспериментальная часть.....	38
2.1. Синтетические методы.....	38
2.1.1. Исходные вещества.....	38
2.1.2. Методика приготовления золя.....	38
2.2. Аналитические методы.....	38
2.2.1. Рентгенофазовый анализ.....	38
2.2.2. Растровая электронная микроскопия.....	42
2.2.3. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота.....	42

2.2.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	44
2.2.5. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.....	45
3. Результаты и их обсуждение.....	48
3.1. Синтез тонких мезопористых плёнок $TiO_2$ .....	48
3.1.1. Проведение процесса dip-coating на кремнии.....	48
3.1.2. Подготовка кремниевой подложки.....	48
3.1.3. Получения раствора золя.....	48
3.1.4. Получение покрытия $TiO_2$ на поверхности кремния методом dip-coating.....	50
3.1.5. Получение ксерогелей.....	50
3.2. Исследование мезопористых плёнок $TiO_2$ .....	52
Выводы.....	63
Список использованной литературы.....	64

## Введение

Создание новых, а также улучшение характеристик уже существующих материалов является важнейшей задачей материаловедения на сегодняшний день. Возрастающий темп развития технологии и науки требует создания новых материалов с высокими эксплуатационными свойствами, обладающими уникальными физическими и химическими характеристиками.

На данный момент одним из наиболее востребованных перспективных материалов является диоксид титана. Объясняется это прежде всего хорошим сочетанием физических и химических свойств данного материала. Особый интерес представляют наноструктурированные материалы на основе  $TiO_2$  – тонкие плёнки и наночастицы. Область практического применения  $TiO_2$  очень широка. Диоксид титана и материалы на его основе могут быть использованы в различных областях науки и техники: от создания новых солнечных элементов до использования в качестве фотокатализаторов при очистке сточных вод, от создания новых способов доставки лекарств к больным клеткам до использования в качестве белого пигмента при приготовлении высококачественных красок.

Существует большое количество способов получения наноразмерных частиц диоксида титана, но самым удобным и часто используемым является золь-гель метод.

Изучение литературных источников показало, что систематического исследования на выявление закономерностей концентрации и молекулярной массы темплата полиэтиленгликоля на удельную площадь поверхности и распределение пор по размерам не проводилось. В соответствии с этим в данной работе были сформулирована следующая основная цель:

Синтез титанкислородных мезопористых пленок на поверхности кремния, изучение влияния концентрации и молекулярной массы темплата (ПЭГ) на строение плёнок, а также изучение их химического состава и строения.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Разработка методики получения плёнок  $TiO_2$  с различным диаметром пор с помощью золь-гель метода синтеза из изопропоксида титана.
2. Изучение влияния концентрации и молекулярной массы темплата на распределение частиц по размерам и удельную площадь поверхности.
3. Исследование физико-химических свойства синтезированных плёнок  $TiO_2$  различными физико-химическими методами исследования. Определение диаметра пор, толщины плёнки, химического состава и кристаллического строения полученной плёнки с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭРС), растровой электронной микроскопии (РЭМ), методом капиллярной конденсации азота.

## 1. Литературный обзор

### 1.1. Методы синтеза высокодисперсных оксидных материалов с заданной структурой.

К настоящему времени разработано большое количество методов, руководствуясь которыми можно получать различные наноматериалы постоянного состава с определёнными заданными свойствами. Классифицировать методы можно по разному [1]. Образование и формирование наноразмерных структур может происходить в ходе различных процессов, которые принято классифицировать по типу формирования наноструктур: подход «снизу-вверх» и подход «сверху-вниз». Первый подход основан на измельчении частиц до наноразмеров. Второй подход характеризуется ростом или сборкой наночастиц из отдельных атомов. К первой группе относятся методы: механический помол, сонохимия, удаление компонента из гетерогенной системы. Ко второй – золь-гель метод, гидротермальный синтез, синтез в нанореакторах, лазерное испарение, испарение в электрической дуге, синтез из сверхкритических растворов, осаждение из газовой фазы и др.

Также можно классифицировать методы синтеза по способу получения и стабилизации наночастиц, а именно: физические, химические, физико-химические и механические. Примерами химических методов могут служить золь-гель синтез, синтез в мицеллах, химическое осаждение из газовой фазы, удаление одного из компонентов гетерогенной системы. К физическим методам можно отнести воздействия микроволновым излучением, ультразвуком, температурой и др. Чисто физические методы воздействия не предполагают образования новых соединений из соединений-предшественников в ходе химических реакций, хотя новые химические связи при формировании наноструктур образуются. В качестве примеров можно привести метод молекулярно-лучевой эпитаксии и различные способы испарения с контролем роста в инертной атмосфере и последующей стабилизацией наночастиц.

Также к физическим методам получения можно отнести различные виды литографии [2], с помощью которых на сегодняшний день можно получать полупроводниковые транзисторы размером около 32 нм. Эта область интенсивно

развивается в связи с тенденцией к уменьшению размеров элементов электронных схем. Литография является примером подхода «сверху-вниз» и является наиболее надёжным методом для создания элементов памяти компьютеров и электронных схем, так как позволяет с высокой точностью контролировать размер и расположение всех элементов в электронно-вычислительных устройствах.

Методы сольвотермального синтеза, синтеза в сверхкритических растворителях, пиролиза аэрозолей и большинство методов роста наночастиц или плёнок из газовой фазы, роста наноструктур по механизму пар-жидкость-кристалл относят к промежуточной группе физико-химических методов, потому что протекание химических реакций происходит за счёт физического воздействия на химический процесс.

Другим примером подхода «сверху-вниз» является механический помол и механохимический синтез. Помол широко используется для измельчения частиц, но конечный размер часто находится в субмикронном (100-1000 нм) диапазоне и с помощью механического воздействия можно получать новые соединения, получение которых с помощью обычных методов затруднено. Все эти методы в разной мере позволяют контролировать размер частиц и фазовый состав получаемых оксидов путем варьирования условий проведения синтеза. В то же время, для того, чтобы контролировать пористую структуру оксидных материалов, применяют специальные подходы, среди которых наибольший интерес представляют темплатный метод синтеза с использованием поверхностно-активных веществ в качестве структурообразующих добавок и анодное окисление металлов. Последние позволяют получать поры заданной формы и контролировать их размер в широких пределах от нескольких до сотен нм.

### **1.1.1 Золь-гель процессы. Золь-гель метод получения наноматериалов**

Традиционно под термином “золь-гель метод” понимают совокупность стадий, включающих приготовление раствора прекурсора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель за счет процессов гидролиза и конденсации, последующую старение золя, высушивание и термообработку продуктов [3]. Однако, в последнее время этот термин часто используется для обозначения

процессов, в которых отсутствует одна из этих стадий. Свойства получаемого оксидного материала оказываются очень чувствительными к условиям проведения процесса на всех его стадиях. Под золями понимаются высокодисперсные коллоидные системы, которые представлены мельчайшими частицами коллоидных размеров, равномерно распределенными в дисперсионных средах. Под гелем можно понимать композиционный материал, в состав которого входят взаимопроникающие твёрдая и жидкая фазы. Золь переходит в гель по мере своего «созревания» или старения, во время которого происходит агрегация частиц, ведущая впоследствии к образованию трёхмерной структуры геля.

Обычно в процессе золь-гель метода происходит образование металлооксополимерных цепей, составных частей золя или геля из растворимых полигидроксикомплексов, образующихся в результате гидролиза металлоорганических комплексных или неорганических соединений. Образующиеся гидратированные оксиды очень активны. Их разрушение происходит при весьма низких температурах и сопровождается образованием кристаллических или аморфных осадков с небольшим размером частиц (до 10 нм) и развитой площадью поверхности. При образовании зольей распределение размеров наночастиц определяется временем проведения реакции и температурой, поддерживаемой в растворе. Систематический контроль таких параметров реакции, как время, температура, концентрация и состав химических реагентов, среда проведения реакции, позволяет контролировать размер и форму образующихся наночастиц, что является очень важной научной и технологической задачей.

Для получения зольей используют диспергационные и конденсационные методы. Первые включают механические способы, с помощью которых происходит преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии в процессе диспергирования при одновременном совершении внешней механической работы над системой. В лабораторных и промышленных условиях используются планетарные шаровые и вибрмельницы. Более высокой точности в процессе диспергирования можно добиться с помощью дезинтегратора. Также используются ультразвуковые и электродинамические методы. Золи



труднорастворимых оксидов часто получают, проводя пептизацию с помощью стабилизирующих анионов  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ . Диоксид титана относится к таковым.

Конденсационные методы получения золя - это физические методы, основанные на конденсации пара, замене растворителя или изменении растворимости с температурой, и химические, основанные на конденсации новой фазы, возникающей при химической реакции. Для получения золя необходимо, чтобы одновременно возникло множество центров конденсации или зародышей новой фазы.

Классический вариант золь-гель метода позволяет наделять получаемые материалы определённым рядом свойств: химическая однородность получаемых продуктов, относительно низкая температура термообработки, продолжительность термообработки, возможность влиять на размер частиц и их структуру на различных стадиях синтеза [4]. Также благодаря механическим свойствам золь-гелей можно их применять для получения волокон, плёнок, композитов путём нанесения золя на подложку или пропиткой пористого материала. Золь-гель процесс достаточно легко проводить в лабораторных условиях, так как он не требует наличия дорогостоящей аппаратуры. Золь-гель метод имеет свои преимущества и недостатки. Например, нельзя получить монодисперсные частицы, двумерные и одномерные структуры с контролируемыми параметрами анизотропии, пространственно-упорядоченные структуры, составленные из наночастиц, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга и др. Получение данных систем затруднено из-за химического взаимодействия молекул прекурсоров или продуктов синтеза с гелем, что влияет на неравномерность протекания процессов термообработки в микроструктуре.

Золь-гель технология может быть двух видов: получение «химического геля» - гидролиз и поликонденсация алкоксидных групп молекулы прекурсора, получение «физического геля» - гелирование неорганических золь-гелей. Исходными молекулами технологии «химического геля» являются алкоксиды металлов и неметаллов, с добавлением которых готовится спиртовой раствор, который в дальнейшем подвергается гидролизу. Так получают мономеры оксидов, которые образуют

гомогенный некристаллический гель, при термообработке которого можно получить ксерогели. По технологии «физического геля» приготавливают водный раствор солей металлов или неметаллов. В процессе гидролиза из этого раствора получают аква-, гидроксо-, оксокомплексы, которые в дальнейшем переводят в гомогенный коллоидный золь, из которого можно получить некристаллический гель и при термообработке тоже можно получить ксерогель.

Большое развитие получили методы производства гелевых или капиллярно-пористых материалов (силикагели, алюмогели и мн. др.), в которых получение золь-гелей осуществляют как единый процесс с использованием конденсации химического зарождения свобододисперсных частиц с последующим структурированием в том же аппарате или объеме. Полученный гель отделяют от маточного раствора, промывают и подвергают термической обработке.

Золь-гель процесс часто используют для получения высокопористых материалов, которые можно применять в качестве сорбентов, катализаторов или носителей для катализаторов, синтетических цеолитов, вяжущих неорганических веществ, керамики со специальными теплофизическими, оптическими, магнитными и электрическими свойствами, стекла, стеклокерамики, волокон и др [5]. Однако контролировать форму и размеры частиц при высушивании и термообработке гелей очень трудно. Как правило, в результате этого процесса образуются мезопористые материалы с максимальной удельной площадью поверхности около нескольких сотен м<sup>2</sup> /г.

### **1.1.2. Гидролиз алкоголятов металлов**

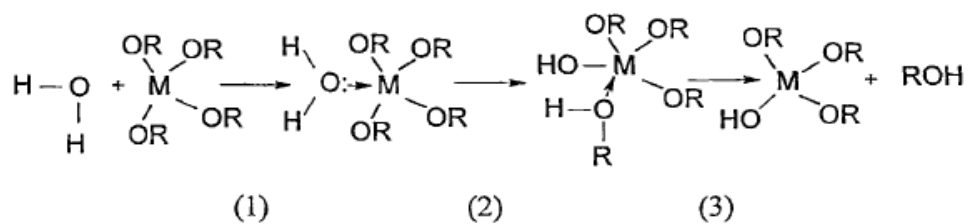
Алкоголяты металлов считаются самыми подходящими прекурсорами для золь-гель технологии [6]. В настоящее время известны алкогольаты всех переходных элементов, включая лантаниды и актиниды. Эти соединения проявляют высокую реакционную способность по отношению прежде всего к нуклеофильным частицам, например к молекулам воды. В присутствии воды происходит гидролиз и поликонденсация, образуются золи и гели. Основным достоинством алкогольатов является то, что в процессе гидролиза не образуются никаких посторонних ионов, а молекулы спиртов могут быть достаточно просто удалены промыванием или

термической обработкой. Другим достоинством является возможность контролировать скорость гидролиза и поликонденсации через природу алкокси-групп и концентрацию нуклеофильного агента, что даёт возможность точно контролировать процессы гелеобразования. Также на реакционную способность алкоголятов можно влиять путём образования смешаннолигандных комплексов с  $\beta$ -дикетонами и другими органическими молекулами-комплексообразователями. Алкоголяты некоторых элементов (Si, Al, Ti,) широко используются в химической технологии производства материалов. Они широко распространены ввиду того, что являются продуктами промышленного производства и относительно доступны по цене. Алкоголяты большинства других элементов находят менее широкое применение и стоят соответственно дороже.

Наиболее подробно процессы гидролиза и поликонденсации изучены для алкоголятов кремния. Информация о реакционной способности для алкоголятов переходных металлов оказывается менее изученной вследствие их высокой химической активности. Как правило, в литературе проводят сравнение алкоголятов металлов и кремния. Основные различия между этими соединениями заключаются в следующем:

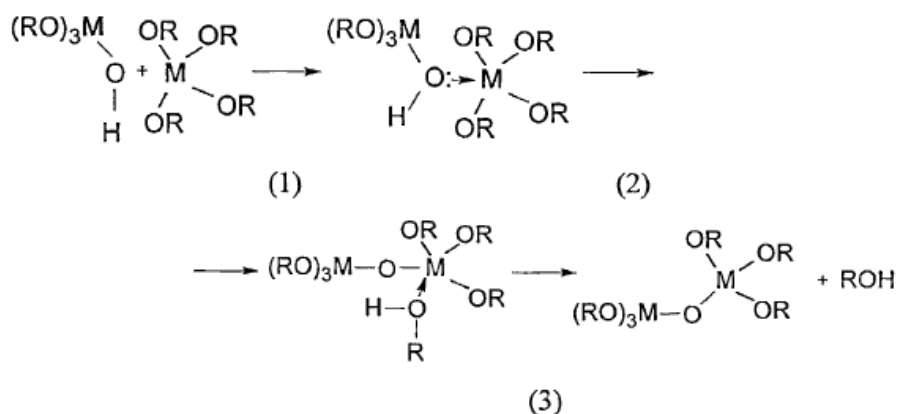
- 1) атомы металлов переходных элементов проявляют более низкую электроотрицательность по сравнению с кремнием и являются более сильными электрофилами.
- 2) как правило, атомы металлов переходных элементов проявляют повышенную активность, чтобы насытить свою ненасыщенную координационную сферу в молекулах алкоголятов

Алкоксильная группа OR (R – насыщенная или ненасыщенная органическая группа) является сильным  $\pi$ -донором и стабилизирует наивысшую степень окисления атома металла. Достаточно высокая электроотрицательность алкоксильной группы делает атом металла доступным для нуклеофильной атаки, например молекулами воды. Гидролиз алкоголятов происходит по механизму нуклеофильного замещения и протекает в три стадии:

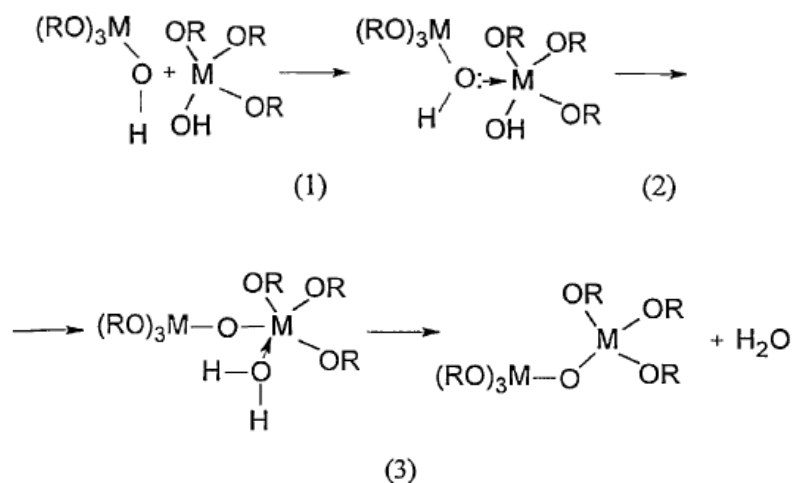


Скорость этого процесса зависит от координационной ненасыщенности атома металла: чем она выше, тем меньше величина активационного барьера для образования промежуточного соединения на первой стадии. Обычно лимитирующим фактором является возможность миграции протона (вторая стадия): чем выше кислотность раствора, тем проще происходит данный процесс.

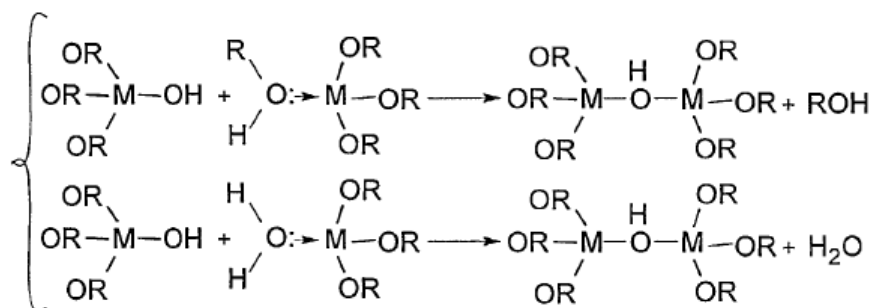
Сополиконденсация молекул алкоколятов может происходить по трем возможным механизмам: алкоксоляции, оксоляции и оляции. Процесс алкоксоляции напоминает процесс гидролиза, но вместо воды в ней участвует молекула алкоколята, частично подвергшаяся гидролизу. На скорость этой реакции влияют те же факторы, что и на скорость гидролиза. В результате реакции образуются олигомерные металлсодержащие частицы и молекулы соответствующего спирта.



Процесс оксоляции происходит по похожему механизму, однако в результате процесса вместо молекулы спирта отщепляется молекула воды. Очевидно, что вероятность этого протекания процесса зависит от степени, с которой гидролизовался алкокксид.



Оляция характерна для тех алкоксидов, у которых координационная сфера металла не является насыщенной. В этом случае в результате отщепления молекулы спирта или воды между двумя атомами металла образуется мостиковая гидроксильная группа. Следует также отметить, что ненасыщенная координационная сфера металла является условием, благоприятствующим оляции, и в большинстве случаев процесс поликонденсации алколюлятов металлов идет преимущественно по этому пути.



Итогом гидролиза и поликонденсации является формирование гидратированных оксидов или гидроксидов, микроструктура которых сильно зависит от вкладов каждого из описанных выше процессов. В свою очередь, соотношение процессов поликонденсации можно контролировать путем подбора алкоксидных групп,  $pH$  среды, концентрации, природы растворителя и температуры.

В качестве количественной характеристики, отражающей возможность направленного синтеза гидроксидов и оксидов металлов с заданной морфологией,

часто рассматривают соотношение гидролиза  $h$ , которое можно выразить следующим образом:

$$h = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_z]}$$

где  $z$  - степень окисления атома металла. Выбор этого соотношения позволяет контролировать процессы гидролиза и конденсации.

При  $h < 1$  в растворе могут происходить процессы образования олигомерных многоядерных частиц и сольватов по механизму алкоксоляции. При таких соотношениях образования гелей или осадков с полимерной структурой не наблюдается.

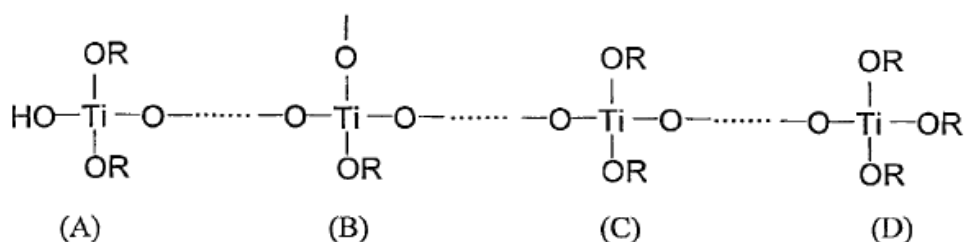
При  $1 < h < z$  наблюдается образование полимеров, имеющих линейную или слабо разветвленную структуру в ходе процессов оксоляции или оляции. Однако полного замещения спиртовых групп на гидроксо-группы не происходит. Часто для формирования геля необходимо достаточно длительное выдерживание золя.

При  $h > z$  образуются разветвленные полимеры в форме гелей или осадков. Поликонденсация происходит преимущественно путем оляции.

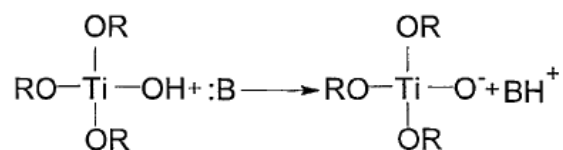
Алкоксигруппы оказывают существенное влияние на скорость процесса гидролиза. Во-первых, в случае достаточно объемных групп (например  $(CH_3)_3C - CH_2 -$ , замена одной из них на  $OH -$  группу идёт достаточно медленно ввиду наличия пространственных ограничений. Во-вторых, реакционная способность алкоколятов может сильно меняться из-за мезомерного эффекта, проявляющегося в смещении электронной плотности с углеводородной части  $OR -$  группы на атом кислорода, что определяет электроотрицательность алкоксигруппы, а значит, и величину положительного заряда на атоме металла. Еще одним фактором является склонность некоторых алкоксидов образовывать олигомерные частицы друг с другом. Так, этилат и бутилат титана существует в виде трехъядерной частицы  $Ti_3(OR)_{12}$  или сольвата  $[Ti_2(OR)_8 * 2ROH]$ , в зависимости от природы растворителя. Поэтому по сравнению с изопропилатом титана, который существует только в виде мономера, они гидролизуются медленнее. Кислотность среды также

влияет на характер структуры образующегося оксида. При варианте кислого гидролиза отрицательно заряженные OR- группы протонируются:

В таком случае стадия миграции протона уже не является лимитирующей, и скорость гидролиза значительно увеличивается. В кислой среде в реакцию поликонденсации вступают частично гидролизованные частицы  $M(OH)_x(OR)_{z-x}$ . Получающийся полимер можно представить следующим образом:



Активность разных типов частиц убывает в следующем порядке:  $D \gg A > C \gg B$ . Так как OH –группы преимущественно образуются на концевых участках полимерных частиц, это приводит к образованию и росту линейных полимеров. К тому же в кислой среде при концентрациях  $[Ti^{4+}] < [H^+]$  процессы поликонденсации сильно затруднены, и в растворе образуются гидроксокомплексы, сходные с теми, которые существуют в кислых растворах неорганических солей. Наличие основания благоприятно сказывается на процессах поликонденсации, благодаря образованию нуклеофильных частиц  $M - O^-$ :



Эти частицы активно атакуют положительно заряженные атомы металла, причем согласно таблице, активность различных групп изменяется в следующем порядке:  $B \gg C > A > D$ . В результате процесса сильно разветвленные полимеры образуются преимущественно за счет процессов оляции. Повышение температуры существенно ускоряет процесс гидролиза и поликонденсации. В связи с этим

получение зелей и гелей из алкоксидов металлов с высокой реакционной способностью зачастую проводят при пониженных температурах.

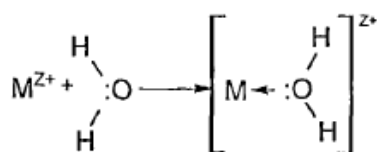
### 1.1.3. Гидролиз неорганических солей и комплексов титана

По данным ранних исследований при проведении гидролиза  $TiCl_4$  в водных растворах первичными продуктами при низких значениях pH (2-6) являются основные соли переменного состава. При более высоких значениях pH образуются гидратированные формы диоксида титана, которым приписывают формулу  $Ti(OH)_2$  или  $TiO_2 \cdot nH_2O$ , где  $n$  зависит от условий старения и сушки. [ 7]

Свежеосажденный гидратированный диоксид титана обладает большой адсорбционной способностью по отношению как к катионам, так и к анионам; содержание и природа примесей в  $TiO_2$  зависят от pH среды при осаждении, природы осадителя и исходного соединения-предшественника титана.

При проведении гидролиза в гидротермальных условиях удельная поверхность образующегося гидратированного диоксида титана также существенно зависит от температуры и продолжительности процесса. По литературным данным, на степень кристаллизации продукта гидротермального гидролиза оказывает существенное влияние исходная концентрация  $TiCl_4$ , которая определяет кислотность реакционной среды.

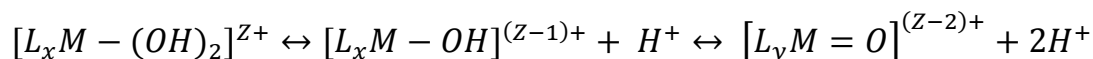
В водной среде ион металла  $M^{Z+}$  подвергается сольватации молекулами воды:



В случае переходных металлов в процессе гидролиза происходит образование частично ковалентной связи за счет переноса электронной плотности с заполненной связывающей орбитали молекулы воды на вакантную d-орбиталь катиона металла. При этом частичный положительный заряд на атомах водорода увеличивается, из-за чего они становятся более кислыми. Степень смещения



электронной плотности влияет на возможность протекания гидролиза по следующему механизму.



Ион металла в водном растворе может иметь лиганды следующих типов: аква-группы ( $H_2O$ ), гидроксо-группы ( $-OH$ ) или оксо-группы ( $=O$ ) в зависимости от заряда и  $pH$ . Гидратированный ион  $Ti$  в водных растворах существовать не может из-за очень большого соотношения его заряда к радиусу. Из сильноокислых растворов осаждаются соли титанила -  $TiOSO_4 \cdot H_2O$  и  $TiO(NO_3)_2$ . Структурные данные говорят о том, что как таковой ион титанила  $TiO^{2+}$  не существует ни в водных растворах, ни в кристаллических солях. Соль  $TiOSO_4 \cdot H_2O$  состоит из цепочек  $(TiO)_n^{2n+}$ , соединенных через сульфогруппы, которые вместе с молекулами воды располагаются так, что атом титана находится в почти идеальном октаэдрическом окружении из атомов кислорода. При нагревании и увеличении  $pH$  водные растворы солей титанила неустойчивы, в них происходят процессы гидролиза и поликонденсации, в результате чего образуются коллоидные растворы или гели гидратированного оксида титана.

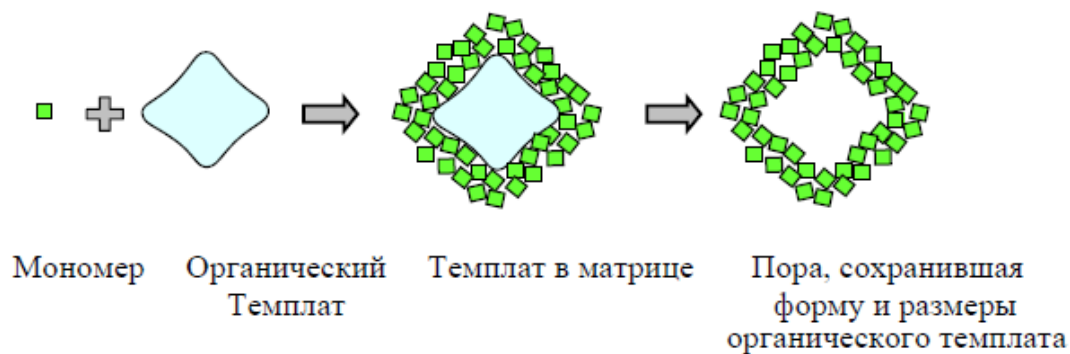
При добавлении к подкисленным растворам солей титана пероксида водорода образуются комплексы, окрашенные в желтый цвет, содержащие одну пероксо-группу  $O_2^{2-}$  на один атом титана. Эта реакция используется в количественном фотометрическом анализе растворов, содержащих титан. Подобные комплексы также образуются и при растворении титановой кислоты  $H_2TiO_3$  в растворах, содержащих  $H_2O_2$ . При  $pH > 10$  в растворах, содержащих пероксид водорода и ионы титана, присутствуют другие комплексы -  $[Ti(O_2)_2(OH)_2]^{2-}$  или  $[Ti(O)(O_2)(OH)_2]^{2-}$ . Они склонны к полимеризации и образованию гелей или осадков.

#### 1.1.4. Темплатный синтез

Наиболее конструктивным в вопросе получения материалов с заданными свойствами считается направленный синтез, позволяющий контролировать стадию самоорганизации структуры в процессе формирования конечного материала. Таким методом является широко используемый темплатный (матричный) синтез, с помощью которого можно управлять формой и размером пор в синтезируемых материалах[8]. В настоящее время получены упорядоченно-пористые материалы с различной пористостью структуры для соединений элементов, составляющих большую часть элементов Периодической таблицы. Несмотря на многочисленность обзоров по темплатному синтезу микро-, мезо- и макропористых материалов и их практическому применению, работ, посвященных теоретическим основам данного метода, не так много. До сих пор недостаточно изученными остаются механизмы самоорганизации различных коллоидных систем в макро-, мезо- и микрофазные структуры при взаимодействии друг с другом и с различными реагентами в процессе темплатного синтеза. История его применения насчитывает уже более 60 лет. Авторы одной из первых работ осуществляли гидролиз соединений кремния в присутствии красителя метилоранжа. Получившийся гель был способен избирательно поглощать из раствора молекулы красителя, не сорбируя при этом молекулы родственных соединений этилоранжа, бутилоранжа, н-пропилоранжа, и-пропилоранжа. С тех пор появилось большое количество работ посвящённых темплатному синтезу органических, неорганических и гибридных материалов с заданной структурой и свойствами.

Вообще говоря, темплатом, или шаблоном, называется центр, вокруг которого организуются основные молекулы, составляющие основу матрицы раствора, и формируется каркас, определяющей в дальнейшем структуру образующихся пор. В качестве темплатов могут выступать жидкокристаллические системы ПАВ (материалы типа MCM-41), амфифильные блоксополимеры (материалы типа SBA-15), микроэмульсии, латексы, наночастицы с регулируемым размером и формой, а также отдельные полимерные молекулы. Но чаще всего это мицеллы, образованные органическими молекулами поверхностно-активных веществ (ПАВ)

в растворах. Удаление темплатной составляющей приводит к образованию полости такого же размера и формы, как органическая мицелла



**Рис. 1.** Схема темплатного синтеза

Точность, с которой получившаяся полость воспроизводит форму мицеллы, зависит от трех основных факторов:

- природы сил межмолекулярного взаимодействия темплата и матрицы, в которой он располагается;
- способности матрицы повторять форму темплата;
- соотношения размеров темплата и «строительных блоков» матрицы.

Оксидные мезопористые материалы получают путем гидролиза прекурсоров (органических, комплексных или неорганических соединений, содержащих атомы металлов и неметаллов), в растворах, содержащих молекулы темплатов. В качестве темплатов для мезопористых структур с однородными по размерам порами используют надмолекулярные структуры - мицеллы, образованные органическими молекулами. Они образуются в растворах при взаимодействии между отдельными молекулами и между «строительными блоками» матрицы - олигомерными полигидроксикомплексами, образующимися в результате гидролиза прекурсоров.

Темплаты можно условно разделить на две большие группы: ковалентносвязанные и нековалентносвязанные. К ковалентносвязанным темплатам относят металлоорганические и кремний-органические соединения, содержащие объемные органические группы, например,

октадецилтриметоксисилан. Эти темплаты используют для синтеза мезопористого оксида кремния с функционализированными стенками пор. К нековалентносвязанным темплатам относятся органические молекулы, которые взаимодействуют с полигидроксикомплексами и матрицей посредством электростатических и Ван-дер-Ваальсовых сил и водородных связей. В зависимости от природы молекул их подразделяют на следующие группы:

- анионные, например, сульфокислоты  $C_nH_{2n+1}OSO_3H$ , фосфаты  $C_nH_{2n+1}OPO_3H_2$  и карбоновые кислоты  $C_nH_{2n+1}COOH$ ;
- катионные, например, различные соли алкиламмония,  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NX$ ,  $C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3NX$  или цетилпиридиния  $C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3N(C_2H_5)Br$ ;
- неионные (первичные амины в щелочной или нейтральной среде, блоксополимеры, эфиры  $C_nH_{2n+1}(OCH_2CH_2)_8$ ).

В зависимости от концентрации ПАВ можно получать мезопористые фазы, обладающие различной геометрией пористой структуры. Следует отметить, что гексагональная мезопористая структура как правило формируется при концентрации ПАВ ниже критической концентрации мицеллообразования. В этом случае в процессе самоорганизации мезопористой структуры принимают участие не просто молекулы ПАВ, а образования, получающиеся при взаимодействии полигидроксикомплексов, находящихся в растворе, и молекул темплата.

Наиболее часто для синтеза гексагональных фаз используются  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$  (P123) и  $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$  (P127). Молекулы триблок-сополимеров способны в растворах образовывать мицеллярные структуры, подобно ПАВ, за счет того, что их этиленоксидные части более гидрофильны, а пропиленоксидные части – более гидрофобны. В случае, когда гидрофильные части молекул темплата включены в аморфную структуру стенок, стенки пор получаются микропористыми, и через эти микропоры может происходить диффузия небольших молекул.

### 1.1.5. Темплатный синтез мезопористого $TiO_2$

Впервые получить мезопористый  $TiO_2$  с помощью темплатного метода синтеза получилось в 1995г [9]. Мезопористый  $TiO_2$  был получен из реакционной смеси состава  $Ti(O - iPr)_4 - H_2PO_3C_{14}H_{29} - C_2H_8H_2$  (ацетилацетон) -  $H_2O$  посредством гидротермальной обработки при 80 °С в течение 5 дней. Авторы статьи использовали подход, при котором между титан-содержащим прекурсором и молекулой темплата осуществлялось ковалентное связывание.

В реакционную смесь также добавляли ацетилацетон, который образует прочный комплекс с титаном, чтобы в результате гидролиза изопропоксида титана не происходило образование частиц геля. Для проведения гидротермальной обработки рН раствора довели до 4. После прокаливания получившихся образцов при 350 нашли, что образцы имеют удельную площадь поверхности около 200 м<sup>2</sup>/г и узкое распределение пор по размерам со средним радиусом частиц 3,2 нм. По данным рентгеновской дифракции и электронной микроскопии было установлено, что полученная фаза имела гексагональную структуру. Рентгенофазовый анализ также показал наличие фазы  $Ti_3(PO_4)_4$ .

В литературных источниках [10] для синтеза мезопористого оксида титана в качестве темплатного агента использовали амин, содержащий в качестве заместителя линейный углеводородный радикал  $-C_{12}H_{23}$ . Благодаря своим основным свойствам, данный амин служил донором электронов и образовывал комплекс с переносом заряда с изопропоксидом титана, выступавшим в роли кислоты Льюиса. Мезопористая структура образовывалась в результате самоорганизации таких комплексов в растворе. В результате гидротермальной обработки образовался аморфный продукт. Для достижения большей кристаллизации его выдержали в сухом воздухе при 180 °С и получили материал с упорядоченной гексагональной структурой пор. После удаления темплата раствором бензилсульфоновой кислоты в этаноле был получен образец с удельной площадью поверхности 700 м<sup>2</sup>/г, который не обладал термической стабильностью и разрушался после отжига при 350 °С.

Синтез термически стабильного мезопористого  $TiO_2$  описан в работах[11], авторы которых проводили гидролиз в спиртовом растворе в присутствии паров воды с использованием триблоксополимера полиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксид в качестве темплата. В результате были получены образцы мезопористого  $TiO_2$  с однородными по размерам порами, а после отжига при 350-600 °С удельная площадь поверхности составила до 400 м<sup>2</sup>/г. При этом в зависимости от использованного спирта авторам удалось получить разный фазовый состав образцов: чистый анатаз, анатаз в смеси с рутилом или брукитом, а также все три фазы одновременно. Однако дифракция рентгеновского излучения на малых углах свидетельствует о наличии только ближнего порядка в расположении пор, так как на дифрактограммах наблюдается только один пик при 0,5-1°.

Авторы статьи считают[12], что при нагревании в результате гидролиза сульфата титанила образуются частицы золя  $TiO(OH)_2$ , которые, взаимодействуя с молекулами темплата, образуют мезопористую структуру. При гидролизе сульфата титанила происходит подкисление среды, из-за этого частицы золя заряжены положительно. Молекулы темплатного агента также заряжены положительно. В данном случае имеет место механизм самоорганизации мезопористой структуры. В качестве отрицательно заряженных ионов могут выступать сульфат- или бромид-анионы. Кристаллический мезопористый оксид титана с высокой фотокаталитической активностью и удельной площадью поверхности 120-190 м<sup>2</sup>/г был получен в работе путем гидролиза изопропоксида титана в присутствии триблок-сополимера P123 в водно-спиртовой среде (83 % воды по объёму). Полученные образцы не обладали упорядоченной структурой пор и состояли в основном из наноразмерных кристаллических частиц 3-9 нм, представляющих смесь кристаллических фаз анатаза и брукита.

Особенностью этого синтеза является использование ультразвуковой обработки, что позволило получить нанокристаллический образец при достаточно низких температурах, который имеет большую фотокаталитическую активность в реакции окисления и-пентана в сравнении с коммерческим катализатором P25. С помощью темплатного метода синтеза можно получить кристаллический мезопористый диоксид титана, обладающий высокой удельной площадью поверхности. Материал

с такими свойствами является перспективным фотокаталитическим материалом и носителем для катализаторов.

### 1.1.6. Анодное окисление металлического титана

Ещё одним перспективным методом для синтеза мезопористого оксида титана с заданными параметрами является метод электрохимического окисления (анодирование) металлического титана [13]. С помощью этого метода можно получать пористые оксидные плёнки на поверхности металлов, поры которых расположены перпендикулярно подложке. Важной особенностью этой технологии является возможность контролируемо измерять параметры пористой структуры, такие как: диаметр пор  $d$ , расстояние между порами  $l$ , толщина плёнки – путём подбора подходящих условий проведения реакции (состав электролита, температура процесса, рабочее напряжение, продолжительность электролиза). Например, показано в случае синтеза плёнок анодного оксида алюминия возможность создания образцов с  $d = 3 - 160$  нм и  $l = 5 - 500$  нм, при этом толщина пленок достигала до 300 микрон.

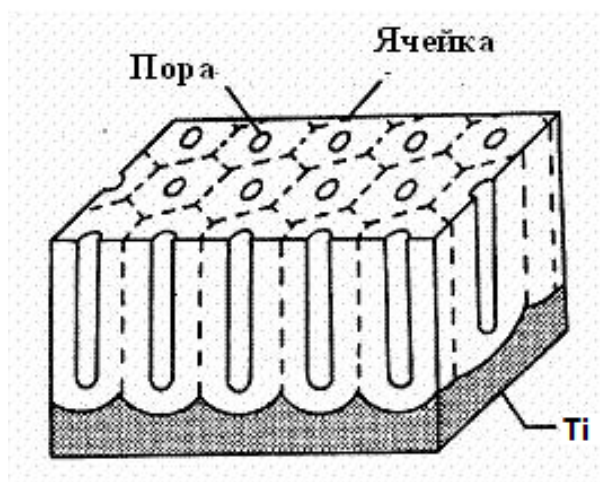
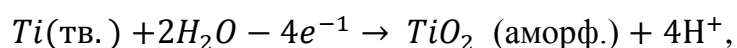
Возможно создание пористых оксидных плёнок с вертикальным расположением каналов при анодировании металлического титана и ряда сплавов на его основе. Анодный оксид титана является перспективным материалом для использования в панелях солнечных батарей и сенсоров, покрытий для костных имплантов, носителей для катализаторов.

Рассмотрим процессы, происходящие при окислении титана. Металлический титан самопроизвольно окисляется на воздухе и объясняется это, тем что реакция термодинамически выгодна. Уравнение реакции:



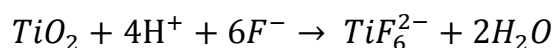
Образующийся на поверхности металла оксидный слой имеет небольшую толщину (5-10 нм), который предотвращает дальнейшее окисление металлического титана. В случае электрохимического окисления титана можно получать более толстые оксидные пленки.

Образование  $TiO_2$  происходит на аноде:



**Рис. 2.** Схематическое изображение анодных трубок  $TiO_2$

Скорость реакции, протекающей на металлическом титановом аноде, зависит от напряжения анодирования, температуры процесса и  $pH$  раствора электролита. В зависимости от состава используемого электролита можно получать оксидные пленки двух типов. Пленки барьерного типа образуются в электролитах, в которых не может растворяться образующий диоксид титана, например растворы борной и серной кислот. Пористые пленки  $TiO_2$  образуются в электролитах, где возможно частичное растворение диоксида титана, то есть растворах электролитах, в которых содержатся фторид-ионы, а также в хлорной кислоте. Предполагается, что в присутствии фторид-ионов часть оксида титана растворяется с образованием устойчивого комплекса  $[TiF_6]^{2-}$ .



Одновременное протекание реакций и может приводить к формированию оксидных пленок с пористой структурой при анодном окислении. В отличие от пленок оксида алюминия при формировании анодного оксида титана внутренний оксидный слой частично растворяется в растворе электролита. В связи с этим образующиеся пленки часто представляют собой массив ориентированных трубок оксида титана, а не сплошную пленку с каналами.



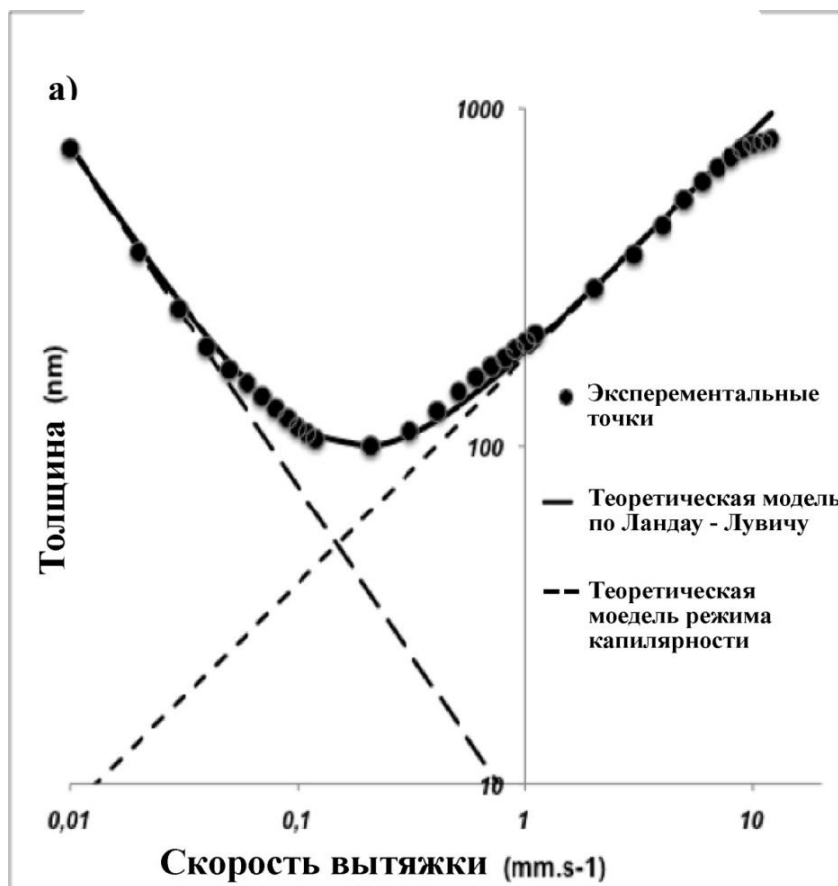
На сегодняшний день выделяют четыре поколения пористых пленок диоксида титана, полученных электрохимическим окислением[14]. Пленки первого поколения были получены анодированием металлического титана в электролите, содержащем 1,5%  $HF$ . Толщина таких пленок не превышала 500 нм, что объясняется высокой скоростью растворения оксида титана в плавиковой кислоте. Пленки второго поколения были синтезированы с учетом контроля pH в течение всего времени окисления, для чего в электролит был добавлен сульфатный или фосфатный буферный раствор, поддерживающий фиксированное значение pH. В качестве источника фторид-ионов выступал  $NH_4F$  или  $NaF$ . Контроль pH позволил снизить скорость растворения оксида титана, в результате толщина полученных пленок составляла 1-1,5 мкм. Третье поколение ориентированных нанотрубок было синтезировано в вязких электролитах, таких как глицерин и этиленгликоль, содержащих  $NH_4F$ . Вязкий электролит применялся для того, чтобы снизить локальные флуктуации концентраций фторид-ионов и pH в течение процесса анодирования. В результате снижения локальных флуктуации pH удалось вырастить пленки толщиной до 7 мкм, состоящие из трубок с гладкими стенками. Четвертое поколение пленок диоксида титана отличается высокой упорядоченностью и значительной длиной. Нанотрубки с такой длиной удалось получить благодаря уменьшению количества воды в электролите до 1 %, так как присутствие воды способствует растворению образующегося диоксида титана. Эти трубки были синтезированы в разнообразных органических электролитах, в том числе ДМСО (диметилсульфоксиде), формамиде, этиленгликоле, *N*-метилформамиде. В качестве фторсодержащих добавок выступали  $NaF$ ,  $KF$  или  $HF$ . В настоящее время можно получать достаточно толстые пленки, которые не разрушаются при отделении от подложки. Методы получения анодированных пленок постоянно улучшаются.

#### **1.1.7. методы нанесения покрытий на тонкие подложки с помощью золь-гель метода**

Для нанесения покрытий золем или гелем из жидкой фазы на плоскую подложку используется метод dip-coating[15]. Суть процесса окунания заключается в том, что образец подложки погружается в раствор золя под прямым углом к поверхности с

постоянной скоростью. Данный метод может успешно применяться для целей нанесения нанопокровов на определённые поверхности. В частности можно успешно осажать плёнки из водно-спиртового раствора полиалкоксида титана при стандартных условиях.

Основными влияющими факторами на толщину плёнки в данном методе являются вязкость раствора и скорость вытяжки. При небольших скоростях вытягивания можно выделить две области, хорошо описываемые капиллярной моделью осаждения, которая учитывает высыхание наносимой плёнки, а также моделью дренажа при вязкостном сопротивлении жидкости. Зависимость толщины плёнки от скорости вытяжки проиллюстрирована ниже и подчиняется определённым законам [16].



**Рис. 3.** График зависимости толщины от скорости вытягивания подложки.

Можно увидеть, что в первой области наблюдается спад толщины наносимой плёнки в зависимости от скорости вытяжки. Объясняется это тем, что плёнки испытывает меньшее испарение. Во второй области толщина пленки наоборот возрастает и объясняется это тем, что при большей скорости вытяжки жидкость

оказывает большее вязкостное сопротивление, и, следовательно, захватывается большее её количество поверхностью субстрата.

Толщина наносимой плёнки может быть рассчитана на основании формулы Ландау-Левича:

$$h = 0,94 * \frac{(\eta * v)^{2/3}}{\gamma^{1/6} * (\rho * g)^{1/2}}$$

где  $h$  – толщина наносимого покрытия,  $\eta$  – вязкость раствора,  $\gamma$  – величина поверхностного натяжения,  $v$  – скорость вытягивания из раствора,  $\rho$  – плотность раствора,  $g$  – сила тяжести.

В некоторых случаях данное уравнение применяться не может: при очень малых скоростях вытяжки зависимость толщины получаемой плёнки от скорости вытягивания подчиняется другой закономерности. Это область описывается с помощью модели капиллярности и толщина наносимой плёнки может быть рассчитана следующим образом:

$$h = \frac{c * M * E}{\alpha * \rho * l * v}$$

где  $h$  – толщина покрытия,  $c$  – концентрация раствора золя,  $M$  – молярная масса компонента в растворе,  $E$  – скорость испарения растворителя,  $\rho$  – плотность раствора,  $\alpha$  – доля компонента в пленке,  $l$  – ширина пленки,  $v$  – скорость вытягивания подложки.

Толщина покрытия также может быть увеличена за счёт повторения процессов нанесения плёнки. В данном случае после каждой вытяжки образец вновь подвергается процедуре dip-coating. Толщина плёнки меняется пропорционально в зависимости от числа циклов нанесения. Также на толщину плёнки оказывает влияние материал, из которого была изготовлена подложка для dip-coating. С ростом толщины плёнки её механическая устойчивость падает. Это может быть объяснено тем, что в процессе сушки на плите гель претерпевает значительные изменения в форме и размерах из-за того, что большая часть дисперсионной среды испаряется. В связи с этим возникают механические напряжения, которые в случае

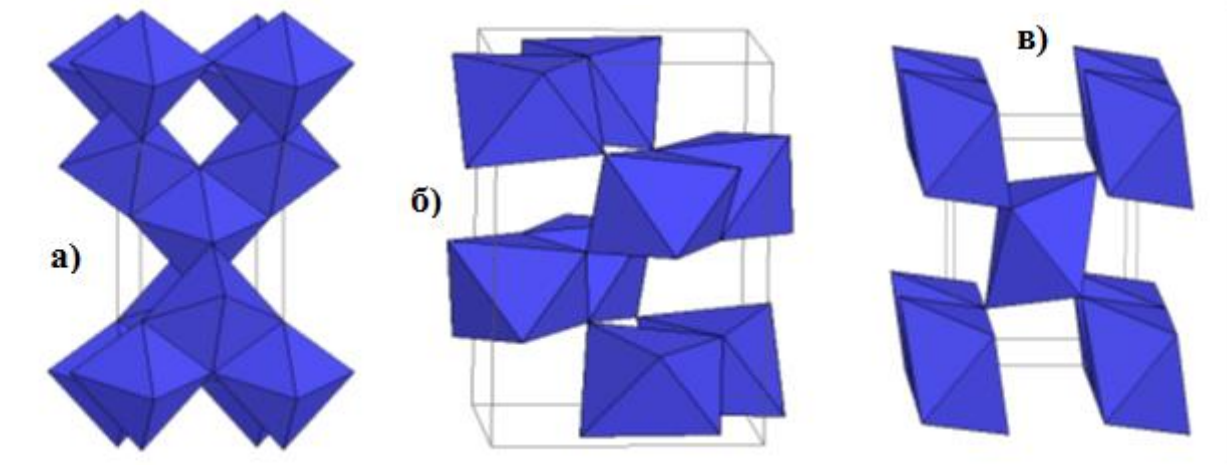
тонкой плёнки могут релаксировать самостоятельно, а в случае нескольких слоёв плёнок – ведут к растрескиванию.

## 2.1. Свойства диоксида титана

### 2.1.1. Кристаллическая структура

Оксид титана существует в виде нескольких полиморфных модификаций: анатаз, рутил, брукит, отличающихся друг от друга сингонией. Сингония - одно из подразделений кристаллов по признаку формы их элементарной ячейки. Элементарная ячейка кристалла строится на трёх векторах  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , называемых трансляциями. В зависимости от соотношения между длинами этих трансляций и углами между ними,  $\beta$ , выделяют шесть различных сингоний: триклинная, моноклинная, ромбическая, тетрагональная, гексагональная, кубическая. [17]

В природе встречаются кристаллы анатаза и рутила с тетрагональной сингонией (прямой параллелепипед) и брукит с ромбической сингонией (ромбоэдр). Пространственная структура различных модификаций диоксида титана приведена на рисунке ниже. Различные модификации диоксида титана различаются как сингонией, так и параметрами элементарной ячейки. Структурные свойства можно рассмотреть на примере элементарных ячеек кристаллических структур диоксида титана типа рутила и анатаза. Эти две структуры можно описать как цепи октаэдров  $TiO_6^{2-}$ , где каждый ион  $Ti^{4+}$  окружен шестью атомами кислорода  $O^{2-}$ . Две кристаллические структуры отличаются искажениями каждого октаэдра и моделью сборки цепей октаэдров. В рутиле октаэдр представляет небольшие орторомбические искажения, в анатазе октаэдры значительно искажены так, что их симметрия ниже, чем орторомбическая. Расстояние Ti-Ti в анатазе больше, тогда как расстояние Ti-O короче, чем в рутиле. В структуре рутила каждый октаэдр находится в контакте с 10 соседними октаэдрами, а в анатазной структуре каждый октаэдр находится в контакте с восемью соседями. Эти различия в кристаллической решетке  $TiO_2$  вызывают различия в плотности массы и в электронной зонной структуре диоксида титана.



**Рис. 4.** Кристаллические структуры анатаза (а), рутила (б), брукита (в)

**Табл.1.** Характеристики полиморфных модификаций  $TiO_2$

Параметр	Анализ	Рутил	Брукит
Кристаллическая структура	Тетрагональная	Тетрагональная	Ромбическая
Параметры элементарной решетки, нм	a = 0,3784 c = 0,9515	a = 0,45936 c = 0,29587	a = 0,9184 b = 0,5447 c = 0,5154
Количество единиц в ячейке	2	2	4
Пространственная группа	L4/amd	P4/mnm	Pbca
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,79	4,13	3,99
Длина связи Ti-O, нм	0,1937(4) 0,1965(2)	0,1949(4) 0,1980(2)	0,187-0,204
Угол связи O-Ti O	77,7° 92,6°	81,2° 90,0°	77,0°-105°

### 2.1.2 Термодинамические свойства $TiO_2$ -наноматериалов

Термодинамический подход к синтезу и свойствам наночастиц делает возможным определение закономерностей образования, роста, свойств и их изменений в процессе фазовых переходов полиморфных модификаций. При стандартных условиях диоксид титана может существовать в виде рутила, анатаза и брукита. Самой термодинамически стабильной из этих модификаций является рутил. Анатаз и брукит являются метастабильными модификациями, но они в целом устойчивы при нормальных условиях и достаточно распространены в форме минералов в природе, а в рутил превращаются с заметной скоростью только при температурах выше 600 °С. Особенности процессов формирования метастабильных модификаций диоксида титана при атмосферном давлении изучено еще не полностью [18].

Также на процесс образования термодинамически стабильной модификации влияет скорость температурной обработки. Так как нанодисперсные системы обладают высокой удельной поверхностью, следовательно, большой энергией границ зерна. В связи с этим, рост и образование частиц будет происходить быстрее, и фазовый переход анатаз-рутил может наблюдаться уже при 400 °С. Чтобы повысить температуру фазового перехода можно добавлять в твёрдую систему добавку, которая будет сегрегироваться на поверхности образующегося зерна и будет препятствовать их спеканию, тем самым стабилизируя фазу анатаза вплоть до температуры в 1000 °С. Также на процесс образования рутила может оказывать существенное влияние наличие в твёрдой системе смеси анатаза и брукита. Межфазная граница анатаз-брукит обладает высокой поверхностной энергией и может служить толчком к образованию стабильной фазы. Изоморфная замена иона титана в структуре на ионы с меньшим зарядом и радиусом ( $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  и др.) приводит к увеличению объёмной концентрации кислородных вакансий, ускоряет фазовый переход через понижение напряжения при фазовом взаимопревращении. Замена на катионы с большим зарядом или анионы с меньшим влияют на термодинамику системы противоположным образом.

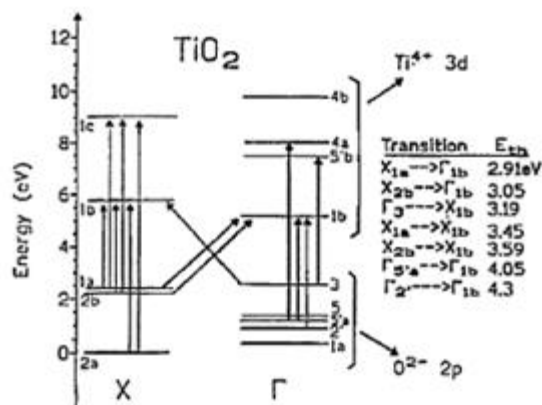
При термической обработке гелей гидратированных форм диоксида титана происходит их кристаллизация с образованием безводного  $TiO_2$ . В зависимости от

температуры прокаливания возможны полиморфные превращения гидратированного  $TiO_2$  в анатаз, рутил или брукит, сопровождающиеся изменением удельной поверхности и пористой структуры. Так при температурах ниже  $600^\circ\text{C}$  идет процесс кристаллизации с образованием анатаза практически при неизменных значениях объема пор и удельной поверхности. При более высоких температурах наблюдается переход анатаза в рутил, сопровождающийся резким уменьшением и объема пор, и удельной поверхности. На температуру полиморфного превращения также большое влияние могут оказывать минеральные примеси.

### 2.1.3 Полупроводниковые свойства $TiO_2$

Диоксид титана является широкозонным полупроводником с непрямым переходом [19]. Ширина запрещённой зоны для анатаза составляет 3,18 эВ, брукита - 3,27 эВ, рутила - 3,03 эВ. На данный момент наиболее изучены полупроводниковые свойства рутила, однако единой точки зрения об энергиях и природе межзонных переходов до сих пор не существует.

Связь Ti-O можно определить как ковалентную полярную, следовательно, валентная зона  $TiO_2$  образована внешними p-электронами кислорода, а волновая функция электронов проводимости локализована на ионах  $O^{2-}$ . Низ зоны проводимости преимущественно образован возбуждёнными ионами титана, следовательно, в зонной структуре оксида титана можно наблюдать две изолированные энергетические зоны, что даёт возможность рассчитывать в отдельности энергетическую структуру валентной зоны и зоны проводимости. В результате расчётов по методу сильной связи была получена следующая энергетическая диаграмма рис. , в которой максимум валентной зоны соответствует уровню ...



**Рис. 5.** Энергетическая диаграмма  $TiO_2$

Достоверных литературных данных о полупроводниковых свойствах для анатаза немного и они не согласуются с экспериментальными данными по причине того, что трудно смоделировать точно зонную структуру анатаза и получить достаточно чистый монокристаллический анатаз. Поэтому часто зонную структуру анатаза считают подобной таковой для рутила, хотя оптические свойства этих полиморфных модификаций различны. Что у рутила, что у анатаза элементарная ячейка представлена тетрагональной структурой, построенной из октаэдров  $TiO_6^{2-}$ . В структуре рутила каждый октаэдр соседствует с десятью октаэдрами, соединяясь с ними через вершины и ребра, в тоже время в структуре анатаза каждый октаэдр связан с восемью другими соседями, его структура является менее заполненной. Это является основной причиной различия характеристик данных модификаций.

Ещё одним способом нахождения ширины запрещённой зоны из оптических свойств полупроводников может быть люминесцентная спектроскопия [20]. Однако пики люминесценции на образцах анатаза наблюдаются очень слабо в виду малой интенсивности спектральных линий, принадлежащих анатазу. Это связано с тем, что непрямые излучательные переходы протекают с низкой вероятностью. Есть работы, в которых проанализированы спектры люминесценции в суспензии частиц анатаза. Было установлено, что в спектрах испускания присутствуют полосы, соответствующие как межзонным переходам, так и переходам на дефектные уровни, располагающиеся в запрещённой зоне. Также было установлено, что



значения энергий межзонных переходов инвариантны по отношению к размеру частиц. Данные были получены для спектров поглощения и люминесценции.

#### 2.1.4 Применение мезопористого диоксида титана

Ввиду того, что наноразмерный диоксид титана обладает рядом уникальных физико-химических свойств, он является перспективным и востребованным объектом для большого количества исследований в современных областях науки и технологии, в том числе в микробиологии, нанобиотехнологии, фундаментальной медицине [21]. Одним из наиболее актуальных направлений исследований является создание новых лекарственных средств на основе искусственных биологически совместимых наноконструкций, содержащих частицы  $TiO_2$ , которые проявляют достаточно выраженные физиологические свойства, что позволяет их использовать для лечения вирусных, наследственных и онкологических заболеваний.

Впервые возможность использования диоксида титана в микробиологии для фотоэлектрохимической стерилизации микробных клеток обнаружили в 1985г. С тех пор количество работ, в которых изучается влияние бактерицидного эффекта наноразмерного  $TiO_2$  по отношению к различным патогенным бактериям, продолжает расти. Имеются данные, что можно эффективно очищать кровь от остаточных вирусов благодаря фильтрации через нанокерамические мембраны или нановолокна, в состав которых входят структурированные наночастицы  $TiO_2$  [22].

В последнее время стали появляться работы, в которых изучается возможность использования наноразмерного  $TiO_2$  для лечения онкологических заболеваний. В данном направлении ведётся поиск альтернативной возможности лечения злокачественных опухолей. Продемонстрировано подавление роста злокачественных опухолей на культуре клеток карциномы кишечника человека Ls-174-t. Данные клетки, находящиеся в специальной среде и обработанные разбавленным коллоидным раствором  $TiO_2$ , и далее подвергнутые облучению, эффективно истребляются в присутствии фотовозбуждённых частиц  $TiO_2$  in vitro. При том обнаружен концентрационный эффект на число выживших клеток после 30-минутного облучения. При увеличении концентрации  $TiO_2$  значительно сокращается количество выживших клеток. [23]

О низкой токсичности наночастиц  $TiO_2$  свидетельствуют результаты исследования [24], согласно которому по известной методике *in vitro*, в которой чувствительность организма на пыль определялась с помощью оценки выработки противовоспалительных цитокинов IL-6 и IL-8 клетками эпителия дыхательных путей, было обнаружено, что наночастицы промышленных оксидов металлов, включая и  $TiO_2$ , проявляют меньшую токсичность по отношению к легочным клеткам в сравнении с частицами пыли из окружающей среды. Из результатов работы следует, что наночастицы оксидов металлов менее ядовиты, чем те же самые частицы микронного размера.

Диоксид титана в химическом отношении является достаточно инертным и его химическая активность начинает возрастать при нагревании, когда он взаимодействует с кислотами, основаниями, галогенидами щелочных металлов, самими металлами, водородом, углём и пр. Самой активной полиморфной модификацией является анатаз, а самой инертной – рутил. Аморфный диоксид титана  $TiO_2 \cdot nH_2O$ , полученный осаждением из растворов солей титана, обладает большей химической активностью. При комнатной температуре он хорошо реагирует с растворами многих кислот, кристаллический диоксид титана реагирует только с  $HF$  и  $H_2SO_4$ .

Стремление к лучшему пониманию каталитической активности является основной движущей силой изучения свойств диоксида титана. Большинство гетерогенных катализаторов включают в свой состав маленькие металлические кластеры, нанесённые на поверхность основного оксидного материала. В связи с этим проводилось достаточно много исследований изучения свойств систем  $TiO_2$  – металл поверхности. В промышленной практике  $TiO_2$  традиционно является компонентом в смешанном катализаторе  $V_2O_5$ , который используется в реакциях избирательного окисления. Сам диоксид титана не является хорошим держателем для металлического катализатора, но его незначительные добавки к металлическому катализатору позволяют увеличить его активность, вследствие захватывания восстановленными слоями  $TiO_x$  металлических частиц [25].

Фотоэлектрические и фотохимические свойства  $TiO_2$  представляют большой интерес. Фотоэлектрохимическое разложение воды на электроде из диоксида

титана без приложения дополнительной энергии, вызвала большой научный интерес к фотохимическим свойствам  $TiO_2$ . Однако сам диоксид титана имеет малый квантовый выход для фотохимического превращения солнечной энергии, но коллоидные суспензии с добавками красителей позволяют увеличить эффективность солнечных элементов [26].

На сегодняшний день наиболее интенсивно развивающейся областью изучения свойств диоксида титана является его фотокаталитическая активность. Первоначально фотокаталитическую активность рассматривали как малополезное свойство, потому что введение  $TiO_2$  в материалы из полимеров приводило к их деградации, но позднее фотокаталитические свойства решили применять для разрешения ряда экологических проблем. Так, например ароматические соединения являются одними из основных загрязнителей сточных и природных вод в сельском хозяйстве и химической промышленности. Для разрушения таких соединений нужно создавать жёсткие условия ввиду высокой термодинамической и химической стабильности ароматических колец. при обработке сточных вод фотохимическое разложение с использованием  $TiO_2$  как фотокатализатора имеет большие преимущества: глубина протекания реакции, низкий расход реагентов, экологическая чистота, фоторазложение большинства известных органических загрязнителей в воде.

Порошок  $TiO_2$  обладает высокой степенью белизны, стойкостью цвета, способностью равномерно смешиваться с большинством растворителей. Большая часть получаемого диоксида титана в промышленности используется в качестве белого пигмента для приготовления высококачественных красок, в производстве керамики, стекла, пластиковых композитов, бумаги и других материалов с заданными свойствами. Краски, включающие в состав диоксид титана, характеризуются высокой величиной светорассеивания и служат защитой материалам от ультрафиолетового излучения. Диоксид титана также находит применение в косметической и пищевой промышленности.

Тонкие плёнки из  $TiO_2$  способны самоочищаться, в результате чего любое загрязнение на поверхности, на которые нанесён тонкий слой  $TiO_2$ , легко смывается водой. Также стекло, покрытое тонким слоем  $TiO_2$ , не подвержено

запотеванию. Это свойство используется и находит применение в производстве специальных сортов стекол, зеркал, облицовочной плитки. Также плёнки из  $TiO_2$  обладают существенным коэффициентом светопреломления, оптической прозрачностью, что используется для создания специальных оптических покрытий.

Кристаллический диоксид титана используется в качестве материала для газовых сенсоров на  $CO, NO_2$  и др. Нанокристаллический  $TiO_2$  является перспективным материалом для прозрачных магнитных покрытий, а также находит применение в литиевых батареях и электрохромных приборах. Также материал ввиду своей хорошей биосовместимости является перспективным биоимплантом [27].

Наноразмерный диоксид титана находит широкое применение в современных областях науки и техники, в том числе в фотокатализе, электрохимии, оптике, микроэлектронике, в производстве пигментов, керамики, косметики, газовых датчиков, неорганических мембран, диэлектриков, в синтезе мезопористых пленочных покрытий, катализаторов для процессов экологической очистки и др. Таким образом, задача синтеза и стабилизации нанодисперсных форм  $TiO_2$  имеет большое научное и практическое значение.

### **2.1.5 Заключение по литературному обзору**

В данном литературном обзоре были рассмотрены методы синтеза и физико-химические свойства диоксида титана, знание и понимание которых необходимо при получении наночастиц с определёнными заданными свойствами. Рассмотрены основные факторы, влияющие на фазообразование стабильных фаз диоксида титана (анатаза, брукита, рутила) и их дисперсные параметры.

Из рассмотрения литературных данных следует, что направленный синтез наночастиц диоксида титана с заданными свойствами является актуальной задачей для создания материалов нового поколения, способных решать сложнейшие задачи современности. Существует достаточное большое количество способов получения наноразмерных частиц диоксида титана, но наиболее часто используемым методом синтеза является золь-гель метод, в котором в зависимости от исходного прекурсора будет зависеть фазы, получающиеся при синтезе, морфология и структура наночастиц. Однако различные условия синтеза, такие как: концентрация, значение рН раствора, температура опыта, продолжительность

гидролиза, природа соединения-предшественника, соотношение реагентов в реакционной смеси – затрудняет сопоставление полученных результатов и выбор наиболее подходящего способа получения наночастиц заданной формы и размера.

Большое количество методов синтеза  $TiO_2$ , встречающихся в литературных источниках, показывает необходимость применения этого материала в различных областях исследования. Изучение литературных источников показало, что систематического исследования на выявление закономерностей концентрации и молекулярной массы темплата полиэтиленгликоля на удельную площадь поверхности и распределение пор по размерам не проводилось.

## **2. Экспериментальная часть**

### **2.1. Синтетические методы**

В синтезе использовались следующие реактивы: дистиллированная вода, концентрированная азотная кислота ( $HNO_3$ ) Х.Ч. CAS; 7697-37-2, изопропиловый спирт ( $C_3H_8O$ ) Х.Ч. CAS: 67-63-0, тетраизопропоксид титана(IV) ( $Ti(OC_3H_7)_4$ ) 97% Х.Ч. CAS: 546-68-9, диэтаноламин ( $C_4H_{11}NO_2$ ) Х.Ч. CAS: 111-42-2, полиэтиленгликоль ( $HO-CH_2-(CH_2-O-CH_2)_n-CH_2-OH$ ) PEG600, PEG1000, PEG1500, PEG3000, PEG4000. Весь PEG Х.Ч. CAS: 25322-68-3.

#### **2.1.1. Методика получения золя**

Для получения золя использовался изопропоксид титана, который растворялся в подкисленном азотной кислотой водно-спиртовом растворе с добавками полиэтиленгликоля, выступающего в роли темплатного агента, диэтанолamina, выступающего в роли стабилизатора золя. Полученный раствор перемешивался до полного протекания гидролиза титан-органического прекурсора в термостате при постоянной температуре  $50^{\circ}C$  в течение 24 часов. Количества всех реагентов оставались постоянными, за исключением количества PEG, которое варьировалось в зависимости от эксперимента.

В общем случае золь готовился по следующему соотношению реагентов:

$TTIP : PEG_x : DEA : H_2O : HNO_3 : i-PrOH = 1 : Y : 0.5 : 150 : 1.5 : 17,26$

, где Y – количество добавляемого PEG в зависимости от серии эксперимента.

Синтез проводился с помощью золь-гель метода в специальной установке.

### **2.2 Аналитические методы**

#### **2.2.1. Рентгенофазовый анализ**

Каждое кристаллическое вещество характеризуется своей кристаллической решеткой, строгим химическим составом и определенным распределением атомов в элементарной ячейке кристаллической решетки. Геометрические характеристики кристаллической решетки определяет собой набор межплоскостных расстояний. Благодаря тому, что каждое индивидуальное кристаллическое вещество характеризуется своим определённым распределением атомов по узлам

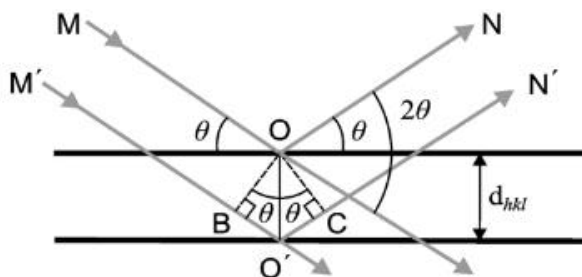
кристаллической решётки возможно определять уникальную для данного вещества дифракционную картину, на основании которой можно полагать о структуре и составе вещества.

Рентгенофазовый анализ (РФА) основан на явлении рассеяния рентгеновского излучения на плоскостях кристаллической решётки вещества. Вследствие действия первичной рентгеновской волны, каждый атом облучаемого образца является источником вторичных упруго рассеянных рентгеновских волн.

Данное явление количественно описывается законом Вульфа-Брэгга, согласно которому:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

где  $n$  – целое число длин волн;  $\lambda$  – длина волны;  $d$  – межплоскостное расстояние в кристаллической решётке;  $\theta$  – угол падения, и соответственно угол отражения излучения.



**Рис. 6.** Схематическое изображение хода лучей при дифракции Вульфа-Брэгга

При интерференции отражённых лучей с взаимным усилением суммарной амплитуды результирующий сигнал улавливается детектором рентгеновского дифрактометра. Сканируя исследуемый образец в определенном диапазоне угла падения излучения на его поверхность, снимается множество усиленных сигналов как функция угла  $\theta$ . Тем самым, формируется дифрактограмма рентгеновских максимумов, соответствующих определенным межплоскостным расстояниям исследуемого образца. Сравнивая полученные дифрактограммы с рентгеновской базой данных, (например, ASTM) образец идентифицируется на предмет наличия в нем определенных кристаллических фаз.

Качественный рентгенофазовый анализ основывается на идентификации кристаллических фаз исходя из свойственных для них значений межплоскостных расстояний и соответствующих этим фазам интенсивностей линий рентгеновского спектра.

Количественный рентгенофазовый анализ основывается в определении соотношения между кристаллическими фазами в их смеси, определении среднего размера кристаллов, зёрен в образце, функции распределения их по размерам; изучении внутренних напряжений – проведении анализа профиля дифракционных линий и сдвига положений этих линий; изучении текстур кристаллического вещества, т.е. преимущественного характера ориентации кристаллов. Количественный анализ основывается на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания определённой кристаллической фазы в объекте анализа.

В основе рентгенофазового анализа (РФА) лежат следующие основные принципы:

- порошковая дифракционная картина является индивидуальной характеристикой каждого кристаллического вещества;
- каждая кристаллическая фаза даёт только присущий ей дифракционный спектр, характеризующийся набором межплоскостных расстояний  $d(hkl)$  и соответствующих интенсивностей линий  $I(hkl)$ , характерных только для данной кристаллической фазы;
- рентгеновский спектр от смеси кристаллических фаз является функцией суперпозиции их индивидуальных дифракционных спектров;
- по дифракционному спектру смеси возможна количественная оценка соотношения кристаллических фаз, присутствующих в изучаемом образце. Соотношение интенсивностей присутствующих в конкретном образце кристаллических фаз прямо пропорционально содержанию кристаллических фаз в образце.

Количественный анализ по дифракционным спектрам для поликристаллических образцов основывается на количественном сопоставлении значений



межплоскостных расстояний изучаемого образца с соответствующими значениями одного или нескольких справочных стандартов при одновременном качественном сравнении интенсивностей линии спектров образца и справочного стандарта. Следовательно, чтобы провести количественный рентгенофазовый анализ неизвестного вещества нужно иметь в наличии надежные справочные данные по стандартам кристаллических веществ.

### **2.2.2. Растровая электронная микроскопия**

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) – физический метод исследования поверхностей, основывающийся в сканировании определённого участка исследуемого образца сфокусированным электронным зондом и детектировании возникающих при этом ответных сигналов. Преимущества метода заключаются в том, что он неразрушающий, экспрессный, высокочувствительный, простой в пробоподготовке. С помощью СЭМа можно решать задачи исследования поверхностей различных твёрдых тел: металлы, полупроводники, диэлектрики, порошкообразные и биологические объекты.

Изображение строится одновременно с развёрткой зонда так, чтобы каждому положению электронного пучка на поверхности образца соответствовала точка (пиксел) на экране монитора микроскопа. Взаимодействие электронного пучка с поверхностью образца порождает ряд явлений: испускание вторичных, отражённых и Оже электронов, вторичное рентгеновское излучение, образование электронно-дырочных пар. Особенности строения поверхности влияют на свойства получаемых сигналов, на основании которых определяются свойства исследуемых веществ (шероховатость поверхности, однородность химического состава и др.).

Основной характеристикой микроскопа является его разрешающая способность, которая определяется площадью сечения или диаметром зонда, контрастом, создаваемым между образцом и детекторной системой, областью генерации сигнала в образце. В современных электронных микроскопах размер диаметр зонда доходит до 5-10 нм. Контрастность в электронной микроскопии определяется разностью детектированных сигналов от располагающихся рядом участков образцов. Чем выше разность, тем больше контрастность изображения. Контраст обуславливается топографическими особенностями поверхности, химическим

составом объекта, локальными поверхностными электромагнитными полями, кристаллографической структурой элементов поверхности. Вклад первого проявляется в неровностях и шероховатостях поверхности. Также уровень контраста определяется величиной преобразования попадающего на детектор излучения. Влиянием на ток, проходящий через зонд, можно регулировать контрастность. Однако большой поток электронов трудно сфокусировать и вследствие этого диаметр зонда будет расти, а разрешающая способность падать.

### **2.2.3. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота**

Метод сорбции и капиллярной конденсации газов даёт возможность определять основные характеристики твердых веществ, такие как: удельная площадь поверхности, пористость материала, объём пор, распределение пор по размерам. Исследование данных свойств особенно важно для веществ, обладающих каталитическими, фотокаталитическими, мембранными и адсорбционными свойствами. Данные, получаемые при измерении поглощения газов, используются при работе с наноструктурированными пористыми материалами, керамическими материалами, порошкообразными веществами и др. Метод чаще всего используется в связке с другими методами анализа материала, дополняя получаемую информацию об исследуемом образце.

Удельная площадь поверхности может быть рассчитана при помощи ряда классических приближений при обработке данных адсорбции газа образцом (ВЕТ, метод Лэнгмюра и др.) Наиболее распространённым способом описания пористости является определение общего объёма пор и распределение пор по размерам (модель ВЖН и др.). Чаще всего для этих целей используют азот. Исследование адсорбции осуществляется при температуре кипения жидкого азота при изменении давления в системе от минимального возможного до давления насыщенных паров при данной температуре.

Метод исследования основывается на явлении поглощении твёрдого тела газообразного азота при его помещении в замкнутое пространство, заполненное азотом при определённом давлении. Процесс сопровождается уменьшением давления газа и увеличением массы образца. Спустя некоторое время давление в

системе уравнивается и становится постоянным и масса тела прекращает увеличиваться. Основываясь на законах поведения идеальных газов и известных величинах объёмов сосуда и твёрдого тела и общего давления в системе, можно рассчитать количество адсорбированного газа. Вещество, способное поглощать называют адсорбентом, адсорбированное твёрдым телом называют адсорбатом, а поглощаемый газ – адсорбтивом.

Адсорбция вызывается силами, возникающими между поверхностью твёрдого тела и молекулами газа. Силы могут иметь как физический, так и химический характер, и они влекут за собою физическую (или вандерваальсову) адсорбцию и хемосорбцию.

Количество поглощенного газа пропорционально массе  $m$  образца и зависит от температуры  $T$ , давления газа в системе  $P$ , природы твердого тела и газа. Если  $n$  – количество адсорбированного газа, выраженное в молях на грамм вещества, то

$$n = f(P, T, \text{газ, твёрдое тело}) \quad (1).$$

Для данного газа, адсорбированного на определенном твердом теле при фиксированной температуре, уравнение (1) принимает следующий вид:

$$n = f(P) * T_{\text{газ, твёрдое тело}} \quad (2).$$

Если температура ниже критической температуры газа, то более приемлема другая формулировка этого уравнения:

$$n = f(P/P_0) * T_{\text{газ, твёрдое тело}} \quad (3).$$

где  $P_0$  – давление насыщенных паров адсорбтива.

Уравнения (2) и (3) называются уравнениями изотерм адсорбции, выражающих соотношение между количеством поглощённого газа и давлением при постоянной температуре.

Если измерять количество адсорбированного газа в широком диапазоне давлений при постоянстве температуры, то можно получить массив данных, основываясь на котором можно построить изотерму сорбции. Характер изменения

изотермы сорбции позволяет определять удельную площадь поверхности, пористость материала, характер взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом.

Анализаторы сорбции газов имеют возможность последовательного построения изотермы сорбции газа по точкам на основе измеренных значений объемов азота и измеренных давлений при достижении равновесия в системе. Аналогичным образом можно получить изотермы десорбции, измеряя количества выделенного азота при снижении относительного давления в системе.

#### **2.2.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия**

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) основывается на явлении фотоэффекта.

При использовании монохроматического рентгеновского излучения из образца пробы выделяется фотоэлектроны, имеющие различные кинетические энергии. На основании этих энергий можно определять энергии электронных уровней.

Распределение испущенных фотоэлектронов по кинетическим энергиям представляет фотоэлектронный спектр. Интенсивность линий в спектре показывает плотность занятых электронным состоянием в поверхностном слое. Из спектров можно извлечь информацию о природе химической связи, определить элементы и соединения.

Все методы рентгеновской спектроскопии основаны на явлении образования электронной вакансии на одном из внутренних электронных уровней атома и последующей серии электронных переходов, стабилизирующие электронную плотность атома. Свободное место для электрона на внутреннем уровне может образовываться за счёт взаимодействия атома вещества с рентгеновским, ультрафиолетовым излучением или первичными электронами с достаточной энергией для ионизации рассматриваемой электронной оболочки. Чаще всего для ионизации внутренних электронов используют следующие рентгеновские линии: MgK $\alpha$  с энергией 1253,6 эВ или AlK $\alpha$  с энергией 1486,6 эВ. Электрон, выбиваемый данным излучением с 2p-уровня, может обладать достаточной

энергией, чтобы покинуть границы материала. Данные электроны и являются предметом изучения РФЭС.

Энергетический спектр каждого элемента уникален, что позволяет использовать метод для количественного и качественного анализа.

### **2.2.5. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия**

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) находит широкое применение среди методов аналитической электронной микроскопии. Метод является многоэлементным и высокочувствительным методом анализа. Принцип метода заключается в регистрации характеристического рентгеновского излучения при возбуждении внутренних электронных оболочек атомов поверхности образца сфокусированным высокоэнергетичным электронным пучком. При возбуждении электрона, находящегося на внутренней электронной оболочке, происходит переход этого электрона на больший энергетический уровень. Образовавшаяся электронная вакансия заполняется электроном с другого более высокого энергетического уровня, и процесс сопровождается испусканием вторичного рентгеновского излучения. Испускаемая энергия соответствует разности между энергиями различных электронных уровней и строго характеристична для каждого элемента вследствие правил отбора.

Энергия характеристического рентгеновского излучения измеряется для удобства в килоэлектронвольтах. Для каждого химического элемента существует свой единственный набор линий характеристических рентгеновских излучений, соответствующий возможным электронным переходам в атоме. Данные значения являются табличными.

Часто в практике анализа поверхностей вещества комбинирует данный метод с просвечивающей электронной микроскопией или сканирующей электронной микроскопией. Для применения метода используется энергодисперсионный детектор рентгеновского излучения. Рентгеновские фотоны попадают в этот детектор, где происходит преобразование энергии излучения в импульсы напряжения, которые пропорциональны величине заряда. Импульсы напряжения регистрируются с помощью многоканального анализатора высоты импульсов. В

результате получается спектр, по оси  $x$  которого отложены энергии рентгеновского излучения, а по оси  $y$  – количество обнаруженных рентгеновских фотонов с фиксированными значениями энергий. расшифровывая данный спектр, можно установить качественный и количественный элементный состав образца, сравнивая полученные значения с табличными сведениями.

В случае комбинирования метода с методами электронной микроскопии анализ можно проводить в нескольких режимах. Одним из возможных вариантов является получение спектра со всей видимой области электронного микроскопа. Другим вариантом является точечный анализ участка поверхности, с помощью которого можно установить состав небольшого участка поверхности.

Детектор в энергодисперсионном спектрометре чаще всего представляет из себя кристалл особой формы из высокочистого кремния или германия, на концах которого присутствует металлические обводы, служащие электродами. Задаваемая разность потенциалов в 500 В приводит к тому, что формируется область, в которой большинство носителей заряда вытягивается и образуется участок с высокой чувствительностью к ионизирующему излучению. В отсутствие частиц вторичного излучения полупроводниковые свойства материалов практически не меняются и обуславливаются прохождением малых токов. Когда на кристалл-анализатор попадает рентгеновский фотон, формируются электронно-дырочные пары, перемещающиеся под действием наложенного потенциала в сторону к электродам. В результате образуется электрический заряд, который регистрируется для измерения энергии поглощенного фотона. Данный заряд прямо пропорционален количеству образовавшихся электронно-дырочных пар. Средняя величина энергии для образования одной такой электронно-дырочной пары составляет 3,8 эВ для Si, 2,9 эВ для Ge. А учитывая то, что измеряемые энергии намного выше (0,1 – 30 КэВ), это позволяет получить высокую разрешающую способность. Если энергия фотона полностью поглощается в чувствительном слое, то можно говорить, что эффективность регистрации излучения близко к 100 %. Фотоны, обладающие высокой энергией могут выходить за пределы детектора, и эффективность регистрации для них снижается. Наличие дефектов структуры, примесей в кристалле и других факторов влияет на число образующихся

электронно-дырочных пар: оно становится непостоянным вследствие статистических флуктуаций. Это уширяет амплитуду импульсов для рентгеновских фотонов постоянной энергии и выражается как энергетическое разрешение детектора.

Даже в очень чистом кремнии встречаются остаточные примеси, которые приводят к появлению дополнительных энергетических уровней в полупроводнике, расположенных между зоной проводимости и валентной зоной. Чтобы избавиться от этих нежелательных примесей, в кремний вводят литий с помощью диффузии и обозначают Si(Li) ( дрейфовые кремний-литиевые анализаторы). В результате получается материал, очень близкий по свойствам к чистому кремнию. Преимущество детекторов – более высокое разрешение для определения энергии поглощенного излучения, и высокая эффективность поглощения во всем исследуемом диапазоне энергий.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Синтез тонких мезопористых плёнок $TiO_2$

##### 3.1.1. Проведение процесса dip-coating на кремнии

Процесс получения плёнок  $TiO_2$  на поверхности кремния включал несколько последовательных стадий: 1. подготовка кремниевой подложки; 2. приготовление раствора золя; 3. процесс dip-coating; 4. сушка полученного образца в эксикаторе с  $Mg(NO_3)_2$  в течение 48 часов.

В случае необходимости получения кристаллической фазы  $TiO_2$  образцы далее прокаливались при 500 в течение 2 часов.

##### 3.1.2. Подготовка кремниевой подложки

Кремниевые подложки, прежде чем использовать в синтезе, по специальной методике очищали так, чтобы поверхность была абсолютно чистой. Для этого использовали смесь концентрированных растворов  $H_2SO_4$  и  $H_2O_2$  в соотношении 70:30. Данный раствор часто используется в химической практике для очищения поверхностей от каких-либо органических загрязнителей и именуется «пираньей».

##### 3.1.3. Получения раствора золя

Для проведения систематического исследования на выявление зависимости удельной площади поверхности получаемых мезопористых материалов от условий проведения синтеза проводилось несколько серий экспериментов, различающихся друг от друга количеством добавляемых реагентов. Прежде всего меняли количество добавляемого темплата, его молекулярную массу. В общем случае золь готовился исходя из соотношения:

$TTIP : PEG_x : DEA : H_2O : HNO_3 : i-PrOH = 1 : Y : 0.5 : 150 : 1.5 : 17,26$ , где Y – количество добавляемого PEG в зависимости от серии эксперимента. Синтез проводился с помощью золь-гель метода в специальной установке. Были синтезированы следующие золи.



**Табл. 2.** Золи, использованные для процесса *dip-coating*.

№ золя	PEGx	Мольная доля Y	№ полученного покрытия	№ полученного ксерогеля
1	3000	0,003	1.1, 1.2, 1.3.	11
2		0,01	2.1, 2.2, 2.3.	12
3		0,02	3.1, 3.2, 3.3.	13
4		0,03	4.1, 4.2, 4.3.	14
5		0,05	5.1, 5.2, 5.3.	15
6	4000	0,003	6.1, 6.2, 6.3.	16
7		0,01	7.1, 7.2, 7.3.	17
8		0,02	8.1, 8.2, 8.3.	18
9		0,03	9.1, 9.2, 9.3.	19
10		0,05	10.1, 10.2, 10.3.	20

Мезопористый диоксид титана получали контролируемым гидролизом в подкисленном водно-спиртовом растворе. В синтезе использовали в качестве соединения-предшественника тетраизопропоксид титана, изопропилового спирта, концентрированной азотной кислоты, дистиллированной воды, диэтаноламин в качестве поверхностно-активного вещества, полиэтиленгликоль с различными молекулярными массами в качестве темплата. Особое внимание уделялось порядку смешивания реагентов друг с другом. В стакан А добавляли 100 мл воды, 2,6 мл азотной кислоты, полученный раствор перемешивали и переливали в колбу объёмом 250 мл. Затем колбу закрепляли на рабочей установке, состоящей из термостата и привода с мешалкой. В стакан В добавляли 50 мл изопропилового спирта, 1,6 мл диэтанолamina, навеску полиэтиленгликоля, после чего нагревали и перемешивали до полного растворения полимера. Далее к раствору В при перемешивании прибавляли 11,2 мл ТТIP. Полученный раствор количественно переносили в колбу с раствором А, колбу закрывали и оставляли перемешиваться в течение 24 часов при температуре 50 °С. Наблюдалось образование белой суспензии золя  $TiO_2$  при смешивании растворов А и В.

### 3.1.4. Получение покрытия $TiO_2$ на поверхности кремния методом dip-coating

По окончании стадии синтеза получался белый золь, который в дальнейшем использовался для нанесения тонкого покрытия на кремниевую подложку в процессе dip-coating с одинаковыми параметрами вытяжки. Каждый золь использовался для получения 3 пластинок образцов с покрытиями при одинаковой скорости вытяжки. Полученные образцы нумеровались в соответствии с порядковым номером полученного золя (от 1 до 10) и номером пластинки (от 1 до 3). Полученные образцы переносили в пробирки и помещали в эксикатор на несколько дней для удаления оставшихся после вытяжки следов влаги. После образцы отдавали на исследования состава и поверхности. В нашем эксперименте скорость вытяжки для получения всех образцов была постоянной 0,2 мм/мин. При данной скорости вытяжки толщина плёнки подчиняется модели капиллярности. Установка dip-coating выглядит следующим образом:

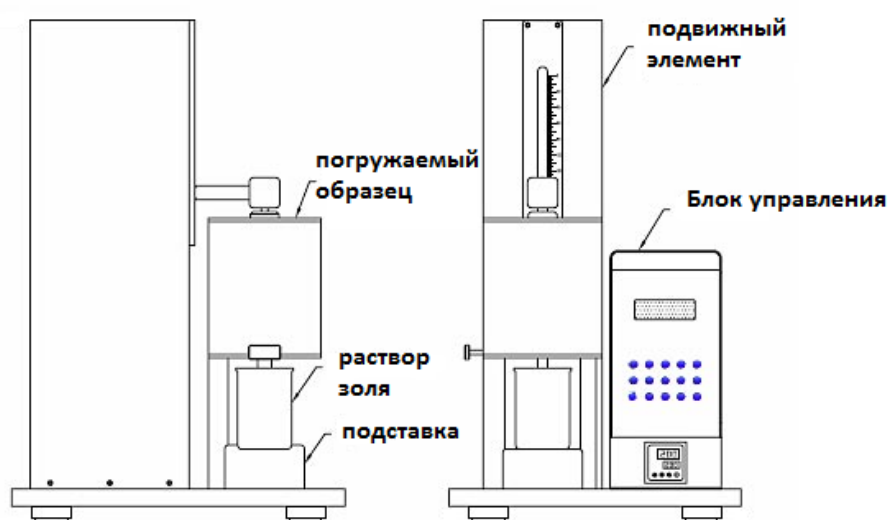


Рис. 6. Схема установки dip-coating

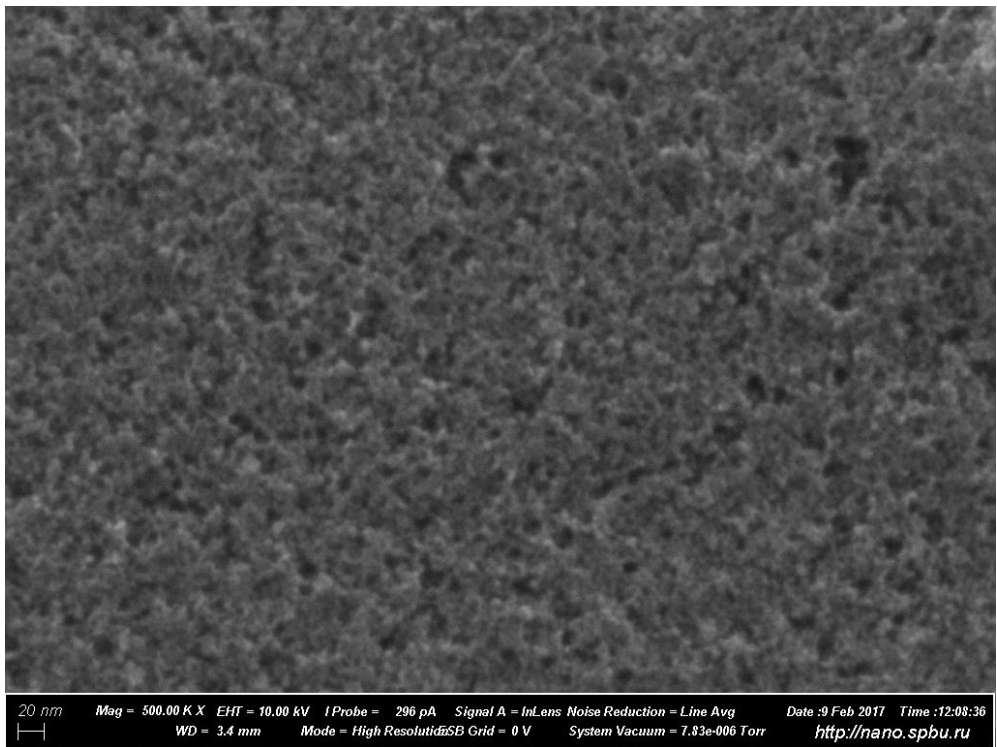
### 3.1.5. Получение ксерогелей

Ввиду того, что определять удельную площадь поверхности проще у порошковых соединений, проводилась серия параллельных синтезов, отличающихся от предыдущих тем, что для получения конкретного образца использовался исходный золь, полученный по той же методике что и выше, только без добавления темплатного агента. Из этого золя путём добавления навески

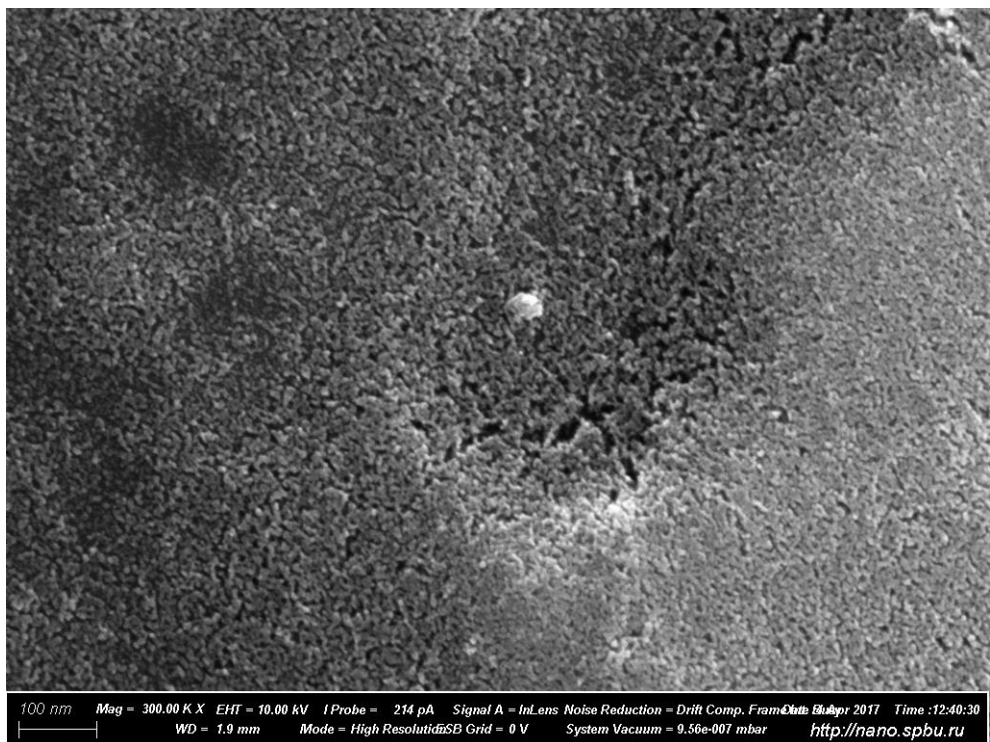
полиэтиленгликоля с нужной молекулярной массой получали растворы золей в стаканчиках, которые упаривали при 80-90 °С на плитке при перемешивании магнитной мешалкой. Таким образом отбирали 20 мл исходного золя и переносили его в мерный стакан на 100 мл и добавляли ПЭГ, после чего раствор упаривали до 5-7 мл и переносили на мешалку с подогревом 40 °С. И оставляли выпариваться растворитель на несколько дней при воздушной атмосфере. Далее полученные гели переносились в тигли и прокаливались при температуре в 500 °С. в течение 2 часов. Полученные порошки отдавались на исследования в ресурсный центр. Номера полученных образцов ксерогелей из соответствующих им золей занесены в табл.2.

### **3.2. Исследование мезопористых плёнок $TiO_2$**

Полученные образцы тонких плёнок исследовались методом СЭМ. Общий вид плёнок представлен на рис... . На данных микрофотографиях можно видеть, что молярная концентрация ПЭГ мало влияет на размер пор, однако влияет на их количество. Толщина плёнок также оценивалась с помощью метода СЭМ торца скола подложки с плёнкой, микрофотографии которых приведены на рис 7-14. Можно заметить (рис 12-14), что плёнка получилась неоднородная и её толщина составляет  $200 \pm 20$  нм, что может быть объяснено неравновесными условиями вытягивания подложки из раствора золя, которое проводилось в капиллярном режиме.



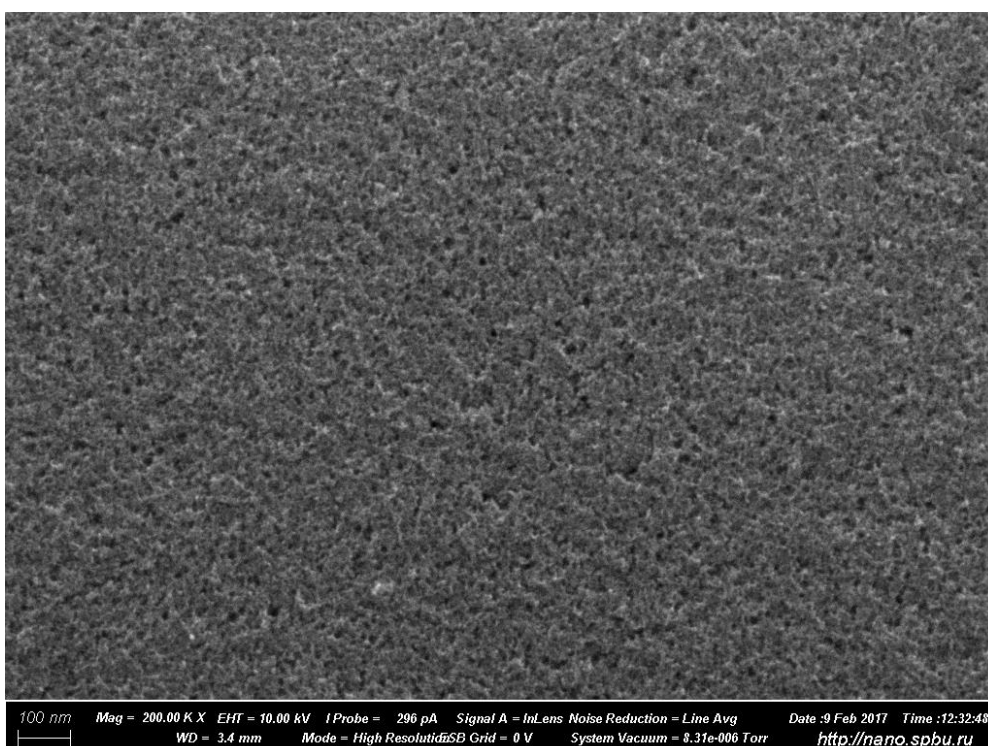
**Рис. 7.** Микрофотография поверхности пленки  $\text{TiO}_2$  образца 2.1



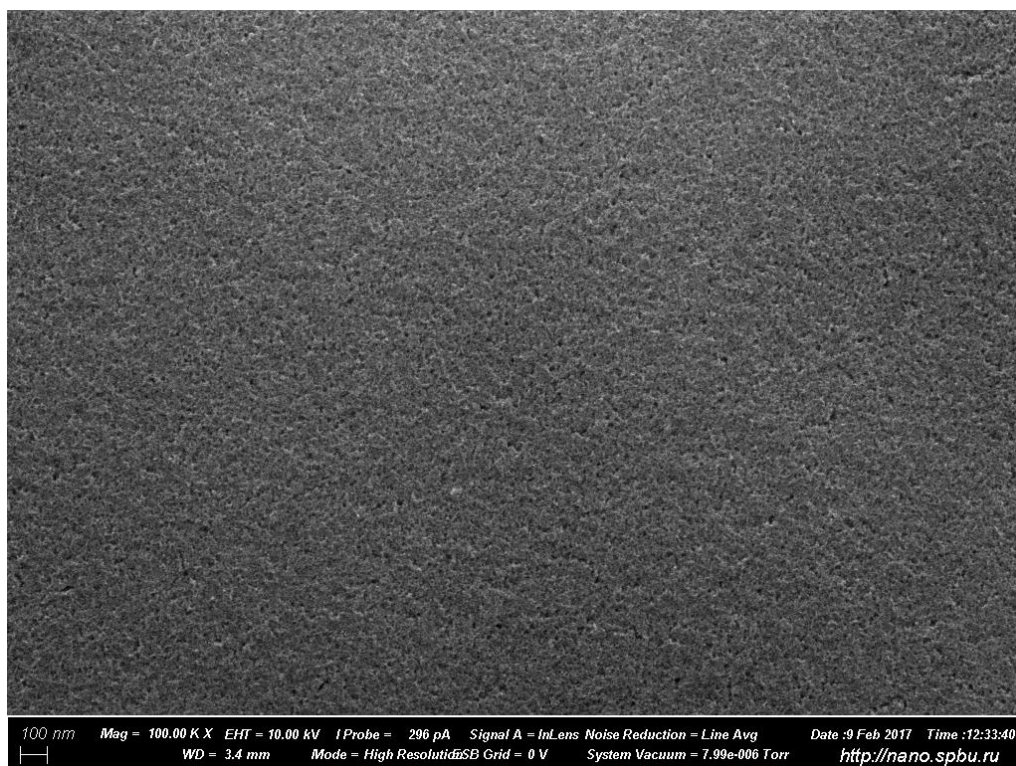
**Рис. 8.** Микрофотография поверхности пленки  $\text{TiO}_2$  образца 4.2



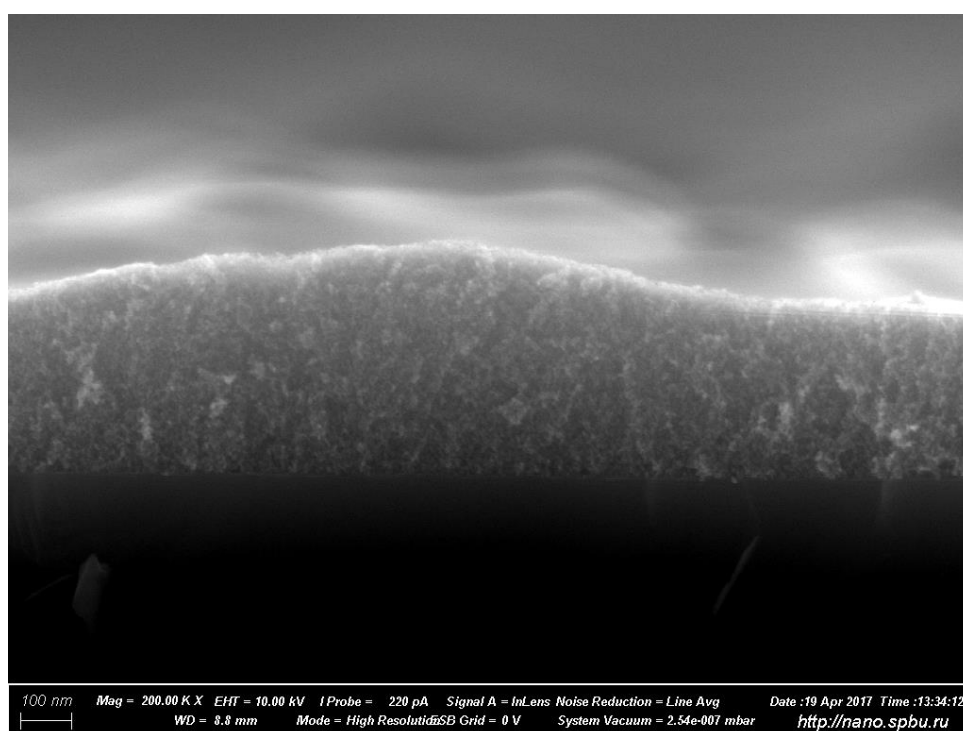
**Рис. 9.** Микрофотография поверхности пленки  $TiO_2$  образца 6.3



**Рис. 10.** Микрофотография поверхности пленки  $TiO_2$  образца 5.1



**Рис. 11.** Микрофотография поверхности пленки  $\text{TiO}_2$  образца 10.2



**Рис. 12.** Микрофотография поверхности пленки  $\text{TiO}_2$  на сколе образца 2.1

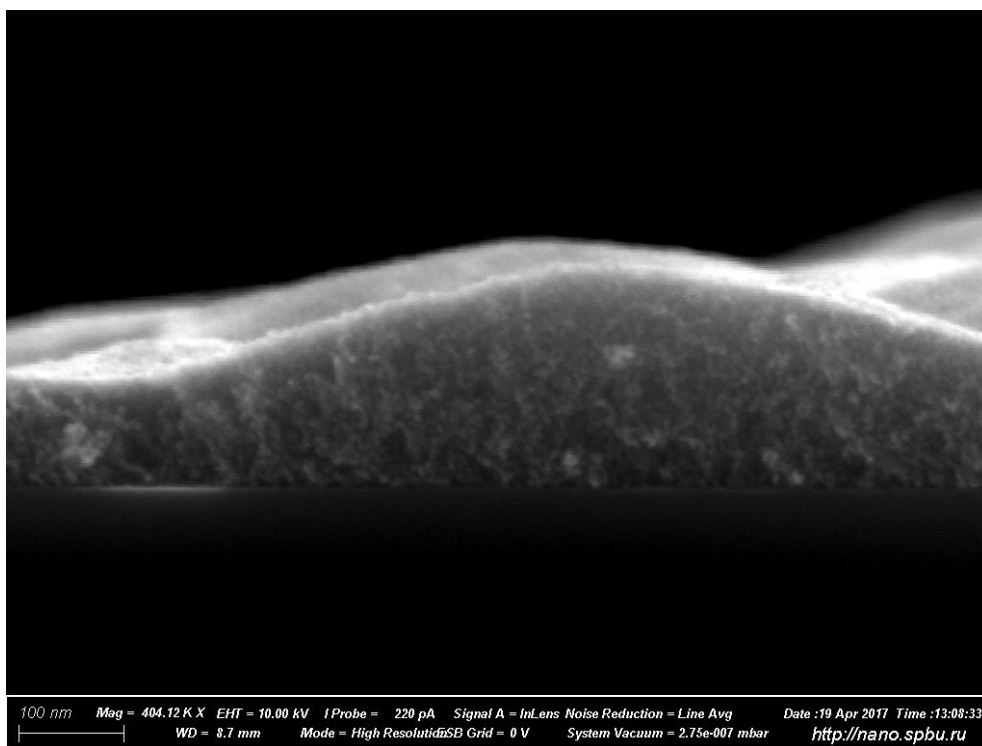


Рис. 13. Микрофотография поверхности пленки  $TiO_2$  на сколе образца 6.3

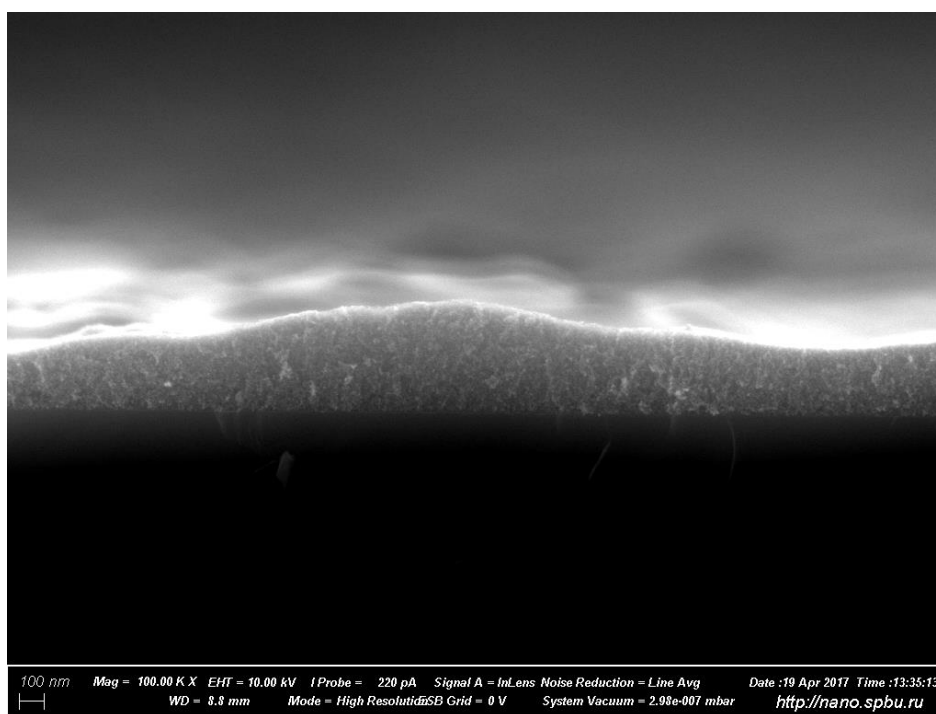


Рис. 14. Микрофотография поверхности пленки  $TiO_2$  на сколе образца 10.2

Химический состав образцов определялся методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Спектры ЭДРС и РФЭС приведены на рис. 15,16,17.

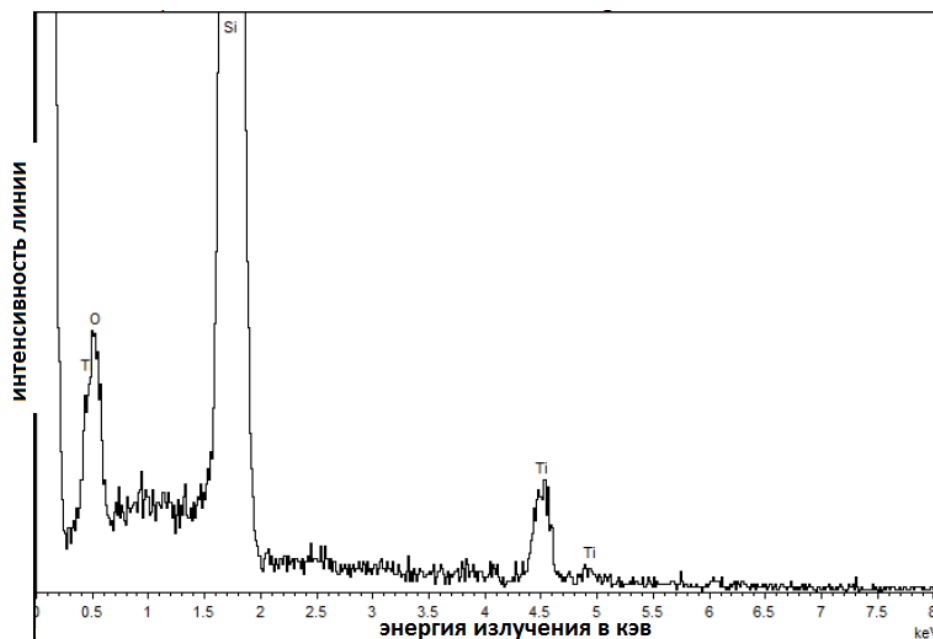


Рис. 15. ЭДРС-Спектр поверхности плёнки образца 2.1

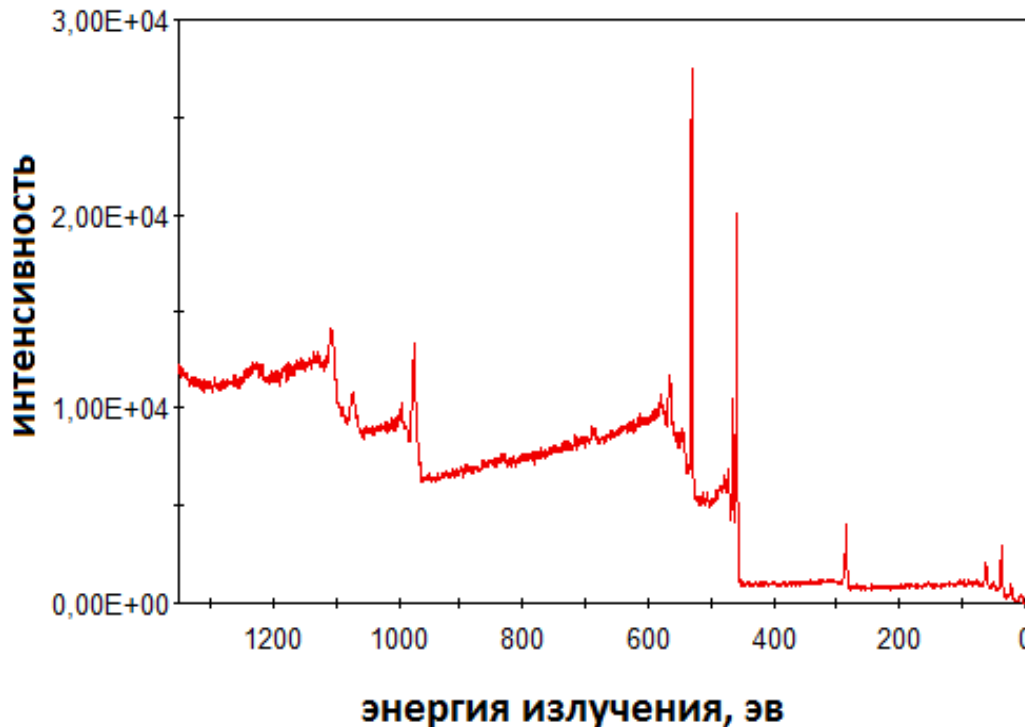
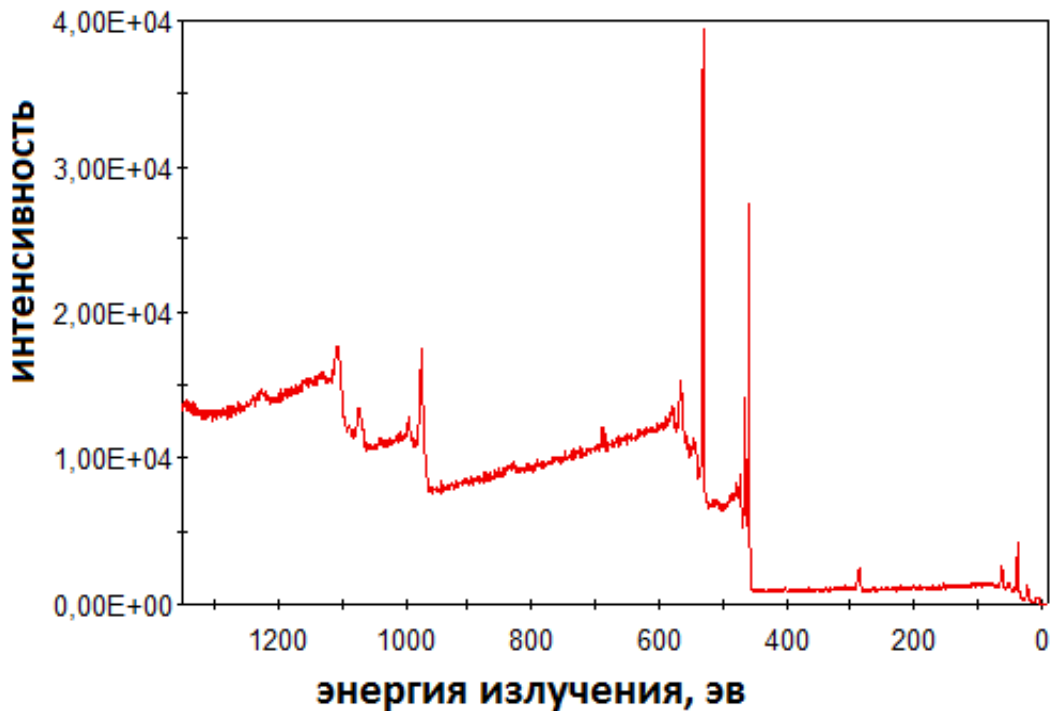


Рис. 16. РФЭС-Спектр поверхности плёнки  $TiO_2$  образца 2.1 до прокаливания





**Рис. 17.** РФЭС-Спектр поверхности плёнки  $TiO_2$  образца 2.1 после прокаливания

На РФЭС спектрах образцов приготовленных без прокаливания можно увидеть наличие Ti, O, C, N, Si. Можно видеть что Ti соотносится с O как 1:2, присутствие C и N служит подтверждением, что образовавшаяся плёнка геля содержит в себе маточный раствор. Также с помощью РФЭС можно количественно определить однородность плёнки по атомному количеству Si, потому что спектр измерялся на области диаметром 650 мкм, что соответствует площади в  $1 \text{ мм}^2$  и детектор регистрировал фотоэлектроны, выходящие из слоёв материала глубиной до 5 нм.

На основании полученных значений элементного состава с разных точек поверхности и соотношения полученных значений между собой, можно судить об однородности плёнки покрытия в целом. В нашем случае получается однородная плёнка диоксида титана как в случае без прокаливания образца, так и после, что может говорить, что методика синтеза, подобранная нами, может успешно использоваться для получения однородных плёнок  $TiO_2$  с заданными свойствами на подложке из кремния.

Данные полученные с нескольких точек для разных образцов суммированы в таблице. Вначале приводятся данные для образцов без прокаливания, а потом – после.

**Табл. 3.** Значения элементного состава участка поверхности

Номер образца	Кислород, содержание атомные %	Титан содержание, атомные %	Углерод содержание, атомные %	Кремний содержание, атомные %	Азот содержание, атомные %
Образец 2.1. т1	49,44	24,0	21,67	1,21	0,89
Образец 2.1. т2	49,43	23,53	21,74	1,95	0,94
Образец 2.1. т3	49,46	24,30	21,30	1,38	0,85
Образец 6.3. т1	52,88	24,24	16,50	2,40	1,11
Образец 6.3. т2	51,40	23,85	14,97	2,65	1,67
Образец 6.3. т3	51,33	23,45	17,75	3,16	1,12
Образец 2.1. т1	67,03	32,97	-	-	-
Образец 2.1. т2	67,36	32,64	-	-	-
Образец 2.1. т3	66,95	33,05	-	-	-
Образец 6.3. т1	66,94	33,06	-	-	-
Образец 6.3. т2	67,16	32,84	-	-	-
Образец 6.3. т3	67,92	32,08	-	-	-

На спектрах прокалённых образцов РФЭС можно увидеть спектр чистого  $TiO_2$ , что говорит о том, что процесс прокаливания прошёл в соответствии с теми закономерностями, что были освещены в литературном обзоре.

Фазовый анализ проводился как для прокалённых образцов рис. так и для не прокалённых рис. На данных спектрах можно увидеть, что фазовый состав непрокалённых образцов представлен в аморфной форме, а прокалённых – в форме анатаза.

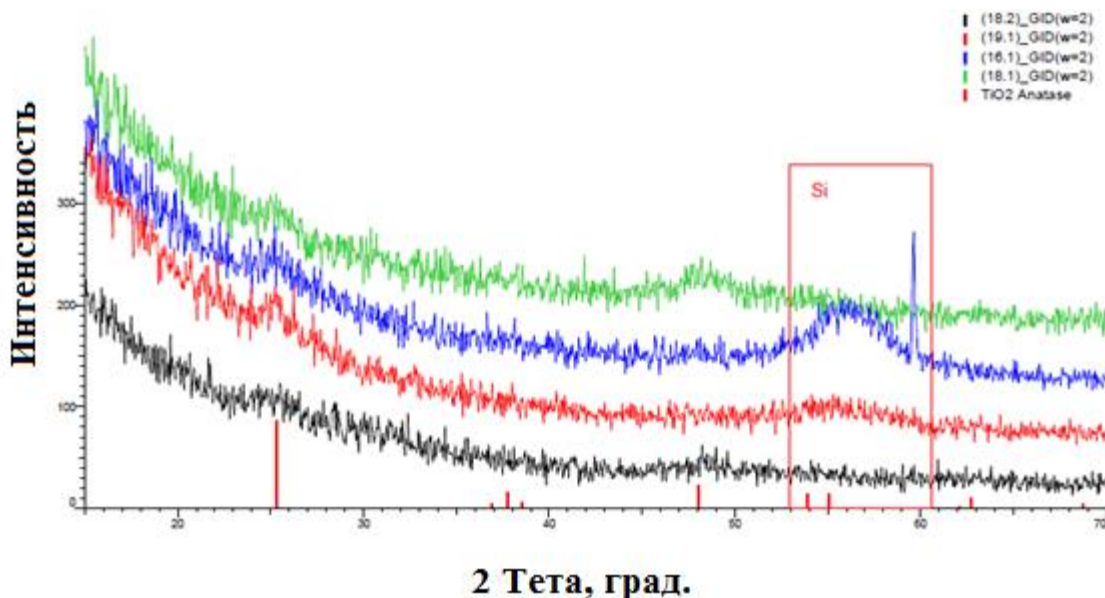


Рис. 17. РФА-спектр плёнки диоксида титана образца 2.1 до прокаливания

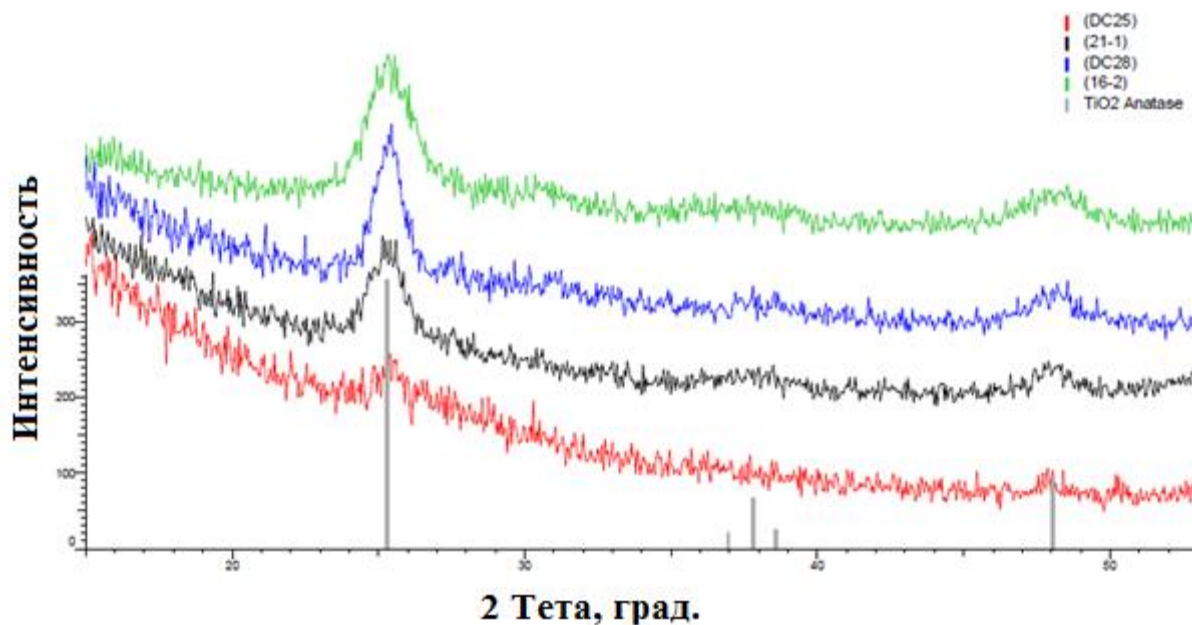


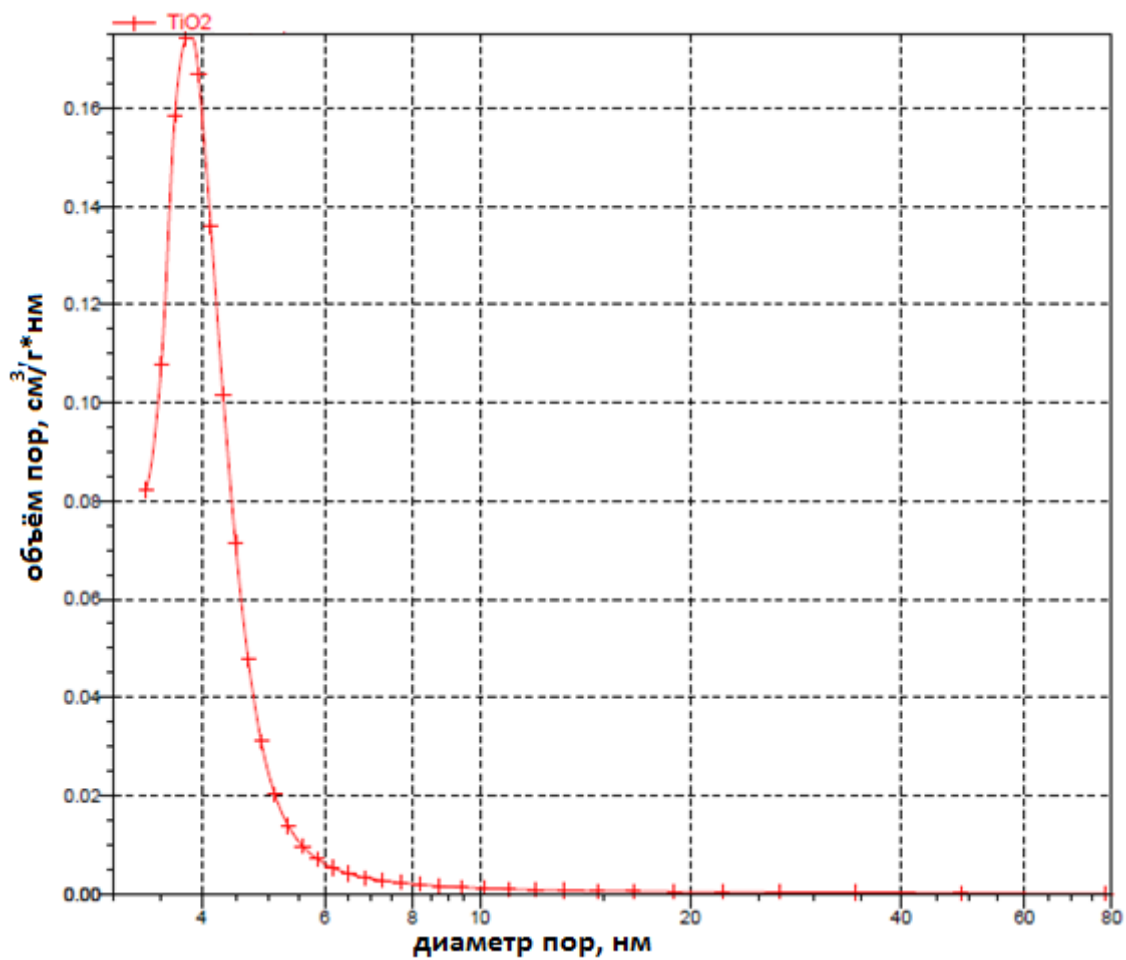
Рис. 18. РФА-спектр плёнки диоксида титана образца 2.1 после прокаливания

В связи с невозможностью определения удельной площади поверхности плёнки на кремнии и диаметра пор в плёнке были приготовлены соответствующие ксерогели, площадь поверхности которых исследовалась методом капиллярной конденсации азота.

Удельная площадь поверхности образца, а также распределение пор по размерам определялись с помощью метода капиллярной конденсации азота. С помощью данного метода определялись параметры пористости для всех образцов ксерогелей, полученных по методике(выше). Полученные результаты говорят о том, что существует определённая закономерность образования пор в зависимости от концентрации и молекулярной массы ПЭГ. Результаты определения удельных площадей поверхности. методом капиллярной конденсации собраны в таблице. 4.

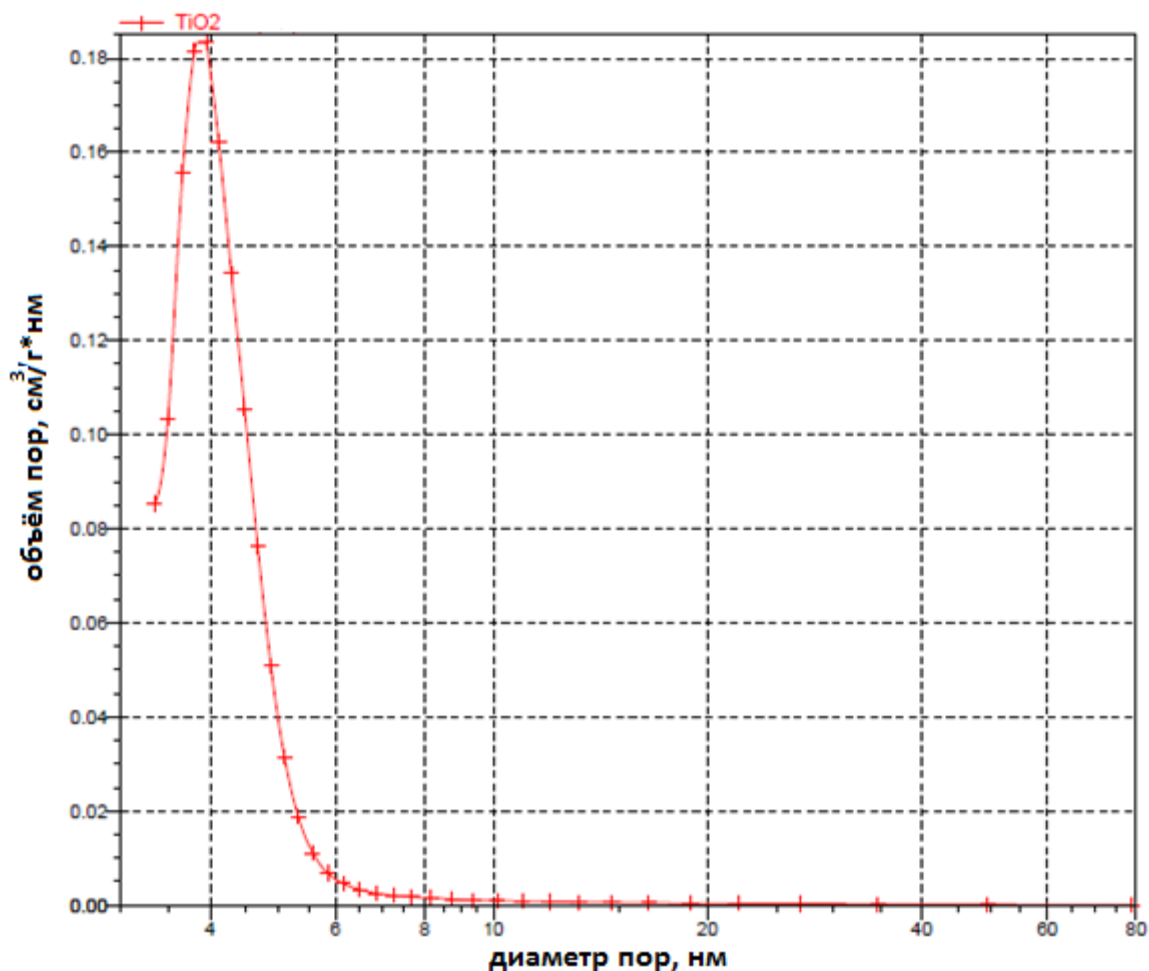
**Табл. 4.** *Результаты исследования ксерогелей.*

ПЭГх		Мольная доля(Y)				
		0.003	0.01	0.02	0.03	0.05
3000	Диаметр пор, нм	3.7 ± 0.8	3.7 ± 0.7	3.7 ± 0.9	3.7 ± 1.0	3.7 ± 0.8
	Удельная площадь поверхности пор, м <sup>2</sup> /г	192	200	180	129	110
4000	Диаметр пор, нм	3.8 ± 0.7	3.8 ± 0.9	3.8 ± 1.1	3.8 ± 0.8	3.8 ± 0.7
	Удельная площадь поверхности пор м <sup>2</sup> /г	185	248	236	217	178



**Рис. 19.** Распределение пор по размерам в образце ксерогеля 12

Из данного распределения можно сделать вывод, что большинство пор образца ксерогеля имеет средний размер пор  $\sim 3,7$  нм. и распределены в достаточно узком диапазоне.

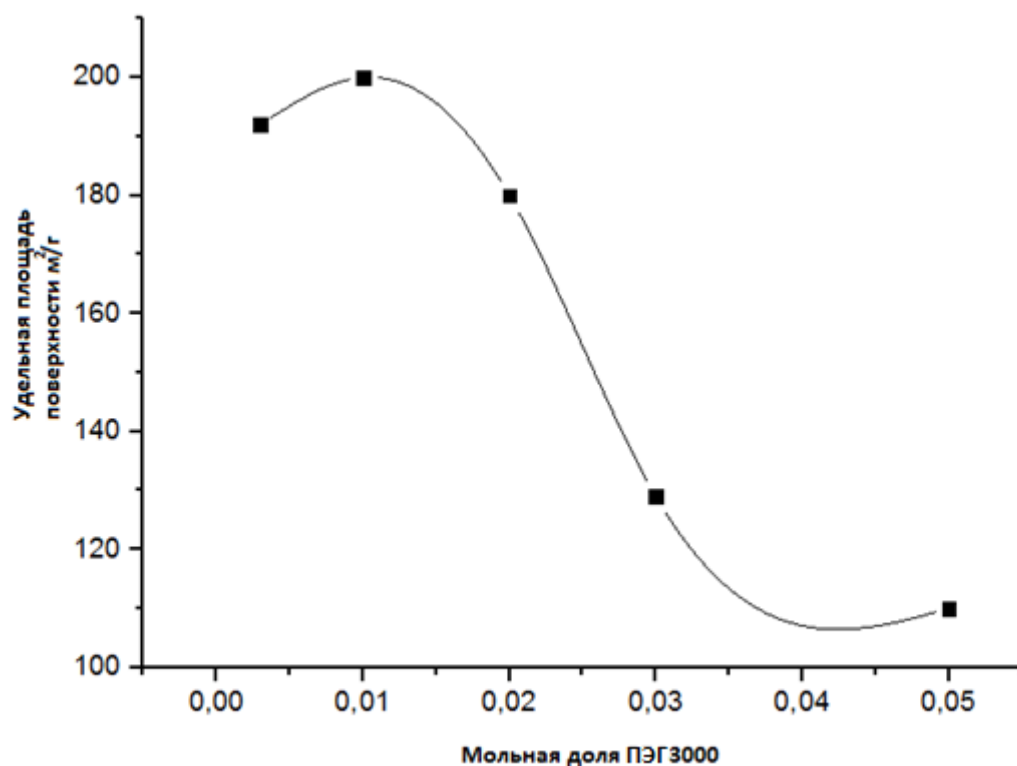


**Рис. 20.** *Распределение пор по размерам в образце ксерогеля 16*

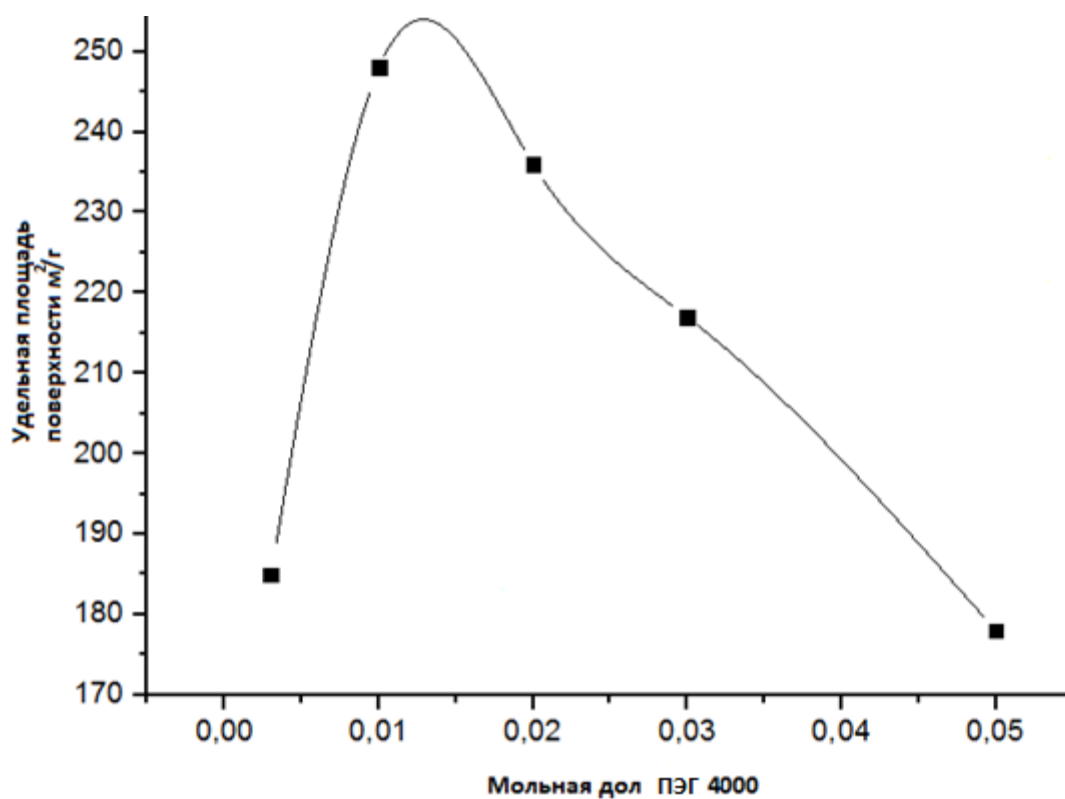
Из данного распределения можно сделать вывод, что большая часть пор полученного образца ксерогеля имеет средний размер пор  $\sim 3,6$  нм. Распределение пор по размерам тоже имеет достаточно узкий диапазон изменений.

Рассматривая несколько примеров распределения пор по размерам, можно заключить, что методика направленного синтеза золь-геля с темплатом и дальнейшая его сушка, даёт возможность получать нанопоры диоксида титана в узком диапазоне распределений пор по размерам, что имеет несомненную практическую и научную ценность.

График зависимости удельной площади поверхности от молярной концентрации PEG имеет параболическую формулу и представлен на рис.21 для PEG3000 и рис.22 для PEG4000.



**Рис. 21.** Зависимость площади поверхности ксерогеля от мольной доли ПЭГ3000



**Рис. 22.** Зависимость площади поверхности ксерогеля от мольной доли ПЭГ4000

## Выводы

1. Разработана методика получения плёнок  $TiO_2$  на кремнии методом dip-coatings толщиной  $200 \pm 20$  нм и со средним диаметром пор  $\sim 4$  нм.
2. Установлено, что молярная концентрация ПЭГ не влияет на распределение пор по размерам, но при этом влияет на удельную площадь поверхности полученных ксерогелей  $TiO_2$ .
3. Сопоставление результатов измерения удельной площади поверхности объёмного ксерогеля и микрофотографий (SEM) показывает сопоставимость между удельной площадью поверхности объёмного ксерогеля  $TiO_2$  и плёнки  $TiO_2$ .
4. На основании данных СЭМ показано, что поверхность покрытия  $TiO_2$  имеет шероховатость в диапазоне до 20 нм. Средний размер пор, определённый с помощью СЭМ хорошо согласуется со средним размером пор, определённым методом капиллярной конденсации азота.



## Список использованной литературы

1. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. – М: Физматлит, 2010. – 456 с.
2. А.Н.Россоленко, Т.Е.Голикова, В.Н.Зверев. Литографии в микроэлектронике: учебно-методическое пособие для студентов. МФТИ, 2012. – 54 с.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М: Физматлит, 2007. – 416 с.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: Изд-во МГУ, 2007. — 336 с.
5. И.П.Суздаев. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
6. В.В. Лобанов, А.Г. Гребенюк, В.М. Гунько, В.В. Туров и др. Физика и химия поверхности. Книга 1. Физика поверхности ( в 2-х томах). Киев: Институт химии поверхности, 2015. 1112с.
7. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир. 1979. 680с.
8. А.О. Кучерик, Н.Н. Давыдов. Технологии диагностики и модификации свойства конструкционных материалов на микро- и наноуровне: учебно-методическое пособие. Владимир, 2013. 93с.
9. Antonelli D.M., Ying J.Y. Synthesis of hexagonally hatched mesoporous TiO<sub>2</sub> by a modified sol-gel method. // *Angewandte Chemie-International Edition in English*. 1995. V.34. N.18.P.2014-2017.
10. Antonelli D.M. Synthesis of phosphorus-free mesoporous titania via templating with amine surfactants. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 1999. V.30. N.2-3. P.315-319.
11. Yang P.D., Zhao D.Y., Margolese D.I., Chmelka B.F., Stucky G.D. Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework. // *Chemistry of Materials*. 1999. V.11. N.10. P.2813-2826.

12. Yu J.C., Zhang L.Z., Yu J.G. Direct sonochemical preparation and characterization of highly active mesoporous TiO<sub>2</sub> with a bicrystalline framework. // Chemistry of Materials. 2002. V.14.N.11.P.4647-4653.
13. Macak J.M., Gong B.G., Hueppe M., Schmuki P. Filling of TiO<sub>2</sub> nanotubes by selfdoping and electrodeposition. // Advanced Materials. 2007. V.19. P.3027-+.
14. Paulose M., Shankar K., Yoriya S., Prakasam H.E., Varghese O.K., Mor G.K., Latempa T.A., Fitzgerald A., Grimes C.A. Anodic growth of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays to 134 μm in length. // Journal of Physical Chemistry B. 2006. V.10. N.33. P.16179-16184.
15. C. Jeffrey Brinker and Alan J. Hurd Fundamentals of sol-gel dip-coating // J. Phys. III Fiance 4 (1994) 1231-1242 p.
16. L. D. Landau, B. G. Levich, Acta Physiochim, U.R.S.S., 17 (1942) 42-54
17. Ракитин, Ю.В. Современная магнетохимия: для специалистов / Ю.В. Ракитин, В.Т. Калинин; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер, сырья. – Наука. – С.-П., 1994. – 276 с.
18. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия в 3-ех томах. М.: Изд-во МГУ, 2007. — 1140 с.
19. Chen, X. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. [Text] / X. Chen, S. S. Mao // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107 – № 7 – P. 2891–2959.
20. Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю. Оптика твердого тела и систем пониженной размерности. – М.: Физический факультет МГУ, 2009. 190 с.
21. D.T.Ros, G.Spalluto, M.Prato, T.Saison-Behmoaras, A.S.Boutorine, B.Cacciari. Curr. Med. Chem., 12, 71 (2005)
22. T.Matsunaga, R.Tomoda, T.Nakajima, H.Wake. FEMS Microbiol. Lett., 29, 211 (1985)
23. A.P.Zhang, Y.P.Sun. World J. Gastroenterol., 10, 3191 (2004)

24. Thomas Dziubla, D Allan Butterfield. Oxidative Stress and Biomaterials. Academic Press, 2016. 404 p.
25. Chen J., Zhang J., Xian Y., Ying X., Liu M., Jin L. Preparation and application of TiO<sub>2</sub> photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in water research // Water Research. 2005. V. 39. P. 1340–1346.
26. Journal of Clean Energy Technologies, Vol. 3, No. 5, September 2015
27. A. Madhan Kumar, N. Rajendran / Ceramics International 39 (2013) 5639–5650