

IR ABSORPTION SPECTRA OF TiO₂ SUBMICRON POWDERS SYNTHESIZED BY THE COMBUSTION METHOD

E. V. Mostovshchikova^{1*}, B. A. Gizhevsky¹, L. V. Ermakova²

¹M.N. Miheev Institute of Metal Physics Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
 18 S. Kovalevskaya St., Ekaterinburg, Russian Federation

²Institute of Solid State Chemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
 91, Pervomaiskaya St., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: mostovsikova@imp.uran.ru

Address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy, 18, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation
 Tel.: +7 343 378 38 46; fax: +7 (343) 374 52 44

A method for synthesizing titanium dioxide using a combustion reaction has been developed, and TiO₂ powders with anatase structure have been obtained. The average particle size (~ 500 nm) and the size of the coherent scattering region (~ 15 nm) are determined, as well as the specific surface, which depends on the type of fuel used in the reaction (5.5 m²/g for glycine and 30.5 m²/g for citric acid). Annealing in the air at temperatures up to $T = 1050$ °C leads to a change in the structural modification, resulting in powders with a rutile structure. The IR optical density spectra $D(\lambda)$ (1 to 12 μm) of TiO₂ powders are studied. The intense absorption band in the spectra is found, the position of which depends on the structural modification of TiO₂ (1.8 μm to 3.1 μm). The analysis of the $D(\lambda)$ spectra demonstrates that this band is a superposition of two absorption bands, one of which has a maximum at 1.2 μm and can be associated with Ti³⁺ ions, the other being due to the polaron-type charge carriers.

Keywords: titanium dioxide, methods for synthesizing fine powders, anatase, rutile, IR spectroscopy.

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.037-047

References

1. Hu X., Li. G., Yu J.C. Design, Fabrication, and Modification of Nanostructured Semiconductor Materials for Environmental and Energy Applications. *Langmuir*, 2010, vol. 26, no. 5, pp. 3031–3039. DOI: 10.1021/la902142b
2. Gupta S.M., Tripathi M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Sci. Bull.*, 2011, vol. 56, pp. 1639–1657. DOI: 10.1007/s11434-011-4476-1
3. Augugliaro V., Palmisano L., Sclafani A., Minero C., Pelizzetti E. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 1988, vol. 16, pp. 89–109. DOI: 10.1080/02772248809357253
4. Muscat J., Swamy V., Harrison N.M. First-principles calculations of the phase stability of TiO₂. *Physical Review B*, 2002, vol. 65, pp. 224112. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.224112
5. Tanaka K., Capule M.F.V., Hisanaga T. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, vol. 187, pp. 73–76. DOI: 10.1016/0009-2614(91)90486-S
6. Yang H., Zhu S., Pan N. Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, vol. 92, pp. 3201–3210. DOI: 10.1002/app.20327
7. Kuznetsov V.N., Serpone N. On the Origin of the Spectral Bands in the Visible Absorption Spectra of Visible-Light-Active TiO₂ Specimens Analysis and Assignments. *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, pp. 15110–15123. DOI: 10.1021/jp901034t
8. Tealdi C., Quartarone E., Galinetto P. et al. Flexible deposition of TiO₂ electrodes for photocatalytic applications: Modulation of the crystal phase as a function of the layer thickness. *J. Solid State Chem.*, 2013, vol. 199, pp. 1–6. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.11.019

Mostovshchikova E.V. et al. / Ir absorption spectra of TiO₂ submicron powders synthesized by the combustion method

9. Vargesse A.A, Muralidhazan K. Anatase–brookite mixed phase nano TiO₂ catalyzed homolytic decomposition of ammonium nitrate. *J. Hazard. Mater.*, 2011, vol. 192, iss. 3, pp. 1314–1320. DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.06.036
10. Gonzalez R.J., Zallen R., Berger H. Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO₂. *Physical Review B*, 1997, vol. 55, pp. 7014–7017. DOI: 10.1103/PhysRevB.55.7014
11. Qu Z.-W., Kroes G.-J. Theoretical Study of the Electronic Structure and Stability of Titanium Dioxide Clusters (TiO₂)_n with n = 1–9. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, pp. 8998–9007. DOI: 10.1021/jp056607p
12. Zanatta A.R. A fast-reliable methodology to estimate the concentration of rutile or anatase phases of TiO₂. In: *AIP Advances*, 2017, vol. 7, pp. 075201. DOI: 10.1063/1.4992130
13. Liu L., Zhao C., Li Y. Spontaneous Dissociation of CO₂ to CO on Defective Surface of Cu(I)/TiO_{2-x} Nanoparticles at Room Temperature. *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, pp. 7904–7912. DOI: 10.1021/jp300932b
14. Wu J., Huang C. In situ DRIFTS study of photocatalytic CO₂ reduction under UV irradiation. *Front. Chem. Eng. China*, 2010, vol. 4, pp. 120–126. DOI: 10.1007/s11705-009-0232-3
15. Sarkar T., Gopinadhan K., Zhou J., Saha S., Coey J.M.D., Feng Y.P., Ariando, Venkatesan T. Electron Transport at the TiO₂ Surfaces of Rutile, Anatase, and Strontium Titanate: The Influence of Orbital Corrugation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, vol. 7, no. 44, pp. 24616–24621. DOI: 10.1021/acsami.5b06694

Подана в журнал: 16.11.2017
УДК 54.057, 535.34, 544.032.76
DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.037-047

СПЕКТРЫ ИК ПОГЛОЩЕНИЯ СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ TiO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ

Е. В. Мостовщикова^{1*}, Б. А. Гижевский¹, Л. В. Ермакова²

¹Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,
ул. С.Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

²Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: mostovshikova@imp.uran.ru

Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация
Телефон: +7 (343)3783846; факс: +7 (343)3745244

Разработан метод синтеза порошков диоксида титана с использованием реакции горения и получены порошки TiO_2 со структурой анатаза. Определены средний размер частиц (~500 нм), размер области когерентного рассеяния (~15 нм), и удельная поверхность, которая зависит от вида используемого в реакции топлива (5,5 м²/г для глицина и 30,5 м²/г для лимонной кислоты). Показано, что отжиг в воздушной атмосфере при $T = 1050$ °С приводит к изменению структурной модификации, в результате получены порошки со структурой рутила. Исследованы спектры оптической плотности $D(\lambda)$ в ИК диапазоне (1–12 мкм). В спектрах оптической плотности обнаружена интенсивная полоса поглощения сложной формы, положение которой зависит от структурной модификации TiO_2 (1,8–3,1 мкм). Из анализа спектров следует, что данная полоса является суперпозицией двух полос поглощения, одна из которых имеет максимум при 1,2 мкм и может быть связана с ионами Ti^{3+} , а другая – с поглощением света носителями заряда поляронного типа.

Ключевые слова: диоксид титана, методы получения мелкодисперсных порошков, анатаз, рутил, ИК спектроскопия.

1. Введение

Диоксид титана TiO_2 активно изучается в течение последних десятилетий, поскольку имеет широкие перспективы экологического и энергетического применения в качестве фотокатализатора, для очищения и дезинфекции воды, газовых сенсоров и компонента солнечных батарей [1, 2]. Диоксид титана может существовать в разных структурных модификациях: рутил, анатаз, брукит. На начальных этапах изучения свойств TiO_2 в основном рассматривалась фаза рутила, поскольку анатаз является менее стабильной фазой и в большинстве случаев в результате роста монокристаллов получают монокристаллы TiO_2 со структурой рутила. При этом фотокаталитическая активность TiO_2 со структурой рутила существенно ниже, чем у TiO_2 со структурой анатаза [3]. При уменьшении размера частиц TiO_2 до наномасштаба фаза анатаза оказывается более стабильной [4], а фотокаталитические свойства наноразмерного анатаза усиливаются по сравнению с крупноразмерным диоксидом титана за счет большей удельной поверхности нанопорошка [5].

Отметим, что разработка новых методов получения нано-и ультрадисперсных объемных материалов является актуальной задачей современной физики наноматериалов и в последнее время вызывает неослабевающее внимание исследователей, поскольку важно не только добиться уменьшения размера структурных элементов ниже пороговой величины, которое может приводить к заметному изменению свойств материала, но и подобрать условия синтеза, при которых определенные свойства материалов сохраняются или усиливаются.

В частности, это касается того факта, что наибольшая каталитическая активность анатаза реализуется, если температура его синтеза и прокаливания не превышает 500–700 °С [6]. К таким методам относится метод синтеза, в процессе которого получение нанодисперсных и субмикронных порошков происходит в волне горения смесей нитратов металлов с горючими компонентами, такими как глицин, мочевины, уротропин, лимонная кислота и др. При этом реализуется синтез оксидов (~500–600 °С) в конденсированной фазе с образованием агломерированных высокодисперсных частиц.

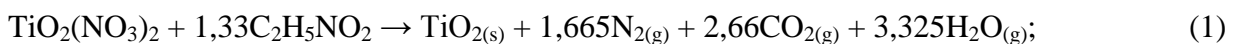
Одним из недостатков TiO₂, накладывающим некоторые ограничения на возможность практического применения, является большая ширина запрещенной зоны ($E_g = 3,2$ эВ для анатаза и 3,0 эВ для рутила [7]), поскольку это требует применения ультрафиолетового излучения для активации фотокатализа. Эта проблема решается путем легирования, создания нестехиометрии по кислороду, поскольку в результате возникают примесные уровни в запрещенной зоне, приводящие к появлению полос поглощения ниже фундаментального края и, как следствие, уменьшению энергии электромагнитного излучения, при котором идет процесс фотокатализа. Оптические свойства TiO₂ изучаются довольно активно (например обзор [7]), однако в большинстве работ исследуется высокоэнергетическая спектральная область вблизи края фундаментального поглощения. Кроме того, не рассматривается эволюция оптических свойств при изменении структурной модификации диоксида титана и недостаточно освещены оптические свойства субмикронных и нанопорошков TiO₂.

Таким образом, цели настоящей работы – разработка метода синтеза диоксида титана методом горения, определение фазовых и структурных характеристик получаемых порошков и изучение спектров поглощения полученного TiO₂ в ближнем и среднем ИК диапазоне.

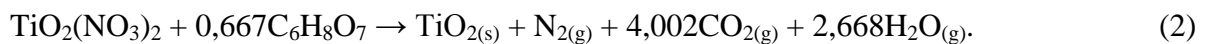
2. Методика синтеза и аттестация образцов

В работе исследованы субмикронные порошки TiO₂ со структурой анатаза, рутила и в двухфазном состоянии. Субмикронные порошки диоксида титана получали методом горения [8, 9], при котором формирование дисперсных порошков диоксида титана происходило в волне горения ксерогелей комплексов нитрата титана с такими горючими компонентами (также называемыми «топливом»), как глицин и лимонная кислота. Минимизация роста размера частиц продукта достигалась за счет скоротечности воздействия на них тепловой энергии и возможности варьирования температуры реакции при изменении состава реакционной смеси, в частности, количества органической составляющей. Количество органической компоненты рассчитывали исходя из стехиометрии по уравнению химической окислительно-восстановительной реакции для каждого вида топлива:

с глицином



с лимонной кислотой



Соотношение окислителя (нитрата) к восстановителю (топливу) φ составляло $\varphi = 0,8$ при использовании глицина и $\varphi = 1$ – в случае использования лимонной кислоты. За $\varphi = 1$ принято стехиометрическое количество восстановителя в окислительно-восстановительной реакции с участием органического топлива и нитрата, продуктами которой считаются целевой оксид, азот, углекислый газ и вода. Таким образом, количество глицина соответствовало протеканию процесса горения в окислительном режиме, количество лимонной кислоты соответствовало стехиометрическому соотношению.

Продукты синтеза во всех случаях были рентгеноаморфны. Кратковременные (3–5 ч) отжиги в воздушной атмосфере при 600 °С способствовали формированию кристаллической структуры анатаза (рис. 1).

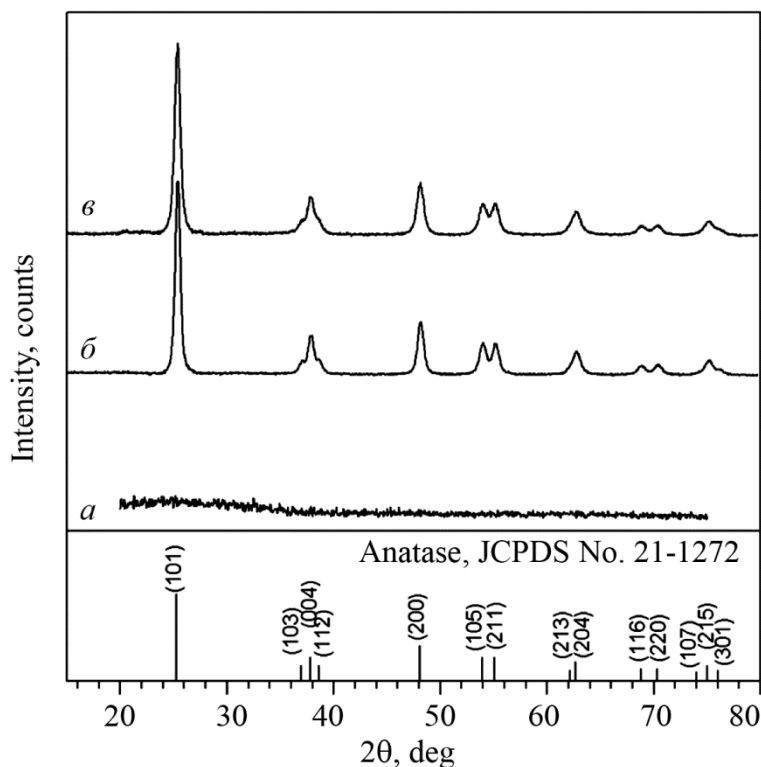


Рис. 1. Дифрактограммы образцов TiO_2 , полученных с глицином:
a – неотожженный; *б* – отожженный при 600 °С; *в* – полученный с лимонной кислотой
и отожженный при 600 °С

Для формирования фазы рутила требовалась температура $T = 1050$ °С, поскольку при отжигах в интервале температур 750–1000 °С наблюдалось сосуществование структурных модификаций анатаза и рутила. Исследование термической стабильности структурных модификаций образцов показало, что как в случае глицина, так и для лимонной кислоты, фаза анатаза существовала до 700 °С. Однако в случае лимонной кислоты формирование рутильной модификации происходило интенсивнее с увеличением температур отжига. Так, при 750 °С соотношение фаз анатаз : рутил составляло 90 % : 10 % для глицина и 75 % : 25 % для лимонной кислоты. Тогда как при 900 °С соотношение фаз анатаз : рутил составляло 80 % : 20 % и 55 % : 45 % соответственно.

Исследование структурных характеристик образцов проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000, результаты представлены в табл. 1 и 2. Параметры кристаллической ячейки и области когерентного рассеяния рассчитывали по программе Powder Cell.

Известно, что возникновение нестехиометрии, связанное с образованием дефектов или нарушением в регулярном расположении атомов в кристаллической решетке, может быть следствием неравновесности процессов, протекающих при синтезе неорганических соединений, в частности, методом горения. Поверхность у таких образцов очень активна, и дополнительный отжиг образцов со структурой анатаза в вакууме может быть эффективным для получения нестехиометрических составов TiO_{2-x} . С этой целью образцы подвергали отжигу в вакууме (10^{-3} мм. рт. ст.) при 700 °С. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что отжиги в вакууме способствовали ускорению фазового перехода в структуру рутила (рис. 2).

Соотношение фаз анатаз : рутил составило 94 % : 6 % для глицина и 91 % : 9 % для лимонной кислоты. Тогда как в результате отжигов при 700 °С в воздушной атмосфере формирования структуры рутила не происходило. Структурные характеристики образцов после отжига в вакууме представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1 – Структурные характеристики образца TiO₂, полученного с глицином

Температура отжига, °С	Структурная модификация	a, Å	c, Å	ОКР, нм
600	Анатаз	3,7794	9,4943	15,45
900	Анатаз (80 %)	3,7827	9,5116	49,40
	Рутил (20 %)	4,5933	2,9590	61,79
1050	Рутил	4,5946	2,9608	76,52
700 (вакуум)	Анатаз (94 %)	3,7794	9,5081	21,56
	Рутил (6 %)	4,5833	2,9594	14,82

Таблица 2 – Структурные характеристики образца TiO₂, полученного с лимонной кислотой

Температура отжига, °С	Структурная модификация	a, Å	c, Å	ОКР, нм
600	Анатаз	3,7833	9,4913	14,80
900	Анатаз (55 %)	3,7819	9,5124	43,39
	Рутил (45 %)	4,5915	2,9579	53,69
1050	Рутил	4,5954	2,9613	76,51
700 (вакуум)	Анатаз (91 %)	3,7798	9,5019	22,69
	Рутил (9 %)	4,5847	2,9667	23,18

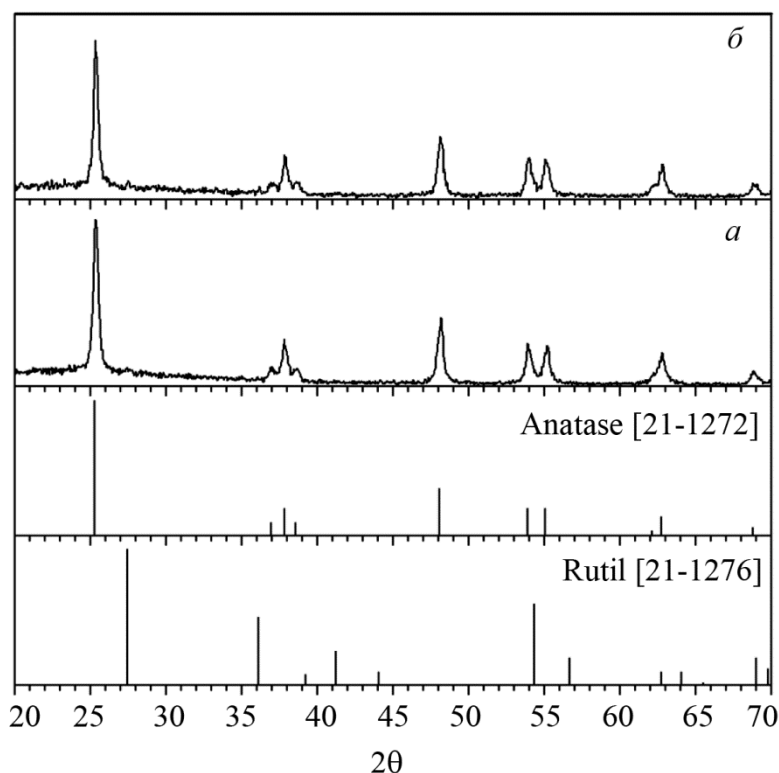


Рис. 2. Дифрактограммы образцов TiO₂, полученных с глицином (а) и лимонной кислотой (б), после отжига в вакууме

Исследование микроструктуры диоксида титана (рис. 3) проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390LA. В случае синтеза с глицином морфология частиц TiO_2 близка к сферической. Средний размер частиц находится в интервале 450–500 нм. При использовании в качестве топлива лимонной кислоты получаемый диоксид титана значительно более агломерирован, его морфология характеризуется частицами неправильной формы, ассоциированными в более крупные агломераты, при этом определение размеров отдельно взятой частицы представляется затруднительным. Оценки удельной поверхности полученных порошков TiO_2 дают значения $5,5 \text{ м}^2/\text{г}$ для порошков, полученных с глицином, и $30,5 \text{ м}^2/\text{г}$ для порошков, полученных с лимонной кислотой. Исследования методом анализа ВЖН (метод расчета распределения пор по размерам в пористом материале по изотермам адсорбции или десорбции Баррета–Джойнера–Халенды (Barrett–Joyner–Halenda)) показали, что микросферические частицы порошков, полученных с глицином, не полые и не пористые, поэтому значения удельной поверхности не высоки. Для частиц порошков, полученных с лимонной кислотой, характерно наличие мезопор нанометровых размеров, способствующее увеличению поверхности.

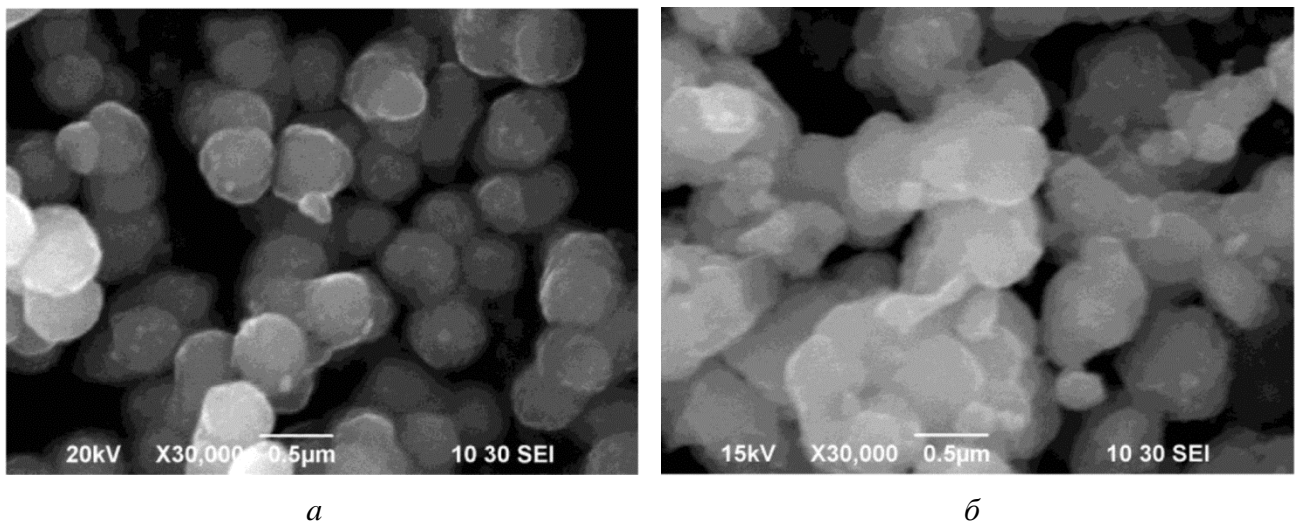


Рис. 3. SEM фотографии порошков TiO_2 , полученных с использованием глицина (а) или лимонной кислоты (б)

3. Методика измерения оптических свойств

Для измерения оптических свойств полученных субмикронных порошков диоксида титана в ближнем ИК и видимом диапазоне были приготовлены прессованные композиты из исследуемого порошка TiO_2 и CsI, который был прозрачным в ИК области диэлектриком и может быть матрицей для таких композитов. Порошки TiO_2 и CsI брали в количестве 4 и 300 мг соответственно, тщательно перемешивали в агатовой ступке и прессовали под давлением 15 МПа (величина давления, прикладываемого в процессе прессования композитов, не влияла на полученные результаты). В результате получались таблетки толщиной ~ 1 мм и диаметром ~ 12 мм.

В работе были исследованы спектры оптической плотности, рассчитываемые из спектров пропускания по формуле:

$$D(\lambda) = \ln(I/t(\lambda)), \quad (3)$$

где $t = I/I_0$ – пропускание света образцом; I – интенсивность света, прошедшего через образец; I_0 – интенсивность света, прошедшая через матрицу CsI без исследуемого порошка. Спектры оптической плотности не позволяют определить значение коэффициента поглощения исследуемого материала, но качественно подобны спектрам поглощения и позволяют анализировать эволюцию спектров в зависимости от изменения других свойств исследуемого материала, в частности, в зависимости от структурной модификации исследуемого диоксида титана.

Спектры пропускания были измерены в интервале 1–12 мкм при комнатной температуре с использованием призмного монохроматора.

4. Результаты и обсуждение

На рис. 4 представлены спектры оптической плотности $D(\lambda)$ порошков TiO_2 после отжига при 600 °С, 900 °С и 1050 °С, имеющих разную структурную модификацию (анатаз, двухфазное состояние и рутил (табл. 1 и 2). Отметим, что наблюдаемые особенности в спектрах оптической плотности исследуемых порошков не связаны с особенностями спектра матрицы CsI, как это видно из сравнения соответствующих спектров $D(\lambda)$.

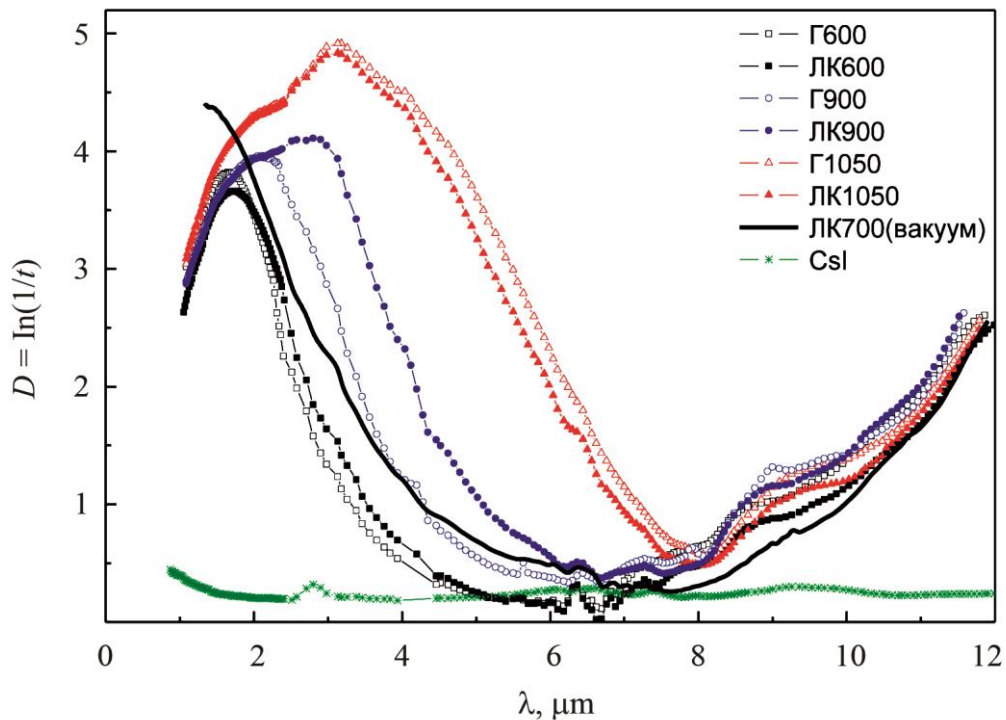


Рис. 4. Спектры оптической плотности порошков TiO_2 после отжигов на воздухе (символы) и в вакууме (линия), а также спектр $D(\lambda)$ прессованного порошка CsI (звездочки). Обозначения у кривых: буквы соответствуют виду топлива (ЛК – лимонная кислота; Г – глицин), цифры – температуре отжига

Для однофазных порошков анатаза и рутила, приготовленных с использованием разного топлива, кривые $D(\lambda)$ практически полностью совпадают (рис. 4). Это свидетельствует о том, что для субмикронных порошков различие в удельной поверхности не приводит к изменению оптических свойств в рассматриваемом спектральном интервале. Для двухфазных порошков спектры оптической плотности отличаются, что связано с различием содержания фаз с разной структурной модификацией и будет обсуждаться ниже.

В области $\lambda > 8$ мкм в спектрах $D(\lambda)$ всех образцов наблюдается рост поглощения с ростом длины волны, связанный с началом области взаимодействия света с фононами

[10, 11, 12]. Наибольшая частота фононных мод, которая приводится в литературе, равна $\sim 1020 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda \approx 9,8 \text{ мкм}$) и соответствует концевым связям Ti–O [11]. В работе [12] отмечено существенное различие фононных мод для диоксида титана со структурой рутила или анатаза, но это различие слабо проявляется на коротковолновом краю фононного поглощения. Слабые полосы поглощения в области 6,2–9,5 мкм могут быть связаны с существованием на поверхности частиц TiO_2 молекул различных карбонатов (CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO , CO_2^-) и воды [13, 14]. Изучение этих полос не является целью настоящей работы, однако следует отметить, что их положение различается для порошков с разной структурой и не зависит от вида топлива, используемого для синтеза, и, соответственно, от размера удельной поверхности.

В ближнем ИК диапазоне видна интенсивная полоса поглощения, положение которой зависит от структурной модификации диоксида титана: для порошка со структурой анатаза максимум полосы находится при $\lambda_{\text{max}} \sim 1,7 \text{ мкм}$, для порошка со структурой рутила – при $\sim 3,1 \text{ мкм}$ (рис. 4). Для порошков, представляющих смесь анатаза и рутила, приготовленных с использованием лимонной кислоты и глицина, положение этой полосы различается и соответствует $\sim 2,82 \text{ мкм}$ и $2,07 \text{ мкм}$. Чтобы понять наблюдаемое различие спектров $D(\lambda)$ для двухфазных порошков обратимся к данным рентгенофазного анализа. В результате отжига при $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ порошка диоксида титана, приготовленного с использованием глицина, относительный объем фаз анатаза и рутила составляет 80 % и 20 %, соответственно (табл. 1), тогда как при таком же отжиге порошка, приготовленного с использованием лимонной кислоты, относительный объем фазы рутила нарастает и составляет 45 % (табл. 2). Напомним, что при синтезе TiO_2 с использованием лимонной кислоты размер удельной поверхности порошка больше, чем при использовании глицина. Очевидно, что процесс изменения структурной модификации идет от поверхности частиц вглубь. Как видно из рис. 4, порошку, имеющему структуру рутила, соответствует большая длина волны максимума полосы в ближнем ИК диапазоне, поэтому большая λ_{max} этой полосы для порошка, приготовленного с использованием лимонной кислоты и отожженного при $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, согласуется с большей долей рутила.

Для выяснения причины наблюдаемого изменения спектров оптической плотности в области полосы 2–5 мкм, было проведено вычитание спектров: из спектров $D(\lambda)$ порошков, отожженных при $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ и $900 \text{ }^\circ\text{C}$ и имеющих структуру рутила или находящихся в смешанном структурном состоянии, были вычтены спектры порошков со структурой анатаза. На рис. 5. приведен результат вычитания спектров порошка анатаза до и после отжига в вакууме при $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, который приводит к появлению дополнительных вакансий по кислороду и связанных с ними ионов Ti^{3+} . Видно, что появление фазы рутила сопровождается появлением в спектре дополнительного поглощения, которое имеет вид полосы. Восстановительный отжиг также приводит к появлению дополнительного поглощения, но оно более слабое по сравнению с тем, что наблюдается при отжигах на воздухе. Как отмечалось ранее, после отжига в вакууме при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в порошках TiO_2 со структурой анатаза появлялась небольшая доля фазы рутила (табл. 1 и 2), что согласуется с появлением в спектре $D(\lambda)$ дополнительного поглощения в том же месте, что и при высокотемпературных отжигах в воздушной атмосфере. Это позволяет сделать вывод о том, что основной причиной изменения в спектрах $D(\lambda)$ является изменение структурной модификации, а не концентрации кислородных вакансий или ионов Ti^{3+} .

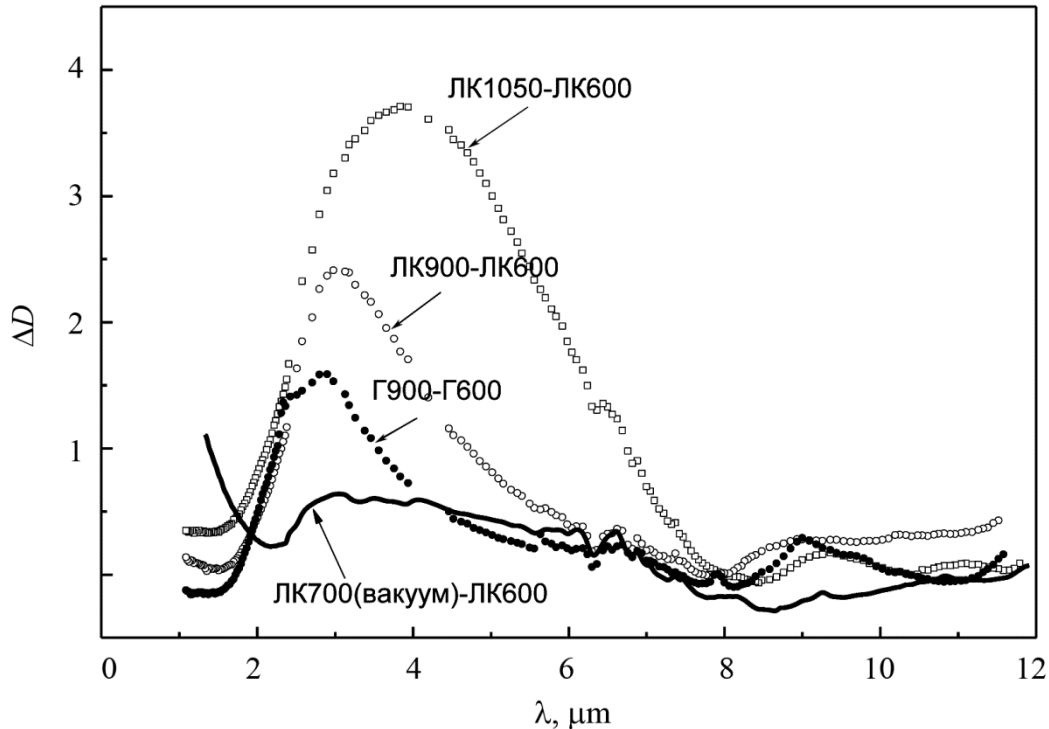


Рис. 5. Разность спектров оптической плотности порошков TiO_2 после отжига при различных температурах. Обозначения у кривых: буквы соответствуют виду топлива (ЛК – лимонная кислота; Г – глицин), цифры – температуре отжига

Одно из возможных объяснений обнаруженной эволюции спектров оптической плотности может быть связано с существованием в диоксиде титана носителей заряда поляронного типа. Предположение о возможности существования носителей заряда поляронного типа в диоксиде титана подтверждается работами, в которых проводятся теоретические расчеты или изучаются кинетические свойства тонких пленок [15]. При этом делается вывод о том, что в силу различия электрон-фононной связи и различия углов между ионами кислорода и титана в TiO_2 со структурой анатаза существуют поляроны большого радиуса, а в рутиле – поляроны малого радиуса [15]. Подробное изучение указанной дополнительной полосы поглощения и установление ее природы будет проведено в отдельной работе.

5. Заключение

В работе выполнен синтез мелкодисперсных порошков диоксида титана методом горения с использованием глицина и лимонной кислоты в качестве топлива, определены структурные модификации полученных порошков в зависимости от различных температур отжига. Установлено, что удельная поверхность субмикронных порошков влияет на скорость формирования фазы TiO_2 со структурой рутила: после отжига при одной и той же температуре, доля фазы со структурой рутила выше для порошка, имеющего большую удельную поверхность. Проведены исследования спектров оптической плотности $D(\lambda)$ полученных порошков в ближнем и среднем ИК диапазоне. Показано, что характер оптических спектров не зависит от удельной поверхности порошков, синтезированных с разным топливом. Обнаружена эволюция спектров оптической плотности (поглощения), происходящая при изменении структурной модификации TiO_2 : появление фазы рутила сопровождается появлением дополнительной полосы поглощения в спектрах $D(\lambda)$ в области 2–6 мкм, которая может быть связана с существованием носителей заряда поляронного типа.

Благодарность

Работа по синтезу и аттестации исследованных порошков проведена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (тема НИОКТР № АААА-А16-116122810216-3), по оптическим исследованиям – выполнена в рамках государственного задания ФАНО России для ИФМ УрО РАН (тема «Спин», № 01201463330).

Литература

1. Hu X., Li G., Yu J.C. Design, Fabrication, and Modification of Nanostructured Semiconductor Materials for Environmental and Energy Applications // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26, no. 5. – P. 3031–3039. – DOI: 10.1021/la902142b.
2. Gupta S.M., Tripathi M. A review of TiO₂ nanoparticles // *Chinese Sci. Bull.* – 2011. – Vol. 56. – P. 1639–1657. – DOI: 10.1007/s11434-011-4476-1
3. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions / V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani, C. Minero, E. Pelizzetti // *Toxicological and Environmental Chemistry*. – 1988. – Vol. 16. – P. 89–109. – DOI: 10.1080/02772248809357253
4. Muscat J., Swamy V., Harrison N. M. First-principles calculations of the phase stability of TiO₂ // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 65. – P. 224112. – DOI: 10.1103/PhysRevB.65.224112
5. Tanaka K., Capule M. F. V., Hisanaga T. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action // *Chem Phys Lett*. – 1991. – Vol. 187. – P. 73–76. – DOI: 10.1016/0009-2614(91)90486-S
6. Yang H., Zhu S., Pan N. Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – Vol. 92. – P. 3201–3210. – DOI: 10.1002/app.20327
7. Kuznetsov V. N., Serpone N. On the Origin of the Spectral Bands in the Visible Absorption Spectra of Visible-Light-Active TiO₂ Specimens Analysis and Assignments // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – Vol. 113. – P. 15110–15123. – DOI: 10.1021/jp901034t
8. Flexible deposition of TiO₂ electrodes for photocatalytic applications: Modulation of the crystal phase as a function of the layer thickness / C. Tealdi, E. Quartarone, P. Galinetto et al. // *J. Solid State Chem.* – 2013. – Vol. 199. – P. 1–6. – DOI: 10.1016/j.jssc.2012.11.019
9. Vargesse A. A., Muralidhazan K. Anatase–brookite mixed phase nano TiO₂ catalyzed homolytic decomposition of ammonium nitrate // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – Vol. 192, iss. 3. – P. 1314–1320. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.06.036
10. Gonzalez R. J., Zallen R., Berger H. Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO₂ // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 55. – P. 7014–7017. – DOI: 10.1103/PhysRevB.55.7014
11. Qu Z.-W., Kroes G.-J. Theoretical Study of the Electronic Structure and Stability of Titanium Dioxide Clusters (TiO₂)_n with n = 1–9 // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – Vol. 110. – P. 8998–9007. – DOI: 10.1021/jp056607p
12. Zanatta A. R. A fast-reliable methodology to estimate the concentration of rutile or anatase phases of TiO₂ // *AIP Advances*. – 2017. – Vol. 7. – P. 075201. – DOI: 10.1063/1.4992130
13. Liu L., Zhao C., Li Y. Spontaneous Dissociation of CO₂ to CO on Defective Surface of Cu(I)/TiO_{2-x} Nanoparticles at Room Temperature // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – Vol. 116. – P. 7904–7912. – DOI: 10.1021/jp300932b14.
14. Wu J., Huang C. In situ DRIFTS study of photocatalytic CO₂ reduction under UV irradiation // *Front. Chem. Eng. China*. – 2010. – Vol. 4. – P. 120–126. – DOI: 10.1007/s11705-009-0232-3
15. Electron Transport at the TiO₂ Surfaces of Rutile, Anatase, and Strontium Titanate: The Influence of Orbital Corrugation / T. Sarkar, K. Gopinadhan, J. Zhou, S Saha., J. M. D. Coey, Y. P. Feng, Ariando, T. Venkatesan // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – Vol. 7, no. 44. – P. 24616–24621. – DOI: 10.1021/acsami.5b06694