

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурных материалов // Успехи химии. – 2007. – Т. 75. – № 5. – С. 474–500.
2. Duran J.D.G., Arias J.L., Gallardo V., Delgado A.V. Magnetic Colloids as Drug Vehicles // Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2008. – V. 97. – № 8. – P. 2948–2983.
3. Lu J., Liong M., Zink J.I., Tamanoi F. Mesoporous Silica Nanoparticles as a Delivery System for Hydrophobic Anticancer Drugs // Small. – 2007. – V. 3. – № 8. – P. 1341–1346.
4. Alexiou C., Arnold W., Hulin P., Klein R., Schmidt A., Bergemann C., Parak F.G. Therapeutic Efficacy of Ferrofluid Bound Anticancer Agent // Magnetohydrodynamics. – 2008. – № 37. – P. 318–322.
5. Arruebo M., Galan M., Navascues N., Tellez C., Marquina C., Ricardo I.M., Santamaria J. Development of magnetic nanostructured silica-based materials as potential vectors for drug-delivery application // Chemical Materials. – 2006. – V. 18. – P. 1911–1919.
6. Goldberg S., Johnston C.T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – V. 234. – P. 204–216.
7. Беликов В.Г., Курегян А.Г. Получение продуктов взаимодействия магнетита с лекарственными веществами // Химико-фармацевтический журнал. – 2004. – Т. 38. – № 3. – С. 35–38.
8. Медведева Н.В., Ипатова О.М., Иванов Ю.Д., Дрожжин А.И., Арчаков А.И. Нанобиология и наномедицина // Биомедицинская химия. – 2006. – Т. 52. – № 6. – С. 529–546.
9. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). – М.: Химия, 1982. – 400 с.
10. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А. и др. Очистка воды от As(V) электроимпульсной обработкой активной металлической загрузки // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 10. – С. 1659–1663.
11. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Яворовский Н.А. Химические реакции при действии импульсных электрических разрядов на активную металлическую загрузку в растворе солей хрома (VI) // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – № 1. – С. 88–93.
12. Даниленко Н.Б., Галанов А.И., Корнев Я.И. и др. Применение импульсных электрических разрядов в водных растворах для получения наноматериалов и их использование для очистки воды // Нанотехника. – 2006. – № 4 (8). – С. 81–91.
13. Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Савельев Г.Г. и др. Разработка магнитоуправляемой системы для доставки химиопрепаратов на основе наноразмерных частиц железа // Сибирский онкологический журнал. – 2008. – № 3 (27). – С. 50–57.
14. Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Лобанова Г.Л., Митькина В.А. Магнитный носитель для доксорубицина и его химическая трансформация в модельных биологических жидкостях // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 50–54.
15. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Балухтин П.В. Изучение состава и кинетики образования продуктов эрозии металлической загрузки электроразрядного реактора // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 75. – № 9. – С. 1463–1468.
16. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: Недра, 1976. – 199 с.
17. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 354 с.
18. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 556 с.
19. Сидорова М.П., Желдаков И.Л., Копал Л.К., Богданова Н.Ф., Ермакова Л.Э., Бобров П.В. Оксидные структуры на кремнеземных подложках: синтез и исследование коллоидно-химическими и физическими методами // Вестник С.-Петербургского университета. – 2005. – № 3. – С. 54–63.
20. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.

Поступила 05.07.2010 г.

УДК 544.54;544.55

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ОКСИДОВ

Е.А. Гриняева, Б.Ш. Кочкоров, Д.В. Пономарев, Р.В. Сазонов, Г.Е. Холодная

Томский политехнический университет  
E-mail: galina\_holodnaya@mail.ru; sazonn@mail.ru

Представлены результаты исследования свойств композиционного наноразмерного порошка  $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . Порошки синтезированы в цепном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком. Порошки  $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  состоят из частиц сферической формы диаметром 20...100 нм. Для всех композиционных порошков характерно наличие связи Si-O-Ti.

### Ключевые слова:

Нанодисперсные оксиды, композиционный материал, цепной плазмохимический синтез.

### Key words:

Nanodispersed oxides, composition material, chain plasmachemical synthesis.

В настоящее время ведется поиск нового поколения катализаторов с высокой селективностью, которые эффективны под воздействием солнечного излучения в видимой области спектра. Наряду с

нанодисперсными  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  большой интерес представляет композиционный материал на их основе. Многие полезные качества  $\text{TiO}_2$ , такие как фотокаталитическая активность, высокая отража-

тельная способность и др. могут усилиться при изменении структуры диоксида титана в присутствии аморфного диоксида кремния. Композиционный материал  $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  представляет интерес и с точки зрения металлографических исследований изменения структуры кристаллического  $\text{TiO}_2$  при встраивании в матрицу диоксида кремния [1].

Литературный анализ показал, что во всех работах, посвященных исследованию свойств композиционного материала  $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , использовался золь-гель метод синтеза. Образующийся аморфный материал в дальнейшем подвергался термической обработке при температуре выше 800 К для удаления гидроксильных групп и остатков материала прекурсора [2–7]. Существенным недостатком золь-гель метода является большое время получения геля, которое составляет от нескольких часов до нескольких суток, и необходимость последующего длительного прокаливания геля. Этот метод не является экологически безопасным из-за использования органических растворителей.

Для синтеза нанодисперсных оксидов перспективно использование цепных плазмохимических процессов. Достоинством данного метода синтеза являются низкие удельные затраты энергии – до 0,02 эВ на молекулу. В плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, синтезированы нанодисперсные  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  [8].

Цель данной работы – наработка опытных партий нанодисперсного композиционного порошка  $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  и исследование его свойств.

Синтез кристаллических нанодисперсных композиционных оксидов проводился на базе им-

пульсного электронного ускорителя ТЭУ-500 [9, 10]. Для получения композиционных оксидов использовали  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ . Основная часть экспериментов выполнена с использованием плазмохимического реактора (кварц, диаметр 140 мм, объём 4 л). Реактор был оснащен манометром, вакуумметром, датчиком давления, запорно-регулирующей арматурой напуска исходной реагентной смеси и откачки газа. Плазмохимический реактор прогревали до температуры 350 К и перед напуском смеси газов откачивали до давления ~1 Па. Полная конверсия галогенидов металлов происходила за один импульс электронного пучка. После инъекции электронного пучка в смесь в реакционной камере образовывался нанодисперсный порошок. На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки.

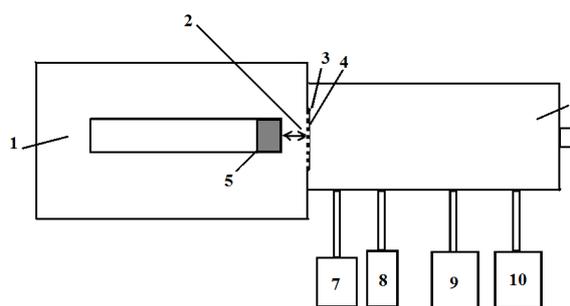


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1) импульсный электронный ускоритель ТЭУ-500; 2) анод-катодное расстояние 12 мм; 3) анодная решетка (3 мм); 4) алюминиевая фольга (140 мкм); 5) катод (графит, диаметр 45 мм); 6) плазмохимический реактор; 7)  $\text{H}_2$  (баллон); 8)  $\text{O}_2$  (баллон); 9)  $\text{SiCl}_4$ ; 10)  $\text{TiCl}_4$

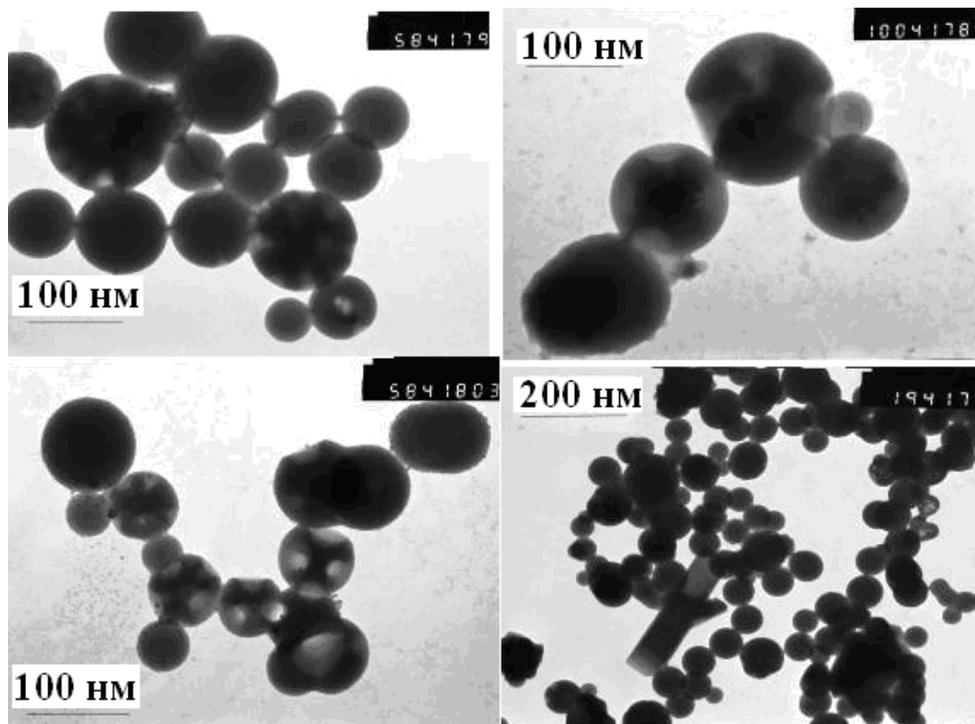


Рис. 2. Фотографии нанодисперсного  $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии

Концентрации исходных реагентов:  $\text{H}_2$  – 46 ммоль;  $\text{O}_2$  – 23 ммоль;  $\text{SiCl}_4$  – 26,1 ммоль;  $\text{TiCl}_4$  – 9,1 ммоль. За 1 импульс электронного ускорителя масса получаемого порошка достигала  $\approx 1,5$  г. Для определения морфологии частиц применялся просвечивающий электронный микроскоп JEOL-П-100 с ускоряющим напряжением 100 кВ.

Для определения кристаллической структуры наноразмерного порошка использовали стандартную методику рентгенофазового анализа. Продукты реакции анализировали с использованием дифрактометра «Shimadzu XRD – 6000/7000». Исследования проводились в режиме симметричной съемки в угловом диапазоне  $2\theta=15\text{...}60^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  и экспозицией в каждой точке 1 с.

Идентификацию веществ, входящих в состав композиционного наноразмерного порошка, проводили с использованием оптического спектра поглощения в инфракрасной области. Применение этого метода для исследования нанодисперсных частиц позволяет выполнить объемный анализ вещества, т. к. глубина проникновения ИК-излучения (несколько мкм) превышает геометрический размер частиц. Для проведения этого анализа использовали ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700 [11].

Для определения элементного состава наноразмерного порошка использовался рентгенофлуоресцентный спектрометр «Oxford ED2000».

Микрофотографии композиционного порошка, полученного импульсным плазмохимическим методом, представлены на рис. 2.

Из рисунка видно, что частицы имеют сферическую форму, сложное строение и размер  $20\text{...}100$  нм. Они состоят из двух компонент:  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ . Поэтому на снимках частиц заметны две области: темные и светлые. Темная область соответствует более плотному  $\text{TiO}_2$  ( $4,2$  г/см<sup>3</sup>), светлая – менее плотному  $\text{SiO}_2$  ( $2,7$  г/см<sup>3</sup>).

Рентгенофазовый анализ синтезированного композиционного наноразмерного порошка показал, что, как и диоксид титана, композиционный  $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  имеет кристаллическую структуру. Она хорошо описывается композицией двух типов решеток, характерных для диоксида титана (рутил и анатаз). На рис. 3 для сравнения приведены рентгенограммы диоксида кремния, диоксида титана и композиционного диоксида  $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , полученные на установке «ДРОН» [12]. Для композиционного порошка характерно наличие максимумов в области малых углов ( $2\theta=20\text{...}45^\circ$ ) и в области от  $75$  до  $90^\circ$ , которые обусловлены наличием аморфной фазы диоксида кремния.

На рис. 4 представлена рентгенограмма образцов  $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ .

Процентное содержание аморфного диоксида кремния в общей массе композиционного порошка приблизительно 55 %.

На рис. 5 приведены характерные спектры поглощения инфракрасного излучения исследуемого порошка. Для нанодисперсного диоксида титана наблюдается наложение пиков, соответствующих

колебаниям связи  $\text{Ti-O-Ti}$  в группе  $\text{TiO}_4$  ( $650$  см<sup>-1</sup>) и  $\text{TiO}_6$  ( $500$  см<sup>-1</sup>). Диоксид кремния характеризуется набором полос поглощения:  $470$ ;  $808$ ;  $1100$  см<sup>-1</sup>.

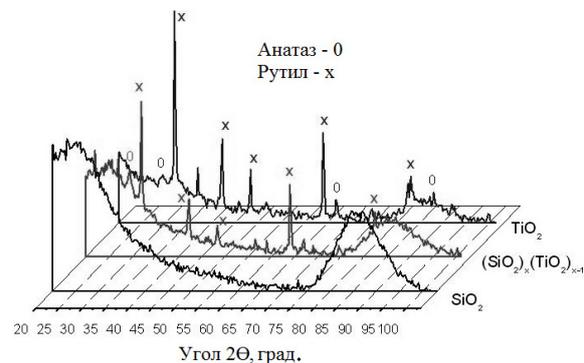


Рис. 3. Рентгенограммы образцов из  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$

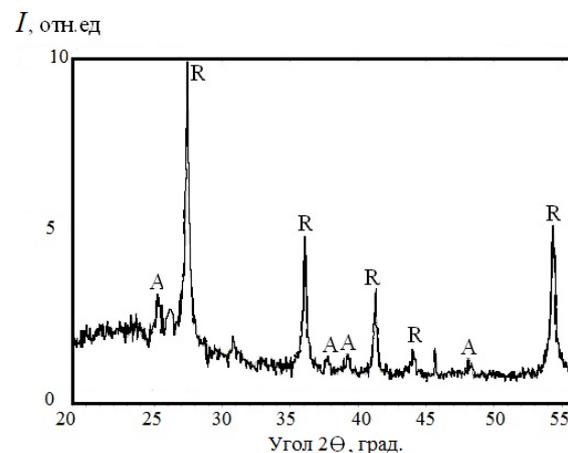


Рис. 4. Рентгенограммы образцов  $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ : A)  $\text{TiO}_2$  – анатаз; R)  $\text{TiO}_2$  – рутил

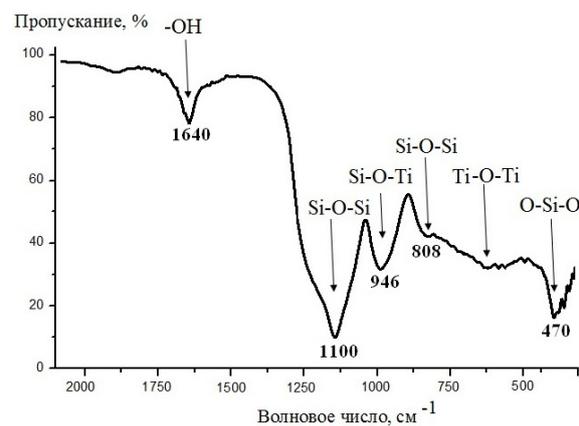


Рис. 5. ИК-спектр поглощения синтезированного композиционного порошка  $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$

Особенностью синтезированного нанодисперсного порошка является наличие полосы поглощения с максимумом  $946$  см<sup>-1</sup>. Наличие поглощения ИК излучения в этой области спектра характерно для деформационных колебаний атомов в связи  $\text{Si-O-Ti}$  [13–15]. Это указывает на образование твердого раствора.

Химический состав синтезированного композиционного порошка приведен в таблице.

**Таблица.** Химический состав композиционного порошка  $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$

Элемент	Содержание, мас. %	Содержание в исходных галогенидах, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %	Содержание в исходных галогенидах, мас. %
Si	55,90±0,08	55,90±0,08	Mn	0,049±0,01	0,049±0,01
Ti	43,58±0,01	43,58±0,01	Cu	0,030±0,01	0,040±0,01
Fe	0,225±0,01	0,224±0,01	Zn	0,040±0,01	0,040±0,01
Cr	0,100±0,01	0,100±0,01			

В синтезированном композиционном порошке суммарная концентрация примесей, определяемых с помощью рентгено-флуоресцентного спектрометра, не превышает суммарную концентрацию примесей в исходных галогенидах. Это свидетельствует об отсутствии загрязнения другими элементами (в

пределах ошибки измерения прибора) при синтезе композиционных частиц.

#### Выводы

1. В плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, синтезируются порошки  $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , состоящие из частиц сферической формы диаметром 20...100 нм.
2. По результатам рентгенофазового анализа содержание аморфной фазы в образце составило около 55 %.
3. Для всех композиционных порошков, полученных с помощью импульсного плазмохимического синтеза, характерно наличие связи Si-O-Ti, что говорит об образовании твердого раствора.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. в рамках реализации мероприятия 1.3.2 «Проведение научных исследований целевыми аспирантами» Проект: Цепной плазмохимический синтез кристаллических нанодисперсных фотокатализаторов.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пушкарёв А.И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е. Цепные процессы в низкотемпературной плазме. – Новосибирск: Наука, 2006. – 226 с.
2. Кушлов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.
3. Пономарев Д.В., Пушкарёв А.И., Ремнев Г.Е. Исследование морфологии и фазового состава нанодисперсных оксидов  $\text{TiO}_2$  и  $x\text{TiO}_2+y\text{SiO}_2$ , полученных методом неравновесного плазмохимического синтеза // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 103–106.
4. Ingo G.M., Riccucci C., Bultrini G., et al. Thermal and microchemical characterization of sol-gel  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $x\text{SiO}_2(1-x)\text{TiO}_2$  ceramic materials // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2001. – V. 66. – № 2. – P. 37–46.
5. Machida M., Norimoto K., Watanabe T., et al. The effect of  $\text{SiO}_2$  addition in super-hydrophilic property of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst // Journal of Materials Science. – 1999. – V. 34. – № 4. – P. 2569–2574.
6. Kwon Y.-G., Choi Se-Y., Kang E.-S., et al. Ambient-dried silica aerogel doped with  $\text{TiO}_2$  powder for thermal insulation // Journal of Materials Science. – 2000. – V. 35. – № 24. – P. 6075–6079.
7. Takahiro G., Takayuki K., Yoshimoto A. Crystallization behavior of  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  ceramics derived from titanosiloxanes on pyrolysis // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 1998. – V. 13. – № 1–3. – P. 975–979.
8. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ponomarev D.V. Synthesis of composition nanodispersed oxides in nonequilibrium plasma-chemical process initiated by pulsed electron beam // Proc. 2<sup>nd</sup> European Pulsed Power Symp. – Hamburg, Germany, 2004. – P. 28–31.
9. Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарёв А.И., Карпузов С.Б., Кондратьев Н.А., Гончаров Д.В. Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 3. – С. 130–134.
10. Импульсный электронный ускоритель: пат. 41951 Рос. Федерация. № 2004117953; заяв. 15.06.2004; опубл. 10.11.2004, Бюл. № 31. – 6 с.
11. Wallidge G.W., Anderson R., Mountjoy G., et al. Advanced physical characterization of the structural evolution of amorphous  $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  sol-gel materials // Journal of materials science. – 2004. – V. 39. – № 12. – P. 6743–6755.
12. Пушкарёв А.И. Газофазные плазмохимические процессы, инициируемые импульсным электронным пучком: дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Томск, 2007. – 198 с.
13. Ahn W.S., Kang K.K., Kim K.Y. Synthesis of TS-1 by microwave heating of template-impregnated  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  xerogels // Catalysis Letters. – 2001. – V. 72. – № 3–4. – P. 229–232.
14. Hong S.S., Lee M.S., Lee G.D. Synthesis of nanosized  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  particles in the microemulsion and their photocatalytic activity on the decomposition of p-nitrophenol // Catalysis Today. – 2003. – V. 87. – № 1. – P. 99–105.
15. Mohamed M.M., Salama T.M., Yamaguchi T.R. Synthesis, characterization and catalytic properties of titania-silica catalysts // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2002. – V. 207. – № 5. – P. 25–32.

Поступила 28.04.2010 г.