

Синтез и стабилизация наноразмерного диоксида титана

З.Р.Исмагилов, Л.Т.Цикоза, Н.В.Шикина, В.Ф.Зарытова, **В.В.Зиновьев**, С.Н.Загребельный

*Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5, факс (383) 330–6219*

Институт химической биологии и фундаментальной медицины

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 8, факс (383) 333–3677

Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор» Роспотребнадзора

630559 Кольцово Новосибирской обл., факс (383) 336–7409

Новосибирский государственный университет

630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2, факс (383) 330–2242

Обобщены литературные данные по получению и дисперсно-структурным свойствам наноразмерного TiO_2 , особое внимание уделено синтезу золь–гель-методом из разных предшественников. Проанализированы возможности целенаправленного регулирования и стабилизации свойств нанопорошков и золей TiO_2 . Приведены сведения о физико-химических методах исследования размера частиц и фазового состава нанодисперсного TiO_2 . Рассмотрены перспективы его применения в медицине и нанобиотехнологии.

Библиография — 95 ссылок.

Оглавление

I. Введение	942
II. Влияние условий синтеза на дисперсность, фазовый состав и свойства диоксида титана	943
III. Синтез наноразмерного TiO_2 из алкоксидов титана, исследование дисперсности и фазового состава	945
IV. Синтез наноразмерного TiO_2 на основе TiCl_4 , исследование дисперсности и фазового состава продукта	951
V. Синтез TiO_2 на основе других титансодержащих предшественников	952
VI. Стабилизация дисперсности и фазового состава золей наноразмерного TiO_2	952

I. Введение

Благодаря своим уникальным свойствам наноразмерный диоксид титана является перспективным объектом исследований для целого ряда современных областей науки и техники, в том числе микробиологии, нанобиотехнологии,

фундаментальной медицины. Так, одним из наиболее актуальных направлений исследований является создание лекарственных средств нового поколения на основе искусственных нанобиоконструкций, содержащих наночастицы TiO_2 , для лечения вирусных, онкологических или наследственных заболеваний. Необходимость выработки новых

З.Р.Исмагилов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией экологического катализа ИК СО РАН.

Телефон: (383)330–6219, e-mail: zri@catalysis.ru

Область научных интересов: катализ, наноматериалы и нанотехнология, супрамолекулярная химия, охрана окружающей среды.

Л.Т.Цикоза. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (383)326–9538, e-mail: tsikozal@catalysis.ru

Н.В.Шикина. Ведущий инженер той же лаборатории.

Телефон: (383)330–7670, e-mail: shikina@catalysis.ru

Область научных интересов авторов: синтез катализаторов и наноматериалов.

В.Ф.Зарытова. Доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией химии нуклеиновых кислот ИХБФМ СО РАН.

Телефон: (383)335–6224, e-mail: zarytova@niboch.nsc.ru

Область научных интересов: фундаментальная и молекулярная медицина, ДНК-диагностика, химия нуклеиновых кислот.

В.В.Зиновьев. Кандидат химических наук, заведующий лабораторией ФГУН ГНЦ «Вектор».

Область научных интересов: молекулярная биология, вирусология.

С.Н.Загребельный. Доктор биологических наук, профессор, заведующий отделом химии и биологии НИЧ НГУ.

Телефон: (383)363–4259, e-mail: grant@fen.nsu.ru

Область научных интересов: молекулярная биология, биотехнология, нанобиотехнология.

Дата поступления 28 мая 2009 г.

подходов для борьбы с такими заболеваниями обусловлена ограничениями, присущими традиционным методам лечения и профилактики. Например, в случае вирусных инфекций эффективность лечения снижается из-за постоянной мутации вирусов.

Для разработки методов направленного воздействия на поврежденные молекулы РНК и ДНК исследуют конъюгаты олигонуклеотидов, содержащие биологически активные или фотоактивные лиганды, адресованные к определенному фрагменту нуклеиновой кислоты.^{1–3} Создано большое число олигонуклеотидов и их производных, селективно воздействующих на нуклеиновые кислоты *in vitro*. Однако главной проблемой в этих исследованиях является отсутствие надежных и эффективных методов доставки препарата в клетки, поскольку вирусы локализованы внутри клетки, а сами олигонуклеотиды характеризуются низкой эффективностью проникновения из-за относительно высокого молекулярного веса и гидрофобного характера клеточной мембраны. К решению этой задачи начинают активно привлекаться методы нанотехнологии и нанобиотехнологии, которые направлены на использование наночастиц в качестве «нановекторов», нагруженных лекарствами.⁴ В качестве лигандов, связанных с олигонуклеотидами, используют и наночастицы TiO_2 .⁵ В работе⁶ обнаружена уникальная способность наночастиц TiO_2 – ДНК, адресованных к определенному участку ДНК генома, проникать в клетки млекопитающих и расщеплять двухцепочечную ДНК.

Первое сообщение⁷ об использовании диоксида титана в микробиологии для фотоэлектростатической стерилизации микробных клеток было опубликовано в 1985 г.; с тех пор число работ, посвященных изучению бактерицидного эффекта нанодисперсного TiO_2 по отношению к различным патогенным бактериям, постоянно растет.^{8–17} Имеются данные по эффективной очистке крови от остаточных вирусов путем фильтрации через нанокерамические мембраны или нановолокна, содержащие наноструктурный TiO_2 .¹⁸

В последнее время появились работы, направленные на исследование возможности применения TiO_2 в онкологии.^{19–22} Это связано с поиском альтернативы двум основным методам лечения злокачественных опухолей — лучевой терапии и химиотерапии. Например, продемонстрировано²² подавление роста злокачественных опухолей на культуре клеток карциномы кишечника человека Ls-174-t. Данные клетки, обработанные в специальной среде разбавленным коллоидным раствором TiO_2 и далее подвергнутые облучению, эффективно уничтожаются в присутствии фотовозбужденных частиц TiO_2 *in vitro*, при этом число выживших клеток после 30-минутного облучения резко сокращается с ростом концентрации TiO_2 .

В России работы по созданию искусственных наноконструкций с использованием частиц TiO_2 для направленного расщепления вирусного генома являются новаторскими и представлены в основном материалами конференций.^{23–27} Демонстрировано²⁷ взаимодействие наноконструкций, состоящих из наночастиц диоксида титана с иммобилизованными полиаминсодержащими олигонуклеотидами, с мечеными ^{32}P -РНК- и ^{32}P -ДНК-мишенями. Показано, что при УФ-облучении образующихся комплексов происходит модифицирование мишеней. Наноконструкты на основе аморфных наночастиц TiO_2 – полилизин с олигонуклеотидами обладают противовирусной активностью, наиболее выраженной при УФ-облучении через 2–3 часа после инфицирования. Очевидно, необходимым условием использования TiO_2 в составе таких конструкций является

нанометровый размер частиц и коллоидное состояние диоксида титана, что обеспечивает эффективное проникновение наноконструкций в клетки.

В работах^{25,26} отмечена низкая цитотоксичность наночастиц TiO_2 , которая, однако, различается для разных культур клеток и зависит от фазового состава диоксида титана. О невысокой токсичности наночастиц TiO_2 свидетельствуют и результаты исследования²⁸. С использованием известной методики *in vitro*, в которой реакция организма на пыль оценивается по выработке провоспалительных цитокинов IL-6 и IL-8 клетками эпителия дыхательных путей, обработанных соответствующими частицами, обнаружено, что наночастицы промышленных оксидов металлов, в том числе и TiO_2 , не столь высокотоксичны по отношению к легочным клеткам, как частицы пыли окружающей среды. Из результатов данной работы следует также, что, вопреки ожиданиям, наночастицы оксидов металлов не более токсичны, чем частицы микронного размера.

Наноразмерный диоксид титана находит широкое применение и в других 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.^{29–44}

Таким образом, задача синтеза и стабилизации нанодисперсных форм TiO_2 имеет большое научное и практическое значение.

Наиболее распространенным способом получения дисперсных осадков оксидов металлов, в том числе и TiO_2 , является осаждение из растворов соответствующих солей аммиаком, щелочами и карбонатами щелочных металлов. Многочисленные исследования показали, что минимальный размер первичных частиц не зависит от природы осадителя и составляет $45 \pm 10 \text{ \AA}$.⁴⁵ В зависимости от условий проведения синтеза первичные частицы срстаются в агрегаты различных размеров. Степень агрегации зависит от многих факторов и регулируется условиями синтеза. При варьировании температуры, продолжительности синтеза и pH среды можно получать диоксид титана в различном фазовом состоянии: аморфный TiO_2 , анатаз, брукит или рутил.

В настоящем обзоре обобщены исследования по синтезу наноразмерного диоксида титана, регулированию и стабилизации дисперсности, морфологии и фазового состава наночастиц TiO_2 , а также рассмотрены перспективы их использования в нанобиотехнологии.

II. Влияние условий синтеза на дисперсность, фазовый состав и свойства диоксида титана

По данным ранних исследований, обзор которых можно найти в книге⁴⁵, при проведении гидролиза различных соединений титана (алкоксидов и неорганических солей титана, главным образом 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 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ или $\text{TiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, где n зависит от условий старения и сушки.

Свежеосажденный гидратированный диоксид титана(IV) 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 титана.⁴⁵ По дан-

ным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), гель представляет собой сферические непористые частицы размером 30–60 Å, агрегирующиеся в цепи или гроздь. Удельная поверхность геля (S), по данным разных авторов,^{45,46} колеблется от 250 до 500 м²·г⁻¹ и зависит от условий осаждения и наличия примесей (рис. 1, 2).⁴⁵

При проведении гидролиза в гидротермальных условиях удельная поверхность образующегося гидратированного диоксида титана также существенно зависит от температуры и продолжительности процесса.⁴⁷ По данным авторов работы⁴⁸, на степень кристаллизации продукта гидротермального гидролиза оказывает существенное влияние исходная концентрация TiCl_4 , которая определяет кислотность реакционной среды.

Продемонстрирован⁴⁹ простой и доступный метод получения чистого и стабильного наноразмерного TiO_2 (анатаза) в мягких гидротермальных условиях при использовании в качестве предшественника TiCl_4 . Проведение сольватермального гидролиза этоксида титана в безводном этаноле с добавлением строго определенного количества ультрачистой воды в мягких условиях (< 200°C, 2 ч) также приводит к чистому ультратонкодисперсному нанокристаллическому анатазу с высокой удельной поверхностью (до 250 м²·г⁻¹).⁵⁰

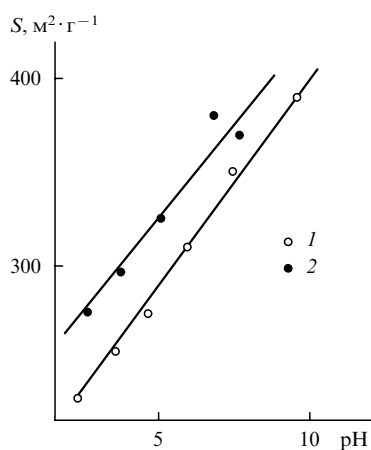


Рис. 1. Зависимость величины удельной поверхности гидратированного диоксида титана от pH среды в процессе осаждения при комнатной температуре (1) и 70°C (2).⁴⁵

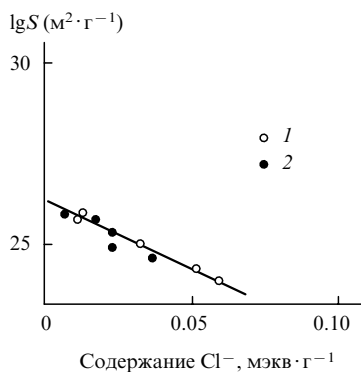


Рис. 2. Зависимость величины удельной поверхности гидратированного диоксида титана от содержания хлорид-ионов.⁴⁵ 1 — осаждение при комнатной температуре, 2 — при 70°C.

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, по данным исследования⁵¹, при температурах ниже 600°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 (рис. 3). На температуру полиморфного превращения также большое влияние могут оказывать минеральные примеси. Многочисленными данными показано, что помимо фазового состава условия термической обработки гелей TiO_2 определяют и другие важные эксплуатационные характеристики диоксида титана — морфологию и размер частиц.

Наиболее распространенными способами получения TiO_2 являются сульфатный (из ильменита) и хлоридный (из TiCl_4), причем переработка тетрахлорида титана проводится по трем разным схемам: гидротермальный гидролиз, парофазный гидролиз или сжигание в токе кислорода. В последнее время все большее значение приобретает золь-гель-метод, который позволяет получать наноразмерные частицы TiO_2 с заданными структурой и свойствами и, следовательно, представляет интерес с точки зрения разви-

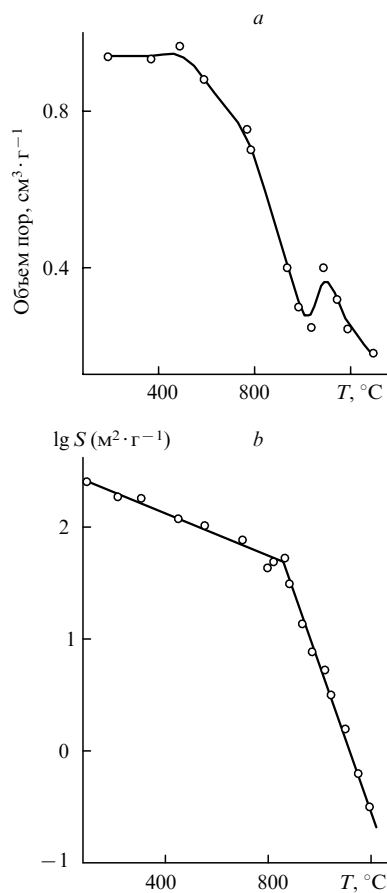


Рис. 3. Изменение пористой структуры (a) и удельной поверхности (b) диоксида титана при прокаливании.⁵¹

тия нанотехнологий. Титансодержащими предшественниками в золь–гель-методе служат алкоксиды титана или тетрахлорид титана.

В следующих разделах рассмотрены работы, в которых достигнуты наиболее значимые результаты с точки зрения регулирования дисперсности, морфологии, фазового состава и стабильности наноразмерного TiO_2 .

III. Синтез наноразмерного TiO_2 из алкоксидов титана, исследование дисперсности и фазового состава

Для синтеза TiO_2 из алкоксидов титана наиболее предпочтительны тетраизопропоксид (далее изопропоксид) титана и тетрабутоксид (далее бутоксид) титана.

Коллоидные растворы TiO_2 , различающиеся размером частиц и устойчивостью, были получены⁵² из $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, модифицированного ацетилацетоном, при использовании органических растворителей различной полярности и с разным молярным объемом. По данным рентгенофазового анализа (РФА), независимо от природы используемого при гидролизе органического растворителя все свежеприготовленные золи, полученные с добавлением или без добавления ацетилацетона, содержат аморфный TiO_2 , который превращается в нанокристаллическую фазу анатаза при нагревании до 450°C . Однако использование растворителей с малым молярным объемом и модифицирование предшественника ацетилацетоном приводят к стабилизации коллоидного раствора TiO_2 , что и является основным результатом цитируемой работы. Методом ИК-спектроскопии показано образование хелатного комплекса между изопропоксидом титана и ацетилацетоном (рис. 4), что, по мнению авторов, приводит к замедлению гидролиза и конденсации и, следовательно, к уменьшению степени агрегации частиц TiO_2 , а влияние растворителя на размер агрегатов (рис. 5) объяснено с точки зрения параметров растворимости Хансена. Установлены параметры растворимости Хансена для TiO_2 , полученного в различных растворителях в присутствии ацетилацетона, которые могут быть полезны при синтезе стабильного коллоидного TiO_2 .

Данные о размере частиц TiO_2 в коллоидных растворах и степени их агрегации в сухих порошках получены⁵² с помощью методов светового рассеяния, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и ПЭМ.

Изопропоксид титана, диэтаноламин (ДЭА) и этанол (в соотношении 3:1:20 по объему) были использованы в работе⁵³ в качестве исходных реагентов для получения золя TiO_2 . При этом важен порядок смешения компонентов, так как введение EtOH перед добавлением ДЭА приводит к очень быстрому осаждению TiO_2 , что обусловлено высокой реакционной способностью алкоксида в этаноле. Поэтому сначала смешивают половину объема спирта с ДЭА, затем добавляют изопропоксид титана, перемешивают в течение 30 мин и только после этого добавляют остальное количество EtOH , полученную смесь интенсивно перемешивают при комнатной температуре. Золь стабилен в течение недели, после чего переходит в гель. Отмечено, что при уменьшении времени перемешивания золя наблюдается значительное увеличение его стабильности. Стабильность золя также существенно возрастает в условиях низкой влажности. В ходе высушивания образуется ксерогель, который существенно «усаживается» по сравнению с исходным гелем (происходит уменьшение объема в 5–10 раз).

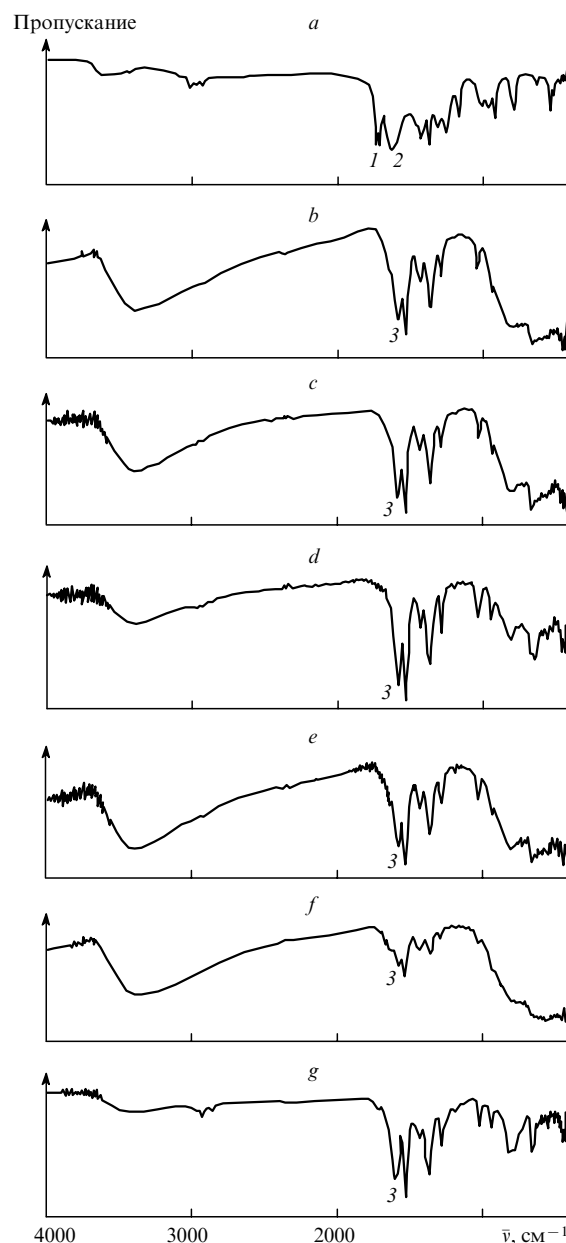


Рис. 4. ИК-Спектры ацетилацетона (а) и зольей диоксида титана, полученных в присутствии ацетилацетона в различных органических растворителях: в ТГФ (b), ацетоне (c), бутаноле (d), хлороформе (e), толуоле (f), гексане (g).⁵²

1 — пик группы $\text{C}=\text{O}$ кето-формы, 2 — пик группы $\text{C}=\text{O}$ енольной формы, 3 — пик группы $\text{C}=\text{O}$ хелатного комплекса.

Фаза чистого анатаза с размером частиц 10–20 нм может быть получена⁵⁴ в результате очень простого низкотемпературного (100°C) синтеза в автоклаве с использованием лишь воды в качестве среды и изопропоксида титана как предшественника (без добавок). Размер, форма и фазовый состав частиц изучены методами РФА и ПЭМ.

В работе⁵⁵ исследованы наночастицы TiO_2 , полученные гидролизом $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ при различных значениях pH среды. Для дальнейшего приготовления нанопорошка с узким распределением частиц по размерам была применена пептизация конечной суспензии. Отмечено влияние pH на размер и морфологию частиц нанопорошков. По данным РФА, СЭМ

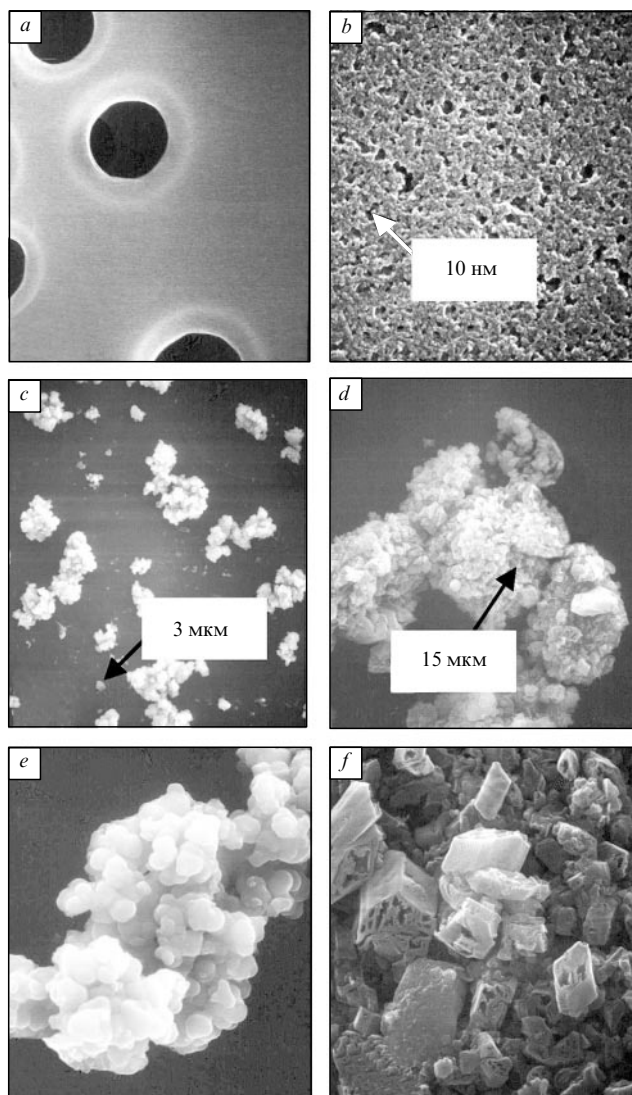


Рис. 5. СЭМ-Микрофотографии зольей диоксида титана, полученных в присутствии ацетилацетона в среде ацетона (а), бутанола (b), толуола (c, e) и гексана (d, f).⁵² Снимки e и f получены при большем увеличении.

и ПЭМ, свежеприготовленные порошки полностью состояли из кристаллической фазы анатаза. Лишь порошок, полученный из сильноокислого раствора, состоял из мелких аморфных сферических частиц. Показано, что переход анатаза в рутил происходит при температурах ниже 600°C.

В исследовании⁵⁶ для приготовления коллоидного раствора TiO_2 использованы изопропоксид титана и смесь изопропилового спирта с соляной кислотой. В результате гидролиза изопропоксида получался коллоидный раствор TiO_2 с концентрацией 0.9 моль $\cdot$ л⁻¹.

Авторы работы⁵⁷ для получения наноструктурных пленок готовили золь TiO_2 из изопропоксида титана и смеси этанола с соляной кислотой (молярное соотношение $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 : \text{HCl} : \text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1.1 : 10 : 10$) с последующим добавлением раствора метилцеллюлозы (МЦ). Показано, что при увеличении содержания воды и разбавлении золя гелеобразование замедляется.

Из зольей диоксида титана прокаливанием получали нанопорошок TiO_2 , из которого готовили однородные суспензии,

необходимые для создания пленок. Стабильность суспензий TiO_2 была исследована⁵⁷ по скорости седиментации. Варьировалась концентрация нанопорошка анатаза в жидкой среде (5–10 мас.%) с добавлением и без добавления МЦ. Показано, что скорость оседания нанопорошка TiO_2 резко уменьшается в присутствии МЦ. Так, в 5- и 10%-ной суспензиях без добавления МЦ оседание происходит в течение 1 ч и 30 мин соответственно, в присутствии МЦ 5%-ная суспензия устойчива в течение 3 сут, а 10%-ная — в течение 10 ч. Таким образом, МЦ выступает в качестве диспергирующего агента. Данные СЭМ свидетельствуют о заметном улучшении однородности и однородности пленок TiO_2 и увеличении их удельной поверхности в присутствии МЦ (рис. 6).

Синтез наноразмерного TiO_2 золь-гель-методом на основе изопропоксида титана может быть проведен в присутствии другой добавки — пептида поли-L-лизина (PLL).⁵⁸ В этом случае пептид является не только диспергирующей, но и структуроопределяющей добавкой: лишь в присутствии PLL образуются частицы TiO_2 трубчатой формы (рис. 7,а). Такая форма частиц сохраняется и после прокаливания при 700°C (рис. 7,б). Прокаливание при той же температуре образца, полученного без пептида PLL, приводит к диоксиду титана с нерегулярной структурой (рис. 8). По данным РФА, диоксид титана, полученный в присутствии PLL и прокаленный при 700°C, представляет собой анатаз с примесью рутила. На микрофотографиях, сделанных методом ПЭМ, наночастицы с дифракционной картиной анатаза проявляются в виде спаренных трубок диаметром около 20 нм с Y-образным сцеплением в нижней части или в форме нано-

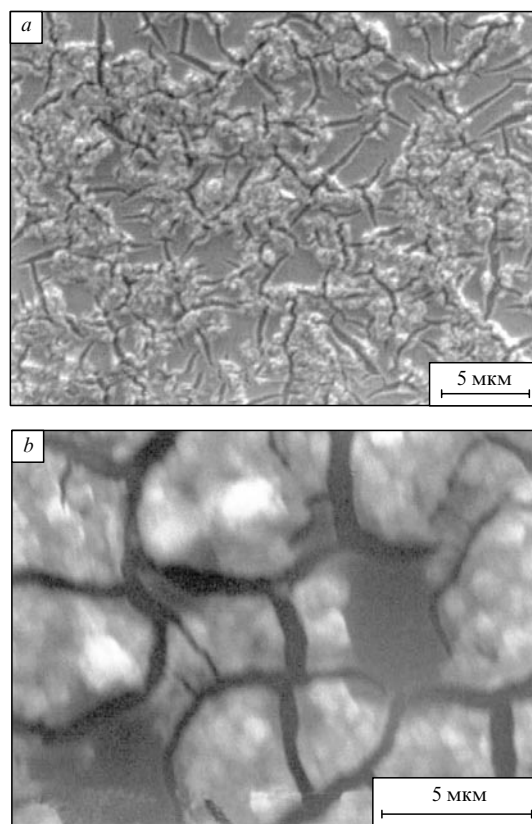


Рис. 6. СЭМ-Микрофотографии пленок TiO_2 после термической обработки при 500°C образцов с добавкой метилцеллюлозы (а) и без нее (b).⁵⁷

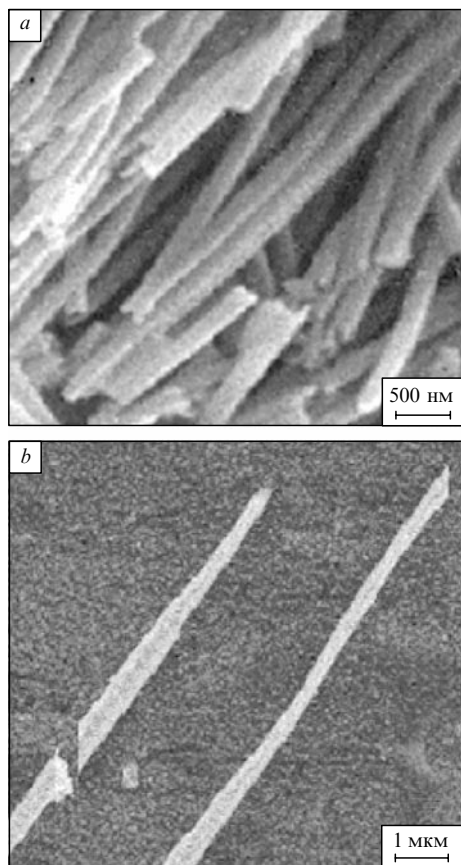


Рис. 7. СЭМ-Микрофотографии TiO_2 , полученного в присутствии поли-L-лизина.⁵⁸
 а — свежеприготовленный образец, б — образец после прокаливания при 700°C.

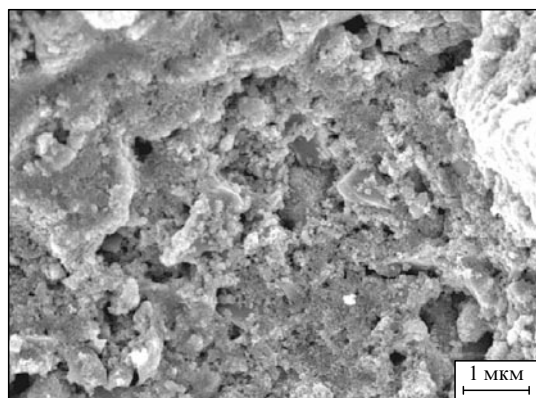


Рис. 8. СЭМ-Микрофотография образца TiO_2 , полученного без добавления поли-L-лизина, после прокаливания при 700°C.⁵⁸

стержней диаметром от 10 до 25 нм. Материалы на основе наноразмерного TiO_2 с трубчатой структурой могут быть успешно использованы в медицине, биотехнологии, микроэлектронике, оптике и др.⁵⁸

Синтезированы и исследованы наноразмерные смешанные коллоиды состава ПАК– TiO_2 (ПАК — полиакриловая кислота).⁵⁹ Синтез основан на золь–гель-методе *in situ* с использованием изопропоксида титана и бутанольного рас-

творителя ПАК. В зависимости от момента введения изопропоксида титана (до или после полного растворения ПАК) наблюдались различные картины выделения твердой фазы и гелеобразования, но после нагревания в обоих случаях получался стабильный коллоидный раствор. Для подтверждения взаимодействия между ПАК и Ti варьировалось молярное соотношение ПАК : изопропоксид : вода. Методом ИК-спектроскопии надежно установлено образование хелатных комплексов. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) также показано сильное взаимодействие ПАК с Ti, ведущее к ограничению подвижности цепей ПАК. При этом, согласно данным термогравиметрического анализа (ТГА), термическая устойчивость ПАК повышается по сравнению со свободной кислотой. В целом, как следует из результатов СЭМ, порядок смешения реагентов и молярное соотношение ПАК : изопропоксид : вода существенно влияют на размер и форму агрегатов ПАК– TiO_2 и степень агрегации.⁶⁰

Нанокристаллический TiO_2 был осажден из спиртового раствора изопропоксида титана и пероксида водорода кипячением при 80°C в течение 2 сут.⁶⁰ Полученный осадок был отфильтрован и высушен при 100°C. С целью определения влияния последующей обработки на физико-химические и электрохимические свойства нанокристаллического TiO_2 методами РФА и ПЭМ были исследованы высушенный порошок, образец, прокаленный при 400°C, и образец, подвергнутый ультразвуковой обработке. По данным РФА, все образцы представляли собой фазу анатаза. Методом ПЭМ установлено, что высушенный образец состоял из однородных сферических частиц размером 5 нм. В образце, прокаленном при 400°C, сферическая форма частиц сохранялась, но размер частиц увеличивался до 10 нм. В образце, подвергнутом ультразвуковой обработке в течение 5 ч, значительно содержание частиц со средним диаметром 5 нм и длиной 20 нм.

Мезопористый диоксид титана с бимодальным распределением пор по размерам получен в работе⁶¹ при ультразвуковом воздействии на зону гидролиза изопропоксида титана в водно-спиртовом растворе при молярном отношении $\text{EtOH} : \text{вода}$, равном 1 (образец R1) и 10 (образец R10), а также в чистой воде (образец R0). Методом РФА было показано, что наноструктурированные ксерогели, образующиеся после высушивания продуктов гидролиза R0, R1 и R10 при 100°C, представляют собой соответственно смесь анатаза и брукита, анатаз и аморфную фазу TiO_2 .

С ростом температуры прокаливания наблюдаются существенные изменения в качественном и количественном составе исследуемых образцов (рис. 9). Так, в образце R0 фаза рутила появляется уже при 600°C, при этом еще в заметном количестве сохраняется фаза брукита, а при 700°C анатаз практически полностью переходит в рутил. В образце R1 небольшое количество брукита появляется при 400°C, но после 600°C исчезает. При этом доля анатаза увеличивается, но уже появляется примесь рутила. При 700°C примерно половина анатаза переходит в рутил. В случае аморфного ксерогеля R10 нанокристаллиты анатаза появляются только при температуре ~373°C и не претерпевают фазовых превращений вплоть до 600°C. Лишь при 700°C в них начинается переход анатаза в рутил.

Как видно из рис. 10, фазовые переходы в образцах R0, R1 и R10 сопровождаются увеличением размера частиц TiO_2 , наиболее резким при температурах выше 500°C, что связано с образованием рутила. Все порошки TiO_2 , прокаленные при 400–600°C, характеризуются бимодальным распределением

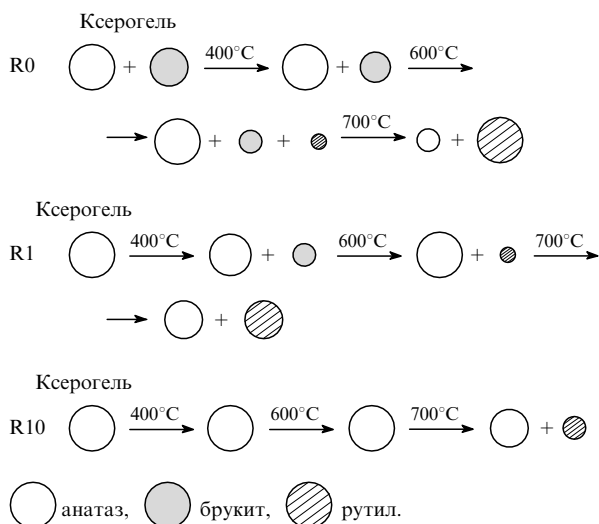


Рис. 9. Схема фазовых превращений в образцах R0, R1 и R10 (см. текст) при различных температурах прокаливании.⁶¹ Содержание отдельных фаз приблизительно пропорционально площади соответствующего круга.

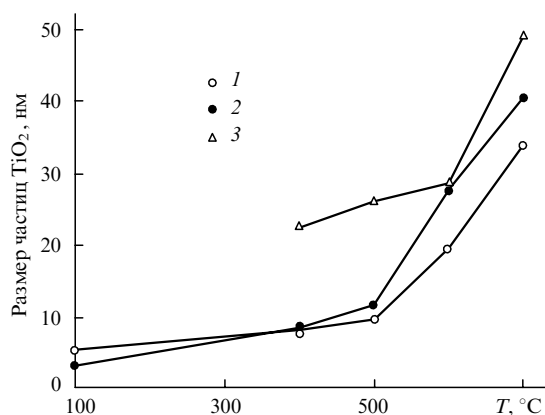


Рис. 10. Средний размер частиц TiO₂ в образцах R0 (1), R1 (2) и R10 (3) (см. текст) при различных температурах прокаливании.⁶¹

пор по размерам с максимумами диаметра пор 2–4 и 16–24 нм. При 700°C во всех образцах наблюдается мономодальное распределение пор по размерам вследствие разрушения тонких пор.

Изучен пиролиз гомогенных гелей TiO₂, которые получены гидролизом изопропоксида титана, предварительно обработанного муравьиной⁶² или щавелевой⁶³ кислотой для регулирования процесса гелеобразования. Аморфный гель диоксида титана был охарактеризован методами ИК-спектроскопии, РФА и адсорбции N₂. Для обнаружения, количественной оценки и идентификации органических примесей в геле TiO₂, а также для определения степени их удаления в процессе пиролиза применяли метод ТГА в сочетании с газохроматографическим анализом и масс-спектрометрией.

Изопропоксид титана разбавляли изопропиловым спиртом в токе азота, при энергичном перемешивании добавляли карбоновую кислоту (муравьиную или щавелевую) и затем по каплям — соляную кислоту, которая играла роль катали-

затора гидролиза. При этом образовывалась эмульсия, которая через 4 сут превращалась в однородный гель.

Отмечено,^{62,63} что оптимальным является молярное соотношение Ti(OPrⁱ)₄ : карбоновая кислота : изопропиловый спирт : вода : HCl = 1 : 1 : 20 : 1 : 0.0184. Однако физико-химические характеристики образцов TiO₂, полученных в присутствии разных карбоновых кислот,^{63,64} существенно различаются.

Так, по изотермам адсорбции N₂, в присутствии HCOOH образуется мезопористый материал с удельной поверхностью 480 м²·г⁻¹ и средним диаметром пор 2.7 нм.⁶² Методом ИК-спектроскопии показано наличие в образце фрагментов Ti—O—Ti, координированных с титаном форматных групп и негидролизованного изопропоксида титана. Полосы поглощения, обусловленные органическими примесями в геле TiO₂, полностью исчезают в образце, нагретом до температур выше 340°C. По данным РФА, исходный гель представляет собой аморфный продукт, кристаллизующийся при температурах выше 400°C с образованием фазы анатаза.

По данным адсорбции N₂, полученный в присутствии (COOH)₂ образец представляет собой макропористый материал с удельной поверхностью 18 м²·г⁻¹ и средним диаметром пор 24.4 нм.⁶³ Методом ИК-спектроскопии показано наличие в образце диоксида титана, координированных титаном оксалатных групп и негидролизованного изопропоксида титана. Полосы поглощения органических примесей в геле TiO₂ полностью исчезают в образце, нагретом до температур выше 550°C. По данным РФА, исходный гель так же, как и в работе⁶², представляет собой аморфный продукт, но кристаллизация анатаза в нем происходит при температурах выше 550°C.

Различными физико-химическими методами (РФА, ИК-спектроскопией, ТГА, электронной спектроскопией диффузного отражения (ЭСДО), термопрограммированной десорбцией (ТПД) аммиака, адсорбционными методами) показано,⁶⁴ что введение сульфат-ионов в TiO₂ уменьшает размер частиц, стабилизирует фазу анатаза, увеличивает удельную поверхность и объем пор (табл. 1). При этом зависимость всех характеристик от количества введенной при пропитке серной кислоты имеют экстремумы. Для пропитки использовали продукт гидролиза изопропоксида титана золь–гель-методом в присутствии азотной кислоты. Образующийся золь после старения концентрировали,

Таблица 1. Адсорбционные характеристики сульфатированного TiO₂.⁶⁴

Образец ^a	Удельная поверхность, м ² ·г ⁻¹	Объем пор, см ³ ·г ⁻¹	Размер частиц, нм	Содержание рутила, %	Диаметр пор, Å
T	35	0.09	12.71	46.6	103.4
ST2	91	0.21	9.62	0	95.0
ST4	98	0.18	8.62	0	74.1
ST6	79	0.12	7.48	0	58.1
ST8	57	0.11	11.05	0	78.4
ST10	48	0.10	11.74	18.3	85.5

^a Приняты обозначения: T — исходный TiO₂; ST2–ST10 — образцы, полученные пропиткой серной кислотой (0.5 моль·л⁻¹) в количестве 2, 4, 6, 8 и 10 мл соответственно.

сушили, пропитывали серной кислотой ($0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, 2–10 мл) и прокаливали.

Из модифицированных методик получения наноразмерного TiO_2 следует отметить гидролиз и конденсацию изопропоксида титана в абсолютном этаноле с использованием целлофановой мембраны, позволяющей управлять скоростью диффузии.⁶⁵ Для регулирования размера наночастиц диоксида титана эффективно совмещение процесса гидролиза с ультразвуковой обработкой реакционной зоны.⁶⁶

Использование буюксида титана в качестве предшественника описано в работе⁶⁷, где были получены наночастицы TiO_2 разных форм (сферические, кубические и гексагональные стержневидные) и размеров (50–500 нм). Гидролиз $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ осуществляли в присутствии ПАВ различного состава и концентрации. Из нанодисперсного TiO_2 синтезировали пленочные покрытия и проводили их исследования. Так, оказалось, что в данном случае в реакции фотокаталитического разложения метилового оранжевого важна форма, а не размер наночастиц TiO_2 : стержневидные частицы демонстрируют более высокую фотокаталитическую активность, чем сферические и кубические.

Детальное исследование зависимости морфологии, размера и кристаллической структуры наноразмерного кристаллического диоксида титана от условий гидролиза буюксида титана представлено в работе⁶⁸. Гидролиз $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ проводили при комнатной температуре в обратных мицеллярных системах, образованных водным раствором минеральной кислоты, циклогексаном и ПАВ — Igepal® CO-520 ($4-(n\text{-C}_9\text{H}_{19})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Варьировались следующие параметры процесса гидролиза: pH среды, молярное содержание воды ($w = \text{H}_2\text{O} : \text{ПАВ}$ и $h = \text{H}_2\text{O} : \text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$), природа (соляная, азотная, серная или фосфорная) и концентрация (c) кислоты и продолжительность гидролиза (t).

Согласно полученным результатам, pH среды оказывает существенное влияние на кристаллическую структуру образующегося TiO_2 . Например, по данным ПЭМ, при концентрации соляной кислоты $< 2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, при прочих равных условиях, образуется аморфный продукт. При концентрации HCl $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ частицы TiO_2 представляют собой смесь анатаза и рутила. Чистая фаза рутила образуется, если концентрация кислоты достигает $2.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. При дальнейшем увеличении концентрации HCl (до $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) вновь образуется аморфный TiO_2 .

В случае $c = 2.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HCl}$, $h = 28$, $t = 20$ сут и $w = 3$ образуются мелкодисперсные челнокоподобные наночастицы TiO_2 толщиной 35–40 нм и длиной 150–160 нм с кристаллической структурой рутила. Увеличение параметра w от 3 до 5 приводит к слабому росту частиц без изменения их морфологии. При $w = 10$ происходит агрегация этих частиц в лепестковидные частицы с сохранением их кристаллической структуры. По мнению авторов, водные ядра обратных мицелл действуют как микрореакторы для гидролиза буюксида титана. С увеличением параметра w таких мицелл становится больше, они вынуждены соединяться друг с другом, и, следовательно, челнокоподобные наночастицы рутила из разных мицелл будут образовывать лепестковидные агрегаты с той же кристаллической структурой. Однако при $w = 12$ в агрегатах появляется фаза анатаза, вероятно, благодаря разрушению мицелл во время реакции с таким высоким содержанием воды.

При $c = 2.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $w = 8$, $t = 20$ сут влияние параметра h аналогично рассмотренному выше влиянию параметра w . Если $h < 6$, т.е. меньше, чем координационное число

ионов $\text{Ti}(\text{IV})$, количества воды в ядрах мицелл недостаточно для полного гидролиза буюксида титана. При этом процесс кристаллизации замедляется, и в результате образуется аморфный TiO_2 . При $h > 10$ аморфный продукт переходит в кристаллическую форму рутила. В диапазоне $h = 10\text{--}20$ размер наночастиц остается практически неизменным, но при $h = 36$ получают цветкообразные агрегаты. Высокие значения h ускоряют гидролиз буюксида, и образующиеся кристаллические частицы TiO_2 способны к агрегации как внутри водных ядер мицеллярной системы, так и между ними.

При увеличении продолжительности гидролиза от 5 до 10 и 20 сут при прочих одинаковых стандартных (см. выше) условиях наблюдается рост частиц с последующей их агрегацией и изменением морфологии (рис. 11).

Для проверки влияния природы кислоты, регулирующей pH среды, в работе⁶⁸ были использованы соляная, азотная, серная и фосфорная кислоты. При этом значения w и h были выбраны 8 и 28 соответственно, а концентрация кислоты была эквивалентна 2.5 M HCl при прочих равных условиях.

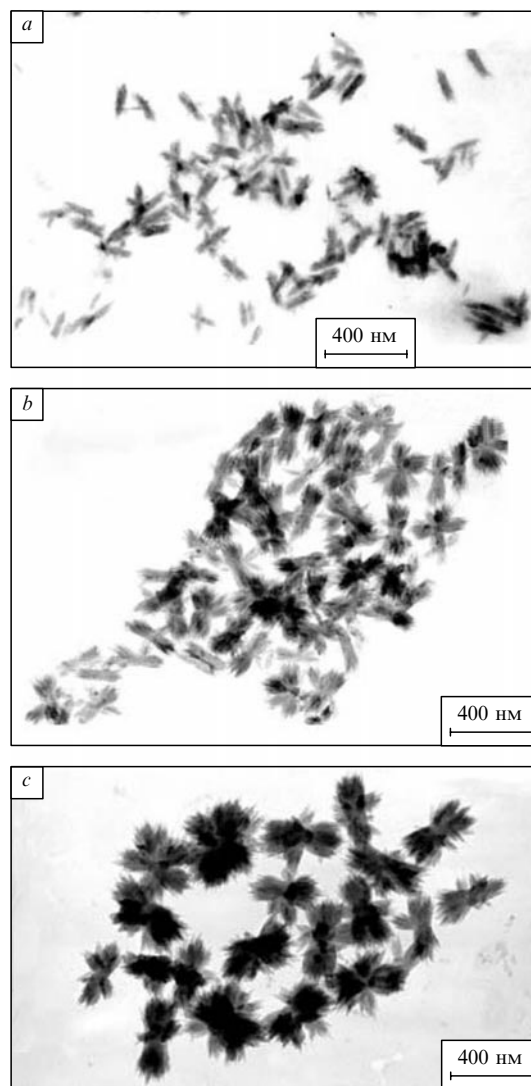


Рис. 11. ПЭМ-Микрофотографии частиц TiO_2 , образующихся при гидролизе $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ в стандартных условиях в течение 5 (a), 10 (b) и 20 сут (c).⁶⁸

Обнаружено заметное влияние природы кислоты на состав кристаллической фазы, морфологию и размер наночастиц TiO_2 . Так, замена соляной кислоты на азотную ведет к уменьшению ширины челнокоподобных частиц до 20–25 нм и длины до ~ 120 нм. При использовании серной или фосфорной кислоты, независимо от ее концентрации, образуются не кристаллические, а аморфные сферические частицы TiO_2 : однородные маленькие сферы диаметром ~ 40 нм в случае серной кислоты и крупные сферы диаметром ~ 240 нм в случае фосфорной кислоты (рис. 12). По мнению авторов, это может быть связано с различным сродством анионов используемых кислот к иону Ti(IV) в водном растворе (слабое для анионов Cl^- и NO_3^- и сильное — для SO_4^{2-}). Сильное сродство SO_4^{2-} к титану подавляет структурную перестройку диоксида титана и, следовательно, процесс кристаллизации в целом. Как показали

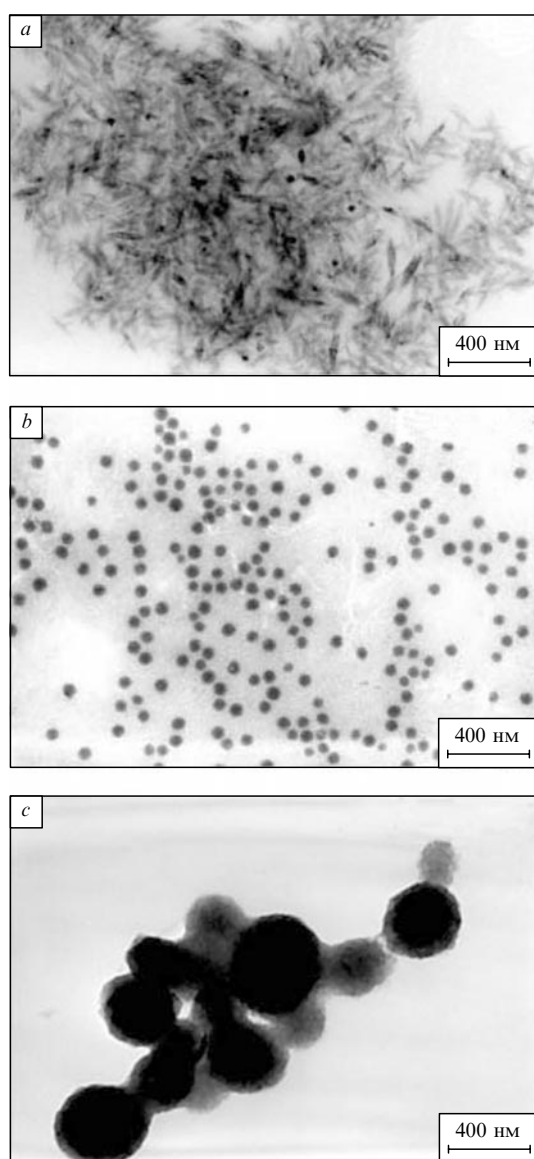


Рис. 12. ПЭМ-Микрофотографии частиц TiO_2 , образующихся при гидролизе $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ в присутствии различных минеральных кислот.⁶⁸

a — азотная кислота, *b* — серная кислота, *c* — фосфорная кислота.

результаты работы⁶⁸, фосфорная кислота, как и серная, является ингибитором кристаллизации.

Эффективным стабилизатором фазы анатаза при прокаливании может служить уксусная кислота, используемая на стадии гидролиза титаносодержащего предшественника. Так, при гидролизе уксуснокислого раствора $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ водным аммиаком при pH 3–4 и температуре 70°C образуется гель, после термической обработки которого даже при 1000°C сохраняется практически чистая фаза анатаза.⁶⁹ Однако увеличение pH среды при гидролизе до 5 приводит к образованию при 1000°C чистого рутила, а при pH 6 рутил в заметном количестве наблюдается уже при 800°C (табл. 2), как и в образцах, полученных гидролизом без уксусной кислоты.

В работе⁷⁰ монодисперсные неагрегированные наночастицы диоксида титана были получены гидролизом бутаоксида титана при 60°C в присутствии ацетилацетона и *n*-толуолсульфокислоты. Показана возможность достижения среднего размера частиц со структурой анатаза в диапазоне 1–5 нм путем тщательного подбора условий синтеза, исключающих гелеобразование. Установлено,⁷⁰ что оптимальные условия синтеза нанодисперсного золя TiO_2 следующие: исходное молярное отношение (*a*) ацетилацетон: металл $1 \leq a \leq 6$; молярное отношение $h = \text{H}_2\text{O} : \text{Ti}$ $5 \leq h \leq 10$ и кислотность среды, выраженная через молярное отношение $h^+ = \text{H}^+ : \text{Ti}$, $0 \leq h^+ \leq 0.8$. В указанных диапазонах изменения параметров *a*, *h* и h^+ концентрация титана в золе может изменяться от 0.5 до 1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$. Высушивание нанодисперсного золя с образованием ксерозоля можно осуществить ультрацентрифугированием, выпариванием растворителя в вакууме при комнатной температуре или нагреванием при 100°C.

Полученный ксерозоль может быть снова диспергирован без агрегации в водно-спиртовом или спиртовом растворе, причем возможно получение довольно концентрированных золь (> 1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ в расчете на титан) с тем же размером частиц TiO_2 (1–5 нм), что и в исходном золе.⁷⁰ Это доказано с помощью ПЭМ и метода квазиупругого рассеяния света. С применением ряда других физико-химических методов исследования наночастиц TiO_2 (РФА, ИК-спектроскопии, ЯМР на ядрах ^{13}C , ^{17}O и ^1H , масс-спектрометрии и др.) установлено, что защита частиц от агрегации обеспечивается образованием на их поверхности комплексов с ацетилацетоном, что согласуется с данными работы⁵², и адсорбированного смешанного органо-неорганического слоя, состоящего из ацетилацетона, *n*-толуолсульфокислоты и воды.

В работе⁷¹ на основе того же предшественника — бутаоксида титана — получен нанодисперсный (размер частиц 3.8 нм) чистый анатаз с удельной поверхностью $359.1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Таблица 2. Фазовый состав^a прокаленных образцов TiO_2 в зависимости от pH уксуснокислого раствора изопропоксида титана в процессе гидролиза.⁶⁹

Температура прокаливания, °C	Значение pH среды при гидролизе			
	3	4	5	6
1000	A + R	A + R	R	R
800	A + R (следы)	A + R (следы)	A + R	R
600	A	A	A	A
400	A	A	A	A

^a Приняты обозначения: A — анатаз, R — рутил.

IV. Синтез наноразмерного TiO_2 на основе TiCl_4 , исследование дисперсности и фазового состава продукта

Тетрахлорид титана является одним из широко распространенных предшественников диоксида титана и используется как в синтезе носителей и катализаторов методом осаждения,^{72, 73} так и в синтезе наноразмерных коллоидных растворов TiO_2 золь–гель-методом.

Так, коллоидный раствор наночастиц TiO_2 (40–60 Å), был получен^{74, 75} в инертной среде добавлением по каплям раствора TiCl_4 в охлажденную воду (pH 3.5–4.0). Температуру и скорость смешения реагентов контролировали аппаратурой, разработанной для автоматического приготовления коллоидных систем.⁷⁶ Концентрация TiO_2 (0.1–0.6 моль·л⁻¹) была определена из концентрации пероксидного комплекса после растворения коллоида в концентрированной серной кислоте согласно методике, описанной в работе⁷⁷. Показана возможность получения поверхностных комплексов коллоидных наночастиц диоксида титана с цистеином для дальнейшего использования их в фотокатализе.^{74, 75}

В работе⁷⁸ синтез диоксида титана был осуществлен термическим гидролизом TiCl_4 в смеси пропанола и воды. Была исследована зависимость морфологии осадков от объемного отношения пропанол : вода, концентрации TiCl_4 , температуры и присутствия диспергирующего агента — гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ). Показано, что образец диоксида титана, полученный при объемном отношении пропанол : вода = 3, состоит из однородных по размеру сферических частиц. С добавлением ГПЦ распределение частиц по размерам становится еще более узким. При изменении концентрации TiCl_4 сферическая форма частиц TiO_2 сохраняется, но их размер с увеличением концентрации суспензии возрастает. Повышение температуры синтеза способствует уширению распределения частиц по размерам. Отмечено также влияние температурного градиента в жидкой фазе на морфологию частиц TiO_2 . Морфологию и размер частиц диоксида титана исследовали методами СЭМ и ПЭМ, фазовые переходы — методом РФА.

Проведен⁷⁹ синтез диоксида титана гидролизом TiCl_4 в сильноокислом водном растворе в отсутствие и в присутствии полиэтиленгликоля ПЭГ-1000, который служил диспергатором, регулирующим форму и размер частиц TiO_2 . Показано, что в отсутствие ПЭГ-1000 образуются однородные нанокристаллиты TiO_2 характерной челнокоподобной формы, степень агрегации которых повышается с увеличением количества кислоты и уменьшением концентрации TiCl_4 . В присутствии ПЭГ-1000 получают частицы TiO_2 с достаточно узким распределением по размерам, причем диаметр частиц уменьшается с увеличением количества ПЭГ-1000. Процесс характеризуется простотой и низкой стоимостью и может быть реализован в непрерывном режиме. Для исследования продуктов были использованы методы РФА и ПЭМ.

В работе⁸⁰ золи диоксида титана получали кислотным гидролизом TiCl_4 (pH среды регулировали раствором аммиака) и последующей пептизацией осадков азотной кислотой. Высокодисперсный (размер частиц 14 нм) стабильный золь диоксида титана приготовлен при молярном отношении $\text{H}^+ : \text{Ti} = 0.5$ и интенсивном перемешивании в течение суток при 70°C (табл. 3). Примечательно, что активность TiO_2 в фотокатализе в большей степени определяется дисперсностью TiO_2 , чем промотирующим действием модифицирующих добавок (0.5% Pt или 10% оксидов Si, Zr, W,

Таблица 3. Размер частиц золя TiO_2 при различных концентрациях HNO_3 (концентрация TiO_2 0.3125 моль·л⁻¹).⁸⁰

$\text{H}^+ : \text{Ti}$ (мол.)	Размер частиц, нм	Стабильность золя
0.08		Осадок не пептизируется
0.2	102	Стабильный
0.4	45	»
0.5	14	»
0.7	56	»
1.0	96	»
1.2	—	Нестабильный

Mo), специально вводимых в TiO_2 для повышения его активности.

Наноразмерные порошки TiO_2 , приготовленные регулируемым гидролизом TiCl_4 в водном растворе в присутствии небольших количеств сульфат-ионов, были исследованы⁸¹ методами ПЭМ, ЭМ высокого разрешения, РФА, электронной дифракции; удельную поверхность определяли из изотерм адсорбции в соответствии с уравнением Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Показано, что в случае гидролиза TiCl_4 при 70°C в присутствии сульфат-ионов порошок представляет собой чистую фазу анатаза с преобладающим размером частиц 3.5 нм, что намного меньше размера частиц в порошках, полученных на основе алкоксидов титана. Более того, отмечено замедление фазового перехода анатаз–рутил в исследуемых образцах. Однако при той же температуре гидролиза, но в отсутствие сульфат-ионов продукт является смесью анатаза и рутила, при этом размер частиц рутила составляет 4.3 нм. Гидролиз при 20°C приводит к порошкам TiO_2 аморфной структуры с высокой удельной поверхностью (~500 м²·г⁻¹). По данным электронной спектроскопии, присутствие сульфат-ионов ускоряет формирование фазы анатаза.

По литературным данным, с практической точки зрения TiO_2 в виде анатаза зачастую более предпочтителен по сравнению с рутилом. В работе⁸² проведено сравнение оптических и электрохимических свойств анатаза и третьей модификации диоксида титана — брукита — и описаны условия получения каждой фазы золь–гель-методом. Показано, что формирование той или иной фазы определяется не только значением pH раствора, но и молярным отношением $\text{Cl} : \text{Ti} = 17–35$, которое обеспечивается добавлением NaCl. Кроме того, образующиеся совместно фазы брукита и рутила характеризуются разной дисперсностью и могут быть легко разделены.

По данным РФА и спектроскопии КР,⁸³ примеси брукита в анатазе обнаружены в образцах наноразмерного TiO_2 , приготовленных осаждением из TiCl_4 при различных значениях pH. Средний размер кристаллитов TiO_2 после термической обработки при 450°C в течение 2 ч равен 7–9 нм. Параметр решетки c анатаза растет с увеличением pH среды в процессе синтеза, тогда как объемная доля фазы брукита увеличивается с уменьшением pH. Показано, что температурный интервал перехода анатаза в рутил смещается в низкотемпературную область с увеличением объемной доли брукита, т.е. фаза брукита в определенной степени ответственна за превращение анатаза в рутил.

Простой метод получения наночастиц брукита высокой степени чистоты описан в работе⁸⁴. Гидролиз TiCl_4 проводили в подкисленном изопропиловом спирте при температуре окружающей среды, а пептизация и кристаллизация

образующегося геля осуществлялись в процессе кипячения. Методами СЭМ и ПЭМ показано образование сферических частиц TiO_2 со средним размером 30 нм. Данными РФА подтверждена кристаллическая структура брукита. Степень агломерации частиц может быть предсказана по количеству тепла, выделяющегося при гидролизе TiCl_4 .

Образцы ультрананодисперсного TiO_2 со структурой анатаза, рутила, а также в виде смеси двух фаз для фото-каталитического разложения фенола синтезированы^{85, 86} гидролизом раствора TiCl_4 . Конечный продукт был исследован методами ЭМ высокого разрешения, РФА, БЭТ и электронной спектроскопии. Установлена наибольшая селективность в указанном процессе (очень низкая концентрация побочных продуктов — *n*-бензохинона и гидрохинона) частиц катализатора размером 4 нм со структурой анатаза, тогда как для частиц рутила такого же размера селективность мало отличается от таковой для грубодисперсного рутила. По мнению авторов, прокаливание эффективно для увеличения активности TiO_2 -катализаторов, так как оно способствует совершенствованию их кристаллической структуры.

При использовании добавки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и доведении значения pH до 7 (введением NH_4OH) на заключительной стадии процесса образуется анатаз; без сульфата аммония получается смесь анатаза и рутила. Для приготовления рутила этот же процесс проводят без сульфата и гидроксида аммония. В каждом случае осажденный продукт гидролиза представлял собой гидратированный диоксид титана ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), который отделяли центрифугированием, сушили и при необходимости прокачивали.

В работе⁸⁷ для приготовления нанодисперсного диоксида титана использован пиролиз TiCl_4 в парогазовой смеси под действием излучения CO_2 -лазера. Исследовано влияние условий синтеза — мощности лазера и скорости подачи окислителя (воздуха) — на структурные характеристики получаемого TiO_2 . Показано, что при умеренном увеличении скорости подачи воздуха увеличиваются степень кристаллическости и размер частиц, а также доля рутила.

V. Синтез TiO_2 на основе других титаносодержащих предшественников

Кроме алкоксидов и TiCl_4 , заслуживает внимания еще один предшественник TiO_2 в синтезе нанокристаллов анатаза — дигидроксидилактатотитанат(IV) аммония (ALT).⁸⁸ По имеющимся литературным данным, это соединение представляет большой интерес как исходный материал для приготовления катализаторов,⁸⁹ изготовления электродов для медицинских целей⁹⁰ и производства пленок, защищающих от УФ-излучения, на различных поверхностях.⁹¹ В то время как алкоксиды титана гидролизуются быстро, ALT устойчив в нейтральном растворе при температуре окружающей среды и разлагается с образованием TiO_2 (анатаза), NH_3 и лактата натрия лишь при температурах выше 100°C или в водных растворах NaOH. Но даже в этих условиях гидролиз ALT протекает медленнее; это дает возможность получения нанокристаллического TiO_2 с преимущественно сплюсненной формой частиц и узким распределением частиц по размеру, что особенно важно при получении пленок TiO_2 .

Исследование процесса термогидролиза ALT (вплоть до 300°C в запаянных стеклянных ампулах или титановом автоклаве объемом 15 мл) показало,⁸⁸ что размер наночастиц образующегося анатаза растет с повышением температуры гидролиза (рис. 13) и концентрации ALT и может регулиро-

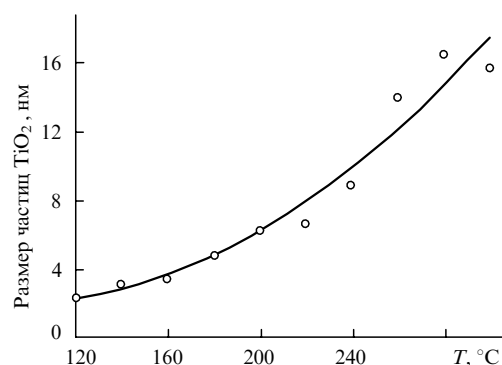


Рис. 13. Зависимость среднего размера частиц TiO_2 от температуры в процессе гидролиза.⁸⁸ Концентрация ALT в воде — $0.415 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, продолжительность процесса — 24 ч.

ваться варьированием этих параметров. Во всех случаях наблюдается необычайно узкое распределение частиц по размерам. С добавлением же в реакционную зону лактата аммония влияние концентрации ALT и продолжительности реакции на размер частиц TiO_2 становится ничтожно малым, рост частиц прекращается. Этот простой прием может быть применен для остановки процесса и получения с высоким выходом практически монодисперсного анатаза с заданным размером частиц. Конечный продукт не содержит примесей (ионов Cl^- , Na^+).

В работе⁹² нанокристаллический TiO_2 был получен нетрадиционным методом — термическим плазменным синтезом из порошка гидрида титана TiH_2 .

VI. Стабилизация дисперсности и фазового состава зольей наноразмерного TiO_2

Несмотря на эффективность использования золь-гель-метода для синтеза нанодисперсных зольей TiO_2 , основной проблемой остается повышенная склонность частиц TiO_2 к агрегации как в процессе гидролиза титаносодержащего предшественника, так и при длительном хранении зольей; нередко агрегация сопровождается изменением фазового состава. Анализ литературных данных позволяет наметить некоторые пути решения этой проблемы.

Так, повышению стабильности коллоидного раствора TiO_2 способствуют кислая среда (pH = 1.8) и низкая температура хранения (4°C).²² Кроме того, стабильность неводных зольей может возрастать в условиях низкой влажности.⁵³ Природа растворителя также оказывает влияние на размер и стабильность коллоидных частиц TiO_2 .⁵² В целом в большинстве работ подчеркивается необходимость строго соблюдать условия синтеза (pH, температуру, концентрацию предшественника), а также количественное соотношение и последовательность добавления реагентов для целенаправленного синтеза TiO_2 с заданными свойствами.^{53, 59, 68 – 70}

Для получения устойчивых нанодисперсных зольей TiO_2 эффективно введение в зону гидролиза органических дезагрегирующих и стабилизирующих добавок: ацетилацетона,^{52, 70} диэтанолamina,⁵³ полиакриловой кислоты,⁵⁹ метилцеллюлозы,⁵⁷ гидроксипропилцеллюлозы,⁷⁸ полиэтиленгликоля⁷⁹ и др. Механизм дезагрегирующего действия добавок различен: ингибирование гидролиза и конденсации,^{52, 53} способствующее снижению степени агрегации частиц; образование

поверхностных органо-неорганических комплексов с наночастицами TiO_2 , препятствующих агрегации;^{52, 70} изменение баланса сил притяжения и отталкивания между частицами в пользу последних, благодаря чему скорость оседания уменьшается.⁵⁷

Одним из распространенных приемов стабилизации зольей является пептизация полученного продукта гидролиза (после его центрифугирования и промывания водой) азотной кислотой при энергичном перемешивании. Пептизированный осадок снова центрифугируют и диспергируют в воде.^{80, 82}

В ряде случаев для практического использования наноразмерного TiO_2 стабилизация его фазового состава имеет не меньшее значение, чем определенный размер наночастиц. Аморфная фаза TiO_2 образуется, как правило, в результате гидролиза при 20°C.^{45, 81} Золь-гель-метод дает не только возможность регулировать и воспроизводить соотношение кристаллических фаз TiO_2 (анатаза, рутила и брукита) в конечном продукте, но и получать каждую фазу в чистом виде. Это достигается, как и регулирование дисперсности TiO_2 ,⁷⁰ тщательным подбором условий гидролиза титаносодержащего предшественника (pH, температуры, продолжительности, соотношения основных компонентов).^{22, 68, 81, 82, 85, 93, 94}

Отмечены и некоторые специфические условия формирования фазового состава TiO_2 . Так, проведение гидролиза TiCl_4 (см.⁸¹) или изопропоксида титана⁶⁴ в присутствии небольшого количества сульфат-ионов способствует образованию чистой фазы анатаза, тогда как в отсутствие сульфат-ионов при таких же условиях получается смесь анатаза и рутила.^{64, 81} Однако, по данным авторов работы⁶⁸, сильное сродство иона SO_4^{2-} к титану подавляет структурную перестройку диоксида титана и, следовательно, процесс кристаллизации в целом.

С точки зрения получения чистого анатаза представляет интерес использование в качестве предшественника титансульфата. При замене аморфного геля $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на водный раствор TiOSO_4 (0.25 моль $\cdot$ л⁻¹) при гидротермальном синтезе наноразмерного TiO_2 возможно снижение температуры образования анатаза от 250 до 150°C при прочих равных условиях.⁹⁵ Как видно из табл. 4, при этом образуется более

Таблица 4. Дисперсность нанокристаллического анатаза, полученного гидротермальным синтезом из аморфного геля $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и водного раствора TiOSO_4 .⁹⁵

Предшественник	Концентрация, моль $\cdot$ л ⁻¹	Условия синтеза		Размер частиц, ^a нм		Удельная поверхность, ^a м ² $\cdot$ г ⁻¹
		T, °C	время	РФА	ПЭМ	
Гель		250	10 мин	27	35	60
$\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		250	6 ч	28	38	—
TiOSO_4	0.25	250	10 мин	16	20	—
в воде		250	6 ч	18	24	—
		150	10 мин	10	8	—
		150	6 ч	14	16	—
		250	6 ч	20	28	98
TiOSO_4	0.25	250	10 мин	24	26	—
в 1 М H_2SO_4		250	6 ч	См. ^b	22	—

^a Значения этих параметров определены с точностью $\pm 10\%$.

^b В этом случае получалась смесь анатаза (85%) и рутила (15%); размер частиц анатаза 20 нм, рутила — 30 нм.

высокодисперсный анатаз, размер частиц которого с повышением температуры гидротермальной обработки до 250°C увеличивается, но остается меньше размера частиц анатаза, полученного из аморфного геля TiO_2 . При увеличении концентрации водного раствора TiOSO_4 до 0.44 моль $\cdot$ л⁻¹ размер частиц анатаза возрастает, а использование раствора TiOSO_4 в серной кислоте (0.25 моль $\cdot$ л⁻¹) приводит к появлению при 250°C фазы рутила. Это согласуется с данными работы⁶⁴ (см. табл. 1).

Получение чистого и стабильного наноразмерного анатаза описано также в работах^{49, 50} (гидротермальный и сольвотермальный синтезы). Эффективным стабилизатором фазы анатаза вплоть до 1000°C может являться уксусная кислота, добавленная на стадии гидролиза при строгом соблюдении величины pH 3–4 (см. табл. 2).⁶⁹

Как уже отмечалось, для получения нанодисперсного чистого анатаза и регулирования количественного соотношения анатаза, рутила и брукита иногда используются нетрадиционные титаносодержащие предшественники и условия синтеза.^{60, 65, 66, 88, 92}

* * *

Представленные в обзоре данные наглядно демонстрируют, что проблема синтеза устойчивых форм наноразмерного диоксида титана успешно решается. Материалы с заданными структурными и морфологическими характеристиками получают либо традиционными методами путем тщательного подбора условий синтеза, либо с применением новых подходов (новых реагентов, необычных способов обработки реакционной массы, усовершенствованного аппаратурного оформления). Можно предполагать, что направления дальнейших исследований в этой области будут определяться требованиями, выдвигаемыми при практическом применении наноразмерного TiO_2 , прежде всего в биомедицине. Первые положительные результаты в этой сфере, несомненно, привлекут внимание ученых и практиков, и поиск новых применений наноразмерного TiO_2 поставит и новые задачи перед химиками-синтетиками.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-04-01045-а), Сибирского отделения РАН (интеграционный проект № 61), Программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект № 2.1.1/5642).

Литература

1. D.T.Ros, G.Spalluto, A.S.Boutorine, R.V.Bensasson, M.Prato. *Curr. Pharm. Des.*, **7**, 1781 (2001)
2. D.G.Knorre, V.V.Vlasov, V.F.Zarytova, A.V.Lebedev, O.S.Fedorova. *Design and Targeted Reactions of Oligonucleotide Derivatives*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994
3. D.T.Ros, G.Spalluto, M.Prato, T.Saison-Behmoaras, A.S.Boutorine, B.Cacciari. *Curr. Med. Chem.*, **12**, 71 (2005)
4. M.Ferrary. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **9**, 343 (2005)
5. R.Beutner, J.Michael, A.Förster, B.Schwenzer, D.Scharnweber. *Biomaterials*, **30**, 2774 (2009)
6. T.Paunesku, T.Rajh, G.Wiederrecht, J.Maser, S.Vogt, N.Stojicevic, M.Protic, B.Lai, J.Oryhon, M.Thurnauer, G.Woloschak. *Nat. Mater.*, **2**, 343 (2003)
7. T.Matsunaga, R.Tomoda, T.Nakajima, H.Wake. *FEMS Microbiol. Lett.*, **29**, 211 (1985)
8. B.Kim, D.Kim, D.Cho, S.Cho. *Chemosphere*, **52**, 277 (2003)

9. N.Suketa, T.Sawase, H.Kitaura, M.Naito, K.Baba, K.Nakayama, A.Wennerberg, M.Atsuta. *Clin. Implant Dent. Relat. Res.*, **7**, 105 (2005)
10. Y.Lan, C.Hu, X.Hu, J.Qu. *Appl. Catal., B: Environ.*, **73**, 354 (2007)
11. L.Zan, W.Fa, T.Peng, Z.-K.Gong. *J. Photochem. Photobiol., B*, **86**, 165 (2007)
12. A.-G.Rincón, C.Pulgarin. *Appl. Catal., B: Environ.*, **49**, 99 (2004)
13. M.F.Dadjour, C.Ogino, S.Matsumura, N.Shimizu. *Biochem. Eng. J.*, **25**, 243 (2005)
14. P.Hajkova, P.Spatenka, J.Horsky, I.Horska, A.Kolouch. *Plasma Process. Polym.*, **4**, S397 (2007)
15. Пат. 0071790 США (2003)
16. Пат. 02640 США (2007)
17. Ch.Göbbert. In *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces*. (Eds I.Johansson, P.Somasundaran). Elsevier, Amsterdam, 2007. P. 813
18. Y.Zhao, S.Sugiyama, T.Miller, X.Miao. *Exp. Rev. Med. Devices*, **5**, 395 (2008)
19. A.Fujishima, R.Cai, J.Otsuki, K.Hashimoto, K.Itoh, T.Yamashita, Y.Kubota. *Electrochim. Acta*, **38**, 153 (1993)
20. A.Mills, S.Hunte. *J. Photochem. Photobiol., A*, **108**, 1 (1997)
21. A.Fujishima, T.Rao, D.Tryk. *J. Photochem. Photobiol., C*, **1**, 1 (2000)
22. A.P.Zhang, Y.P.Sun. *World J. Gastroenterol.*, **10**, 3191 (2004)
23. V.F.Zarytova, A.S.Levina, M.N.Repkova, A.S.Ivanyi, Z.R.Ismagilov, N.V.Shikina, V.V.Zinovjev, E.F.Belanov, E.G.Malygin, S.N.Zagrebelskiy, S.I.Baiborodin. In *Materials of the 6th International Conference «High Medical Technologies in XXI Century»*. Benidorm, Spain, 2007. P. 73
24. Н.В.Шикина, З.Р.Исмагилов, Ф.В.Тузилов, Л.Т.Цикоза, В.Ф.Зарытова, В.В.Зиновьев, С.Н.Загребельный. В кн. *Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «КАТЭК-2007»*. Санкт-Петербург, 2007. С. 302
25. V.Zinoviev, A.Evdokimov, E.Belanov, E.Malygin, S.Balachnin, O.Serova, D.Pletnev, V.Zarytova, A.Levina, M.Repkova, Z.Ismagilov, N.Shikina, S.Zagrebelskiy, S.Baiborodin. *Antiviral Res.*, **78**, A51 (2008)
26. В.Ф.Зарытова, А.С.Левина, М.Н.Репкова, А.С.Павлова, В.В.Зиновьев, А.А.Евдокимов, Е.Ф.Беланов, С.М.Балахнин, Э.Г.Малыгин, З.Р.Исмагилов, Н.В.Шикина, С.И.Байбородин, С.Н.Загребельный. В кн. *Материалы IV съезда Российского общества биохимиков и молекулярных биологов*. Новосибирск, 2008. С. 315
27. В.Ф.Зарытова, В.В.Зиновьев, З.Р.Исмагилов, А.С.Левина, М.Н.Репкова, Н.В.Шикина, А.А.Евдокимов, Е.Ф.Беланов, С.М.Балахнин, О.А.Серова, С.И.Байбородин, Э.Г.Малыгин, С.Н.Загребельный. *Аллергология и иммунология*, **8**, 235 (2007)
28. J.M.Veranth, E.G.Kaser, M.M.Veranth, M.Koch, G.S.Yost. *Part. Fibre Toxicol.*, **4** (2), 1 (2007)
29. T.Moritz, J.Reiss, K.Diesner, D.Su, A.Chemseddine. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8052 (1997)
30. Y.Wang, M.Wu, W.F.Zhang. *Electrochim. Acta*, **53**, 7863 (2008)
31. M.R.Hoffman, S.T.Martin, W.Choi, D.W.Bahnmann. *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995)
32. B.Liu, L.Wen, X.Zhao. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92**, 1358 (2008)
33. J.-M.Giraudon, T.B.Nguyen, G.Leclercq, S.Siffert, J.-F.Lamonier, A.Aboukaïs, A.Vantomme, B.-L.Su. *Catal. Today*, **137**, 379 (2008)
34. A.Dey, S.De, A.De, S.K.De. *Nanotechnology*, **15**, 1277 (2004)
35. S.W.Oh, S.H.Park, Y.K.Sun. *J. Power Sources*, **161**, 1314 (2006)
36. H.Zhou, L.Liu, K.Yin, S.L.Liu, G.X.Li. *Electrochem. Commun.*, **8**, 1168 (2006)
37. R.Wang, K.Hashimoto, A.Fujishima. *Nature (London)*, **388**, 431 (1997)
38. Y.Qiao, S.-J.Bao, C.M.Li, X.-Q.Cui, Z.-S.Lu, J.Guo. *ACS Nano*, **2**, 113 (2008)
39. D.M.Antonelly. *Microporous Mesoporous Mater.*, **30**, 315 (1999)
40. L.Malfatti, P.Falcaro, H.Amenitsch, S.Caramori, R.Argazzi, C.A.Bignozzi, S.Enzo, M.Maggini, P.Innocenzi. *Microporous Mesoporous Mater.*, **88**, 304 (2006)
41. L.T.Tsykova, N.A.Kulikovskaya, N.K.Zhulanov, Z.R.Ismagilov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **60**, 323 (1997)
42. З.Р.Исмагилов, Л.Т.Цикоза, Р.А.Шкрабина, В.А.Сазонов, Н.В.Шикина. *Кинетика и катализ*, **39**, 607 (1998)
43. Z.R.Ismagilov, R.A.Shkrabina, S.A.Yashnik, N.V.Shikina, I.P.Andrievskaya, S.R.Khairulin, V.A.Ushakov, J.A.Moulijn, I.V.Babich. *Catal. Today*, **69**, 351 (2001)
44. J.Le, Z.Zhou, H.Wang, G.Li, Y.Wu. *Desalination*, **212**, 123 (2007)
45. В.А.Дзисько, А.П.Карнаухов, Д.В.Тарасова. В кн. *Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов*. Наука, Новосибирск, 1978. С. 46
46. M.R.Harris, G.Whitaker. *J. Appl. Chem.*, **13**, 348 (1963)
47. В.М.Чертов, Н.Т.Окопная, И.Е.Неймарк. *Докл. АН СССР*, **209**, 876 (1973)
48. H.Cheng, J.Ma, Z.Zhao, L.Qi. *Chem. Mater.*, **7**, 663 (1995)
49. A.L.Castro, M.R.Nunes, A.P.Carvalho, F.M.Costa, M.H.Florêncio. *Solid State Sci.*, **10**, 602 (2008)
50. R.K.Wahi, Y.Liu, J.C.Falkner, V.L.Colvin. *J. Colloid Interface Sci.*, **302**, 530 (2006)
51. R.C.Asher, S.J.Gregg. *J. Chem. Soc.*, **12**, 5057 (1960)
52. H.-J.Chen, L.Wang, W.-Y.Chui. *Mater. Chem. Phys.*, **101**, 12 (2007)
53. A.Verma, S.A.Agnihotry. *Electrochim. Acta*, **52**, 2701 (2007)
54. J.Beusen, M.K.Van Bael, H.Van den Rut, J.D'Haen, J.Mullens. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 4529 (2007)
55. S.Mahshid, M.Askari, M.S.Ghamsari. *J. Mater. Process. Technol.*, **189**, 296 (2007)
56. A.Fernandez, A.Caballero, A.R.Gonzalez-Elipse. *J. Phys. Chem.*, **99**, 3303 (1995)
57. M.H.Habibi, M.Nasr-Esfahani. *Dyes Pigm.*, **75**, 714 (2007)
58. C.A.Martinez-Perez, P.E.Garcia-Casillas, H.Camacho-Montes, H.A.Monreal-Romero, A.Martinez-Villafane, J.Chacon-Nava. *J. Alloys Compd.*, **434–435**, 820 (2007)
59. H.-J.Chen, P.-C.Jian, J.-H.Chen, W.Leeyih, W.-Y.Chui. *Ceram. Int.*, **33**, 643 (2007)
60. D.H.Kim, H.W.Ryu, J.H.Moon, J.Kim. *J. Power Sources*, **163**, 196 (2006)
61. J.Yu, J.C.Yu, W.Ho, M.K.-P.Leung, B.Cheng, G.Zhang, X.Zhao. *Appl. Catal., A: General*, **255**, 309 (2003)
62. R.Campostrini, M.Ischia, L.Palmisano. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **71**, 997 (2003)
63. R.Campostrini, M.Ischia, L.Palmisano. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **71**, 1011 (2003)
64. K.R.Sunajadevi, S.Sugunan. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **82**, 11 (2004)
65. N.Wetchakun, S.Phanichphant. *Curr. Appl. Phys.*, **8**, 343 (2008)
66. D.Neppolian, Q.Wang, H.Jung, H.Choi. *Ultrason. Sonochem.*, **15**, 649 (2008)
67. D.Liao, B.Liao. *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, **5**, A24 (2007)
68. D.Zhang, L.Qi, J.Ma, H.Cheng. *J. Mater. Chem.*, **12**, 3677 (2002)
69. C.Suresh, V.Biju, P.Mukundan, K.G.K.Warrier. *Polyhedron*, **17**, 3131 (1998)
70. E.Scolan, C.Sanchez. *Chem. Mater.*, **10**, 3217 (1998)
71. L.Mao, Q.Li, H.Dang, Zh.Zhang. *Mater. Res. Bull.*, **40**, 201 (2005)
72. И.П.Оленькова, Г.А.Зенковец, Д.В.Тарасова, И.А.Овсянникова. *Изв. СО АН СССР. Сер. неорг. матер.*, **13**, 383 (1977)
73. В.Ю.Гаврилов, Г.А.Зенковец. *Кинетика и катализ*, **31**, 168 (1990)

74. T.Rajh, A.E.Ostafin, O.I.Micic, D.M.Tiede, M.C.Thurnauer. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4538 (1996)
75. T.Rajh, O.Poluektov, A.A.Dubinski, G.Wiederrecht, M.C.Thurnauer, A.D.Trifunac. *Chem. Phys. Lett.*, **344**, 31 (2001)
76. M.C.Thurnauer, L.M.Tiede, T.Rajh. *Acta Chem. Scand.*, **51**, 610 (1997)
77. R.C.Thompson. *Inorg. Chem.*, **23**, 1794 (1984)
78. C.-S.Fang, Y.-W.Chen. *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 739 (2003)
79. R.Chu, J.Yan, S.Lian, Y.Wang, F.Yan, D.Chen. *Solid State Commun.*, **130**, 789 (2004)
80. Y.Zhang, G.Xiong, N.Yao, W.Yang, X.Fu. *Catal. Today*, **68**, 89 (2001)
81. Q.Zhang, L.Gao, J.Guo. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 2153 (2000)
82. M.Koelsch, S.Cassaignon, J.F.Guillemoles, J.P.Jolivet. *Thin Solid Films*, **403–404**, 312 (2002)
83. Y.Hu, H.-L.Tsai, C.-L.Huang. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 691 (2003)
84. B.I.Lee, X.Wang, R.Bhave, M.Hu. *Mater. Lett.*, **60**, 1179 (2006)
85. Q.Zhang, L.Gao, J.Guo. *Appl. Catal., B: Environ.*, **26**, 207 (2000)
86. Q.Zhang, L.Gao, J.Guo. *Nanostruct. Mater.*, **8**, 11 (1999)
87. M.Scarisoreanu, M.R.Alexandrescu, R.Birjega, I.Voicu, E.Popovici, I.Soare, L.Gavrila-Florescu, O.Cretu, G.Prodan, V.Ciupina, E.Figgemeier. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 7908 (2007)
88. H.Möckel, M.Giersig, F.Willig. *J. Mater. Chem.*, **9**, 3051 (1999)
89. A.Hanprasopwattana, T.Rieker, A.G.Sault, A.K.Datye. *Catal. Lett.*, **45**, 165 (1997)
90. Пат. 4692273 CIIIА (1987)
91. S.Baskaran, L.Song, J.Liu, Y.I.Chen, G.L.Graff. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 401 (1998)
92. P.V.A.Padmanabhan, K.P.Sreekumar, T.K.Thiyagarajan, R.U.Satpute, K.Bhanumurthy, P.Sengupta, G.K.Dey, K.G.K.Warrier. *Vacuum*, **80**, 1252 (2006)
93. S.Qiu, S.J.Kalita. *Mater. Sci. Eng., A*, **435–436**, 327 (2006)
94. N.Venkatachalam, M.Palanichamy, V.Murugesan. *Mater. Chem. Phys.*, **104**, 454 (2007)
95. Yu.V.Kolen'ko, A.A.Burukhin, B.B.Churagulov, N.N.Oleynikov. *Mater. Lett.*, **57**, 1124 (2003)

SYNTHESIS AND STABILIZATION OF NANO-SIZED TITANIUM DIOXIDE

Z.R.Ismagilov, L.T.Tsykoza, N.V.Shikina, V.F.Zarytova, V.V.Zinoviev, S.N.Zagrebelnyi

G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

5, Prosp. Akad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–6219

Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

8, Prosp. Akad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)333–3677

State Research Centre of Virology and Biotechnology «Vector»

Koltsovo, 630559 Novosibirsk Region, Russian Federation, Fax +7(383)336–7409

Novosibirsk State University

2, Ul. Pirogova, 630090 Novosibirsk, Fax +7(383)330–2242

Published data on the preparation and dispersion structural properties of nano-sized TiO₂ are considered. The attention is focussed on the sol–gel synthesis from different precursors. The possibilities of the targeted control and stabilization of the properties of TiO₂ nanopowders and sols are discussed. Data on the physicochemical investigations of the particle size and phase composition of the nanodispersed TiO₂ is presented. The prospects for using nano-sized TiO₂ in medicine and nanobiotechnology are considered.

Bibliography — 95 references.

Received 28th May 2009