

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 7

ТВЕРЬ 2015

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики
Тверского государственного технического университета

А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного
состояния Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Рецензирование осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1071-4

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2015

© Тверской государственной
университет, 2015

УДК 544.032.7

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТА TiO_2 -Ag

М.С. Шама, А.А. Кравцов, А.В. Блинов, М.А. Ясная, Д.Г. Селеменова
ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет»
355009, Россия, Ставрополь, ул. Кулакова, 2
Sanya-kravtsov@yandex.ru

Аннотация: Данная статья посвящена вопросам исследования кислотно-основных свойств поверхности диоксида титана и нанокompозита на его основе (TiO_2 , модифицированного наноразмерным серебром), синтезированного золь-гель методом. *Ключевые слова:* наночастицы TiO_2 , нанокompозит TiO_2 –Ag, золь-гель метод, кислотно-основные свойства, индикаторный метод.

Диоксид титана уже несколько десятилетий активно применяется в различных отраслях промышленности. С развитием нанотехнологий расширилась сфера применения данного материала – благодаря уникальным физико-химическим свойствам диоксид титана и нанокompозиты на его основе используются в электронике, медицине, энергетике, экологии и многих других отраслях [1-4]. Однако использование наноразмерного оксида титана и нанокompозитов на его основе требуют более тщательного изучения свойств данных материалов.

При переходе на наноуровень существенно возрастает роль поверхности материала. Таким образом, поверхностные свойства материалов оказываются в центре внимания исследователей, и изучение кислотно-основных свойств поверхности нанокompозитных материалов представляется актуальной задачей.

1. Синтез

По результатам анализа литературных данных и предварительных экспериментов по оптимизации синтеза была разработана методика синтеза наноразмерного TiO_2 и нанокompозита TiO_2 –Ag [5].

Для синтеза нанокompозита TiO_2 –Ag использовались следующие реактивы: тетраизопропилат титана $C_{12}H_{28}O_4Ti$ – х.ч., спирт изопропиловый абсолютный C_3H_8O – х.ч., аммиак водный, 25% $NH_3 \cdot H_2O$ – ч.д.а., кислота азотная, 56% HNO_3 – ч.д.а., натрия гидроксид $NaOH$ – х.ч. серебро азотнокислое $AgNO_3$ – х.ч., натрия боргидрид $NaBH_4$ – о.с.ч., вода дистиллированная.

Синтез образцов проводился при различных значениях pH среды и состоял из следующих основных стадий: приготовление исходных растворов; синтез золя TiO_2 ; перевод золя в гель; отмывка полученного

геля при помощи центрифугирования; просушивание геля при заданной температуре. В случае нанокомпозита $TiO_2 - Ag$ одновременно с процессом образования золя и переводом его в гель происходило восстановление наночастиц серебра на поверхности TiO_2 .

2. Обсуждение результатов

Для проведения исследования кислотно-основных свойств поверхности TiO_2 и $TiO_2 - Ag$, полученных при различных pH среды, использовался индикаторный метод [6]. Адсорбция индикаторов на поверхности оксидов позволяет определить качественный состав и концентрацию активных центров на поверхности оксида, а также распределение активных центров по силе.

Исследуемые образцы просушивались при температуре 125 °С. При этой температуре удаляется часть воды, оставшаяся в порах геля, но разложения $Ti(OH)_4$ до TiO_2 не происходит. Согласно литературным данным, в зависимости от pH среды, в которой проходил синтез, может изменяться структура полученных наночастиц [7].

В результате синтеза геля образуются соединения вида $TiO_2 \cdot nH_2O$. Наиболее вероятно образование $TiO_2 \cdot H_2O$ и $TiO_2 \cdot 2H_2O$. Данные соединения являются амфотерными гидроксидами, следовательно, могут проявлять как кислотные, так и основные свойства в зависимости от строения и условий среды. На рис. 1 представлены различные возможные амфотерные формы гидратированного $TiO_2 \cdot nH_2O$.



Рис. 1. Амфотерные формы гидратированного $TiO_2 \cdot nH_2O$.

В рамках данной работы проводилось исследование кислотно-основных свойств образцов с использованием индикаторов с константами $0 < pKa < 14$. На первом этапе исследования кислотно-основных свойств поверхности образцов были получены графики зависимости удельной адсорбции g от pKa для гелей TiO_2 , синтезированных при различных pH среды (см. рис. 2).

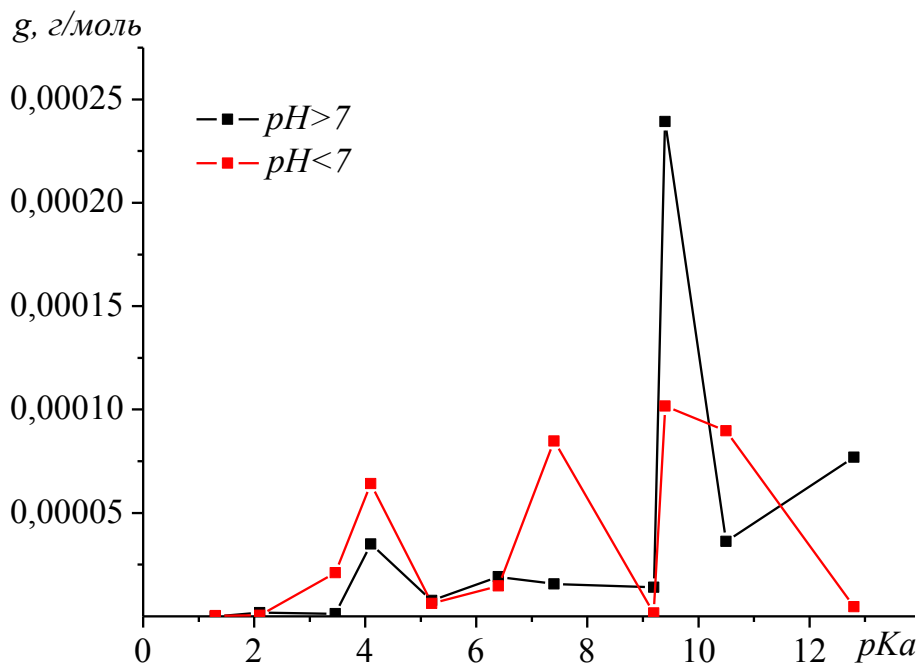


Рис. 2. Кислотно-основные свойства TiO_2 при $pH < 7$ и $pH > 7$.

Из рис. 2 видно, что pH среды, в которой были синтезированы образцы, влияет на проявление кислотно-основных свойств их поверхности.

Для количественной оценки концентрации центров адсорбции были построены гистограммы распределения концентрации активных центров при различных pH среды для $pKa = 4,1$ и $pKa = 9,4$ (см. рис. 3, 4).

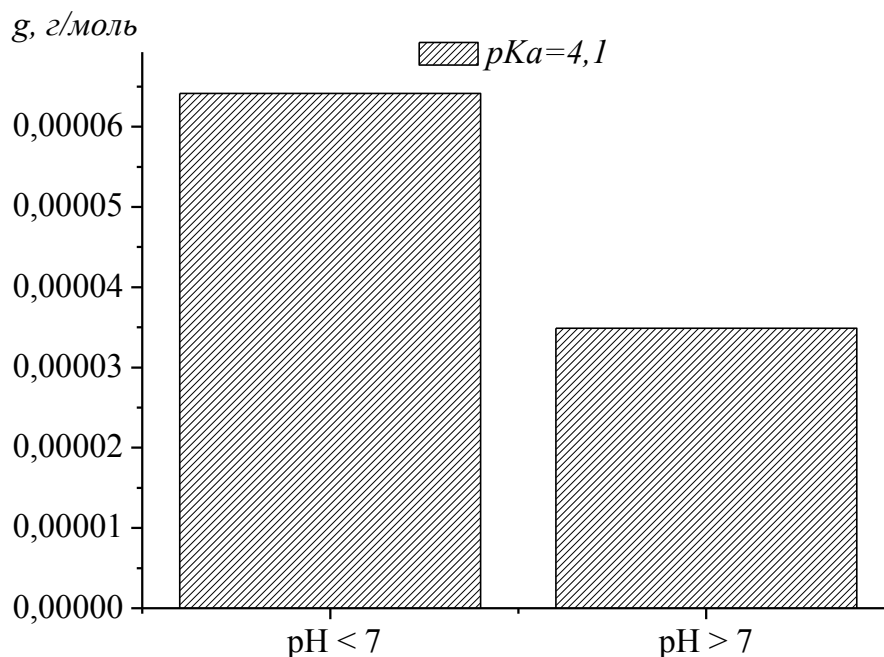


Рис. 3. Гистограмма распределения концентрации активных центров при различных pH среды ($pKa = 4,1$).

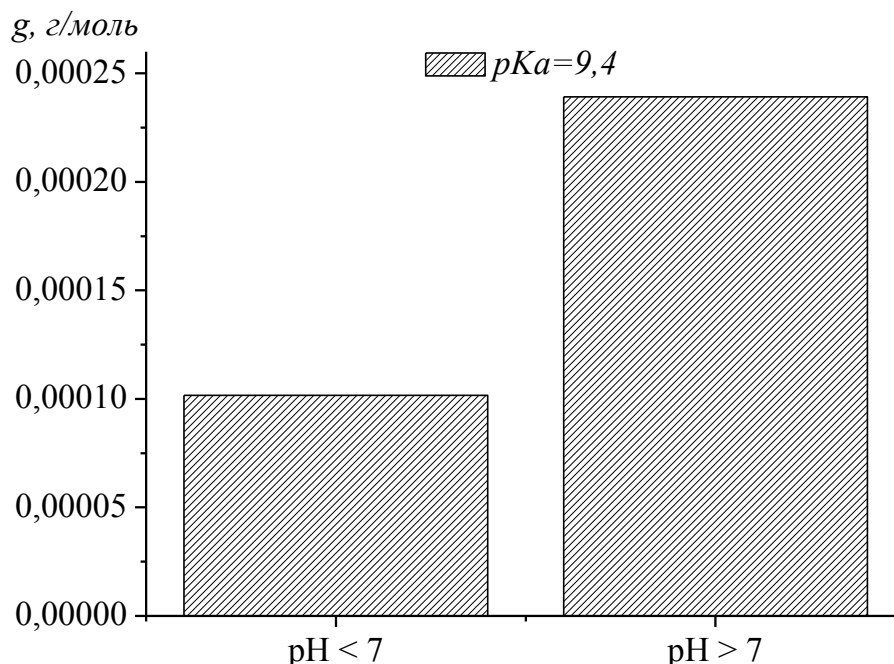


Рис. 4. Гистограмма распределения концентрации активных центров при различных pH среды ($pK_a = 9,4$).

Удельная адсорбция позволяет оценить количество кислотных или основных центров, участвующих в адсорбции красителей. В случае $pK_a = 4,1$ количество кислотных центров, образованных в результате синтеза в условиях $pH < 7$, в 1,8 раза превышает количество таких центров при синтезе в условиях $pH > 7$. При $pK_a = 9,4$ количество основных центров при $pH > 7$ больше количества основных центров при $pH < 7$ в 2,4 раза.

При синтезе гелей $TiO_2 - Ag$ процесс восстановления Ag на поверхности TiO_2 может происходить согласно механизму, схематично представленному на рис. 5.

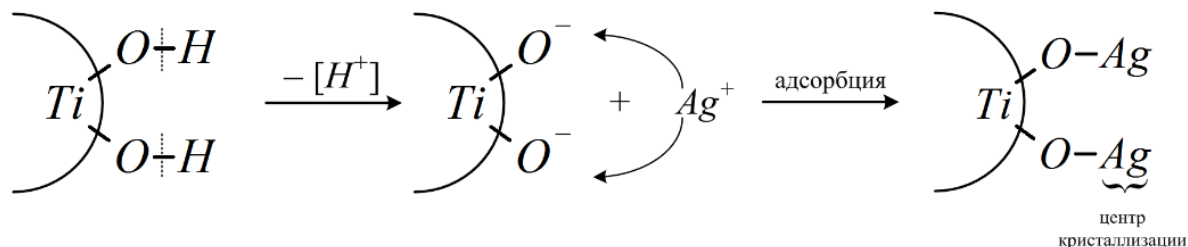


Рис. 5. Процесс восстановления Ag на поверхности TiO_2 .

На первом этапе происходит отщепление H^+ от $TiO_2 \cdot nH_2O$, находящегося в кислотной форме. На его поверхности возникает избыточный отрицательный заряд, который притягивает к себе катионы

Ag^+ . Серебро, адсорбированное на поверхности, представляет собой центры кристаллизации, на которых происходит дальнейшая адсорбция Ag , приводящая к увеличению размеров агломератов. Вероятность того, что все атомы водорода будут замещены катионами серебра, крайне мала. Наиболее вероятным является процесс присоединения одного катиона серебра к $TiO_2 \cdot nH_2O$.

Графики зависимости удельной адсорбции g от pKa для гелей $TiO_2 - Ag$, синтезированных при $pH < 7$ и $pH > 7$, представлены на рис. 6 и 7. Концентрация серебра в исследуемых образцах варьировалась в пределах от 0,01 моль / дм³ до 0,1 моль / дм³.

Уменьшение удельной адсорбции для образцов, синтезированных при $pH < 7$ (для $pKa = 4,1$), говорит о том, что катионы серебра адсорбировались на кислотных центрах. В случае образцов, полученных в щелочной среде, наряду с уменьшением концентрации кислотных центров при $pKa = 4,1$ наблюдается образование новых кислотных центров ($pKa = 5,2$), которыми могут являться соединения Ag и TiO_2 .

Для оценки относительного изменения концентрации кислотных центров были построены гистограммы, представленные на рис. 8 и 9.

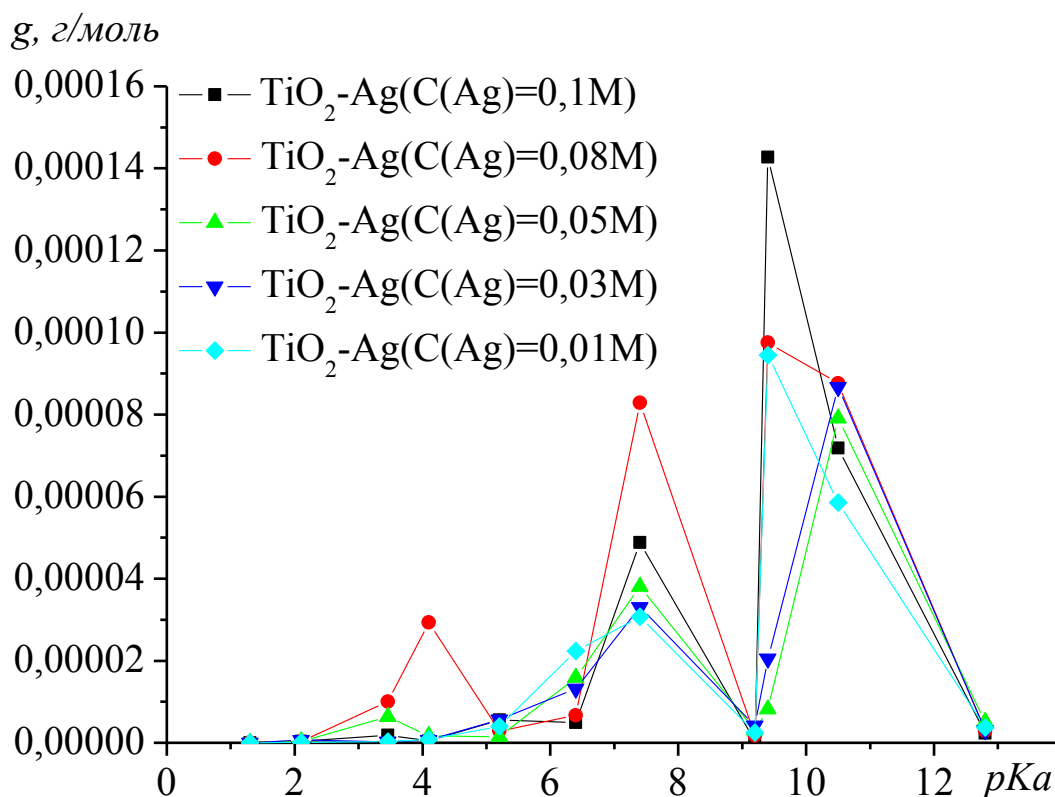


Рис. 6. Кислотно-основные свойства $TiO_2 - Ag$ при $pH < 7$.

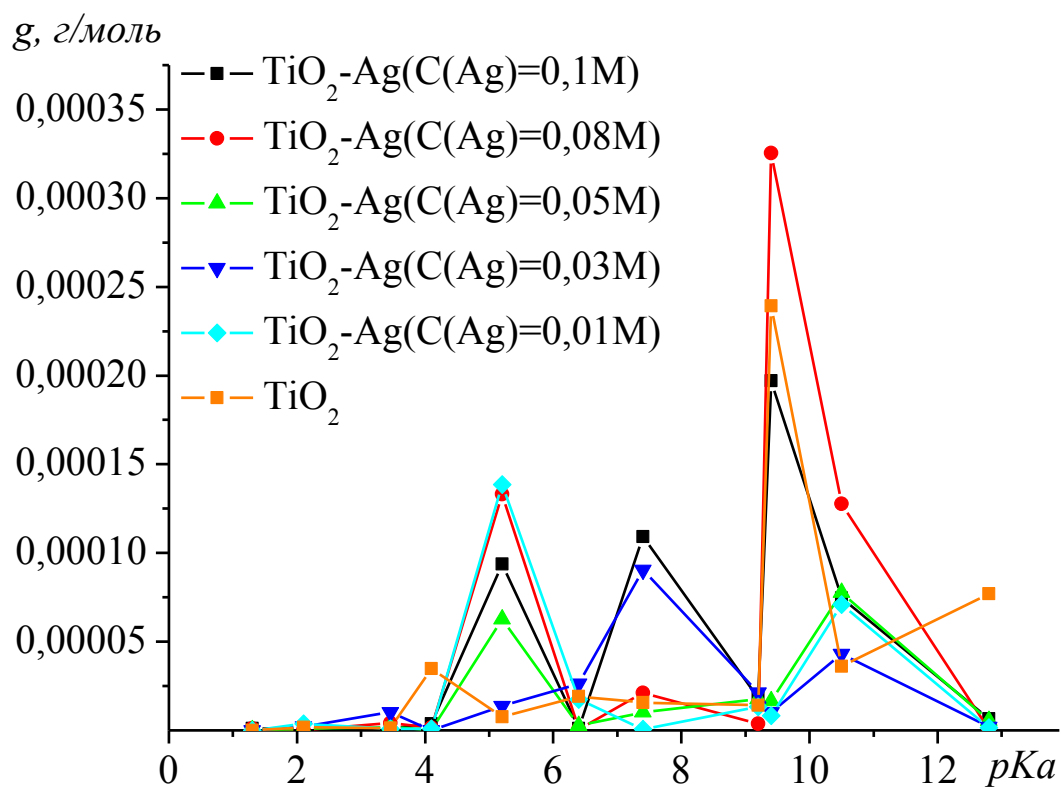


Рис. 7. Кислотно-основные свойства $TiO_2 - Ag$ при $pH > 7$.

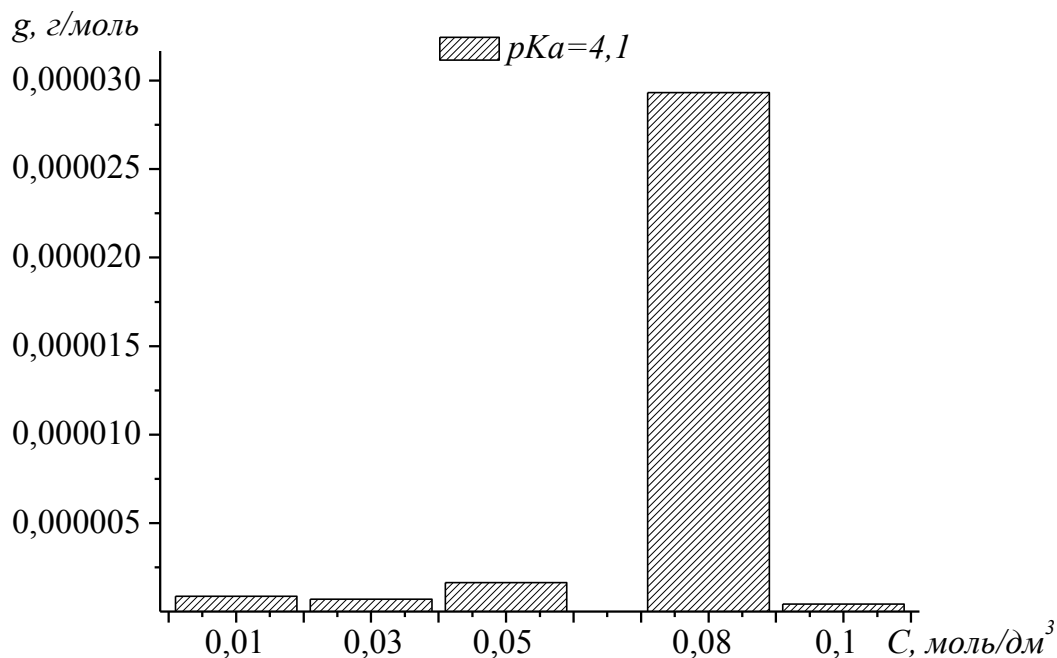


Рис. 8. Изменение концентрации кислотных центров в зависимости от концентрации серебра ($pH < 7$).

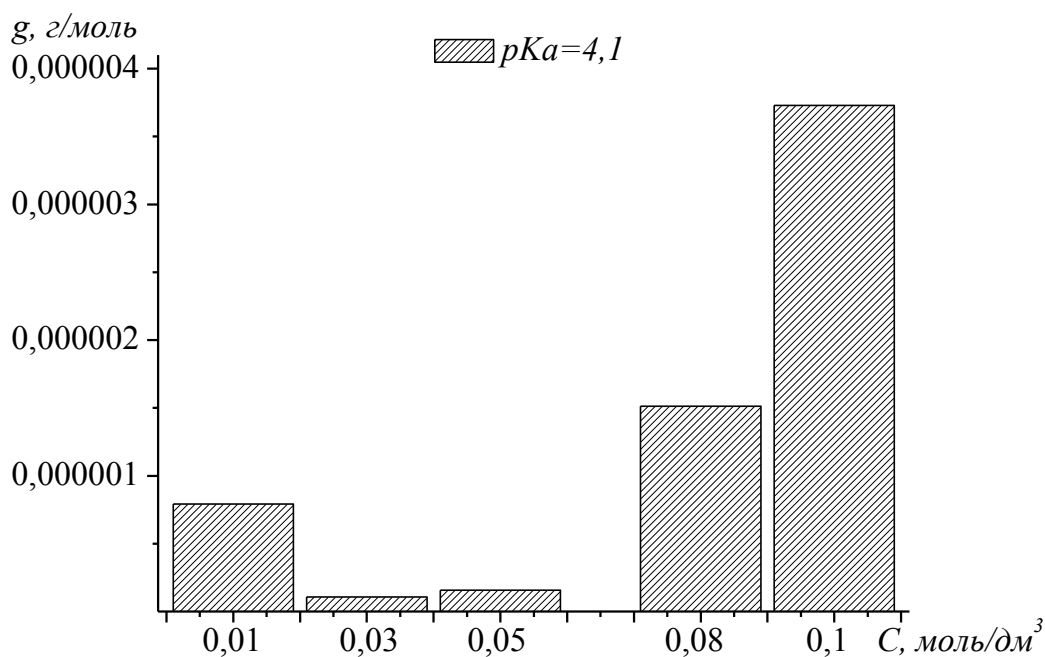


Рис. 9. Изменение концентрации кислотных центров в зависимости от концентрации серебра ($pH > 7$).

Механизм адсорбции Ag , который был описан выше (см. рис. 5) предполагает, что образование центров кристаллизации происходит только в начальный момент. В дальнейшем серебро адсорбируется только на уже образовавшиеся центры кристаллизации, увеличивая таким образом размер частиц.

3. Выводы

Определены оптимальные условия синтеза TiO_2 и $TiO_2 - Ag$ методом золь-гель технологии при различных значениях pH среды. При исследовании кислотно-основных свойств TiO_2 и $TiO_2 - Ag$ индикаторным методом было отмечено уменьшение удельной адсорбции в точке с $pKa = 4,1$ для нанокompозитов $TiO_2 - Ag$. Данный факт свидетельствует об адсорбции серебра на кислотных центрах. В случае образцов, полученных в щелочной среде, наряду с уменьшением концентрации кислотных центров при $pKa = 4,1$ наблюдается образование новых кислотных центров ($pKa = 5,2$), которыми могут являться соединения Ag и TiO_2 . В ходе синтеза $TiO_2 - Ag$, предположительно, в начальный момент времени образуется определенное конечное количество центров кристаллизации. Остальные катионы серебра в дальнейшем распределяются между существующими центрами кристаллизации.

Библиографический список:

1. **Колесник, И.В.** Мезопористые материалы на основе диоксида титана: автореферат дисс... канд. хим. наук: 02.00.21; 02.00.01 / Колесник Ирина Валерьевна. – М.: МГУ, 2010. – 27 с.
2. **Герасименко, Ю.В.** Синтез и свойства тонких пленок диоксида титана / Ю.В. Герасименко, В.А. Логачева, А.М. Ховив // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12. – № 2. – С. 113-118.
3. **Дронов, А.А.** Исследование и разработка технологий создания фотоэлектродов на основе наноструктурированного оксида титана: автореферат дис. ... канд. техн. наук: 05.27.06 / Дронов Алексей Алексеевич. – М.: МИЭТ, 2012. – 22 с.
4. **Кузьмичева, Г.М.** Получение, характеристика и свойства наноразмерных модификаций диоксида титана со структурами анатаза и η - TiO_2 / Г.М. Кузьмичева // Кристаллография. – 2010. – Т. 55. – № 5. – С. 913-918.
5. **Шама, М.С.** Синтез и исследование структурных и оптических свойств нанокompозита TiO_2 -Ag / М.С. Шама, А.А. Кравцов, А.В. Блинов, М.А. Ясная, Д.Г. Селеменова // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. – 2015. – № 3 (48). – С. 51-56.
6. Сборник методик для практикума по спектрофотометрии / под общ. ред. В.М. Пешковой. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 34 с.
7. **Sugimoto, T.** Synthesis of uniform anatase TiO_2 nanoparticles by gel-sol method: Formation process and size control / T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu // Journal of Colloid and Interface Science. – 2003. – V. 259. – I. 1. – P. 43 - 52.