

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 9

ТВЕРЬ 2017

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

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей 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, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

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 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 621.357.7

СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ЗА СЧЕТ рН - КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТИТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Л.Ю. Садовская, Т.В. Свиридова, Д.В. Свиридов
Белорусский государственный университет
220030, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4
lyubov.sadovskaya.93@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.404

Аннотация: Продемонстрирована возможность синтеза нанодисперсного диоксида титана с использованием процесса поликонденсации титановой кислоты при управляемой кислотности реакционной среды. Полученные сферические частицы диоксида титана характеризуются высоким уровнем фотоиндуцированной окислительной активности, которая сохраняется в течение некоторого времени после прекращения УФ-облучения. Нанодисперсный диоксид титана способен легко проникать в поверхностные поры, что открывает возможность получения фотокаталитических покрытий методом импрегнирования.

Ключевые слова: нанодисперсный диоксид титана, фотохимия, поликонденсация оксокислот переходных металлов, ультрафиолетовое излучение.

Благодаря высокой фотокаталитической активности и выраженной фотостабильности диоксид титана (TiO_2) по сей день остается наиболее популярным фотокатализатором, используемым большинством исследователей для разработки технологий безреагентного уничтожения патогенных микроорганизмов [1] в водных и воздушных средах, а также для создания самостерилизующихся и самоочищающихся покрытий.

В настоящее время известно, что в основе фотокаталитической активности диоксид-титановой фазы лежит действие различных форм активного кислорода (радикалов OH и O_2^- , а также пероксида водорода), которые в условиях облучения образуются с участием как фотоэлектронов из зоны проводимости, так и фотодырок из валентной зоны полупроводниковой фазы. Фотоактивность диоксида титана напрямую зависит от его дисперсности, определяющей активную площадь поверхности. Последнее обстоятельство обосновывает наблюдающийся в последнее время интерес к поиску новых способов синтеза диоксид-титановой фазы высокой дисперсности, позволяющих получать фотокатализаторы, характеризующиеся не только высокой фотоактивностью, но и высокой кроющей способностью, необходимой для придания конструкционным материалам способности к самоочищению.

Традиционным способом синтеза фотоактивного дисперсного диоксида титана является контролируемый гидролиз тетрахлорида титана в водно-аммиачной среде [2, 3]. В то же время, исследования, ранее выполненные авторами [4], показывают, что синтез оксидов переходных

элементов путем проведения поликонденсации соответствующих оксокислот в контролируемых условиях открывает широкие возможности регулирования как структуры, так и размерно-морфологических характеристик частиц получаемой оксидной фазы.

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности получения дисперсного диоксида титана путем проведения поликонденсации титановой кислоты в контролируемых условиях и изучение фотокаталитической активности получаемой при этом оксидной фазы.

Дисперсный диоксид титана получали из суспензионного водного раствора титаната натрия ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$). По данным выполненного электронно-микроскопического исследования размер частиц используемого в качестве прекурсора синтеза титаната не превышал 150 нм, что позволяло получать на его основе устойчивые в течение 7 дней суспензионные растворы.

Приготовленные таким образом суспензионные растворы помещались над слоем катионообменной смолы КУ-2 в *H*-форме. Величина *pH* реакционной среды контролировалось непрерывно в течение всего времени синтеза. В случае замедления динамики изменения *pH* реакционной среды производилась замена катионообменной смолы на ее восстановленный аналог.

Электронно-микроскопическое исследование (микроскоп Leo906E) показывает (см. рис. 1), что по мере протекания контролируемого гидролиза происходит постепенное растворение частиц титаната натрия, его гидролиз и формирование наноразмерных частиц диоксид-титановой фазы.

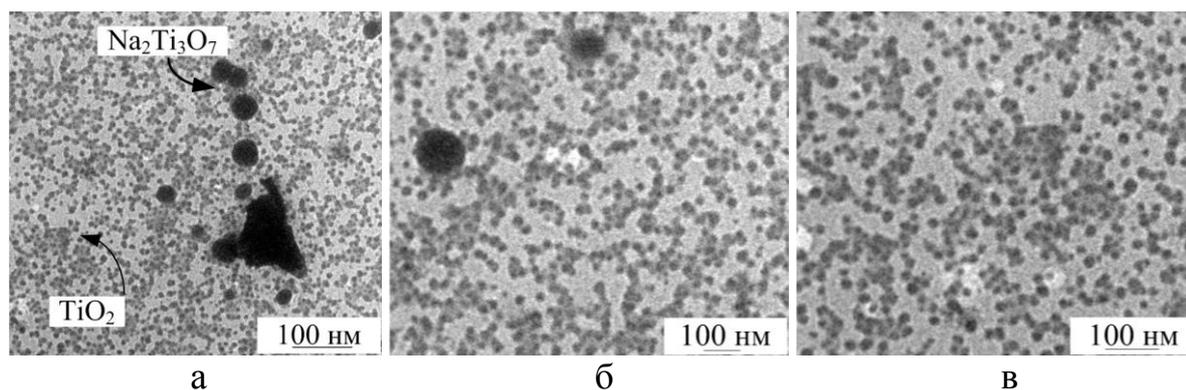
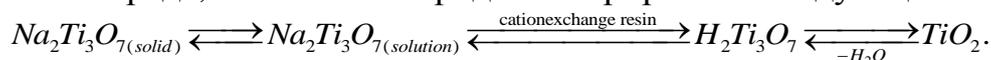


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц дисперсного диоксида титана при проведении контролируемого гидролиза в течение 24 часов (а), 48 часов (б), 72 часов (в).

Роль катионообменной смолы заключается в постепенном дозированном предоставлении доступных для ионного обмена ионов водорода, необходимых для проведения постепенного гидролиза титаната,

растворенного в водной среде.

Схематично динамическое равновесие, реализующееся в реакционной среде, может быть продемонстрировано следующей схемой:



Отличительной особенностью такого равновесия является тот факт, что прекурсор синтеза находится в суспендированном состоянии и его растворение обусловлено подвижным гетерогенным равновесием, которое создает условия для протекания гидролиза титаната натрия с очень малой скоростью, следствием чего является формирование наноразмерной диоксид-титановой фазы, средний размер частиц которой достигает 20 нм.

Сопоставление результатов рентгенографического исследования (дифрактометр HZG-4A Carl Ceiss (Jena), см. рис. 2) и исследования, выполненного с помощью ИК-спектроскопии (спектрометр Thermo Nicolet AVATAR 330, см. рис. 3), позволяет заключить, что получаемая в процессе контролируемого гидролиза дисперсная фаза является кристаллическим TiO_2 в модификации анатаз с размером областей когерентного рассеяния не превышающим 3–4 нм, причем полученная таким образом оксидная фаза характеризуется большим содержанием связанной воды, в том числе и в виде терминальных OH – групп, играющих, как известно [5, 6], ключевую роль в способности диоксид-титановой фазы проявлять фотоактивность.

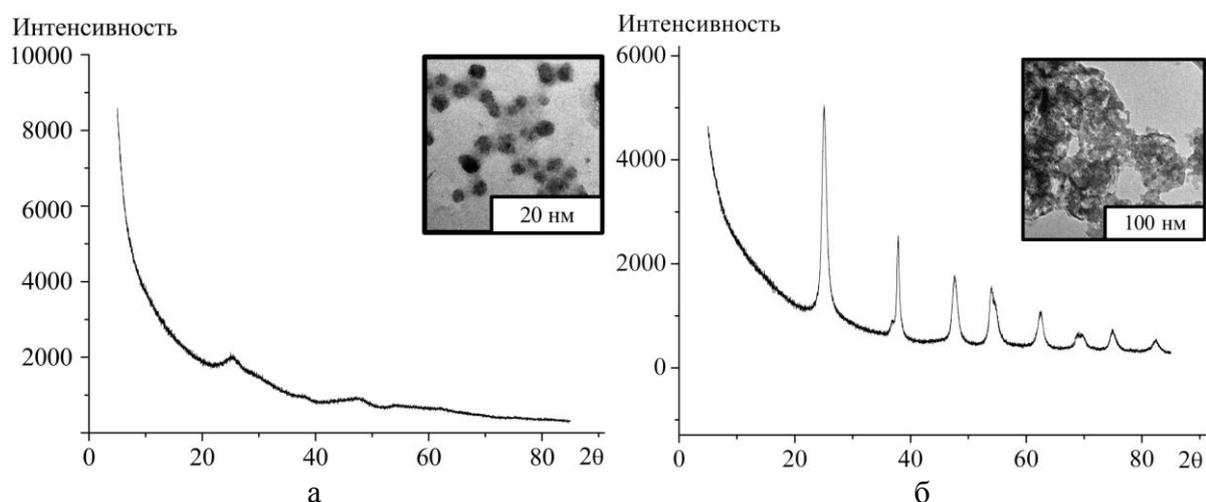


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения частиц и рентгенограммы дисперсного диоксида титана, полученного в процессе гидролиза титаната натрия (а) и тетрахлорида титана (б).

Отметим, что в случае проведения гидролиза тетрахлорида титана в контролируемых условиях происходит также формирование нанодисперсного диоксида титана, демонстрирующего, однако, выраженную склонность к агрегированию (как показало выполненное

электронно-микроскопическое исследование, агрегаты оксидных частиц в данном случае могут достигать 1 мкм и более). Формирующаяся в этих условиях оксидная фаза является купнокристаллическим анатазом.

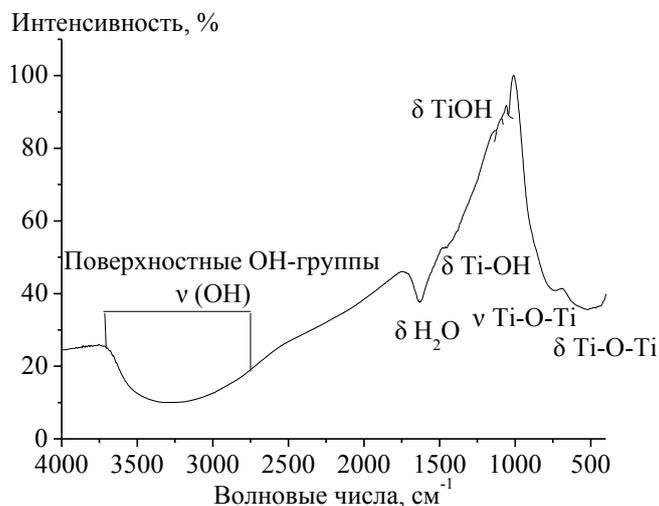


Рис. 3. ИК-спектр диоксида титана, полученного в процессе гидролиза титаната натрия.

Исследование, выполненное с помощью атомно-силового микроскопа NT-206, показало, что из зольей диоксида титана, полученного контролируемым гидролизом титаната натрия, путем пульверизации можно получить достаточно гладкие планарные фотокаталитические слои (в данном случае среднее отклонение профиля поверхности не превышает 317 нм) с хорошей укрывной способностью. С другой стороны, из суспензий, полученных в процессе гидролиза тетрахлорида титана, удастся сформировать слои, среднее отклонение профиля поверхности для которых составляет 710 нм и более (см. рис. 4).

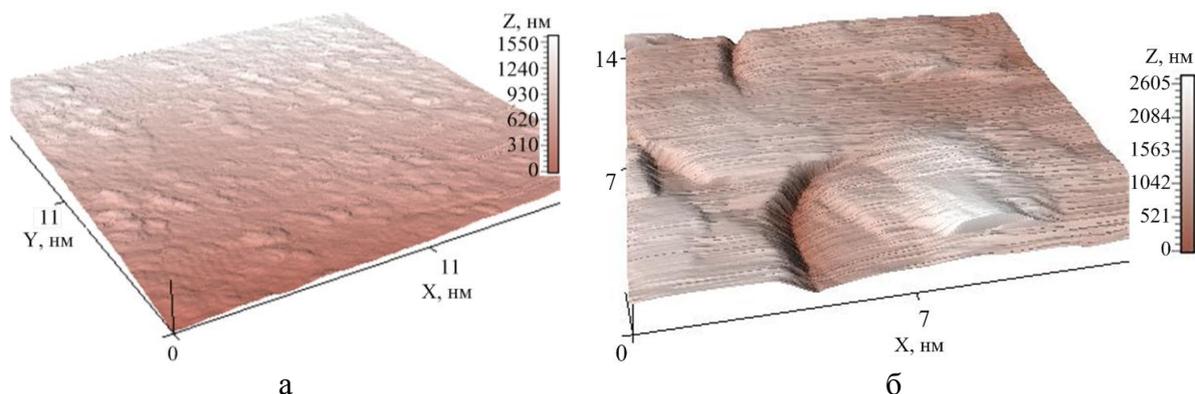


Рис. 4. 3D–изображения поверхности пленочных фотокаталитических слоев, сформированных из диоксид-титановых суспензий, полученных за счет гидролиза титаната натрия (а) и тетрахлорида титана (б).

Фотоактивность планарных диоксид-титановых фотокатализаторов исследовали в условиях облучения ртутной лампой (линия 365 нм), измеряя величину диффузного отражения в области поглощения красителя

Родамин 6G, нанесенного на поверхность слоя фотокатализатора и пересчитывая ее в величину поверхностной концентрации красителя Γ . Полученные результаты сравнивали с активностью подложки Γ_0 , на поверхность которой не был нанесен слой фотокатализатора (см. рис. 5).

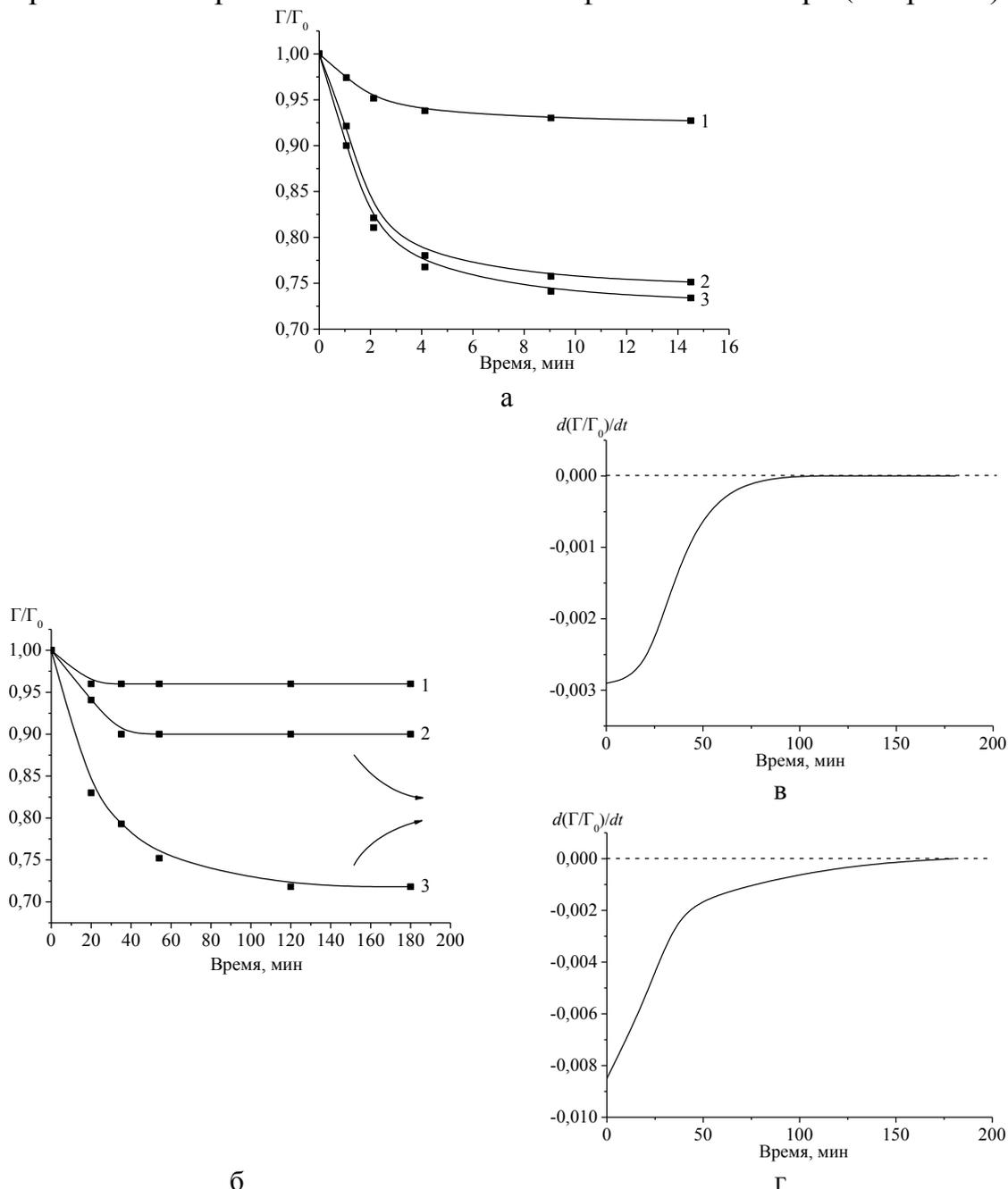


Рис. 5. Зависимость относительной поверхностной концентрации красителя Родамин 6G от времени при непрерывном (а) и в отсутствии (б) УФ-облучения, а также кинетические кривые изменения наведенной окислительной активности диоксида титана, полученного в процессе гидролиза тетрахлорида титана (в) и титаната натрия (г). Γ_0 – поверхностная концентрация красителя подложки, на которую не был нанесен слой фотокатализатора. Γ – поверхностная концентрация красителя подложки, на которую не был нанесен слой фотокатализатора.

Как показало выполненное исследование, нанодисперсный диоксид-титана, сформированный в процессе контролируемого гидролиза титаната натрия, характеризуется сопоставимой по масштабу фотохимической активностью диоксид-титановой фазы, полученной из тетраоксида титана. Отличительной особенностью синтезированного нанодисперсного диоксида титана является сохранение окислительной активности в течение как минимум 1 часа после прекращения воздействия актиничного облучения. Последнее обстоятельство может быть связано с высокой доступной для участия в фотокаталитических превращения поверхность, на которой могут адсорбироваться и стабилизироваться фотогенерированные супероксид-ионы.

Несомненным достоинством нанодисперсного диоксида титана, полученного в процессе контролируемого гидролиза титаната натрия, является характерная для него высокая проникающая способность в объем мезопористых строительных материалов (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Содержание TiO_2 (масс.%) на различной глубине от поверхности красного кирпича

Прекурсор синтеза	Глубина сканирования, мкм		
	0	15000	25000
$TiCl_4$	1,81	0,48	0,27
$Na_2Ti_3O_7$	1,27	1,20	1,19

В качестве тестового материала был выбран керамический красный кирпич марки М75. По результатам выполненного электронно-зондового анализа (анализатор Rotex сканирующего электронного микроскопа Leo 1420) содержание оксид-титановой фазы даже на глубине 25000 мкм оказалось сопоставимым с соответствующим показателем на поверхности в случае суспензий, синтезированных в процессе гидролиза титаната натрия, в то время как содержание оксид-титановой фазы, синтезированной из тетраоксида титана упала более чем в 6 раз. Указанное обстоятельство, по-видимому, связано с высокой дисперсностью первого образца склонностью второго к агрегированию. Последнее, видимо, также является определяющим фактором, обуславливающим несколько большее поверхностное содержание диоксида титана, полученного из тетраоксида титана.

Таким образом, полученные результаты продемонстрировали перспективность синтеза диоксид-титанового фотокатализатора с использованием контролируемого гидролиза титаната натрия, с целью получения нанодисперсной диоксид-титановой фазы, отличающейся не только высокой кроющей и проникающей способностью, но и выраженной фотоиндуцированной окислительной активностью, которая сохраняется в течение длительного промежутка времени даже в отсутствие актиничного излучения

Библиографический список:

1. **Guin, D.** Photoreduction of silver on bare and colloidal TiO_2 nanoparticles/nanotubes: Synthesis, characterization, and tested for antibacterial outcome / D. Guin, S.V. Manorama, J.N. Lavanya Latha, S. Singh // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2007. – V. 111. – I. 36. – P. 13393-13397.
2. **Gan, W.Y.** Photoelectrocatalytic activity of mesoporous TiO_2 films prepared using the sol-gel method with tri-block copolymer as structure directing agent / W.Y. Gan, M.W. Lee, R. Amal et al. // *Journal of Applied Electrochemistry.* – 2008. – V. 38. – I. 5. – P. 703-712.
3. **Wey, Y.T.** Direct (one-step) synthesis of TiO_2 and Pt/TiO_2 nanoparticles for photocatalytic mineralisation of sucrose / Y.T. Wey, L. Madler, D. Beydoun et al. // *Chemical Engineering Science.* – 2005. – V. 60. – I. 21. – P. 5852-5861.
4. **Sviridova, T.V.** Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal–matrix composites on their basis / T.V. Sviridova, L.I. Stepanova, D.V. Sviridov. In book: *Molybdenum: characteristics, production and applications.* – New York: Nova Science Publishers, 2012. – P. 147-179.
5. **Skorb, E.A.** Photocatalytic activity of $TiO_2-In_2O_3$ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes / E.A. Skorb, E.A. Ustinovich, A.I. Kulak, D.V. Sviridov // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 2008. – V. 193. – № 2-3. – P. 97-102.
6. **Qunwei, T.** Preparation and photocatalytic degradability of TiO_2 /polyacrylamide composite / T. Qunwei, L. Jianming, W. Zibao et al. // *European Polymer Journal.* – 2007. – V. 43. – I. 6. – P. 2214-2220.