

НАНОСИСТЕМА TiO_2/Au , ИММОБИЛИЗИРОВАННАЯ В МАТРИЦУ ХИТОЗАНА, И ЕЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Саломатина Е.В.*, Смирнова Л.А.

*Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

*salomatina_ev@mail.ru

Исследовано влияние концентрации HCl и H_2O на размеры частиц диоксида титана, сформированных в среде изопропилового спирта из тетраизопропоксида титана по золь-гель технологии. Установлено, что зависимость носит экстремальный характер. Произведено легирование частиц TiO_2 размером ~ 50 нм наночастицами золота, полученными при УФ-восстановлении HAuCl_4 в растворах полимера-стабилизатора – хитозана. Разработанные системы TiO_2/Au -хитозан обладают высокой фотокаталитической активностью в широком диапазоне длин волн, что подтверждается разложением метиленового оранжевого на 80–90 % в водном растворе.

Ключевые слова: изопропоксид титана, изопропиловый спирт, наночастицы диоксида титана, хитозан, наночастицы золота, метиленовый оранжевый, фотокаталитические свойства.

THE TiO_2/Au NANOSYSTEM IMMOBILIZED IN CHITOSAN MATRIX AND ITS PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

Salomatina E.V., Smirnova L.A.

National Research N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

The influence of HCl and H_2O concentration on the size of titanium dioxide particles formed in isopropyl alcohol medium from tetraisopropoxide using sol-gel technology was investigated. It was found that the dependence has an extreme character. The doping of TiO_2 particles ~ 50 nm in size by gold nanoparticles obtained by UV reduction of HAuCl_4 in solutions of the polymer stabilizer – chitosan was performed. The developed TiO_2/Au -chitosan systems have high photocatalytic activity in a wide range of wavelengths, which is confirmed by the decomposition of methylene orange by 80–90 % in aqueous solution.

Keywords: titanium isopropoxide, isopropyl alcohol, titanium dioxide nanoparticles, chitosan, gold nanoparticles, methylene orange, photocatalytic properties.

Введение

Интерес к диоксиду титана анатазной аллотропной модификации и материалам на его основе усиливается в последние 20 лет. Благодаря способности к обратимому одноэлектронному переходу $\text{Ti}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$ при световом воздействии с длиной волны $\lambda < 400$ нм и, как следствие, генерированию электрон-дырочных пар, активных форм кислорода и радикалов диоксид титана перспективен для целого ряда современных областей науки и техники – в микробиологии, нанобиотехнологии, медицине, разработке новых типов упаковочных материалов, фотокатализаторов, самоочищающихся покрытий, элементов солнечных батарей, сенсibilизируемых красителем [1–3]. Кроме того, во многих исследованиях TiO_2 рассматривается как антимикробный агент избирательного действия для подавления развития бактерий, одновременно усиливающий физико-механические свойства полимерных материалов [4–5].

Одной из интенсивно развивающихся областей применения порошкообразного TiO_2 остается фотокатализ. Использование фотокаталитических свойств TiO_2 является многообещающим методом разложения органических отходов и загрязнителей сточных вод без образования побочных продуктов под действием солнечной энергии [6]. Так, с помощью диоксида титана происходит окислительное разложение азо-красителей, фенолов, хлор-фенолов, пестицидов [1–7]. Однако следует отметить, что существует несколько факторов, снижающих фотокаталитическую активность порошкообразного микродисперсного диоксида титана:

– рабочий диапазон длин волн TiO_2 ограничен лишь УФ-областью спектра, что сдерживает использование естественного излучения, поскольку в солнечном спектре содержится всего 3–5 % УФ-света [7];

– интенсивное рассеивание света на крупных частицах, что неизбежно приводит к снижению квантового выхода реакции $\text{Ti}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$.

Все это диктует необходимость снижения размеров его частиц до нано-уровня и смещения спектра поглощения диоксида титана в видимую область.

Для синтеза наночастиц (НЧ) TiO_2 используются следующие методы: химическое осаждение из паровой фазы; золь-гель; гидротермальный; гидролиз; сольвотермический; дробление в шаровой мельнице; метод сжигания растворов; мицеллярный и обратно-мицеллярный методы; жидкофазное осаждение; химическое осаждение из газовой фазы; метод прямого окисления; реактивное напыление; электроосаждение; микроволновый метод [8–12]. При этом в качестве прекурсоров НЧ диоксида титана использовали хлорид, нитрат, алкоксиды титана.

Наиболее широкое распространение получил золь-гель метод синтеза НЧ TiO_2 различной полиморфной модификации при каталитическом гидролизе алкоксидов титана в спиртовых средах благодаря простоте использования, экологичности и экономичности [10]. При этом можно получить наночастицы с размером от 1 до 1000 нм.

Одним из вариантов смещения рабочего диапазона длин волн TiO_2 в видимую область спектра является легирование поверхности свежеприготовленного оксида наночастицами различных металлов, такими как Pt, Ag, Au, Pd, Ni, Cu и Rh [13, 14]. Сообщается, что фотокаталитическая активность таких систем изменяется в ряду: $\text{Au/TiO}_2 > \text{Ag/TiO}_2 \geq \text{Pt/TiO}_2 > \text{TiO}_2$ [15]. В настоящее время для модификации поверхности TiO_2 металлическими НЧ используются такие методы, как высокотемпературное напыление в вакууме, гидротермальный метод, обработка холодной плазмой, электронно-лучевое взаимодействие [16, 17]. Из приведенных примеров видно, что существующие методы достаточно трудоемки, ни один из них не сочетает в себе простоту получения, равномерность распределения наночастиц в материале и, как следствие, не позволяет использовать весь запас его фотокаталитической активности.

На наш взгляд, перспективным методом модификации TiO_2 наночастицами металлов является их осаждение на поверхность оксида непосредственно в растворах хитозана (ХТЗ) при формировании НЧ металлов из соответствующих прекурсоров. Благодаря наличию amino- и гидроксильных групп в звене ХТЗ он обладает высокой стабилизирующей способностью [18], что открывает возможности получения металлических частиц размером менее 20 нм [19] и их осаждения на поверхности TiO_2 при комнатной температуре. Полученные системы TiO_2 -НЧ металла/хитозан могут быть использованы для обеззараживания широкого спектра загрязнителей окружающей среды, как органических, так и неорганических, благодаря способности полисахарида сорбировать ионы тяжелых металлов.

В связи с этим целью работы явилось получение наночастиц диоксида титана с использованием алкокси золь-гель технологии, легирование его поверхности наночастицами золота, сформированными при УФ-восстановлении HAuCl_4 и стабилизированными макромолекулами хитозана, и исследование фотокаталитических свойств полученных систем в реакциях разложения метиленового оранжевого в водной среде.

Экспериментальная часть

Для синтеза наночастиц диоксида титана готовили растворы 10 масс. % тетраизопропоксида титана $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ («ACROS Organics», содержание основного вещества 97 % без дополнительной очистки) в изопропиловом спирте (марка ХЧ). В качестве катализаторов гидролитической поликонденсации использовали дистиллированную H_2O и HCl , концентрацию которых варьировали в пределах от 0,27 до 2,7 моль/л и от 0,05 до 0,5 моль/л, соответственно. Размеры НЧ TiO_2 определяли турбидиметрическим методом с использованием метода оптической спектроскопии [20]. Спектры в УФ- и видимой области снимали на спектрофотометре «SHIMADZU» модель UV-1650PC. Диапазон сканирования от 190 до 1100 нм.

Получение НЧ золота проводили при УФ-восстановлении прекурсора - HAuCl_4 (ОАО «Аурат», содержание золота 48–50 %), введенного в водные растворы 3 масс. % ХТЗ (ОАО «Биопрогресс», Москва, Россия, массовая доля минералов в ХТЗ не превышала 0,1 %, влаги 6 %, нерастворимых веществ 0,1 %) в 1,5 масс. % уксусной кислоте (марка ХЧ). Концентрация HAuCl_4 в растворе составляла 3,5 масс. % по отношению к массе сухого ХТЗ. Такое соотношение компонентов является оптимальным, так как в этом случае все макромолекулы полисахарида задействованы в стабилизации наночастиц. Источником УФ-излучения служила ртутная лампа высокого давления с дуговым разрядом «ДРТ-240» мощностью 1600 мВт/м² на расстоянии 27 см на расстоянии от изучаемого объекта. Формирование НЧ золота при УФ-облучении контролировали по появлению и нарастанию интенсивности полосы поглощения в области ~ 510–550 нм спектра, соответствующей плазмонному резонансу НЧ. Положение максимума плазмонного резонанса зависит от размера частиц [15].

Через 2 ч, после окончания процесса образования НЧ золота в растворах хитозана, в нанодисперсию вводили наночастицы TiO_2 , стабилизированные изопропиловым спиртом в концентрации 10 масс. % TiO_2 по отношению к массе сухого ХТЗ. Полученную систему перемешивали на магнитной мешалке в течение 10 ч при комнатной температуре до образования однородной дисперсии. Далее высаживали хитозан с иммобилизованными на нем НЧ золота и диоксида титана этанолом, осадок промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН среды, затем сушили в сушильном шкафу до постоянной массы.

Фотокаталитические свойства полученных образцов были изучены в реакциях разложения метиленового оранжевого (МО) (чистый для анализа сорт) в водных растворах при воздействии УФ- и видимого света. Для этого был приготовлен раствор МО в дистиллированной воде с концентрацией 15,6 моль/л. В ячейки для проведения реакции помещали 0,02 г образца фотокатализатора и 20 мл раствора азо-красителя. Ячейки, покрытые кварцевым стеклом (в случае УФ-света) или светофильтром ЖС-11 (отсекающим длины волн менее 400 нм, в случае видимого света), выдерживали в течение 30 минут в темноте для установления адсорбционно-десорбционного равновесия. Затем водные растворы МО помещали под ртутную УФ-лампу высокого давления «ДТР-240» (мощность 1600 мВт/м² на расстоянии 27 см, наиболее интенсивные полосы излучения 313, 330, 366 нм) или светодиодную лампу видимого белого света (мощность 30 Вт) и облучали при постоянном перемешивании при атмосферном давлении и температуре 30 °С. Через каждые 30 мин. облучения записывали спектры растворов МО, разложение которого контролировали по снижению интенсивности полосы поглощения на длине волны 470 нм. По окончании процесса строили графики зависимости изменения концентрации растворов МО от времени облучения: $C/C_0 = f(t)$ (C – текущая концентрация, ммоль/л, C_0 – концентрация исходного раствора вещества, ммоль/л).

Результаты и обсуждение

Как было указано выше для усиления фотокаталитических свойств диоксида титана путем снижения рассеивания света на его частицах необходимо синтезировать наночастицы TiO_2 . Для этого важно разрабатывать методы получения НЧ с контролируемым размером. В настоящей работе НЧ TiO_2 были получены с использованием золь-гель метода при гидролитической поликонденсации изопропоксида титана в среде изопропилового спирта. Установлена возможность управления размерами НЧ TiO_2 при варьировании концентрации катализаторов поликонденсации изопропоксида титана – H_2O и HCl (рис. 1).

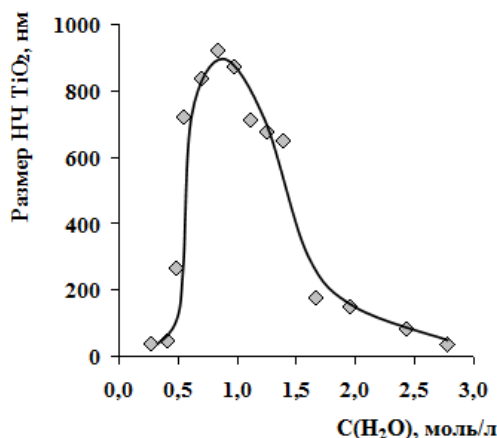


Рис. 1. Зависимость размеров наночастиц TiO_2 , определенных турбидиметрическим методом, от содержания дистиллированной воды, используемой в качестве одного из катализаторов поликонденсации изопропоксида титана

Видно, что зависимость носит экстремальный характер, и при повышении содержания в системе воды от 0,27 до 1 моль/л происходит укрупнение НЧ TiO_2 с ~ 35 до ~ 900 нм. Дальнейшее снижение размера НЧ при повышении концентрации катализаторов, по-видимому, связано с тем, что в этих условиях происходит одновременное зарождение большого количества активных центров роста частиц, а скорости и роста меньше скорости стабилизации.

Далее в работе для получения фотокаталитических систем с наночастицами золота была использована дисперсия диоксида титана в изопропиловом спирте, в которой размер частиц составлял ~ 50 нм.

Из литературы известно, что такие металлы, как Pt, Ag, Au, Pd, Ni, Cu и Rh, значительно увеличивают фотокаталитическую активность TiO_2 [13–17, 21]. Поскольку уровни Ферми у этих металлов ниже, чем у TiO_2 , то фотовозбужденные УФ-светом электроны могут перейти из зоны проводимости TiO_2 на металлические частицы, осажденные на его поверхности, в то время как фотогенерированные «дырки» остаются в валентной зоне TiO_2 (рис. 2а). Это значительно снижает возможность рекомбинации электронов и дырок, в результате чего происходит эффективное разделение носителей заряда, и повышается фотокаталитическая активность материала. В случае использования видимого излучения наблюдается иная картина, а именно НЧ металлов, поглощая кванты света с длиной волны, соответствующей их плазмонному резонансу (Au – 519–540 нм), будут передавать энергию возбужденного состояния (плазмонные электроны) в зону проводимости диоксида титана, согласно схеме, предложенной авторами [21] (рис. 2б).



Рис. 2. Процессы, протекающие на поверхности TiO_2 , модифицированного НЧ золота, при воздействии УФ- (а) и видимым (б) светом

Перспективным методом модификации поверхности TiO_2 наночастицами золота с точки зрения возможности практического использования является их формирование *in situ* с последующим осаждением на частицы диоксида титана, исключающее необходимость очистки продуктов от посторонних включений. Процесс проводили в 2 стадии. На первом этапе происходило формирование НЧ золота в водноуксуснокислых растворах ХТЗ при УФ-восстановлении прекурсоров HAuCl_4 – в отсутствие дополнительно вводимых стабилизаторов и восстановителей по ранее разработанной нами методике [22]. Предварительно были подобраны условия, обеспечивающие максимальное содержание НЧ в растворе при минимальной концентрации полимера-стабилизатора. Процесс формирования НЧ Au в растворах ХТЗ контролировали спектрофотометрическим методом по появлению и нарастанию полосы плазмонного резонанса (ППР) на $\lambda = 500$ –550 нм, характерных для НЧ золота (рис. 3).

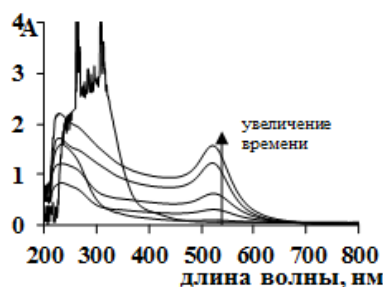


Рис. 3. Спектры поглощения раствора ХТЗ, содержащего $\text{H[AuCl}_4]$ (а), в процессе УФ – индуцированного формирования НЧ Au

Экспериментально установлено, что во всех случаях интенсивность максимума полосы поглощения, соответствующего ППР, через 120 мин. облучения достигает постоянного значения, что свидетельствует о завершении процесса формирования НЧ.

Ранее методом РМУ были определены размеры наночастиц золота и серебра, полученных в вышеуказанных условиях. Из рисунка видно, что НЧ золота имеют средний диаметр $5,0 \pm 0,1$ нм и характеризуются сравнительно узким распределением по размерам [22].

После окончания процесса формирования НЧ металлов в растворах хитозана, в нанодисперсии вводили наночастицы диоксида титана, стабилизированные изопропиловым спиртом. После осаждения полученной системы были получены порошки представляющие собой хитозан с иммобилизованными в нем наночастицами золота и диоксида титана.

Фотокаталитическую активность исходного TiO_2 и его модифицированных форм, исследовали на примере деградации МО в водном растворе при УФ – воздействии. Этот краситель широко используется в текстильной промышленности и, как следствие, относится к распространенным небiorазлагаемым водным загрязнителям. Процесс разложения МО с участием порошкообразных фотокатализаторов контролировали спектрофотометрически по уменьшению интенсивности полосы поглощения на длине волны 470 нм, соответствующей поглощению МО (рис. 4а).

Из рис. 4б видно, что все материалы проявляют фотокаталитическую активность. МО при УФ – облучении его водного раствора в отсутствие катализаторов почти не разлагается, о чем свидетельствует практически постоянное значение его концентрации (рис. 4б, кривая 1). Фотокаталитическая активность образцов диоксида титана, легированных НЧ Au выше, чем у чистого TiO_2 . Так, при использовании TiO_2 за 350 мин. разлагается примерно 70 % красителя, в то время как при использовании TiO_2/Au -хитозан глубина превращения МО составляет 85 % за то же самое время. Более того, система TiO_2/Au -хитозан показала более высокие результаты при облучении растворов МО видимым светом, о чем свидетельствует снижение концентрации красителя на ~ 90 %.

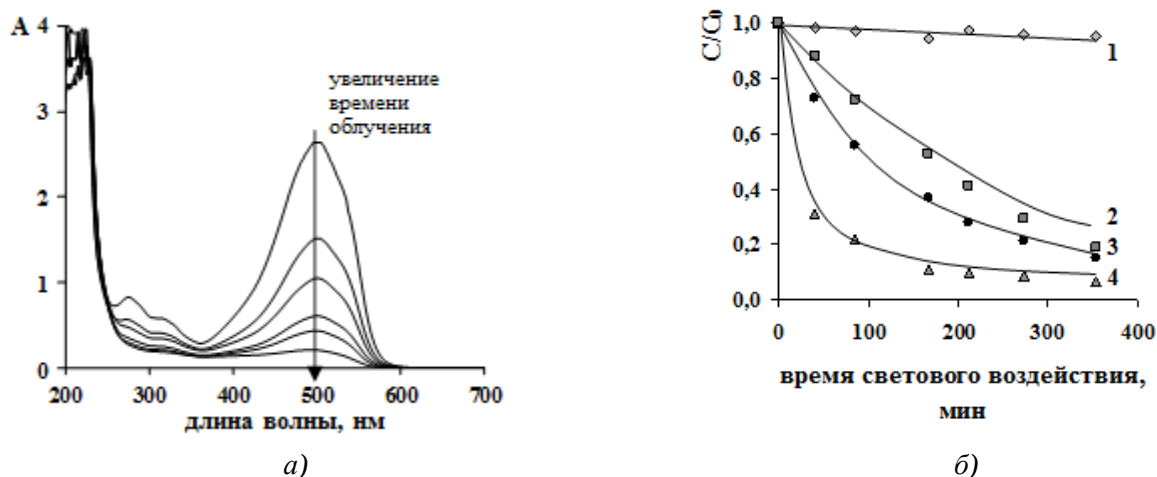


Рис. 4: а) Изменение спектра водного раствора МО при световом облучении в присутствии катализаторов; б) относительное изменение концентрации водного раствора МО: кривая 1 – «глухой опыт»; кривая 2 – TiO_2 при УФ-облучении; кривая 3 – TiO_2/Au -хитозан при УФ-облучении; кривая 4 - TiO_2/Au -хитозан при облучении видимым светом

Выводы

Методом гидролитической поликонденсации с использованием алкокси золь-гель технологии получены НЧ диоксида титана с контролируемым размером частиц в диапазоне от 35 до 900 нм. Установлено, что размеры НЧ TiO_2 зависят от концентрации катализаторов поликонденсации, в качестве которых используются HCl и H_2O . Выполнено легирование диоксида титана наночастицами золота в условиях УФ-индуцированного получения последних из прекурсора HAuCl_4 в среде полимера-стабилизатора - хитозана. На примере разложения МО в водном растворе показана высокая фотокаталитическая активность наносистемы TiO_2/Au , иммобилизованной в матрицу хитозана, при воздействии как УФ-, так и видимого света.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (внутренний номер МК-2195.2021.1.3, номер соглашения № 075-15-2021-251) и частично Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания (проект № 0729-2020-0039).

Библиография

1. Waghmode M.S., Gunjal A.B., Mulla J.A. Patil N.N., Nawani N.N. Studies on the titanium dioxide nanoparticles: biosynthesis, applications and remediation // *SN Appl. Sci.* 2019. V. 1, N 4. P. 310.
2. Shah S.N.A., Shah Z., Hussain M., Khan M. Hazardous effects of titanium dioxide nanoparticles in ecosystem // *Bioinorg. Chem. Appl.* 2017. Статья № 4101735.
3. Sun S., Song P., Cui J., Liang S. Amorphous TiO₂ nanostructures: synthesis, fundamental properties and photocatalytic applications // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9, N 16. P. 4198–4215.
4. Xiao G., Zhang X., Zhang W., Zhang Sh., Su H., Tan T. Visible-light-mediated synergistic photocatalytic antimicrobial effects and mechanism of Ag-nanoparticles-chitosan-TiO₂ organic-inorganic composites for water disinfection // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. V. 170. P. 255–262.
5. Anaya-Esparza L.M., Ruvalcaba-Gómez J.M., Maytorena-Verdugo C.I., González-Silva N., Romero-Toledo R., Aguilera-Aguirre S., Pérez-Larios A., Montalvo-González E. Chitosan-TiO₂: A Versatile Hybrid Composite // *Materials*. 2020. V. 13, N 4. P. 811.
6. Lal M., Sharma P., Ram Ch. Calcination temperature effect on titanium oxide (TiO₂) nanoparticles synthesis // *Optik*. 2021. V. 241. Статья № 166934.
7. *Heterogeneous Photocatalysis. Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives*. Ed. by G. Marci and L. Palmisano. Город: Palermo, Elsevier, 2019. 290 p.
8. Habibi S., Fatemi S., Izadyar S., Mousavand T. TiO₂ nanoparticle layer formation on ceramic support, a statistical approach to control influential synthesis parameters // *Powder technology*. 2012. V. 229. P. 51–60.
9. Katoch A., Burkhart M., Hwang T., Kim S.S. Synthesis of polyaniline/TiO₂ hybrid nanoplates via a sol-gel chemical method // *Chemical engineering journal*. 2012. V. 192. P. 262–268.
10. Imran M., Riaz S., Naseem S. Synthesis and characterization of titania nanoparticles by sol-gel technique // *Materials Today: Proceedings*. 2015. V. 2, N 10. P. 5455–5461.
11. Zhang H., Yang L. Immobilization of nanoparticle titanium dioxide membrane on polyamide fabric by low temperature hydrothermal method // *Thin Solid Films*. 2012. V. 520, N 18. P. 5922–5927.
12. Kim C.S., Moon B.K., Park J.H., Chung S.T., Son S.M. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene by a solvothermal route // *Journal of crystal growth*. 2003. V. 254, N 3–4. P. 405–410.
13. Sanzone G., Zimbone M., Cacciato G., Ruffino F., Carles R., Privitera V., Grimaldi M.G. Ag/TiO₂ nanocomposite for visible light-driven photocatalysis // *Superlattices and Microstructures*. 2018. V. 123. P. 394–402.
14. Ismael M. A review and recent advances in solar-to-hydrogen energy conversion based on photocatalytic water splitting overdoped-TiO₂ nanoparticles // *Solar Energy*. 2020. V. 211. P. 522–546.
15. Pandiyaraj K.N., Vasu D., Ghobeira R., Tabaei P. S. E., De Geyter N., Morent R., Pichumani M., Padmanabhanan P.V.A., Deshmukh R.R. Dye wastewater degradation by the synergetic effect of an atmospheric pressure plasma treatment and the photocatalytic activity of plasma-functionalized Cu-TiO₂ nanoparticles // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. Статья № 124264.
16. Dong P., Cheng X., Jin Z., Huang Zh., Nie X., Wang X., Zhang X. The green synthesis of Ag-loaded photocatalyst via DBD cold plasma-assisted deposition of Ag nanoparticles on N-doped TiO₂ nanotubes // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2019. V. 382. Статья № 111971.
17. Sakthivel S., Shankar M.V., Palanichamy M., Arabindoo B., Bahnemann D.W., Murugesan V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: Characterization and photonic efficiency of Pt, Au, and Pd deposited on TiO₂ catalyst // *Water Research*. 2004. V. 38, N 13. P. 3001–3008.
18. Hsu L.-C.S., Wu R.-T. Preparation of triethylamine stabilized silver nanoparticles for low-temperature sintering // *Mater. Lett.* 2007. N 61. P. 3719.
19. Litmanovich O.E. Regularities of the interaction of macromolecules with metal nanoparticles and pseudo-matrix synthesis of polymer-metal nanocomposites sols // *Visocomolec. Comp. Series C*. 2008. V. 50, N 7. P. 1370.
20. Васильев В.П. Аналитическая химия. Книга 2. Физико-химические методы анализа. М.: Дрофа, 2007. 383 с.
21. Tang K.Y., Chen J.X., Legaspi E.D.R., Owh C., Lin M., Tee I. S. Y., Kai D., Loh X. J., Li Z., Regulacio M. D., Ye E. Gold-decorated TiO₂ nanofibrous hybrid for improved solar-driven photocatalytic pollutant degradation // *Chemosphere*. 2021. V. 265. Статья № 129114.
22. Gracheva T.A., Kuz'micheva T.A., Perevezentsev V.N., Smirnova L. A., Mochalova A. E., Salomatina E. V. Kinetics and mechanisms of the UV-radiation-assisted formation of gold nanoparticles in HAuCl₄-doped chitosan solutions // *Tech. Phys.* 2017. V. 62. P. 1228–1232.