

МАЛОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ КСЕРОГЕЛЕЙ TiO_2

© А. Б. Шишмаков, Ю. В. Микушина*

Институт органического синтеза им. И. Я. Пастера РАН,
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22/20

* E-mail: Mikushina@ios.uran.ru

Поступила в Редакцию 16 марта 2020 г.

После доработки 20 мая 2021 г.

Принята к публикации 22 мая 2021 г.

Разработана малостадийная методика синтеза серебрясодержащих ксерогелей $\text{Ag}(0)/\text{TiO}_2$ [0.2–3.2 мас% $\text{Ag}(0)$], включающая растворение AgNO_3 в тетрабутоксититане, гидролиз раствора в парах уксусная кислота–вода, сушку и прокаливание ксерогеля при 600–800°C. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что основное количество частиц металлического серебра (75–90%) в прокаленном при 800°C материале имеет размер 25–45 нм. С ростом концентрации AgNO_3 на стадии растворения увеличивается доля частиц (в виде сростков кристаллов) диаметром 95–115 нм, TiO_2 присутствует в фазе рутила. При температуре прокаливания 600°C доминирующей фазой TiO_2 (72%) является анатаз, размер частиц серебра в данном случае составляет 5–10 нм.

Ключевые слова: ксерогель; прокаливание; диоксид титана; серебро

DOI: 10.31857/S0044461821070021

Допированный наночастицами серебра TiO_2 используется как катализатор (фотокатализатор) в технологиях деградации органических и неорганических загрязнителей сточных вод [1] и воздуха [2]. К числу наиболее распространенных способов получения $\text{Ag}(0)/\text{TiO}_2$ относятся золь-гель методы. Процесс осуществляется в несколько стадий. Серебро, как правило, вводится в TiO_2 либо путем пропитки предварительно синтезированного TiO_2 солью металла [3–5], либо путем добавления соли серебра [или золя $\text{Ag}(0)$] непосредственно к золю-предшественнику ксерогеля TiO_2 [5–7]. Восстановление ионов серебра осуществляют химическими восстанавливающими агентами [1, 8–10], термическим разложением соли [7, 11] или в ходе фотокаталитического восстановления (TiO_2 одновременно играет роль фотосенсибилизатора и субстрата) [3, 4, 9]. Далее серебрясодержащий материал подвергают сушке и при необходимости прокаливанию. Разработка технологий получения допированного $\text{Ag}(0)/\text{TiO}_2$ с исключением или совмещением отдельных стадий синтеза позволит снизить себестоимость продукта и удешевить процессы очистки сточных вод и промышленных выбросов. В работе [12] авторы, синтезируя ксерогель $\text{Pd}(0)/\text{TiO}_2$ – SiO_2 , проводили гидролиз смеси тетрабутоксититана

и тетраэтоксисилана, предварительно растворив в ней соль палладия. Гидролиз осуществляли в отсутствие органических растворителей и перемешивания, в парах $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$. Таким образом, стадию формирования оксидной матрицы удалось совместить со стадией введения прекурсора катализатора $\text{Pd}(0)$. Переход палладия из ионного состояния в нульвалентное происходил при прокаливании материала (850°C) без использования дополнительных восстанавливающих агентов.

В настоящей работе авторы предприняли попытку применить методику [12] к синтезу серебрясодержащего пористого TiO_2 . Цель работы — получение ксерогеля $\text{Ag}(0)/\text{TiO}_2$ в ходе трехстадийного процесса (гидролиз смеси тетрабутоксититан + AgNO_3 в атмосфере паров $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$, сушка, прокалка) и исследование материала физико-химическими методами.

Экспериментальная часть

Гидролиз тетрабутоксититана осуществляли в эксикаторе объемом 3000 см³ при температуре 20°C. Уксуснокислую среду в эксикаторе обеспечивали 10 мл 50%-ного водного раствора уксусной кисло-

ты (х.ч., АО «Химреактивснаб»). Для синтеза образцов Ag(0)/TiO₂ (№ 1–4) навеску AgNO₃ (х.ч., АО «Химреактивснаб») — 0.003, 0.01, 0.03 и 0.06 г соответственно растворяли в 5 мл тетрабутоксититана (99%, Alfa Aesar).

Раствор AgNO₃ в тетрабутоксититане наливали в чашки Петри слоем в 2 мм и помещали в эксикатор. Образцы выдерживали в эксикаторе 1 сут, сушили на воздухе 1 сут и в сушильном шкафу 3 сут при 90°C. Образцы загружали в кварцевый реактор, нагревали (скорость нагрева 10 град·мин⁻¹) до 400 [образец № 3 (400)], 600 [образец № 3 (600)], 800°C [образцы № 1 (800)–4 (800)] и прокаливали в токе воздуха (скорость подачи 0.075 м³·ч⁻¹) в течение 1 ч при заданной температуре. Содержание металлического серебра в образцах № 1 (800)–4 (800) и 3 (600) составило 0.17 (0.002), 0.51 (0.006), 1.61 (0.019), 3.22 (0.038) и 1.61 мас% (0.019 г) соответственно.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V с вертикальным гониометром в интервале 2θ = 10–75°, скорость сканирования 1 град·мин⁻¹. Использовали CuK_α-излучение (40 кВ, 30 мА, λ = 1.54184 Å). Для автоматической идентификации рентгеновских пиков использовали базу рентгенографических порошковых стандартов PDF-2. Оценка среднего размера частиц серебра в ксерогелях № 1 (800)–4 (800) была проведена по уравнению Дебая–Шеррера.

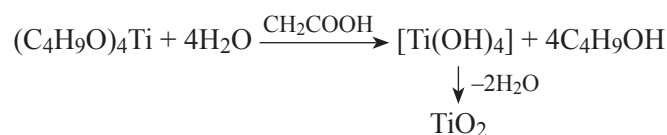
Электронные фотографии ксерогелей были получены на электронном микроскопе Jeol JSM-5900LV. Содержание Ag(0) в полученных образцах контролировали методом электронно-зондового микроанализа. Расчет размеров частиц серебра проводили с использованием программного обеспечения микроскопа.

Изучение распада H₂O₂ (х.ч., АО «Химмедсервис») в присутствии ксерогелей осуществляли в термостатируемом реакторе, снабженном обратным холодильником, при перемешивании реакционной смеси пропусканием тока воздуха (скорость подачи 6.2 л·ч⁻¹), при 50°C с точностью термостатирования ±0.2°. Образцы ксерогелей предварительно измельчали до частиц фракции <0.1 мм. Реакцию проводили 60 мин при начальной концентрации H₂O₂ 0.33 моль·л⁻¹ и навеске образца 0.1 г.

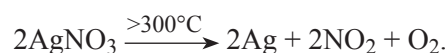
Обсуждение результатов

Гидролиз в атмосфере CH₃COOH + H₂O приводит к образованию стекловидных пористых масс TiO₂ (S_{уд} ~ 14 м²·г⁻¹) [13]. Пористая структура матрицы должна способствовать более надежному закреплению

в ней ионов металла. В качестве предшественника металла авторы остановили свой выбор на AgNO₃, так как он доступен, растворим в тетрабутоксититане и разлагается при нагревании до металлического серебра (полное разложение — 440°C). Относительно невысокая температура разложения соли делает возможным варьировать в носителе соотношение фаз TiO₂ (анатаз/рутил). В результате гидролиза тетрабутоксититана и последующей поликонденсации образовавшихся частиц золя формируется ксерогель TiO₂ по уравнению



Материал после извлечения из эксикатора — прозрачные бесцветные пленки, быстро покрывающиеся трещинами на воздухе. После сушки при 90°C внешний вид пленок не изменился. Отсутствие окраски пленок свидетельствует о том, что серебро в материале присутствует в виде соли AgNO₃, а не в форме Ag₂O. Очевидно, в процессе формирования ксерогеля соль оказывается заключенной в поры материала. При прокаливании пленок происходит восстановление серебра по уравнению



Пленки Ag(0)/TiO₂ № 1 (800)–4 (800) и № 3 (600) при этом теряют прозрачность и приобретают серебристую окраску. Цвет образца Ag(0)/TiO₂ № 3 (400) становится черным. Это свидетельствует о том, что при 400°C не происходит полного выгорания карбонизированного в порах материала бутанола [13]. Во всех ксерогелях, прокаленных при 800°C [образцы № 1 (800)–4 (800)], присутствуют только два компонента — рутил и металлическое серебро (рис. 1). Интенсивность пика серебра на дифрактограммах ксерогелей растет с увеличением содержания AgNO₃ в исходной смеси.

На дифрактограммах образцов, прокаленных в температурном интервале 400–600°C, присутствуют рефлексы только анатаза [образец № 3 (400)], анатаза и рутила [образец № 3 (600)]. Доля анатаза в образце № 3 (600), определенная по соотношению интегральных интенсивностей рефлексов анатаза (101) и рутила (110), составила 72%. Таким образом, при температурах прокалывания 400, 600 и 800°C содержание кристаллической фазы анатаза в TiO₂ составляет 100, 72 и 0% соответственно. Кинетика

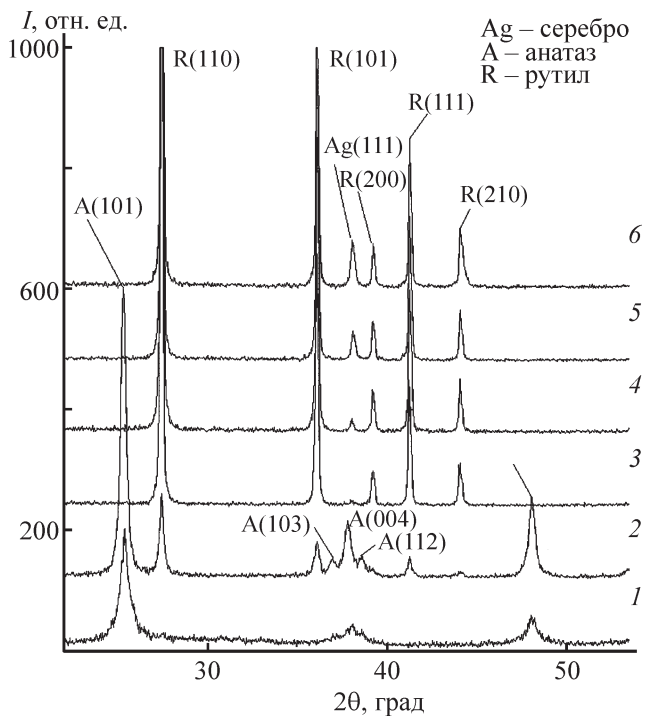


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы образцов ксерогелей $\text{Ag}(0)/\text{TiO}_2$ разного состава, прокаленных при разной температуре.

Образец: 1 — № 3 (400) — содержание $\text{Ag}(0)$ 1.59 мас%, $T = 400^\circ\text{C}$; 2 — № 3 (600) — содержание $\text{Ag}(0)$ 1.61 мас%, $T = 600^\circ\text{C}$; 3 — № 1 (800) — содержание $\text{Ag}(0)$ 0.17 мас%, $T = 800^\circ\text{C}$; 4 — № 2 (800) — содержание $\text{Ag}(0)$ 0.51 мас%, $T = 800^\circ\text{C}$; 5 — № 3 (800) — содержание $\text{Ag}(0)$ 1.61 мас%, $T = 800^\circ\text{C}$; 6 — № 4 (800) — содержание $\text{Ag}(0)$ 3.22 мас%, $T = 800^\circ\text{C}$.

перехода анатаз–рутил при высокотемпературной обработке ксерогеля № 3 сходна с таковой для порошка TiO_2 , синтезированного в спиртово-водном растворе по «классической» золь-гель технологии [14]. Можно сделать заключение, что в условиях эксперимента не происходит стабилизации фазы анатаза. На фоне интенсивных пиков анатаза [образцы № 3 (400) и 3 (600)] пик $\text{Ag}(0)$ не идентифицируется. Следует отметить, что в образцах № 3 (600) и № 1 (800)–4 (800) зафиксировать присутствие неразложившегося AgNO_3 [пики в области $30\text{--}35^\circ (2\theta)$] и Ag_2O [основной по интенсивности пик $\sim 32.9^\circ (2\theta)$] даже в следовых количествах не удается. Средний размер частиц $\text{Ag}(0)$ в ксерогелях № 1 (800)–4 (800) составил 28, 28.6, 39 и 39.5 нм соответственно.

В образце № 3 (600) (рис. 2, фотография 1) сферические частицы серебра располагаются между кристаллитами TiO_2 (доминирует анатаз). Размеры кристаллитов TiO_2 и частиц серебра составляют 5–10 нм.

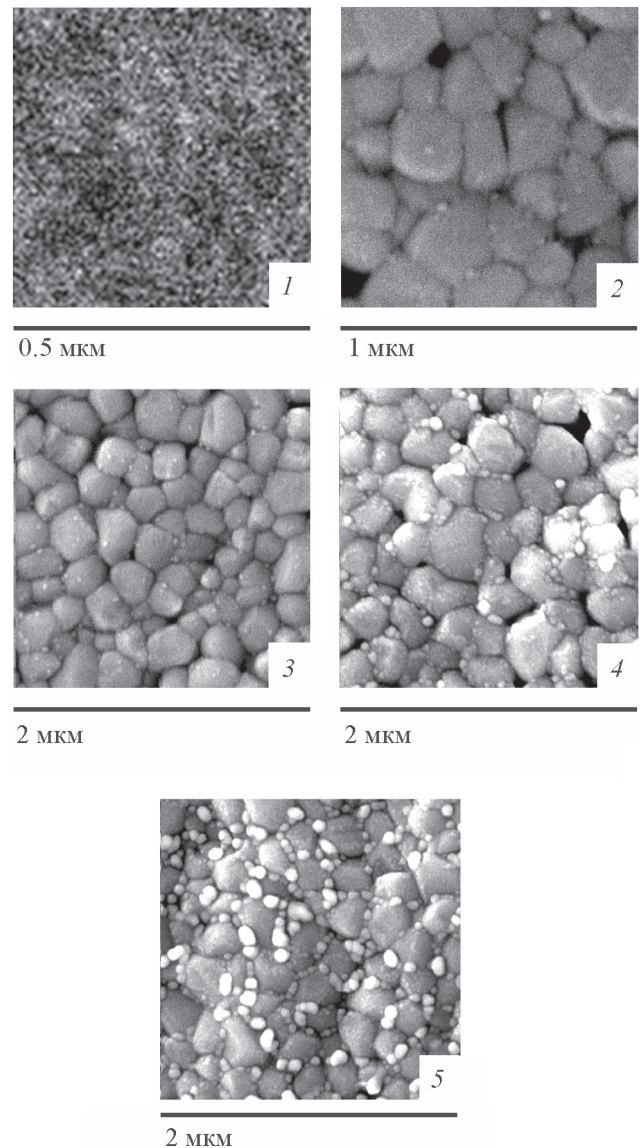


Рис. 2. Микрофотографии образцов ксерогелей $\text{Ag}(0)/\text{TiO}_2$ разного состава, прокаленных при разной температуре.

Образец: 1 — № 3 (600) — содержание $\text{Ag}(0)$ 1.61 мас%, $T = 600^\circ\text{C}$; 2 — № 1 (800) — содержание $\text{Ag}(0)$ 0.17 мас%, $T = 800^\circ\text{C}$; 3 — № 2 (800) — содержание $\text{Ag}(0)$ 0.51 мас%, $T = 800^\circ\text{C}$; 4 — № 3 (800) — содержание $\text{Ag}(0)$ 1.61 мас%, $T = 800^\circ\text{C}$; 5 — № 4 (800) — содержание $\text{Ag}(0)$ 3.22 мас%, $T = 800^\circ\text{C}$.

Повышение температуры прокаливания до 800°C [образцы № 1 (800)–4 (800)] приводит к полному переходу анатаза в рутил. Размеры кристаллитов рутила составляют в поперечном сечении несколько сотен нанометров (рис. 2, фотографии 2–5). Частицы $\text{Ag}(0)$ сохраняют форму, близкую к сферической. Они локализируются на поверхности кристаллитов рутила и в

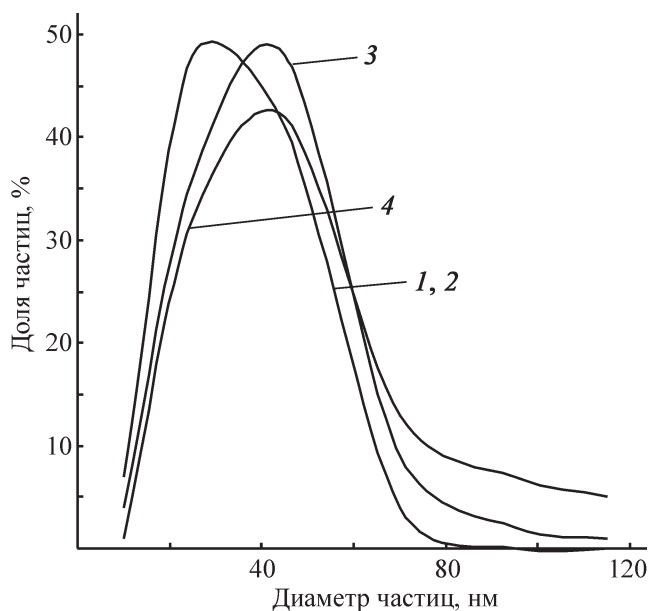


Рис. 3. Распределение по размерам частиц $Ag(0)$ в прокаленных при одной температуре образцах ксерогелей $Ag(0)/TiO_2$ разного состава.

Образец: 1 — № 1 (800) — содержание $Ag(0)$ 0.17 мас%, $T = 800^\circ C$; 2 — № 2 (800) — содержание $Ag(0)$ 0.51 мас%, $T = 800^\circ C$; 3 — № 3 (800) — содержание $Ag(0)$ 1.61 мас%, $T = 800^\circ C$; 4 — № 4 (800) — содержание $Ag(0)$ 3.22 мас%, $T = 800^\circ C$.

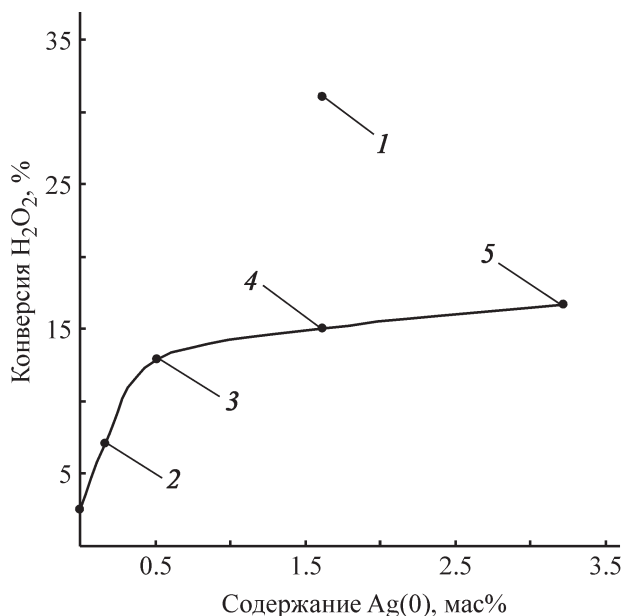


Рис. 4. Зависимость конверсии пероксида водорода от содержания $Ag(0)$ в образцах ксерогелей $Ag(0)/TiO_2$ разного состава, прокаленных при разной температуре.

Образец: 1 — № 3 (600) — содержание $Ag(0)$ 1.61 мас%, $T = 600^\circ C$; 2 — № 1 (800) — содержание $Ag(0)$ 0.17 мас%, $T = 800^\circ C$; 3 — № 2 (800) — содержание $Ag(0)$ 0.51 мас%, $T = 800^\circ C$; 4 — № 3 (800) — содержание $Ag(0)$ 1.61 мас%, $T = 800^\circ C$; 5 — № 4 (800) — содержание $Ag(0)$ 3.22 мас%, $T = 800^\circ C$.

порах между ними. Частицы серебра, размер которых ≥ 95 нм, представлены сростками кристаллов.

Во всех образцах № 1 (800)–4 (800) основную фракцию составляют частицы серебра с размерами 25–45 нм (рис. 3). В ряду № 1 (800)–4 (800) количественное содержание данной фракции уменьшается: 90% [№ 1 (800) и 2 (800)], 85% [№ 3 (800)] и 75% [№ 4 (800)]. В образцах № 1 (800) и 2 (800) не наблюдается присутствие частиц металла ≥ 95 нм. Таким образом, с ростом концентрации нитрата серебра в тетрабутоксититане происходит увеличение доли частиц $Ag(0)$ крупной фракции продукта синтеза.

Кроме того, ксерогели № 3 (600) и 1 (800)–4 (800) были протестированы в модельной реакции распада H_2O_2 (рис. 4). Конверсия H_2O_2 на № 3 (600) в 2 раза превосходит таковую для образца № 3 (800). Анализ зависимости конверсии H_2O_2 от содержания $Ag(0)$ в № 1 (800)–4 (800) показывает, что активность серебра в образцах № 1 (800), 2 (800) близка, так же как она близка и в образцах № 3 (800), 4 (800). Образцы № 1 (800), 2 (800) обладают большей каталитической активностью относительно образцов № 3 (800), 4 (800). Полученные в эксперименте результаты хорошо согласуются с данными, представленными на рис. 3.

Выводы

Разработана малостадийная методика синтеза ксерогелей $Ag(0)/TiO_2$, позволяющая получать при температуре прокаливания $800^\circ C$ ксерогель TiO_2 в виде фазы рутила с содержанием $Ag(0)$ 0.2–3.2 мас%. Основная фракция частиц серебра (75–90%) имеет размер 25–45 нм. В том случае, когда предполагается использовать $Ag(0)/TiO_2$ в процессах, для которых предпочтительным является присутствие фазы анатаза, температура прокаливания материала должна составлять $600^\circ C$.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсной программы Уральского отделения Российской академии наук (проект № АААА-А19-119011790132-7).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Шушмаков Андрей Борисович, к.т.н., н.с. ИОС УрО РАН,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5880-2370>

Микушина Юлия Владимировна, м.н.с. ИОС УрО РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0873-7483>

Список литературы

- [1] Kothhao K., Mtunzi F. M., Pakade V., Ejidike I. P., Klink M. J. Synthesis, characterization and evaluation of Ag-TiO₂ nanocomposites for photo-catalytic degradation of selected chlorophenols // *J. Nanomater. Bios.* 2018. V. 13. N 3. P. 835–846.
- [2] Bowering N., Croston D., Harrison P. G., Walker G. S. Silver modified Degussa P25 for the photocatalytic removal of nitric oxide // *Int. J. Photoenergy.* 2007. P. 1–8. <https://doi.org/10.1155/2007/90752>
- [3] Pipelzadeh E., Derakhshan M. Valizadeh, Babaluo A. A., Haghighi M., Tavakoli A. Formic acid decomposition using synthesized Ag/TiO₂ nanocomposite in ethanol-water media under illumination of near UV light // *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011. V. 7. N 2. P. 78–86.
- [4] Степанов А. Ю., Сотникова Л. В., Владимиров А. А., Ханефт А. В., Просвиркина Е. В., Тутов Ф. В., Дягилев Д. В. Формирование и исследование оптических свойств тонких пленок TiO₂-Ag и TiO₂-AgI // *Ползуновский вестн.* 2014. № 3. С. 53–57.
- [5] Albert E., Albouy P. A., Ayrat A., Basa P., Csik G., Nagy N., Roualdès S., Rouessac V., Sáfrán G., Suhajda Á., Zolnai Z., Hórvölgyi Z. Antibacterial properties of Ag-TiO₂ composite sol-gel coatings // *RSC Advances.* 2015. V. 5. N 73. P. 59070–59081. <https://doi.org/10.1039/C5RA05990A>
- [6] Лунин Л. С., Лунина М. Л., Кравцов А. А., Сысоев И. А., Блинов А. В. Синтез и исследование свойств тонких пленок TiO₂, легированных наночастицами серебра, для просветляющих покрытий и прозрачных контактов фотопреобразователей // *ФТП.* 2016. Т. 50. № 9. С. 1253–1257 [Lunin L. S., Lunina M. L., Kravtsov A. A., Sysoev I. A., Blinov A. V. Synthesis and study of thin TiO₂ films doped with silver nanoparticles for the antireflection coatings and transparent contacts of photovoltaic converters // *Semiconductors.* 2016. V. 50. N 9. P. 1231–1235. <https://doi.org/10.1134/S1063782616090141>].
- [7] Evcin A., Arli E., Baz Z., Esen R., Sever E. G. Characterization of Ag-TiO₂ powders prepared by sol-gel process // *Acta Physica Polonica A.* 2017. V. 132. N 3. P. 608–611. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.608>
- [8] Mangalaraj D., Devi D. N. TiO₂ (metal/metal oxide) core shell nanoparticles for biological applications // *Recent Trends in Materials Science and Applications / Ed. J. Ebenezer, Cham: Springer Int. Publ., 2017. P. 9.*
- [9] Kozlov D. A., Lebedev V. A., Polyakov A. Yu., Khazova K. M., Garshev A. V. The microstructure effect on the Au/TiO₂ and Ag/TiO₂ nanocomposites photocatalytic activity // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2018. V. 9. N 2. P. 266–278. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-2-266-278>
- [10] Avciata O., Benli Y., Gorduk S., Koyun O. Ag doped TiO₂ nanoparticles prepared by hydrothermal method and coating of the nanoparticles on the ceramic pellets for photocatalytic study: Surface properties and photoactivity // *J. Eng. Technol. Appl. Sci.* 2016. V. 1. N 1. P. 34–50. <https://doi.org/10.30931/jetas.281381>
- [11] Padmanaban A., Dhanasekaran T., Praveen Kumar S., Gnanamoorthy G., Munusamy S., Stephen A., Narayanan V. Visible light photocatalytic property of Ag/TiO₂ composite // *Mech. Mater. Sci. Eng. J.* 2017. V. 9. N 1. P. 80–86. <https://doi.org/10.2412/mmse.97.67.748>
- [12] Шушмаков А. Б., Микушина Ю. В., Корякова О. В., Петров Л. А. Синтез наночастиц Pd(0) в ксерогеле TiO₂-SiO₂ // *ЖНХ.* 2019. Т. 64. № 7. С. 707–713. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19070158> [Shishmakov A. B., Mikushina Yu. V., Koryakova O. V., Petrov L. A. Synthesis of Pd(0) nanoparticles in TiO₂-SiO₂ xerogel // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. N 7. С. 864–869. <https://doi.org/10.1134/S0036023619070155>].
- [13] Шушмаков А. Б., Микушина Ю. В., Петров Л. А. Синтез ксерогелей TiO₂ и TiO₂-SiO₂ гидролизом тетрабутоксититана и тетраэтоксисилана в уксуснокислой атмосфере // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. Т. 67. № 8. С. 1530–1533 [Shishmakov A. B., Mikushina Yu. V., Petrov L. A. Synthesis of xerogels TiO₂ and TiO₂-SiO₂ by hydrolysis of tetrabutoxytitanium and tetraethoxysilane in acetic acid atmosphere // *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67. N 8. С. 1530–1533. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2251-z>].
- [14] Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Куцев С. В., Шворнева Л. И., Юрков Г. Ю. Влияние анионов, стабилизирующих золи, при синтезе порошков высокодисперсного диоксида титана и 3D-нанокмозитов на основе SiO₂-TiO₂ // *ФТТ.* 2013. Т. 55. № 5. С. 1027–1034 [Ivicheva S. N., Kargin Y. F., Kutsev S. V., Shvorneva L. I., Yurkov G. Y. Influence of anions stabilizing the sols in synthesis of powders of highly dispersed titanium dioxide and three-dimensional nanocomposites based on SiO₂-TiO₂ // *Sov. Phys. Sol. State.* 2013. V. 55. N 5. P. 1111–1119. <https://doi.org/10.1134/S1063783413050132>].