ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2020, том 495, с. 16–20

ХИМИЯ

УДК 676.16+535.399+535.375.5

ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА НА МЕЗОПОРИСТОМ СИЛИКАТЕ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА, СИНТЕЗИРОВАННЫМИ С ПОМОЩЬЮ ТАНИНА, ВЫСТУПАЮЩЕГО В РОЛИ ТЕМПЛАТА И ВОСТАНОВИТЕЛЯ

© 2020 г. И. В. Постнова[1], С. А. Сарин[1], Т. Ю. Карпенко[1], член-корреспондент РАН Ю. А. Щипунов[1,*]

Поступило 20.08.2020 г.
После доработки 30.09.2020 г.
Принято к публикации 08.10.2020 г.

Методом “зеленой” химии на темплате из танина впервые синтезирован оптически прозрачный силикат в виде монолита, в мезопорах которого с помощью оставшегося танина восстановлением получены наночастицы серебра. После удаления танина было нанесено покрытие из диоксида титана, переведенного в форму анатаза отжигом при 500°C. Полученный нанокомпозит показал высокую фотокаталитическую активность, которую усиливало сочетание диоксида титана с наноразмерным серебром.

Ключевые слова: золь-гель синтез, темплат, танин, силикат, наночастицы серебра, диоксид титана, фотокатализ

DOI: 10.31857/S2686953520060114

ВВЕДЕНИЕ

Золь-гель синтез неорганических материалов относят к методам “зеленой” химии, поскольку он может проводиться в водных растворах, мягких условиях, в одну стадию, без образования побочных загрязняющих продуктов и использования специальных реакторов [1]. Для регулирования структуры и пористости применяются темплаты в виде самоорганизующихся структур поверхностно-активных веществ и блочных сополимеров [2–4]. Показано, что для этой цели могут использоваться полисахариды, на которых центрами конденсации выступают многочисленные гидроксильные группы [5, 6]. В настоящей работе в качестве гидроксил-содержащего темплата использовали природный танин, а прекурсор – тетракис(2-гидроксиэтил)ортосиликат (ТГЭОС), сочетанием которых впервые получен оптически прозрачный мезопористый силикат ($SiO_2 \cdot nH_2O$). Силикат выступал в качестве матрицы, в мезопорах которой с помощью танина были синтезированы наночастицы серебра, а на поверхность нанесено фотокаталитически активное покрытие из кристаллического диоксида титана.

[1] *Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия*
**E-mail: YAS@ich.dvo.ru*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Для проведения синтеза использовали природный танин квалификации “ч.”, метиловый оранжевый квалификации “ч.”. Нитрат серебра (99.9%) и тетра(изопропил)ортотитанат приобретены в компании Sigma-Aldrich. Прекурсор ТГЭОС синтезирован замещением остатков этанола в тетраэтоксисилане (ТЭОС) (Sigma-Aldrich) на этиленгликоль (“х. ч.”) в соответствии с методом, описанным ранее в [7]. Деионизированная вода подготовлена на установке Rios-Di Clinical (Merck Millipore, Германия).

Морфология нанокомпозитов была изучена с помощью сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Hitachi S-5500 (Япония). Съемка спектров комбинационного рассеяния проведена на установке WiTec micro-Raman Microscope ALPHA300 (Германия), состоящей из лазера с длиной волны 532 нм и оптического конфокального микроскопа с системой фокусировки луча на поверхности образца и детектором рамановского излучения UHTS 300 VIS (Германия). Фотокаталитическую активность изучали на установке, включающей ртутную лампу ДРШ-1000 (Россия), термостатируемую ячейку с температурой 30 ± 1°C и источник кислорода, барботируемого через реакционную смесь на всем протяжении тестирования.

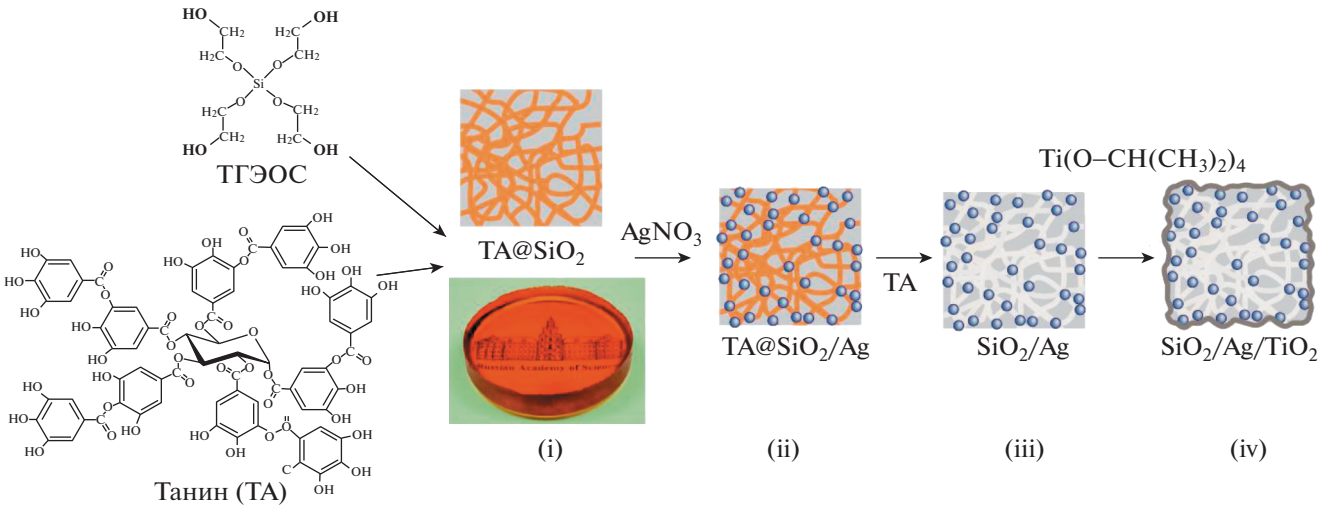

Рис. 1. Блок-схема получения нанокомпозитного материала: (i) синтез силиката, включающего танин, (ii) формирование наночастиц серебра восстановлением $AgNO_3$ в мезопорах, (iii) удаление танина, (iv) нанесение покрытия из диоксида титана.

Блок-схема синтеза фотокаталитически активного нанокомпозита показана на рис. 1. Схема получения состояла из следующих стадий: (i) синтез мезопористого силиката $SiO_2 \cdot nH_2O$ добавлением прекурсора ТГЭОС в раствор с танином, (ii) формирование наночастиц серебра в мезопорах силиката, содержащих танин, (iii) удаление последнего экстракцией водой, (iv) нанесение покрытия из диоксида титана, отмывка продуктов реакции и остатков органических веществ, отжиг при 500°C.

Синтез мезопористого силиката можно с полным основанием отнести к числу методов “зеленой” химии, так как он проводился смешением ТГЭОС с природным танином в водном растворе при температуре окружающей среды без добавления кислоты или щелочи, а также органических растворителей. Танин является относительно низкомолекулярным соединением, хорошо растворимым в воде без существенного увеличения вязкости, что позволило приготовить высококонцентрированные растворы. Варьирование содержания обоих компонентов показало, что их концентрации значительным образом сказывались как на скорости золь-гель процесса, так и на формировании нанокомпозита. Увеличение концентрации прекурсора с 10 до 50 мас. % резко ускоряло желирование раствора, обусловленное образованием трехмерной сетчатой структуры из поликремневых кислот, с 1–2 дней до нескольких минут. Сказывалось и влияние танина: увеличение его содержания приводило к замедлению процесса, но в менее заметной степени. О включении его в силикатную матрицу свидетельствовала характерная окраска. Степень окрашивания варьировалась от светлой желто-коричневой до интенсивной красновато-коричневой, что определялось концентрацией танина. После высушивания при комнатной температуре или 40°C получался стеклообразный материал. На рис. 1 (стадия (i)) приведена фотография одного из образцов в виде диска толщиной 5 мм. Видно, что он однороден и полностью оптически прозрачен. Трещины и значительные свили отсутствовали. Это следует отнести к числу нетривиальных результатов, поскольку процесс получения однородных, оптически прозрачных силикатных материалов методом золь-гель синтеза обычно сопровождается большими экспериментальными трудностями. Были синтезированы образцы разной формы – в виде дисков, пластин, стержней и кубиков. Кубическая форма образца (с ребром куба 7 мм) оказалась оптимальной для получения нанокомпозитов и изучения фотокаталитической активности.

Необходимо отметить, что танин легко удалялся (экстрагировался) водой. Полное извлечение танина при 5–6-разовой замене избытка деионизированной воды происходило в течение суток. Достаточно быстрое удаление, которое определялось визуально по исчезновению окраски, указывало на отсутствие ковалентных связей между танином и силикатом. Кроме того, его вымывание свидетельствовало о том, что поры образовывались не замкнутые, а связанные друг с другом в разветвленную сетку. Распад и растрескивание материала в ходе отмывки не наблюдались. Силикат оставался таким же оптически прозрачным, имеющим вид стекла. Растрескивание могло происходить на заключительных стадиях удаления воды, что обычно вызвано значительными капиллярными силами, возникающими в мезо- и

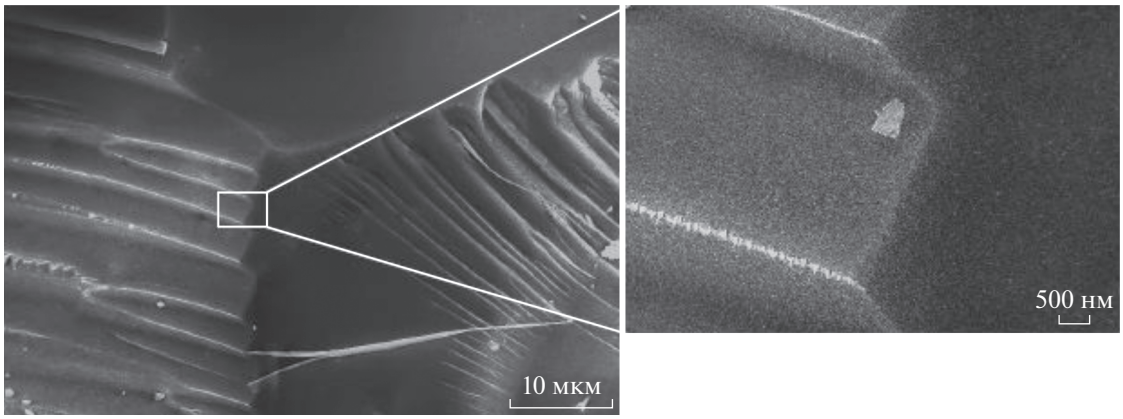

Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения мезопористого силиката, синтезированного темплатно на танине. Образец показан на сколе, который получился в виде ступенек.

микропорах. При медленном проведении процесса появления трещин удавалось избежать (рис. 1, стадия (i), фотография).

Поиск по базе данных Web of Science выявил только одну публикацию, в которой золь-гель синтез проведен в растворе танина. В качестве прекурсора был взят ТЭОС [8]. Авторы не получили монолитного оптически прозрачного материала, как в нашем случае (рис. 1, стадия (i), фотография). Композит TA@SiO_2 в цитируемой работе формировался в виде порошка. Полученный результат может объясняться используемым прекурсором и условиями проведения эксперимента. Как неоднократно показано [7, 9, 10], ТГЭОС характеризуется хорошей совместимостью с биоматериалом, тогда как ТЭОС вызывает денатурацию белков и выпадение полисахаридов в осадок за счет выделения этанола. Кроме того, синтез в цитируемой работе проводился при добавлении кислоты или щелочи, а также при нагреве реакционной смеси, что необходимо делать для ускорения золь-гель процесса в случае ТЭОС. Совокупность отмеченных факторов могла сказаться существенным образом на структуре композита.

Исследование морфологии с помощью сканирующего электронного микроскопа выявило высокую степень однородности синтезированного TA@SiO_2 (рис. 2). Поры и частицы размером более 100 нм практически не обнаруживались, что позволило отнести его к мезопористым материалам. Поскольку размер пор находится вне диапазона видимого света, рассеяние не происходит, что объясняет оптическую прозрачность материала (рис. 1, стадия (i), фотография).

Танин относится к числу полифенолов, являясь одним из хорошо известных природных восстановителей. В частности, он применяется в синтезе наночастиц благородных металлов [11]. Восстановительные свойства обусловлены остатками галловой кислоты, которая в виде димеров присоединена сложноэфирной связью по карбоксильной группе к гидроксильным группам глюкозы (рис. 1, структурная формула). Многочисленные OH-группы остатков галловой кислоты, направленные наружу, выступают донорами электронов в окислительно-восстановительных процессах вследствие своей нуклеофильности [12]. Это свойство танина было использовано нами для направленного синтеза наноразмерного серебра в мезопорах синтезированного силиката.

Монолит TA@SiO_2 после завершения золь-гель процесса помещался на 30 мин в раствор азотнокислого серебра, концентрация которого варьировала в диапазоне 0.01–1 ммоль $л^{-1}$ (рис. 1, стадия (ii)), а затем после удаления избытка раствора с поверхности – в термостат с температурой 70°C, в котором выдерживался в течение 30 мин. В результате термической обработки цвет изменялся. Цвет и интенсивность окраски определялись такими факторами, как концентрация $AgNO_3$ и танина, время выдерживания в растворе соли. В частности, при избытке азотнокислого серебра (концентрация раствора 1 ммоль $л^{-1}$) или длительном выдерживании монолит приобретал черный цвет, что указывало на образование микрочастиц серебра, осаждающихся преимущественно на поверхности материала.

После проведения синтеза танин удалялся отмывкой в воде (рис. 1, стадия (iii)). Наноразмерное серебро, наличие которого было подтверждено спектрофотометрически по проявлению поверхностного плазмонного резонанса, также частично вымывалось вместе с танином, но большая часть оставалась в мезопорах, придавая характерную фиолетовую окраску силикату после завершения процедуры.

Синтезированный силикат, содержащий наночастицы серебра, выступал в качестве матрицы для диоксида титана. TiO_2 формировался в виде

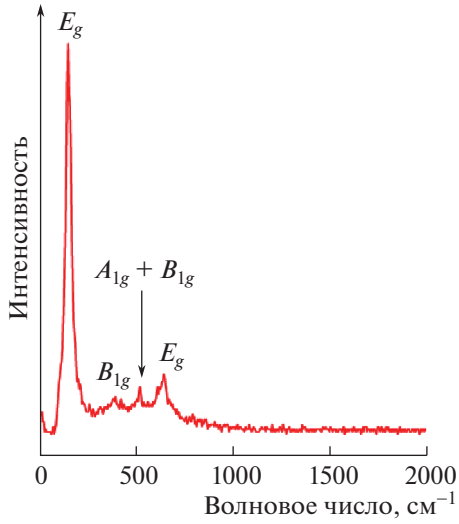

Рис. 3. Зависимость интенсивности комбинационного рассеяния от сдвига по частоте. На спектре отмечены характеристические полосы, соответствующие модам кристаллического диоксида титана, находящегося в кристаллической форме анатаза.

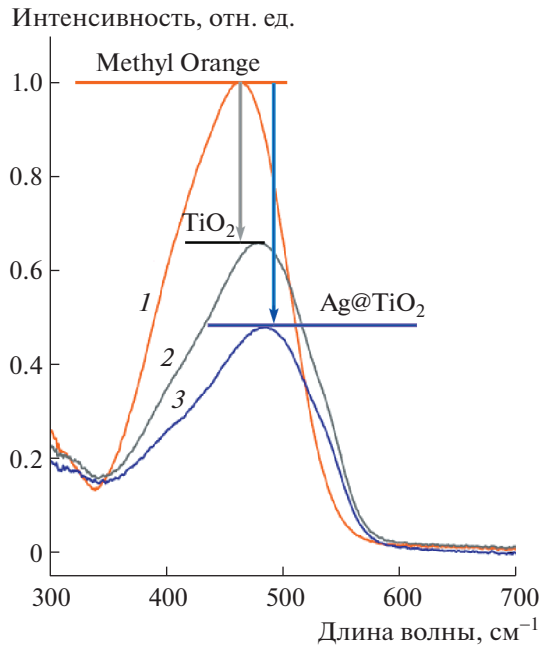

Рис. 4. Спектры метилового оранжевого: исходный раствор (5×10^{-4}%) (кривая *1*); после проведения фотокатализа с нанокомпозитом, содержащим диоксид титана (2 ч) (кривая *2*); после проведения фотокатализа с нанокомпозитом, содержащим диоксид титана и наночастицы серебра (2 ч) (кривая *3*).

пленки на поверхности SiO_2 при обработке прекурсором тетра(изопропил)ортотитанатом (рис. 1, стадия (iv)). Он легко обнаруживался по образующемуся белому слою. Его толщина регулировалась варьированием концентрации прекурсора и времени синтеза. Удаление слоя TiO_2 показало его отсутствие в объеме материала. Это означает, что он практически не проникал в мезопоры. Формирование шло в основном в приповерхностном слое SiO_2.

После отмывки, в ходе которой удалялись остатки реагента и растворимые продукты реакции, силикат с нанесенным диоксидом титана подвергался термической обработке, проводимой в муфеле при 500°C, для перевода TiO_2 в кристаллическое состояние [13]. Следует отметить, что в ходе термической обработки распад синтезированных образцов не происходил. Они сохраняли свою форму, но могло наблюдаться появление трещин.

Спектр комбинационного рассеяния образца, содержащего наночастицы серебра и диоксида титана, приведен на рис. 3. На нем хорошо выявляются 4 характеристические полосы, положение которых при 147, 394, 512 и 639 см$^{-1}$ согласуется с литературными данными [14]. Они относятся соответственно к модам $E_g(1)$, $B_{1g}(1)$, $A_{1g}(1) + B_{1g}(2)$ и $E_g(3)$ диоксида титана, находящегося в кристаллической форме анатаза. При сканировании по поверхности были также найдены небольшие по размеру частицы рутила (спектр не приводится), переход в который обычно происходит при температуре, превышающей 500°C. Наноразмерное серебро в приведенном спектре комбинационного рассеяния не выявляется. Оно, по всей видимости, закрыто слоем TiO_2, сформировавшимся на поверхности наночастиц Ag. До нанесения диоксида титана серебро обнаруживалось.

Тестирование в модельной системе с красителем метиловым оранжевым показало наличие фотокаталитической активности у синтезированных образцов TiO_2 (рис. 4). Она присуща кристаллической форме анатаза. Важно отметить, что диоксид титана, нанесенный на наночастицы серебра, оказался более активен (кривая *3*), чем образец, в котором Ag отсутствовал (кривая *2*). Результат находится в полном согласии с литературными данными [15].

ВЫВОДЫ

В работе предложен новый подход для формирования фотокаталитически активных нанокомпозитных материалов на основе силикатной матрицы, включающей наночастицы серебра, и покрытой диоксидом титана, находящегося в кристаллической форме анатаза. Матрица в виде оптически прозрачного монолита сформирована методом золь-гель синтеза на темплате из танина. Природный полифенол, остающийся в мезопорах, затем использован при получении в них наночастиц серебра восстановлением ионов сереб-

ра. Диоксид титана, нанесенный в виде покрытия, переведен в кристаллическую форму анатаза отжигом при 500°С. Полученные образцы показали высокую фотокаталитическую активность, чему способствовало наличие наночастиц серебра.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00162).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing / Boston: Academic Press, 1990.
2. *Zhao D., Wan Y., Zhou W.* Ordered mesoporous materials. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
3. *Постнова И.В., Chen L.J., Щипунов Ю.А.* // Коллоидн. журн. 2013. Т. 75. № 2. С. 255–257. https://doi.org/10.7868/S0023291213020146
4. *Постнова И.В., Chen L.J., Щипунов Ю.А.* // Коллоидн. журн. 2019. Т. 81. №. 2. С. 224–231. https://doi.org/10.1134/S0023291219020137
5. *Shchipunov Y.A., Kojima A., Imae T.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 285. № 2. P. 574–580. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.11.026
6. *Щипунов Ю.А., Крекотень А.В., Курявый В.Г., Топчиева И.Н.* // Коллоидн. журн. 2005. Т. 67. № 3. С. 421–425.
7. *Shchipunov Y.A.* // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 268. № 1. P. 68–76. https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00457-0
8. *Dos Santos C., Vargas Á., Fronza N., dos Santos J.H.Z.* // Colloid Surf. B. 2017. V. 151. № 1. P. 26–33. https://doi.org/ 10.1 016/j.colsurfb.2016.11 .041
9. *Бакунина И.Ю., Недашковская О.И., Звягинцева Т.Н., Щипунов Ю.А.* // Ж. прикл. хим. 2006. Т. 79. № 5. С. 839–844.
10. *Shchipunov Y.A., Shipunova N.Y.* // Colloid Surf. B. 2008. V. 63. № 1. P. 7–11. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2007.10.022
11. *Bulut E., Özacar M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 12. P. 5686–5690. https://doi.org/10.1021/ie801779f
12. *Rodrigues F., de la Luz Cádiz-Gurrea M., Nunes M.A., Pinto D., Vinha A.F., Linares I.B., Oliveira M.B.P.P., Carretero A.S.* In: Polyphenols: properties, recovery, and applications / Ed. by Galanakis C.M. Elsevier. Duxford, 2018. P. 393–427.
13. *Postnova I., Kozlova E., Cherepanova S., Tsybulya S., Rempel A., Shchipunov Y.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 12. P. 8544–8551. https://doi.org/10.1039/c4ra15862h
14. *Chen X., Mao S.S.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 7. P. 2891–2959. https://doi.org/10.1021/cr0500535
15. *Shchipunov Y., Postnova I.* // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 26. 1705042. https://doi.org/10.1002/adfm.201705042

PHOTOCATALYTICALLY ACTIVE TITANIA ON MONOLITHIC SILICA WITH SILVER NANOPARTICLES IN MESOPORES SYNTHESIZED BY USING TANNIN AS TEMPLATE AND REDUCING AGENT

I. V. Postnova[a], S. A. Sarin[a], T. Y. Karpenko[a], and Corresponding Member of the RAS Y. A. Shchipunov[a,#]

[a] *Institute of Chemistry, Far East Departmen of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*

[#]*E-mail: YAS@ich.dvo.ru*

Monolith of optically transparent mesoporous silica has been first synthesized by method of green chemistry by using tannin as a template. Tannin served then as a reducing agent to form silver nanoparticles in silica mesopores. After tannin removal by water extraction, silica was coated with titania that was transferred into anatase by treatment at 500°C. This nanocomposite demonstrated high photocatalytic activity which is enhanced by combination of titania with silver nanoparticles.

Keywords: sol-gel synthesis, template, tannin, silica, silver nanoparticles, titania, photocatalysis