

УДК 546.26+546.82+546.05

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА (АНАТАЗА И РУТИЛА) НА ПОВЕРХНОСТИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА[§]

© 2021 г. Ю. В. Иони^{1,2,*}, Ю. А. Грошкова³, Е. Ю. Буслаева¹, С. П. Губин¹

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 09.12.2021 г.

Поступило 29.09.2021 г.

После доработки 07.12.2021 г.

Принято к публикации 09.12.2021 г.

Разработан метод синтеза композитов наночастиц оксида титана (анатаз и рутил) на поверхности чешуек восстановленного оксида графена в сверхкритическом изопропанол. Сверхкритический изопропанол выступает в процессе синтеза не только в качестве восстановителя, но и среды для проведения реакции, восстанавливая при этом оксид графена. Наночастицы анатаза и рутила после обработки в сверхкритическом изопропанол осаждаются на графеновую поверхность, сохраняя дисперсность и незначительно увеличиваясь в размерах. Полученные нанокompозиты охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии. Средний размер наночастиц диоксида титана на поверхности оксида графена составляет 7–9 нм в случае анатаза и 200–220 нм в случае рутила.

Ключевые слова: графен, восстановленный оксид графена, наночастицы, диоксид титана, сверхкритический изопропанол

DOI: 10.31857/S2686953521060066

Графен – это плоский монослой атомов углерода в sp^2 -гибризованном состоянии. В последние два десятилетия получению и исследованию графена посвящено большое количество работ, при этом потенциальные возможности применения графена в различных областях привлекают пристальное внимание из-за его уникальных свойств [1, 2]. Однако существует значительная проблема в масштабировании производства графена. Известные методы, такие как механическое расслоение графита или осаждение из газовой фазы, являются трудоемкими и дорогостоящими [3, 4]. В качестве альтернативы применяется восстановление его производного – оксида графена (ОГ), представляющего собой графеновую поверхность, покрытую большим количеством кислородсодержащих функциональных групп [5]. Для отличия графена, получаемого физическими

методами, от графена, полученного термическим или химическим восстановлением из оксида графена, был введен термин “восстановленный оксид графена” (ВОГ). Последний, благодаря остаточным карбоксильным и гидроксильным группам, как оказалось, является прекрасным носителем для наночастиц различного состава [6, 7]. При нанесении наночастиц на поверхность ВОГ формируются композиты, имеющие уникальные электронные, оптические и каталитические свойства, которые могут быть использованы при создании устройств биологического зондирования, фотокализа, оптоэлектроники и электрохимии [8, 9].

Наночастицы (НЧ) TiO_2 привлекают большое внимание благодаря их высокой фотоэффективности [10]. TiO_2 может образовывать фотоиндуцированные электронно-дырочные пары под действием ультрафиолетового облучения. Фотокалитические свойства TiO_2 могут быть дополнительно улучшены, если рекомбинация фотоиндуцированных электронно-дырочных пар будет эффективно подавлена. Поэтому нанокompозиты “графен– TiO_2 ” являются многообещающими фотокаталитическими материалами, поскольку графен (восстановленный оксид графена) может действовать как канал переноса электронов, что приводит к повышению эффективности фотопреобразования [11]. Однако, чтобы достигнуть таких свойств, наночастицы должны быть как

[§] Работа представлена в виртуальный выпуск “Молодые ученые Российской академии наук”.

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

² Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 125993 Москва, Россия

³ ООО “НПО “Графеника”, 107143 Москва, Россия

*E-mail: Acidladj@mail.ru

можно более равномерно распределены на поверхности графена, поэтому контроль образования и распределения наночастиц на восстановленном оксиде графена весьма важен. В ряде работ уже описаны методы получения композитов “НЧ TiO_2 —восстановленный оксид графена”: в большинстве случаев происходит восстановление оксида графена и соединений титана гидротермальными методами синтеза либо при помощи восстановителей [12–16]. Стоит отметить, что в полученных соединениях степень восстановления оксида графена в основном не превышает 70% из-за невысокой температуры синтеза или степени эффективности используемых восстановителей.

В данной работе были получены наночастицы диоксида титана, равномерно распределенные на поверхности восстановленного оксида графена, при использовании сверхкритического изопропанола (СКИ), который является более экологически безопасным, чем традиционно используемые восстановители, и обладает высокой восстановительной способностью по отношению к кислородсодержащим функциональным группам на поверхности оксида графена [17, 18]. Основным преимуществом применяемого метода является то, что для создания композитов использовались заранее полученные наночастицы TiO_2 с известным распределением по размерам, которые диспергировали в изопропанол совместно с оксидом графена и далее обрабатывали в сверхкритических условиях.

Оксид графена был получен по модифицированному методу Хаммерса [18] из природного графита. Синтез наночастиц TiO_2 проводили по методике [19] реакцией гидролиза изопропоксида титана. Полученный порошок НЧ TiO_2 на завершающей стадии разделили на две части: первую часть отжигали в течение 2 ч при температуре 250°C для получения анатаза; вторую порцию отжигали при температуре 800°C для получения рутила. К 10 мг наночастиц TiO_2 (анатаз или рутил) добавляли 100 мг порошка оксида графена и 5.8 мл изопропанола, далее дисперсию обрабатывали при помощи мощного ультразвука (удельная мощность 1 Вт см^{-3}) в течение 1 ч. Для получения нанокompозита “ TiO_2 —восстановленный оксид графена” дисперсию помещали в автоклавы и выдерживали при 280°C в течение 24 ч. Выпавший осадок черного цвета промывали изопропанолом на центрифуге и высушивали при комнатной температуре до постоянного веса.

Полученные композиты были исследованы методами порошковой рентгеновской дифракции (Bruker D8 Advance, Германия; режим отражения, CuK_α -излучение, 35 кВ, 30 мА, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (JEOL JEM 1011, Япония; ускоряющее на-

пряжение 80–100 кВ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Nanoscope III, Digital Instruments, США; частота сканирования 1–3 Гц).

Рентгенограммы исходных НЧ TiO_2 представлены на рис. 1а,б (кривые 1 и 3). Установлено, что после отжига при 250°C формируется структура анатаза; после выдержки при 800°C — структура рутила. В образцах присутствуют рефлексы, соответствующие фазам TiO_2 -анатаз (JCPDS # 84-1280) и TiO_2 -рутил (JCPDS # 86-0147). На дифрактограмме рутила рефлексы заужены, что свидетельствует о сравнительно больших размерах исследуемых частиц. По формуле Дебая–Шеррера был рассчитан средний размер частиц: 5 нм для анатаза и 180 нм для рутила. Оксид графена имеет характерный рефлекс в области $2\theta = 12^\circ$ (рис. 1в), при восстановлении оксида графена до графена этот рефлекс полностью исчезает и регистрируется сильно уширенный пик в области $2\theta = 24\text{--}26.5^\circ$.

После обработки в СКИ на дифрактограммах дисперсий полученных образцов (рис. 1а,б, кривые 2 и 4) присутствуют рефлексы, соответствующие фазе TiO_2 , и отсутствует рефлекс в области $2\theta = 12^\circ$, соответствующий фазе оксида графена, что свидетельствует о полном восстановлении ОГ. Рефлексы, соответствующие анатазу, сильно уширены, что говорит о малых размерах частиц в исследуемом образце. Рассчитанный размер частиц анатаза составил ~ 8 нм. После обработки в СКИ размер наночастиц рутила увеличился до 240 нм.

Микрофотографии образцов исходных наночастиц и полученных нанокompозитов представлены на рис. 2. Исходные НЧ анатаза (рис. 2а) имеют форму, близкую к сферической, а их кристаллическая структура является достаточно однородной. Средний размер НЧ анатаза составил 5 нм, что совпадает с данными рентгенофазового анализа. В случае рутила (рис. 2б) были получены частицы со средним размером 180 нм. После обработки в СКИ на микрофотографии “НЧ TiO_2 (анатаз)—ВОГ” (рис. 2в) можно увидеть, что частицы TiO_2 иммобилизованы только на поверхности графена с достаточно однородным распределением без агрегации. Согласно гистограмме распределения частиц по размерам их средний размер составляет 7 нм. Этот эффект наблюдается и для композита “ TiO_2 (рутил)—ВОГ” (рис. 2г) со средним размером НЧ TiO_2 200 нм. Наночастицы расположены только на поверхности ВОГ.

Толщину нанокompозитов устанавливали методом АСМ. Анализ полученных изображений композитов анатаз—ВОГ (рис. 3а) и рутил—ВОГ (рис. 3б) подтвердил, что наночастицы диоксида титана находятся только на поверхности чешуек графена. Средняя высота их равна 10 нм в случае анатаза и 180 нм для рутила. Толщина слоев восстановленного оксида графена, согласно профи-

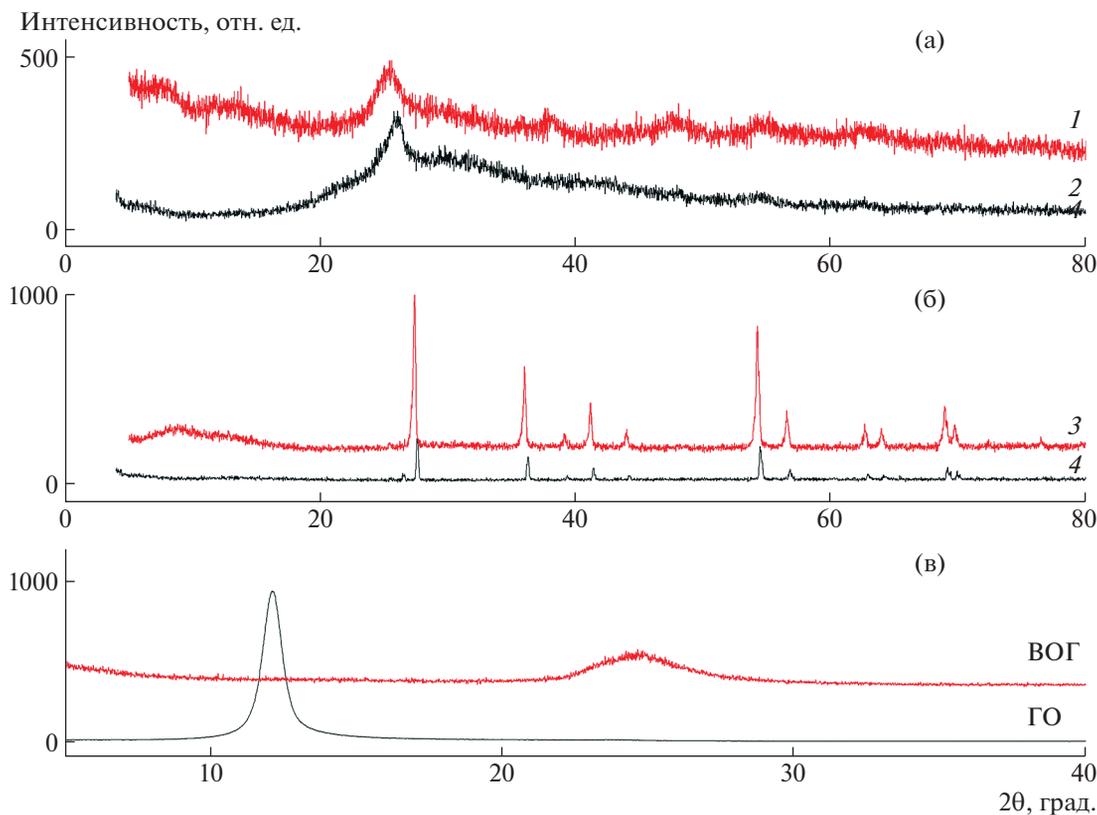


Рис. 1. Дифрактограммы (а) НЧ анатаза (1) и композита НЧ TiO_2 (анатаз)–ВОГ (2); (б) НЧ рутила (3) и композита НЧ TiO_2 (рутил)–ВОГ (4); (в) дифрактограммы исходного оксида графена (ГО) и восстановленного оксида графена (ВОГ).

лю поверхности вдоль линии сканирования, составила 1–1.5 нм, а их латеральный размер варьируется от 150 нм до 1 мкм (вкладки на рис. 3а,б).

Ультразвуковая обработка дисперсии НЧ TiO_2 и оксида графена в изопропанол приводит к координационному взаимодействию наночастиц с кислородсодержащими функциональными группами на поверхности оксида графена. Сверхкритический изопропанол восстанавливает большинство таких функциональных групп [17], однако не приводит к их полному удалению, поэтому НЧ остаются на поверхности оксида графена. Кроме того, ВОГ – это протяженная π -система, которая взаимодействует с наночастицами (кислородными вакансиями на их оболочке). При этом происходит агрегация наночастиц, что выражается в некотором увеличении размеров частиц TiO_2 в обоих случаях. Поверхность листов ВОГ является макролигандом для осаждаемых на него наночастиц, так как частицы распределены на ней обособленно, а не в виде агломератов.

Таким образом, было показано, что обработка дисперсии оксида графена и наночастиц диоксида титана в СКИ приводит к получению композита, представляющего собой восстановленный оксид графена, на поверхности которого находятся

НЧ TiO_2 размером 7–9 нм в случае анатаза и 200–220 нм – в случае рутила. Фазовая чистота композитов подтверждена данными порошковой рент-

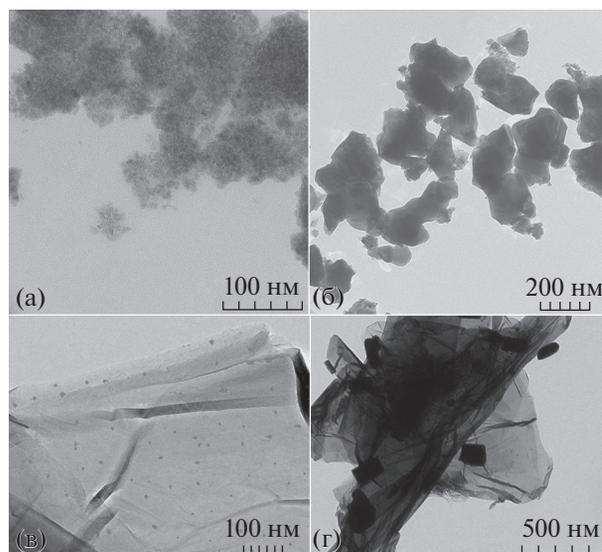


Рис. 2. ПЭМ изображения НЧ анатаза (а) и рутила (б); композитов НЧ TiO_2 (анатаз)–ВОГ (в) и НЧ TiO_2 (рутил)–ВОГ (г).

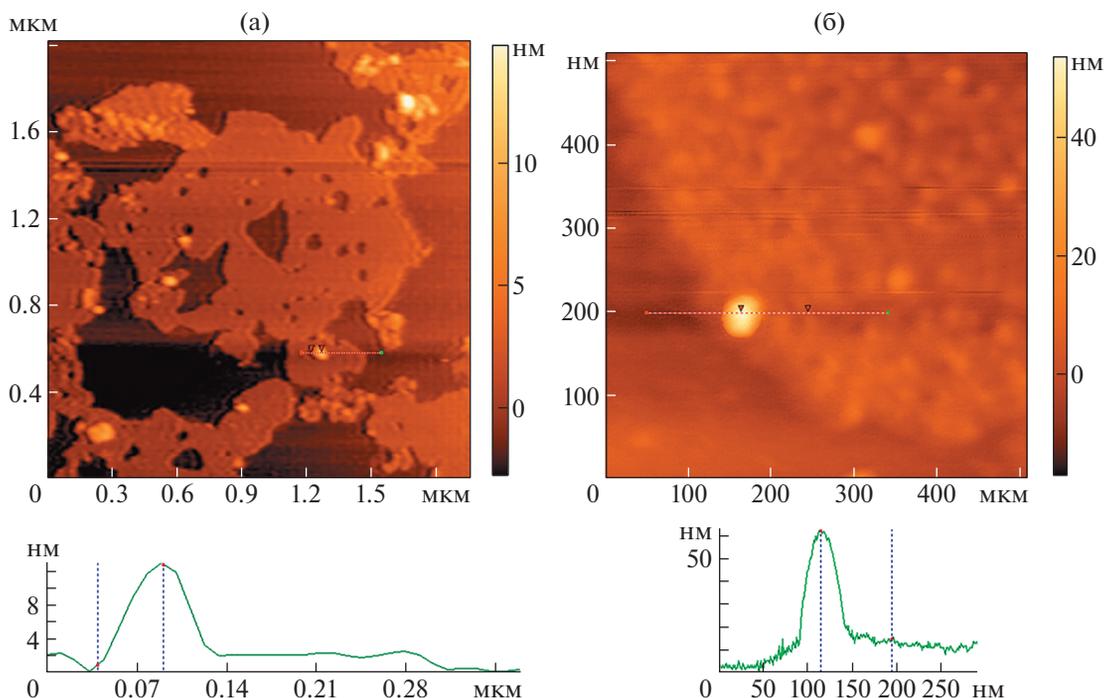


Рис. 3. АСМ и профиль поверхности вдоль линии сканирования образцов НЧ TiO_2 (анатаз)–ВОГ (а) и НЧ TiO_2 (рутил)–ВОГ (б).

геновской дифракции; размер частиц определен на основании уширения пиков рентгенограмм и по изображениям ПЭМ. Полученные композиты перспективны для создания фотокаталитических материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят к.б.н. С.В. Краевского за проведение АСМ исследований. Испытания всех образцов выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ЦКП НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W.Z., Calizo I., Teweldebrnan D., Miao F., Lau C.N. // *Nano Lett.* 2008. V. 8. P. 902–907. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>
2. Lee X.J., Hiew B.Y. Z., Lai K.C., Lee L.Y., Gan S. // *J. Taiwan Inst. Chem. Engin.* 2019. V. 98. P. 163–180. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028>
3. Zhang Y., Zhang L., Zhou C. // *Acc. Chem. Res.* 2013. V. 46. P. 2329–2339. <https://doi.org/10.1021/ar300203n>
4. Yi M., Shen Z. // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 11700–11715. <https://doi.org/10.1039/C5TA00252D>
5. Singh R.K., Kumar R., Sing D.P. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 64993–65011. <https://doi.org/10.1039/C6RA07626B>
6. Soloveva A.Y., Ioni Y.V., Gubin S.P. // *Mend. Comm.* 2016. V. 26. P. 38–39. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.01.015>
7. Ioni Y.V., Kraevsky S.V., Groshkova Y.A., Buslaeva E.Y. // *Mend. Comm.* 2021. V. 31. P. 718–720. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.042>
8. Giampiccolo A., Tobaldi D.M., Leonardi S.G., Murdoch B., Seabra P., Ansell M., Neri G., Ball R. // *Appl. Cat. B: Environmental.* 2019. V. 243. P. 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.032>
9. Lakshmi V., Chen Y., Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Sultana I., Rahman M.M., Lev O., Prikhodchenko P.V., Glushenkov A.M. // *Chem. Comm.* 2017. V. 53. № 59. P. 8272–8275. <https://doi.org/10.1039/C7CC03998K>
10. Fischer K., Gawel A., Rosen D., Krause M., Latif A.A., Griebel J., Prager A., Schulze A. // *Catalysts.* 2017. V. 7. № 7. P. 209–222. <https://doi.org/10.3390/catal7070209>
11. Li X., Yu J., Wageh S., Al-Ghamdi A.A., Xie J. // *Small.* 2016. V. 12. P. 6640–6696. <https://doi.org/10.1002/smll.201600382>

12. *Alamelu K., Raja V., Shiamala L., Jaffar Ali B.M.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 430. P. 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.054>
13. *Ruidiàz-Martínez M., Álvarez M.A., López-Ramón M.V., Cruz-Quesada G., Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M.* // Catalysts. 2020. V. 10. № 5. P. 520–575. <https://doi.org/10.3390/catal10050520>
14. *Rommozzi E., Zannotti M., Giovannetti R., D'Amato C.A., Ferraro S., Minicucci M., Gunnella R., Di Cicco A.* // Catalysts. 2018. V. 8. № 12. P. 598. <https://doi.org/10.3390/catal8120598>
15. *Tan L.-L., Ong W.-J., Chai S.-P., Mohamed A.* // Nanoscale Res. Lett. 2013. V. 8. № 1. P. 465–474. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-465>
16. *Shoyiga H.O., Martincigh B.S., Nyamori V.O.* // Int. J. Energy Res. 2021. V. 5. № 45. P. 7293–7314. <https://doi.org/10.1002/er.6313>
17. *Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Наумкин А.В., Котова С.Л., Лауре И.В., Губин С.П.* // Неорг. матер. 2012. Т. 48. № 8. С. 909–915.
18. *Иони Ю.В., Грошкова Ю.А., Буслаева Е.Ю., Губин С.П.* // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 843–848. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21060118>
19. *Mahshid S., Askari M., Sasani Ghamsari M.* // J. Mater. Technol. 2007. V. 189. P. 296–300. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.01.040>

PREPARATION OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES (ANATASE AND RUTILE) ON THE SURFACE OF REDUCED GRAPHENE OXIDE

Yu. V. Ioni^{a,b,#}, Yu. A. Groshkova^c, E. Yu. Buslaeva^a, and S. P. Gubin^a

^a *N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russian Federation*

^b *Moscow Aviation Institute (National Research University) 125993 Moscow, Russian Federation*

^c *ООО "NPO "Графеника", 107143 Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: Acidladj@mail.ru*

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 09.12.2021

A method for the synthesis of composites of titanium oxide nanoparticles (anatase and rutile) on the surface of reduced graphene oxide flakes in supercritical isopropanol has been developed. Supercritical isopropanol is not only as a reducing agent, but also as a medium for conducting the reaction, while reducing graphene oxide. The obtained nanocomposites were characterized by X-ray phase analysis, transmission electron microscopy, atomic force microscopy. The average size of titanium dioxide nanoparticles on the graphenic surface is 7–9 nm in the case of anatase and 200–220 nm in the case of rutile.

Keywords: titanium oxide, graphene oxide, reduced graphene oxide, supercritical isopropanol