

На правах рукописи

**Мансуров Ренат Русланович**

**ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И  
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ  
ПОЛИМЕРНО-КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ С НАНОЧАСТИЦАМИ  
ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
**Сафронов Александр Петрович**

Официальные оппоненты: **Бушкова Ольга Викторовна**  
доктор химических наук,  
ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН  
(г. Екатеринбург), заведующий лабораторией  
перспективных материалов химических  
источников тока

**Выходец Владимир Борисович**  
кандидат физико-математических наук,  
ФГБУН Институт физики металлов УрО РАН  
(г. Екатеринбург), ведущий научный сотрудник  
лаборатории нанокompозитных мультиферроиков

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Тверской государственный  
университет» (г. Тверь)

Защита состоится 31 января 2019 года в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр.Ленина, 51, Зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=287122>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

Л.К. Неудачина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

В настоящее время исследования в области «зеленых» технологий вызывают большой интерес. В частности это относится к явлению фотокаталитической активности (ФА) оксидов металлов. Генерация водорода в результате фотокаталитического разложения воды, фотокаталитическое восстановление углекислого газа до углеводов, фотокаталитическое восстановление органических реакций, фотокаталитическая очистка воды и воздуха от органических загрязнителей – все это возможно под воздействием только лишь солнечного света на фотокатализатор.

В качестве фотокатализаторов предлагается использовать наночастицы различных полупроводников, в частности наночастицы оксидов металлов. В настоящее время для синтеза наночастиц оксидов металлов главным образом используют химические методы, например золь-гель метод. Однако наночастицы оксидов металлов могут быть получены альтернативными методами, например методами высокоэнергетического физического диспергирования: методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) и методом лазерного испарения (ЛИ). Данная группа методов позволяет получать наночастицы сферической формы с узким распределением по размерам. В этой связи, наночастицы, полученные методами высокоэнергетического физического диспергирования, могут быть перспективными объектами для исследования с целью их практического применения в качестве эффективных фотокатализаторов.

Помимо проблемы увеличения фотокаталитической активности (ФА) оксидов металлов, особенно в видимой области солнечного спектра, существует много проблем, относящихся к конкретным приложениям, которые тормозят практическое применение явления фотокатализа. Фотокаталитически активные наночастицы оксидов металлов в большинстве своем предполагается применять в виде коллоидных систем, в виде водных суспензий. Однако в настоящее время влияние коллоидного состояния частиц оксидов металлов на величину их ФА, как правило, игнорируется. Между тем учет коллоидного состояния для корректного описания ФА наночастиц необходим, так как водные суспензии обладают рядом характерных свойств, потенциально влияющих на величину ФА. Так наночастицы в водных суспензиях склонны к агрегации, что влияет на размер частиц и величину их удельной поверхности. Кроме того все водные суспензии обладают собственной оптической активностью, что влияет на светорассеяние, абсорбцию фотонов наночастицами, а значит и на процесс фотоиндуцирования электронно-дырочной пары на поверхности наночастиц и в конечном счете на их ФА.

Использование фотокатализаторов в виде суспензий накладывает ряд ограничений на их практическое применение. Например, при фотокаталитической очистке воды с помощью наночастиц фотокатализатора образуется устойчивая водная суспензия, коагулирование которой энергозатратно. Для решения этой проблемы наночастицы пытаются иммобилизовать в различные матрицы. В настоящее время полимерные гидрогели являются наиболее перспективными материалами для этой роли. Полимерные гидрогели представляют собой сшитые полимеры на основе гидрофильных макромолекул, способные к равновесному и обратимому набуханию в воде и водных растворах. Гидрогели являются «умными» материалами: степень их набухания, например, зависит от температуры, рН, ионной силы среды. В этой связи гидрогели могут играть не только сугубо вспомогательную роль (для иммобилизации наночастиц фотокатализатора), но также и придавать новые свойства фотокатализатору в рамках композиционного материала, создавая тем самым новый класс фотовосприимчивых композиционных полимерных материалов.

### Степень разработанности темы исследования

В работе [1] была показана перспективность практического применения взрывного порошка диоксида титана. При этом фотокаталитическая активность (ФА) наночастиц  $\text{TiO}_2$  изучались в виде осажденных слоев на различных подложках, в том числе и электропроводящих. Однако для целей практического применения представляет интерес также изучение ФА наночастиц либо в виде суспензии, либо в виде композиционного материала с полимером.

В настоящее время фундаментальные исследования механизма ФА оксидов металлов в основном сосредоточены на понимании фотоиндуцируемых процессов на поверхности частиц фотокатализаторов [2]. Однако было показано [3], что фотокаталитическая активность определяется не только самой природой частиц фотокатализатора и их микроструктурой, но также их макроструктурой в виде агрегатов/агломератов, напрямую влияющих, например, на такой критический параметр фотокатализатора как величина светопоглощения. В настоящее время в литературе наблюдается явный недостаток работ, посвященных влиянию коллоидного состояния частиц оксидов металлов на их фотокаталитическую активность в водной среде суспензии [4].

В литературе констатируется факт фотокаталитической активности наночастиц фотокатализаторов, иммобилизованных в полимерную сетку гидрогеля, однако присутствует неопределенность в описании механизма данного явления [5]. Тем временем известно, что свойства полимерных композитов обусловлены главным образом поведением макромолекул в межфазной области, структурой поверхностного слоя полимера на границе раздела двух фаз [6]. Вероятно, что существенную роль в фотоиндуцируемых процессах на поверхности наночастиц фотокатализатора, иммобилизованных в полимерную матрицу, может играть структурная организация наночастиц в матрице, а также межфазное взаимодействие, оценка которого необходима для комплексного понимания физико-химических процессов, происходящих на границе раздела фаз в полимерном композите.

### Цели и задачи исследования

Настоящая работа направлена на исследование фотокаталитической активности полимерно-коллоидных систем на основе наночастиц оксидов металлов, полученных методами электрического взрыва проволоки (ЭВП) и лазерного испарения (ЛИ), и выявление физико-химических параметров, влияющих на ее величину.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование процессов дезагрегирования и стабилизации водных суспензий наночастиц оксидов металлов, полученных методами высокоэнергетического физического диспергирования.
2. Установление взаимосвязи между фазовым составом наночастиц оксидов металлов, полученных методами высокоэнергетического физического диспергирования, и величиной их фотокаталитической активности.
3. Исследование влияния ультразвуковой обработки водных суспензий наночастиц оксидов металлов на величину их фотокаталитической активности.
4. Синтез и исследование композитных гидрогелей полиакриламид/ $\text{TiO}_2$ . Термохимическое исследование межфазного взаимодействия между макромолекулами полиакриламида и поверхностью наночастиц  $\text{TiO}_2$ .
5. Исследование фотокаталитической активности композитных гидрогелей на основе полиакриламида, наполненных наночастицами  $\text{TiO}_2$ .

### Научная новизна

1. Впервые исследована фотокаталитическая активность наночастиц  $\text{TiO}_2$ , полученных методами высокоэнергетического физического диспергирования, как в виде водных суспензий, так и иммобилизованных в гидрогель полиакриламида.
2. Впервые исследовано влияние наличия поверхностно-активного вещества, а также ультразвуковой обработки на размер агрегатов и дзета-потенциал фотокаталитически активных частиц оксидов металлов, полученных методами высокоэнергетического физического диспергирования.
3. Впервые методом микрокалориметрии измерена энтальпия адсорбции молекул ПАВ (SDBS) на гидрофильной поверхности оксидов металлов в водной среде.
4. Впервые исследовано влияние ПАВ на величину фотокаталитической активности наночастиц оксидов металлов как в виде индивидуальных наночастиц, так и иммобилизованных в гидрогель полиакриламида.
5. Впервые исследовано межфазное взаимодействие в полимерном композите полиакриламид/ $\text{TiO}_2$ , его влияние на фотокаталитическую активность наночастиц  $\text{TiO}_2$ , иммобилизованных в полимерной матрице полиакриламида.
6. Впервые охарактеризована диффузионная составляющая процесса фотокаталитического разложения модельного красителя метилового оранжевого в объеме полимерного гидрогеля полиакриламид/ $\text{TiO}_2$  при УФ-облучении.

### Теоретическая и практическая значимость работы

1. Исследование энергетики взаимодействия молекул анионного ПАВ с гидрофильной поверхностью наночастиц оксидов металлов в водной среде проясняет движущую силу, механизм адсорбции молекул анионного ПАВ на наночастицах оксидов металлов из водного раствора.
2. Изучение фотокаталитической активности (ФА) наночастиц оксидов металлов, полученных альтернативными методами, существенно расширяет круг объектов исследования, дает новые зависимости ФА от физико-химических параметров фотокатализаторов, что в итоге поможет однозначно установить факторы, влияющие на величину ФА оксидов металлов.
3. Исследование межфазного взаимодействия в полимерных композитах с наночастицами  $\text{TiO}_2$  способствует пониманию механизма ФА наночастиц  $\text{TiO}_2$ , иммобилизованных в полимерную сетку гидрогеля полиакриламида.
4. Полученные значения коэффициентов диффузии молекул модельного красителя метилового оранжевого в объеме полимерного композита полиакриламид/ $\text{TiO}_2$  с различной степенью наполнения могут лечь в основу разработки адсорбционно-диффузионной модели ФА композитных гидрогелей.
5. Полученные в ходе работы результаты могут быть применены для создания технологии очистки воды от загрязнителей органической природы под воздействием солнечного/искусственного светового потока в присутствии наночастиц  $\text{TiO}_2$ , иммобилизованных в полимерную сетку гидрогеля полиакриламида.

### Методология и методы научного исследования

Удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) порошков оксидов металлов была определена методом БЭТ по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3020. Электронно-микроскопические микрофотографии наночастиц были получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM 2100, а также на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Karl-Zeiss LEO 982.

Фазовый состав частиц был охарактеризован методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 Discover в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка выполнена с использованием программы TOPAS 2.1 с ритвельдовским уточнением параметров.

Коллоидные системы оксидов металлов в виде водных суспензий были получены диспергированием порошков в дистиллированной воде механическим встряхиванием, также дополнительно применялась ультразвуковая обработка (УЗО).

Распределение частиц оксидов металлов по размерам, а также их электрокинетический потенциал (дзета-потенциал) в водных суспензиях определяли с помощью универсального анализатора Brookhaven Zeta Plus методом динамического рассеяния света и методом электрофоретического рассеяния света, соответственно.

Адсорбцию ПАВ из водного раствора на частицах оксидов металлов определяли методом спектрофотометрии при помощи двухлучевого спектрофотометра Helios  $\alpha$ . Энтальпию взаимодействия наночастиц оксидов металлов с молекулами ПАВ в водной среде измеряли методом изотермической микрокалориметрии на 3D-калориметре Setaram C80 с использованием переворотных ячеек, в которых проводили смешение водной суспензии наночастиц и водного раствора ПАВ заданной концентрации.

Эффективную ширину запрещенной зоны (ШЗЗ) оксидов металлов определяли оптическим методом на основании спектров диффузного отражения в области 190-1400 нм, которые были получены на спектрофотометре Shimadzu UV-2600 с приставкой «интегрирующая сфера» (ЦКП «Синтез и анализ органических соединений» Института органического синтеза УрО РАН).

Фотокаталитическую активность (ФА) наночастиц оксидов металлов как в виде водной суспензии частиц, так и в виде иммобилизованных в гидрогель частиц оценивали по обесцвечиванию органического красителя метилового оранжевого (МО) в водной среде при УФ-облучении. Для количественного определения концентрации МО в водном растворе использовали двухлучевой спектрофотометр Helios  $\alpha$ . Метод спектрофотометрии также применяли для определения коэффициентов диффузии молекул красителя МО в объеме композитного гидрогеля ПАА/TiO<sub>2</sub>.

Для определения физико-химических характеристик водного раствора поверхностно-активного вещества (ПАВ) додецилбензосульфата натрия (SDBS) использовали метод измерения поверхностного натяжения с помощью метода максимального давления проскока пузырька.

Композитные гидрогели полиакриламид/TiO<sub>2</sub> синтезировали при комнатной температуре методом радикальной полимеризации акриламида в водном растворе со сшивающим агентом N,N-метилendiакриламид. С целью наполнения гидрогелей использовали суспензии TiO<sub>2</sub> различной концентрации. В качестве инициатора полимеризации применяли персульфат аммония, ускорителем полимеризации служил N,N,N',N'-тетраметил метилendiамин. Степень набухания гидрогелей рассчитывали весовым методом.

Энтальпия межфазного взаимодействия между макромолекулами полиакриламида и поверхностью наночастиц TiO<sub>2</sub> в композите была измерена методом микрокалориметрии Кальве с применением термохимического цикла на модельных композитах полиакриламид/TiO<sub>2</sub>.

#### Положения, выносимые на защиту

1. Движущей силой процесса адсорбции ПАВ додецилбензосульфата натрия (SDBS) на поверхности наночастиц оксидов алюминия и железа в водной среде является увеличение энтропии системы за счет дегидратации молекул ПАВ.

2. Экстремальный характер зависимости величины фотокаталитической активности (ФА) отожженных при 400-1000 °С наночастиц TiO<sub>2</sub>-ЛИ-1 и TiO<sub>2</sub>-ЭВП от величины их удельной поверхности обусловлен разнонаправленным влиянием величины удельной поверхности на величину ФА.
3. Увеличение величины ФА наночастиц TiO<sub>2</sub>-ЛИ-1 и TiO<sub>2</sub>-ЭВП в водных суспензиях под влиянием ультразвуковой обработки (УЗО) связано с процессом дезагрегирования, которое приводит к увеличению поверхности, участвующей в фотокатализе. При этом УЗО увеличивает величину ФА в той же степени, что и отжиг наночастиц при повышенной температуре.
4. Поверхность наночастиц TiO<sub>2</sub>, иммобилизованных в объем гидрогеля ПАА, открыта для адсорбции молекул метилового оранжевого (МО) из водного раствора из-за отсутствия межфазного взаимодействия цепей полимера с ней, что делает возможным протекание реакции фотокаталитического разложения молекул МО на поверхности наночастиц TiO<sub>2</sub>.
5. Реакция фотокаталитического разложения молекул МО на поверхности наночастиц TiO<sub>2</sub>, иммобилизованных в гидрогель ПАА, происходит в диффузионном режиме, что обуславливает «затормаживание» процесса проникновения, диффузии молекул МО к поверхности наночастиц через объем гидрогеля по сравнению с диффузией молекул МО в водном растворе к поверхности индивидуальных наночастиц суспензии. Так, в случае наночастиц TiO<sub>2</sub>-P25 скорость фотокаталитического разложения МО на поверхности наночастиц превышает скорость диффузии молекул МО в объеме гидрогеля - диффузия является лимитирующей стадией процесса. В случае же менее фотокаталитически активных наночастиц TiO<sub>2</sub>-ЭВП скорость фотокаталитического разложения МО на поверхности наночастиц сопоставима или даже ниже скорости диффузии МО к поверхности наночастиц через объем гидрогеля. В связи с этим не наблюдается влияния присутствия полимерной сетки гидрогеля ПАА на величину ФА наночастиц TiO<sub>2</sub>-ЭВП.
6. Фотокаталитическая активность иммобилизованных наночастиц TiO<sub>2</sub> не ограничивается объемом композитного гидрогеля ПАА/TiO<sub>2</sub>, а охватывает весь объем водного раствора красителя МО, в который помещен композитный гидрогель ПАА/ TiO<sub>2</sub>, за счет процессов диффузии молекул красителя МО внутрь гидрогеля из раствора с их последующим фотокаталитическим разложением на поверхности наночастиц TiO<sub>2</sub>.

#### Личный вклад автора

Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Обсуждение полученных результатов и написание статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ. Ряд исследований выполнен совместно с Мурзакаевым А.М. (Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург) и Галясом А.Г. (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург).

#### Достоверность и апробация результатов работы

Достоверность результатов работы определяется комплексным подходом к выбору методов исследования; всесторонним анализом полученных теоретических и экспериментальных результатов; апробацией работы на международных и российских конференциях, публикациями в рецензируемых журналах. Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: XXIII, XXIV, XXVI и XXVIII Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, Россия, 2013, 2014, 2016 и 2018; I научно-технической конференции аспирантов и магистров ведущих вузов России «Химия в федеральных университетах», Екатеринбург, Россия, 2013; XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах.

От эффектов в растворах к новым материалам», Иваново, Россия, 2015; XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Екатеринбург, Россия, 2016; XX Международной научно-технической конференции «Современные проблемы экологии», Тула, Россия, 2018.

### Публикации

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах и 8 тезисов докладов международных и всероссийских конференций.

### Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 139 страницах, работа содержит 13 таблиц, 86 рисунков, список литературы - 149 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, отражена ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также методология и методы исследования. Перечислены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** проведен обзор и анализ литературных данных по теме исследования. Глава состоит из четырех разделов. Первый раздел содержит критический анализ явления фотокаталитической активности наночастиц оксидов металлов, включая историю открытия данного явления. Во втором разделе проанализированы закономерности фотокаталитической активности наночастиц оксидов металлов, иммобилизованных в матрицах различной природы. Третий раздел содержит описание агрегативной устойчивости водных суспензий наночастиц оксидов металлов, а также ее влияния на величину ФА наночастиц. В четвертом разделе описаны особенности физико-химических свойств полимеров, наполненных наночастицами, а также представлены подходы для описания структуры и межфазного взаимодействия в полимерных нанокомпозитах.

**Вторая глава** посвящена характеристике объектов исследования, а также описанию методологии и методов научного исследования.

Из рисунка 1 видно, что наночастицы, полученные методами лазерного испарения и электрического взрыва проволоки ( $\text{TiO}_2$ -ЛИ-1,  $\text{TiO}_2$ -ЭВП и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) имеют форму близкую к сферической. Частицы коммерческих порошков ( $\text{TiO}_2$ -P25 и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -IAM) имеют вытянутую неправильную форму, отличающуюся от сферической, при этом частицы являются частично сросшимися, агломерированными. В свою очередь, наночастицы, полученные методами физического диспергирования, изолированы друг от друга.

В таблице 1 приведены характеристики образцов порошков оксидов металлов. Образцы  $\text{TiO}_2$ -ЛИ различных партий под номера от 1 до 6 были получены методом лазерного испарения (ЛИ), а образцы  $\text{TiO}_2$ -ЭВП и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) в Институте электрофизики УрО РАН. В качестве образцов сравнения использовали два коммерческих порошка диоксида титана: марки «AEROXIDE P25» ( $\text{TiO}_2$ -P25) производства Evonik (Германия) и « $\text{TiO}_2$ -ХРС» производства Химреактивснаб (Россия), а также коммерческий оксид алюминия производства Inframat Advanced Materials (США), который был получен плазмохимическим методом ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -IAM).



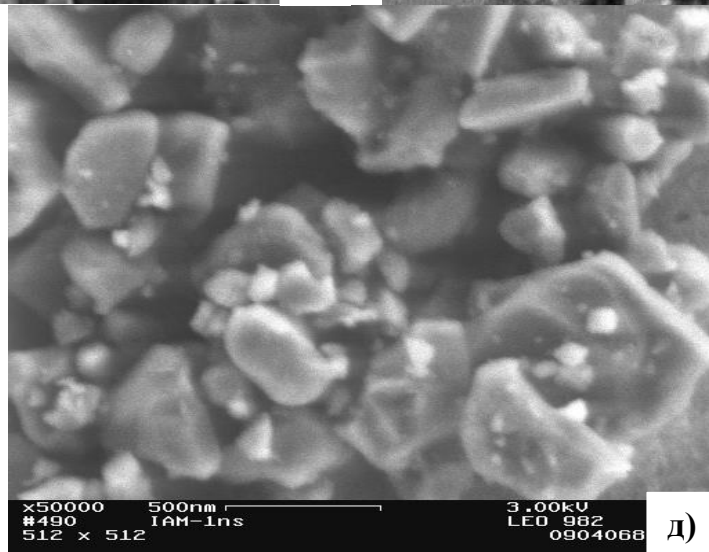
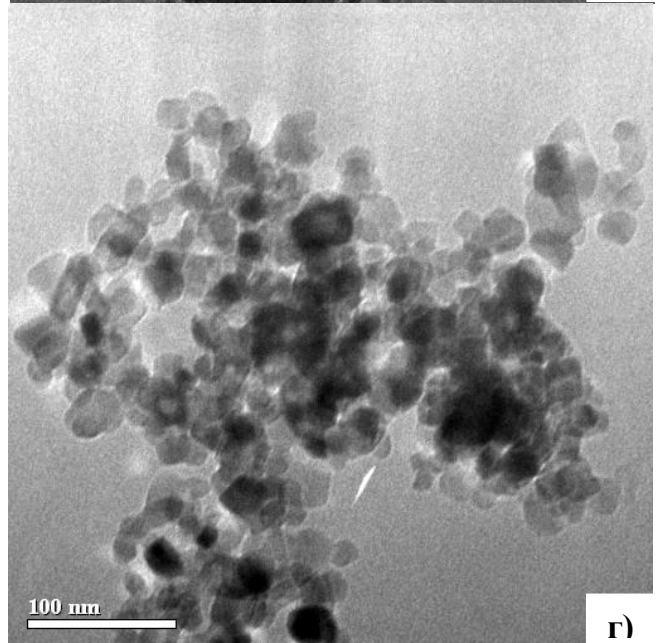
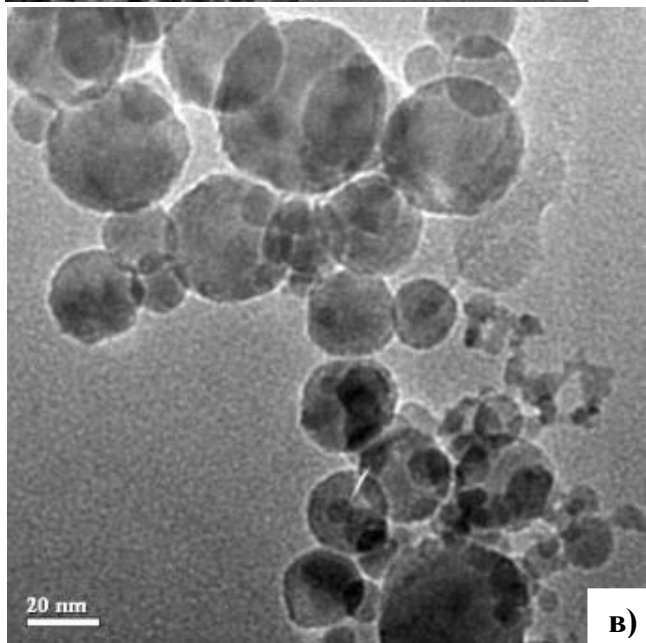
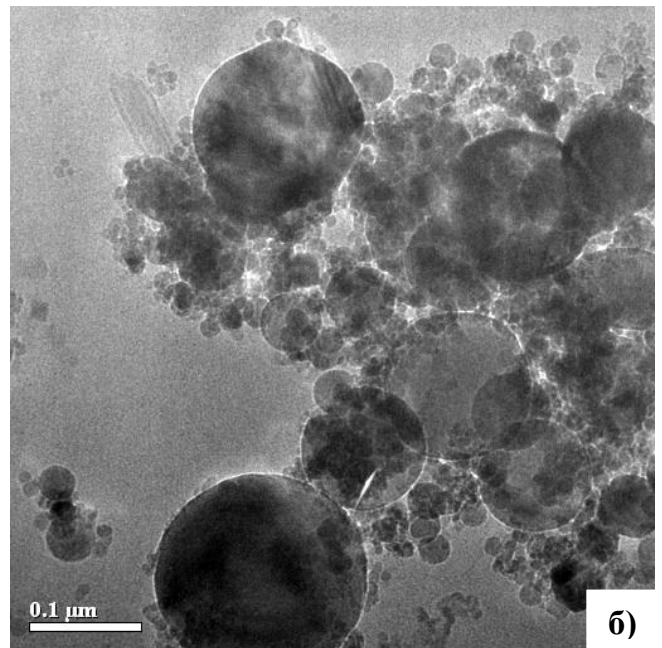
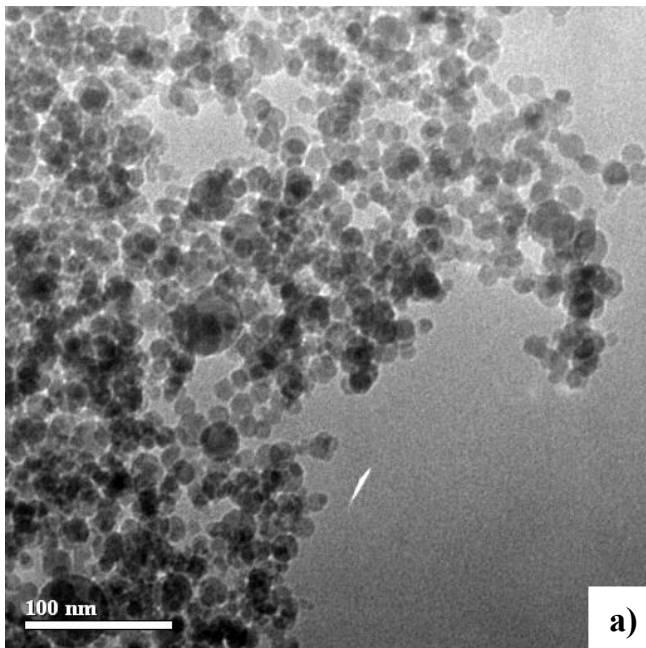


Рисунок 1 – Электронные микрофотографии порошков  $\text{TiO}_2$ -ЛИ-1 (а),  $\text{TiO}_2$ -ЭВП (б),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (в),  $\text{TiO}_2$ -P25 (г) (ПЭМ, JEOL JEM 2100) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -IAM (д) (СЭМ, Karl-Zeiss LEO 982)

Таблица 1 – Характеристика порошков оксидов металлов

Образец	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$d_{БЭТ}$ , нм*	Мощность излучения лазера, Вт**	Длительность импульса, мксек**	Давление в рабочей камере, мм рт. ст.**	Фазовый состав***
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - IAM	3,9	9	169	-	-	-	100 мас.% фазы $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6	20	65	-	-	-	90 мас.% фазы магнетита, 10 мас.% фазы гематита
TiO <sub>2</sub> - ХРС	4,3	12	123	-	-	-	100 мас.% P
TiO <sub>2</sub> - ЛИ-1	4,1	93	16	430	100	752	4 мас.% P / 31 мас.% A / 52 мас.% Б / 13 мас.% М
TiO <sub>2</sub> - ЛИ-2	4,1	92	16	304	100	752	7 мас.% P / 30 мас.% A / 45 мас.% Б / 18 мас.% М
TiO <sub>2</sub> - ЛИ-3	4,1	101	15	160	100	752	11 мас.% P / 29 мас.% A / 51 мас.% Б / 9 мас.% М
TiO <sub>2</sub> - ЛИ-4	4,1	96	15	160	100	552	23 мас.% P / 39 мас.% A / 26 мас.% Б / 12 мас.% М
TiO <sub>2</sub> - ЛИ-5	4,1	93	16	160	100	440	19 мас.% P / 34 мас.% A / 32 мас.% Б / 15 мас.% М
TiO <sub>2</sub> - ЛИ-6	4,2	116	12	88	60	440	13 мас.% P / 28 мас.% A / 9 мас.% Б / 50 мас.% М
TiO <sub>2</sub> - P25	3,9	45	34	-	-	-	12 мас.% P / 88 мас.% A
TiO <sub>2</sub> - ЭВП	4,0	47	32	-	-	-	28 мас.% P / 72 мас.% A

Примечание:

\*Средний размер частиц по методу БЭТ ( $d_{БЭТ}$ ) был рассчитан по формуле для частиц сферической формы:  $d_{БЭТ} = 6/\rho S_{уд}$ , где  $\rho$  – кристаллографическая плотность порошка

\*\* Параметры испарения мишени разных партий наночастиц TiO<sub>2</sub>-ЛИ

\*\*\* Для TiO<sub>2</sub>: P – фаза рутила, A – фаза анатаза, Б – фаза брукита, М – фаза Магнели Ti<sub>9</sub>O<sub>17</sub>

В третьей главе приведены результаты исследования агрегативной устойчивости водных суспензий оксидов металлов и их стабилизации поверхностно-активными веществами.

Изученные нами наночастицы оксидов металлов в водной среде склонны к агрегированию. Так для образцов наночастиц TiO<sub>2</sub>-P25 и TiO<sub>2</sub>-ЭВП среднечисловой размер частиц в суспензии шире, чем в исходном порошке (см. рисунок 2). Аналогичная ситуация наблюдалась и для остальных исследованных нами образцов оксидов металлов: распределения частиц по размерам исходных порошков, полученных при графическом анализе электронных микрофотографий, и распределения частиц в водных суспензиях, полученные методом динамического рассеяния света, различались.

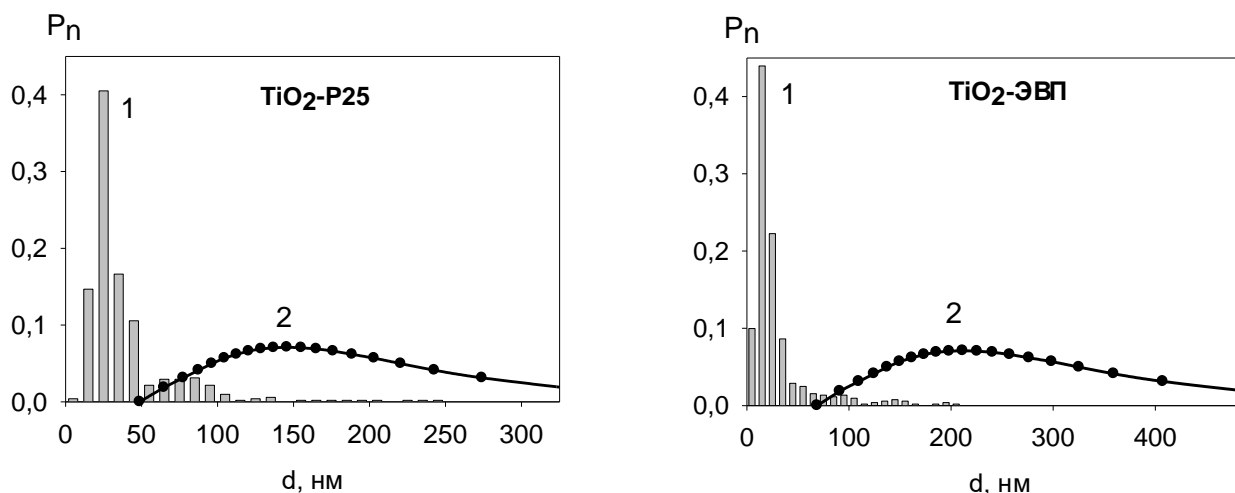


Рисунок 2 – Распределения частиц по размерам с учетом их числовой доли в исходных порошках (1) и водных суспензиях на их основе (2) для наночастиц  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  и  $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$  водных суспензий концентрации 10 г/л

С целью разрушения агрегатов наночастиц (деагрегирования) была применена ультразвуковая обработка (УЗО). Также было исследовано влияние на агрегативную устойчивость наличия в суспензии органического красителя метилового оранжевого (МО), используемого при характеристике ФА наночастиц оксидов металлов [7].

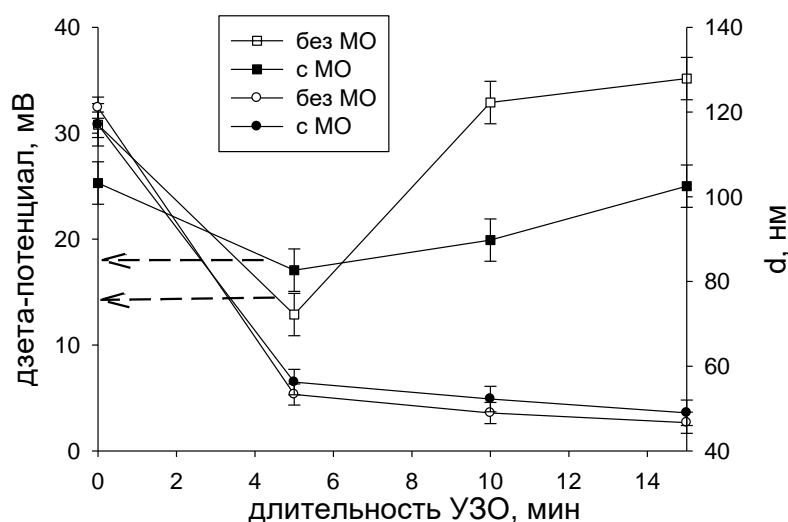


Рисунок 3 – Влияние длительности УЗО на дзета-потенциал и размер частиц  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  при наличии и отсутствии молекул МО в водной суспензии

Из рисунка 3 видно, что наличие молекул МО в суспензии снижает дзета-потенциал частиц  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , что вероятно связано с его адсорбцией на поверхности частиц. В свою очередь размер частиц  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  после УЗО в течение 15 минут снижается более чем в два раза (до 50 нм) независимо от наличия МО в системе.

Из рисунка 4 видно, что в случае наночастиц  $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$  наблюдается перезарядка поверхности, которая в отсутствии молекул МО в суспензии происходит быстрее – за 2 минуты УЗО. В целом, наличие МО снижает дзета-потенциал частиц  $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$ . При этом размер частиц без МО уменьшается в несколько раз, до 50 нм. В присутствии же молекул МО размер частиц также уменьшается, но не так значительно – с 250 до 175 нм. Таким образом, молекулы МО препятствуют дезагрегации частиц  $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$  при УЗО, выступают в роли стабилизатора агрегатов наночастиц  $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$ .

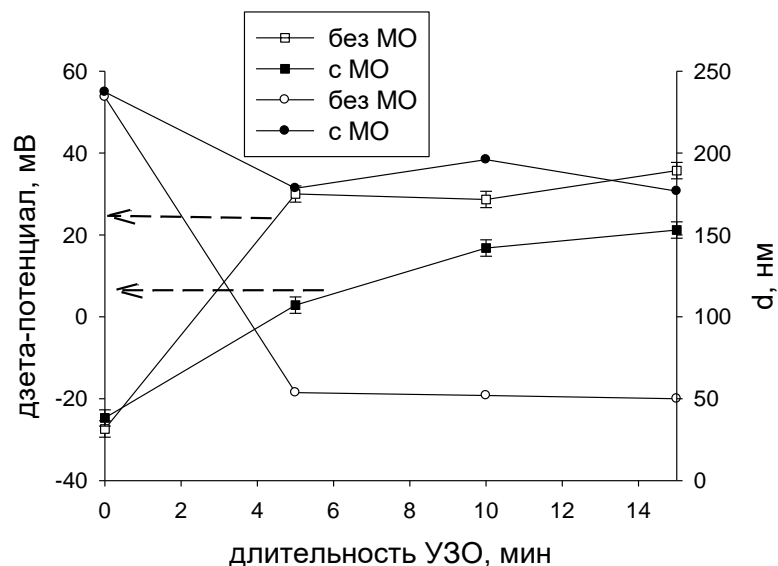


Рисунок 4 – Влияние длительности УЗО на дзета-потенциал и размер частиц  $\text{TiO}_2$ -ЭВП при наличии и отсутствии молекул МО в водной суспензии

С целью стабилизации дезагрегированных при помощи УЗО водных суспензий оксидов металлов было использовано поверхностно-активное вещество (ПАВ) додецилбензосульфат натрия (SDBS). На рисунке 5 представлены изотермы адсорбции SDBS из водного раствора на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ -ХРС.

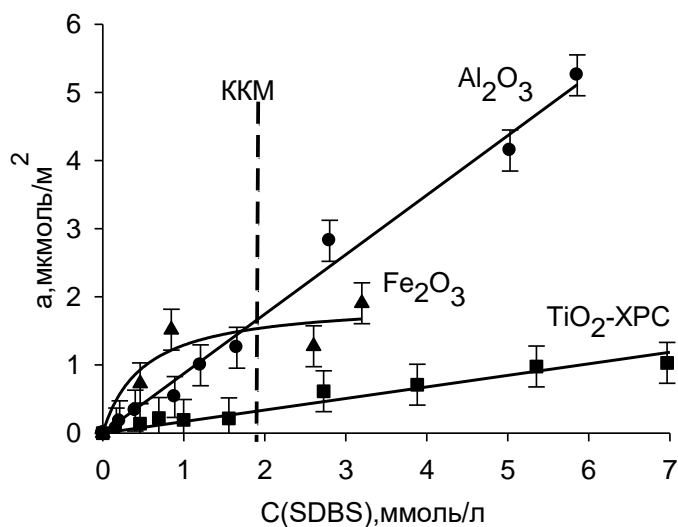


Рисунок 5 – Изотермы адсорбции SDBS на поверхности частиц оксидов металлов в водной среде. Штрихом обозначена ККМ SDBS.

Было установлено, что ПАВ снижает дзета-потенциал частиц оксидов металлов в водной среде (см. рисунок 6). Уменьшение значения дзета-потенциала при добавлении ПАВ свидетельствует о том, что движущей силой на начальном этапе адсорбции является кулоновское взаимодействие молекул анионного ПАВ с поверхностью оксидов металлов, несущей противоположный заряд. После компенсации заряда поверхности адсорбция носит сверхэквивалентный характер, что вероятно обусловлено поверхностным агрегированием (полумицеллообразованием) на гидрофильной поверхности посредством гидрофобных взаимодействий алкильных цепочек адсорбированных молекул ПАВ [8].

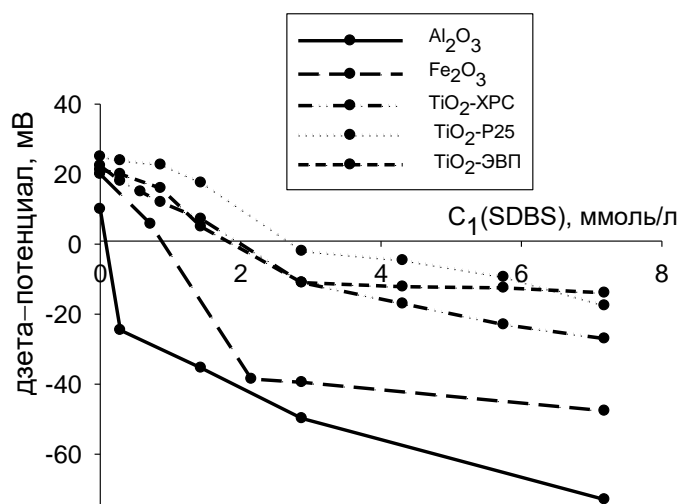


Рисунок 6 – Зависимость дзета-потенциала частиц оксидов металлов от исходной концентрации SDBS в водной суспензии

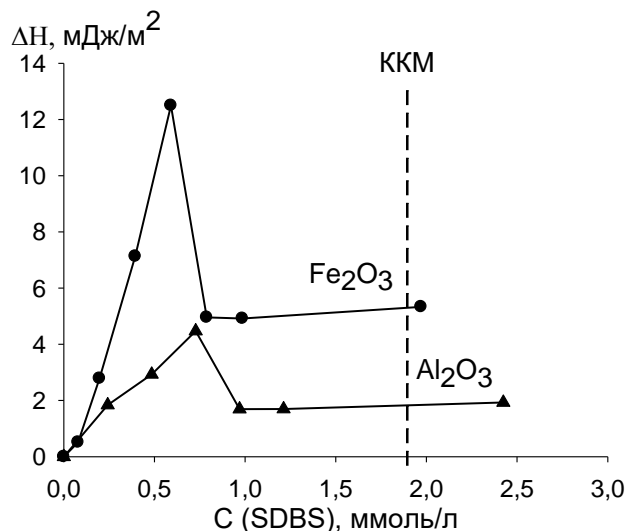


Рисунок 7 – Зависимость энтальпии взаимодействия молекул SDBS с поверхностью частиц  $Al_2O_3$  и  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  в водной среде от равновесной концентрации ПАВ

Для выявления механизма адсорбции ПАВ на гидрофильной поверхности оксидов металлов в водной среде были проведены микрокалориметрические исследования взаимодействия наночастиц  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  с молекулами SDBS. Из рисунка 7 видно, что адсорбция во всем диапазоне концентраций сопровождается эндотермическим эффектом. В этом случае самопроизвольность процесса адсорбции может быть вызвана только увеличением энтропии системы. Энтропия молекул ПАВ при адсорбции уменьшается, поскольку они теряют свою подвижность при связывании с поверхностью. Однако, учитывая, что молекулы ПАВ в водном растворе гидратированы, можно предположить, что при адсорбции ПАВ на гидрофильной поверхности оксидов металлов из водного раствора гидратные оболочки разрушаются, и молекулы воды высвобождаются, что приводит к увеличению энтропии системы при адсорбции ПАВ. Одновременно с этим разрушение гидратных оболочек вокруг молекул ПАВ обуславливает эндотермический эффект адсорбции. Положение максимума на графике (см. рисунок 7) соответствует так называемой критической концентрации полумицеллообразования (ККПМ) ПАВ на гидрофильной поверхности в водной среде, величина которой меньше ККМ приблизительно в три раза, что согласуется с литературными данными [8]. Таким образом, движущей силой процесса адсорбции SDBS на гидрофильной поверхности наночастиц оксидов алюминия и железа в водной среде является увеличение энтропии системы за счет дегидратации молекул ПАВ.

В четвертой главе приведены результаты исследования фотокаталитической активности наночастиц оксидов металлов и факторов, влияющих на ее величину.

На рисунке 8 представлены полученные значения фотокаталитической активности наночастиц, определяемые по обесцвечиванию органического красителя метилового оранжевого (МО) в водных суспензиях оксидов металлов концентрации 1 г/л при облучении лампой ДРТ-125 в течение 15 минут.

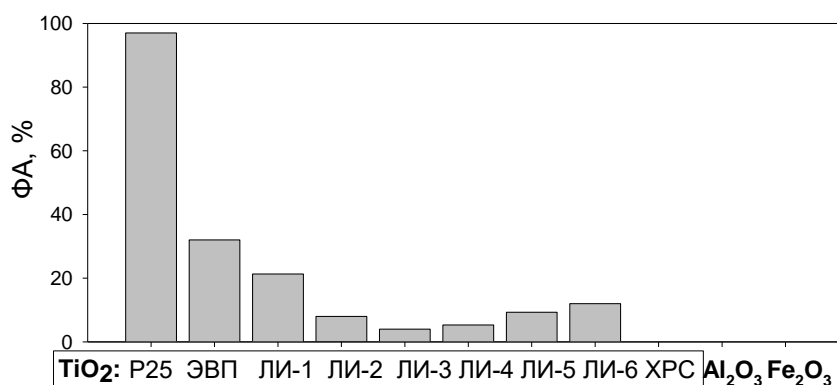


Рисунок 8 – Величина фотокаталитической активности оксидов металлов в водной суспензии 1 г/л при облучении лампой ДРТ-125 в течение 15 минут

Из рисунка 8 видно, что все образцы оксида титана за исключением образца TiO<sub>2</sub>-ХРС при УФ-облучении проявляют ФА. В свою очередь, оксиды алюминия и железа в данных условиях проведения эксперимента ее не проявляют. Наибольшая величина ФА (97 %) наблюдается у наночастиц эталонного порошка TiO<sub>2</sub>-P25. Из образцов наночастиц оксидов металлов, полученных методами высокоэнергетического физического диспергирования, наибольшей величиной ФА обладают наночастицы TiO<sub>2</sub>, полученные методом электрического взрыва проволоки (TiO<sub>2</sub>-ЭВП). При этом для наночастиц, полученных методом ЛИ, существенно большее значение ФА наблюдается для наночастиц партии №1 (TiO<sub>2</sub>-ЛИ-1), которые отличаются от наночастиц других партий тем, что были получены при максимальной мощности излучения лазера (см. таблицу 1).

Известно [9], что прогрев при высокой температуре (отжиг) увеличивает ФА наночастиц TiO<sub>2</sub>. Были проанализированы зависимости фазового состава, а также удельной поверхности от температуры отжига для двух образцов TiO<sub>2</sub>, полученных методами физического диспергирования: TiO<sub>2</sub>-ЭВП и TiO<sub>2</sub>-ЛИ-1.

На рисунке 9 представлена зависимость фазового состава и величины удельной поверхности от температуры отжига образца TiO<sub>2</sub>-ЭВП. Отжиг проводили в атмосфере воздуха в течение часа.

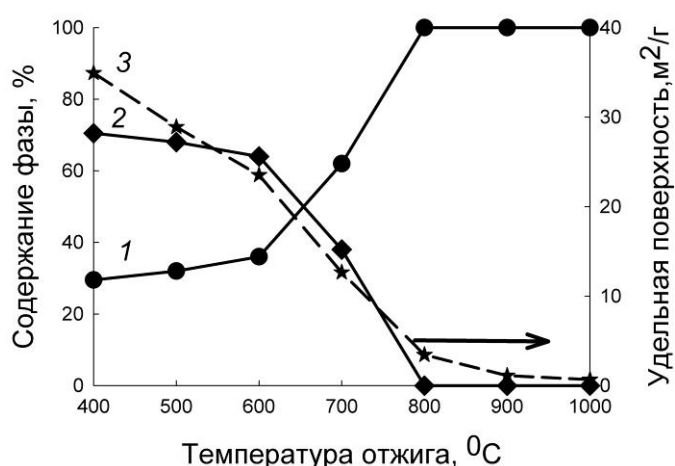


Рисунок 9 – Зависимость содержания фазы рутила (кривая 1), фазы анатаза (кривая 2) и величины удельной поверхности (кривая 3) от температуры отжига TiO<sub>2</sub>-ЭВП

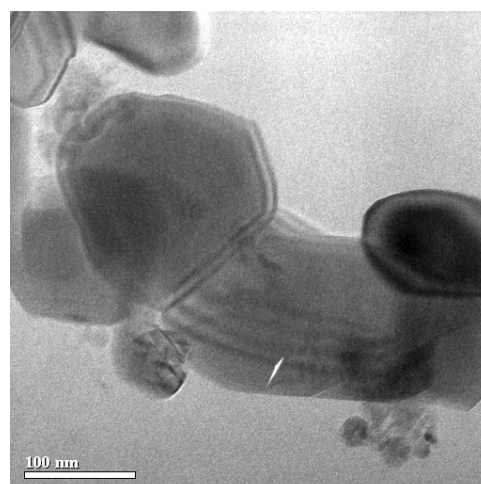


Рисунок 10 – Электронно-микроскопическая фотография наночастиц TiO<sub>2</sub>-ЭВП, отожженных при 800 °C (ПЭМ, JEOL JEM 2100)

Из рисунка 9 видно, что с увеличением температуры отжига содержание фазы анатаза в образце постепенно уменьшается, наблюдается переход в более стабильную фазу рутила, содержание которой увеличивается. При отжиге происходит монотонное уменьшение величины удельной поверхности наночастиц практически до нуля при 1000 °С. Вероятно, что фазовый переход «анатаз – рутил» сопровождается спеканием частиц, что приводит к увеличению их размера (см. рисунок 10).

При отжиге  $\text{TiO}_2$ -ЛИ-1, также как и в случае  $\text{TiO}_2$ -ЭВП, наблюдается нарастание содержания фазы рутила за счет трансформации менее стабильных фаз (см. рисунок 11). При 600 °С исчезает фаза субоксида  $\text{Ti}_9\text{O}_{17}$ , при 800 °С – фаза брукита. Вместе с тем, содержание фазы анатаза изменяется незначительно вплоть до температуры 900 °С. Более того, на диапазоне 600-700 °С наблюдается некоторое увеличение содержание фазы анатаза, что, по-видимому, обусловлено переходом фазы брукита в фазу анатаза.

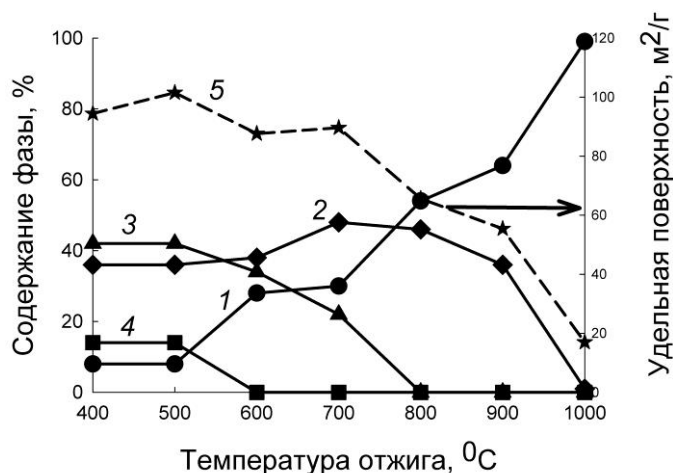


Рисунок 11– Зависимость содержания фазы рутила (кривая 1), фазы анатаза (кривая 2), фазы брукита (кривая 3), фазы субоксида  $\text{Ti}_9\text{O}_{17}$  (кривая 4) и величины удельной поверхности (кривая 5) от температуры отжига  $\text{TiO}_2$ -ЛИ-1

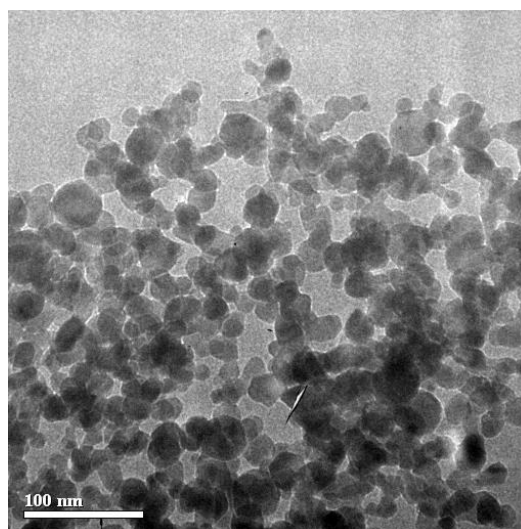


Рисунок 12 – Электронно-микроскопическая фотография наночастиц  $\text{TiO}_2$ -ЛИ-1, отожженных при 800 °С (ПЭМ, JEOL JEM 2100)

Для наночастиц  $\text{TiO}_2$ -ЛИ-1 с повышением температуры отжига величина удельной поверхности уменьшается, как и в случае  $\text{TiO}_2$ -ЭВП. Однако, в данном случае снижение происходит в меньшей степени, и при температуре 1000 °С величина удельной поверхности сохраняется на достаточно высоком уровне – около 20 м²/г. Таким образом в случае наночастиц  $\text{TiO}_2$ -ЛИ-1 также наблюдается спекание частиц при отжиге, увеличивающие их размер, но в меньшей степени, чем в случае  $\text{TiO}_2$ -ЭВП (см. рисунок 12).

Из рисунка 13 видно, что отжиг наночастиц  $\text{TiO}_2$ -ЭВП приводит к снижению их ФА с 32 до 4 % уже при 400 °С. В то же самое время, отжиг наночастиц  $\text{TiO}_2$ -ЛИ-1 благоприятно сказывается на величине их ФА. Вплоть до температуры отжига равной 800 °С их ФА возрастает более чем в 3 раза. При этом следует отметить, что это существенное возрастание совершенно непропорционально незначительному увеличению содержания фазы анатаза у  $\text{TiO}_2$ -ЛИ-1 при отжиге (см. рисунок 11).

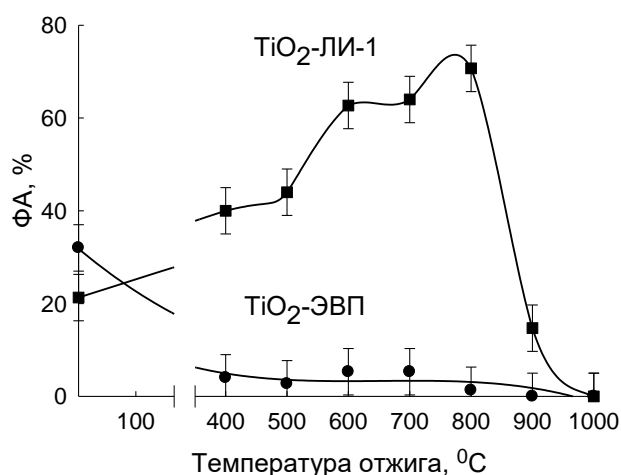


Рисунок 13 – Зависимость величины фотокаталитической активности наночастиц TiO<sub>2</sub>-ЭВП и TiO<sub>2</sub>-ЛИ-1 от температуры отжига (УФ-облучение ДРТ-125 в течение 15 минут)

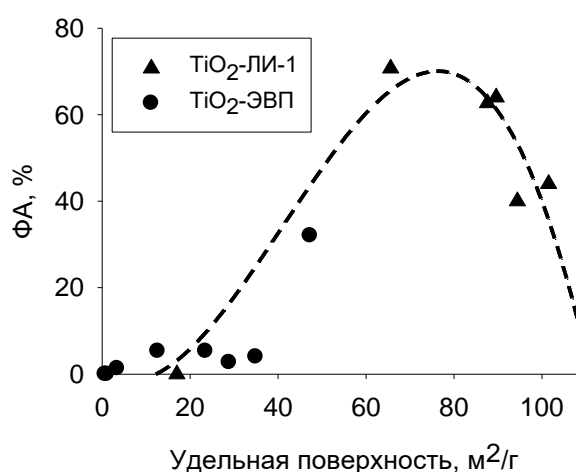


Рисунок 14 – Влияние величины удельной поверхности на величину ΦА TiO<sub>2</sub>-ЛИ-1 и TiO<sub>2</sub>-ЭВП, отожжённых при 400-1000 °С (УФ-облучение ДРТ-125 в течение 15 минут)

Учитывая, что фотокатализ является видом гетерогенного катализа, можно предположить, что величина удельной поверхности может также выступать в роли фактора, влияющего на величину ΦА [10]. На рисунке 14 представлено влияние величины удельной поверхности на ΦА наночастиц TiO<sub>2</sub>-ЛИ-1 и TiO<sub>2</sub>-ЭВП, отожжённых в диапазоне 400-1000 °С.

Из рисунка 14 видно, что зависимость величины ΦА от удельной поверхности наночастиц TiO<sub>2</sub>-ЛИ-1 и TiO<sub>2</sub>-ЭВП удовлетворительно описывается единой кривой, которая носит экстремальный характер. Оптимум ΦА наночастиц, полученных методами ЭВП и ЛИ, достигается при величине удельной поверхности 60 – 70 м²/г. Из общих принципов известно, что экстремальный характер зависимости обычно обусловлен разнонаправленным влиянием переменного параметра на измеряемую функцию. В данном случае - разнонаправленным влиянием удельной поверхности на величину ΦА. С одной стороны, поскольку величина ΦА характеризует гетерогенный катализ, увеличение поверхности катализатора увеличивает каталитическую активность. С другой стороны, при уменьшении размера частиц (что эквивалентно увеличению их удельной поверхности) повышается доля разупорядоченных слоев кристаллической решетки на поверхности частиц. Это не способствует образованию единой электронно-зонной структуры, что дестабилизирует фотоиндуцируемую электронно-дырочную пару, приводит к ее рекомбинации.

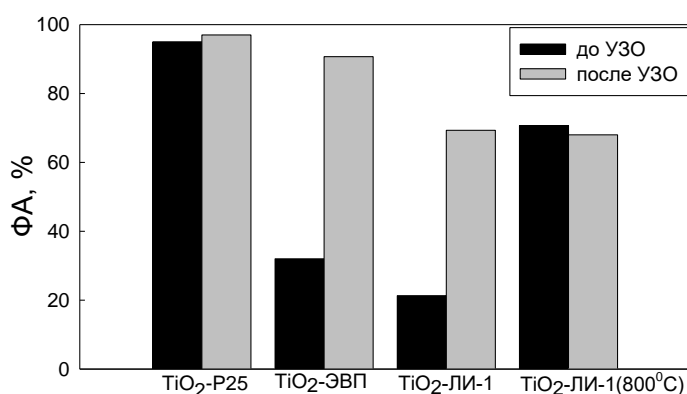


Рисунок 15 – Влияние предварительной ультразвуковой обработки водных суспензий в течение 15 минут на величину фотокаталитической активности наночастиц TiO<sub>2</sub> (УФ-облучение лампой ДРТ-125 в течение 15 минут)



Было исследовано влияние предварительной ультразвуковой обработки (УЗО) на величину ФА следующих образцов:  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$  и  $\text{TiO}_2\text{-ЛИ-1}$  двух видов (не отожжённого и отожженного при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ). Из рисунка 15 видно, что УЗО практически не влияет на величину ФА наночастиц  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  и  $\text{TiO}_2\text{-ЛИ-1}$  (отожжённого при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ). Однако, для образцов  $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$  и  $\text{TiO}_2\text{-ЛИ-1}$ , не прошедших термическую обработку в виде отжига, УЗО значительно повышает величину их ФА - возрастает более чем в три раза. При этом величина ФА наночастиц  $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$  достигает показателей эталонного образца сравнения  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ . Интересно отметить, что в случае наночастиц  $\text{TiO}_2\text{-ЛИ-1}$  влияние на величину ФА ультразвуковой обработки и отжига при повышенной температуре ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) является примерно равнозначными между собой.

Фазовый состав наночастиц, подвергшихся УЗО, был проанализирован методом РФА. В результате не было обнаружено изменений в фазовом составе наночастиц после УЗО. Учитывая тот факт, что метод РФА несет информацию о кристаллической решетке в объеме частиц, можно предположить, что существенное изменение величины ФА наночастиц после УЗО суспензий обусловлено, скорее всего, процессами на уровне кристаллической структуры наночастиц в поверхностном слое. Кроме того увеличение ФА наночастиц  $\text{TiO}_2\text{-ЛИ-1}$  и  $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$  под влиянием УЗО возможно связано с дезагрегированием частиц в суспензии, которое приводит к увеличению поверхности, участвующей в фотокатализе. Для нанопорошков, получаемых методами высокоэнергетического физического диспергирования, характерно наличие большого числа мелких аморфизированных частиц с размерами менее 5 нм. Мелкие наночастицы обладают активной поверхностью с высокой свободной энергией и склонны к адсорбции на более крупных частицах. Как было показано выше, повышенные значения удельной поверхности, которые характерны для мелких частиц, неблагоприятны для ФА. То есть, мелкие аморфизированные частицы практически не проявляют ФА, поэтому, адсорбируясь на поверхности более крупных частиц, они блокируют поверхность последних и снижают их ФА. При использовании УЗО происходит дезагрегирование и поверхность крупных частиц освобождается.

Кроме того, можно предположить, что в процессе УЗО происходит растворение аморфной фракции и рекристаллизация  $\text{TiO}_2$  на поверхности более крупных частиц. Этот процесс аналогичен спеканию, но происходит в жидкой фазе при более мягких условиях. В пользу такой возможности свидетельствует близость величин ФА наночастиц  $\text{TiO}_2\text{-ЛИ-1}$ , отожженных при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  и наночастиц  $\text{TiO}_2\text{-ЛИ-1}$ , прошедших УЗО. В образцах порошков  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  и  $\text{TiO}_2\text{-ЛИ-1}$ , отожженного при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , мелкая аморфизированная фракция отсутствует, и для них прямого влияния УЗО на величину ФА не наблюдается.

**В пятой главе** представлены результаты исследования фотокаталитической активности композитных гидрогелей полиакриламида с наночастицами  $\text{TiO}_2$ .

Равновесная степень набухания ( $\alpha$ ) синтезированных композитных гидрогелей ПАА/ $\text{TiO}_2$  в пределах погрешности измерений совпадала с равновесной степенью набухания ненаполненного гидрогеля ПАА и составляла величину  $14 \pm 0,5$ . Определение величины  $\alpha$  сетчатых полимеров позволяет оценить степень сшивки цепей полимера [11]. Вычисленное среднее значение расстояния между узлами сшивки составило величину 4 нм, что на порядок меньше, чем средний диаметр наночастиц  $\text{TiO}_2$  (см. таблицу 1).

Для изучения межфазного взаимодействия между поверхностью наночастиц  $\text{TiO}_2$  и полимерными цепями полиакриламида (ПАА) в композите был применен метод микрокалориметрии. Взаимодействие между поверхностью наночастиц и сеткой ПАА можно представить следующим уравнением:  $\text{ПАА} + \text{TiO}_2 = \text{ПАА/TiO}_2 + \Delta H_m$ . Прямое измерение значения энтальпии смешения компонентов композита ( $\Delta H_m$ ) невозможно, поэтому был использован термохимический цикл, состоящий из следующих процессов:

- 1) ПAA + H<sub>2</sub>O (избыток) = разбавленный водный раствор ПAA + ΔH<sub>1</sub>
- 2) TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (избыток) = водная суспензия TiO<sub>2</sub> + ΔH<sub>2</sub>
- 3) ПAA/TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (избыток) = водный раствор ПAA с наночастицами TiO<sub>2</sub> + ΔH<sub>3</sub>
- 4) водн. р-р ПAA + водн. суспензия TiO<sub>2</sub> = водн. р-р ПAA с наночастицами TiO<sub>2</sub> + ΔH<sub>4</sub>

Используя закон Гесса, можно записать:

$$\Delta H_m = \omega_{\text{ПAA}}\Delta H_1 + \omega_{\text{TiO}_2}\Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4, \quad (1)$$

где  $\omega_{\text{ПAA}}$ ,  $\omega_{\text{TiO}_2}$  – массовые доли ПAA и TiO<sub>2</sub> в композите, соответственно.

На рисунке 16 представлена зависимость полученной экспериментально величины энтальпии растворения композитов (ΔH<sub>3</sub>) от массовой доли наночастиц TiO<sub>2</sub> в композите. Видно, что значение ΔH<sub>3</sub> отрицательно для обоих образцов наночастиц TiO<sub>2</sub>. На основании полученных экспериментальных данных по уравнению (1) были вычислены значения ΔH<sub>m</sub> (см. рисунок 16).

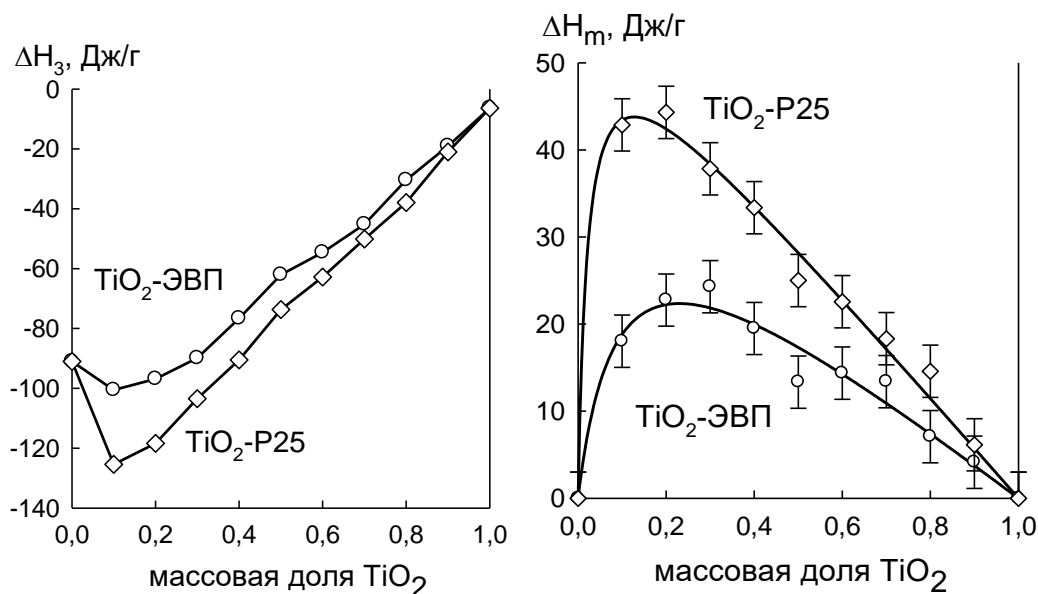


Рисунок 16 – Зависимость энтальпии растворения композитов ΔH<sub>3</sub> (слева) и энтальпии смешения композитов ΔH<sub>m</sub> (справа) от массовой доли наночастиц TiO<sub>2</sub>-P25 и TiO<sub>2</sub>-ЭВП в композите полиакриламид/TiO<sub>2</sub>

Полученные концентрационные зависимости энтальпии смешения ΔH<sub>m</sub> композитов ПAA/TiO<sub>2</sub> позволяют оценить величину энтальпии адгезии полимерных цепей ПAA на поверхности наночастиц TiO<sub>2</sub> в насыщенных адсорбционных слоях. Для этого мы использовали модель [12], согласно которой вклад адгезионных взаимодействий на межфазной границе между полимером и наполнителем, рассчитанный на 1 г композиции можно представить следующим уравнением:

$$\Delta H_m = \Delta H_{\text{адг}} \omega_{\text{нан}} S_{\text{уд}} = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{\omega_{\text{нан}} (1 - \omega_{\text{нан}}) S_{\text{уд}}}{1 - \omega_{\text{нан}} + K S_{\text{уд}} \omega_{\text{нан}}} = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{\omega_{\text{нан}} \omega_{\text{пол}} S_{\text{уд}}}{\omega_{\text{пол}} + \omega_{\text{нан}} K S_{\text{уд}}}, \quad (2)$$

где  $\omega_{\text{нан}}$  – массовая доля наполнителя,  $\omega_{\text{пол}}$  – массовая доля полимера в композите,  $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность наполнителя,  $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$  – энтальпия адгезии в насыщенном адсорбционном слое на поверхности частиц,  $K$  – эффективная константа адсорбции.

Согласно данному уравнению параметры, характеризующие адгезию полимерных звеньев на поверхности наполнителя ( $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$  и  $K$ ), могут быть рассчитаны из нелинейного фитинга экспериментальных зависимостей ΔH<sub>m</sub> от степени наполнения композита. Линии на рисунке 16 отвечают данному фитингу, а соответствующие значения параметров приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры межфазного взаимодействия полимерных звеньев полиакриламида с поверхностью наночастиц  $\text{TiO}_2$

Образец $\text{TiO}_2$	$\Delta N_{\text{адг}}^\infty$ , Дж/м <sup>2</sup>	K, г/м <sup>2</sup>
$\text{TiO}_2$ -P25	56.9	0.99
$\text{TiO}_2$ -ЭВП	9.0	0.24

Из таблицы 2 видно, что величина  $\Delta N_{\text{адг}}^\infty$  для обоих образцов положительна, то есть полимерная сетка гидрогеля ПАА не взаимодействует с поверхностью наночастиц данных образцов  $\text{TiO}_2$ . Можно предположить, что наночастицы иммобилизованы в полимерной сетке гидрогеля за счет пространственных ограничений, но не за счет адгезии цепей полимера на поверхности наночастиц. Это делает возможным проникновение растворенных в воде веществ к поверхности наночастиц, иммобилизованных в объем гидрогеля, с их последующим фотокаталитическим разложением при УФ-облучении.

Из рисунка 17 видно, что независимо от наличия иммобилизирующей матрицы наблюдается уменьшение концентрации МО в присутствии наночастиц  $\text{TiO}_2$  при УФ облучении. Это говорит о том, что наночастицы  $\text{TiO}_2$  проявляют ФА не только в виде индивидуальных наночастиц суспензии, но и будучи заключенными в полимерную сетку гидрогеля ПАА. На основании сопоставления ФА индивидуальных наночастиц  $\text{TiO}_2$  суспензии и ФА наночастиц  $\text{TiO}_2$ , иммобилизованных в гидрогель, можно констатировать что наличие полимерной сетки гидрогеля в различной степени сказывается на величине ФА наночастиц  $\text{TiO}_2$ . Так в случае наночастиц  $\text{TiO}_2$ -P25 полимерная сетка гидрогеля ПАА уменьшает величину их ФА, что согласуется с данными работы [5]; в случае же наночастиц  $\text{TiO}_2$ -ЭВП наличие гидрогелевой матрицы практически не сказывается на величине их ФА.

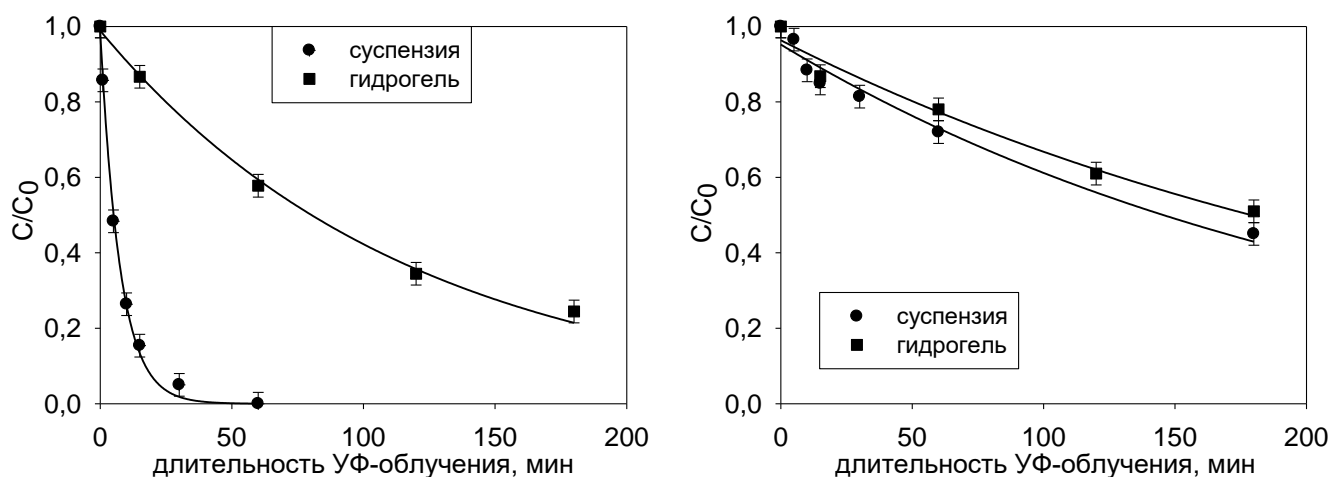


Рисунок 17 – Зависимость относительной концентрации красителя МО в водном растворе от длительности УФ-облучения лампой LED365 в присутствии индивидуальных наночастиц, а также иммобилизованных в гидрогель полиакриламида наночастиц  $\text{TiO}_2$ -P25 (слева) и  $\text{TiO}_2$ -ЭВП (справа)

Полученные кинетические зависимости были обработаны уравнением для реакций псевдо-первого порядка, вычислены значения эффективных констант (k) скорости обесцвечивания водного раствора МО в присутствии наночастиц  $\text{TiO}_2$  при УФ-облучении [7]. Из таблицы 3 видно, что в случае наночастиц  $\text{TiO}_2$ -ЭВП значения эффективных констант k практически не зависят от наличия полимерной матрицы. В случае же  $\text{TiO}_2$ -P25 иммобилизация наночастиц в матрице ПАА снижает значение k на порядок.

Таблица 3 – Эффективные константы  $k$  ( $\text{мин}^{-1}$ ) скорости фотокаталитического разложения молекул МО в водной среде при УФ-облучении на поверхности индивидуальных наночастиц  $\text{TiO}_2$  суспензии и наночастиц  $\text{TiO}_2$ , иммобилизованных в гидрогель ПАА

Образец $\text{TiO}_2$	Индивидуальные наночастицы суспензии	Иммобилизованные в гидрогель ПАА наночастицы
$\text{TiO}_2$ -P25	$108,1 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{TiO}_2$ -ЭВП	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$

На рисунке 18 представлены графики зависимости относительного изменения концентрации красителя МО в водном растворе при УФ-облучении лампой LED365 в течение 180 минут в присутствии гидрогелей с различной степенью наполнения наночастицами  $\text{TiO}_2$ -P25 и  $\text{TiO}_2$ -ЭВП. Видно, что в обоих случаях композитные гидрогели ПАА/ $\text{TiO}_2$  проявляют ФА, величина которой достигает насыщения при степени наполнения гидрогелей равной 0,2 мас.%.

Процесс фотокаталитического разложения молекул МО в присутствии композитных гидрогелей ПАА/ $\text{TiO}_2$  включает процесс диффузии молекул МО из водного раствора к поверхности наночастиц через среду гидрогеля. Известно, что процесс диффузии вещества в какой-либо среде при заданной температуре характеризуется коэффициентом диффузии  $D$ . По методике [13] были рассчитаны коэффициенты диффузии молекул МО в объеме композитных гидрогелей ПАА/ $\text{TiO}_2$ . Установлено, что полученные значения коэффициентов диффузии  $D$  не зависят как от степени наполнения, так и от типа наночастиц  $\text{TiO}_2$  и имеют порядок величины  $10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ .

С целью установления механизма фотокаталитического разложения молекул красителя МО в композитном гидрогеле ПАА/ $\text{TiO}_2$  были проведены спектрофотометрические измерения *in situ* концентрации красителя МО в водном растворе в присутствии композитного гидрогеля ПАА/ $\text{TiO}_2$ -P25 со степенью наполнения 0,25 мас.%. при УФ-облучении. Измерения проводились непосредственно в кювете спектрофотометра и состояли из нескольких этапов, участки на графике описывают данные этапы: «Д<sub>1</sub>», «Р<sub>1</sub>», «Д<sub>2</sub>», «Р<sub>2</sub>», «Д<sub>3</sub>» (см. рисунок 19). Участок «Д<sub>1</sub>» описывает изменение оптической плотности водного раствора МО после помещения в него образца гидрогеля. Участок «Р<sub>1</sub>» - во время УФ-облучения системы в течение 15 мин. После УФ-облучения спектрофотометрические измерения продолжались (участок «Д<sub>2</sub>») вплоть до участка «Р<sub>2</sub>», где вновь проводилось УФ-облучение системы, но уже более длительное время: 45 минут (3 цикла по 15 минут каждый). После УФ-облучения измерение оптической плотности раствора МО продолжалось, результаты которого представлены на участке «Д<sub>3</sub>». Из рисунка 19 видно, что в присутствии композитного гидрогеля ПАА/ $\text{TiO}_2$ -P25 концентрация красителя МО в водном растворе уменьшается во всем диапазоне измерений, причем независимо от наличия УФ-облучения.

При УФ-облучении композитного гидрогеля ПАА/ $\text{TiO}_2$ -P25 в водном растворе МО наблюдается циклический процесс, состоящий из повторяющихся процессов сорбции гидрогелем и фотокаталитического разложения молекул МО в объеме композитного

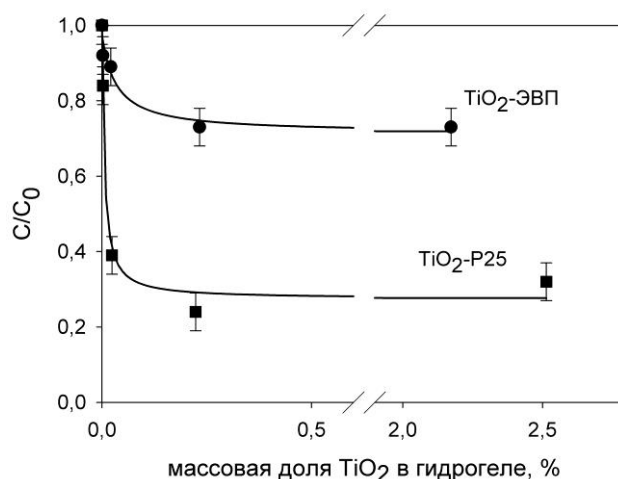


Рисунок 18 - Зависимость относительной концентрации МО в водном растворе при УФ-облучении лампой LED365 в течение 180 минут в присутствии композита ПАА/ $\text{TiO}_2$  с различной степенью наполнения наночастицами  $\text{TiO}_2$ -P25 и  $\text{TiO}_2$ -ЭВП

гидрогеля (см. рисунок 19). Так, на участках « $D_1, D_2 \dots D_n$ » происходит диффузия красителя в объем композитного гидрогеля, а на участках « $P_1, P_2 \dots P_n$ » - происходит его фотокаталитическое разложение в объеме гидрогеля при УФ-облучении. В результате фотокаталитического разложения (« $P_1, P_2 \dots P_n$ ») индуцируются диффузионные процессы (« $D_2, D_3 \dots D_{n+1}$ »), выравнивающие концентрацию красителя МО между объемом гидрогеля и водным раствором. Можно предположить, что взаимосвязанные процессы «диффузии» и «фотокаталитического разложения» будут повторяться до полного разрушения молекул МО в водном растворе.

Таким образом, процесс фотокаталитического разложения молекул МО в водной среде композитным гидрогелем ПАА/ $TiO_2$  является фотоиндуцируемым, диффузионно-адсорбционное равновесие в системе «молекулы МО – гидрогель – водный раствор» регулируется световым потоком. При этом водный раствор выполняет роль «депо» молекул красителя, которые диффундируют внутрь гидрогеля при их уменьшении в последнем под воздействием градиента концентрации. Благодаря сорбционным свойствам гидрогелевой матрицы полиакриламида, фотокаталитическое разрушение молекул МО происходит в ограниченном объеме композитного гидрогеля ПАА/ $TiO_2$ , который в несколько раз меньше объема водного раствора красителя, в который он помещен.

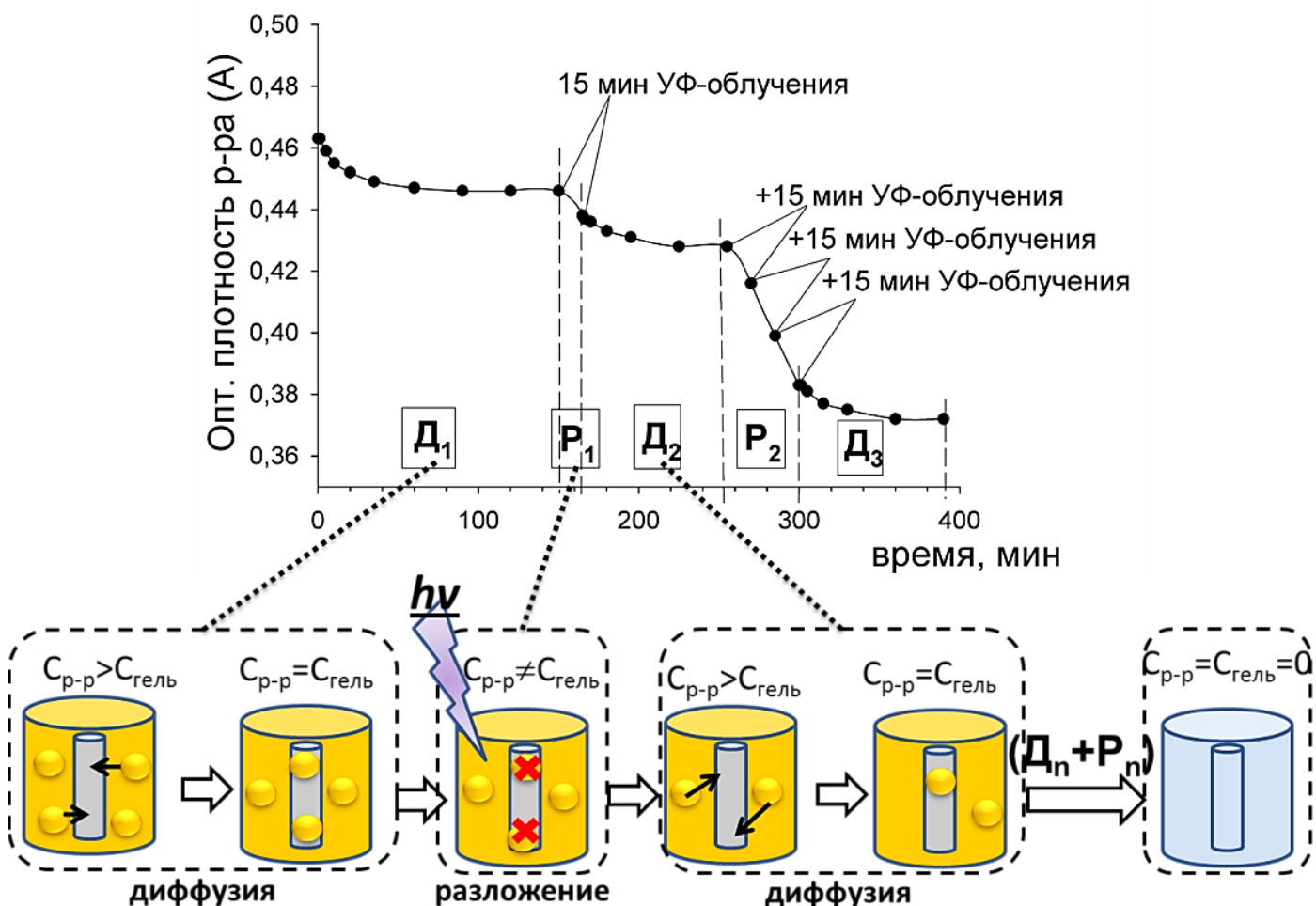


Рисунок 19 – Схема диффузионного механизма фотокаталитического разложения молекул красителя МО в композитном гидрогеле ПАА/ $TiO_2$ -P25 на основании спектрофотометрических измерений *in situ* оптической плотности водного раствора МО в присутствии ПАА/ $TiO_2$ -P25 со степенью наполнения 0,25% при УФ-облучении

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что молекулы анионного ПАВ додецилбензосульфоната натрия (SDBS) стабилизируют водные суспензии оксидов металлов за счет адсорбции молекул ПАВ с формированием полумицелл на поверхности частиц. Движущей силой процесса адсорбции на гидрофильной поверхности наночастиц оксидов металлов в водной среде является увеличение энтропии системы за счет дегидратации молекул ПАВ.
2. Установлено, что наночастицы  $\text{TiO}_2$ , полученные методами высокоэнергетического физического диспергирования, обладают фотокаталитической активностью (ФА) относительно разложения метилового оранжевого (МО) в водной среде при УФ-облучении. При этом величина ФА может быть увеличена более чем в 3 раза при помощи термообработки в виде отжига (в случае наночастиц  $\text{TiO}_2$ , полученных методом лазерного испарения) или ультразвуковой обработки (в случае наночастиц  $\text{TiO}_2$ , полученных методом электрического взрыва проволоки).
3. Показан экстремальный характер зависимости величины фотокаталитической активности (ФА) отожженных при 400 - 1000 °С наночастиц  $\text{TiO}_2$ , полученных методами электрического взрыва проволоки (ЭВП) и лазерного испарения (ЛИ), от величины их удельной поверхности. Оптимум величины ФА наночастиц достигается при величине удельной поверхности равной 60 – 70 м<sup>2</sup>/г.
4. Исследована ФА композитных гидрогелей ПАА/ $\text{TiO}_2$ . Методом термохимического цикла показано, что взаимодействие цепей полиакриламида (ПАА) с поверхностью наночастиц  $\text{TiO}_2$  является энергетически невыгодным и полимерная сетка не взаимодействует с поверхностью наночастиц  $\text{TiO}_2$ , что делает возможным протекание реакции фотокаталитического разложения молекул красителя МО на поверхности наночастиц  $\text{TiO}_2$ , иммобилизованных в объеме гидрогеля ПАА.
5. Показано, что ФА иммобилизованных наночастиц  $\text{TiO}_2$  не ограничивается объемом композитного гидрогеля, а охватывает весь объем водного раствора красителя МО, в который он помещен, за счет процессов диффузии молекул МО внутрь гидрогеля из раствора с их последующей фотокаталитической деструкцией. При этом в случае наночастиц  $\text{TiO}_2$ -P25 наличие полимерной матрицы гидрогеля создает диффузионные затруднения и уменьшает их ФА, в случае же менее фотокаталитически активных наночастиц  $\text{TiO}_2$ -ЭВП наличие полимерной сетки гидрогеля не сказывается на величине их ФА, поскольку диффузия не является лимитирующей стадией процесса.
6. Показано, что кинетика реакции фотокаталитического разложения молекул МО в водной среде в присутствии наночастиц  $\text{TiO}_2$ , независимо от наличия иммобилизирующей матрицы, описывается уравнением псевдо-первого порядка. Значения эффективных констант скорости  $k$  (мин<sup>-1</sup>) для наночастиц  $\text{TiO}_2$ -P25 составляют  $108 \cdot 10^{-3}$  (в суспензии) и  $8,2 \cdot 10^{-3}$  (в композите), для наночастиц  $\text{TiO}_2$ -ЭВП составляют  $3,9 \cdot 10^{-3}$  (в суспензии) и  $4,7 \cdot 10^{-3}$  (в композите).

### Цитируемая литература

1. Воронова, Г.А. Перспективы применения электровзрывного порошка диоксида титана в фотокатализе / Г.А. Воронова // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 41-45.
2. Henderson, M.A. A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis / M.A. Henderson // Surface Science Reports. – 2011. – Vol. 66. – № 6-7. – P. 185-297.
3. Ivanova, I. The role of nanoparticulate agglomerates in TiO<sub>2</sub> photocatalysis: degradation of oxalic acid / I. Ivanova, C.B. Mendive, D. Bahnemann // Journal of Nanoparticle Research. – 2016. – Vol. 18. – № 7. – P. 1-13.
4. Influence of TiO<sub>2</sub> agglomerate and aggregate sizes on photocatalytic activity / J. Melcher [et al.] // Journal of Materials Science. – 2017. – Vol. 52. – № 2. – P. 1047-1056.
5. Photodegradation of methylene blue with a titanium dioxide/polyacrylamide photocatalyst under sunlight / F. Kazemi [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – Vol. 133. – № 19. – P. 43386-43395.
6. Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites / J. Jancar [et al.] // Polymer. – 2010. – Vol. 51. – № 15. – P. 3321-3343.
7. Al-Qaradawi, S. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound / S. Al-Qaradawi, S.R. Salman // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2002. – Vol. 148. – № 1-3. – P. 161-168.
8. Paria, S. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface / S. Paria, K.C. Khilar // Advances in Colloid and Interface Science. – 2004. – Vol. 110. – № 3. – P. 75-95.
9. Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> powders (P25) via calcination treatment / G. Wang [et al.] // International Journal of Photoenergy. – 2012. – Vol. 2012. – P. 1-9.
10. Correlation of surface area with photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> / A.V. Vorontsov [et al.] // Journal of Advanced Oxidation Technologies. – 2018. – Vol. 21. – № 1. – P. 127-137
11. Gel swelling theories: the classical formalism and recent approaches / M. Quesada-Pérez [et al.] // Soft Matter. – 2011. – Vol. 7. – № 22. – P. 10536-10547.
12. Влияние межфазной адгезии и неравновесной структуры полимера на энтальпию смешения наполненных композитов на основе полистирола / А.П. Сафронов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2012. – Т. 54. – № 3. – С. 411-421.
13. Haggerty, L. Diffusion of polymers through polyacrylamide gels / L. Haggerty, J.H. Sugarman, R.K. Prudhomme // Polymer. – 1988. – Vol. 29. – № 6. – P. 1058-1063.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

*Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:*

1. Мансуров Р.Р., Сафронов А.П., Лакиза Н.В. Энтропийная природа адсорбции додецилбензосульфата натрия на наночастицах оксидов алюминия и железа в водной среде // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 6. – С. 890-895. (0.69 п.л./0.23 п.л.)
2. Мансуров Р.Р., Сафронов А.П., Саматов О.М., Бекетов И.В., Медведев А.И., Лакиза Н.В. Фотокаталитическая активность наночастиц диоксида титана, полученных методами физического диспергирования // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – № 2. – С. 156-163. (0.92 п.л./0.15 п.л.)
3. Мансуров Р.Р., Сафронов А.П., Лакиза Н.В., Бекетов И.В. Фотокаталитическая активность наночастиц диоксида титана, иммобилизованных в полимерную сетку гидрогеля полиакриламида // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – № 10. – С. 1399-1409. (1.27 п.л./0.32 п.л.)

Тезисы докладов и научные труды конференций:

4. Мансуров Р.Р., Лейман Д.В., Сафронов А.П. Стабилизация наносuspензий оксидов металлов ПАВ // Тезисы докладов XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. – 2013. – С. 33. (0.06 п.л./0.02 п.л.)
5. Мансуров Р.Р., Сафронов А.П., Лакиза Н.В., Лейман Д.В. Адсорбция TX-100 и SDBS на поверхности нанопорошков  $Al_2O_3$  и  $\gamma-Fe_2O_3$  из водных растворов // Тезисы докладов I научно-технической конференции аспирантов и магистрантов ведущих вузов России «Химия в федеральных университетах». Екатеринбург. – 2013. – С. 8. (0.04 п.л./0.01 п.л.)
6. Мансуров Р.Р., Сафронов А.П., Лакиза Н.В. Стабилизация наносuspензий оксидов алюминия  $Al_2O_3$  и железа  $\gamma-Fe_2O_3$  поверхностно-активными веществами SDBS и Triton X-100 // Тезисы докладов XXIV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. – 2014. – С. 21. (0.06 п.л./0.02 п.л.)
7. Мансуров Р.Р., Сафронов А.П. Энтальпия адсорбции поверхностно-активных веществ из водного раствора на наночастицах оксидов алюминия и железа // Тезисы докладов XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам». Иваново. – 2015. – С. 84-85. (0.06 п.л./0.03 п.л.)
8. Мансуров Р.Р., Сафронов А.П., Саматов О.М., Лакиза Н.В., Медведев А.И. Наночастицы диоксида титана, полученные методами физического диспергирования, как перспективные фотокатализаторы // Тезисы докладов XXVI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. – 2016. – С. 25. (0.04 п.л./0.01 п.л.)
9. Мансуров Р.Р., Сафронов А.П., Саматов О.М., Лакиза Н.В. Фотокаталитическая активность наночастиц диоксида титана, полученных методами физического диспергирования // Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург. – 2016. – Т. 2а. – С. 432. (0.04 п.л./0.01 п.л.)
10. Мансуров Р.Р., Чернюк С.Д., Сафронов А.П. Фотокаталитическая активность наночастиц диоксида титана, иммобилизованных в полимерную сетку гидрогеля полиакриламида // Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. – 2018. – С. 22. (0.06 п.л./0.02 п.л.)
11. Мансуров Р.Р. Фотокаталитическая очистка воды с помощью полимерных гидрогелей, наполненных наночастицами диоксида титана // Тезисы докладов XX международной научно-технической конференции «Современные проблемы экологии». Тула. – 2018. – С. 6-7. (0.12 п.л./0.12 п.л.)