

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

МАНСУРОВ Ренат Русланович

**Термодинамика межфазного взаимодействия и
фотокаталитическая активность полимерно-коллоидных систем с
наночастицами оксидов металлов**

специальность 02.00.04 – физическая химия

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Екатеринбург – 2018

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Литературный обзор. Влияние размера частиц, их агрегации и природы иммобилизующей матрицы на фотокаталитическую активность наночастиц оксидов металлов	11
1.1 Явление фотокаталитической активности оксидов металлов.....	11
1.2 Фотокаталитическая активность наночастиц оксидов металлов, иммобилизованных в матрицах различной природы.....	18
1.3 Агрегация наночастиц оксидов металлов в водной среде.....	21
1.3.1 Устойчивость и стабилизация водных суспензий наночастиц оксидов металлов.....	21
1.3.2 Влияние агрегации наночастиц оксидов металлов на величину их фотокаталитической активности.....	25
1.4 Полимерные нанокомпозиты.....	28
Глава 2 Объекты и методы исследования.....	36
2.1 Объекты исследования.....	36
2.1.1 Наночастицы оксидов металлов.....	36
2.1.2 Вспомогательные материалы.....	44
2.1.3 Методики получения полимерных композиционных материалов.....	45
2.2 Методы и методики исследования.....	46
2.2.1 Комплексный термический анализ.....	46
2.2.2 Рентгенофазовый анализ.....	46
2.2.3 Низкотемпературная сорбция азота.....	47
2.2.4 Электронная микроскопия.....	47
2.2.5 Динамическое рассеяние света.....	48
2.2.6 Электрофоретическое рассеяние света.....	50
2.2.7 Изотермическая микрокалориметрия.....	50
2.2.8 Спектрофотометрический метод измерения концентрации водных растворов.....	53
2.2.9 Определение эффективной ширины запрещённой зоны полупроводников оптическим методом.....	55
2.2.10 Определение степени набухания гелей.....	55
2.2.11 Измерение поверхностного натяжения водных растворов ПАВ методом избыточного давления прорыва пузырька.....	56
2.2.12 Определение величины адсорбции ПАВ на поверхности частиц оксидов металлов из водного раствора.....	57
2.2.13 Определение фотокаталитической активности частиц оксидов металлов.....	57
Глава 3 Агрегативная устойчивость водных суспензий оксидов металлов и их стабилизация поверхностно-активными веществами.....	60
3.1 Агрегация наночастиц оксидов металлов в водных суспензиях.....	60
3.2 Стабилизация водных суспензий оксидов металлов поверхностно-активными веществами.....	64

Глава 4 Фотокаталитическая активность наночастиц оксидов металлов в водных суспензиях ..	80
4.1 Влияние фазового состава наночастиц оксидов металлов на их фотокаталитическую активность	80
4.2 Влияние ультразвуковой обработки и наличия ПАВ на фотокаталитическую активность наночастиц оксидов металлов в водной среде	95
Глава 5 Фотокаталитическая активность композитных гидрогелей на основе полиакриламида и наночастиц TiO ₂	104
5.1 Структура композитных гидрогелей ПАА/TiO ₂	104
5.2 Фотокаталитическая активность композитных гидрогелей ПАА/TiO ₂	112
5.3 Влияние наличия ПАВ на фотокаталитическую активность композитных гидрогелей ПАА/TiO ₂	116
5.4 Диффузионный механизм фотокаталитического разложения молекул органического красителя в присутствии композитных гидрогелей ПАА/TiO ₂ при УФ-облучении.....	118
Заключение	126
Список сокращений и условных обозначений	128
Список использованных источников	129

Введение

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, открытому в середине XX века. Генерация водорода в результате фотокаталитического разложения воды, фотокаталитическое восстановление углекислого газа до углеводородов, фотокатализирование органических реакций, фотокаталитическая очистка воды и воздуха от органических загрязнителей и патогенных бактерий – все это возможно под воздействием только лишь солнечного света на фотокатализатор.

В качестве фотокатализаторов предлагается использовать наночастицы различных полупроводников, в частности наночастицы оксидов металлов. Так, наночастицы диоксида титана, несмотря на низкую фотокаталитическую активность в видимой части солнечного спектра являются наиболее оптимальными для целей практического применения, благодаря эффективности, отсутствию токсичности, физико-химической стабильности и дешевизне.

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 величины 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 коллоидном состоянии, 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 водной среде склонны к агрегации, в результате которой изменяется размер частиц суспензии и величина их удельной

поверхности. Кроме того суспензии обладают собственной оптической активностью, что может оказывать влияние на светорассеяние, абсорбцию фотонов наночастицами, а значит и на процесс фотоиндуцирования электронно-дырочной пары на поверхности наночастиц и в конечном счете на их ФА.

В то же время использование фотокатализаторов в виде суспензий накладывает ряд ограничений на их применение. В частности, при фотокаталитической очистке воды с помощью наночастиц фотокатализатора образуется устойчивая водная суспензия, коагулирование которой затруднительно. 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, так, например, степень их набухания зависит от температуры, pH, ионной силы среды. В связи с этим гидрогели могут играть не только вспомогательную роль (для иммобилизации наночастиц фотокатализатора), но также и придавать новые свойства фотокатализатору в рамках композиционного материала, создавая тем самым новый класс фотовосприимчивых композиционных материалов.

Степень разработанности темы исследования

В работе [1] была показана перспективность практического применения электровзрывного порошка диоксида титана. При этом фотокаталитическая активность (ФА) наночастиц TiO_2 изучалась в виде осажденных пленок на различных подложках, в том числе и электропроводящих. Однако для целей практического применения представляет интерес также изучение ФА данных наночастиц либо в виде суспензии, либо в виде композиционного материала с полимером.

В настоящее время фундаментальные исследования механизма ФА оксидов металлов в основном сосредоточены над пониманием фотоиндуцируемых процессов на поверхности частиц фотокатализаторов [2]. Однако было показано [3], что величина ФА 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 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

неопределённость 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 работы

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 были решены следующие задачи:

- 1) Исследование процессов деагрегирования и стабилизации водных суспензий наночастиц оксидов металлов, полученных методами высокоэнергетического физического диспергирования (ЭВП и ЛИ).
- 2) Установление взаимосвязи между фазовым составом наночастиц оксидов металлов 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/ TiO_2 . Термохимическое исследование межфазного взаимодействия между полимерной матрицей полиакриламида и поверхностью наночастиц TiO_2 .
- 5) Исследование фотокаталитической активности композитных гидрогелей на основе полиакриламида, наполненных наночастицами TiO_2 .

Научная новизна

- 1) Впервые исследована фотокаталитическая активность наночастиц TiO_2 , полученных методами высокоэнергетического физического диспергирования, как в виде водных суспензий, так и иммобилизованных в гидрогель полиакриламида.
- 2) Впервые исследовано влияние 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/ TiO_2 , его влияние на фотокаталитическую активность наночастиц TiO_2 , иммобилизованных в полимерной матрице полиакриламида.

6) Впервые охарактеризована диффузионная составляющая процесса фотокаталитического разложения модельного красителя метилового оранжевого в объеме полимерного гидрогеля полиакриламид/ TiO_2 при УФ-облучении.

Теоретическая и практическая значимость

1) Исследование энергетики взаимодействия молекул ПАВ (SDBS) с поверхностью наночастиц оксидов металлов в водной среде поможет установить движущую силу, механизм адсорбции молекул ПАВ из водного раствора на наночастицах оксидов металлов.

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 TiO_2 способствуют пониманию механизма ФА наночастиц TiO_2 , иммобилизованных в полимерную сетку гидрогеля полиакриламида.

4) Полученные значения коэффициентов диффузии молекул модельного красителя метилового оранжевого в объеме полимерного композита полиакриламид/ 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 TiO_2 , иммобилизованных в полимерную сетку гидрогеля полиакриламида.

Методология и методы 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 сухих порошков в дистиллированной воде механическим встряхиванием, также дополнительно применялась ультразвуковая обработка (УЗО).

Распределение частиц оксидов металлов по размерам, а также их электрокинетический потенциал (дзета (ζ) - потенциал) в водных суспензиях определяли с помощью универсального анализатора размера частиц 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 α . 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 равных объемов 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» ИОС 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 под воздействием искусственного излучения на фиксированном расстоянии. Для количественного определения ФА наночастиц, использовали спектрофотометрический метод исследования. Кроме того, метод спектрофотометрии использовали для определения коэффициентов диффузии молекул красителя в объеме композитного гидрогеля. Измерения проводили с помощью двухлучевого спектрофотометра Helios α .

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

Гидрогели синтезировали при комнатной температуре методом радикальной полимеризации акриламида в водном растворе со сшивающим агентом N,N-метиленадиакриламидом. С целью наполнения гидрогелей использовали суспензии TiO_2 различной концентрации. В качестве инициатора полимеризации использовали персульфат аммония, ускорителем полимеризации служил N,N,N',N'-тетраметил метиленадиамин. Степень набухания полученных гидрогелей рассчитывали весовым методом.

Энтальпия межфазного взаимодействия между макромолекулами полиакриламида и поверхностью наночастиц TiO_2 в композите была исследована методом микрокалориметрии Кальве с применением термодимического цикла на модельных композитах полиакриламид/ TiO_2 .

Положения, выносимые на защиту

1) Движущей силой процесса адсорбции ПАВ додецилбензосульфоната 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) оттоженных при 400-1000 °С наночастиц TiO_2 -ЛИ-1 и TiO_2 -ЭВП от величины их удельной поверхности обусловлен разнонаправленным влиянием величины удельной поверхности на величину ФА.

3) Увеличение величины ФА наночастиц TiO_2 -ЛИ-1 и TiO_2 -ЭВП в водных суспензиях под влиянием ультразвуковой обработки (УЗО) связано с процессом деагрегирования, 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_2 , 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_2 .

5) Реакция фотокаталитического разложения молекул МО на поверхности наночастиц TiO_2 , 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 $\text{TiO}_2\text{-P25}$ 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 $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$ 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 $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$.

б) Фотокаталитическая активность иммобилизованных наночастиц TiO_2 не ограничивается объемом композитного гидрогеля ПАА/ TiO_2 , а охватывает весь объем водного раствора красителя МО, в который помещен композитный гидрогель ПАА/ TiO_2 , за счет процессов диффузии молекул красителя МО внутрь гидрогеля из раствора с их последующим фотокаталитическим разложением на поверхности наночастиц TiO_2 .

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 научного исследования 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.

Глава 1 Литературный обзор. Влияние размера частиц, их агрегации и природы иммобилизующей матрицы на фотокаталитическую активность наночастиц оксидов металлов

1.1 Явление фотокаталитической активности оксидов металлов

Интерес к фотокатализу и, в частности, к явлению фотокаталитической активности (ФА) оксидов металлов, открытому в середине прошлого века не только не ослабевает, а напротив стремительно увеличивается в последнее время. Генерация водорода в результате фотолиза воды, фотокаталитическое восстановление углекислого газа до углеводов, фотокатализирование органических реакций, фотокаталитическая очистка воды и воздуха от органических загрязнителей и патогенных бактерий – все это возможно под воздействием только лишь солнечного света на фотокатализатор.

Фотокатализ является динамично развивающейся областью научных исследований, тесно соприкасающейся с такими разделами физической химии, как фотохимия и гетерогенный катализ. В связи с этим в области фотокатализа в той или иной степени применимы их законы, а также терминология.

ИЮПАК [7] рекомендует следующие определения основных терминов:

Фотокатализ – это изменение скорости химической реакции или ее инициирование под воздействием УФ, видимого или ИК-излучения в присутствии фотокатализатора.

Фотокатализатор - это вещество, которое абсорбируя УФ, видимое или ИК-излучение, способно инициировать химические превращения участников реакции, неоднократно вступая с ними в промежуточные химические реакции и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий.

Стоит отметить, что фотокатализ часто путают с фотостимулированным катализом, где каталитическая трансформация вещества также происходит под воздействием светового потока, но при этом не известно - абсорбирует ли свет само вещество или фотокатализатор.

Эффективность фотокатализатора характеризуется величиной фотокаталитической активностью. *Фотокаталитическая активность (ФА)* – количество вещества, формирующегося или исчезающего в результате фотокаталитического процесса, отнесенное к числу абсорбированных фотокатализатором фотонов света одной длины волны или диапазона длин волн. В случае света одной длины волны – ФА синонимична *квантовому выходу*, в случае поглощения фотокатализатором диапазона длин волн – используется термин *квантовая эффективность*.

Величина ФА является главной характеристикой вещества как фотокатализатора, однако получение надежных, а главное воспроизводимых результатов, является довольно трудоемким процессом. Условия проведения опыта должны быть строго зафиксированы.

ИЮПАК [7] рекомендует придерживаться следующих принципов при установлении величины ФА фотокатализаторов:

- Энергия падающего излучения должна равномерно распределяться по объему системы;
- Поглощенная энергия излучения, а также его спектральный состав должны быть измерены;
- В случае определения величины ФА фотокатализатора в суспензии необходимо ее тщательное перемешивание для осуществления эффективного массопереноса в системе;
- Перед облучением в системе должно быть достигнуто сорбционное равновесие;
- Стадии приготовления, а также хранения фотокатализатора должно быть описаны.

Воспроизводимость результатов опытов по определению ФА является на сегодняшний день актуальной проблемой, во многом обусловленной пренебрежением в использовании этих принципов. Кроме того, данная проблема в еще большей степени усугублена обширным объемом публикаций в области фотокатализа, экспоненциальный рост которых пришелся на 80-е годы прошлого столетия. В связи с этим история развития фотокатализа до 80-х годов XX века, а также причины, вызвавшие всплеск публикационной активности, представляются интересными [8].

Фотоиндуцируемые процессы с участием оксидов металлов были впервые описаны в научной литературе в начале XX века. Эйбнер (Eibner) в 1911 г. [9; 10] наблюдал обесцвечивание неорганического красителя (берлинская лазурь) при облучении солнечным светом в присутствии цинковых белил ZnO. В 1920 г. Тамманн (Tammann) [11] обнаружил, что ZnO в растворах нитрата и сульфата серебра при экспозиции на солнечном свете со временем темнеет с образованием оксида серебра на поверхности.

Однако наиболее ярко фотоиндуцируемые процессы проявлялись с участием титановых белил TiO₂. В 1916 г. в Норвегии началось промышленное получение диоксида титана из минерала ильменита, так называемым сульфатным методом. По своим качествам титановые белила превосходили свинцовые и цинковые, которые применялись в то время повсеместно. Их характеризовала: высокая кроющая способность, прекрасные отражающие характеристики, а также кислотостойкость. Однако художники того времени скептически отнеслись к появлению новых белил – сказывалась сила привычки, а также тот факт, что первые промышленные партии титановых белил имели желтоватый оттенок [12].

Исследователи, в свою очередь, безусловно заинтересовались новым материалом. В 1921 г. Ренц (Renz) [13] наблюдал явление постепенного потемнения титановых белил в присутствии глицерина при облучении солнечным светом в следующей последовательности: белый-серый-

синий-черный. Был сделан вывод, что TiO_2 под воздействием света проявляет восстановительные свойства. Аналогичное явление, но в меньшей степени, было обнаружено для порошков CeO_2 , Nb_2O_5 и Ta_2O_5 .

В 1929 г. Кейдель (Keidel) [14] подтвердил опасения художников своего времени, обнаружив выцветание красок, содержащих титановые белила TiO_2 . Краски были приготовлены на основе азокрасителей с четырьмя различными белилами: титановыми TiO_2 , цинковыми ZnO , литопоном (смесь BaSO_4 и ZnS) и свинцовыми белилами. В качестве связующего выступал 12%-ный раствор декстрина, содержащий также глицерин и казеин. Полученные пленки красок подвергались воздействию солнца и искусственного УФ облучения. Было установлено, что краски, содержащие титановые белила TiO_2 выцветали значительно быстрее других. Полученные данные были подтверждены позднее в 1938 г. Гудивом (Goodeve) и Китченером (Kitchener) [15], установившие факт обесцвечивания красителей в присутствии TiO_2 . Они предположили, что под воздействием света на поверхности TiO_2 продуцируются активные частицы - *Reactive oxygen species (ROS)*, которые и разрушают красители.

До 80-х годов XX века термин «фотокатализ» использовался довольно редко, чаще вместо него употреблялся термин фотосенсибилизация. Термин «фотокатализ» был впервые употреблен еще в 1910 г. русским ученым Плотниковым в своей «Книге о Фотохимии», и развит в более поздней своей работе 1920 г. [8].

В свою очередь, термины «фотокатализатор» и «фотокаталитическая сила» был впервые употреблены в 1913 г. французским ученым Ландау. Примечательно его утверждение, что фотокатализ является гетерогенным процессом, индуцируемый светом на поверхности фотокатализатора [8].

Огромный вклад в развитие фотохимии, в целом, и гетерогенного фотокатализа, в частности, был внесен группой советских ученых во главе с академиком Терениным. Ими были проведены систематические исследования фотоиндуцируемых процессов на поверхности раздела «газ - твердое тело».

Пионерская работа Теренина [16] в области гетерогенной фотохимии была посвящена фотохимическим реакциям с участием адсорбированных молекул йода на поверхности йодида таллия. Было впервые описано явление фотоадсорбции молекул кислорода и водорода из газовой фазы. В следующей работе [17] было показано, что молекулярный йод под воздействием света диссоциирует на поверхности ТП, а при наличие водорода в газовой фазе, наблюдается фотоиндуцируемое образование HI.

Позднее [18; 19] Терениным, методом флуоресценции, был установлен факт фотодиссоциации адсорбированных на поверхности Al_2O_3 и других органических соединений - метилйодида, анилина и бензола.

Теренин совместно с Путцейко [20; 21] изучал фотосенсибилизацию ZnO, а также других полупроводников при помощи красителей. Было установлено, что при облучение длиной волны света, соответствующей максимуму светопоглощения адсорбированной молекулы красителя на поверхности полупроводника, фотоэлектрический эффект последнего значительно увеличивается.

В работе [22] продолжилось изучение влияние УФ-облучения на фотоэлектрический эффект полупроводников в присутствии различных газов и паров. Использовались пленки толщиной 100-200 мкм из ZnO, Ag₂O, Cu₂O, HgO, PbO. Для ZnO было подтверждено влияние наличия кислорода на увеличение фотоэффекта. Достаточно неожиданным для самих исследователей было установление того факта, что при совместном нахождении паров воды и этилового спирта с адсорбированным на поверхности полупроводника кислородом фотоэлектрический эффект увеличивается значительно (в 2-5 раз). Однако со временем он снижается из-за фотодесорбции кислорода. Явление было подтверждено позднее другими исследователями [23] и объяснено тем, что адсорбированные на поверхности фотокатализатора молекулы воды увеличивают фотоадсорбцию кислорода, который в свою очередь под воздействием света продуцирует супероксид-анион O₂⁻.

Вплоть до 80-х годов XX века фотоиндуцируемые процессы с участием TiO₂ изучались незначительно. В 1956 г. Като (Kato) и Машио (Mashio) [24] было зафиксировано явление «автоокисления» под воздействием солнечного света различных спиртов и органических растворителей в присутствии диспергированных в них частиц TiO₂. В другой работе [25] изучалось фотокаталитическое окисление изобутана под воздействием УФ-облучения. На поверхности образцов TiO₂, полученных различными методами (термическим разложением паров Ti(OPr)₄, гидролизом Ti(OBu)₄ в н-бутаноле и щелочным гидролизом TiCl₄). Было обнаружено, что максимальная ФА наблюдается для непористого образца диоксида титана в присутствии кислорода и длине волны падающего света около 420 нм.

В середине 1972 года Фуджишима (Fujishima) и Хонда (Honda) [26] опубликовали короткое сообщение о фотолизе воды с получением H₂ и O₂ в мольном соотношении 2:1. В проведенном опыте электрохимическая ячейка состояла из кристалла TiO₂ и платинового электрода, помещенных в водный раствор электролита. При облучении электрода из TiO₂ светом с длиной волны 415 нм на нем образовывался кислород, а на платине – водород. Возможность разложения воды под воздействием света (фотолиз), безусловно, привлекла внимание множества исследователей к фотокаталитическим процессам с участием именно порошков TiO₂.

Значительный вклад в изучение гетерогенного фотокатализа с участием частиц TiO₂ внесла школа американского ученого Барда (Bard) в период 1975-1985 гг. Работы данной

лаборатории примечательны тем, что в них изучались фотоиндуцируемые процессы на границе раздела «твердое тело – водный раствор», тогда как ранее систематическим исследованиям подвергалась граница раздела «твердое тело – газ». Так, работа [27] была посвящена фотоокислению в 1 мМ щелочном растворе анионов CN^- до CNO^- в присутствии частиц TiO_2 . Позднее кроме TiO_2 исследовались и другие соединения: изучалась ФА ZnO , CdS , Fe_2O_3 и WO_3 по отношению к цианид- и сульфит-анионам в водном растворе [28]. Было установлено, что частицы Fe_2O_3 и WO_3 не окисляли под воздействием света анионы CN^- в водной среде. WO_3 также не фотоокислял и SO_3^{2-} . В свою очередь, частицы порошка Fe_2O_3 оказались самым активными при фотоокислении сульфит-анионов SO_3^{2-} .

Работа Барда (Bard) 1978 г. [29] является одной из первых по фотовосстановлению ионов металлов на поверхности частиц TiO_2 в водной среде. Фотовосстановление платины происходило под воздействием светового потока из слабокислого раствора уксусной кислоты совместно с H_2PtCl_6 . В результате был получен нанесенный гибридный катализатор Pt/TiO_2 . Авторы предложили следующий механизм: фотоиндуцируемые на поверхности TiO_2 «дырки» окисляют молекулы донора электронов (например, уксусной кислоты), а фотоиндуцируемые электроны восстанавливают ионы платины до степени окисления 0. Позднее Бард (Bard) с сотрудниками запатентовали способ фотовосстановления ионов Pt , Cu , Pd и других металлов из водного раствора на поверхности TiO_2 , WO_3 , Al_2O_3 , SnO_2 и других полупроводников [8].

Значительный шаг в понимании процессов, происходящих при УФ облучении на поверхности TiO_2 в водной среде, был сделан Бардом (Bard) совместно с Джагером (Jaeger) [30] при помощи метода электронного парамагнитного резонанса *in situ*, позволяющего фиксировать фотоиндуцируемые на поверхности полупроводника радикалы. Были обнаружены радикалы $\cdot\text{OH}$ и радикалы $\text{HO}_2\cdot$. Полученные результаты подтвердили важную роль данных радикалов в фотокаталитических процессах с участием TiO_2 в водной среде.

В пионерской работе [31] был впервые описан метод фотокаталитического синтеза аммиака из воды и азота. Однако больший интерес в данной работе представляют использованные композитные фотокатализаторы, обладающие структурой типа «вафля», где связующим («начинкой») выступал сополимер этилена и винилового спирта. Использовались следующие полупроводники: TiO_2 , SrTiO_3 , CdS , GaP , а также платиновая чернь. Установлено, что ФА полупроводников в композите выше, чем каждого по отдельности.

В работе 1983 г. [32] была впервые изучена ФА частиц фотокатализатора Pt/TiO_2 по отношению к ПАВ в водной среде (в виде *p*-додецилбензосульфата). Было установлено, что после 4 ч УФ-облучения ПАВ терял пенообразующую способность, а через 8ч разлагался полностью с выделением CO_2 . Выявлено, что разрушение ПАВ происходило с помощью фотоиндуцируемых на поверхности фотокатализатора радикалов $\cdot\text{OH}$ и $\text{HO}_2\cdot$.

Несмотря на малую активность при солнечном свете, TiO_2 в настоящее время является оптимальным фотокатализатором для практического применения благодаря дешевизне, отсутствию токсичности, стабильности и эффективности [33; 34].

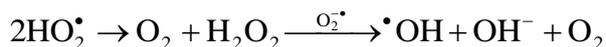
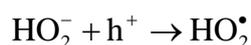
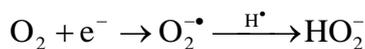
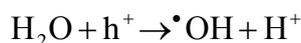
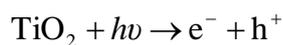
Главной проблемой практического применения TiO_2 как фотокатализатора остается его малая ФА при солнечном свете, так как полупроводник TiO_2 обладает высоким значением ширины запрещенной зоны: для фазы рутила – 3,1, анатаза - 3,2, брукита - 3,4 эВ. Поэтому для продуцирования пары электрон-дырка требуется свет с длиной волны не более 400 нм (3,1эВ). Известно, что УФ-спектр составляет около 5% солнечного света, поэтому только лишь его малая часть может быть использована для фотокатализа [35]. За более чем полувековую историю исследований данного материала был предложен ряд способов улучшения его функциональных свойств. В частности, проблема низкой фотокаталитической активности (ФА) при солнечном свете в настоящее время может быть успешно решена гетероструктурированием наночастиц диоксида титана [36; 37]. Предлагается использовать как гибридные структуры с другими фотокатализаторами, например CdS [38; 39], так и допирование различными элементами, например С, Fe, V [40–42].

Интерес к TiO_2 как фотокатализатору обусловлен, прежде всего, его уникальными свойствами, которые могут служить принципам «зеленой химии». Так, ещё в 1978 году был осуществлен первый фотокаталитический синтез органических соединений в виде аминовых кислот из смеси аммиак-метан-вода в присутствии частиц TiO_2/Pt [43]. В 1991 году О'Реган (O'Regan) и Грэтзел (Grätzel) опубликовали прорывную статью, посвященную исследованиям абсолютно нового типа солнечных элементов на основе сенсibilизированных красителем наночастиц TiO_2 [44]. В 1998 году Ван (Wang) с сотрудниками разработал на основе наночастицы TiO_2 самоочищающееся покрытие с супергидрофильной поверхностью [45].

На сегодняшний день одним из актуальных приложений TiO_2 в качестве фотокатализатора является очистка воды [46]. Механизм фотокаталитического окисления загрязнителей в водной среде включает несколько этапов. Первой стадией является образование электроно-дырочной пары [47; 48] при облучении поверхности катализатора с интенсивностью излучения, большей или равной ширине запрещенной зоны полупроводника. Во время этого процесса электроны получают достаточную энергию для пересечения запрещенной зоны из валентной зоны в зону проводимости. Образуется электронная вакансия в валентной зоне - «дырка», которая действует как окислитель, а электрон в зоне проводимости действует как восстановитель. Валентная зона и зона проводимости в полупроводниках разделены энергетической щелью, характеризуемой шириной запрещенной зоны [49; 50]. Фотоиндуцируемые электроны и дырки способны взаимодействовать с другими окружающими их молекулами или друг с другом (рекомбинация). Фотоиндуцируемая

электронно-дырочная пара мигрирует на поверхность фотокатализатора, где в зависимости от окружения вступает в те или иные окислительно-восстановительные реакции [51]. Так молекулярный кислород, адсорбированный на поверхности катализатора, при облучении переходит в форму супероксидного радикала O_2^- . В водной же среде при облучении фотокатализатора на его поверхности образуются радикалы $\cdot OH$.

Отмечается, что именно супероксид-анион O_2^- и радикал $\cdot OH$ ответственны за деградацию органических соединений [52]. Основные реакции фотоиндуцируемые на поверхности TiO_2 представлены ниже:



В целом, процесс фотокаталитического разложения вещества в водной среде можно условно разделить на четыре этапа: (1) перенос вещества из водной среды на поверхность фотокатализатора; (2) адсорбция вещества; (3) фотокаталитического разложения адсорбированного вещества; (4) десорбция и удаление продуктов разложения с поверхности фотокатализатора [53].

В последнее время стремительно набирает популярность применение явления фотокатализа для уничтожения различных загрязняющих воду веществ, таких как красители, пестициды, фармацевтические и гормональные препараты [46]. Установлено, что использование фотокаталитически активных наночастиц оксидов металлов наиболее целесообразно. Однако их использование в промышленных масштабах весьма затруднительно. В первую очередь, это связано с тем, что наночастицы TiO_2 и ZnO , присутствующие в очищенной методом фотокатализа воде сами по себе могут представлять опасность для флоры и фауны, а также и человека из-за своей возможной генотоксичности и цитотоксичности [54–56]. В этой связи использование технологий, позволяющих многократно использовать наночастицы фотокатализатора, является крайне актуальным. Одной из таких технологий является иммобилизация наночастиц фотокатализаторов в матрицах различной природы.

1.2 Фотокаталитическая активность наночастиц оксидов металлов, иммобилизованных в матрицах различной природы

Многие авторы сообщают о возможности использования иммобилизованных в матрицах различной природы частиц фотокатализаторов с целью фотокаталитического разрушения молекул органических загрязнителей в водной среде [46]. При этом матрицы могут быть как оптически прозрачными, так и непрозрачными [57–61]. В целом, иммобилизующая матрица должна соответствовать следующим характеристикам [46]:

- Матрица должна крепко удерживать частицы фотокатализатора;
- ФА фотокатализатора при его иммобилизации не должна значительно снижаться;
- Матрица должна проявлять сорбционную способность;
- Матрица должна быть устойчивой к окислительному воздействию радикалов, фотоиндуцируемых на поверхности фотокатализатора.

В настоящее время для иммобилизации частиц фотокатализаторов используют матрицы различной природы: стекло, активированный уголь, кремнезем, полимеры, а также пемзу, оксид алюминия, кварц, цеолиты [46].

В последнее время в качестве иммобилизующей матрицы для частиц фотокатализаторов наиболее актуальны полимеры. Их относительно легко и экономически целесообразно производить и формовать в различные изделия. При этом сформованные полимеры обладают физико-химической стабильностью и механической прочностью, что немаловажно для целей практического применения. Кроме того, полимеры могут использоваться вторично [62]. К настоящему времени для иммобилизации наночастиц фотокатализаторов были использованы следующие полимеры: полистирол, поливинилхлорид, полианилин, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен, поли-3-гексилтиофен, сополимер стирола с 4-винилпиридином, полиэтилен низкой плотности, полимер нитрида углерода, поликапролактон, а также поликарбонат [46].

В качестве наполнителя исследователи часто используют промышленно выпускаемые наночастицы TiO_2 порошка марки P25. В литературе он употребляется под различными наименованиями: Aerosil P25, Degussa P25, Evonik P25, Aeroxide P25 или P25. Изучение его ФА отражено более чем в тысячи статьях. В настоящее время является де-факто стандартным фотокатализатором TiO_2 [63].

В работе [64] наночастицы TiO_2 марки P25 были иммобилизованы в полимерной матрице поливинилового спирта (ПВС) с целью фотокаталитического разложения красителя метилового оранжевого (МО) при солнечном облучении. Авторы работы утверждают, что способность сшитого ПВС к набуханию в водной среде обеспечивает полный контакт поверхности иммобилизованных наночастиц TiO_2 с молекулами загрязнителя.

Фотокаталитическую активность композита ПВС/ TiO_2 исследовали путем фотодеструкции МО в водной среде при УФ облучении светом с длиной волны 300 нм. Было установлено, что композит сохранял ФА в течение 25 циклов полной очистки воды от красителя. Авторы утверждают, что наночастицы TiO_2 были связаны с матрицей ПВС посредством образования ковалентных связей Ti-O-C. Интересно отметить, что температура термообработки композита ПВС/ TiO_2 также значительно влияла на его ФА. Было установлено, что при степени наполнения 10 мас.% и термообработке при 140 °С в течение 2 ч, ФА композита достигала величин сопоставимых с ФА индивидуальных наночастиц TiO_2 . Кроме того авторами было установлено, что величина ФА композита ПВС/ TiO_2 незначительно зависела от степени его наполнения наночастицами TiO_2 . Авторы связывают это исключительно с агломерацией наночастиц в объеме ПВС.

В работе [65] сообщается о проявлении ФА у композита TiO_2 /ПЭНП с различным содержанием наночастиц TiO_2 . ФА композита изучалась по деградации красителя метиленового синего под облучением видимой и ультрафиолетовой частями светового спектра. Отмечается, что полученный композит обладал плавучестью, что актуально для целей эффективной водоочистки в реальных условиях, так как на поверхности воды мощность светового потока выше, чем в толще воды. Было установлено, что ФА композита выше, чем у индивидуальных частиц TiO_2 марки P25. Авторы объясняют более низкую ФА индивидуальных частиц в суспензии тем, что дисперсионная среда (вода) поглощает значительную долю светового потока. Было установлено, что композит не теряет свою ФА после нескольких циклов очистки, что позволяет эффективно использовать его многократно. Кроме того, иммобилизующая матрица в виде ПЭНП обладает высокой устойчивостью к фотоиндуцируемым радикалам OH^\bullet даже при их длительном воздействии.

В работе [66] наночастицы TiO_2 были иммобилизованы золь-гель-методом на растительных волокнах Люффа (род травянистых лиан семейства тыкв). Было установлено, что полученный композит обладал ФА по отношению к деградации красителя метиленового синего, причем ее величина была значительно выше (в 3-4 раза), чем у индивидуальных частиц суспензии TiO_2 марки P25. Авторы работы связывают полученный результат исключительно со свойствами иммобилизующей матрицы: (1) волокна испещрены микроканалами, которые позволяют эффективно адсорбировать наночастицы; (2) разветвленная структура волокон Люффа обеспечивает эффективное поглощение светового потока; (3) несмотря на эластичность и мягкость волокон, они обладают хорошей физико-химической стабильностью (могут выдерживать кипячение в щелочной среде). Аналогичные выводы делаются авторами в статье [67], где в качестве темплата для наночастицы TiO_2 в процессе их синтеза золь-гель-методом были использованы микроволокна целлюлозы.

Применение биоразлагаемых полимеров в качестве иммобилизующих материалов становится актуально в последнее время. Биodeградируемые полимеры представляют собой класс полимеров, которые могут быть разложены ферментативным путем с образованием продуктов, которые при попадании в окружающую среду не вызывают каких-либо негативных последствий. К данной группе материалов относятся соли альгиновой кислоты (альгинаты). Альгиновая кислота – полисахарид, выделяемый из некоторых видов красных и бурых водорослей. Авторы [68] внедрили наночастицы TiO_2 в гранулы альгината натрия и использовали их для целей фотодеструкции в водной среде таких органических веществ, как хлоргексидин (CHD), ибупрофен (IBP) и карбамазепин (CBZ). Установлено, что композит при облучении способен разложить ATL, IBP и CBZ на 85%, 99% и 99% за 60 минут, 20 минут и 40 минут облучения, соответственно.

Отмечается [69], что в присутствии макромолекул полимера наблюдается увеличение времени жизни фотоиндуцированной пары электрон-дырка на поверхности наночастиц за счет уменьшения вероятности их рекомбинации; кроме того полимерные матрицы могут быть легко сенсibilизированы различными красителями для поглощения света в видимой области солнечного излучения. Таким образом, полимерные матрицы как природного, так и искусственного происхождения являются перспективным материалом для целей иммобилизации наночастиц фотокатализаторов. При этом показано [64], что для целей очистки воды от органических красителей наиболее эффективны матрицы на основе гидрофильных полимеров, например поливинилового спирта, из-за увеличения площади контакта поверхности наночастиц TiO_2 с красителем в связи с частичным набуханием полимерной матрицы в воде. В связи с этим представляется интересным использовать в качестве матрицы для иммобилизации наночастиц TiO_2 полимеры, полностью набухающие в воде - гидрогели. В последнее время наблюдается повышенный интерес к гидрогелям, как матрицам для иммобилизации наночастиц TiO_2 для целей фотокаталитической очистки воды. Кроме того, отмечается, что для целей создания биомиметических материалов большой интерес представляют гидрогели, наполненные наночастицами оксидов металлов, обладающие уникальными свойствами, обусловленными, прежде всего, наличием полимерной сетки и третьего компонента в виде «связанных» молекул воды [70].

Исследуются гидрогели на основе следующих полимеров: полиакриламид и его сополимеры [5; 71–74], N,N-диметилакриламид [75], поливиниловый спирт и его сополимеры [76; 77], а также хитозан [78]. Для синтеза гелей в основном используют химическое иницирование полимеризации, однако в работах [5; 75] используется фотоиницирование непосредственно на поверхности наночастиц диоксида титана. Интересно отметить работы [76; 77], в которых композитные гидрогели готовятся в виде волокон методом электроспиннинга.

Обычно полимеризацию проводят в массе мономера, однако в работе [74] производят синтез наночастиц типа «ядро-оболочка» методом инверсионной эмульсионной полимеризации *in situ*.

Тем не менее, независимо от используемой матрицы и условий проведения синтеза, установлено, что наночастицы TiO_2 , иммобилизованные в гидрогель обладают фотокаталитической активностью, проявляющейся в обесцвечивании различных органических красителей в воде при облучении светом УФ-области. Стоит отметить, что в основном только лишь констатируется факт фотокаталитической активности (ФА) наночастиц диоксида титана TiO_2 , иммобилизованных в полимерную сетку гидрогеля, без объяснения механизма данного процесса. Между тем в данной области исследований существует множество спорных вопросов.

Так, например, авторы работы [5], изучавшие композитный гидрогель полиакриламида, наполненный наночастицами TiO_2 , утверждают, что наночастицы в объеме геля полностью «закрыты» макромолекулами полимерной сетки, поэтому ФА возможна только для наночастиц, находящихся непосредственно на поверхности гидрогеля. Между тем авторы работы [76], изучавшие гидрогель на основе поливинилового спирта с наночастицами TiO_2 , предложили механизм фотокаталитического разложения молекул органического красителя на поверхности наночастиц, находящихся в объеме гидрогеля, посредством диффузии молекул красителя к поверхности наночастиц через объем гидрогеля.

В большинстве исследований, посвященных фотокаталитической активности композитов, наполненных наночастицами TiO_2 , отмечается стойкость полимерных матриц к фотокаталитическому разложению, однако в работе [72] был получен противоположный результат. Кроме того, в нескольких работах [5; 64; 73] отмечается, что при увеличении степени наполнения гидрогелей наночастицами TiO_2 наблюдается насыщение величины фотокаталитической активности. Некоторые из авторов связывают это с агрегацией наночастиц в объеме геля.

1.3 Агрегация наночастиц оксидов металлов в водной среде

1.3.1 Устойчивость и стабилизация водных суспензий наночастиц оксидов металлов

Известно, что наночастицы в водной среде склонны к агрегации [79]. Приготовление устойчивых наносуспензий оксидов металлов остается главной проблемой для их широкого практического применения. В стационарных условиях, скорость седиментации сферических частиц в жидких средах подчиняется закону Стокса [80]:

$$V = \frac{2R^2}{9\mu} (\rho_p - \rho_l) g, \quad (1.1)$$

где V – скорость седиментации частиц; R – радиус частицы; μ – вязкость жидкости; ρ_p и ρ_l – плотность частиц и жидкости, соответственно; g – ускорение свободного падения.

Данное уравнение устанавливает связь между силами, действующими на диспергированную в жидкости частицу: выталкивающей силой, силой тяжести и силой вязкого сопротивления среды. Для создания устойчивой суспензии необходимо понижать скорость седиментации частиц V . Таким образом, согласно закону Стокса, стабилизировать суспензию можно тремя способами: (1) уменьшить размер частиц дисперсной фазы R , (2) увеличить вязкость дисперсионной среды μ и (3) уменьшить разность между плотностью частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды ($\rho_p - \rho_l$). Так как в уравнении Стокса V пропорциональна квадрату R , то наибольшее влияние на стабильность суспензий будет оказывать именно размер частиц. Известно [80], что если размер частиц дисперсной фазы уменьшается до некоторого критического значения R_c , суспензия становится устойчивой, так как частицы вовлекаются в Броуновское движение. Однако уменьшение размера частиц приводит к увеличению их поверхностной энергии, что, в свою очередь, увеличивает вероятность агрегации частиц [80].

Для характеристики процесса агрегации в литературе используют два термина: «агломерация» и «агрегация». Как правило, под «агломератами» понимают устойчивые образования, отдельные частицы которых химически связаны друг с другом, в результате чего они не могут быть разделены механическим воздействием, не разрушающим сами частицы. В противоположность этому в «агрегатах» первичные частицы связаны более слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями, которые могут быть разрушены с сохранением целостности самих частиц [81].

Процесс агрегации происходит уже между сформировавшимися частицами. На электронных микрофотографиях агрегатов границы между отдельными частицами хорошо заметны. Агрегаты представляют собой менее прочные образования по сравнению с агломератами. Частицы в агрегатах связаны физическими силами, которые, однако, могут достигать достаточно больших величин, обеспечивая устойчивость агрегатов к тепловому движению. Установлено, что агрегаты могут быть достаточно устойчивыми и сохраняться при диспергировании нанопорошков в жидких средах различными методами: механическим перемешиванием и обработкой ультразвуком. Как отмечают авторы [79], «квази-стабильность» данных агрегатов в суспензии обусловлена тем, что часть наиболее прочных контактов между частицами, отвечающих первичному минимуму на потенциальной кривой взаимодействия в воздушно-сухом состоянии, не разрушается при повторном диспергировании и сохраняется в суспензии.

В свою очередь, агломерация наночастиц происходит уже в процессе формирования первичных частиц (на стадии производства нанопорошков), когда растущие зародыши твердой фазы находятся в прямом контакте, в результате чего рост отдельных частиц сочетается с их взаимным прорастванием, сопровождаемым образованием единой кристаллической решетки в местах контакта.

В работе [79] методами динамического светорассеяния и сканирующей электронной микроскопии исследована агрегация в водной среде промышленных образцов нанопорошков оксидов титана, железа, цинка и никеля. В качестве сравнения использовалась свежеприготовленная суспензия гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), синтезированная методом химической конденсации. Было установлено, что ультразвуковое диспергирование смогло разрушить агрегаты наночастиц только в суспензии гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Авторы попытались дезагрегировать наночастицы суспензии TiO_2 , используя следующие дисперсанты: додецилсульфат натрия (SDS), а также гидрофильные органические растворители (ацетон, бутанон, метанол, изопропанол и этиленгликоль). Добавление данных дисперсантов снизило размер агрегатов только до 500 нм, но не смогло разрушить агрегаты до отдельных частиц. На основании полученных данных авторы выдвинули предположение, что агрегаты наночастиц порошков оксидов металлов, присутствующие еще до диспергирования в воде, являются устойчивыми и не могут быть дезагрегированы в суспензии на отдельные частицы. Таким образом, заключают авторы, степень агрегации в суспензиях зависит от метода получения воздушно-сухого порошка оксида металла, а также от условий его хранения.

В работе [82] представлены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что в седиментационно устойчивых водных суспензиях, получаемых диспергированием воздушно-сухих нанопорошков Al_2O_3 в нейтральной и слабокислой среде, наряду со свободными наночастицами присутствует значительная доля агрегатов. Размер этих агрегатов приблизительно втрое больше, чем размер отдельных частиц. Как индивидуальные частицы, так и их агрегаты стабилизированы за счет электростатического отталкивания ДЭС, характеризующиеся величиной ζ -потенциала в 30–40 мВ по абсолютной величине. Эти агрегаты являются устойчивыми, то есть их дальнейшего укрупнения не наблюдается. Далее авторы делают вывод, схожий с выводом авторов статьи [79]: образование агрегатов наночастиц, сосуществующих с индивидуальными частицами связано с взаимодействием наночастиц в воздушно-сухом порошке при его получении, которое приводит к образованию первичных агрегатов, не разрушающихся при диспергировании в воде.

Стабилизация суспензий наночастиц оксидов металлов, а также их агрегатов происходит благодаря адсорбции на межфазной границе. Адсорбция – это самопроизвольное концентрирование газообразного или растворенного вещества на поверхности раздела фаз [80].

Адсорбция не является свойством индивидуального вещества, но системы в целом, то есть она определяется как химической природой адсорбируемого вещества, так и химической природой поверхности адсорбента.

В зависимости от природы ПАВ (ионогенный или неионогенный), как правило, выделяют два основных типа стабилизации: электростатический и стерический. Суть электростатического механизма состоит в том, что ионизированный ПАВ адсорбируется на частицах, заряжая их поверхность. К такой поверхности притягиваются противоположно заряженные ионы раствора, формируя двойной электрический слой (ДЭС), который обуславливает заряд поверхности частиц. При сближении одноименно заряженных частиц между ДЭС возникают силы кулоновского отталкивания, которые препятствуют дальнейшему сближению и, соответственно, агрегации наночастиц. В свою очередь стерический механизм стабилизации, как предполагают, состоит в том, что ПАВ при адсорбции на поверхности наночастиц образуют барьерные слои, при перекрывании которых возникают силы отталкивания осмотической природы, препятствующие агрегации частиц [83].

В работе [84] были исследованы водные суспензии магнетита (Fe_2O_3) с додецилбензолсульфонатом натрия (SDBS) в качестве дисперсанта. Авторы предположили, что с увеличением количества SDBS адсорбционный слой изменяется от монослоя к бислою и, наконец, к сжатому слою на поверхности агломерированных наночастиц, сформированному сцепленными друг с другом молекулами. Было установлено, что наиболее стабильными в водной среде будут частицы, окруженные бислоем, так как в этом случае поверхность частицы при адсорбции ПАВ будет гидрофильной. Было установлено, что стабильность водных суспензий максимальна при максимальном значении адсорбции ПАВ (Γ_∞) на поверхности наночастиц. Введение же дополнительных количеств ПАВ вызывало обратный эффект – коагуляцию, так как между адсорбированными молекулами ПАВ на поверхности соседствующих наночастиц возникают межмолекулярные связи, которые и вызывают коагуляцию суспензии. Таким образом, график зависимости «размер частиц суспензии – концентрация ПАВ» является кривой с максимум в точке Γ_∞ .

Поверхность большинства оксидов металлов гидрофильна, поэтому адсорбция молекул ПАВ из водной среды на их поверхности имеет ряд особенностей [83]. Стоит отметить, что механизм адсорбции ПАВ в водной среде на гидрофильных поверхностях, как правило, рассматривается в литературе достаточно упрощено: как образование монослоя или бислоя. Однако, монослойная адсорбция ПАВ на гидрофильной поверхности в водной среде невозможна, так как это противоречит правилу уравнивания полярностей Ребиндера [80]. В настоящее время считается, что адсорбцию ПАВ на гидрофильной поверхности правильнее рассматривать как процесс самоассоциации молекул ПАВ на поверхности адсорбента. В таких

случаях картина непрерывного слоя ПАВ заменяется моделью, учитывающей дискретные агрегаты ПАВ – полумицеллы, которые представляют собой агрегаты молекул ПАВ полуцилиндрической формы, расположенные на поверхности адсорбента [85]. Установлено, что силы, вызывающие самоассоциацию ПАВ на твердой поверхности, идентичны силам, ответственным за процесс мицеллообразования молекул ПАВ в глубине раствора [83].

1.3.2 Влияние агрегации наночастиц оксидов металлов на величину их фотокаталитической активности

Фотокаталитическая активность наночастиц оксидов металлов зависит от параметров, напрямую связанных с явлением агрегации частиц: размер частиц и величина удельной поверхности. Отмечается, что агрегация может влиять на адсорбцию молекул-загрязнителя, на светорассеяние, абсорбцию фотонов, а также на процесс фотоиндуцирования электронно-дырочной пары, ее рекомбинацию и миграцию на поверхность фотокатализатора [7; 81; 86].

Было установлено, что такая важная характеристика фотокатализатора как величина ширины запрещенной зоны зависит от размера его частиц [87–89]. Это явление было описано моделью эффективной массы [87], которая впоследствии была подтверждена экспериментально на примере различных полупроводников, включая CdS, HgSe, PbSe, CdSe, ZnO, Cd₃S₂ и TiO₂ [90].

В работе [91] была предложена математическая модель, описывающая реакцию фотокаталитического окисления модельного органического соединения на поверхности частиц TiO₂ сферической формы в зависимости от их размера. Было показано, что квантовый выход данной реакции увеличивается линейно при уменьшении размера частиц с 1000 до 10 нм.

Было проведено несколько экспериментальных исследований для оценки влияния размера частиц фотокатализатора на его фотокаталитическую активность. Так, Анпо (Anpo) с сотр. [92] наблюдали увеличение квантового выхода реакции фотокаталитического гидрирования CH₃CN при уменьшении размера частиц TiO₂ с 11 до 4 нм. Маира (Maira) с сотр. [93] установили, что для реакции фотокаталитической деградации трихлорэтилена в газовой фазе оптимальным размером частиц TiO₂ из диапазона 3-27 нм является величина 7 нм. Жанг (Zhang) с сотр. [94] при исследовании влияния размера частиц TiO₂ на фотокаталитическое окисление трихлорметилена установили, что частицы TiO₂ размером 11 нм наиболее эффективны. В свою очередь, Альквист (Almquist) и Бисвас (Biswas) [95], изучавшие реакцию фотокаталитического разложения фенола, сообщили об оптимальном размере частиц TiO₂ в диапазоне 25-40 нм. Хао (Hao) с сотр. [96] и Джанг (Jang) с сотр. [97] установили, что при уменьшении размера частиц TiO₂ с 30 до 8 нм увеличивается скорость реакции

фотокаталитического окисления красителей родамина Б и метиленового синего, соответственно.

В работе [90] было показано, что при уменьшении размера частиц с 29 до 17 нм ширина запрещенной зоны TiO_2 уменьшается с 3,33 до 3,17 эВ. Однако при дальнейшем снижении размера частиц до 4 нм ширина запрещенной зоны увеличивается с 3,17 до 3,29 эВ. Тем не менее, экспериментально было установлено, что эффективность фотокаталитического окисления 2-хлорфенола обратно пропорциональна размеру частиц. Таким образом не наблюдается явной зависимости между шириной запрещенной зоны частиц TiO_2 и их ФА в водной среде. Авторы заключают [90], что вероятно, увеличение ФА частиц TiO_2 при уменьшении их размера, связано главным образом с величиной удельной поверхности.

Важно отметить, что в работе [90] при исследовании влияния размеров частиц на их ФА используются данные, полученные из анализа микрофотографий ПЭМ сухих нанопорошков. Между тем ФА частиц TiO_2 измерялась в водной среде, где они склонны к агрегации. Действительно, авторы методом ДРС установили, что размеры частиц TiO_2 в водной суспензии превышают на порядки размеры частиц TiO_2 в исходных нанопорошках, достигая величин в несколько сотен нанометров. Таким образом, в данной работе было показано, что ФА проявляется не отдельными частицами суспензии, а их агрегатами. Следовательно, заключают авторы, при исследовании ФА наночастиц TiO_2 в водной среде необходимо в обязательном порядке учитывать явление агрегации [90].

Стоит отметить, что до недавнего времени, фундаментальные исследования механизма ФА в основном были сосредоточены на понимание фотоиндуцируемых процессов на поверхности частиц фотокатализаторов [2]. Однако в работах было показано, что ФА определяется не только самой природой частиц фотокатализатора, но и их макроструктурой в виде агретов/агломератов, напрямую влияющих, например, на такой критический параметр фотокатализатора как величина светопоглощения [3]. В работе [4] отмечается, что в настоящее время при исследовании фотокаталитических систем наблюдается явное пренебрежение явлением агрегации частиц фотокатализаторов.

В работе [98] был предложен так называемый «антенный механизм» для описания ФА агрегатов частиц фотокатализатора в водной среде. Данный механизм предполагает, что агрегаты/агломераты частиц фотокатализатора выступают в роли «антенны-проводника» фотоиндуцируемых частиц от места непосредственного поглощения фотонов света к месту их участия в фотокаталитической реакции. В работе [99] показана ключевая роль антенного механизма в эффективном фотокаталитическом разложении воды с продуцированием водорода. Было установлено, что «антенный механизм» уменьшает вероятность рекомбинации

электронно-дырочной пары, кроме того агрегаты частиц в большой степени сорбируют световую энергию в отличие от отдельных частиц, обладающих повышенным светорассеянием.

В работе [4] была установлена ведущая роль явления агрегации частиц в водной среде на величину их ФА. Было показано, что измельчение частиц коммерческого TiO_2 в водных суспензиях снижает их ФА в реакции фотокаталитического разложения метилового спирта. Авторы заключают, что в процессе измельчения происходит разрушение агрегатов частиц фотокатализатора, что блокирует работу антенного механизма, снижая тем самым величину ФА.

Интересно отметить работу [3], в которой напротив было показано уменьшение ФА в результате агрегации. Однако данный факт авторы не связывают с сокращением величины удельной поверхности в результате агрегации. В работе было показано, что в объеме водного раствора наблюдается полное фотоокисление щавелевой кислоты, однако измерения *in situ* определили остатки щавелевой кислоты в местах недоступных свету – в агрегатах агломерированных наночастиц TiO_2 . Таким образом, происходит своего рода инкапсуляция загрязнителя агрегатами частиц фотокатализатора. Данное явление было обнаружено для частиц малых размеров (не более 10 нм), склонных к образованию плотноупакованных агрегатов, где щавелевая кислота выступает в роли связующего. В свою очередь, более крупные частицы неправильной формы, например TiO_2 марки P25 не образуют столь плотных агрегатов в присутствии щавелевой кислотой, что вызывает полную фотокаталитическую деградацию щавелевой кислоты. Кроме того, авторы отмечают [3], что данные агрегаты могут распадаться под воздействием света.

Механизм деагрегации частиц фотокатализатора под воздействием света первоначально был предложен Паджелом (Pagel) и Дорманом (Dohrmann) [100], а затем использован Мендивом (Mendive) для объяснения экспериментальных данных в фотокаталитических системах с TiO_2 [101]. Было установлено, что энергия, выделяемая при рекомбинации фотоиндуцируемой электронно-дырочной пары, может поглощаться для разрыва слабых связей между частицами в агрегате. Авторы отмечают [101], что благодаря работе данного механизма увеличивается ФА за счет увеличения площади удельной поверхности частиц фотокатализатора. Таким образом агрегаты частиц фотокатализатора в водной среде являются динамическими образованиями – способны разрушаться под воздействием света и собираться обратно в его отсутствие с целью уменьшения избыточной поверхностной энергии.

1.4 Полимерные нанокомпозиты

Еще до становления полимерной науки, как таковой, было установлено, что добавление углеродной сажи в эластомеры значительно изменяет их физико-механические свойства, образуя отдельный класс полимерных материалов - резины [6].

В случае наполнения наночастицами полимерные нанокомпозиты могут достигать существенно большей жесткости, прочности, термостабильности, барьерных свойств даже при незначительных степенях наполнения по сравнению с полимерами, наполненными микрочастицами. Подобные эффекты были описаны в литературе, как для стеклообразных полимеров [102], так и для полукристаллических полимеров [103].

Установлено, что распределение наночастиц в полимерной матрице оказывает значительное влияние на свойства полимерных нанокомпозитов. Так в работе [104] было показано влияние распределения магнитных наночастиц на магнитные свойства нанокомпозитного феррогеля. Стоит отметить, что создание равномерного распределения наночастиц в полимерной матрице является трудной экспериментальной задачей. Кроме того, структура и морфология наночастиц может значительно влиять на свойства нанокомпозита в целом [105]. Например, в работе [106] были изучены возможные основные механизмы кластеризации и самосборки наночастиц наполнителя в полимерном композите, а также их влияние на физико-химические свойства композита.

Свойства полимерных нанокомпозитов обусловлены, главным образом, поведением макромолекул в межфазной области, структурой поверхностного слоя полимера на границе раздела двух фаз [6]. Наличие границы раздела обуславливает существование ограниченного числа конформаций макромолекулы, что приводит к изменению физико-химических свойств поверхностного слоя в целом, свойства которого отличаются от свойств полимера в объеме [107]. Межфазная область в полимерном композите формируется благодаря адсорбции макромолекул на поверхности наполнителя. Адсорбция макромолекул на поверхности наполнителя отличается от адсорбции молекул меньшего размера, например молекул ПАВ [108]. Однако полимеры роднит с ПАВ процессы самоассоциации в водной среде [85].

Выделяют три стадии адсорбции макромолекул полимера [109]: (а) массоперенос макромолекул к поверхности наполнителя; (б) непосредственное присоединение макромолекул к поверхности наполнителя; (с) изменение конформации адсорбированных макромолекул для минимизации их свободной энергии. Обозначенные стадии регулируют скорость всего процесса адсорбции и зависят от таких свойств полимера как молекулярная масса, полидисперсность, концентрация полимера, а также, в случае адсорбции из водной среды, такие параметры, как рН, ионная сила и температура. Для низкомолекулярных полимеров процесс адсорбции сравнительно быстрый, в свою очередь, для полимеров с высокой молекулярной

массой для достижения адсорбционного равновесия может потребоваться значительное время [110]. Адсорбция макромолекул полимера может быть обусловлена как силами физической, так и химической природы [111]. Преобладание того или иного механизма адсорбции зависит от природы полимера и поверхности наполнителя.

Физическая адсорбция обусловлена слабым Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием. Силы Ван-дер-Ваальса представляют из себя силы межмолекулярного (и межатомного) взаимодействия. Выделяют три типа сил данного вида взаимодействия [112]:

1) Ориентационное взаимодействие, которое представляет собой притяжение двух частиц, обладающих постоянным дипольным моментом.

2) Индукционное взаимодействие, которое представляет собой притяжение двух частиц, одна из которых обладает постоянным дипольным моментом, а другая нет. При сближении таких частиц электрическое поле первой индуцирует дипольный момент во второй.

3) Дисперсионное взаимодействие представляет собой притяжение двух частиц, не имеющих постоянного дипольного момента. Важно отметить, что дисперсионное взаимодействие более универсально, чем ориентационное и индукционное взаимодействия.

Химическая адсорбция или хемосорбция происходит путем ковалентной связи между макромолекулой и поверхностью наполнителя и относится к сильному взаимодействию. Химическое взаимодействие может происходить между функциональными группами полимера и поверхностью наполнителя при помощи образования ковалентных или ионных связей. Например, в работе [113] сообщается о химическом взаимодействии карбоксильных групп полимера с поверхностью оксида титана и оксида алюминия. Однако было показано, что данный тип связи сильно зависит от условий эксперимента, таких как pH и ионная сила среды, а также природы поверхности и полимера.

Отдельными типами взаимодействия являются гидрофобные взаимодействия и образование водородных связей. Гидрофобные взаимодействия имеют место в случае неполярных молекул или неполярных сегментов молекул в водной среде. Эти силы возникают как результат изменения пространственной структуры воды вокруг неполярных молекул. Гидрофобные взаимодействия способствуют адсорбции неполярных сегментов макромолекулы полимера на поверхности оксидов металлов в водной среде [114]. Силы гидрофобного взаимодействия приводят к сворачиванию макромолекул в водном растворе для уменьшения контакта гидрофобных групп с водой, то есть влияют на их конформационную структуру [115]. Силы гидрофобного взаимодействия играют важную роль в биологических процессах, обуславливают образование так называемой «связанной воды» в биологических системах.

В органических соединениях, где атом водорода связан с сильно электроотрицательным атомом, таким как O, S или N, атом водорода способен принимать электроны от атомов

кислорода, например, -ОН группы, гидратированной на поверхности оксида металла, что приводит к образованию водородной связи. Адсорбция полимерных макромолекул на поверхности оксидов металлов посредством водородной связи обычно характерна для электронейтральных макромолекул полимеров (например, полиакриламида) [116]. Однако ионизированные карбоксильные группы макромолекул также способны адсорбироваться на поверхности оксидов металлов благодаря образованию водородной связи [117], поскольку карбоксильная группа может действовать как донор, так и как акцептор протонов. Адсорбция может происходить посредством образования водородной связи между гидроксильными группами поверхности наполнителя и карбоксильными группами макромолекулы [118]. Если энергия водородной связи превышает электростатические силы отталкивания, возможна адсорбция полимера, содержащего анионные функциональные группы, на отрицательно заряженной поверхности. Таким образом, благодаря образованию водородных связей, возможна адсорбция макромолекул на одноименно заряженной поверхности наполнителя. В связи с этим поверхностные гидроксильные группы наполнителя играют важную роль в процессах адсорбции, так как могут участвовать как в электростатическом взаимодействии, так и в образовании водородных связей с макромолекулами.

Предложены различные механизмы образования водородной связи между акриламидными группами полимера и поверхностью оксидов металлов. В работе [119], посвященной адсорбции полиакриламида на поверхности глинозема, предложен механизм, основанный на образовании водородной связи между атомом кислорода карбоксильной группы макромолекулы и атомом водорода поверхности глинозема Al-OH. Кроме того, в работе показана возможность образования связи между атомом водорода амидной группы (-NH₂) макромолекулы и атомом кислорода поверхности глинозема Al-OH.

В результате тех или иных взаимодействий формируется адсорбционный слой макромолекул полимера на межфазной границе вблизи поверхности наполнителя, определяющий во многом свойства полимерных нанокомпозитов. Вследствие большой молекулярной массы и гибкости полимерной цепи, а также в результате конформационных ограничений, накладываемых поверхностью, макромолекулы адсорбируются не всей своей длиной, а сегментами. В работе [109] выделяют три типа сегмента у адсорбированной макромолекулы: (а) адсорбированные сегменты на границе раздела - «якоря»; (б) сегменты, связанные якорями на обоих концах - «петли»; (в) сегменты, связанные якорем только с одного конца - «хвосты». Изменение длины якоря, петель и хвостов определяет конформацию адсорбированной полимерной цепочки и толщину адсорбционного слоя. Невзаимодействующие с поверхностью группы ответственны за появление петель и хвостов, выступающих в объем раствора [109].

Адсорбция макромолекул полимеров на наночастицах имеет ряд особенностей. Показано, что на наночастицах, радиус которых в несколько раз меньше радиуса макромолекулярного клубка, макромолекулы адсорбируются в распрямленной конформации, образуя свободные концы (хвосты). При этом формирование петель в адсорбционном слое маловероятно [120].

В работе [121] показано, что адсорбция анионных групп макромолекул полиакрилата натрия на поверхности оксида титана сильно зависит от степени диссоциации функциональных групп полимера и, следовательно, от значений pH и ионной силы среды. При значениях pH, при которых не происходит диссоциация, полимер ведет себя как электронейтральный, адсорбируясь с образованием конформации, характеризующейся относительно короткими петлями и длинными хвостами. При повышении ионной силы среды электростатическое отталкивание между одноименнозаряженными группами макромолекулы уменьшается - толщина адсорбционного слоя увеличивается из-за появления длинных петель. Методом измерения дзета-потенциала поверхности частиц было показано, что при pH=9 только 5-6% звеньев макромолекул закреплены непосредственно на поверхности TiO₂ [121]. Исследование методом ИК-Фурье спектроскопии адсорбции полиакриловой кислоты на гематите показало, что только 9% карбоксильных групп полимера адсорбируются на поверхности гематита [122], что однако способствует обеспечению стерической стабилизации водной суспензии гематита [123].

Сопоставив экспериментальные данные по адсорбции полимера на наполнителе с одной из моделей адсорбции, можно оценить величину энергии межфазного взаимодействия. Модель Ленгмюра является наиболее простой и распространенной моделью адсорбции. Данная модель описывает монослойную адсорбцию [80]. При этом предполагается, что скорость, с которой поверхность адсорбента заполняется молекулами адсорбата в результате адсорбции, равна скорости, которой они десорбируются с поверхности. Уравнение Ленгмюра имеет следующий вид [80]:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K + C}, \quad (1.2)$$

где Γ – адсорбция, Γ_{∞} – предельная адсорбция, C – равновесная концентрация вещества, K – константа адсорбционного равновесия.

Модель Ленгмюра может быть применена для описания адсорбции макромолекул полимера из раствора на твердой поверхности. При малой концентрации раствора полимера после первичной адсорбции возможно увеличение числа контактов полимерной цепи с поверхностью адсорбента в результате ее «распластывания». При дальнейшем повышении концентрации раствора происходит изменение условий взаимодействия макромолекул с

поверхностью адсорбента, в результате чего наблюдается переход от адсорбции макромолекул в развернутой конформации к адсорбции сегментов полимерной цепи в виде «якорей», «петель» и «хвостов». По мере увеличения концентрации раствора образуется насыщенный адсорбционный слой, образованный статистически свернутыми клубками, являющийся «мономолекулярным» по отношению к ним [107].

В работе [108] было показано, что модель Ленгмюра применима для описания адсорбции полиакриловой кислоты, а также полиакриламида на поверхности оксида титана. Полная свободная энергия адсорбции ΔG_{ads} была выражена как сумма следующих компонентов:

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{elec}} + \Delta G_{\text{chem}} + \Delta G_{\text{c-c}} + \Delta G_{\text{c-s}} + \Delta G_{\text{H}} + \Delta G_{\text{vdw}}, \quad (1.3)$$

где ΔG_{elec} - межфазное взаимодействие посредством электростатического взаимодействия; ΔG_{chem} - межфазное взаимодействие посредством химического взаимодействия; $\Delta G_{\text{c-c}}$ - гидрофобное взаимодействие между адсорбированными сегментами макромолекулы; $\Delta G_{\text{c-s}}$ - гидрофобное взаимодействие между макромолекулой и поверхностью адсорбента; ΔG_{H} - межфазное взаимодействие посредством водородной связи; ΔG_{vdw} - межфазное взаимодействие посредством сил Ван-дер-Ваальса.

Для каждой адсорбционной системы механизм межфазного взаимодействия может быть разным в зависимости от природы поверхности и типа полимера, концентрации полимера, ионной силы и температуры среды. Показано [108], что силы Ван-дер-Ваальса (ΔG_{vdw}) составляют порядка 0,1 кДж / моль и вносят незначительный вклад в ΔG_{ads} , поэтому данным типом взаимодействия можно пренебречь. Энергия адсорбции посредством электростатических сил (ΔG_{elec}) составляет около 10 кДж / моль. Химическое взаимодействие (ΔG_{chem}) имеет значительную энергию, не менее 25 кДж / моль. Специфическая энергия взаимодействия посредством водородной связи составляет около 10 кДж / моль. Энергия гидрофобного взаимодействия ($\Delta G_{\text{c-c}} + \Delta G_{\text{c-s}}$) составляет около 3-4 кДж / моль.

Адгезионные слои макромолекул полимера на поверхности наполнителя по-разному формируются при разном соотношении полимер/наполнитель. Следовательно, термодинамические параметры, характеризующие адгезию, будут также зависеть от соотношения полимер/наполнитель в системе. Экспериментально полученные концентрационные зависимости таких параметров как, например, энтальпии смешения полимерных композитов, позволяют оценить величину энтальпии адгезии полимерных цепей к поверхности наполнителя в насыщенных адсорбционных слоях. Для этого можно использовать модель, описанную в работах [104; 124], согласно которой формирование адгезионного слоя звеньев полимера на поверхности частиц наполнителя выражается уравнением, подобным уравнению Ленгмюра:

$$\Delta H_{\text{адг}} = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{KC_{\text{пол}}}{1 + KC_{\text{пол}}}, \quad (1.4)$$

где $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ - энтальпия адгезии в насыщенном адсорбционном слое на поверхности наполнителя, K - эффективная константа адсорбции, $C_{\text{пол}}$ - количество полимера, приходящееся на 1 м^2 поверхности наполнителя. Очевидно, что:

$$C_{\text{пол}} = \frac{1 - \omega_{\text{нап}}}{\omega_{\text{нап}} S_{\text{уд}}}, \quad (1.5)$$

где $\omega_{\text{нап}}$ - массовая доля наполнителя в композите, $S_{\text{уд}}$ - удельная поверхность наполнителя.

На основании вышесказанного, вклад адгезионных взаимодействий на межфазной границе между полимером и наполнителем, рассчитанный на 1 г образования композиции можно представить следующим уравнением:

$$\Delta H_{\text{взаим}} = \Delta H_{\text{адг}} \omega_{\text{нап}} S_{\text{уд}} = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{\omega_{\text{нап}} (1 - \omega_{\text{нап}}) S_{\text{уд}}}{1 - \omega_{\text{нап}} + K S_{\text{уд}} \omega_{\text{нап}}} = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{K(1 - \omega_{\text{нап}}) \omega_{\text{нап}} S_{\text{уд}}}{K(1 - \omega_{\text{нап}}) + S_{\text{уд}} \omega_{\text{нап}}}, \quad (1.6)$$

где $\omega_{\text{пол}}$ - массовая доля полимера в композите.

Согласно данному уравнению параметры, характеризующие адгезию полимерных звеньев макромолекулы на поверхности наполнителя ($\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ и K), могут быть рассчитаны из нелинейного фитинга экспериментальных зависимостей $\Delta H_{\text{м}}$ от степени наполнения композита.

Стоит, однако, отметить, что данная модель не применима для описания композитов на основе стеклообразных полимеров. Между тем представляет значительный интерес исследование структуры, а также межфазного взаимодействия в композитах на основе стеклообразных полимеров, имеющих широкое практическое применение. Термодинамические методы исследования позволяют решить данную задачу.

Так в работе [124] представлена модель, учитывающая особенности неравновесной структуры стеклообразных полимеров. Энтальпия образования композиции $\Delta H_{\text{м}}$ включает помимо $\Delta H_{\text{взаим}}$ еще и структурный вклад, учитывающий изменение структуры полимерной матрицы $\Delta H_{\text{стр}}$. Таким образом параметр $\Delta H_{\text{м}}$ включает два вклада [124]:

$$\Delta H_{\text{м}} = \Delta H_{\text{взаим}} + \Delta H_{\text{стр}} \quad (1.7)$$

В связи с пониженной кинетической гибкостью макромолекулы полимера ниже $T_{\text{ст}}$ упаковываются в рыхлую структуру в аморфном состоянии, характеризуемую наличием пустот. Вблизи этих пустот структура макромолекулы обладает избыточной энтальпией за счет запасенной энергии межмолекулярных взаимодействий типа «полимер-полимер», нереализованных из-за кинетических затруднений. Следовательно, стеклообразный полимер имеет избыточный свободный объем и избыточную энтальпию.

Установлено, что изменение температуры стеклования $T_{ст}$ полимеров при наполнении их наночастицами коррелируют с изменениями релаксационных свойств полимерной цепи. Как экспериментальные, так и теоретические исследования показали, что при отталкивании или взаимодействии макромолекул с поверхностью наночастиц наблюдается уменьшение или увеличение $T_{ст}$, соответственно [6]. Данное явление объясняется влиянием межфазных взаимодействий на подвижность макромолекул в адсорбционном слое вблизи поверхности наночастиц. Так, подвижность полимерных цепей, адсорбированных на поверхности наночастиц уменьшается в случае взаимодействия между полимером и поверхностью наночастиц, что приводит к увеличению $T_{ст}$, и наоборот, в случае отсутствия такого взаимодействия наблюдается уменьшение $T_{ст}$. Важно отметить, что значительная разница в относительных размерах полимерной цепи по сравнению с микро- и наночастицами, обуславливает незначительное влияние наполнения в случае микрокомпозитов, но ярко выраженное в случае нанокомпозитов [125]. Таким образом, нанодисперсный наполнитель, введенный в стеклообразный полимер, будет приводить к изменению как неравновесного избыточного объема, так и избыточной энтальпии системы.

В работе [124] для оценки структурного вклада в энтальпию растворения наполненной композиции на основе стеклообразного полимера была предложена следующая формула:

$$\Delta H_{стр} = \varepsilon_{22} \varphi_{пол} (\varphi_V^0 - \varphi_V), \quad (1.8)$$

где ε_{22} – энергия когезии полимера, $\varphi_{пол}$ – объемная доля полимера, φ_V , φ_V^0 – доля неравновесных вакансий в структуре раствора и индивидуального стеклообразного полимера, соответственно.

В полимерном композиционном материале увеличение числа неравновесных вакансий макромолекул происходит главным образом в поверхностном слое вблизи межфазной границы. Следовательно, количество вакансий максимально вблизи поверхности частиц, и при постепенном удалении от которой вглубь полимерной фазы оно экспоненциально спадает с характерным масштабом l_0 :

$$-(\varphi_V^0 - \varphi_V) \equiv \Delta \varphi_V = \gamma \exp\left(-\frac{l}{l_0}\right), \quad (1.9)$$

где $\Delta \varphi_V$ – максимальное увеличение доли вакансий в тонком слое на поверхности наполнителя.

Переменная величина l зависит от количества полимера, приходящегося на единицу поверхности S наполнителя, и соответственно от его массовой доли в композиции:

$$l = \frac{V_{пол}}{S} = \frac{V_{пол}}{S_{уд} \omega_{нап}} = \frac{(1 - \omega_{нап})}{S_{уд} \omega_{нап} d_{пол}} \quad (1.10)$$

Таким образом, приращение доли вакансий в полимерном композите в зависимости от степени наполнения описывается следующим уравнением:

$$\Delta\varphi_v = \gamma \exp\left(-\frac{(1-\omega_{\text{нап}})}{S_{\text{уд}}\omega_{\text{нап}}d_{\text{пол}}l_0}\right) \quad (1.11)$$

Тогда:

$$\Delta H_{\text{стр}} = -\frac{\varepsilon_{22}}{M_{\text{зв}}}\varphi_{\text{пол}}\gamma \exp\left(-\frac{(1-\omega_{\text{нап}})}{S_{\text{уд}}\omega_{\text{нап}}d_{\text{пол}}l_0}\right) \quad (1.12)$$

Таким образом:

$$\Delta H_m = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{K(1-\omega_{\text{нап}})\omega_{\text{нап}}S_{\text{уд}}}{K(1-\omega_{\text{нап}})+S_{\text{уд}}\omega_{\text{нап}}} - \frac{\varepsilon_{22}}{M_{\text{зв}}}\varphi_{\text{пол}}\gamma \exp\left(-\frac{(1-\omega_{\text{нап}})}{S_{\text{уд}}\omega_{\text{нап}}d_{\text{пол}}l_0}\right) \quad (1.13)$$

Подгоночными параметрами модели являются l_0 и γ , имеющие конкретный физический смысл. Параметр l_0 характеризует толщину поверхностного адгезионного слоя макромолекул на поверхности наполнителя. Параметр γ характеризует изменение доли вакансий в структуре макромолекулы вблизи поверхности наполнителя. При определенных значениях подгоночных параметров общее уравнение успешно описывает экспериментальные концентрационные зависимости энтальпии смешения наполненных композиций. Так, модель была успешно применена для интерпретации экспериментальных данных, полученных для композитов на основе стеклообразного полистирола, наполненного наночастицами ZnO. Было показано, что с увеличением характерной толщины адсорбционного слоя максимум $\Delta H_{\text{стр}}$ смещается в сторону высокого содержания полимера в композите. Авторы связывают это с вовлечением все большего числа макромолекул полимера в формирование неравновесной структуры вблизи поверхности наполнителя.

Таким образом, модель хорошо описывает экспериментальные данные, позволяет оценить энергию межфазного взаимодействия в композите между макромолекулами стеклообразного полимера и поверхностью частиц наполнителя. Кроме того, данная модель позволяет вычислить такие важные параметры полимерного композита как: энтальпия образования насыщенного адгезионного слоя, константа адсорбции макромолекул на поверхности наполнителя, приращение доли неравновесных вакансий макромолекулы вблизи поверхности наполнителя, а также вычислить толщину поверхностного адгезионного слоя макромолекул на поверхности наполнителя.

Глава 2 Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Наночастицы оксидов металлов

Наночастицы оксидов металлов, исследуемые в работе, были получены методами лазерного испарения мишени [126] и электрического взрыва проволоки [127]. Далее по тексту наночастицы, полученные методом лазерного испарения мишени, будем для краткости изложения обозначать как «TiO₂-ЛИ», а наночастицы, полученные методом электрического взрыва проволоки - «TiO₂-ЭВП».

Схема установки для получения наночастиц методом лазерного испарения представлена на рисунке 2.1. Центральным элементом установки является рабочая камера, в которой происходил процесс испарения материала мишени при помощи лазера. Образовавшееся в результате испарения облако частиц поступало в циклон, где и происходила конденсация частиц в виде порошка. Далее рабочий газ (газ-носитель) пропусклся через фильтр и поступал в систему циркуляции газа.

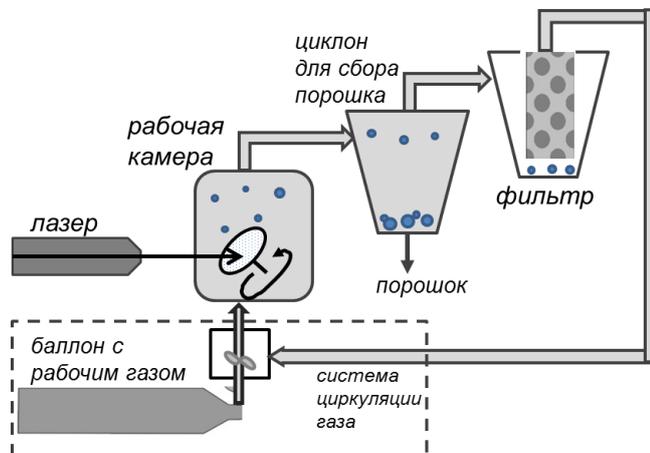


Рисунок 2.1 – Схема установки для получения наночастиц методом лазерного испарения

В качестве исходного материала мишени выступал диоксид титана производства «Химреактивснаб» (Россия) (TiO₂-ХРС) квалификации ч.д.а., из которого была спрессована таблетка диаметром 60 мм и высотой 5 мм при усилии 35 т. Далее таблетку спекали 800 °С с выдержкой в течение 1 часа. Испарение мишени проводили с использованием оптоволоконного итербиевого лазера в импульсном режиме излучения на частоте 5 кГц в атмосфере воздуха, который непрерывно прокачивали через установку со скоростью 5 л/мин. Режимы испарения мишени для разных партий TiO₂-ЛИ приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Режимы испарения мишени разных партий наночастиц TiO₂-ЛИ

№ партии	Мощность излучения лазера, Вт	Длительность импульса, мксек	Давление в рабочей камере, мм рт. ст.
TiO ₂ -ЛИ-1	430	100	752
TiO ₂ -ЛИ-2	304	100	752
TiO ₂ -ЛИ-3	160	100	752
TiO ₂ -ЛИ-4	160	100	552
TiO ₂ -ЛИ-5	160	100	440
TiO ₂ -ЛИ-6	88	60	440

Партии наночастиц TiO₂-ЛИ различались мощностью излучения лазера, которая варьировалась от 88 до 430 Вт и давлением воздуха в камере (440-750 мм рт. ст.). С помощью давления в камере контролировался объем облака капель, образовавшегося в результате испарения. Из таблицы 2.1 видно, что при уменьшении мощности лазера уменьшается и давление воздуха в рабочей камере, благодаря чему достигался одинаковый для всех партий объем облака капель.

Схема установки для получения наночастиц методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) представлена на рисунке 2.2. Центральным элементом установки является камера взрыва, в которой формируется облако капель частиц в результате взрыва участка проволоки посредством импульса электрического тока. Образовавшееся в результате взрыва облако частиц поступало в циклон, где и происходила конденсация частиц в виде порошка. Далее рабочий газ (газ-носитель) пропусклся через фильтр и поступал в систему циркуляции газа.

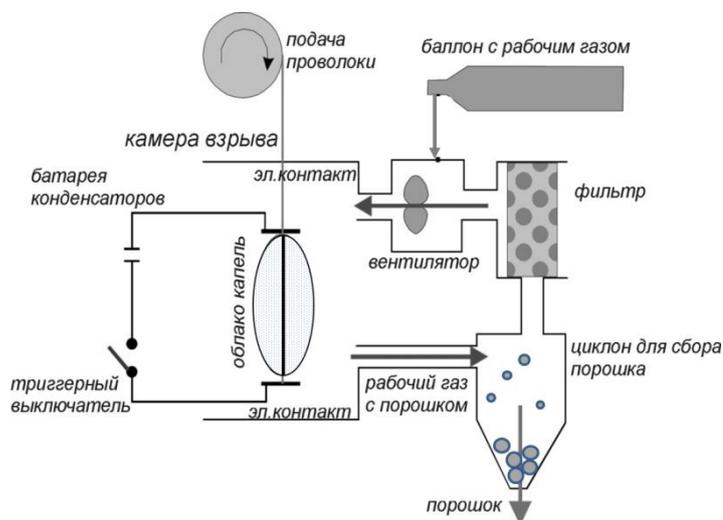


Рисунок 2.2 – Схема установки для получения наночастиц методом электрического взрыва проволоки

При получении наночастиц TiO_2 методом электрического взрыва проволоки использовали титановую проволоку марки «ВТ-1-00 св» (ГОСТ 27265–87) диаметром 0,5 мм. В случае наночастиц оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ использовали стальную проволоку марки «СТ10». Взрыв проводили в аргоно–кислородной среде (1:5) при давлении 0,12 МПа. Емкость конденсаторной батареи составляла 3,2 мкФ, рабочее напряжение – 21 кВ. Перегрев проволоки в момент взрыва (отношение вводимой электрической энергии к энергии сублимации металла) составлял величину 0,3. Частота взрывов составляла 0,5 Гц.

Методы высокоэнергетического физического диспергирования: метод лазерного испарения и электрического взрыва проволоки являются непрерывными и работают в автоматическом режиме.

В качестве образцов сравнения использовали коммерческий диоксид титана марки «AEROXIDE P25» ($\text{TiO}_2\text{-P25}$) производства Evonik (Германия), ранее выпускавшийся компанией Degussa под маркой «P25» и коммерческий оксид алюминия « $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-IAM}$ » производства Inframat Advanced Materials (США), который был получен плазмохимическим методом.

Электронные микрофотографии наночастиц оксидов металлов представлены на рисунках под номерами 2.3 – 2.7.

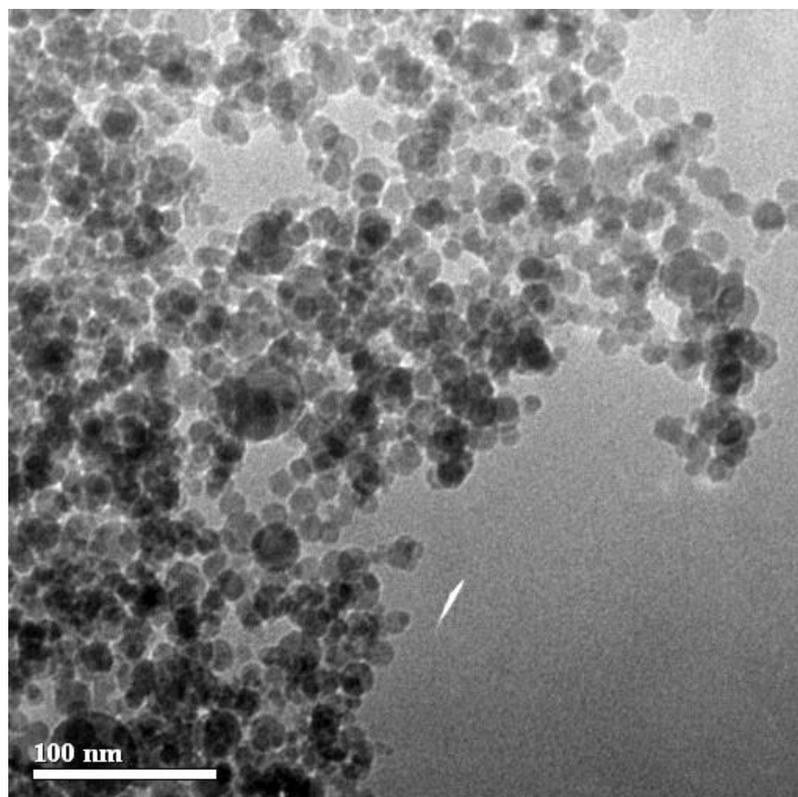


Рисунок 2.3 – Электронно-микроскопическая фотография наночастиц $\text{TiO}_2\text{-ЛИ-1}$, полученная на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100

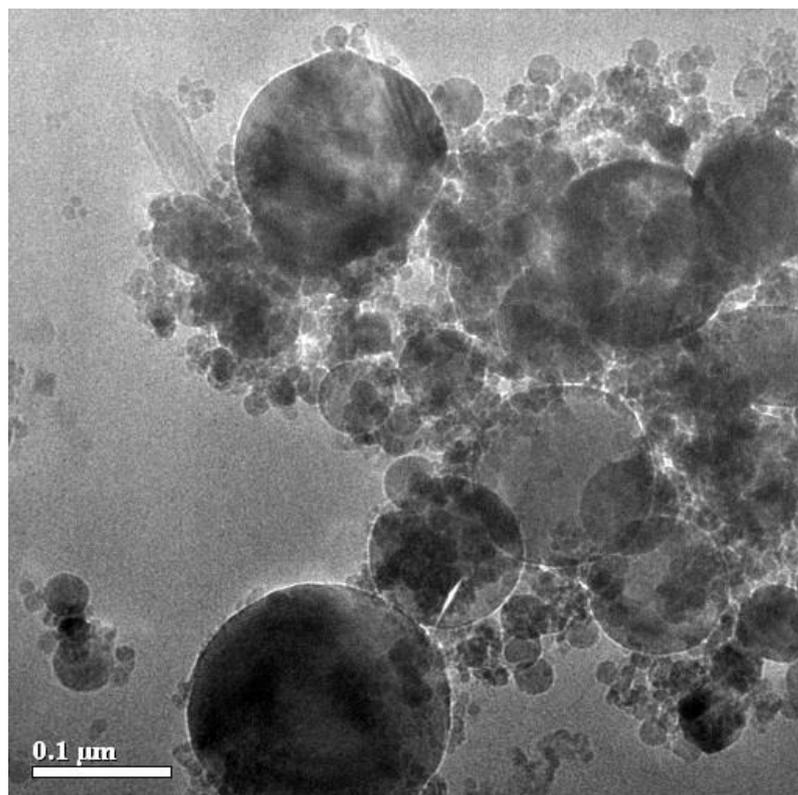


Рисунок 2.4 – Электронно-микроскопическая фотография наночастиц TiO_2 -ЭВП, полученная на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100

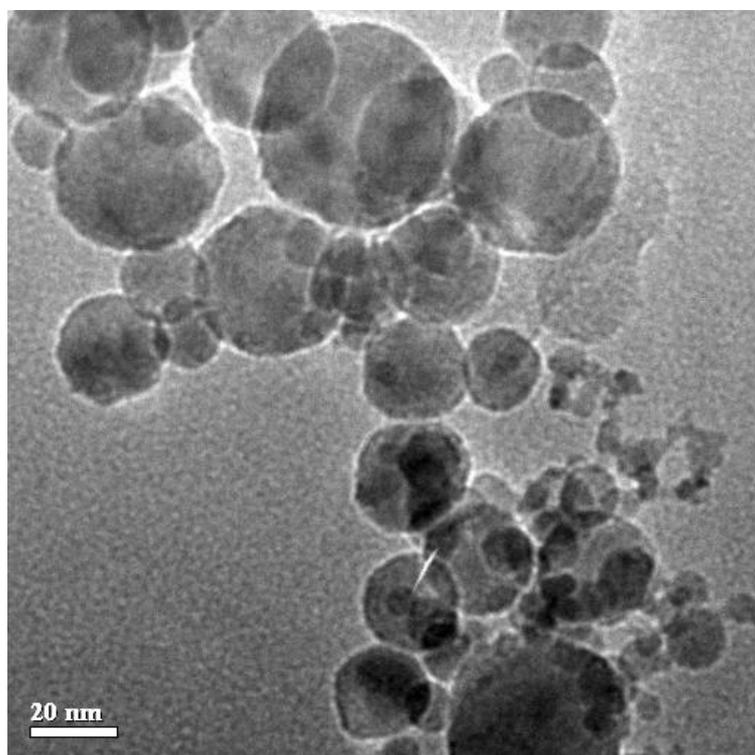


Рисунок 2.5 – Электронно-микроскопическая фотография наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученная на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100

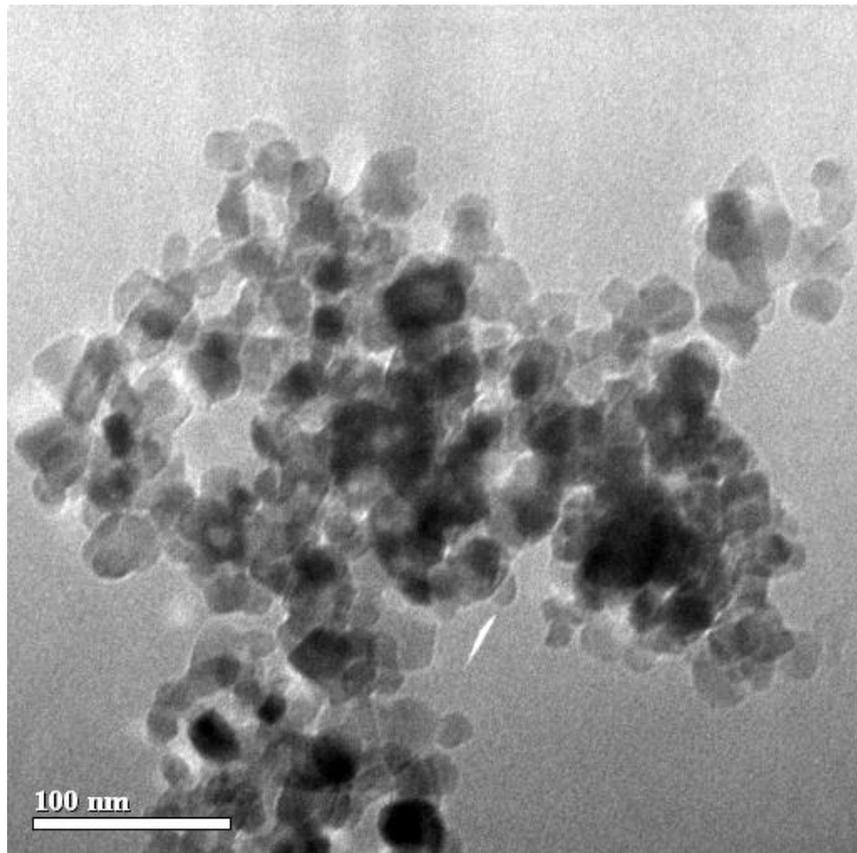


Рисунок 2.6 – Электронно-микроскопическая фотография наночастиц $\text{TiO}_2\text{-P25}$, полученная на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100

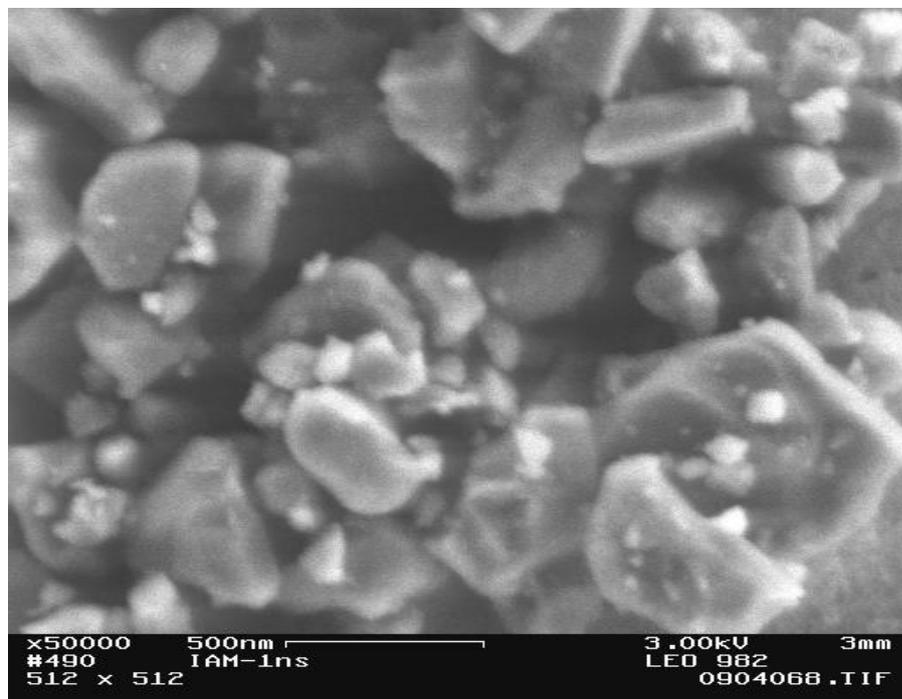


Рисунок 2.7 – Электронно-микроскопическая фотография наночастиц $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-IAM}$, полученная на сканирующем электронном микроскопе Karl-Zeiss LEO 982

На электронно-микроскопических фотографиях видно, что наночастицы, полученные методами лазерного испарения и электрического взрыва проволоки (TiO_2 -ЛИ-1, TiO_2 -ЭВП и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) имеют форму близкую к сферической. Сферическая форма характерна для частиц, полученных методами высокоэнергетического физического диспергирования, и обусловлена стремлением частиц в процессе их синтеза минимизировать площадь поверхности под воздействием силы поверхностного натяжения. На рисунке 2.4 видно, что наночастицы TiO_2 -ЭВП, в отличие от TiO_2 -ЛИ-1 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, имеют неоднородные по объему размеры частиц - наблюдается полидисперсность.

Частицы коммерческих порошков (TiO_2 -P25 и Al_2O_3 -IAM), синтезированные химическими методами по принципу «снизу-вверх», имеют вытянутую неправильную форму с неровными гранями, отличающуюся от сферической. Кроме того, отличительной чертой коммерческих порошков является то, что частицы являются частично сросшимися, агрегированными. В свою очередь, наночастицы, полученные методами физического диспергирования, изолированы друг от друга.

Методом оптического анализа электронно-микроскопических фотографий возможно получить средние размеры и распределение частиц по размерам в порошке. Для этого было использовано программное обеспечение, позволяющие в полу-автоматическом режиме отмечать на микрофотографиях частицы сферической формы. На основании отмеченных оператором на микрофотографиях частиц с помощью программного обеспечения были вычислены средние размеры наночастиц (см. таблицу 2.2). Очевидно, что данный метод применим для частиц сферической формы, к которым можно отнести образцы TiO_2 -ЛИ-1, TiO_2 -ЭВП и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Из рисунка 2.6 видно, что наночастицы TiO_2 -P25 близки по форме к сферической, поэтому к ним также может быть применен данный метод. Однако, частицы Al_2O_3 -IAM (см. рисунок 2.7) имеют форму, значительно отличающуюся от сферической, поэтому метод оптического анализа микрофотографий к ним не может быть применен. На рисунке 2.8 представлены числовые распределения частиц оксидов металлов по размерам.

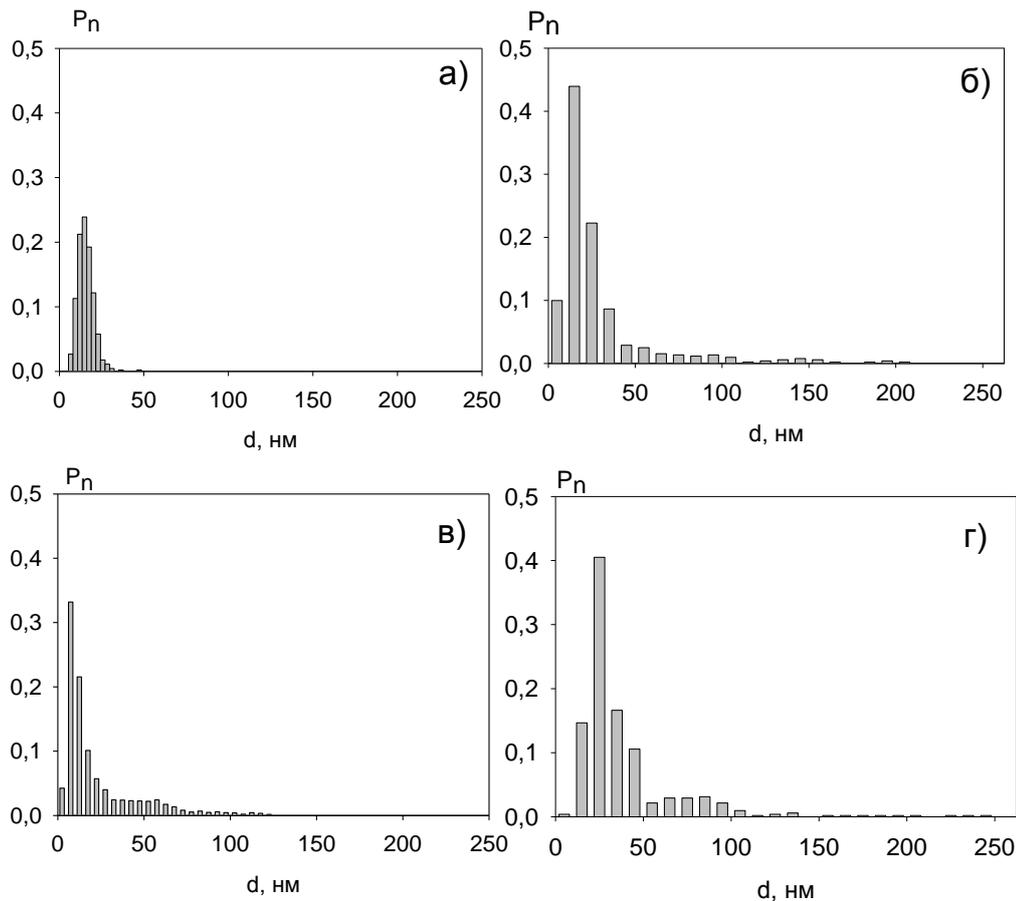


Рисунок 2.8 – Числовое распределение по размерам наночастиц в порошках TiO_2 -ЛИИ-1 (а), TiO_2 -ЭВП (б), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (в) и TiO_2 -P25 (г)

Из рисунка 2.8 видно, что наночастицы TiO_2 -ЛИИ-1 обладают наиболее узким распределением частиц по размерам. Напротив, наиболее широким распределением частиц по размерам обладают наночастицы TiO_2 -P25. На основании полученных числовых распределений частиц по размерам, были вычислены среднечисленные диаметры наночастиц оксидов металлов. Зная числовое распределение, можно высчитать другие виды распределений частиц по размерам: среднее по поверхности и средневзвешенное. Средние диаметры различных распределений наночастиц оксидов металлов представлены в таблице 2.2.

Из таблицы 2.2 видно, что среднечисленный диаметр наночастиц TiO_2 -ЛИИ-1, TiO_2 -ЭВП, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 -P25 составляет менее 100 нм. При этом наночастицы TiO_2 -ЛИИ-1 характеризуются близостью распределений $d^{\text{p}}(\text{ПЭМ})$, $d^{\text{s}}(\text{ПЭМ})$ и $d^{\text{w}}(\text{ПЭМ})$, что говорит об узком распределении частиц по размерам в данном порошке. В случае же наночастиц TiO_2 -ЭВП и TiO_2 -P25 средневзвешенный диаметр составляет уже около 200 нм, что говорит о широком распределении частиц по размерам, полидисперсности.

Удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) порошков оксидов металлов была определена методом БЭТ по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота на вакуумной сорбционной установке

Micromeritics TriStar 3020. Средний размер частиц порошков по методу БЭТ ($d_{\text{БЭТ}}$) был рассчитан по формуле для частиц сферической формы [19]:

$$d_{\text{БЭТ}} = \frac{6}{\rho S_{\text{уд}}}, \quad (2.1)$$

где ρ – теоретическая кристаллографическая плотность порошка.

Полученные значения удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) порошков, а также средний диаметр частиц по методу БЭТ ($d_{\text{БЭТ}}$) представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристики порошков оксидов металлов

Образец	ρ , г/см ³	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$d_{\text{БЭТ}}$, нм	d^{n} (ПЭМ), нм	d^{s} (ПЭМ), нм	d^{w} (ПЭМ), нм
Al ₂ O ₃ -IAM	3,9	9	169	-	-	-
γ -Fe ₂ O ₃	4,6	20	65	22	68	83
TiO ₂ -ХРС	4,3	11,5	123	-	-	-
TiO ₂ -ЛИ-1	4,1	92,9	16	16	19	21
TiO ₂ -ЛИ-2	4,1	91,8	16	-	-	-
TiO ₂ -ЛИ-3	4,1	101,2	15	-	-	-
TiO ₂ -ЛИ-4	4,1	96,4	15	-	-	-
TiO ₂ -ЛИ-5	4,1	92,9	16	-	-	-
TiO ₂ -ЛИ-6	4,2	116,2	12	-	-	-
TiO ₂ -P25	3,9	45,2	34	39	108	196
TiO ₂ -ЭВП	4,0	47,3	32	29	108	255

Примечание: d^{n} (ПЭМ) – среднечисленный, d^{s} (ПЭМ) – средний по поверхности и d^{w} (ПЭМ) – средневзвешенный диаметр наночастиц, полученные методом графического анализа электронных микрофотографий.

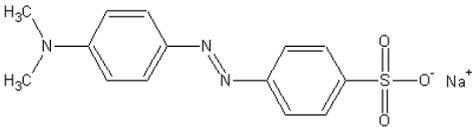
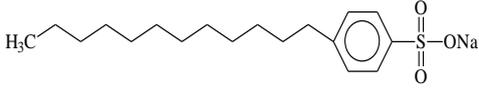
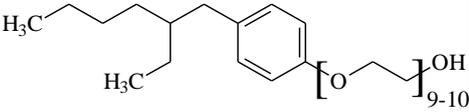
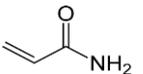
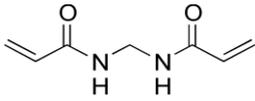
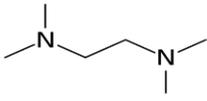
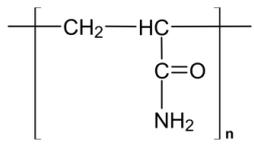
Из таблицы 2.2 видно, что наночастицы TiO₂-ЛИ, независимо от номера партии, обладают высокой величиной удельной поверхности (около 100 м²/г), вдвое превышая по этому показателю, наночастицы TiO₂-ЭВП и TiO₂-P25, имеющие близкие величины удельной поверхности. Порошки TiO₂-ХРС, а также оксидов алюминия и железа имеют существенно меньшие значения величины удельной поверхности, не более 20 м²/г. На основании значений

диаметров частиц полученных по методу БЭТ, можно заключить, что все образцы оксидов металлов относятся к нанопорошкам за исключением Al_2O_3 -IAM и TiO_2 -ХРС, имеющие размер частиц более 100 нм.

2.1.2 Вспомогательные материалы

В таблице 2.3 представлены компании-производители материалов, использованных в работе в качестве вспомогательных, а также кратко указано их назначение в работе.

Таблица 2.3 – Характеристика вспомогательных материалов

Наименование вещества	Химическая формула	Производитель	Назначение
Метилвый оранжевый (МО)		Химреактивснаб	Модельный краситель
Додецилбензосульфат натрия (SDBS)		Acros Organics	Поверхностно-активное вещество
Октоксинол-9, Triton X-100 (TX-100)		Merck	Поверхностно-активное вещество
Акриламид (АА)		Merck	Мономер гидрогеля
Метилендиакриламид (МДАА)		Merck	Сшиватель гидрогеля
Персульфат аммония (ПСА)	$(NH_4)_2S_2O_8$	Химреактивснаб	Инициатор полимеризации
N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТЕМЕД)		Merck	Ускоритель полимеризации
10 мас.% водный раствор линейного полиакриламида (ЛПАА)		ИЕНиМ УрФУ	Связующее полимерных композитов для calorиметрических измерений

Все материалы за исключением линейного полиакриламида (ЛПАА) использовались в работе «как есть», без предварительной очистки. ЛПАА был синтезирован методом свободнорадикальной полимеризации в растворе. Полимеризацию акриламида в 10%-водном растворе инициировали перекисью водорода с концентрацией в реакционной смеси равной 0,06 %. Полимеризацию проводили в течение 1 часа при температуре 80 ± 2 °С. Молекулярная масса полученного ЛПАА была определена методом измерения вязкости разбавленного раствора (1 мас.%). Использовались следующие константы Марка-Хаувинка: $K=6,31 \cdot 10^{-5}$ дл/г и $a=0,88$. Полученная величина молекулярной массы ЛПАА составила 143,6 кДа.

2.1.3 Методики получения полимерных композиционных материалов

Получение полимерных композитов для calorиметрических измерений

Термодинамика межфазного взаимодействия между полимерными цепями полиакриламида и поверхностью наночастиц TiO_2 была исследована с применением термохимического цикла на модельных композитах полиакриламид/ TiO_2 со степенью наполнения от 0 до 100% (с шагом 10%), которые отдельно готовились следующим образом. Навеску нанопорошка помещали в 10%-водный раствор линейного полиакриламида (ЛПАА) и проводили механическое перемешивание в агатовой ступке. Полученную однородную массу высушивали на тефлоновой подложке с получением тонкой пленки полимерного композита с определенным содержанием TiO_2 .

Синтез композитных гидрогелей

При выборе формы и методики синтеза композитных гидрогелей автор работы руководствовался тем, чтобы синтезируемая форма была воспроизводима в параллельных синтезах и имела максимальное соотношение поверхности к объему. Нитевидная форма гидрогеля, синтезируемая методом химического сшивания, отвечает данным критериям. Как известно, химически сшитые гидрогели имеют формы и размеры емкости, в которой происходит процесс полимеризации-сшивания. В связи с этим важным моментом был выбор емкости для синтеза. Для создания композитных гидрогелей нитевидной формы синтез проводился в стеклянных капиллярах диаметром 2 мм при комнатной температуре.

Композитные гидрогели ПАА/ TiO_2 синтезировались методом радикальной полимеризации акриламида с одновременным сшиванием полимерных цепей в водной среде в присутствии наночастиц TiO_2 . Концентрация акриламида в водном растворе составляла 1.6 М. Для создания пространственной сетчатой структуры гидрогеля использовался сшивающий агент N,N-метиленакриламид с концентрацией в водном растворе равной 0.016 М. Соотношение мономера и сшивающего агента, задаваемое условиями синтеза составляло 1:100. Отдельно готовилась водная суспензия наночастиц TiO_2 определенной концентрации при

помощи ультразвукового диспергатора Cole Palmer CPX 750 при выходной мощности 150 Вт. С целью наполнения гидрогеля водная суспензия наночастиц TiO_2 непосредственно вводилась в реакционную смесь в момент синтеза гидрогеля. Для получения композитных гидрогелей с равномерным распределением частиц водная суспензия при непосредственном вводе в реакционную смесь перемешивалась при помощи шприца, соединенного с капилляром. В качестве инициатора полимеризации использовался персульфат аммония в концентрации 5 мМ, ускорителем полимеризации служил N,N,N',N' -тетраметил метилendiамин (Merck). Синтезированный композитный гидрогель вынимался из капилляра и промывался в течение двух недель дистиллированной водой для удаления олигомерных фракций и достижения равновесной степени набухания.

2.2 Методы и методики исследования

2.2.1 Комплексный термический анализ

Комплексный термический анализ проводили на анализаторе NETZSCH STA409 с регистрацией масс-спектра отходящих газов. В основе метода лежит сочетание дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с термогравиметрией (ТГ). Дифференциальная сканирующая калориметрия основана на непрерывной регистрации разности теплового потока между образцом и эталоном как функция температуры / времени при нагревании образцов с определенной скоростью в заданной газовой атмосфере. Термогравиметрия – это метод анализа, основанный на регистрации изменения массы образца в условиях программированного изменения температуры [128]. Информативность совместного применения ДСК и ТГ повышается, если проводится анализ отходящих газов, образующихся при разложении образца. Используемый в работе анализатор NETZSCH STA409 укомплектован масс-спектрометром (МС) QMS 403C Aëlos, позволяющий проводить анализ отходящих газов.

2.2.2 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав порошков оксидов металлов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 DISCOVER, в $\text{CuK}\alpha$ излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка выполнена с использованием программы TOPAS 2.1 с ритвельдовским уточнением параметров.

В основе метода РФА лежит явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, которое описывается уравнением Вульфа – Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.2)$$

где n – порядок отражения, λ – длина волны рентгеновского излучения, d – межплоскостное расстояние в кристалле, θ – угол падения излучения.

Метод РФА позволяет идентифицировать кристаллические фазы, провести количественный состав полифазных смесей, определить средний размер кристаллов и функции распределения их по размерам в образце [129].

2.2.3 Низкотемпературная сорбция азота

Удельную поверхность ($S_{уд}$) порошков оксидов металлов определяли методом БЭТ по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота из смеси с гелием на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3020 с регистрацией изменения давления во время сорбции.

Удельную поверхность рассчитывали из емкости адсорбционного монослоя, то есть количества азота, которое может разместиться в полностью заполненном адсорбционном слое толщиной в одну молекулу на поверхности единицы массы нанопорошка по формуле:

$$S_{уд} = a_m \omega N_A, \quad (2.3)$$

где a_m – значение адсорбции в монослое, выраженное в молях на 1 грамм адсорбента, ω – средняя площадь, занимаемая молекулой азота в заполненном монослое ($0,162 \text{ nm}^2$), N_A – число Авогадро.

Емкость монослоя определяли из изотермы низкотемпературной сорбции паров азота, используя уравнение БЭТ в линейной форме:

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} p/p_s, \quad (2.4)$$

где a – значение адсорбции, a_m – значение адсорбции в монослое, C – константа, характеризующая энергию Гиббса адсорбции, p_s – давление насыщенного пара азота, p/p_s – относительное давление пара азота.

2.2.4 Электронная микроскопия

Электронно-микроскопические фотографии порошков оксидов металлов получали на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100 (ПЭМ) и на сканирующем микроскопе Karl-Zeiss LEO 9820 (СЭМ).

В методе ПЭМ тонкопленочный объект просвечивается пучком ускоренных электронов с энергией 50-200 кэВ, формирующие изображение внутренней структуры. ПЭМ позволяет получить данные о внутренней структуре изучаемого материала: тип и параметры кристаллической решетки, наличие дефектов, кристаллографическую ориентацию зерен и т.д. [130].

В методе СЭМ поверхность образца облучается сфокусированным пучком электронов – электронным зондом. Изображение строится на основе фиксации вторичных излучений, возникающих при взаимодействии зонда с поверхностью. СЭМ позволяет получить информацию о структуре поверхности образцов, их микрорельефе.

2.2.5 Динамическое рассеяние света

Измерения размеров, а также распределения по размерам частиц проводили методами динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе дисперсий Brookhaven 90BI-ZetaPlus. Основным предположением метода ДРС является то, что распределение частиц по размерам в суспензии носит логнормальный характер, то есть величина логарифма диаметра частицы d является нормально распределенной [131]. Для дисперсных систем используют следующие типы распределений частиц по размерам: числовое, весовое и z-распределение.

Программное обеспечение прибора Brookhaven 90BI-ZetaPlus позволяет получать унимодальное (логнормальное) и мультимодальное распределение (MSD) (см. рисунок 2.9). Унимодальное распределение характеризует систему как целое, а мультимодальное позволяет изучать фракционный состав суспензии.

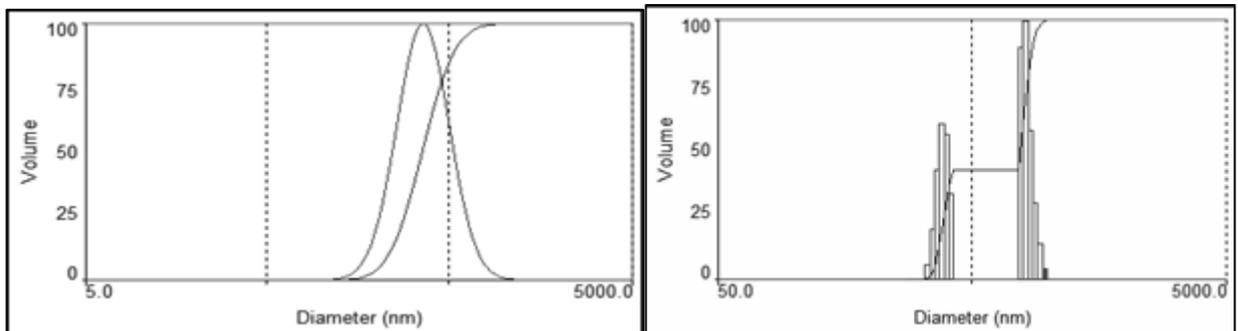


Рисунок 2.9 – Типичный вид унимодального (слева) и мультимодального (справа) распределения частиц по размерам в водной суспензии

Унимодальное распределение может быть построено при разных вариантах распределения: среднечисловое (number), среднее по поверхности (surface), средневесовое или среднее по объему (volume) и среднее по интенсивности рассеяния или z-среднее (intensity). Средние значения диаметров частиц по этим распределениям вычисляются различным образом. Так, средний размер частиц числового распределения или среднечисловой диаметр частиц рассчитывают по следующей формуле:

$$d_n = \frac{\sum Nd}{\sum N}. \quad (2.5)$$

Средний размер частиц весового распределения или средневесовой (средневзвешенный) диаметр частиц рассчитывают по следующей формуле:

$$d_w = \frac{\sum Nd^4}{\sum Nd^3}. \quad (2.6)$$

Средний размер частиц по интенсивности рассеяния света, используемый в методе ДРС, вычисляется по следующей формуле:

$$d_z = \frac{\sum Nd^6}{\sum Nd^5}. \quad (2.7)$$

Кроме измерения среднего размера частиц в суспензии, программное обеспечение анализатора Brookhaven ZetaPlus позволяет изучать фракционный состав частиц суспензий. Для проверки правильности построения анализатором мультимодального распределения использовали метод анализа искусственных смесей. Для этого были проанализированы смеси частиц сферической формы с унимодальным распределением частиц по размерам – стандартные водные суспензии полистирольных сфер. Из данных стандартов готовились двухкомпонентные смеси с заданным относительным содержанием каждого компонента, для каждой из которых методом ДРС на приборе Brookhaven ZetaPlus было получено мультимодальное распределение по размерам частиц.

В общем случае, мультимодальное распределение (MSD) по размерам частиц представляет собой гистограмму, показывающую относительное содержание частиц определенного размера. В качестве примера на рисунке 2.10 представлено MSD для смеси латексов в следующем соотношении 80 % 91нм – 20 % 305 нм.

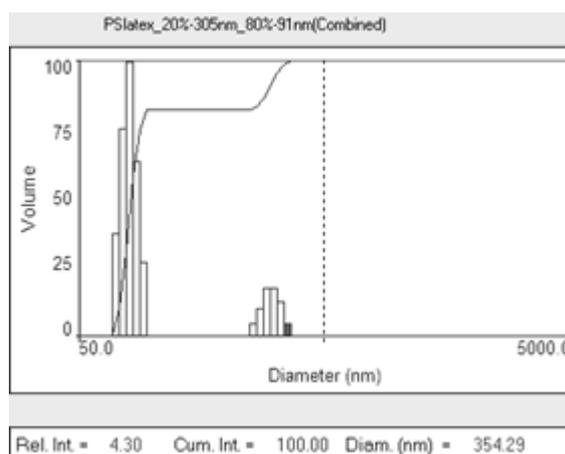


Рисунок 2.10 – Мультимодальное распределение (MSD) смеси стандартных латексов 80 % 91нм – 20 % 305 нм

Из рисунка 2.10 видно, что данная смесь бидисперсна. Площади под каждым из двух пиков пропорциональны концентрации соответствующих частиц в суспензии, при этом

соотношение площадей этих пиков характеризует количественное соотношение частиц определенного размера в суспензии. Из полученного прибором мультимодального распределения, по величине площади под пиками определяли относительное содержание каждой фракции с определенным размером частиц.

2.2.6 Электрофоретическое рассеяние света

Измерения дзета-потенциала частиц оксидов металлов в водной среде проводили при помощи метода электрофоретического рассеяния света на анализаторе дисперсий Brookhaven 90BI-ZetaPlus. В основе измерения электрокинетического потенциала (ζ (дзета)-потенциала) частиц суспензии методом электрофоретического рассеяния света лежит эффект Доплера. Эффект наблюдается в том случае, когда источником волны определенной частоты являются колебания движущегося объекта. Волна, излучаемая в направлении движения объекта, имеет большую частоту, а волна, излучаемая в противоположном направлении – меньшую. Уменьшение и увеличение частоты пропорционально скорости движения объекта, что позволяет использовать эффект Доплера для измерения скорости смещения объекта. Однако коллоидная частица сама по себе не является источником излучения, поэтому световую волну подают извне, а частица является источником рассеянного излучения.

Трудность реализации данного принципа для измерения дзета-потенциала заключается в том, что скорость движения частиц при электрофорезе мала по сравнению со скоростью света и соответствующее изменение частоты рассеянного света по отношению к падающему очень незначительно и не может быть измерено непосредственно. Для решения данной проблемы используется прием оптического гетеродинамирования, заключающегося в том, что волна с частотой, которую требуется измерить, налагается на волну с известной частотой, которая от нее отличается незначительно. При этом амплитуда результирующей волны не является постоянной, а изменяется по периодическому закону, в результате чего возникают «биения» волны. При оптическом гетеродинамировании в методе электрофоретического светорассеяния в качестве исходной волны берут исходный световой пучок лазера, подаваемый в кювету с суспензией. Второй волной, которая налагается на исходную, является свет, рассеянный частицами суспензии, движущимися в электрическом поле. При этом анализируется частота биений при интерференции исходного и рассеянного пучков.

2.2.7 Изотермическая микрокалориметрия

Для определения тепловых эффектов межфазного взаимодействия в полимерном композите использовали микрокалориметр типа Кальве [132]. Оболочкой данного типа

калориметра служит массивный цельнометаллический блок, выполненный из металла с высокой теплопроводностью, в котором имеются два цилиндрических углубления для размещения идентичных калориметрических ячеек. Каждая из ячеек представляет собой металлический стакан, окруженный большим числом (около 1000) термопар, один спай которых находится на поверхности, а другой касается массивного блока. Оболочка калориметра термостатирована электрическим нагревателем и изолирована металлическими экранами от колебаний температуры окружающей среды. Температура ячеек устанавливается равной температуре оболочки в результате теплообмена.

Действие калориметра Кальве основано на том, что всё выделившееся тепло передаётся через термопары к оболочке. При этом формируется тепловой поток, который максимален в первые моменты опыта, когда разность температур ячейки и оболочки велика, и постепенно уменьшается до нуля в конце опыта, когда температуры ячейки и оболочки вновь выравниваются. Тепловой поток, проходя через термопары, вызывает термо-ЭДС, величина которой фиксируется либо вольтметром, либо потенциометром.

В калориметре Кальве измеряется не общее количество выделившейся или поглотившейся теплоты Q , а мощность теплового потока от рабочей камеры в каждый момент времени, которая и определяет величину дифференциальной термоЭДС:

$$W = \frac{dQ}{dt} \quad (2.8)$$

Графическая зависимость дифференциальной термоЭДС от времени проведения опыта называется кривой тепловыделения. На рисунке 2.11 представлена типичная кривая тепловыделения для процесса растворения полимера.

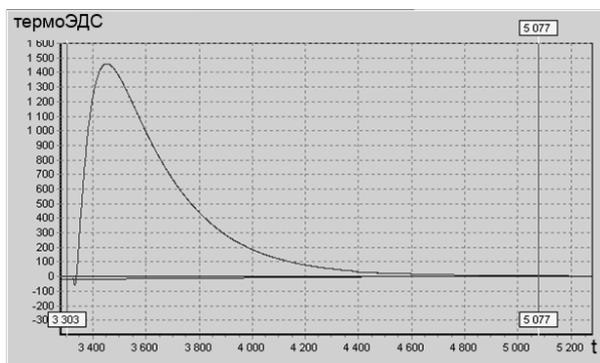


Рисунок 2.11 – Типичный вид кривой тепловыделения

Измерение зависимости термоЭДС от времени и интегрирование кривых тепловыделения проводили с помощью специализированного контроллера и программного обеспечения, разработанного к.т.н. Щербининым С.В. (ИЭФ УрО РАН). Схема

калориметрической ячейки, использованной для измерений межфазного взаимодействия в полимерном композите, представлена на рисунке 2.12.

В калориметрическом опыте смешение компонентов системы осуществляли в избытке растворителя путем разбивания ампулы, содержащей навеску вещества, о дно стакана, проталкивая держатель вниз. Навеску приготовленного композита помещали в тонкостенную стеклянную ампулу объемом 0,35 мл и просушивали в вакууме до постоянной массы, после чего ампулу запаивали. Ампулу помещали в калориметрическую камеру с 5 мл воды, которую, в свою очередь, устанавливали в ячейку калориметра. Экспериментально на микрокалориметре с изотермической оболочкой, термостатируемой при 298 ± 0.1 К, измеряли тепловые эффекты растворения полимера и композитов в воде, а также теплоты смачивания порошков TiO_2 водой.



Рисунок 2.12 – Схема калориметрической ячейки калориметра

Энтальпия взаимодействия наночастиц Al_2O_3 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с молекулами ПАВ в водной среде была измерена методом изотермической микрокалориметрии также на калориметре типа Кальве, но другой модели – «С80» производства Setaram Instrumentation. В данном случае в работе использовался и принципиально другой тип ячеек - переворачивающиеся ячейки, которые представляет собой стальной стакан с внутренним цилиндрическим сосудом (см. рисунок 2.13).

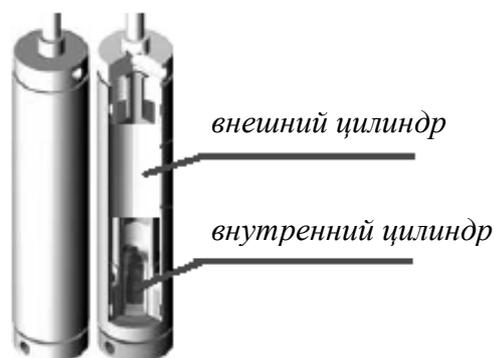


Рисунок 2.13 – Схема переворачивающейся ячейки калориметра Setaram C80

Из рисунка 2.13 видно, что в данной ячейке имеется две цилиндрические полости: внутренняя и внешняя. Во внешнюю полость заливается водная суспензия исследуемых оксидов металлов, в во внутреннюю – раствор ПАВ. В калориметрическом опыте смешение компонентов системы осуществляли переворачиванием ячейки, после чего начинали фиксировать кривую тепловыделения. В опыте проводили смешение равных объемов (по 1,8 мл) водной суспензии частиц, концентрацией 20 г/л (Al_2O_3) и 10 г/л ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и водных растворов ПАВ (SDBS) заданной концентрации.

Абсолютная погрешность калориметрических измерений, по данным электрической калибровки прибора, составляла ± 0.02 Дж.

2.2.8 Спектрофотометрический метод измерения концентрации водных растворов

Для определения величины адсорбции ПАВ на поверхности наночастиц, а также определения ФА наночастиц, использовали спектрофотометрический метод исследования. Кроме того метод спектрофотометрии использовали для определения коэффициентов диффузии молекул красителя в объеме гидрогеля. Фактически концентрацию водных растворов ПАВ (SDBS и TX-100) и красителя метилового оранжевого (МО) определяли при помощи двухлучевого спектрофотометра Helios α производства Thermo Fisher Scientific.

Были получены спектры поглощения водных растворов ряда концентраций SDBS, TX-100 и метилового оранжевого (МО), на основании которых были построены градуировочные графики на характеристических полосах. Для SDBS в качестве характеристической была выбрана полоса, отвечающая пику поглощения 260 нм (см. рисунок 2.14), в случае TX-100 – 276 нм (см. рисунок 2.15). Для метилового оранжевого в качестве характеристической была выбрана длина волны 464 нм, соответствующая максимуму его светопоглощения в водном растворе (см. рисунок 2.16). При помощи градуировочных графиков, используя закон Бугера-Ламберта-Бера, определяли концентрацию водных растворов [133]. Относительная погрешность спектрофотометрических измерений оптической плотности - не более 1%.

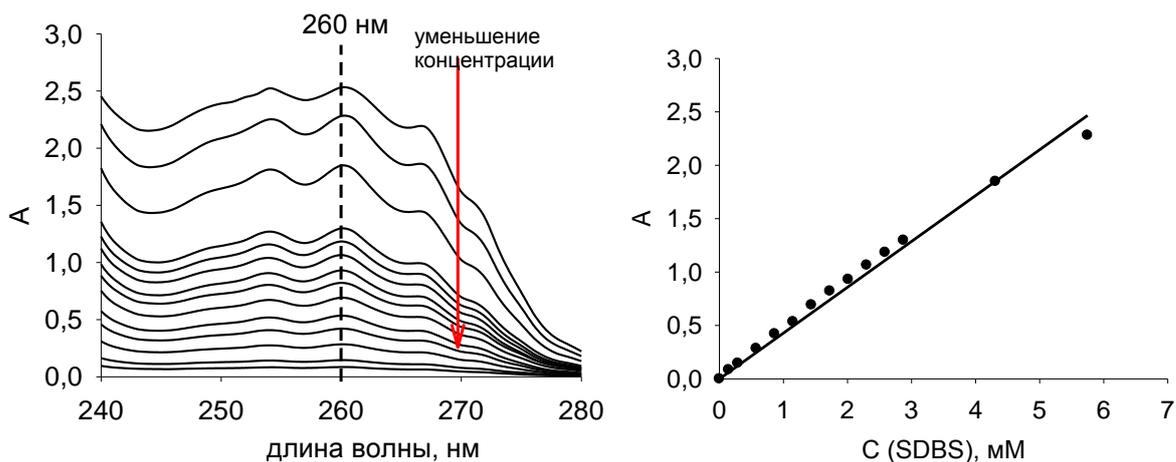


Рисунок 2.14 – Спектры оптического поглощения ряда концентраций водных растворов SDBS и градуировочный график при длине волны 260 нм

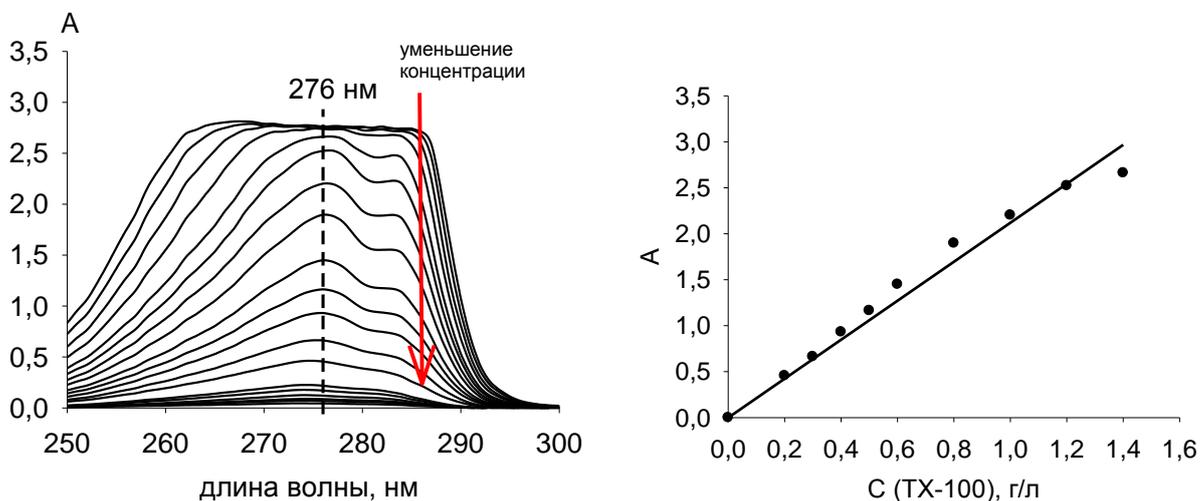


Рисунок 2.15 – Спектры оптического поглощения ряда концентраций водных растворов TX-100 и градуировочный график при длине волны 276 нм

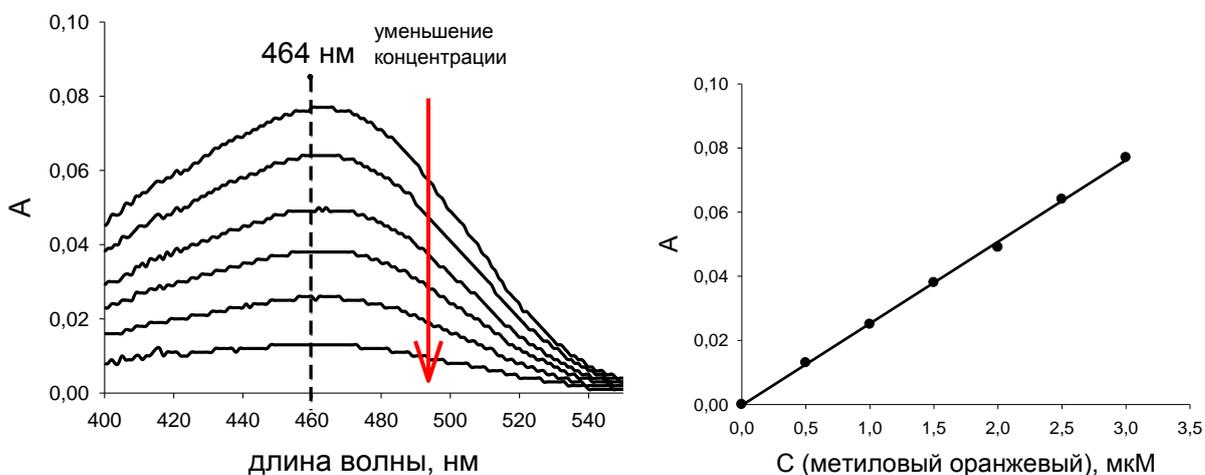


Рисунок 2.16 – Спектры оптического поглощения ряда концентраций водных растворов метилового орнажевого и градуировочный график при длине волны 464 нм

2.2.9 Определение эффективной ширины запрещённой зоны полупроводников оптическим методом

Эффективную ширину запрещённой зоны (ШЗЗ) полупроводников определяли оптическим методом на основании спектров поглощения. Порошки рассеивают свет диффузно, поэтому для корректного измерения применяли приставку типа «интегрирующая сфера». В качестве образца сравнения использовали сульфат бария. Пробоподготовку проводили следующим образом: спрессовывали таблетку диаметром 27 см из сульфата бария, на которую наносили механическую смесь сульфата бария с порошком образца в соотношении 3:1, которую снова спрессовывали. Спектры диффузного отражения в области 190-1400 нм были получены на спектрофотометре UV-2600 фирмы Shimadzu с помощью приставки «интегрирующая сфера» (integrating sphere isr-2600 plus). Использовали оборудование центра коллективного пользования ИОС УрО РАН «Синтез и анализ органических соединений (САОС)».

Известно, что электронные переходы в оксиде титана являются прямыми и разрешенными, поэтому зависимость коэффициента поглощения от частоты вблизи края поглощения описывается следующим уравнением:

$$\alpha(\nu)=[A(h\nu-E_g)^{1/2}]/h\nu, \quad (2.9)$$

где α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотона, E_g – оптическая ширина запрещенной зоны, A – не зависящая от частоты постоянная.

Численное значение ширины запрещённой зоны определяли путем экстраполяции к оси энергии фотонов линейной части графика зависимости $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$.

2.2.10 Определение степени набухания гелей

Набуханием называется увеличение объема полимера в результате избирательного поглощения низкомолекулярного растворителя. Этот процесс характеризуется степенью набухания. Величина степени набухания выражает отношение прироста объема набухшего геля к объему ненабухшего полимера. Однако часто о степени набухания судят не по увеличению объема полимера, а по массе жидкости, поглощенной полимером. В данном случае степень набухания (α) геля можно определить весовым методом.

Степень набухания (α) гидрогелей на основе полиакриламида в воде при 25 °С определяли весовым методом по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{(m_s - m_d)}{m_d}, \quad (2.10)$$

где m_s -масса набухшего гидрогеля, m_d - масса высушенного от воды полимера.

Относительная погрешность измерений величины α весовым методом составляет $\pm 10\%$.

2.2.11 Измерение поверхностного натяжения водных растворов ПАВ методом избыточного давления проскока пузырька

Для определения физико-химических характеристик водного раствора ПАВ использовали метод измерения поверхностного натяжения с помощью метода максимального давления проскока пузырька. Метод максимального давления пузырька (метод Ребиндера – Кантора) основан на зависимости максимального избыточного давления, необходимого для проскока пузырька газа, образовавшегося на кончике капилляра, в жидкость, от поверхностного натяжения жидкости [80]:

$$P_{\text{макс}} = \frac{2}{r} \sigma \quad \text{или} \quad \sigma = k \cdot P_{\text{макс}}, \quad (2.11)$$

где r – радиус капилляра, k – константа ячейки прибора.

Величину k рассчитывают по значениям максимального давления $P_{\text{макс}}^{\text{см}}$ и поверхностного натяжения $\sigma^{\text{см}}$ стандартной жидкости (дистиллированной воды) в стандартных условиях: $k = \sigma^{\text{см}} / P_{\text{макс}}^{\text{см}}$. Определив коэффициент k и измерив давление $P_{\text{макс}}$ исследуемого раствора, рассчитывают значение σ по уравнению. Для определения $P_{\text{макс}}$ использовалась экспериментальная установка, схема которой изображена на рисунке 2.17:

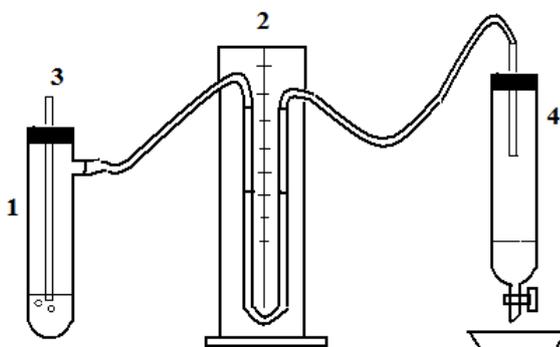


Рисунок 2.17 – Схема прибора для определения поверхностного натяжения водных растворов ПАВ

Установка состоит из стеклянного сосуда (1) с боковым отроском, соединенным с жидкостным манометром (2) и аспиратором (4), служащим для создания разрежения в системе. В сосуд (1) вставляется узкая трубка с капиллярным концом (3). Сосуд (1) помещается в термостат, с помощью которого поддерживается постоянная температура опыта. В сосуд (1) заливается исследуемая жидкость, в который затем вставляется продетый через резиновую пробку капилляр (3). Чтобы исключить гидростатическое давление, глубина погружения кончика капилляра должна быть минимальна. Далее сосуд (1) помещается в термостат и

выдерживается в течение 5-10 мин до установления температурного равновесия. С помощью аспиратора (4) путем открывания крана (5) создается разрежение в системе, что приводит к проскоку пузырьков через капилляр. Максимальная разность уровней в обоих коленах манометра (2), необходимая для проскока пузырька, есть искомое значение $P_{\text{макс}}$.

Относительная погрешность метода максимального давления проскока пузырька составляет не более 1%.

2.2.12 Определение величины адсорбции ПАВ на поверхности частиц оксидов металлов из водного раствора

На основе порошков оксидов металлов готовили адсорбционные системы следующим образом: 15 мл водного раствора ПАВ с 1 г порошка подвергали обработке на ультразвуковой ванне мощностью 90 Вт в течение одного часа при 30 °С. Полученные суспензии концентрацией 67 г/л оставляли в темноте на 5 суток для установления адсорбционного равновесия. Для корректного измерения остаточной концентрации ПАВ суспензии перед измерением на спектрофотометре подвергали центрифугированию в течение 15 минут при 9000 об/мин. Количество вещества, адсорбированного из водного раствора на поверхности частиц оксидов металлов определяли методом спектрофотометрии по разности концентрации раствора до и после адсорбции [80]:

$$a = \frac{(C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}) * V}{m}, \quad (2.12)$$

где $C_{\text{нач}}$ – концентрация вещества до адсорбции; $C_{\text{кон}}$ – концентрация вещества после адсорбции; V – объем раствора; m – масса адсорбента.

2.2.13 Определение фотокаталитической активности частиц оксидов металлов

Фотокаталитическую активность (ФА) оксидов металлов в суспензии оценивали по обесцвечиванию органического красителя метилового оранжевого (МО) в водной среде под воздействием искусственного излучения. В работе использовали МО квалификации х.ч. В качестве источника ультрафиолетового излучения использовали две лампы: ртутную лампу высокого давления ДРТ-125 мощностью 125 Вт (интенсивность светового потока на 365 нм составляла 15 мВт/см²) и светодиодную лампу мощностью 3 Вт (LED365), спектр излучения которой имеет пик в районе 365 нм (интенсивность светового потока на 365 нм составляла 5 мВт/см²). Спектры испускания двух источников УФ-излучения представлены на рисунке 2.18.

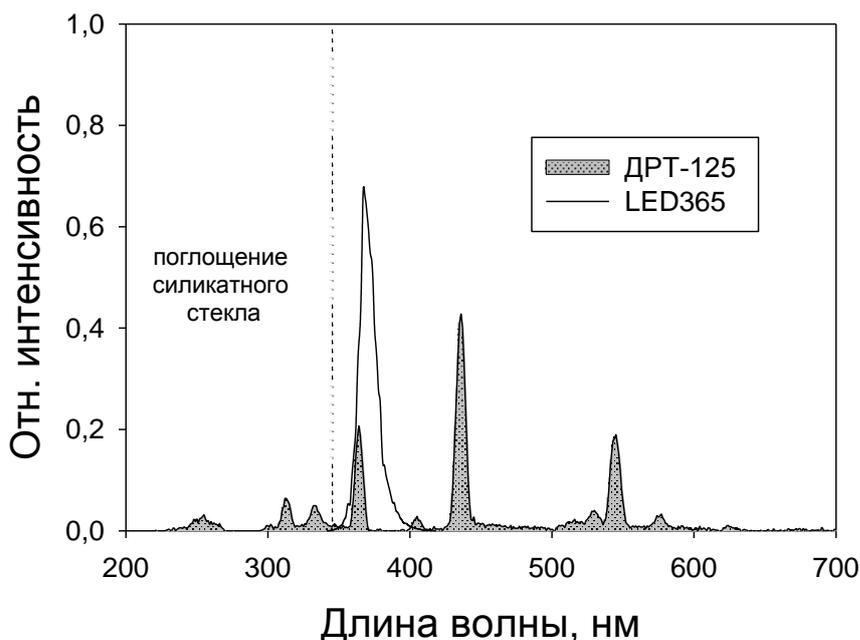


Рисунок 2.18 – Спектры испускания источников УФ-излучения

На рисунке 2.19 представлена схема измерения ФА частиц оксидов металлов. Для количественного определения ФА частиц оксидов металлов в суспензии навеску порошка помещали в 10 мл водного раствора метилового оранжевого (МО) концентрации 1 мг/л (3 мкМ), перемешивали магнитной мешалкой или подвергали ультразвуковой обработке (УЗО) на процессоре “Cole Palmer CPX 750” (при выходной мощности 150 Вт) в течение 15 минут, после чего помещали в темное место на 60 мин для установления адсорбционного равновесия. В случае использования лампы ДРТ-125 облучение проводили через силикатное стекло для предотвращения фотодегradации МО под «жестким» УФ-излучением лампы (менее 350 нм) и испарения воды от тепла работающей лампы, перемешивание при этом не осуществлялось. В случае LED365 стекло уже не применялось, однако использовалось перемешивание магнитной мешалкой. Независимо от используемого типа лампы после облучения для коагулирования полученной суспензии добавляли 0,16 г хлорида стронция SrCl_2 и центрифугировали в течение 15 мин при 3000 об/мин. Остаточную концентрацию МО в растворе определяли спектрофотометрическим методом.

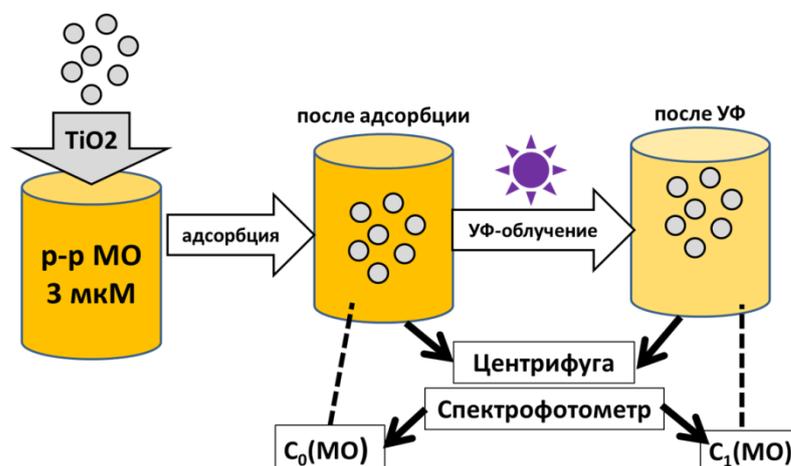


Рисунок 2.19 – Схема измерения ФА наночастиц оксидов металлов

Для определения ФА наночастиц, иммобилизованных в гидрогеле, композитный гидрогель в виде цилиндра (длина 45 мм, радиус 1,45мм) объемом 0,29 мл помещали в полипропиленовую кювету с 12 мл водного раствора MO концентрации 3 мкМ и оставляли на сутки в темном месте для установления сорбционного равновесия. Облучение проводили при перемешивании магнитной мешалкой, при этом образец гидрогеля свободно перемещался в объеме кюветы. В качестве источника ультрафиолетового излучения для композитов использовали лампу LED365. После облучения кювету запечатывали и оставляли на сутки в темном месте для установления сорбционного равновесия в системе. Остаточную концентрацию MO в водном растворе определяли также спектрофотометрическим методом. При этом важно отметить, что в отличие от суспензий, не было необходимости использовать какие-либо методы коагулирования перед измерениями на спектрофотометре, так как наночастицы были иммобилизованы в полимерной матрице гидрогеля без образования суспензий в водной среде.

Независимо от наличия иммобилизирующей матрицы в виде гидрогеля для оценки величины ФА наночастиц как в суспензии, так и в полимерном композите за определенное время УФ-облучения использовали следующее уравнение:

$$\Phi\text{А} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} 100\%, \quad (2.13)$$

где C_0 – исходная концентрация MO с учетом адсорбции, мкМ; C_1 – концентрация MO после облучения, мкМ.

Глава 3 Агрегативная устойчивость водных суспензий оксидов металлов и их стабилизация поверхностно-активными веществами

3.1 Агрегация наночастиц оксидов металлов в водных суспензиях

На рисунке 3.1 представлено полученное методом ДРС распределение частиц по размерам водной суспензии частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ концентрации 1 г/л в сравнении с распределением, полученным при графическом анализе электронных микрофотографий. Водная суспензия была приготовлена механическим встряхиванием нанопорошка в дистиллированной воде, дополнительные методы диспергирования не использовались.

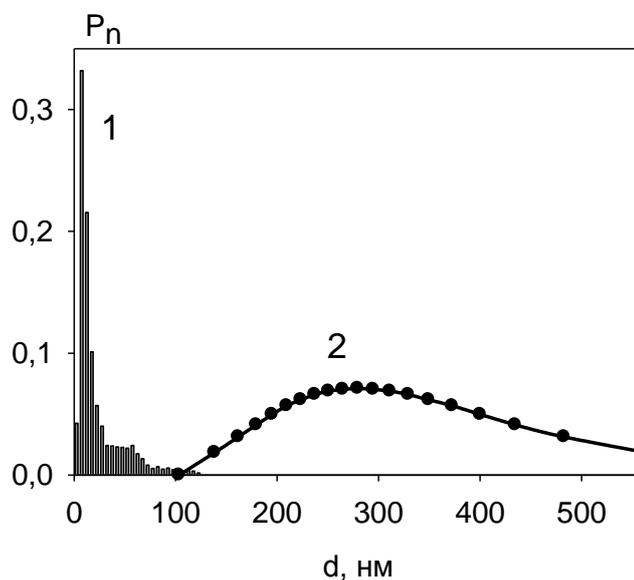


Рисунок 3.1 – Распределения частиц по размерам d (нм) с учетом их числовой доли P_n в исходном порошке (1) и водной суспензии (2) наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Из рисунка 3.1 видно, что распределение частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по размерам в суспензии отличается от распределения, полученного при графическом анализе электронных микрофотографий исходных порошков. Распределения лишь незначительно пересекаются между собой. Максимум распределения в исходном порошке приходится на 15 нм, а максимум распределения для суспензии находится около 280 нм. При этом распределение частиц по размерам в суспензии шире, чем в исходном порошке. Это свидетельствует о том, что в водной среде наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ формируют агрегаты с широким распределением по размерам и со средним значением диаметра около 280 нм.

Аналогичным образом ведут себя и другие нанопорошки при диспергировании в воде простым механическим встряхиванием. На рисунках 3.2 – 3.4 сопоставлены распределения частиц по размерам в водных суспензиях нанопорошков диоксида титана различной природы.

Во всех случаях наблюдается образование крупных агрегатов частиц с широким распределением по размерам.

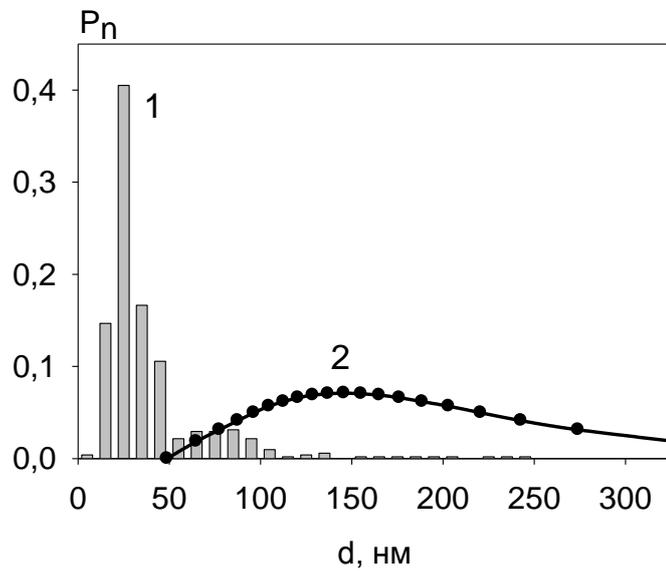


Рисунок 3.2 – Распределения частиц по размерам d (нм) с учетом их числовой доли P_n в исходном порошке (1) и водной суспензии (2) наночастиц $\text{TiO}_2\text{-P25}$

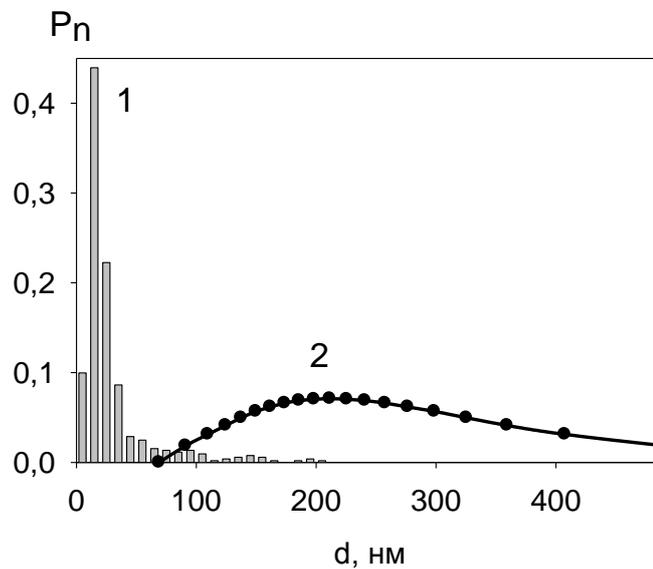


Рисунок 3.3 – Распределения частиц по размерам d (нм) с учетом их числовой доли P_n в исходном порошке (1) и водной суспензии (2) наночастиц $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$

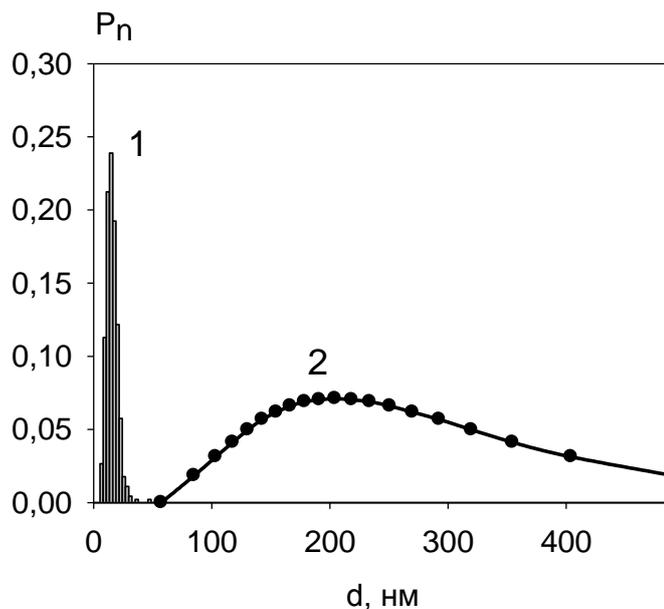


Рисунок 3.4 – Распределения частиц по размерам d (нм) с учетом их числовой доли P_n в исходном порошке (1) и водной суспензии (2) наночастиц TiO_2 -ЛИ-1

Рассмотрим каким образом влияет на процесс агрегации частиц ультразвуковая обработка (УЗО) водных суспензий. Важным параметром частиц суспензии, обуславливающим главным образом ее агрегативную устойчивость, является величина дзета-потенциала [80]. В связи с этим при УЗО следили как за размером частиц, так и за величиной их дзета-потенциала. На рисунке 3.5 представлено влияние длительности УЗО на дзета-потенциал и размер частиц TiO_2 -P25 водной суспензии.

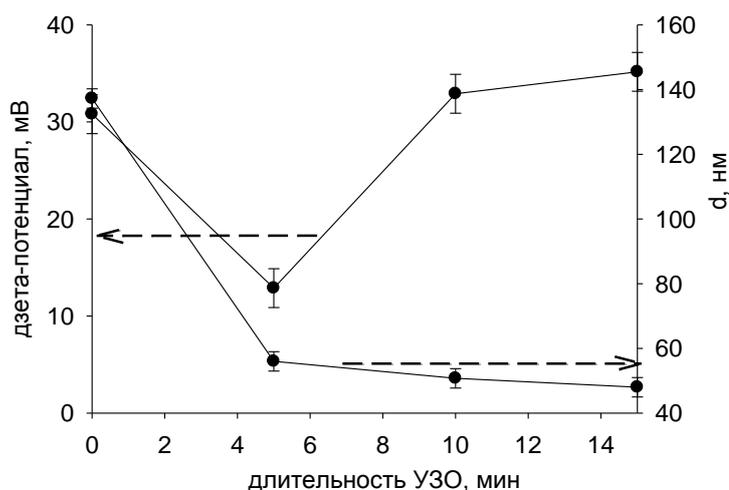


Рисунок 3.5 – Влияние длительности УЗО на дзета-потенциал и размер агрегатов водной суспензии TiO_2 -P25

Из рисунка 3.5 видно, что за первые 5 минут УЗО размер агрегатов $\text{TiO}_2\text{-P25}$ снижается более чем в два раза до 50 нм, дальнейшее воздействие УЗО не оказывает существенного влияния на размер частиц. При этом дзета-потенциал частиц $\text{TiO}_2\text{-P25}$ в ходе УЗО изменяется не монотонно. Так, величина дзета-потенциала в исходной суспензии составляет около 30 мВ, после УЗО в течение 5 минут дзета-потенциал снижается до 12 мВ, но при дальнейшем проведении УЗО вновь увеличивается, восстанавливая исходное значение 30 мВ после 15 минут обработки. Интересно отметить, что резкое уменьшение дзета-потенциала совпадает по времени с резким уменьшением размера агрегатов. Вероятно, двойной электрический слой (ДЭС) в исходной агрегированной суспензии формируется не на поверхности отдельных частиц, входящих в агрегат, а на геометрической границе агрегата. При деагрегировании в процессе УЗО агрегат распадается и ДЭС разрушается, что сопровождается уменьшением дзета-потенциала. При дальнейшем проведении УЗО ДЭС вновь формируется на поверхности частиц и малых агрегатов, образовавшихся при деагрегировании. В результате формирования ДЭС значение дзета-потенциала восстанавливается.

В некоторых случаях при проведении УЗО суспензий дзета-потенциал исходной суспензии изменял знак, то есть происходила перезарядка поверхности. На рисунке 3.6 представлено влияние длительности УЗО на дзета-потенциал и на размер агрегатов водной суспензии $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$.

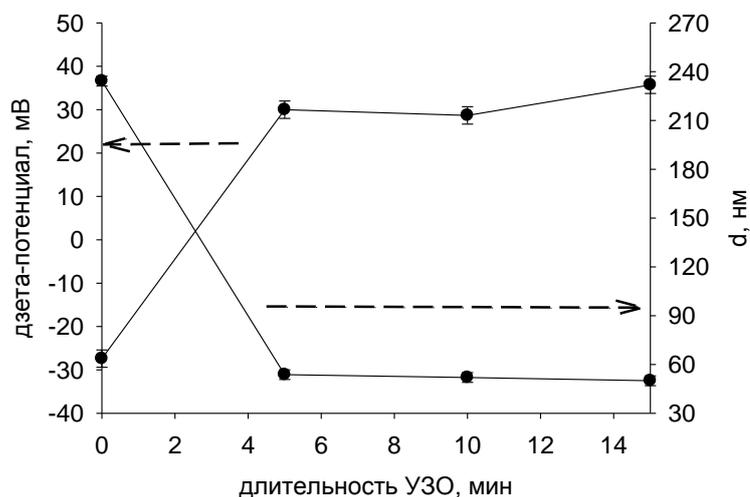


Рисунок 3.6 – Влияние длительности УЗО на дзета-потенциал и размер агрегатов водной суспензии $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$

Из рисунка 3.6 видно, что размер агрегатов в водной суспензии наночастиц $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$ после 5 мин УЗО снижается более чем в четыре раза. При этом в результате деагрегирования происходит изменение знака дзета-потенциала поверхности частиц. В исходной суспензии

величина дзета-потенциала принимала отрицательное значение (около -30 мВ), а после 5 минут УЗО - становится равной уже +40 мВ. Вероятно, это связано с тем, что природа ДЭС на поверхности крупных агрегатов в исходной суспензии и ДЭС на поверхности частиц малых агрегатов, сформировавшихся при деагрегировании в течение УЗО, различна [134].

Таким образом, УЗО существенно уменьшает средний диаметр агрегатов в водной суспензии наночастиц оксидов металлов. Представляется интересным установить влияние УЗО на фракционный состав агрегатов наночастиц, присутствующих в суспензии. На рисунке 3.7 представлены распределения частиц по размерам, полученные методом ДРС, в водных суспензиях TiO_2 различной природы после 15 минут УЗО.

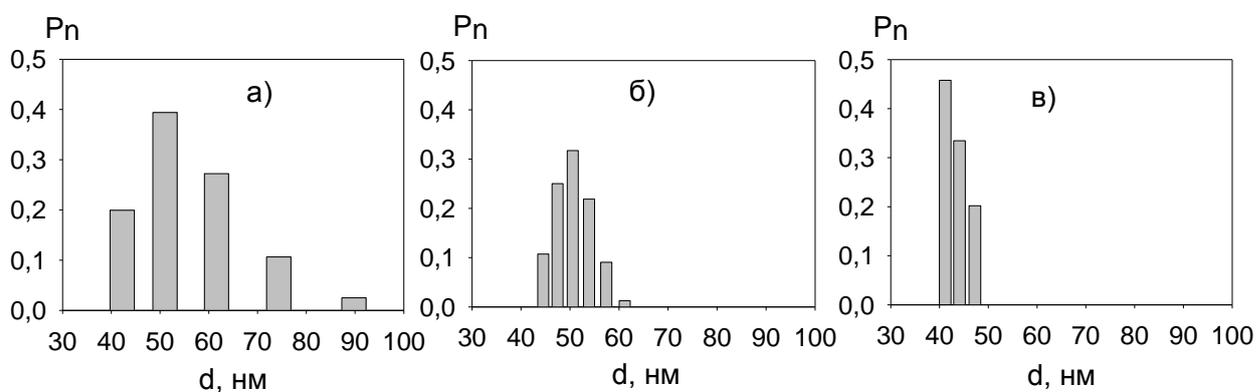


Рисунок 3.7 – Мультимодальное распределение по размерам наночастиц TiO_2 -P25 (а), TiO_2 -ЭВП (б) и TiO_2 -ЛИ-1 (в) в водной суспензии после 15 минут УЗО

Из рисунка 3.7 видно, что после УЗО в течение 15 минут в водных суспензиях находятся фракции наночастиц со средним размером менее 100 нм. При этом средний размер частиц TiO_2 -P25, TiO_2 -ЭВП и TiO_2 -ЛИ-1 составляет 60 нм, 50 нм и 45 нм, соответственно. Полученные значения соотносятся со среднечисловыми размерами наночастиц в сухих порошках. Таким образом, можно утверждать, что после воздействия УЗО в течение 15 минут водные суспензии TiO_2 -P25, TiO_2 -ЭВП и TiO_2 -ЛИ-1 содержат индивидуальные дезагрегированные наночастицы.

3.2 Стабилизация водных суспензий оксидов металлов поверхностно-активными веществами

С целью стабилизации суспензий оксидов металлов были использованы ПАВ различной природы. В качестве ионогенного ПАВ был взят доцецилбензосульфонат натрия (SDBS), а неионогенного – Triton X-100 (ТХ-100). Известно, что данные ПАВ являются мицеллообразующими, для которых величина критической концентрации мицеллообразования (ККМ) является важным параметром. Значения ККМ водных растворов исследуемых ПАВ

были определены методом измерения поверхностного натяжения (см. раздел 2.2.11). На рисунке 3.8 представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАВ.

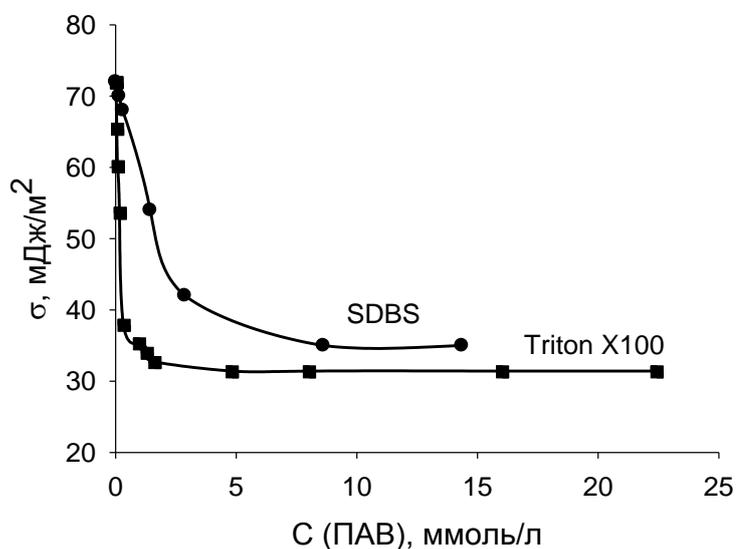


Рисунок 3.8 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАВ

Из рисунка 3.8 видно, что изотермы поверхностного натяжения имеют вид типичный для ПАВ: в области малых концентраций наблюдается резкое уменьшение поверхностного натяжения, а при дальнейшем увеличении концентрации изотерма выходит на горизонтальный участок, характеризующейся величиной минимального поверхностного натяжения σ_{\min} . Изотерма поверхностного натяжения позволяет определить такую важную характеристику водного раствора ПАВ как поверхностная активность $-(d\sigma/dC)$. Поверхностную активность ПАВ определяли при бесконечно малой концентрации раствора, в этом случае её величина, обозначаемая как g_0 , зависит только от природы ПАВ. Значения величин σ_{\min} и g_0 для водных растворов ПАВ приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристика водных растворов ПАВ

Название ПАВ	$\sigma_{\min}, \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	$g_0, \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}$	ККМ, ммоль/л	$\Gamma_{\max}, \frac{\text{мкмоль}}{\text{м}^2}$	$S_{\infty}, \text{Å}^2$
Доцецилбензосульфат натрия (SDBS)	35,0	0,023	1,90	16,2	10
Октоксинол-9, Triton X-100 (TX-100)	31,4	0,360	0,25	4,5	36

Из таблицы 3.1 видно, что поверхностная активность неионогенного ПАВ ТХ-100 на порядок выше, чем ионогенного SDBS. При этом значения минимального поверхностного натяжения в водных растворах исследуемых ПАВ различаются между собой незначительно.

На основании изотерм поверхностного натяжения, используя уравнение Гиббса [80], были построены изотермы адсорбции молекул ПАВ на границе раздела «водный раствор – воздух». Полученные изотермы адсорбции представлены на рисунке 3.9.

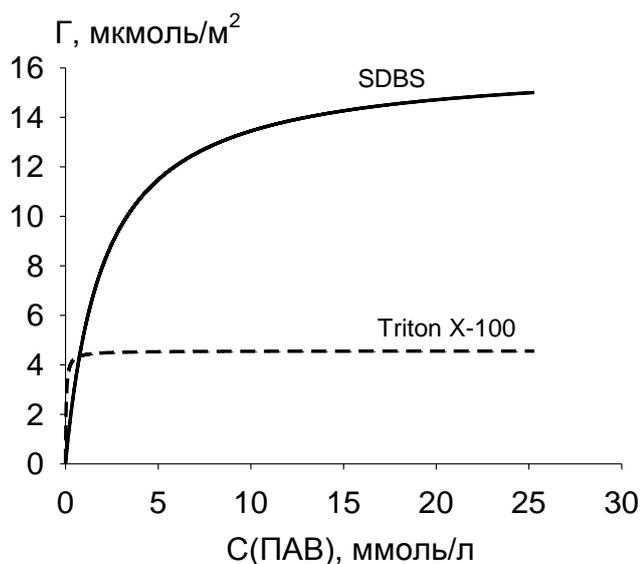


Рисунок 3.9 – Изотермы адсорбции молекул ПАВ на границе раздела «водный раствор – воздух»

Как видно из рисунка 3.9 изотермы поверхностного натяжения имеют вид кривых с насыщением, характеризующее константу Γ_{\max} , величина которой представляет собой максимальное избыточное количество адсорбированного вещества, отнесенное к единице площади поверхностного слоя. Зная значение Γ_{\max} , можно вычислить площадь одной молекулы в адсорбционном слое S_{∞} (Å^2), используя следующее уравнение [80]:

$$S_{\infty} = \frac{1}{\Gamma_{\max} N_A}$$

Для каждого ПАВ была вычислена величина Γ_{\max} и S_{∞} , полученные значения представлены в таблице 3.1.

Участок выхода изотермы адсорбции на насыщение характеризует процесс мицеллообразования. Количественно величину критической концентрации мицеллообразования (ККМ) определяют из графика зависимости $\sigma = f(\lg C_{\text{ПАВ}})$, на котором

точка резкого перегиба обозначает значение ККМ [80]. На рисунке 3.10 представлены графики зависимостей $\sigma = f(\lg C_{\text{ПАВ}})$ исследуемых водных растворов ПАВ.

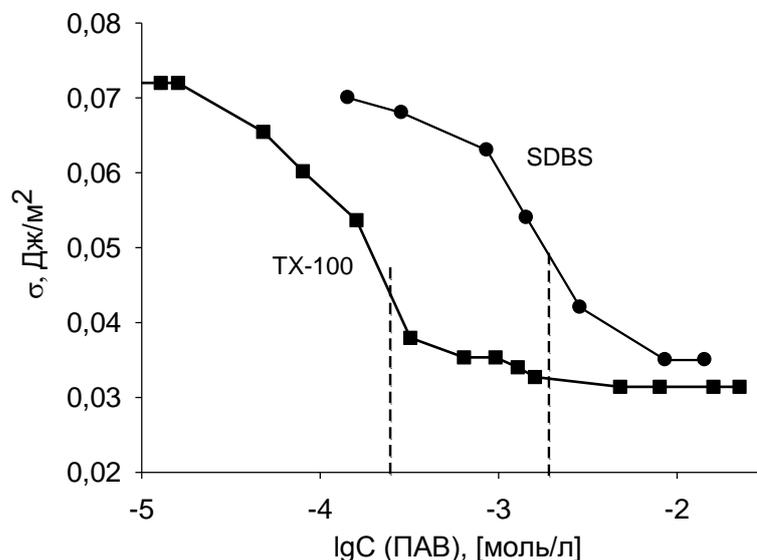


Рисунок 3.10 – График зависимости $\sigma = f(\lg C_{\text{ПАВ}})$. Штрихом обозначены ККМ ПАВ

Полученные значения ККМ водных растворов ПАВ представлены в таблице 3.1. Видно, что неионогенный ПАВ обладает меньшим значением ККМ. В литературе [85] этот эффект объясняется тем, что, в отличие от ионогенных, для молекул неионогенных ПАВ работа образования мицеллы значительно снижена, так как для образования мицеллы ионогенного ПАВ, в отличие от неионогенного, необходимо преодолеть дополнительную силу электростатического отталкивания между одноименно заряженными ионами.

С целью измерения размера мицелл ПАВ методом динамического рассеяния света (ДРС) были изучены водные растворы ПАВ разных концентраций, включая концентрации ниже и выше ККМ. На рисунке 3.11 представлена автокорреляционная функция (АКФ) водного раствора TX-100 концентрации 0,12 ммоль/л (ниже ККМ). Ее вид указывает на то, что в системе нет рассеивающих свет частиц. Таким образом, до ККМ водный раствор TX-100 является молекулярно-дисперсным.

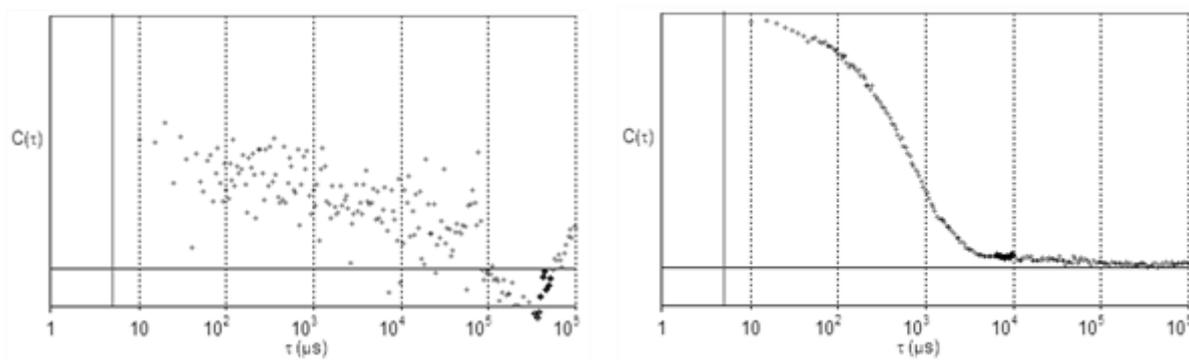


Рисунок 3.11 – АКФ водных растворов ПАВ концентрации до ККМ: TX-100 0,12 ммоль/л (0,5 ККМ) (слева) и SDBS 0,95 ммоль/л (0,5 ККМ) (справа)

Для водного раствора SDBS концентрации 0,95 ммоль/л АКФ имела вид, представленный на рисунке 3.11. Вид АКФ указывает на то, что в случае SDBS в области концентраций ниже ККМ в водном растворе присутствуют частицы с характерным распределением по размерам. Таким образом, в растворе SDBS при концентрации ниже ККМ молекулы ПАВ находились в воде не в виде отдельных молекул/ионов, а в виде их агрегатов с характерным распределением по размерам. Факт существования в водном растворе SDBS рассеивающих свет частиц в области концентраций до ККМ можно объяснить вероятным образованием предмицеллярных ассоциатов ПАВ, предшествующих процессу мицеллообразования [85].

Известно, что сферические мицеллы (мицеллы Ребиндера-Хартли) существуют выше ККМ в определенном диапазоне концентраций [85]. Были исследованы водные растворы ПАВ, концентрация которых в два раза превышала значение ККМ. На рисунке 3.12 представлена АКФ для водного раствора TX-100 концентрации 0,5 ммоль/л.

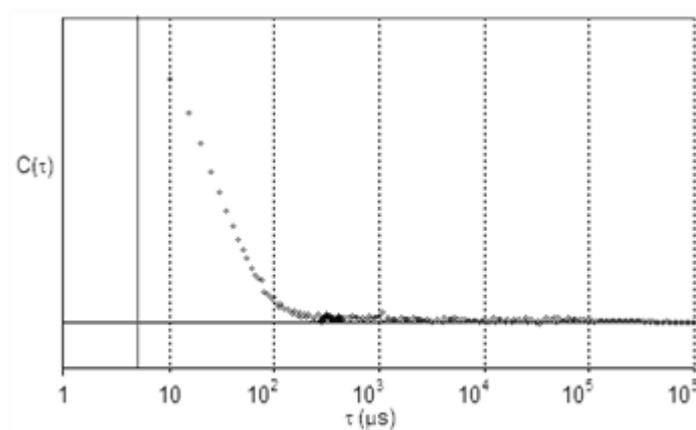


Рисунок 3.12 – АКФ для водного раствора TX-100 0,5 ммоль/л (выше ККМ)

Методом ДРС было получено средневзвешенное распределение (см. рисунок 3.13) размера мицелл в растворе TX-100 концентрации 0,5 ммоль/л. Вычисленный из распределения диаметр частиц составил 9 нм.

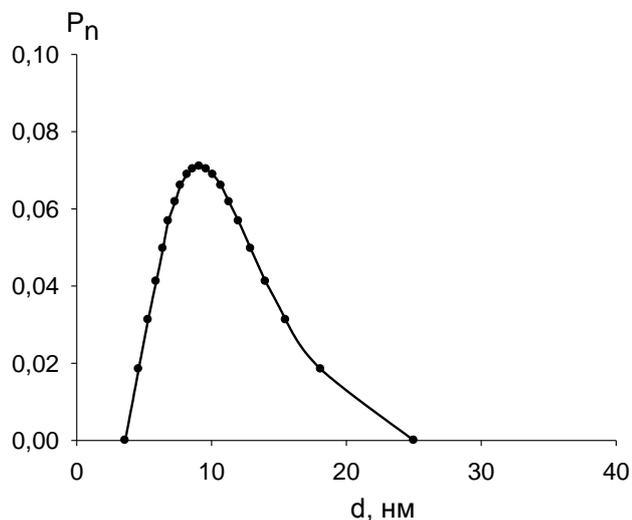


Рисунок 3.13 – Средневзвешенное распределение частиц по размерам в водном растворе TX-100 0,5 ммоль/л (выше ККМ)

Методом молекулярного моделирования в программе SChе 7.5 была определена геометрическая длина молекулы TX-100, которая составила 4,2 нм (см. рисунок 3.14). Известно, что диаметр сферической мицеллы примерно равен удвоенной длине молекулы ПАВ, то есть теоретический диаметр сферической мицеллы TX-100 составляет около 8,4 нм, что соотносится с полученными нами данными. Таким образом, в водном растворе TX-100 при данной концентрации действительно присутствуют сферические мицеллы со структурой, представленной на рисунке 3.15.

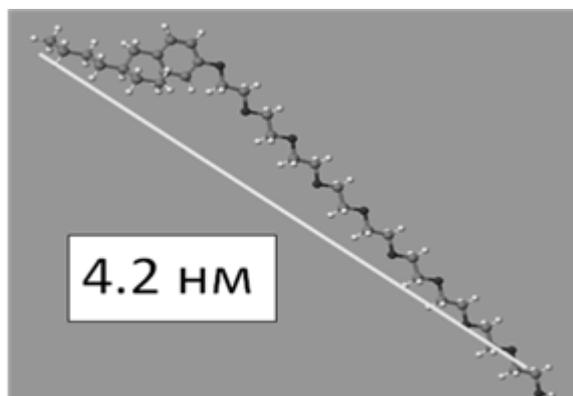


Рисунок 3.14 – Модель молекулы TX-100

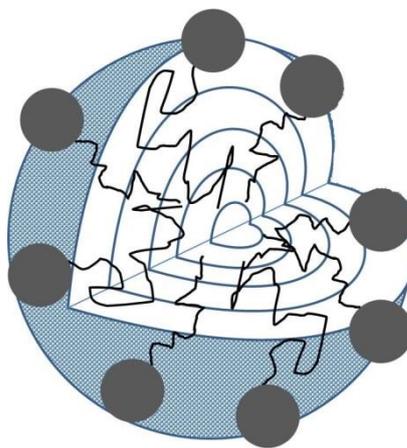


Рисунок 3.15 – Структура сферической мицеллы в водном растворе ПАВ

На рисунке 3.16 представлена АКФ водного раствора SDBS концентрации 3,8 мМ. Видно, что АКФ имеет искаженный вид, что указывает на возможное существование в системе частиц, резко отличающихся по форме и размерам. Возможно, данные системы ПАВ представляют собой смесь мицелл различной формы [85].

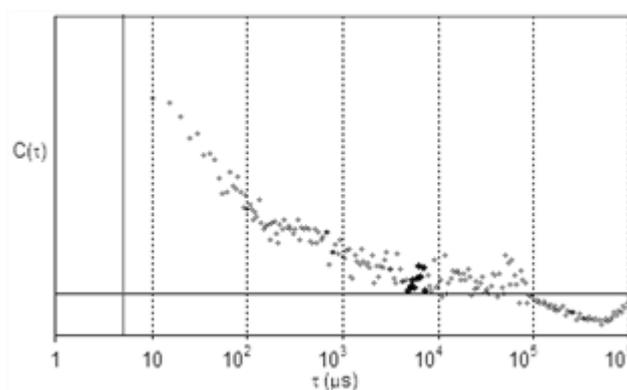


Рисунок 3.16 – АКФ водного раствора SDBS концентрации 3,8 мМ

Полученные при помощи метода ДРС значения размеров агрегатов молекул ПАВ в водных растворах концентраций ниже и выше ККМ представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Размер агрегатов ПАВ концентраций до и после ККМ

Название ПАВ	d_{eff} , нм (ниже ККМ)	d_{eff} , нм (выше ККМ)
Доцилбензосульфат натрия (SDBS)	51	53
Triton X-100 (ТХ-100)	0	9

Из таблицы 3.2 видно, что в случае SDBS эффективный диаметр присутствующих частиц в водном растворе концентрации после ККМ составил в среднем несколько десятков нм. То есть в водном растворе SDBS при данной концентрации нам не удалось наблюдать сферические мицеллы. Фракционный состав суспензии SDBS был исследован методом ДРС. На рисунке 3.17 представлено мультимодальное распределение по размерам частиц для водного раствора SDBS концентрации 3,8 ммоль/л.

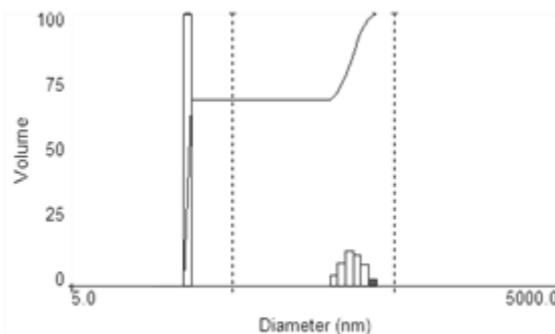


Рисунок 3.17 – Мультимодальное распределение по размерам частиц для водного раствора SDBS 3,8 ммоль/л

Из рисунка 3.17 видно, что данная система бидисперсна. Средний диаметр первой фракции d_1 составляет 7 нм, а второй d_2 – 69 нм. При этом из соотношения площадей этих пиков весовое соотношение частиц размера d_1 и d_2 в суспензии равняется 68,44 % и 31,56 %, соответственно. Методом молекулярного моделирования в программе CAChe 7.5 была определена геометрическая длина молекулы SDBS, которая составила 3,4 нм. Таким образом, учитывая, что диаметр сферической мицеллы примерно равен удвоенной длине молекулы ПАВ, водный раствор SDBS концентрации 3,8 ммоль/л содержит две фракции мицелл ПАВ: одновременно со сферическими мицеллами присутствуют мицеллы несферической формы [85].

Следующим этапом работы было исследование адсорбции ПАВ (TX-100 и SDBS) из водных растворов на поверхности частиц оксидов металлов. В качестве модельной системы при изучении адсорбции ПАВ из водного раствора был использован классический адсорбент - активированный уголь. На рисунке 3.18 представлен спектр поглощения водного раствора TX-100 концентрации 0,6 мМ до и после адсорбции на активированном угле. Видно, что интенсивность поглощения в УФ-области после адсорбции уменьшается. Это свидетельствует о том, что неионогенный ПАВ TX-100 адсорбируется на поверхности активированного угля из водного раствора. На рисунке 3.19 представлена полученная изотерма адсорбции TX-100 из водного раствора на поверхности активированного угля.

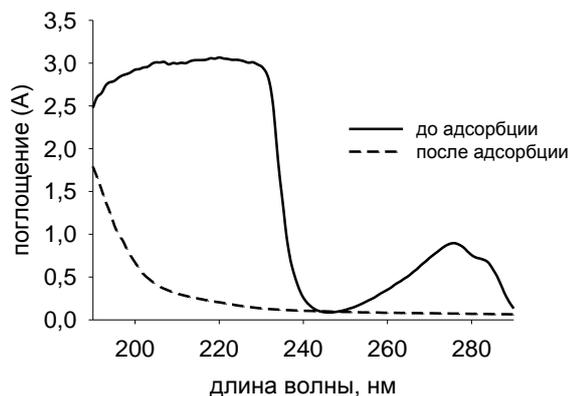


Рисунок 3.18 – Спектр поглощения водного раствора ТХ-100 концентрации 0,6 мМ до и после адсорбции на активированном угле

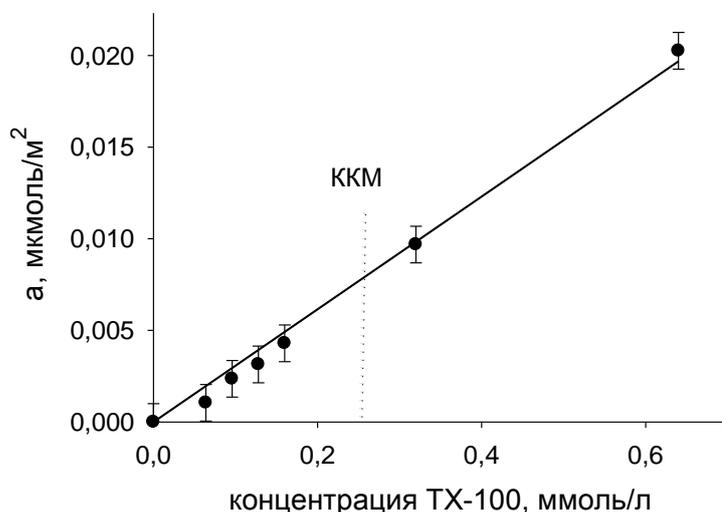


Рисунок 3.19 – Изотерма адсорбции ТХ-100 из водного раствора на поверхности активированного угля

Из рисунка 3.19 видно, что изотерма адсорбции имеет вид близкий к прямолинейному, что характерно для концентраций ПАВ вблизи ККМ. Это отвечает закону Генри и характерно для начальной стадии адсорбции, когда адсорбционный слой на поверхности далек от насыщения.

Площадь одной молекулы ТХ-100 в адсорбционном слое S_{∞} слое составляет 36 \AA^2 . Число молекул ТХ-100 в адсорбционном слое активированного угля при $a = 0,02 \text{ мкмоль/м}^2$ равно $12 \cdot 10^{15}$ шт. Тогда занимаемая ими площадь равняется $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, что далеко от насыщения поверхности активированного угля, величина $S_{\text{уд}}$ которого $50 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, поверхность не насыщена молекулами ПАВ, следовательно адсорбция на активированном угле из водного раствора ТХ-100 концентрации до 0,6 ммоль/л может быть описана законом Генри.

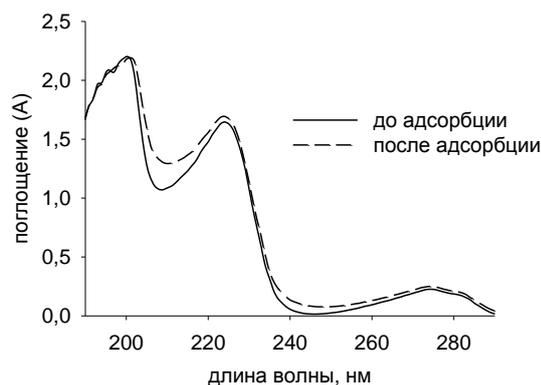


Рисунок 3.20 – Спектр поглощения водного раствора TX-100 концентрации 0,1 мМ до и после адсорбции на наночастицах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

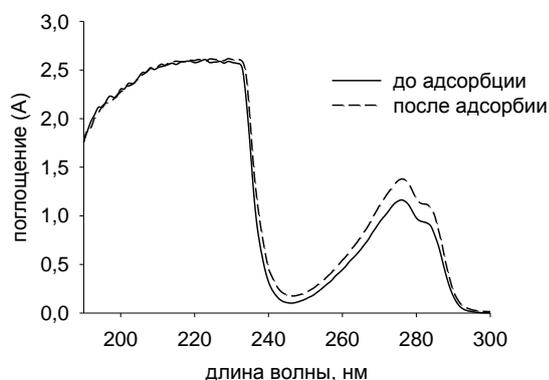


Рисунок 3.21 – Спектр поглощения водного раствора TX-100 концентрации 0,8 мМ до и после адсорбции на наночастицах Al_2O_3

На рисунке 3.20 представлен спектр поглощения водного раствора TX-100 концентрации 0,1 мМ до и после адсорбции на наночастицах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Видно, что поглощение в УФ-области до и после выдерживания наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в течение 5 суток в водном растворе TX-100 было неизменно. В случае же наносuspензии оксида алюминия наблюдали даже увеличение концентрации TX-100 в дисперсионной среде (см. рисунок 3.21), что формально отвечает отрицательной адсорбции. По-видимому, это связано с тем, что неионогенный ПАВ вытесняется из поверхностных слоев вблизи частиц в объем раствора [85]. Полученные данные свидетельствуют о том, что TX-100 не адсорбируется из водного раствора на наночастицах как $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так и Al_2O_3 . Факт, что неионогенный ПАВ не адсорбируется на гидрофильной поверхности оксидов металлов из водного раствора, но сорбируется на гидрофобной поверхности активированного угля полностью согласуется с правилом уравнивания полярностей Ребиндера.

На рисунке 3.22 представлен спектр поглощения водного раствора SDBS концентрации 0,3 мМ до и после адсорбции на наночастицах Al_2O_3 . Из рисунка видно, что интенсивность

поглощения в УФ-области водного раствора SDBS уменьшается после адсорбции. Аналогичная ситуация наблюдалась и в случае образцов γ -Fe₂O₃ и TiO₂-XPC. Это свидетельствует о том, что анионный ПАВ в виде SDBS сорбируется на гидрофильной поверхности Al₂O₃, γ -Fe₂O₃ и TiO₂-XPC из водного раствора.

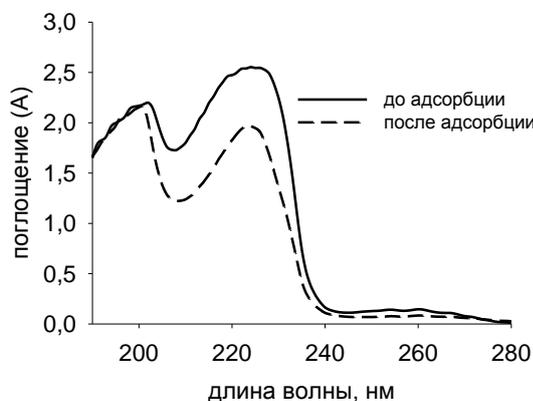


Рисунок 3.22 – Спектр поглощения водного раствора SDBS концентрации 0,3 мМ до и после адсорбции на наночастицах Al₂O₃

На основании полученных спектров поглощения были построены изотермы адсорбции SDBS из водного раствора на поверхности частиц Al₂O₃, γ -Fe₂O₃ и TiO₂-XPC, которые представлены на рисунке 3.23. Видно, что изотерма адсорбции для Al₂O₃ и для TiO₂-XPC носит линейный характер, в случае же частиц γ -Fe₂O₃ изотерма адсорбции имеет вид кривой с насыщением.

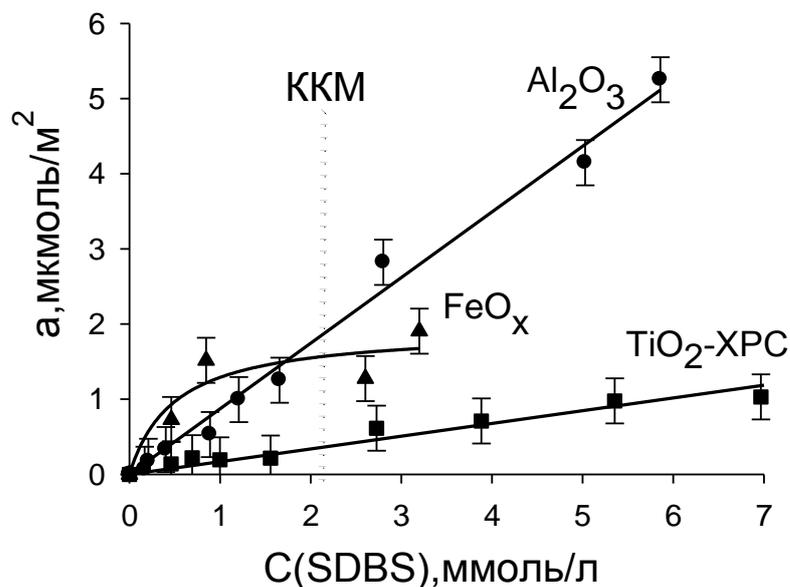


Рисунок 3.23 – Изотермы адсорбции SDBS на поверхности оксидов металлов в водной среде

Проведем оценку степени заполнения поверхности частиц молекулами ПАВ для случая адсорбции на частицах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Для этого используем значение молекулярного параметра – площади молекулы ПАВ в адсорбционном слое. Как правило [85], данный параметр определяется по адсорбции на границе раздела «вода-воздух» и полученное значение площади относится к полярной «головке» ПАВ. Для SDBS эта величина по данным анализа изотермы поверхностного натяжения составляет величину 10.3 \AA^2 (см. таблицу 3.1). Оценка числа адсорбированных молекул на поверхности одной частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, исходя из величины предельной адсорбции 1.5 мкмоль/м^2 , дает величину около 10^2 молекул ПАВ, приходящихся на одну частицу. При ориентации молекул ПАВ по нормали к поверхности с учетом площади одной полярной «головки» будет занято лишь около 10% поверхности одной частицы. По-видимому, это маловероятно. Значительно более реалистичной представляется оценка заполняемости поверхности частиц, исходя из представления, что молекулы SDBS сорбируются всей своей длиной. Оценка величины общей площади молекулы SDBS, доступной для контактов с молекулами растворителя, по данным молекулярного моделирования в программе CAChe 7.5 методом PM5 дает значение 400 \AA^2 . Если считать, что в контакте с поверхностью частицы может находиться лишь половина общей площади молекулы SDBS (около 200 \AA^2), то при расчете степени заполнения поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при концентрации SDBS равной ККМ мы получим величину близкую к 100%. При дальнейшем же увеличении концентрации SDBS в водном растворе будет происходить самоассоциация молекул ПАВ в адсорбционном слое. Этот результат согласуется с имеющимися в литературе представлениями об образовании полумицелл ионогенных ПАВ на гидрофильной поверхности в водной среде [83].

Рассмотрим более подробно механизм адсорбции ионогенного ПАВ в виде SDBS на гидрофильной поверхности оксидов металлов в водной среде, а также возможные причины, вызывающие поверхностное мицеллообразование молекул ПАВ. На рисунке 3.24 представлен график зависимости величины дзета-потенциала частиц оксидов металлов в суспензии от концентрации SDBS в водной среде. Суспензии перед добавлением ПАВ подвергались ультразвуковой обработке (УЗО) в течение 15 минут.

Из рисунка 3.24 видно, что в отсутствие ПАВ дзета-потенциал всех наночастиц положителен. При введении SDBS значение дзета-потенциала наночастиц уменьшается до нуля и далее до отрицательных значений, то есть наблюдается перезарядка поверхности частиц. Уменьшение положительного значения дзета-потенциала при добавлении ПАВ свидетельствует о том, что движущей силой на начальном этапе адсорбции является кулоновское взаимодействие молекулы анионного ПАВ с гидрофильной поверхностью оксидов металлов, несущей противоположный заряд. После компенсации заряда поверхности адсорбция носит сверхэквивалентный характер, что вероятно обусловлено поверхностным агрегированием на

гидрофильной поверхности посредством гидрофобных взаимодействий алкильных цепочек адсорбированных молекул ПАВ [83].

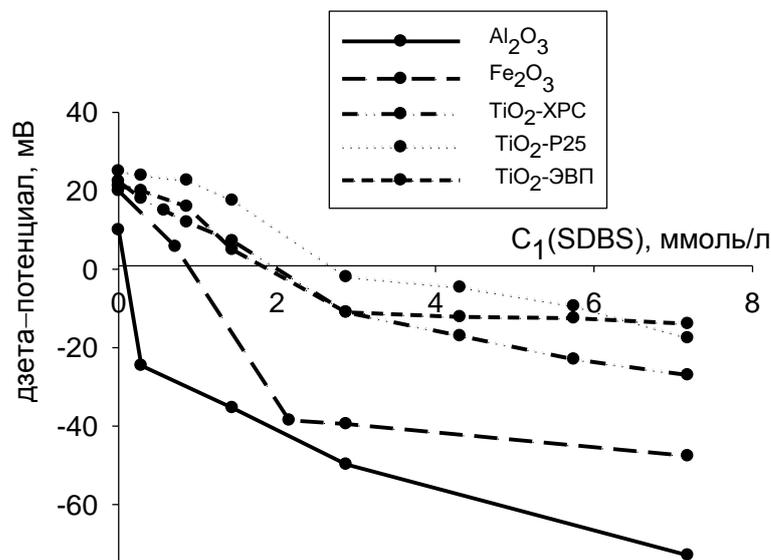


Рисунок 3.24 – Зависимость величины дзета-потенциала частиц оксидов металлов от исходной концентрации SDBS в водной суспензии

Для выяснения вопроса о том, что служит движущей силой адсорбции ионогенного ПАВ на гидрофильной поверхности оксидов металлов в водной среде с термодинамической точки зрения, были проведены микрокалориметрические исследования взаимодействия поверхности наночастиц Al₂O₃ и γ-Fe₂O₃ с молекулами SDBS. На рисунке 3.25 представлены полученные концентрационные зависимости энтальпии взаимодействия наночастиц Al₂O₃ и γ-Fe₂O₃ с молекулами SDBS в водной среде.

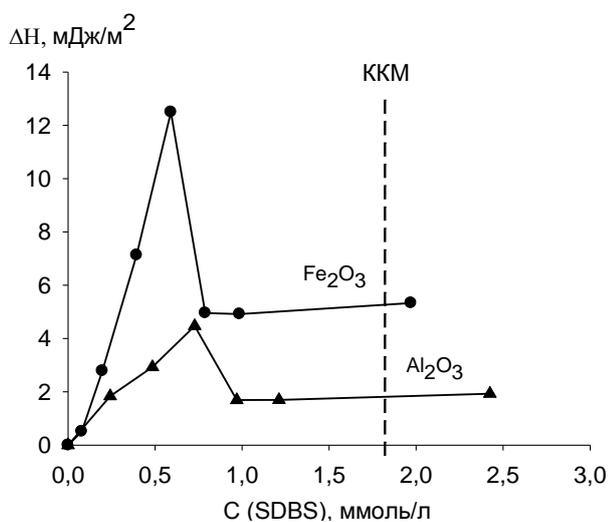


Рисунок 3.25 – Зависимость энтальпии взаимодействия молекул SDBS с поверхностью наночастиц Al₂O₃ и γ-Fe₂O₃ в водной среде от равновесной концентрации ПАВ

Из рисунка 3.25 видно, что при увеличении концентрации SDBS положительные значения энтальпии практически линейно возрастают вплоть до концентраций 0.6-0.7 ммоль/л. При дальнейшем увеличении концентрации SDBS значение ΔH уменьшается почти вдвое и выходит на постоянное значение. При этом, энтальпия взаимодействия ПАВ с поверхностью наночастиц оксидов металлов положительна во всем диапазоне концентраций. Этот результат трудно было предвидеть заранее, поскольку адсорбцию низкомолекулярных ПАВ на поверхности обычно рассматривают [80] как энергетически выгодный, самопроизвольный процесс образования межмолекулярных связей адсорбата с адсорбентом, сопровождающийся выделением тепла. Однако, в системах Al_2O_3 -SDBS и γ - Fe_2O_3 -SDBS мы не обнаружили энергетического выигрыша при адсорбции. Следовательно, в этом случае самопроизвольность процесса адсорбции может быть вызвана только увеличением энтропии системы. Энтропия системы при адсорбции молекул ПАВ уменьшается, поскольку они теряют свою подвижность при связывании с поверхностью. В то же время, как показано в [85], молекулы ПАВ в водном растворе гидратированы. При этом доминирующим механизмом является гидрофобная гидратация, сопровождаемая образованием уплотненных оболочек из молекул воды вокруг неполярных «хвостов» молекул ПАВ. Вероятно, что при адсорбции ПАВ на гидрофильной поверхности оксидов металлов из водного раствора эти оболочки разрушаются, и молекулы воды высвобождаются, что обуславливает увеличение энтропии при адсорбции. Одновременно с этим разрушение гидратных оболочек вокруг молекул ПАВ обуславливает эндотермический эффект адсорбции.

Мы предполагаем, что в области малых концентраций в растворе ПАВ присутствуют индивидуальные молекулы, которые адсорбируются на поверхности по отдельности посредством электростатического взаимодействия. В области концентрации SDBS до 0.6 – 0.7 ммоль/л адсорбция увеличивается практически линейно (см. рисунок 3.23), поэтому линейно увеличивается тепловой эффект, связанный с дегидратацией молекул ПАВ, связываемых с поверхностью. В области концентраций, соответствующей максимуму на концентрационной зависимости энтальпии адсорбции на поверхности частиц формируется мономолекулярный слой молекул SDBS, контактирующих с поверхностью по всей своей длине. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ адсорбируемые молекулы формируют полумицеллы. Можно предположить, что положение максимума на кривой (см. рисунок 3.25) соответствует так называемой критической концентрации полумицеллообразования (ККПМ) SDBS на гидрофильной поверхности в водной среде, величина которой меньше ККМ приблизительно в три раза, что согласуется с литературными данными [83].

Дальнейшее уменьшение положительных значений энтальпии адсорбции при увеличении концентрации SDBS связано с тем, что с энергетической точки зрения адсорбция в

монослой и полумицелле ПАВ различна. Так при адсорбции в монослой молекула ПАВ теряет гидратную оболочку и образует энергетически невыгодные контакты с полярной поверхностью. При адсорбции в последующих слоях полярная поверхность уже закрыта монослой и адсорбирующаяся молекула ПАВ формирует энергетически выгодные контакты посредством гидрофобного взаимодействия с молекулами в монослойе, в результате чего и формируются полумицеллы. Энергетический выигрыш от этих контактов не может компенсировать потери от разрушения гидратных оболочек, поэтому энтальпия адсорбции остается положительной. Тем не менее, переход к адсорбции в полумицелле приводит к резкому уменьшению положительных значений энтальпии. После формирования полумицелл на поверхности, энтальпия адсорбции сохраняет постоянное значение, так как устанавливается равновесие между молекулами ПАВ мицеллы в глубине раствора и молекулами ПАВ в полумицелле на поверхности частиц оксидов металлов. Важно отметить, что на всех стадиях процесса адсорбции анионного ПАВ в виде додецилбензосульфата натрия (SDBS) на гидрофильной поверхности наночастиц оксидов алюминия и железа из водного раствора его движущей силой является увеличение энтропии системы за счет дегидратации молекул ПАВ. На рисунке 3.26 представлена схема предполагаемого механизма адсорбции ионогенного ПАВ (SDBS) на гидрофильной поверхности наночастиц в водной среде.

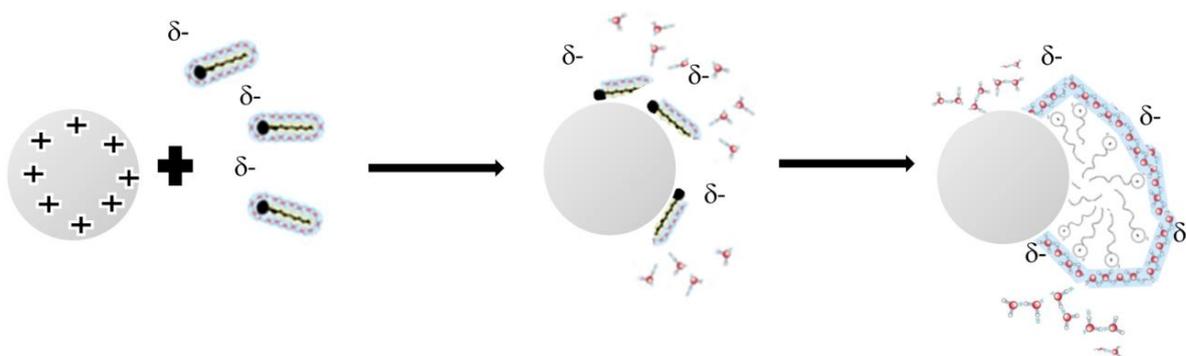


Рисунок 3.26 – Схема адсорбции ионогенного ПАВ (SDBS) на гидрофильной поверхности наночастиц оксидов металлов в водной среде

Представляется интересным выяснить влияние сверх эквивалентной адсорбции SDBS на размер частиц водных суспензий оксидов металлов. На рисунке 3.27 представлена зависимость размера частиц $\text{TiO}_2\text{-P25}$ и $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$ от исходной концентрации SDBS в водной суспензии концентрации 1 г/л.

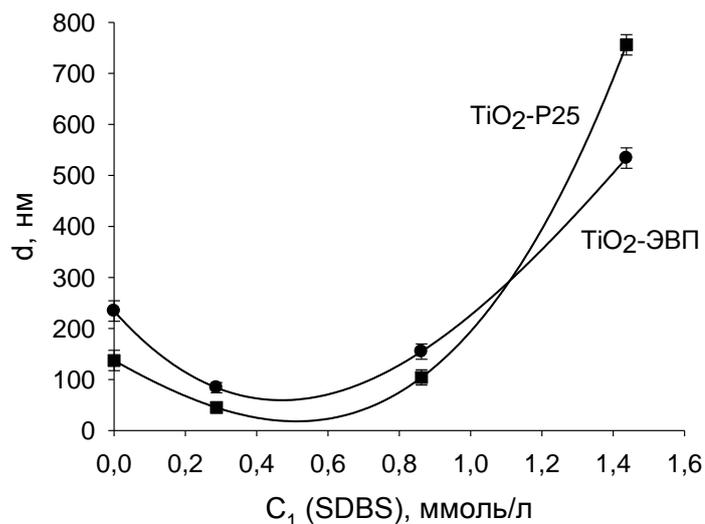


Рисунок 3.27 – Зависимость размера частиц оксидов титана от исходной концентрации SDBS в водной суспензии концентрации 1 г/л

Из рисунка 3.27 видно, что при увеличении SDBS до концентрации 0,3 мМ размер частиц в системе уменьшается. При дальнейшем же увеличении концентрации ПАВ наблюдается значительное увеличение размера частиц. Первоначальное снижение размера частиц при добавлении ПАВ можно объяснить снижением поверхностной энергии частиц в агрегатах суспензии из-за адсорбции молекул ПАВ на поверхности частиц. То есть молекулы SDBS способствуют дезагрегации водных суспензий оксидов титана. Однако при дальнейшем увеличении количества ПАВ в адсорбционном слое происходит поверхностное агрегирование молекул ПАВ. Вероятно, что образовавшиеся на частицах поверхностные агрегаты молекул SDBS способны взаимодействовать между собой, способствуя тем самым процессу агрегирования суспензии в результате флокуляции.

Глава 4 Фотокаталитическая активность наночастиц оксидов металлов в водных суспензиях

4.1 Влияние фазового состава наночастиц оксидов металлов на их фотокаталитическую активность

На рисунке 4.1 представлены значения фотокаталитической активности (ФА) наночастиц водных суспензий оксидов металлов концентрации 1 г/л при облучении лампой ДРТ-125 в течение 15 минут. Водные суспензии были приготовлены механическим встряхиванием нанопорошков в дистиллированной воде, аналогичным образом готовились суспензии в разделе 3.1 с целью изучения их агрегативной устойчивости.

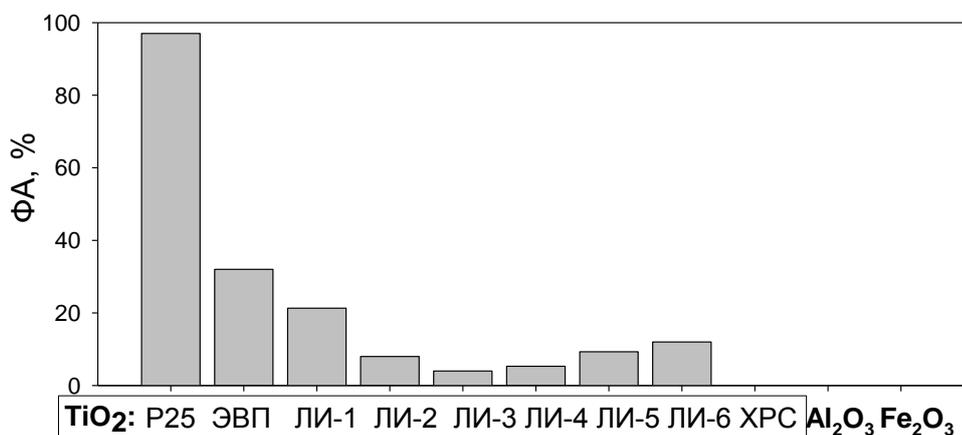


Рисунок 4.1 – Фотокаталитическая активность наночастиц оксидов металлов в водной суспензии концентрации 1 г/л при облучении лампой ДРТ-125 в течение 15 минут

Из рисунка 4.1 видно, что все образцы оксида титана за исключением образца TiO₂-ХРС при УФ-облучении проявляют фотокаталитическую активность. В свою очередь, наночастицы оксидов алюминия и железа в данных условиях ее не проявляют. Наибольшая величина ФА (97 %) наблюдается у наночастиц коммерческого порошка TiO₂-P25. Из образцов наночастиц оксидов металлов, полученных методами высокоэнергетического физического диспергирования, наибольшей величиной ФА обладают наночастицы TiO₂, полученные методом электрического взрыва проволоки (TiO₂-ЭВП). При этом для наночастиц, полученных методом ЛИ, существенно большее значение ФА наблюдается для наночастиц партии №1 (TiO₂-ЛИ-1), которые отличаются от наночастиц других партий тем, что были получены при максимальной мощности излучения лазера (см. таблицу 2.1).

Чем могут быть обусловлены отличия в ФА образцов оксидов металлов?

Фотокатализаторы на основе оксидов металлов являются полупроводниками, важной характеристикой которых является величина ширины запрещённой зоны (ШЗЗ). Существует несколько методов определения ШЗЗ полупроводников. Для характеристики фотокатализаторов используют, как правило, оптический метод, который состоит в измерении величины абсорбции/отражении фотокатализатором светового спектра. В связи с тем, что частицы порошков рассеивают свет диффузно, для измерения абсорбции /отражения света спектрофотометрическим методом необходима приставка типа «интегрирующая сфера». На рисунке 4.2 представлены спектры поглощения света образцами порошков оксидов металлов.

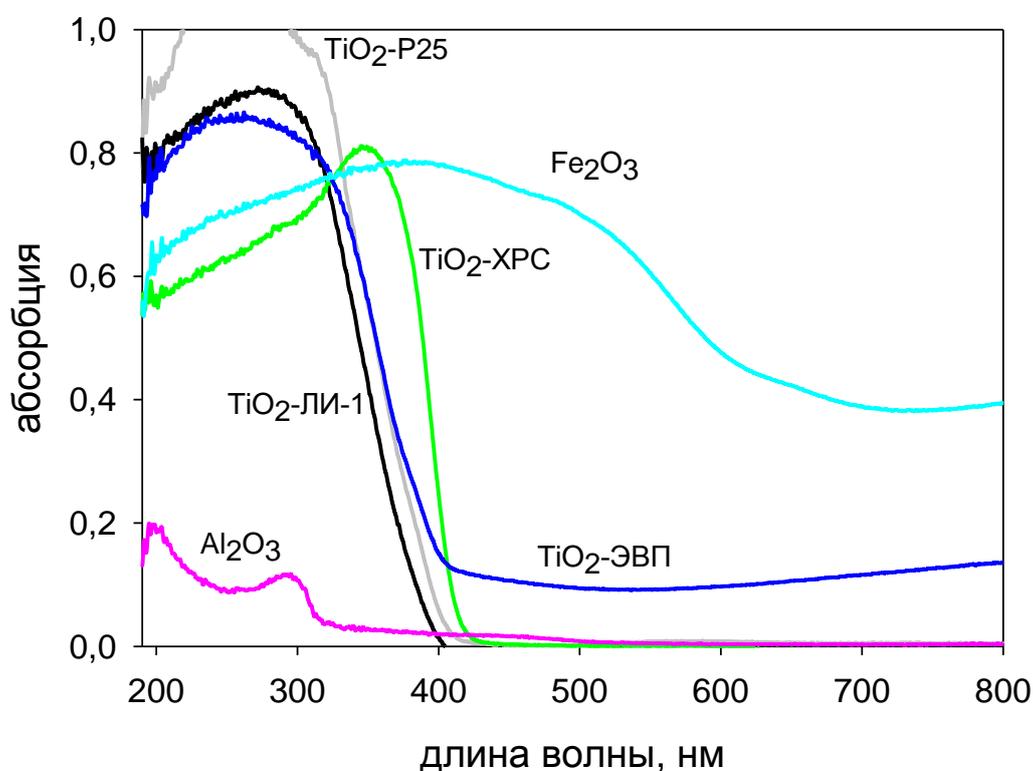


Рисунок 4.2 – Спектры поглощения порошков оксидов металлов

Из рисунка 4.2 видно, что все образцы активно поглощают световой спектр с длиной волны до 400 нм, то есть поглощают в УФ-области светового спектра. При этом порошок α - Al_2O_3 в отличие от остальных образцов в меньшей степени поглощает УФ часть света. Порошки γ - Fe_2O_3 и TiO_2 -ЭВП отличает факт поглощения света в длиноволновой части светового спектра (более 400 нм). Из литературы известно, что γ - Fe_2O_3 поглощает свет в видимой части светового спектра [135], чего нельзя сказать о диоксиде титана, поглощающем исключительно в УФ части светового спектра. Вероятно, что в случае TiO_2 -ЭВП поглощение света с длиной волны более 400 нм обусловлено содержанием каких-либо примесей, для детектирования которых был

проведен комплексный термический анализ (см. раздел 2.2.1) образца TiO_2 -ЭВП. На рисунке 4.3 представлена комплексная ТГ/ДСК/МС термограмма наночастиц TiO_2 -ЭВП.

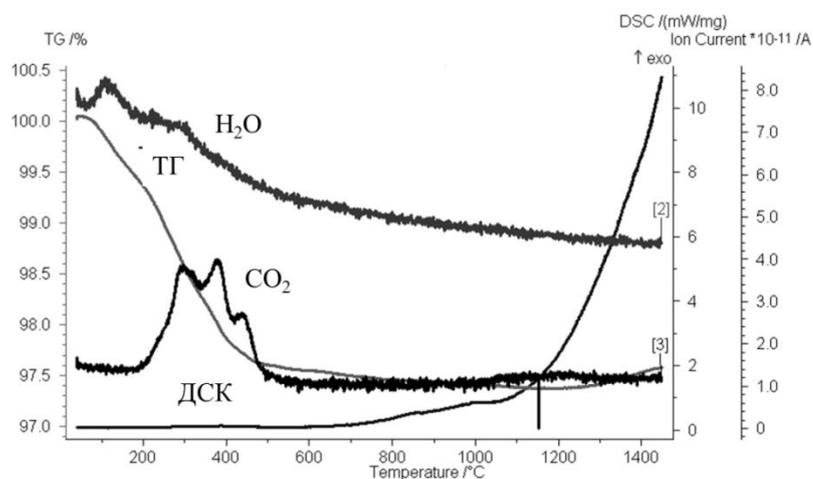


Рисунок 4.3 – Комплексная ТГ/ДСК/МС термограмма наночастиц TiO_2 -ЭВП

Из рисунка 4.3 видно, что при термическом отжиге наночастиц TiO_2 -ЭВП в интервале температур 250 – 450 °С регистрируется пик выделения CO_2 . Таким образом, при температуре 250 °С начинает выделяться CO_2 , вероятно образовавшегося при окислении углерода или углерод-содержащих соединений на поверхности наночастиц. Факт существования углерода на поверхности наночастиц TiO_2 -ЭВП может быть объяснен методикой их получения.

Образцы наночастиц TiO_2 -ЭВП после получения методом электрического взрыва проволоки подвергали сепарированию путем седиментации их суспензии в изопропанол. Суспензию отстаивали, в результате чего крупные частицы седиментировали на дно, а мелкие наночастицы образовывали коллоидную систему - наносуспензию, которую собирали над осадком и подвергали сушке для испарения изопропилового спирта. Вероятно, что во время этих процедур могла происходить необратимая сорбция наночастицами изопропилового спирта, являющегося потенциальным источником углерода.

С целью определения значений эффективной/оптической ширины запрещенной зоны (ШЗЗ) образцов оксидов металлов экспериментальные данные светопоглощения приводят к виду $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ [136]. Численное значение ШЗЗ было определено путем экстраполяции к оси энергии фотонов линейной части графика зависимости $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (рисунок 4.4). Полученные значения ШЗЗ образцов представлены в таблице 4.1.

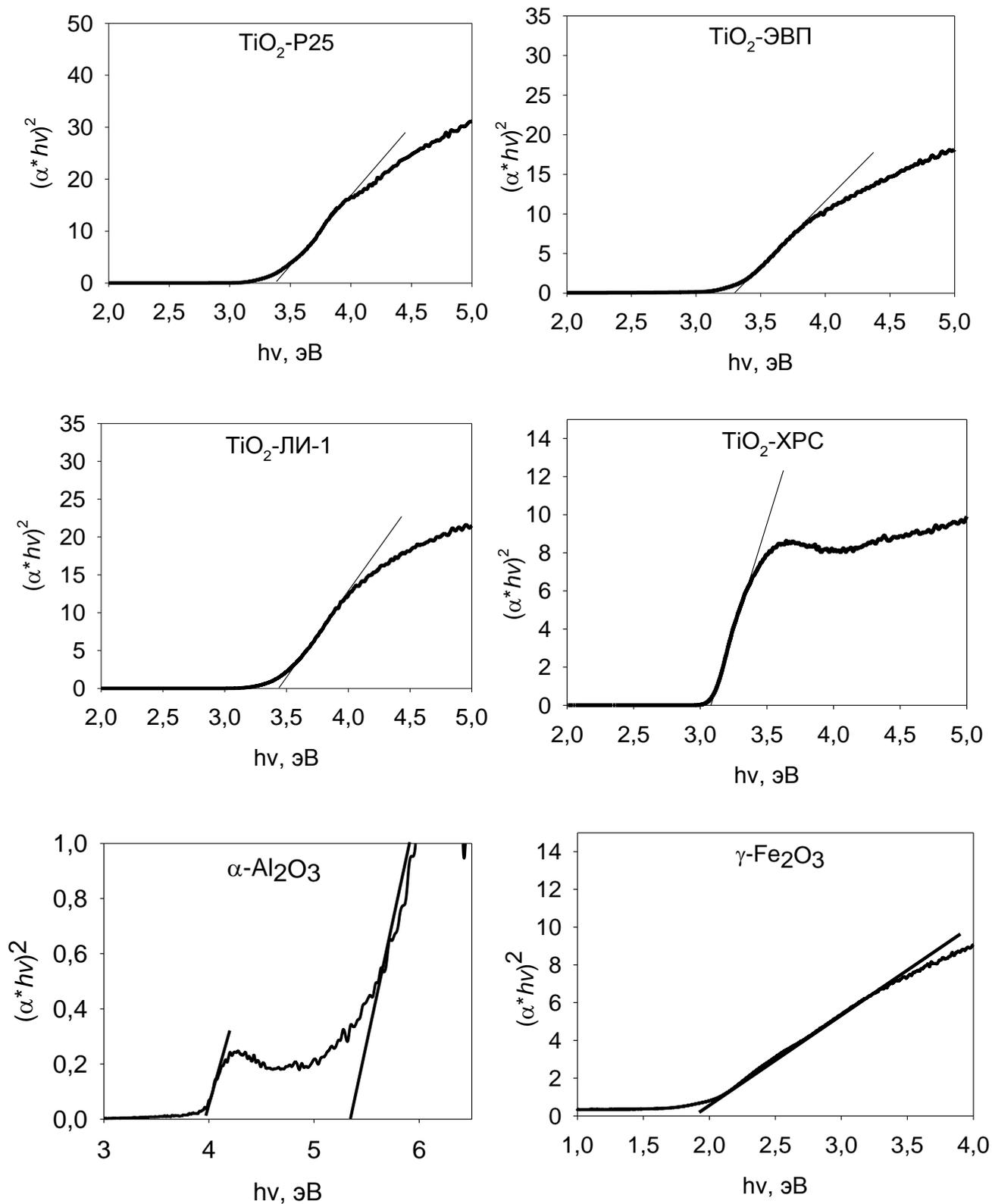


Рисунок 4.4 – Определение эффективной/оптической ширины запрещенной зоны образцов оксидов металлов

Таблица 4.1 – Значения эффективной/оптической ширины запрещенной зоны оксидов металлов

Образец	Ширина запрещенной зоны, эВ	Ширина запрещенной зоны, кДж/моль	Длина волны соответствующая ШЗЗ, нм
TiO ₂ -P25	3,38	326,17	367
TiO ₂ -ЭВП	3,29	317,49	377
TiO ₂ -ЛИ-1	3,43	330,99	362
TiO ₂ -ХРС	3,08	297,22	403
γ-Fe ₂ O ₃	1,90	183,35	653
α-Al ₂ O ₃	(I) 3,95	381,18	314
	(II) 5,36	517,24	231

Из таблицы 4.1 видно, что для всех образцов диоксида титана за исключением TiO₂-ХРС значения ширин запрещенной зоны близки. Наименьшей величиной ШЗЗ среди образцов оксидов металлов обладает γ-Fe₂O₃, что соотносится с литературными данными [135]. В случае же образца α-Al₂O₃ на графике зависимости $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (см. рисунок 4.4) можно выделить два линейных участка, что формально отвечает двум электронным переходам в структуре вещества. Из литературы известно [137], что величина ШЗЗ для Al₂O₃ α-модификации составляет 5,1-7,1 эВ. В этой связи, электронный переход, индуцируемый энергией света равной 3,95 эВ вероятно характеризует не α-Al₂O₃, а примесное соединение, наличие которого вполне вероятно при получении оксида алюминия плазмохимическим способом.

Известно, что для проявления ФА полупроводниковым фотокатализаторам необходим световой поток с энергией равной или превышающей значение ШЗЗ, индуцирующий формирование электронно-дырочной пары на поверхности наночастиц [136]. Интересно отметить, что в случае TiO₂-ХРС значение ШЗЗ ниже, чем среди остальных образцов диоксида титана, то есть теоретически для проявления ФА наночастицам TiO₂-ХРС достаточно энергии света с длиной волны около 400 нм, в отличие от остальных, которым нужен свет с длиной волны не более 375 нм. Однако наночастицы TiO₂-ХРС как, было показано выше, не проявляют ФА совсем.

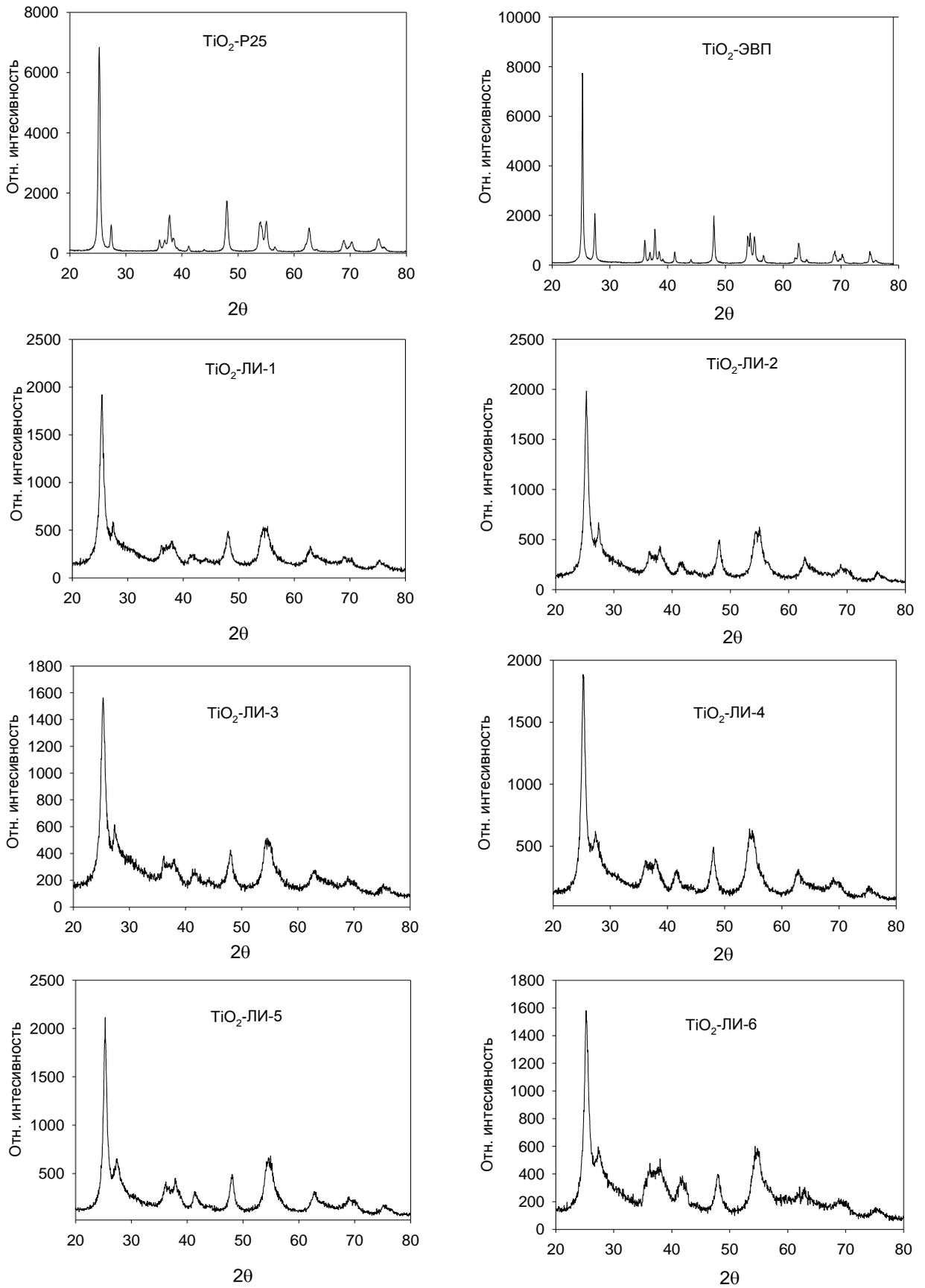
Вероятно, что в случае TiO₂-ХРС электронно-дырочная пара индуцируется в структуре, но она не способствует образованию активных соединений наподобии гидроксил-радикала на поверхности частиц из-за высокой скорости ее рекомбинации. В литературе отмечается, что время жизни электронно-дырочной пары в структуре полупроводника зависит, главным образом

от его фазового состава [52]. То есть фазовый состав полупроводникового фотокатализатора является одним из основных параметров, влияющих на величину его ФА.

На рисунке 4.5 представлены полученные дифрактограммы наночастиц TiO_2 . В таблице 4.2 представлены данные рентгено-фазового анализа (РФА) наночастиц TiO_2 в виде массового содержания фазы. Кроме того в таблице для каждой фазы представлен размер области когерентного рассеяния (ОКР). В рентгенодифрактометрических методах ОКР - это характерная область кристалла, рассеивающая рентгеновские лучи когерентно и независимо от других таких же областей. Размер ОКР измеряется экспериментально на основании данных дифракции рентгеновских лучей и используется для оценки размеров кристаллитов в поликристаллах или порошковых наноматериалах. Важно отметить, что ОКР обычно отождествляют со средним размером кристаллитов, хотя реальный размер ОКР меньше, чем сам кристаллит, поскольку вблизи границы кристаллита он обладает аморфным строением [129]. В данной работе при оценке среднего размера кристаллитов/ОКР по формуле Шерера использовался коэффициент коррекции К равный 0,89.

Таблица 4.2 – Фазовый состав частиц образцов диоксида титана

Образец	Рутил		Анализ		Брукит		Ti_9O_{17}	
	%	ОКР,нм	%	ОКР,нм	%	ОКР,нм	%	ОКР,нм
TiO_2 -ЛИ-1	4	22	31	13	52	2,4	13	9,1
TiO_2 -ЛИ-2	7	17	30	14	45	2,3	18	7,1
TiO_2 -ЛИ-3	11	9	29	13	51	2,6	9	7,3
TiO_2 -ЛИ-4	23	6	39	13	26	4,3	12	9,9
TiO_2 -ЛИ-5	19	7	34	14	32	3,1	15	7,7
TiO_2 -ЛИ-6	13	7	28	10	9	3,6	50	1,7
TiO_2 -ЭВП	28	36	72	43	-	-	-	-
TiO_2 -P25	12	36	88	25	-	-	-	-
TiO_2 -ХРС	100	-	-	-	-	-	-	-

Рисунок 4.5 – Дифрактограммы наночастиц TiO_2

Из таблицы 4.2 видно, что все образцы TiO_2 за исключением TiO_2 -ХРС были полиморфны по фазовому составу. Так наночастицы TiO_2 -ЛИ независимо от номера партии имели в своем составе все три природные фазы диоксида титана: рутил, анатаз, брукит, а также искусственную фазу субоксида общей формулы Ti_9O_{17} (фаза Магнели). При этом содержание фазы анатаза было близким для всех партий наночастиц TiO_2 -ЛИ, содержание остальных фаз различалось. В отличие от TiO_2 -ЛИ, наночастицы TiO_2 -ЭВП и TiO_2 -P25 имеют в своем составе только фазы рутила и анатаза, с доминированием по количеству последней.

Из таблицы 4.2 видно, что наночастицы TiO_2 -P25 характеризуются наибольшим содержанием фазы анатаза, которую в литературе часто напрямую соотносят с величиной ФА. Действительно, наночастицы TiO_2 -P25 проявляют повышенную ФА. В случае наночастиц TiO_2 -ХРС, не содержащих в своем составе фазы анатаза, ФА отсутствует вовсе (см. рисунок 4.1). Однако сопоставление данных фазового состава образцов и величины их ФА показывает, что корреляция ФА и содержания фазы анатаза не является однозначной. Так в составе TiO_2 -ЭВП и TiO_2 -P25 содержание фазы анатаза близко и составляет 72 и 82 мас.%, соответственно, однако величина ФА между ними отличается втрое. С другой стороны, содержание фазы анатаза в TiO_2 -ЭВП и TiO_2 -ЛИ-1 отличается существенно и составляет 72 и 31 мас.%, соответственно, но величины ФА для них близки.

Наночастицы TiO_2 разных партий, полученные одним методом (методом ЛИ), представляют большой интерес для изучения зависимости ФА от фазового состава. Их фазовый состав помимо всех трех природных фаз, включает метастабильную фазу Магнели в виде субоксида Ti_9O_{17} , при этом содержание фазы анатаза и величины удельной поверхности является практически одинаковым для всех партий. Также немаловажным является тот факт, что все наночастицы TiO_2 -ЛИ обладают сферической формой с узким распределением по размерам. Однако, несмотря на многие сходства физико-химических свойств, они обладают различной величиной ФА (рисунок 4.1).

Мы попытались соотнести содержание каждой фазы с величиной ФА наночастиц TiO_2 -ЛИ различных партий. На рисунке 4.6 представлено влияние содержания фазы рутила, анатаза, брукита и субоксида Ti_9O_{17} (фаза Магнели) на ФА наночастиц TiO_2 -ЛИ различных партий. Видно, что однозначной корреляции величины ФА с фазовым составом не наблюдается.

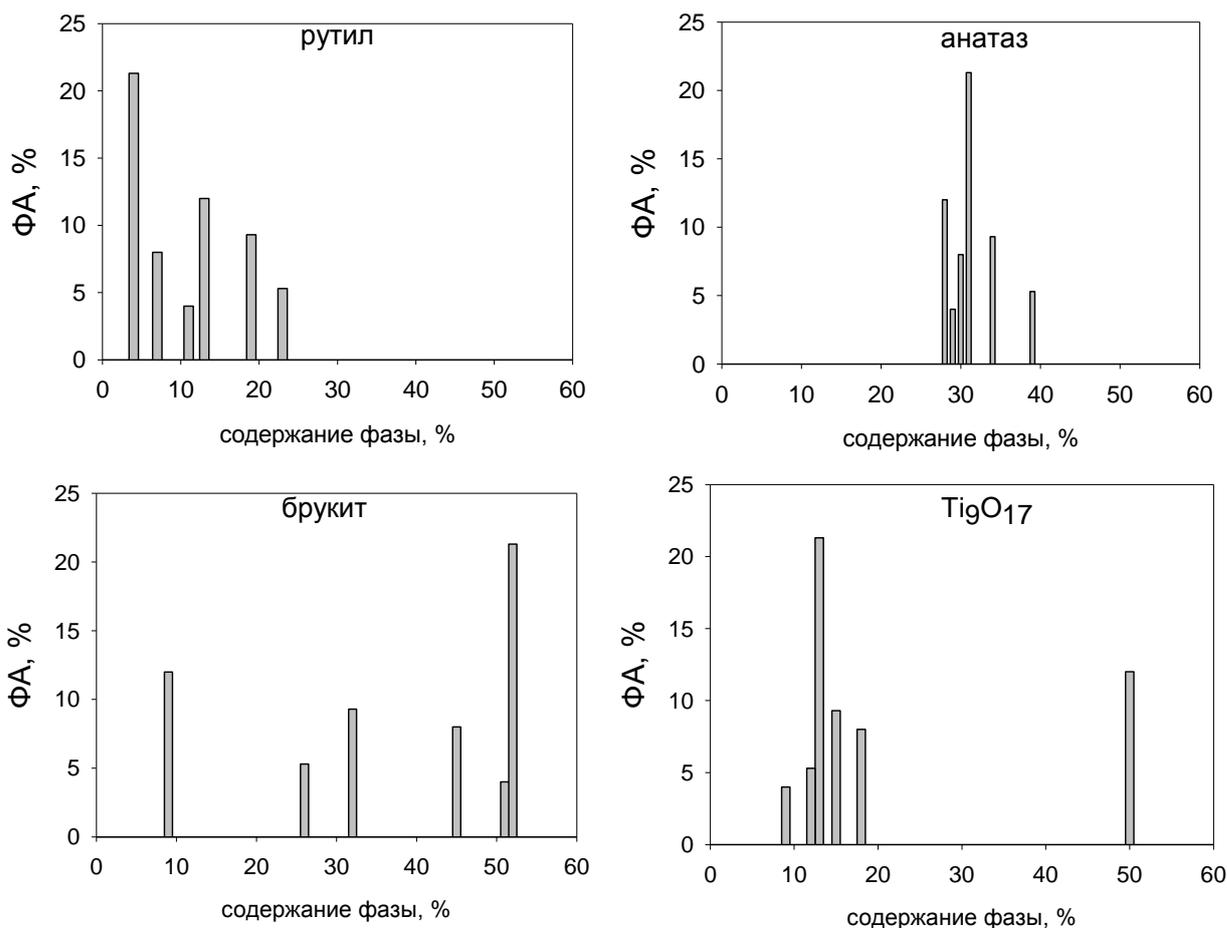


Рисунок 4.6 – Влияние содержания фазы рутила, анатаза, брукита и субоксида Ti_9O_{17} на ФА наночастиц TiO_2 -ЛИ различных партий при облучении лампой ДРТ-125

Известно, что фазовый состав частиц при отжиге может изменяться. В работе [138] установлено, что прогрев при высокой температуре (отжиг) увеличивает ФА наночастиц TiO_2 относительно обесцвечивания МО в водной среде при УФ-облучении. В связи с этим, была проанализирована зависимость фазового состава от температуры отжига для двух образцов нанопорошков TiO_2 , полученных методами физического диспергирования: TiO_2 -ЭВП и TiO_2 -ЛИ-1, как обладающих наивысшей ФА относительно TiO_2 -P25. Для каждого образца порошка бралось семь навесок, которые отжигались в муфельной печи при 400, 500, 600, 700, 800, 900 и 1000 °С. Отжиг проводился в атмосфере воздуха в течение часа. На рисунке 4.7 представлена зависимость фазового состава от температуры отжига для образца TiO_2 -ЭВП.

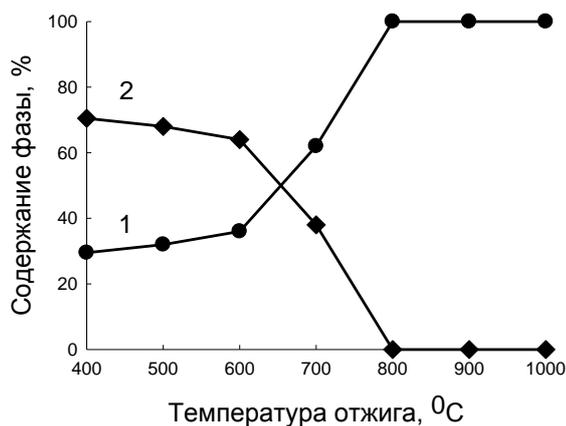


Рисунок 4.7 – Зависимость содержания фазы рутила (кривая 1), фазы анатаза (кривая 2) от температуры отжига TiO_2 -ЭВП

Из рисунка 4.7 видно, что с увеличением температуры отжига содержание фазы анатаза в образце постепенно уменьшается, наблюдается переход в более стабильную фазу рутила, содержание которой увеличивается. Этот процесс наиболее выражен в диапазоне температур 600-800 °C. При температуре более 800 °C фаза анатаза полностью исчезает. Согласно имеющимся литературным данным переход анатаза в рутил происходит в диапазоне 600-900 °C. Температурный интервал зависит от способа приготовления образца и наличия примесей, некоторые из которых могут задерживать фазовый переход. Если добавки стимулируют образование кислородных вакансий, они являются рутилирующими. При этом появление ионов в междоузлии приводит к стабилизации анатаза, а значит к увеличению температуры фазового перехода [139].

В связи с наличием в структуре TiO_2 -ЛИ-1 четырех фаз картина изменения фазового состава при его отжиге является более сложной. На рисунке 4.8 представлена зависимость фазового состава от температуры отжига для образца TiO_2 -ЛИ-1.

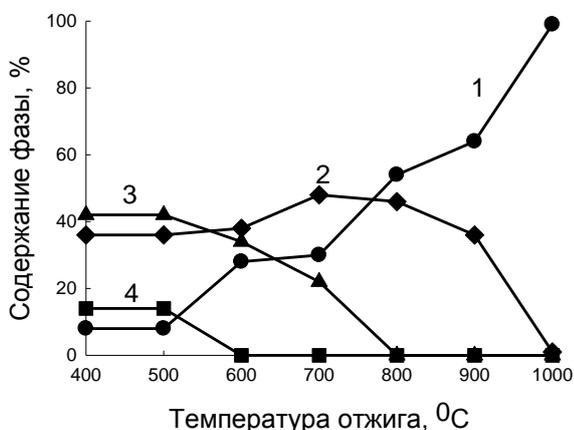


Рисунок 4.8 – Зависимость содержания фазы рутила (кривая 1), фазы анатаза (кривая 2), фазы брукита (кривая 3), фазы субоксида Ti_9O_{17} (кривая 4) от температуры отжига TiO_2 -ЛИ-1

Из рисунка 4.8 видно, что также как и в случае TiO_2 -ЭВП, при отжиге TiO_2 -ЛИ-1 наблюдается нарастание содержания фазы рутила за счет трансформации менее стабильных фаз. При $600\text{ }^\circ\text{C}$ исчезает фаза субоксида Ti_9O_{17} , при $800\text{ }^\circ\text{C}$ – фаза брукита. Вместе с тем, содержание фазы анатаза изменяется незначительно вплоть до температуры $900\text{ }^\circ\text{C}$. Более того, на диапазоне $600\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается некоторое увеличение содержания фазы анатаза, что, по-видимому, обусловлено переходом фазы брукита в фазу анатаза. Однако при температуре отжига выше $800\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается неизбежный переход фазы анатаза в более стабильную фазу рутила, который полностью завершается при $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Рассмотрим, каким образом прогрев при высокой температуре (отжиг) наночастиц влияет на их фотокаталитическую активность (ФА). На рисунке 4.9 представлена зависимость ФА наночастиц TiO_2 -ЛИ-1 и TiO_2 -ЭВП от температуры их отжига.

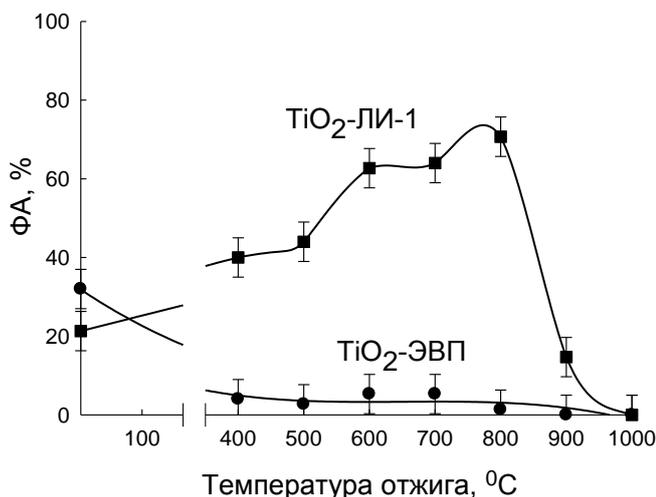


Рисунок 4.9 – Зависимость величины фотокаталитической активности наночастиц TiO_2 -ЭВП и TiO_2 -ЛИ-1 от температуры отжига (УФ-облучение лампой ДРТ-125)

Из рисунка 4.9 видно, что отжиг наночастиц TiO_2 -ЭВП приводит к монотонному снижению их ФА с 32 до 4 % уже при $400\text{ }^\circ\text{C}$. При этом содержание фазы анатаза остается достаточно высоким (см. рисунок 4.7). В то же самое время, отжиг наночастиц TiO_2 -ЛИ-1 благоприятно сказывается на их ФА. Вплоть до температуры отжига равной $800\text{ }^\circ\text{C}$ их фотокаталитическая активность возрастает более чем в 3 раза. Нетрудно заметить, что это существенное возрастание совершенно непропорционально незначительному увеличению содержания фазы анатаза у наночастиц при их отжиге (см. рисунок 4.8).

На рисунке 4.10 представлена зависимость влияния содержания фазы анатаза на фотокаталитическую активность (ФА) наночастиц TiO_2 -ЛИ-1 и TiO_2 -ЭВП, оттоженных в диапазоне $400\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$.

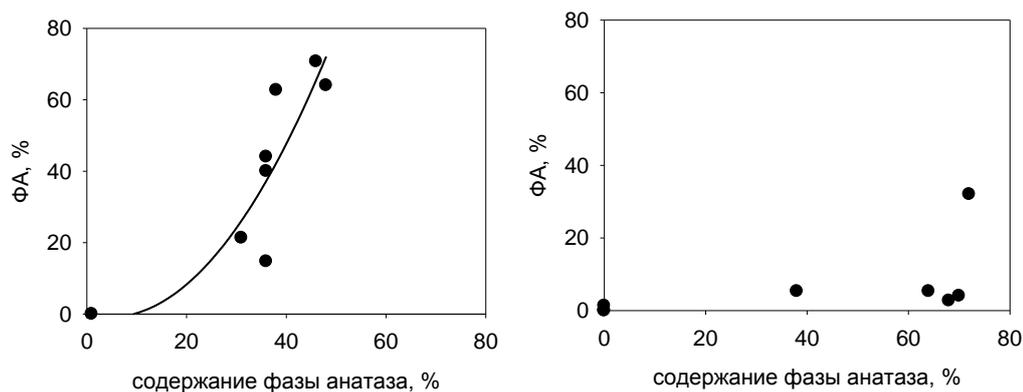


Рисунок 4.10 – Влияние содержания фазы анатаза на ФА наночастиц TiO_2 -ЛИ-1 (слева) и TiO_2 -ЭВП (справа), оттоженных при 400-1000 °С (УФ-облучение лампой ДРТ-125)

Из рисунка 4.10 видно, что для частиц TiO_2 -ЛИ-1 при увеличении содержания фазы анатаза ФА увеличивается монотонно. То есть, наличие ФА благоприятствует наличие фазы анатаза в соответствии с имеющимися в литературе данными [140]. Действительно, полный переход фазы анатаза в рутил приводит к исчезновению ФА. В то же время для наночастиц TiO_2 -ЭВП эта зависимость практически отсутствует. То есть, влияние фазы анатаза на ФА по-разному проявляется для образцов наночастиц TiO_2 . Другими словами, содержание фазы анатаза в оттоженных наночастицах TiO_2 -ЛИ-1 и TiO_2 -ЭВП влияет на их ФА, но не определяется им полностью [53]. Учитывая, что фотокатализ является видом гетерогенного катализа, можно предположить, что величина удельной поверхности может также выступать в роли фактора, влияющего на величину ФА [141]. На рисунке 4.11 представлено влияние температуры отжига на величину удельной поверхности наночастиц TiO_2 -ЛИ-1 и TiO_2 -ЭВП.

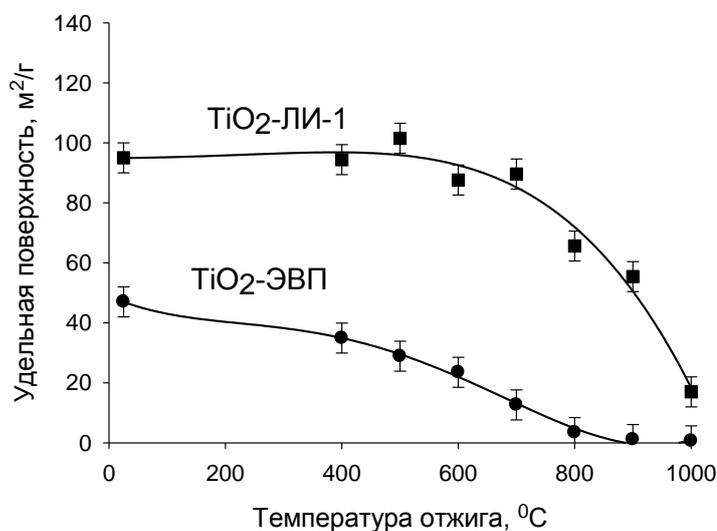


Рисунок 4.11 – Влияние температуры отжига на величину удельной поверхности наночастиц TiO_2 -ЛИ-1 и TiO_2 -ЭВП

Из рисунка 4.11 видно, что при отжиге как наночастиц TiO_2 -ЛИ-1, так и TiO_2 -ЭВП наблюдается уменьшение величины удельной поверхности, что вероятно обусловлено процессом спекания наночастиц. В случае наночастиц TiO_2 -ЭВП в диапазоне температур 400–1000 °С наблюдается монотонное уменьшение величины удельной поверхности практически до нуля при 1000 °С. Величина удельной поверхности наночастиц TiO_2 -ЛИ с повышением температуры отжига в целом также уменьшается. Однако, в данном случае снижение происходит не так резко: вплоть до 800 °С величина удельной поверхности практически не изменяется, а при температуре 1000 °С величина удельной поверхности сохраняется на достаточно высоком уровне – около 20 м²/г.

При отжиге в результате процесса спекания могут происходить изменения формы и размеров наночастиц. На рисунке 4.12 представлены электронно-микроскопические фотографии наночастиц TiO_2 -ЭВП, подверженных отжигу при 600 и 800 °С. Видно, что при отжиге наночастицы TiO_2 -ЭВП спекаются с образованием агрегатов более 100 нм уже при 600 °С.

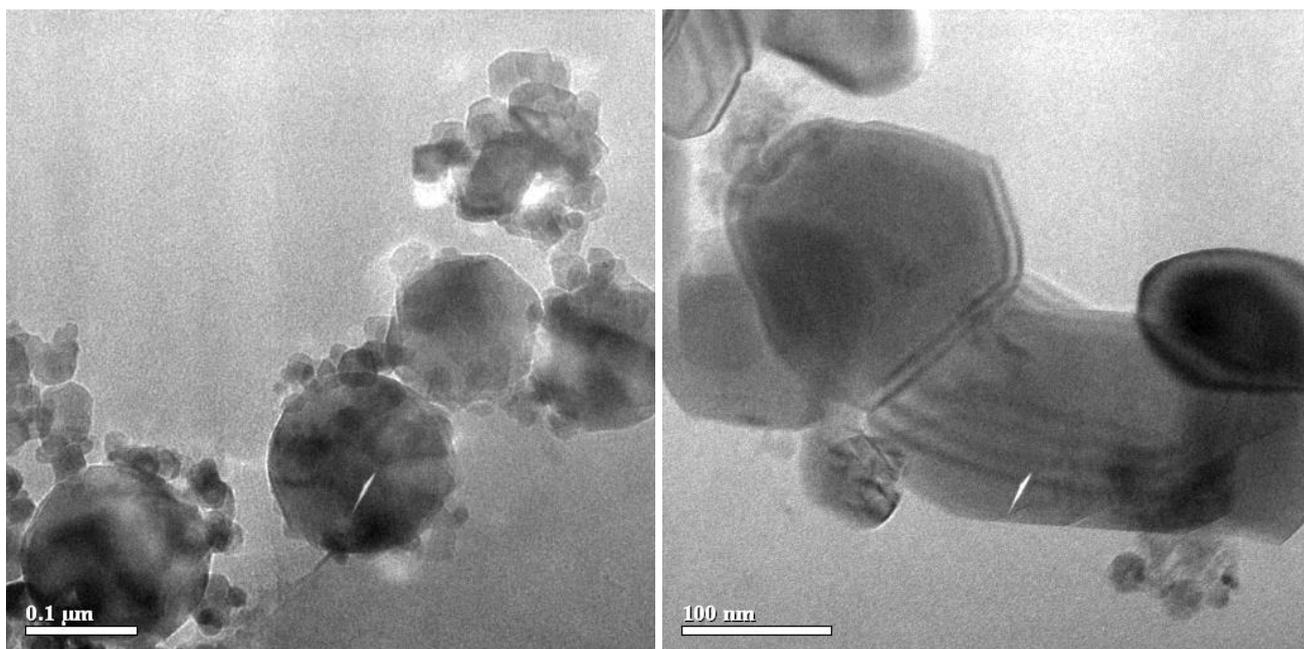


Рисунок 4.12 – Электронно-микроскопические фотографии наночастиц TiO_2 -ЭВП, отожженных при 600 (слева) и 800 °С (справа), полученные на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100

На рисунке 4.13 представлены электронно-микроскопические фотографии наночастиц TiO_2 -ЛИ-1, подверженных аналогичному отжигу при 600 и 800 °С.

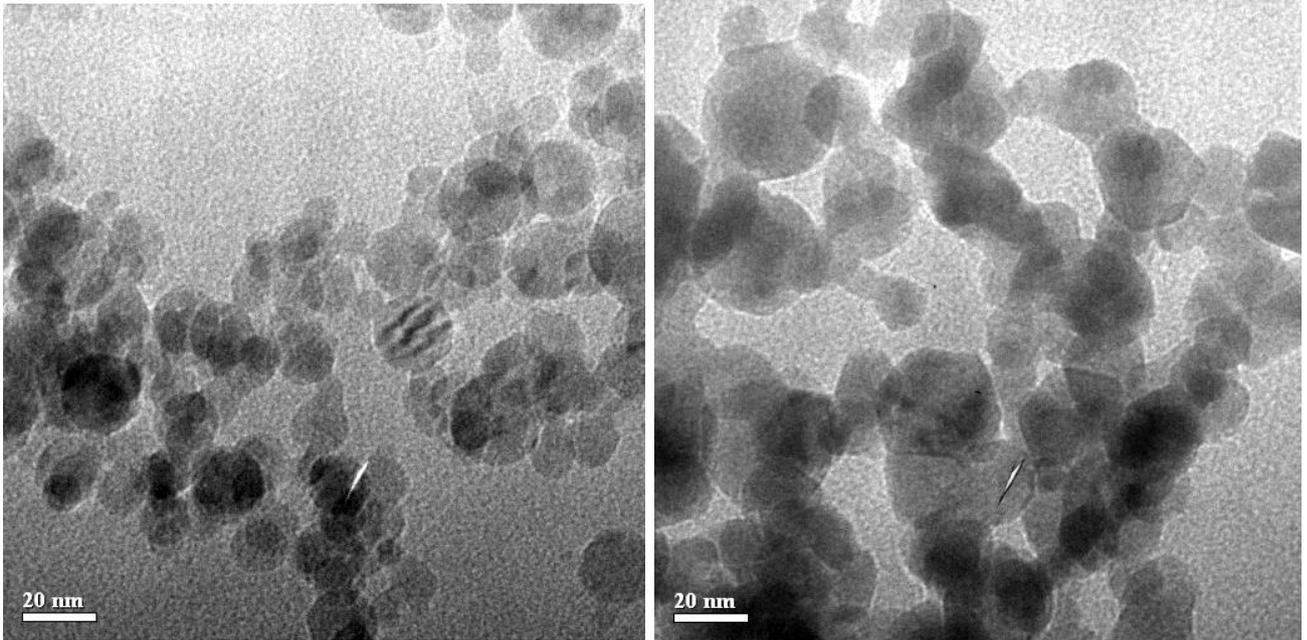


Рисунок 4.13 – Электронно-микроскопические фотографии наночастиц TiO_2 -ЛИ-1, отожженных при 600 (слева) и 800 °С (справа), полученные на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100

Из рисунка 4.13 видно, что при отжиге наночастицы TiO_2 -ЛИ-1 также спекаются с образованием агрегатов, но меньшего размера. Кроме того, в отличие от наночастиц TiO_2 -ЭВП, наночастицы TiO_2 -ЛИ-1 при 600 °С практически не подвергаются спеканию, что также проявляется в неизменности величины удельной поверхности наночастицы TiO_2 -ЛИ-1 при 600 °С (см. рисунок 4.11). Однако при 800 °С происходит образование шеек срастания в результате спекания наночастиц TiO_2 -ЛИ-1, что приводит к уменьшению величины удельной поверхности (см. рисунок 4.11). Тем не менее, спекания наночастиц TiO_2 -ЛИ-1 не так значительно, как в случае наночастиц TiO_2 -ЭВП. Действительно, при 800 °С сохраняется достаточно высокое значения величины удельной поверхности наночастиц TiO_2 -ЛИ-1 - 65 м²/г, что например, даже выше чем, в случае наночастиц TiO_2 -P25 (45 м²/г).

На рисунке 4.14 представлено влияние величины удельной поверхности на величину ФА наночастиц TiO_2 -ЛИ-1 и TiO_2 -ЭВП, оттоженных в диапазоне 400-1000 °С.

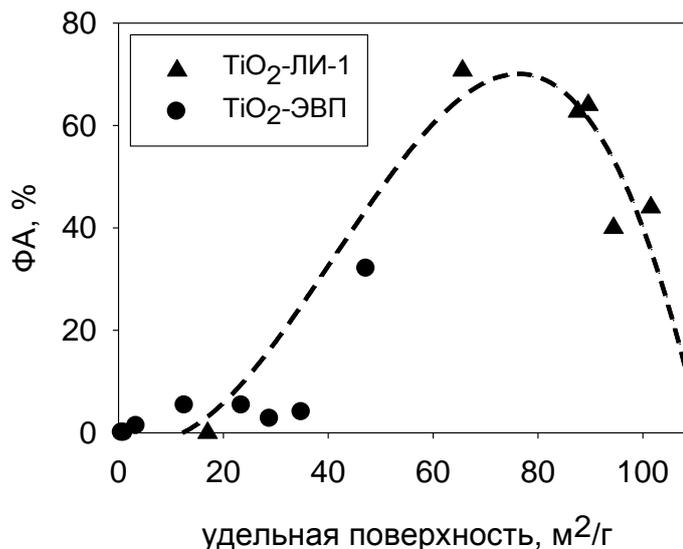


Рисунок 4.14 – Влияние величины удельной поверхности на ФА наночастиц TiO_2 -ЛИ-1 и TiO_2 -ЭВП, оттоженных при 400-1000 °С (УФ-облучение лампой ДРТ-125)

Из рисунка 4.14 видно, что зависимость ФА от удельной поверхности наночастиц TiO_2 -ЛИ-1 и TiO_2 -ЭВП удовлетворительно описываются единой кривой, которая носит экстремальный характер. В диапазоне $S_{\text{уд}}$ от 2 до 60–70 м²/г наблюдается рост величины ФА с увеличением величины $S_{\text{уд}}$. 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 ФА. С одной стороны, поскольку ФА является гетерогенным катализом, увеличение поверхности катализатора должно увеличивать 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 электроно-дырочную пару на поверхности частиц. Таким образом, оптимум ФА наночастиц TiO_2 , получаемых методами ЭВП и ЛИ, достигается при величине их удельной поверхности равной 60 – 70 м²/г.

Стоит отметить, что в работе [141] также были получены экстремальные зависимости величины ФА наночастиц TiO_2 от величины их удельной поверхности. Наночастицы были получены золь-гель методом, тем не менее полученные ими данные соотносятся с нашими - величина ФА максимальна при 80-90 м²/г.

4.2 Влияние ультразвуковой обработки и наличия ПАВ на фотокаталитическую активность наночастиц оксидов металлов в водной среде

Выше было показано (см. раздел 3.1) влияние УЗО на размер и дзета-потенциал наночастиц в водных суспензиях оксидов металлов. Так как ФА определялась по разложению молекул МО, представляется интересным изучить влияние УЗО на дисперсность водных суспензий, как содержащих, так и не содержащих молекулы МО. На рисунке 4.15 представлено влияние длительности УЗО на величину дзета-потенциала частиц водной суспензии $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

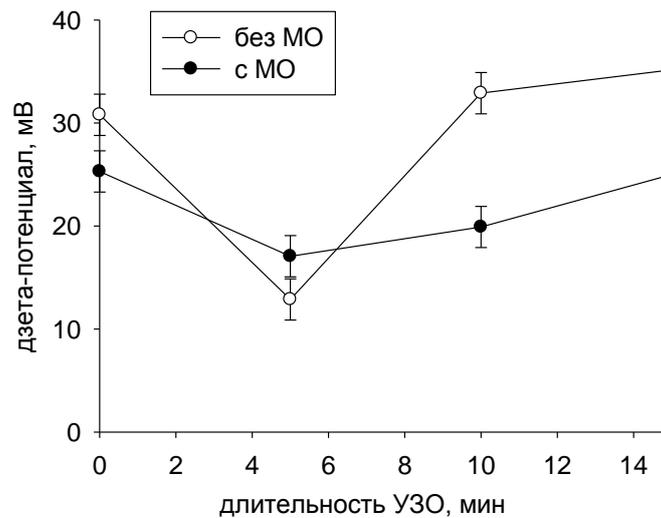


Рисунок 4.15 – Влияние длительности УЗО на дзета-потенциал частиц $\text{TiO}_2\text{-P25}$ в зависимости от наличия молекул МО в водной суспензии

Из рисунка 4.15 видно, что наличие молекул МО на 15% снижает величину дзета-потенциала наночастиц по абсолютной величине, вероятно из-за их адсорбции на поверхности частиц. При этом на форму зависимости не оказывает влияние наличие молекул МО в водной суспензии – на 5 минуте УЗО наблюдается минимальное значение дзета-потенциала частиц, которое за 15 мин УЗО восстанавливается до исходных значений. Таким образом, в случае суспензии $\text{TiO}_2\text{-P25}$ наличие молекул МО влияет на величину дзета-потенциала, снижая его по абсолютной величине, не изменяя при этом формы зависимости величины дзета-потенциала частиц от длительности УЗО.

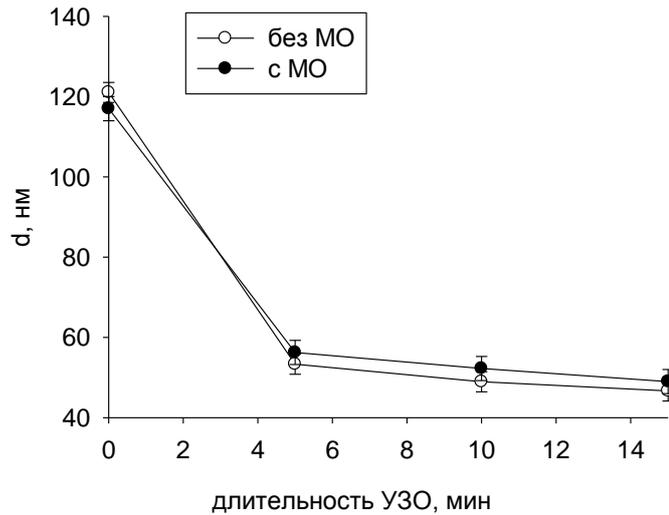


Рисунок 4.16 – Влияние длительности УЗО на размер частиц $\text{TiO}_2\text{-P25}$ водной суспензии в зависимости от наличия молекул MO в водной суспензии

Из рисунка 4.16 видно, что дезагрегация суспензий происходит активно в первые 5 минут УЗО - размер частиц $\text{TiO}_2\text{-P25}$ снижается более чем в два раза (до 50 нм). При этом наличие молекул MO не влияет на кинетику дезагрегации наночастиц $\text{TiO}_2\text{-P25}$ при УЗО. Независимо от наличия молекул MO в водной суспензии за первые 5 минут УЗО образуются частицы диаметром около 50 нм. Дальнейшая же ультразвуковая обработка вплоть до 15 минут незначительно влияет на размер частиц.

На рисунке 4.17 представлено влияние длительности УЗО на величину дзета-потенциала частиц водной суспензии $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$ в зависимости от наличия молекул MO в системе.

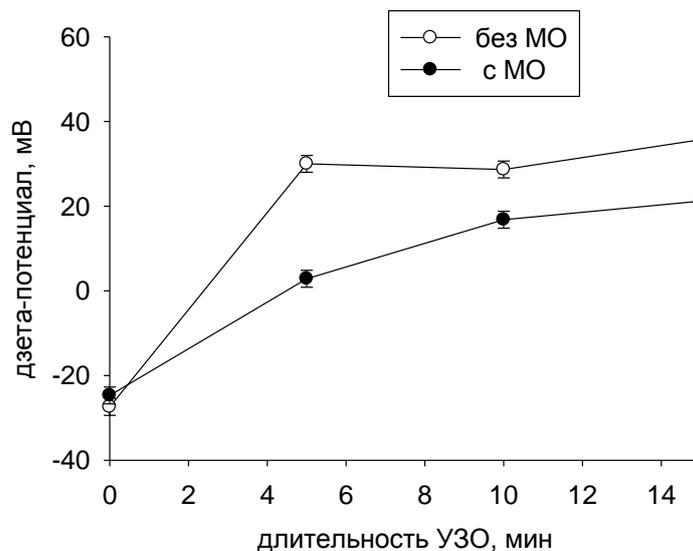


Рисунок 4.17 – Влияние длительности УЗО на дзета-потенциал частиц $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$ в зависимости от наличия молекул MO в водной суспензии

Из рисунка 4.17 видно, что наличие молекул МО не изменяет формы зависимости величины дзета-потенциала частиц TiO_2 -ЭВП при УЗО, перезарядка поверхности также наблюдается. Однако при наличии молекул МО в водной суспензии происходит снижение дзета-потенциал частиц TiO_2 -ЭВП по абсолютной величине, следовательно и перезарядка поверхности частиц наступает позднее - на 5 минуте УЗО.

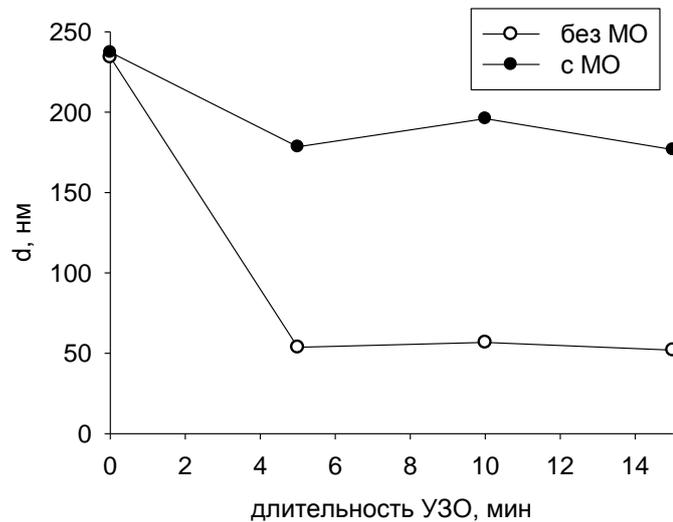


Рисунок 4.18 – Влияние длительности УЗО на размер частиц TiO_2 -ЭВП в зависимости от наличия молекул МО в водной суспензии

Из рисунка 4.18 видно, что в присутствии молекул МО размер частиц TiO_2 -ЭВП уменьшается с 250 до 170 нм. В отсутствие же молекул размер частиц снижается значительней – с 250 до 50 нм. Таким образом, молекулы МО, по-видимому, препятствуют деагрегации наночастиц TiO_2 -ЭВП при ультразвуковой обработке суспензии, молекулы МО выступают в роли «стабилизаторов» агрегатов наночастиц TiO_2 -ЭВП [3]. Интересно отметить, что в этом отношении суспензия наночастиц TiO_2 -ЭВП отличается от суспензий наночастиц TiO_2 -P25. Возможно, что это отличие каким-то образом связано с особенностями изменения дзета-потенциала при УЗО. Как было показано выше, знак дзета-потенциала суспензий TiO_2 -P25 в течение УЗО сохраняется, а в случае суспензии TiO_2 -ЭВП наблюдается его инверсия. Для более детального анализа этой связи необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, наличие молекул МО влияет на коллоидные свойства водных суспензий TiO_2 -P25 и TiO_2 -ЭВП. Полученные данные о влиянии УЗО в течение 15 минут водных суспензий с молекулами МО на величину ζ - (дзета)-потенциала и размер частиц TiO_2 -P25 и TiO_2 -ЭВП, а также TiO_2 -ЛИ-1 представлены в таблице 4.3. Видно, что размер частиц суспензии TiO_2 -ЛИ-1 после 15 минут УЗО уменьшается значительно – примерно в 9 раз. При этом величина дзета-потенциала увеличивается по абсолютной величине приблизительно на 20%.

Таблица 4.3 – Влияние ультразвуковой обработки водных суспензий с молекулами МО (концентрация 3мкМ) в течение 15 минут на величину ζ -(дзета)-потенциала и размер частиц водных суспензий оксидов титана

Образец	до УЗО		после УЗО	
	d_{eff} , нм	ζ -потенциал, мВ	d_{eff} , нм	ζ -потенциал, мВ
TiO ₂ -P25	117	+25,3	49	+25,0
TiO ₂ -ЭВП	238	-24,7	170	+21,2
TiO ₂ -ЛИ-1	242	-19,0	27	-24,12

Известно, что акустическая кавитация, инициируемая ультразвуком в водной среде, обладает высокоэнергетическим воздействием, способным инициировать химические реакции, в том числе и разложения органических веществ в водной среде [134]. В этой связи было отдельно изучено влияние УЗО на деструкцию МО в водных суспензиях TiO₂-P25 и TiO₂-ЭВП без воздействия на них УФ-облучения. На рисунке 4.19 показана относительная концентрация МО в зависимости от длительности воздействия УЗО как в присутствии наночастиц TiO₂-P25 и TiO₂-ЭВП, так и в их отсутствии.

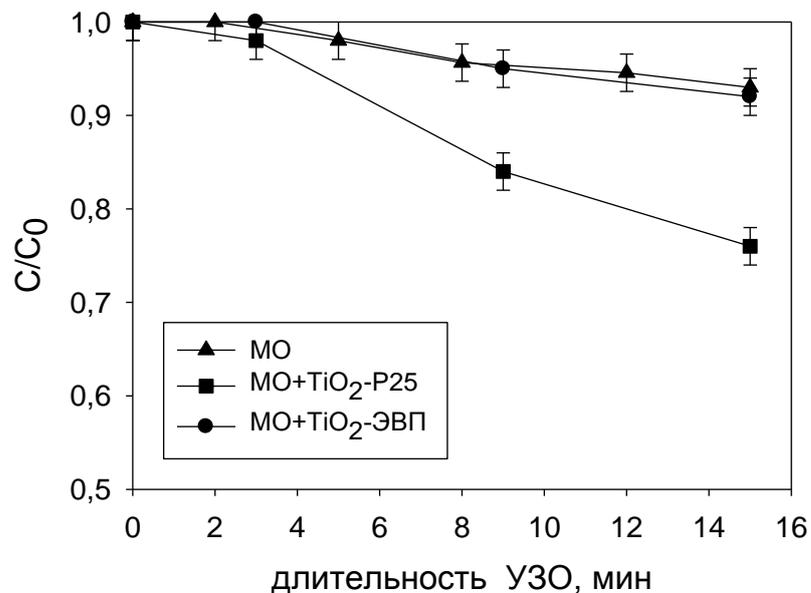


Рисунок 4.19 – Относительная концентрация МО в зависимости от длительности воздействия УЗО как в присутствии наночастиц TiO₂, так и в их отсутствии

Из рисунка 4.19 видно, что ультразвуковая обработка сама по себе (без наночастиц TiO_2) способна разрушать молекулы МО в водной среде – при УЗО в течение 15 мин концентрация МО понижается примерно на 5% от исходного значения, наличие же в водной среде наночастиц TiO_2 -ЭВП не увеличивает разложение МО при УЗО. В свою очередь, в присутствии наночастиц TiO_2 -P25 при УЗО происходит значительное увеличение разложения МО в водном растворе – относительная концентрация МО понижается примерно на 25%. Этот результат находится в согласии с литературными данными о сонокаталитической активности наночастиц TiO_2 -P25 [142], заключающейся в иницировании/ускорении химических реакций на поверхности наночастиц под воздействием ультразвука. Полученные экспериментальные данные учитывались для корректного вычисления величины фотокаталитической активности наночастиц водных суспензий оксидов металлов, подвергающихся предварительной ультразвуковой обработке.

Были проведены исследования кинетики реакции фотокаталитического разложения молекул МО при УФ-облучении в присутствии наночастиц TiO_2 -ЭВП и TiO_2 -P25 как с предварительной ультразвуковой обработкой, так и без нее. На рисунке 4.20 представлены зависимости изменения концентрации метилового оранжевого (МО) в водной среде от времени УФ-облучения в присутствии наночастиц TiO_2 -ЭВП и TiO_2 -P25 с предварительной ультразвуковой обработкой в течение 15 минут и без нее.

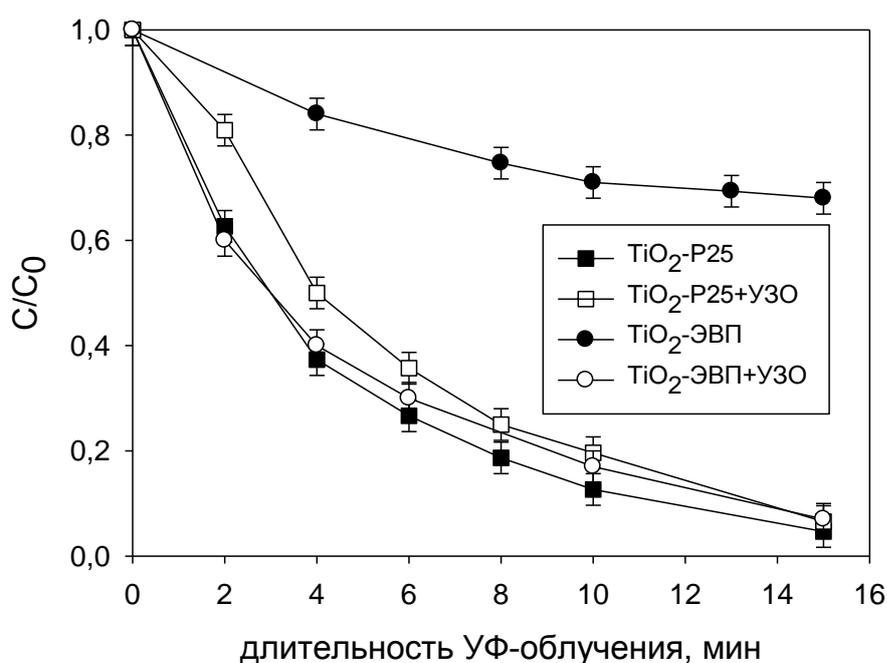


Рисунок 4.20 – Зависимость изменения концентрации метилового оранжевого в водной среде от длительности УФ-облучения лампой ДРТ-125 с предварительной ультразвуковой обработкой в течение 15 минут и без нее в присутствии наночастиц TiO_2 -P25 и TiO_2 -ЭВП

Из рисунка 4.20 видно, что во всех случаях наблюдается уменьшение концентрации МО при УФ-облучении. Это говорит о том, что наночастицы TiO_2 -ЭВП и TiO_2 -P25 проявляют ФА независимо от наличия предварительного УЗО. При этом без УЗО наночастицы TiO_2 -P25 характеризуются большей скоростью фотокаталитического разложения молекул МО, чем TiO_2 -ЭВП. При наличии же УЗО скорость фотокаталитического разложения МО наночастицами TiO_2 -ЭВП становится сопоставимой с величиной скорости фотокаталитического разложения МО наночастицами TiO_2 -P25. При этом УЗО практически не влияет на скорость фотокаталитического разложения молекул МО в водной среде в случае наночастиц TiO_2 -P25.

Кинетика реакции фотокаталитического разложения молекул МО в водной среде в присутствии наночастиц фотокатализатора может быть описана уравнением псевдо-первого порядка [143]:

$$-\ln(C/C_0) = k\tau, \quad (4.1)$$

где C_0 - начальная с учетом адсорбции концентрация МО в водном растворе; τ – длительность УФ-облучения; C – конечная концентрации МО в водном растворе после УФ-облучения; k - эффективная константа скорости фотокаталитического разложения молекул МО.

С целью вычисления эффективных констант реакций, полученные кинетические зависимости были построены в координатах $-\ln(C/C_0) = f(\tau)$ (рисунок 4.21).

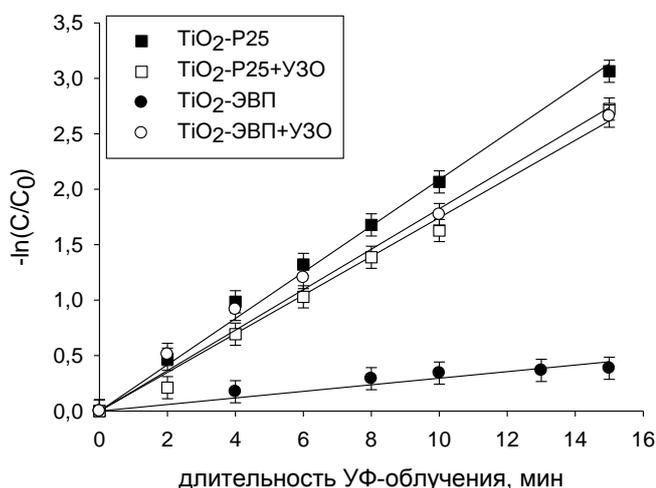


Рисунок 4.21 – Зависимость изменения концентрации метилового оранжевого в водной среде от длительности УФ-облучения лампой ДРТ-125 с предварительной ультразвуковой обработкой в течение 15 минут и без нее в присутствии наночастиц TiO_2 -P25 и TiO_2 -ЭВП

Из рисунка 4.21 видно, что полученные зависимости являются линейными. По тангенсу угла наклона полученных прямых были вычислены значения эффективных констант реакций, которые представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Эффективные константы k (мин^{-1}) скорости фотокаталитического разложения молекул МО при УФ-облучении лампой ДРТ-125 в водной среде на поверхности индивидуальных наночастиц суспензии TiO_2

Образец	Эффективная константа k (мин^{-1})	
	без УЗО	с УЗО
TiO_2 -P25	0,208	0,174
TiO_2 -ЭВП	0,030	0,185

Для наночастиц TiO_2 -ЛИ-1 выше было показано влияние отжига при высокой температуре на их ФА. В связи с этим для TiO_2 -ЛИ-1 было исследовано влияние предварительной ультразвуковой обработки на величину ФА двух видов: неотожжённых и отожжённых при 800°C . На рисунке 4.22 представлены значения ФА исследованных образцов наночастиц водных суспензий TiO_2 -P25, TiO_2 -ЭВП и TiO_2 -ЛИ-1 (двух видов) до и после предварительного УЗО в течение 15 мин.

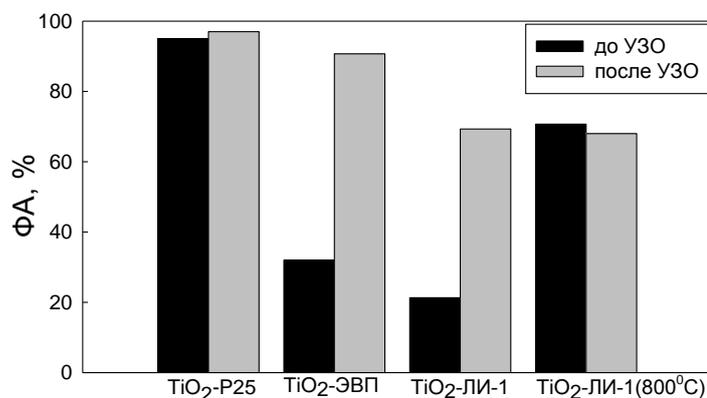


Рисунок 4.22 – Влияние ультразвуковой обработки в течение 15 минут на величину фотокаталитической активности наночастиц TiO_2 (УФ-облучение лампой ДРТ-125)

Из рисунка 4.22 видно, что УЗО практически не влияет на величину ФА наночастиц TiO_2 -P25 и TiO_2 -ЛИ-1, отожжённых при 800°C . Однако, для наночастиц TiO_2 -ЭВП и наночастиц TiO_2 -ЛИ-1, не прошедших термическую обработку в виде отжига, УЗО значительно повышает ФА. Так для образцов TiO_2 -ЛИ-1 и TiO_2 -ЭВП величина ФА возрастает более чем в три раза. При этом величина ФА наночастиц TiO_2 -ЭВП достигает показателей эталонного образца сравнения - нанопорошка TiO_2 -P25. Интересно отметить, что в случае наночастиц TiO_2 -ЛИ-1 влияние на величину ФА ультразвуковой обработки и отжига при повышенной температуре (800°C) является примерно равнозначными между собой.

Фазовый состав наночастиц, прошедших УЗО, был проанализирован методом РФА. В таблице 4.5 представлено содержание каждой фазы, а также размер ее ОКР для четырех образцов TiO_2 до и после 15 минут УЗО.

Таблица 4.5 – Фазовый состав частиц образцов диоксида титана до и после УЗО

Образец	Рутил		Анализ		Брукит		Ti_9O_{17}	
	%	ОКР, нм	%	ОКР, нм	%	ОКР, нм	%	ОКР, нм
TiO_2 -P25 +УЗО	12	36	88	25	-	-	-	-
	12	38	88	25	-	-	-	-
TiO_2 -ЭВП +УЗО	28	36	72	43	-	-	-	-
	30	39	70	41	-	-	-	-
TiO_2 -ЛИ-1 +УЗО	4	22	31	13	52	2,4	13	9,1
	4	28	28	14	54	3,3	14	2,9
TiO_2 -ЛИ-1(800 ⁰ С) +УЗО	54	14	46	20	-	-	-	-
	54	14	46	20	-	-	-	-

Из таблицы 4.5 видно, что УЗО изменяет содержание фаз и размер их ОКР в пределах погрешности измерений метода РФА. Таким образом, можно утверждать, что фазовый состав образцов наночастиц после УЗО в течение 15 минут остается неизменным.

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. Увеличение ФА суспензий TiO_2 -ЛИ-1 и TiO_2 -ЭВП под влиянием УЗО возможно связано с деагрегированием наночастиц, 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. Эти мелкие наночастицы обладают активной поверхностью с высокой свободной энергией и склонны к адсорбции на более крупных частицах. Как было показано выше, очень высокие значения удельной поверхности (которые характерны для мелких частиц) неблагоприятны для проявления ФА. То есть, мелкие аморфизированные частицы не обеспечивают ФА. Поэтому, адсорбируясь на поверхности более крупных частиц, они блокируют поверхность последних и снижают их ФА. При использовании УЗО происходит деагрегирование и поверхность крупных частиц освобождается. Кроме того, можно предположить, что в процессе УЗО происходит растворение аморфной фракции и рекристаллизация 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 суспензий TiO_2 -ЛИ-1, прошедших УЗО, и наночастиц TiO_2 -ЛИ-1, отожженных при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Вероятно, что в образцах TiO_2 -P25 и TiO_2 -ЛИ-1, отожженном при $800\text{ }^\circ\text{C}$ мелкая аморфизированная фракция отсутствует, поэтому для них влияния УЗО на величину ФА не наблюдается.

В разделе 3.2 было показано, что ПАВ SDBS влияет на размер частиц водных суспензий TiO_2 -P25 и TiO_2 -ЭВП. В связи с этим, можно предположить, что наличие ПАВ будет влиять на величину их ФА в водных суспензиях. Была изучена ФА индивидуальных частиц суспензии TiO_2 концентрации 1 г/л в присутствии молекул SDBS с концентрацией в суспензии 0,3 мМ. Полученные результаты представлены на рисунке 4.23.

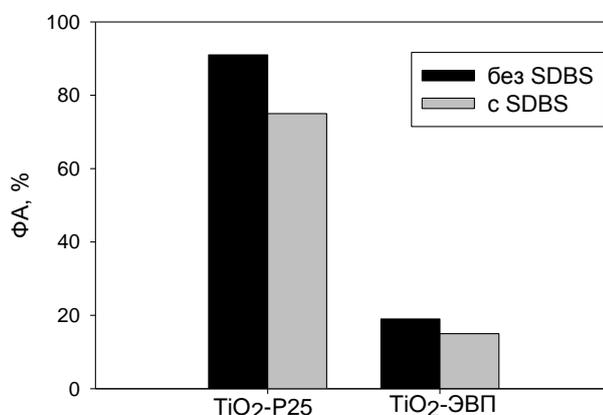


Рисунок 4.23 – Фотокаталитическая активность наночастиц TiO_2 -P25 и TiO_2 -ЭВП при УФ-облучении LED365 в течение 30 мин индивидуальных частиц водной суспензии концентрации 1 г/л в присутствии молекул SDBS с концентрацией в суспензии 0,3 мМ

Из рисунка 4.23 видно, что в присутствии молекул SDBS величина ФА наночастиц TiO_2 -P25 снизилась с 91 до 75%, в случае же наночастиц TiO_2 -ЭВП – с 19 до 15%. Таким образом, как в случае TiO_2 -P25, так и TiO_2 -ЭВП происходит уменьшение величины ФА приблизительно на 20% по абсолютной величине в присутствии молекул ПАВ. Учитывая то, что ФА определяется по разложению адсорбированных на поверхности TiO_2 молекул МО, можно предположить, что молекулы ПАВ, конкурируя в адсорбции с молекулами МО, снижают тем самым величину ФА.

Глава 5 Фотокаталитическая активность композитных гидрогелей на основе полиакриламида и наночастиц TiO_2

5.1 Структура композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2

Синтез композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2 проводили на основе гидрогеля полиакриламида (ПАА) и наночастиц TiO_2 -P25 и TiO_2 -ЭВП, как обладающих наибольшей величиной ФА после ультразвуковой обработки их водных суспензий. Синтезированный композитный гидрогель ПАА/ TiO_2 нитевидной формы (см. раздел 2.1.3) промывали в течение двух недель дистиллированной водой для удаления олигомерных фракций и достижения равновесной степени набухания. На рисунке 5.1 представлен типичный внешний вид композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2 с различной степенью наполнения.



Рисунок 5.1 – Типичный внешний вид композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2

На рисунке 5.2 крупным планом, представлен внешний вид гидрогеля ПАА и композитных гидрогелей на его основе, наполненных наночастицами TiO_2 -P25 и TiO_2 -ЭВП с двумя степенями наполнения (0,025 и 0,25 мас.%).

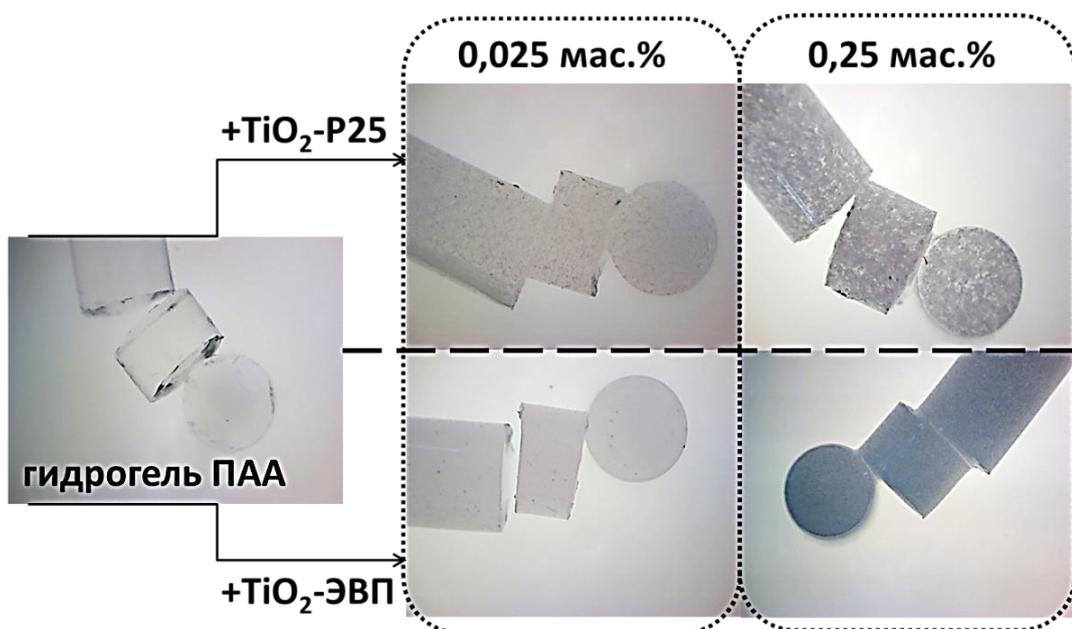


Рисунок 5.2 – Внешний вид гидрогеля ПАА и композитных гидрогелей на его основе, наполненных наночастицами TiO_2 -P25 и TiO_2 -ЭВП (степень наполнения 0,025 и 0,25 мас.%)

Из рисунка 5.2 видно, что при наполнении гидрогеля ПАА как наночастицами $\text{TiO}_2\text{-P25}$, так и $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$ наблюдается образование агрегатов наночастиц даже при низкой степени наполнения (0,025 мас.%). Учитывая, что оптические фотографии были получены без увеличения, а агрегаты при этом различимы визуально, можно утверждать, что размер агрегатов более 1 мкм. Визуально агрегирование в гидрогелях, наполненных $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$, выражено в меньшей степени, чем в гидрогелях, наполненных $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Вероятной причиной агрегирования наночастиц является тот факт, что реакционная смесь содержала соль в виде персульфата аммония, которая способна вызывать сжатие ДЭС наночастиц с последующей их агрегацией в водной суспензии. Применяемое же при синтезе композитных гидрогелей перемешивание реакционной смеси не способно противостоять процессу агрегирования в водной среде, а лишь способствует более равномерному распределению агрегатов наночастиц в синтезируемом композитном гидрогеле ПАА/ TiO_2 .

Очевидно, что для проявления ФА наночастицам фотокатализатора TiO_2 необходима световая энергия. В случае УФ-облучения суспензий наночастиц фотокатализаторов по умолчанию считают, что все наночастицы получают световую энергию. В случае же композитных гидрогелей с уверенностью можно утверждать лишь то, что свет доходит до частиц на поверхности композитного гидрогеля, однако в случае наночастиц в объеме гидрогеля это уже необходимо проверить экспериментально.

Визуально, полимерная матрица в виде гидрогеля полиакриламида не имеет цвета, то есть она не поглощает в видимой части спектра. Однако возможно поглощение света в УФ части светового спектра, где, как было установлено выше, и поглощают наночастицы $\text{TiO}_2\text{-P25}$ и $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$. На рисунке 5.3 представлен спектр поглощения гидрогеля ПАА в сравнении со спектром испускания светодиодного источника УФ-света LED365.

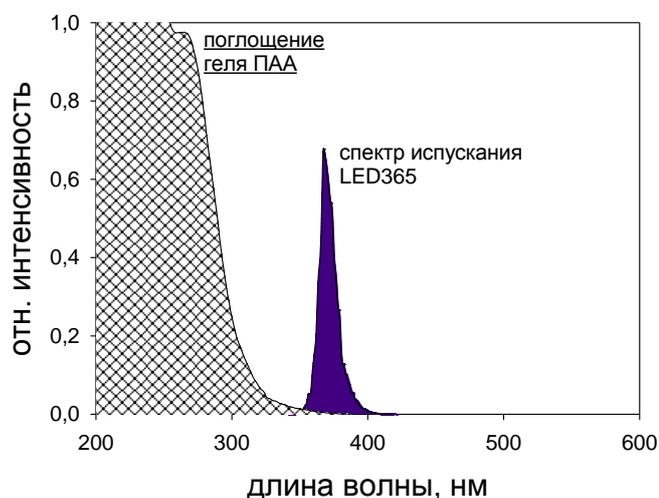


Рисунок 5.3 – Спектр поглощения гидрогеля ПАА и спектр испускания лампы LED365

Из рисунка 5.3 видно, что полимерная матрица гидрогеля полиакриламида интенсивно поглощает УФ часть светового спектра вплоть до 300 нм. При этом наблюдается незначительное перекрытие со спектром испускания светодиодного источника УФ. Таким образом, можно утверждать, что световая энергия, испускаемая светодиодом LED365, может достигать поверхности иммобилизованных в матрице ПАА наночастиц TiO_2 .

Одной из главной характеристик любого полимерного гидрогеля является величина степени набухания. В случае композиционного материала на степень набухания полимера может оказывать влияние, среди прочего, и степень их наполнения. На рисунке 5.4 представлен график зависимости степени набухания композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2 от степени наполнения (в мас. %) их наночастицами TiO_2 .

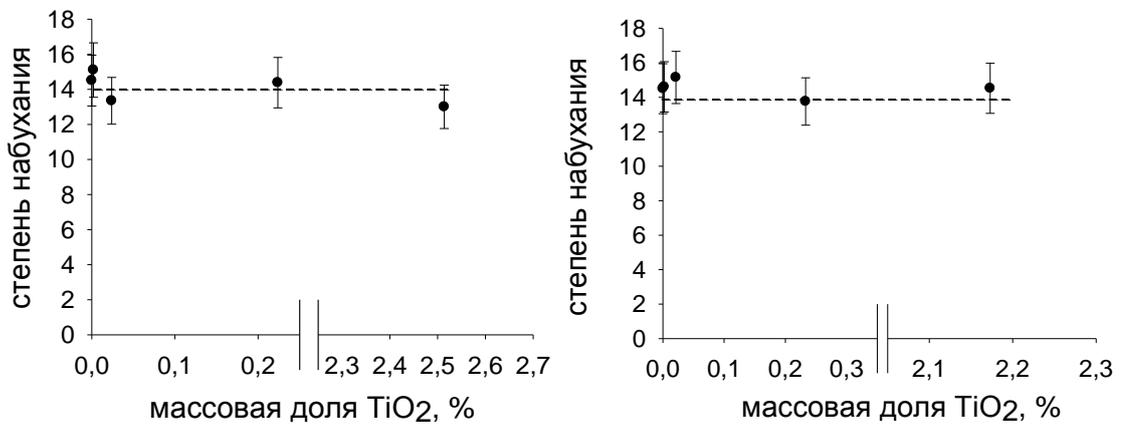


Рисунок 5.4 – Равновесная степень набухания композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2 в зависимости от степени наполнения их наночастицами TiO_2 -P25 (слева) и TiO_2 -ЭВП (справа)

Из рисунка 5.4 видно, что степень набухания (α) композитных гидрогелей в пределах погрешности измерений совпадает с равновесной степенью набухания ненаполненного гидрогеля ПАА независимо от типа наночастиц и составляет величину 14 ± 1 . Таким образом, наночастицы TiO_2 при данных степенях наполнения незначительно влияют на степень набухания (α) полиакриламидной матрицы композитного гидрогеля ПАА/ TiO_2 .

Зная величину степени набухания, можно оценить степень сшивки цепей полимера в геле. Для этой цели можно использовать уравнение изменения химического потенциала растворителя при набухании полимера сетчатого строения в условиях равновесия, когда $\Delta\mu_1=0$ (уравнение Флори-Ренера) [144]:

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1\varphi_2^2 + \frac{\rho_2 V_1}{M_c} \left(\sqrt[3]{\varphi_2} - \frac{2\varphi_2}{f} \right) = 0, \quad (5.1)$$

где φ_2 – объемная доля полимера в равновесно набухшем образце; ρ_2 – плотность полимера; V_1 – парциальный мольный объем растворителя; M_c – масса 1 моля отрезков цепи между узлами сетки; χ_1 – термодинамический параметр Флори-Хаггинса взаимодействия полимера с растворителем; f – функциональность сетки (принимается, что сетка тетрафункциональна).

На основании уравнения Флори-Ренера можно найти среднее число мономерных звеньев между узлами сшивки (N_c) геле [145]:

$$N_c = \frac{V_1(0.5\alpha^{-1} - \alpha^{-1/3})}{V_2(\ln(1 - \alpha^{-1}) + \alpha^{-1} + \chi_1\alpha^{-2})}, \quad (5.2)$$

где V_1 , V_2 – парциальный мольный объем растворителя и полимера, соответственно; χ_1 – термодинамический параметр Флори-Хаггинса взаимодействия полимера с растворителем.

В расчетах мы использовали следующие значения величин: $V_1=18$ см³/моль (для воды), $V_2=56.2$ см³/моль (для полиакриламида) и $\chi_1=0.12$. Значения V_2 и χ_1 были получены при помощи молекулярного моделирования в программном пакете квантово-химического моделирования CAChe 7.5. Полученное значение N_c составило 59. Эта величина соответствует среднему числу мономерных звеньев между узлами сетки гидрогеля. Следует отметить, что синтезом задавалось значение N_c равное 100.

Однако среднее расстояние между узлами сетки геля не может быть рассчитано как простое произведение числа мономерных звеньев на длину одного звена, поскольку субцепи между узлами сетки являются свернутыми за счет своей гибкости. Известно, что незаряженные полимерные цепи (например, полиакриламида) в водной среде находятся в конформации статистического клубка с заторможенным вращением. Средний квадрат расстояния между концами такой цепи, содержащей N звеньев, каждое длиной a может быть рассчитан по уравнению [146]:

$$\langle R^2 \rangle = Na^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}, \quad (5.3)$$

где N – число связей в полимере, a – длина химической связи, θ – угол химической связи.

В расчетах мы использовали следующие значения параметров связи С-С: $a = 0.154$ нм и $\theta = 109.5^\circ$. Число связей в полимерной цепи (N) составляло величину $2N_c$. Вычисленное среднее значение расстояния между узлами сшивки составило величину 4.3 нм, что на порядок меньше, чем средний диаметр наночастиц TiO_2 по данным ПЭМ (см. таблицу 2.2). На рисунке 5.5 схематически представлено соотношение масштабов полимерной сетки и наночастиц в композитном гидрогеле ПАА/ TiO_2 .



Рисунок 5.5 – Схематическое изображение масштабов полимерной сетки и наночастиц TiO_2 -P25 (слева) и TiO_2 -ЭВП (справа) в структуре композитного гидрогеля ПAA/ TiO_2

Из рисунка 5.5 видно, что наночастицы TiO_2 в композитном гидрогеле окутаны полимерной сеткой полиакриламида. Таким образом, в структуре композитного гидрогеля наночастицы TiO_2 неспособны к трансляционной подвижности - они иммобилизованы в полимерной сетке ПAA. При этом полимерные цепи находятся в непосредственной близости от поверхности наночастиц. Учитывая тот факт, что фотокатализ является гетерогенным процессом, измерение межфазного взаимодействия в полимерном композите ПAA/ TiO_2 представляет особый интерес.

Для изучения межфазного взаимодействия между поверхностью наночастиц TiO_2 и макромолекулами полиакриламида (ПAA) был применен метод микрокалориметрии. Взаимодействие между поверхностью наночастиц и цепями ПAA можно представить следующим уравнением: $\text{ПAA} + \text{TiO}_2 = \text{композит ПAA/TiO}_2 + \Delta H_m$. Прямое измерение энтальпии смешения компонентов композита (ΔH_m) невозможно, поэтому был использован термохимический цикл, схематическое изображение которого представлено на рисунке 5.6.



Рисунок 5.6 – Схема термохимического цикла, используемого для нахождения энтальпии смешения ΔH_m компонентов композита ПAA/ TiO_2

Из рисунка 5.6 видно, что термохимический цикл состоит из следующих процессов:

- 1) ПAA + H₂O (избыток) = разбавленный водный раствор ПAA + ΔH₁
- 2) TiO₂ + H₂O (избыток) = водная суспензия TiO₂ + ΔH₂
- 3) ПAA/TiO₂+H₂O(избыток) = водный раствор ПAA с наночастицами TiO₂ + ΔH₃
- 4) раствор ПAA+суспензия TiO₂ = водный раствор ПAA с наночастицами TiO₂ + ΔH₄

На основании вышеперечисленных уравнений, используя закон Гесса, можно найти величину ΔH_m:

$$\Delta H_m = \omega_{\text{ПAA}}\Delta H_1 + \omega_{\text{TiO}_2}\Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4, \quad (5.4)$$

где ω_{ПAA}, ω_{TiO₂} – массовые доли ПAA и наночастиц TiO₂ в композите, соответственно.

В виду того, что гидрогели не растворимы в воде, измерения проводили для модельных полимерных композитов TiO₂ с линейным полиакриламидом. На рисунке 5.7 представлена зависимость полученной экспериментально величины энтальпии растворения композитов (ΔH₃) от массовой доли наночастиц TiO₂ в композите. Значение при степени наполнения 0% соответствует энтальпии растворения полиакриламида (ΔH₁). Значение при степени наполнения 100% соответствует энтальпии смачивания водой поверхности наночастиц TiO₂ (ΔH₂).

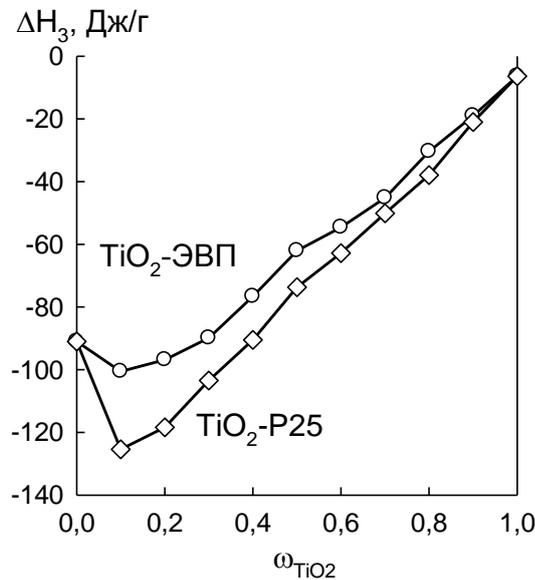


Рисунок 5.7 – Зависимость значения энтальпии растворения ΔH₃ композита ПAA/TiO₂ от массовой доли ω_{TiO₂} наночастиц TiO₂-P25 и TiO₂-ЭВП

Из рисунка 5.7 видно, что значение ΔH₃ отрицательно для обоих образцов наночастиц TiO₂. Значение энтальпии растворения полиакриламида (ΔH₁) сильно экзотермично и составляет величину -90 Дж/г. Значение энтальпии смачивания наночастиц TiO₂ как TiO₂-P25, так и TiO₂-ЭВП составляет величину -5 Дж/г. Видно, что при содержании наночастиц TiO₂

менее 30 % на концентрационной зависимости ΔH_3 наблюдается минимум, то есть композиты в данной области составов растворяются более экзотермично, чем чистый полиакриламид. С дальнейшим увеличением массовой доли TiO_2 в композите значение ΔH_3 монотонно снижается по абсолютной величине. На основании полученных экспериментальных данных по уравнению (5.4) были вычислены значения энтальпии смешения композитов (ΔH_m). На рисунке 5.8 представлена зависимость рассчитанной величины ΔH_m от степени наполнения наночастицами TiO_2 -P25 и TiO_2 -ЭВП композитов на основе ПАА.

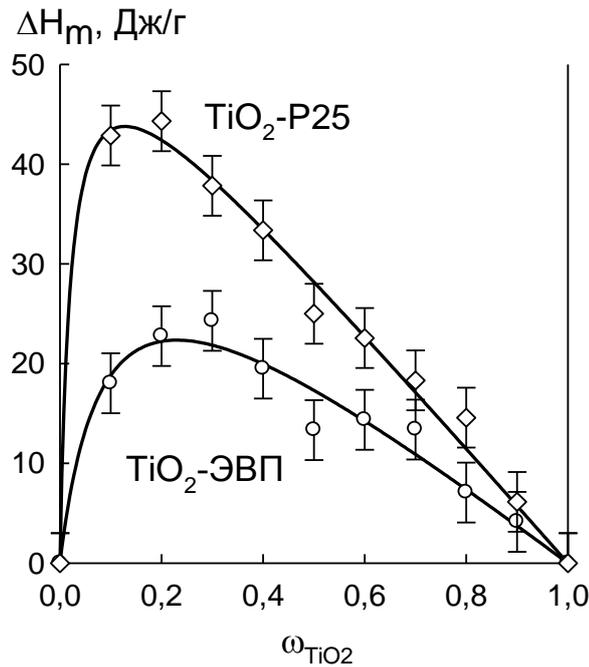


Рисунок 5.8 – Зависимость энтальпии смешения ΔH_m наночастиц TiO_2 с макромолекулами ПАА от массовой доли ω_{TiO_2} наночастиц TiO_2 -P25 и TiO_2 -ЭВП в композите ПАА/ TiO_2

Из рисунка 5.8 видно, что для обоих образцов наночастиц TiO_2 величина ΔH_m во всем диапазоне степеней наполнения положительна и выражается куполообразной зависимостью с максимумом. При этом для композитов на основе наночастиц TiO_2 -P25 значение ΔH_m более положительно. Наличие концентрационной зависимости энтальпии смешения композитов ПАА/ TiO_2 связано с тем, что адгезионные слои на поверхности наночастиц по-разному формируются при разном соотношении полимер/наполнитель. Полученные концентрационные зависимости позволяют оценить величину эффективной энтальпии адгезии полимерных цепей ПАА к поверхности наночастиц TiO_2 в насыщенных адсорбционных слоях. С этой целью была использована модель, развитая в работах [104; 124; 147], согласно которой формирование адгезионного слоя звеньев полимера на поверхности наполнителя выражается уравнением, подобным известному уравнению Ленгмюра:

$$\Delta H_{\text{адг}} = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{K C_{\text{пол}}}{1 + K C_{\text{пол}}}, \quad (5.5)$$

где $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ - энтальпия адгезии в насыщенном адсорбционном слое на поверхности частиц, K – эффективная константа адсорбции, $C_{\text{пол}}$ – количество полимера, приходящееся на 1 м² поверхности наполнителя, которое может быть получено следующим образом:

$$C_{\text{пол}} = \frac{1 - \omega_{\text{нап}}}{\omega_{\text{нап}} S_{\text{уд}}}, \quad (5.6)$$

где $\omega_{\text{нап}}$ – массовая доля наполнителя, $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность наполнителя.

Подстановка уравнений (5.5) и (5.6) в уравнение (5.4) приводит к следующему выражению для энтальпии смешения композита:

$$\Delta H_m = \Delta H_{\text{адг}} \omega_{\text{нап}} S_{\text{уд}} = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{\omega_{\text{нап}} (1 - \omega_{\text{нап}}) S_{\text{уд}}}{1 - \omega_{\text{нап}} + K S_{\text{уд}} \omega_{\text{нап}}} = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{\omega_{\text{нап}} \omega_{\text{пол}} S_{\text{уд}}}{\omega_{\text{пол}} + \omega_{\text{нап}} K S_{\text{уд}}}, \quad (5.7)$$

где $\omega_{\text{пол}}$ – массовая доля полимера в композите.

Согласно данному уравнению параметры, характеризующие адгезию полимерных звеньев ПАА к поверхности наполнителя в виде наночастиц диоксида титана TiO_2 ($\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ и K), могут быть рассчитаны из нелинейного фитинга экспериментальных зависимостей ΔH_m от степени наполнения композита ПАА/ TiO_2 . Линии на рисунке 5.8 отвечают данному фитингу, а соответствующие значения параметров приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Параметры адсорбции полимерных звеньев полиакриламида к поверхности наночастиц TiO_2

Образец	$\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$, Дж/м ²	K , г/м ²
TiO_2 -P25	56.9	0.99
TiO_2 -ЭВП	9.0	0.24

Из таблицы 5.1 видно, что значения предельной энтальпии адгезии в насыщенном адсорбционном слое $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ в обоих случаях положительны. Это говорит о том, что взаимодействие полимерных цепей ПАА с поверхностью наночастиц TiO_2 энергетически не выгодно. Бинарные композиты ПАА/ TiO_2 могут быть получены, однако при наличии в системе третьего компонента в виде воды в составе композитных гидрогелей, полимерные цепи ПАА не будут самопроизвольно адсорбироваться на поверхности наночастиц TiO_2 . То есть гидрофильному полимеру ПАА и наночастицам TiO_2 с гидрофильной поверхностью термодинамически выгодней взаимодействовать с молекулами воды, чем между собой.

На рисунке 5.9 представлены микрофотографии синтезированных композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2 со степенью наполнения 0,25 мас.%.

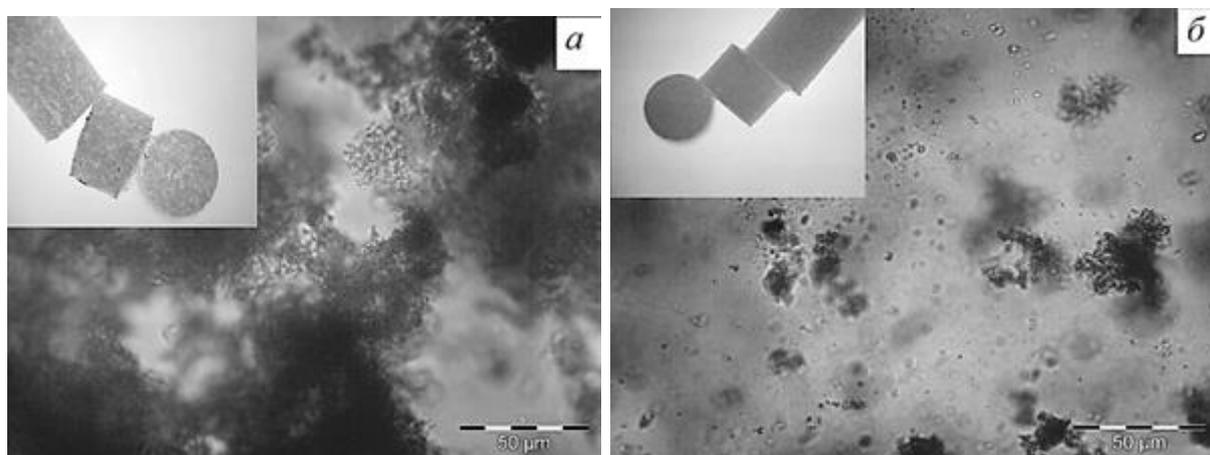


Рисунок 5.9 – Микрофотографии композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2 , наполненных (0,25 мас.%) наночастицами TiO_2 -P25 (а) и TiO_2 -ЭВП (б) (увеличение $\times 400$)

Из рисунка 5.9 видно, что наночастицы TiO_2 -P25, также как и TiO_2 -ЭВП в объеме гидрогеля агрегированы. Однако в случае TiO_2 -P25 агрегаты больше по размеру, чем в случае наночастиц TiO_2 -ЭВП. При этом, большая часть наночастиц TiO_2 -ЭВП равномерно распределена в объеме гидрогеля и не видна на фото из-за того, что размер наночастиц и их агрегатов находится за пределами разрешающей способности оптического микроскопа. Вероятно, что в результате термодинамической несовместимости TiO_2 с полимерной сеткой ПАА поверхность раздела сокращается путем агрегации наночастиц. В связи с тем, что взаимодействие цепей ПАА с поверхностью наночастиц TiO_2 -P25 хуже, чем с поверхностью наночастиц TiO_2 -ЭВП, то и агрегация наночастиц TiO_2 -P25 в объеме гидрогеля ПАА проявляется более отчетливой.

Таким образом, полимерная сетка гидрогеля ПАА не взаимодействует с поверхностью наночастиц TiO_2 -P25 и TiO_2 -ЭВП. Можно предположить, что наночастицы «зажаты», «связаны» полимерной сеткой гидрогеля без образования каких-либо адгезионных связей, что делает вероятным проникновение растворенных в воде соединений к фотокаталитически активной поверхности наночастиц фотокатализатора, иммобилизованных в объем гидрогеля, с последующим их фотокаталитическим разложением при УФ-облучении.

5.2 Фотокаталитическая активность композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2

Была исследована фотокаталитическая активность (ФА) как наночастиц TiO_2 , иммобилизованных в гидрогеле ПАА, так и индивидуальных наночастиц TiO_2 в виде

суспензий. На рисунке 5.10 представлены графики зависимости относительного уменьшения концентрации красителя МО в водном растворе от времени УФ-облучения в присутствии индивидуальных наночастиц в виде суспензии, а также иммобилизованных в гидрогель наночастиц TiO_2 . Суммарное весовое содержание наночастиц в суспензии было таким же, как и суммарное содержание наночастиц в образце композитного гидрогеля.

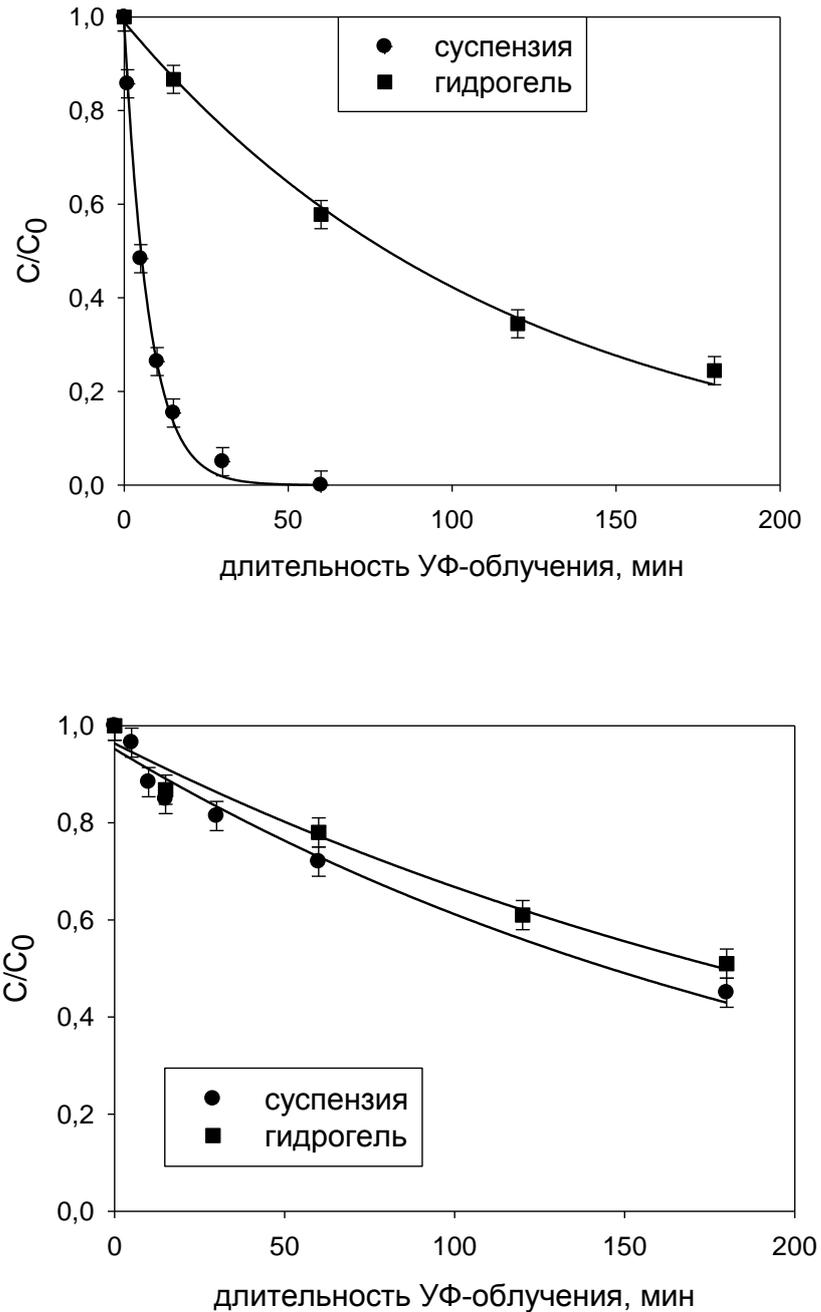


Рисунок 5.10 – Зависимость относительного изменения концентрации красителя МО в водном растворе от длительности УФ-облучения лампой LED365 в присутствии индивидуальных, а также иммобилизованных в гидрогель наночастиц TiO_2 -P25 (сверху) и TiO_2 -ЭВП (снизу)

Из рисунка 5.10 видно, что во всех случаях наблюдается уменьшение концентрации МО при УФ-облучении. Это говорит о том, что наночастицы TiO_2 проявляют ФА не только в виде индивидуальных наночастиц суспензии, но и будучи заключенными в полимерную сетку гидрогеля ПАА. Действительно, визуально наблюдалось, что водные растворы МО, содержащие композитные гидрогели ПАА/ TiO_2 , при УФ-облучении обесцвечивались.

В целом, из рисунка 5.10 композитные гидрогели на основе наночастиц TiO_2 -P25 проявляют более высокую ФА по сравнению с системами, содержащими наночастицы TiO_2 -ЭВП. Это согласуется с результатами, представленными выше для суспензий TiO_2 . На основании сопоставления ФА индивидуальных наночастиц TiO_2 в суспензии и ФА наночастиц TiO_2 , иммобилизованных в гидрогель, можно констатировать, что наличие полимерной сетки гидрогеля различным образом сказывается на величине ФА наночастиц TiO_2 . Так, в случае наночастиц TiO_2 -P25 их ФА снижается при иммобилизации в гидрогель. В случае же наночастиц TiO_2 -ЭВП, иммобилизованных в гидрогель, ФА практически совпадает с полученной для индивидуальных наночастиц суспензии. Другими словами, в случае наночастиц TiO_2 -P25 полимерная сетка гидрогеля ПАА уменьшает их ФА, что согласуется с данными работы [12]; в случае же наночастиц TiO_2 -ЭВП наличие гидрогелевой матрицы практически не сказывается на величине их ФА.

С целью вычисления эффективных констант реакций, полученные кинетические зависимости были построены в координатах $-\ln(C/C_0) = f(\tau)$ (см. рисунок 5.11).

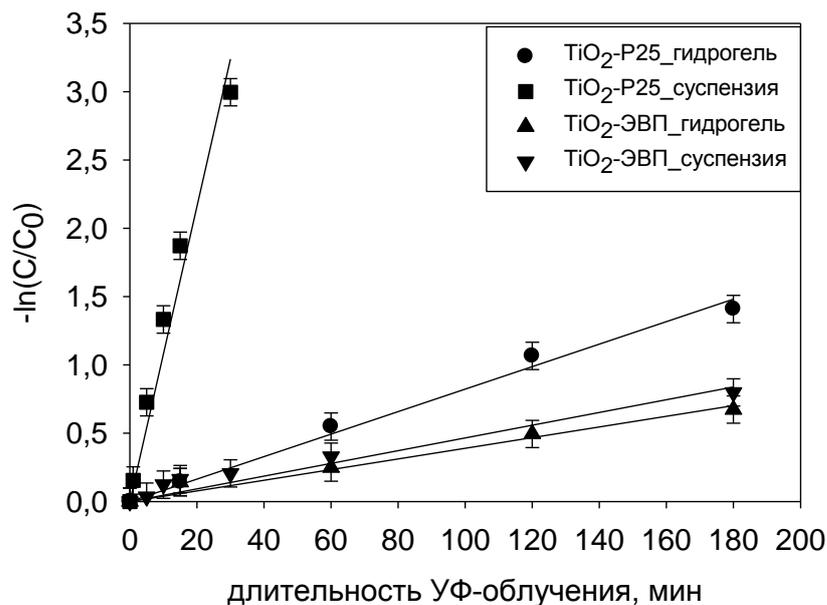


Рисунок 5.11 – Зависимость относительного изменения концентрации МО в водном растворе от длительности УФ-облучения лампой LED365 в присутствии индивидуальных, а также иммобилизованных в гидрогель наночастиц TiO_2 -P25 и TiO_2 -ЭВП

Из рисунка 5.11 видно, что полученные экспериментальные зависимости в координатах $-\ln(C/C_0) = f(\tau)$ являются линейными. Таким образом, реакция фотокаталитического разрушения молекул МО в присутствии наночастиц TiO_2 имеет псевдо-первый порядок. По тангенсу угла наклона полученных прямых были вычислены значения эффективных констант реакций, которые представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Эффективные константы k (мин^{-1}) скорости фотокаталитического разложения молекул МО при УФ-облучении лампой LED365 в водной среде на поверхности индивидуальных наночастиц TiO_2 суспензии и наночастиц TiO_2 , иммобилизованных в гидрогель ПАА

Образец	Эффективная константа k (мин^{-1})	
	Индивидуальные наночастицы суспензии	Иммобилизованные в гидрогеле ПАА наночастицы
TiO_2 -P25	$108 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$
TiO_2 -ЭВП	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$

Из таблицы 5.2 видно, что эффективные константы k скорости фотокаталитического разложения молекул МО при УФ-облучении в водной среде на поверхности наночастиц TiO_2 -ЭВП практически не зависят от наличия полимерной матрицы. В случае же TiO_2 -P25 иммобилизация наночастиц в гидрогелевой матрице ПАА снижает значение k приблизительно на порядок.

Вероятно, что различие в ФА двух видов наночастиц TiO_2 при их иммобилизации в гидрогель ПАА может быть обусловлено процессами агрегации наночастиц. Выше было показано, что наночастицы TiO_2 -P25 агрегируют в большей степени, чем наночастицы TiO_2 -ЭВП (рисунок 5.2). В процессе агрегации происходит уменьшение удельной поверхности, что вероятно и влечет за собой уменьшение ФА TiO_2 -P25, иммобилизованных в гидрогеле ПАА. При этом из рисунка 5.2 видно, что визуально агрегация увеличивается при повышении степени наполнения композитного гидрогеля.

На рисунке 5.12 представлены графики зависимости относительного изменения концентрации красителя МО в водном растворе при УФ-облучении лампой LED365 в течение 180 минут в присутствии композитных гидрогелей с различной степенью наполнения наночастицами TiO_2 -P25 и TiO_2 -ЭВП.

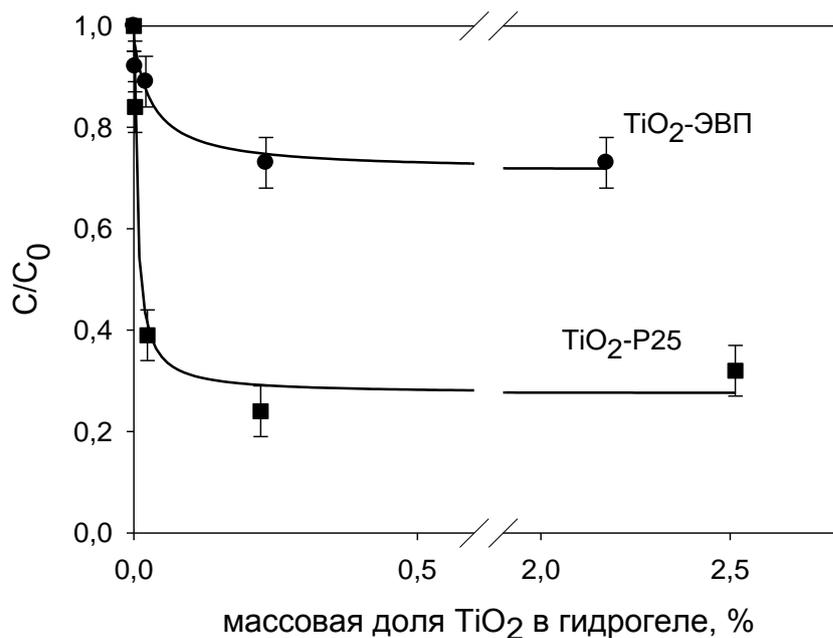


Рисунок 5.12 – Зависимость относительного изменения концентрации МО в водном растворе при УФ-облучении лампой LED365 в течение 180 минут в присутствии композитных гидрогелей с различной степенью наполнения наночастицами TiO₂-P25 и TiO₂-ЭВП

Из рисунка 5.12 видно, что как в случае TiO₂-P25, так и в случае TiO₂-ЭВП наблюдается уменьшение концентрации МО при УФ-облучении композитных гидрогелей с различной степенью наполнения. Видно, что уменьшение относительной концентрации МО достигает минимума при степени наполнения композитных гидрогелей равной 0,2 мас.%. Таким образом, композитные гидрогели ПAA/TiO₂ проявляют ФА, величина которой достигает насыщения при степени наполнения равной 0,2 мас.%.

5.3 Влияние наличия ПАВ на фотокаталитическую активность композитных гидрогелей ПAA/TiO₂

Дополнительно к ультразвуковой обработке для стабилизации суспензий применяли ПАВ SDBS. При синтезе композитных гидрогелей мы использовали водные суспензии наночастиц TiO₂ с концентрацией SDBS равной 0,3 мМ. Выбор данной концентрации был обусловлен тем, что именно при данной концентрации SDBS в водной суспензии размер частиц TiO₂-ЭВП и TiO₂-P25 является минимальным (см. рисунок 3.27). На рисунке 5.13 представлены графики зависимости относительного уменьшения концентрации красителя МО от времени УФ-облучения в присутствии иммобилизованных в гидрогель наночастиц TiO₂ с использованием и без использования ПАВ (SDBS) в качестве стабилизатора суспензий на этапе синтеза композитных гидрогелей ПAA/TiO₂.

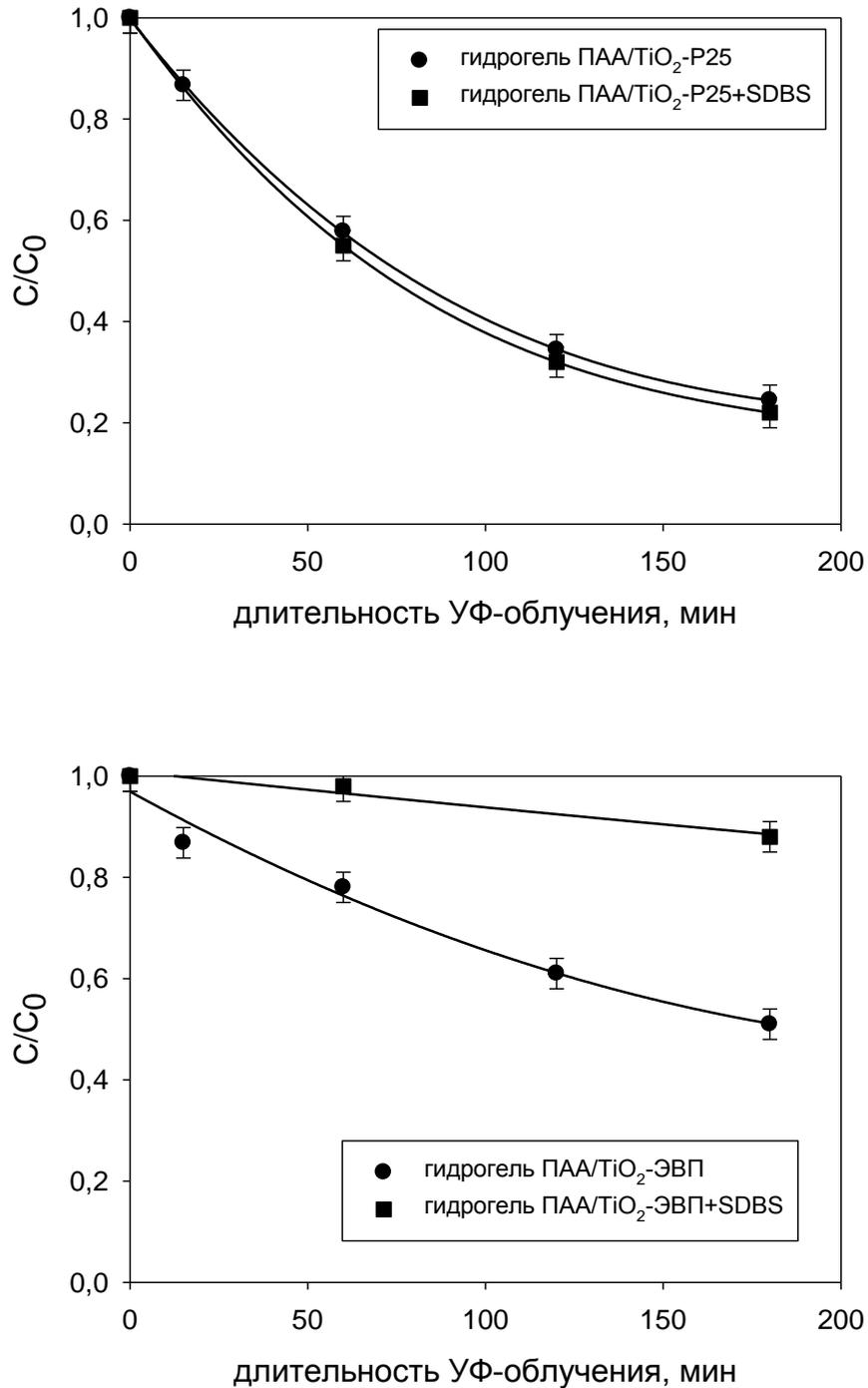


Рисунок 5.13 – Зависимости относительного изменения концентрации красителя МО в водном растворе от длительности УФ-облучения лампой LED365 в присутствии иммобилизованных в гидрогель наночастиц TiO₂-P25 (сверху) и TiO₂-ЭВП (снизу) с использованием и без использования ПАВ (SDBS) в качестве стабилизатора суспензий

Из рисунка 5.13 видно, что во всех случаях наблюдается уменьшение концентрации МО при УФ-облучение. Это говорит о том, что наночастицы TiO₂ проявляют ФА в полимерной сетке гидрогеля ПAA независимо от использования ПАВ в процессе синтеза композитного гидрогеля. В целом, композитные гидрогели на основе наночастиц TiO₂-P25 проявляют более

высокую ФА по сравнению с системами, содержащими наночастицы TiO_2 -ЭВП. При этом в случае наночастиц TiO_2 -P25 наличие ПАВ на этапе синтеза композита ПАА/ TiO_2 не влияет на величину ФА. В случае же наночастиц TiO_2 -ЭВП, использование ПАВ в виде SDBS в процессе синтеза существенно снижает ФА композитного гидрогеля ПАА/ TiO_2 .

Чем может быть обусловлено снижение величины ФА композитного гидрогеля ПАА/ TiO_2 -ЭВП, при синтезе которого применялся ПАВ (SDBS)? Как было показано выше (см. раздел 4.2) в присутствии молекул SDBS как в случае водных суспензий TiO_2 -P25, так и TiO_2 -ЭВП происходит уменьшение величины ФА наночастиц приблизительно на 20% по абсолютной величине. Можно предположить, что после двухнедельной промывки дистиллированной водой синтезированного композитного гидрогеля ПАА/ TiO_2 -P25 молекулы SDBS вымываются. В случае же ПАА/ TiO_2 -ЭВП происходит связывание молекул SDBS, которое и уменьшает величину ФА наночастиц TiO_2 -ЭВП, иммобилизованных в гидрогеле. Таким образом, снижение ФА композитного гидрогеля ПАА/ TiO_2 -ЭВП можно объяснить наличием сорбированных на поверхности наночастиц TiO_2 -ЭВП молекул SDBS, которые не могут быть удалены в результате промывки гелей.

5.4 Диффузионный механизм фотокаталитического разложения молекул органического красителя в присутствии композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2 при УФ-облучении

С целью установления механизма ФА композитных гидрогелей были проведены спектрофотометрические измерения *in situ* концентрации красителя метилового оранжевого (МО) в присутствии композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2 при УФ-облучении. Для этого измерялась концентрация МО в присутствии композитного гидрогеля непосредственно в кювете спектрофотометра. Композитный гидрогель при помощи тefлоновой корзинки помещался в измерительную спектрофотометрическую кювету с водным раствором МО (см. рисунок 5.14), изменение концентрации измерялась в режиме реального времени. Перед каждым замером оптической плотности раствора корзинка вместе с гелем вынималась, что служило двум целям: во-первых, исключается влияние светопоглощения объемом гидрогеля на измеряемое значение оптической плотности раствора, во-вторых, в процессе вынимания корзинки происходит перемешивание, гомогенизация водного раствора.

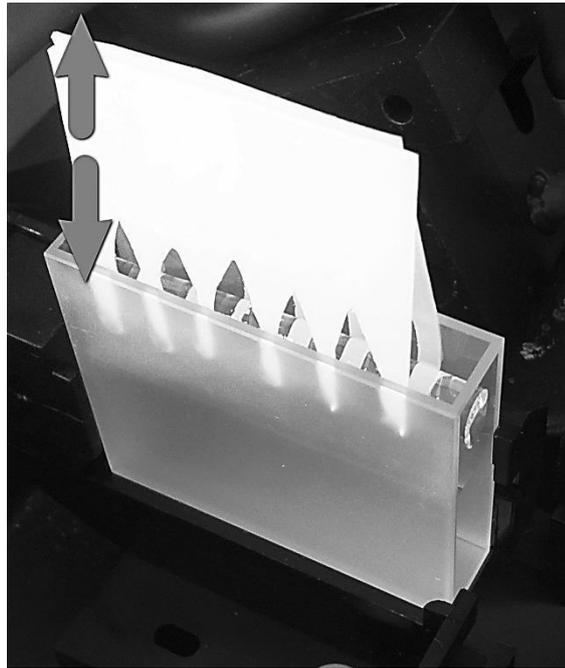


Рисунок 5.14 – Кювета спектрофотометра с перемещающимся при помощи тefлоновой корзинки образца гидрогеля нитевидной формы

На рисунке 5.15 представлены результаты спектрофотометрических измерений *in situ* оптической плотности водного раствора МО в присутствии композитного гидрогеля ПАА/ТiO₂-P25 со степенью наполнения 0,25 мас.%. Измерения проводились в несколько этапов, участки на графике описывают данные этапы: «Д₁», «Р₁», «Д₂», «Р₂», «Д₃» (см. рисунок 5.15). Участок «Д₁» описывает изменение оптической плотности водного раствора МО после помещения в него образца гидрогеля. Участок «Р₁» - во время УФ-облучения системы лампой LED365 в течение 15 мин. После УФ-облучения спектрофотометрические измерения продолжались (участок «Д₂») вплоть до участка «Р₂», где вновь проводилось УФ-облучение системы, но уже более длительное время: около 45 минут из 3 циклов по 15 минут с двумя перерывами на спектрофотометрические измерения не более 1 минуты. После УФ-облучения измерение оптической плотности раствора МО продолжалось, результаты которого представлены на участке «Д₃». В общей сложности опыт проводился около 400 минут.

Из рисунка 5.15 видно, что в присутствии композитного гидрогеля ПАА/ТiO₂-P25 концентрация красителя в водном растворе уменьшается во всем диапазоне измерений, независимо от наличия УФ-облучения. Чем могла быть обусловлена наблюдаемая убыль концентрации МО в водном растворе, содержащим композитный гидрогель, на каждом из обозначенных участков? На рисунке 5.15 представлена схема предполагаемого механизма фотокаталитического разложения молекул МО на поверхности наночастиц, иммобилизованных в композитном гидрогеле ПАА/ТiO₂.

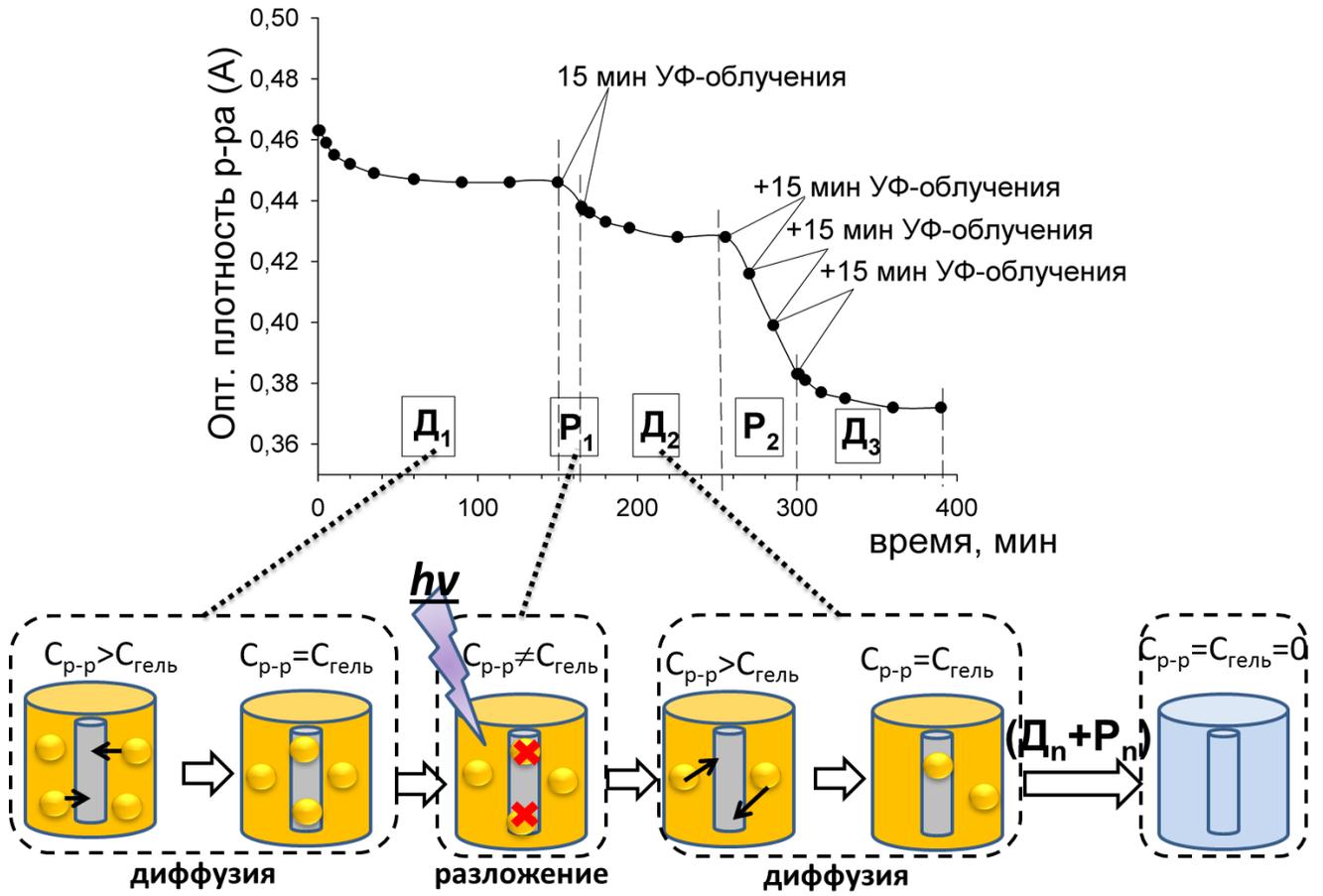


Рисунок 5.15 – Схема диффузионного механизма фотокаталитического разложения молекул МО в композитном гидрогеле ПАА/ TiO_2 на основании спектрофотометрических измерений *in situ* оптической плотности водного раствора МО в присутствии ПАА/ TiO_2 -P25 со степенью наполнения 0,25% при УФ-облучение лампы LED365

В самом начале измерений (участок « D_1 ») при помещении композитного гидрогеля в водный раствор незамедлительно происходит сорбция молекул МО из раствора вплоть до достижения предельной величины сорбции красителя гидрогелем, характеризующаяся независимостью концентрации красителя от времени выдержки гидрогеля в растворе. Таким образом, на первом участке достигается сорбционное равновесие молекул МО между объемом гидрогеля и водным раствором. На следующем этапе (участок « P_1 ») при облучении УФ светом наблюдается убыль концентрации МО в водном растворе непосредственно в момент облучения. То есть при УФ-облучении по каким-то причинам происходит нарушение сорбционного равновесия – концентрация молекул МО в объеме гидрогеля становится меньше, чем в водном растворе, что и вызывает диффузию МО из него в гидрогель. Вероятно, что убыль концентрации МО в гидрогеле обусловлена фотокаталитическим разложением его молекул в объеме композитного гидрогеля ПАА/ TiO_2 -P25 при УФ-облучении. То есть при УФ-облучении сорбированные гидрогелем на участке « P_1 » молекулы МО фотокаталитически разлагаются на

поверхности наночастиц TiO_2 , иммобилизованных в гидрогеле ПАА. Из рисунка 5.15 видно, что на протяжении некоторого времени (около 80 минут) после УФ-облучения наблюдается убыль концентрации до установления равновесной концентрации МО между гидрогелем и водным раствором. Вероятно, что на участке « D_2 » происходит процесс диффузии молекул МО гидрогелем (аналогично участку « D_1 ») до сорбционного равновесия. При следующем цикле УФ-облучения (участок « P_2 ») опять происходит нарушение сорбционного равновесия, наблюдается уменьшение концентрации непосредственно во время облучения. При этом некоторое время после УФ-облучения наблюдается также убыль концентрации (участок « D_3 »). Таким образом, при УФ-облучении композитного гидрогеля ПАА/ TiO_2 -P25 в водном растворе МО наблюдается циклический процесс, состоящий из повторяющихся процессов сорбции гидрогелем и фотокаталитического разложения молекул МО в объеме композитного гидрогеля ПАА/ TiO_2 -P25. При этом на участках « $D_1, D_2 \dots D_n$ » происходит диффузия красителя в объем гидрогеля, а на участках « $P_1, P_2 \dots P_n$ » - происходит его фотокаталитическое разложение в объеме композитного гидрогеля ПАА/ TiO_2 -P25 при УФ-облучении. В результате фотокаталитического разложения (« $P_1, P_2 \dots P_n$ ») индуцируются диффузионные процессы (« $D_1, D_2 \dots D_n$ »), выравнивающие концентрацию МО между гидрогелем и водным раствором. Можно предположить, что взаимосвязанные процессы «диффузии» и «фотокаталитического разложения» будут повторяться до полного разрушения молекул МО в водном растворе. Другими словами процесс будет идти до тех пор, пока последняя молекула из раствора не продиффундирует в объем композитного гидрогеля ПАА/ TiO_2 , где на поверхности иммобилизованной наночастицы TiO_2 фотокаталитически не разрушится при УФ-облучении.

Из вышесказанного можно сделать вывод о том, что процесс фотокаталитического разложения молекул МО композитным гидрогелем ПАА/ TiO_2 в водном растворе 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. Таким образом, фотокаталитическое разрушение молекул МО в водном растворе происходит в ограниченном объеме гидрогеля, который в несколько раз меньше объема всего раствора, в который он помещен. Вероятно, что данное свойство композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2 имеет место быть благодаря сорбционным свойствам гидрогелевой матрицы.

Таким образом, процесс фотокаталитического разложения молекул МО в присутствии композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2 при УФ-облучении включает процесс диффузии молекул МО из водного раствора в гидрогель. Известно, что процесс диффузии вещества в какой-либо среде при заданной температуре характеризуется коэффициентом диффузии D . В работе [148]

была предложена методика определения коэффициента диффузии D молекул органического красителя в объеме гидрогеля полиакриламида нитевидной формы, которая была применена нами для изучения диффузии молекул МО в объеме гидрогеля. На рисунке 5.16 представлена схема методики измерения коэффициента диффузии D молекул красителя МО в объеме гидрогеля полиакриламида нитевидной формы.

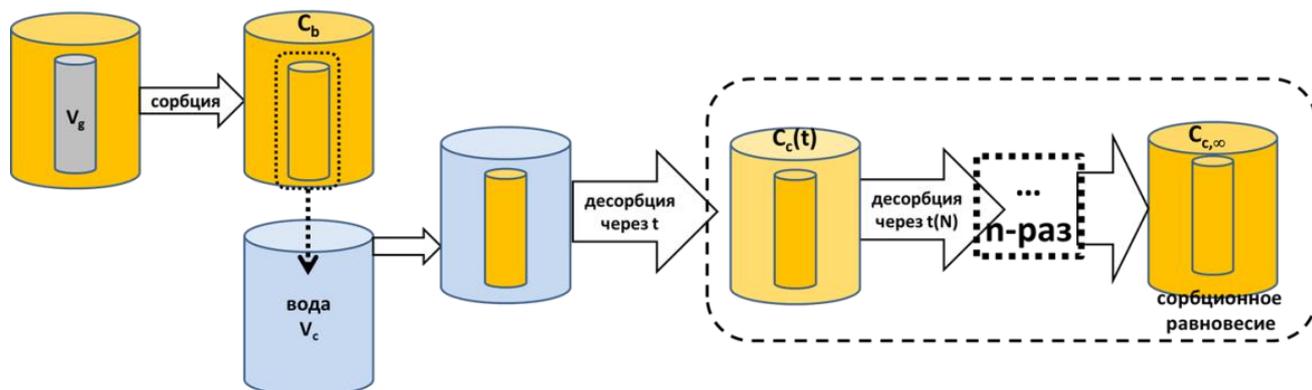


Рисунок 5.16 – Схема методики определения коэффициента диффузии D молекул МО в объеме гидрогеля полиакриламида нитевидной формы

Из рисунка 5.16 видно, что методика нахождения коэффициента диффузии D включает в себя несколько этапов. На первом этапе образец гидрогеля нитевидной формы объемом 0,29 мл (V_g) выдерживается в течение суток в водном растворе красителя МО концентрации 3 мкМ. За это время происходит процесс сорбции молекул МО гидрогелем, в результате которого в водном растворе устанавливается равновесная концентрация C_b . Далее окрашенный гидрогель помещается при помощи тefлоновой корзинки в спектрофотометрическую кювету, содержащую дистиллированную воду объемом 12 мл (V_c). Иницируется процесс десорбции молекул МО из гидрогеля в воду. Через определенные промежутки времени t корзинка с гидрогелем вынималась и замерялась оптическая плотность водной среды с целью установления концентрации МО. Спектрофотометрическое измерение концентрации водного раствора $C_c(t)$ осуществлялось до неизменности концентрации в водном растворе молекул МО ($C_{c,\infty}$). На рисунке 5.17 представлены полученные кинетические зависимости относительной концентрации $C_c/C_{c,\infty}$, описывающие процесс десорбции в диффузионном режиме молекул метилового оранжевого (МО) из композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2 с различной степенью наполнения в водный раствор.

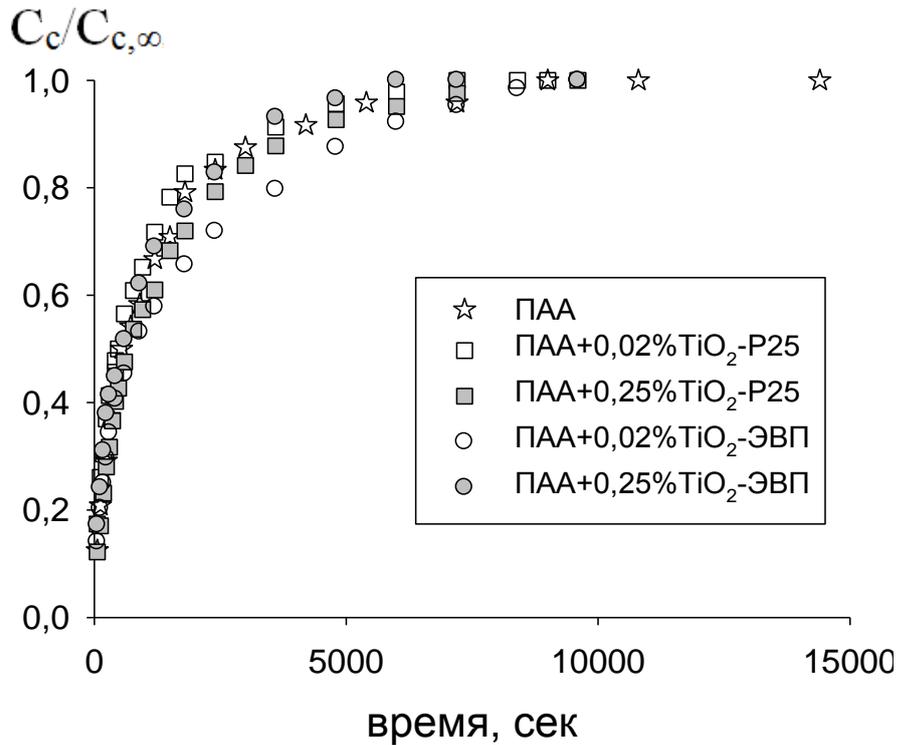


Рисунок 5.17 – Зависимости относительной концентрации МО $C_c/C_{c,\infty}$ в водном растворе от длительности выдержки окрашенных гидрогелей ПАА/ TiO_2 с различной степенью наполнения

Из рисунка 5.17 видно, что все зависимости имели вид кривых с насыщением независимо от степени наполнения композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2 . При этом насыщение достигалось после 8000 сек (около 130 мин) выдержки окрашенных гидрогелей в воде. Согласно работе [148] процесс диффузии вещества из гидрогеля нитевидной формы в перемешиваемый раствор ограниченного объема может быть описан следующим уравнением:

$$\frac{C_c(t)}{C_{c,\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4+4\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-Dtq_n^2/a^2\right), \quad (5.8)$$

где a – радиус образца геля, q_n – положительные корни функции Бесселя.

При этом коэффициенты уравнения (5.8) находятся следующим образом:

$$\alpha = (V_c/V_g) \cdot K \quad (5.9)$$

$$K = \frac{(C_b - C_{c,\infty})V_g}{C_{c,\infty}V_c} \quad (5.10)$$

На основании полученных зависимостей (см. рисунок 5.17) по уравнению (5.8) были рассчитаны коэффициенты диффузии D молекул метилового оранжевого в объеме композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2 с различной степенью наполнения, которые представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Коэффициенты диффузии D молекул метилового оранжевого в объеме композитных гидрогелей с различной степенью наполнения при температуре 25 °С

Образец	К	А	$D, *10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$
Полиакриламид (ПАА)	0,43	17,63	2,2
ПАА+0,02мас.%TiO ₂ -ЭВП	0,14	5,88	1,6
ПАА+0,25мас.%TiO ₂ -ЭВП	0,35	14,66	2,5
ПАА+0,02мас.%TiO ₂ -P25	0,20	8,48	2,8
ПАА+0,25мас.%TiO ₂ -P25	0,11	4,10	1,9

Из таблицы 5.3 видно, что полученные значения коэффициентов диффузии D молекул МО в гидрогеле ПАА не зависят как от степени наполнения, так и от типа наночастиц TiO₂ и имеют порядок величины $10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$. Известно, что коэффициент диффузии D большинства органических анионов в разбавленных водных растворах имеет порядок $10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. [149]. То есть в среде гидрогеля происходит «затормаживание» молекул МО в 10 раз относительно среды водного раствора. Интересно отметить, что эффективные константы k скорости фотокаталитического разложения молекул МО на поверхности индивидуальных наночастиц TiO₂-P25 суспензии и наночастиц TiO₂-P25, иммобилизованных в гидрогель ПАА, также отличаются между собой приблизительно в 10 раз (см. таблица 5.2). Вероятно, что существует связь между коэффициентами k и D , описывающих процесс фотокаталитического разложения молекул МО в присутствии композитных гидрогелей ПАА/TiO₂ при УФ-облучении.

Таким образом, реакция фотокаталитического разложения молекул МО при УФ-облучении на поверхности наночастиц TiO₂, 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 суспензий. Вероятно, что в случае наночастиц TiO₂-P25 скорость фотокаталитического разложения МО на поверхности наночастиц превышает скорость диффузии молекул МО в объеме гидрогеля, то есть диффузия является лимитирующей стадией процесса (см. рисунок 5.10). Поэтому иммобилизация наночастиц TiO₂-P25 в гель замедляет фотокаталитическое разложение МО. В случае же менее фотокаталитически активных наночастиц TiO₂-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, вероятно, и не наблюдается влияния присутствия полимерной сетки гидрогеля ПАА на величину ФА наночастиц TiO₂-ЭВП (см. рисунок 5.10).

С диффузионной составляющей вероятно связано и насыщение величины ФА при увеличении степени наполнения композитных гидрогелей ПАА/TiO₂ (см. рисунок 5.12). Величина ФА не повышается, несмотря на увеличение количества наночастиц фотокатализатора, в связи с «затормаживанием» процесса диффузии молекул МО из водного раствора к поверхности наночастиц через объем гидрогеля по сравнению с диффузией молекул МО в водном растворе к поверхности индивидуальных наночастиц суспензии.

Заключение

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1) Установлено, что молекулы анионного ПАВ додецилбензосульфата 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 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 TiO_2 , полученных методом лазерного испарения) или ультразвуковой обработки (в случае наночастиц TiO_2 , полученных методом электрического взрыва проволоки).

3) Показан экстремальный характер зависимости величины ФА оттоженных при 400-1000 °С наночастиц 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 м²/г.

4) Исследована ФА композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2 . Методом термохимического цикла показано, что взаимодействие цепей полиакриламида (ПАА) с поверхностью наночастиц TiO_2 является энергетически невыгодным и полимерная сетка не взаимодействует с поверхностью наночастиц TiO_2 , что делает возможным протекание реакции фотокаталитического разложения молекул красителя МО на поверхности наночастиц TiO_2 , иммобилизованных в объеме гидрогеля ПАА.

5) Показано, что ФА иммобилизованных наночастиц 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 TiO_2 -P25 наличие полимерной матрицы гидрогеля создает диффузионные затруднения и уменьшает их ФА, в случае же менее фотокаталитически активных наночастиц 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 TiO_2 , независимо от наличия иммобилизирующей

матрицы, описывается уравнением псевдо-первого порядка. Значения эффективных констант k (мин^{-1}) для наночастиц TiO_2 -P25 составляют $108 \cdot 10^{-3}$ (в суспензии) и $8,2 \cdot 10^{-3}$ (в композите), для наночастиц TiO_2 -ЭВП составляют $3,9 \cdot 10^{-3}$ (в суспензии) и $4,7 \cdot 10^{-3}$ (в композите).

Дальнейшая работа в рамках данной тематики будет посвящена математическому моделированию процесса фотокаталитического разложения молекул красителя метилового оранжевого на поверхности наночастиц TiO_2 , иммобилизованных в полимерную сетку гидрогеля полиакриламида. Также будет исследовано влияние степени сшивки полимерной матрицы полиакриламида, а также природы полимерной матрицы гидрогеля на величину коэффициента диффузии D молекул метилового оранжевого и фотокаталитическую активность композитного гидрогеля ПАА/ TiO_2 . Кроме того представляет значительный интерес исследование агрегации наночастиц фотокатализатора в объеме гидрогеля с целью выявления влияния фактора формы и величины размеров агрегатов на фотокаталитическую активность композитного гидрогеля ПАА/ TiO_2 .

Список сокращений и условных обозначений

- ФА – фотокаталитическая активность;
- МО – метиловый оранжевый;
- ЭВП – электрический взрыв проволоки;
- ЛИ – лазерное испарение;
- SDBS – sodium dodecylbenzenesulfonate (додецилбензосульфонат натрия);
- УЗО – ультразвуковая обработка;
- ПАА – полиакриламид;
- ЭДС – электродвижущая сила;
- ДРС – динамическое рассеяние света;
- АКФ – автокорреляционная функция;
- ШЗЗ – ширина запрещенной зоны;
- ККМ – критическая концентрация мицеллообразования;
- РФА – рентгенофазовый анализ.

Список использованных источников

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 TiO₂ photocatalysis / M.A. Henderson // Surface Science Reports. – 2011. – Vol. 66. – № 6-7. – P. 185-297.
3. Ivanova, I. The role of nanoparticulate agglomerates in TiO₂ 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 TiO₂ 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. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011) / S.E. Braslavsky [et al.] // Pure and Applied Chemistry. – 2011. – Vol. 83. – № 4. – P. 931-1014.
8. On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s / N. Serpone [et al.] // Photochemical & Photobiological Sciences. – 2012. – Vol. 11. – № 7. – P. 1121.
9. Eibner, A. Action of Light on Pigments I / A. Eibner // Chemiker-Zeitung. – 1911. – Vol. 35. – P. 753-755.
10. Eibner, A. Action of Light on Pigments II / A. Eibner // Chemiker-Zeitung. – 1911. – Vol. 35. – P. 774-776.
11. Tammann, G. Über die Lichtwirkung auf schwer lösliche Oxyde im den Lösungen von Silbersalzen / G. Tammann // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1920. – Vol. 114. – № 1. – P. 151-152.
12. НИКИТИН, А.М. Художественные краски и материалы. Справочник / А.М. Никитин. – М. : Инфра-Инженеринг, 2016. – 412 с.
13. Renz, C. Lichtreaktionen der oxyde des titans, cers und der erdsäuren / C. Renz // Helvetica Chimica Acta. – 1921. – Vol. 4. – № 1. – P. 961-968.

14. Keidel, E. The fading of aniline dyes in the presence of titanium white / E. Keidel // *Farben-Zeitung*. – 1929. – Vol. 34. – P. 1242-1243.
15. Goodeve, C.F. The mechanism of photosensitisation by solids / C.F. Goodeve, J.A. Kitchener // *Transactions of the Faraday Society*. – 1938. – Vol. 34. – P. 902-908.
16. Terenin, A.N. Photochemical reactions of adsorbed iodine molecules / A.N. Terenin // *Acta Physicochim. (USSR)*. – 1934. – Vol. 1. – P. 178-180.
17. Terenin, A.N. Photochemical reactions of adsorbed iodine molecules / A.N. Terenin // *Acta Physicochim. (USSR)*. – 1934. – Vol. 1. – P. 407-428.
18. Теренин, А.Н. Оптические исследования адсорбции молекул / А.Н. Теренин // *Ученые записки ЛГУ*. – 1937. – Т. 3. – № 17. – С. 149-168.
19. Terenin, A.N. Optical investigations of activated adsorption / A.N. Terenin // *Zh. Fiz. Khim.* – 1940. – Vol. 14. – P. 1362-1369.
20. Putseiko, E.K. Photosensitization of the internal photoeffect in zinc oxide and other semiconductors by adsorbed dyes / E.K. Putseiko, A.N. Terenin // *Zh. Fiz. Khim.* – 1949. – Vol. 23. – P. 676-688.
21. Putseiko, E.K. Accumulation of electrons of a semiconductor in organic dyes adsorbed thereon / E.K. Putseiko, A.N. Terenin // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. – 1950. – Vol. 70. – P. 401-404.
22. Putseiko, E.K. The influence of gases and vapors upon photoelectric processes in zinc oxide and in other semiconductors / E.K. Putseik, A.N. Terenin // *Probl. Kinet. Katal.* – 1955. – Vol. 8. – P. 53-60.
23. Bickley, R.I. Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces. I. Photoadsorption of oxygen / R.I. Bickley, F.S. Stone // *Journal of Catalysis*. – 1973. – Vol. 31. – № 3. – P. 389-397.
24. Kato, S. Titanium dioxide-photocatalyzed oxidation. I. Titanium dioxide photocatalyzed liquid phase oxidation of tetralin / S. Kato, F. Mashio // *Kogyo Kagaku Zasshi*. – 1964. – Vol. 67 – P. 1136-1140.
25. Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins / M. Formenti [et al.] // *Chemische Technik*. – 1971. – P. 680-686.
26. Fujishima, A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode / A. Fujishima, K. Honda // *Nature*. – 1972. – Vol. 238. – № 5358. – P. 37-38.
27. Frank, S.N. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at TiO₂ powder / S.N. Frank, A.J. Bard // *Journal of the American Chemical Society*. – 1977. – Vol. 99. – № 1. – P. 303-304.
28. Frank, S.N. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders / S.N. Frank, A.J. Bard // *Journal of Physical Chemistry*. – 1977. – Vol. 81. – № 15. – P. 1484-1488.

29. Kraeutler, B. Heterogeneous photocatalytic preparation of supported catalysts. Photodeposition of platinum on TiO₂ powder and other substrates / B. Kraeutler, A.J. Bard // *Journal of the American Chemical Society*. – 1978. – Vol. 100. – № 13. – P. 4317-4318.
30. Jaeger, C.D. Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at TiO₂ particulate systems / C.D. Jaeger, A.J. Bard // *Journal of Physical Chemistry*. – 1979. – Vol. 83. – № 24. – P. 3146-3152.
31. Miyama, H. Heterogeneous photocatalytic synthesis of ammonia from water and nitrogen / H. Miyama, N. Fujii, Y. Nagae // *Chemical Physics Letters*. – 1980. – Vol. 74. – № 3. – P. 523-524.
32. Izumi, I. Heterogeneous photocatalytic oxidative decomposition of surfactant / I. Izumi, J. Kyokane // *Kenkyu Kiyo - Nara Kogyo Koto Senmon Gakko*. – 1983. – Vol. 19. – P. 43-46.
33. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments / V. Etacheri [et al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2015. – Vol. 25. – P. 1-29.
34. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications / M. Pelaez [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – Vol. 125. – P. 331-349.
35. Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities / M.D. Hernández-Alonso [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2009. – Vol. 2. – № 12. – P. 1231.
36. Visible-light-active TiO₂-based hybrid nanocatalysts for environmental applications / A. Truppi [et al.] // *Catalysts*. – 2017. – Vol. 7. – № 4. – P. 100-133.
37. Heterojunction photocatalysts / J. Low [et al.] // *Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 29. – № 20. – P. 1-20.
38. Synthesis and solar light catalytic properties of titania-cadmium sulfide hybrid nanostructures / A.A. Rempel [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2015. – Vol. 68. – P. 61-66.
39. Photoactivity of TiO₂/CdS and SiO₂/CdS hybrid nanostructured systems in the partial oxidation of ethanol under irradiation with visible light / E.A. Kozlova [et al.] // *Kinetics And Catalysis*. – 2015. – Vol. 56. – № 4. – P. 515-522.
40. Fe and C doped TiO₂ with different aggregate architecture: Synthesis, optical, spectral and photocatalytic properties, first-principle calculation / I. V. Baklanova [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2017. – Vol. 111. – P. 473-486.
41. Optical and photocatalytic properties of acarbon-activated anatase with spherical shape of aggregates / V.N. Krasil'nikov [et al.] // *Catalysis Letters*. – 2015. – Vol. 145. – № 6. – P. 1290-1300.

42. Synthesis, spectral, optical and photocatalytic properties of vanadium- and carbon-doped titanium dioxide with three-dimensional architecture of aggregates / I. V. Baklanova [et al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2016. – Vol. 314. – P. 6-13.
43. Reiche, H. Heterogeneous photosynthetic production of amino acids from methane-ammonia-water at Pt/TiO₂. Implications in chemical evolution / H. Reiche, A.J. Bard // *Journal of the American Chemical Society*. – 1979. – Vol. 101. – № 11. – P. 3127-3128.
44. O'Regan, B. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films / B. O'Regan, M. Gratzel // *Nature*. – 1991. – Vol. 353. – № 6346. – P. 737-740.
45. Light-induced amphiphilic surfaces / R. Wang [et al.] // *Nature*. – 1997. – Vol. 388. – P. 431-432.
46. Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment / B. Srikanth [et al.] // *Journal of Environmental Management*. – 2017. – Vol. 200. – P. 60-78.
47. Environmental applications of semiconductor photocatalysis / M.R. Hoffmann [et al.] // *Chemical Reviews*. – 1995. – Vol. 95. – № 1. – P. 69-96.
48. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials / J. Schneider [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114. – № 19. – P. 9919-9986.
49. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production / M. Ni [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2007. – Vol. 11. – № 3. – P. 401-425.
50. Electronic band structure of titania semiconductor nanosheets revealed by electrochemical and photoelectrochemical studies / N. Sakai [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – № 18. – P. 5851-5858.
51. Linsebigler, A.L. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results / A.L. Linsebigler, G. Lu, J. Yates J.T. // *Chemical Reviews*. – 1995. – Vol. 95. – № 3. – P. 735-758.
52. Kakuma, Y. Difference in TiO₂ photocatalytic mechanism between rutile and anatase studied by the detection of active oxygen and surface species in water / Y. Kakuma, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. – № 28. – P. 18691-18698.
53. Артемьев, Ю.М. Введение в гетерогенный фотокатализ / Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук. – СПб : Изд-во С.-Петербур. ун-та, 1999. – 304 с.
54. Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation / M. Premanathan [et al.] // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*. – 2011. – Vol. 7. – № 2. – P. 184-192.

55. Role of the dissolved zinc ion and reactive oxygen species in cytotoxicity of ZnO nanoparticles / W. Song [et al.] // *Toxicology Letters*. – 2010. – Vol. 199. – № 3. – P. 389-397.
56. Vevers, W.F. Genotoxic and cytotoxic potential of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles on fish cells in vitro / W.F. Vevers, A.N. Jha // *Ecotoxicology*. – 2008. – Vol. 17. – № 5. – P. 410-420.
57. Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO₂ catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation / I.M. Arabatzis [et al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2002. – Vol. 149. – № 1-3. – P. 237-245.
58. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ thin films on plasma-pretreated organic polymers / R.M. Cámara [et al.] // *Catalysis Today*. – 2014. – Vol. 230. – P. 145-151.
59. Porous photocatalysts for advanced water purifications / J.H. Pan [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – Vol. 20. – № 22. – P. 4512-4528.
60. Preparation, fractal surface morphology and photocatalytic properties of TiO₂ films / A.P. Xagas [et al.] // *Thin Solid Films*. – 1999. – Vol. 357. – № 2. – P. 173-178.
61. TiO₂-acrylate nanocomposites elaborated by UV-curing with tunable properties / J.A. Burunkova [et al.] // *Solid State Phenomena*. – 2013. – Vol. 200. – P. 173-177.
62. Singh, S. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review / S. Singh, H. Mahalingam, P.K. Singh // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – Vols. 462-463. – P. 178-195.
63. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolate pure particles and photocatalytic activity test / B. Ohtani [et al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2010. – Vol. 216. – № 2-3. – P. 179-182.
64. Immobilization of TiO₂ nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants / P. Lei [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – Vols. 227-228. – P. 185-194.
65. Magalhaes, F. TiO₂/LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants / F. Magalhães, F.C.C. Moura, R.M. Lago // *Desalination*. – 2011. – Vol. 276. – № 1-3. – P. 266-271.
66. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on natural *Luffa cylindrica* fibers for photocatalytic applications / M. El-Roz [et al.] // *RSC Advances*. – 2013. – Vol. 3. – № 10. – P. 3438-3445.
67. Photocatalytic activity of biomorphic TiO₂ fibers obtained by ultrasound-assisted impregnation of cellulose with titanium polyhydroxocomplexes / N.E. Kochkina [et al.] // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2017. – Vol. 5. – № 6. – P. 5148-5155.

68. Sarkar, S. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR) / S. Sarkar, S. Chakraborty, C. Bhattacharjee // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2015. – Vol. 121. – P. 263-270.
69. Colmenares, J.C. Photoactive hybrid catalysts based on natural and synthetic polymers: A comparative overview / J.C. Colmenares, E. Kuna // *Molecules*. – 2017. – Vol. 22. – № 5. – P. 790-806.
70. Applications of nanocomposite hydrogels for biomedical engineering and environmental protection / G. Sharma [et al.] // *Environmental Chemistry Letters*. – 2018. – Vol. 16 – P. 113-146.
71. Kangwansupamonkon, W. Photocatalytic efficiency of TiO₂/poly[acrylamide-co-(acrylic acid)] composite for textile dye degradation / W. Kangwansupamonkon, W. Jitbunpot, S. Kiatkamjornwong // *Polymer Degradation and Stability*. – 2010. – Vol. 95. – № 9. – P. 1894-1902.
72. Preparation and photocatalytic degradability of TiO₂/polyacrylamide composite / Q. Tang [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2007. – Vol. 43. – № 6. – P. 2214-2220.
73. Preparation, characterization, and photocatalytic degradation properties of polyacrylamide/calcium alginate/TiO₂ composite film / S. Wei [et al.] // *Polymers and Polymer Composites*. – 2016. – Vol. 16. – № 2. – P. 101-113.
74. Morsi, R.E. Superabsorbent enhanced-catalytic core/shell nanocomposites hydrogels for efficient water decolorization / R.E. Morsi, R.A. Elsalamony // *New J. Chem*. – 2016. – Vol. 40. – № 3. – P. 2927-2934.
75. Semiconductor nanoparticle-based hydrogels prepared via self-initiated polymerization under sunlight, even visible light / D. Zhang [et al.] // *Scientific reports*. – 2013. – Vol. 3. – P. 1399-1406.
76. Improved photodegradation properties and kinetic models of a solar-light-responsive photocatalyst when incorporated into electrospun hydrogel fibers / J.S. Im [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol. 346. – № 1. – P. 216-221.
77. pH-sensitive photocatalytic activities of TiO₂/poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) composite hydrogels / J. Yun [et al.] // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. – 2011. – Vol. 176. – № 3. – P. 276-281.
78. The potential application of TiO₂/hydrogel nanocomposite for removal of various textile azo dyes / M. Lučić [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2014. – Vol. 122. – P. 206-216.
79. Stability of commercial metal oxide nanoparticles in water / Y. Zhang [et al.] // *Water Research*. – 2008. – Vol. 42. – № 8-9. – P. 2204-2212.
80. Tadros, T. *Encyclopedia of Colloid and Interface Science* / T. Tadros. – Springer. – Berlin, 2013. – 2350 p.

81. Influence of agglomeration and aggregation on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles / F. Pellegrino [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 216. – P. 80-87.
82. Dispersion behavior and thermal conductivity characteristics of Al₂O₃-H₂O nanofluids / D. Zhu [et al.] // *Current Applied Physics*. – 2009. – Vol. 9. – № 1. – P. 131-139.
83. 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.
84. Dispersion of Fe₃O₄ suspensions using sodium dodecylbenzene sulphonate as dispersant / H.H. Lee [et al.] // *Materials Letters*. – 2007. – Vol. 61. – № 18. – P. 3974-3977.
85. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
86. Friedmann, D. TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis / D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – Vol. 99. – № 3-4. – P. 398-406.
87. Brus, L.E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state / L.E. Brus // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – Vol. 80. – № 9. – P. 4403-4409.
88. Brus, L.E. Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory / L.E. Brus // *Journal of Physical Chemistry*. – 1986. – Vol. 90. – № 12. – P. 2555-2560.
89. Rino, J. Structural correlations in titanium dioxide / J. Rino, N. Studart // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 1999. – Vol. 59. – № 10. – P. 6643-6649.
90. Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol / H. Lin [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – Vol. 68. – № 1-2. – P. 1-11.
91. Gerischer, H. Photocatalysis in aqueous solution with small TiO₂ particles and the dependence of the quantum yield on particle size and light intensity / H. Gerischer // *Electrochimica Acta*. – 1995. – Vol. 40. – № 10. – P. 1277-1281.
92. Photocatalytic hydrogenation of CH₃CCH with H₂O on small-particle TiO₂: Size quantization effects and reaction intermediates / M. Anpo [et al.] // *Journal of Physical Chemistry*. – 1987. – Vol. 91. – № 16. – P. 4305-4310.
93. Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO₂ catalysts / A.J. Maira [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2000. – Vol. 192. – № 1. – P. 185-196.
94. Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts / Z. Zhang [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1998. – Vol. 102. – № 52. – P. 10871-10878.

95. Almquist, C.B. Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO₂ on its photoactivity / C.B. Almquist, P. Biswas // *Journal of Catalysis*. – 2002. – Vol. 212. – № 2. – P. 145-156.
96. Comparison of the photocatalytic activity of TiO₂ powder with different particle size / W.C. Hao [et al.] // *Journal of Materials Science Letters*. – 2002. – Vol. 21. – № 20. – P. 1627-1629.
97. Jang, H.D. Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties / H.D. Jang, S.-K. Kim, S.-J. Kim // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2001. – Vol. 3. – № 2-3. – P. 141-147.
98. Antenna mechanism and deaggregation concept: novel mechanistic principles for photocatalysis / C. Wang [et al.] // *Comptes Rendus Chimie*. – 2006. – Vol. 9. – № 5-6. – P. 761-773.
99. Role of interparticle charge transfers in agglomerated photocatalyst nanoparticles: Demonstration in aqueous suspension of dye-sensitized TiO₂ / Y. Park [et al.] // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – Vol. 4. – № 1. – P. 189-194.
100. Pagel, R. Thermochemical study of photoinduced processes at TiO₂ nanoparticles in aqueous suspension containing Br⁻ or Cl⁻. Photodeaggregation and subsequent processes / R. Pagel, J.K. Dohrmann // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111. – № 11. – P. 4458-4464.
101. New insights into the mechanism of TiO₂ photocatalysis: Thermal processes beyond the electron-hole creation / C.B. Mendive [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115. – № 40. – P. 19676-19685.
102. Nanoparticle alignment and repulsion during failure of glassy polymer nanocomposites / J.-Y. Lee [et al.] // *Macromolecules*. – 2006. – Vol. 39. – № 21. – P. 7392-7396.
103. Restricted chain segment mobility in poly(amide) 6/clay nanocomposites evidenced by quasi-isothermal crystallization / H.E. Miltner [et al.] // *Polymer*. – 2006. – Vol. 47. – № 3. – P. 826-835.
104. Ferrogels based on entrapped metallic iron nanoparticles in a polyacrylamide network: extended Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek consideration, interfacial interactions and magnetodeformation / A. Shankar [et al.] // *Soft Matter*. – 2017. – Vol. 13. – P. 3359-3372.
105. Odegard, G.M. Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites / G.M. Odegard, T.C. Clancy, T.S. Gates // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46. – № 2. – P. 553-562.
106. Starr, F.W. Molecular dynamics simulation of a polymer melt with a nanoscopic particle / F.W. Starr, T.B. Schröder, S.C. Glotzer // *Macromolecules*. – 2002. – Vol. 35. – № 11. – P. 4481-4492.
107. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. – М. : Химия, 1977. – 304 с.

108. Farrokhpay, S. A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment / S. Farrokhpay // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2009. – Vol. 151. – № 1-2. – P. 24-32.
109. *Polymers at interfaces* / G.J. Fler [et al.]. – London : Chapman and Hall, 1993. – 502 p.
110. Kinetics of adsorption of high molecular weight anionic polyacrylamide onto kaolinite: The flocculation process / M.L. Taylor [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – Vol. 250. – № 1. – P. 28-36.
111. Somasundaran, P. Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface / P. Somasundaran, S. Krishnakumar // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1997. – Vols. 123-124. – P. 491-513.
112. Бараш, Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса / Ю.С. Бараш. – М. : Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. – 344 с.
113. Zaman, A.A. Adsorption of a low-molecular-weight polyacrylic acid on silica, alumina, and kaolin / A.A. Zaman, R. Tsuchiya, B.M. Moudgil // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – Vol. 256. – № 1. – P. 73-78.
114. Miller, J.D. Dextrin adsorption by oxidized coal / J.D. Miller, J.S. Laskowski, S.S. Chang // *Colloids and Surfaces*. – 1983. – Vol. 8. – № 2. – P. 137-151.
115. Кесслер, Ю.М. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика / Ю.М. Кесслер, А.Л. Зайцев. – Ленинград : Химия, 1989. – 312 с.
116. Effects of chemical functional groups on the polymer adsorption behavior onto titania pigment particles / S. Farrokhpay [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – Vol. 274. – № 1. – P. 33-40.
117. Liufu, S. Adsorption of poly(acrylic acid) onto the surface of titanium dioxide and the colloidal stability of aqueous suspension / S. Liufu, H. Xiao, Y. Li // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 281. – № 1. – P. 155-163.
118. Gebhardt, J.E. Adsorption of polyacrylic acid at oxide/water interfaces / J.E. Gebhardt, D.W. Fuerstenau // *Colloids and Surfaces*. – 1983. – Vol. 7. – № 3. – P. 221-231.
119. Pefferkorn, E. Polyacrylamide at solid/liquid interfaces / E. Pefferkorn // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1999. – Vol. 216. – № 2. – P. 197-220.
120. Surve, M. Nanoparticles in solutions of adsorbing polymers: pair interactions, percolation, and phase behavior / M. Surve, V. Pryamitsyn, V. Ganesan // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22. – № 3. – P. 969-981.
121. Dispersion of alumina-coated TiO₂ particles by adsorption of sodium polyacrylate / J.-P. Boisvert [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2001. – Vol. 178. – № 1-3. – P. 187-198.

122. Kirwan, L.J. In situ FTIR-ATR examination of poly(acrylic acid) adsorbed onto hematite at low pH / L.J. Kirwan, P.D. Fawell, W. Van Bronswijk // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19. – № 14. – P. 5802-5807.
123. Banash, M.A. Quantitative study of polymeric dispersant adsorption onto oxide-coated titania pigments / M.A. Banash, S.G. Croll // *Progress in Organic Coatings*. – 1999. – Vol. 35. – № 1-4. – P. 37-44.
124. 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.
125. Kalfus, J. Immobilization of polyvinylacetate macromolecules on hydroxyapatite nanoparticles / J. Kalfus, J. Jancar // *Polymer*. – 2007. – Vol. 48. – № 14. – P. 3935-3937.
126. Production and characteristics of composite nanopowders using a fiber ytterbium laser / Y.A. Kotov [et al.] // *Technical Physics*. – 2011. – Vol. 56. – № 5. – P. 652-655.
127. Kotov, Y.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders / Y.A. Kotov // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2003. – Vol. 5. – № 5-6. – P. 539-550.
128. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М. : Мир, 1978. – 526 с.
129. Кузнецова, Г.А. Качественный рентгенофазовый анализ: Методические указания / Г.А. Кузнецова. – Иркутск : Иркутский государственный университет, 2005. – 28 с.
130. Власов, А.И. Электронная микроскопия / А.И. Власов, К.А. Елсуков, И.А. Косолапов. – М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. – 168 с.
131. Merkus, H.G. Particle Size Measurements / H.G. Merkus. – Berlin : Springer, 2009. – 533 p.
132. Кальве, Э. Микрокалориметрия / Э. Кальве, А. Прат. – М. : Химия, 1963. – 478 с.
133. Вилков, Л.В. Физические методы исследования в химии / Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин. – М. : Мир, 2003. – 360 с.
134. Pokhrel, N. Sonochemistry: science and engineering / N. Pokhrel, P.K. Vabbina, N. Pala // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2016. – Vol. 29. – P. 104-128.
135. Оптические свойства наночастиц γ -оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния / М.В. Харламова [и др.] // *Письма в ЖТФ*. – 2008. – Т. 34. – № 7. – С. 36-43.
136. López, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : A comparative study / R. López, R. Gómez // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2012. – Vol. 61. – № 1. – P. 1-7.
137. Экспериментальное определение положения потолка валентной зоны в Al_2O_3 / М.А. Конюшенко [и др.] // *Письма в ЖТФ*. – 2015. – Т. 41. – № 9. – С. 8-15.

138. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powders (P25) via calcination treatment / G. Wang [et al.] // *International Journal of Photoenergy*. – 2012. – Vol. 2012. – P. 1-9.
139. Shanon, R.D. Kinetics of anatase-rutile transformation / R.D. Shanon, G.A. Rask // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1965. – Vol. 48. – № 8. – P. 391-397.
140. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. Vol. 114 / J. Schneider [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114. – № 19. – P. 9919-9986.
141. Correlation of surface area with photocatalytic activity of TiO₂ / A.V. Vorontsov [et al.] // *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. – 2018. – Vol. 21. – № 1. – P. 127-137
142. Panda, D. Recent advancements in the sonophotocatalysis (SPC) and doped-sonophotocatalysis (DSPC) for the treatment of recalcitrant hazardous organic water pollutants / D. Panda, S. Manickam // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2017. – Vol. 36. – P. 481-496.
143. Comparative study on photocatalytic degradation of mono azo dye acid orange 7 and methyl orange under solar light irradiation / S.A. Ong [et al.] // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 2012. – Vol. 223. – № 8. – P. 5483-5493.
144. Treloar, L.R.G. The physics of rubber elasticity / L.R.G. Treloar. – Oxford : OUP, 2005. – 324 p.
145. Gel swelling theories: the classical formalism and recent approaches / M. Quesada-Pérez [et al.] // *Soft Matter*. – 2011. – Vol. 7. – № 22. – P. 10536-10547.
146. Rubinstein, M. Polymer Physics / M. Rubinstein, R.H. Colby. – Oxford : OUP, 2003. – 454 p.
147. Терзиян, Т.В. Взаимодействие наночастиц аэросила с сеткой гидрогелей полиакриламида, полиакриловой и полиметакриловой кислот / Т.В. Терзиян, А.П. Сафронов, Ю.Г. Белоус // *Высокомолекулярные Соединения А*. – 2015. – Т. 57. – № 2. – С. 176-184.
148. Haggerty, L. Diffusion of polymers through polyacrylamide gels / L. Haggerty, J.H. Sugarman, R.K. Prud'homme // *Polymer*. – 1988. – Vol. 29. – № 6. – P. 1058-1063.
149. Lide, D.R. Handbook of Chemistry and Physics / D.R. Lide. – Boca Raton : CRC Press, 2005. – 2661 p.