

УДК 544.72

СuО-СОДЕРЖАЩИЕ ТИТАНОКОМПОЗИТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОКРЕМНЕЗЕМА А-300. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

М.А. Назарковский^{1*}, Е.В. Гончарук¹, Е.М. Пахлов¹, Е.И. Оранская¹,
Е. Skwarek², J. Skubiszewska-Zięba², R. Leboda², W. Janusz², В.М. Гунько¹

¹ Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

² Университет имени Марии Кюри-Склодовской, химический факультет
пл. Марии Кюри-Склодовской, 3, Люблин, 20031, Польша

Композиты $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CuO}$ синтезированы наслаиванием с помощью низкотемпературного гидролиза TiCl_4 и термолиза $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на поверхности кремнезема марки А-300. Свойства образцов исследованы методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, потенциометрического титрования и лазерной корреляционной спектроскопии. Показано, что при $C_{\text{CuO}} = 1$ мас. % наряду с фазой анатаза формируется рутил. Установлено постепенное смещение точки нулевого заряда поверхности при повышении концентрации CuO ($pH = 3.48-6.60$).

ВВЕДЕНИЕ

Создание композитов на основе диоксида титана и оксида меди (II) обусловлено несколькими факторами. CuO как допант влияет на фазовый состав TiO_2 . Это соединение используют в качестве катализатора, газового сенсора, сенсора уровня глюкозы, элемента литий-ионных батарей [1–5]. CuO обладает интересными оптическими, электрохимическими свойствами [6] и проявляет себя как антиферромагнетик [7–9]. В системах CuO-TiO_2 наблюдается зависимость изменения фазового соотношения «анатаз/рутил» от концентрации CuO [10–13], что, в свою очередь, влечет изменение каталитических свойств полученных оксидных композитов. Так, в работе [13] показано, что активность частиц CuO в реакциях восстановления зависит от того, на какой фазе TiO_2 (анатаз или рутил) сформированы частицы: на частицах рутила CuO проявляет большую активность в редокс-процессах. Композиты находят применение в качестве катализаторов не только в окислительно-восстановительных реакциях с участием органических и неорганических субстратов [10, 14–18], но и в процессах генерирования водорода [19, 20]. Титанокремнеземные системы (ТК), допиро-

ванные Cu^{2+} , были ранее исследованы [21, 22] и охарактеризованы как эффективные фотокатализаторы.

В настоящей работе для синтеза нанокompозитов применен метод низкотемпературного последовательного гидролиза прекурсоров на подложке из высокодисперсного кремнезема марки А-300 ($S_{\text{уд}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$, $d = 9.2 \text{ нм}$). Целью работы является исследование структуры и физико-химических свойств (фазовый состав, природа заряда поверхности, дисперсность) композитов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CuO}$ в зависимости от концентрации вводимого допанта – CuO , что оказывает влияние на фотокаталитические свойства оксидной наносистемы.

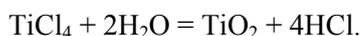
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез титанокремнеземов, допированных CuO (0.14–30 мас. % относительно TiO_2), осуществляли в стеклянном реакторе, снабженном тефлоновой мешалкой. К реактору подводились нагревательный элемент и система продува воздухом. В реактор помещали 50 г предварительно прогретого при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч кремнезема, затем при непрерывном перемешивании при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ добавляли

* контактный автор nazarkovsky.michael@gmail.com

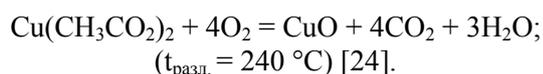
насыщенный раствор ацетата меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.

Через 0.5 ч в реактор добавляли рассчитанное количество TiCl_4 для формирования TiO_2 (15 мас. % относительно кремнеземной матрицы) в результате гидролиза [23]:



Далее систему нагревали до 100°C и интенсивно перемешивали в течение 1.5 ч, после чего продували воздухом 1 ч и охлаждали до 20°C .

Полученные образцы композита прогревали при 100°C 3 ч для удаления остатков воды и соляной кислоты и подвергали термообработке при 600°C в течение 3 ч для формирования кристаллической фазы TiO_2 и термолиза ацетата меди (II) до CuO :



Рентгенограммы исследуемых образцов были записаны на дифрактометре ДРОН-4-07, излучение CuK_α ($\lambda = 0.1542$ нм) с Ni фильтром.

Определение точки нулевого заряда проводили методом потенциометрического титрования 0.13 мас. % суспензий при 10^{-3} М концентрации NaClO_4 в термостатированной ячейке при $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Для удаления CO_2 раствор барботировался постоянным потоком очищенного азота. Плотность поверхностного заряда рассчитывали по уравнению

$$\sigma_0 = (\Delta V c F) / m S_{\text{уд}},$$

где $\Delta V = V_c - V_s$ – разность между объемами раствора щелочи (кислоты), добавляемой в раствор электролита V_s мл (без образца) или суспензии V_c мл (с образцом) для достижения одинакового значения pH; $F = 9.64846 \times 10^4$, Кл \times моль $^{-1}$ – константа Фарадея; c – концентрация щелочи (кислоты), моль/л, m – масса образца композита, г; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность, м 2 /г.

Исследование дисперсности 0.5 мас. % суспензий нанокompозитов и их электрокинетических характеристик в водном растворе при 10^{-3} М NaClO_4 проводили методом лазерной корреляционной спектроскопии на приборе Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, He-Ne лазер $\lambda = 632$ нм). Перед измерением суспензии подвергались ультразвуковой обработке в течение 3 мин.

Удельную поверхность определяли, применяя стандартную методику БЭТ, по изотермам адсорбции азота при 77.4 К [25–27], записанным на адсорбционном анализаторе Micromeritics ASAP 2405N.

Размеры кристаллических частиц анатаза были рассчитаны с помощью уравнения Шеррера [28]:

$$d = K\lambda / \beta \cos\theta,$$

где K – постоянная, значения которой варьируются от 0.62 до 2.08 и которая характеризует форму и распределение по размерам кристаллитов (в настоящей статье использовали $K = 0.94$ в приближении сферической формы кристаллитов); λ – длина волны излучения CuK_α (0.1542 нм); β – ширина пика на полувысоте, рад.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза оксидных композитов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CuO}$ с последовательным взаимодействием реагентов с поверхностью SiO_2 и введением в структуру CuO и TiO_2 удельная поверхность полученных материалов уменьшается по сравнению с исходным кремнеземом (рис. 1). Такое снижение не является линейным и для серии композитов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CuO}$ зависит от концентрации допанта CuO , причем максимум $S_{\text{уд}}$ наблюдается при $C_{\text{CuO}} = 5$ мас. %. При этой концентрации снижение $S_{\text{уд}}$ относительно исходного кремнезема А-300 весьма незначительно и составляет $\approx 7\%$. При максимальном содержании допанта $C_{\text{CuO}} = 30$ мас. % относительные потери $S_{\text{уд}}$ также невелики и составляют $\approx 16.5\%$ от исходного значения.

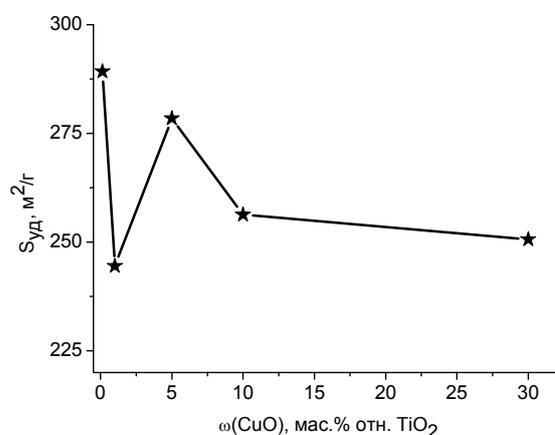


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CuO}$ от концентрации CuO

Такое падение удельной поверхности связано с образованием структуры композитов, которая включает в себя исходный аморфный кремнезем и формирующуюся при взаимодействии с его поверхностью фазу TiO_2 , допированного CuO .

Из анализа полученных данных РФА видно, что во всех образцах после прогрева до $600\text{ }^\circ\text{C}$ формируется кристаллический анатаз. Однако, при $C_{CuO} = 1$ мас. % кристаллизуется незначительное количество рутильной модификации TiO_2 (рис. 2, кривая 2). Максимальное значение $S_{уд}$ (рис. 1) совпадает с наибольшим содержанием кристаллического анатаза, которому отвечает наиболее интенсивный пик на рентгенограмме (рис. 2, кривая 3). Влияние небольших количеств CuO на рутилизацию TiO_2 было установлено ранее [10, 29]. Однако в условиях низкотемпературного гидролиза рутилизация диоксида титана незначительна, что делает возможным применение композитов в качестве фотокатализаторов.

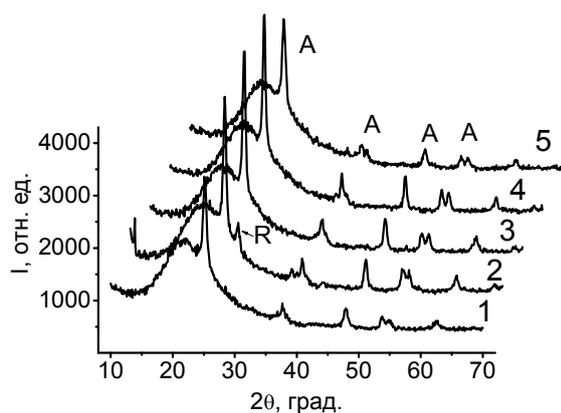


Рис. 2. Рентгенограммы оксидной системы $SiO_2/TiO_2/CuO$ при $C_{CuO} = 0.14$ (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4) и 30 (5) мас. %. А – идентификатор фазы анатаза, R – идентификатор фазы рутила

Наибольшие концентрации и размеры кристаллитов анатаза наблюдаются при $C_{CuO} = 1, 5$ и 10 мас. % (таблица). Пониженное содержание анатаза наблюдается при $C_{CuO} = 0.14$ мас. %. Начиная с $C_{CuO} = 1$ мас. %, содержание анатаза возрастает, а при $C_{CuO} = 30$ мас. % вклад анатаза уменьшается, и размеры кристаллитов практически совпадают с таковыми для $C_{CuO} = 0.14$ мас. %.

Исследование зависимости плотности поверхностного заряда от pH водных суспензий композитов показало, что точка нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$) последовательно смещается в область более высоких значений pH при увеличении содержания CuO (рис. 3). При pH 4–8 плотность поверхностного заряда практически не изменяется.

Таблица. Содержание CuO (мас. % отн. TiO_2) и размеры кристаллитов анатаза (нм) в образцах $SiO_2/TiO_2/CuO$ по данным РФА

| ω_{CuO} | 0.14 | 1 | 5 | 10 | 30 |
|----------------|------|------|------|------|------|
| $d_{кр}$ | 12.9 | 16.1 | 15.5 | 17.7 | 12.3 |

Следует отметить особенность поведения системы при $C_{CuO} = 30$ мас. %. При $pH < 7$ кривая переходит в область положительной плотности заряда, что свидетельствует о высоком средстве поверхности композитов к протонам (рис. 3). В то же время, при $pH > 7$ величины плотности заряда поверхности переходят в отрицательную область практически с такими же значениями, как при иных концентрациях CuO . Подобная зависимость свидетельствует о существенной неоднородности активных центров поверхности, принимающих участие в процессах протонирования-депротонирования или присоединения OH^- . Наблюдаемый эффект позволяет предположить, что поверхность композита при $C_{CuO} = 30$ мас. % обладает в равной степени сильными кислотными и основными центрами, т.е. является амфотерной с точки зрения теории Бренстеда-Лоури [30]. Это подтверждается положением точки нулевого заряда композита вблизи $pH = 7$.

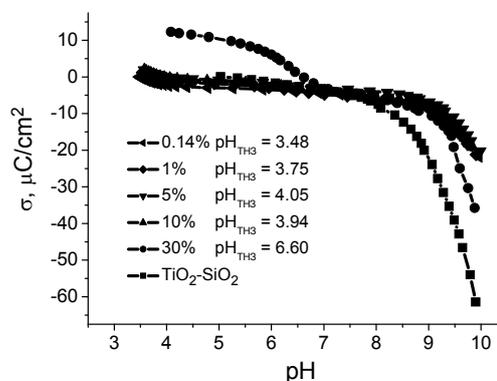


Рис. 3. Зависимость плотности поверхностного заряда от pH суспензии $SiO_2/TiO_2/CuO$

Данные распределения частиц по размерам, полученные методом лазерно-корреляционной спектроскопии, указывают на мономодальный характер распределения частиц (рис. 4).

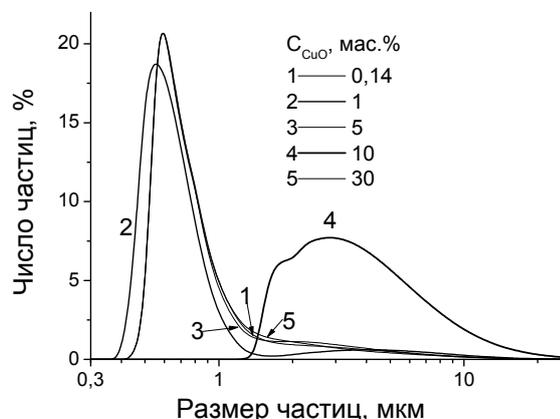


Рис. 4. Распределение по размерам частиц композита $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CuO}$, диспергированного в 10^{-3} М растворе NaClO_4 с концентрацией твердой фазы 0.5 %

Все суспензии являются полидисперсными (с размерами частиц в интервале 0.3–20 мкм) в соответствии с критерием

$$\frac{1.645\sigma}{\langle d \rangle} > 0.05,$$

где $\langle d \rangle$ – средний размер частиц, нм, σ – стандартное отклонение их распределения [31].

При $C_{\text{CuO}} = 10$ мас. % (рис. 4, кривая 4) система имеет максимальный уровень полидисперсности со средним размером частиц 3.25 мкм, что соответствует наибольшему размеру кристаллитов анатаза – 17.7 нм (таблица). Агрегаты первичных частиц и агломераты агрегатов для всех изученных систем соответствуют области микрогетерогенности дисперсных материалов [32, 33]. Образование весьма больших агрегатов и агломератов (особенно при $C_{\text{CuO}} = 10$ мас. %) можно объяснить спеканием частиц при 600 °С. Кристаллиты анатаза, благодаря своим размерам, могут играть роль «мостиков» между агрегатами первичных частиц кремнезема, и при $C_{\text{CuO}} = 10$ мас. % эти мостики имеют большие размеры. Возможно, в этом качестве они более эффективны.

ВЫВОДЫ

Синтезированы композиты на основе пирогенного кремнезема А-300 состава $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CuO}$ с различным размером кристаллитов анатаза TiO_2 , допированного 0.14–30 мас. % CuO . Установлено, что максимальное содержание анатаза наблюдается в интервале $C_{\text{CuO}} = 1–10$ мас. %. В этой же области концентраций образуются кристаллиты анатаза наибольшего размера (15.5–17.7 нм). При $C_{\text{CuO}} = 1$ мас. % формируется незначительное количество рутила – фотохимически инактивной фазы TiO_2 .

Введение CuO приводит к снижению $S_{\text{уд}}$, и при максимальном содержании допанта это снижение составляет 16.5 %.

При возрастании C_{CuO} $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ композитов в водных суспензиях смещается от 3.48 до 6.60. Композит, содержащий $C_{\text{CuO}} = 30$ мас. %, проявляет амфотерные свойства – при $\text{pH} < 6.6$ (ТНЗ) плотность поверхностного заряда существенно выше, чем при меньших концентрациях оксида CuO , поскольку последний более основен, чем диоксид титана.

По данным лазерно-корреляционной спектроскопии суспензий, все композиты образуют агрегаты и агломераты в микрогетерогенной области размеров частиц.

Работа выполнена при поддержке 7 Рамочной Программы, проект IRSES № 230790.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xu Y., Chen D., Jiao X., Xue K. CuO microflowers composed of nanosheets: Synthesis, characterization, and formation mechanism // *Mat. Res. Bulletin.* – 2007. – V. 42. – P. 1723–1731.
2. Samarasekara P., Kumara N.T.R.N., Yapa N.U.S. Sputtered copper oxide (CuO) thin films for gas sensor devices // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – V. 18. – P. 2417–2420.
3. Gao X.P., Bao J.L., Pan G.L. et al. Preparation and electrochemical performance of polycrystalline and single crystalline CuO nanorods as anode materials for Li ion battery // *J. Phys. Chem.* – 2004. – V. 108. – P. 5547–5551.
4. Seo S.-D., Jin Y.-H., Lee S.-H. et al. Low-temperature synthesis of CuO-intercalated nanodisc for lithium ion battery electrodes // *Nan. Res. Let.* – 2011. – V. 6, N 397. – P. 1–7.
5. Wang X., Hu Ch., Liu H. et al. Synthesis of CuO nanostructures and their application for nonenzymatic

- glucose sensing // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2010. – V. 144. – P. 220–225.
6. Zhang X., Zhang D., Ni X., Zheng H. Optical and electrochemical properties of nanosized CuO via thermal decomposition of copper oxalate // *Solid-State Electronics*. – 2008. – V. 52. – P. 245–248.
 7. O'keeffe M., Stone F.S. The magnetic susceptibility of cupric oxide // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1962. – V. 23, N 3. – P. 261–266.
 8. Roden B., Braun E., Freimuth A. On the antiferromagnetism of CuO at 230K and its relevance for high T_c superconductivity // *SSCom*. – 1987. – V. 64, N 7. – P. 1051–1052.
 9. Yang B.X., Tranquada J.M., Shirane G. Neutron scattering studies of the magnetic structure of cupric oxide // *Phys. Rev. B*. – 1988. – V. 38. – P. 174–178.
 10. Rahimnejad S., Setayesh S.R., Gholami M.R. A credible role of copper oxide on structure of nanocrystalline Mesoporous titanium dioxide // *J. Iran. Chem. Soc.* – 2008. – V. 5, N 3. – P. 367–374.
 11. Francisco M.S.P., Mastelaro V.R. Inhibition of the anatase-rutile phase transformation with addition of CeO₂ to CuO-TiO₂ system: raman spectroscopy, X-Ray diffraction, and textural studies // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 2514–2518.
 12. Yu X.-F., Wu N.-Z., Xie Y.-Ch., Tang Y.-Q. A monolayer dispersion study of titania-supported copper oxide. // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 10. – P. 1629–1634.
 13. Zhu H., Dong L., Chen Y. Effect of titania structure on the properties of its supported copper oxide catalysts // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 357, N 2. – P. 497–503.
 14. M. Arumugam, N. Selvaraj, Kumar A. et al. CuO-TiO₂ Nanocatalyst for Photodegradation of Acid Red 88 in Aqueous Solution // *Sci. Adv. Mat.* – 2010. – V. 2, N 1. – P. 51–57.
 15. Huang J., Wang Sh., Zhao Y. et al. Synthesis and characterization of CuO/TiO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation // *Catal. Comm.* – 2006. – V. 7. – P. 1029–1034.
 16. Larsson P.-O., Andersson A., Wallenberg L.R., Svensson B. Combustion of CO and toluene; characterisation of copper oxide supported on titania and activity comparisons with supported cobalt, iron, and manganese oxide // *J. Catal.* – 1996. – V. 163, N 2. – P. 279–293.
 17. Jiang X., Jia Y., Huang H.P., Zheng X. Effect of pretreatment atmosphere on CuO/TiO₂ activities in NO+CO reaction // *Catal. Lett.* – 2005. – V. 104, N 3–4. – P. 169–175.
 18. Kim K.-H., Ihm S.-K. Characteristics of titania supported copper oxide catalysts for wet air oxidation of phenol // *J. Hazardous Mat.* – 2007. – V. 146. – P. 610–616.
 19. Yu J., Hai Y., Jaroniec M. Photocatalytic hydrogen production over CuO-modified titania // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 357, N 1. – P. 223–230.
 20. Xu Sh., Sun D.D. Significant improvement of photocatalytic hydrogen generation rate over TiO₂ with deposited CuO // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 24. – P. 6096–6104.
 21. Poliah R., Sreekantan S. Characterization and photocatalytic activity of enhanced copper-silica-loaded titania prepared via hydrothermal method, Hindawi Publishing Corp. // *J. Nanomaterials*. – 2011. – Art. ID 239289, 8 pages.
 22. Chen R.-F., Zhang C.-X., Deng J., Song G.-Q. Preparation and photocatalytic activity of Cu²⁺-doped TiO₂/SiO₂ // *Inter. J. Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2009. – V. 16, N 2. – P. 220–225.
 23. Некрасов Б.В. Основы общей химии – Т. 1. – Москва. Химия, 1973. – 656 с.
 24. Рабинович В.А., Справочник химика, Т.2. – Ленинград–Москва: Химия, 1964. – 1165 с.
 25. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity / 2nd ed. – London: Academic Press. – 1982. – 304 p.
 26. Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surface. – New York: John Wiley & Sons, 1997. – 784 p.
 27. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by powders and porous solids. principles, methodology and applications – Elsevier, 1999. – 467 p.
 28. Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen Nachr. // *Ges. Wiss. Göttingen*. – 1918. – V. 26. – P. 98–100.
 29. Riyas S., Krishnan G., Mohan Das P.N. Polymorphism in TiO₂ under the influence of CuO and MnO₂ // *J. Ceram. Processing Research*. – 2006. – V. 7, N 4. – P. 301–306.
 30. Кристиан Г. Аналитическая химия, Т. 1, – Москва: Бином, 2009. – 623 с.
 31. Hackley V.A., Ferraris Ch.F. The use of nomenclature in dispersion science and technology // *Natl. Inst. Stand. Technol. Spec. Publ.* 960–3, 2001. – 72 p.
 32. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Москва: Химия, 1989. – 464 с.
 33. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Leboda R., Chibowski E. Aqueous suspensions of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2001. – V. 91, N 1. – P. 1–112.

Поступила 22.12.2011, принята 26.03.2012

CuO-вмісні титанокомпозити на поверхні нанокремнезему А-300. Синтез і властивості

**М.О. Назарковський, О.В. Гончарук, Є.М. Пахлов, О.І. Оранська,
E. Skwarek, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda, W. Janusz, В.М. Гунько**

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, nazarkovsky.michael@gmail.com
Університет імені Марії Кюрі-Скłodовської, хімічний факультет
пл. Марії Кюрі-Скłodовської, 3, Люблін, 20031, Польща*

Композити SiO₂/TiO₂/CuO синтезовані нашаруванням за допомогою низькотемпературного гідролізу TiCl₄ та термолізу Cu(CH₃CO₂)₂ · H₂O на матриці кремнезему марки А-300. Властивості зразків досліджено методами рентгенофазового аналізу, низькотемпературної адсорбції азоту, потенціометричного титрування та лазерної кореляційної спектроскопії. Показано, що при C_{CuO} = 1 мас. % поряд з анатазною фазою формується рутильна форма TiO₂. Встановлено послідовне зміщення точки нульового заряду поверхні композитів при підвищенні концентрації CuO (pH = 3.48–6.60).

Synthesis and properties of CuO-modified titania composites deposited on nanosilica A-300 surface

**M.A. Nazarkovsky, E.V. Goncharuk, E.M. Pakhlov, E.I. Oranska,
E. Skwarek, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda, W. Janusz, V.M. Gun'ko**

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, nazarkovsky.michael@gmail.com
Maria Curie-Skłodowska University, Faculty of Chemistry
3 Maria Curie-Skłodowska pl., Lublin, 20031, Poland*

SiO₂/TiO₂/CuO composites have been synthesized by deposition technique using low temperature hydrolysis of TiCl₄ and thermolysis of Cu(CH₃CO₂)₂ · H₂O at silica A-300 surface. The properties of the samples have been explored by means of XRD, nitrogen adsorption, potentiometric titration, and photon correlation spectroscopy. As the results indicate, there are both anatase and some amount of rutile formed at C_{CuO} = 1 wt. %. A gradual shift of the point of zero charge (from pH = 3.48 to 6.60) has been observed with increasing CuO content.