

УДК 541.183

С.В. Головань, В.Ф. Матюшов, Д.А. Климчук

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Проведена модификация поверхности нанокристаллического диоксида титана, полученного гидротермальным способом хлорсиланами. Образование поверхностного слоя привитых силоксанов доказано методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

ВВЕДЕНИЕ. Модифицирование поверхности дисперсных твердых тел представляет собой процесс варьирования химического состава поверхностного слоя в заданном направлении, что может осуществляться как в результате термического дегидроксилирования поверхности, так и гидротермальной обработки. Однако, наибольшие возможности для изменения в нужную сторону свойств предоставляет прививка тех или иных химических соединений в результате разнообразных реакций с участием реакционных центров поверхности [1].

К настоящему времени достаточно хорошо изучены процессы химического модифицирования поверхности высокодисперсных кремнеземов, что позволило значительно расширить область их практического применения [2]. В то же время работ по исследованию подобных реакций на поверхности диоксида титана практически нет. В работе [3] исследована модификация поверхности диоксида титана, полученного пирогенным способом парами триметилхлорсилана и гексаметилдисилоксана, с последующим изучением устойчивости модифицированной поверхности к воздействию паров воды. Была установлена высокая гидротермическая устойчивость привитых групп. В статье [4] сообщается о модификации поверхности диоксида титана 1,1'-динафтоил-2,2'-дионом с дальнейшим его применением для изготовления солнечных элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В настоящей работе была исследована модификация дегидратированной поверхности нанокристаллического диоксида титана. Модификацию проводили моно- и дихлорсиланами в толуоле при нагреве и обработке ультразвуком.

Исходными компонентами были диоксид титана, синтезированный гидротермальным методом по методике [5]; триметилхлорсилан (ТМХС); метилфенилдихлорсилан (МФДХС) и толуол (очищали перегонкой).

ИК-спектры снимали на спектрометре TEN-SOR-37 фирмы Bruker в диапазоне $4700\text{--}600\text{ см}^{-1}$, скорость сканирования — $8\text{ см}^{-1}/\text{с}$. Образцы готовили в виде таблеток с KBr.

Рентгеноструктурные исследования проводили на автоматическом дифрактометре ДРОН-4-07.

Поверхность диоксида титана изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6060 LA (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 30 кВ в режиме и детектором вторичных электронов. На поверхность образцов в вакууме наносился тонкий однородный слой золота для получения более контрастного изображения и предотвращения накопления поверхностного заряда при сканировании электронным пучком.

Диспергирование ультразвуком выполняли на диспергаторе УЗДН-1 при частоте 22 кГц.

Как показали рентгеноструктурные исследования, кристаллиты исходного нанокристаллического диоксида титана, рассчитанные по методу Метьюза, имеют решетку анатаза с размером около 17 нм (рис. 1). Воздействие ультразвуком на дисперсию анатаза в воде приводит к увеличению

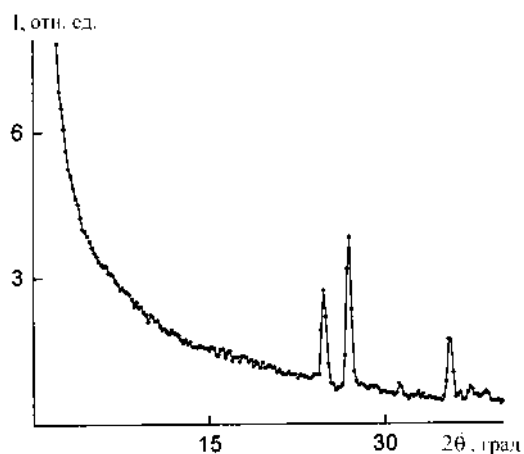


Рис. 1. Широкоугольная рентгеновская дифрактограмма TiO_2 .

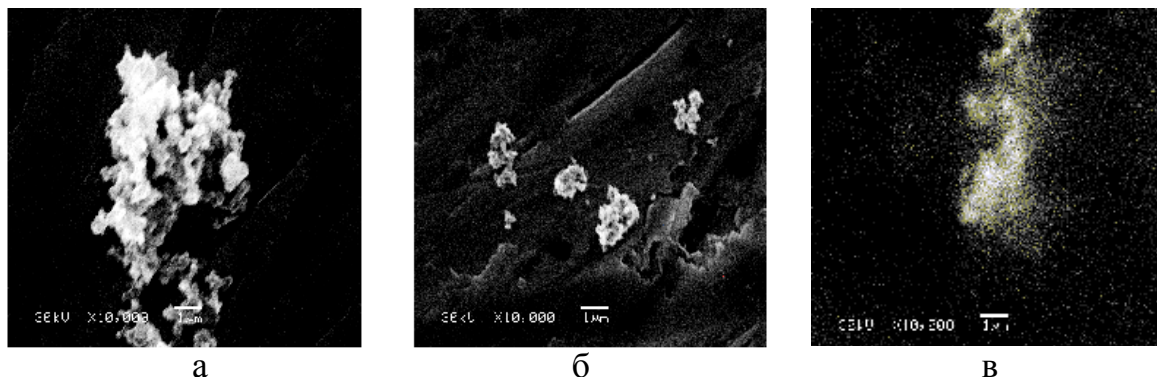


Рис. 2. Микрофотографии диоксида титана, полученные сканирующей электронной микроскопией: исходный TiO_2 (а); дисперсия TiO_2 , обработанная ультразвуком (б); TiO_2 , модифицированный МФДХС с обработкой ультразвуком (в).

вязкости системы в 5 раз, при этом возрастает время оседания частиц диоксида титана в воде. Вероятно, что увеличение вязкости дисперсии происходит за счет разрушения агломератов диоксида титана. Это подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 2, а,б). При сравнении микрофотографий а и б видно исчезновение крупных агломератов. В то же время, согласно данным рентгеноструктурного анализа, размер кристаллитов не изменяется.

Для проведения модификации поверхности диоксида титана хлорсиланами исходную дисперсию диоксида титана в воде высушивали, и полученный порошок прокаливали в сушильном шкафу в течение 2 ч при 150°C . Согласно литературным данным [6], этого достаточно для полного удаления адсорбционного слоя воды, находящегося на поверхности диоксида титана. Это подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 3). На ИК-спектре присутствует только размытый сигнал,

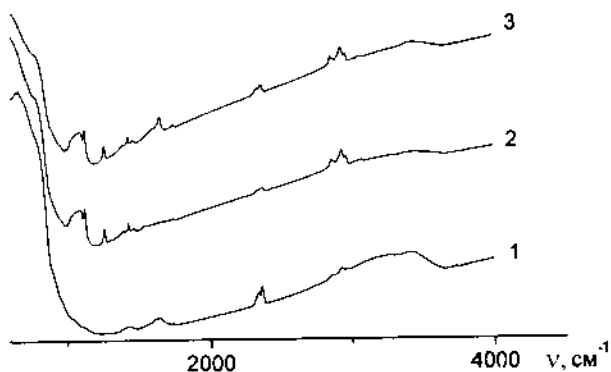


Рис. 3. ИК-спектры диоксида титана: дегидратированный TiO_2 (1); TiO_2 , модифицированный ТМХС (2) и МФДХС (3).

Зависимость массы привитых силанов от условий модификации

Хлорсилан	τ , ч	d , мин	Δm , %
ТМХС	1	—	1.07
ТМХС	2	—	1.29
ТМХС	3	—	1.51
ТМХС	4	—	1.52
МФДХС	3	—	2.43
МФДХС	3	20	2.93
МФДХС	3	40	3.20
МФДХС	3	50	3.21

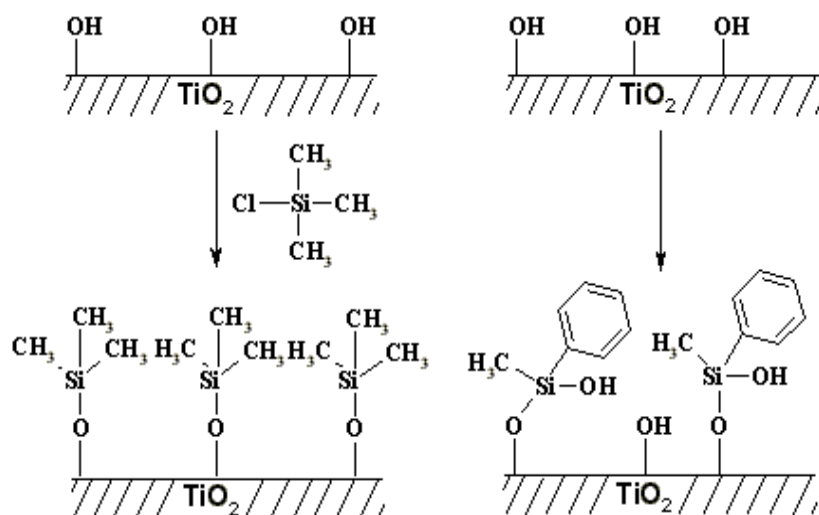
Примечание. τ — время модификации, d — диспергирование.

соответствующий группе Ti-O .

Модификацию поверхности диоксида титана проводили в кипящем толуоле с обратным холодильником в течение 3 ч. Для моделирования процесса взаимодействия ОН-групп диоксида титана с СI-группами силоксанов был выбран триметилхлорсилан. Было установлено, что после 3 ч кипячения в толуоле масса привитого на поверхность триметилхлорсилана перестает увеличиваться. Прирост массы (Δm) отфильтрованного и высушенного до постоянного веса порошка составляет 1.51 % (таблица). На ИК-спектре появляется малоинтенсивный пик 2940 см^{-1} , соответствующий колебаниям CH_3 -группы и 1260 см^{-1} , отвечающий сигналу группировок Ti-O-Si .

Модификацию поверхности хлорсиланами можно представить схемой, приведенной ниже.

Замена триметилхлорсилана на метилфенил-



дихлорсилан приводит к тому, что на ИК-спектре конечного продукта появляется полоса 1600 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям C=C-групп бензольного кольца. При этом прирост массы модифицированного диоксида титана составляет 2.43 %. Предварительная обработка ультразвуком реакционной смеси приводит к росту привитого метилфенилсилана до 3.20 %, что, вероятно, является следствием разрушения конгломератов диоксида титана и соответствующего увеличения удельной поверхности. Прирост массы свя-

зан с тем, что ультразвуком разбиваются агломераты кристаллитов диоксида титана и возрастает удельная поверхность TiO_2 .

Исследование модифицированного диоксида титана сканирующей электронной микроскопией показало, что кристаллиты становятся размытыми, в отличие от четкого изображения исходного диоксида титана (рис. 2, в). Этот эффект, по-видимому, связан с наличием поверхностного слоя за счет привитых на поверхности силоксановых звеньев, который отражает иной характер взаимодействия с электронным пучком и вызывает его дополнительные искажения. Также было обнаружено, что у модифицированного диоксида титана, находящегося в дисперсии, при высушивании практически не меняются размеры агломератов, тогда как чистый анатаз при выделении из дисперсии вновь образует агломераты. Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что модификация поверхности анатаза силоксановыми мономерами позволяет противодействовать агломерации наночастиц диоксида титана.

РЕЗЮМЕ. Проведено модифікацію поверхні нанокристалічного діоксиду титану, одержаного гідротермальним способом хлорсиланами. Виникнення поверхневого шару прищеплених силоксанів доведено методами ІЧ-спектроскопії і скануючої електронної мікроскопії.

SUMMARY. Surface modification of hydrothermal synthesized nanocrystalline titanium dioxide was carried out by chlorosilanes. Formation of siloxane-based surface layer has been confirmed via infrared spectroscopy and scanning electron microscopy analysis.

1. Тертых В.А. // Кремнеземы в медицине и биологии. Сб. научн. тр. под ред. акад. А.А. Чуйко. -1993. -С. 41—51.
2. Басюк В.А. // Кремнеземы в медицине и биологии. Сб. научн. тр. под ред. акад. А.А. Чуйко. -1993. -С. 185—206.
3. Яцюк .С.П., Бреј В.В., Чуйко А.А. // Журн. физ. химии. -1988. -**62**, № 7. -С. 1940—1944.
4. Ikeda S., Abe C., Torimoto T., Ohtani B. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. -2003. -**160**, № 1. -P. 61—67.
5. Коленко Ю.В., Бурухин А.А., Чурагулов Б.Р. // Журн. неорган. химии. -2002. -**47**, № 11. -С. 1755—1762.
6. Nosaka A.Y., Nosaka Y. // Bul. Chem. Soc. Jpn. -2005. -**78**. -P. 1559—1607.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев
Институт ботаники им. Н.Г. Холодного
НАН Украины, Киев

Поступила 03.03.2008,
повторно — 14.07.2010