

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.043

Получение наночастиц оксида титана на поверхности восстановленного оксида графена в сверхкритическом изопропанол

³Грошкова Ю.А., ¹Буслаева Е.Ю., ²Краевский С.В., ¹Губин С.П.

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, <http://www.igic.ras.ru/>
Москва 119090, Российская Федерация

²Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины им. акад. Ю.М. Лопухина, <http://rcrcm.org/>

Москва 119435, Российская Федерация

³НПО "ГРАФЕНИКА", <http://www.akkolab.ru/>

Москва 107143, Российская Федерация

E-mail: JuliaGroshkova@yandex.ru, buslaeva@igic.ras.ru, kraevskii@mail.ru, gubin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 11.03.2023, рецензирована 18.03.2023, принята 25.03.2023

Аннотация: Описан последовательный синтез наночастиц оксида титана модификации анатаз на восстановленном оксиде графена в сверхкритическом изопропанол. При этом восстанавливался лишь оксид графена до восстановленного оксида графена. Разработан также одноступенчатый метод (one-pot) получения наночастиц оксида титана на восстановленном оксиде графена, где сверхкритический изопропанол являлся восстановителем оксида графена и средой проведения реакции. Полученные наноконпозиты исследованы с помощью методов рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой спектроскопии.

Ключевые слова: наночастицы, оксиды титана, анатаз, оксид графена, восстановленный оксид графена

УДК 546.2+546.7+546.05

Благодарности: Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН.

Для цитирования: Грошкова Ю.А., Буслаева Е.Ю., Краевский С.В., Губин С.П. Получение наночастиц оксида титана на поверхности восстановленного оксида графена в сверхкритическом изопропанол. *РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2023, 15(1):43-50. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.043.

Preparation of titanium oxide nanoparticles on the surface of reduced graphene oxide in supercritical isopropanol

Yulia A. Groshkova

Scientific and Production Association "GRAFENIKA", <http://www.akkolab.ru/>
Moscow 107143, Russian Federation

E-mail: JuliaGroshkova@yandex.ru

Elena Yu. Buslaeva, Sergey P. Gubin

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, <http://www.igic.ras.ru/>
Moscow 119090, Russian Federation

E-mail: buslaeva@igic.ras.ru, gubin@igic.ras.ru

Sergey V. Kraevskii

Lopukhin Federal Research and Clinical Center of Physical-Chemical Medicine of Federal Medical-Biological Agency of Russia, <http://rcpcm.org/>

Moscow 119435, Russian Federation

E-mail: kraevskii@mail.ru

Received 11 March 2023, peer-reviewed 18 March 2023, accepted 25 March 2023

Abstract: Sequential synthesis of anatase modification titanium oxide nanoparticles on reduced graphene oxide in supercritical isopropanol is described. In this case, only graphene oxide was reduced to reduced graphene oxide. A one-stage method (one-pot) was also developed for the preparation of titanium oxide nanoparticles on reduced graphene oxide, where supercritical isopropanol was the graphene oxide reducing agent and the reaction medium. The resulting nanocomposites were studied using X-ray phase analysis, transmission electron microscopy, and atomic force spectroscopy methods.

Keywords: nanoparticles, titanium oxides, anatase, graphene oxide, reduced graphene oxide

UDC 546.2+546.7+546.05

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the state task of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS.

For citation: Yulia A. Groshkova, Elena Yu. Buslaeva, Sergey V. Kraevskii, Sergey P. Gubin. Preparation of titanium oxide nanoparticles on the surface of reduced graphene oxide in supercritical isopropanol. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technology*, 2023, 15(1):43-50e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.043.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (44)
 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (45)
 - 2.1. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 (АНАТАЗ) (45)
 - 2.2. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА (45)
 - 2.3. ОСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА (I МЕТОД) (45)
 - 2.4. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА (II МЕТОД ИЛИ МЕТОД ONE-POT) (46)
 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ (46)
 - 3.1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ (46)
 - 3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ПОЛУЧЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ (46)
 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (49)
- ЛИТЕРАТУРА (49)

1. ВВЕДЕНИЕ

Разнообразные углеродные наноматериалы давно и широко используются в различных областях производственной практики и их изучению посвящено большое число исследований. В последние годы особое внимание привлекает графен, представляющий собой двумерный единичный слой углерода, толщиной всего в один sp^2 -углеродный атом. Работы по синтезу соединений графена и исследованию его уникальных физических свойств в мире образуют одно из самых перспективных направлений химии и физики новых неорганических функциональных материалов [1-3].

Конструирование наноматериалов из наночастиц перспективно в силу того, что наночастицы могут быть получены широкого диапазона размеров, разнообразной формы, состава и кристаллического строения.

Они по-разному могут взаимодействовать с окружением. Среди многочисленных функциональных наноматериалов в настоящее время исследователей привлекают внимание композитные соединения на основе графена и наночастиц на его поверхности, в связи с перспективностью таких композитов для применения в катализе, в топливных элементах и других областях [4,5]. Особенно привлекательны для использования оказались нанокompозиты на основе восстановленного оксида графена (ВОГ) и оксида титана (TiO_2). Ряд этих наноматериалов уже успешно используются.

В литературе уже описаны методы получения композитов TiO_2 -ВОГ, в основном это восстановление оксида графена и соединений титана различными методами синтеза [6–8]. Однако выбор методов синтеза как наночастиц диоксида титана, так и ВОГ достаточно случаен. Нередко используются для синтеза оксида титана, как и для получения ВОГ, многоступенчатые методы, токсичные вещества [9]. Работы нацелены на скорейшее получение практического результата.

В настоящей работе разработаны два универсальных, легких метода синтеза наночастиц TiO_2 (полиморфная модификация анатаз) на ВОГ с использованием нетоксичного реагента – сверхкритического изопропанола.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали природный графит (степень чистоты 99.9%, Китай), изопропоксид титана $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (Titan(IV)-isopropylat, 98%), изопропиловый спирт $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}\cdot\text{OCH}_3$, гексан ЧДА, этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{OCH}_3$, ацетон $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\cdot\text{OCH}_3$.

2.1. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 (АНАТАЗ)

Наночастицы оксида титана получали гидролизом изопропаксида титана [10], где 5 мл $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ смешивали с 15 мл

$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и 250 мл деионизированной воды. Тщательно в течение 30 мин перемешивали, затем сушили в печи при 65°C 19 часов, промывали этанолом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и сушили до постоянного веса при 80°C . Полученный порошок повторно промывали $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и сушили в вакуумной печи при 100°C три часа с последующим отжигом при 250°C два часа.

2.2. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Оксид графена (ОГ) получали модифицированным методом Хаммерса [11], путем последовательно окисления кислот природного графита кислотами с последующей промывкой до нейтрального pH и ультразвуковой обработкой (частота – 20.4 кГц, удельная мощность – $0.1\text{--}1 \text{ Вт/см}^3$), в течение 30 мин до получения стабильной дисперсии темно-коричневого цвета с концентрацией $c = 1 \text{ мг/мл}$. Часть дисперсии ОГ сушили до постоянного веса и полученный порошок темно-серого цвета восстанавливали в сверхкритическом изопропиловом спирте, используя автоклав малого объема, изготовленный из сплавов никеля ЭП-943 [12].

2.3. ОСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА (I МЕТОД)

К 0.01 г TiO_2 добавили 0.1 г ОГ и 5.8 мл $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, смесь обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин. Раствор переливали в кварцевый контейнер и помещали в автоклав, который находится в воздушном термостате при 285°C в течение 24 ч для восстановления в сверхкритическом изопропаноле. Полученный осадок черного цвета промывали $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ в соотношении 1:1 несколько раз при помощи центрифуги при 6000 об/мин в течение 10 мин, после этого материал сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Полученные образцы были исследованы физико-химическими методами анализа.

2.4. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА (II МЕТОД ИЛИ МЕТОД ONE-POT)

К 5 мл $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (в 15 мл $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) добавляли порционно ранее подготовленную дисперсию оксида графена, обработанную ультразвуком в течение 20 мин, при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. После чего добавляли 250 мл деионизированной воды, перемешивая 30 мин и высушивали при 65°C 19 часов. Белый порошок помещали в вакуумную печь при 100°C в течение 3 часов, с последующим отжигом при 250°C для получения анатаза на поверхности ВОГ в течение 4 часов. Полученный порошок промывали $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ в соотношении 1:1 при помощи центрифуги при 6000 об/мин в течение 10 мин, после чего материал сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Полученные образцы были исследованы физико-химическими методами анализа.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе были получены наночастицы TiO_2 на поверхности восстановленного оксида графена, при использовании сверхкритического изопропанола, в качестве среды. Выбор растворителя обусловлен тем, что синтез наночастиц оксида титана в нем легко контролируется, воспроизводится и позволяет получать частицы определенных размеров. Кроме того, он препятствует агрегации наночастиц за счет взаимодействия функциональных $-\text{OH}$ -групп с поверхностью наночастиц TiO_2 . Чтобы реализовать идею, было решено осаждать наночастицы TiO_2 на поверхности оксида графена и также восстанавливать полученный образец до ВОГ в сверхкритическом изопропанол (СКИ).

3.1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полученные наноконкомпозиты были исследованы методами порошковой рентгеновской дифракции (Bruker D8

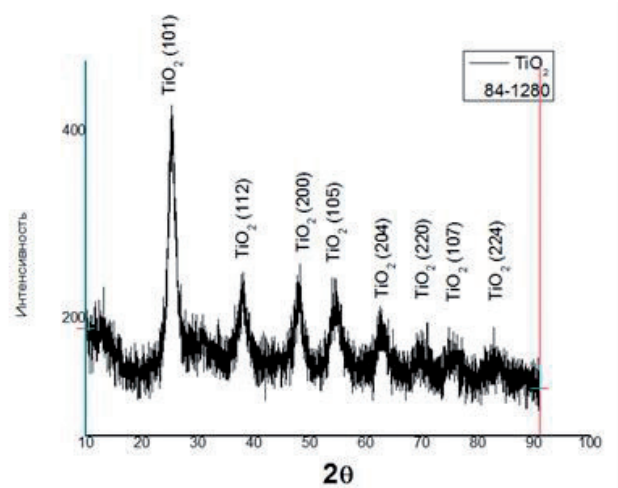


Рис. 1. Рентгенограмма наночастиц TiO_2 (анатаз).

Advance; режим отражения, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, 35 кВ, 30 мА, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (JEOL JEM-2100; при ускоряющем напряжении 100 кВ и 150 кВ, соответственно) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Nanoscope III, Digital Instruments; оснащенного 150 мкм сканером в таппинг и контактном режимах, частота сканирования 1–3 Гц).

3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ПОЛУЧЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ

По полученным данным РФА анализ рентгенограмм доказал, что присутствуют рефлексы, соответствующие фазе TiO_2 –анатаз (JCPDS №84-1280). По формуле Дебая–Шеррера был рассчитан средний размер частиц, который составляет 5–6 нм (Рис. 1).

На микрофотографии образца наночастиц TiO_2 (анатаз), представленной на Рис. 2, отчетливо видно, что частицы имеют близкую к сферической форму,

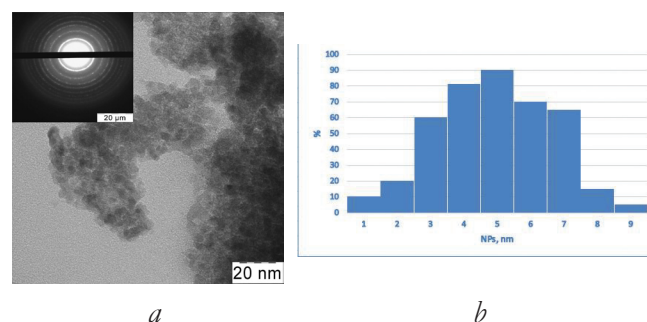


Рис. 2. Микрофотография наночастиц TiO_2 (анатаз) (a); гистограмма распределения наночастиц по размеру (b) (подсчитано более 100 частиц).

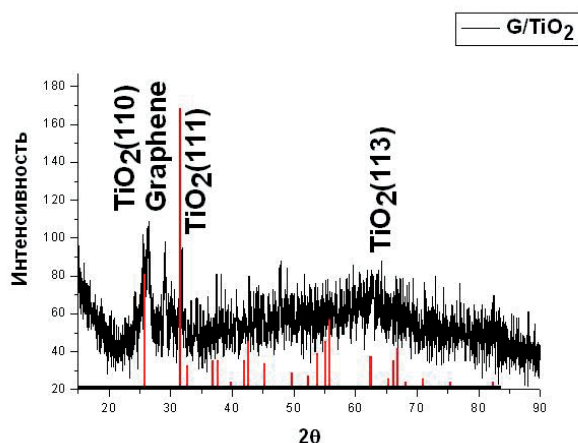


Рис. 3. Рентгенограмма наночастиц TiO_2 (анатаз) на поверхности чешуек ВОГ.

кристаллическая структура является достаточно однородной, а по гистограмме распределения по размерам имеют средний размер ~ 5 нм, в то же время распределение, в целом, является достаточно узким.

Таким образом, были получены наночастицы оксида титана с полиморфной модификацией анатаз со средним размером частиц ~ 5 нм, что совпадает с данными, полученными в результате РФА и ПЭМ.

И метод

После обработки в СКИ рентгенофазовый анализ показал, что в полученных образцах сохраняются рефлексы, соответствующие фазе TiO_2 (№ 84-1750) и появляется рефлекс в области $2\theta = 26^\circ$, соответствующий фазе графена, что свидетельствует о полном восстановлении оксида графена до графена (Рис. 3). Рефлексы, относящиеся к анатазу,

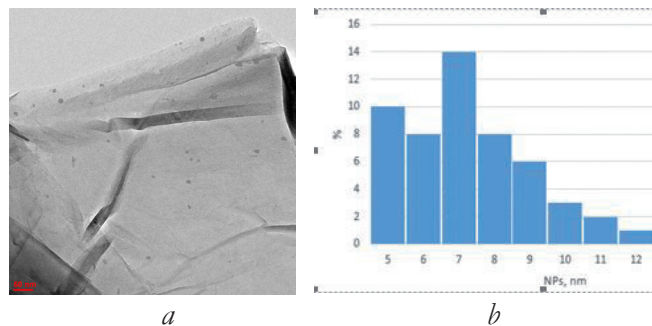


Рис. 4. Микрофотография наночастиц TiO_2 (анатаз) на поверхности чешуек ВОГ (a); гистограмма распределения наночастиц по размеру (b) (подсчитано более 50 чешуек).

на дифрактограмме сильно сузились, что говорит о малых размерах частиц в нанокompозите. Рассчитанный по формуле Дебая-Шеррера размер частиц анатаза составил ~ 8 нм.

Микрофотография образца, полученного нанокompозита TiO_2 на поверхности восстановленного оксида графена представлена на Рис. 4.

Исследование наночастиц оксида титана методом ПЭМ показало, что их кристаллическая структура является достаточно однородной, а форма близка к сферической. Также хорошо видно, что наночастицы иммобилизованы на поверхности восстановленного оксида графена, а не находятся в отдельной фазе. Из гистограммы распределения по размерам, которое является достаточно узким, наночастицы TiO_2 имеют средний размер ~ 7 нм.

На Рис. 5 представлено изображение, полученное АСМ, где наночастицы анатаза находятся на поверхности чешуек ВОГ. Микрофотография подтверждает,

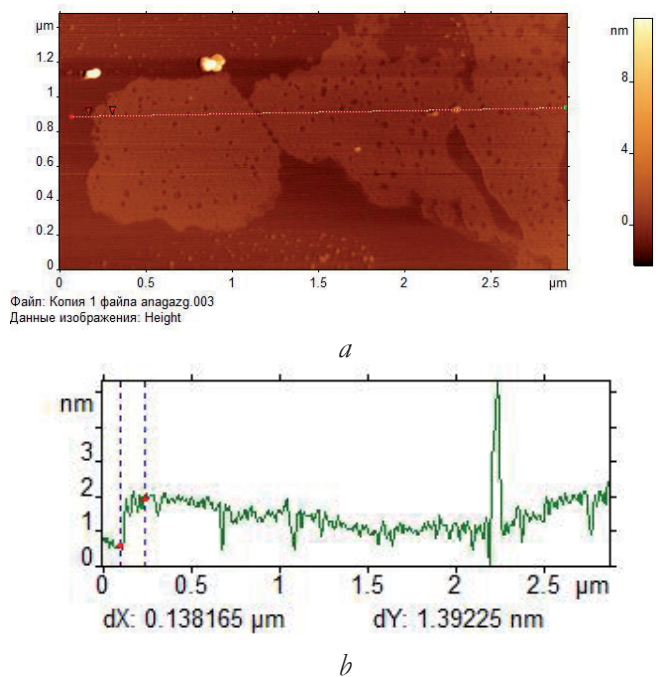


Рис. 5. АСМ-изображение наночастиц TiO_2 (анатаз) на поверхности чешуек ВОГ (a); продольное сечение вдоль линии среза (b).

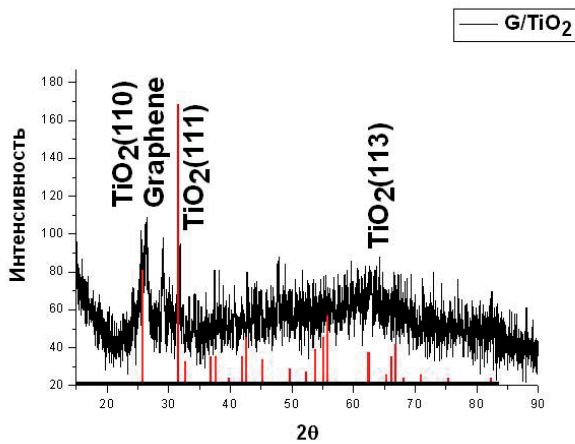
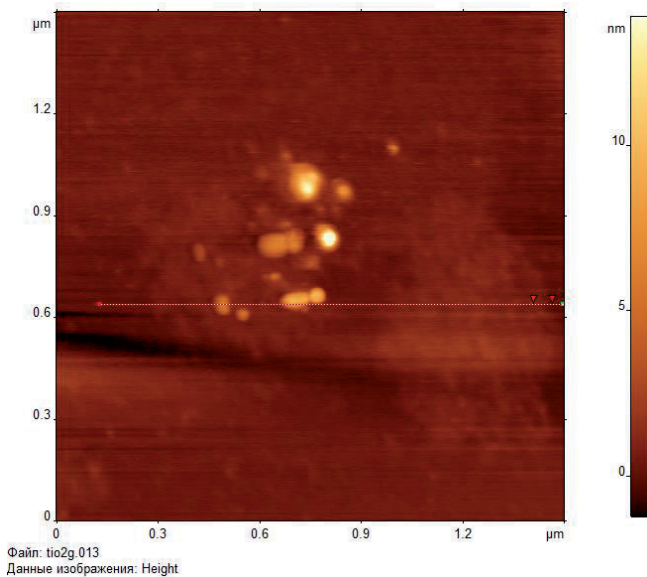


Рис. 6. Рентгенограмма наночастиц TiO_2 (анатаз) на поверхности чешуек ВОГ (метод *one-pot*).

что наночастицы иммобилизованы на поверхности восстановленного оксида графена, толщина чешуек которого



Файл: tio2g_013
Данные изображения: Height

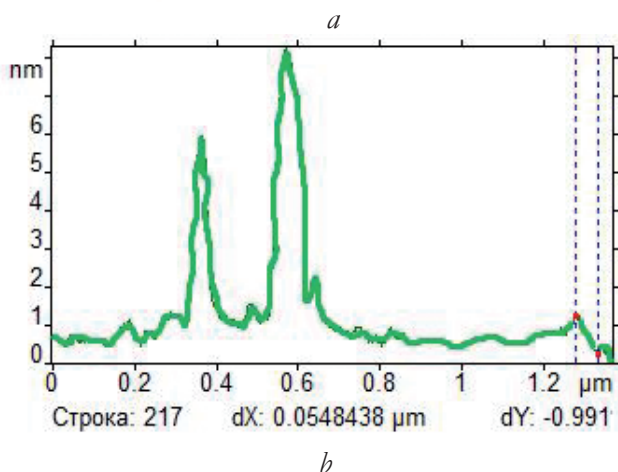


Рис. 7. АСМ-изображение наночастиц TiO_2 (анатаз) на поверхности чешуек ВОГ (метод *one-pot*) (a); продольное сечение вдоль линии среза (b).

составляет ~ 1.5 нм, а высота самих частиц оксида титана ~ 7 нм.

По полученным данным видно, что после восстановления в сверхкритическом изопропанолe, наночастицы оксида титана не восстановились до Ti , что характерно для порошков анатаза, как было показано ранее [13].

II метод или метод *one-pot*

Анализ рентгенограмм полученных нанокмозитов методом *one-pot*, подтверждает присутствие двух фаз: оксида титана модификации анатаз (№ 84-1750) и графена (Рис. 6). Рефлексы анатаза, сильно зашумлены, что свидетельствует о малых размерах частиц оксида титана. Рефлекс в области $2\theta = 26^\circ$ доказывает полное восстановление оксида графена до графена. По формуле Дебая-Шеррера по полуширине пиков был рассчитан средний размер наночастиц, который составил ~ 6 нм.

По результатам АСМ (Рис. 7) видно, что наночастицы оксида титана иммобилизованы на поверхности чешуек ВОГ и находятся на определенном расстоянии друг от друга. Средняя высота наночастиц TiO_2 составляет ~ 8 нм. Толщина чешуек восстановленного оксида графена ~ 0.6 нм, при латеральном размере чешуек ~ 500 нм.

По микрофотографии (Рис. 8) четко видно, что наночастицы оксида титана находятся на определенном расстоянии друг от друга и иммобилизованы на

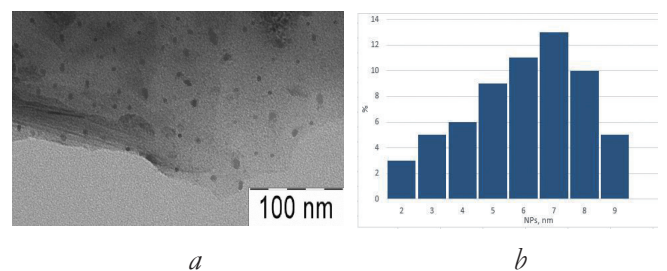


Рис. 8 Микрофотография наночастиц TiO_2 (анатаз) на поверхности чешуек ВОГ (a); гистограмма распределения наночастиц по размеру (b) (подсчитано более 50 чешуек).

поверхности чешуек ВОГ. По гистограмме распределения по размерам частицы оксида титана имеет средний размер, который составляет ~ 7 нм

Методом one-pot был получен наноккомпозит TiO_2 в полиморфной модификации анатаз со средним размером частиц ~ 8 нм на поверхности чешуек восстановленного оксида графена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам РФА, ПЭМ и АСМ размер наночастиц TiO_2 (анатаз) составляет порядка 5-6 нм. После осаждения их на поверхность чешуек графена размер незначительно увеличился до 7 нм. По методу one-pot размер наночастиц оксида титана (анатаз) составил 8 нм. Если сравнивать толщину чешуек графена, то в первом методе она составила 1.5 нм (4-5 слоя). Это больше, чем в одностадийном методе, который составил 0.6 нм (1-2 слоя). По результатам исследования оба метода показывают близкие результаты, но в методе one-pot толщина чешуек составляет 1-2 слоя. Также этот метод имеет преимущество во времени.

Таким образом:

1. Разработаны легкие и удобные методы получения наночастиц анатаза на ВОГ в нетоксичном реагенте – сверхкритическом изопропанол.
2. В результате проделанной работы двумя методами были получены и исследованы наноккомпозиты ВОГ- TiO_2 (анатаз). В основе использованных методов лежит восстановление оксида графена в сверхкритическом изопропанол.
3. Показано, что при использовании заранее приготовленных наночастиц анатаза и оксида графена образуются композиты, содержащие наночастицы на поверхности чешуек ВОГ- TiO_2 (анатаз) – 7 нм.

4. Получены чешуйки ВОГ 3-5 слоев с латеральным размером до 500 нм.
5. Показано, что можно получить те же композиты в одну стадию (метод one-pot) при введении в реакционную смесь соли металла и оксида графена с последующим восстановлением сверхкритическим изопропанол.
6. Сверхкритический изопропанол во всех процессах используется как среда проведения реакций и как восстановитель.
7. Полученные наноккомпозиты исследованы методами РФА, АСМ, ПЭМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грошкова ЮА, Буслаева ЕЮ, Губин СП. Превращение оксида графена в сверхкритических средах. *Известия Академии наук. Сер. хим.*, 2019, 11:2028-2032.
2. Иони ЮВ, Грошкова ЮА, Губин СП, Буслаева ЕЮ. Оксид графена как полимер. *Российский нанотехнологии*, 2020, 15(2):181-187. DOI: 10.1134/S1992722320020119.
3. Грошкова ЮА, Корнилов ДЮ, Ткачев СВ, Губин СП. Влияние ультразвуковой обработки на функциональные группы и латеральный размер чешуек оксида графена. *Российские нанотехнологии*, 2022, 17(3):405-414. DOI: 10.56304/S1992722322030050.
4. Ioni YV, Kraevskii SV, Groshkova YA, Buslaeva EYu. Immobilization of In_2O_3 nanoparticles on the surface of reduced graphene oxide. *Mendeleev Commun.*, 2021, 31(5):718-720. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.09.042.
5. Буслаева ЕЮ, Краевский СВ, Грошкова ЮА, Ткачев СВ, Губин СП. Синтез и исследование наночастиц висмута на графене. *Журнал неорганической химии*, 2020, 65(1):8-15.
6. Ruidiàz-Martinez M, Àlvarez MA, Lòpez-Ramòn MV, Cruz-Quesada G, José Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. Hydrothermal Synthesis of rGO- TiO_2 Composites as

- High-Performance UV Photocatalysts for Ethylparaben Degradation. *Catalysts*, 2020, 10(5):520-575; doi: 10.3390/catal10050520.
7. Shoyiga HO, Martincigh BS, Nyamori VO. Hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide-anatase titania nanocomposites for dual application in organic solar cells. *Int. J. Energy Res.*, 2021, 45:7293-7314; doi: 10.1002/er.6313.
8. Rommozzi E, Zannotti M, Giovannetti R, D'Amato CA, Ferraro S, Minicucci M, Di Cicco RGA. Reduced Graphene Oxide/TiO₂ Nanocomposite: From Synthesis to Characterization for Efficient Visible Light Photocatalytic Applications. *Catalysts*, 2018, 8(12):598; doi: 10.3390/catal8120598.
9. Lambert TN, Chavez CA, Hernandez-Sanchez B, Lu P, Bell NS, Ambrosini A, Friedman T, Boyle TJ, Wheeler DR, Huber DL: Synthesis and characterization of titania-graphene nanocomposites. *J Phys Chem C*, 2009, 113(46):19812-19823.
10. Mahshid S, Askari M, Ghamsari MS. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 189(1-3):296-300. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.01.040.
11. Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80(6):1339-1339; doi: 10.1021/ja01539a017.
12. Ткачев СВ, Буслаева ЕЮ, Наумкин АВ, Котова СА, Лауре ИВ, Губин СП. Графен полученный восстановлением оксида графена. *Неорганические материалы*, 2012, 48(8):909-915.
13. Губин СП, Буслаева ЕЮ. Сверхкритический изопропанол как восстановитель неорганических оксидов. *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*, 2009, 4(4):73-96.

Грошкова Юлия Александровна

с.н.с.

НПО "Графеника"

1/7-8, ул. Пермская, Москва 107143, Россия

E-mail: juliagroshkova@yandex.ru

Буслаева Елена Юрьевна

д.х.н.

ИОНХ им Н.С Курнакова РАН

31, Ленинский просп., Москва 119090, Россия

E-mail: buslaeva@igic.ras.ru

Краевский Сергей Владимирович

к.х.н.

Фед. науч.-клинич. центр физ.-хим.

медицины им. акад. Ю.М. Лопухина

1а, ул. М.Пироговская, Москва 119435, Россия

E-mail: kraevskii@mail.ru

Губин Сергей Павлович

д.х.н., проф., действ. член РАЕН

ИОНХ им Н.С Курнакова РАН

31, Ленинский просп., Москва 119090, Россия

E-mail: gubin@igic.ras.ru