

ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОКОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ ПОЛИТИТАНАТ КАЛИЯ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ МЕТОДОМ ПРОСТОГО СМЕШЕНИЯ

Совершенствование существующих и разработка новых технологий невозможно представить без создания новых функциональных и конструкционных материалов. Одними из таких являются композиты на основе оксидных и углеродных систем.

Углеродные нанотрубки (УНТ) привлекают значительное внимание с момента их открытия из-за их особой структуры, хороших механических и уникальных электронных свойств.

В рамках данной работы планируется создание и исследование композитов на основе УНТ и полититаната калия (ПТК), который легко подвергается процессу модифицирования и комбинирования композиционных материалов с его участием различного состава.

Наиболее простым и доступным методом создания композитов на основе оксидных и углеродных систем считается смешение дисперсий компонентов с последующим выпариванием растворителя и сушкой. В качестве используемых растворителей распространены вода и этиловый спирт.

В связи с этим целью работы является исследование влияния типа растворителя, используемого во время синтеза, на структуру и свойства нанокompозитов в системе полититанат калия-углеродные нанотрубки.

Исходными реагентами для получения нанокompозитов являются: полититаната калия, синтезированный в гидроксидно-солевом расплаве по методике [1], углеродные нанотрубки производства ООО «НаноТехЦентр», дистиллированная вода (ГОСТ Р 58144-2018) и этиловый спирт (ГОСТ Р 55878-2013).

Методика синтеза нанокompозитов в системе полититанат калия-углеродные нанотрубки включает следующие этапы: диспергирование ПТК и УНТ в соответствующем растворителе с использованием ультразвуковой обработки при мощности 50 Вт в течение 5 минут, смешение полученных дисперсий и дополнительная УЗ обработка при той же мощности в течение 5 минут. Выпаривание растворителя при постоянном перемешивании на магнитной мешалке ES-6120 с после-

дующей температурной обработкой при температуре 105 °С в течение 1 часа в сушильном шкафу SNOL 67/350. Полученные композиты характеризуются соотношением ПТК:УНТ = 5:1.

Композиционные материалы исследованы в сравнении с прекурсорами методами РФА, ИК-спектроскопии и СЭМ.

На рисунке 1 приведены рентгеновские дифрактограммы прекурсоров и синтезированных композиционных материалов.

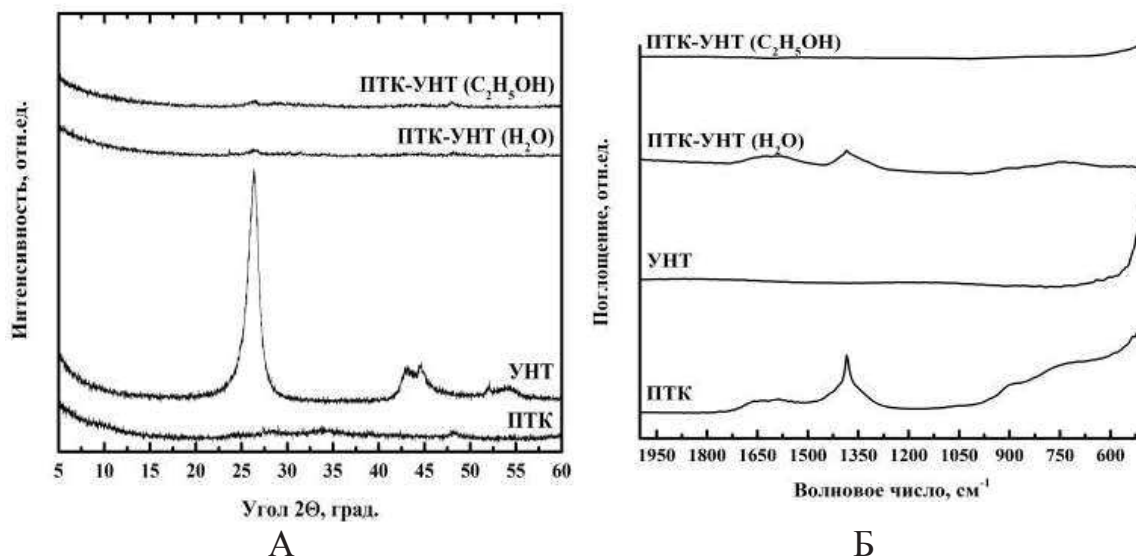


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы (А) и ИК-спектры поглощения (Б) прекурсоров и композитов на их основе с использованием различных растворителей

На дифрактограмме ПТК наблюдается характеристический рефлекс при $2\theta \sim 48^\circ$. УНТ характеризуются основным наиболее интенсивным рефлексом при $2\theta \sim 26^\circ$ и двумя рефлексами меньшей интенсивности в районе $42-45^\circ$ и $52-55^\circ$. На дифрактограммах нанокompозитов, независимо от используемого растворителя во время синтеза, обнаруживаются пики, относящиеся к фазам обоих прекурсоров.

На ИК-спектре поглощения полтитаната калия отмечается наличие полос поглощения, связанных с колебаниями физически адсорбированной воды ($\sim 1650 \text{ см}^{-1}$), Ti-OH ($\sim 1400 \text{ см}^{-1}$) и Ti-O-Ti ($\sim 500 \text{ см}^{-1}$) связей. ИК-спектр углеродных нанотрубок содержит одну явную полосу, ответственную за колебания C-O-C связей. Пики, ответственные за колебания связей, характерных для структуры ПТК, сохраняются на ИК-спектре композита, полученного с использованием воды, и пропадают на спектре композита, синтезированного в спирте, что может свидетельствовать о разрыве связей в функциональных группах ПТК при образовании композиционного материала с УНТ.

Получены электронные микрофотографии полтитаната калия, углеродных нанотрубок и нанокомпозитов, представленные на рисунке 2.

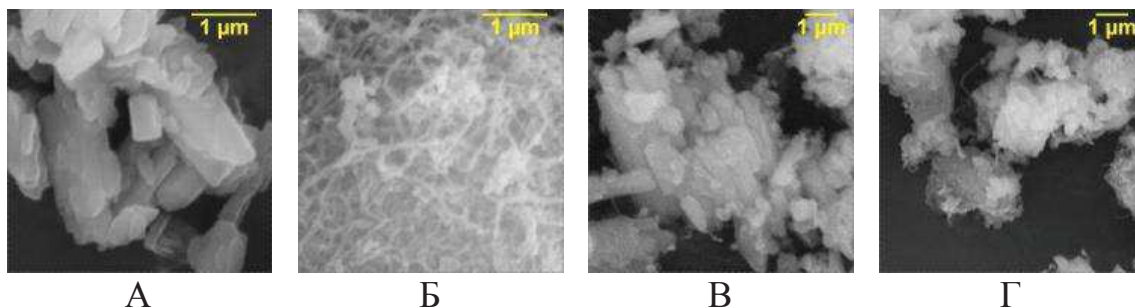


Рисунок 2 – Сканирующие электронные микрофотографии прекурсоров: ПТК (А) и УНТ (Б), а также композитов на их основе с использованием различных растворителей: вода (В) и этиловый спирт (Г)

Видно, что ПТК характеризуется плоскими чешуйчатыми частицами с размерами менее 1 мкм, образующими слоистые агрегаты до 10 мкм. Углеродные нанотрубки имеют типичную морфологию нанонитей, переплетающихся между собой. На СЭМ нанокompозитов, полученных в этиловом спирте, четко наблюдаются частицы ПТК, окруженные нитями УНТ, что не обнаруживается на рисунке 2В. Следовательно, взаимодействие прекурсоров в воде происходит менее эффективно.

На примере фотодегradации органического красителя метилового фиолетового с исходной концентрацией 10 мг/л исследована фотокаталитическая активность композиционных материалов. Первые полчаса система фотокатализатор-краситель выдержана в темноте для установления сорбционного равновесия; последующее время подвержена облучению с использованием фотореактора, моделирующего солнечный спектр. Кинетика фотодегradации метилового фиолетового в присутствии синтезированных материалов представлена на рисунке 3.

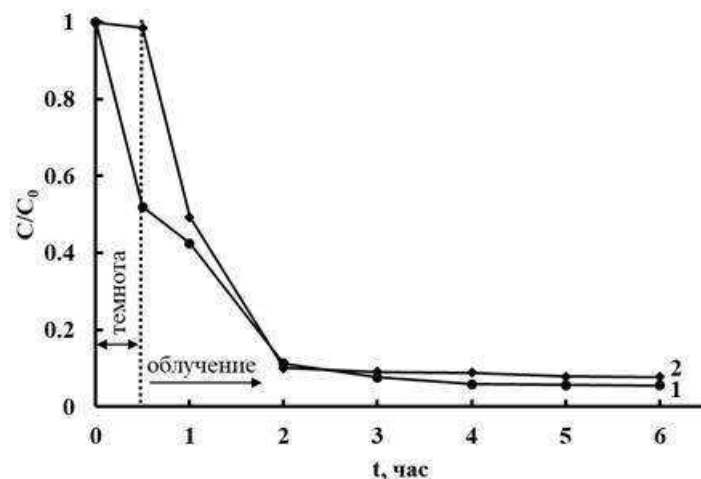


Рисунок 3 – Кинетика удаления метилового фиолетового в присутствии нанокмполитов ПТК-УНТ, полученных в дистиллированной воде (1) и этиловом спирте (2)

Необходимо отметить, что количество красителя, удаленное из раствора за счет процесса сорбции в первые полчаса взаимодействия, композитом, синтезированным в воде, выше по сравнению с аналогичным композитом, полученным в этиловом спирте, что можно объяснить высокой сорбционной способностью отдельных прекурсоров, которые присутствуют в образце согласно данным ИК и СЭМ. Композит ПТК-УНТ, во время синтеза которого применен этиловый спирт, напротив, характеризуются высокой скоростью фотодеградации, что установлено по резко снижающейся концентрации красителя после начала облучения. Данный факт предположительно можно объяснить более эффективным разделением фотоиндуцированных электронно-дырочных пар за счет лучшего контакта ПТК и УНТ. В итоге, эффективность обоих полученных нанокмполитов оценивается в ~95%, в первом случае, вероятно, благодаря высокой сорбционной способности, (ПТК-УНТ(H₂O)) во втором – фотоактивности (ПТК-УНТ(C₂H₅OH)).

Таким образом, показано, что нанокмполиты ПТК-УНТ, синтезированные как в воде, так и в этиловом спирте, характеризуются высокой эффективностью удаления метилового фиолетового из водного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO₂ with molten mixtures of KNO₃ and KOH / A.V. Gorokhovskiy et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – V. 24, № 13. – P. 3541-3546.