ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 7, с. 1045–1049

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546:824

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО ВАНАДИЕМ, ЦИРКОНИЕМ, ГАФНИЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2023 г. Е. И. Костылева[a,*], А. Н. Новиков[a], Т. А. Ильина[a], Н. А. Дедов[a], И. А. Щукина[a]

[a] *Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия*

**e-mail: ike08@mail.ru*

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.
После доработки 02.02.2023 г.
Принята к публикации 06.02.2023 г.

Синтезированы наночастицы диоксида титана и диоксида кремния реакцией гидролитической поликонденсации тетрабутоксититана и тетраэтоксисилана в ультразвуковом поле. Изучена фотокаталитическая активность полученных материалов при воздействии ультрафиолетового облучения на примере реакции фотодеструкции органического красителя родамина Ж. Проведена модификация смеси диоксидов титана и кремния соединениями ванадия(V), циркония(IV), гафния(IV), которая приводит к смещению фотокаталитической активности в видимую область спектра.

Ключевые слова: диоксид титана, диоксид кремния, фотокатализ, органические загрязнители

DOI: 10.31857/S0044453723070130, **EDN:** SKWBLE

Материалы, на основе наночастиц диоксида титана и диоксида кремния находят широкое применение в качестве фотокатализаторов разложения органических и неорганических отходов, дезактивации вирусов, бактерий. Основным механизмом фотокатализа диоксида титана является образование активных форм кислорода на его поверхности, которые способны разлагать органические соединения до CO_2 и H_2O. На практике эти свойства TiO_2 используются при создании систем очистки воды, воздуха, для получения защитных покрытий на различных поверхностях. Но во всех перечисленных способах применения используется ультрафиолетовое (УФ) облучение, так как TiO_2 обладает фотокаталитической активностью (ФКА) в диапазоне электромагнитного излучения с $\lambda \leq 400$ нм [1–3].

В настоящее время актуальным направлением научных исследований является модификация TiO_2 полупроводниковыми элементами, уменьшающими ширину запрещенной зоны TiO_2 (3.2 эВ) и позволяющими работать с данными материалами в видимом диапазоне светового потока ($\lambda >$ > 400 нм). Одним из способов повышения эффективности фотоиндуцированного разложения органических загрязнителей частицами TiO_2 является его легирование соединениями переходных металлов [3–6]. Научный интерес к таким процессам обусловлен решением проблем энергосбережения.

Основными параметрами, влияющими на свойства фотокаталитических систем, являются размеры частиц, химический состав поверхностного слоя, способ получения и структура TiO_2 [3, 7]. Синтез наноразмерных частиц диоксида титана позволяет снизить степень рекомбинации зарядов и увеличить активную площадь поверхности фотокатализатора [7].

В ряде работ показано, что увеличение ФКА диоксида титана при УФ-облучении достигается за счет добавления SiO_2. Создание композитной матрицы TiO_2/SiO_2 приводит к повышению удельной поверхности, пористости и ФКА [7, 8].

В данной работе изучены способы совместного получения наночастиц диоксида титана и диоксида кремния гидролитической поликонденсацией тетрабутоксититана (ТБТ) и тетраэтоксисилана (ТЭОС) и их модификация соединениями ванадия(V), циркония(IV), гафния(IV), для достижения ФКА в видимой области спектра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе [9] нами были представлены результаты исследований частиц SiO_2 и TiO_2, синтезированных гидролитической поликонденсацией ТБТ и ТЭОС в ультразвуковом (УЗ)-поле. Выявлено, что предложенная методика позволяет по-

лучать наноразмерные частицы диаметром SiO_2 – 10–50 нм, TiO_2 – 50–150 нм с узким распределением частиц по размерам (РЧР). Выделенные SiO_2 и TiO_2 представляют собой аэрогели с высокой удельной поверхностью. Поэтому перспективным продолжением работы является исследование процесса гидролитической поликонденсации ТЭОС и ТБТ в ультразвуковом поле с целью получения системы TiO_2/SiO_2 и изучение ее в качестве катализатора разложения органических загрязнений под действием УФ- и видимого излучения.

Фотокаталитические системы на основе TiO_2 и SiO_2 получали реакцией гидролитической поликонденсации ТБТ и ТЭОС в УЗ-поле с частотой 22 кГц. Процесс проводили на лабораторной ультразвуковой установке И100-6/1 (Россия) в течение 10 мин в водно-спиртовой среде в присутствии аммиака, как катализатора процесса. Синтез осуществляли при таких концентрациях реагентов, чтобы соотношение TiO_2/SiO_2 в готовом продукте составляло от 3 : 1 до 1 : 1. Продукты реакции центрифугировали и высушивали при температуре 250°C.

Для модификации композиций TiO_2/SiO_2 в водные растворы метаванадата аммония(V), оксохлорида циркония(IV), оксонитрата гафния(IV) вводили смесь синтезированных TiO_2/SiO_2 (в соотношении 1 г на 20 мл 0.01 М раствора соответствующей соли), суспензию диспергировали в УЗ-поле в течение 10 мин, центрифугировали, высушивали при температуре 100°C и отжигали в муфельной печи в течение 2 ч при температуре 300°C. Синтезированные частицы были изучены методами лазерной дифракции, ИК-спектроскопии, синхронного дифференциально-термического и термогравиметрического анализа (ТГ-ДТА).

РЧР изучали с помощью лазерного анализатора Wintrac 3000 Wet, Dry (Россия). Съемка проводилась в “жидкостном” режиме, что позволяет определять размер частиц в диапазоне 0.01–2000 мкм с погрешностью <1%. Режим представления результатов – в виде гистограммы распределения, ее интерполяции логарифмически-нормальным распределением и распределением Розена–Рамлера. Регистрацию спектров поглощения исследуемых соединений проводили на ИК-Фурье-спектрометре марки ФСМ-1201, в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$. Образцы для анализа изготавливали таблетированием навески в KBr. Синтезированные материалы изучали методом ТГ-ДТА на термоаналитическом дериватографе Perkin Elmer Pyris. Навеску образца помещали в платиновый тигель и нагревали в динамической воздушной среде (скорость продувки 20–30 мл/мин) до 700°C со скоростью 5 К/мин.

Для оценки ФКА исходных частиц TiO_2/SiO_2 и композиций, легированных *d*-элементами, применяли, широко используемый на практике метод фотокаталитического окисления органического красителя родамина-Ж [2]. Раствор подвергали ультрафиолетовому облучению ($\lambda \le 400$ нм) и облучению в видимом диапазоне ($\lambda > 400$ нм) в течение 120 мин, при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. В качестве источника УФ-излучения использовали УФ-лампу мощностью 60 Вт. Облучение в видимом диапазоне осуществляли с помощью лампы накаливания (60 Вт). Отбор пробы осветленного раствора и определение его относительной оптической плотности (D) осуществляли с интервалом в 15 мин. Исследования проводили при помощи фотоэлектроколориметра КФК-2 в кюветах шириной 2 см при длине волны 540 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гидролитическая поликонденсация ТЭОС и ТБТ в водно-спиртовой среде в присутствии щелочного катализатора протекает в несколько этапов, из которых основными являются – образование олигомерных линейных и циклических этоксисилоксанов и бутоксититаноксанов, которые в дальнейшем образуют сшитые полимерные оксиды с функциональными гидроксильными и алкокси-группами, что подтверждено данными ИК-спектроскопии [9].

При изучении синтезированных полимерных систем TiO_2/SiO_2 (соотношение 3 : 1) методом ТГ-ДТА (рис. 1) выявлено, что на кривой ДТА при температуре 150°C наблюдается эндотермический пик, соответствующий конденсационным процессам по гидроксильным группам, при этом потери массы (Δm) составляют 20%. При температурах выше 250–300°C присутствует эндоэффект, соответствующий процессам термоокислительной деструкции остаточных алкокси-групп, Δm = 24%. Экзоэффект в интервале 480–500°C соответствует кристаллизационным превращениям анатазной формы TiO_2. На основании полученных данных был выбран температурный режим обработки образцов для дальнейших исследований – 300°C в течение 2 ч. Дальнейшее повышение температуры приводит к дегидратации, формированию и укрупнению кристаллов, переходу анатаза в рутил, что отрицательно сказывается на ФКА [6, 10].

На ИК-спектрах полимерных систем TiO_2/SiO_2 (соотношение 3 : 1) (рис. 2) наблюдаются полосы поглощения в областях 3700 и 1620 $см^{-1}$, обуславливающие наличие остаточных гидрок-

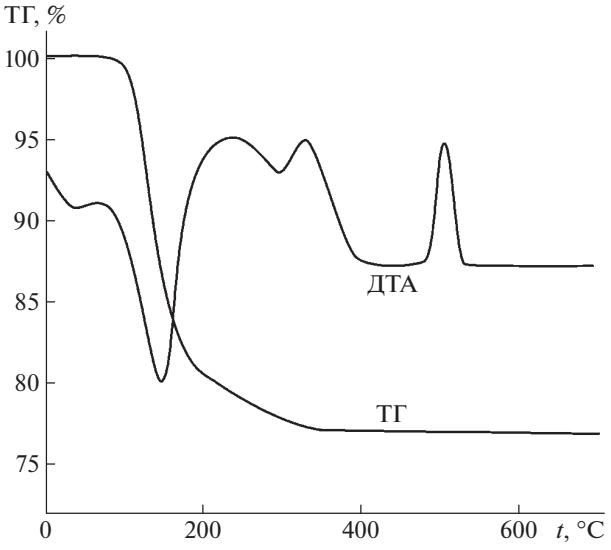


Рис. 1. Данные ТГ-ДТА-анализа TiO_2/SiO_2 (3 : 1).

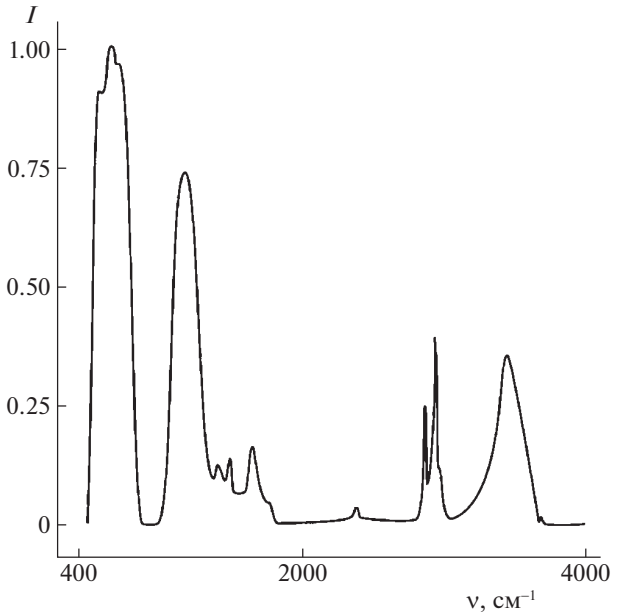


Рис. 2. Данные ИК-спектроскопии TiO_2/SiO_2 (3 : 1).

сильных групп на поверхности, которые оказывают существенное влияние на ФКА. Механизм действия ОН-групп заключается в захвате фотоиндуцированных дырок с последующим образованием гидроксильных радикалов с высокой окислительной способностью [3].

На рис. 3 (а,б) представлены РЧР синтезированной системы TiO_2/SiO_2 и легированной соединениями гафния соответственно. По оси абсцисс отложены значения размеров частиц в логарифмическом масштабе, по левой оси ординат процент распределения по Розину–Рамлеру (Q, %), по правой оси ординат – проценты объемного распределения (ΔQ_v, %), соответствующие гистограмме. При анализе полученных данных выявлено, что размеры TiO_2/SiO_2 составляют 0.7–0.15 мкм, что хорошо согласуется с данными РЧР для отдельно синтезированных частиц TiO_2 и SiO_2 [9]. Средний размер легированных частиц несколько уменьшается и преобладает фракция 0.05–0.07 мкм.

На рис. 4 представлена зависимость относительной оптической плотности (D) красителя от времени облучения в УФ-диапазоне ($\lambda \le 400$ нм) в присутствии катализаторов с различным соотношением TiO_2/SiO_2. По сравнению с исходным TiO_2 небольшие добавки SiO_2 (TiO_2/SiO_2 (3 : 1)) приводят к уменьшению оптической плотности родамина Ж, что соответствует уменьшению концентрации красителя с 1.8×10^{-3} моль/л до $0.6 \times \times 10^{-3}$ моль/л. По данным [3, 10], введение SiO_2 повышает термостабильность TiO_2, что предотвращает фазовые переходы диоксида титана из анатаза в рутил и существенную потерю ФКА. Однако, при дальнейшем увеличении содержания SiO_2 (TiO_2/SiO_2 (2 : 1; 1 : 1)) ФКА значительно уменьшается. В работе [8] это объясняется ростом степени внедрения титана в матрицу аморфного силикагеля, что снижает способность TiO_2 обра-

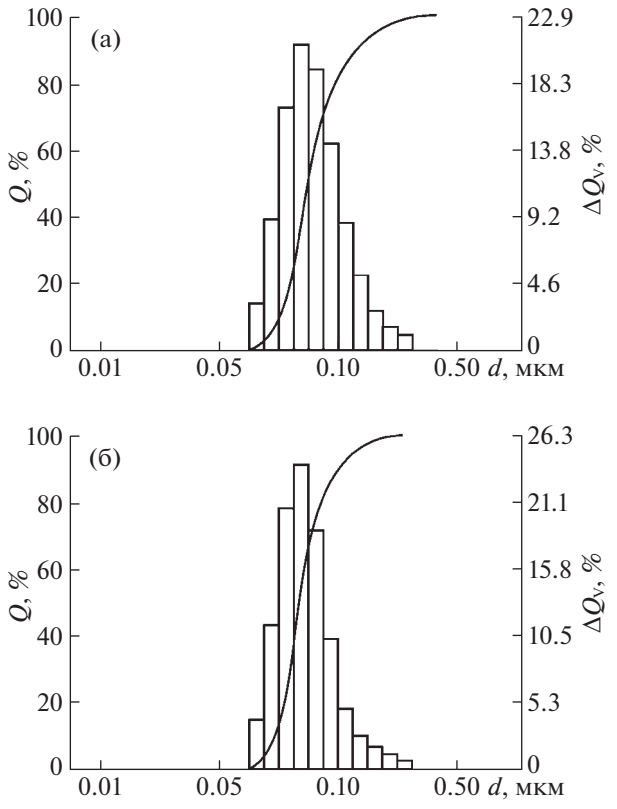


Рис. 3. РЧР: а – TiO_2/SiO_2 (3 : 1), б – TiO_2/SiO_2–Hf.

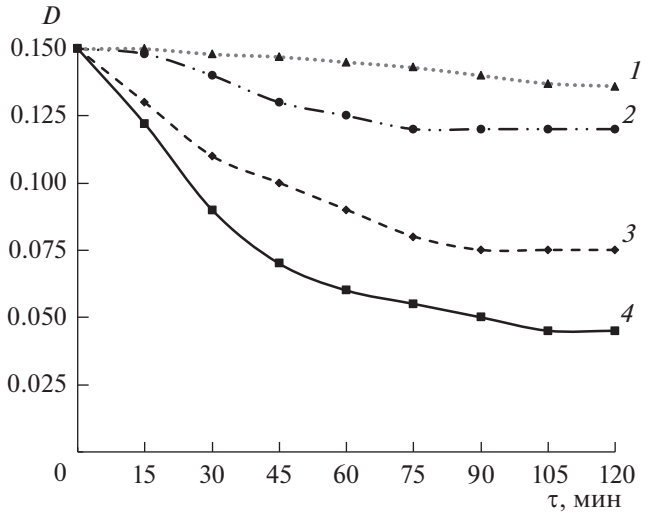


Рис. 4. Зависимости относительной оптической плотности красителя от времени облучения в УФ-диапазоне в присутствии фотокатализатора: *1* – TiO_2/SiO_2 (1 : 1), *2* – TiO_2/SiO_2 (2 : 1), *3* – TiO_2, *4* – TiO_2/SiO_2 (3 : 1).

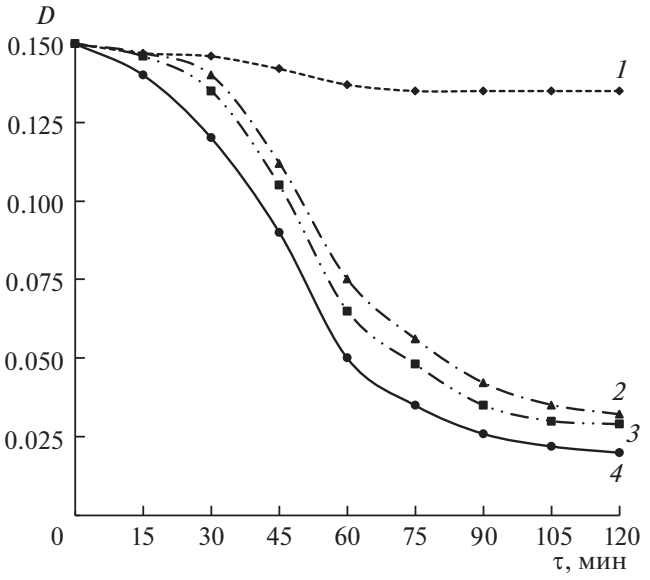


Рис. 5. Зависимости относительной оптической плотности красителя от времени облучения в видимом диапазоне в присутствии фотокатализатора: *1* – TiO_2/SiO_2, *2* – TiO_2/SiO_2–Zr, *3* – TiO_2/SiO_2–V, *4* – TiO_2/SiO_2–Hf.

зовывать пары “электрон–дырка”, ответственные за формирование окислителей и деструкцию органического субстрата. В связи с этим для дальнейших исследований в видимой области спектра был выбран образец с соотношением TiO_2/SiO_2 (3 : 1).

На рис. 5 представлена зависимость относительной оптической плотности (D) красителя от времени облучения в видимом диапазоне ($\lambda > 400$ нм) в присутствии легированных катализаторов. Как следует из данных рис. 3, в течение первых 70 минут воздействия светового потока наблюдается значительное снижение оптической плотности, свидетельствующее о фотокаталитической активности легированных частиц при $\lambda > 400$ нм. Это объясняется тем, что модификация поливалентными металлами уменьшает ширину запрещенной зоны TiO_2 и сдвигает ФКА в область видимого электромагнитного излучения. При этом концентрация родамина Ж изменяется с 1.8×10^{-3} до 0.3×10^{-3} моль/л. Немодифицированный состав TiO_2/SiO_2 в данном диапазоне облучения практически не проявляет окислительных свойств, а в ряду синтезированных легированных фотокатализаторов фотокаталитическая активность увеличивается в последовательности: TiO_2/SiO_2–Hf > TiO_2/SiO_2–V > TiO_2/SiO–Zr.

Таким образом, разработана методика синтеза наноразмерных частиц диоксидов титана и кремния реакцией гидролитической поликонденсации тетрабутоксититана и тетраэтоксисилана в УЗ-поле. Установлено, что образец состава TiO_2/SiO_2 (3 : 1) обладает наибольшей фотокаталитической активностью при УФ-облучении. Модификация полученных составов поливалентными металлами с высокими степенями окисления (V, Zr, Hf) позволяет получать материалы с фотокаталитической активностью в видимой области спектра.

Основная часть работ выполнена при финансовой поддержке гранта правительства Тульской области в сфере науки и техники. Постановление № 433 от 05.07.2022 г. Изучение размеров частиц выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории “Лаборатория ионных материалов” (ЛИМ), проект № FSSM-2021-0014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hashimoto K., Irie H., Fujishima A.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2005. V. 44. № 12. P. 8269.

2. *Тихонов В.А., Лановецкий С.В., Ткачева В.Э.* // Вестн. технологического университета. 2016. Т. 19. № 9. С. 148.

3. *Исаев А.Б., Гасанова Ф.Г., Шабанов Н.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 10. С. 1613. https://doi.org/10.7868/S0044453714100173

4. *Логачева В.А., Лукин А.Н., Афонин Н.Н. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126. № 6. С. 751–757. https://doi.org/10.21883/OS.2019.06.47769.32

5. *Лебедев В.А., Судьин В.В., Козлов Д.А. и др.* // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 1–2. С. 27. https://doi.org/10.1134/S1995078016010092
6. *Седнева Т.А., Локшин Э.П., Калинников В.Т. и др.* // Докл. академии наук. 2012. Т. 443. № 2. С. 195.
7. *Морозов А.Н.* Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана: Дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. М.: Российский химико-технологический ун-т имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева), 2014. 159 с.
8. *Авдин В.В., Буланова А.В., Асильбекова А.А. и др.* // Вестн. ЮУрГУ. Сер."Химия". 2020. Т. 12. № 3. С. 98–107. https://doi.org/10.14529/chem200305
9. *Костылева Е.И., Новиков А.Н.* // Южно-Сибирский научный вестник. 2021. № 6. С. 30–34. https://doi.org/10.25699/SSSB.2021.40.6.036
10. *Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Пустовая Л.Е.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 10. С. 65–71. https://doi.org/10.1134/S0207401X18100035