НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 7, с. 762–773

УДК 546:824-732-541.145

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ВИДИМОМ СВЕТЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2020 г. М. Л. Беликов[1], *, Т. А. Седнева[1], **, Э. П. Локшин[1]

[1]*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ Кольский научный центр Российской академии наук, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия*

**e-mail: m.belikov@ksc.ru*

***e-mail: t.sedneva@ksc.ru*

Поступила в редакцию 08.07.2019 г.
После доработки 10.12.2019 г.
Принята к публикации 23.01.2020 г.

Синтезированы композиты на основе TiO_2, модифицированного иновалентными катионами W^{6+}, Co^{3+}, Cu^{2+} и Fe^{3+} в диапазоне 5–30 мас. %, нестехиометричность которого увеличена повышенной генерацией катионов Ti^{3+} прокаливанием в вакууме при температурах от 500 до 800°C. В реакциях деградации красителей в видимом свете подтверждена их более высокая фотокаталитическая активность (ФКА) относительно аналогичных образцов, прокаленных на воздухе. Показана сложная зависимость ФКА синтезированных композитов от состава и структуры. Максимальную ФКА, значительно превышающую ФКА TiO_2 аналогичного генезиса и промышленного TiO_2 фирмы Degussa (P-25), относительно ферроина и метиленового синего демонстрируют оптимальные составы W- и Cu-модифицированных образцов, а анилина – Co- и Fe-модифицированных.

Ключевые слова: диоксид титана, W-, Cu-, Co- и Fe-модифицирование, фотокаталитическая активность

DOI: 10.31857/S0002337X20060020

ВВЕДЕНИЕ

Эффективное использование солнечной энергии в фотокаталитических процессах разрушения органических загрязнений известным фотокатализатором (ФК) TiO_2 связано с необходимостью повышения его фотокаталитической активности (ФКА) в видимой области за счет создания на его основе оксидных композитов с шириной запрещенной зоны (E_g) менее 3.1 эВ, характерной для чистого TiO_2. В связи с этим разработка методов модифицирования TiO_2 с целью уменьшения E_g и увеличения спектральной восприимчивости в области $\lambda > 400$ нм представляет практический интерес [1–3].

Модифицирование низкими концентрациями катионов иновалентных примесей [4, 5] способствует расширению спектрального диапазона фотовосприимчивости диоксида титана, что определяется образованием модифицирующими катионами дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне диоксида титана и, как следствие, повышением его ФКА.

Ранее была показана высокая адсорбционная способность и ФКА нанокомпозитов, полученных при введении в TiO_2 модифицирующих катионов, в частности, Fe, Nb, W, оксиды которых имеют E_g, меньшую, чем TiO_2 [6]. Показано, что высокой адсорбционной способностью и ФКА обладают образцы, модифицированные иновалентными катионами в повышенном диапазоне концентраций (от 5 до 30%), прокаленные при температурах 500–800°C с законченным фазообразованием и с высокой удельной поверхностью.

Создание дополнительных уровней энергии в запрещенной зоне возможно не только введением в материал примесей, но и созданием вакансий в кристаллической решетке. Наиболее простым способом их создания в оксидных материалах является термообработка в вакууме. В ряде работ указывается на увеличение ФКА TiO_2 при его термической обработке в восстановительной или нейтральной атмосфере. Так, при восстановлении TiO_2 водородом при температуре 500–600°C [3, 7] существенно повышалась ФКА материала в реакции фотодеградации сульфосалициловой кислоты и/или фенола в водной суспензии.

Таблица 1. ФКА диоксида титана и его Co-модифицированных образцов по ферроину в зависимости от термообработки в вакууме или на воздухе

Образец	*E*, %	
	воздух	вакуум
600-TiO_2	2.2	5.6
500-Co-20	15.3	71.1
500-Co-30	14.7	58.8
600-Co-20	17.7	43.8

Этот факт объяснили образованием в решетке TiO_2 ионов Ti^{3+}, служащих донорами электронов. При этом сообщается о сохранении устойчивости полученных материалов на воздухе в течение длительного времени. В работах [8–11] показано, что TiO_2, обработанный в нейтральной или восстановительной атмосфере, проявлял повышенную ФКА, связанную с увеличением степени его восстановления – т.е. появлением нестехиометрических форм TiO_{2-x}, содержащих Ti^{3+}.

Сопоставление полученных данных с данными по электропроводности TiO_2 показало, что активаторами являются ионы, увеличивающие в нем концентрацию свободных электронов [12]. Можно предположить, что и увеличение фотоактивности вызвано облегчением электронных переходов: ФК–краситель в местах, где закреплены ионы активатора – активных центрах [8].

Представлялось целесообразным подвергнуть термообработке в вакууме некоторые из ранее синтезированных образцов диоксида титана, модифицированных иновалентными металлами, для получения композитов, содержащих не только фазы анатаза, рутила, оксидов модифицирующих металлов, но и активные центры, в т. ч. катионы Ti^{3+}, для усиления ФКА.

Цель работы – изучение особенностей формирования оксидных композитов в системе Ti–O–M^{n+} при изменении содержания модифицирующего катиона – M^{n+} (W^{6+}, Co^{3+}, Cu^{2+} или Fe^{3+}) и температуры термообработки в вакууме, направленное на создание более эффективных ФК, активных в видимом свете.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционные материалы получали в процессе совместного щелочного гидролиза $TiCl_4$ и солей модифицирующих металлов квалификации “х. ч.” (W^{6+}, Co^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}), аналогично разработанным методикам [13–16]. Полученный осадок промывали большим количеством воды (Т : Ж = 1 : 100), сушили и подвергали термообработке в вакууме. При варьировании в продуктах синтеза концентрации модифицирующего металла в интервале 5–30 мас. % и температуры их термообработки в вакууме при 500–800°C получены полифазные оксикомпозиты, охарактеризованные методами химического анализа, РФА (дифрактометр ДРОН-3, излучение CuK_α) и БЭТ по азоту (FlowSorb II 2300; TriStar 3020 V1. 03). ФКА образцов оценивали фотоколориметрически (спектрофотометр СФ-56) по степени обесцвечивания растворов (*E*, %), содержащих по 50–100 мг/л красителя: красного ферроина $(C_{12}H_8N_2)_3 \cdot FeSO_4$, метиленового синего (**МС**) $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ или зеленого анилина $C_6H_5NH_2$, при облучении суспензий видимом светом ($\lambda > 400$ нм). Суспензии для фотоколориметрических измерений разделяли центрифугированием, поскольку применение фильтрации для отделения раствора невозможно из-за значительных потерь красителей на фильтровальной бумаге [6].

Образцами сравнения служили TiO_2 аналогичного генезиса и промышленный TiO_2 фирмы Degussa (P-25). Маркировка образцов модифицированного TiO_2, например 500-Co-30, содержит данные о температуре термообработки – 500°C в вакууме, модифицирующем металле – Co и его содержании в композите – 30 мас. %.

Для термообработки сухих продуктов гидролиза (порошков) в вакууме была разработана и опробована установка (рис. 1) с оригинальной системой вакуумирования, исключающей “вскипание” и выброс тонкодисперсных порошков, компоненты которых могли взаимодействовать с материалом реторты.

Термическую обработку образцов проводили в течение 5 ч после откачки воздуха до остаточного давления в реторте 0.2 Па, после чего порошку давали остыть в течение суток, затем систему постепенно заполняли небольшими порциями воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительными опытами была подтверждена возникающая при вакуумной термообработке повышенная нестехиометричность: недостаток кислорода как в самом диоксиде титана ($TiO_{1.96}$), так и в его W-модифицированном образце 600-W-20 ($TiO_{1.91}$). Также показано (табл. 1), что ФКА образцов, прокаленных в вакууме, значительно выше, чем у образцов, прокаленных на воздухе.

В табл. 2 и на рис. 2–9 суммированы экспериментальные данные об изменении химического и фазового состава (РФА), удельной поверхности (*S*, $м^2/г$) и ФКА (*E*, %) синтезированных материалов.

Фазообразование. Фазовый состав синтезированных материалов (табл. 2) изменяется с повы-

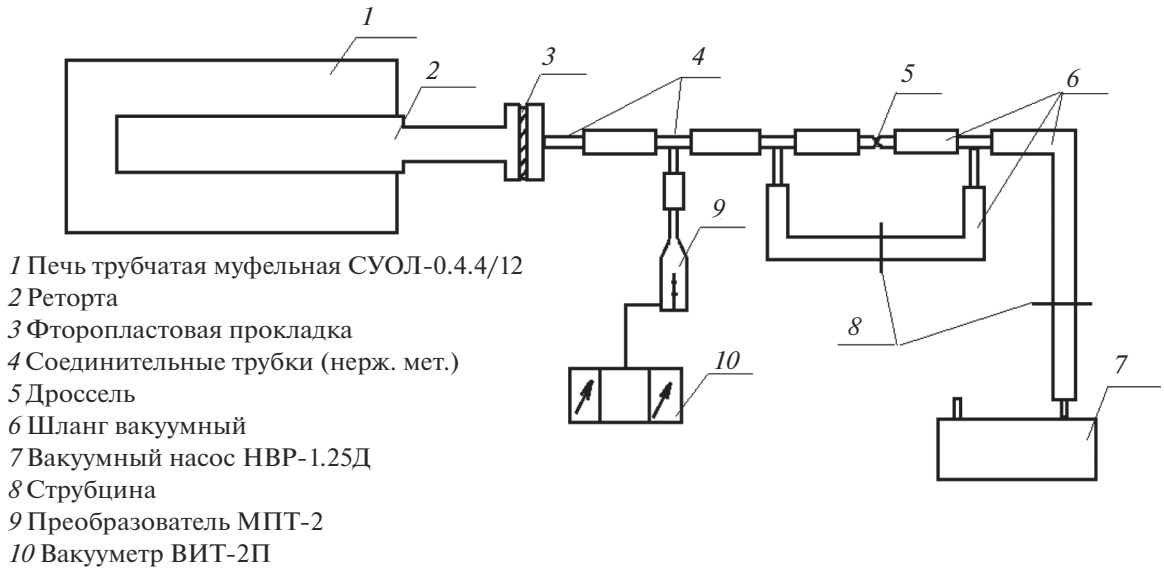

Рис. 1. Схема установки для прокаливания в вакууме.

шением как температуры термообработки в вакууме, так и степени модифицирования. Причем температура 500°C во всех случаях является достаточной для первого фазового перехода: рентгеноаморфная масса–анатаз (TiO_{2-x}), содержащий все компоненты модифицированного продукта: W^{6+}, Co^{3+}, Cu^{2+} или Fe^{3+}. С дальнейшим повышением температуры прокаливания протекает обособление рутила (TiO_{2-x}) и кристаллических фаз соответствующих оксидов модифицирующих металлов: простых (CuO, Cu_2O, WO_3) и сложных ($CoTiO_3$, Fe_2TiO_5, $FeTiO_3$). В результате частичного восстановления данные композиты приобретают дефекты по кислороду, что отражается на их структуре (рис. 2, 3) и свойствах.

Дифрактограммы порошков 500-Co-30 и 500-Cu-30, полученные в течение 1 и спустя 16–28 суток после прокаливания в вакууме указывают на протекание растянутых во времени кристаллизационных процессов.

У некоторых образцов спустя 16 суток пики на дифрактограммах становятся более четкими и интенсивными (рис. 2, 3), что, возможно, связано с продолжающимися кристаллизационными процессами и с частичным “доокислением” на воздухе. Изменения между 16 и 18 сутками уже незначительны. Полное “доокисление”, в частности $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$, происходит за более длительный период времени, более 10 месяцев, или при термообработке на воздухе. Подобный эффект фиксировался и ранее [7–11].

Таким образом, можно предполагать, что все синтезированные описанным способом (прокаливанием в вакууме) образцы имеют повышенное

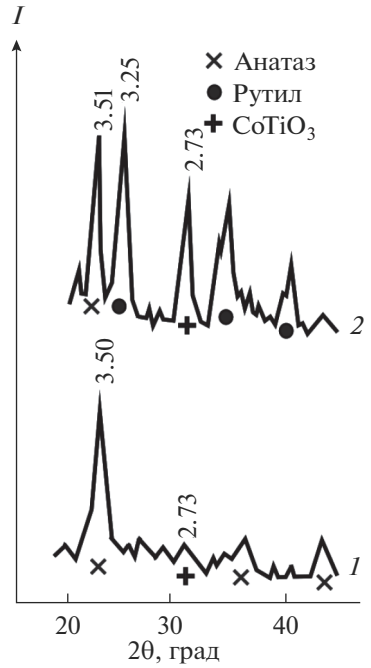

Рис. 2. Дифрактограммы Co-модифицированного диоксида титана (30 мас. % Co), прокаленного в вакууме при 500°C: *1* – сразу после вакуумной термообработки; *2* – 16–28 суток спустя.

Таблица 2. Зависимость фазового состава, удельной поверхности и ФКА модифицированного TiO_2 от содержания модифицирующего компонента и температуры термообработки

Образец	t, °C	РФА	S, м^2/г	E, % при $\lambda \geq 400$ нм		
				ферроин	МС	анилин
P-25	1100	а, р	48	0	1.2	1.2
500-Ti	500	а	82.9	11.0	8.4	37.1
600-Ti	600	а	–	5.6	7.2	40.2
800-Ti	800	р	–	9.2	15.6	20.5
500-W-5	500	а	62.7	15.4	77.4	8.2
500-W-10	500	а	69	37.5	90.1	–
500-W-20	500	а	79.9	88.2	96.4	1.1
500-W-30	500	а	67.6	70.9	85.9	1.8
600-W-5	600	а	24.3	39.4	73.4	1.3
600-W-10	600	а	60.4	79.2	80.7	0.8
600-W-20	600	а	47.3	81.6	96.0	0.2
600-W-30	600	а, WO_3	112	19.2	29	0.7
800-W-5	800	а, р	18	10.2	29.2	46.4
800-W-10	800	а, р, WO_3	29	11.2	34.8	0.2
800-W-20	800	а, р, WO_3	16	35.7	17.8	1.2
800-W-30	800	р, $WO_{2,83}$	6.4	43.8	17.6	1.5
500-Co-5	500	а, р	29.2	11.2	5.4	15.1
500-Co-10	500	а, р, $CoTiO_3$	6.58	9.8	4.8	18.6
500-Co-20	500	а, р, $CoTiO_3$	4.39	71.7	3.4	24.9
500-Co-30	500	а, р, $CoTiO_3$	6.74	58.6	4.8	29.5
600-Co-5	600	а, р	13.4	26.4	0.4	0.7
600-Co-10	600	а, р, $CoTiO_3$	18.0	34.4	0.2	37.5
600-Co-20	600	а, р, $CoTiO_3$	13.0	43.8	2.2	51.7
600-Co-30	600	а, р, $CoTiO_3$	17.0	36.1	0.4	12.9
800-Co-5	800	р, $CoTiO_3$	0.7	36.1	6.8	61.5
800-Co-10	800	р, $CoTiO_3$	1.2	35.5	8.2	97.6
800-Co-20	800	р, $CoTiO_3$	1.3	40.9	3.4	95.8
800-Co-30	800	р, $CoTiO_3$	4.5	36.9	0	96.3
500-Cu-5	500	ам, $Na_2Ti_9O_{19}$	1.3	16.4	5.8	1.4
500-Cu-10	500	ам, $Na_2Ti_9O_{19}$	–	18.7	15.2	0.3
500-Cu-20	500	ам, CuO, $Na_{0.23}TiO_2$	2.3	66.5	8.2	0.6
500-Cu-30	500	а, р, CuO	12.0	91.1	2	1
600-Cu-5	600	ам, $Na_2Ti_9O_{19}$	1.56	48.9	24.6	1.8
600-Cu-10	600	р, Cu_2O	–	54.2	9.6	0.9
600-Cu-20	600	р, Cu_2O	11.4	55.6	6.4	1.9
600-Cu-30	600	р, Cu_2O	18.0	52.5	33.6	1.8
800-Cu-5	800	ам, $Na_2Ti_3O_7$	0.52	27.4	0.4	13.1
800-Cu-10	800	ам, $NaTi_2O_4$, $Na_2Ti_3O_7$	1.4	8.9	7	4.5
800-Cu-20	800	р, CuO, $NaTi_2O_4$	1.9	9.3	3.2	61.4
800-Cu-30	800	р, CuO	2.93	41.1	1.8	25.5

Таблица 2. Окончание

Образец	t, °C	РФА	S, м^2/г	E, % при $\lambda \geq 400$ нм		
				ферроин	МС	анилин
500-Fe-5	500	р, Fe_2TiO_5	–	2.39	3.1	21.3
500-Fe-10	500	р, $FeTiO_3$	–	5.55	6.3	15.3
500-Fe-20	500	р, Fe_2TiO_5	–	0.72	9.2	38.8
500-Fe-30	500	р, Fe_2TiO_5, $FeTiO_3$	–	0	12.9	63.2
600-Fe-5	600	р, $FeTiO_3$	15	0.54	0.9	0.7
600-Fe-10	600	р, $FeTiO_3$	3.4	0	2.4	0
600-Fe-20	600	р, Fe_2TiO_5, $FeTiO_3$	–	2.53	1.2	10.8
600-Fe-30	600	р, Fe_2TiO_5, $FeTiO_3$	–	3.52	0	27.9
800-Fe-5	800	р, $FeTiO_3$	–	1	2.9	7.5
800-Fe-10	800	р, $FeTiO_3$	–	2	1.6	0
800-Fe-20	800	р, $FeTiO_3$	–	2	0	9.2
800-Fe-30	800	р, $FeTiO_3$	–	0	0.9	14.2

Примечание. ам – рентгеноаморфное состояние, а – анатаз, р – рутил, “–” – не определяли.

содержание Ti^{3+} и являются в этом смысле нестехиометрическими. В остальном процессы фазообразования в них сходны с процессами, протекающими в образцах, прокаленных на воздухе.

W-Модифицированные образцы, отвечающие маркировкам: 500–600-W-5–20, имеют структуру анатаза (рис. 4, табл. 2). Однако с повышением содержания W и температуры, как у 600-W-30, из анатаза (3.51 Å) обособляется фаза WO_3 (3.73 Å). При 800°C обособление WO_3 с одновременным образованием рутила (3.24 Å) наблюдается во всех образцах, содержащих ≥10 мас. % W. По-видимому, во всем температурном диапазоне формируются полупроводниковые фазы: TiO_2 (анатаз), модифицированный W^{6+}, и оксид WO_3, модифицированный Ti^{4+}. Схожая картина наблюдалась при термообработке этих материалов на воздухе [15]. Такое взаимное модифицирование возможно благодаря близким атомным и ионным радиусам Ti и W. Так, атомный радиус Ti – 1.46 Å, W – 1.41 Å; ионный радиус Ti^{4+} – 0.66 Å, W^{6+} – 0.65 Å [17].

Co-Модифицированные композиты диоксида титана во всем интервале температур термообработки (500–800°C) в вакууме представляют собой смесь анатаза (3.52 Å), рутила (3.24 Å) и метатитаната кобальта $CoTiO_3$ (2.73 Å), фаза которого проявляется при содержании в композите ≥10 мас. % Co. Самостоятельной оксидной фазы Co не образует.

Особенностью продуктов синтеза в системе Ti–O–Cu–Na является формирование двух основных типов кристаллических структур, включающих разновалентные катионы: Ti–O–Na при содержании до 20 мас. % Cu и Ti–O–Cu при содержании выше 20 мас. % Cu. При этом система Ti–O–Na в основном представлена титанатами натрия различного состава ($Na_2Ti_9O_{19}$, $Na_2Ti_3O_7$,

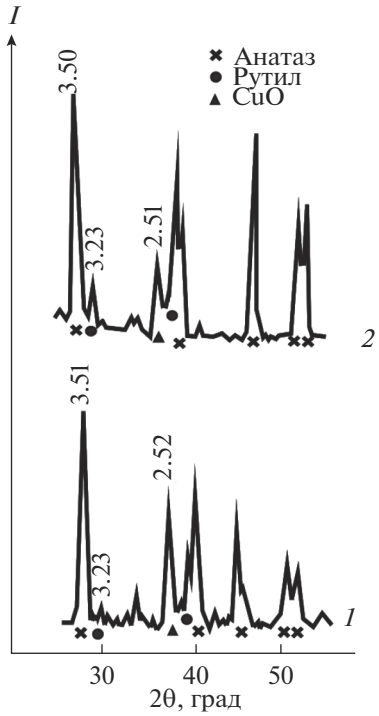

Рис. 3. Дифрактограммы Cu-модифицированного диоксида титана (30 мас. % Cu), прокаленного в вакууме при 500°C: *1* – сразу после вакуумной термообработки; *2* – 16–28 суток спустя.

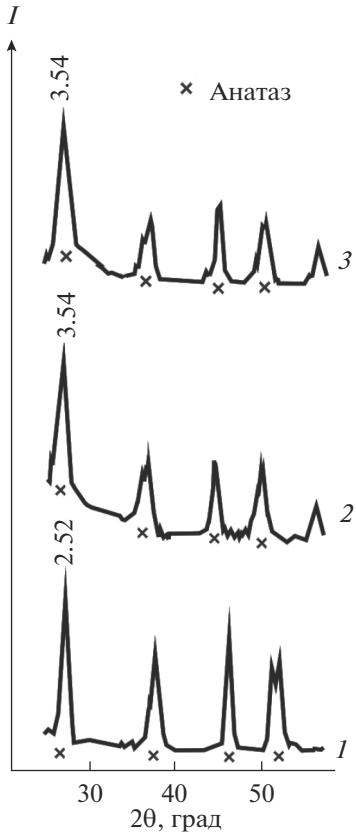

Рис. 4. Дифрактограммы образцов W-модифицированного диоксида титана в зависимости от содержания W: *1* – 5, *2* – 20, *3* – 30 мас. % (температура термообработки в вакууме 500°C).

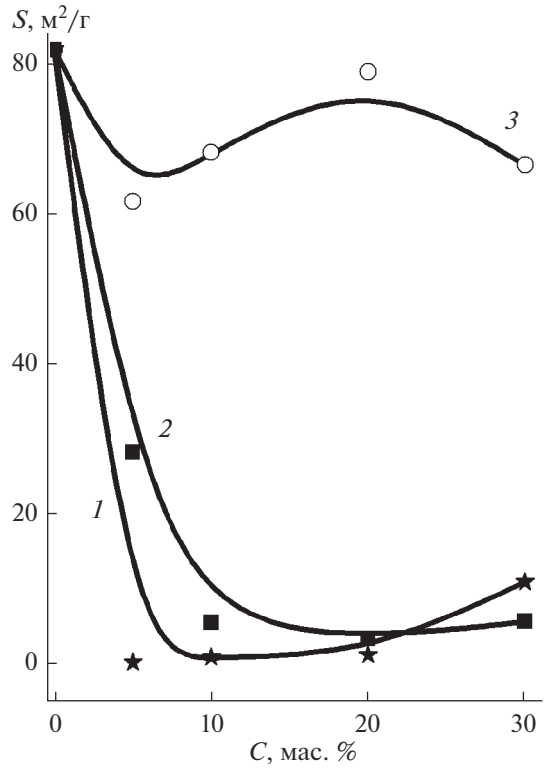

Рис. 5. Зависимости удельной поверхности синтезированных композитов на основе TiO_2 от содержания модифицирующих катионов Cu^{2+} (*1*), Co^{2+} (*2*) или W^{6+} (*3*) (температура термообработки в вакууме 500°C).

$NaTi_2O_4$) в аморфизированной Cu-содержащей матрице диоксида титана и реализуется при низких температурах и меньшем содержании меди, а Ti–O–Cu – композитами, содержащими CuO (2.52 Å) или Cu_2O (2.46 Å) и рутил в различных комбинациях (табл. 2). Образование при температурах выше 800°C титаната натрия $NaTi_2O_4$ (4.66 Å) свидетельствует о наличии в композите Ti^{3+} наряду с Ti^{4+}.

Термообработка Fe-модифицированных образцов диоксида титана в исследованных температурном и концентрационном диапазонах сопровождается кристаллизацией обособленных фаз рутила и титанатов железа сложной структуры – псевдобрукита Fe_2TiO_5 (3.47 Å) и/или ильменита $FeTiO_3$ (2.75 Å). Самостоятельных оксидных фаз Fe, как и Co, не образует.

Текстура. При температуре прокаливания 500°C у всех продуктов синтеза завершается фазовый переход с образованием анатаза, содержащего модифицирующие компоненты, чему соответствует существенное сокращение удельной поверхности (*S*) относительно рентгеноаморфных продуктов гидролиза [6, 13–16]. При этом *S* прокаленных в вакууме модифицированных продуктов меньше *S* самого TiO_2 (табл. 2, рис. 5). Наиболее развитой поверхностью обладают W-модифицированные образцы – более 60 м²/г (25 нм), в то время как у Cu-, Co- и Fe-модифицированных образцов она почти не превышает 6 м²/г (250 нм). Существенное сокращение *S* до 1–3 м²/г (укрупнение кристаллитов до 0.5–1.5 мкм) происходит при повышении температуры прокаливания анатаза до 600 и 800°C вследствие массового обособления оксидных фаз модифицирующих элементов с образованием более плотной структуры рутила, а также протекания процессов укрупнения и агломерации кристаллитов.

Изотермы сорбции на примере C- и W-модифицированных образцов, прокаленных в вакууме при 500°C, представляют собой абсорбционно-десорбционные кривые *S*-образной формы с гистерезисными петлями (рис. 6), указывающими на мезопористый характер композитов, способствующий более эффективной диффузии органических молекул [18].

Фотокаталитическая активность. Представленные в табл. 2 и на рис. 7–9 изменения ФКА при

деградации на них под видимым светом ферроина, МС или анилина отражают совокупное влияние содержания и характера модифицирующего катиона, сочетания структурных компонентов и текстуры порошков, нелинейно зависящих от условий термообработки, наконец, от объекта деградации. В реакции с ферроином ФКА P-25 (без модифицирующих катионов) составляет 0, а с МС и анилином – 1.2%, что существенно уступает ФКА большинства модифицированных образцов, приведенных в табл. 2. Кривые температурной зависимости ФКА (рис. 7–9) синтезированных образцов начинаются от нулевого содержания модифицирующего металла, т.е. начальная точка всех кривых соответствует ФКА чистого TiO_2, полученного в результате аналогичного аммиачного синтеза, но без введения посторонних катионов. Значения ФКА чистого TiO_2 изменяются в пределах 5.6–40.2% в зависимости от термообработки образцов и индикатора.

Замечено, что не всегда высокие значения ФКА определяются более развитой поверхностью образцов, прокаленных при температуре 500°C против 600 и даже 800°C, что особенно наглядно проявляется на примере деградации анилина (рис. 9а–9в) и требует углубленного изучения. Все же просматриваются некоторые закономерности. Так, при фотокаталитической деградации ферроина (рис. 7а), как и МС (рис. 8а), все W-модифицированные образцы проявляют более высокую ФКА относительно TiO_2 аналогичного генезиса (E = 11%) и P-25 (E = 0%), а наибольшую ФКА (E = 88.2%) показывает образец 500-W-20, обладающий и наиболее развитой поверхностью (S = 79.9 м^2/г). При этом изотермические кривые зависимости E = f(C) носят экспоненциальный характер с максимумами в области содержания модифицирующего компонента 10–20 мас. %.

Снижение ФКА образцов с ростом температуры и содержания W связано со структурными изменениями, заключающимися в усиливающемся выходе из анатазной структуры WO_3, что сокращает электронные переходы в поверхностных слоях рутила, снижая тем самым активность ФК. Этому способствует также сопутствующее сокращение S как фактора, снижающего адсорбционную емкость порошков.

ФКА Cu- и Co-модифицированных образцов относительно ферроина ниже, чем W-модифицированных, но выше самого TiO_2 и P-25. Максимальной ФКА обладают образцы, прокаленные при 500–600°C, содержащие более 20 мас. % Co или Cu. Минимальную ФКА по ферроину, даже меньшую, чем у TiO_2, но в ряде случаев бóльшую, чем у P-25, проявляют Fe-модифицированные образцы диоксида титана. ФКА Fe-модифицированных образцов диоксида титана минимальна среди ФКА синтезированных продуктов и располагается в основном между значениями для чистого TiO_2 и P-25 во всем диапазоне температур.

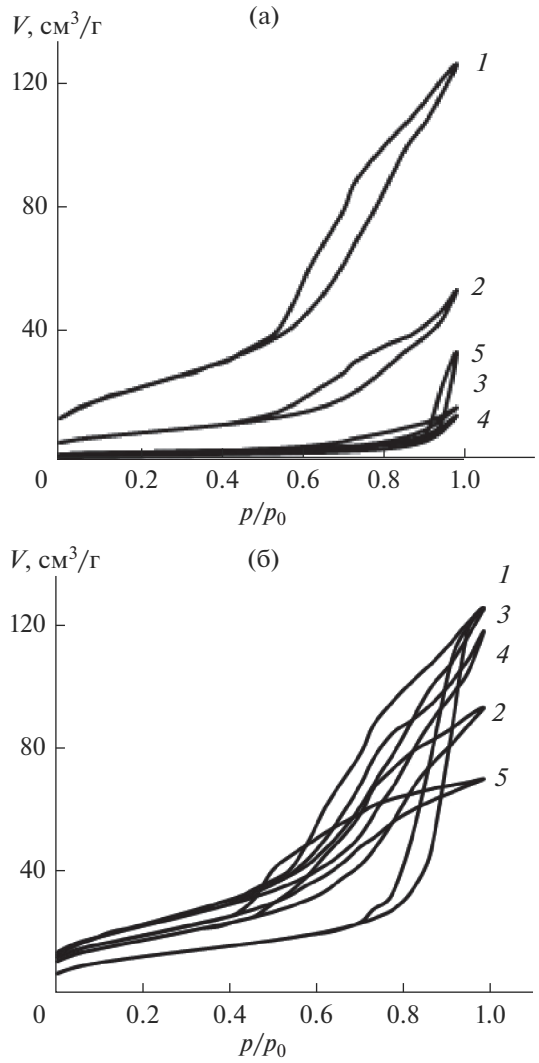

Рис. 6. Изотермы сорбции для Co- и W-модифицированных образцов диоксида титана, содержащих 0 (*1*), 5 (*2*), 10 (*3*), 20 (*4*), 30 мас. % (*5*) Co (а), W (б), термообработанных в вакууме при 500°C.

Для разрушения МС (рис. 8) эффективными ФК проявляют себя только W-модифицированные образцы, в то время как Co-, Cu- и Fe-модифицированные образцы диоксида титана уступают чистому TiO_2. В сравнении с P-25 Co-, Cu- и Fe-модифицированные образцы диоксида титана в большинстве случаев проявляют более высокую ФКА.

При разрушении анилина (рис. 9) наибольшую ФКА проявляют образцы, модифицированные Co, при этом максимальной активностью обладают порошки, прокаленные при темпера-

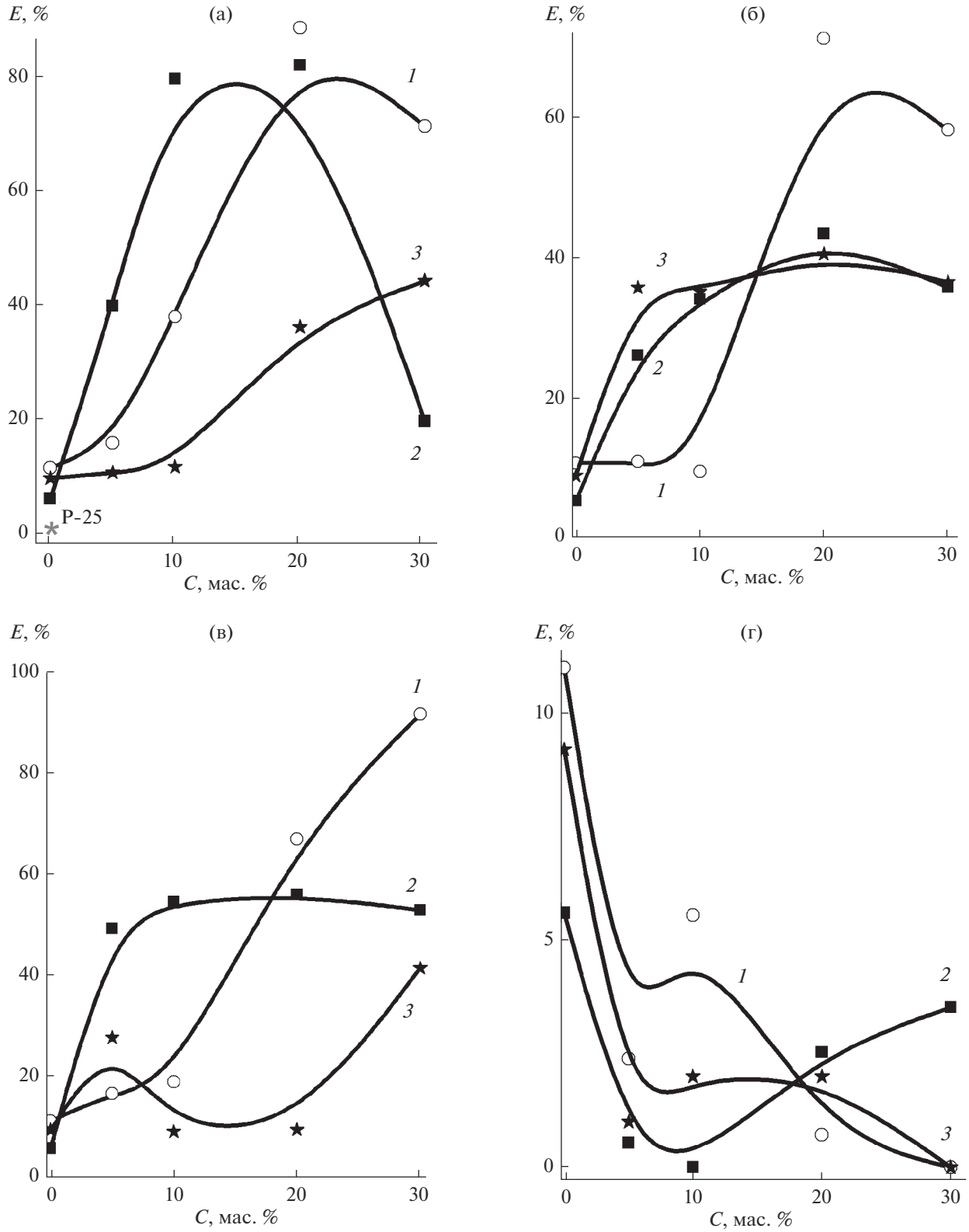

Рис. 7. Зависимости ФКА образцов P-25 и модифицированного TiO_2 при деградации ферроина под видимым светом от модифицирующего катиона, его содержания и температуры термообработки композитов в вакууме: *1* – 500, *2* – 600, *3* – 800°C; а – W^{6+}, б – Co^{2+}, в – Cu^{2+}, г – Fe^{2+}.

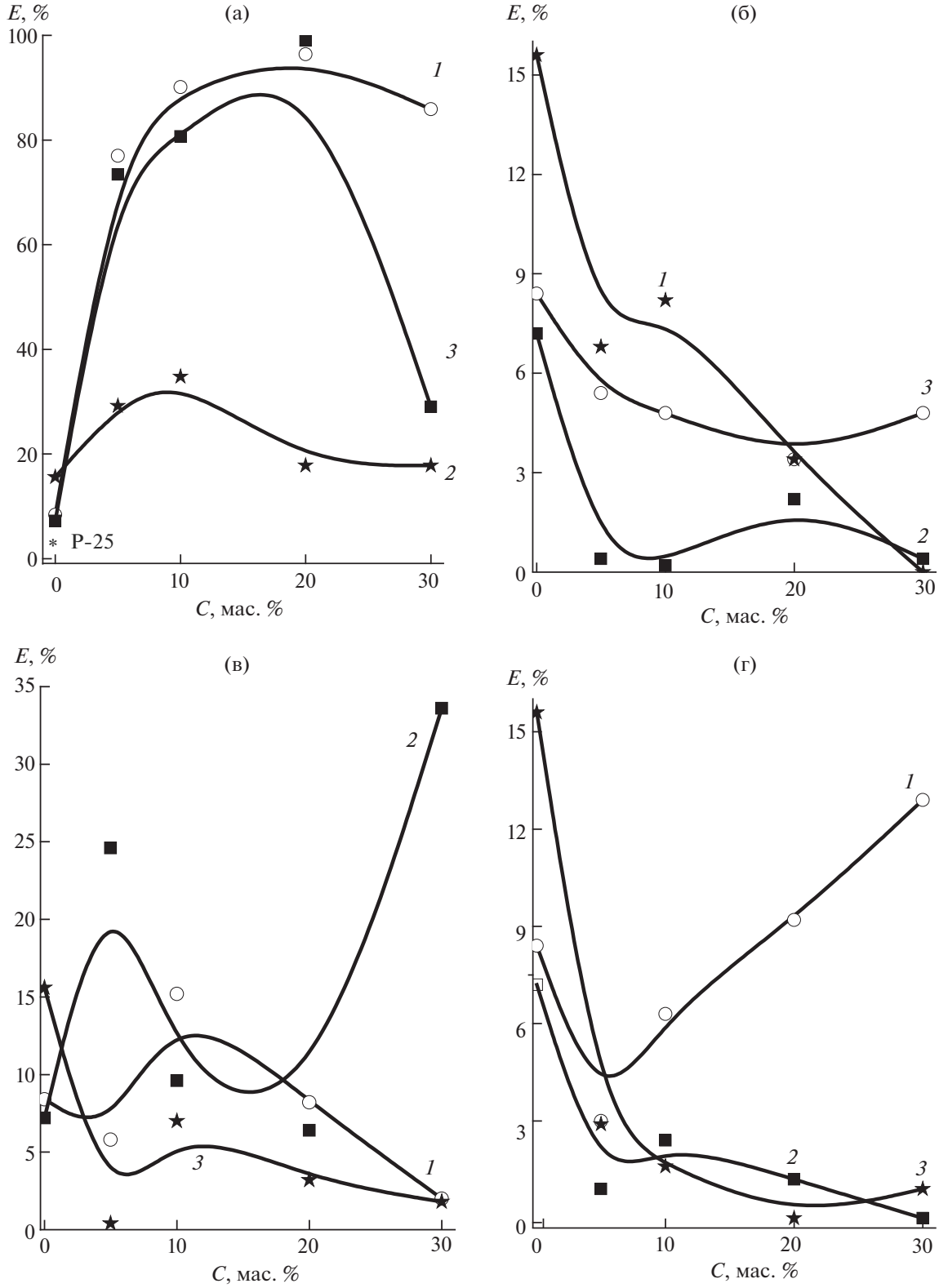

Рис. 8. Зависимости ФКА образцов Р-25 и модифицированного TiO_2 при деградации МС под видимым светом от модифицирующего катиона, его содержания и температуры термообработки композитов в вакууме: *1* – 500, *2* – 600, *3* – 800°C; а – W^{6+}, б – Co^{2+}, в – Cu^{2+}, г – Fe^{2+}.

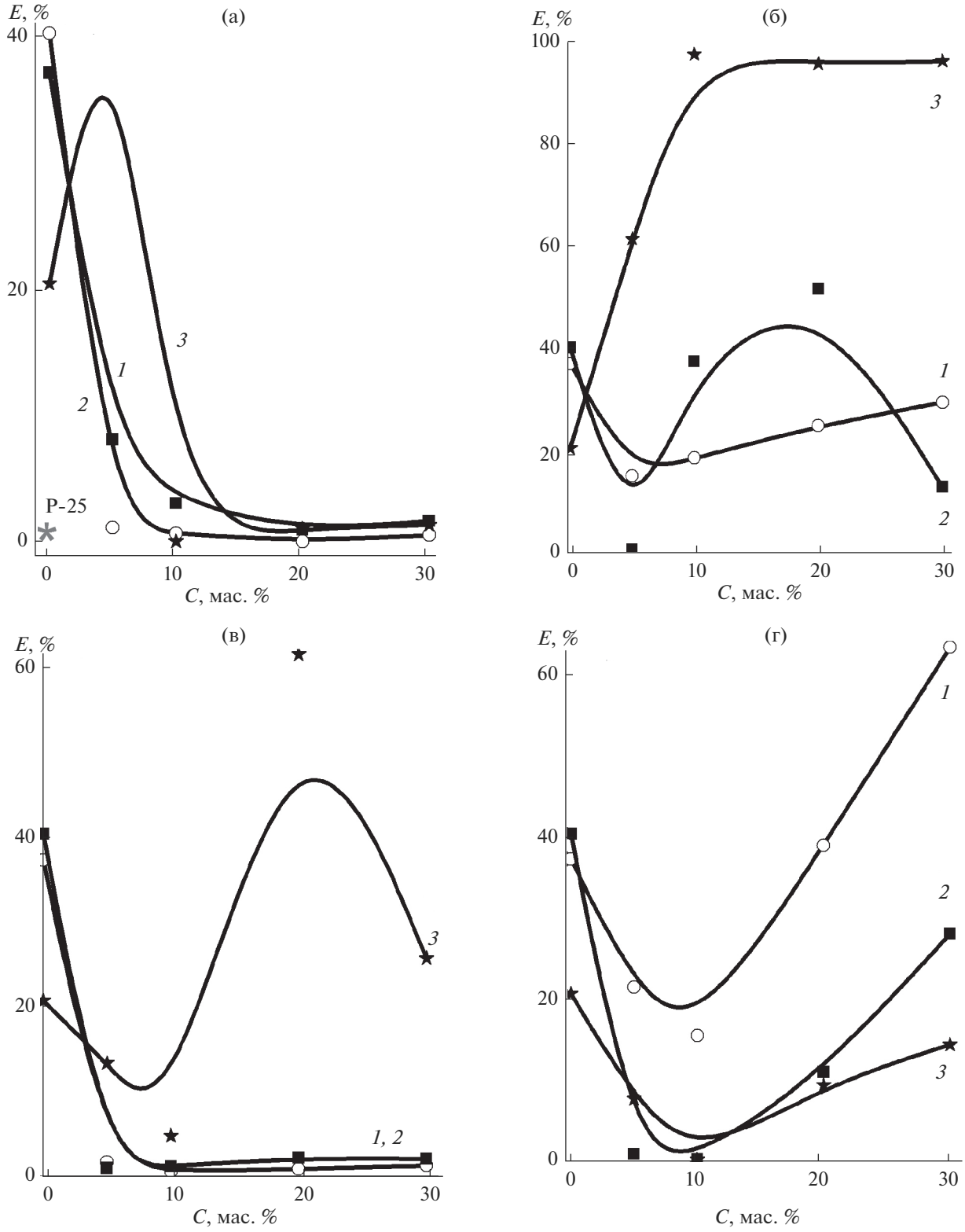

Рис. 9. Зависимости ФКА образцов P-25 и модифицированного TiO_2 при деградации анилина под видимым светом от модифицирующего катиона, его содержания и температуры термообработки композитов в вакууме: *1* – 500, *2* – 600, *3* – 800°C; а – W^{6+}, б – Co^{2+}, в – Cu^{2+}, г – Fe^{2+}.

туре 800°C, со степенью модифицирования 10–30 мас. %. Минимальные значения ФКА по отношению к анилину имеет TiO_2, модифицированный W и Cu, выделяются лишь два образца (800-W-5 и 800-Cu-20), проявившие средние показатели ФКА. ФКА Fe-модифицированного TiO_2 возрастает по мере увеличения степени модифицирования во всем диапазоне температур термообработки в вакууме. Максимальное значение ФКА характерно для образца 500-Fe-30.

ФКА исследованных материалов носит селективный характер по отношению к различным органическим соединениям. Вероятно, это связано с различными значениями редокс-потенциалов красителей, составляющими 0.011 В [19] у МС, 0.45 В у анилина [20] и 1.06 В у ферроина [21]. Заряд поверхности исследуемых порошков также, вероятно, различается.

Стоит отметить, что фотокаталитические свойства свежеприготовленных порошков выше хранящихся на воздухе, что связано с частичным восстановлением и дефектами, образованными в результате термообработки в вакууме. Так, например, при деградации ферроина ФКА образцов 500-Co-20 и 500-Co-30 с дефектными структурами составляет 71.7 и 58.8%, в то время как аналогичные бездефектные образцы показывают 15.3 и 14.7% соответственно. Последующее вторичное окисление порошков на воздухе или в воде приводит к незначительному снижению их фотокаталитических свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы оксидные композиты на основе TiO_2, модифицированного иновалентными катионами W^{6+}, Co^{3+}, Cu^{2+} и Fe^{3+} в диапазоне 5–30 мас. %, нестехиометричность которого увеличена повышенной генерацией катионов Ti^{3+} при прокаливании в вакууме при температурах от 500 до 800°C.

Изучена структура синтезированных продуктов, представляющих собой мезопористые полифазные оксикомпозиты, содержащие диоксид титана (анатаз, рутил), оксиды модифицирующих металлов и их титанаты.

Подтверждена более высокая ФКА синтезированных композитов относительно аналогичных образцов, прокаленных на воздухе, в реакциях деградации красителей в видимом свете. Установлена сложная зависимость ФКА синтезированных материалов от состава и структуры. Максимальную ФКА (E = %) в видимом свете, значительно превышающую ФКА TiO_2 аналогичного генезиса (5.6–40.2) и промышленного P-25 Degussa (0–1.2), относительно ферроина демонстрируют оптимальные составы W- и Cu-модифицированных образцов (88.2 и 96), метиленового синего – W-модифицированных образцов (96), а анилина – Co- и Fe-модифицированных (97.6 и 63.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Henderson V.A.* A Surface Science Perspective on TiO_2 Photocatalysis // Surf. Sci. Rep. 2011. V. 66. P. 185–297.
2. *Bahnemann W., Muneer M., Haque M.M.* Titanium Dioxide-Mediated Photocatalysed Degradation of Few Selected Organic Pollutants in Aqueous Suspensions // Catal. Today. 2007. V. 124. P. 133–148.
3. *Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В.* Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. 312 с.
4. *Yan J., Tang Z., Luo S., Zhang Z.* The Modified Photocatalysts on a Basis Titanium Dioxide Working at an Irradiation Seen Light // Rare Metal Mater. Eng. 2003. V. 32. Suppl. 1. P. 582–585.
5. *Фенезонов В.Б., Пармон В.Н.* Введение в физическую химию формирования текстуры гетерогенных фотокатализаторов // Промышленный катализ в лекциях. М.: Калвис, 2005. № 1. 120 с.
6. *Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л.* Адсорбция ферроина фотокаталитическими материалами на основе TiO_2 // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 5. С. 1–8.
7. *Liu H., Ma H.T., Li X.Z. et al.* The Enhancement of TiO_2 Photocatalytic Activity by Hydrogen Thermal Treatment // Chemosphere. 2003. V. 50. № 1. P. 39–46.
8. *Муший Р.Я., Памфилов А.В.* Фотовосстановление метиленовой сини на двуокиси титана // Укр. хим. журн. 1958. Т. 24. С. 462–466.
9. *Памфилов А.В., Муший Р.Я., Мазуркевич Я.С.* Фотокаталитическая активность анатаза и рутила // Укр. хим. журн. 1962. Т. 28. № 5. С. 589–594.
10. *Памфилов А.В., Мазуркевич Я.С.* Фотокатализ и свойства поверхности // Укр. хим. журн. 1964. Т. 30. № 1. С. 43–48.
11. *Мазуркевич Я.С., Новальковский Н.П., Памфилов А.В., Савицкий А.В.* Магнитная восприимчивость и фотокаталитическая активность окислов цинка и титана // Укр. хим. журн. 1965. Т. 31. № 3. С. 252–257.
12. *Hauffe K.* Application of the Semiconductor Theory to Problems of Heterogeneous Catalysis // Angew. Chem. 1955. V. 67. P. 189–207.
13. *Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л., Калинников В.Т.* Способ получения фотокаталитического нанокомпозита, содержащего диоксид титана: Пат. 2435733 РФ, МПК[7] C01G23/053 (2006.01). ОПУБЛ. 10.12.2011 // Б.И. № 34.
14. *Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л., Беляевский А.Т.* Синтез и характеристика фотокаталитических композитов на основе оксидов титана(IV) и меди(II) и натрия(I) // Неорган. материалы. 2014. № 11. С. 1195–1204. https://doi.org/10.7868/S0002337X14110165

15. *Седнева Т.А., Локшин Э.П., Калинников В.Т., Беликов М.Л.* Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана // ДАН. 2012. Т. 443. № 2. С. 195–197.

16. *Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л.* Фотокаталитическая активность модифицированного железом диоксида титана // Хим. технология. 2012. № 2. С. 75–82.

17. Справочник химика / Под ред. Никольского Б.П. Л.: Химия, 1966. Т. 1. 1072 с.

18. *Грег С., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.

19. *Наянова Е.В., Елипашева Е.В., Сергеев Г.М., Сергеева В.П.* Редокс-свойства метиленового голубого как перспективного фотометрического реагента для определения галогенных окислителей // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 2. С. 154–160.

20. *Вакулин И.В., Бугаец Д.В., Зильберг Р.А.* Анализ точности расчета Red/Ox потенциалов замещенных фенолов, хинонов, и анилинов полуэмпирическими методами AM1, RM1 и PM7 // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 52. № 11. С. 53–59.

21. *Бурыкина О.В., Мальцева В.С., Фатьянова Е.А.* Физико-химические характеристики органических и неорганических веществ // Методическое пособие. Курск: КГТУ, 2008. 113 с.