

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА И ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ И $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$. ПРИМЕНЕНИЕ В РЕАКЦИЯХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ

© 2023 г. А. А. Паромова¹, А. А. Сеницына¹, Т. Б. Бойцова¹, В. В. Горбунова¹,
А. Ю. Вахрушев^{1,2,*}, Е. И. Исаева¹

¹ Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена,
наб. реки Мойки 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия

² Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, 198095 Россия

*e-mail: nanochimiste@gmail.com

Поступило в редакцию 22 сентября 2022 г.

После доработки 9 ноября 2022 г.

Принято к печати 10 ноября 2022 г.

Разработана методика темплатного синтеза нанокристаллического оксида титана(IV) и его модификации наночастицами оксида гадолиния(III) и серебра. Состав и структура полученных материалов охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии. Определены удельная поверхность и распределение пор по размерам. Фотокаталитические свойства синтезированных наноматериалов $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ оценивали в реакции деградации водных растворов метилового оранжевого при облучении УФ светом. Было установлено, что введение оксида гадолиния(III) увеличивает фотокаталитическую активность, а введение частиц серебра делает фотокатализатор чувствительным к свету с меньшей длиной волны.

Ключевые слова: катализ, темплатный синтез, фотокатализ, оксид титана(IV), оксид гадолиния(III)

DOI: 10.31857/S0044460X23020154, **EDN:** QCNSGV

Оксид гадолиния(III) привлекает большое внимание исследователей, благодаря ряду уникальных свойств, таких как высокая биосовместимость, химическая стойкость, кристаллографическая стабильность до температуры 2325°C , высокий показатель преломления, большая ширина запрещенной зоны, высокая диэлектрическая проницаемость и хорошая фотокаталитическая активность [1].

Получение наночастиц оксида гадолиния(III) может осуществляться с использованием различных методов, таких как гомогенное осаждение [2–4], гидротермальный синтез [1, 5], золь-гель

синтез [6, 7], плазменный пиролиз [8], полиольный метод [9, 10] и термическое разложение. В качестве прекурсоров гадолиния в последнем методе используются глицинат гадолиния (III) [11], этиленгликолят гадолиния(III) [12], олеат гадолиния(III) [13, 14]. По сравнению с традиционным термическим методом, темплатный метод позволяет эффективно контролировать морфологию, размер частиц и структуру в процессе синтеза наноматериалов. Выбор темплата для получения наноматериалов имеет решающее значение. Биоматериалы и, в частности, целлюлоза очень привлекательны в качестве темплатов, обеспечи-

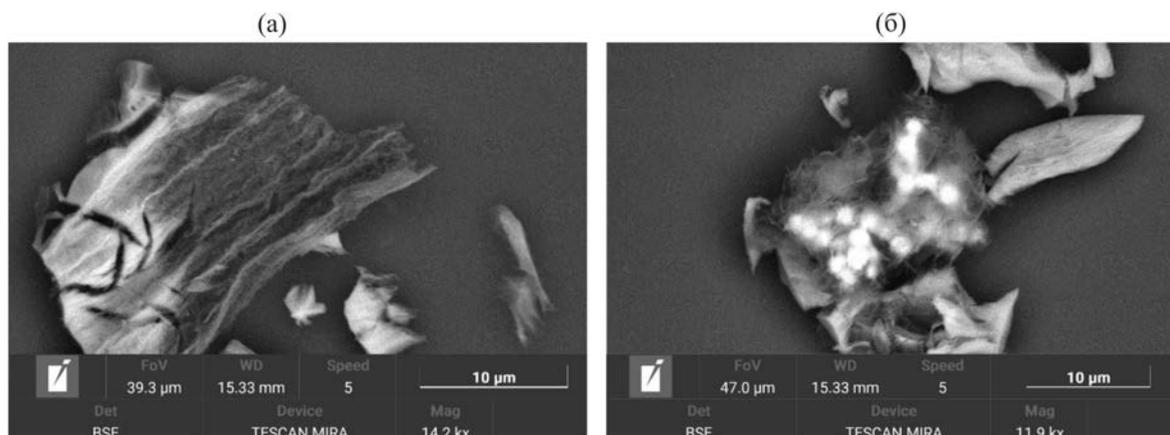


Рис. 1. СЭМ-Изображения образцов $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ (а) и $\text{TiO}_2/3.0\%\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ (б) после отжига целлюлозного темплата в течение 60 мин.

вающих широкое разнообразие форм и размеров наночастиц [15–17]. Более того, они легко удаляются в процессе отжига, оставляя свободными наночастицы и их агломераты. Морфология является важным параметром для характеристики свойств наноматериалов. Совокупность размера частиц, площади поверхности и структуры пор определяет свойства материалов и, следовательно, их применение, в частности, в фотокатализе.

Широкая запрещенная зона (5.04–5.55 эВ) и высокая стоимость препятствуют использованию оксида гадолиния(III) в качестве индивидуально-фотокатализатора. В то же время, наличие наполовину заполненной $4f$ -орбитали и пустой $5d$ -оболочки исключают возможность рекомбинации фотоиндуцированных пар электрон–дырка [1]. В следствие этого оксид гадолиния является перспективным допантом, повышающим активность других фотокатализаторов, например, оксида титана(IV) [18, 19]. Введение частиц серебра также, как правило, способствует повышению эффективности фотокатализатора, в следствие улучшения разделения зарядов [20].

Данная работа является продолжением исследований по поиску путей повышения каталитической активности оксида титана(IV) и рассматривает вопросы изучения структуры и фотокаталитических свойств композитов состава $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, полученных в результате темплатного метода синтеза.

Полученные в результате отжига целлюлозного темплата образцы $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ сохраняли структуру темплата и представляли собой волокнистый материал белого цвета (рис. 1а), легко разрушающийся при механическом воздействии с образованием высокодисперсного порошка. Образцы, модифицированные серебром $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, отличались светло-серым оттенком (рис. 1б).

Время отжига темплата контролировалось по полноте его удаления по изменениям в ИК спектрах. В ИК спектрах образцов (рис. 2), полученных при 20 мин прокаливании наблюдаются слабовыраженные полосы, относимые к валентным ($2852, 2923 \text{ см}^{-1}$) и деформационным (1383 см^{-1}) колебаниям связей C–H соответственно. Полоса при 1630 см^{-1} отвечает валентным колебаниям связей C=C. Широкая полоса в диапазоне $3405\text{--}3452 \text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям связей O–H, указывает на гидрофильность образцов. Отжиг в течение 60 мин способствует полному удалению органической составляющей. Полосы при $500\text{--}517 \text{ см}^{-1}$ можно отнести валентным колебаниям связей Ti–O [21]. Согласно литературным данным, присутствие оксида гадолиния в образцах должно проявляться полосой при 547 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям связи Gd–O [22]. Деформационным и валентным колебаниям связи Ag–O отвечают полосы при 550 и 720 см^{-1} [23]. Однако идентификация пиков, соответствующих связям Ti–O, Ag–O и Gd–O, представляется

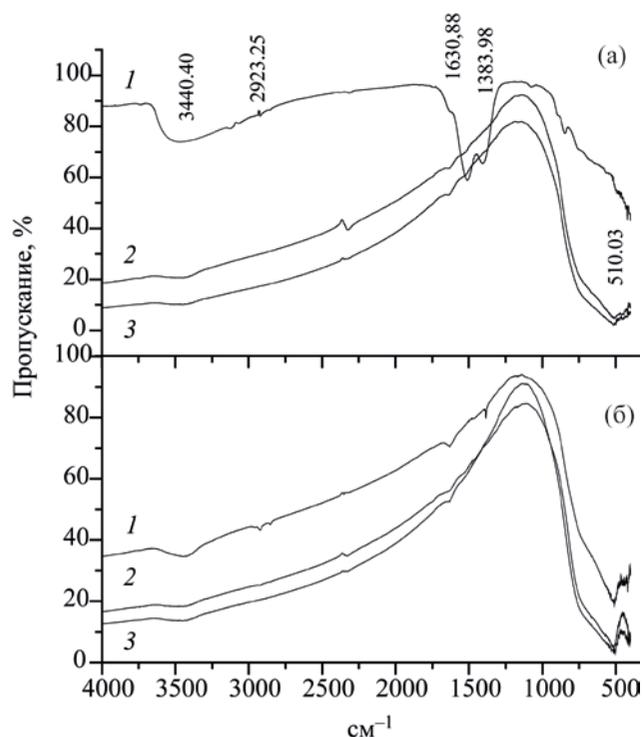


Рис. 2. ИК спектры образцов $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ (а), $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ (б) после отжига в течение 20 (1) и 60 мин (2, 3) с содержанием Gd_2O_3 0.6 (1, 2) и 3.0 мас% (3).

затруднительной, поскольку они близки по энергии. Повышение концентрации Gd_2O_3 от 0.6 до 3.0 мас% не приводит к существенным изменениям в ИК спектрах.

Фазовый состав композитов определяется временем отжига целлюлозного темплата (рис. 3). Независимо от продолжительности отжига при 750°C во всех образцах методом РФА установлено наличие фаз анатаза и рутила. Увеличение продолжительности отжига от 20 до 60 мин приводит к повышению доли рутила, индексируемой по дифракционным пикам при 2θ равном 27.3 (110), 36.0 (101), 41.3 (111), и 54.4° (211) (PDF N 00-001-1292), и одновременному уменьшению доли анатаза, характеризующейся пиками при 2θ 25.4 (101), 48.1° (200) (PDF N 00-001-0562). Оксид гадолиния проявляется в дифрактограммах пика-

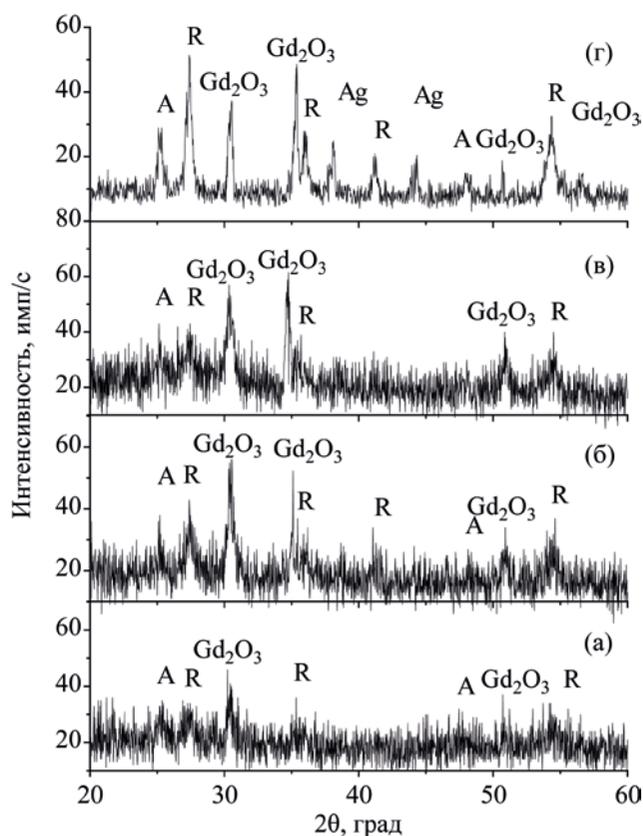


Рис. 3. Дифрактограммы образцов $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$, полученных после отжига целлюлозного темплата в течение 20 (а), 40 (б) и 60 мин (в), и образца $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ после отжига в течение 60 мин (г).

ми при 2θ , равном 30.4 (104), 35.5 (110), 51.8 (024) и 56.4° (116), соответствующим гексагональной структуре Gd_2O_3 (PDF N 00-011-0414). В образце $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ присутствуют пики, соответствующие рефлексам серебра при 2θ 38.2 (111), 44.3° (200), относящиеся к кубической кристаллической структуре металла (PDF N 00-004-0783). Условия отжига образцов способствуют образованию наночастиц серебра, поскольку оксид серебра(I) является термически неустойчивым и разлагается при 280°C [24].

Рассчитанные по формуле Селякова–Шеррера [25], размеры частиц серебра и оксида гадолиния (табл. 1) составляют 30.1 – 33.8 и 23.3 – 24.3 нм, соответственно, и не зависят от продолжительности отжига в диапазоне 40–60 мин. Формирование в композитах частиц оксида гадолиния и серебра

Таблица 1. Средние размеры (нм) кристаллитов анатаза (А), рутила (R), оксида гадолиния(III) и серебра

Время отжига	TiO ₂		TiO ₂ /Gd ₂ O ₃			TiO ₂ /Gd ₂ O ₃ /Ag			
	A	R	Gd ₂ O ₃	A	R	Ag	Gd ₂ O ₃	A	R
40 мин	34.7	37.5	24.3	18.7	19.5	30.1	24.2	17.7	18.5
60 мин	38.0	41.0	23.3	19.0	19.8	33.8	24.0	22.7	20.0

Таблица 2. Результаты физической адсорбции азота до и после допирования оксида титана(IV) оксидом гадолиния(III) и серебром^a

Образец	SBET, м ² /г	V _t , см ³ /г	V _m , см ³ /г
TiO ₂	22.60±1.20	0.120	0.123
TiO ₂ /0.6 %Gd ₂ O ₃	9.35±0.55	0.059	0.059
TiO ₂ /3 %Gd ₂ O ₃	21.80±1.17	0.115	0.118
TiO ₂ /6 %Gd ₂ O ₃	9.00±0.50	0.048	0.048
TiO ₂ /0.6 %Gd ₂ O ₃ /Ag	10.20±0.51	0.058	0.059

^a SBET – площадь поверхности, рассчитанная методом Брунауэра–Эммета–Теллера; V_t – общий объем пор, рассчитанный при P/P₀ = 0.987; V_m = объем микропор, рассчитанный с использованием метода Баррета–Джойнера–Халенды.

приводит к уменьшению средних размеров частиц анатаза и рутила в 2 раза и не влияет друг на друга. Исходя из значений радиусов ионов Gd³⁺ (0.093 нм), Ag⁺ (0.126 нм) и Ti⁴⁺ (0,067 нм) можно предположить, что ионы Gd³⁺ и Ag⁺ не могут встраиваться с решетку анатаза или рутила. Как результат, оксид гадолиния и частицы серебра образуют самостоятельную фазу в пустотах между частицами анатаза или рутила, что препятствует их разрастанию и агломерации. Последнее также подтверждается результатами измерения площади поверхности образцов, определенное по методу Брунауэра–Эммета–Теллера, общего объема пор и объема микропор, определенных по методу Баррета–Джойнера–Халенды. Как видно из табл. 2, при допировании оксида титана Gd₂O₃ и Gd₂O₃/Ag площадь поверхности общий объем пор и объем микропор снижаются в 2 раза, приводя к образованию более плотной структуры. При этом средний диаметр пор меняется незначительно и составляет 22.83 нм для TiO₂/0.6%Gd₂O₃ и 25.1 нм для TiO₂/0.6%Gd₂O₃/Ag. Незначительный рост значений площади поверхности образцов TiO₂/0.6%Gd₂O₃/Ag может быть связан с использованием нитрата серебра в качестве прекурсора частиц серебра, разлагающегося с выделением до-

полнительного количества газообразных продуктов, приводящих к образованию рыхлых структур. Аналогичный эффект имеет повышение до 3 мас% нитрата гадолиния(III). Вместе с тем, дальнейшее увеличение содержания нитрата гадолиния(III) до 6 мас% вызывает обратный эффект, по-видимому связанный с уплотнением структуры образцов при образовании большего количества частиц оксида гадолиния в пустотах диоксида титана.

Согласно классификации Брунауэра, изотермы адсорбции-десорбции азота диоксидом титана до и после допирования Gd₂O₃ и серебром относятся к IV типу («вогнутая» изотерма) характерному для мезопористых материалов и соответствуют процессу физической сорбции адсорбата с поверхностью образца.

Наличие характеристического максимума в спектре поглощения при 465 нм (рН 7) делает удобным использование УФ-видимой спектрофотометрии для анализа кинетики фотокаталитического разложения метилового оранжевого. Облучение водного раствора метилового оранжевого светом с длиной волны возбуждения 254 и 365 нм приводит к образованию прозрачного бесцветного раствора и сопровождается спадом оптической плотности (рис. 4) при 465 нм.

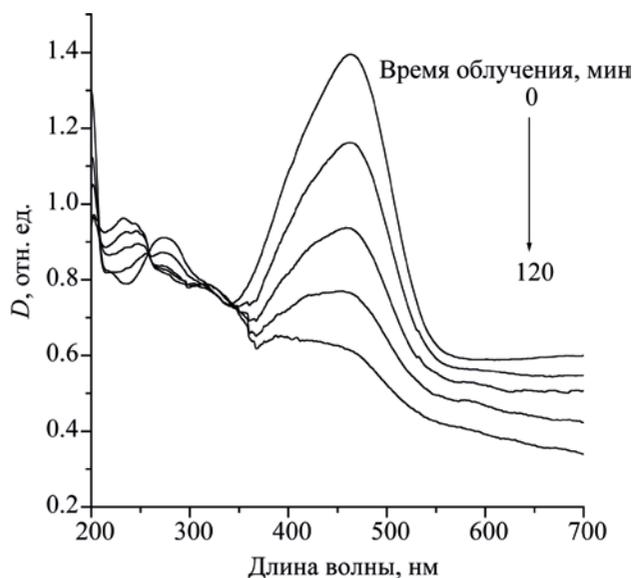


Рис. 4. Эволюция спектра поглощения водного раствора метилового оранжевого при облучении светом с $\lambda_{\text{возб}}$ 365 нм в присутствии катализатора $\text{TiO}_2/0.6\%\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$.

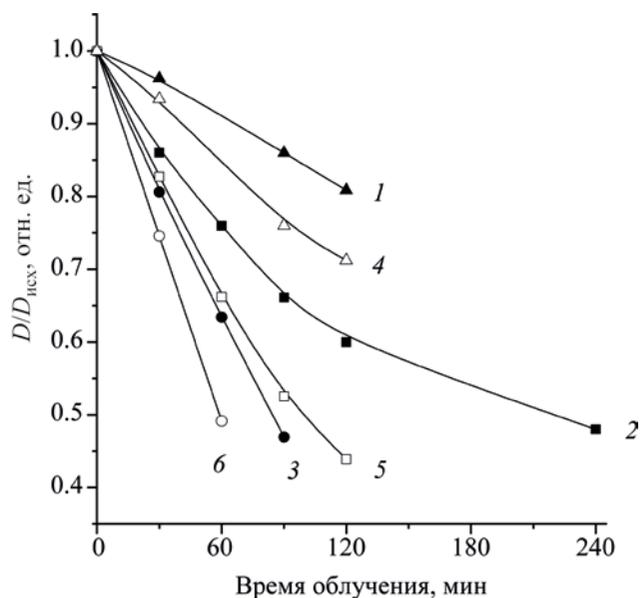


Рис. 5. Кривые фотокаталитического разложения водных растворов метилового оранжевого при облучении светом с $\lambda_{\text{возб}}$ 365 нм в присутствии: 1 – 3 мг TiO_2 , 2 – 3 мг $\text{TiO}_2/0.6\%\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, 3 – 3 мг $\text{TiO}_2/3\%\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, 4 – 10 мг TiO_2 , 5 – 10 мг $\text{TiO}_2/0.6\%\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, 6 – 10 мг $\text{TiO}_2/3\%\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$

Представленные на рис. 5 типичные кинетические кривые фотокаталитической деградации метилового оранжевого использовались для расчета констант скорости фотодegradации (табл. 3). Анализ значений констант скорости позволил сделать следующие выводы. Свет с длиной волны 254 нм является наиболее предпочтительным при исполь-

зовании в качестве модифицирующей добавки Gd_2O_3 . Полученные значения константы скорости в 1.8–4 раза превышают таковые при возбуждении светом 365 нм, что обусловлено низкой поглощающей способностью TiO_2 и Gd_2O_3 при данной длине волны. По скорости обесцвечивания МО образец $\text{TiO}_2/3.0\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ сравним с немодифицированным

Таблица 3. Константа скорости реакции ($k \times 10^3$, мин^{-1}) фотокаталитической деградации метилового оранжевого в присутствии TiO_2 , допированного оксидом гадолиния и серебром

Образец	$\lambda_{\text{возб}}$ 254 нм		$\lambda_{\text{возб}}$ 365 нм	
	навеска фотокатализатора, мг/10 мл			
	3	10	3	10
TiO_2	3.5	10.0	1.5	2.5
$\text{TiO}_2/0.6\% \text{Gd}_2\text{O}_3$	2.0	–	0.5	–
$\text{TiO}_2/3.0\% \text{Gd}_2\text{O}_3$	3.6	–	2.0	–
$\text{TiO}_2/6.0\% \text{Gd}_2\text{O}_3$	1.0	–	0.9	–
TiO_2/Ag	7.0	–	7.1	–
$\text{TiO}_2/0.6\% \text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$	4.0	12.5	4.6	6.1
$\text{TiO}_2/3.0\% \text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$	8.1	15.0	8.2	9.4
$\text{TiO}_2/6.0\% \text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Ag}$	7.8	15.0	7.7	9.2

TiO₂, тогда как, каталитическая активность образцов с меньшим (0.6%) и большим содержанием (6%) Gd₂O₃ в 1.8 и 3.6 раза ниже соответственно.

Введение в систему наночастиц серебра повышает каталитическую активность. Так, скорость обесцвечивания метилового оранжевого в присутствии TiO₂/3.0%Gd₂O₃/Ag в 2.3 раза больше относительно немодифицированного TiO₂. Однако для данного образца скорость разложения метилового оранжевого по сравнению с TiO₂/Ag возрастает незначительно (в 1.2 раза).

Облучение светом с длиной волны 365 нм становится заметным для образцов, содержащих наночастицы серебра. Понижение энергии света не влияет на значения констант скорости. При этом максимальная скорость разложения метилового оранжевого достигается в присутствии TiO₂/3.0% Gd₂O₃/Ag.

Таким образом, введение Gd₂O₃ в количестве 3 мас% несущественно улучшает каталитические свойства TiO₂ в реакции разложения метилового оранжевого. Механизм влияния Gd₂O₃ может быть представлен следующим образом. Облучение УФ светом контактных структур TiO₂/Gd₂O₃ способствует электронным переходам с участием наполовину заполненного 4*f*-подуровня Gd³⁺, расположенного выше валентной зоны TiO₂ [26], сокращая ширину запрещенной зоны. Возбуждение электронов из валентной зоны оксида титана на этот подуровень нарушает *f*⁷-конфигурацию Gd³⁺. Как результат, восстановление *f*⁷-конфигурации за счет участия электронов в образовании активных частиц (*O₂⁻, *OH) приводит к увеличению фотокаталитической активности. Вместе с тем, увеличение содержания Gd₂O₃ до 6 мас% приводит к уплотнению структуры фотокатализатора, уменьшению площади его поверхности, что проявляется в снижении констант скорости деградации метилового оранжевого.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение композитных материалов TiO₂/Gd₂O₃ и TiO₂/Gd₂O₃/Ag осуществляли темплатным методом, применяя в качестве основы обеззоленные фильтры «красная лента» (Вектон). Коммерческие реактивы Gd(NO₃)₃·6H₂O (ХЧ, ЛенРеактив), тетра-*n*-бутоксид титана(IV) (97%, Sigma-Aldrich),

AgNO₃ (ХЧ, ЛенРеактив), пропанол-2 (ХЧ, ЛенРеактив) и метиловый оранжевый (85%, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Для получения композитов TiO₂/Gd₂O₃ с 0.6 мас% Gd₂O₃ навеску нитрата гадолиния (3 мг, 0.007 ммоль) вносили в раствор, содержащий 1 мл тетра-*n*-бутоксид титана(IV) (2.6 ммоль), 7 мл пропанола-2 (91 ммоль) и перемешивали в течение 10 мин на магнитной мешалке WiseStir MSH-20A. Для достижения содержания Gd₂O₃ 3.0 мас% навеску нитрата гадолиния увеличивали в 5 раз (15 мг, 0.035 ммоль). Полученным раствором пропитывали фильтры, которые затем сушили при температуре 50–60°C и отжигали в фарфоровых тиглях в муфельной печи Wise Therm при 750°C в течение 20, 40 и 60 мин. Для модификации образцов частицами серебра в указанный раствор вводили навеску нитрата серебра (6 мг, 0.035 ммоль), что соответствовало содержанию 1.7 мас% в целевом образце. Все последующие операции были аналогичными. В ходе выполнения экспериментов предполагалось, что нитрат гадолиния и нитрат серебра полностью разлагаются с образованием частиц оксида гадолиния и серебра.

Фазовый состав образцов устанавливали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7. Для анализа использовали характеристическое излучение медного анода CuK_α с длиной волны 0.154 нм. Оценка размеров областей когерентного рассеяния оксида титана(IV), оксида гадолиния(III) и серебра была проведена по формуле Селякова–Шеррера [25]:

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta,$$

где *k* – постоянная величина (1.0747), *λ* – длина волны рентгеновского излучения, равная 0.15406 нм, *β* – полуширина пика рентгеновской дифракции, *θ* – угол дифракции Брэгга.

Полноту удаления темплата контролировали с помощью ИК Фурье-спектроскопии, используя спектрометр IR-21 Prestige Shimadzu. Морфологию нанокompозитов оценивали с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Mira. Площадь удельной поверхности и пористость образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Quantachrome NOVA 1200e. Для определения удельной поверх-

ности использовали метод Брунауэра–Эммета–Теллера. Распределение пор по размерам определяли по методу Баррета–Джойнера–Халенды для десорбционной ветви изотермы. Расчеты проводили с использованием программного обеспечения NOVAVin v.11.03.

Для исследования фотокаталитических свойств полученных материалов использовали водные растворы модельного поллютанта (метилового оранжевого) с концентрацией 2.5×10^{-5} моль/л. Соотношение массы катализатора к объему фотолита составляло 3 и 10 мг на 10 мл. Облучение растворов производили монохроматическим светом ламп Philips TUV 4W/G4 T5 с длиной волны 254 нм (интенсивность 3.0×10^{16} квант/см²·с) и Philips TJ 4W/08 F4 T5/BLB с длиной волны 365 нм (интенсивность 4.8×10^{16} квант/см²·с) при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке WiseStir MSH-20A. Толщина слоя фотолита составляла 10 мм. Перед началом экспонирования образцы выдерживали в течение 30 мин в темновых условиях в растворах метилового оранжевого для установления равновесия процессов адсорбции-десорбции в системе.

Каталитическую активность образцов оценивали спектрофотометрически (Shimadzu UV-2550) по спаду характерного для метилового оранжевого максимума поглощения при 465 нм. Для этого через каждые 30 мин от фотолита отбирали аликвоты объемом 4 мл. Центрифугированием с помощью лабораторной центрифуги ОПн-8 (8000 об/мин) в течение 5 мин отделяли частицы катализатора и регистрировали спектры фотолита в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм. После этого катализатор и фотолит возвращали в систему. Расчет константы скорости фотодеградациии метилового оранжевого осуществляли по уравнению:

$$-\ln(D/D^0) = kt,$$

где D – оптическая плотность водного раствора метилового оранжевого за определенное время облучения, D^0 – оптическая плотность исходного раствора, t – время облучения, k – константа скорости реакции первого порядка.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бойцова Татьяна Борисовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6797-4147>

Вахрушев Александр Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7758-0216>

Исаева Екатерина Игоревна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8258-5628>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeon S., Ko J.W., Ko W.B. // *Catalysts*. 2021. Vol. 11. N 6. С. 742. doi 10.3390/catal11060742
2. Park I.Y., Kim D., Lee J., Lee S. H., Kim K.J. // *Mater. Chem. Phys.* 2007. Vol. 106. N 1. P. 149. doi 10.1016/j.matchemphys.2007.05.050
3. Anishur Rahman A.T.M., Majewski P., Vasilev K. // *Contrast Media Mol. Imaging*. 2013. Vol. 8. N 1. P. 92. doi 10.1002/cmml.1481
4. Sakai N., Zhu L., Kurokawa A., Takeuchi H., Yano S., Yanoh T., Wada N., Taira S., Hosokai S., Usui A., Machida Y., Saito H., Ichihyanagi Y. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2012. Vol. 352. N 1. P. 012008. doi 10.1088/1742-6596/352/1/012008
5. Peng J., Hojamberdiev M., Xu Y., Cao B., Wang J., Wu H. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. Vol. 323. N 1. P. 133. doi 10.1016/j.jmmm.2010.08.048
6. Ballem M.A., Söderlind F., Nordblad P., Käll P.O., Odén M. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2013. Vol. 168. P. 221. doi 10.1016/j.micromeso.2012.10.009
7. Баковец В.В., Трушников Л.Н., Плюснин П.Е., Корольков И.В., Долговесова И.П., Пивоварова Т.Д., Савинцева С.А. // *ЖОХ*. 2013. Т. 83. № 10. С. 1596. doi 10.1134/S0132665119030065; Bakovets V.V., Trushnikova L.N., Plyusnin P.E., Korolkov I.V., Dolgovsesova I.P., Pivovarova T.D., Savintseva S.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83. N 10. P. 1808. doi 10.1134/S1070363213100034
8. Iwako Y., Akimoto Y., Omiya M., Ueda T., Yokomori T. // *J. Lumin.* 2010. Vol. 130. N 8. P. 1470. doi 10.1016/j.jlumin.2010.03.014
9. Muller A., Heim O., Panneerselvam M., Willert-Porada M. // *Mater. Res. Bull.* 2005 Vol. 40. N 12. P. 2153. doi 10.1016/j.materresbull.2005.07.006
10. Åhrén M., Selegard L., Klasson A., Soderlind F., Åbrikossova N., Skoglund C., Bengtsson T., Engstrom M., Kall P., Uvdal K. // *Langmuir*. 2010. Vol. 26. N 8. P. 5753. doi 10.1021/la903566y

11. Dědková K., Kuznikova L., Pavelek L., Matejova K., Kupkova J., Cech Barabaszova K., Vana R., Burda J., Vlcek J., Cvejn D., Kukutschova J. // *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 197. P. 226. doi 10.1016/j.matchemphys.2017.05.039
12. Zhou X., Hu Ch., Liu Xi., Chen W., Tang Qu., Li Y. // *J. Rare Earths.* 2020. Vol. 38. N 1. P. 108. doi 10.1016/j.jre.2019.01.011
13. Singh G., McDonagh B.H., Hak S., Peddis D., Bandothyay S., Sandvig I., Sandvig A., Glomm W. // *J. Mater. Chem. (B).* 2017. Vol. 5. N 3. P. 418. doi 10.1039/C6TB02854C
14. Cho M., Sethi R., Ananta narayanan J.S., Lee S.S., Benoit D., Taheri N., Decuzzi P., Colvin V. // *Nanoscale.* 2014. Vol. 6. N 22. P. 13637. doi 10.1039/C4NR03505D
15. Fu G., He A., Jin Y., Cheng Q., Song J. // *Bioresources.* 2012. Vol. 7. N 2. P. 2319. doi 10.15376/biores.7.2.2319-2329
16. Вахрушев А.Ю., Бойцова Т.Б., Горбунова В.В., Стожаров В.М. // *Неорг. матер.* 2017. Т. 53. № 2. С. 156. doi 10.7868/S0002337X17020154; Vakhrushev A.Y., Boitsova T.B., Gorbunova V.V., Stozharov V.M. // *Inorg. Mater.* 2017. Vol. 53. N 2. P. 171. doi 10.1134/S0020168517020157
17. Jiang X., Yu L., Yao Ch., Zhang F., Zhang J., Li Ch. // *Materials.* 2016. Vol. 9. N 5. P. 323. doi 10.3390/ma9050323
18. Wu D., Li Ch., Zhang D., Wang L., Zhang Xi., Shi Z., Lin Q. // *J. Rare Earths.* 2019. Vol. 37. N 8. P. 845. doi 10.1016/j.jre.2018.10.011
19. Mkhallid I.A., Fierro J.L.G., Mohamed R.M., Alshahri A.A. // *Appl. Nanosci.* 2020. Vol. 10. N 10. P. 3773. doi 10.1007/s13204-020-01479-8
20. Вахрушев А.Ю., Крайнов Д.С., Бойцова Т.Б., Горбунова В.В., Пак В.Н. // *ЖПХ.* 2020. Т. 93. № 2. С. 282. doi 10.31857/S0044461820020176; Vakhrushev A.Y., Krainov D.S., Boitsova T.B., Gorbunova V.V., Pak V.N. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. Vol. 93. N 2. P. 274. doi 10.1134/S1070427220020172
21. Moran P.D., Bowmaker G.A., Cooney R.P., Finnie K.S., Bartlett J.R., Woolfrey J.L. // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37. N 11. P. 2741. doi 10.1021/ic9709436
22. Jiang Xu., Yu L., Yao Ch., Zhang F., Zhang J., Li Ch. // *Materials.* 2016. Vol. 9. N 5. P. 323. doi 10.3390/ma9050323
23. Ananth A., Mok Y. // *Nanomaterials.* 2016. Vol. 6. N 3. P. 42. doi 10.3390/nano6030042
24. Waterhouse G.I.N., Bowmaker G.A., Metson J.B. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. Vol. 3. N 17. P. 3838. doi 10.1039/b103226g
25. Langford J.I., Wilson A.J.C. // *J. Appl. Cryst.* 1978. Vol. 11. N 2. P. 102. doi 10.1107/S0021889878012844
26. Zalas M. // *J. Rare Earths.* 2014. Vol. 32. N 6. P. 487. doi 10.1016/S1002-0721(14)60097-1

Synthesis of TiO₂/Gd₂O₃ and TiO₂/Gd₂O₃/Ag Nanomaterials. Application in Photocatalytic Degradation Reactions

A. A. Paromova^a, A. A. Sinitsina^a, T. B. Boitsova^a, V. V. Gorbunova^a, A. Yu. Vakhrushev^{a,b,*}, and E. I. Isaeva^a

^a Herzen State pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia

^b Higher School of Technology and Energy, St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, 198095 Russia

*e-mail: nanochimiste@gmail.com

Received September 22, 2022; revised November 9, 2022; accepted November 10, 2022

A technique for the template synthesis of nanocrystalline titanium(IV) oxide and its modification with nanoparticles of gadolinium(III) oxide and silver has been developed. The composition and structure of the obtained materials were characterized by X-ray phase analysis and IR spectroscopy. The specific surface area and pore size distribution were determined. The photocatalytic properties of the synthesized TiO₂/Gd₂O₃ and TiO₂/Gd₂O₃/Ag nanomaterials were evaluated in the reaction of degradation of aqueous solutions of methyl orange upon irradiation with UV light. It was found that the introduction of gadolinium (III) oxide increases the photocatalytic activity, and the introduction of silver particles makes the photocatalyst sensitive to light with a shorter wavelength.

Keywords: catalysis, template synthesis, photocatalysis, titanium(IV) oxide, gadolinium(III) oxide