

УДК 678.546.02.546.04

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СВЯЗИ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ ОКСИД ТИТАНА(IV)/ЦЕОЛИТЫ С ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ И АДсорбЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2019 г. Е. Н. Доморошина^{1, *}, Г. В. Кравченко¹, Г. М. Кузьмичева¹, Р. Г. Чумаков²

¹МИРЭА – Российский технологический университет, 119571 Москва, Россия

²НИЦ “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

*E-mail: elena7820@gmail.com

Поступила в редакцию 11.06.2018 г.

После доработки 19.06.2018 г.

Принята к публикации 20.06.2018 г.

Наноконпозиты оксид титана(IV)/цеолиты, полученные методом *in situ* (введение цеолитов Beta(25), ZSM-5(12), MOR(5), Y(2) в реакционную смесь в ходе гидролиза сульфата титанила), показали большую фотокаталитическую активность в реакциях фоторазложения метилового оранжевого под действием ультрафиолетового излучения и адсорбционную способность по извлечению P(V) и As(V) из модельных водных сред по сравнению с цеолитами и наноразмерным анатазом, полученным тем же способом. Усиление функциональных свойств наноконпозитов вызвано большим содержанием OH-групп (фотокаталитическая активность и адсорбционная способность) и меньшим содержанием H₂O (фотокаталитическая активность) на их поверхности, что выявлено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Увеличению фотокаталитической активности и адсорбционной способности наноконпозитов способствует сферическая форма частиц с меньшими средними размерами, чем у цеолитов, характеризующихся более разнообразной морфологией.

Ключевые слова: наноразмерный оксид титана(IV), цеолиты, наноконпозиты, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, фотокаталитические и адсорбционные свойства.

DOI: 10.1134/S0207352819020045

ВВЕДЕНИЕ

К перспективным для применения наноконпозитам следует отнести НТ/цеолиты (НТ – наноразмерный оксид титана(IV)), которые сочетают лучшие характеристики цеолитов (большую пористую удельную поверхность, контролируемый размер пор, каналов и полостей) и специфику НТ (высокую химическую стабильность, экологическую безопасность). НТ/цеолиты проявляют фотокаталитические и адсорбционные свойства с лучшими, чем у исходных компонентов, характеристиками [1, 2].

Фотокаталитическая активность (ФКА) зависит от ряда физико-химических факторов, среди которых структура и состав НТ (ФКА выше у НТ/цеолита с анатазом состава TiO₂ по сравнению с η-фазой состава TiO_{2-x}nH₂O [3]) [2] и размер частиц (увеличение ФКА при уменьшении размера частиц) [4, 5]. Роль цеолита в увеличении ФКА НТ/цеолита заключается в минимизации скорости рекомбинации электронно-дырочных пар за счет гетероперехода между цеолитом и НТ,

образующего канал для переноса электронов и дырок [6, 7].

Связь ФКА с другими характеристиками не так очевидна: в реакциях разложения красителя феносафронина и амарантового красителя ФКА выше, соответственно, при инкапсулировании НТ в поры цеолита [8] и при нахождении НТ на поверхности частиц цеолита [9]. Она увеличивается как с увеличением площади удельной поверхности (НТ/Y и НТ/ZSM-5) [10], так и с ее уменьшением (НТ/MOR) [11–13] по сравнению с соответствующими цеолитами. Наблюдается увеличение ФКА при увеличении количества кислотных центров Льюиса (НТ/MOR) [12] и центров Бренстеда (НТ/Y) [9, 14].

Что касается адсорбционных свойств НТ/цеолита, то они усиливаются при уменьшении размера частиц [13]. Кроме того, улучшению адсорбционных свойств способствует присутствие на поверхности наноконпозитов свободных радикалов (O₂^{-•}, HOO[•] и OH[•]) с высоким окислительным потенциалом, отсутствующих у цеолитов, что показано на примере НТ/MOR (НТ-смесь анатаза и

рутила) [7]. В [9] установлено, что для извлечения амарантового красителя из водных систем наиболее перспективны гидрофильные цеолиты с большим содержанием протонодонорных центров Бренстеда.

Выявить зависимость фотокаталитических и адсорбционных свойств от того или иного фактора можно только для сравнимых объектов (например, исходных компонентов и наномпозитов на их основе), полученных в одинаковых условиях и аттестованных адекватными для данных свойств методами. Это и было мотивацией настоящего исследования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Цеолиты (Beta(25), MOR(5), Y(2)) получены в Институте катализа СО РАН, цеолит ZSM-5(12) предоставлен фирмой Zeolyst Co (USA). Наноконкомпозиты НТ/цеолит синтезированы *in situ* введением цеолита в реакционную смесь в ходе кратковременного ($\tau = 3$ мин) гидролиза $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ при температуре $93 \pm 2^\circ\text{C}$ [1]. Наноразмерный анатаз, выбранный для сопоставления характеристик и свойств образцов, получен аналогично в процессе гидролиза $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [15].

Съемка образцов с вращением выполнена на дифрактометре HZG-4 (графитовый плоский монохроматор, CuK_α -излучение, пошаговый режим, время набора импульсов 10 с, шаг 0.02° , интервал углов 2θ от 2° до 50° или 80°). Качественный фазовый анализ образцов проведен с использованием базы данных PCPDFWIN PDF-2 и [16]. Для обработки дифрактограмм и расчета размера кристаллитов НТ в составе наноконкомпозита ($D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$, где $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$, $2\theta \sim 25^\circ$, β – интегральная ширина пика, стандартное отклонение 5%) использована программа [17].

Электронно-микроскопические исследования образцов осуществлены с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) высокого разрешения JSM 7500F по методике, описанной в [18]. Сорбционную емкость по азоту цеолитов и наноконкомпозитов измеряли в соответствии со стандартом ASTM D4780-12 (комнатная температура, вакуумная система) методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по методике, описанной в [1].

Состав поверхности исследуемых образцов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью спектрометра РНОIBOS 150, оборудованного двумерным CCD-детектором (AlK_α -излучение, эллипсоидальный монохроматор, $\Delta E = 0.2 \text{ эВ}$) и расположенного на станции Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований. Частицы порошка наносили на поверхность In

фольги. При съемке спектров вакуум в камере спектрометра не превышал 3×10^{-9} Торр, мощность источника составляла 100 Вт. Спектры регистрировали в режиме постоянной энергии пропускания (120 эВ для обзорных спектров и для отдельных линий). Обзорные спектры записывали с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий – с шагом 0.1 эВ. Калибровка спектров проведена по пикам серебра $\text{Ag}3d_{5/2}$ (367.9 эВ) и золота $\text{Au}4f_{7/2}$ (83.8 эВ), находящихся на одном держателе с образцами.

Фотокаталитическая активность образцов изучена по модельной реакции разложения органического красителя метилового оранжевого ($\text{MeO} - \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$, CAS № 547-58-0) (начальная концентрация 0.05 ммоль/л, УФ-лампа Camelion, 250–400 нм, мощность облучателя 26 Вт) [2]. Адсорбционную способность образцов к извлечению ионов P(V) и As(V) из модельных водных сред (начальная концентрация 10 мг/л) изучали по методике [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенография. На рис. 1 представлены дифрактограммы цеолитов и наноконкомпозитов НТ/цеолит. На дифрактограммах НТ/Beta(25) (рис. 1а), НТ/ZSM-5(12) (рис. 1б) и НТ/MOR(5) (рис. 1в) нет дифракционных отражений, соответствующих НТ. Можно предположить, что в этих образцах НТ находится в рентгеноаморфном состоянии с очень малыми средними размерами областей ближнего порядка – менее 2 нм. В образце НТ/Y(2) (рис. 1г) присутствует наноразмерный анатаз [5], о чем свидетельствует дифракционное отражение при $2\theta \sim 25^\circ$. Не исключено, что в указанных условиях синтетического процесса образуются наноконкомпозиты анатаз/цеолиты с рентгеноаморфным или нанокристаллическим анатазом.

Электронная микроскопия. Морфология и размер частиц цеолитов отличаются: цеолит Beta(25) (рис. 2а) с фрактальными сферическими образованиями ($N_{\text{РЭМ}} \leq 720 \text{ нм}$, $N_{\text{РЭМ}(\text{min})} \sim 10\text{--}20 \text{ нм}$), цеолит ZSM-5(12) с ограниченными формами ($N_{\text{РЭМ}} \sim 30\text{--}550 \text{ нм}$, $N_{\text{РЭМ}(\text{min})} \sim 20 \text{ нм}$) и малым количеством сферических частиц (рис. 2в), а цеолиты MOR(5) (рис. 2д) и Y(2) (рис. 2ж) с ограниченными частицами ($N_{\text{РЭМ}} \sim 70\text{--}1800 \text{ нм}$, $N_{\text{РЭМ}(\text{min})} \sim 50 \text{ нм}$ и $N_{\text{РЭМ}} \leq 750 \text{ нм}$ ($N_{\text{РЭМ}(\text{min})} \sim 20\text{--}35 \text{ нм}$ соответственно). Отсюда следует, что только Beta(25) содержит сферические частицы с наименьшими минимальными размерами.

Все образцы с наноконкомпозитами представлены сферическими образованиями, в которых частицы обладают меньшими средними размерами по сравнению с соответствующими цеолитами: $N_{\text{РЭМ}} \leq 250 \text{ нм}$ ($N_{\text{РЭМ}(\text{min})} \sim 20\text{--}35 \text{ нм}$) у анатаз/Beta(25) (рис. 2б), $N_{\text{РЭМ}} \sim 100\text{--}300 \text{ нм}$

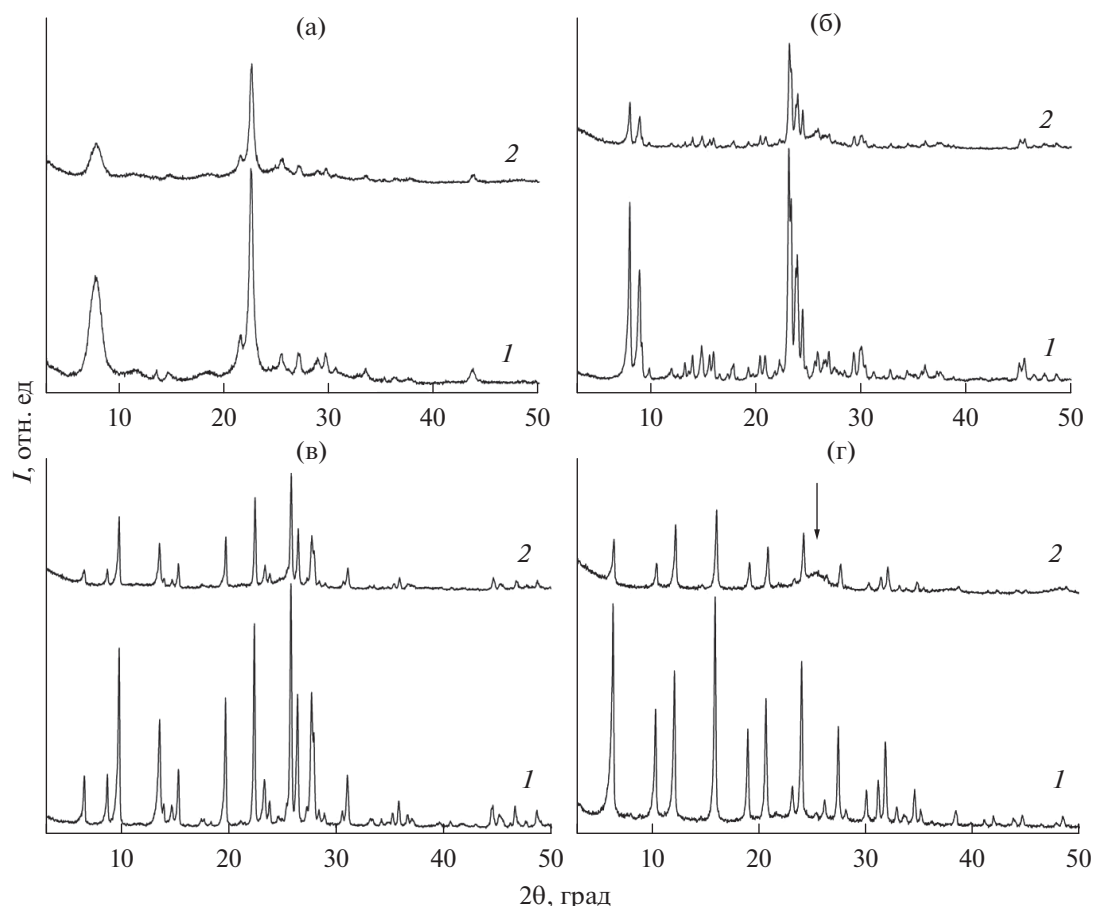


Рис. 1. Дифрактограммы цеолитов и нанокompозитов: а – Beta(25) (1) и нанокompозита HT/Beta(25) (2); б – ZSM-5(12) (1) и HT/ZSM-5(12) (2); в – MOR(5) (1) и HT/MOR(5) (2); г – Y(2) (1) и HT/Y(2) (2). Стрелкой указан пик, соответствующий наноразмерному анатазу ($2\theta \sim 25^\circ$).

($N_{\text{PЭМ}(\text{min})} \sim 20$ нм) у анатаз/ZSM-5(12) (рис. 2г), $N_{\text{PЭМ}} \sim 100\text{--}650$ нм ($N_{\text{PЭМ}(\text{min})} \sim 10\text{--}20$ нм) у анатаз/MOR(5) (рис. 2е) и $N_{\text{PЭМ}} \leq 300$ нм ($N_{\text{PЭМ}(\text{min})} \sim 10\text{--}55$ нм) у анатаз/Y(2) (рис. 2з).

Образец с анатазом (А) имеет площадь удельной поверхности ($S_{\text{БЭТ}} = 39.7$ м²/г) [15] намного меньше, чем у цеолитов и нанокompозитов (табл. 1). Площадь удельной поверхности нанокompозитов по сравнению с соответствующими цеолитами как увеличивается (А/ZSM-5(12) и А/Y(2)), так и уменьшается (А/Beta(25) и А/MOR(5)) (табл. 1). Это может быть связано с различной архитектурой цеолитных каркасов. Так, MOR(5) имеет наименьший диаметр пор и каналов (2.6×5.7 Å) по сравнению с остальными цеолитами. По данным [13, 19] такая картина приводит к блокировке микропор цеолита MOR рентгеноаморфными частицами анатаза (как в рассматриваемом случае) на его поверхности в составе нанокompозита.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

В локальных спектрах уровня Ti2p наноразмерного анатаза (рис. 3а, 3в, 3д, 3ж) присутствуют полосы

~ 462.9 и ~ 456.9 эВ, отвечающие, соответственно, электронным состояниям Ti2p_{1/2} и Ti2p_{3/2} ионов Ti⁴⁺ [20]. В спектрах Ti2p нанокompозитов (рис. 3а, 3в, 3д, 3ж) эти полосы слегка сдвинуты, что обусловлено электростатической зарядкой образцов под действием рентгеновского излучения ввиду их низкой проводимости. Появилась полоса $\sim 455\text{--}458$ эВ, соответствующая ионам Ti⁴⁺, связанным с OH-группами или водой, наиболее выраженная в случае А/ZSM-5(12) и отсутствующая в случае цеолитов и анатаза (рис. 3в) [20].

В локальных спектрах O1s образца анатаза (рис. 3б, 3г, 3е, 3з) наблюдается широкая асимметричная полоса, состоящая из двух полос (~ 530.1 и ~ 531.8 эВ), отвечающих связям Ti–O [20] и OH-группы [15, 21] соответственно. Локальные спектры O1s нанокompозитов (рис. 3б, 3г, 3е, 3з) содержат те же полосы, что и спектр анатаза, а также полосу $\sim 534\text{--}538$ эВ, соответствующую поверхностно-адсорбированным молекулам воды [20], кроме спектра А/ZSM-5(12) (рис. 3г), в котором эта полоса отсутствует.

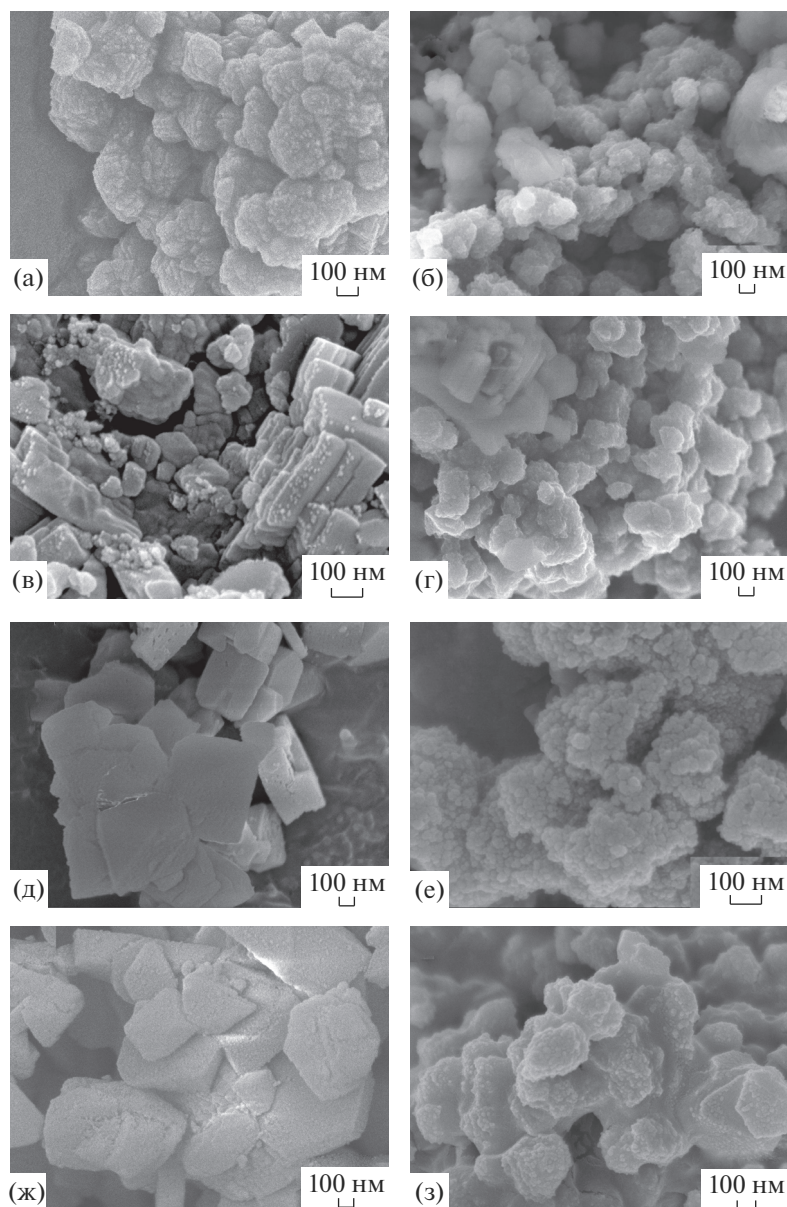


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности цеолитов Beta(25) (а), ZSM-5(12) (в), MOR(5) (д), Y(2) (ж) и нанокомпозитов A/Beta(25) (б), A/ZSM-5(12) (г), A/MOR(5) (е), A/Y(2) (з).

Данные РФЭС (табл. 2) свидетельствуют об уменьшении содержания молекул воды на поверхности нанокомпозитов по сравнению с соответствующими цеолитами, наиболее выраженном в случае A/ZSM-5(12), и существенном уве-

личении количества OH-групп у A/ZSM-5(12) (66.82%) по сравнению с анатазом (56.63%).

Фотокаталитическая активность. У цеолитов отсутствует ФКА в реакции фоторазложения кра-

Таблица 1. Удельная поверхность цеолитов и их нанокомпозитов [1]

Цеолит	Состав	$S_{БЭТ}, м^2/г$	Нанокмползит	$S_{БЭТ}, м^2/г$
Beta(25)	$Na(H)_{2.4}[Al_{2.4}Si_{61.5}O_{128}](H_2O)_x$	399.5	A/Beta(25)	374.6
ZSM-5(12)	$Na(H)_{7.4}[Al_{7.4}Si_{88.6}O_{192}](H_2O)_{16}$	169.8	A/ZSM-5(12)	322.3
MOR(5)	$Na(H)_8[Al_8Si_{40}O_{96}](H_2O)_{24}$	332.6	A/MOR(5)	48.7
Y(2)	$Na(H)_{58}[Al_{58}Si_{134}O_{384}](H_2O)_{240}$	490.6	A/Y(2)	552.8

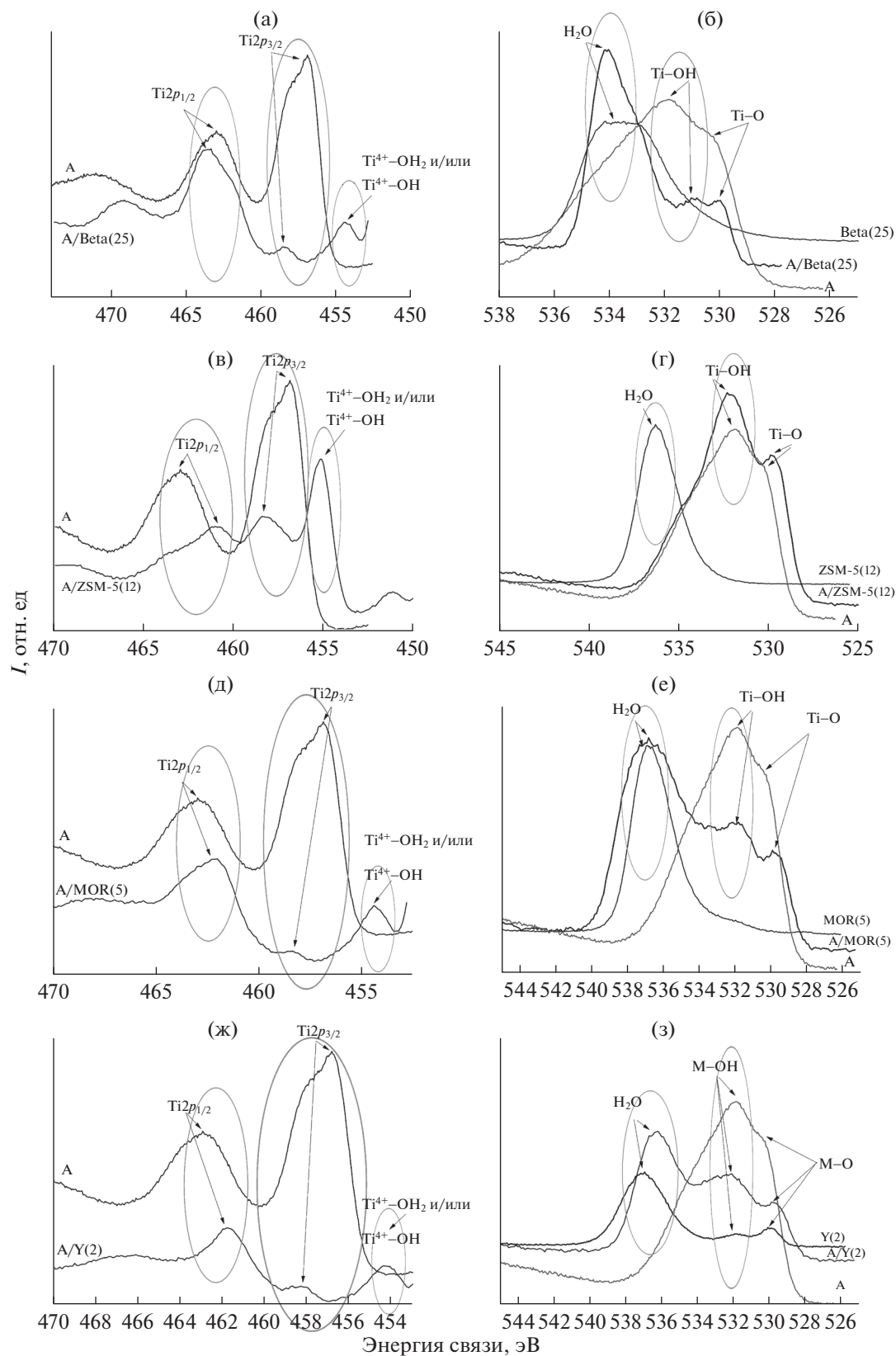


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры $Ti 2p$ образца анатаза и A/Beta(25) (а), A/ZSM-5(12) (в), A/MOR(5) (д), A/Y(2) (ж); рентгеновские фотоэлектронные спектры $O 1s$ образца анатаза и Beta(25), A/Beta(25) (б), ZSM-5(12) и A/ZSM-5(12) (г), MOR(5) и A/MOR(5) (е), Y(2) и A/Y(2) ($M = Al, Si$ и/или Ti) (з).

Таблица 2. Характеристики локальных спектров Ti2p и O1s образца анатаза, цеолитов и нанокомпозитов анатаз/цеолит

Локальный спектр Ti2p									
спектральная полоса, эВ	Анатаз	Beta(25)	A/Beta(25)	ZSM-5(12)	A/ZSM-5(12)	MOR(5)	A/MOR(5)	Y(2)	A/Y(2)
	Концентрация, %								
~455–458 (Ti ⁴⁺ –OH ₂ и/или Ti ⁴⁺ –OH)	–	–	10.49	–	73.97	–	15.14	–	23.45
Локальный спектр O1s									
Концентрация, %									
~534–538 (H ₂ O)	–	100	90.60	100	–	100	75.71	100	64.76
~531.8 (Ti–OH)	56.63	–	1.10	–	66.82	–	7.35	–	17.91
~530.1 (Ti–O)	43.37	–	8.30	–	33.18	–	16.94	–	17.33

сителя MeO под действием УФ-излучения, за исключением Beta(25), для которого значение константы скорости фотореакции (*k*) несколько больше (*k* = 0.0009 мин⁻¹), но все равно невелико (рис. 4а).

ФКА нанокомпозитов больше, чем исходных компонентов – цеолитов и анатаза (*k* = 0.00260 мин⁻¹) (рис. 4). Максимальное значение (*k* = 0.01231 мин⁻¹) достигнуто для A/ZSM-5(12) (рис. 4б), который отличается от остальных нанокомпозитов бóльшим количеством OH-групп (рис. 3в, 3г, табл. 2) и отсутствием молекул воды на поверхности (рис. 3г, табл. 2). Ко второму по содержанию групп OH можно отнести нанокомпозит A/Y(2), который имеет мéньшее по сравнению с A/ZSM-5(12) значение ФКА, но бóльшее, чем у остальных нано-

композитов (рис. 4). На поверхности наночастиц A/Y(2) обнаружены молекулы воды, но в количестве меньшем, нежели у других нанокомпозитов (табл. 2), за исключением A/ZSM-5(12), у которых их нет. Эти результаты не исключают связь ФКА с содержанием OH – кислотных центров Бренстеда (C_{ОН}) и H₂O (C_{H₂O}): ФКА ~ (C_{ОН})/(C_{H₂O}).

Еще одним фактором, влияющим на увеличение ФКА нанокомпозитов, является средний размер частиц, который у композита анатаз/цеолит меньше по сравнению с цеолитами, что согласуется с результатами [4].

Адсорбционные свойства. Среди исследованных цеолитов только Y(2) проявляет существенную степень извлечения P(V) (*R*_{P(V)} = 98.07%) и

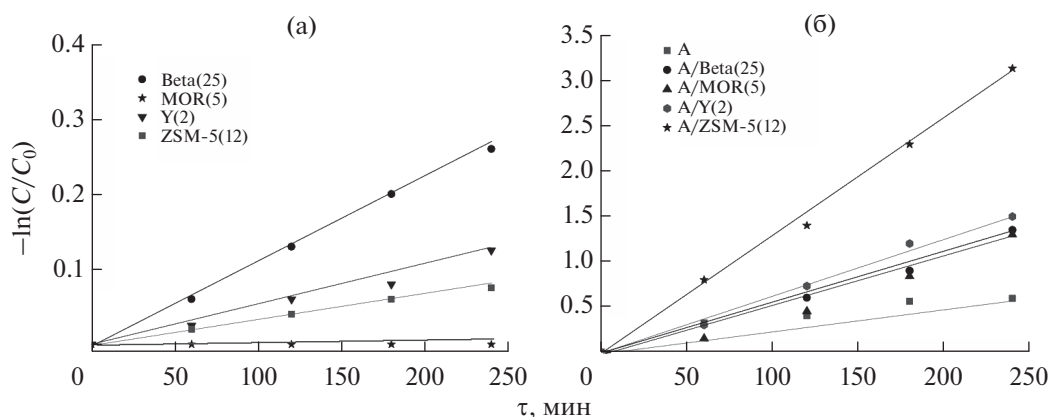


Рис. 4. Зависимость интерполированных значений отрицательного натурального логарифма относительного изменения концентрации MeO ($-\ln(C/C_0)$) от длительности (τ) облучения фотореакционной смеси УФ-светом (26 Вт) в присутствии: а – цеолитов; б – нанокомпозитов и образца анатаза.

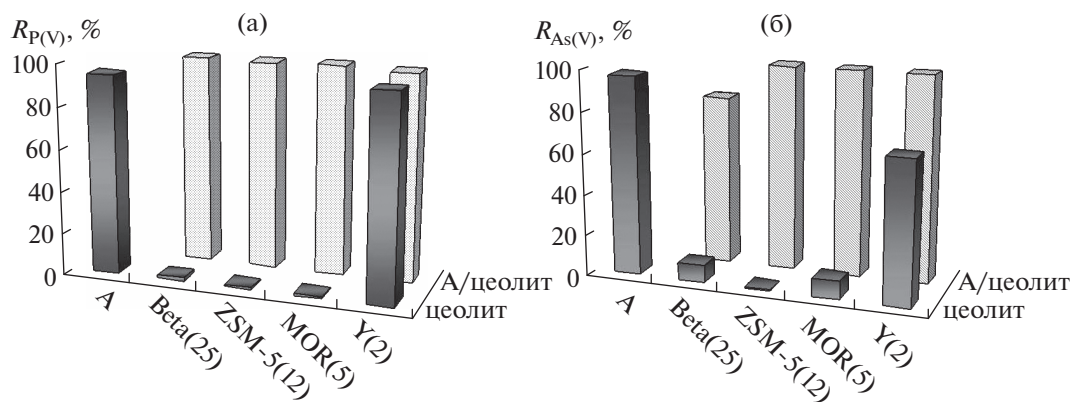


Рис. 5. Степень извлечения (R) ионов P(V) (а) и As(V) (б) из модельных водных сред цеолитами, анатазом (А) и нанокомпозитами А/цеолиты.

As(V) ($R_{As(V)} = 66.38\%$) из водных сред (рис. 5). Этот цеолит отличается от других наибольшей площадью удельной поверхности (табл. 1), максимальными диаметрами его полостей и каналов по сравнению с остальными цеолитами [1].

Нанокомпозиты показывают более высокую адсорбционную способность по сравнению с цеолитами и анатазом (рис. 5), за исключением А/Beta(25), у которого величина $R_{As(V)} = 81.91\%$ ниже, чем у анатаза ($R_{As(V)} = 96.34\%$), но выше, чем у исходного Beta(25) ($R_{As(V)} = 8.51\%$) (рис. 5б). А/Beta(25) отличается от других нанокомпозитов и анатаза наименьшим содержанием поверхностных ОН-групп (рис. 3б, табл. 2), ответственных за адсорбционную способность [7, 22]. Остальные нанокомпозиты демонстрируют примерно одинаковую адсорбционную емкость по извлечению As(V) из водных сред (рис. 5б), и все нанокомпозиты показывают равную адсорбционную способность по извлечению P(V) (рис. 5а).

Дополнительным фактором, воздействующим на увеличение адсорбционной способности нанокомпозитов, является уменьшение среднего размера частиц композита анатаз/цеолит по сравнению с цеолитами, что согласуется с данными [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование позволило установить, что у нанокомпозитов анатаз/цеолиты ФКА в реакции фоторазложения метилового оранжевого под действием УФ и адсорбционная способность к извлечению P(V) и As(V) из модельных водных сред больше, чем у исходных компонентов.

Найдено, что фотокаталитическая и адсорбционная активность нанокомпозитов зависят симбатно от количества ОН-групп (кислотные центры Бренстеда) на поверхности наночастиц, но антибатно от содержания воды только фотоката-

литическая активность. Адсорбционная способность у всех нанокомпозитов одинакова, за исключением А/Beta(25), у которого относительно извлечения As(V) она меньше, что вызвано наименьшим содержанием поверхностных ОН-групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kravchenko G.V., Domoroshchina E.N., Kuz'micheva G.M. et al. // *Nanotechnologies in Russia*. 2016. V. 11. Iss. 9. P. 579.
2. Domoroshchina E.N., Kravchenko G.V., Kuz'micheva G.M. // *J. Crystal Growth*. 2017. V. 468. P. 199.
3. Vasilyeva I., Kuz'micheva G., Pochtar A. et al. // *New J. Chem.* 2016. V. 40. P. 151.
4. Maraschi F., Sturini M., Speltini A. et al. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. V. 2. P. 2070.
5. Domoroshchina E.N., Chernyshev V.V., Kuz'micheva G.M. et al. // *Appl. Nanosci.* 2018. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0648-5>.
6. Lazau C., Ratiu C., Orha C. et al. // *Mater. Res. Bull.* 2009. V. 46. P. 1916.
7. Padervand M., Salari H., Ahmadvand S. et al. // *Res. Chem. Intermed.* 2012. V. 38. P. 1975.
8. Easwaramoorthi S., Natarajan P. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009. V. 117. P. 541.
9. Alwash A.H., Abdullah A.Z., Ismail N. // *J. Chem., Molec., Nucl. Mater. Metall. Eng.* 2013. V. 7. P. 375.
10. Zhang W., Bi F., Yu Y. et al. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2013. V. 372. P. 6.
11. Takeuchi M., Deguchi J., Hidaka M. et al. // *Appl. Catal. B*. 2009. V. 89. P. 406.
12. Salama T.M., Ali I.O., Mohamed M.M. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. V. 273. P. 198.
13. Guesh K., Mayoral A., Alvarez C.M. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016. V. 225. P. 88.
14. Grätzel M. // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2003. V. 4. P. 145.
15. Kuz'micheva G.M., Savinkina E.V., Obolenskaya L.N. et al. // *Crystallography Rep.* 2010. V. 55. P. 866.

16. Treacy J.J., Higgins J.B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Elsevier, 2001. 586 p.
17. Кузьмичева Г.М., Подбельский В.В., Степанов А.Н. и др. Программа для обработки дифрактограмм наноразмерных и аморфных веществ и расчет характеристик субструктуры. Свидетельство на программу ЭВМ 2017610699.
18. Obolenskaya L.N., Kuz'micheva G.M., Savinkina E.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 11. P. 2032.
19. An Y., de Ridder D.J., Zhao C. et al. // Water Sci. Technol. 2016. V. 73. P. 2868.
20. Wagner C.D., Naumkin A.V., Vass A.K. et al. NIST XPS Database. Version 3.4.
21. Yueming L., Zhiguang W., Xiao-Jun L. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 15473.
22. Dadachov M. Novel Adsorbents and Process of Making and Using Same. United States Patent Application Publication US 2006/0144793.

Application of X-Ray Photoelectron Spectroscopy for Establishing Relationship between Nanocomposites of Titanium Oxide(IV)/Zeolites Surface Composition and Their Photocatalytic and Adsorption Properties

E. N. Domoroshchina, G. V. Kravchenko, G. M. Kuz'micheva, R. G. Chumakov

Nanocomposites of titanium(IV) oxide/zeolites, obtained *in situ* (by addition of zeolites Beta(25), ZSM-5(12), MOR(5) or Y(2) into the reaction mixture during the hydrolysis of titanyl sulfate) have shown a larger photocatalytic activity in the reactions of photodegradation of methyl orange under ultraviolet radiation and adsorption capacity for the extraction of P(V) and As(V) from model aqueous media compared to initial zeolites and nanoscale anatase obtained by the same method. The enhancement of nanocomposite functional properties is caused by a higher content of OH groups (photocatalytic activity and adsorption capacity) and a lower content of H₂O (photocatalytic activity) on their surface, revealed by X-ray photoelectron spectroscopy. The increase in the photocatalytic activity and adsorption capacity of nanocomposites is facilitated by the spherical shape of the particles with smaller average dimensions compared to the initial zeolites with more diverse morphology.

Keywords: nanosized titanium (IV) oxide, zeolites, nanocomposites, X-ray photoelectron spectroscopy, photocatalytic and adsorption properties.