

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи



Горшков Александр Андреевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ
ЛЕГКОИЗВЛЕКАЕМЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор
Авдин Вячеслав Викторович

Челябинск – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Принципы и особенности гетерогенного фотокатализа	13
1.2 Получение фотокаталитически активных тонких пленок	18
1.2.1 Нанесение покрытий методом погружения.....	20
1.2.2 Нанесение покрытий методом напыления.....	22
1.2.3 Нанесение покрытий методом электрофоретического осаждения	24
1.2.4 Нанесение покрытий методом термического осаждения.....	26
1.2.5 Другие методики нанесения покрытий.....	28
1.3 Материалы, используемые в качестве подложек для нанесения фотокатализаторов	30
1.3.1 Стекла как подложки для фотокатализаторов.....	31
1.3.2 Органические полимеры как подложки для фотокатализаторов ...	35
1.3.3 Металлы как подложки для фотокатализаторов	37
1.4 Фотоактивность материалов на основе диоксида титана при облучении ультрафиолетом и естественным солнечным светом.....	38
1.5 Магнитные наноразмерные фотокатализаторы	44
1.5.1 Однофазные магнитные материалы	45
1.5.2 Смешанные магнитные оксиды (композиты).....	53
1.5.3 Неметаллическое и органическое допирование магнитных фотокатализаторов	56
1.5.4 Материалы со структурой ядро-оболочка	59
1.6 Проблемы и ограничения фотокаталитически активных материалов на основе диоксида титана	63
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	67
2.1 Используемые в работе реактивы и растворители.....	67
2.2 Методы синтеза образцов.....	68
2.2.1 Нанесение покрытий на основе диоксида титана и смешанного оксида титана-кремния	68
2.2.2 Получение нанокompозитов состава $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ методом замены растворителя без стабилизации ядер магнетита	71
2.2.3 Получение нанокompозитов состава $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ методом замены растворителя с цитратной стабилизацией ядер магнетита.....	72

2.2.4 Получение нанокомпозитов состава $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ методом замены растворителя со стабилизацией ядер магнетита поливиниловым спиртом.....	73
2.2.5 Получение нанокомпозитов состава $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ методом гидротермального синтеза со стабилизацией ядер магнетита поливиниловым спиртом	76
2.3 Изучение фазового состава образцов методом порошкового рентгенофазового анализа	77
2.4 Термоаналитические исследования образцов	77
2.5 Изучение морфологии и элементного состава поверхности образцов методом электронной микроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.....	78
2.6 Изучение механической стабильности образцов покрытий	79
2.7 Изучение магнитной извлекаемости образцов композитов.....	80
2.8 Определение размеров частиц нанокомпозитов методом динамического светорассеяния	80
2.9 Определение удельной поверхности и пористости композитов методом низкотемпературной сорбции азота.....	80
2.10 Изучение фотокаталитической активности образцов	81
2.10.1 Определение фотокаталитической активности покрытий.....	81
2.10.2 Определение фотокаталитической активности нанокомпозитов.....	84
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	87
3.1 Влияние состава, условий осаждения и постсинтетической обработки на свойства фотокаталитических покрытий.....	87
3.1.1 Влияние условий осаждения и постсинтетической обработки покрытий на их удельную массу и механическую прочность.....	87
3.1.2 Влияние элементного состава и постсинтетической обработки покрытий на их фазовый состав.....	89
3.1.3 Термическое поведение материалов покрытий.....	91
3.1.4 Морфология и элементный состав покрытий.....	94
3.1.5 Влияние состава, условий осаждения и постсинтетической обработки покрытий на их фотокаталитическую активность	96
3.2 Влияние состава, условий осаждения и постсинтетической обработки на свойства магнитовосприимчивых нанокомпозитов.....	102
3.2.1 Общее описание и практический выход композитных образцов.....	102
3.2.2 Влияние элементного состава и постсинтетической обработки образцов нанокомпозитов на их фазовый состав.....	106

3.2.3 Термическое поведение образцов нанокompозитов	111
3.2.4 Морфология и элементный состав образцов нанокompозитов.....	121
3.2.5 Размер частиц образцов нанокompозитов	129
3.2.6 Ширина запрещенной зоны образцов нанокompозитов	134
3.2.7 Магнитная извлекаемость образцов нанокompозитов.....	140
3.2.8 Влияние состава, условий осаждения и постсинтетической обработки образцов нанокompозитов на их адсорбционную активность и удельную поверхность	143
3.2.9 Влияние состава, условий осаждения и постсинтетической обработки образцов нанокompозитов на их фотокаталитическую активность	149
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	159
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	159

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия актуальными стали проблемы, связанные с загрязнением воды и воздуха стойкими органическими соединениями, возникающими из антропогенных источников [1]. Понятие о стойких органических загрязнителях (СОЗ) было сформировано в 2001 году в рамках Стокгольмской конвенции, в соответствии с которой к СОЗ относятся следующие соединения: дихлордифенил-трихлорэтан, альдрин, дильдрин, эндрин, хлордан, мирекс, токсафен, гептахлор, полихлорированные дифенилы (ПХД), гексахлорбензол (ГХБ), полихлордифенилдиоксины (ПХДД), полихлордифенилфураны (ПХДФ), α -гексахлорциклогексан, β -гексахлорциклогексан, хлордекан, гексабромдифенил, гекса- и гептахлордифениловый эфир, линдан, пентахлорбензол, перфтороктановый сульфонат, тетрабромдифениловый эфир и пентабромдифениловый эфир [2]. Соединения группы С из Стокгольмского списка (ПХД, ГХБ, ПХДД и ПХДФ) производятся людьми непреднамеренно, являясь побочным продуктом различных производств из совершенно различных отраслей: установки сжигания отходов, цементные печи, целлюлозное производство, различные технологические процессы металлургического производства, угольные, мазутные и работающие на сырой нефти электростанции, различные химические производства, стихийные пожары на полигонах ТБО, производство пластмасс, пластификаторов, пенных материалов [3]. Эти загрязнители могут вызывать проблемы со здоровьем, в том числе раковые заболевания [4].

По данным Вардениера и соавторов [5], с 1970 года ряд химических соединений были обнаружены в различных типах водоемов даже после традиционных процессов очистки. Эти соединения были названы микрозагрязнителями [6]. Появление этих соединений в воде и сточных водах может быть связано с промышленной, сельскохозяйственной, а также бытовой деятельностью, и, хотя они имеют низкую концентрацию, риски для

окружающей среды, а также для здоровья человека вызывают озабоченность [7]. Ежегодно появляются исследования, посвященные проблеме загрязнения водоемов широким перечнем химически стойких органических соединений, в том числе медицинских препаратов [8], гербицидов [9] и красителей [10]. Они обладают большой устойчивостью к первичной водной очистке, долгое время оставаясь в воде и почве.

Усовершенствованные фотоокислительные процессы для удаления этих микрозагрязнителей могут являться эффективной альтернативой. Однако необходимо учитывать возможность того, что в ходе водоочистки могут образовываться побочные продукты фотокаталитического процесса с еще большим токсикологическим потенциалом, чем исходные [11-13]. По этой причине окислительные процессы в сочетании со стадиями фильтрации [14] или биологических процессов [15] являются хорошими примерами, которые имеют большую практическую и экономическую целесообразность для очистки воды.

Все вышеперечисленные загрязнители в основном удаляются из воды с помощью следующих методов: адсорбция, флотация и химическое окисление. Эти методы могут использоваться по отдельности или в комбинации (в зависимости от типа загрязнителя). Однако эти подходы к процессу удаления загрязнений имеют недостатки [16]. Например, широко распространенная адсорбция на активированном угле [17] может привести ко вторичному загрязнению, а реагентное окисление является дорогостоящим.

Фотокатализ – это быстро развивающаяся технология очистки воды от загрязнителей, которая считается одним из наиболее эффективных методов удаления загрязнителей из окружающей среды. Фотокатализ является процессом, в котором происходит преобразование энергии фотонов в химическую энергию и ускорению фотореакций в присутствии фотокатализатора. Фотокатализ имеет ряд важных преимуществ по сравнению с обычными каталитическими процессами, которые включают длительные этапы, повышенные температуры и давления. Как правило,

фотокаталитическое окисление эффективно используется для удаления низких концентраций загрязнителей, то есть в системах доочистки [18].

Диоксид титана TiO_2 является одним из популярных коммерческих фотокатализаторов, который используется для фотодegradации многих загрязнителей. Основными преимуществами TiO_2 являются простота его синтеза и универсальность применения. Фотокатализ на диоксиде титана оказался очень многообещающим процессом окисления для удаления загрязнений из сточных вод, демонстрируя уникальные преимущества по сравнению с традиционными технологиями восстановления. Благодаря значительному количеству исследований, уникальные фотокаталитические свойства структур диоксида титана, которые способствуют окислению стойких органических загрязнителей в CO_2 и H_2O при ультрафиолетовом (УФ) облучении хорошо задокументированы. Общеизвестные аллотропные модификации TiO_2 анатаз и рутил относятся к полупроводникам с большой шириной запрещенной зоны с энергиями запрещенной зоны 3,2 и 3,0 эВ соответственно [19]. Однако химические и структурные модификации TiO_2 могут привести к уменьшению ширины запрещенной зоны таким образом, что TiO_2 может быть эффективно использован для разложения загрязняющих веществ окружающей среды под воздействием солнечного или видимого излучения.

Актуальность работы

Фотокатализ является перспективным методом очистки воды от органических загрязнений, так как обеспечивает полную минерализацию без применения дополнительных реагентов и без образования отходов. Одной из главных проблем, ограничивающих использование фотокаталитического метода очистки воды, является то, что абсолютное большинство коммерчески доступных эффективных фотокатализаторов представлены в виде наночастиц, которые крайне проблематично удалить из воды после завершения процесса фотодеструкции органических загрязнений. Данное ограничение можно преодолеть путем иммобилизации наночастиц фотокатализатора на инертные

легкоизвлекаемые носители. Таким образом, актуальность настоящей работы обусловлена необходимостью определения физико-химических закономерностей формирования композитов «носитель–фотокатализатор» для создания наиболее эффективно функционирующих фотокаталитических водоочистных систем.

Целью работы является определение закономерностей формирования композитов «носитель–фотокатализатор» в виде покрытий и магнитно-извлекаемых материалов на основе диоксида титана для применения в водоочистных технологиях.

Задачи работы:

1. Изучить структурообразование покрытий на основе диоксида титана и смешанного оксида кремния-титана, осажденных методом замены растворителя с использованием пероксотитановой кислоты в качестве прекурсора, выявить влияние подготовки носителей, состава прекурсоров и параметров постсинтетической обработки на морфологию и механическую стабильность полученных покрытий.

2. Изучить структурообразование и морфологию порошкообразных композитов на основе ядер магнетита, покрытых диоксидом титана и смешанным оксидом кремния-титана методами замены растворителя и гидротермального синтеза с использованием пероксотитановой кислоты в качестве прекурсора, выявить влияние метода стабилизации ядер магнетита, состава прекурсоров и параметров постсинтетической обработки на морфологию полученных нанокомпозитов.

3. Изучить фазовый состав и термическое поведение полученных покрытий и нанокомпозитов.

4. Определить влияние условий синтеза и постсинтетической обработки полученных композитов «носитель–фотокатализатор» на их фотокаталитическую активность в однократных и циклических испытаниях.

Научная новизна

В диссертационной работе впервые:

1. Определены физико-химические свойства и закономерности формирования наноструктурированных механически стабильных покрытий диоксида титана и смешанного оксида кремния-титана, полученных методом замены растворителя на подготовленном пористом боросиликатном стекле.

2. Определены физико-химические свойства и закономерности формирования наноструктурированных магнитовосприимчивых порошкообразных композиты на основе диоксида титана и смешанного оксида кремния-титана, синтезированных методами замены растворителя и гидротермального синтеза на стабилизированных ядрах магнетита.

3. Доказано, что полученные покрытия и магнитно-извлекаемые частицы имеют высокую фотокаталитическая активность полученных материалов в процессах фотодеструкции фенола, метиленового голубого и метилового оранжевого в водных растворах при ультрафиолетовом облучении.

Практическая значимость работы

1. Разработаны физико-химические основы получения легкоизвлекаемых фотокатализаторов с использованием малотоксичного водного раствора пероксотитановой кислоты в качестве прекурсора диоксида титана.

2. Показана возможность контроля физико-химических характеристик разработанных фотокаталитических материалов на стадиях синтеза и постсинтетической обработки.

3. Экспериментально определены условия синтеза покрытий и магнитно-извлекаемых композитов для получения материалов с оптимальным сочетанием фотокаталитической активности и простоты извлечения для применения их в последовательных циклах фотокаталитической очистки воды от ряда трудноокисляемых органических загрязнений.

Методология и методы диссертационного исследования

Для достижения поставленной цели и решения сформулированных задач проведен анализ отечественных и зарубежных литературных источников;

осуществлен синтез образцов покрытий и порошкообразных композитов золь-гель методами замены растворителя и гидротермальной обработки; применены следующие методы исследования: синхронный термический анализ: термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), совмещенные с масс-спектрометрией газообразных продуктов термического разложения (ТГ–ДСК–МС), порошковый рентгенофазовый анализ (РФА), низкотемпературная адсорбция азота, динамическое светорассеяние, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) высокого разрешения, энергодисперсионный рентгеновский элементный анализ (ЭДС), гравиметрический анализ, УФ-видимая спектроскопия; при обработке полученных экспериментальных данных использовались статистические методы: корреляционный анализ и метод наименьших квадратов.

Положения выносимые на защиту

– Методики синтеза покрытий и порошкообразных магнитно-извлекаемых композитов на основе диоксида титана с использованием в качестве прекурсора пероксотитановой кислоты.

– Физико-химические характеристики полученных материалов и закономерности формирования образцов при изменении условий синтеза и постсинтетической обработки.

– Фотокаталитические свойства синтезированных образцов в процессах фотодеструкции различных модельных загрязнений в водной среде при ультрафиолетовом облучении, в том числе в серии из нескольких последовательных циклов фотодеструкции и извлечения.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, научного оборудования высокой точности, согласованием ряда полученных экспериментальных результатов с известными литературными данными, высокой степенью воспроизводимости полученных результатов.

Апробация работы

Материалы доложены и обсуждены на XIV научной конференции аспирантов и докторантов «Научный Поиск» – Челябинск, Россия, 2022; XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» – Томск, Россия, 2023; VII Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Химия и химическое образование XXI века» – Санкт-Петербург, Россия, 2023; Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» – Минск, Белоруссия, 2023; Всероссийской научной конференции «Современные проблемы естественных наук и фармации» – Йошкар-Ола, Россия, 2023; VII Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» – Суздаль, Россия, 2023.

Личный вклад автора заключается в анализе данных, представленных в актуальных литературных источниках, проведении основных экспериментальных исследований и обработке полученных результатов, обсуждении полученных результатов с научным руководителем, выполнении докладов на научных конференциях и подготовке научных публикаций совместно с научным руководителем и соавторами.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 2 статьи в изданиях, включенных в Перечень журналов, рекомендованных ВАК при Минобрнауки Российской Федерации, 1 патент и 6 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Финансирование. Исследования выполнены в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации вузам (проект № 16.2674.2014/К), при поддержке гранта для молодых ученых «УМНИК» (договор 12816ГУ/2018) и в рамках гранта по 220-му Постановлению Правительства РФ при поддержке Министерства науки и

высшего образования Российской Федерации на базе ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» (соглашение №075-15-2022-1135 от 01.07.2022 г.).

Благодарности: Автор выражает благодарность родителям за хорошие гены и воспитание; сестре за моральную поддержку; Н.В. Левандовской и М.Н. Вахидову за вовлечение в изучение химии; Н.С. Шлапакову за вдохновение и пример; В.В. Авдину за бесконечное терпение; А.А. Демину прием на работу; А.В. Шунайлову, С.А. Собалеву и Р.М. Хисамову за товарищество и соперничество; Р.С. Морозову, Д.А. Жеребцову и Д.А. Учаеву за помощь в постановке экспериментов; А.В. Булановой и Н.С. Гейнц за ценные рекомендации, И.В. Кривцову и М.В. Илькаевой за разработку пероксо-метода синтеза диоксида титана, а также А.А. Элбакян за создание научной библиотеки Sci-Hub.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Принципы и особенности гетерогенного фотокатализа

Некоторые полупроводники на основе оксидов металлов, такие как диоксид титана (TiO_2) [20], оксид цинка (ZnO) [21], оксид меди (CuO) [22], диоксид циркония (ZrO_2), оксид церия (CeO_2) [23], оксид вольфрама (WO_3) и оксид олова (SnO_2) были успешно представлены как эффективные фотокатализаторы для удаления загрязняющих веществ [24]. Более того, сфера их успешного применения не ограничивается лишь фотокаталитической очисткой, включая также зеленую энергетику, самоочищающиеся покрытия и медицину [25]. Фотокаталитический процесс включает в себя облучение поверхности полупроводника светом, энергия которого превышает запрещенную зону полупроводника. Это вызывает возбуждение электронов валентной зоны (ВЗ) и их переход в зону проводимости (ЗП) для создания электронно-дырочной пары (e^-/h^+). Эти носители заряда впоследствии участвуют в реакциях между молекулами загрязняющих веществ и радикалами, образующимися на поверхности полупроводника [26]. Быстрое развитие и конвергенция важнейших научных направлений, таких как наука о катализе, нанотехнологии и материаловедение, формируют основу для значительного прогресса в разработке новых фотокатализаторов, механизмов фотокаталитических реакций и взаимосвязи между структурой и фотоактивностью между фотокатализаторами и мишенью-загрязнителем [27].

Что еще интереснее, структурные особенности фотокатализаторов могут быть дополнительно доработаны для получения улучшенных фотокаталитических характеристик для процесса очистки [28]. В частности, было доказано, что полупроводниковые фотокатализаторы демонстрируют значительную эффективность в отношении разложения как органических, так и неорганических загрязнителей.

В последние годы было разработано несколько инновационных подходов к модификациям TiO_2 с упором на повышение его

фотокаталитической эффективности. Примечательно, что исследования были сосредоточены на использовании фотокаталитически активного для разработки красок, покрытий и таких конструкционных материалов, как бетоны и цементы. Например, сочетание активности фотокаталитического окисления и фотоиндуцированной супергидрофильности было использовано для разработки таких материалов на основе TiO_2 , как плитки, стекла с покрытием и лакокрасочные, обладающих самоочищающимися свойствами и долговечностью, связанной с высокой физической и химической стабильностью диоксида титана.

Чтобы преодолеть проблемы удаления и восстановления фотокатализаторов после фотокаталитического процесса, существует возможность использования макроструктур для иммобилизации фотокатализаторов в системе, которую можно назвать «фотокаталитическими структурами». Эти фотокаталитические структуры принято также называть «фотокаталитическими носителями». Фотокаталитическая подложка может быть из цеолита, который представляет собой материал с наноразмерными порами [29] или стеклянные пластины размером несколько сантиметров [30]. Фотокаталитические структуры остаются внутри реактора во время фотоиндуцируемых реакций, в которых вытекающие потоки воды выходят свободными от фотокатализаторов, что делает систему удобной для практического и автономного применения.

Можно выделить некоторые преимущества структурированных фотокаталитических систем, такие как отсутствие необходимости разделять материал после фотокаталитического процесса, а также возможность повторного использования этих структурированных фотокатализаторов, что делает этот метод очень привлекательным [31]. Следует отметить, что некоторые фотокаталитические материалы, такие как ZnO , представляют опасность для водной среды, поскольку обладают большим фунгицидным и бактерицидным потенциалом [32], поэтому могут вызвать проблемы в окружающей среде местной фауны и флоры; следовательно, усиливается

интерес к сохранению этих оксидов в фотокаталитических системах. Однако процесс сохранения фотокатализаторов в системе непростой. Правильный выбор методологии иммобилизации фотокаталитического материала, а также материала, который будет использоваться как структура чрезвычайно важны для правильного функционирования системы.

Ежегодно публикуется множество обзорных статей по фотокатализаторам и фотокаталитическим системам. Известно обзорное исследование, в котором было показано, что гетерогенный фотокатализ является хорошим методом для очистки воды, загрязненной микроорганизмами, с использованием видимого света [33]. Дебнат и соавторы продемонстрировали последние достижения в области материалов, адаптированных к передовым окислительным процессам при очистке воды, загрязненной пестицидами [34]. В другой работе были исследованы фотокаталитические носители нано- и макроразмеров для очистки загрязненной воды [30].

Пары электрон/дырка могут рекомбинировать, выделяя энергию в виде тепла. Положительные промежутки в валентной зоне могут реагировать с гидроксильными ионами или водой с образованием гидроксильных радикалов. Электроны в зоне проводимости реагируют с кислородом с образованием супероксидных анион-радикалов. Таким образом, гидроксильные радикалы и супероксидные анион-радикалы могут реагировать с микрозагрязнителями, способствуя разрывам связей и даже деструкции органических соединений в CO_2 , H_2O и минеральные соли [35].

Хорошо изучен процесс Фентона [36], который может обеспечивать различные пути образования радикалов, в том числе ведущие к генерации перекиси водорода, являющейся активным окислителем. Этот метод также можно комбинировать с облучением светом, он называется фотопроцессом Фентона [37].

Другие окислительно-восстановительные реакции также могут способствовать удалению органических соединений из воды в зависимости от

типа фотокатализатора и от используемых реагентов. Камагате и соавторы показали, что при добавлении персульфата в реакционную смесь, гетерогенный фотокатализ можно использовать для других целей, таких как синтез топлива из CO_2 и воды, открывая широкий спектр возможностей для зеленой энергетики [38].

Материалы для фотокатализа должны обладать некоторыми существенными характеристиками, чтобы их применение было жизнеспособным. Как правило, используемые материалы представляют собой полупроводниковые оксиды, электронная структура которых заполнена в валентной зоне и пуста в зоне проводимости, что позволяет электронным переходам за счет поглощения фотонов активировать материал [33]. Важно, чтобы материал имел низкую скорость дезактивации (или низкую скорость рекомбинации электронов/дырок), то есть электроны должны оставаться в зоне проводимости для протекания реакций. В противном случае поглощенная энергия света быстро выделяется в виде тепла, и фотоиницируемые реакции не протекают.

Помимо возможности активации под действием света, материалы должны иметь определенную термическую стабильность, низкую токсичность, а также низкую стоимость, чтобы их можно было использовать в широком масштабе. По этим причинам TiO_2 и ZnO широко изучаются и используются в гетерогенном фотокатализе, поскольку они отвечают этим требованиям [39]. В качестве допирующих металлов с целью увеличения квантового выхода этих фотокатализаторов наиболее часто используется алюминий и медь. В одном из исследований было показано, что фотокаталитическая активность покрытия ZnO на стекле может быть усилена при легировании алюминием, при этом наблюдалось уменьшение ширины запрещенной зоны, а также увеличение площади поверхности покрытия [40]. Белаисса и соавторы продемонстрировали, что смешанный оксид ZnO/CuO (50/50 масс.) был более эффективным в фотокаталитическом разложении амоксициллина по сравнению с чистым ZnO [41]. Во многих других

исследованиях сообщается о значительном улучшении фотокаталитической эффективности при использовании иных допирующих металлов металлов, таких как Fe [42], Ag [43] и много других.

Фотокатализаторы имеют различную ширину запрещенной зоны: одни лучше работают в ультрафиолетовом спектре, а другие – в видимом. Анатаз имеет ширину запрещенной зоны примерно 3,2 эВ [44], таким образом он требует облучение с длинами волн около 387 нм для наиболее эффективной активации. Многие исследования сообщают о методах, направленных на снижение этой энергии, чтобы активировать фотокатализатор при облучении светом видимой области спектра, обеспечивая большую производительность при солнечном свете. Кухестани показал в своем исследовании, что смесь TiO_2/WO_3 вызывает значительное уменьшение энергии запрещенной зоны до 2,77 эВ по отношению к чистому TiO_2 , демонстрируя лучшую эффективность активации в видимой области спектра. Это связано с тем, что WO_3 имеет более низкую зону проводимости, чем TiO_2 , что вызывает поглощение фотонов с меньшей энергией [45].

Существуют работы, посвященные исследованию фотокаталитических реакций в суспензионной системе, то есть фотокатализаторы диспергируются в фотореакторе, требуя впоследствии фильтрации, центрифугирования и промывки для их повторного использования [8]. Сообщается, что исследуемые диспергируемые фотокатализаторы в среднем сохраняют 90 % активность от исходной после 5 циклов водоочистки. Большинство работ по фотокатализу сообщают о начальной концентрации загрязнителя в искусственно загрязненной воде в диапазоне от мкг/л до мг/л [46], в то время микрзагрязнители, обнаруженные в реальных водоемах, имеют порядок от нг/л до мкг/л [47]. Это показывает, что существующих фотокатализаторов и фотокаталитических систем достаточно для удаления этих соединений из воды, если они изолированы. Однако настоящие сточные воды представляют собой очень сложную смесь с различными типами загрязняющих веществ,

микроорганизмов, а также взвешенных твердых частиц, что приводит к насыщению фотокаталитического слоя. Кроме того, системы с несколькими компонентами могут создавать конкуренцию между активными центрами фотокатализаторов, уменьшая кинетическую скорость, как показано в одном из исследований [48], в котором тройная и бинарная системы антибиотиков были оценены в пилотной системе водоочистки.

Тем не менее, все еще существует необходимость в разработке систем с реакторами промышленного масштаба, которые решают реальные проблемы загрязнения сточных вод с практической и финансовой осуществимостью [49]. Мираллес и соавторы продемонстрировали высокую эффективность работы пилотной установки, работающей с мембранными фильтрами и фотопроцессом Фентона, в которой комбинированная система также показала преимущества в финансовой оценке; с другой стороны, потребовались большие затраты на ее реализацию [14]. В другом исследовании авторы продемонстрировали хорошую эффективность системы с трубчатыми реакторами для удаления бензофенона-3 в пилотном масштабе, однако при этом все еще используются взвешенные фотокатализаторы, которые требуют дополнительных действий для их удаления, кроме того количество катализатора для обработки реальной водной системы будет очень большим [6]. По этим и другим причинам наращивание масштабов систем удаления микрозагрязнителей по-прежнему является проблемой.

1.2 Получение фотокаталитически активных тонких пленок

В области материаловедения и инженерии исследование материалов на основе тонких пленок находится в центре внимания, поскольку позволяет получать новые материалы с разнообразными полезными свойствами для использования в различных сферах производства, таких как электроника, оптика, энергетика и многие другие [50]. В последние десятилетия без развития пленочных материалов было бы очень трудно достичь какого-либо значительного прогресса в области возобновляемых источников энергии,

защиты окружающей среды, использования космического пространства и так далее [51].

В целом, методы изготовления пленочных материалов можно разделить на несколько категорий. Наиболее распространенными в настоящее время методами являются физическое осаждение из паровой фазы (PVD), химическое осаждение из паровой фазы (CVD), осаждение из жидкой фазы, термическое напыление и механическое нанесение [52]. Многочисленные вариации этих методов были разработаны для нахождения баланса преимуществ и недостатков различных стратегий. Среди этих методов PVD и CVD применяются наиболее широко, но они требуют дорогостоящего и сложного оборудования, создания глубокого вакуума, имеют высокие затраты на изготовление и определенные трудности при формировании покрытий на поверхностях с высокой степенью кривизны [53].

Каждый метод нанесения покрытий в той или иной степени имеет свои преимущества и недостатки. Это приводит к тому, что данные методы имеют различные прикладные приложения. С целью преодоления недостатков существующих методов все время разрабатываются новые. В частности, в последние годы различным исследовательским группам удалось далеко продвинуться в разработке новых методик механического нанесения металлических и металлоксидных покрытий на сферические подложки [54]. Столкновение, трение и истирание используются для эффективного формирования различных покрытий, таких как Ti, Fe, Zn и TiO₂, на керамических подложках [55]. Кроме того, для получения покрытий на основе диоксида титана может использоваться процесс контролируемого окисления покрытий на основе металлического титана [56]. Таким методом можно получать также покрытия, допированные атомами других переходных металлов [57].

Метод нанесения покрытия фотокатализатора на макроразмерный носитель должен быть стратегически продуманным. Способы нанесения кислотными растворами или термическое напыление могут разрушить

структуру материала. Например, полимеры, в отличие от стекла и металлов, не выдерживают высоких температур. Таким образом, очевидно, методика нанесения должна соответствовать используемому материалу. В последние годы чаще всего используются такие методы нанесения покрытий, как нанесение погружением, нанесение распылением, электролитическое осаждение и термическое осаждение. Также в различных исследованиях сообщалось о некоторых других методах, таких как метод ракельного ножа («doctor's blade»), центрифугирование и нанесение покрытий на основе красок. При использовании каждого метода можно выделить некоторые преимущества и недостатки.

1.2.1 Нанесение покрытий методом погружения

Техника нанесения покрытия погружением имеет большое преимущество, так как позволяет покрывать конструкции с геометрическими формами, имеющими скрытые грани или узкие углы, но при этом происходит большая потеря раствора прекурсора, поскольку в используемом контейнере должно оставаться достаточное количество раствора для покрытия конструкции во время погружения [58]; с другой стороны, покрытие таким методом возможно нанести достаточно быстро. При использовании метода электрофоретического осаждения покрытие возможно наносить только на материалы с хорошей электропроводностью – это может сделать данный метод неприменимым для многих типов материалов.

Перед нанесением покрытия погружением необходимо приготовить раствор прекурсора фотокаталитического материала, который будет наноситься. В некоторых методологиях нанесения покрытия TiO_2 обычно используют изопропоксид титана (IV) в качестве прекурсора и такие растворители, такие как этанол или уксусная кислота [59]. Что касается покрытия ZnO , очень распространено использование дигидрата ацетата цинка и воды [60]. После того, как раствор прекурсора и подложка, на которую будет нанесено покрытие, готовы, начинается процесс нанесения покрытия.

Изначально подложка погружается в раствор на определенное время, которое может различаться для каждой конкретной методики. Затем подложка извлекается из раствора и сушится в течение заданного времени при заданной температуре. Этот процесс можно повторять несколько раз, пока не будет достигнута желаемая толщина покрытия. Большое влияние оказывает скорость погружения конструкции.

Мариен и соавторы использовали очень простую методику осаждения диоксида титана из суспензии 100 г/л Evonic P25 в безводном этаноле на подложку из пены SiC (микрофотографии со сканирующего электронного микроскопа представлены на рис. 1.1). Фотокаталитические эксперименты показали возможность разложения молекул гербицида параквата при облучении ультрафиолетом в присутствии синтезированного фотокатализатора, причем при фотокатализе исследователям удалось добиться полной минерализации соединения, в то время как при фотолизе в условиях УФ-облучения и отсутствии фотокатализатора процесс деградации останавливался на этапе образования короткоцепочечных карбоновых кислот. Эффективность фотокатализа при деградации параквата исследователи связали с генерацией гидроксильных радикалов на поверхности фотокатализатора [61].

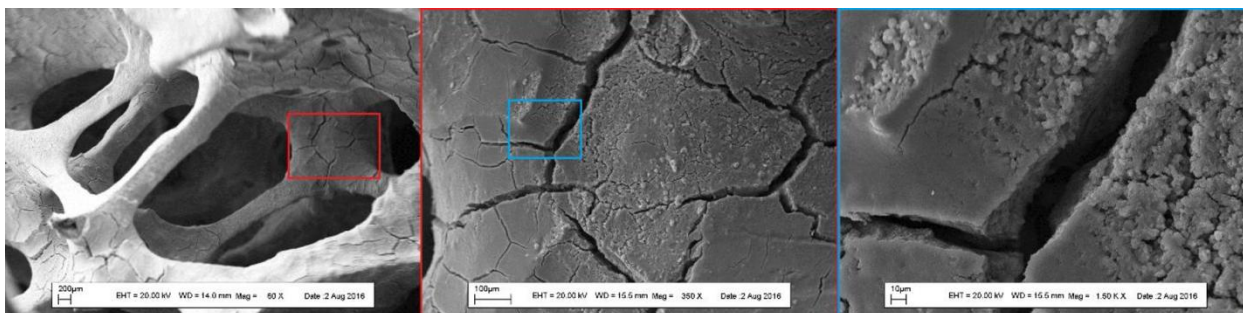


Рисунок 1.1 – СЭМ-изображения SiC, покрытого Evonic P25. Масштабная линейка: 200 мкм (слева), 100 мкм (посередине), 10 мкм (справа) [61]

Некоторые параметры, такие как pH и концентрация раствора, могут напрямую влиять на характеристики процесса нанесения покрытия погружением, изменяя, например, вязкость прекурсора. Тем не менее,

большинство авторов мало обсуждают рН и вязкость растворов в современных методиках нанесения покрытия, поскольку используются модифицированные методики, уже описанные в предыдущих работах. Более вязкие растворы способствуют агломерации частиц и нанесению более толстых слоев покрытия, уменьшая количество повторов процесса нанесения покрытия погружением для достижения определенной толщины или количества нанесенной массы [58]. С другой стороны, полученное покрытие может трескаться, а также иметь неоднородности вследствие неконтролируемой агломерации частиц фотокатализатора в нежелательных областях. Для избегания этих проблем чаще используют менее вязкий раствор прекурсора, в который подложка обмакивается последовательно несколько раз, в результате чего возможно получать более однородные покрытия. Еще одна деталь, которая может существенным образом влиять на характеристики покрытия, – это скорость погружения структуры в раствор [62]. При высоких скоростях погружения наносится более толстое покрытие, поскольку в этом случае эффективная вязкость раствора увеличивается, что приводит к большему накоплению прекурсора на поверхности подложки [63].

1.2.2 Нанесение покрытий методом напыления

Техника нанесения покрытия напылением может быть одной из наиболее практичных для покрытия поверхностей, однако подбор подходящего распылительного устройства и раствора, используемого для нанесения покрытия, может быть сложной задачей. В литературе можно найти множество вариантов этой технологии, например, плазменное напыление [64], термическое напыление [65], порошковое напыление [66] и другие. Однако классическая спрей-технология нанесения покрытий по-прежнему является наиболее популярной из-за ее низкой стоимости и отсутствия необходимости в сложном оборудовании.

Для получения фотокаталитического покрытия распылитель подсоединяется к компрессору, чтобы раствор выходил с нужной скоростью и

давлением [67]. Как и в случае с методом нанесения покрытия погружением, необходимо правильно подготовить подложку и раствор для нанесения спрея. Монтеччио и соавторы использовали суспензию коммерческого TiO_2 в этаноле в пропорции 1:20 по массе, и получили хорошие результаты после нескольких применений в качестве подложек стальных и керамических пластин [68]. После подготовки или предварительной обработки подложки покрытие наносилось с помощью распылителя, а затем материал сушился с контролируемым временем и температурой. Процедуру повторяли несколько раз, пока не будет достигнута желаемая толщина или масса катализатора. Электрохимические обработки, представленные в этой работе, можно разделить на три категории: химическая обработка кислотами, электрохимическое травление постоянным током и электрохимическое травление переменным током. По результатам сканирующей электронной микроскопии и тестов на активность исследователями было показано, что обработка нержавеющей стали в царской водке с постоянным током является наиболее успешной. Ключевой особенностью травления нержавеющей стали постоянным током, как показано на рис. 1.2, является образование больших выбоин размером в несколько микрометров, которые выступают в качестве локаций для осаждения крупных скоплений частиц диоксида титана [68].

Боусмаха и соавторы использовали метод пиролиза с ультразвуковым распылением для получения покрытия ZnO в стеклянной трубке из дигидрата ацетата цинка и метанола. При УФ-облучении эффективность деградации метиленового голубого может достигать 100 % в течение 240 мин.

Высокую фотокаталитическую активность полученного материала исследователи объяснили наличием поверхностных дефектов, что было подтверждено фотолюминесцентной спектроскопией. Электроны могут быть захвачены дефектами в пленке ZnO , что приводит к подавлению рекомбинации электронно-дырочных пар, а следовательно, и к увеличению фотокаталитической активности [69].

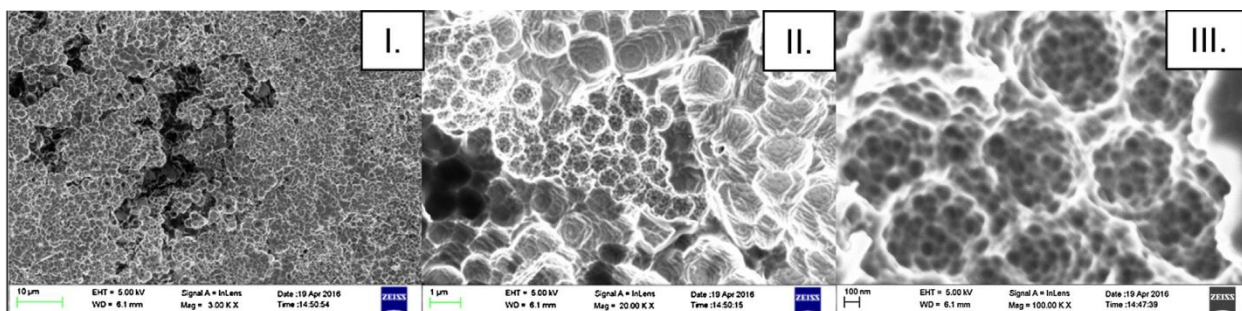


Рисунок 1.2 – СЭМ-изображения образцов нержавеющей стали после электрохимического травления постоянным током в царской водке при 12 В в течение 15 мин. Масштабная линейка: 10 мкм (слева), 1 мкм (посередине), 100 нм (справа) [68]

1.2.3 Нанесение покрытий методом электрофоретического осаждения

Электрофоретическое осаждение очень полезно для покрытия тонких слоев материалов с однородными характеристиками и может быть недорогим методом, который обеспечивает хорошее качество получаемого покрытия. Этот метод даже позволяет одновременно наносить покрытия из нескольких различных материалов с использованием более чем одной электрохимической стадии или с использованием раствора соединения, имеющего ионы разной природы [70]. Металлы или иные материалы, обладающие свойствами, позволяющими использовать их в качестве катода, могут быть использованы в качестве подложек в этом методе.

В растворе электролита частицы катализатора должны быть диспергированы в подходящем растворителе, в котором они должны иметь благоприятное электростатическое взаимодействие. Затем, когда между катодом и анодом прикладывается электрический потенциал, частицы катализатора с положительными зарядами мигрируют к катоду (выбранной подложке), способствуя покрытию поверхности. Следует учитывать многие параметры, такие как расстояние между электродами, время осаждения, приложенная разность потенциалов, концентрация раствора прекурсора, а также наличие в растворе добавок, которые могут улучшить перенос электронов [70].

Эрнандес-Урести и соавторы показали, что приложенная разность потенциалов может напрямую влиять на топографические аспекты электрофоретического осаждения [71]. По мнению авторов, чем больше был потенциал, тем больше наблюдалась агломерации частиц нитрида углерода на поверхности алюминиевой подложки, при этом формировались структуры, подобные наконечникам копий, как показано на рис. 1.3. Фотокаталитические характеристики покрытий также различались: наибольшую активность демонстрировали образцы, синтезированные с использованием 1,50 В, разлагающие около 70 % лекарственного препарата тетрациклина за 180 мин. с использованием солнечного излучения. Были также проведены испытания на повторное использование данного материала, которые показали незначительную потерю фотокаталитической активности или ее отсутствие даже после четырех циклов испытаний.

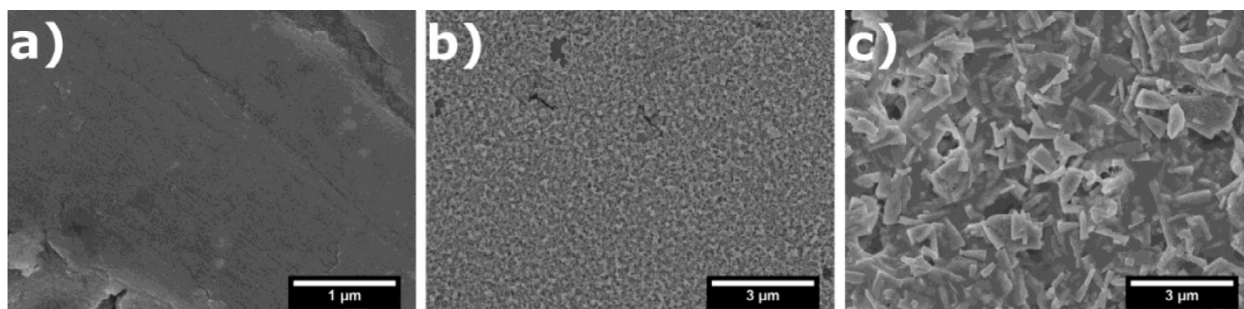


Рисунок 1.3 – СЭМ-изображения покрытий графитоподобного нитрида углерода, полученные методом электрофоретического осаждения при (a) 1,00 В; (b) 1,25 В; (c) 1,50 В. Масштабная линейка: 1 мкм (слева), 3 мкм (посередине и справа) [71]

Якоб и соавторы сообщили о нанесении металлических покрытий на полимерную подложку (ПЭТ), которая ранее была покрыта оксидом индия и олова. Electrodes имели размер примерно 1,5 см×4 см и находились на расстоянии 0,5 см друг от друга в растворе электролита (смесь толуола и метанола). Приложенная разность потенциалов варьировалась от 100 до 400 В, а время синтеза фотокатализаторов (CdSe) составляло от 2 до 23 мин., и результаты были разными для каждого случая. Для более длительного

времени синтеза покрытие имело меньшую энергию запрещенной зоны. При изменении разности потенциалов наблюдались изменения дзета-потенциала материала [72].

1.2.4 Нанесение покрытий методом термического осаждения

Принцип техники термического осаждения заключается в закреплении тонкого фотокаталитического слоя на подложке путем изменения температуры. В данном случае здесь не рассматриваются методы прокаливания, которые, в свою очередь, являются разновидностью постсинтетической обработки после нанесения покрытия.

Судраджат сообщил об очень простой методике нанесения покрытия на полиэфирные волокна методом термического осаждения, при которой материал очищали водой и нейтральным детергентом с последующим погружением в раствор NaOH, а после этого процесса подложку погружали в раствор с наночастицами ZnO при 80 °C в течение 2 ч при перемешивании [73]. Процедуры погружения в раствор NaOH, а также в раствор ZnO всегда сопровождалась сушкой при 80 °C в течение 24 часов, что делает эти этапы очень похожими на технику нанесения покрытия погружением, однако в данном случае фиксация фотокаталитического слоя происходила из-за процессов, протекающих при высокой температуре. Исследователям удалось добиться разложения 94,7 % метиленового голубого при начальной концентрации 10 мг/л в течение двух часов УФ-облучения в присутствии полученного материала.

Другой способ использовать технику термического осаждения – ввести подложку в раствор прекурсора и нагреть его до полного испарения растворителя. Жанг и соавторы исходили из раствора, содержащего тетрабутоксититан, этанол, $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в порошкообразном виде, воду и уксусную кислоту для нанесения покрытия на кварцевые сферы [74]. После приготовления раствора в него вводили сферы и проводили нагрев при 110 °C в течение 15 ч до полного испарения растворителя, в результате чего на сферах

образовывался фотокаталитический слой $Gd_2Ti_2O_7$. Исследователи показали, что в полученном композите $Gd_2Ti_2O_7/SiO_2$ практически все атомы титана пребывают в четырехвалентном состоянии, при этом размеры кристаллитов $Gd_2Ti_2O_7$ со структурой пирохлора в составе композита после нанесения многократно уменьшились, как показано на рис. 1.4. Эффективность фотокаталитической деградации офлоксацина на чистом $Gd_2Ti_2O_7$ после 90 мин. УФ-облучения составила 50,4 %, а на композите $Gd_2Ti_2O_7/SiO_2$ за то же время разложилось 79,1 % офлоксацина.

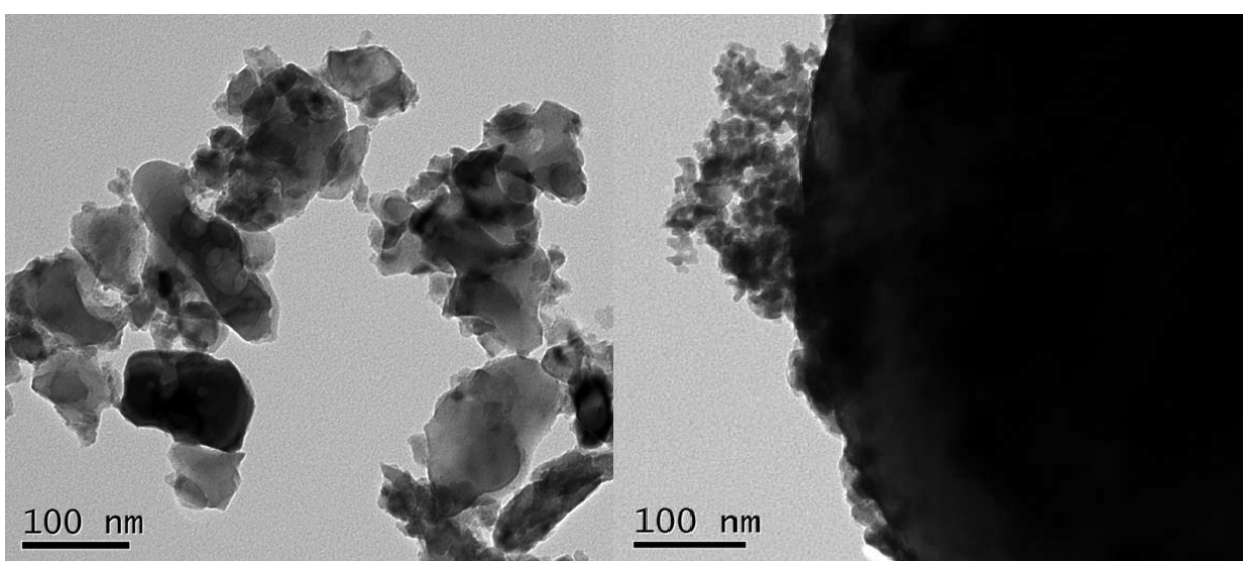


Рисунок 1.4 – ПЭМ-изображения чистого $Gd_2Ti_2O_7$ (слева) и композита $Gd_2Ti_2O_7/SiO_2$ (справа). Масштабная линейка: 100 нм [74]

Метод термического воздействия также можно использовать вместе или последовательно с другими методами нанесения покрытия. Тао и соавторы наносили покрытие из нитрида углерода на титановую пластину, которая ранее была обработана плазменным электролитическим окислением [75]. Покрытие нитрида углерода было нанесено методом термического осаждения в водном растворе в течение 12 ч при 180 °С. Повышение температуры инициировало изменения свойств раствора прекурсора и поверхности фотокаталитической структуры, вызывая большее сродство между ними и обеспечение хорошей адгезии фотокатализатора. Полученное покрытие

продemonстрировало более высокие фотокаталитические характеристики по разложению родамина Б при облучении видимым светом в течение 240 часов, чем фотокатализаторы на основе чистых g-C₃N₄ и TiO₂. Исследователи объяснили улучшенные фотокаталитические свойства покрытия сверхнизкой рекомбинацией фотоиндуцированной электронно-дырочной пары и фотокатализа по механизму Z-схемы (реализуемой в системах из двух полупроводников, когда валентная зона одного полупроводника расположена внутри запрещенной зоны другого полупроводника) при наличии гетероперехода TiO₂/g-C₃N₄.

1.2.5 Другие методики нанесения покрытий

В дополнение к методам, упомянутым выше, также используются иные методы нанесения покрытий, такие как метод ракельного ножа. В этом процессе на поверхность подложки наносится раствор, суспензия или гель определенной плотности, содержащий фотокатализатор. С помощью лезвия (или жесткого шпателя) выполняется постоянное движение по субстрату, равномерно распределяющее прекурсор по поверхности. В результате получается тонкий слой покрытия, который затем помещается в подходящее место с контролем температуры до тех пор, пока это не приведет к испарению растворителя и фиксации покрытия. Например, для нанесения покрытий на основе TiO₂ можно использовать раствор н-бутоксид титана (IV), поливинилпирролидона, метанола и ацетилацетона, что приводит к получению геля с плотностью, подходящей для использования данной методики [30].

Другой метод, гарантирующий хорошую однородность, – это метод центрифугирования [76], при котором на подложку наносится некоторое количество раствора прекурсора, который, в свою очередь, приводится во вращение. Система вращения вызывает однородное распределение фотокаталитического материала, а толщина нанесенного слоя может контролироваться плотностью раствора, скоростью вращения подложки или

количеством повторений процедуры [77]. После процесса вращения материал уже может быть подвергнут термообработке для улучшения фиксации.

В некоторых работах использовался другой необычный метод фотокаталитического покрытия поверхностей на основе таких растворов, как тушь. Известна методика (Грнич и соавторы), в которой используется природный полимер хитозан, растворенный в растворе CH_3COOH и NaCl при перемешивании в течение 12 часов [78]. После приготовления этого раствора добавляется коммерческий порошок Evonic P25, и в результате авторами методики был получен вязкий золь, похожий на чернила, который легко наносился на поверхность полиэфирных тканей с последующей термообработкой при $75\text{ }^\circ\text{C}$. Полученные композиты демонстрировали высокую фотокаталитическую активность в реакции фотодеструкции бисфенола А при облучении видимым светом. Также было показано, что предварительная обработка полиэфирных волокон атмосферной или кислородной плазмой плазменная способствовала гидрофилизации носителя и повышению общей износостойкости иммобилизованного фотокатализатора.

Еще один метод, который широко использовался в последние годы, – это импульсное магнетронное напыление. Этот метод заключается в физическом осаждении тонких пленок из паровой фазы посредством магнетронного напыления, при котором можно контролировать толщину пленок и получать покрытия высокой чистоты с превосходной адгезией, с которым легко работать. Материалами мишеней для распыления могут быть полимеры, металлы, а также оксиды металлов, такие как TiO_2 , ZnO и WO_3 [79]. Не так давно вышло исследование (Зегиуд и соавторы), авторы которого сообщили о превосходных характеристиках покрытия CuO/TiO_2 на (показанного на рис. 1.5) полиэфирных волокнах в фотоиницируемой реакции разложения красителя Reactive Green 12. По мнению авторов, фотокаталитическая активность оказалась высокой даже после 21 цикла фотокатализа [80]. Однако стоит отметить, что оборудование, используемое для этой техники, может иметь высокую стоимость.

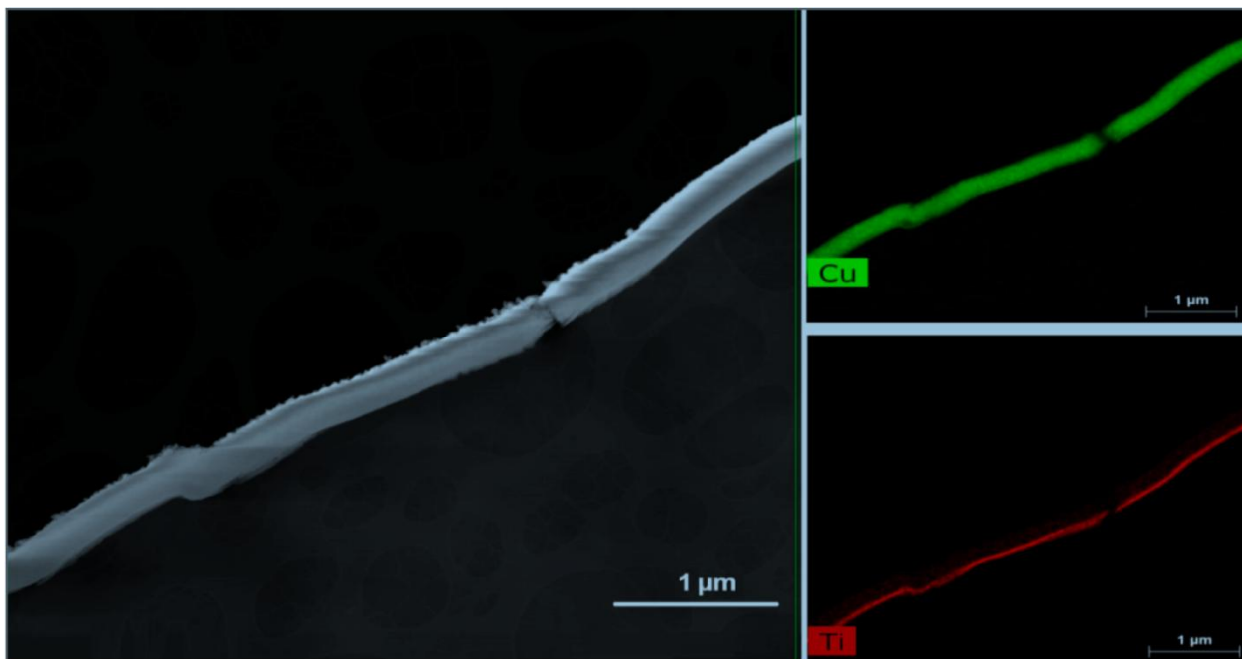


Рисунок 1.5 – ПЭМ-изображения и элементное картирование покрытия CuO/TiO_2 , осажденного с помощью мощного импульсного магнетронного распыления при 40 А. Масштабная линейка: 1 мкм [80]

1.3 Материалы, используемые в качестве подложек для нанесения фотокатализаторов

С промышленной точки зрения фотокатализаторы, структурированные в реакционной системе, дают определенную автономию процессу, позволяя использовать установки, которые работают в непрерывном режиме, экономя этапы отделения фотокаталитического материала от очищенных стоков [60]. Однако правильный выбор материала, который будет использоваться в качестве носителя, а также его геометрия имеют решающее значение для эффективной работы системы. Известно, что реакторы с уплотненными слоями создают большие потери энергии водяного потока и, следовательно, требуют больше энергии для работы [81], не говоря уже о том, что увеличения давления в системе приводит к необходимости использования более механически стойких материалов, что удорожает всю установку.

Каталитическая структура также должна обеспечивать большую площадь поверхности для размещения фотокатализаторов, способствуя

максимальному протеканию фотореакций, а также не влияя на фотокаталитическую активность и будучи химически инертной по отношению к реагентам, продуктам и побочным продуктам, которые образуются в реакционной среде. Кроме того, адгезия фотокаталитического материала к поверхности структуры носителя чрезвычайно важна для предотвращения отслоения [30]. Поэтому в большинстве случаев добавляется стадия очистки или предварительной обработки структуры, чтобы увеличить эту адгезию фотокатализатора и продлить срок службы покрытия.

Другой важный момент – наличие светопропускания в фотокаталитическом слое. Как было показано ранее, для осуществления процесса фотокатализа необходимо, чтобы фотокатализаторы подвергались воздействию светового излучения. По этой причине выбор геометрии и размера структуры имеет основополагающее значение, чтобы не возникло темных участков, что сделало бы процесс фотокатализа на них невозможным.

Наиболее распространенными материалами, предназначенными для нанесения на них фотокатализаторов, являются стекло, полимеры, металлы и керамические материалы. Все они имеют свои преимущества и недостатки. Такие материалы, как стекло и металл, можно прокаливать при высоких температурах, обеспечивая хорошую адгезию и активацию фотокатализаторов. Однако могут возникать трудности при создании из них конструкций со сложной геометрией. С другой стороны, полимеры не допускают процессов прокаливания, но их можно легко разрезать и обрабатывать, используя, например, 3D-принтеры [82].

1.3.1 Стекла как подложки для фотокатализаторов

Стекло в качестве носителя катализаторов используется очень давно. Формы и размеры стекла выбираются в соответствии с геометрическими требованиями фотокаталитической системы. Такие примеры, как сферы [60], пластины [30], а также трубки [69] являются наиболее распространенными. Эти материалы на основе диоксида кремния обеспечивают хорошую адгезию к

фотокатализаторам и почти во всех случаях они выдерживают очень высокие температуры, что позволяет проводить универсальную термообработку. Важно подчеркнуть, что покрытия на стеклянных подложках имеют хорошее среднее количество циклов повторного использования (до 20 раз), демонстрируя хорошую фотокаталитическую активность (до 100 % от исходной) даже после последних циклов. Покрытие с лучшими характеристиками повторного использования представляло собой тонкую пленку примерно 1,93 мкм [30]. Это связано с высокой скоростью выщелачивания пленок большой толщины, что приводит к низкому механическому сопротивлению. Таким образом, оптимальный баланс толщины пленок может гарантировать достаточное количество фотокатализатора, который предотвращает их выщелачивание, а также способствует высокой скорости активации.

Сириерекратана и соавторы показали, что осаждение диоксида титана более благоприятно для стекла, чем для нержавеющей стали в некоторых условиях, что дает гораздо лучшие фотокаталитические результаты [30]. По мнению авторов, причиной такого различия является миграция ионов Fe^{2+} на поверхность покрытия TiO_2 после процесса прокаливания при $500\text{ }^{\circ}C$ в течение 2 часов, что приводит к снижению фотокаталитической активности покрытия. Таким образом, стекло может быть более целесообразным в ситуациях, требующих высоких температур обработки для окончательного формирования фотокаталитического покрытия. Кроме того, как показали Ма и соавторы, тип атмосферы прокаливания также может влиять на структуру и фотокаталитический потенциал [83]. В частности, исследователями было продемонстрировано, что нанесенные на стекло тонкие пленки диоксида титана, отожженные в кислороде, азоте, аммиаке и смеси 95 % азота + 5 % водорода при $450\text{ }^{\circ}C$ в течение часа, имеют хорошо сохранившуюся мезопористую структуру. Напротив, мезопористая структура пленок, отожженных на воздухе при тех же условиях, оказалась полностью разрушена. При этом среди исследованных образцов пленки, отожженные в атмосфере

азота, имели наиболее высокую кристалличность и, как следствие, наивысшую фотокаталитическую активность.

Так как стекло это инертный материал, обладающий высокой термической стабильностью, оно не влияет отрицательно на фотокаталитические свойства покрытия, при этом демонстрируя сильную адгезию к фотокатализатору, что позволяет многократно использовать один и тот же материал. Отличная адгезия этого материала с диоксидом титана и оксидом цинка происходит за счет связей Ti–O и Zn–O с группами Si–O, присутствующими в стекле [58]. Для удаления примесей, препятствующих адгезии к поверхности, очистку стеклянной конструкции обычно проводят водой [60], мылом, растворами минеральных кислот [58], а также спиртами [30]. О'Рурк и соавторы сообщили о предварительной обработке стеклянной подложки с использованием облучения с длиной волны 352 нм для уничтожения органических загрязнений, демонстрируя тем самым, что существует широкий спектр методологий очистки поверхности в соответствии с потребностями покрытия [84].

Хорошо известно, что предварительная подготовка стеклянной подложки способна значительно повысить адгезию между подложкой и нанесенным покрытием – в частности, за счет повышения площади сцепления благодаря дополнительной шероховатости, а также посредством увеличения количества активных центров, таких как поверхностные гидроксильные группы. Подготовка подложки может проводиться различными методами – как физическими, так и химическими [85, 86].

В своем исследовании Лауамри и соавторы изучали влияние параметров пескоструйной обработки и травления фтороводородом подложек из известково-натриевого стекла на адгезионные характеристики акриловых покрытий толщиной 10 мкм, наносимые методом напыления [87]. В условиях проводимого эксперимента авторы продемонстрировали значительное возрастание величины предельной нагрузки отслоения покрытий при оптимальном сочетании пескоструйной обработки с последующим

травлением (от 3,5 Н для неподготовленной подложки до 5,5 Н для наилучшего образца).

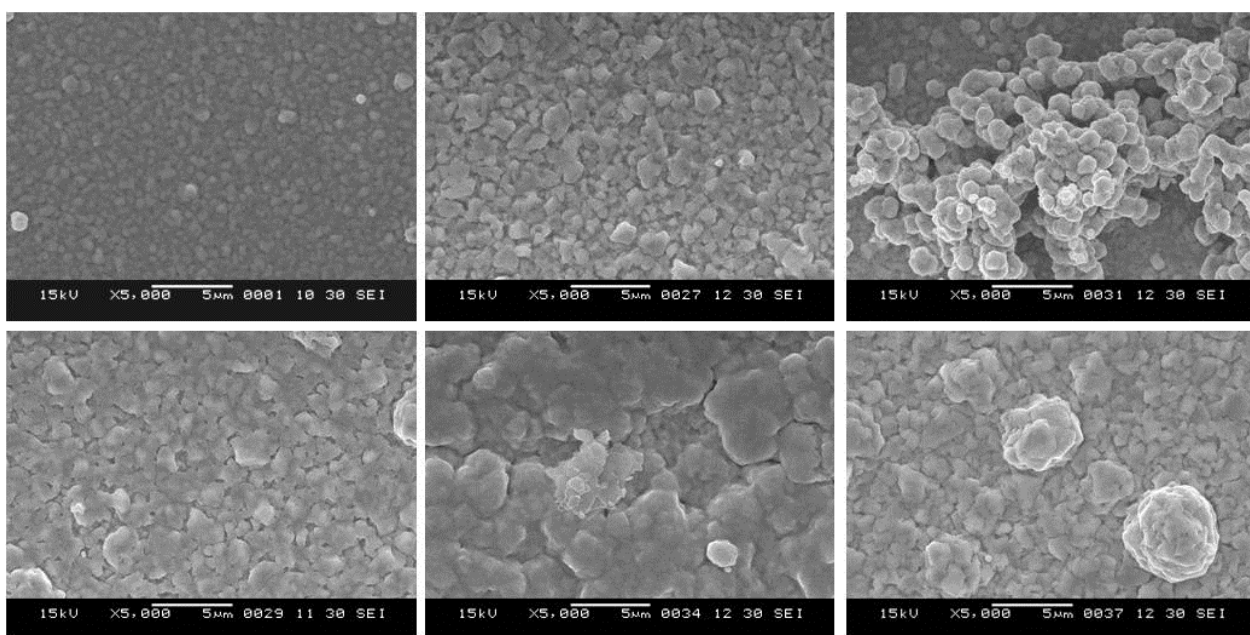


Рисунок 1.6 – СЭМ-изображения серебряных покрытий, химически осажденных на стеклянные подложки. Верхний ряд: необработанная подложка (слева), травленая фтороводородом (посередине), активированная SnCl₂ (справа). Нижний ряд: шлифованная (слева), шлифованная и травленая фтороводородом (посередине), шлифованная и активированная SnCl₂ (справа). Масштабная линейка: 5 мкм [88]

При этом было показано, что чрезмерная обработка поверхности подложек понижает адгезию покрытий относительно оптимальной. Авторы объяснили полученный результат тем, что при малой шероховатости подложки наблюдается низкая адгезия за счет малой поверхности сцепления, в то время как при избыточной обработке микрофры имеют тенденцию насыщаться, а возникающие крупные неровности облегчает повреждение покрытия. Похожее исследование было проведено Читворанунд и соавторами, которые исследовали влияние на адгезию серебряного покрытия обработки стеклянных подложек шлифованием SiC-бумагой, травлением фтороводородом и активацией SnCl₂ [88]. Так же, как в исследовании Лауамри, авторы пришли к выводу о том, что именно комбинированная процедура, состоящая из последовательных стадий шлифования и травления, позволяет

обеспечить наилучшую адгезию и наиболее оптимальную морфологию покрытий. Микрофотографии покрытий, нанесенных на различные подложки, представлены на рис. 1.6.

1.3.2 Органические полимеры как подложки для фотокатализаторов

Полимеры – это материалы, которые доминируют на промышленном рынке автомобильных запчастей, напитков, гражданского строительства, бытовой техники, электроники, текстильной промышленности и многих других. Сильное присутствие полимерных материалов в широком спектре секторов промышленности связано с физическими и химическими свойствами, которые они имеют. Характерным свойством полимеров является то, что многие полимеры являются гибкими [78], тем самым обеспечивая универсальность работы в различных геометрических формах, для которых они предназначены. Исследования, проведенные с полимерными материалами, показали небольшое количество циклов повторного использования, что указывает на то, что адгезия покрытий к этому материалу ниже по сравнению со стеклом или металлами.

Проблема, связанная с использованием некоторых полимеров в качестве структуры для фотокаталитических покрытий, заключается в том, что многие из них не выдерживают высоких температур, что требует более мягкой термообработки. Большинство авторов сообщают о термообработке при комнатной температуре [89] и не более 80 °C [44] в зависимости от типа рассматриваемого полимера.

Во многих случаях размеры конструкции имеют решающее значение для обеспечения хорошей однородности и толщины покрытия, поскольку это может сделать материал более гибким. Ранджбари и Мохтарани сообщили о хорошей адгезии и однородности покрытия из наночастиц ZnO на негибких полипропиленовых пластинах размерами 1,6 см×1,8 см [89]. Тот факт, что конструкция является жесткой и имеет значительные размеры, позволяет избежать возможных трещин при работе с материалом во время

заклучительных процессов синтеза. Из-за низкой температуры плавления полипропилена было невозможно использовать такие методы, как золь-гель, требующие высокой температуры для прокаливания наночастиц. В результате для иммобилизации наночастиц авторы методики использовали эпоксидный герметик. После проведения испытаний исследователи пришли к выводу, что после достижения массовой концентрации наночастиц ZnO равной 60 г/м² фотокаталитическая активность полученных покрытий достигает максимума (удаление 61 % органических загрязнителей в пересчете на химическое потребление кислорода за 4 часа облучения) и перестает существенно возрастать при дальнейшем повышении толщины покрытия.

Ду и соавторы сообщили о покрытии Bi₂WO₆/TiO₂ на полиэфирных волокнах с распределенными частицами фотокатализатора между волокнами полимера микрометрической толщины [44]. При этом полиэфирная ткань с композитным покрытием Bi₂WO₆/15 %TiO₂ продемонстрировала эффективность разложения для родамина Б и метиленового голубого до 98 % и 95 % соответственно, что намного выше, чем у полиэфирной ткани с покрытиями чистого Bi₂WO₆ и TiO₂. Кроме того, полиэфирная ткань с композитным покрытием демонстрировала хорошую циклическую устойчивость в трех последовательных циклах фотокаталитического эксперимента по разложению красителей. Для сравнения, другие методики получения аналогичных полиэфирных волокон показали резко увеличивающуюся хрупкость композитов после процесса нанесения фотокаталитического покрытия из чистого TiO₂ [78].

Предварительная обработка полимерных структур перед стадией нанесения покрытия может дать благоприятные характеристики для улучшения адгезии фотокатализаторов. Использование плазмы, а также ультрафиолетового облучения генерирует на поверхности полимерных подложек такие частицы, как -COO-, а также радикалы •O, способствующие лучшей адгезии частиц [31]. Известно исследование, в котором после обработки плазмой полиэфирные волокна показали сильную адгезию при

осаждении тонких слоев TiO_2 , несмотря на то, что покрытие имело трещины из-за характеристик полимерных волокон, как упоминалось ранее [78]. Однако некоторые авторы сообщают только о традиционных методах обработки, таких как использование воды, мягкого мыла и спирта, чтобы гарантировать удаление загрязнений с поверхности [44].

1.3.3 Металлы как подложки для фотокатализаторов

Металлические подложки имеют свободные электроны на своей поверхности и вследствие этого способствуют замедлению процессов рекомбинации пар электрон/дырка фотокатализатора, обеспечивая таким образом хорошую фотокаталитическую стабильность, а также позволяя повторно использовать материал [75]. Можно отметить, что покрытия на металлах имели более высокую стабильность повторного использования по сравнению со стеклом или полимерами, достигая до 25 циклов (толщина покрытия 700 нм) без потери фотокаталитической активности [62]. Как было сказано ранее, покрытия с пленками большой толщины могут иметь трещины, что со временем приводит к выщелачиванию фотокаталитического материала.

Некоторые методы предварительной обработки металлических поверхностей, таких как нержавеющая сталь и алюминий, обсуждались Монтеччио и соавторами [68]. Авторы изучили влияние по крайней мере пяти различных типов предварительной обработки на характеристики покрытия на основе TiO_2 . Были использованы некоторые методы с использованием различных кислот, перекиси водорода, электрохимии с переменным током и постоянным током, что имело разное влияние на морфологию результирующих покрытий. Также, по мнению авторов, использование HCl и HNO_3 в сочетании с постоянным током показало наилучшие результаты, приведя к получению механически стабильного покрытия с высокой фотокаталитической активностью.

Улучшение адгезии покрытий также может быть получено за счет увеличения шероховатости структуры. Хуанг и соавторы использовали

предварительную обработку подложек струями кварцевого песка (250 мкм), удаляя тонкие слои поверхности пластин из нержавеющей стали, способствуя очистке и увеличивая шероховатость перед нанесением покрытия [90]. Тао и соавторы использовали предварительную обработку титановой пластины плазменным электролитическим окислением и погружением в NaOH, после чего наносили покрытия из нитрида углерода термическим методом, в результате чего был получен однородный слой с хорошей пористостью [75]. Покрытие было подвергнуто десяти циклам фотодеградациии с использованием красителя родамина Б, и, по мнению авторов, потери фотокаталитической активности не наблюдалось.

Температура термообработки после нанесения покрытия может напрямую влиять на состав наплавленного материала. Сантос и соавторы показали, что термообработка при 150 °С не только влияет на фотокаталитическую активность покрытия, но обеспечивает хорошую адгезию и механическую стойкость [67]. Сирриеркратана и соавторы, как упоминалось ранее, показали, что в процессе прокаливания при 500 °С с использованием нержавеющей стали в качестве подложки ионы Fe^{2+} мигрируют на поверхность покрытий, ухудшая их фотокаталитическую активность [30]. Один из способов обойти эту проблему – использовать более низкие температуры и увеличить время термообработки.

1.4 Фотоактивность материалов на основе диоксида титана при облучении ультрафиолетом и естественным солнечным светом

Диоксид титана существует в трех различных полиморфных модификациях: анатаз, рутил и брукит, с шириной запрещенной зоны 3,2 эВ для анатаза, ~3,0 эВ для рутила и ~3,2 эВ для брукита [91]. Ширина запрещенной зоны анатаза соответствует длине волны 388 нм, что означает, что фотоактивация анатаза может происходить при облучении светом с длиной волны ниже 388 нм. Следовательно, облучение видимым светом не может вызвать фотокаталитическую активность анатаза [92]. В последнее

время растет интерес к фотокаталитическим материалам, проявляющим активность при облучении солнечным светом с учетом того факта, что УФ-часть солнечного спектра ограничена ~4 % [93]. С другой стороны, значительная часть фотонов естественного солнечного света (более 50 %) находится в видимой области.

Были использованы разные стратегии, чтобы сделать TiO_2 активным материалом в видимом свете. Они включают модификацию поверхности с помощью органических материалов, смешивание с другими полупроводниками, активными в видимом свете, уменьшение ширины запрещенной зоны путем создания кислородных вакансий и допирования металлами и неметаллами. Допирующие элементы, такие как S, C, N и B, могут создавать межзонные энергетические состояния между валентной зоной и зоной проводимости или уменьшать ширину запрещенной зоны и, таким образом, увеличивать способность диоксида титана поглощать видимый свет [94]. Неметаллические легирующие примеси могут замещать атомы кислорода в решетке TiO_2 , создавать кислородные вакансии и уменьшать ширину запрещенной зоны. Точно так же благородные металлы и другие полупроводники могут образовывать гетеропереходы с TiO_2 и увеличивать его фотокаталитическую активность [95]. Изучению механизмов индукции активности полупроводников в видимом свете и методологии модификации диоксида титана для достижения фотоактивности в видимом свете посвящено множество исследований [96].

Общий фотокаталитический механизм, включающий последовательность реакций при облучении УФ-светом с TiO_2 (в чистом виде или в виде композитного материала), следующий: воздействие УФ-излучения на поверхность TiO_2 возбуждает электроны в валентной зоне к зоне проводимости, и в результате этого процесса в ВЗ остаются дыры. Образовавшиеся носители заряда, электроны и дырки впоследствии участвуют в окислительно-восстановительных реакциях разложения загрязняющих веществ. В принципе, обычно предлагаемый механизм фотокаталитического

окисления состоит из трех стадий: адсорбция загрязнителя на поверхности фотокатализатора (первая стадия), реакция между загрязнителем и фотогенерированными радикалами $\text{OH}\cdot$, которая приводит к образованию продуктов окисления на поверхности TiO_2 (вторая стадия), и десорбция продуктов окисления с поверхности диоксида титана (третий этап). Механизмы, участвующие в этих стадиях реакций, были подробно описаны несколькими исследователями. При изучении возможности использования диоксида титана для очистки окружающей среды от загрязнителей (особенно от органических загрязнителей), необходимо учитывать образование промежуточных продуктов фотодеструкции загрязнителей, которые могут проявлять большую токсичность, чем исходные загрязняющие вещества [97].

Форма фотокаталитических материалов может вносить значительный вклад в их фотокаталитическую активность. В работе Леттиери было исследовано влияние коллоидных суспензий наночастиц TiO_2 с 1 % и 2 % массовой концентрации и проведена оценка их способности к удалению оксидов азота (NO_x) из воздуха путем нанесения на поверхность известняка [98]. Для этого использовались два известняка, а именно плотный известняк (камень PT-Trani) и мягкий высокопористый известняк (камень PL-Lecce). Поверхность на основе PL показала более высокую эффективность фотодегградации NO_x , чем поверхность на основе PT-камня под УФ-лампой. Около 60 % удаления NO_x наблюдалось в течение 30 мин. воздействия на PL-камни, покрытые фотокаталитическим материалом. Был сделан вывод о высокой эффективности удаления NO_x из известняков, содержащих TiO_2 : более высокая шероховатость и пористость поверхности известняка создают среду для образования обширного внешнего поверхностного слоя наночастиц.

Водные суспензии фотокаталитических покрытий на основе наночастиц TiO_2 были разработаны как удобный подход к обработке цементных поверхностей. Была разработана методика удаления органических загрязнителей из воздуха и воды на основе таких покрытий, гидрофобные и гидрофильные фотокаталитические золи TiO_2 были использованы для

нанесения покрытия погружением, а также для нанесения покрытия распылением на цементные плитки [99]. Всесторонняя оценка роли содержания наночастиц TiO_2 (до 15 %) на мезомасштабных (межфазных) и макромасштабных (механических) свойствах цементных композитов была проведена посредством экспериментальных исследований. Была предложена микромеханическая модель для понимания взаимосвязи между мезо- и макросвойствами, устанавливающая связь между способностью материала к растягивающей деформации и поверхностной энергией [100].

Диоксид титана используется во многих составах красок (титановые белила) и находит свое применение в лабораториях по нанесению покрытий и на производственных площадках по всему миру. Краски на основе TiO_2 потенциально могут быть использованы для удаления загрязнителей из воды и воздуха. Известны разработки красок, содержащих наноразмерный TiO_2 , и исследования, посвященные их фотокаталитическим, микроструктурным и морфологическим способностям в контексте понимания их воздействия на окружающую среду [101]. Основное внимание было сосредоточено на понимании параметров, которые могут вызывать вытеснение наноразмерных частиц внутренних слоев покрытия. Важнейшие выводы, сделанные в ходе исследования, заключаются в том, что краски, содержащие частицы TiO_2 размером менее 100 нм с кристаллической структурой рутила, обладают способностью удалять органические загрязнители из воздуха. С другой стороны, способность удалять ксилол наблюдалась для состава краски, состоящего из наночастиц TiO_2 . Были также разработаны фотокаталитические краски, содержащие два типа полимерных связующих [102] (чистый метакриловый латекс и фторированный метакриловый латекс с морфологией ядро-оболочка) вместе с двумя типами наночастиц TiO_2 (Evonic P25 и Johnson and Matthey) [103].

Существуют исследования, посвященные сравнению эффективности фотокаталитического разложения органических загрязнителей в параллельных и круговых системах очистки. Параллельное расположение

было разработано путем удержания УФ-ламп параллельно плоским листам полиэтилентерефталата с покрытием диоксида титана (TiO₂-PET). В случае кругового расположения УФ-лампа помещалась в стеклянную трубку, а цилиндрический лист TiO₂-PET располагался близко к поверхности лампы [104]. Изучено фоторазложение ацетона, изопропанола и толуола. Круговое расположение превосходит параллельное и является предпочтительным для оптимального разложения органических загрязнителей. По результатам был сделан вывод о том, что полное разложение органических загрязнителей, включая их промежуточные соединения, может быть достигнуто при интенсивности УФ-излучения выше определенного порога, который зависит от типа присутствующих загрязнителей.

Розман и соавторы модифицировали диоксид титана редкоземельными элементами (La, Gd и Ce) и изучили фотокаталитическое разложение нескольких органических загрязнителей на полученном материале. В исследовательской работе представлены сравнительные данные о фотокаталитическом окислении изопропанола при моделировании солнечного света и ультрафиолетового излучения [105]. В другом исследовании сравнивалась фотоактивность чистого анатаза и анатаза, содержащего оксид графена, в отношении бутилацетата, толуола и лимонена при облучении от УФ-светодиодов и синих светодиодов. Основываясь на экспериментах по облучению, авторы пришли к выводу, что модифицированные образцы TiO₂ со следовыми количествами оксида графена (0,75–5 %) показали лучшие фотокаталитические характеристики в синем свете. Однако фотокатализаторы с более высоким содержанием оксида графена (10 % или выше) имели пониженную фотоактивность как в условиях УФ, так и в условиях облучения синим светом [106].

Шаеган и соавторы исследовали влияние исходной концентрации загрязнителя на эффективность удаления толуола и изобутанола (а также на образующиеся промежуточные продукты), оценивая характеристики фотокаталитического окисления при УФ-облучении с использованием

коммерческого фотокатализатора TiO_2 . Исследования, проведенные с концентрациями изобутанола 100 и 1000 частей на миллиард, показали эффективность удаления 24,1 % и 8,6 % соответственно [107].

Мамагани и соавторы представили обзор удаления разнообразных органических загрязнителей из воздуха с помощью фотокатализаторов на основе наночастиц диоксида титана. Повышенная фотокаталитическая активность может быть достигнута за счет точной настройки физических свойств (кристалличность, размер кристаллов, состав фаз анатаза и рутила, пористость) и свойств поверхности (количество поверхностных гидроксильных групп, площадь поверхности и поверхностная плотность) TiO_2 . Была подробно описана роль носителей, таких как активированный уголь, на эффективность адсорбции и удаления загрязнителей [18]. В другом исследовании был получен пористый композитный материал, состоящий из нановолокна диоксида титана, распределенного в активированном углеродном волокне, при этом наблюдались улучшенные фотокаталитические характеристики удаления толуола из-за синергетических эффектов, возникающих в результате взаимодействия между фотокатализатором и носителем. Был предложен механизм синергии, в котором углеродное волокно препятствует рекомбинации электронно-дырочных пар, повышает способность адсорбции света за счет уменьшения ширины запрещенной зоны анатаза до 2,99 эВ и увеличивает его квантовый выход [108].

Чен и соавторы использовали комбинированный золь-гель гидротермальный метод получения нанотрубок La/TiO_2 и оценили их фотокаталитическую активность по отношению к хлорбензолу. Был представлен вероятный механизм фотокаталитического превращения хлорбензола с участием молекулы воды [109]. Известно исследование, посвященное получению красок на основе микрочастиц TiO_2 и изучению их эффективности для удаления формальдегида, метанола и ацетальдегида при облучении солнечным светом [105]. В другом исследовании Энеа и соавторы оценили фотокаталитическую активность трех фотокаталитических красок,

приготовленных из разных образцов диоксида титана, под воздействием УФ-излучения и солнечного света, в отношении *n*-пропанола. Результаты показали, что на фотокаталитическую активность красок повлияли изменения гидрофильности поверхности и процесс старения [110]. Бломмаертс и соавторы изучили газофазное разложение ацетальдегида фотокаталитическими красками, нанесенными на внутренние части спиральных трубок, и оценили газофазное фотокаталитическое разложение ацетальдегида. Сравнительный результат показал, что спиральный реактор может показать 100 % эффективность разложения ацетальдегида при времени пребывания 60 секунд [111].

Торо и соавторы изучили механизмы фотодеструкции некоторых органических загрязнителей до альдегидов покрытием на основе TiO_2 в резервуаре реактора с непрерывным перемешиванием. Самый высокий уровень образования ацетальдегида был отмечен в ходе фотодеструкции толуола, в то время как наименьший уровень достигался в ходе деструкции мезитилена [112]. В недавней работе Ю и соавторов также сообщалось о разработке относительно простого способа модификации частиц диоксида титана посредством обработки пероксидом водорода и фторидом аммиака, что способствует смещению ширины запрещенной зоны в область более низких энергий (2,2 – 3,0 эВ) и повышению эффективности фотодеградации органических красителей на модифицированных фотокатализаторах при облучении видимым светом [113].

1.5 Магнитные наноразмерные фотокатализаторы

В последнее время большое внимание привлекает разработка магнитных наночастиц с целью использования их в качестве легко восстанавливаемых катализаторов жидкофазных реакций, которые включают гидрирование, аэробное окисление, карбонилирование, дегидрирование и переэтерификацию [114]. Возможность удаления магнитного катализатора из жидкой фазы, содержащей целевые продукты, путем простого наложения магнитного поля

значительно упростила постреакционную обработку и рециркуляцию наночастиц катализатора. Эта легкая, недорогая и быстрая процедура отделения фотокатализатора имеет особое значение в случае нанокатализаторов из-за очень маленького размера их частиц, который может сделать достижение эффективного извлечения отработанного катализатора очень трудоемким, требуя центрифугирования на высокой скорости, а иногда даже использования дополнительных химикатов.

В дополнение к этому, использование реакторов с неподвижным слоем для фотокаталитических реакций может привести к значительному снижению фотокаталитической активности из-за низкой эффективной площади поверхности катализатора по сравнению с шламовыми реакторами периодического действия [115]. Золь-гель обработка – наиболее часто используемый метод изготовления магнитных фотокатализаторов, и большинство синтетических подходов основаны на использовании золь-гелевых покрытий по крайней мере на одном из этапов процедуры изготовления. Фотоактивные магнитные материалы, полученные с помощью золь-гель синтеза, включают однофазные катализаторы, композиты, многофункциональные металлоорганические каркасные катализаторы и бинарные/тройные катализаторы со структурой ядро-оболочка. Эти классы материалов получают с помощью различных методик осаждения, таких как нанесение покрытия погружением, центрифугирование, напыление и электроосаждение.

1.5.1 Однофазные магнитные материалы

Однофазный магнитный катализатор определяется как фотоактивное простое вещество, химическое соединение, однофазный сплав, или молекулярное соединение, которое спонтанно реагирует со внешним приложенным магнитным полем. Основными представителями этого класса материалов являются оксиды железа, такие как магнетит (Fe_3O_4), маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). В начале 2000-х годов появилось много

отчетов об использовании однофазных магнитных материалов в фотокаталитических процессах. Пал и Шэррон [116] изготавливали тонкие пленки Fe_2O_3 термическим разложением Fe-ацетилацетоната, нанесенного на кварцевые подложки и продемонстрировали их применение в реакции фотодегradации фенола с использованием облучения видимым светом. Их работа была сосредоточена на влиянии органического прекурсора на различные получаемые фазы железа и структурные изменения осажденных оксидов во время кристаллических фазовых изменений. В частности, исследователями было показано, что при температуре отжига 365...400 °C образуется в основном аморфный $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который при дальнейшем повышении температуры до 600...800 °C переходит в фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Тонкая пленка, спеченная при 800 °C и состоявшая в основном из кристаллической фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, продемонстрировала фотокаталитическую деградацию насыщенного кислородом водного раствора фенола при освещении видимым светом. Магнитным свойствам синтезируемых оксидов железа в данном исследовании уделялось не так много внимания.

Чжун и Цзао [117] в 2010 г. исследовали фотокаталитические свойства микропористых структур Fe_2O_3 , стабилизированных поливинилпирролидоном. Хотя авторы обсуждали потенциальное применение Fe_2O_3 в качестве магнитных носителей нанофотокатализаторов, такая возможность не была подтверждена в их исследовании, вероятно, из-за низкой намагниченности насыщения синтезированного материала.

Большинство однофазных однокомпонентных фотокатализаторов имеют низкое поглощение света в видимом диапазоне, что приводит к низкой каталитической эффективности. Этот недостаток был устранен при производстве двойных и тройных фотоактивных ферритов. Ферриты определяются как материал, содержащий Fe^{3+} , описываемый общей формулой MFe_2O_4 , где М – дополнительный металл, такой как Mn, Ba и Ni. В зависимости от размера и морфологии частиц ферриты могут иметь высокую

намагниченность насыщения и, следовательно, могут эффективно реагировать при приложении внешнего магнитного поля. С точки зрения фотокаталитического применения присутствие дополнительного металла (М) приводит к возникновению у ферритов узкой запрещенной зоны, что может делать ферриты очень эффективными фотокатализаторами в ультрафиолетовом/видимом свете. Ферриты проявляют заметную фотокаталитическую активность, особенно в сочетании с другими фотоактивными материалами [118]. Применение ферритов в фотокаталитических системах, содержащих сильные окислители, такие как H_2O_2 , приводит к особому типу фотокаталитических систем, называемых как фотофентоновские катализаторы. Фотофентоновский катализатор в присутствии света генерирует ОН-радикалы, которые существенно ускоряют процесс фотоокисления.

Для синтеза ферритов применяются разные методы, зависящие от используемых прекурсоров и целевых свойств синтезируемых материалов. Для потенциального фотокаталитического применения порошкообразный катализатор должен иметь высокую намагниченность насыщения и низкую остаточную намагниченность, чтобы он мог быстро реагировать на приложенное магнитное поле и быстро диспергироваться в жидкой фазе после удаления магнитного поля. Этим двум важным свойствам соответствует разработка суперпарамагнитного материала, содержащего мелкие однодоменные частицы, лишенные магнитной памяти (остаточной намагниченности). Увеличение намагниченности насыщения и восприимчивости по мере уменьшения размера частиц на первый взгляд кажется противоречивым. Фактически, маленькие частицы с одним магнитным доменом в принципе сложнее намагнитить по сравнению с более крупными многодоменными объектами. Это связано с тем, что при приложении внешнего магнитного поля многодоменные частицы могут расти за счет других доменов. В результате рост одного домена приводит к сжатию

другого, что является относительно дешевым энергетическим процессом намагничивания [119].

С другой стороны, для намагничивания однодоменной частицы (небольших частиц) со значительным числом спинов требуется значительное количество энергии. Это связано с тем, что однодоменные частицы, в отличие от многодоменных объектов, которые меняют свою намагниченность путем перемещения доменных стенок, могут быть намагничены только посредством полного вращения спина. Однако за счет дальнейшего уменьшения размер однодоменной частицы число спинов существенно уменьшается, и в конечном итоге частица становится настолько маленькой, что изменение ее магнитного момента будет происходить за счет тепловой энергии окружающей среды. Это характерное поведение наночастиц, описываемое как суперпарамагнетизм, зависит от размера частиц, температуры и константы анизотропии, однако обычно оно наблюдается для частиц диаметром от 10 до 100 нм [120]. Чтобы извлечь выгоду из интересных свойств разделения и диспергирования, которые демонстрирует суперпарамагнитный материал, исследователи разработали особые методики синтеза наноферритов для фотокаталитического применения.

Существует исследование, посвященное получению материалов на основе MFe_2O_4 ($M = Cu, Zn, Ni, Co$) со средним размером частиц 20–100 нм [121]. Используемый метод представлял собой простую золь-гель процедуру с использованием металла (M) и нитрата железа в качестве предшественника ферритов, а также лимонной кислоты и этиленгликоля в качестве стабилизирующих агентов. Синтезированные материалы имели узкие запрещенные зоны (1,36–2,36 эВ), и вследствие этого эффективно показали себя в реакции фотокаталитического разложения родамина Б под действием видимого света. Ферриты висмута также привлекли большое внимание из-за наличия дефектов в своей структуре, которые делают их хорошими кандидатами для фотокаталитических применений при облучении видимым светом. Большинство методов, используемых для производства ферритов

висмута, основаны на золь-гель подходе из-за его низкой стоимости, точного контроля над условиями синтеза, легкости масштабирования и разнообразия материалов, которые могут быть синтезированы этим методом [122]. Известно исследование, посвященное синтезу волоконных матов и сетчатых наноструктур из феррита висмута методом электроспиннинга [123]. Синтезируемые материалы имели толщину волокон 150...200 нм и энергии запрещенной зоны равную 2.39...2.44 эВ, что позволило использовать их при разложении водных растворов метиленового голубого.

Важным фактором в разработке магнитных ферритов висмута, который необходимо учитывать, является их малая намагниченность насыщения, что может затруднить извлечение из жидкой фазы по завершении процессов катализа. Поэтому другие исследователи изменили условия синтеза, чтобы преодолеть это препятствие. Ким и соавторы [124] показали, что намагниченность насыщения для пленки феррита висмута после выращивания может быть увеличена почти на порядок с помощью процедуры магнитного отжига. Метод заключался в отжиге пленок феррита висмута при 400 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры при пониженном давлении O₂ (0,2 бар) под постоянным приложенным магнитным полем 2,5 кЭ вдоль пластины. Повышение намагниченности насыщения почти в 10 раз объяснялось наведенной анизотропией вдоль направления приложенного магнитного поля во время магнитного отжига.

Феррит цинка (ZnFe₂O₄) – еще один узкозонный полупроводник n-типа (ширина запрещенной зоны 1,90 эВ) с потенциальным фотокаталитическим применением, который изучался многими исследователями. Помимо узкой запрещенной зоны ZnFe₂O₄ обладает замечательными магнитными, электрическими и оптическими свойствами. Еще одно важное преимущество – это недорогие и экологически безопасные методы синтеза, доступные для изготовления этого типа материалов [125]. Несмотря на свои физические свойства, ZnFe₂O₄ демонстрирует низкую эффективность разделения фотогенерируемых электронно-дырочных пар. Поэтому было разработано

множество стратегий для решения этой проблемы, включая модификацию поверхности, легирование ионами металлов и связывание с другими полупроводниками [126]. Согласно недавнему отчету, мезопористые нанокристаллы $ZnFe_2O_4$ кубической структуры и со средним диаметром 25 нм могут быть легко получены золь-гель методом цитрат-нитратного сжигания [127]. Материал показал высокую эффективность при фотодеградациии толуола, и его фотокаталитическая эффективность была признана более высокой, чем у ZnO и TiO_2 в исследованных условиях. Повышенная эффективность объясняется пористой структурой наночастиц материала, которая в конечном итоге способствует увеличенному захвату фотонов.

Непосредственным преимуществом разработки нанокатализатора является большая площадь поверхности и малый размер зерен по сравнению с обычными макроматериалами. Для наноструктурированных фотокаталитических объектов обычно наблюдается высокая фотокаталитическая активность. Это объясняется эффектом ограничения, наблюдаемым, когда конкретная полупроводниковая наночастица достаточно мала, чтобы сузить диффузионный канал для фотообразованных электронно-дырочных пар, что может препятствовать их рекомбинации и способствовать перемещению заряда на поверхность катализатора [128]. Сонг и соавторы [129] синтезировали наноконпозиты $ZnFe_2O_4$, имеющих морфологию ультратонких полых сфер с очень малым расстоянием диффузии фотогенерируемых зарядов (~10 нм), что привело к существенной минимизации рекомбинации электрон-дырочных пар. Магнитно отделяемый нанокатализатор был протестирован в фотокаталитическом производстве водорода, и показал превосходную каталитическую активность по сравнению с ранее описанными аналогами. Для получения полых сферических наночастиц $ZnFe_2O_4$ исследователи сперва синтезировали углеродные наносферы в качестве темплата для образования феррита цинка. Затем прекурсоры феррита (гексагидрат нитрата цинка и нитрат железа(III))

добавляли к раствору ДМФА, содержащему полые углеродные сферы, которые впоследствии удаляли путем контроля температуры отжига.

Синтез одномерных наноструктурированных ферритов, таких как наностержни, нанопроволоки и нанотрубки, также широко исследовался в области фотодегradации органических загрязнителей. Помимо больших площадей поверхности, одной ключевой особенностью, присущей одномерным наноструктурам, является их хорошо определенные пути переноса носителей заряда [130]. Их наличие может минимизировать возникновение рекомбинации пар электрон/дырка, которая обычно наблюдается в наноматериале из-за высокой концентрации поверхностных дефектов. Модифицированные материалы были изготовлены в виде нанокомпозита из нанотрубок из феррита цинка с нанесенными на них наночастицами золота. Синтез был основан на термическом росте нанопроволок ZnO на стеклянной подложке, которая выступала как темплат для образования ферритных нанотрубок с использованием метода электрохимического осаждения. При использовании полых нанотрубок модифицированного феррита цинка процент фотодегradации при разложении растворов родамина Б (10 мл, 5 мкМ родамин Б) составлял 31 % при облучении видимым светом. Каталитическая активность существенно улучшилась, когда на нанотрубки феррита цинка были нанесены наночастицы Au, и процент разложения достигал 93 % после 3 часов контакта.

Вообще, стратегия модификации ферритов благородными металлами широко исследовалась из-за их улучшенного потенциального применения в качестве фотокатализаторов. Это улучшение иногда бывает настолько привлекательным, что простая пропитка феррита раствором соли подходящего благородного металла может приводить к получению очень активного фотокатализатора из почти полностью неактивного. Например, это наблюдалось для некоторых никелевых ферритов, таких как NiFe_2O_4 , который, несмотря на свою высокую ширину запрещенной зоны (2,19 эВ), сам по себе фотокаталитически неактивен [131]. Каталитическая активность резко

усиливалась в результате присутствия частиц благородных металлов, осажденных на поверхности полупроводника, что связано с двумя характерными явлениями, наблюдаемыми для большинства полупроводниковых материалов. Во-первых, полупроводник поглощает излучение только с частотой (энергией), равной или большей, чем его ширина запрещенной зоны, что называется пороговой энергией [132]. Второе явление – это быстрая рекомбинация фотогенерируемых электронов и дырок, которую необходимо минимизировать, чтобы эти носители зарядов можно было использовать для фотодеградации, прежде чем они в конечном итоге объединятся [133]. Таким образом, идеальный фотокатализатор видимого света – это тот, который имеет ширину запрещенной зоны ниже 3 эВ и генерирует носители, которые можно использовать в максимально возможной степени перед их рекомбинацией. Наличие осаждение наночастиц на поверхности полупроводника обычно является удобным способом преодоления высокой пороговой энергии полупроводника и быстрой рекомбинации носителей.

Благородные металлы, такие как Au, Pt, Ag и Ru, могут создавать высокий барьер Шоттки, который облегчает захват электронов и минимизирует рекомбинацию носителей [134]. Барьер Шоттки определяется как «препятствие» потенциальной энергии в результате накопления электронов на границе перехода металл–полупроводник. Подходящий благородный металл может действовать как поглотитель электронов, что приводит к образованию барьера Шоттки и ингибирует рекомбинацию фотоактивных электронно-дырочных пар на поверхности фотокатализатора [135]. Наличие нановключений благородного металла будет также улучшать способность фотокатализатора поглощать свет по сравнению с чистым полупроводником. Это связано с оптическим явлением, описываемым как поверхностный плазмонный резонанс, который представляет собой колебание плотности заряда, связанное с поверхностными плазмонными наноструктурами (металлическими наночастицами) и конкретными длинами

волн падающего света, что приводит к усилению локальных магнитных полей [136]. В результате явление поверхностного плазмонного резонанса может улучшить поглощение видимого света и сделать фотокатализатор активным в видимой части электромагнитного спектра. Имобилизация наночастиц благородных металлов для производства высокоактивных фотокатализаторов проводилась на широком спектре ферритов, включая BiFeO , ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 и NiFe_2O_4 [137].

1.5.2 Смешанные магнитные оксиды (композиты)

Комбинация магнитного оксида с другой оксидной фазой является еще одним подходом, который широко исследовался для синтеза магнитных материалов с высокой фотоактивностью. Комбинация двух различных оксидов может также минимизировать рекомбинацию зарядов и существенно повысить каталитическую активность. Дополнительным преимуществом объединения двух материалов для производства магнитного фотокатализатора является то, что диамагнитные полупроводники, такие как TiO_2 и ZnO , которые считаются наиболее активными фотокатализаторами, могут быть смешаны с обычным магнитным фотокаталитически активным материал, чтобы полученный композит сохранял магнитные и полупроводниковые свойства обоих его составляющих. Были синтезированы различные магнитные фотокатализаторы, в том числе многослойные структуры, такие как ядро-оболочка, многоядерные слои и ядро-оболочка-оболочка. Золь-гель метод, который включает гидролиз и конденсацию алкоксидов титана, является эффективным способом контроля состава и пористости фотоактивных материалов TiO_2 [138].

Ли и соавторы использовали комбинацию золь-гель-метода и техники электроспиннинга для получения композитных нановолокон $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ диаметром 110 нм [139]. Подбор соотношений фаз сделало возможным получение материала с высоким насыщением намагниченности, то есть полученный фотокатализатор может быть эффективно выделен из жидкой

фазы путем применения магнитного поля после фотообработки водных растворов, содержащих метиленовый голубой. Фотокаталитические исследования показали, что присутствие CoFe_2O_4 не только увеличивает поглощение УФ-излучения, но также увеличивает фотоактивность материала в области видимого света. Авторы также показали, что достигнутая суженная запрещенная зона объясняется образованием в процессе золь-гель синтеза раствора, содержащего легирующие частицы железа и кобальта, которые могут быть включены в конечную решетку диоксида титана [140].

Рутил редко используется в фотокаталитических процессах из-за его меньшей ширины запрещенной зоны (по сравнению с формой анатаза) и медленной подвижности электронов, которая увеличивает квазиуровень Ферми и окислительно-восстановительный потенциал для образования фотоактивных частиц [141]. Тем не менее, рутил считается наиболее термодинамически стабильной фазой диоксида титана, и поэтому были предприняты усилия для получения высоко фотоактивных фотокатализаторов на основе рутила. Хоу и соавторы [141] синтезировали композит $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, содержащий трехмерные структуры диоксида титана, и изучили его применение в фотодеградационной метиленового голубого. Синтез материала основан на комбинации золь-гель синтеза и соосаждения, при этом используются в качестве прекурсоров растворы тетрахлорида титана, тетрабутоксититана, хлорида кобальта и хлорида железа. Первоначально синтез проводят при очень низкой температуре, чтобы предотвратить чрезмерно быстрый гидролиз прекурсора. Двухфазная система растворителей (вода/толуол) также используется для обеспечения медленной гидролиза, которой способствует молекулярная диффузия из высокоэнергетической границы раздела вода/толуол при повышении температуры. Исследование композита с помощью просвечивающего электронного микроскопа показало присутствие TiO_2 в форме вытянутых наноструктур, имеющих среднюю длину и ширину 283,6 и 25,5 нм соответственно. Магнитные и фотоактивные свойства материала сохранялись почти неизменными даже после пятого цикла

фотодеструкции. Высокая фотокаталитическая активность объясняется авторами значительным разделением заряда на границе раздела двухфазного катализатора. Феррит кобальта имеет более низкую потенциальную энергию по сравнению с диоксидом титана, что облегчает транзит фотоиндуцированных электронов из зоны проводимости рутила в зону проводимости CoFe_2O_4 . Молекулярный кислород в конечном итоге улавливает электрон на поверхности феррита и генерирует фотоактивные анион-радикалы [141].

Фотокомпозиты на основе магнетита также были приготовлены различными методами, чтобы задействовать высокую намагниченность насыщения Fe_3O_4 и его суперпарамагнитные свойства. Ли и соавторы [142] получили композит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ комбинацией золь-гель метода и метода соосаждения. Наночастицы Fe_3O_4 были получены гидролизом с использованием водного раствора FeCl_2 и FeCl_3 в щелочной среде. Затем был изготовлен композит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ путем смешивания магнитных наночастиц и тетрабутоксититана, растворенного в этаноле и уксусной кислоте. Сферические частицы ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$) имели средние размеры 20–40 нм. Было достигнуто и разложение более 80 % разложение метилового синего (исходная концентрация 0,05 г/л) при облучении ультрафиолетом. Магнитные свойства материала позволили эффективно извлечь и рециркулировать катализатор.

Оксид цинка – еще один материал, который широко применяется для фотодеградаций загрязняющих веществ из-за его ширины запрещенной зоны (3,37 эВ), которая сопоставима с таковой у TiO_2 . Помимо подвижности электронов и низкой стоимости производства, есть дополнительные преимущества, которые побудили исследователей широко исследовать его фотоактивность [143]. Изготовлены магнитные композиты на основе ZnO с использованием гидротермальных методов [144], методов соосаждения [145] и золь-гель маршрутов [146]. Известно исследование по разработке модифицированной методики золь-гель синтеза для изготовления магнитного полупроводника ZnO , внедренного в Fe_3O_4 . Данный способ заключается в

медленном регулировании щелочных условий, необходимых для покрытия наночастиц магнетита оксидом цинка путем термического разложения мочевины [147]. Полученный композит продемонстрировал исключительную способность к повторному использованию и степень разложения родамина Б более 56 % по прошествии 12 циклов для жидких образцов [148].

1.5.3 Неметаллическое и органическое допирование магнитных фотокатализаторов

Органические фрагменты и неметаллы, включая S, N, Cl и P также были успешно иммобилизованы или ковалентно связаны с магнитными фотокатализаторами и использованы для фотодеградаций органических загрязнителей. Было показано, что более высокая фотоактивность, чем у чистого неорганического аналога, может быть достигнута путем добавления стратегически выбранного органического модификатора. По аналогии с введением металлической или оксидной фазы, наличие неметалла или органической группы может сместить область поглощения фотокатализатора в видимый диапазон, что максимизирует использование источника света и улучшает фотокаталитические характеристики материала. Что касается допирования неметаллами, то допирование азотом материалов на основе диоксида титана являются, пожалуй, наиболее изученной системой этого типа. Этого является следствием значительно более высокой фотокаталитической активностью материалов на основе N-TiO₂ по сравнению с чистым TiO₂. Значительное увеличение фотоактивности связано с замещением кислорода, локализованного в узлах решетки, атомами азота, которые будут формировать занятый средний уровень N-2p над валентным уровнем (O2p) диоксида титана. Новый уровень N-2p локализован между валентным уровнем и зоной проводимости полупроводника, что облегчает продвижение электронов N-2p к зоне проводимости [149].

Еще одним важным преимуществом допирования диоксида титана неметаллом, таким как азот, является его низкая стоимость по сравнению с

допированием довольно дорогими благородными металлами. Благородные металлы также могут быть очень токсичными и подвергаться фотокоррозии во время фотодегradации загрязнителя, что существенно увеличивает стоимость процесса [150]. N-легирование обычно осуществляется физико-химическими методами, и среди химических путей золь-гель синтез считается наиболее универсальным из-за его простоты и низкой стоимости [151]. Сонг и соавторы синтезировали магнитно-извлекаемый фотокатализатор видимого света на основе магнитно активного активированного угля, модифицированного хитозан-глутальдегидом. Хитозан-глуктальдегид служил в качестве темплата для нанесения допированного азотом диоксида титана золь-гель методом с использованием тетрабутоксититана как прекурсора TiO_2 и мочевины как источника атомов азота [152]. Полученный магнитный композит применялся при фотодегradации салициловой кислоты при облучении видимым светом, и несмотря на низкую намагниченность насыщения катализатор удалось отделить от раствора с помощью небольшого магнита.

Пелаец и соавторы синтезировали магнитно-отделяемый композит на основе допированного азотом диоксида титана и феррита никеля и изучили его фотокаталитическую эффективность в отношении фотодегradации цианотоксина микроцистина [153]. Помимо магнитного отделения материала от жидкой фазы по завершении фотореакции были проведены фотокаталитические эксперименты, показывающие, что магнитный фотокатализатор демонстрировал довольно высокую степень деградации микроцистина. Высокую активность авторы объяснили большей адсорбции токсина на полученном композите из-за содержания железа. Более высокая константа адсорбции способствовала более полному контакту между катализатором и токсином, ведущему к повышению фотокаталитической эффективности.

Фотоактивные магнитные материалы, допированные другими неметаллами (помимо азота), также были ранее синтезированы и содержали йод [154], фтор [155] и серу [156]. Синтез магнитно-извлекаемых

фотокатализаторов с примесями органических веществ также считается успешной альтернативой подавлению рекомбинации зарядов. Более того, гибридные органо-неорганические фотокатализаторы могут проявлять улучшенные физико-химические свойства, которые также увеличивают его активность и продолжительность жизни. Чаласани и соавторы получили наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, функционализированные β -циклодекстрином, в результате термического разложения FeOON и гидролиза тетрабутоксититана. Функционализацию карбоксиметил- β -циклодекстрином (CMCD) проводили путем обработки магнитного композита водным раствором CMCD и карбодиимида. Карбоксильные группы CMCD реагировали с карбодиимидными и OH-группами TiO_2 с образованием карбоксилатов металлов [157]. Материал со средним размером частиц около 12 нм был использован авторами для фотодеградации бисфенола, и его более высокая активность по сравнению с немодифицированным композитом на основе $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ была приписана захвату фотогенерированных дырок посредством полости органического циклодекстрина. Фотогенерированные положительные заряды могут затем инициировать процесс одноэлектронного окисления органических молекул, захваченных в полостях циклодекстрина.

Луо и соавторы получали композит на основе магнетита и нитрида углерода с использованием метода термической поликонденсации для синтеза нитрида углерода с последующей иммобилизацией на нем Fe_3O_4 тремя различными способами: окислением-соосаждением, сольвотермическими и гидротермальными методами [158]. Было замечено, что распределение частиц магнетита по размерам и их намагниченность насыщения напрямую зависят от способа синтеза. Композит, полученный по методу окисления-соосаждения, показал самую высокую намагниченность насыщения. Магнитный материал, полученный гидротермальным методом, показал самые высокие фотокаталитические характеристики, что было связано с его более широким диапазоном поглощения видимого света, измеренным по спектрам диффузного отражения и спектрам фотолюминесценции. Полученные

материалы доказали свою эффективность в фотодеградациии большого количества органических загрязнителей.

Нитрид углерода считается особым органическим материалом из-за его высокой термической и химической устойчивости к реакциям окисления и достаточной ширины запрещенной зоны для использования в качестве фотокатализатора видимого света [159]. Большой интерес представляет получение магнитных фотокатализаторов на основе C_3N_4 в качестве единого гибридного материала для преодоления недостатков его рециркуляции. Кроме того, присутствие аналога оксида железа может улучшить каталитические характеристики из-за высокого разделения зарядов, которому способствует магнитная фаза. Композиты на основе феррита кобальта и нитрида углерода были получены Инбаражем и соавторами [160] с использованием модифицированного метода золь-гель синтеза с термической обработкой при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Фотокаталитические свойства материала оценивали по разложению метиленового голубого, и после 150 мин фотореакции количество субстрата уменьшилось до 3 %. Магнитные свойства материала позволяли эффективно удалять его с помощью маломощного магнита.

Известно исследование, посвященное разработке тройного магнитного композита $ZnO/Fe_3O_4/g-C_3N_4$ из наночастиц Fe_3O_4 , полученных методом соосаждения. Осаждение оксида цинка проводили золь-гель методом с использованием этанольного раствора ацетата цинка и щавелевой кислоты для приготовления гомогенного магнитного геля, нагретого до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Меланин использовался в качестве прекурсора для фазы нитрида углерода, которую получали отжигом материала при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Материал применялся для фотодеградациии метиленового голубого, и конверсия выше 95 % была достигнута через 140 мин. в изученных условиях [161].

1.5.4 Материалы со структурой ядро-оболочка

Композитные материалы, содержащие ядро (внутреннюю фазу), покрытое оболочкой (материал внешнего слоя), классифицируются как

материалы со структурой ядро-оболочка [162]. Материалы со структурой ядро-оболочка можно классифицировать в зависимости от их состава на неорганические/неорганические, неорганические/органические и органические/органические. Фаза внешнего слоя (оболочка) материала может увеличивать и изменять стабильность, функциональность и дисперсность, а также сводить к минимуму использование дорогих и нежелательных растворителей и реагентов для получения либо ядра, либо фазы оболочки. Свойства каталитического композита на основе магнитного ядра и оболочкой контролируемого размера зависят от методики синтеза, которые обычно включают стадию получения монодисперсных наночастиц оксида железа [163]. Поскольку для большинства этих материалов магнитная фаза функционирует исключительно как носитель, состав оболочки должен быть подобран таким образом, чтобы материал по-прежнему эффективно реагировал на приложенное внешнее магнитное поле. Это существенно снизило бы количество наночастиц оксида железа, необходимых во время синтеза материалов.

Помимо магнитных свойств, которые облегчают отделение материалов со структурой ядро-оболочка в жидкофазных процессах, наличие более плотного ядра снижает диффузию материала, что также облегчает разделение катализатора. Это очень полезно для систем ядро-оболочка, состоящих из легкой оболочки, такой как мезопористый или органический каркас. Для получения материалов со структурой ядро-оболочка известно множество синтетических маршрутов. Эти методы подразделяются на подходы «сверху вниз» и «снизу вверх». Процесс снизу вверх определяется как метод, при котором структура ядро-оболочка создается путем самосборки или направленной сборки с использованием химических реагентов в качестве исходных компонентов. Таким образом, восходящий подход основан на организации более мелких компонентов, что достигается химическим синтезом. Золь-гель метод считается наиболее универсальным способом производства материалов со структурой ядро-оболочка из-за его простой

операционной концепции, обычно не требующей каких-либо сложных процессов или инструментов [164].

Общая методология получения магнитно-фотоактивного материала со структурой ядро-оболочка включает сначала синтез магнитных наноядер, стабилизированных в жидкой фазе. Затем магнитный раствор добавляют к смеси, содержащей прекурсор полупроводника, растворенный в растворителе (обычно органическом), который конденсируется и образует фазу фотоактивной оболочки. Жанг и соавторы [165] получали нанокomпозиты ядро-оболочка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ сольвотермическим методом с использованием ацетилацетата железа и октадецена в качестве растворителя. Гидрофобные наночастицы магнетита были модифицированы акриловой кислотой с целью увеличения дисперсности материала в воде. Регулируя условия реакции, оболочки диоксида титана переменной толщины были получены золь-гель методом с использованием тетрабутоксид титана в смеси этанола и ацетонитрила. Было обнаружено, что концентрация этанола и ацетонитрила играла роль в увеличении размера материалов со структурой ядро-оболочка, и когда соотношение этих растворителей варьировалось между 1:4, 1:3 до 1:2, размеры частиц композита составляли 290, 350 и 370 нм соответственно. Влияние соотношения растворителей на размер образца можно объяснить низкой растворимостью тетрабутоксид титана в ацетонитриле, что увеличивает скорость диффузии прекурсора и его гидрозилатов [165]. Синтезированные материалы применялись для фотодеградация метиленового голубого, и в изученных условиях скорость разложения достигала 94 % с использованием светодиодных ламп. Несмотря на низкую намагниченность насыщения наночастиц, материал все еще проявлял магнитные свойства при комнатной температуре.

Наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ также были синтезированы с помощью простого последовательного процесса одном реакторе путем термического разложения ацетата цинка при внесении в раствор наночастиц магнетита, стабилизированных триэтиленгликолем [166]. По предположению авторов,

триэтиленгликоль приводит к образованию неагрегированных наночастиц Fe_3O_4 размером 7 нм и селективному осаждению ZnO на магнитных ядрах вместо гомогенного зародышеобразования и роста частиц в растворе. Схожая методика получения фотокаталитически активных композитов ядро-оболочка была недавно описана Мусатом и соавторами, но в этом случае частицы магнетита предварительно были стабилизированы оболочкой кремнезема, которая затем легировалась оксидом цинка [167].

Известны и другие примеры получения трехкомпонентных материалы со структурой ядро-оболочка, которые использовались в качестве фотокатализаторов при разложении загрязняющих веществ. Ванг и соавторы [168] синтезировали микросферы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO-Ag}$ со структурой ядро-оболочка для разложения родамина Б при ультрафиолетовом облучении. Магнитные микросферы (средний диаметр 325 нм) состояли из сфер магнетита, полученных сольвотермическим методом, покрытых оболочкой оксида кремния, полученной методом Штобера, и внешней оболочкой из допированного атомами серебра оксида цинка, полученной осаждением в щелочной среде. Присутствие инертного SiO_2 повышало стабильность частиц Fe_3O_4 в агрессивных условиях, особенно в кислых растворах, а также подавляло рекомбинацию электрон-дырка во время фотокатализа [169]. Материал применяли для разложения растворов родамина Б, и в установленных условиях скорость разложения достигала 98 % после 90 мин. воздействия света. Магнитные свойства материала позволяли легко отделить и повторно использовать катализатор, и один образец катализатора эффективно использовался до шести раз в экспериментах по рециркуляции.

Однородные магнитные нанокompозиты на основе диоксида титана и магнетита с многослойной структурой были получены Ли и соавторами совмещением золь-гель синтеза с методом травления в гидротермальных условиях [170]. Магнитные наночастицы магнетита были получены сольвотермическим методом и покрыты смешанным оксидом титана-кремния золь-гель методом Штобера с кинетическим контролем. Метод

гидротермального травления был использован для удаления оболочки SiO_2 , что привело к образованию полости. Частицы композита со средним размером около 900 нм и высоким магнитным насыщением применяли при фотодеградаци бисфенола А, демонстрируя их превосходную стабильность и возможность повторного использования (три цикла).

Большое значение на эффективность магнитовосприимчивых нанокompозитных фотокатализаторов имеет температура синтеза и постсинтетической обработки. Например, в недавнем исследовании Попеску и соавторы получили нанокompозты $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ со структурой ядро-оболочка и размерами частиц порядка 120 нм. При этом наибольшую фотокаталитическую активность продемонстрировали материалы, синтезированные при 400 °С, которые содержали минимальное количество $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и достаточно закристаллизованный анатаз TiO_2 [171].

1.6 Проблемы и ограничения фотокаталитически активных материалов на основе диоксида титана

Достижение долгосрочного использования и высокой эффективности фотокатализаторов – важные цели для их коммерческого и практического использования. Однако эти цели сложно реализовать из-за присущих исходному диоксиду титана ограничений (отсутствие активности в видимом свете, высокие скорости рекомбинации зарядов и т. д.), а также изменений свойств TiO_2 (частичная дезактивация или блокирование активных центров промежуточными соединениями или продукты) при нанесении на подложку или распределению в объеме материала. Некоторые из важных задач, которые необходимо решить для достижения высокой эффективности, включают снижение скорости рекомбинации электрон-дырочных пар, увеличение числа активных центров на поверхности TiO_2 , максимизацию дисперсии TiO_2 в матрице (цемент, силикагель и т. д.), оптимизацию пористости, обеспечение максимальной фотокаталитической активности по отношению к различным

загрязнителям, контроль фазового состава диоксида титана и улучшение пористой структуры материала-носителя [170].

К другим факторам, которые необходимо учитывать, относятся световая сенсбилизация TiO_2 другими компонентами, присутствующими в носителе, избирательность в отношении удаления загрязняющих веществ, влияние побочных продуктов фотокаталитических реакций, неблагоприятное воздействие побочных продуктов на здоровье, долговечность конечного материала (в том числе в агрессивных условиях среды) и диспергируемость TiO_2 в матрице носителя.

Влияние наночастиц TiO_2 на свойства, присущие затвердевшим цементным пастам, строительным растворам и силикагелям еще предстоит тщательно изучить, поскольку в литературе представлена противоречивая информация по данному вопросу. Исследование, описывающее приготовление цемента с 4 % TiO_2 , показало ускорение образования геля гидрата силиката кальция (на ранней стадии гидратации и последующее образование кристаллического гидроксида кальция. Наблюдались повышенная прочность и улучшение микроструктуры цемента с добавлением TiO_2 . Исследователи пришли к выводу, что TiO_2 действует просто как инертный мелкодисперсный наполнитель, однако TiO_2 функционировал как место зародышеобразования для накопления продуктов гидратации. Кроме того, не вполне ясно влияние наночастиц TiO_2 на механические свойства композитов на основе цемента. Как правило, из литературы следует, что добавление наночастиц TiO_2 уменьшало время схватывания и улучшало прочность строительных растворов на ранних стадиях. С другой стороны, влияние на длительные механические свойства отвержденных образцов является спорным [170].

Различные органические и неорганические соединения, входящие в состав закрепителя или носителя, могут существенным образом влиять на фотокаталитическую эффективность. Было сообщено, что неорганические или органические соединения, входящие в состав материалов, содержащих

диоксид титана, разлагаются с различной скоростью. Исследования показали, что стабильные тугоплавкие оксиды и минеральные кислоты, присутствующие в носителях, могут связываться с поверхностью катализатора и блокировать каталитические центры [172]. Промежуточные продукты, образующиеся во время фотокаталитического процесса, могут блокировать фотоактивность TiO_2 . Дезактивация TiO_2 является серьезным недостатком окисления ряда органических загрязнителей [173]. Считается, что за эту дезактивацию ответственны отравляющие эффекты частично окисленных промежуточных продуктов. Исследование показало, что фотокаталитическое окисление с образованием частично окисленных промежуточных продуктов (например, бензальдегида и бензойной кислоты) во время фотоокисления толуола вызывает дезактивацию, блокируя активные центры [174].

Сообщалось также о дезактивации активных центров фотокатализаторов на основе диоксида титана этанолом и ацетоном [175]. Эти исследования продемонстрировали потерю фотокаталитической активности в результате окисления углеводов, и были высказаны предположения, что частично окисленные промежуточные соединения являются причиной снижения фотоактивности. Тем не менее обнадеживающим фактом является то, что эти промежуточные продукты подвергаются медленному фотоокислению и, как следствие, фотоактивность может быть восстановлена при продолжительном воздействии окислительных условий. Следует отметить, что высокая фотокаталитическая активность TiO_2 под воздействием УФ-излучения также может вызвать деградацию материала носителя (особенно органического), что в конечном итоге серьезно сокращает его срок службы носителя и может даже вызывать его полную деструкцию [176].

В случае нанокompозитов помимо описанных выше ограничений, свойственных всем композитным материалам в целом, возникают дополнительные сложности, связанные с поверхностными эффектами и межфазными взаимодействиями. Последние исследования в этой области продемонстрировали чрезвычайную важность контроля фазового состава и

размеров частиц нанокompозитов: в частности, для получения композитов с заданной структурой типа ядро-оболочка (а не бесформенных агрегатов частиц нескольких фаз) [171], а также для недопущения серьезного снижения фотокаталитической активности фотокатализатора при контакте фотокаталитически активной фазы (например, фазы TiO_2) с ядрами носителя (таким, как Fe_3O_4) [177, 178].

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Используемые в работе реактивы и растворители

Все используемые в работе реактивы и растворители имели квалификацию не ниже «ХЧ» (химически чистый):

- сульфат титанила одноводный $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar);
- гидроксид аммония NH_4OH , водн. р-р 25 % масс. (Реахим);
- соляная кислота HCl (Реахим);
- гидроксид натрия NaOH (Реахим);
- пероксид водорода H_2O_2 , водн. р-р 28 % масс. (Реахим);
- пористое боросиликатное стекло класса ПОР 160 по ГОСТ 25336-82, диски диаметром 40 мм и толщиной 2 мм (Simax);
- ацетон $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (Реахим);
- сульфат железа(II) семиводный $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Реахим);
- сульфат железа(III) девятиводный $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Реахим);
- хлорид железа(III) шестиводный $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Реахим);
- тетраэтоксисилан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (Реахим);
- силикат натрия $(\text{Na}_2\text{O})_x \cdot (\text{SiO}_2)_y$, водн. р-р 27 % масс. по SiO_2 (Aldrich);
- катионит Lewatit MonoPlus S108H (Lanxess);
- лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Реахим);
- поливиниловый спирт $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$, M_w 85,000...124,000 (Aldrich);
- фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (Реахим);
- метиловый оранжевый $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$ (Aldrich);
- метиленовый голубой $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich);
- этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Реахим);
- *n*-пропанол $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (Реахим);
- вода бидистиллированная.

Точное содержание TiOSO_4 в гидрате сульфата титанила устанавливали гравиметрически. Этанол и *n*-пропанол использовали в виде азеотропов с

водой. Концентрацию водных растворов неорганических кислот и оснований определяли по стандартным аналитическим методикам [179].

2.2 Методы синтеза образцов

2.2.1 Нанесение покрытий на основе диоксида титана и смешанного оксида титана-кремния

Подложки пористого боросиликатного стекла перед нанесением покрытий обезжиривали ацетоном. Кроме того, с целью повышения гидрофильных свойств поверхности, некоторые предварительно взвешенные подложки травили обработкой 2 н водным раствором гидроксида натрия при температуре 80 °С в течение 60 мин [180]. После травления подложки промывали дистиллированной водой, сушили под вакуумом при температуре 50 °С и повторно взвешивали для измерения потери массы при травлении.

Покрытия осаждали на подготовленные подложки по золь-гель технологии. С целью получения пероксотитановой кислоты гидратированный коллоидный оксид титана (ортотитановую кислоту) осаждали из водного раствора сульфата титанила концентрацией 0,15 моль/л и температурой 50 °С путем медленного введения водного раствора аммиака до установления рН не ниже 10. Полученный при этом осадок гидратированного диоксида титана пятикратно отмывали большим количеством дистиллированной воды до отрицательной реакции на ионы SO_4^{2-} и NH_4^+ . При приготовлении раствора сульфата титанила меньшей концентрации или установления значения рН меньше 10 наблюдалось возрастание процента потерь титана вследствие неполного осаждения титана в форме ортотитановой кислоты.

К промытому осадку гидратированного диоксида титана медленно при охлаждении на ледяной бане и тщательном перемешивании добавляли водный раствор пероксида водорода концентрацией 28 % до полного растворения осадка и образования прозрачного желто-оранжевого раствора пероксотитановой кислоты со значением рН около 3. Значение рН раствора пероксотитановой кислоты доводили до 9,5 добавлением по каплям водного

раствора аммиака, при этом раствор менял цвет на зеленовато-желтый, а также наблюдалось умеренное выделение пузырьков кислорода вследствие частичного разложения пероксида водорода. На протяжении процедуры подготовки пероксотитанового прекурсора критически необходимо поддерживать низкую температуру всего объема смеси, поскольку даже локальное повышение температуры выше 20 °С (вследствие выделения тепла при растворении диоксида титана в перекиси водорода и при установлении нужного значения рН) приводило к быстрому, экзотермическому и, как следствие, лавинообразному разложению всей пероксотитановой кислоты в смеси на диоксид титана, воду и кислород [180].

Полученный раствор пероксокомплекса титана разбавляли дистиллированной водой до концентрации атомов титана равной 0,05 моль/л в пересчете на исходное количество сульфата. При значении рН раствора ниже 9,5 пероксотитановая кислота является неустойчивой. При значении рН раствора выше 9,5 гидролиз тетраэтоксисилана на этапе соосаждения оказывался затруднен. Также экспериментально установлено, что при разбавлении раствора до концентрации атомов титана меньше 0,05 моль/л полученное покрытие оказывалось менее однородным и имело меньшую толщину. В то же время при разбавлении раствора до концентрации атомов титана больше 0,05 моль/л наносимое покрытие также получалось неоднородным и имело меньшую механическую стойкость [180].

Отдельно подготавливали равный по объему раствору пероксотитановой кислоты объем раствора тетраэтоксисилана (ТЭОС) в *n*-пропаноле концентрацией 0,05 моль/л. Известно, что соосаждение оксида титана и оксида кремния по пероксидному золь-гель для получения единой фазы термостабильного смешанного оксида методу оптимально проводить из растворов пероксотитановой кислоты и ТЭОС равных объемов и концентраций [181]. Для осаждения покрытий на основе чистого диоксида титана обезжиренные и взвешенные пластины подложки (пористого боросиликатного стекла с размерами 50×35×2 мм) помещали вертикально и

без касания друг к другу в *n*-пропанол. Для осаждения покрытий на основе смешанного оксида кремния-титана подложки таким же образом помещали в приготовленный раствор тетраэтоксисилана в *n*-пропанол.

Раствор пероксотитановой кислоты с умеренной скоростью и при интенсивном перемешивании вливали в охлаждаемый на ледяной бане *n*-пропанол (для осаждения покрытий на основе чистого диоксида титана) либо в раствор тетраэтоксисилана в *n*-пропанол (для осаждения покрытий на основе смешанного оксида кремния-титана) с помещенными пластинами, в результате чего через несколько мин. наблюдали образование белого непрозрачного золя соответственно оксида титана и смешанного оксида кремния-титана. При этом непрерывно следили за тем, чтобы при смешивании растворов температура смеси не поднималась выше 5 °С, поскольку в противном случае пероксотитановая кислота становилась нестабильной и разрушалась до того, как успевало образоваться устойчивое покрытие.

Пластины подложек выдерживали в соответствующем золе в течение 24 ч. После выдерживания пластины с образовавшимся на них покрытием осторожно извлекали из золя и высушивали под вакуумом (8 мбар) при температуре 50 °С в течение 24 ч до удаления несвязанной воды, *n*-пропанола, аммиака, а также любых не прореагировавших количеств пероксида водорода и тетраэтоксисилана [180]. Высушенные пластины повторно взвешивали для определения массы нанесенных покрытий.

Для упрочнения покрытий, удаления остатков адсорбированной органики и кристаллизации аморфного диоксида титана в фотокаталитически активную кристаллическую фазу анатаза некоторые высушенные пластины подвергали прокаливанию в муфельной печи при температуре 700 °С в течение 60 мин., после чего очень медленно (во избежание растрескивания из-за возникновения перенапряжения в стекле) охлаждали до комнатной температуры [180].

Таким образом, получено восемь образцов покрытий: четыре на основе чистого диоксида титана (два на нетравленных подложках и два на травленных,

два непрокаленных и два прокаленных) и четыре на основе смешанного оксида кремния-титана (также два на нетравленных подложках и два на травленных, два непрокаленных и два прокаленных).

2.2.2 Получение нанокомпозитов состава $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ методом замены растворителя без стабилизации ядер магнетита

Магнетит получали осаждением из смеси водных растворов солей железа. За основу взяты методики, описанные в [182, 183]. В качестве источника ультразвука использовали ультразвуковой диспергатор МЭФ93.Т (интенсивность ультразвукового облучения – 250 Вт/см^2 , частота 22 кГц). $2,80 \text{ г FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $5,50 \text{ г Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 450 мл дистиллированной воды при температуре $70 \text{ }^\circ\text{C}$ при непрерывном воздействии ультразвука и перемешивании магнитной мешалкой. Раствором гидроксида натрия значение рН смеси доводили до 10. В течение всего процесса и еще час после завершения поддерживали температуру $70 \text{ }^\circ\text{C}$, УЗ-облучение и перемешивание реакционной смеси, после чего раствор охлаждали до комнатной температуры, образцы декантировали, пятикратно отмывали дистиллированной водой (здесь и далее отмывку осуществляли аналогично) и сушили.

Формирование композитов с диоксидом кремния осуществляли методом щелочного гидролиза тетраэтоксисилана по методу Штобера [184–186]. Процесс осуществляли на ледяной бане при облучении ультразвуком. $1,00 \text{ г}$ порошка магнетита диспергировали в растворе, содержащем 1 мл ТЭОС в 25 мл *n*-пропанола, в течение часа. После этого вливали 250 мл насыщенного водного раствора аммиака. Реакционную смесь выдерживали в указанных условиях в течение часа, после чего полученный материал отмывали и сушили [187].

На полученные агрегаты $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ наносили фотокаталитически активные частицы диоксида титана методом замены растворителя [188]; за основу брали ту же методику с использованием в качестве прекурсора

пероксотитановой кислоты, которую использовали при нанесении покрытий на стекло. Из водного раствора оксисульфата титана осаждали гидроксид титана при помощи раствора гидроксида натрия до достижения значения pH 5. Свежеосажденный гидроксид титана отделяли от реакционной смеси при помощи центрифуги, отмывали водой и растворяли в перекиси водорода, получая пероксотитановую кислоту. На ледяной бане под воздействием ультразвука 0,60 г порошка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ диспергировали в 50 мл *n*-пропанола в течение часа, затем вливали 50 мл водного раствора пероксотитановой кислоты (pH 3, 1,30 моль/л по титану). Реакционную смесь выдерживали на ледяной бане при облучении ультразвуком в течение часа, после этого помещали на встряхиватель на сутки, затем пятикратно отмывали дистиллированной водой. С целью увеличения поверхности отмытые частицы кипятили с обратным холодильником в течение суток в 50 % об. водном этаноле при pH 5, отмывали и сушили [187]. Данный образец обозначили «MST».

2.2.3 Получение нанокомпозитов состава $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ методом замены растворителя с цитратной стабилизацией ядер магнетита

Известно, что ζ -потенциал наночастиц магнетита при значении pH около 9 близок к нулю, что приводит к их агрегации [189]. Агломераты наночастиц в подобных условиях теряют коллоидную стабильность, и одним из методов предотвращения этого является электростатическая цитратная стабилизация. Предполагается, что при этом ζ -потенциал наночастиц значительно повышается, цитрат-ионы создают структурно-механический барьер, в результате чего частицы способны оставаться стабильными в широком диапазоне значений pH [190].

Навеску порошка магнетита массой 2,50 г диспергировали в 100 мл раствора цитрата натрия (25 г/л) и выдерживали при 70 °С и УЗ-облучении в течение часа. Из маточного раствора при помощи неодимового магнита извлекли две фракции – тяжелую («Mch») и легкую («Mcl»). Mch собирали в

течение часа, Mcl – в течение последующих 12 часов. Обе фракции привели во взаимодействие с диоксидом кремния по методике, описанной выше.

Из обеих фракций получили композиты с диоксидом титана по двум разным методикам. Навеску композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ массой 0,60 г диспергировали в 50 мл *n*-пропанола в течение часа на ледяной бане под воздействием ультразвука. После этого быстро и аккуратно разделяли суспензию на две равные части и, не прекращая перемешивание, прилили к первой половине 25 мл водного раствора пероксотитановой кислоты (1,30 моль/л, pH 3, образцы обозначили «MchST» и «MclST» для тяжелой и легкой фракций соответственно). Ко второй половине суспензии прилили 6,70 мл ТЭОС, затем 25 мл водного раствора пероксотитановой кислоты (1,30 моль/л, pH 9; образцы обозначили «MchSST» и «MclSST»). Реакционные смеси в обеих методиках выдержали на встряхивателе в течение суток. Все четыре полученных образца подвергли процедуре увеличения поверхности кипячением с смеси вода-этанол по методике, описанной выше. Активированные образцы разделили на две части, одну из которых прокалили в муфельной печи при температуре 450 °С в течение часа [187].

2.2.4 Получение нанокомпозитов состава $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ методом замены растворителя со стабилизацией ядер магнетита поливиниловым спиртом

Установлено, что осажденные ядра магнетита подвергаются довольно сильной агрегации во время сушки, что вынуждает проводить отделение легкой фракции после стабилизации перед осуществлением процедуры получения композита. Кроме того, известно, что наночастицы магнетита легко окисляются кислородом воздуха до гематита даже при комнатной температуре, что резко снижает их магнитную восприимчивость [191, 192]. Во избежание вышеназванных процессов принято решение стабилизировать ядра магнетита и защитить их от окисления непосредственно после их осаждения и отмывки.

Как уже сказано выше, цитратная стабилизация имеет в большей степени электростатическую, а не стерическую природу, поэтому в малой степени препятствует их взаимодействию с окружающей средой. С другой стороны, как известно, механизм стерической стабилизации реализуется путем адсорбции на поверхности наночастиц макромолекул стабилизирующего полимера, образующих защитный слой. Макромолекулы полимера защищают наночастицы от взаимодействия друг с другом и с окружающей средой, при этом степень защиты определяется полнотой покрытия поверхности наночастиц полимером и энергией взаимодействия между поверхностными атомами наночастиц и макромолекулами полимера [193]. В качестве стерического стабилизатора выбран поливиниловый спирт (ПВС), эффективность которого в процессах стабилизации и защиты от окисления суспензий наночастиц магнетита была неоднократно подтверждена исследованиями [194–196].

Как и в предыдущем случае, магнетит получали осаждением из смеси водных растворов солей железа. 6,88 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 6,46 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 500 мл дистиллированной воды при температуре 70 °С при непрерывном воздействии ультразвука. Насыщенным раствором гидроксида аммония рН смеси доводили до 10. В течение всего процесса и еще час после завершения поддерживали температуру 70 °С, УЗ-облучение и перемешивание реакционной смеси, после чего отмывали частицы магнетита дистиллированной водой посредством центрифугирования до отрицательной реакции на противоионы исходных солей. Частицы не высушивали, а сразу стабилизировали поливиниловым спиртом.

На ядра магнетита наносили оболочку поливинилового спирта с целью предотвращения агрегации частиц и защиты их от окисления пероксидом водорода. Осажденные гидратированные частицы магнетита диспергировали в 100 мл горячего водного раствора ПВС с концентрацией 20 г/л и выдерживали при 70 °С и УЗ-облучении в течение часа. Получали стабильную суспензию, объем которой доводили до 150 мл горячей дистиллированной

водой и которую непосредственно использовали при нанесении на частицы магнетит/ПВС внешней оболочки.

На полученные стабилизированные ядра магнетита наносили фотокаталитически активные частицы диоксида титана методом замены растворителя. Опционально вводили в композиты диоксид кремния методом щелочного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) по методу Штобера. Из водного раствора оксисульфата титана осаждали гидроксид титана при помощи раствора гидроксида натрия до достижения значения рН 5. Свежеосажденный гидроксид титана отделяли от реакционной смеси при помощи центрифуги, отмывали водой и растворяли в перекиси водорода, получив 450 мл водного раствора пероксотитановой кислоты (рН 9, 0,130 моль/л по титану). Делили полученный раствор на 9 равных частей по 50 мл. При выдерживании на ледяной бане и интенсивном перемешивании к каждой части приливали одновременно заданный объем суспензии частиц магнетит/ПВС и сразу же после этого приливали к смеси 50 мл *n*-пропанола (для получения кремнийсодержащих композитов вместо *n*-пропанола вводили в систему 50 мл раствора ТЭОС заданной концентрации в *n*-пропаноле). Каждую смесь выдерживали на встряхивателе в течение суток, после чего извлекали частицы центрифугированием, пятикратно отмывали дистиллированной водой и сушили под вакуумом при температуре 100 °С в течение 24 часов.

Каждый из девяти полученных образцов делили на три равные части, одну из которых оставляли непрокаленной, вторую прокаливали в муфельной печи при 350 °С в течение часа, а третью прокаливали в муфельной печи при 700 °С в течение часа.

2.2.5 Получение нанокompозитов состава $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ методом гидротермального синтеза со стабилизацией ядер магнетита поливиниловым спиртом

Известно, что гидротермальный пероксо-метод позволяет в контролируемых условиях получать наночастицы анатаза высокой чистоты и кристалличности без использования дорогостоящих и токсичных титанорганических прекурсоров [197]. Однако в настоящее время в литературе отсутствуют сведения об использовании данной методике для получения композитных наноматериалов.

Ядра магнетита получали осаждением гидроксидом аммония из эквимольной смеси водных растворов сульфата железа(II) и хлорида железа(III) при непрерывном воздействии ультразвука. С целью предотвращения агрегации частиц и защиты их от окисления пероксидом водорода отмытые ядра магнетита стабилизировали поливиниловым спиртом путем ультразвукового диспергирования в горячем водном растворе ПВС ($M_w = 85,000 \dots 124,000$) до получения стабильной суспензии [198].

В качестве прекурсора диоксида титана использовали водный раствор пероксотитановой кислоты, полученный растворением гидратированного геля диоксида титана в перекиси водорода, значение pH раствора доводили до 9 гидроксидом аммония. При выдерживании на ледяной бане и интенсивном перемешивании к раствору приливали заданный объем суспензии частиц магнетит/ПВС — чтобы, в зависимости от образца, расчетное мольное отношение железа и титана составляло соответственно 1:10, 2:10 либо 3:10.

Сразу же после этого вводили в смесь заданный объем свежеполученного золя кремниевой кислоты (pH 2, получен пропусканием раствора силиката натрия через колонку с катионитом) — чтобы, в зависимости от образца, расчетное мольное отношение кремния и титана составляло соответственно 0:1, 1:2 либо 1:1. Смесь, объем которой доводили дистиллированной водой до 80 мл, переносили в автоклав объемом 140 мл и проводили гидротермальную обработку в течение 24 часов при температуре

180 °С и саморегулирующемся давлении. После извлечения из автоклава частицы отмывали дистиллированной водой и сушили под вакуумом при 100 °С. Каждый полученный образец разделяли на три равные части, одну из которых не подвергали дальнейшей обработке, вторую и третью прокаливали в муфельной печи соответственно при 350 и 700 °С в течении часа [199].

2.3 Изучение фазового состава образцов методом порошкового рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV с использованием излучения Cu-K α (1,541874 Å) в диапазоне 2Θ 5...90° с дискретностью 0,02°; скорость сканирования – 10 °/мин. Образцы композитов и соскобленных покрытий перед анализом перетирали в агатовой ступке. Для поиска кристаллических фаз использовали библиотеку рентгеновских спектров ICDD-COD-Inorg Rev218120 2019.09.10 и программу Portable Crystal Impact Match, входящую в комплект поставки дифрактометра.

2.4 Термоаналитические исследования образцов

Термический анализ (ТА) для образцов выполняли, записывая кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA Jupiter 449F1. Кривую дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) получили численным дифференцированием кривой ТГ, используя программное обеспечение термического анализатора Netzsch Proteus V. 8.0.3. Для некоторых образцов магнитовосприимчивых композитов кривые термического анализа записывали синхронно с масс-спектрами (МС) газообразных продуктов разложения.

В предварительных экспериментах масс-спектры записали в режиме сканирования с целью определения вида газов, выделяющихся при термолизе композитов, полученных разными методами, и покрытий, соскобленных со

стеклянных подложек. Установлено, что при термолизе большинства непрокаленных образцов композитов выделяются газы с массовыми числами 18 и 44 Да, соответствующие воде (H_2O) и углекислому газу (CO_2). Реже при термолизе образцов выделялся газ с массовым числом 64, соответствующим диоксиду серы (SO_2). Другие массовые числа (1, 14, 16, 17, 28, 30, 32, 36, 40 Да и др.) представляют собой сигналы с примерно одинаковыми значениями ионных токов в течение всего времени записи кривых и соответствуют атомам и молекулам, содержащемуся в воздухе, который неизбежно присутствует в печи термоанализатора (водород, азот атомарный, кислород атомарный, частица гидроксидов OH , азот молекулярный, монооксид азота, кислород молекулярный, димер воды $(\text{H}_2\text{O})_2$, аргон) или являются случайными сигналами.

В основных исследованиях масс-спектры записывали в режиме мониторинга обнаруженных газов. Кривые термического анализа, совмещенные с масс-спектрами (ТГ–ДСК–МС) записали на термическом анализаторе Netzsch STA Jupiter 449F1 с держателем для ТГ/ДСК типа S, совмещенным с квадрупольным масс-спектрометром для газообразных продуктов термолиза QMS 403C «Aeolos». Нагревание проводили в корундовых микротиглях объемом 80 мкл с крышечкой с газообменным отверстием, в окислительной атмосфере (сухой воздух) со скоростью продувки 50 мл/мин., в интервале температур 30...1200 °С. Массы навесок образцов композитов и соскобленных покрытий составляли около 5 мг (зависимости строили для относительного изменения массы, %).

2.5 Изучение морфологии и элементного состава поверхности образцов методом электронной микроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F при ускоряющем напряжении 20 кВ. Изображения получили с использованием детектора

вторичных электронов (SE). Рентгеновский микроанализ и построение карт распределения элементов по исследуемой поверхности проводили с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (ЭДС) с кремний-дрейфовым детектором X-Max 80 (Oxford Instruments, UK). Перетертые образцы композитов закрепляли на плоских кюветах при помощи двустороннего проводящего скотча, в то время как покрытия анализировали помещая в держатель микроскопа непосредственно стеклянные пластины с нанесенными на них покрытиями. Для предотвращения накопления заряда образцы предварительно напыляли в вакууме золотом толщиной от 3 до 15 нм при помощи магнетронного напылителя. Уточнение элементного состава образцов проводили с использованием оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) Agilent 5800.

Исследование объемной морфологии композитов проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ, имеющего разрешение 0,19 нм. Пробоподготовка заключалась в ультразвуковом диспергировании образцов в этаноле, нанесении на медную сетку и последующем высушивании.

2.6 Изучение механической стабильности образцов покрытий

Для изучения механической стабильности образцов полученных покрытий взвешенную пластину с нанесенным покрытием вертикально помещали в стакан с дистиллированной водой объемом 100 мл, после чего подвергали воздействию ультразвукового облучения в течение 10 мин., используя ультразвуковой диспергатор МЭФ93.Т (интенсивность ультразвукового облучения – 250 Вт/см², частота 22 кГц). По завершении процесса пластину извлекали, высушивали под вакуумом при 50 °С в течение 24 часов, прокаливали в муфельной печи при 700 °С в течение двух часов и повторно взвешивали. По разности масс определяли долю удаленного покрытия.

2.7 Изучение магнитной извлекаемости образцов композитов

Магнитную сепарацию осуществляли при помощи неодимового магнита класса N45 (цилиндр, $d = 50$ мм, $h = 30$ мм, $B_R = 1,35$ Тл).

Исследовали магнитную восприимчивость всех шестидесяти трех полученных образцов композитов. Для этого навеску порошка композита массой $0,05$ г помещали в стеклянный стакан, добавляли 25 мл дистиллированной воды и выдерживали на механической мешалке в течение 60 мин. После этого выдержали суспензию над неодимовым магнитом в течение часа, декантировали и центрифугировали. Извлеченные магнитной сепарацией и центрифугированием части образца высушивали по отдельности под вакуумом при 50 °С, после чего взвешивали и путем сравнения масс вычисляли процент извлекаемости частиц магнитом.

2.8 Определение размеров частиц композитов методом динамического светорассеяния

Исследование размеров частиц методом динамического светорассеяния по модели расчета частотного спектра мощности проводили при помощи анализатора NANOTRAC Flex. Исследовали все шестьдесят три полученных образца композитов. Для этого навеску порошка композита массой $10,0$ мг в течение 10 мин. диспергировали при помощи ультразвука в 5 мл дистиллированной воды при охлаждении на ледяной бане, после чего на анализаторе получали серию из десяти последовательных десятисекундных съемок с последующим усреднением результатов.

2.9 Определение удельной поверхности и пористости композитов методом низкотемпературной сорбции азота

Удельную поверхность и распределение микро- и мезопор синтезированных образцов по размерам и объему исследовали методом низкотемпературной сорбции азота при температуре 77 К с применением порозиметра ASAP 2020 Micromeritics. Для сравнения пористых

характеристик композитов на основе чистого диоксида титана и смешанного оксида кремния-титана, полученных разными методиками, исследовали четыре образца: два из них осаждены методом замены растворителя, а другие два – методом гидротермального синтеза, при этом все исследованные образцы получены на основе ПВС-стабилизированного магнетита. Перед съемкой навеску порошка композита массой 100 мг подвергали дегазированию при температуре 100 °С в течение 2 ч. В основу определения удельной поверхности положена модель многослойной адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера.

2.11 Определение ширины запрещенной зоны образцов композитов методом спектроскопии в ультрафиолетовом и видимом диапазоне

Спектры в ультрафиолетовом и видимом диапазоне (УФ-вид) записывали на спектрометре Shimadzu UV-2700. При исследовании люминесценции композитов для твердых образцов записывали УФ-вид спектры диффузного отражения при длинах волн от 800 нм до 200 нм. Образцы перетирали в агатовой ступке, наносили на сульфат бария и запрессовывали в таблетки. Спектры записывали с использованием приставки «интегрирующая сфера». При исследовании фотокаталитической активности по снятым спектрам при помощи метода Кубелки-Мунка [200] и программного обеспечения UVProbe для образцов рассчитывали значение ширины запрещенной зоны.

2.10 Изучение фотокаталитической активности образцов

2.10.1 Определение фотокаталитической активности покрытий

В качестве модельных загрязнителей использовали фенол и метиленовый голубой (МГ). Концентрацию фенола в исходных и облученных растворах определяли при помощи спектрофотометра УФ и видимого диапазона Shimadzu UV-2700 по заранее построенному градуировочному графику зависимости оптической плотности раствора при длинах волн 269 нм

и 290 нм от концентрации фенола в растворе согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, в качестве раствора сравнения использовалась дистиллированная вода. Из трех параллельных измерений вычислено, что ошибка в определении концентрации фенола не превышала 6 %. Концентрацию МГ в исходных и облученных растворах определяли аналогичным образом при помощи спектрофотометра УФ и видимого диапазона Shimadzu UV-2700 по заранее построенному градуировочному графику зависимости оптической плотности раствора при длине волны 663 нм от концентрации метиленового голубого в растворе, в качестве раствора сравнения использовалась дистиллированная вода. Из трех параллельных измерений вычислено, что ошибка в определении концентрации метиленового голубого не превышала 3 %.

В качестве источника УФ-облучения в первом (низкоинтенсивное УФ-облучение фенола) эксперименте по фотодеструкции использовали облучатель на основе трех кварцевых ртутных ламп ДБК 30, расположенных в закрытом цилиндрическом боксе из алюминиевых листов. Рабочая освещенность в спектральном диапазоне длин волн менее 410 нм в реакторе, определенная методом актинометрии [201], составила 45 Вт/м².

В качестве источника УФ-облучения во втором (высокоинтенсивное УФ-облучение фенола) и третьем (высокоинтенсивное УФ-облучение метиленового голубого) экспериментах по фотодеструкции использовали светодиодный облучателя с длиной волны 395 нм и полушириной пика излучения 2 нм. Рабочая освещенность в спектральном диапазоне длин волн менее 410 нм в реакторе, определенная методом актинометрии [201], составила 600 Вт/м².

Для определения фотокаталитической активности покрытий на основе смешанного оксида титана-кремния стеклянную пластину с покрытием площадью 12,6 см² и толщиной 2 мм помещали в кварцевый стакан объемом 100 мл и приливали водный раствор фенола объемом 25 мл с концентрацией фенола 10,0 мг/л и значении рН 3, доведенным добавлением соляной кислоты.

Пластину выдерживали в растворе при нагревании до 65 °С в течение получаса, чтобы завершить тeneвую адсорбцию (в том числе активированную адсорбцию), после чего отобрали первую пробу объемом 5 мл, центрифугировали ее 10 мин., в фугате определили концентрацию фенола, которую принимали за исходную. Затем пробу вместе с отделенными частицами покрытия возвращали в стакан.

Раствор с пластиной помещали на магнитную мешалку под УФ-облучение с термостатированием при 65 °С. В первом эксперименте по фотодеструкции облучение проводили в течение пяти часов, осуществляя отбор пробы каждые 60 мин. Во втором эксперименте по фотодеструкции облучение проводили в течение 60 мин., осуществляя отбор пробы каждые 10 мин. Каждую отобранную пробу объемом 5 мл центрифугировали, в фугате измеряли концентрацию фенола, вычисляли процент фотодеструкции фенола на данный момент времени и возвращали пробу с вместе с отделенными частицами покрытия в стакан. По итогам всех проведенных измерений строили кинетические кривые изменения концентрации фенола в облученном растворе с течением времени. С целью измерения изменения фотокаталитической активности покрытия второй эксперимент по фотодеструкции последовательно проводили три раза с одной пластиной.

Кроме того, проводили третий эксперимент, в котором в качестве модельного загрязнителя использовали метиленовый голубой. Для этого стеклянную пластину с покрытием площадью 12,6 см² и толщиной 2 мм помещали в кварцевый стакан объемом 100 мл и приливали водный раствор МГ объемом 25 мл с концентрацией красителя 50,0 мг/л и значениями pH 6. Пластину выдерживали в растворе при нагревании до 65 °С в течение получаса, чтобы завершить тeneвую адсорбцию (в том числе активированную адсорбцию), после чего отобрали первую пробу объемом 5 мл, центрифугировали ее 10 мин., в фугате определили концентрацию МГ, которую принимали за исходную. Затем пробу вместе с отделенными частицами покрытия возвращали в стакан. Раствор с пластиной помещали на

верхнеприводную механическую мешалку под УФ-облучение на 60 мин. с термостатированием при 65 °С, затем центрифугировали и отобрали вторую пробу объемом 5 мл, в которой измеряли концентрацию и вычисляли процент фотодеструкции метиленового голубого. Холостые опыты при постановке всех трех экспериментов по фотодеструкции проводили при аналогичных условиях, но без добавления фотокатализатора.

2.10.2 Определение фотокаталитической активности нанокompозитов

В качестве модельного загрязнителя использовали красители метиловый оранжевый (МО) и метиленовый голубой. Концентрацию МО в исходных и облученных растворах определяли при помощи спектрофотометра УФ и видимого диапазона Shimadzu UV-2700 по заранее построенному градуировочному графику зависимости оптической плотности раствора при длине волны 498 нм от концентрации метилового оранжевого в растворе, в качестве раствора сравнения использовалась дистиллированная вода. Из трех параллельных измерений вычислено, что ошибка в определении концентрации метилового оранжевого не превышала 5 %. Концентрацию МГ в исходных и облученных растворах определяли аналогичным образом при помощи спектрофотометра УФ и видимого диапазона Shimadzu UV-2700 по заранее построенному градуировочному графику зависимости оптической плотности раствора при длине волны 663 нм от концентрации метиленового голубого в растворе, в качестве раствора сравнения использовалась дистиллированная вода. Из трех параллельных измерений вычислено, что ошибка в определении концентрации метиленового голубого не превышала 8 %.

В качестве источника УФ-облучения в эксперименте по фотодеструкции использовали светодиодный облучатель с длиной волны 395 нм и полушириной пика излучения 2 нм. Рабочая освещенность в спектральном диапазоне длин волн менее 410 нм в реакторе, определенная методом актинометрии [201], составила 600 Вт/м².

Исследовали фотокаталитическую активность образца MST, полученного на основе нестабилизированных ядер магнетита, всех восьми образцов, полученных с применением цитратной стабилизации и фракционирования, а также всех пятидесяти четырех образцов, полученных с применением стабилизации магнетита поливиниловым спиртом.

Навеску порошка композита массой 0,05 г помещали в кварцевый стакан емкостью 50 мл, добавляли 25 мл раствора красителя – МО с концентрацией 6,0 мг/л (рН 6), либо МГ с концентрацией 10,0 мг/л (рН 6). Смесь выдерживали в темноте при нагревании до 65 °С в течение получаса, чтобы завершить теньевую адсорбцию (в том числе активированную адсорбцию), после чего отбирали первую пробу объемом 5 мл, центрифугировали ее 10 мин., в фугате определяли концентрацию красителя. Затем пробу вместе с отделенными частицами образца возвращали в стакан. Раствор помещали на верхнеприводную механическую мешалку под УФ-облучение на 60 мин. с термостатированием при 65 °С, затем центрифугировали и отбирали вторую пробу объемом 5 мл, в которой измеряли концентрацию и вычисляли процент фотодеструкции красителя.

С целью установления кинетических параметров реакции фотодеструкции и измерения изменения фотокаталитической активности поставлена серия из трех последовательных фотокаталитических экспериментов с одним композитным образцом, в ходе предварительных тестов продемонстрировавшем наилучшее сочетание фотокаталитических и магнитных свойств. В ходе каждого из последовательных экспериментов отбор пробы проводился каждые 10 мин. в течение одного часа УФ-облучения при условиях, описанных выше для одиночных экспериментов. Каждую отобранную пробу объемом 5 мл центрифугировали, в фугате измеряли концентрацию МГ, вычисляли процент фотодеструкции МГ на данный момент времени и возвращали пробу с вместе с отделенными частицами фотокатализатора в стакан. По итогам всех проведенных измерений строили кинетические кривые изменения концентрации МГ в облученных растворах с

течением времени. После завершения фотокаталитического эксперимента частицы фотокатализатора извлекали из суспензии посредством выдерживания на неодимовом магните в темноте в течение часа, однократно отмывали дистиллированной водой, высушивали под вакуумом и проводили с ними же следующий фотокаталитический эксперимент в серии при тех же условиях. Все холостые опыты проводили в аналогичных условиях, но без добавления фотокатализаторов.

Большую часть исследований выполнили на оборудовании кафедры экологии и химической технологии и научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета. Элементный анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой осуществлен в ООО «МХТЦ «КВАНТ».

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Влияние состава, условий осаждения и постсинтетической обработки на свойства фотокаталитических покрытий

3.1.1 Влияние условий осаждения и постсинтетической обработки покрытий на их удельную массу и механическую прочность

Массы исходных обезжиренных и высушенных стеклянных подложек площадью 12,6 см² и толщиной 2 мм варьировались в диапазоне 7150...7250 мг. Щелочное травление приводило к снижению массы подложек в среднем на 4 %.

Удельные массы непрокаленных покрытий вычислены прямым гравиметрическим методом по разности масс исходных подложек и высушенных пластин с нанесенными покрытиями. С другой стороны, определить напрямую удельные массы прокаленных покрытий не представлялось возможным вследствие значительной потери массы при прокаливании самим материалом подложки. Поэтому удельные массы прокаленных покрытий рассчитывались как произведения удельных масс непрокаленных аналогов на коэффициенты потери массы при 700 °С для соответствующих материалов покрытий (чистый диоксид титана либо смешанный оксид кремния-титана), полученные по результатам термогравиметрического анализа.

Механическую стойкость всех полученных покрытий определяли прямым гравиметрическим методом через потерю массы после ультразвуковой обработки с последующей сушкой под вакуумом. Данные по удельным массам и механической стойкости полученных покрытий представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Условия получения и удельные массы образцов покрытий

Образец	Травление подложки	Состав покрытия	Температура получения	Удел. масса (мг/см ²)	Потери при УЗ-обр. (%)
GT	не травл.	TiO ₂	50 °С	11,1	94
GST	не травл.	SiO ₂ / TiO ₂	50 °С	8,3	89
GeT	травл.	TiO ₂	50 °С	23,2	91
GeST	травл.	SiO ₂ / TiO ₂	50 °С	19,2	77
GTt	не травл.	TiO ₂	700 °С	8,7	82
GSTt	не травл.	SiO ₂ / TiO ₂	700 °С	6,6	65
GeTt	травл.	TiO ₂	700 °С	18,1	74
GeSTt	травл.	SiO ₂ / TiO ₂	700 °С	15,2	28

Покрyтия на основе чистого диоксида титана имели значимо большую удельную плотность, чем покрyтия на основе смешанного оксида кремния-титана [180]. Это может быть связано как с большей плотностью чистого диоксида титана относительно смешанного оксида, так и с меньшими размерами сферических частиц чистого диоксида титана, что позволяет им более плотно заполнять поры стеклянной подложки.

Кратное увеличение удельных масс покрyтий на травленных подложках, вероятнее всего, объясняется сочетанием нескольких факторов: повышения гидрофильности поверхности стекла при щелочном травлении (с образованием большого числа поверхностных гидроксильных групп, склонных в дальнейшем в качестве активных центров формировать мостиковые связи Si–O–Si и Si–O–Ti с частицами покрyтий, способствуя тем самым улучшенной адгезии), повышения удельной поверхности подложек за счет возникновения микродефектов на поверхности стекла, а также щелочной диффузии ионов подложки в слой покрyтия, что тоже способствует улучшению адгезии.

Механическая стойкость полученных покрытий в условиях эксперимента определялась главным образом силой адгезии покрытий к подложке. Установлено, что наилучшую механическую стойкость продемонстрировало покрытие GeSTt, полученное на основе смешанного оксида кремния-титана, осажденного на травленную стеклянную подложку с последующим кальцинированием при 700 °С. Факторы, повышающие адгезию при травлении стеклянных подложек щелочью, уже перечислены выше. Повышенная стойкость покрытий на основе смешанного оксида, вероятно, обусловлена большим сродством к стеклу оксида кремния, чем диоксида титана, а также большей склонностью поверхностных гидроксильных групп стеклянной подложки образовывать при дегидратации мостиковые связи Si–O–Si с диоксидом кремния, чем связи Si–O–Ti с диоксидом титана. Собственно, упрочнение покрытий при 700 °С также может быть связано с дегидратацией поверхностных гидроксильных групп стекла и частиц покрытий, ведущих к образованию многочисленных мостиковых связей Si–O–Si.

3.1.2 Влияние элементного состава и постсинтетической обработки покрытий на их фазовый состав

Исследован фазовый состав четырех типов полученных частиц: непрокаленного диоксида титана (образцы покрытий GT и GeT), непрокаленного оксида кремния-титана (образцы GST и GeST), прокаленного при 700 °С диоксида титана (образцы GTt и GeTt) и прокаленного при 700 °С оксида кремния-титана (образцы GST и GeST). Соответствующие рентгенограммы представлены на рис. 3.1. Хорошо видно, что частицы покрытия на основе непрокаленного диоксида титана непосредственно после осаждения методом замены растворителя из пероксотитанового прекурсора имеют умеренную кристалличность, однако прокаливание при 700 °С ведет к существенному повышению кристалличности материала [180].

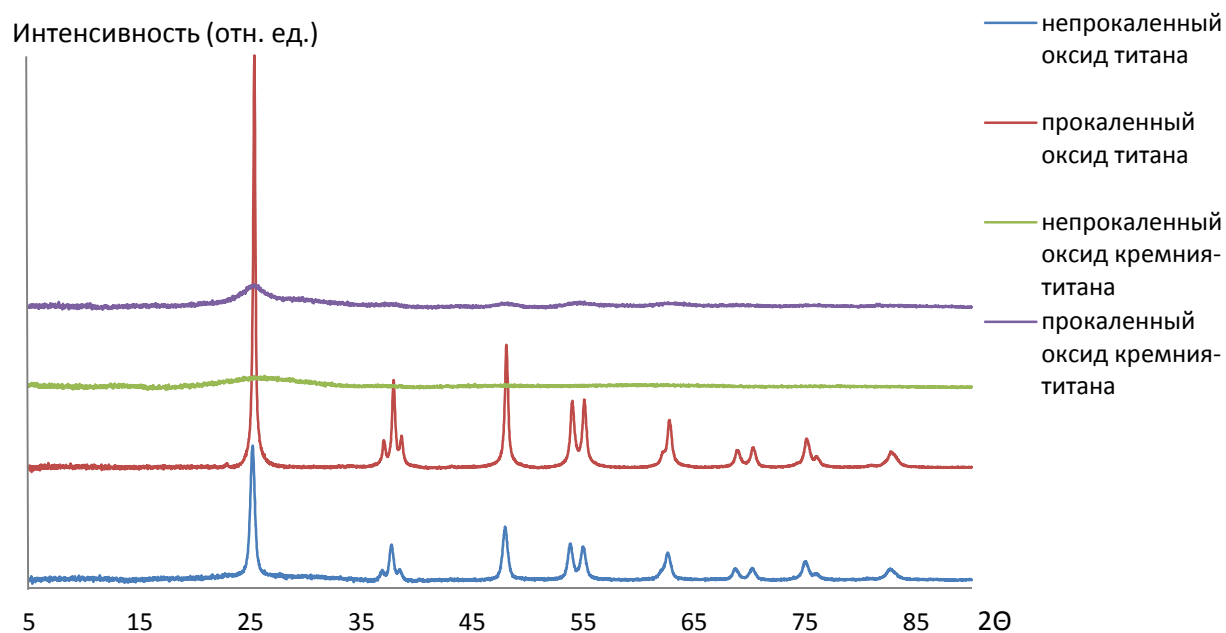


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы частиц покрытий

Все наблюдаемые на рентгенограммах образцов частиц чистого диоксида титана соответствуют кристаллической фазе анатаза, характеристические пики фазы рутила отсутствуют. В отличие от образцов на основе чистого диоксида титана, частицы покрытий смешанного оксида кремния-титана после получения пероксидным методом являются рентгеноаморфными, и даже прокаливание при 700 °С лишь незначительно повышает кристалличность материала. Тем не менее, на рентгенограмме прокаленного образца смешанного оксида можно различить слабые уширенные пики, которые могут соответствовать фазе анатаза.

Таким образом, полученные данные рентгенофазового анализа согласуются с данными термоаналитических исследований: образцы покрытий на основе чистого диоксида титана уже после нанесения являются в значительной степени кристаллическими и более полно кристаллизуются в фазу анатаза при температурах выше 450 °С (без образования фазы рутила), в то время как кристалличность образцов покрытий на основе смешанного оксида кремния-титана после осаждения чрезвычайно низкая, а кристаллизация диоксида титана настолько сильно затруднена его включением в аморфную силикатную матрицу, что образцы смешанного

оксида сохраняют низкую кристалличность даже после прокаливания при температуре 700 °С.

3.1.3 Термическое поведение материалов покрытий

Проведены термоаналитические исследования порошкообразных материалов, лежащих в основе сформированных покрытий и полученных по аналогичным методикам: чистого диоксида титана (на основе которого нанесены образцы покрытий GT, GeT, GTt и GeTt) и смешанного оксида титана-кремния (на основе которого нанесены образцы покрытий GST, GeST, GSTt и GeSTt). Соответствующие термоаналитические кривые (синхронные кривые термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии) представлены на рис. 3.2 и 3.3.

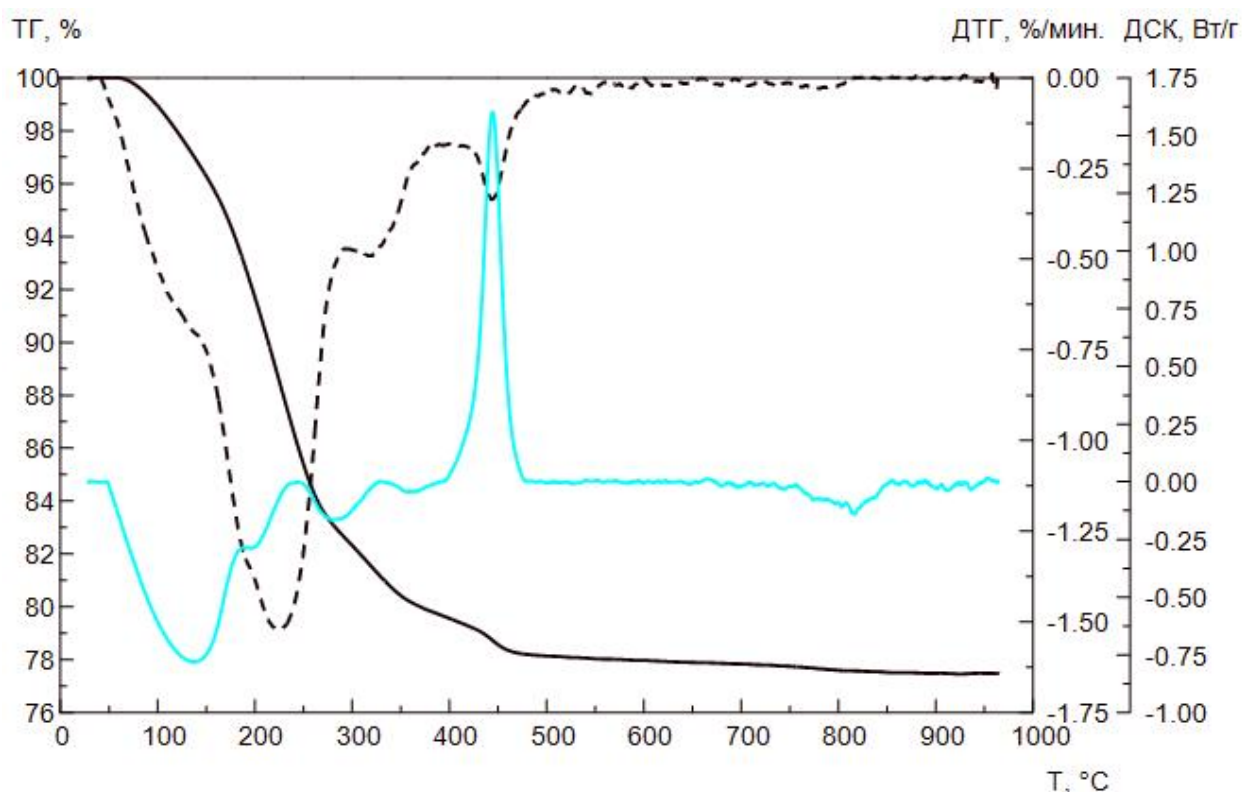


Рисунок 3.2 – Термоаналитические кривые образца чистого диоксида титана, осажденного из пероксотитановой кислоты методом замены растворителя. Сплошная черная линия: кривая ТГ. Пунктирная черная линия: кривая ДТГ. Голубая линия: кривая ДСК

Термогравиметрические исследования образца чистого диоксида титана показали наличие эндотермического пика с сильным уменьшением массы в интервале 100...150 °С, экзотермического пика с сильным уменьшением массы в интервале 200...250 °С, экзотермического пика с небольшим уменьшением массы в интервале 200...250 °С и сильного узкого экзотермического пика с небольшим уменьшением массы в интервале 400...450 °С. Первый из указанных тепловых эффектов с большой вероятностью соответствует удалению из материала адсорбированной воды. Второй и третий пики могут на самом деле являться одним широким экзотермическим пиком, на который накладывается более узкий эндотермический пик. В таком случае широкий экзотермический пик может соответствовать сгоранию адсорбированной органики (этанола, выступающего в процессе синтеза материала в качестве растворителя) до воды и углекислого газа, тогда как узкий эндотермический пик может соответствовать удалению из материала кристаллизационной воды.

Кроме того, на 750...850 °С наблюдается небольшой эндотермический пик, сопровождаемый небольшой потерей массы, которому соответствует удаление SO₂, образовавшегося при разрушении примесных сульфат-ионов, что видно при дополнительно проведенном исследовании с масс-спектрометрией газообразных продуктов термолиза. Последний четко выраженный узкий экзотермический пик может соответствовать кристаллизации рентгеноаморфного диоксида титана в кристаллическую фазу анатаза. Общая потеря массы образца при достижения температуры 700 °С составила 32 % – именно это значение использовано при вычислении удельных масс прокаленных покрытий на основе чистого диоксида титана.

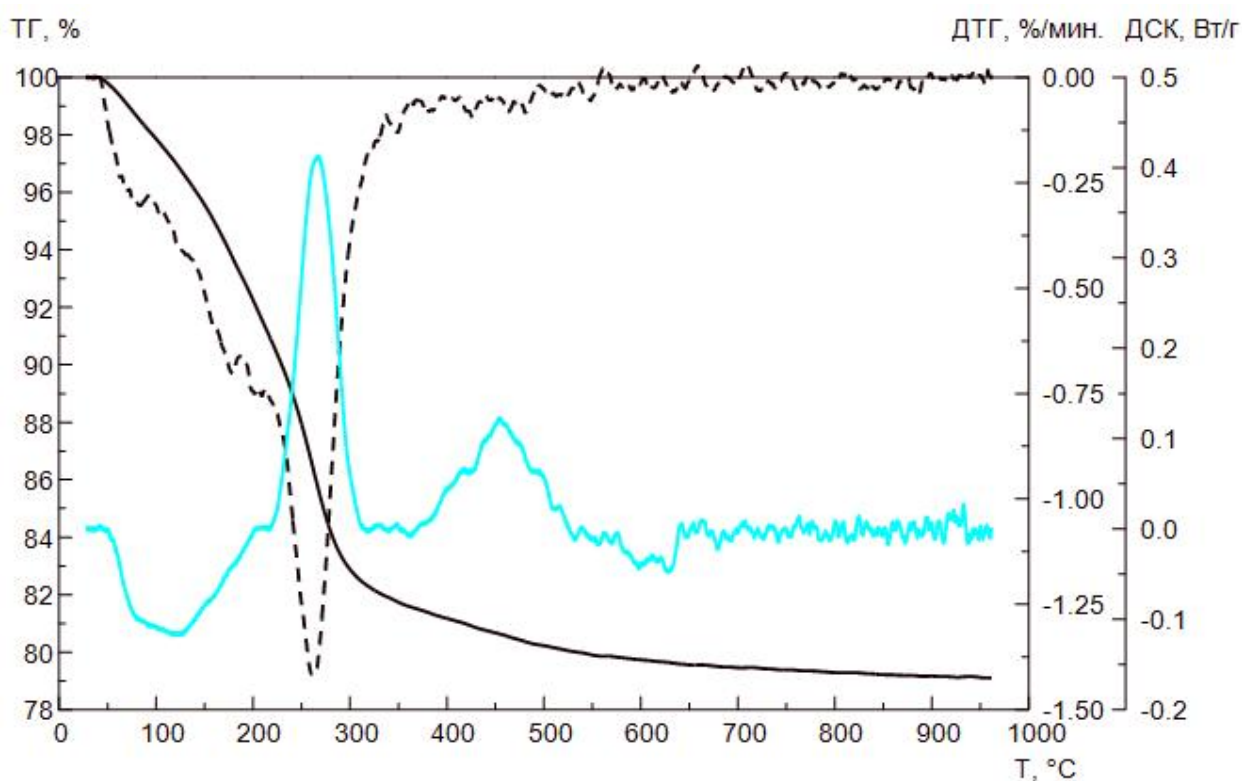


Рисунок 3.3 – Термоаналитические кривые образца смешанного оксида кремния-титана, осажденного из ТЭОС и пероксотитановой кислоты методом замены растворителя. Сплошная черная линия: кривая ТГ. Пунктирная черная линия: кривая ДТГ. Голубая линия: кривая ДСК

Термогравиметрические исследования образца смешанного оксида кремния-титана показали наличие эндотермического пика с сильным уменьшением массы в интервале 100...200 °С, ярко выраженного экзотермического пика с сильным уменьшением массы в интервале 200...300 °С и уширенного экзотермического пика без изменения массы в интервале 400...550 °С. Первый из указанных тепловых эффектов с большой вероятностью соответствует удалению из материала адсорбированной воды. Второй пик с высокой вероятностью соответствует сгоранию имеющейся в составе материала органики (этанола, который в процессе синтеза данного материала не только выступает в качестве растворителя, но и образуется при разложении тетраэтоксисилана) до воды и углекислого газа. Последний уширенный экзотермический пик может соответствовать кристаллизации рентгеноаморфного диоксида титана в кристаллическую фазу анатаза. При

этом на кривых не наблюдается выраженного пика удаления кристаллизационной воды – что согласуется с предположением о низкой кристалличности образца смешанного оксида после его получения. Уширение же пика кристаллизации диоксида титана может объясняться тем, что в смешанном оксиде диоксид титана изначально стабилизирован в объеме аморфной силикатной матрицы, поэтому его кристаллизация затруднена. Общая потеря массы образца при достижении температуры 700 °С составила 33 % – именно это значение использовано при вычислении удельных масс прокаленных покрытий на основе смешанного оксида кремния-титана. Также стоит отметить, что в данных образцах не обнаружено выделение SO₂, то есть содержание сульфатов близко к нулю.

По итогам термогравиметрического анализа можно сделать вывод о том, что для повышения фотокаталитической активности покрытий на основе чистого диоксида титана температура постсинтетической обработки должна быть не менее 450 °С, а для покрытий на основе смешанного оксида кремния-титана – не менее 550 °С. При данных температурах происходит частичная кристаллизация рентгеноаморфного диоксида титана в составе покрытий в наиболее фотокаталитически активную кристаллическую фазу анатаза. Что интересно, на термоаналитических кривых обоих образцов не зафиксировано пиков, которые можно идентифицировать как соответствующие фазовому переходу анатаз-рутил. Таким образом, оба покрытия продемонстрировали удовлетворительную термическую стабильность и сохраняют в своем составе диоксид титана в виде фазы анатаза при прокаливании вплоть до 900 °С.

3.1.4 Морфология и элементный состав покрытий

Внешний вид различных образцов осажденных покрытий практически не различался. На рис. 3.4 для примера представлена фотография образца GeSTt.



Рисунок 3.4 – Внешний вид образца GeSTt

На сканирующем электронном микроскопе исследована пара наиболее механически прочных покрытий на основе чистого диоксида титана и смешанного оксида кремния-титана GeTt и GeSTt: нанесенные на травленные подложки и впоследствии прокаленные. Микрофотографии покрытий представлены на рис. 3.5.

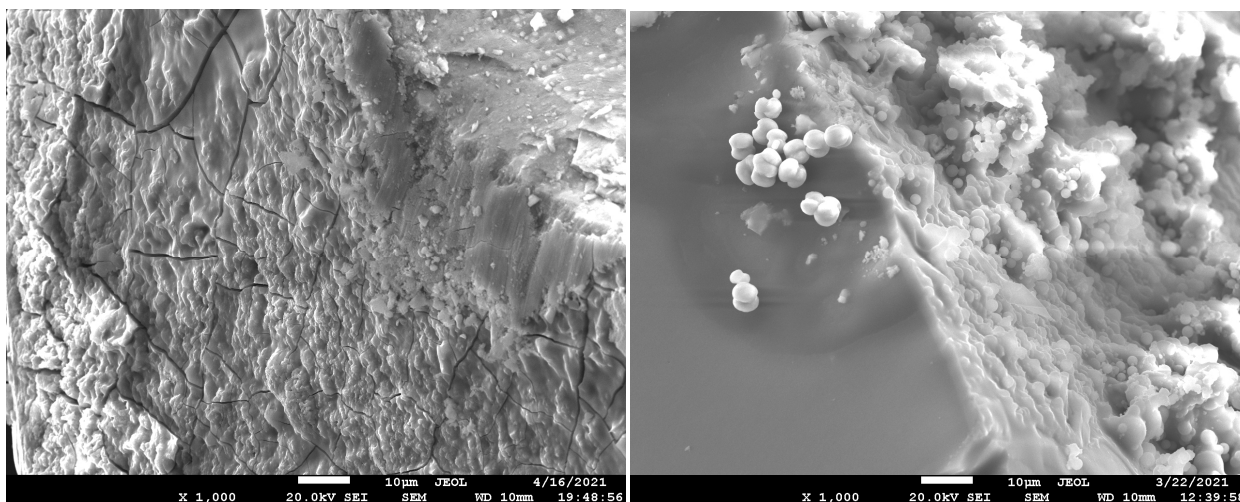


Рисунок 3.5 – СЭМ-изображения образцов покрытий GeTt (слева) и GeSTt (справа). Масштабная линейка: 10 мкм

На микрофотографиях видно, что оба покрытия сформированы агрегированными (спекшимися) частицами. Покрытие на основе чистого диоксида титана имеет хорошо заметные трещины и отслоения. Покрытие же на основе смешанного оксида кремния-титана более однородное, формирующие его частицы более крупные и имеют более правильную форму,

близкую к сферической. Эти данные согласуются с результатами исследования механической стойкости покрытий, в котором покрытия на основе смешанного оксида кремния-титана во всех случаях демонстрировали более высокую механическую стойкость.

По результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии частиц покрытий подтверждено, что мольное соотношение элементов Si/Ti в осажденных частицах близко эквимолярному соотношению этих элементов в соответствующих жидких прекурсорах: частицы чистого диоксида титана не содержали значительных количеств кремния, в то время как в частицах смешанного оксида кремния-титана мольное соотношение атомов кремния и титана близко к единице. Это свидетельствует о том, что скорости реакций образования TiO_2 и SiO_2 выравниваются в процессе осаждения покрытий по предложенному методу.

3.1.5 Влияние состава, условий осаждения и постсинтетической обработки покрытий на их фотокаталитическую активность

Данные по абсолютной фотокаталитической активности всех восьми образцов покрытий в трех экспериментах по фотодеструкции (соответственно, фенол при низкоинтенсивном УФ-облучении, фенол при высокоинтенсивном УФ-облучении, метиленовый голубой при высокоинтенсивном УФ-облучении) представлены в табл. 3.2. Данные по относительной фотокаталитической активности (в расчете на 1 мг покрытия) всех восьми образцов покрытий в тех же трех экспериментах по фотодеструкции представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.2 – Абсолютная фотокаталитическая активность покрытий в однократных экспериментах по фотодеструкции

Образец	Фотодеструкция фенола в I эксперименте (%)	Фотодеструкция фенола во II эксперименте (%)	Фотодеструкция МГ в III эксперименте (%)
контр.	< 1	< 1	2
GT	61	51	75
GST	13	10	19
GeT	89	82	96
GeST	21	16	29
GTt	86	78	95
GSTt	34	27	46
GeTt	99	97	> 99
GeSTt	49	40	64

Таблица 3.3 – Относительная фотокаталитическая активность покрытий в однократных экспериментах по фотодеструкции

Образец	Масса покрытия (мг)	Фотодеструкция фенола в I эксперименте (%/мг покрытия)	Фотодеструкция фенола во II эксперименте (%/мг покрытия)	Фотодеструкция МГ в III эксперименте (%/мг покрытия)
GT	140	0,44	0,36	0,54
GST	105	0,13	0,10	0,18
GeT	292	0,31	0,28	0,33
GeST	242	0,09	0,07	0,12
GTt	109	0,79	0,71	0,87
GSTt	83	0,41	0,33	0,56
GeTt	228	0,43	0,43	0,44
GeSTt	191	0,26	0,21	0,33

На основании вышеприведенных данных можно сделать ряд выводов. Прежде всего, все полученные покрытия в той или иной степени продемонстрировали фотокаталитическую активность во всех трех поставленных экспериментах. Это свидетельствует о практической возможности применения полученных покрытий для фотокаталитической очистки воды от различных трудноокисляемых органических соединений, в том числе в процессах, инициируемых низкоинтенсивным УФ-облучением (например, под действием природного солнечного света) [180].

При этом покрытия на основе чистого диоксида титана во всех случаях демонстрировали значимо более высокую абсолютную фотокаталитическую активность, чем покрытия на основе смешанного оксида кремния-титана, а прокаленные покрытия – значимо более высокую, чем аналогичные непрокаленные. Это согласуется как с данными элементного анализа, так и с данными рентгенофазового анализа: более высокую фотокаталитическую активность проявляют покрытия с более высоким содержанием диоксида титана в кристаллической фазе анатаза [180].

Интересно, что повышение относительной фотокаталитической активности у покрытий на основе смешанного оксида кремния-титана оказалось выражено гораздо сильнее, чем у покрытий на основе чистого оксида титана. Во-первых, это согласуется с данными рентгенофазового анализа: при прокаливании покрытий на основе смешанного оксида кремния-титана наблюдается резкое повышение их кристалличности, в то время как для покрытий на основе чистого диоксида титана этот эффект выражен слабее, потому что даже непрокаленные покрытия на основе чистого диоксида титана уже имеют довольно высокую кристалличность. Во-вторых, это также согласуется с предыдущими исследованиями, которые показали, что прокалывание образцов на основе чистого диоксида титана, осажденных из пероксотитановой кислоты методом замены растворителя, помимо повышения кристалличности существенно снижает их пористость и удельную поверхность, в то время как пористость и удельная поверхность образцов на

основе смешанного оксида кремния-титана, полученных по той же методике, при прокаливании снижается не так сильно.

Увеличение массы покрытий на травленых подложках во всех случаях повысило абсолютную фотокаталитическую активность покрытий, но негативно сказалось на их относительной фотокаталитической активности. Снижение относительной фотокаталитической активности более толстых покрытий может объясняться тем, что фотогенерация активных частиц, участвующих в окислении модельных загрязнителей, происходит в основном в поверхностном слое покрытия. Другим объяснением может быть то, что даже если во внутренних слоях покрытия происходит фотогенерация активных частиц, их диффузия в объем раствора затруднительна – а загрязнителю еще сложнее диффундировать во внутренние слои покрытия.

На рис. 3.6 и 3.7 представлены кинетические кривые фотодеструкции фенола в течение 60 мин. интенсивного УФ-облучения (II эксперимент) на продемонстрировавших наилучшее сочетание механических и фотокаталитических свойств образцах покрытий GeTt и GeSTt в течение трех последовательных циклов фотокатализа [180]. На рис. 3.8 представлены графики зависимостей логарифма скорости реакции $\ln W$ от логарифма концентрации фенола в данный момент времени $\ln C$ реакций фотодеструкции фенола на образцах GeTt и GeSTt для вычисления порядков реакций по фенолу.

Установлено, что в обоих случаях реакция фотодеструкции имеет первый порядок по фенолу – что является типичным для реакций такого типа. Сравнение степени фотодеструкции фенола на изученных покрытиях в ходе трех последовательных циклов фотокатализа продемонстрировало некоторое снижение фотокаталитической активности – впрочем, в обоих случаях покрытия сохраняли удовлетворительную активность по прошествии трех циклов.

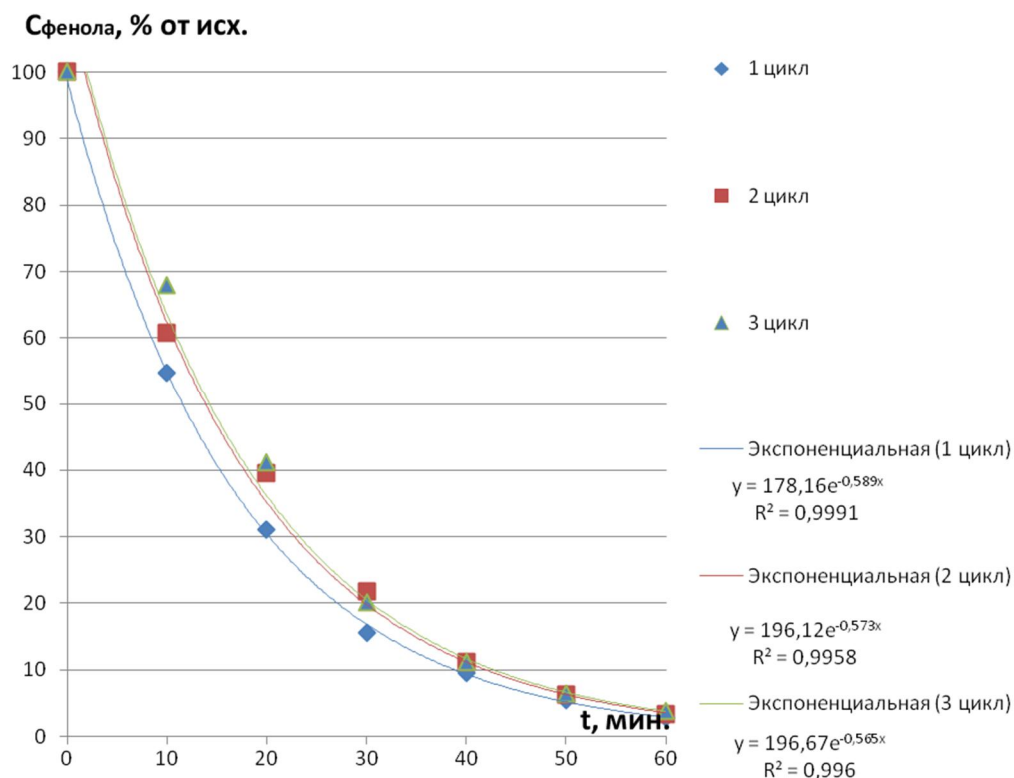


Рисунок 3.6 – Кинетические кривые фотодеструкции фенола на образце GeTt при интенсивном УФ-облучении в течение трех последовательных циклов фотокатализа

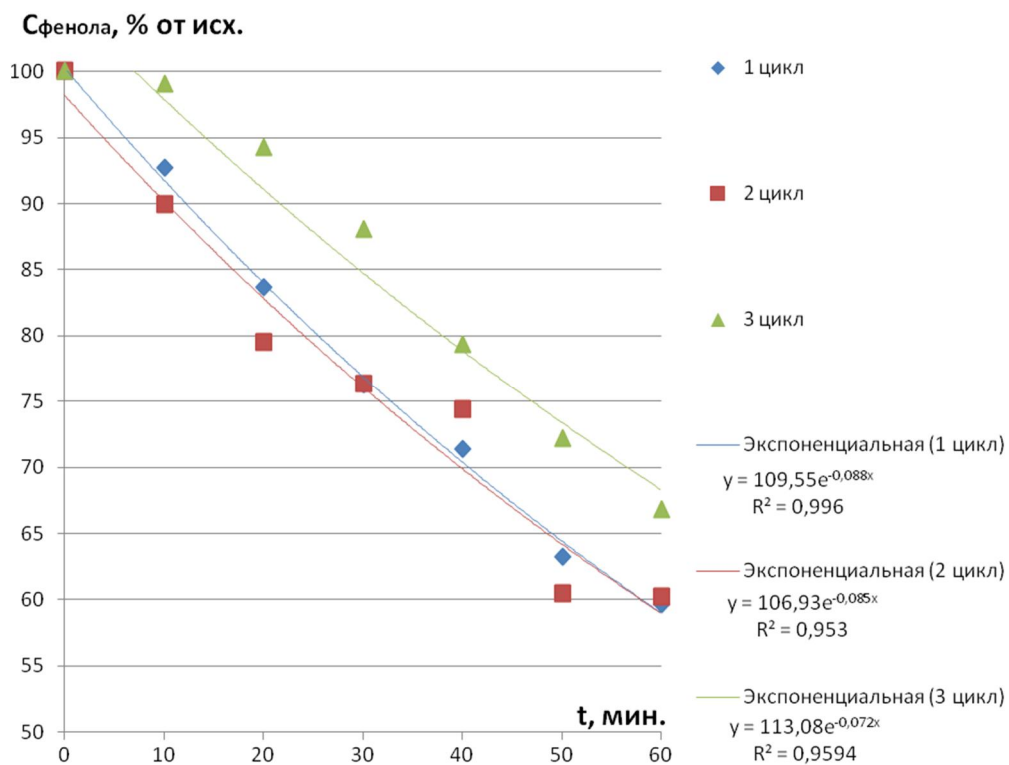


Рисунок 3.7 – Кинетические кривые фотодеструкции фенола на образце GeSTt при интенсивном УФ-облучении в течение трех последовательных циклов

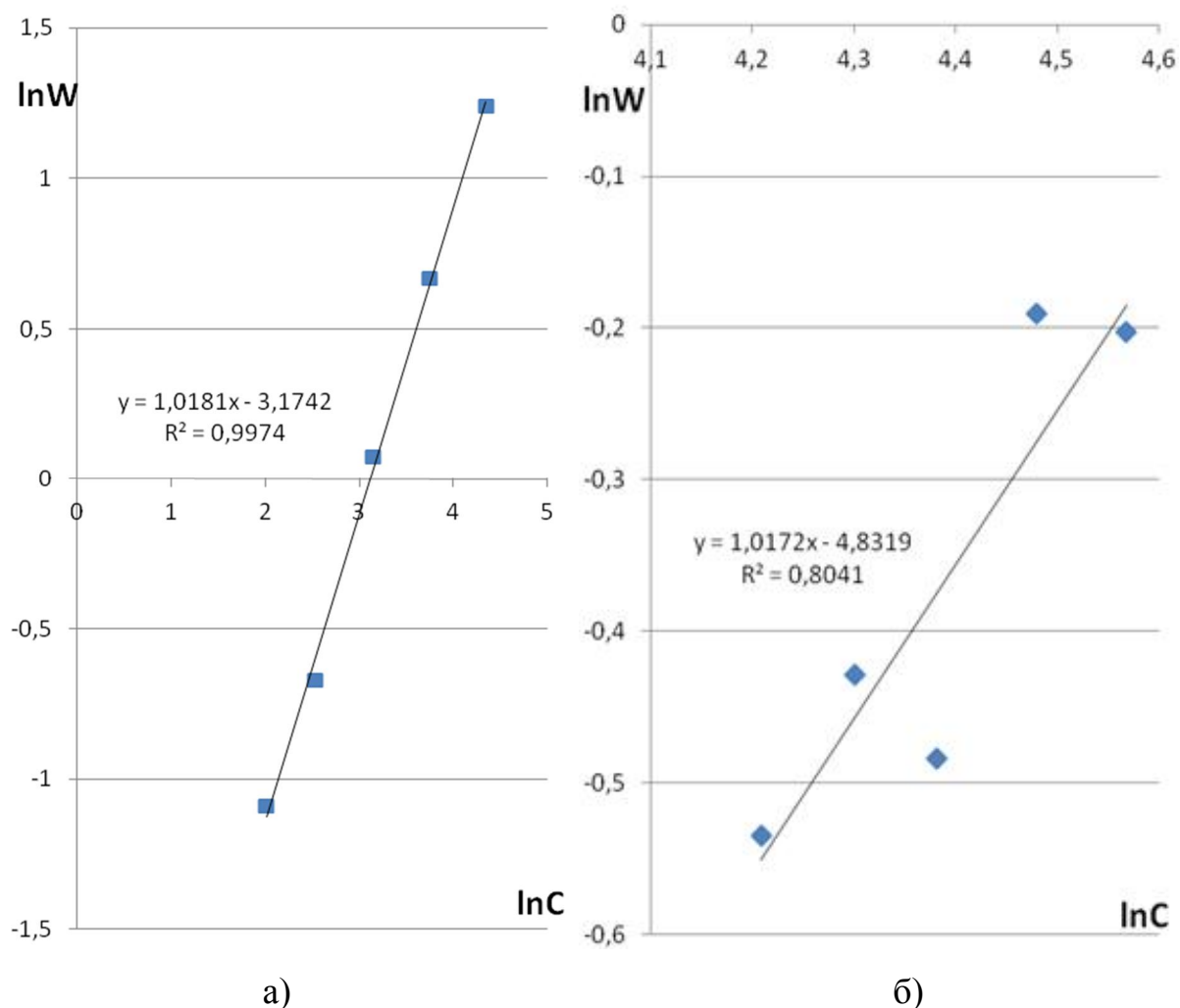


Рисунок 3.8 – Графики зависимостей логарифма скорости реакции от логарифма концентрации фенола в данный момент времени для реакции фотодеструкции фенола на образцах GeTt (а) и GeSTt (б)

Снижение активности может объясняться как частичным удалением покрытия в ходе перемешивания водного раствора (что более актуально для менее механически стойкого покрытия на основе чистого диоксида титана), так и частичным изолированием активных центров фотокатализатора адсорбированными загрязнителями и продуктами их неполного окисления.

Изолирование активных центров фотокаталитических покрытий может быть связано с наблюдаемой частичной олигомеризацией продуктов фотодегградации фенола в ходе экспериментов в трудноокисляемые смолообразные соединения, склонные к более активной адсорбции на материалах покрытий. Данный вывод сделан на основании того, что по

прошествии 60 мин. интенсивного УФ-облучения в присутствии покрытий GeTt и GeSTt раствор фенола приобретал желтоватый оттенок и заметную даже невооруженным глазом опалесценцию.

3.2 Влияние состава, условий осаждения и постсинтетической обработки на свойства магнитовосприимчивых нанокомпозитов

3.2.1 Общее описание и практический выход композитных образцов

Практический выход магнетита, полученного осаждением из растворов солей железа, после высушивания составил 95 % масс. Практический выход магнетита, покрытого оболочкой диоксида кремния по методу Штобера, после высушивания составил 87 % масс. Практический выход образца композита состава $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, полученного на основе нестабилизированных ядер магнетита (MST), составил 87 % масс.

Масса порошка тяжелой фракции цитратно-стабилизированного магнетита после (Mch) высушивания составила 1,38, масса легкой фракции (Mcl) составила 1,03 г. Суммарный практический выход составил 48,2 % масс. Практический выход композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ на основе тяжелой фракции (MchS) составил 88, легкой (MclS) – 92 % масс. Практические выходы составили: для MchST – 56 % масс., для MchSST – 50 % масс., для MclST – 73 % масс., для MclSST – 70 % масс. [187]. В обозначениях прокаленных при 450 °C образцов добавили букву «t» (MchSTt, MchSSTt, MclSTt и MclSSTt).

На основе ядер магнетита, стабилизированных поливиниловым спиртом, методом замены растворителя получено девять непрокаленных образцов композитов, представленных в табл. 3.4. После прокаливания образцов получили серию еще из 18 прокаленных образцов, представленных в табл. 3.5. На основе ядер магнетита, стабилизированных ПВС, методом гидротермального синтеза получено девять непрокаленных образцов композитов, представленных в табл. 3.6. После прокаливания образцов при различных температурах получили серию еще из 18 прокаленных образцов, представленных в табл. 3.7.

Таблица 3.4 – Условия получения, расчетный состав и массовый выход непрокаленных образцов композитов состава $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$, полученных методом замены растворителя со стабилизацией ядер магнетита ПВС

Образец	Объем введенной суспензии частиц магнетит/ПВС	Концентрация раствора ТЭОС в <i>n</i> -пропаноле, моль/л	Расчетные мольные отношения атомов железа, кремния и титана в образце	Массовый выход
MpsrST_1	4,1 мл	—	0,1:0,0:1,0	96 %
MpsrST_2	4,1 мл	0,065	0,1:0,5:1,0	88 %
MpsrST_3	4,1 мл	0,130	0,1:1,0:1,0	87 %
MpsrST_4	8,2 мл	—	0,2:0,0:1,0	96 %
MpsrST_5	8,2 мл	0,065	0,2:0,5:1,0	93 %
MpsrST_6	8,2 мл	0,130	0,2:1,0:1,0	88 %
MpsrST_7	12,2 мл	—	0,3:0,0:1,0	95 %
MpsrST_8	12,2 мл	0,065	0,3:0,5:1,0	90 %
MpsrST_9	12,2 мл	0,130	0,3:1,0:1,0	86 %

Таблица 3.5 – Расчетный состав и температура прокаливания прокаленных образцов композитов состава $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$, полученных методом замены растворителя со стабилизацией ядер магнетита ПВС

Образец	Расчетные мольные отношения атомов железа, кремния и титана в образце	Температура прокаливания
MpsrST_1_350	0,1:0,0:1,0	350 °С
MpsrST_2_350	0,1:0,5:1,0	350 °С
MpsrST_3_350	0,1:1,0:1,0	350 °С
MpsrST_4_350	0,2:0,0:1,0	350 °С
MpsrST_5_350	0,2:0,5:1,0	350 °С
MpsrST_6_350	0,2:1,0:1,0	350 °С

Продолжение таблицы 3.5

Образец	Расчетные мольные отношения атомов железа, кремния и титана в образце	Температура прокаливания
MpsrST_7_350	0,3:0,0:1,0	350 °С
MpsrST_8_350	0,3:0,5:1,0	350 °С
MpsrST_9_350	0,3:1,0:1,0	350 °С
MpsrST_1_700	0,1:0,0:1,0	700 °С
MpsrST_2_700	0,1:0,5:1,0	700 °С
MpsrST_3_700	0,1:1,0:1,0	700 °С
MpsrST_4_700	0,2:0,0:1,0	700 °С
MpsrST_5_700	0,2:0,5:1,0	700 °С
MpsrST_6_700	0,2:1,0:1,0	700 °С
MpsrST_7_700	0,3:0,0:1,0	700 °С
MpsrST_8_700	0,3:0,5:1,0	700 °С
MpsrST_9_700	0,3:1,0:1,0	700 °С

Таблица 3.6 – Условия получения, расчетный состав и массовый выход непрокаленных образцов композитов состава $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$, полученных методом гидротермального синтеза со стабилизацией ядер магнетита ПВС

Образец	Объем введенной суспензии частиц магнетит/ПВС	Концентрация раствора ТЭОС в <i>n</i> -пропанол	Расчетные мольные отношения атомов железа, кремния и титана в образце	Массовый выход
MphtST_I	4,1 мл	—	0,1:0,0:1,0	96 %
MphtST_II	4,1 мл	0,065 моль/л	0,1:0,5:1,0	97 %
MphtST_III	4,1 мл	0,130 моль/л	0,1:1,0:1,0	94 %
MphtST_IV	8,2 мл	—	0,2:0,0:1,0	94 %

Продолжение таблицы 3.6

Образец	Объем введенной суспензии частиц магнетит/ПВС	Концентрация раствора ТЭОС в <i>n</i> -пропанол	Расчетные мольные отношения атомов железа, кремния и титана в образце	Массовый выход
MphtST_V	8,2 мл	0,065 моль/л	0,2:0,5:1,0	93 %
MphtST_VI	8,2 мл	0,130 моль/л	0,2:1,0:1,0	92 %
MphtST_VII	12,2 мл	—	0,3:0,0:1,0	97 %
MphtST_VIII	12,2 мл	0,065 моль/л	0,3:0,5:1,0	94 %
MphtST_IX	12,2 мл	0,130 моль/л	0,3:1,0:1,0	95 %

Таблица 3.7 – Расчетный состав и температура прокаливания прокаленных образцов композитов состава $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$, полученных методом гидротермального синтеза со стабилизацией ядер магнетита ПВС

Образец	Расчетные мольные отношения атомов железа, кремния и титана в образце	Температура прокаливания
MphtST_I_350	0,1:0,0:1,0	350 °C
MphtST_II_350	0,1:0,5:1,0	350 °C
MphtST_III_350	0,1:1,0:1,0	350 °C
MphtST_IV_350	0,2:0,0:1,0	350 °C
MphtST_V_350	0,2:0,5:1,0	350 °C
MphtST_VI_350	0,2:1,0:1,0	350 °C
MphtST_VII_350	0,3:0,0:1,0	350 °C
MphtST_VIII_350	0,3:0,5:1,0	350 °C
MphtST_IX_350	0,3:1,0:1,0	350 °C
MphtST_I_700	0,1:0,0:1,0	700 °C
MphtST_II_700	0,1:0,5:1,0	700 °C

Продолжение таблицы 3.7

Образец	Расчетные мольные отношения атомов железа, кремния и титана в образце	Температура прокаливания
MphtST_III_700	0,1:1,0:1,0	700 °С
MphtST_IV_700	0,2:0,0:1,0	700 °С
MphtST_V_700	0,2:0,5:1,0	700 °С
MphtST_VI_700	0,2:1,0:1,0	700 °С
MphtST_VII_700	0,3:0,0:1,0	700 °С
MphtST_VIII_700	0,3:0,5:1,0	700 °С
MphtST_IX_700	0,3:1,0:1,0	700 °С

3.2.2 Влияние элементного состава и постсинтетической обработки образцов композитов на их фазовый состав

Порошковые рентгенограммы композитных образцов, полученных на основе нестабилизированных и цитратно-стабилизированных ядер магнетита, представлены на рис. 3.9а. Все образцы на основе цитратно-стабилизированного магнетита оказались рентгеноаморфными. Рефлексы на дифрактограмме кристаллического образца MST соответствуют магнетиту (интенсивный на 36° и менее выраженные на 31° , 43° , 54° , 57° , 63°) [202]. Кристаллиты анатаза, по-видимому, имеют слишком малый размер для формирования четких рефлексов, а частицы SiO_2 – аморфные [187].

На дифрактограммах образцов на основе цитратно-стабилизированного магнетита присутствует широкий интенсивный пик в диапазоне $23...27^\circ$, а также ряд менее интенсивных уширенных пиков в интервалах $34...37^\circ$, $42...45^\circ$, $56...59^\circ$ и $61...65^\circ$. Скорее всего, данные пики являются результатом наложения характеристических пиков магнетита и анатаза (интенсивный на 26° и менее выраженные на 38° , 47° , 54° , 55° , 63° , 70° , 75°) [203]. В данных композитных образцах частицы магнетита и анатаза имеют аморфный

характер из-за небольших размеров за счет цитратной обработки и особенностей процедуры получения диоксида титана методом замены растворителя из пероксотитановой кислоты с последующей активацией кипячением в водно-спиртовой смеси [188, 203, 204]. Несколько более высокая кристалличность образцов, полученных на основе легкой фракции ядер магнетита, коррелирует с более высоким содержанием в них диоксида титана по результатам элементного анализа.

Термическая обработка при 450 °С почти не повысила кристалличность прокаленного образца, что свидетельствует о высокой термической стабильности кристаллитов в составе композитов. Прокаливание при температуре 1000 °С вызвало кристаллизацию образцов (рис. 3.9б). Особенно заметно кристалличность выросла у образцов из тяжелой фракции, ввиду того, что они изначально содержали частицы большего размера. На дифрактограммах образцов, прокаленных при 1000 °С, вместо пиков магнетита присутствуют четко различимые пики гематита (интенсивные на 33°, 36° и менее выраженные на 24°, 41°, 50°, 54°, 57°, 63°, 64°), что свидетельствует об окислении ядер магнетита при данных условиях постсинтетической обработки и объясняет наблюдаемое снижение магнитной восприимчивости прокаленных частиц [205]. Более того, на рентгенограммах прокаленных при 1000 °С образцов вместо характеристических пиков анатаза присутствуют пики рутила (интенсивный на 28° и менее выраженные на 36°, 41°, 44°, 54°, 56°, 63°, 69°).

Порошковые рентгенограммы композитных образцов, осажденных методом замены растворителя, на основе ядер магнетита, стабилизированных поливиниловым спиртом, представлены на рис. 3.10. Непрокаленные композиты (рис. 3.10а) оказались в значительной степени рентгеноаморфными. На всех дифрактограммах непрокаленных образцов присутствуют рефлексы магнетита [202].

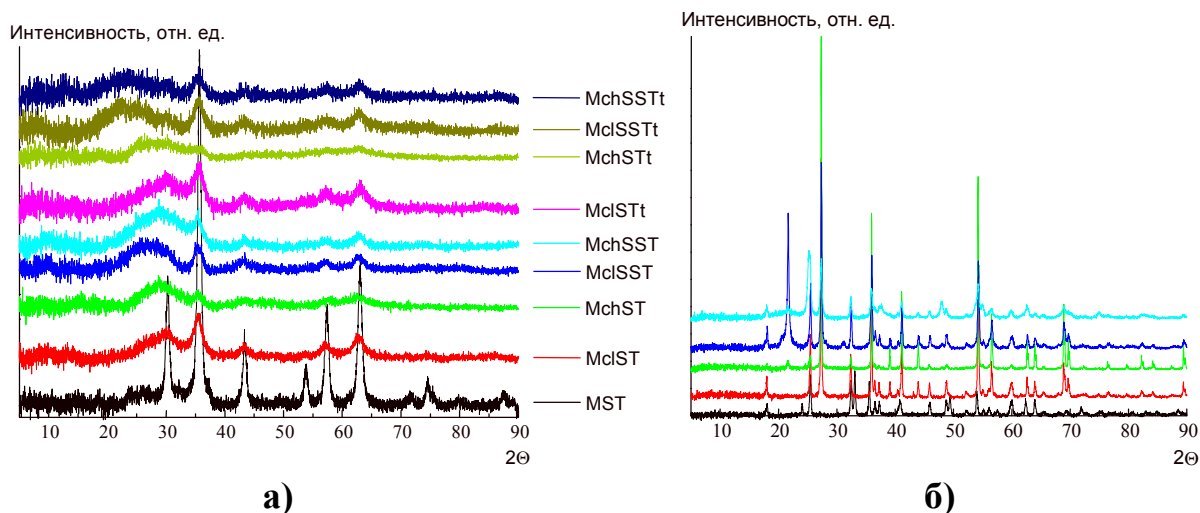


Рисунок 3.9 – Рентгеновские дифрактограммы образцов композитов на основе нестабилизированного и цитратно-стабилизированного магнетита: исходных (а) и прокаленных при 1000 °С (б)

Прокаливание при 350 °С ведет к некоторому повышению кристалличности образцов (рис. 3.10б). Однако композит MpsrST_1_350 с наибольшим содержанием диоксида титана является единственным из прокаленных при 350 °С образцов, кристалличность которого повысилась значительно, и на дифрактограмме которого присутствуют ярко выраженные характеристические пики анатаза [203]. Это свидетельствует о том, что значительная часть диоксида титана в композитах даже после прокаливания при 350 °С остается в рентгеноаморфной форме либо в виде чрезвычайно мелких кристаллитов.

Прокаливание при температуре 700 °С вызвало хорошо заметную кристаллизацию образцов (рис. 3.10в). Особенно заметно кристалличность выросла у образцов, не содержащих диоксида кремния – который, как известно, способен замедлять кристаллизацию диоксида титана, выступая в качестве стабилизирующей аморфной матрицы [188]. На дифрактограммах образцов, прокаленных при 700 °С, наблюдаются характеристические пики анатаза, однако вместо пиков магнетита присутствуют четко различимые пики гематита — что свидетельствует об окислении ядер магнетита при данных условиях постсинтетической обработки и объясняет наблюдаемое снижение

магнитной восприимчивости прокаленных частиц [205]. При этом набор характеристических пиков рутила на рентгенограммах прокаленных при 700 °С образцов не наблюдался.

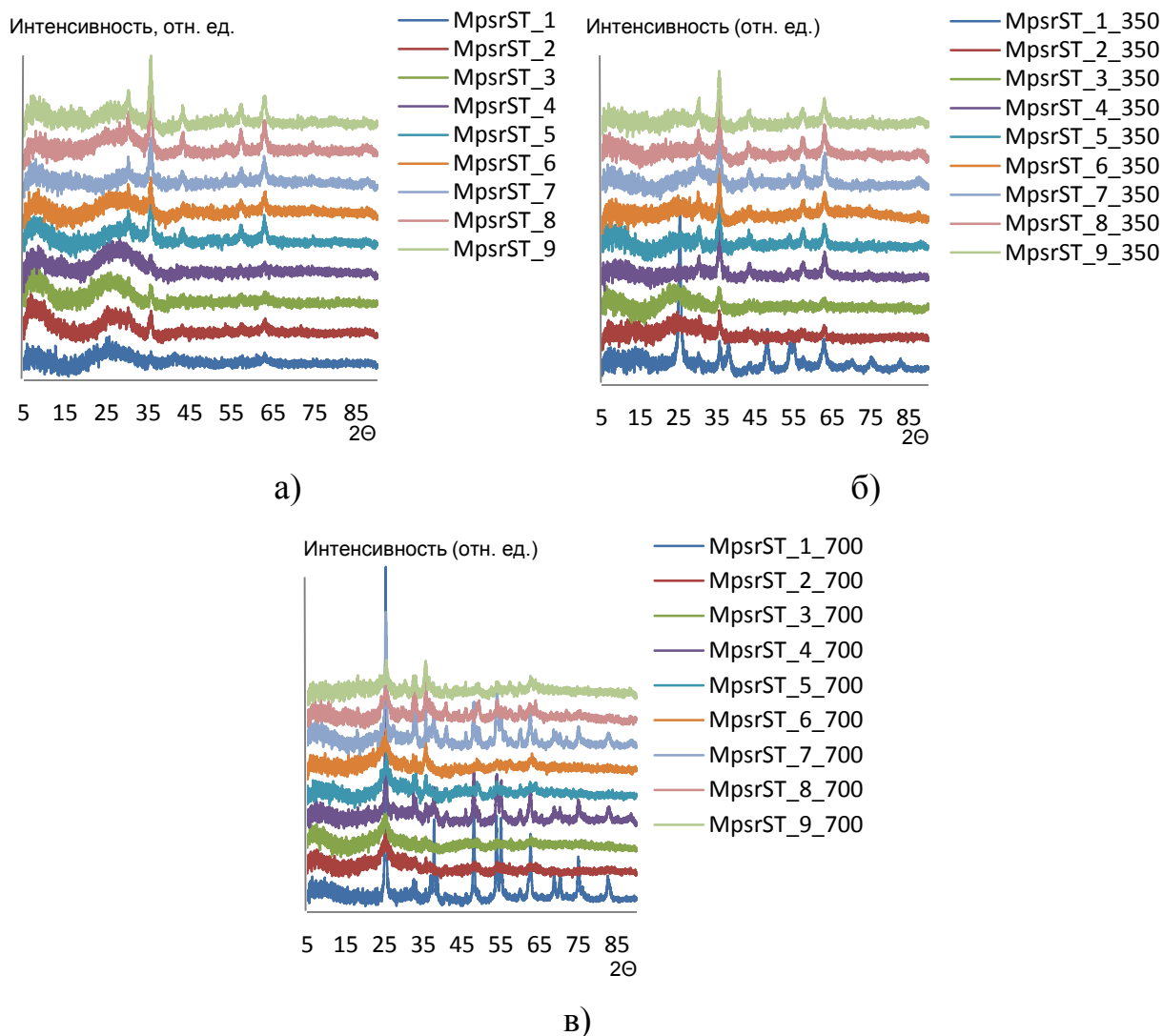


Рисунок 3.10 – Рентгеновские дифрактограммы образцов композитов, осажденных методом замены растворителя на магнетите, стабилизированном ПВС: непрокаленных (а), прокаленных при 350 °С (б) и прокаленных при 700 °С (в)

Порошковые рентгенограммы композитных образцов, осажденных гидротермальным методом на основе ядер магнетита, стабилизированных поливиниловым спиртом, представлены на рис. 3.11. Кристалличность непрокаленных гидротермальных образцов (рис. 3.11а) оказалась значительно более высокой, чем у непрокаленных композитных образцов двух других

серий. Наилучшую кристалличность продемонстрировали образцы, не содержащие диоксида кремния – это свидетельствует о том, что даже при гидротермальной обработке кристаллизация диоксида титана, распределенного в аморфной силикатной матрице, существенно затруднена [199].

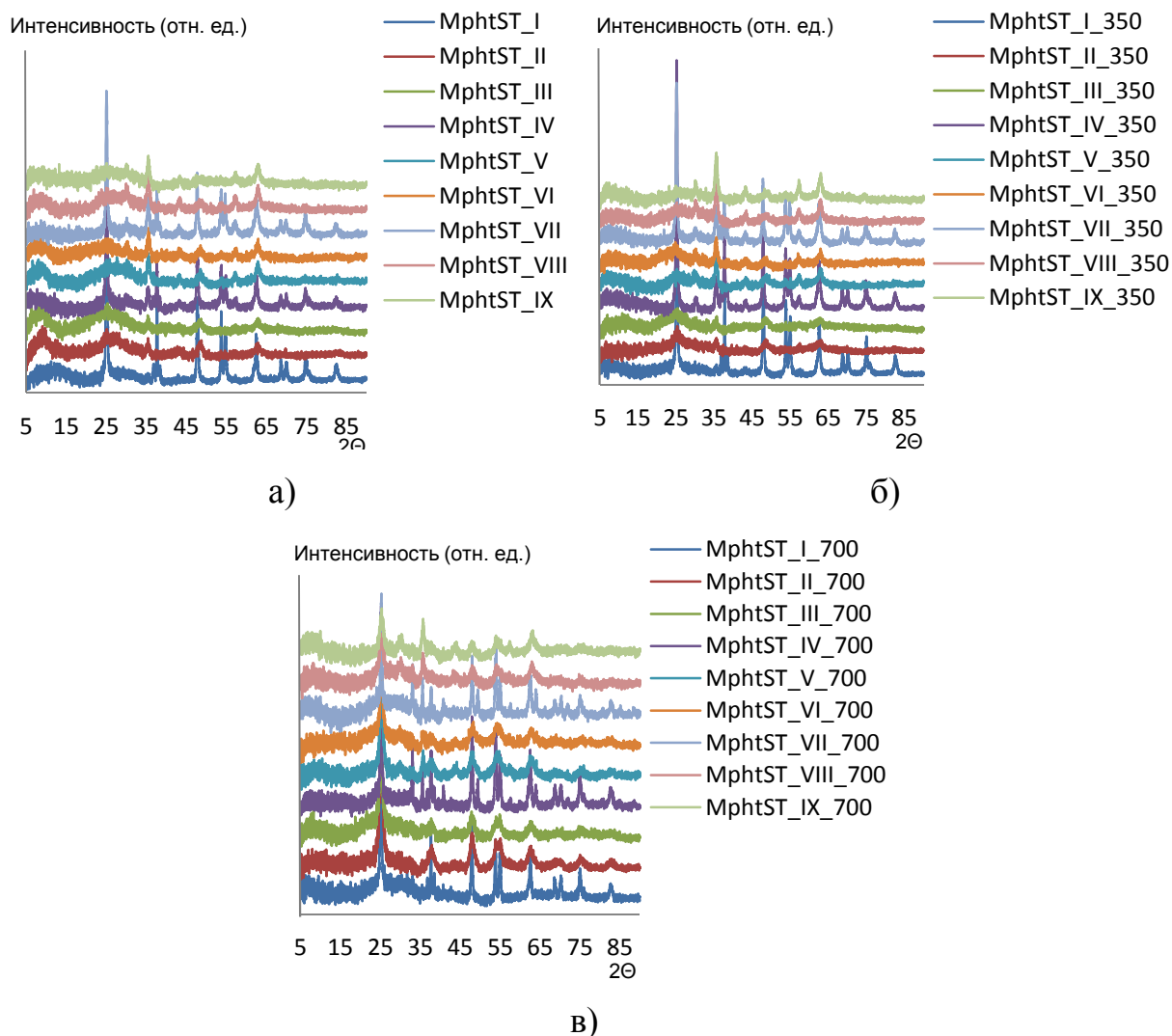


Рисунок 3.11 – Рентгеновские дифрактограммы образцов композитов, осажденных гидротермальным методом на магнетите, стабилизированном ПВС: непрокаленных (а), прокаленных при 350 °С (б) и прокаленных при 700 °С (в)

В остальных отношениях образцы, полученные гидротермальным методом, имеют сходство с образцами, полученными методом замены растворителя: до 350 °С (рис. 3.11б) на рентгенограммах наблюдаются

сигналы анатаза и магнетита, в то время как прокаливание при 700 °С (рис. 3.11в) приводит к замене пиков магнетита пиками гематита вследствие окисления магнетита кислородом воздуха [199].

3.2.3 Термическое поведение образцов композитов

Проведены термоаналитические исследования всех полученных порошкообразных композитов: образца на основе нестабилизированных ядер магнетита, восьми образцов на основе цитратно-стабилизированного магнетита и пятидесяти четырех образцов на основе ядер магнетита, стабилизированных поливиниловым спиртом. Исходя из результатов рентгенофазового анализа композитных образцов, а также из ранее полученных результатов термического анализа образцов покрытий, ожидаемо увидеть на кривых ряд характерных процессов: удаление адсорбированной и кристаллизационной воды (в температурном диапазоне приблизительно 100...200 °С), сгорание содержащейся в составе образцов органики (в диапазоне приблизительно 200...400 °С), кристаллизацию аморфного диоксида титана в фазу анатаза (в диапазоне 100...450 °С), окисление магнетита до гематита (в диапазоне 350...700 °С) и переход анатаза в рутил (в диапазоне 700...1000 °С) [187, 199]. Известно, что термическое поведение наночастиц магнетита сильно зависит от таких факторов, как метод их получения, наличие легирующих добавок, размеров и удельной поверхности частиц, вследствие чего процессы окисления магнетита до гематита кислородом воздуха могут иметь место в широком температурном диапазоне 200...650 °С [206].

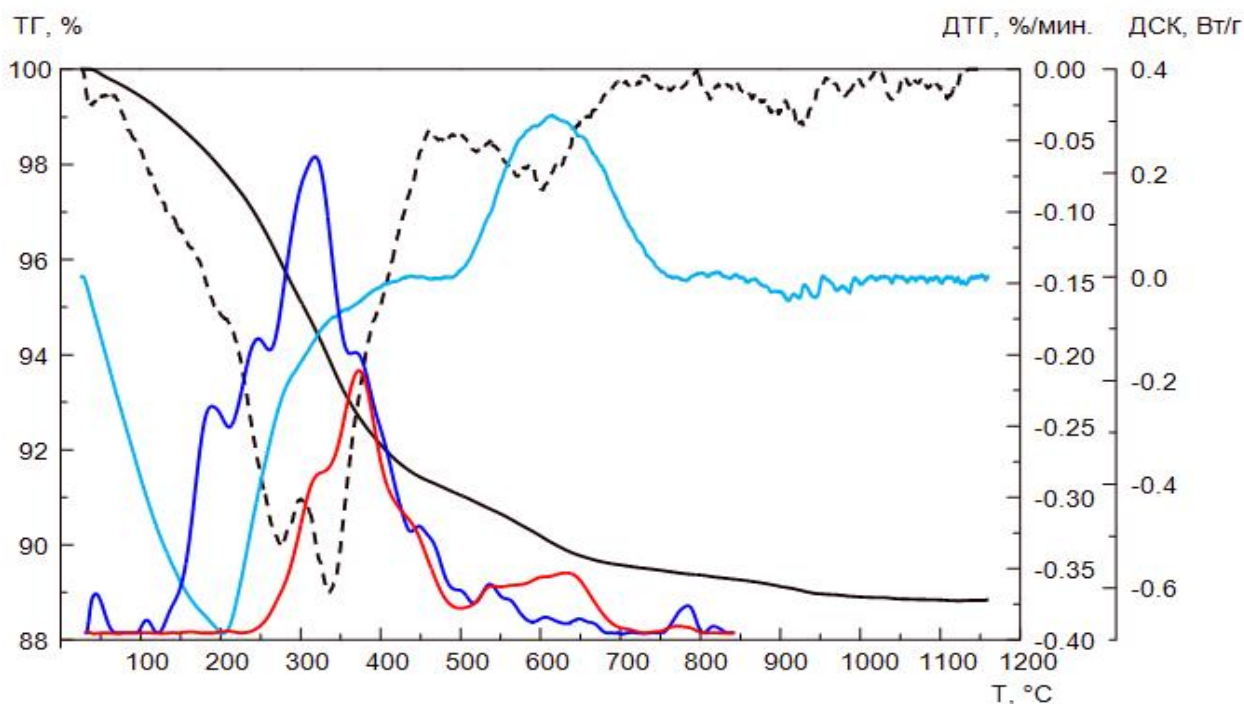


Рисунок 3.12 – Термоаналитические кривые образца MST. Сплошная черная линия: кривая ТГ. Пунктирная черная линия: кривая ДТГ. Голубая линия: кривая ДСК. Синяя линия: кривая МС – H₂O. Красная линия: кривая МС – CO₂

ТГ/ДСК исследования образца MST (рис. 3.12) показало наличие эндотермического пика с уменьшением массы (которым соответствуют два пика 18 Да при масс-спектрометрии) в интервале 150...250 °С – что соответствует удалению адсорбированной и химически связанной воды. Экзотермический пик с уменьшением массы (которому соответствуют пики 18 Да и 44 Да при масс-спектрометрии) в интервале 300...450 °С может соответствовать сгоранию адсорбированной органики (*n*-пропанола, выступавшего в качестве растворителя при синтезе, и этанола, который как выступал растворителем в процедуре увеличения поверхности, так и образовывался в ходе гидролиза ТЭОС). Экзотермический пик с уменьшением массы (которому соответствуют пик 44 Да при масс-спектрометрии) в интервале 550...700 °С может с высокой вероятностью является результатом наложения нескольких пиков, одним из которых является пик окисления магнетита до гематита [187].

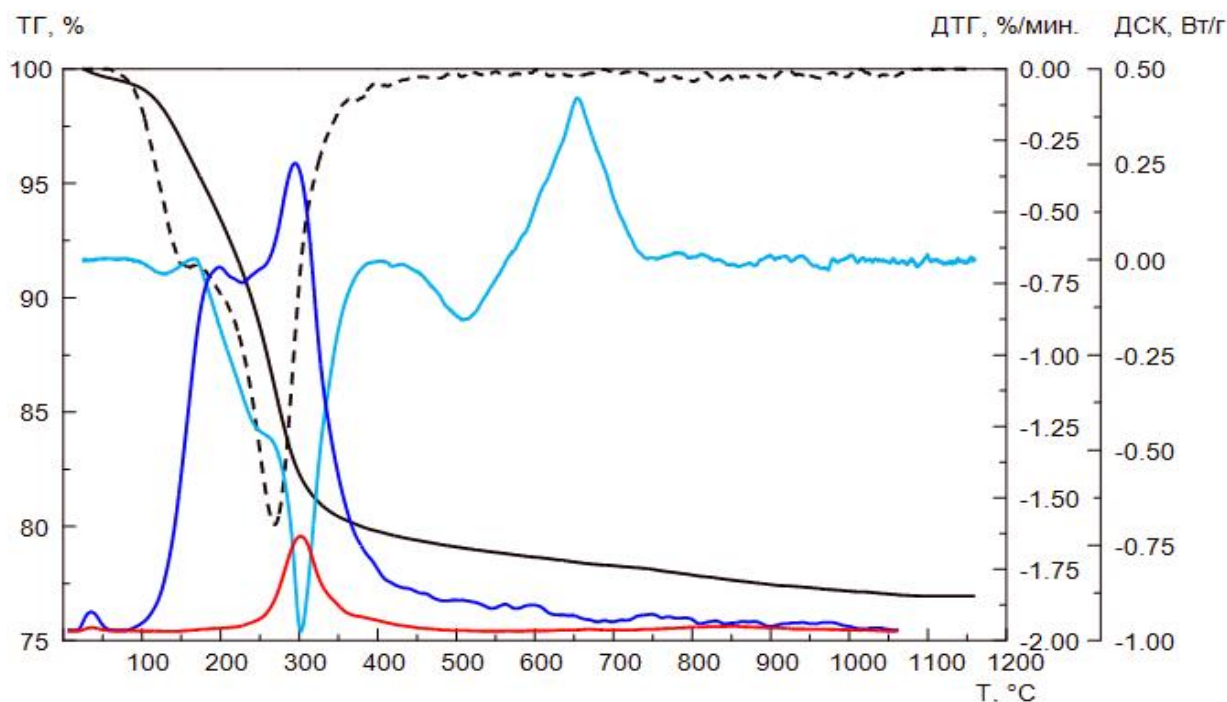


Рисунок 3.13 – Термоаналитические кривые образца MchSST. Сплошная черная линия: кривая ТГ. Пунктирная черная линия: кривая ДТГ. Голубая линия: кривая ДСК. Синяя линия: кривая МС-Н₂О. Красная линия: кривая МС-СО₂

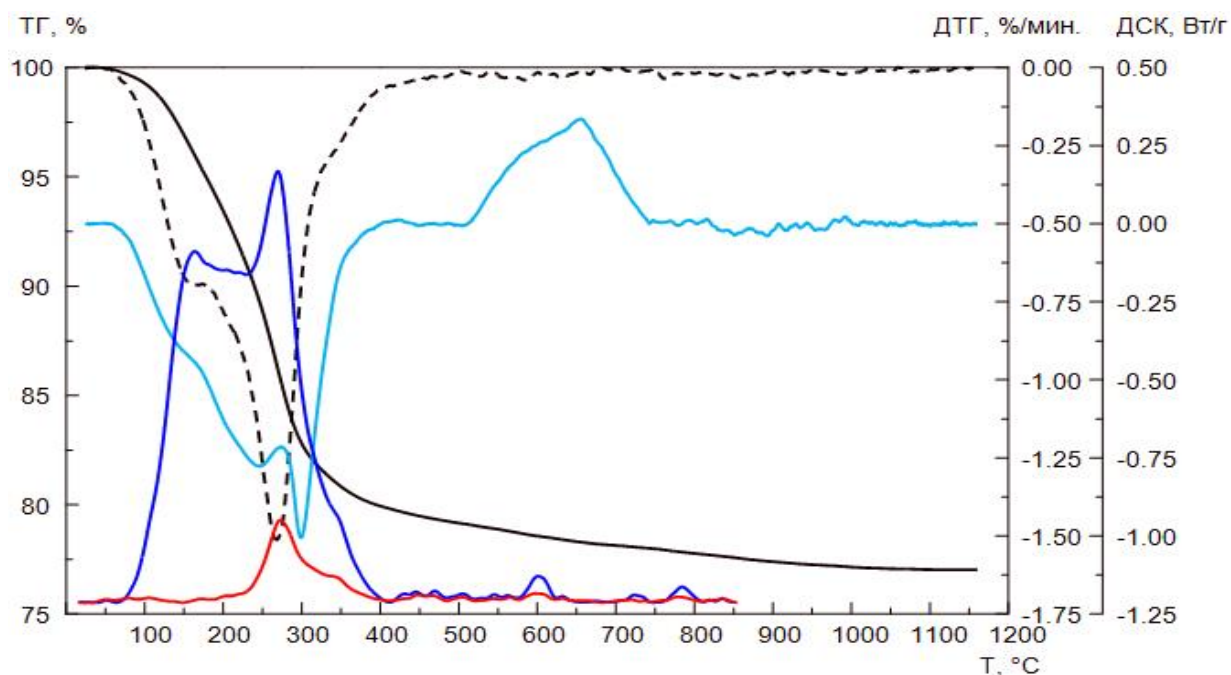


Рисунок 3.14 – Термоаналитические кривые образца MclSST. Сплошная черная линия: кривая ТГ. Пунктирная черная линия: кривая ДТГ. Голубая линия: кривая ДСК. Синяя линия: кривая МС-Н₂О. Красная линия: кривая МС-СО₂

Четкого пика, соответствующего кристаллизации диоксида титана в анатаз, на кривой ДСК не замечено, что может быть связано с относительно невысоким массовым содержанием диоксида титана в составе данного образца композита.

Термоаналитические кривые композитов на основе цитратно-стабилизированного магнетита (рис. 3.13 и 3.14) весьма похожи между собой и на кривые образцов на основе нестабилизированного магнетита. Масс-спектры, записанные в режиме мониторинга массовых чисел 18 и 44 Да, показывают, что дегидратация в основном заканчивается при температуре 400 °С, хотя незначительные количества воды выделяются и при более высоких температурах, соответствующих фазовым превращениям. По-видимому, это вода, находящаяся внутри структурных образований, при перестройке которых происходит дегидратация. МС-кривая ионного тока 18 Да содержит несколько максимумов, соответствующих не только удалению поровой, гидратной и химически связанной воды в металлоксидных структурах (то есть воды, отщепляющейся от ОН-групп), но и воды, образующейся при сгорании цитратов. Последнее обстоятельство подтверждается совпадением температур максимумов на МС-кривых ионных токов 18, 44 Да и максимума экзоэффекта на ДСК около 275 °С [187].

Углекислый газ при термолизе образуется за счет окисления цитратов и, очевидно, как примесь к металлоксидным материалам в виде карбонатов и гидрокарбонатов, что подтверждается максимумами на кривой ионного тока 44 Да в интервале 500...800 °С. Сводные данные по удалению углекислого газа и воды представлены в табл. 3.8. Относительные количества H₂O и CO₂ представлены площадями под МС-кривыми ионных токов с нормировкой на 1 мг навески. Сопоставление суммы этих данных по этим двум компонентам ($S_{MS}(H_2O+CO_2)$) с общей потерей массы по кривой ТГ показывает их высокую корреляцию друг с другом. Это свидетельствует о том, что удаляемая при термолизе часть образцов почти полностью представлена H₂O и CO₂.

Количество удаляемых воды и углекислого газа после прокаливания при 450 °С уменьшается в среднем в четыре раза, но все-таки остается на уровне 7 % (суммарно). Следовательно, вода и углекислый газ после прокаливания при 450 °С вновь адсорбируются в порах и на поверхности частиц [187].

Таблица 3.8 – Количество удаленных веществ из композитных образцов на основе нестабилизированных и цитратно-стабилизированных ядер магнетита по данным ТГ–МС

Образец	$S_{18 \text{ Да}} / m_{\text{нав.}}, \text{ МГ}$	$S_{44 \text{ Да}} / m_{\text{нав.}}, \text{ МГ}$	$\Delta m_{\text{TG}}, \%$	$S_{\text{MS}}(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2) / \Delta m_{\text{TG}}$
MST	168	45,9	11,17	19,1
MclST	494	54,5	25,31	21,7
MchST	507	57,2	27,52	20,5
MclSST	477	52,8	22,99	23,0
MchSST	468	62,5	23,06	23,0
MclSTt	153	46,7	8,00	25,0
MchSTt	96	55	6,80	22,2
MclSSTt	151	21,3	6,99	24,6
MchSSTt	128	5,3	7,21	18,5

Сгорание этанола и *n*-пропанола в случае цитратно-стабилизированных образцов происходит в один этап и при более низких температурах (от 250 до 300 °С). Тем не менее, на кривых ДСК всех композитов на основе цитратно-стабилизированного магнетита также присутствует интенсивный экзотермический пик в области от 550 до 700 °С – но ему не соответствует существенное изменение массы на кривых ДТГ. Сделано предположение, что наиболее вероятный процесс, которому может соответствовать данный пик – окисление магнетита Fe_3O_4 до гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Даже в случае частиц чистого магнетита этот процесс привел бы к увеличению массы всего лишь на 4 %, то

есть в случае композитного образца относительное увеличение массы оказывается еще меньше и может быть замаскировано одновременно протекающими процессами уменьшения массы, связанными с десорбцией газов. Другим объяснением отсутствия пика прироста массы может быть то, что магнетит окисляется кислородом, который уже был предварительно адсорбирован в порах образца. И, наконец, существует некоторая вероятность того, что магнитные ядра в составе композитных образцов на самом деле частично или полностью состоят не из магнетита, а из маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – ферромагнитной кубической модификации оксида железа(III). Маггемит имеет такой же рентгенографический профиль, как и магнетит, и близкие к нему магнитные свойства, однако по удельной массе идентичен гематиту. Известно, что наноразмерные частицы магнетита могут окисляться до маггемита кислородом воздуха при относительно невысоких температурах [207], поэтому можно допустить, что полученные нами магнитные ядра могли окислиться до маггемита, либо на стадии их осаждения (растворенным в воде кислородом), либо на стадии синтеза композитных образцов (пероксидом водорода). Считается, что маггемит начинает окисляться кислородом воздуха до гематита уже при температурах выше 300 °С, однако имеются сведения о том, что в зависимости от методов получения и допирования наночастицы маггемита могут быть термически стабильны вплоть до 650 °С [208, 209]. К сожалению, из-за небольшого размера кристаллов, достоверно подтвердить или опровергнуть ни одну из этих гипотез не удалось [187].

На всех термоаналитических кривых непрокаленных композитных образцов на основе ядер магнетита, стабилизированных ПВС (рис. 3.15, 3.16 и 3.17), присутствуют пики удаления воды (около 100 °С для адсорбированной и 200...250 °С для химически связанной).

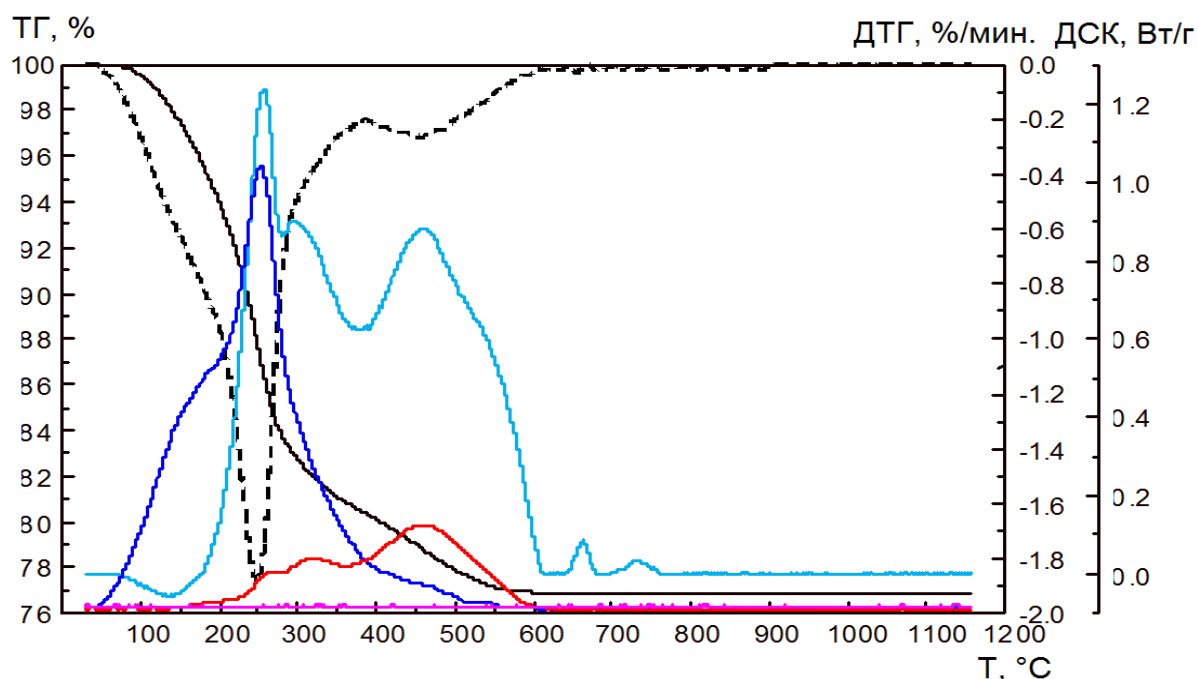


Рисунок 3.15 – Термоаналитические кривые образца MpsrST_5. Сплошная черная линия: кривая ТГ. Пунктирная черная линия: кривая ДТГ. Голубая линия: кривая ДСК. Синяя линия: кривая МС-Н₂О. Красная линия: кривая МС-СО₂. Фиолетовая линия: кривая МС-СО₂

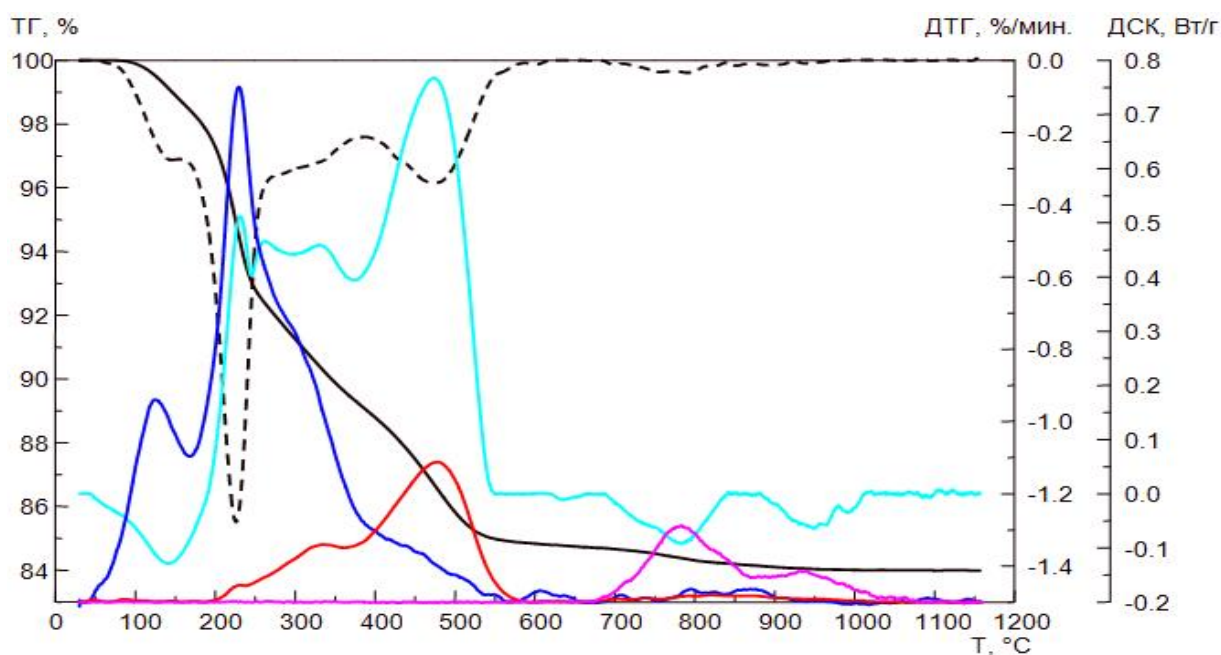


Рисунок 3.16 – Термоаналитические кривые образца MphtST_V. Сплошная черная линия: кривая ТГ. Пунктирная черная линия: кривая ДТГ. Голубая линия: кривая ДСК. Синяя линия: кривая МС-Н₂О. Красная линия: кривая МС-СО₂. Фиолетовая линия: кривая МС-СО₂

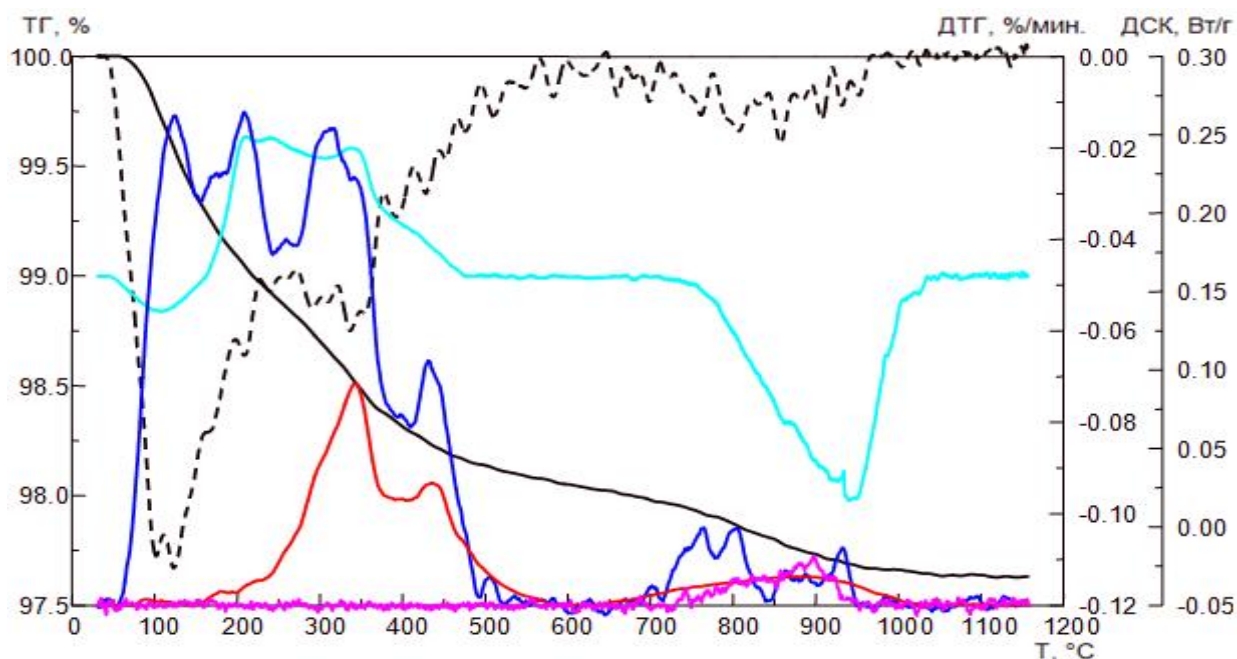


Рисунок 3.17 – Термоаналитические кривые образца MphST_V_700. Сплошная черная линия: кривая ТГ. Пунктирная черная линия: кривая ДТГ. Голубая линия: кривая ДСК. Синяя линия: кривая МС-Н₂О. Красная линия: кривая МС-СО₂. Фиолетовая линия: кривая МС-СО₂

При этом удаление адсорбированных и структурно-связанных углеродсодержащих веществ протекает в несколько этапов, начинаясь при 200 и заканчиваясь при температурах выше 800 °С. На термоаналитических кривых образцов, полученных методом замены растворителя, пики удаления органики в диапазоне 200...350 °С являются гораздо более интенсивными и отчетливыми, чем на кривых образцов, полученных гидротермальным синтезом – скорее всего, эти интенсивные пики соответствуют сгоранию адсорбированных низкомолекулярных спиртов (этанола, образовавшегося при гидролизе ТЭОС, и *n*-пропанола, выступавшего в качестве растворителя). Чрезвычайно интенсивный экзотермический пик в диапазоне 450...550 °С с потерей массы и выделением углекислого газа и воды, наблюдающийся на кривых всех непрокаленных образцов на основе ядер магнетита, стабилизированных ПВС, с высокой вероятностью соответствует частичному сгоранию непосредственно поливинилового спирта – поскольку интенсивность данного пика выше в образцах с более высоким массовым

содержанием стабилизированного магнетита. Еще один пик, схожий по профилю, но гораздо менее интенсивный, наблюдается у всех образцов (включая прокаленные при 700 °С) в диапазоне 750...900 °С, этот пик может соответствовать разложению сульфатов. Кроме того, по термоаналитическим кривым образцов, прокаленных при 700 °С, можно утверждать, что при частичном сгорании поливинилового спирта образуются поры либо активные центры, на которых активно сорбируются углекислый газ и вода, удаляющиеся при повторном прокаливании – в этом отношении образцы на основе магнетита, стабилизированного ПВС, ведут себя аналогично образцам на основе цитратно-стабилизированного магнетита.

Термоаналитические кривые образцов, осажденных гидротермальным синтезом на основе ядер магнетита, стабилизированных ПВС, содержат заметные эндотермические пики в диапазоне высоких температур 700...1000 °С, которым соответствует потеря массы и выделение сернистого газа SO₂ – скорее всего, в результате термического разложения сульфатов. Профиль данных пиков несколько различается у образцов на основе чистого диоксида титана и смешанного оксида кремния-титана: в первом случае наблюдается один широкий пик, тогда как во втором происходит разделение пика на два более узких с некоторым смещением второго пика в область более высоких температур [199].

Интенсивность пика в диапазоне 700...850 °С положительно коррелирует с массовым содержанием магнетита в композитных образцах, в то время как интенсивность пика в диапазоне 850...1000 °С – с массовым содержанием диоксида титана. Таким образом можно сделать предположение о том, что при более низких температурах разлагаются сульфат-анионы, адсорбированные на ядрах магнетита в ходе осаждения магнетита с использованием сульфата железа(II), а при более высоких температурах – сульфат-анионы, адсорбированные на оболочке диоксида титана, одним из прекурсоров для нанесения которой выступал сульфат титанила (причем наличие силикатной матрицы немного повышает термостабильность этих

адсорбированных сульфатов). Предположительно, при гидротермальной обработке происходит интерколяция сульфат-ионов в ядра магнетита, а при отсутствии силикат-ионов – также в частицы диоксида титана [199].

Наночастицы образцов в условиях золь-гель синтеза образуются по схеме «мономеры – зародыши – золевые частицы», где сферическими являются и зародыши, и золевые частицы. Однако последние образованы агрегацией зародышей, поэтому имеют пустоты, которые в гидротермальных условиях могут быть заполнены противоионами, в частности сульфатами, в то время как в негидротермальных условиях этого не происходит из-за низкой скорости диффузии [209]. Кроме того, при термолизе образцов, синтезированных гидротермальным синтезом, вместе с пиком на МС-кривой 64 Да наблюдаются пики на 44 и 18 Да. Следовательно, на этапе синтеза в наночастицы интерколируют не только сульфаты, но и карбонат-ионы, причем в виде соответствующих гидроксоформ. Следует отметить, что SO_2 значительно интенсивнее выделяется при термолизе бескремниевых образцов нанокompозитов. Это может быть связано с тем, что силикат-ионы конкурируют с сульфат-ионами по сорбции на поверхности ядер магнетита и вытесняют их [210]. Схожим образом, выделение SO_2 не зафиксировано при термолизе образцов на основе цитратно-стабилизированного магнетита, поскольку цитраты на ядрах магнетита в условиях синтеза адсорбируются лучше, чем сульфаты, вытесняя их [210].

На кривых образцов, полученных на основе магнетита, стабилизированного ПВС, не видны четкие пики, которые можно идентифицировать как соответствующие кристаллизации диоксида титана и окислению магнетита. Вполне возможно, что локальное повышение температуры в ходе частичного сгорания поливинилового спирта в диапазоне 450...550 °C оказывается достаточным, чтобы привести одновременно и к кристаллизации диоксида титана, и к окислению магнетита, то есть соответствующие пики оказываются замаскированы интенсивным пиком сгорания ПВС [199]. Тем не менее, на кривых некоторых кремнийсодержащих

образцов, осажденных методом замены растворителя, заметен узкий слабый экзотермический пик при 650 °С, не меняющий положение и интенсивность при снятии термограмм в инертной атмосфере аргона: таким образом, данный пик может быть связан именно с кристаллизацией рентгеноаморфного диоксида титана в фазу анатаза [181].

Также на кривых образцов, осажденных заменой растворителя, заметен слабый экзотермический пик на 750 °С, который может быть связан с фазовым переходом анатаза в рутил, что подтверждается появлением пиков рутила на рентгенограммах образцов, прокаленных при 1000 °С. На термоаналитических кривых образцов, осажденных гидротермальным синтезом, четкого пика перехода анатаз–рутил не наблюдается вплоть до 1200 °С – что может объясняться как более высокой термической стабильностью анатаза, полученного методом гидротермального синтеза, так и, что более вероятно, маскированием слабого экзотермического пика перехода анатаза в рутил интенсивными эндотермическими пиками разложения сульфатов.

3.2.4 Морфология и элементный состав образцов композитов

Все полученные образцы композитов исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Исследование показало, что все изученные образцы состоят из довольно крупных частиц неправильной формы с большой дисперсией по размерам. При этом отмечено, что образцы композитов на основе ядер магнетита, стабилизированных поливиниловым спиртом, представляют собой агрегаты более мелких частиц. Вероятно, здесь имеет место их агрегация за счет магнитных свойств ядер магнетита в каждой частице [199].

Непрокаленные образцы композитов, полученные из легкой фракции цитратно-стабилизированного магнетита, в среднем имеют размеры от 2 до 5 мкм, а образцы из тяжелой фракции, полученные в тех же условиях – от 15 до 20 мкм. Прокаливание при 450 °С привело к увеличению размеров частиц

примерно в два раза, что свидетельствует о термической агрегации частиц в условиях постсинтетической обработки [199].

Элементное картирование показало, что в образцах на основе цитратно-стабилизированных ядер магнетита в целом наблюдается довольно равномерное распределение железа, кремния и титана по всему объему частиц, что указывает на образование композитных материалов. При этом в образцах, полученных из смешанного кремний-титанового прекурсора, наблюдалась несколько более выраженная сегрегация фаз оксида титана и оксида железа – это может указывать на то, что использование смешанного прекурсора с большей вероятностью ведет к образованию структур не типа «ядро-оболочка», а «ядро-оболочка-оболочка» или «кекс с изюмом» (мелких сегрегированных агломератов магнетита и диоксида титана, распределенных в силикатной матрице). Пример микрофотографии образца с элементным картированием, полученных при помощи СЭМ, приведен на рис. 3.18.

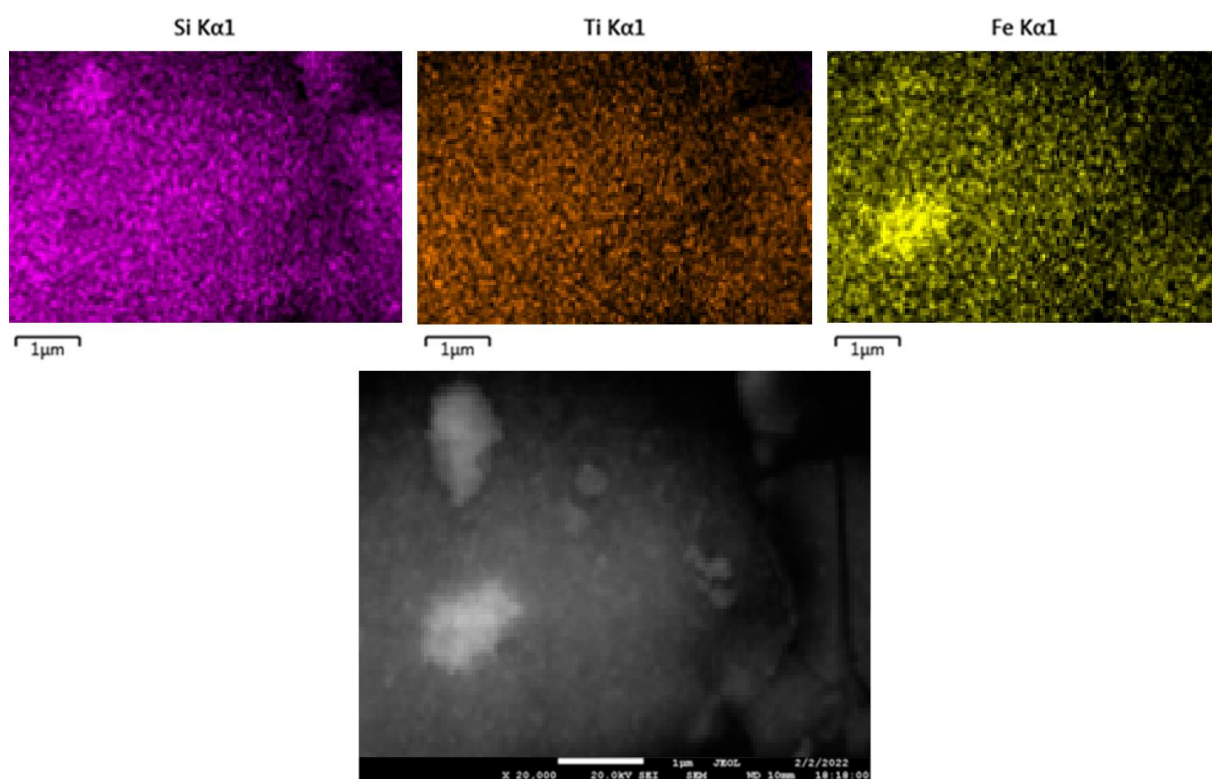


Рисунок 3.18 – Микрофотографии и элементное картирование образца MclSST. Масштабная линейка: 1 мкм

Прокаливание при 450 °С образца, полученного из прекурсора чистого диоксида титана, не приводит к видимой сегрегации фаз. Из результатов энергодисперсионного анализа (табл. 3.9) следует, что образец на основе нестабилизированного магнетита близок по элементному составу образцу на основе тяжелой цитратно-стабилизированной фракции магнетита с внешней оболочкой чистого диоксида титана [187].

Таблица 3.9 – Мольные соотношения атомов железа, кремния и титана в образцах нанокompозитов определенные по методу ЭДС

Образец	Fe	Si	Ti
MST	5,6	0,1	1,0
MchST	4,5	0,1	1,0
MclST	0,8	0,1	1,0
MchSST	21,5	2,5	1,0
MclSST	0,7	2,0	1,0
MclSTt	0,7	0,1	1,0
MpsrST_7	0,3	0,1	1,0
MpsrST_9	0,4	4,8	1,0
MpsrST_9_700	0,5	5,0	1,0
MphtST_VII	0,3	0,1	1,0
MphtST_IX	0,7	1,2	1,0
MphtST_IX_700	0,6	1,7	1,0

В образцах, полученных на основе тяжелой фракции стабилизированного магнетита (MchST и MchSST), итоговое мольное соотношение титана к железу оказалось значительно ниже, чем в образцах, полученных по тем же методикам на основе легкой фракции стабилизированного магнетита. Из результатов видно также, что в образцах, полученных из прекурсора чистого оксида титана, содержание кремния

оказалось очень низким – в отличие от образцов, полученных из смешанного кремний-титанового прекурсора. Это свидетельствует о том, что внутреннюю защитную оболочку оксида кремния посредством гидролиза ТЭОС на частицы магнетита по методу Штобера в значительной степени нанести не удалось [187].

Низкие значения мольных долей титана в образцах, полученных на основе тяжелой фазы стабилизированного магнетита, позволяют утверждать, что в таких образцах наблюдается слишком слабая адгезия между различными оксидными фазами, ведущая к удалению большей части осажденного оксида титана из материалов в ходе отмывки. В случае же образцов, полученных на основе легкой фазы магнетита, фотокаталитически активная фаза закрепляется гораздо лучше – предположительно, за счет более высокой поверхностной энергии наночастиц [211–214]. Прокаливание при 450 °С ожидаемо не отразилось на мольных соотношениях железа, кремния и титана в образцах [187].

Примеры микрофотографий образцов с элементным картированием, полученных при помощи СЭМ, приведены на рис. 3.19, 3.20, 3.21 и 3.22. Элементное картирование показало, что в образцах на основе ядер магнетита, стабилизированных поливиниловым спиртом, также наблюдается равномерное распределение железа, кремния и титана по всему объему частиц. Однако в образцах, полученных методом замены растворителя, с наиболее высокими содержаниями железа и кремния наблюдалась частичная сегрегация соответственно фаз оксида железа и оксида кремния. В случае образцов, полученных гидротермальным методом, сегрегация фазы оксида кремния наблюдалась во всех кремнийсодержащих композитах, а сегрегация фазы оксида железа – только в образцах с наиболее высоким содержанием железа. Повышение сегрегации оксидных фаз в образцах, полученных методом замены растворителя на основе ядер магнетита, стабилизированных ПВС, наблюдалось также при прокаливании до 700 °С.

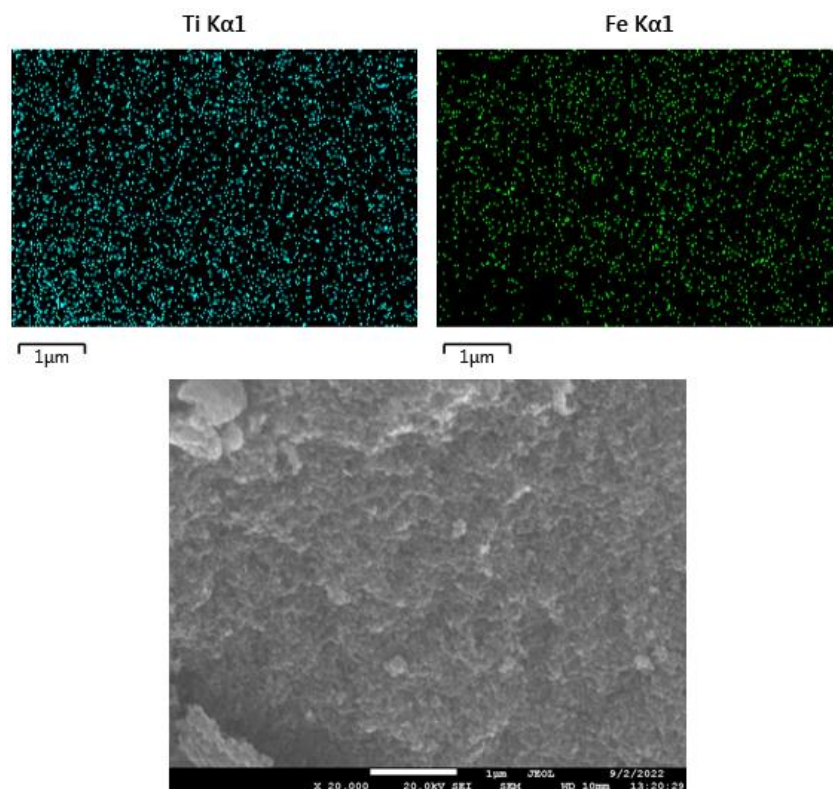


Рисунок 3.19 – Микрофотографии и элементное картирование бескремниевое образца MpsrST_1. Масштабная линейка: 1 мкм

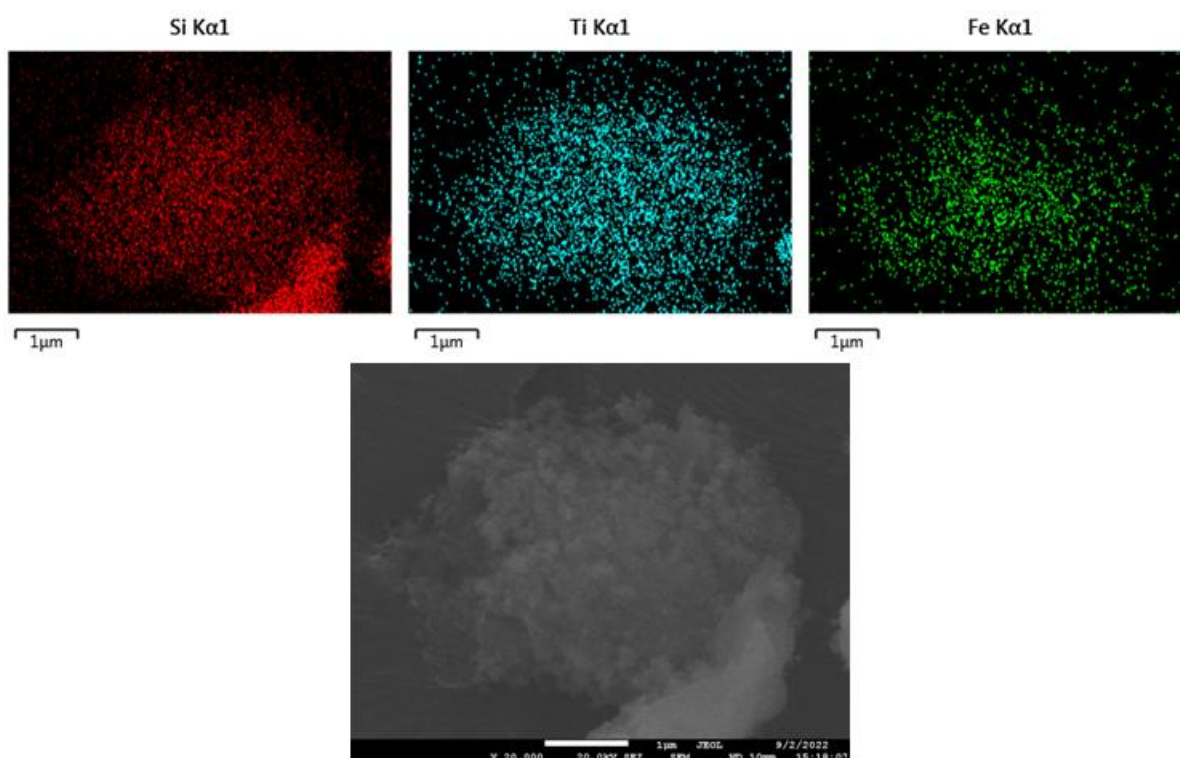


Рисунок 3.20 – Микрофотографии и элементное картирование образца MpsrST_2_350. Масштабная линейка: 1 мкм

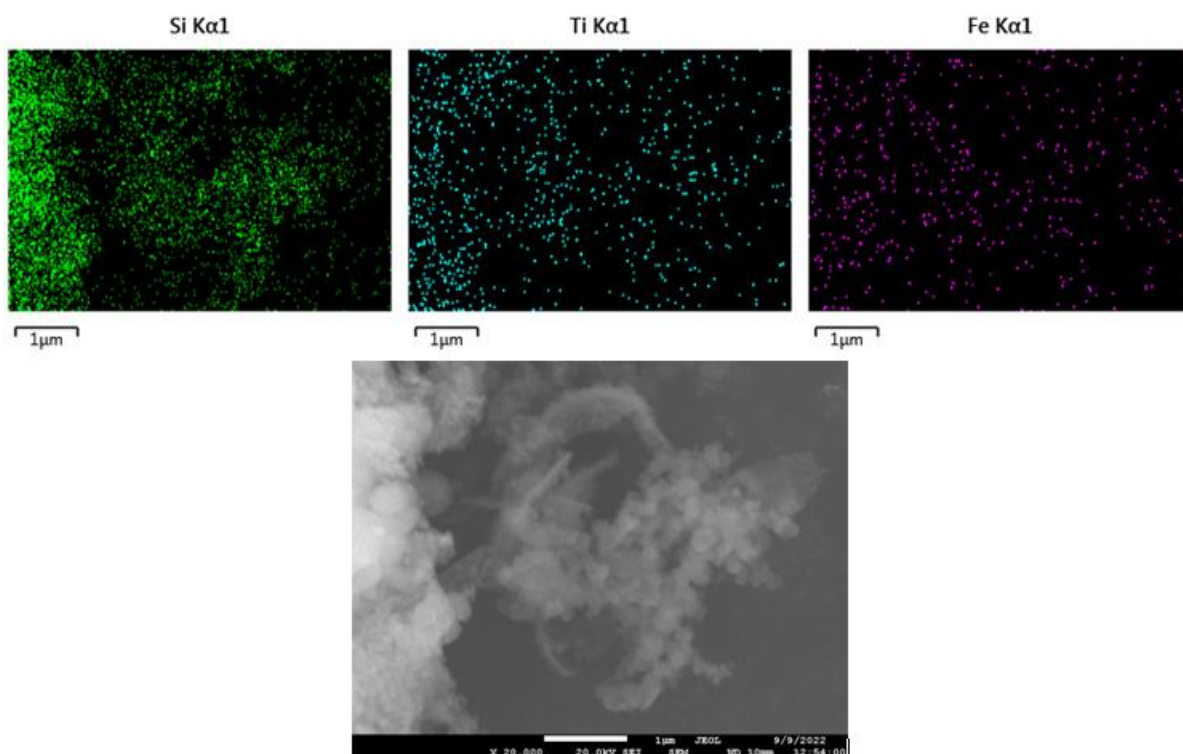


Рисунок 3.21 – Микрофотографии и элементное картирование образца MpsrST_9_700. Масштабная линейка: 1 мкм

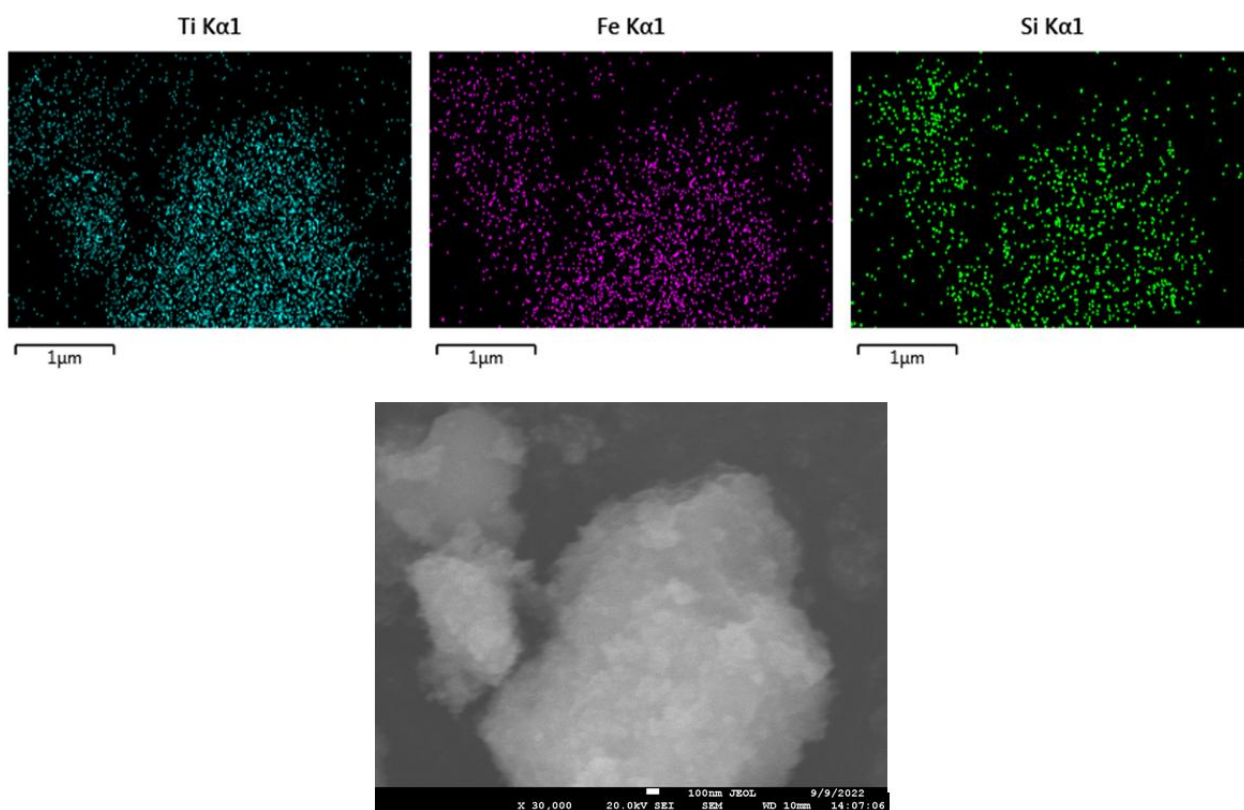


Рисунок 3.22 – Микрофотографии и элементное картирование образца MphST_VIII. Масштабная линейка: 100 нм

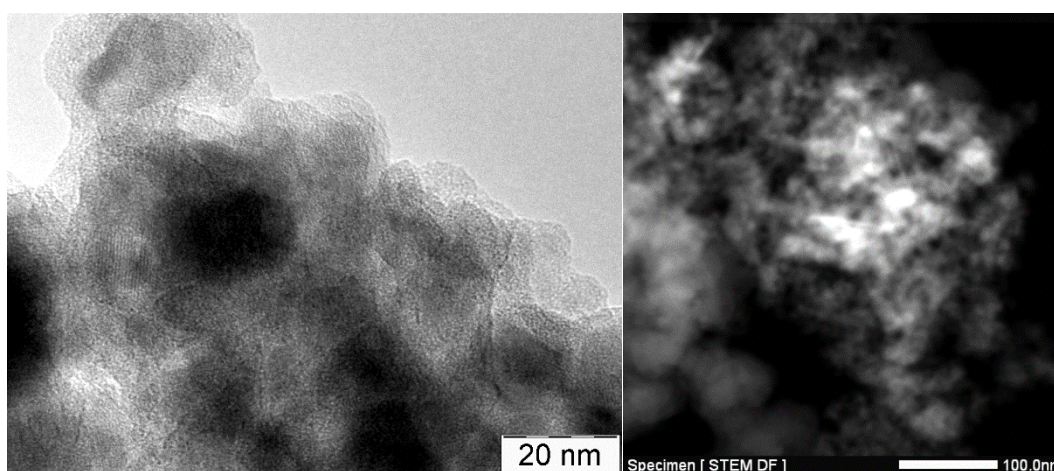
В то же время существенного изменение фазовой однородности образцов, полученных гидротермальным синтезом, при прокаливании не зафиксировано. Необычным результатом в данных исследованиях явилось наличие незначительной доли кремния (около 0,08 % мол.) даже в тех образцах, в которые он при синтезе не добавлялся [199]. Сравнение результатов элементного анализа, выполненного методами ЭДС и ИСП-ОЭС (табл. 3.10) показало, что в бескремниевых образцах по данным обоих методов экспериментальный элементный состав близок к расчетному, а в кремнийсодержащих метод ЭДС показывает сильное завышение доли кремния (в 4 раза по сравнению с расчетным и полученным методом ИСП-ОЭС). Наблюдаемая ошибка может быть связана с частичным экранированием пучка электронов сканирующего электронного микроскопа диоксидом кремния.

Таблица 3.10 – Мольные соотношения атомов железа, кремния и титана в образцах нанокompозитов определенные по методу ИСП-ОЭС

Образец	Fe	Si	Ti
MpsrST_7	0,4	0,1	1,0
MpsrST_9	0,4	1,5	1,0
MpsrST_9_700	0,4	1,4	1,0
MphtST_VII	0,4	0,5	1,0
MphtST_IX	0,3	1,2	1,0
MphtST_IX_700	0,3	1,3	1,0

На ПЭМ-изображениях видно, что образцы на основе ПВС-стабилизированного магнетита, синтезированные методом замены растворителя (рис. 3.23), представляют собой нанокристаллические ядра магнетита (8...10 нм), покрытые оболочкой из частиц других компонентов. В бескремниевых образцах оболочка составлена из аморфных золевых частиц

TiO₂, оболочка не равномерная по толщине и не сплошная. В кремнийсодержащих образцах оболочка более плотная и относительно однородная, состоящая из двух слоев (рис. 3.23а). В режиме сканирующего ПЭМ (рис. 3.23б), показывающего атомно-весовой контраст, видно, что на тяжелых ядрах (очевидно, Fe₃O₄) расположен слой более легких частиц (SiO₂), поверх которого расположен слой из промежуточного по атомному номеру частиц оксида (TiO₂). Таким образом, в целом в кремнийсодержащих образцах наблюдается формирование структуры «ядро-оболочка-оболочка», в которых только ядро имеет кристаллическую упорядоченность. Образцы, полученные гидротермальной обработкой, отличаются меньшим размером частиц и более тонкими оболочками. Прокаливание до 350 °С принципиально не меняет картину.



а)

б)

Рисунок 3.23 – ПЭМ-изображения образца MpsrST_7_350: а) в режиме фазового контраста, б) в режиме сканирующей ПЭМ (HAADF). Масштабная линейка: а) 20 нм, б) 100 нм

На рис. 3.24 представлена микрофотография образца MphtST_IX_350, имеющего аналогичную структуру типа «ядро-оболочка-оболочка». При этом стоит отметить, что во всех образцах из-за магнитного взаимодействия друг с другом частицы в значительной степени агрегированы [199].

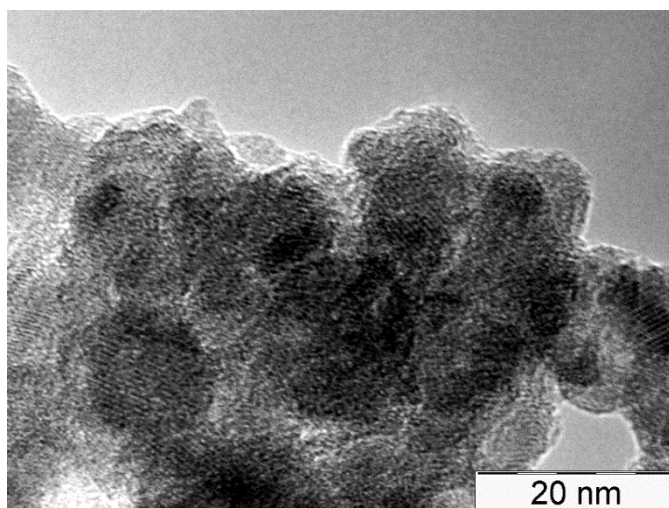


Рисунок 3.24 – ПЭМ-изображения образца MphtST_IX_350.
Масштабная линейка: 20 нм

3.2.5 Размер частиц образцов композитов

Результаты определения размеров частиц образцов композитов представлены в табл. 3.11.

Таблица 3.11 – Средневзвешенные размеры частиц образцов в водной суспензии и однородность распределения частиц по размерам

Образец	Средневзвешенный диаметр частиц (нм)	Число зафиксированных пиков
MST	1416	4
MchST	833	4
MclST	143	5
MchSST	1009	2
MclSST	333	3
MchSTt	1200	6
MclSTt	286	4
MchSSTt	1437	3
MclSSTt	552	2
MpsrST_1	220	3
MpsrST_2	159	5

Продолжение таблицы 3.11

Образец	Средневзвешенный диаметр частиц (нм)	Число зафиксированных пиков
MpsrST_3	150	2
MpsrST_4	190	1
MpsrST_5	135	2
MpsrST_6	90	4
MpsrST_7	153	2
MpsrST_8	176	1
MpsrST_9	178	1
MpsrST_1_350	182	1
MpsrST_2_350	182	1
MpsrST_3_350	178	1
MpsrST_4_350	192	1
MpsrST_5_350	169	1
MpsrST_6_350	178	1
MpsrST_7_350	176	1
MpsrST_8_350	176	1
MpsrST_9_350	176	1
MpsrST_1_700	123	1
MpsrST_2_700	123	1
MpsrST_3_700	176	1
MpsrST_4_700	311	2
MpsrST_5_700	149	2
MpsrST_6_700	171	1
MpsrST_7_700	1462	1
MpsrST_8_700	167	5
MpsrST_9_700	153	2
MphtST_I	1083	6

Продолжение таблицы 3.11

Образец	Средневзвешенный диаметр частиц (нм)	Число зафиксированных пиков
MphtST_II	176	1
MphtST_III	203	1
MphtST_IV	127	2
MphtST_V	171	2
MphtST_VI	193	3
MphtST_VII	147	2
MphtST_VIII	174	2
MphtST_IX	203	1
MphtST_I_350	97	1
MphtST_II_350	697	4
MphtST_III_350	204	1
MphtST_IV_350	123	1
MphtST_V_350	315	2
MphtST_VI_350	190	2
MphtST_VII_350	117	1
MphtST_VIII_350	357	2
MphtST_IX_350	208	1
MphtST_I_700	234	1
MphtST_II_700	213	3
MphtST_III_700	181	1
MphtST_IV_700	140	2
MphtST_V_700	172	1
MphtST_VI_700	176	1
MphtST_VII_700	1504	6
MphtST_VIII_700	171	2
MphtST_IX_700	180	2

Во всех случаях размеры частиц в водных суспензиях оказывались приблизительно на один-два порядка меньшими, чем размеры сухих агломератов, оцененные посредством сканирующей электронной микроскопии. Вероятно, в водной среде процессы агрегации за счет магнитного взаимодействия протекают не так интенсивно. Композиты, полученные на основе нестабилизированных и цитратно-стабилизированных ядер магнетита, имеют значимо большие средневзвешенные размеры, чем композиты, полученные на основе ядер магнетита, стабилизированных поливиниловым спиртом. Кроме того, образцы на основе цитратно-стабилизированных ядер магнетита демонстрируют сравнительно низкую однородность при распределении частиц по размерам – что, вероятно, определяется неоднородностью исходных ядер магнетита, подвергнутых стабилизации уже после осаждения и высушивания.

Тем не менее, цитратная стабилизация привела к уменьшению средневзвешенных размеров композитных частиц в водных суспензиях – особенно в сочетании с отделением легкой фракции стабилизированного магнетита перед нанесением на них оболочек оксидов кремния и титана. Очевидно, ядра легкой фракции цитратно-стабилизированного магнетита в среднем имели меньшие размеры, чем ядра тяжелой фракции. Композиты с внешней оболочкой на основе смешанного оксида кремния-титана, имеют несколько большие размеры, чем композиты с оболочкой на основе чистого диоксида титана, что согласуется с данными, полученными разработчиками исходной методики осаждения частиц оксида титана и смешанного оксида кремния-титана из пероксидных прекурсоров заменой растворителя [181]. Прокаливание при 450 °С способствует существенному повышению размеров частиц композитов за счет агломерации частиц и более прочного связывания их в агломератах вследствие сшивания поверхностных гидроксильных групп при термическом удалении воды.

Большинство исследованных образцов, полученных на основе ядер магнетита, стабилизированных ПВС, после ультразвукового диспергирования

демонстрируют узкие распределения частиц по размерам с наличием одного узкого пика. Таким образом, стабилизация ядер магнетита поливиниловым спиртом непосредственно после их осаждения позволяет в дальнейшем лучше контролировать размерные характеристики композитных частиц. При этом средневзвешенные размеры частиц внутри отдельных серий образцов варьируются в широких пределах: от 90 до 1462 нм при осаждении методом замены растворителя, и от 97 до 1504 нм при осаждении гидротермальным методом. Можно сделать вывод о том, что гидротермальный метод осаждения незначительно повышает размеры частиц относительно метода замены растворителя, однако практически не сказывается на повышении однородности распределения частиц по размерам.

Зависимость размеров частиц от содержания железа в составе композитов, осажденных методом замены растворителя, является монотонно возрастающей: средние размеры частиц образцов с отношением атомов железа к атомам титана как 0,1:1,0, 0,2:1,0 и 0,3:1,0 составили соответственно 166, 176 и 313 нм. Зависимость размеров частиц от содержания кремния в составе этих композитов является убывающей: максимальные размеры (в среднем 334 нм) имеют частицы композитов, не содержащие оксида кремния, в то время как размеры частиц композитов с мольными соотношениями кремния и титана 0,5:1,0 и 1,0:1,0 отличаются незначительно (в среднем соответственно 159 и 161 нм). Зависимость размеров частиц от температуры обработки является монотонно-возрастающей: средние размеры частиц образцов, подвергнутых обработке при 100, 350 и 700 °С составили соответственно 161, 179 и 315 нм (что, как и в предыдущем случае, вероятнее всего объясняется агрегацией частиц при высоких температурах).

В отличие от композитов, полученных методом замены растворителя, зависимость размеров частиц от содержания железа в составе композитов, осажденных гидротермальным методом, является немонотонной: минимальные размеры (в среднем 144 нм) имеют частицы композитов с мольными соотношениями железа и титана 2:10, в то время как размеры

частиц композитов с мольными соотношениями железа и титана 1:10 и 3:10 отличаются незначительно (в среднем соответственно 193 и 217 нм). В остальном композиты, осажденные гидротермальным методом, схожи с композитами, осажденными методом замены растворителя. Зависимость размеров частиц от содержания кремния в составе композитов является монотонно-убывающей: средние размеры частиц образцов с мольными соотношениями кремния и титана 0:1, 1:2 и 1:1 составили соответственно 214, 178 и 163 нм. Зависимость размеров частиц от температуры обработки является монотонно-возрастающей: средние размеры частиц образцов, подвергнутых обработке при 100, 350 и 700 °С составили соответственно 169, 165 и 220 нм. В целом же, как можно видеть из представленных результатов, гидротермальное осаждение приводит к формированию более крупных композитных частиц, чем осаждение методом замены растворителя – но в то же время несколько менее склонных к агрегации при постсинтетическом прокаливании.

Также установлено, что прокаленные при 350 °С образцы на основе ядер магнетита, стабилизированных ПВС, в целом демонстрируют наилучшую однородность распределения по размерам частиц. Это может объясняться тем, что частицы непрокаленных образцов являются непрочными из-за содержания в них органики (в частности, растворимого в воде поливинилового спирта) и аморфной фазы диоксида титана, тогда как в ходе прокаливания образцов при 700 °С начинают происходить процессы сегрегации фаз, также ведущие к разрушению частиц при ультразвуковом диспергировании.

3.2.6 Ширина запрещенной зоны образцов композитов

Примеры построенных кривых для вычисления ширины запрещенных зон по методу Таука представлены на рис. 3.25.

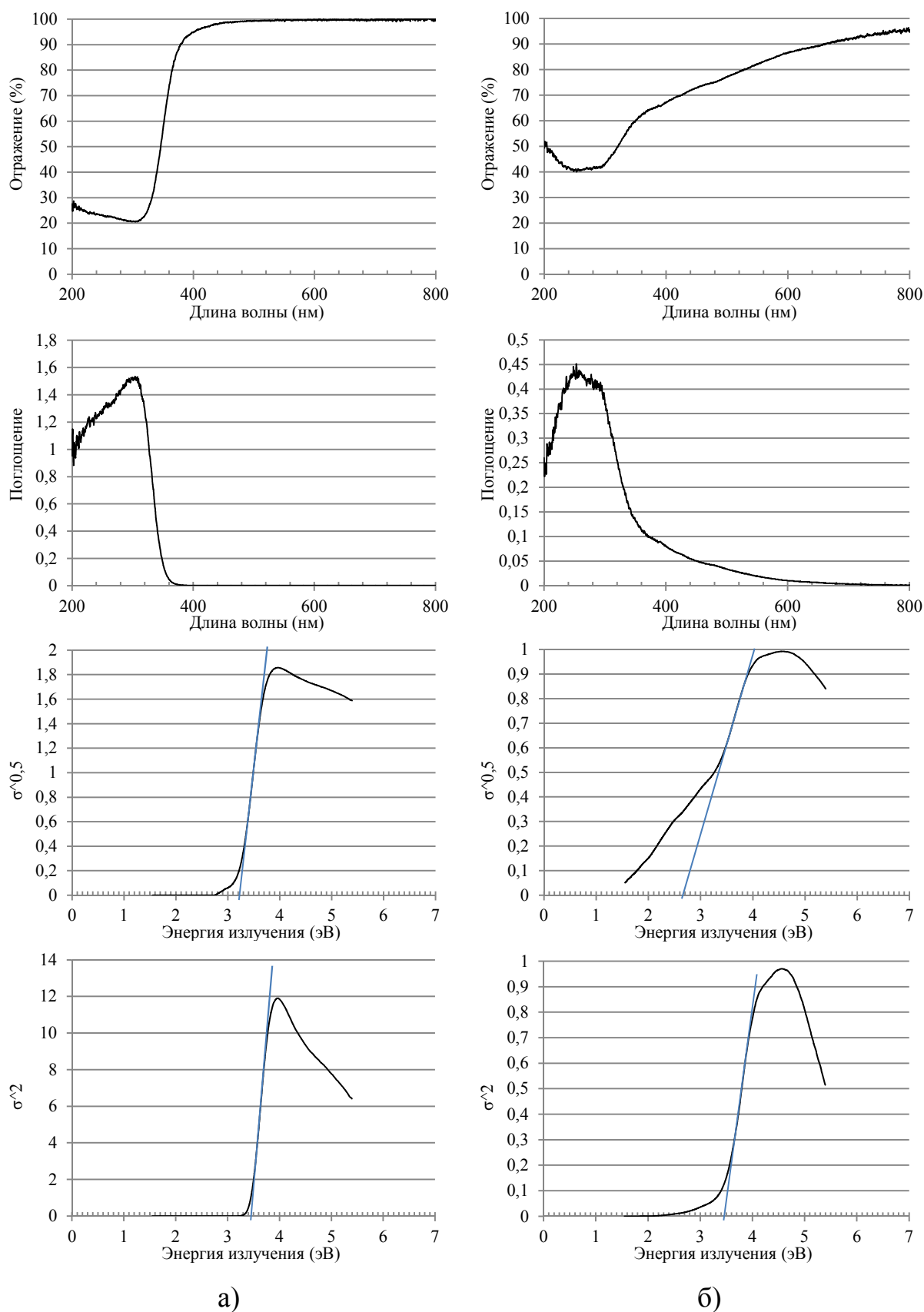


Рисунок 3.25 – Кривые для экспериментального вычисления ширины запрещенных зон образца чистого TiO_2 (а) и композита MрhtST_III_350 (б).

Сверху вниз: спектр отражения; спектр поглощения; кривая Таука для непрямой запрещенной зоны; кривая Таука для прямой запрещенной зоны

Получены значения прямых и не прямых запрещенных зон двадцати пяти образцов композитных материалов, а также для сравнения значения ширины запрещенных зон образца чистого диоксида титана, осажденного из пероксотитановой кислоты методом замены растворителя. В случае образца чистого диоксида титана (рис. 3.25а) каждая из двух экспериментальных кривых имела по одному хорошо различимому прямолинейному участку, который можно легко экстраполировать до пересечения с осью абсцисс, причем полученные таким образом экспериментальные значения ширины прямой и не прямой запрещенных зон оказались чрезвычайно близки к значениям, указанным в литературе [91, 215]. Однако в случае композитных образцов (рис. 3.25б) экспериментальные кривые для расчета ширины не прямой запрещенной зоны имели несколько прямолинейных участков разной длины и с разными углами наклона. Из литературы известно, что в подобных случаях другие исследователи как правило предпочитают выбрать наиболее протяженный прямолинейный участок как основной и экстраполировать именно его для вычисления ширины не прямой запрещенной зоны [216, 217].

В табл. 3.12 представлены экспериментально полученные значения ширины запрещенных зон исследованных образцов. Известно, что в отличие от полупроводника – анатаза, магнетит ведет себя как полуметалл с шириной запрещенной зоны около 0,2 эВ, в то время как диоксид кремния является диэлектриком. По этой причине выдвинута гипотеза, что повышение содержания магнетита в составе композита будет скорее способствовать сужению формально определяемых для всего образца запрещенных зон относительно значений для чистого диоксида титана, а повышение содержания диоксида кремния – расширению запрещенных зон.

Корреляционный анализ полученных данных в целом показал, что выдвинутая гипотеза полностью подтвердилась в случае образцов, полученных методом замены растворителя.

Таблица 3.12 – Экспериментальные значения ширины запрещенных зон чистого диоксида титана и образцов композитов

Образец	Непрямая запрещенная зона (эВ)	Прямая запрещенная зона (эВ)
TiO ₂	3,22	3,47
MchST	2,98	3,41
MclST	2,58	3,37
MchSST	3,11	3,58
MclSST	3,15	3,62
MchSTt	2,61	2,94
MclSTt	2,51	2,91
MpsrST_1	2,10	3,08
MpsrST_2	3,10	3,78
MpsrST_3	3,15	3,85
MpsrST_4	2,10	3,36
MpsrST_5	2,94	3,78
MpsrST_6	2,66	3,81
MpsrST_7	1,54	2,79
MpsrST_8	2,70	3,72
MpsrST_9	2,44	3,66
MpsrST_1_350	1,75	3,02
MpsrST_3_350	2,93	3,76
MpsrST_1_700	2,14	3,21
MpsrST_3_700	2,64	3,66
MpsrST_5_700	1,90	3,23
MphtST_I	3,15	3,60
MphtST_III	2,69	3,52
MphtST_I_350	3,18	3,61
MphtST_III_350	2,67	3,48

Продолжение таблицы 3.12

Образец	Непрямая запрещенная зона (эВ)	Прямая запрещенная зона (эВ)
MphtST_I_700	2,96	3,51
MphtST_III_700	2,45	3,32

Массовое содержание магнетита в данных образцах значимо отрицательно коррелирует с шириной запрещенных зон, причем модуль коэффициента корреляции Пирсона массового содержания магнетита с шириной не прямой запрещенной зоны ($-0,63$) почти вдвое больше модуля коэффициента корреляции массового содержания магнетита с шириной прямой запрещенной зоны ($-0,34$). С другой стороны, массовое содержание диоксида кремния значимо положительно коррелирует с шириной запрещенных зон, и в этом случае наблюдается обратная ситуация: модуль коэффициента корреляции массового содержания кремнезема с шириной не прямой запрещенной зоны ($0,56$) оказался в полтора раза меньше модуля коэффициента корреляции массового содержания кремнезема с шириной прямой запрещенной зоны ($0,80$). Таким образом можно сделать вывод о том, что магнетит в композитных образцах, осажденных методом замены растворителя, главным образом способствует не прямому разрешенному электронному переходу при облучении светом, в то время как диоксид кремния в первую очередь затрудняет прямой разрешенный переход.

Фракционирование цитратно-стабилизированного магнетита почти не оказало влияние на ширину прямой запрещенной зоны соответствующих композитов, однако ширина не прямой запрещенной зоны композитов на основе легкой фракции магнетита с низким содержанием диоксида кремния оказалась значимо ниже, чем у композитов на основе тяжелой фракции. На первый взгляд это может казаться противоречащим результатам элементного анализа, показавшим значительно более высокое массовое содержание магнетита в образцах на основе тяжелой фракции. Можно разрешить это

противоречие, опираясь на результаты измерения средних размеров частиц: частицы образцов на основе легкой фракции магнетита в несколько раз меньше частиц образцов на основе тяжелой фракции. Как следствие, степень внедрения мелких ядер магнетита легкой фракции в фазу диоксида титана будет значительно выше степени внедрения крупных ядер магнетита тяжелой фракции, что будет приводить к большему заметному уменьшению ширины непрямо́й запрещенной зоны композита на основе легкой фракции магнетита [218]. Это предположение косвенно подтверждается тем фактом, что ширина непрямо́й запрещенной зоны кремнийсодержащих композитных образцов почти не зависит от фракционирования ядер магнетита: в данном случае ядра магнетита и кристаллиты анатаза распределены в силикатной матрице, поэтому взаимное внедрение фаз магнетита и анатаза оказывается затруднено.

Влияние температуры постсинтетической обработки на ширину запрещенных зон композитов несколько различается у образцов с низким содержанием диоксида кремния, полученных методом замены растворителя (MchST, MclST, MpsrST_1 и их прокаленных аналогов) и у всех остальных исследованных образцов. У композитов указанной группы запрещенные зоны сужаются в ходе прокаливания при температурах от 350 до 450 °С, но расширяются до исходных значений при прокаливании при 700 °С. У прочих исследованных образцов повышение температуры прокаливания приводит к монотонному и почти незначительному сужению запрещенных зон. Резкое снижение ширины запрещенных зон у образцов первой группы при 350...450 °С может объясняться сгоранием стабилизирующего агента (лимонной кислоты или поливинилового спирта), что приводит к значительному увеличению степени внедрения ядер магнетита в фазу анатаза. При повышении температуры прокаливания, как показано выше, ядра магнетита окисляются до гематита, имеющего близко расположенные прямо́ую и непрямо́ую запрещенные зоны в интервале 2,60...2,73 эВ, что существенно превосходит ширину запрещенной зоны магнетита [219]. Именно этот переход магнетита в гематит и может являться причиной повышения ширины

запрещенных зон композитов первой группы при высоких температурах прокаливания. Соответственно, ширина запрещенных зон кремнийсодержащих образцов меняется при прокаливании незначительно вследствие уже упомянутого выше распределения оксидов железа и титана в силикатной матрице.

3.2.7 Магнитная извлекаемость образцов композитов

Значения и магнитной извлекаемости композитных образцов приведены в табл. 3.13.

Таблица 3.13 – Степень магнитной извлекаемости образцов

Образец	Магнитная извлекаемость, %	Образец	Магнитная извлекаемость, %
MST	> 99	MpsrST_6_700	3
MchST	96	MpsrST_7_700	6
MclST	> 99	MpsrST_8_700	1
MchSST	61	MpsrST_9_700	2
MclSST	67	MphtST_I	45
MchSTt	> 99	MphtST_II	35
MclSTt	> 99	MphtST_III	27
MchSSTt	95	MphtST_IV	50
MclSSTt	> 99	MphtST_V	53
MpsrST_1	30	MphtST_VI	38
MpsrST_2	36	MphtST_VII	70
MpsrST_3	21	MphtST_VIII	74
MpsrST_4	71	MphtST_IX	65
MpsrST_5	66	MphtST_I_350	48
MpsrST_6	45	MphtST_II_350	51

Продолжение таблицы 3.13

Образец	Магнитная извлекаемость, %	Образец	Магнитная извлекаемость, %
MpsrST_7	69	MphtST_III_350	31
MpsrST_8	78	MphtST_IV_350	48
MpsrST_9	71	MphtST_V_350	78
MpsrST_1_350	47	MphtST_VI_350	51
MpsrST_2_350	33	MphtST_VII_350	> 99
MpsrST_3_350	26	MphtST_VIII_350	89
MpsrST_4_350	70	MphtST_IX_350	75
MpsrST_5_350	53	MphtST_I_700	3
MpsrST_6_350	45	MphtST_II_700	4
MpsrST_7_350	89	MphtST_III_700	2
MpsrST_8_350	67	MphtST_IV_700	1
MpsrST_9_350	59	MphtST_V_700	1
MpsrST_1_700	1	MphtST_VI_700	4
MpsrST_2_700	2	MphtST_VII_700	4
MpsrST_3_700	< 1	MphtST_VIII_700	3
MpsrST_4_700	5	MphtST_IX_700	4
MpsrST_5_700	4		

Большинство образцов композитов на основе нестабилизированных и цитратно-стабилизированных ядер магнетита демонстрируют близкую к 100 % степень извлекаемости магнитом из водной суспензии в условиях эксперимента. Исключениями являются образцы MchSST и MclSST, извлекаемость которых существенно ниже, чем у образцов MchST и MclST, близких к ним по содержанию магнетита и по средневзвешенным размерам частиц. При этом прокаливание при 450 °С повышает магнитную извлекаемость образцов MchSSTt и MclSSTt до значений, близких к 100 %.

Сделан вывод о том, что относительно низкая магнитная извлекаемость непрокаленных образцов MchSST и MclSST может быть обусловлена частичным разрушением оболочки смешанного оксида кремния-титана в процессе их суспендирования в воде – тогда как прокаливанию при 450 °С приводит к упрочнению оболочки смешанного оксида за счет сшивания поверхностных гидроксильных групп в ходе дегидратации, а также вследствие сгорания лимонной кислоты [187].

Магнитная извлекаемость образцов на основе ядер магнетита, стабилизированных ПВС, варьируется в широких пределах. Прежде всего, она значимо коррелирует с массовым содержанием магнетита в образцах: линейные коэффициенты корреляции между степенью магнитной извлекаемости композитов и массовыми долями магнетита в них (в пересчете на сухие Fe_3O_4 , SiO_2 и TiO_2) составляют 0,89 для серии MpsrST_1–MpsrST_9, 0,99 для серии MpsrST_1_350–MpsrST_9_350, 0,90 для серии MphtST_I–MphtST_IX и 0,85 для серии MphtST_I_350–MphtST_IX_350. С данной гипотезой согласуется тот факт, что серии композитных образцов, прокаленных при 700 °С (MpsrST_1_700–MpsrST_9_700 и MphtST_I_700–MphtST_IX_700) имеют извлекаемость менее 6 % – очевидно, по причине отсутствия в них магнетита, который при данных условиях температурной обработки окисляется до немагнитного гематита [199].

С размерами частиц в водных суспензиях магнитная извлекаемость композитов на основе магнетита, стабилизированного ПВС, практически не коррелирует: линейные коэффициенты корреляции между степенью магнитной извлекаемости композитов и средневзвешенными размерами частиц в водных суспензиях составляют 0,05 для серии MpsrST_1–MpsrST_9, 0,01 для серии MpsrST_1_350–MpsrST_9_350, –0,17 для серии MphtST_I–MphtST_IX и –0,08 для серии MphtST_I_350–MphtST_IX_350.

Непрокаленные композиты, осажденные на основе стабилизированного ПВС магнетита методом замены растворителя, в целом имеют более высокую магнитную извлекаемость, чем аналогичные по составу непрокаленные

композиты, осажденные гидротермальным методом. При этом прокаливании при 350 °С незначительно сказывается на магнитной извлекаемости композитов, осажденных методом замены растворителя – однако существенно повышает магнитную извлекаемость композитов, осажденных гидротермальным методом [199]. Этот эффект не связан с увеличением размеров частиц при прокаливании, поскольку, как показано выше, образцы, осажденные методом замены растворителя, склонны к агломерации в ходе прокаливании сильнее, чем образцы, осажденные гидротермальным методом. Поэтому можно предположить, что повышение извлекаемости гидротермальных образцов при прокаливании до 350 °С связано с упрочнением композитных частиц вследствие сшивания поверхностных гидроксильных групп и сгорания растворимого в воде поливинилового спирта.

3.2.8 Влияние состава, условий осаждения и постсинтетической обработки образцов композитов на их адсорбционную активность и удельную поверхность

Значения удельной адсорбции и эффективность фоторазложения красителей метилового оранжевого и метиленового голубого на частицах композитов приведены в табл. 3.14. В целом удельная адсорбция метилового оранжевого на образцах композитов оказалась в несколько раз ниже, чем удельная адсорбция метиленового голубого на тех же образцах. Из термически необработанных образцов на основе цитратно-стабилизированного магнетита в условиях эксперимента меньше всего модельных загрязнителей адсорбировалось на немодифицированном композите MST. Очевидно, что цитратная обработка способствует насыщению поверхности образцов гидроксильными и карбоксилатными группами, повышающими адсорбционную способность образцов [187].

Таблица 3.14 – Удельная адсорбция композитных образцов по отношению к метиловому оранжевому и метиленовому голубому

Образец	Адсорбция МО (мг/г образца)	Адсорбция МГ (мг/г образца)
Холостой опыт	—	—
MST	0,4	1,6
MchST	0,9	2,9
MclST	0,9	3,3
MchSST	0,8	2,2
MclSST	0,8	2,3
MchSTt	0,3	1,4
MclSTt	0,4	1,5
MchSSTt	0,3	1,5
MclSSTt	0,4	1,7
MpsrST_1	1,3	4,8
MpsrST_2	1,6	4,8
MpsrST_3	1,6	4,4
MpsrST_4	1,2	4,5
MpsrST_5	1,4	3,8
MpsrST_6	1,5	4,2
MpsrST_7	1,1	4,1
MpsrST_8	1,4	4,0
MpsrST_9	1,3	3,9
MpsrST_1_350	1,0	3,7
MpsrST_2_350	1,4	3,9
MpsrST_3_350	1,3	3,8
MpsrST_4_350	1,1	3,7
MpsrST_5_350	1,2	3,6
MpsrST_6_350	1,4	3,8

Продолжение таблицы 3.14

Образец	Адсорбция МО (мг/г образца)	Адсорбция МГ (мг/г образца)
MpsrST_7_350	1,04	3,7
MpsrST_8_350	1,3	3,8
MpsrST_9_350	1,3	3,7
MpsrST_1_700	0,7	3,2
MpsrST_2_700	0,7	3,5
MpsrST_3_700	0,7	3,6
MpsrST_4_700	0,7	3,2
MpsrST_5_700	0,7	3,4
MpsrST_6_700	0,7	3,6
MpsrST_7_700	0,7	3,1
MpsrST_8_700	0,7	3,4
MpsrST_9_700	0,7	3,5
MphtST_I	0,7	2,7
MphtST_II	1,8	4,8
MphtST_III	1,7	4,7
MphtST_IV	0,8	2,7
MphtST_V	1,3	3,9
MphtST_VI	1,5	4,2
MphtST_VII	0,7	2,3
MphtST_VIII	1,4	4,0
MphtST_IX	1,4	4,2
MphtST_I_350	0,6	2,1
MphtST_II_350	1,3	4,0
MphtST_III_350	1,5	4,4
MphtST_IV_350	0,6	2,0
MphtST_V_350	1,2	3,6

Продолжение таблицы 3.14

Образец	Адсорбция МО (мг/г образца)	Адсорбция МГ (мг/г образца)
MphtST_VI_350	1,3	4,0
MphtST_VII_350	0,6	2,0
MphtST_VIII_350	1,3	3,9
MphtST_IX_350	1,3	3,8
MphtST_I_700	0,4	1,7
MphtST_II_700	0,8	3,8
MphtST_III_700	0,7	3,6
MphtST_IV_700	0,4	1,8
MphtST_V_700	0,8	3,8
MphtST_VI_700	0,8	4,0
MphtST_VII_700	0,4	1,8
MphtST_VIII_700	0,8	3,8
MphtST_IX_700	0,8	3,7

Прокаливание приводит к выгоранию цитратов и, как показано в ходе эксперимента по измерению средних размеров частиц композитов в водных суспензиях, к агрегации частиц, поэтому адсорбция красителей на образцах MchSTt, MchSTSt, MclSTt и MclSTSt становится сравнимой с таковой на образце MST или даже несколько меньшей. С другой стороны, фракционирование ядер магнетита и введение в цитратно-стабилизированные образцы дополнительных количеств диоксида кремния практически не сказались на их адсорбционной активности по отношению к модельным загрязнителям [187].

Как и в случае с образцами на основе цитратно-стабилизированного магнетита, повышение температуры постсинтетической обработки приводит к снижению адсорбционной активности композитов на основе ядер магнетита,

стабилизированных поливиниловым спиртом, вследствие агрегации частиц, а также по причине частичного разрушения микро- и мезопористой структуры, как это было показано в предыдущих исследованиях [181]. Однако, в отличие от образцов, осажденных методом замены растворителя, на удельную адсорбционную емкость композитов, полученных гидротермальным синтезом, главным образом влияла не температура постсинтетической обработки, а наличие в их составе диоксида кремния: образцы, осажденные из жидких прекурсоров с мольным отношением атомов кремния к атомам титана как 1:2 демонстрировали примерно вдвое большую адсорбционную активность, чем образцы, осажденные из прекурсоров, не содержащих кремния [199]. Вероятно, этот эффект связан с образованием в гидротермальных условиях аморфной микропористой фазы смешанного оксида кремния-титана и насыщением гидроксильными группами поверхности образцов. При этом повышение мольного содержания кремния в прекурсорах до отношения 1:1 к титану практически не сказывалось на адсорбционной активности образцов к используемым в эксперименте красителям. Напротив, диоксид титана, осажденный из пероксотитановой кислоты методом замены растворителя, уже и так изначально является в значительной степени аморфным, имеет микропористую структуру и высокогидратированную поверхность, поэтому введение в данные композитные образцы диоксида кремния не только не повышает их адсорбционную активность, но даже немного понижает [181].

На рис. 3.26 представлены изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на четырех исследованных композитных образцах. Все четыре представленные изотермы относятся к IV типу по классификации ИЮПАК, что соответствует полимолекулярной адсорбции на мезопористых адсорбентах [220]. Рассчитанные по модели Брунауэра-Эммета-Теллера значения удельной поверхности исследованных композитов составили 213,8 м²/г для образца MpsrST_1, 153,3 м²/г для образца MpsrST_3, 102,6 м²/г для образца MphtST_I и 202,1 м²/г для образца MphtST_III [199]. Ожидаемо,

данные результаты значимо положительно коррелируют с измеренными значениями удельной адсорбции модельных загрязнителей на исследованных образцах: линейный коэффициент корреляции Пирсона между удельной поверхностью и удельной адсорбцией метилового оранжевого равен 0,71, тогда как коэффициент корреляции между удельной поверхностью и удельной адсорбцией метиленового голубого равен 0,93. Из полученных результатов также следует, что введение аморфного диоксида кремния оказывает противоположное влияние на удельную поверхность композитов, полученных методом замены растворителя и гидротермальным методом.

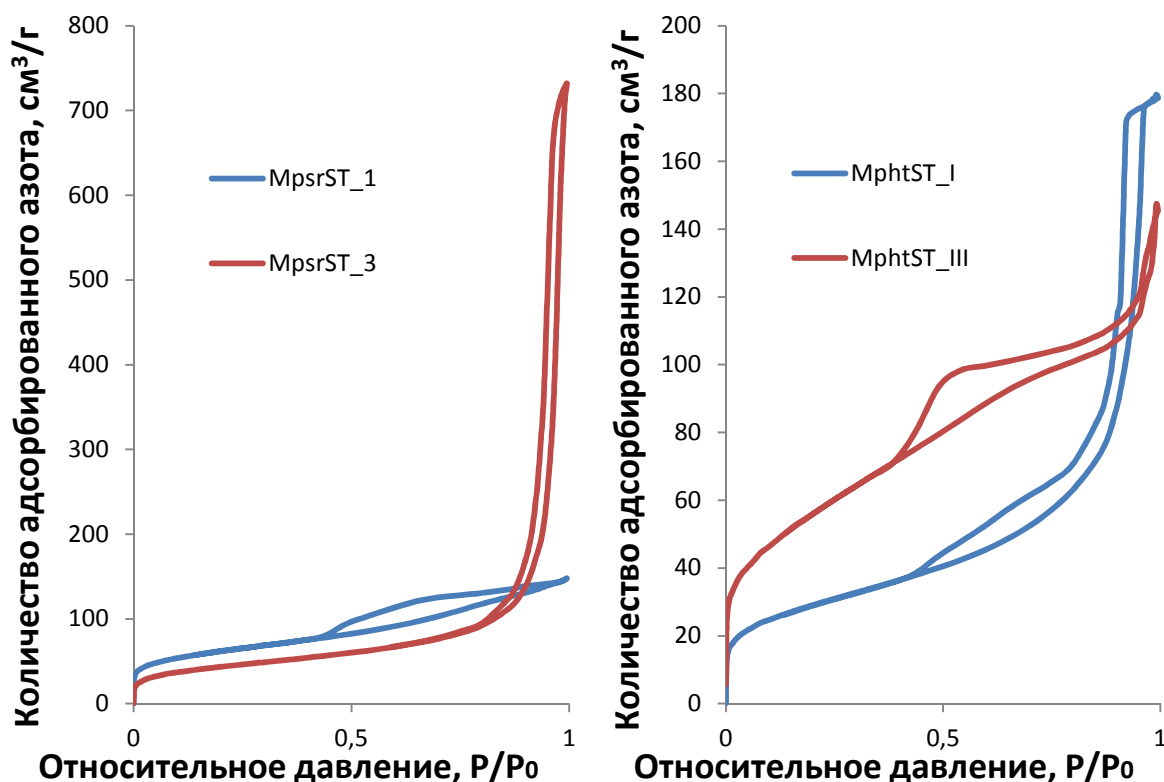


Рисунок 3.26 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на композитных образцах, полученных методом замены растворителя (слева) и гидротермальным методом (справа)

Это согласуется с данными рентгенофазового анализа и вновь подтверждает выдвинутую ранее гипотезу о том, что диоксид титана в составе непрокаленных композитов, полученных методом замены растворителя, изначально находится в виде аморфной фазы (по-видимому, состоящей из

чрезвычайно мелких нанокристаллитов анатаза), образующей настолько развитую трехмерную пористую структуру, что дополнительное введение аморфной силикатной матрицы посредством гидролиза тетраэтоксисилана не способствует увеличению удельной поверхности. Напротив, гидротермальный синтез с использованием прекурсора, не содержащего кремния, приводит к образованию высококристаллических материалов с более крупными (за счет агрегации) кристаллитами анатаза, но при этом менее склонными к образованию пористых трехмерных структур [221]. Введение в прекурсор золя кремниевой кислоты приводит к стабилизации кристаллитов анатаза в силикатной матрице, делая их менее склонными к агрегации, результатом чего является образование пористых смешаннооксидных структур и увеличение удельной поверхности материалов [222].

3.2.9 Влияние состава, условий осаждения и постсинтетической обработки образцов композитов на их фотокаталитическую активность

Значения степени фотодеструкции красителей метилового оранжевого и метиленового голубого на частицах композитов приведены в табл. 3.15. В результате экспериментов по фотодеструкции все исследованные композиты в той или иной мере продемонстрировали фотокаталитическую активность по отношению к метиленовому голубому, и почти все композиты (за исключением образцов MST, MchST, MclST и MchSTt) продемонстрировали фотокаталитическую активность по отношению к метиловому оранжевому [187, 199]. Так как метиленовый голубой и метиловый оранжевый обычно используют как модельные загрязнения [223–225], можно считать, что полученные композитные материалы могут быть применены для практического использования в технологии фотокаталитической очистки воды от различных трудноокисляемых органических соединений.

Таблица 3.15 – Фотокаталитическая активность композитных образцов по отношению к метиловому оранжевому и метиленовому голубому

Образец	Фотодеструкция МО, %	Фотодеструкция МГ, %
Холостой опыт	< 1	2
MST	< 1	6
MchST	< 1	4
MclST	< 1	48
MchSST	14	7
MclSST	55	71
MchSTt	< 1	5
MclSTt	1	59
MchSSTt	4	6
MpsrST_1	69	92
MpsrST_2	54	91
MpsrST_3	53	92
MpsrST_4	66	90
MpsrST_5	48	88
MpsrST_6	56	93
MpsrST_7	59	83
MpsrST_8	51	87
MpsrST_9	61	94
MpsrST_1_350	67	93
MpsrST_2_350	46	84
MpsrST_3_350	59	93
MpsrST_4_350	63	91
MpsrST_5_350	60	96
MpsrST_6_350	56	95
MpsrST_7_350	65	91
MpsrST_8_350	57	93

Продолжение таблицы 3.15

Образец	Фотодеструкция МО, %	Фотодеструкция МГ, %
MpsrST_9_350	59	95
MpsrST_1_700	78	> 99
MpsrST_2_700	75	89
MpsrST_3_700	80	94
MpsrST_4_700	81	> 99
MpsrST_5_700	94	99
MpsrST_6_700	88	98
MpsrST_7_700	81	99
MpsrST_8_700	86	96
MpsrST_9_700	83	97
MphtST_I	63	91
MphtST_II	46	80
MphtST_III	46	83
MphtST_IV	55	82
MphtST_V	47	75
MphtST_VI	51	87
MphtST_VII	56	82
MphtST_VIII	47	75
MphtST_IX	48	83
MphtST_I_350	69	95
MphtST_II_350	47	83
MphtST_III_350	50	88
MphtST_IV_350	63	85
MphtST_V_350	51	89
MphtST_VI_350	54	85
MphtST_VII_350	71	94
MphtST_VIII_350	53	92

Продолжение таблицы 3.15

Образец	Фотодеструкция МО, %	Фотодеструкция МГ, %
MphtST_IX_350	52	89
MphtST_I_700	73	95
MphtST_II_700	86	93
MphtST_III_700	87	94
MphtST_IV_700	81	98
MphtST_V_700	85	96
MphtST_VI_700	85	95
MphtST_VII_700	84	> 99
MphtST_VIII_700	91	99
MphtST_IX_700	83	96

Важным значением для практического применения является воспроизводимость свойств фотокатализаторов при их циклическом использовании. В ходе первого цикла адсорбции-фотодеструкции почти все исследованные образцы (за исключением MchSST) проявили значительно более высокую фотокаталитическую активность в процессе фотодеструкции метиленового голубого, чем в процессе фотодеструкции метилового оранжевого. Это согласуется с результатами других исследователей, показавших наличие сильной положительной корреляции между адсорбционной и фотокаталитической активностью металлоксидных фотокатализаторов по отношению к органическим загрязнителям, объясняя это тем, что молекулы загрязнителей, адсорбированные в непосредственной близости от активных центров фотогенерации окисляющих агентов, будут подвергаться деструкции значительно быстрее, чем молекулы в объеме раствора [152]. При этом по результатам поставленного эксперимента ожидаемо прослеживается сильная положительная корреляция между фотокаталитической активностью композитных образцов по отношению к двум различным органическим красителям (линейный коэффициент

корреляции Пирсона равен 0,86). Это позволяет с уверенностью предположить, что композитные образцы, проявляющие наибольшую фотокаталитическую активность по отношению к использованным в экспериментах модельным загрязнителям, будут проявлять относительно высокую фотокаталитическую активность в процессах фотодеструкции прочих водорастворимых трудноокисляемых органических загрязнителей – особенно в том случае, если будут хорошо адсорбировать их из водных растворов.

Цитратная стабилизация ядер магнетита с последующей магнитной сепарацией легкой фракции позволила значительно повысить фотокаталитическую активность полученных на ее основе композитов – тем не менее, как показано выше, композиты на основе легкой фракции цитратно-стабилизированного магнетита имеют существенно меньшую магнитную извлекаемость, что сильно ограничивает возможность их применения в последовательных циклах водоочистки. Прокаливание композитов на основе цитратно-стабилизированного магнетита понизило их адсорбционную емкость и фотокаталитическую активность как по отношению к метиловому оранжевому, так и по отношению к метиленовому голубому [187]. Предположенная выше агрегация при прокаливании приводит к «схлопыванию» трехмерной развитой структуры (из-за удаления химически связанной воды и цитратов), что, по-видимому, «запирает» фотокаталитически активные частицы внутри агрегата и делает их менее доступными для молекул субстратов.

Композиты на основе ядер магнетита, стабилизированных поливиниловым спиртом, продемонстрировали значительно более высокую фотокаталитическую активность, чем образцы на основе цитратно-стабилизированного магнетита. Как уже говорилось ранее, на итоговые фотокаталитические свойства композитов может влиять множество факторов, таких как адсорбционная емкость по отношению к выбранному загрязнителю (зависящая от удельной поверхности и наличия активных поверхностных

групп, таких как гидроксильные группы), удельное содержание в образцах фотокаталитически активной фазы (диоксида титана в форме кристаллического анатаза), ширина запрещенной зоны и скорость рекомбинации электрон-дырочных пар. Выше показано, что варьируя условия синтеза и постсинтетической обработки, на данные факторы возможно оказывать влияние в достаточно широких пределах – тем не менее это влияние зачастую разнонаправленное, и процедуры, ведущие к улучшению одного действующего фактора, могут приводить к ухудшению другого (например, повышение температуры прокаливания композитов в некоторых пределах приводит к росту содержания в них фазы анатаза за счет кристаллизации аморфного диоксида титана, однако в то же время снижает адсорбционные свойства образцов за счет деградации трехмерной микропористой структуры и удаления активных поверхностных ОН-групп). Таким образом, построение сколько-нибудь строгой математической модели, учитывающей влияние всех взаимосвязанных разнонаправленных действующих факторов, требует значительных усилий, и не является целью настоящего исследования.

Корреляционный анализ всей совокупности полученных экспериментальных данных не выявил сильных линейных отношений между константами скорости фотодеструкции модельных загрязнителей на образцах композитов и такими характеристиками соответствующих композитов, как их адсорбционная емкость по отношению к модельным загрязнителям, размер частиц в водных суспензиях, оптическая ширина прямой и непрямой запрещенных зон, а также мольные доли атомов титана, железа и кремния: все соответствующие линейные корреляционные коэффициенты оказались меньше 0,50 по модулю. Отсутствие заметной корреляции между фотокаталитической активностью и оптической шириной запрещенной зоны образцов может быть связана с тем, что все исследованные образцы имели ширину непрямой запрещенной зоны меньшую, чем энергия используемого в фотокаталитических экспериментах УФ-излучения. Единственной значимой выявленной корреляцией является корреляция между константами скорости

фотодеструкции модельных загрязнителей на образцах композитов и абсолютными температурами обработки этих композитов: для процесса фотодеструкции метилового оранжевого соответствующее значение r -Пирсона оказалось равно 0,83, для процесса фотодеструкции метиленового голубого – 0,65. При этом образцы, осажденные методом замены растворителя, продемонстрировали в среднем несколько более высокую фотокаталитическую активность в условиях эксперимента, чем имеющие большую кристалличность гидротермальные образцы [199], что может быть связано именно с более значительной адсорбционной активностью первой серии образцов за счет наличия развитой микропористой структуры и наличия большего удельного содержания поверхностных гидроксильных групп [181]. Тем не менее, наилучшее сочетание магнитных и фотокаталитических свойств продемонстрировал образец MphtST_VII_350, не содержащий диоксида кремния и полученный методом гидротермального синтеза с последующим прокаливанием при 350 °С. На рис. 3.27 представлены графики зависимостей логарифма скорости реакции ($\ln W$) от логарифма концентрации красителя ($\ln C$) в данный момент времени реакций фотодеструкции метилового оранжевого и метиленового голубого на образце MphtST_VII_350 для вычисления порядков реакций по модельным загрязнителям. Установлено, что в обоих случаях реакция фотодеструкции имеет близкий к первому порядок по модельным загрязнителям – что, как указано при обсуждении результатов фотокаталитических экспериментов с образцами покрытий, является типичным для реакций такого типа.

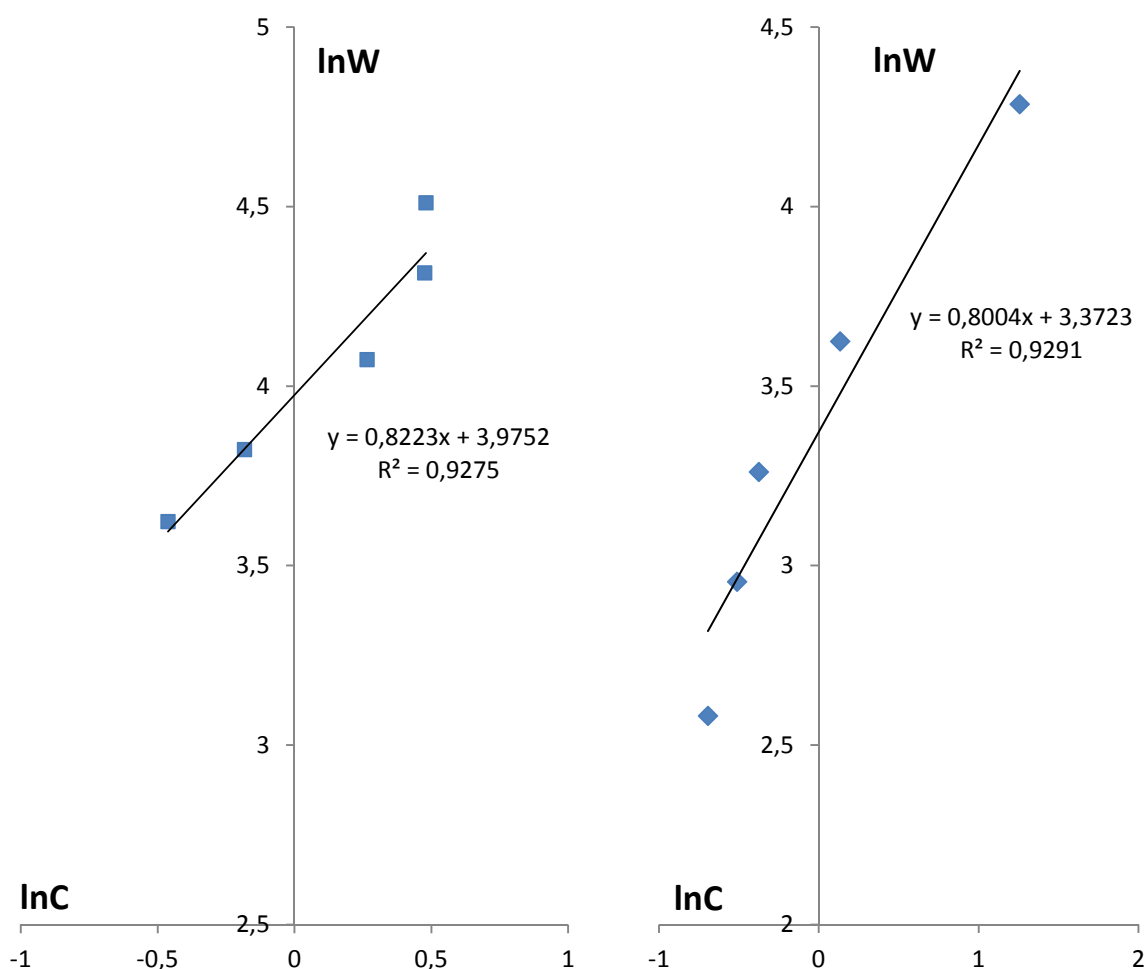


Рисунок 3.27 – Графики зависимостей логарифма скорости реакции от логарифма концентрации красителя в данный момент времени реакции фотодеструкции метилового оранжевого (слева) и метиленового голубого (справа) на образце MphtST_VII_350

На рис. 3.28 и 3.29 представлены кинетические кривые фотодеструкции метилового оранжевого и метиленового голубого в течение 60 мин. УФ-облучения на композитном образце MphtST_VII_350 в течение трех последовательных циклов фотокатализа, между которыми частицы образца извлекали неодимовым магнитом в течение часа, однократно отмывали дистиллированной водой и высушивали под вакуумом. Сравнение степени фотодеструкции красителей на композитном образце в ходе трех последовательных циклов фотокатализа продемонстрировало снижение фотокаталитической активности [199].

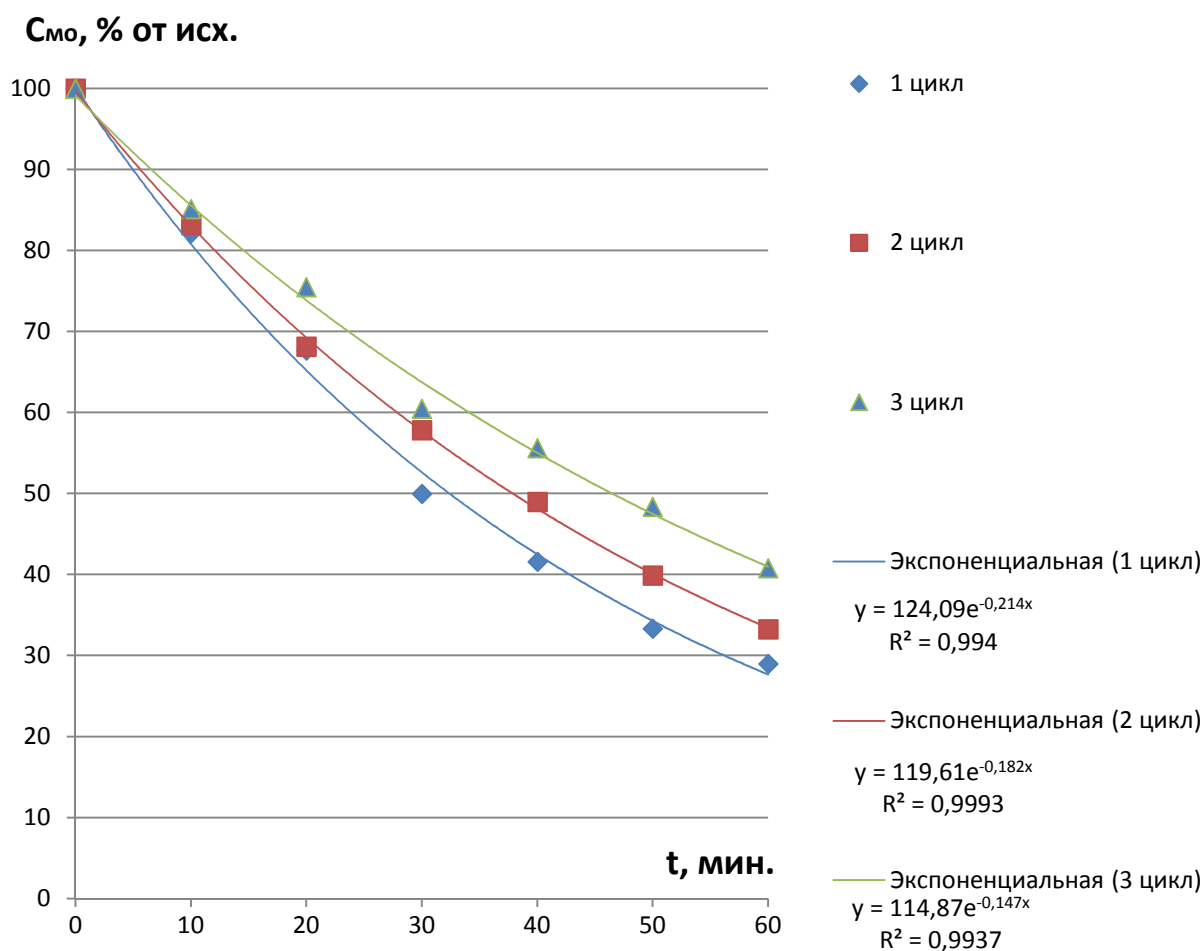


Рисунок 3.28 – Кинетические кривые фотодеградации метилового оранжевого на образце MphtST_VII_350 при УФ-облучении в течение трех последовательных циклов фотокатализа

Поскольку потери при магнитном извлечении частиц композитов между циклами минимальны (около 1 % масс.), снижение активности может объясняться главным образом изолированием ряда фотокаталитических центров адсорбированными загрязнителями. Эта гипотеза подтверждается тем, что в случае последовательных циклов адсорбции-фотодеградации хорошо адсорбирующегося на образце метиленового голубого, наблюдаемое снижение фотокаталитической активности выражено многократно сильнее, чем в случае последовательных циклов адсорбции-фотодеградации метилового оранжевого, адсорбирующегося хуже.

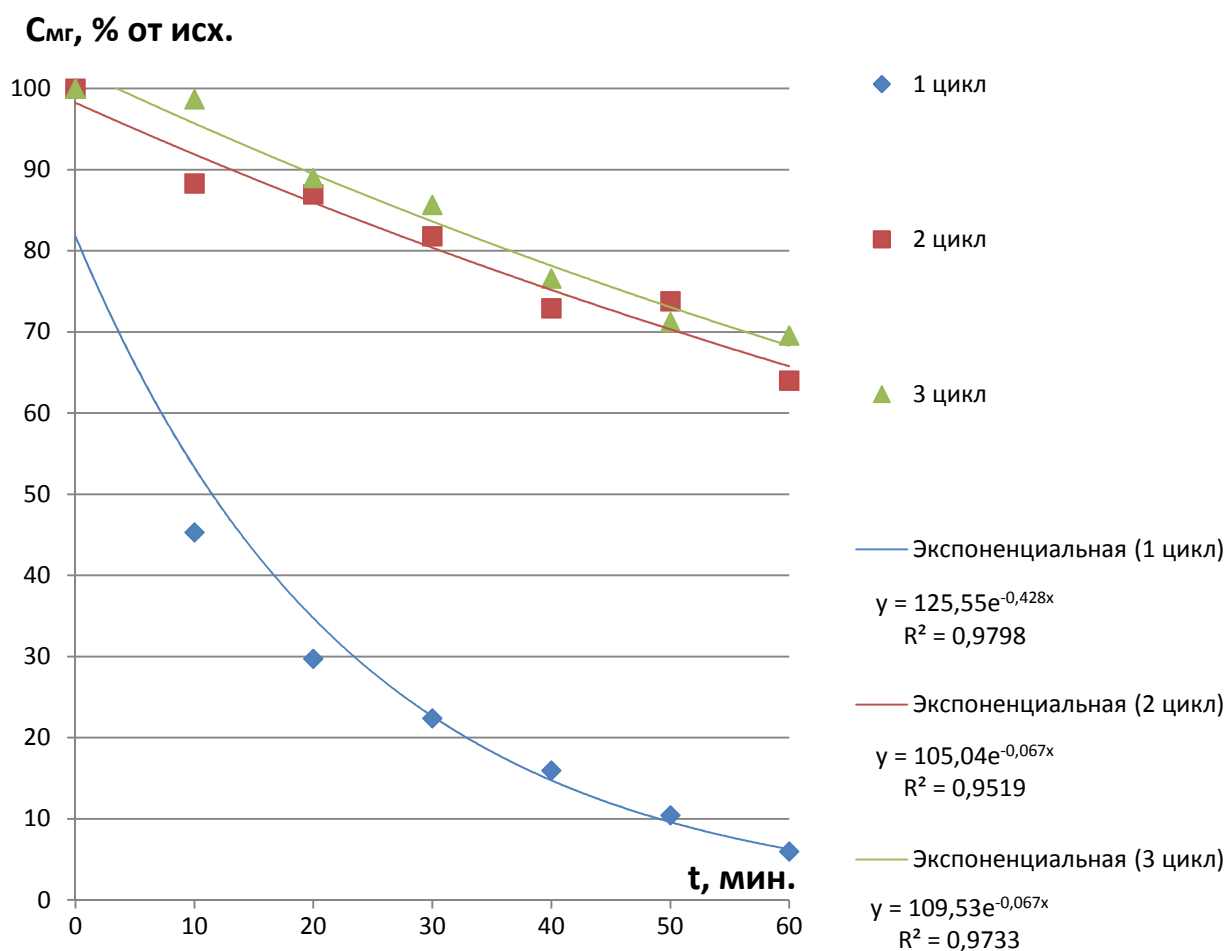


Рисунок 3.29 – Кинетические кривые фотодеградации метиленового голубого на образце MрhtST_VII_350 при УФ-облучении в течение трех последовательных циклов фотокатализа

При этом, судя по кинетическим кривым, изоляция активных центров композита метиленовым голубым достигло насыщения в процессе стадии предварительной адсорбции второго цикла, после чего снижение фотокаталитической активности образца замедлилось и практически прекратилось. С другой стороны, изолирование активных центров метиловым оранжевым в ходе трех последовательных циклов адсорбции-фотодеградации не успело достигнуть точки насыщения, поскольку фотокаталитическая активность между отдельными циклами продолжала монотонно снижаться.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Щелочное травление повышает гидрофильность и микродефектность поверхности боросиликатного стекла, что увеличивает массу фотокаталитического покрытия. Чистый TiO_2 из-за меньших размеров частиц формирует покрытия со значимо большей удельной плотностью, чем покрытия на основе смешанного оксида кремния-титана, однако последние лучше удерживаются на подложке из-за взаимодействия оксида кремния покрытия с оксидом кремния подложки, и имеют большую механическую стойкость. Покрытие на основе смешанного оксида кремния-титана более однородное, формирующие его частицы имеют форму, близкую к сферической.

2. Стабилизация ядер магнетита при получении композитных материалов позволяет управлять размерами частиц формируемых композитов. Стабилизация цитрат-ионами приводит к формированию композита по принципу «кекс с изюмом» – в объёме образца наблюдается равномерное распределение наночастиц Fe_3O_4 , SiO_2 и TiO_2 . Стабилизация при помощи поливинилового спирта (ПВС) приводит к формированию структур типа «ядро-оболочка» в случае бескремниевых образцов и «ядро-оболочка-оболочка» в случае кремнийсодержащих образцов, где ядра – кристаллиты магнетита с размерами около 20 нм, оболочки – аморфные SiO_2 и TiO_2 . Гидротермальная обработка ПВС-стабилизированных композитов способствует росту кристалличности как магнетита, так и диоксида титана.

3. Термообработка приводит к оксоляции мостиковых ОН-связей и росту кристалличности, что положительно сказывается на механической прочности как покрытий, так и магнитно-извлекаемых композитов. Температура термообработки покрытий может составлять до $700\text{ }^\circ\text{C}$, дальнейший нагрев вызывает деградацию и подложки, и покрытий. Фаза анатаза сохраняется вплоть до $900\text{ }^\circ\text{C}$. Прокаливание при $700\text{ }^\circ\text{C}$ магнитно-извлекаемых порошков приводит к сегрегации фаз, окислению магнетита в гематит, что делает

материалы фотокаталитически неактивными и немагнитными. Данный процесс в цитратно-стабилизированных образцах наблюдается в диапазоне 550...700, а в ПВХ-стабилизированных – 450...550 °С. Термообработка при 350 °С приводит к удалению органической составляющей и несколько снижает фотокаталитическую активность, но повышает магнитную извлекаемость.

4. Фотокаталитическая активность большинства покрытий удовлетворительная, что позволяет их применять на практике. Для покрытий из чистого диоксида титана эта характеристика несколько выше, чем для смешанного $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Все исследованные нанокompозиты продемонстрировали хорошую фотокаталитическую активность по отношению к метиленовому голубому и удовлетворительную – по отношению к метиловому оранжевому, что позволяет применять их на практике. Циклические испытания показывают снижение фотокаталитической активности после первого цикла с последующей стабилизацией для процессов деструкции метиленового голубого, что связано с адсорбцией на образцах как субстрата, так и продуктов его неполного разложения. Оптимальное сочетание магнитной извлекаемости и фотокаталитической активности наблюдается у бескремниевых ПВХ-стабилизированных образцов, обработанных в гидротермальных условиях с мольным соотношением в составе Fe/Ti 0,3/1.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Lelieveld, J. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale / J. Lelieveld, J. S. Evans, M. Fnais, D. Giannadaki, et al. // *Nature*. – 2015. – V. 525. – P. 367–371.
2. Naushad, M. *Nanomaterials for Sustainable Energy and Environmental Remediation* / M. Naushad, R. Saravanan, K. Raju // Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. – 2020. – 402 p.
3. Gallego, E. Determining indoor air quality and identifying the origin of odour episodes in indoor environments / E. Gallego, X. Roca, J. F. Perales, X. Guardino // *J. Environ. Sci.* – 2009. – V. 21. – P. 333–339.
4. Tran, V. V. Indoor Air Pollution, Related Human Diseases, and Recent Trends in the Control and Improvement of Indoor Air Quality / V. V. Tran, D. Park, Y.-C. Lee // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. – 2020. – V. 17. – P. 2927.
5. Wardenier, N. Removal of micropollutants from water in a continuous-flow electrical discharge reactor / N. Wardenier, P. Vanraes, A. Nikiforov, S. van Hulle, et al. // *Hazard Mater.* – 2019. – V. 362. – P. 238–245.
6. Zúñiga-Benítez, H. Benzophenone-3 removal using heterogeneous photocatalysis at pilot scale / H. Zúñiga-Benítez, R. Sánchez-Monsalve, G. A. Peñuela // *Water Air Soil. Pollut.* – 2018. – V. 229. – P. 332.
7. Butkovskiy, A. Micropollutants in source separated wastewater streams and recovered resources of source separated sanitation / A. Butkovskiy, L. H. Leal, G. Zeeman, H. Rijnaarts // *Environ. Res.* – 2017. – V. 156. – P. 434–442.
8. Chelli, V. R. Ag-doping on ZnO support mediated by bio-analytes rich in ascorbic acid for photocatalytic degradation of dipyrone drug / V. R. Chelli, A. K. Golder // *Chemosphere*. – 2018. – V. 208. – P. 149–158.
9. López-Ayala, S. Nanocrystalline titania xerogels doped by metal precursors in the photocatalytic degradation of 2, 4-D sodium salts / S. López-Ayala, M. E. Rincón, M. A. Quiroz Alfaro, E. R. Bandala, et al. // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2015. – V. 311. – P. 66–175.

10. Oppong, S. Photocatalytic degradation of indigo carmine using Nd-doped TiO₂ decorated graphene oxide nanocomposites / S. Oppong, W. W. Anku, S. K. Shukla, E. S. Agorku, et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2016. – V. 80. – P. 38–49.
11. Ayoub, H. Comparison of the removal of 21 micropollutants at actual concentration from river water using photocatalysis and photo-Fenton / H. Ayoub, T. Roques-Carmes, O. Potier, B. Koubaissy, Pontvianne et al. // *SN Appl. Sci.* – 2019. – V. 1. – P. 1–12.
12. Dias, A. Analysis of estrogenic activity in environmental waters in Rio de Janeiro state (Brazil) using the yeast estrogen screen / A. Dias, F. W. Gomes, D. M. Bila, G. L. Sant'Anna, et al. // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2015. – V. 120. – P. 41–47.
13. Michael, I. Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono)photocatalysis / I. Michael, A. Achilleos, D. Lambropoulou, V. O. Torrens, et al. // *Appl. Catal. B Environ.* – 2014. – V. 147. – P. 1015–1027.
14. Miralles-Cuevas S. Is the combination of nanofiltration membranes and AOPs for removing microcontaminants cost effective in real municipal wastewater effluents? / S. Miralles-Cuevas, I. Oller, A. Agüera, J. Pérez, et al. // *Environ. Sci. Water Res. Technol.* – 2016. – V. 2. – P. 511–520.
15. Akpotu S. O. Photocatalysis and biodegradation of pharmaceuticals in wastewater: effect of abiotic and biotic factors / S. O. Akpotu, E. O. Oseghe, O. S. Ayanda, A. A. Skelton, et al. // *Clean Techn. Environ. Policy.* – 2019. – V. 21. – P. 1701–1721.
16. Qi, H. Formaldehyde degradation by UV/TiO₂/O₃ process using continuous flow mode / H. Qi, D. Z. Sun, G. Q. Chi // *J. Environ. Sci.* – 2007. – V. 19. – P. 1136–1140.
17. Joseph, S. Mesoporous Carbons with Hexagonally Ordered Pores Prepared from Carbonated Soft-Drink for CO₂ Capture at High Pressure / S. Joseph, M. R.

- Benzigar, H. Ilbeygi, S. A. Gopalan, et al. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2018. – V. 18. – P. 7830–7837.
18. Mamaghani, A. H. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art / A. H. Mamaghani, F. Haghghat, C.-S. Lee // *Appl. Catal. B Environ.* – 2017. – V. 203. – P. 247–269.
 19. Haider, A. J. Review on: Titanium Dioxide Applications / A. J. Haider, Z. N. Jameel, I. H. M. Al-Hussaini // *Energy Procedia.* – 2019. – V. 157. – P. 17–29.
 20. Lee, H.-G. Efficient visible-light-driven photocatalytic degradation of nitrophenol by using graphene-encapsulated TiO₂ nanowires / H.-G. Lee, G. Sai-Anand, S. Komathi, A.-I. Gopalan, et al. // *J. Hazard. Mater.* – 2015. – V. 283. – P. 400–409.
 21. Xu, B. Pyridine-based additive optimized P3HT:PC61BM nanomorphology for improved performance and stability in polymer solar cells / B. Xu, G. Sai-Anand, G. E. Unni, H.-M. Jeong, et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – V. 484. – P. 825–834.
 22. Saianand, G. Mixed Copper/Copper-Oxide Anchored Mesoporous Fullerene Nanohybrids as Superior Electrocatalysts toward Oxygen Reduction Reaction / G. Saianand, A.-I. Gopalan, J.-C. Lee, C. Sathish, et al. // *Small.* – 2020. – V. 16. – P. 1903937.
 23. Karthikeyan, V. A Comparative Evaluation of Physicochemical Properties and Photocatalytic Efficiencies of Cerium Oxide and Copper Oxide Nanofluids / V. Karthikeyan, V. Roy, A.-I. Gopalan, G. Saianand, et al. // *Catalysts.* – 2020. – V. 10. – P. 34.
 24. Lee, J.-C. Manganese and Graphene Included Titanium Dioxide Composite Nanowires: Fabrication, Characterization and Enhanced Photocatalytic Activities / J.-C. Lee, A.-I. Gopalan, G. Saianand, K.-P. Lee, et al. // *Nanomaterials.* – 2020. – V. 10. – P. 456.
 25. Haldorai, Y. Direct electrochemistry of cytochrome c immobilized on titanium nitride/multi-walled carbon nanotube composite for amperometric nitrite

- biosensor / Y. Haldorai, S.-K. Hwang, A.-I. Gopalan, Y. S. Huh, et al. // *Biosens. Bioelectron.* – 2016. – V. 79. – P. 543–552.
26. Mamaghani, A. H. Photocatalytic degradation of VOCs on various commercial titanium dioxides: Impact of operating parameters on removal efficiency and by-products generation / A. H. Mamaghani, F. Haghghat, C.-S. Lee // *Build. Environ.* – 2018. – V. 138. – P. 275–282.
27. Dong, X. Visible-light-induced charge transfer pathway and photocatalysis mechanism on Bi semimetal@defective BiOBr hierarchical microspheres / X. Dong, W. Zhang, Y. Sun, J. Li, et al. // *J. Catal.* – 2018. – V. 357. – P. 41–50.
28. Wang, H. Unraveling the Mechanisms of Visible Light Photocatalytic NO Purification on Earth-Abundant Insulator-Based Core–Shell Heterojunctions / H. Wang, Y. Sun, G. Jiang, Y. Zhang, et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2018. – V. 52. – P. 1479–1487.
29. Suárez, S. From titania nanoparticles to decahedral anatase particles: photocatalytic activity of TiO₂/zeolite hybrids for VOCs oxidation / S. Suárez, I. Jansson, B. Ohtani, B. Sánchez // *Catal. Today.* – 2019. – V. 326. – P. 2–7.
30. Sirirerkratana, K. Color removal from wastewater by photocatalytic process using titanium dioxide-coated glass, ceramic tile, and stainless steel sheets / K. Sirirerkratana, P. Kemacheevakul, S. Chuangchote // *J. Clean. Prod.* – 2019. – V. 215. – P. 123–130.
31. Zeghioud, H. Photocatalytic performance of TiO₂ impregnated polyester for the degradation of Reactive Green 12: implications of the surface pretreatment and the microstructure / H. Zeghioud, N. Khellaf, A. Amrane, et al // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2017. – V. 346. – P. 493–501.
32. Saif, S. Green synthesis of ZnO hierarchical microstructures by *Cordia myxa* and their antibacterial activity / S. Saif, A. Tahir, T. Asim, Y. Chen, et al. // *Saudi J. Biol. Sci.* – 2019. – V. 26. – P. 1–8.
33. You, J. A review of visible light-active photocatalysts for water disinfection: features and prospects / J. You, Y. Guo, R. Guo, X. Liu // *Chem. Eng. J.* – 2019. – V. 373. – P. 624–641.

34. Debnath, D. Recent advances in the development of tailored functional materials for the treatment of pesticides in aqueous media: a review / D. Debnath, A. K. Gupta, P. S. Ghosal // *J. Ind. Eng. Chem.* – V. 70. – P. 51–69.
35. Behnajady, M. A. Photocatalytic degradation of C. I. Acid Red 27 by immobilized ZnO on glass plates in continuous-mode / M. A. Behnajady, N. Modirshahla, N. Daneshvar, M. Rabbani // *J. Hazard Mater.* – 2007. – V. 140. – P. 257–263.
36. Aboudalle, A. Metronidazole removal by means of a combined system coupling an electro-Fenton process and a conventional biological treatment: by-products monitoring and performance enhancement / A. Aboudalle, H. Djelal, F. Fourcade, L. Domergue, et al. // *J. Hazard Mater.* – 2018. – V. 359. – P. 85–95.
37. Pellenz, L. Landfill leachate treatment by a boron-doped diamond-based photo-electro-Fenton system integrated with biological oxidation: a toxicity, genotoxicity and by products assessment / L. Pellenz, F. H. Borba, D. J. Daroit, M. Lassen, et al. // *J. Environ. Manag.* – 2020. – V. 264. – P. 1–11
38. Kamagate, M. Activation of persulfate by irradiated laterite for removal of fluoroquinolones in multi-component systems / M. Kamagate, A. Amin Assadi, T. Kone, L. Coulibaly, et al. // *J. Hazard Mater.* – 2018. – V. 346. – P. 159–166.
39. Cervantes, T. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos / T. Cervantes, D. Zaia, H. de Santana // *Quim. Nova.* – 2009. – V. 32. – P. 2423–2428.
40. Islam, M. R. Structural, optical and photocatalysis properties of sol–gel deposited Aldoped ZnO thin film / M. R. Islam, M. Rahman, S. Farhad, J. Podder // *Surfaces and Interfaces.* – 2019. – V. 16. – P. 120–126.
41. Belaissa, Y. A new heterojunction p-CuO/n-ZnO for the removal of amoxicillin by photocatalysis under solar irradiation / Y. Belaissa, D. Nibou, A. A. Assadi, B. Bellal, et al. // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2016. – V. 68. – P. 254–265.
42. Thakur, I. Inactivation of E. coli in water employing Fe-TiO₂ composite incorporating in-situ dual process of photocatalysis and photo-Fenton in fixed-

- mode / I. Thakur, B. Örmeci, A. Verma // *J. Water Process Eng.* – 2020. – V. 33. – P. 101085.
43. Sanzone, G. Ag/TiO₂ nanocomposite for visible lightdriven photocatalysis / G. Sanzone, M. Zimbone, G. Cacciato, F. Ruffino, et al. // *Superlattice Microst.* – 2018. – V. 123. – P. 394–402.
44. Du, Z. Enhanced photocatalytic activity of Bi₂WO₆/TiO₂ composite coated polyester fabric under visible light irradiation / Z. Du, C. Cheng, L. Tan, et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 435. – P. 626–634.
45. Koohestani, H. Characterization of TiO₂/WO₃ composite produced with recycled WO₃ nanoparticles from W-Ni-Fe alloy // H. Koohestani // *Mater Chem. Phys.* – 2019. – V. 229. – P. 251–256.
46. Wetchakun, K. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂ and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors / K. Wetchakun, N. Wetchakun, S. Sakulsermsuk // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2019. – V. 71. – P. 19–49.
47. Pereira, A. L. Pharmacopollution and household waste medicine (HWM): how reverse logistics is environmentally important to Brazil / A. L. Pereira, R. de Barros, S. R. Pereira // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2017. – V. 24. – P. 24061–24075.
48. Zeghioud, H. Photocatalytic degradation of binary and ternary mixtures of antibiotics: reactive species investigation in pilot scale / H. Zeghioud, M. Kamagate, L. S. Coulibaly, S. Rtimi, et al. // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2019. – V. 144. – P. 300–309.
49. Talwar, S. Once through continuous flow removal of metronidazole by dual effect of photoFenton and photocatalysis in a compound parabolic concentrator at pilot plant scale / S. Talwar, A. K. Verma, V. K. Sangal, U. L. Štangar // *Chem. Eng. J.* – 2020. – V. 388. – P. 124184.
50. Ohring, M. *Materials Science of Thin Films* / M. Ohring // Academic Press: New York, USA. – 2001. – 794 p.

51. Freund, L. B. Thin Film Materials-stress, Defect Formation and Surface Evolution / L. B. Freund, S. Suresh // Cambridge University Press: Cambridge, UK. – 2004. – 750 p.
52. Hu, N. Composite and Their Applications / N. Hu, // Ed. Intech Press: Rigeika, Croatia. – 2012. – 424 p.
53. Mattox, D. M. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing / D. M. Mattox // William Andrew: Burlington, USA. – 2010. – 746 p.
54. Yoshida, H. M. Fabrication of metallic titanium film by mechanical coating technique / H. Yoshida, Y. Lu, M. Hirohashi // J. of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 475. – P. 383–386.
55. Zhang, J. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO₂ / J. Zhang, Q. Xu, Z. Feng, M. Li, et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – V. 47. – P. 1766–1769.
56. Hao, L. Fabrication of zinc coatings on alumina balls from zinc powder by mechanical coating technique and the process analysis / L. Hao, Y. Lu, H. Sato, H. Asanuma, et al. // Powder Technol. – 2012. – V. 228. – P. 377–384.
57. Lu, Y. Photocatalytic activity of TiO₂/Ti composite coatings fabricated by mechanical coating technique and subsequent heat oxidation / Y. Lu, K. Matsuzaka, L. Hao, Y. Hirakawa, et al. // Mater. Sci. Semicon. Process. – 2013. – V. 16. – P. 1949–1956.
58. Hakki, H. K. Surface properties, adherence, and photocatalytic activity of sol-gel dip-coated TiO₂-ZnO films on glass plates / H. K. Hakki, S. Allahyari, N. Rahemi, M. Tasbihi // Comptes. Rendus. Chim. – 2019. – V. 22. – P. 393–405.
59. Jo, W.-K. Facile photocatalytic reactor development using nano-TiO₂ immobilized mosquito net and energy efficient UVLED for industrial dyes effluent treatment / W.-K. Jo, R. J. Tayade // J. Environ. Chem. Eng. – 2016. – V. 4. – P. 319–327.
60. Vaiano, V. Facile method to immobilize ZnO particles on glass spheres for the photocatalytic treatment of tannery wastewater / V. Vaiano, G. Iervolino // J. Colloid Interface Sci. – 2018. – V. 518. – P. 192–199.

61. Marien, C. Kinetics and mechanism of paraquat's degradation: UV-C photolysis vs UV-C photocatalysis with TiO₂/SiC foams / C. Marien, M. Le Pivert, A. Azaïs, et al. // *J. Hazard Mater.* – 2019. – V. 370. – P. 164–171.
62. Morais, D. Advances in bromate reduction by heterogeneous photocatalysis: the use of a static mixer as photocatalyst support / D. Morais, R. Boaventura, F. C. Moreira, V. Vilar // *Appl. Catal. B Environ.* – 2019. – V. 249. – P. 322–332.
63. Zarubica, A. Modified nanostructured titania based thin films in photocatalysis: kinetic and mechanistic approach / A. Zarubica // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2015. – V. 115. – P. 159–174.
64. Zhai, M. Fabrication of TiO₂-SrCO₃ composite coatings by suspension plasma spraying: microstructure and enhanced visible light photocatalytic performances / M. Zhai, Y. Liu, J. Huang, W. Hou, et al. // *J. Therm. Spray Technol.* – 2020. – V. 29. – P. 1172–1182.
65. Gardon, M. Milestones in functional titanium dioxide thermal spray coatings: a review / M. Gardon, J. M. Guilemany // *J. Therm. Spray Technol.* – 2014. – V. 23. – P. 577–595.
66. Li, F. An efficient photocatalyst coating strategy for intimately coupled photocatalysis and biodegradation (ICPB): powder spraying method / F. Li, X. Lan, L. Wang, X. Kong, et al. // *Chem. Eng. J.* – 2020. – V. 383. – P. 123092.
67. Santos, S. Intensifying heterogeneous TiO₂ photocatalysis for bromate reduction using the NETmix photoreactor / S. Santos, L. O. Paulista, T. Silva, M. M. Dias, et al. // *Sci. Total. Environ.* – 2019. – V. 664. – P. 805–816.
68. Montecchio, F. Surface treatments of metal supports for photocatalysis applications / F. Montecchio, D. Chinungi, R. Lanza, K. Engvall // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – V. 401. – P. 283–296.
69. Bousmaha, M. Enhanced photocatalysis by depositing ZnO thin film in the inner wall of glass tube / M. Bousmaha, M. A. Bezzerrouk, B. Kharroubi, A. Akriche, et al. // *Optik (Stuttg.)*. – 2019. – V. 183. – P. 727–731.

70. Obregón S. Electrophoretic deposition of photocatalytic materials / S. Obregón, G. Amor, A. Vázquez // *Adv. Colloid. Interf. Sci.* – 2019. – V. 269. – P. 236–255.
71. Hernández-Uresti, D. B. Novel g-C₃N₄ photocatalytic coatings with spearhead-like morphology prepared by an electrophoretic deposition route / D. B. Hernández-Uresti, A. Vázquez, S. Obregón, M. A. Ruíz-Gómez // *Mater. Lett.* – 2017. – V. 200. – P. 59–62.
72. Yaacob, K. A. Deposition and characterization of CdSe nanoparticles layer on ITO/PET flexible substrate by electrophoretic deposition / K. A. Yaacob, L. S. Yi, M. N. Ishak MN // *AIP Conf. Proc.* – 2017. – V. 1865. – P. 1–6.
73. Sudrajat, H. Superior photocatalytic activity of polyester fabrics coated with zinc oxide from waste hot dipping zinc / H. Sudrajat // *J. Clean. Prod.* – 2017. – V. 172. – P. 1722–1729.
74. Zhang, W. Photocatalytic degradation of ofloxacin on Gd₂Ti₂O₇ supported on quartz spheres / W. Zhang, Y. Liu, C. Li // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2018. – V. 118. – P. 144–149.
75. Tao, W. Multi-layered porous hierarchical TiO₂/g-C₃N₄ hybrid coating for enhanced visible light photocatalysis / W. Tao, M. Wang, R. Ali, S. Nie, et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – V. 495. – P. 143435.
76. Khmissi, H. Structural, morphological, optical properties and wettability of spin-coated copper oxide influences of film thickness, Ni, and (La, Ni) co-doping / H. Khmissi, A. M. El Sayed, M. Shaban // *J. Mater. Sci.* – 2016. – V. 51. – P. 5924–5938.
77. Tahir, M. B. Development of sol gel derived nanocrystalline TiO₂ thin films via indigenous spin coating method / M. B. Tahir, S. Hajra, N. R. Khalid, M. Rizwan, et al. // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* – 2018. – V. 28. – P. 1–8.
78. Grčić, I. Influence of plasma surface pretreatment and triarylmethane dye on the photocatalytic performance of TiO₂-chitosan coating on textile / I. Grčić, B. Erjavec, D. Vrsaljko, C. Guyon, et al. // *Prog. Org. Coatings.* – 2017. – V. 105. – P. 277–285.

79. Tan, X. Q. Recent progress in magnetron sputtering technology used on fabrics / X. Q. Tan, J. Y. Liu, J. R. Niu, J. Y. Liu, et al. // *Materials (Basel)* . – 2018. – V. 11. – P. 1953.
80. Zeghioud, H. Photocatalytic performance of $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ deposited by HiPIMS on polyester under visible light LEDs: oxidants, ions effect, and reactive oxygen species investigation // H. Zeghioud, A. A. Assadi, N. Khellaf N, et al. // *Materials (Basel)*. – 2019. – V. 12. – P. 412.
81. Raun, K. V. Modeling of molybdenum transport and pressure drop increase in fixed bed reactors used for selective oxidation of methanol to formaldehyde using iron molybdate catalysts / K. V. Raun, M. Thorhauge, M. Hoj, A. D. Jensen // *Chem. Eng. Sci.* – 2019. – V. 202. – P. 347–356.
82. Dong, J. Carbonized cellulose nanofibers as dielectric heat sources for microwave annealing 3D printed PLA composite / J. Dong, X. Huang, P. Muley, T. Wu, et al. // *Compos. Part. B Eng.* – 2020. – V. 184. – P. 107640.
83. Ma, Q. Morphology and photocatalysis of mesoporous titania thin films annealed in different atmosphere for degradation of methyl orange / Q. Ma, T. P. Qin, S. J. Liu, L. Q. Weng, et al. // *Appl. Phys. A Mater Sci. Process.* – 2011. – V. 104. – P. 365–373.
84. O'Rourke, C. Photodeposition of metals from inks and their application in photocatalysis // C. O'Rourke, N. Wells, A. Mills // *Catal. Today.* – 2018. – V. 335. – P. 91–100.
85. Kim, D. Effect of Substrate Roughness on Adhesion and Structural Properties of Ti-Ni Shape Memory Alloy Thin Film / D. Kim, H. Lee, J. Bae, H. Jeong, et al. // *J. Nanosci. Nanotechno.* – 2018. – V. 18. – P. 6201–6205.
86. Kartikowati, C. W. Preparation of TiO_2 -coated glass and their application for photodecompose organic dye / C. W. Kartikowati, A. L. Sari, A. A. Sari, E. Susanti, et al. // *AIP Conf. Proc.* – 2022. – V. 2493. – 060014.
87. Laouamri, H. Roughness influence on the optical properties and scratch behavior of acrylic coating deposited on sandblasted glass / H. Laouamri, S. Giljean, G. Arnold, M. Kolli, et al. // *Prog. Org. Coat.* – 2016. – V. 101. – P. 400–406.

88. Chitvoranund, N. Effects of Surface Treatment on Adhesion of Silver Film on Glass Substrate Fabricated by Electroless Plating / N. Chitvoranund, S. J iemsirilers and D. P. Kashima // *Adv. Mat. Res.* – 2013. – V. 664. – P. 566–573.
89. Ranjbari, A. Post treatment of composting leachate using ZnO nanoparticles immobilized on moving media / A. Ranjbari, N. Mokhtarani // *Appl. Catal. B Environ.* – 2018. – V. 220. – P. 211–221.
90. Huang, H. F. A plasma sprayed superhydrophobic coating prepared with Al@WO₃ coreshell powder and photocatalytic degradation performance / H. F. Huang, Y. Q. An, X. Hu, et al. // *Surf. Coatings Technol.* – 2019. – V. 369. – P. 105–115.
91. Drelich, J. Superhydrophilic and Superwetting Surfaces: Definition and Mechanisms of Control / J. Drelich, E. Chibowski // *Langmuir.* – 2010. – V. 26. – P. 18621–18623.
92. Fujishima, A. Titanium dioxide photocatalysis / A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* – 2000. – V. 1. – P. 1–21.
93. Liu, K. Bio-Inspired Titanium Dioxide Materials with Special Wettability and Their Applications / K. Liu, M. Cao, A. Fujishima, L. Jiang // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – P. 10044–10094.
94. Liu, K. Bio-Inspired Self-Cleaning Surfaces / K. Liu, L. Jiang // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2012. – V. 42. – P. 231–263.
95. Wang, R. Light-induced amphiphilic surfaces / R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, et al. // *Nature.* – 1997. – V. 388. – P. 431–432.
96. Cassar, L. Photocatalysis of Cementitious Materials: Clean Buildings and Clean Air / L. Cassar // *Mrs Bull.* – 2004. – V. 29. – P. 328–331.
97. Bai, C. Ascent of Nanoscience in China / C. Bai // *Science.* – 2005. – V. 309. – P. 61–63.
98. Calia, A. Limestones coated with photocatalytic TiO₂ to enhance building surface with self-cleaning and depolluting abilities / A. Calia, M. Lettieri, M. Masieri, S. Pal, et al. // *Clean. Prod.* – 2017. – V. 165. – P. 1036–1047.

99. Faraldos, M. / Photocatalytic hydrophobic concrete coatings to combat air pollution / M. Faraldos, R. Kropp, M. A. Anderson, K. Sobolev // *Catal. Today.* – 2016. – V. 259. – P. 228–236.
100. Xu, M. Multiscale investigation of tensile properties of a TiO₂-doped Engineered Cementitious Composite / M. Xu, Y. Bao, K. Wu, H. Shi, et al. // *Constr. Build. Mater.* – 2019. – V. 209. – P. 485–491.
101. Truffier-Boutry, D. Characterization of photocatalytic paints: A relationship between the photocatalytic properties—Release of nanoparticles and volatile organic compounds / D. Truffier-Boutry, B. Fiorentino, V. Bartolomei, R. Soulas, et al. // *Environ. Sci. Nano.* – 2017. – V. 4. – P. 1998–2009.
102. Anantha-Iyengar, G. Functionalized conjugated polymers for sensing and molecular imprinting applications / G. Anantha-Iyengar, K. Shanmugasundaram, M. Nallal, K.-P. Lee, et al. // *Prog. Polym. Sci.* – 2019. – V. 88. – P. 1–129.
103. Bonnefond, A. Stable Photocatalytic Paints Prepared from Hybrid Core-Shell Fluorinated/Acrylic/TiO₂ Waterborne Dispersions / A. Bonnefond, E. González, J. M. Asua, J. R. Leiza, et al. // *Crystals.* – 2016. – V. 6. – P. 136.
104. Shiraishi, F. A better UV light and TiO₂-PET sheet arrangement for enhancing photocatalytic decomposition of volatile organic compounds / F. Shiraishi, D. Maruoka, Y. Tanoue // *Sep. Purif. Technol.* – 2017. – V. 175. – P. 185–193.
105. Rozman, N. Hydrothermal Synthesis of Rare-Earth Modified Titania: Influence on Phase Composition, Optical Properties, and Photocatalytic Activity / N. Rozman, D. M. Tobaldi, U. Cvelbar, H. Puliyalil, et al. // *Materials.* – 2019. – V. 12. – P. 713.
106. Mull, B. Photocatalytic Degradation of Toluene, Butyl Acetate and Limonene under UV and Visible Light with Titanium Dioxide-Graphene Oxide as Photocatalyst / B. Mull, L. Möhlmann, O. Wilke // *Environments.* – 2017. – V. 4. – P. 9.

107. Shayegan, Z. Photocatalytic oxidation of volatile organic compounds for indoor environment applications: Three different scaled setups / Z. Shayegan, F. Haghghat, C.-S. Lee // *Chem. Eng. J.* – 2019. – V. 357. – P. 533–546.
108. Tian, M.-J. Synergetic effect of titanium dioxide ultralong nanofibers and activated carbon fibers on adsorption and photodegradation of toluene / M.-J. Tian, F. Liao, Q.-F. Ke, Y.-J. Guo, et al. // *Chem. Eng. J.* – 2017. – V. 328. – P. 962–976.
109. Cheng, Z. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of porous La–N–co-doped TiO₂ nanotubes for gaseous chlorobenzene oxidation / Z. Cheng, Z. Gu, J. Chen, J. Yu, et al. // *J. Environ. Sci.* – 2016. – V. 46. – P. 203–213.
110. Enea, D. Effects of weathering on the performance of self-cleaning photocatalytic paints / D. Enea, M. Bellardita, P. Scalisi, G. Alaimo, et al. // *Cem. Concr. Compos.* – 2019. – V. 96. – P. 77–86.
111. Blommaerts, N. Gas phase photocatalytic spiral reactor for fast and efficient pollutant degradation / N. Blommaerts, R. Asapu, N. Claes, S. Bals, et al. // *Chem. Eng. J.* – 2017. – V. 316. – P. 850–856.
112. Toro, C. Photoactive roadways: Determination of CO, NO and VOC uptake coefficients and photolabile side product yields on TiO₂ treated asphalt and concrete / C. Toro, B. T. Jobson, L. Haselbach, S. Shen, et al. // *Atmos. Environ.* – 2016. – V. 139. – P. 37–45.
113. Yu, Z. Facile modification of TiO₂ nanoparticles with H₂O₂ + NH₄F for enhanced visible light photodegradation of rhodamine B and methylene blue / Z. Yu, L. Zhang, S. Watanabe // *Mater. Today Commun.* – 2022. – V. 33. – №104213.
114. Zhang, L. Oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate by Pd/ MO–MnFe₂O₄ magnetic catalyst / L. Zhang, Y. He, X. Yang, H. Yuan, et al. // *Chem. Eng. J.* – 2015. – V. 278. – P. 129–133.
115. Rezaei-Vahidian, H. Degradation of nitro-aromatic explosives using recyclable magnetic photocatalyst: catalyst synthesis and process optimization / H.

- Rezaei-Vahidian, A. R. Zarei, A. R. Soleymani // *J. Hazard Mater.* – 2017. – V. 325. – P. 310–318.
116. Pal, B. Preparation of iron oxide thin film by metal organic deposition from Fe(III)-acetylacetonate: a study of photocatalytic properties / B. Pal, M. Sharon // *Thin Solid Films.* – 2000. – V. 379. – P. 83–88.
117. Zhong, J. Nearly monodisperse hollow Fe₂O₃ nanoovals: Synthesis, magnetic property and applications in photocatalysis and gas sensors / J. Zhong, C. Cao // *Sens. Actuators B: Chem.* – 2010. – V. 145. – P. 651–656
118. Сергеев, Г. Б. Размерные эффекты в нанохимии / Г. Б. Сергеев // *Рос. хим. ж.* – 2002. – Т. XLVI. – №5. – С. 22–29.
119. Meng, W. Influence of lanthanum-doping on photocatalytic properties of BiFeO₃ for phenol degradation / W. Meng, R. Hu, J. Yang, Y. Du, et al. // *Chin. J. Catal.* – 2016. – V. 37. – P. 1283–1292.
120. Hergt, R. Effects of size distribution on hysteresis losses of magnetic nanoparticles for hyperthermia / R. Hergt, S. Dutz, M. Röder // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – V. 20. – P. 385214.
121. Sharma, R. Photodegradation of textile dye using magnetically recyclable heterogeneous spinel ferrites / R. Sharma, S. Singhal // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2015. – V. 90. – P. 955–962.
122. Tan, G. Q. Controllable microwave hydrothermal synthesis of bismuth ferrites and photocatalytic characterization / G. Q. Tan, Y. Q. Zheng, H. Y. Miao, A. Xia, et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 95. – P. 280–289.
123. Bharathkumar, S. Versatility of electrospinning in the fabrication of fibrous mat and mesh nanostructures of bismuth ferrite (BiFeO₃) and their magnetic and photocatalytic activities / S. Bharathkumar, M. Sakar, S. Balakumar // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 17745–17754.
124. Kim, S. H. Enhancement of saturation magnetization in epitaxial (111) BiFeO₃ films by magnetic annealing / S. H. Kim, J. W. Jeong, J. W. Lee, S. C. Shin // *Thin Solid Films.* – 2009. – V. 517. – P. 2749–2752.

125. Zhang, W. Magnetic composite photocatalyst $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4$: synthesis, characterization, and visible-light photocatalytic activity / W. Zhang, M. Wang, W. Zhao, B. Wang // *Dalton. Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 15464–15474.
126. Sun, S. Enhanced photocatalytic activity of sponge-like ZnFe_2O_4 synthesized by solution combustion method / S. Sun, X. Yang, Y. Zhang, F. Zhang, et al. // *Prog. Nat. Sci.: Mater Int.* – 2012. – V. 22. – P. 639–643.
127. Mehrizadeh, H. Synthesis of ZnFe_2O_4 nanoparticles for photocatalytic removal of toluene from gas phase in the annular reactor / H. Mehrizadeh, A. Niaei, H. H. Tseng, D. Salari, et al. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2017. – V. 332. – P. 188–195.
128. Ibhaddon, A. O. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications / A. O. Ibhaddon, P. Fitzpatrick // *Catalysts.* – 2013. – V. 3. – P. 189–218.
129. Song, H. Preparation of ZnFe_2O_4 nanostructures and highly efficient visible-lightdriven hydrogen generation with the assistance of nanoheterostructures / H. Song, L. Zhu, Y. Li, Z. Lou, et al. // *J. Mater Chem. A.* – 2015. – V. 3. – P. 8353–8360.
130. Liu, H. Enhanced photocatalytic capability of zinc ferrite nanotube arrays decorated with gold nanoparticles for visible lightdriven photodegradation of rhodamine B / H. Liu, H. Hao, J. Xing, J. Dong, et al. // *J. Mater Sci.* – 2016. – V. 51. – P. 5872–5879.
131. Xiong, P. Multi-walled carbon nanotubes supported nickel ferrite: a magnetically recyclable photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of phenols / P. Xiong, Y. Fu, L. Wang, X. Wang // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 195. – P. 149–157.
132. Anandan, S. An overview of semiconductor photocatalysis: modification of TiO_2 nanomaterials / S. Anandan, Y. Ikuma, K. Niwa // *Solid State Phenom.* – 2010. – V. 162. – P. 239–260.
133. Wang, P. Plasmonic photocatalysts: harvesting visible light with noble metal nanoparticles / P. Wang, B. Huang, Y. Dai, M. H. Whangbo // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 9813–9825.

134. Li, X. Z. Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment / X. Z. Li, F. B. Li // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – V. 35. – P. 2381–2387.
135. Jabbari, V. Band gap and Schottky barrier engineered photocatalyst with promising solar light activity for water remediation / V. Jabbari, M. Hamadanian, M. Shamshiri, D. Villagrán // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 15678–15685.
136. De Souza, M. L. Localized surface plasmon resonance enhanced photocatalysis: an experimental and theoretical mechanistic investigation / M. L. de Souza, D. P. dos Santos, P. Corio // *RSC Adv.* – 2018. – V. 8. – P. 28753–28762.
137. Harish, K. N. Optical and photocatalytic properties of solar light active Nd-substituted Ni ferrite catalysts: for environmental protection / K. N. Harish, H. S. Bhojya Naik, P. N. Prashanth Kumar, R. Viswanath // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2013. – V. 1. – P. 1143–1153.
138. Song, X. M. Photocatalytic degradation of selected dyes by titania thin films with various nanostructures / X. M. Song, J. M. Wu, M. Yan // *Thin Solid Films.* – 2009. – V. 517. – P. 4341–4347.
139. Li, C. J. A novel magnetically separable TiO₂/CoFe₂O₄ nanofiber with high photocatalytic activity under UV–vis light / C. J. Li, J. N. Wang, B. Wang, J. R. Gong, et al. // *Mater. Res. Bull.* – 2012. – V. 47. – P. 333–337.
140. Fujishima, A. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches / A. Fujishima, X. Zhang // *Comptes. Rendus. Chim.* – 2006. – V. 9. – P. 750–760.
141. Haw, C. The design of new magnetic-photocatalyst nanocomposites (CoFe₂O₄–TiO₂) as smart nanomaterials for recyclable-photocatalysis applications / C. Haw, W. Chiu, S. A. Rahman, et al. // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40. – P. 1124–1136.

142. Li, Y. Preparation and properties of a nano $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite superparamagnetic photocatalyst / Y. Li, M. Zhang, M. Guo, X. Wang // *Rare Met.* – 2009. – V. 28. – P. 423–427.
143. Hernández, S. Comparison of photocatalytic and transport properties of TiO_2 and ZnO nanostructures for solar-driven water splitting / S. Hernández, D. Hidalgo, A. Sacco, et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 7775–7786.
144. Goodarzi, M. $\text{CaFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ magnetic nanostructures: photo-degradation of toxic azo-dyes under UV irradiation / M. Goodarzi, S. Joukar, D. Ghanbari, K. Hedayati // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2017. – V. 28. – P. 12823–12838.
145. Sin, J.C. Facile fabrication of hierarchical porous $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites with enhanced magnetic, photocatalytic and antibacterial properties / J. C. Sin, S. Q. Tan, J. A. Quek, S. M. Lam, et al. // *Mater. Lett.* – 2018. – V. 228. – P. 207–211.
146. Nguyen, V. C. Preparation of magnetic composite based on zinc oxide nanoparticles and chitosan as a photocatalyst for removal of reactive blue 198 / V. C. Nguyen, N. L. Nguyen, Q. H. Pho // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* – 2015. – V. 6. – P. 35001.
147. Da, R. A. Ureaassisted fabrication of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{Au}$ composites for the catalytic photodegradation of Rhodamine-B / R. A. Da, M. J. Jacinto, V. C. Silva, D. C. Cabana // *J. Sol–Gel Sci. Technol.* – 2018. – V. 86. – P. 94–103.
148. Jacinto, M. J. Biosynthesis of Ag nanoparticles and their immobilization on multifunctional ZnO materials—a step closer to environmental feasibility / M. J. Jacinto, L. G. Vasconcelos, P. T. Sousa, E. L. Dall’Oglio, et al. // *J. Sol–Gel Sci. Technol.* – 2019. – V. 99. – P. 21–32.
149. Nolan, N. T. Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol–gel TiO_2 / N. T. Nolan, D. W. Synnott, M. K. Seery, S. J. Hinder, et al. // *J. Hazard Mater.* – 2012. – V. 211. – P. 88–94.

150. Ansari, S. A. Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis / S. A. Ansari, M. M. Khan, M. O. Ansari, M. H. Cho // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40. – P. 3000–3009.
151. Klein L. Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications / L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu // Springer, Cham, Switzerland. – 2018. – 3789 p.
152. Song, J. High performance of Ndoped TiO₂-magnetic activated carbon composites under visible light illumination: synthesis and application in three-dimensional photoelectrochemical process / J. Song, X. Wang, J. Huang, et al. // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 222. – P. 1–11.
153. Pelaez, M. Microcystin-LR removal from aqueous solutions using a magnetically separable N-doped TiO₂ nanocomposite under visible light irradiation / M. Pelaez, B. Baruwati, R. S. Varma, R. Luque, et al. // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 10118–10120.
154. He, Z. A magnetic TiO₂ photocatalyst doped with iodine for organic pollutant degradation / Z. He, T. Hong, J. Chen, S. Song // *Sep. Purif. Technol.* – 2012. – V. 96. – P. 50–57.
155. Wei, F. Magnetic recoverable FN Co-doped ZnFe₂O₄/C/TiO₂ nanocomposites with UV-Vis light photocatalytic activity / F. Wei, T. Liu, F. Zhou, W. Ran, et al. // *Environ. Eng. Sci.* – 2018. – V. 35. – P. 37–45.
156. Chen, H. Preparation of magnetically supported chromium and sulfur co-doped TiO₂ and use for photocatalysis under visible light / H. Chen, H. Jin, B. Dong // *Res. Chem. Intermed.* – 2012. – V. 38. – P. 2335–2342.
157. Chalasani, R. Cyclodextrin-functionalized Fe₃O₄@TiO₂: reusable, magnetic nanoparticles for photocatalytic degradation of endocrine-disrupting chemicals in water supplies / R. Chalasani, S. Vasudevan // *ACS Nano.* – 2013. – V. 7. – P. 4093–4104.
158. Luo, W. Persulfate enhanced visible light photocatalytic degradation of organic pollutants by construct magnetic hybrid heterostructure / W. Luo, F. Hu, Y. Hu et al. // *J. Alloy. Compd.* – 2019. – V. 806. – P. 1207–1219.

159. Kumar, S. Synthesis of magnetically separable and recyclable g-C₃N₄-Fe₃O₄ hybrid nanocomposites with enhanced photocatalytic performance under visible-light irradiation / S. Kumar, B. Kumar, A. Baruah, V. Shanker // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – V. 117. – P. 26135–26143.
160. Inbaraj, D. J. Synthesis of CoFe₂O₄ and CoFe₂O₄/g-C₃N₄ nanocomposite via honey mediated sol-gel auto combustion method and hydrothermal method with enhanced photocatalytic and efficient Pb⁺² adsorption property / D. J. Inbaraj, B. Chandran, C. Mangalaraj // *Mater. Res. Express*. – 2019. – V. 6. – P. 55501.
161. Wu, Z. A ternary magnetic recyclable ZnO/Fe₃O₄/gC₃N₄ composite photocatalyst for efficient photodegradation of monoazo dye / Z. Wu, X. Chen, X. Liu, X. Yang, et al. // *Nanoscale Res. Lett.* – 2019. – V. 14. – P. 147.
162. Gawande, M. B. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis / M. B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, et al. // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – P. 7540–7590.
163. Gambhir, R. P. Multifunctional surface functionalized magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications: A review / R. P. Gambhir, S. Rohiwal, A. P. Tiwari // *Appl. Surf. Sci.* – 2022. – V. 11. – №100303.
164. Wang, X. Current advances in precious metal core-shell catalyst design / X. Wang, B. He, Z. Hu, Z. Zeng, et al. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2014. – V. 15. – P. 43502.
165. Zhang, J. An efficient approach for the synthesis of magnetic separable Fe₃O₄@TiO₂ core-shell nanocomposites and its magnetic and photocatalytic performances / J. Zhang, L. Li, R. Shi, J. Mei, et al. // *Mater. Res. Express*. – 2019. – V. 6. – P. 105014.
166. Wang, J. Synthesis and characterization of Fe₃O₄@ZnO core-shell structured nanoparticles / J. Wang, H. Li, K. Chen // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – V. 114. – P. 30–32.

167. Musat, V. Magnetic Core-Shell Iron Oxides-Based Nanophotocatalysts and Nanoadsorbents for Multifunctional Thin Films / V. Musat, N. Stanica, E. M. Anghel, I. Atkinson et al. // *Membranes*. – 2022. – V. 12. – P. 466-486.
168. Wang, J. Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂@ZnO–Ag core–shell microspheres for the repeated photocatalytic degradation of rhodamine B under UV irradiation / J. Wang, J. Yang, X. Li, et al. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2015. – V. 406. – P. 97–105.
169. Bian, X. Functional hierarchical nanocomposites based on ZnO nanowire and magnetic nanoparticle as highly active recyclable photocatalysts / X. Bian, K. Hong, X. Ge, R. Song, et al. // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – V. 119. – P. 1700–1705.
170. Li, X. Application of pealike yolk–shell structured Fe₃O₄@TiO₂ nanosheets for photocatalytic and photo-Fenton oxidation of bisphenol-A / X. Li, M. Cui, Y. Lee, J. Choi, et al. // *RSC Adv.* – 2019. – V. 9. – P. 22153–22160.
171. Popescu, T. Facile synthesis of low toxicity iron oxide/TiO₂ nanocomposites with hyperthermic and photo-oxidation properties / T. Popescu, C. Oktaviani Matei, D. Culita, D. Cristina Culita et al. // *Sci. Rep.* – 2022. – V. 12. – 6887.
172. Jalal, M. Effects of fly ash and TiO₂ nanoparticles on rheological, mechanical, microstructural and thermal properties of high strength self compacting concrete / M. Jalal, M. Fathi, M. Farzad // *Mech. Mater.* – 2013. – V. 61. – P. 11–27.
173. Sun, R.-D. Decomposition of gas-phase octamethyltrisiloxane on TiO₂ thin film photocatalysts—Catalytic activity, deactivation, and regeneration / R.-D. Sun, A. Nakajima, T. Watanabe, K. J. Hashimoto // *Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2003. – V. 154. – P. 203–209.
174. Cao, L. Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO₂ Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration / L. Cao, Z. Gao, S. L. Suib, T. N. Obee, et al. // *J. Catal.* – 2000. – V. 196. – P. 253–261.

175. Piera, E. TiO₂ deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol / E. Piera, J. A. Ayllón, X. Doménech, J. Peral // *Catal. Today*. – 2002. – V. 76. – P. 259–270.
176. Van Driel, B. A. Determination of early warning signs for photocatalytic degradation of titanium white oil paints by means of surface analysis / B. A. Van Driel, T. A. Wezendonk, K. J. van den Berg, P. J. Kooyman, et al. // *J. Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2017. – V. 172. – P. 100–108.
177. Krakowiak, R. TiO₂–Fe₃O₄ Composite Systems—Preparation, Physicochemical Characterization, and an Attempt to Explain the Limitations That Arise in Catalytic Applications / R. Krakowiak, R. Frankowski, K. Mylkie, D. T. Mlynarczyk et al. // *Appl. Sci.* – 2022. – V. 12. – №8826.
178. Bhullar, S. Synthesizing and Optimizing Rutile TiO₂ Nanoparticles for Magnetically Guided Drug Delivery / S. Bhullar, N. Goyal, S. Gupta // *Int. J. Nanomedicine*. – 2022. – V. 17. – P. 3147–3161.
179. Лурье, Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
180. Патент № 2733936/C1, Горшков А.А., Авдин В.В., Морозов Р.С. Способ получения термостабильного микропористого покрытия на основе смешанного оксида титана-кремния // *Изобретения. Полезные модели. Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности (Роспатент)*. – 2020. – Бюл. №28.
181. Morozov, R. Peroxo method for preparation of composite silica–titania spheres / R. Morozov, I. Krivtsov, V. Avdin, Viacheslav, Z. Amghouz, et al. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2016. – V. 435. – P. 8–16.
182. Kuwakara, Y. Effects of organic polymer addition in magnetite synthesis on the crystalline structure // Y. Kuwakara, T. Miyazaki, Y. Shirosaki, M. Kawashita. *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – P. 23359–23363.

183. Бразовская, Е.Ю. дисс. канд. хим. наук Разработка магнитовосприимчивых сорбентов на основе цеолита beta для решения задач медицины и экологии, Санкт-Петербург, 2020. – 137 с.
184. Stöber, W. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range / W. Stöber, A. Fink, E. Bohn // J. Colloid. Interf. Sci. – 1968. – V. 26. – I.1. – P. 62–69.
185. Deng, Y. Superparamagnetic High-Magnetization Microspheres with an Fe₃O₄@SiO₂ Core and Perpendicularly Aligned Mesoporous SiO₂ Shell for Removal of Microcystins / Yo. Deng, D. Qi, C. Deng, Xi. Zhang, D. Zhao // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130 (1). – P. 28–29.
186. Зайцева, М.П. Исследование влияния количества ТЭОС на формирование структуры Fe₃O₄@SiO₂ / М.П. Зайцева, А.Г.К. Мурадова, Е. В. Юртов // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – №13 (194). – С. 8–9.
187. Композитные магнитовосприимчивые фотокатализаторы на основе оксидов Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ / А.А. Горшков, В.В. Авдин, Д.А. Жеребцов, Р.С. Морозов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2023. – Т. 15. – № 1. – С. 138-148.
188. Morozov, R. Microporous composite SiO₂-TiO₂ spheres prepared via the peroxy route: Lead(II) removal in aqueous media / R. Morozov, I. Krivtsov, V. Avdin, Z. Amghouz, et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 2018. – V. 497. – P. 71–81.
189. Larson, I. Direct force measurements between titanium dioxide surfaces / I. Larson, C. J. Drummond, D. Y. C. Chan, F. Grieser // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115 (25). – P. 11885–11890.
190. Ashraf, M. A. Effects of Size and Aggregation/Agglomeration of Nanoparticles on the Interfacial/Interphase Properties and Tensile Strength of Polymer Nanocomposites / M. A. Ashraf, W. Peng, Y. Zare, K. Y. Rhee // Nanoscale Res. Lett. – 2018. – V. 13. – №214.

191. Lu, A.-H. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application, Reviews / A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schuth // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 1222–1244.
192. Lukashova, N.V. Structure and magnetic properties of iron oxide nanopowders / N.V. Lukashova, A.G. Savchenko, Y.D. Yagodkin, A.G. Muradova et al. // *Met. Sci. Heat Treat.* – 2013. – V. 54. – P. 550–554.
193. Babuk, V.A. Nano-sized components as a source of increasing the energy potential of chemical propellants / V.A. Babuk, A.D. Zelikov, I.O. Andryushin // *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propuls.* – 2021. – V. 20. – P. 1–11.
194. Chastellain, M. Particle size investigations of a multistep synthesis of PVA coated superparamagnetic nanoparticles / M. Chastellain, A. Petri, H. Hofmann // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V. 278. – P. 353–360.
195. Liu, T.-Yu, Magnetic-sensitive behavior of intelligent ferrogels for controlled release of drug / T.Y. Liu, S.-H. Hu, T.-Y. Liu, D.M. Liu et al. // *Langmuir.* – 2006. – V. 22. – P. 5974–5978.
196. Lee, L.T. Adsorption of polyacrylamide on oxide minerals / L.T. Lee, P. Somasundaran // *Langmuir.* – 1989. – V. 5. – P. 854–508.
197. Ilkaeva, M. Comparative study of structural features and thermal behavior of mixed silica-titania xerogels prepared via the peroxy method and the conventional co-precipitation technique / M. Ilkaeva, I. Krivtsov, V. Avdin, S. Khainakov et al. // *Colloid. Surface A.* – 2014. – V. 456. – P. 120–128.
198. Darwish, M.S.A. Synthesis of magnetite nanoparticles coated with polyvinyl alcohol for hyperthermia application / M.S.A. Darwish, L.M. Al-Harbi, A. Bakry // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2022. – V. 147. – P. 11921–11930.
199. Горшков А.А. Физико-химические характеристики нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, синтезированных гидротермальным пероксидным методом / А.А. Горшков, В.В. Авдин, Д.А. Учаев, Р.С. Морозов, А. Звонарев, Н.А. Плеханова // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия.* – 2023 (в печати).

200. Kellner, R. Analytical Chemistry / R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, H. M. Widmer. – John Wiley & Sons Australia, Limited, 2004. – 1000 p.
201. Galbavy, E.S. 2-nitrobenzaldehyde as a chemical actinometer for solution and ice photochemistry / E.S Galbavy, K. Ram, C. Anastasio // J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry. – 2010. – V. 209, P. 186–192.
202. Compeán, M. Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis / M. Compeán, F. Ruiz, J.R. Martinez, A. Herrera-Gomez // Mater. Lett. – 2008. – V. 62(27). – P. 4248–4250.
203. Praveen, P. Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium dioxide nanoparticles synthesized via sol-gel route / P. Praveen, G. Viruthagiri, S. Mugundan, N. Shanmugam // Spectrochim. Acta, Part A. – 2013. – V. 117. – P. 622–629.
204. Зелепукин, И.В. Синтез и характеристика гибридных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ для биомедицинских применений / И.В. Зелепукин, В.О. Шипунова, А.Б. Миркасымов, П.И. Никитин // Acta Naturae. – 2017. – Т. 9. – № 4 (35). – С. 60–68.
205. Ene, V.L. Single Step Synthesis of Glutamic/tartaric Acid-stabilised Fe_3O_4 Nanoparticles for Targeted Delivery Systems / V. L. Ene, I. A. Neacsu, O. Oprea, V.-A. Surdu // Rev. Chim. – 2020. – V. 71. – P. 230–238.
206. Kalska-Szostko, B. Thermal treatment of magnetite nanoparticles / B. Kalska-Szostko, U. Wykowska, D. Satula and P. Nordblad // Beilstein J. Nanotechnol. – 2015. – V. 6. – P. 1385–1396.
207. Ponomar, V.P. Experimental study on oxidation of synthetic and natural magnetites monitored by magnetic measurements / V.P. Ponomar, M.M. Bagmut, E.A. Kalinichenko, A.B. Brik // J. Alloys Compd. – 2020. – V. 848. – №156374.
208. Özdemir, Ö. High temperature stability of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) / Ö. Özdemir and S.K. Banerjee // Geophys. Res. Lett. – 1984. – V. 11. – P. 161–164.
209. Мелихов, И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества / И.В. Мелихов. – 5-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2021. – 312 с.

210. Печенюк С.И. Сорбция ионов на поверхности оксигидроксидов металлов: монография / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина; отв. ред. д-р хим. наук, доцент. В.В. Авдин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2021. – 246 с.
211. Mendili, Y.E. Improvement of Thermal Stability of Maghemite Nanoparticles Coated with Oleic Acid and Oleylamine Molecules: Investigations under Laser Irradiation / Y.E. Mendili, F. Grasset, N. Randrianantoandro, N. Nerambourg, et al. // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – V. 119. – P. 10662–10668.
212. Larson, I. Direct force measurements between titanium dioxide surfaces / I. Larson, C. J. Drummond, D. Y. C. Chan, F. Grieser // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115 (25). – P. 11885–11890.
213. Ashraf, M.A. Effects of Size and Aggregation/Agglomeration of Nanoparticles on the Interfacial/Interphase Properties and Tensile Strength of Polymer Nanocomposites / M.A. Ashraf, W. Peng, Y. Zare, K.Y. Rhee // *Nanoscale Res Lett*. – 2018. – V. 13. – №214.
214. Carrillo, J.M. Adhesion of nanoparticles / J.M. Carrillo, E. Raphael, A.V. Dobrynin // *Langmuir*. – 2010. – V. 26(15) – P. 12973–12979.
215. Yan, H. Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO₂ / H. Yan, X. Wang, M. Yao, X. Yao // *Prog. Nat. Sci.: Mater.* – 2013. – V. 23. – P. 402–407.
216. Makuła, P. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra / P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2018. – V. 9(23) . – P. 6814–6817.
217. Fonseca-Cervantes, O.R. Effects in Band Gap for Photocatalysis in TiO₂ Support by Adding Gold and Ruthenium / O.R. Fonseca-Cervantes, A. Pérez-Larios, V.H. Romero Arellano, B.Sulbaran-Rangel, et al. // *Processes*. – 2020. – V. 8. – №1032.
218. Kibombo, H.S. Versatility of heterogeneous photocatalysis: synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO₂ based mixed

- oxides / H.S. Kibombo, R. Peng, S. Rasalingam, R.T. Koodali // *Catal. Sci. Technol.* – 2012. – V. 2. – P. 1737–1766.
219. Piccinin, S. The band structure and optical absorption of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): a first-principles GW-BSE study / S. Piccinin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – V.21. – P. 2957–2967.
220. Thommes, M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, et al. // *Pure Appl. Chem.* – 2015. – V. 89. – P. 1051–1069.
221. Krivtsov, I.V. Synthesis of silica–titania composite oxide via “green” aqueous peroxo-route / I.V. Krivtsov, M.V. Ilkaeva, V.D. Samokhina, V.V. Avdin, et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2013. – V. 67. – P. 665–669.
222. Krivtsov, I. A Hydrothermal Peroxo Method for Preparation of Highly Crystalline Silica-Titania Photocatalysts / I. Krivtsov, M. Ilkaeva, V. Avdin, S. Khainakov, et al. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – V. 444. – P. 87–96.
223. Nguyen, C.H. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO_2 photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways / C.H. Nguyen, C.-C. Fu, R.-S. Juang // *J. Clean. Prod.* – 2018. – V. 220. – P. 413–427.
224. Makeswari, M. Photo catalytic degradation of methylene blue and methyl orange from aqueous solution using solar light onto chitosan bi-metal oxide composite / M. Makeswari, P. Saraswathi // *SN Appl. Sci.* – 2020. – V. 2. – №336.
225. Khalifa, Z.S. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange and Methylene Blue Dyes by Engineering the Surface Nano-Textures of TiO_2 Thin Films Deposited at Different Temperatures via MOCVD / Z.S. Khalifa, M. Shaban, I.A. Ahmed // *Molecules.* – 2023. – V. 28. – №1160.