

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

А.А. Бузаев, В.А. Ткачук, Д.Н. Старицына, С.В. Гандыбина, Л.П. Борило

Александр Александрович Бузаев (ORCID 0000-0003-3641-294X), Валерия Андреевна Ткачук (ORCID 0000-0002-7784-4370)*, Дарья Николаевна Старицына (ORCID 0009-0007-2140-4513), Софья Владимировна Гандыбина (ORCID 0009-0004-7867-1952), Людмила Павловна Борило (ORCID 0000-0002-8639-0198)

Кафедра неорганической химии, Химический факультет, Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: buzaev92@icloud.com, tk_valeria@bk.ru*, daria.staricina@mail.ru, so-fagand@gmail.com, borilo@mail.ru

В данной работе представлен метод получения слоистых структур $\text{Ag-SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$, имеющих сферическую форму и диаметр частиц в диапазоне 200-600 мкм. Эти структуры также обладают мезопорами размером от 2 до 25 нм, что значительно увеличивает их активную поверхность и, как следствие, каталитическую активность. Синтез осуществляется с использованием сочетания золь-гель и темплатного методов, что позволяет добиться высокой однородности и контролируемости получаемых материалов. Методом термического анализа был подобран температурный режим отжига образцов, при котором сохраняется сферическая форма частиц: при скорости нагрева 10 °C/мин при 220 °C - 30 мин, 360 °C - 30 мин, 500 °C - 30 мин. Для комплексного анализа характеристик созданных материалов использовались различные методы, включая рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализ, рентгеноструктурный микроанализ и сканирующую электронную спектроскопию. Эти методы позволяют подробнее изучить структуру и физико-химические свойства катализаторов. Фазовый состав полученных образцов представлен диоксидом титана в анатазной модификации и частицами серебра. Оценка фотокаталитических свойств проводилась на основе разложения метилового оранжевого в модельной реакции окисления под воздействием светового излучения. Полная деструкция метилового оранжевого на поверхности полученных образцов $\text{Ag-SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ достигается в течение 2 ч. Полученные результаты показали, что сферические слоистые структуры $\text{Ag-SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ демонстрируют высокую эффективность в процессах фотоокисления, что открывает новые перспективы для их применения в области экологии, очистки сточных вод и различных промышленных процессов.

Ключевые слова: диоксид титана, золь-гель метод, темплатный метод, фотокатализатор

METHOD FOR PRODUCING LAYERED PHOTOCATALYST BASED ON COMPOSITIONS OF MODIFIED TITANIUM DIOXIDE

A.A. Buzaev, V.A. Tkachuk, D.N. Staritsyna, S.V. Gandybina, L.P. Borilo

Aleksandr A. Buzaev (ORCID 0000-0003-3641-294X), Valeria A. Tkachuk (ORCID 0000-0002-7784-4370)*, Daria N. Staritsyna (ORCID 0009-0007-2140-4513), Sofya V. Gandybina (ORCID 0009-0004-7867-1952), Lyudmila P. Borilo (ORCID 0000-0002-8639-0198)

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, Lenin ave., 36, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: tk_valeria@bk.ru*

In this work, we present a method for the preparation of $\text{Ag-SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ layered structures having spherical shape and particle diameter in the range of 200-600 μm . These structures also possess mesopores ranging in size from 2 to 25 nm, which significantly increases their

active surface area and, consequently, catalytic activity. Synthesis is carried out using a combination of sol-gel and templat methods, which allows to achieve high homogeneity and controllability of the obtained materials. By the method of thermal analysis the temperature regime of annealing of samples was selected, at which the spherical shape of particles is preserved: at heating rate of 10 °C/min at 220 °C - 30 min, 360 °C - 30 min, 500 °C - 30 min. Various methods, including X-ray diffraction analysis, micro-X-ray spectral analysis, X-ray structural microanalysis, and scanning electron spectroscopy, were used for a comprehensive analysis of the characteristics of the created materials. The phase composition of the obtained samples is represented by titanium dioxide in anatase modification and silver particles. These methods allow a detailed study of the structure and physicochemical properties of the catalysts. The photocatalytic properties were evaluated based on the decomposition of methyl orange in a model oxidation reaction under the influence of light radiation. Complete degradation of methyl orange on the surface of the obtained Ag-SiO₂-TiO₂/TiO₂-Ag samples is achieved within 2 h. The obtained results showed that spherical layered Ag-SiO₂-TiO₂/TiO₂-Ag structures demonstrate high efficiency in photooxidation processes, which opens new perspectives for their application in the field of ecology, wastewater treatment and various industrial processes.

Keywords: titanium dioxide, sol-gel method, templat method, photocatalyst

Для цитирования:

Бузаев А.А., Ткачук В.А., Старицына Д.Н., Гандыбина С.В., Борило Л.П. Способ получения слоистых фотокатализаторов на основе композиций модифицированного диоксида титана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 4. С. 49–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20256804.7143.

For citation:

Buzaev A.A., Tkachuk V.A., Staritsyna D.N., Gandybina S.V., Borilo L.P. Method for producing layered photocatalyst based on compositions of modified titanium dioxide. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 4. P. 49–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20256804.7143.

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире с высоким уровнем технологического прогресса человек постоянно сталкивается с проблемой загрязненности окружающей среды, обусловленной, главным образом, опасными выбросами промышленности, энергетики и транспорта [1-3]. Поэтому в настоящее время актуальным является развитие природоохранных технологий, направленных на защиту окружающей среды. Для очистки жидкостей преимущественно используют подходы, основанные на явлениях адсорбции и фотокатализа [4]. В первом случае происходит аккумулялирование загрязнителя на поверхности адсорбента зачастую без изменения его химической структуры [5]. Поэтому со временем эффективность адсорбционной очистки снижается, требуется регенерация адсорбента, и остается проблема дальнейшей утилизации накопленных в результате очистки загрязнителей [6]. В связи с этим фотокаталитические технологии, основанные на применении в качестве фотокатализатора – TiO₂, являются перспективным методом очистки, так как в большинстве случаев обеспечивают полную деградацию органических загрязнителей до CO₂, воды и минеральных кислот [7-9].

Материалы на основе диоксида титана имеют большую практическую значимость благодаря стабильности его физико-химических свойств [10, 11]. Однако, за счет особенностей зонной структуры TiO₂, этот материал проявляет свои фотокаталитические свойства только при воздействии излучения УФ диапазона, что позволяет использовать лишь около 4% интенсивности излучения солнечного света [12, 13]. По этой причине разработка материалов на основе диоксида титана с более эффективным использованием видимого диапазона излучения является актуальной задачей.

Существует несколько способов увеличения фотокаталитической активности диоксида титана, один из которых направленный синтез наноразмерных структур TiO₂ заданного фазового состава и морфологии, а также создание композиционных материалов с наночастицами металлов и полупроводников [14, 15]. При этом, с одной стороны, повышается время жизни неравновесных носителей заряда в полупроводнике, в том числе за счет перераспределения фотогенерированных носителей заряда между контактирующими частицами, а с другой – граница спектра поглощения композита сдвигается в видимую область [16]. Поглощение видимого света при этом происходит

либо наночастицей модифицирующего полупроводника, либо наночастицей металла за счет поверхностного плазмонного резонанса [17]. При этом необходимо отметить, что морфология наноконструктов может оказывать существенное влияние на их свойства.

Для модификации TiO_2 наночастицами металлов целесообразно использовать Ag по причине устойчивости этого металла к окислению на воздухе в нанокристаллическом состоянии [18, 19]. Однако атомы серебра не могут встраиваться в кристаллическую решетку TiO_2 , поскольку радиус атома Ag, равный 0,126 нм, значительно больше радиуса атома Ti (0,067 нм). Данная проблема решается за счет использования связующего агента для создания контакта между частицами металла и оксида [20]. При контакте частиц Ag и TiO_2 , благодаря эффекту поверхностного плазмонного резонанса, появляется возможность переноса неравновесных электронов с Ag на TiO_2 , а фотогенерированных дырок – в обратном направлении [21–23]. Такой механизм возможен при модификации серебром хорошо изученной системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, где SiO_2 в аморфном состоянии используется в роли связующего агента.

Мировая практика использования фотокатализаторов показывает, что увеличение их дисперсности сопровождается ростом фотокаталитической активности из-за влияния квантово-размерного эффекта [24]. Поэтому большинство используемых на сегодняшний день методов синтеза нацелены на получение титансодержащих фотокатализаторов только в высокодисперсной порошковой форме. Однако применение порошковых материалов в фотокаталитических процессах, проводимых в жидких фазах, вызывает серьезные трудности, связанные с извлечением отработанного фотокатализатора фильтрацией [25]. Данная проблема неизбежно приводит к загрязнению целевых продуктов частицами фотокатализатора и, как следствие, увеличению материальных затрат при эксплуатации порошковых фотокатализаторов в промышленных жидкофазных процессах. Это ограничивает возможности реального применения перспективных фотокаталитических систем [26]. Получение более крупных форм каталитических материалов из наноразмерных частиц посредством создания слоистых структур может нивелировать влияние квантово-размерного эффекта и возникающие эксплуатационные трудности при сохранении высокой эффективности в целевых реакциях. Важным для функционального применения слоистых

материалов является однородность компонентного состава и физико-химических свойств формируемых слоев.

Таким образом, актуальным и интересным как с теоретической, так и с практической точки зрения является исследование, направленное на разработку способов получения материалов на основе модификаций наноразмерного диоксида титана с повышенной фотокаталитической активностью для практического использования в жидкофазных окислительных процессах.

В настоящей исследовательской работе для получения сферических слоистых структур $\text{Ag-SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ авторами предложен подход, совмещающий золь-гель и темплатный методы синтеза с применением термической обработки, который предполагает следующие этапы:

- подготовка темплата сферической формы, приготовление стабильного Ti-Si-Ag-содержащего пленкообразующего раствора и нанесение на подготовленный темплат;
- термическая обработка.

Этап подготовки темплата позволяет получить частицу сферической формы со средним размером от 800 мкм до 1000 мкм, из которой на этапе термической обработки формируется внутренний слой $\text{TiO}_2\text{-Ag}$. Приготовление Ti-Si-Ag-содержащего пленкообразующего раствора и нанесение на подготовленный темплат необходимо для получения внешнего слоя $\text{Ag-SiO}_2\text{-TiO}_2$ при создании слоистой структуры $\text{Ag-SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$. Применение термической обработки обеспечивает деструкцию органической матрицы темплата и формирование фотокаталитически активных фаз слоистой структуры $\text{Ag-SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$.

Определение такого подхода к разработке способа получения фотокаталитических материалов на основе диоксида титана ставит перед авторами целью исследования – синтез сферических слоистых структур $\text{Ag-SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ и исследование влияния температурного воздействия на фазообразование и линейные параметры слоистой сферической структуры. В работе уделено внимание изучению морфологических Ti-Si-Ag-содержащих пленкообразующих растворов, физико-химических свойств исходных систем и полученных материалов, а также оценке их фотокаталитической активности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Подготовка темплата. В качестве темплата сферической формы были использованы

ионнообменные смолы (иониты) с дивинилбензольной матрицей различной структуры и функциональными группами: макропористый карбоксильный ионит, гелевый сульфокатионит и макропористый сульфоанионит.

Подготовку темплата проводили методом ионного обмена. В поры сферических гранул ионитов с маркировками ГС (гелевый стирол-дивинилбензольный ионит с функциональной сульфогруппой), МК (макропористый акрил-дивинилбензольный ионит с функциональной карбоксильной группой), МС (макропористый стирол-дивинилбензольный ионит с функциональной сульфогруппой) из растворов $Ti(SO_4)_2$ и $AgNO_3$ вводили частицы Ti^{4+} и Ag^+ для последующего получения TiO_2 -Ag путем термообработки подготовленного темплата. Данный этап осуществляли по схеме: ионно-обменные смолы ГС, МК, МС при 20 °С погружали в сернокислый раствор сульфата титана (45 % масс.) на 28 ч, далее проводили сушку в течение 2 ч при 80 °С, затем погружали в водный раствор нитрата серебра (40 % масс.) на 9 ч и сушили в течение 2 ч при 80 °С. В результате проведенных операций получили подготовленные темплаты с различным строением органических матриц с маркировками ГС(Ti^{4+} , Ag^+), МК(Ti^{4+} , Ag^+), МС(Ti^{4+} , Ag^+). Так же на этом этапе были получены данные о полной обменной и сорбционной емкости (СЕ) по отношению к Ti^{4+} и Ag^+ для всех используемых ионитов, установлены температуры деструкции их органических матриц и температуры фазообразования TiO_2 -Ag.

Приготовление Ti-Si-Ag-содержащего пленкообразующего раствора и нанесение на подготовленный темплат. Ti-Si-Ag-содержащие пленкообразующие растворы готовили золь-гель методом при 20 °С последовательным смешением компонентов: дистиллированная вода – 0,2 мас.%, азотная кислота 0,06 мас.%, нитрат серебра 0,05 мас.%, тетраэтоксисилан 0,3 мас.%, тетрабутоксититан 0,3 мас.%, бутанол (остальное). Полученный стабильный Ti-Si-Ag-содержащий пленкообразующий раствор наносили методом погружения на подготовленные темплаты. Далее проводили сушку при 60 °С для ускорения процесса испарения растворителя (бутанола) и стимуляции процесса гелеобразования, в результате которого на поверхности подготовленного темплата образуется пленка.

Термическая обработка. Следующим этапом осуществляли стадийную термообработку для удаления органической матрицы темплата, форми-

рования внешнего слоя $Ag-SiO_2-TiO_2$ из пленкообразующего раствора и внутреннего слоя TiO_2 -Ag из подготовленных темплатов ГС(Ti^{4+} , Ag^+), МК(Ti^{4+} , Ag^+), МС(Ti^{4+} , Ag^+). Термическую обработку проводили при скорости нагрева 10 °С/мин в три стадии: при 220 °С – 30 мин, 360 °С – 30 мин, 500 °С – 30 мин. Структурные параметры, морфологические и функциональные свойства синтезированных материалов изучали с применением современных физико-химических методов анализа.

Физико-химические методы анализа.

Изучение полной обменной и сорбционной емкости ионно-обменных смол МК, МС, ГС выполняли с использованием сорбционных методов. Содержание Ag^+ определяли комплексонометрическим титрованием по методу Фольгарда [27], содержание Ti^{4+} спектрофотометрическим методом с пероксидом водорода (3%) на приборе марки «ЭКРОС ПЭ5400 УФ».

Исследование термического разложения темплатов с различным строением органических матриц и сорбированными ионами Ag^+ и Ti^{4+} проводили на NETSCH STA 499C (в интервале температур 25 – 1000 °С, в качестве эталона использовали прокаленный Al_2O_3 , атмосфера – воздух, скорость нагрева – 10 °С/мин, нагревание проводили в тиглях Al_2O_3 , чувствительность по шкалам ДТА и ТГ – 0,33) [28].

Для изучения процессов спекания полученных образцов, а также для определения коэффициента линейного термического расширения спеченных образцов был использован высокотемпературный вакуумный dilatометр NETZSCH DIL 402 E/7/G-Рy. Нагрев образцов происходил в газовой атмосфере аргона. Программа спекания состояла в нагреве образцов до температуры 1300 °С (900 °С) со скоростью 2 К/мин и охлаждением до 50 °С со скоростью 5 К/мин. Затем при тех же условиях производили съемку эталона того же размера для коррекции. Эталонами выступали стандартные образцы из алунда. До и после съемки спекания производили измерения длины образцов. Обработку данных со съемок производили с помощью программы Proteus Analysis.

Элементный состав и морфологию поверхности исследовали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-3000 (Thermo Fisher Scientific) с приставкой ShiftED 3000 для микрорентгеноспектрального анализа.

Фазовый состав исходных компонентов и полученных композиционных материалов определяли на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu), излучение $CuK\alpha$. Обзорная съемка производилась в

диапазоне углов отражения $2\theta = 3\text{--}100^\circ$ с шагом $0,05^\circ$; время накопления в точке 3 с. Расшифровка и идентификация фаз осуществлялась с использованием базы дифракционных данных ICDD (PDF-2/Release 2012 RDB).

Изучение пористой структуры и определение удельной поверхности образцов проводили по адсорбции азота при 77 К на автоматическом газоадсорбционном анализаторе TriStarII (30-20) производства Micromeritics (США). Площадь удельной поверхности и распределение пор по размерам для исследуемых образцов оценивали согласно данным, полученным на автоматизированной сорбционной установке 3Flex производства Micromeritics (США) с использованием метода Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ). Перед началом исследования образцы подвергали дегазации в вакууме, в течение 2 ч при температуре 200°C .

Фотокаталитическую активность полученных материалов оценивали фотометрическим методом по изменению концентрации раствора индикатора метилового оранжевого (4-диметил-аминоазобензол-41-сульфокислота) за счет его окисления при облучении образца фотокаталитического материала, помещенного в раствор индикатора, светом с мощностью падающего излучения 15 мВт/см^2 и длиной волны 440 нм. Концентрацию раствора метилового оранжевого до и после облучения определяли путем измерения оптической плотности на фотоэлектроколориметре при длине волны $\lambda = 463\text{ нм}$. Используя градуировочный график, находили массовую концентрацию раствора метилового оранжевого, и по ее изменению оценивали фотокаталитическую активность. Перед началом фотодеградациии красителя проводилась темновая сорбция в течение 1 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для создания сферической формы необходимо заместить и распределить в органической матрице темплата максимальное количество ионов Ag^+ и Ti^{4+} , являющихся точками роста частиц Ag и наноразмерного TiO_2 . Для этого необходимо получить данные о полных обменных и сорбционных емкостях, выбранных в роли темплатов ионитов.

Полученные значения сорбционной емкости указывают на высокое сродство ионитов к исследуемым частицам:

- МК – СЕ составляет $3,37\text{ ммоль-экв/г}$ по ионам Ag^+ , $1,62\text{ ммоль-экв/г}$ по ионам Ti^{4+} ;
- МС – СЕ составляет $3,18\text{ ммоль-экв/г}$ по ионам Ag^+ , $1,22\text{ ммоль-экв/г}$ по ионам Ti^{4+} ;
- ГС – СЕ составляет $2,85\text{ ммоль-экв/г}$ по ионам Ag^+ , $1,01\text{ ммоль-экв/г}$ по ионам Ti^{4+} .

Показатели емкости выше для ионно-обменной смолы МК по сравнению с МС и ГС и увеличиваются в ряду $\text{Ag}^+ > \text{Ti}^{4+}$. Подобная зависимость установлена и для МС и ГС. В целом, сорбционная емкость по частицам серебра составляет 42-57% от полной обменной емкости, по частицам титана – 20-33%. Это указывает на то, что только часть функциональных групп ионно-обменных смол доступны для ионного обмена.

Количественную оценку поглощения частиц проводили по величине коэффициентов распределения D. Среднее значение коэффициента распределения для ионитов:

- МК – $0,93 \cdot 10^3\text{ мг/мл}$ для Ti^{4+} и $1,94 \cdot 10^3\text{ мг/мл}$ для Ag^+ ;
- МС – $0,28 \cdot 10^3\text{ мг/мл}$ для Ti^{4+} и $1,43 \cdot 10^3\text{ мг/мл}$ для Ag^+ ;
- ГС – $0,2 \cdot 10^3\text{ мг/мл}$ для Ti^{4+} и $0,65 \cdot 10^3\text{ мг/мл}$ для Ag^+ .

Порядок значений коэффициентов распределения ($\sim 10^3$) свидетельствует о высоком поглощении Ti^{4+} и Ag^+ .

Наибольшей избирательностью к Ti^{4+} , Ag^+ и высокими значениями сорбционных емкостей обладает карбоксильный ионит МК. В результате ионного обмена были получены темплаты с различными органическими матрицами: МК(Ti^{4+} , Ag^+), МС(Ti^{4+} , Ag^+), ГС(Ti^{4+} , Ag^+).

Для формирования фоточувствительного слоя $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ из сорбированных Ti^{4+} , Ag^+ ионно-обменными смолами и удаления органической матрицы смол требуется высокотемпературная обработка. Это обуславливает необходимость изучения влияния воздействия высоких температур на состав и структуры подготовленных темплатов.

Термогравиметрический анализ (ТГА) был использован для определения температурного режима термической деструкции органической матрицы подготовленных темплатов МК(Ti^{4+} , Ag^+), МС(Ti^{4+} , Ag^+), ГС(Ti^{4+} , Ag^+) (рис. 1). В интервале температур $20\text{--}220^\circ\text{C}$ наблюдается незначительная убыль массы ($\sim 7\%$), которую можно отнести к потере адсорбционной воды. Физическую природу этого процесса подтверждают значения энергии активации, рассчитанные по методу Мецгера-Горовица, принимающие значения в диапазоне от 65 до 80 кДж . В интервале температур $300\text{--}500^\circ\text{C}$ на кривых ДТГ для всех исследуемых образцов фиксируются три экзотермических эффекта. Высокие значения энергии активации от 354 кДж до 415 кДж говорят о химической природе процессов, связанных с деструкцией углеродных матриц МК(Ti^{4+} , Ag^+), МС(Ti^{4+} , Ag^+), ГС(Ti^{4+} , Ag^+). Убыль массы составляет $\sim 63\%$.

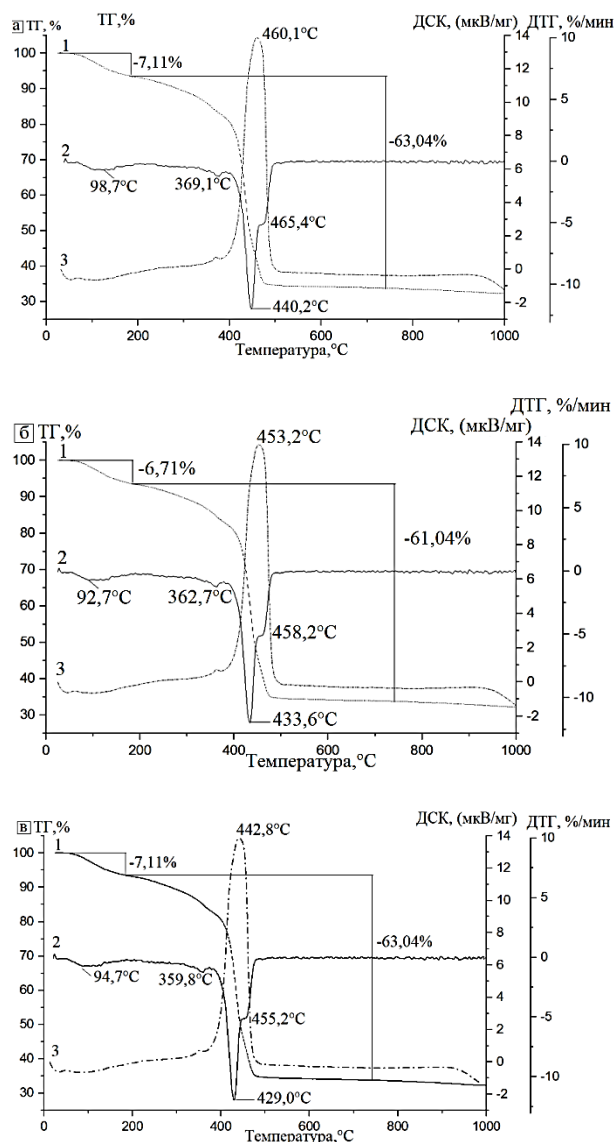


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа (а) МК(Ti^{4+} , Ag^+); (б) МС(Ti^{4+} , Ag^+); (в) ГС(Ti^{4+} , Ag^+). 1 – Термогравиметрическая кривая; 2 – дифференциальная термогравиметрическая кривая; 3 – Дифференциальная сканирующая калориметрическая кривая
Fig. 1. Results of thermogravimetric analysis (a) MK(Ti^{4+} , Ag^+); (б) MS(Ti^{4+} , Ag^+); (в) GS(Ti^{4+} , Ag^+). 1 – Thermogravimetric curve; 2 – Differential thermogravimetric curve; 3 – Differential scanning calorimetric curve

Контроль образования фаз осуществляли при температурах: 400 °C, 500 °C, 600 °C (рис. 2). Результаты исследования фазового состава образцов, полученных отжигом при температуре 400 °C (рис. 2 (1)), показал, что все образцы являются аморфными и имеют широкие малоинтенсивные пики.

Дифрактограммы образцов TiO_2 , полученных при термической обработке 600 °C (рис. 2(3)) характеризуются узкими интенсивными пиками, что указывает на высокую степень кристаллизации

исследуемых образцов. Однако, с увеличением температуры отжига образцов до 600 °C, анатазная фаза диоксида титана подвергается процессу рутилизации. Образец TiO_2 , отожженный при 500 °C (рис. 2(2)), также имеет кристаллическую структуру, как и полученный при 600 °C, но находится в анатазной фазе и не содержит фазы рутила, что является важным для функционального применения.

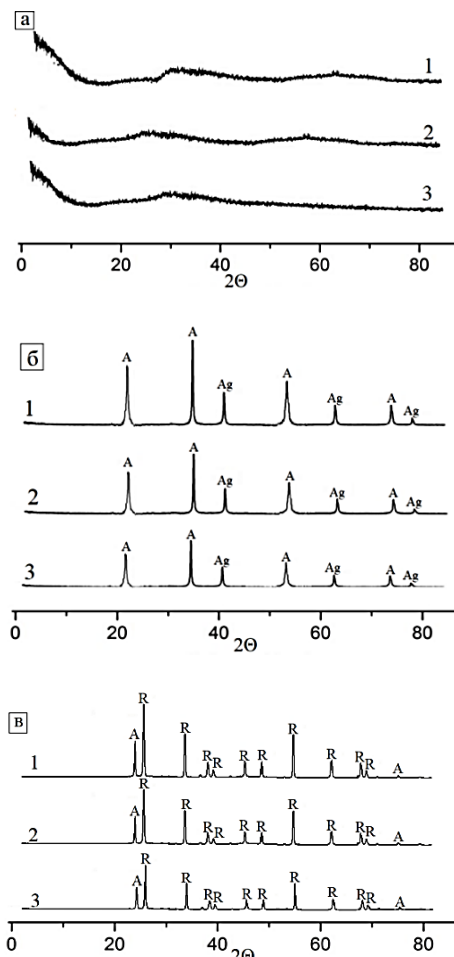


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, термообработанных при разных температурах (а) при 400 °C; (б) при 500 °C; (в) при 600 °C. А-анатаз, Ag-серебро, R-рутил. 1 – образец МК(Ti^{4+} , Ag^+); 2 – образец МС(Ti^{4+} , Ag^+); 3 – образец ГС(Ti^{4+} , Ag^+)
Fig. 2. Diffractograms of samples heat-treated at different temperatures (1) at 400 °C; (2) at 500 °C; (3) at 600 °C. A-anatase, Ag-silver, R-rutile. 1 – sample MK(Ti^{4+} , Ag^+); 2 – sample MS(Ti^{4+} , Ag^+); 3 – sample GS(Ti^{4+} , Ag^+)

Разрушение сферической формы образцов, вероятно, связано с эффектами процессов линейного расширения и сжатия, приводящими к изменению линейных параметров структур сферической формы. Дилатометрические измерения в температурном интервале от 20 °C до 600 °C показали, что при температурном воздействии образцы под-

вергаются интенсивному сжатию линейных параметров сферической формы.

Значения температурного коэффициента линейного расширения не зависят от структуры ионитов, используемых в качестве темплатов, и имеют схожие значения для всех ионитов. При нагревании образцов температурный коэффициент линейного расширения принимает отрицательные значения $-298 \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$, для диапазона температур 400-500 °C и $247 \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$ для диапазона 500-600 °C, что говорит о сжатии линейных параметров исследуемых образцов. Сильное сжатие материала наблюдается в интервале 25-400 °C, что вероятно связано с потерей образцом влаги и выгоранием органической матрицы ионита при 220-400 °C.

При повышении температуры величина температурного коэффициента линейного расширения начинает увеличиваться в связи с некоторым расширением линейных параметров исследуемых образцов. Такие деформации линейных параметров структуры, очевидно, приводят к ее разрушению.

Для повышения устойчивости структуры сферической формы к воздействию температуры следующим этапом необходимо нанести слой Ag-SiO₂-TiO₂ на поверхность подготовленного темплата перед его термообработкой. В качестве такого слоя может выступать пленка, полученная золь-гель методом. Синтез пленок из Ti-Si-Ag-содержащих пленкообразующих растворов золь-гель методом достаточно хорошо изучен и не требует сложного технического оборудования [29, 30]. Также особенностью данного метода является возможность контроля компонентного состава [31].

Из приготовленного по методике [29] Ti-Si-Ag-содержащего пленкообразующего раствора с помощью термообработки при 500 °C был получен порошок и проведен его рентгенофазовый анализ. Рефлексы на полученной рентгенограмме свидетельствуют о наличии анатазной фазы диоксида титана и кристаллического серебра. Наличие шумов на рентгенограмме, вероятно, связано с наличием в системе диоксида кремния, температура кристаллизации которого выше температуры, применяемой при термообработке.

Следующим этапом исследования стало получение сферических слоистых структур Ag-SiO₂-TiO₂/TiO₂-Ag. Для этого приготовленные стабильные Ti-Si-Ag-содержащие пленкообразующие растворы наносили на подготовленные темплаты ГС(Ti⁴⁺,Ag⁺), МК(Ti⁴⁺,Ag⁺), МС(Ti⁴⁺,Ag⁺).

Принимая во внимание результаты термогравиметрического, рентгенофазового и дилатометрического анализов образцов ГС(Ti⁴⁺,Ag⁺), МК(Ti⁴⁺,Ag⁺), МС(Ti⁴⁺,Ag⁺), термическую обра-

ботку проводили ступенчато в три стадии (со скоростью нагрева 10 °C/мин), время прокаливания было подобрано с учетом физико-химических особенностей, протекающих под воздействием температуры процессов:

1. Нагрев до 220 °C, прокаливание в течение 30 мин. На данной стадии удаляется адсорбционная вода.

2. Нагрев до 360 °C, прокаливание в течение 30 мин. Прокаливание при заданной температуре приводит к выгоранию органической матрицы, сопровождающееся изменением линейных параметров структуры.

3. Нагрев до 500 °C, прокаливание в течение 30 мин. На последней стадии формируется кристаллическая анатазная фаза диоксида титана и фаза серебра.

Результаты исследования структурных и фотокаталитических свойств аналогичны и характерны для всех образцов, полученных после термической обработки ГС(Ti⁴⁺,Ag⁺), МК(Ti⁴⁺,Ag⁺), МС(Ti⁴⁺,Ag⁺), и не зависят от используемых при синтезе органических матриц.

После проведения ступенчатой термообработки ГС(Ti⁴⁺,Ag⁺), МК(Ti⁴⁺,Ag⁺), МС(Ti⁴⁺,Ag⁺) все исследуемые образцы обладают сферической формой (рис. 3). Диаметр частиц находится в диапазоне 232-653 мкм. Поверхность сфер представлена рельефом с распределенными агломерациями частиц по всей площади. В результате микрорентгеноспектрального анализа удалось установить, что эти агломерации представляют собой кластеры частиц серебра, в пространстве между которыми имеются прослойки из атомов кремния, титана и кислорода.

На рис. 4 представлена единица сферического материала, полученная после механического удаления части внешнего слоя. Сферическая частица представлена двумя слоями с повторяющейся геометрией. Внутренний слой имеет продольную трещину, вероятно, полученную в ходе механического воздействия при удалении части внешнего слоя. Оба слоя (рис. 4 (2,3)) имеют пористую структуру.

Результаты исследования пористости структуры свидетельствуют о мономодальном распределении пор по размерам. Структуры сферических частиц имеют сквозные и замкнутые поры каплевидной и конусовидной геометрии с различными радиусами входных отверстий. Структура исследуемых образцов преимущественно является мезопористой с большой фракцией пор мелкого размера 2-20 нм. Величина площади удельной поверхности принимает значение 36 м²/г.



Рис. 3. Микрофотографии, характерные для образцов $GC(Ti^{4+}, Ag^+)$, $MK(Ti^{4+}, Ag^+)$, $MC(Ti^{4+}, Ag^+)$, полученных в результате ступенчатой термообработки при различных увеличениях: 1 – $\times 100$; 2 – $\times 300$

Fig. 3. Microphotographs characteristic of $GC(Ti^{4+}, Ag^+)$, $MK(Ti^{4+}, Ag^+)$, $MC(Ti^{4+}, Ag^+)$ samples obtained as a result of stepwise heat treatment at different magnifications (a) at 400°C; (b) at 500°C; (c) at 600°C. A-anatase, Ag-silver, R-rutile: 1 – $\times 100$; 2 – $\times 30$

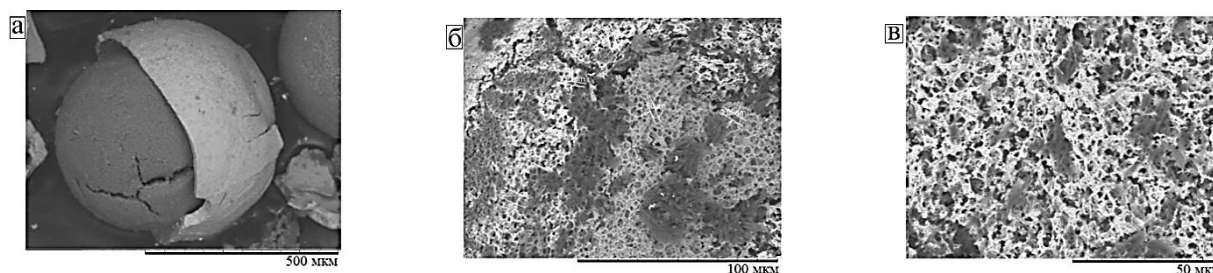


Рис. 4. Микрофотографии, характерные для образцов $GC(Ti^{4+}, Ag^+)$, $MK(Ti^{4+}, Ag^+)$, $MC(Ti^{4+}, Ag^+)$, полученных в результате ступенчатой термообработки при различных увеличениях: 1 – сферический материал при увеличении 500; 2 – внешний слой при увеличении 1000; 3 – внутренний слой при увеличении 1500

Fig. 4. Microphotographs characteristic of $GC(Ti^{4+}, Ag^+)$, $MK(Ti^{4+}, Ag^+)$, $MC(Ti^{4+}, Ag^+)$ samples obtained as a result of stepwise heat treatment at different magnifications: 1 - spherical material at magnification 500; 2 - outer layer at magnification 1000; 3 - inner layer at magnification 1500

Рентгенофазовый анализ сферических слоистых структур показал, что образцы представлены анатазной фазой диоксида титана и частицами серебра. Результаты качественного исследования с использованием таких методов как рентгенофазовый анализ, микрорентгеноспектральный анализ, позволяют заключить, что полученный материал представляет собой высококристаллический диоксид титана в анатазной модификации с внедренными частицами металлического серебра.

Фотокаталитическую активность исследуемых образцов оценивали по изменению концентрации окисленного метилового оранжевого в растворе. Перед началом инициации фотохимической деградации красителя в течение одного часа была проведена темновая сорбция молекул красителя на поверхности $Ag-SiO_2-TiO_2/TiO_2-Ag$. Раствор метилового оранжевого без фотокаталитического материала был выбран в качестве контрольного и содержался в тех же условиях. Далее все исследуемые растворы красителя подвергали облучению светом с длиной волны 440 нм.

По завершении темновой сорбции в растворе метилового оранжевого с частицами фотокатализатора $Ag-SiO_2-TiO_2/TiO_2-Ag$ наблюдается изменение концентрации красителя на 5-10%. С началом

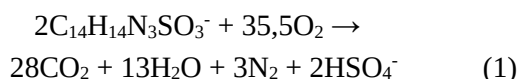
облучения убыль концентрации происходит линейно и пропорционально в измеряемых интервалах времени в присутствии $Ag-SiO_2-TiO_2/TiO_2-Ag$ (таблица).

Таблица

Изменение концентрации метилового оранжевого во время темновой сорбции и последующей фотодеградации при облучении светом с длиной волны 440 нм
Table. Changes in the concentration of of methyl orange during dark sorption and subsequent photodegradation under irradiation with 440 nm light

Время, мин.	Концентрация красителя, %	
	Без фотокатализатора	на $Ag-SiO_2-TiO_2/TiO_2-Ag$
0	100	100
30	100	95
60	100	79
90	97	62
120	95	43
150	90	21
180	89	0

Полная деструкция метилового оранжевого (уравнение 1) на поверхности $Ag-SiO_2-TiO_2/TiO_2-Ag$ достигается в течение 2 ч, о чем свидетельствует обесцвечивание раствора и результаты ИК-спектроскопии.



После проведения темновой сорбции на ИК спектрах образца Ag-SiO₂-TiO₂/TiO₂-Ag наблюдаются полосы, характерные для колебания органических молекул: в области 3300-2900 см⁻¹ полоса характерная для связей C-H бензольного кольца, полосы в области 2000-1400 см⁻¹ характерны для связей C-N и N=N. Данный факт подтверждает адсорбцию молекул метилового оранжевого на поверхности Ag-SiO₂-TiO₂/TiO₂-Ag.

На ИК спектре, полученном для образца Ag-SiO₂-TiO₂/TiO₂-Ag после облучения светом, не наблюдается колебаний связей, характерных для органических молекул. Это объясняется фотодеградацией органических молекул на поверхности гранул с образованием углекислого газа, о чем свидетельствует полоса в области 2400 см⁻¹.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный в работе способ позволяет синтезировать сферические слоистые структуры Ag-SiO₂-TiO₂/TiO₂-Ag, представляющие собой смесь металлического Ag с анатазной структурой TiO₂ во внутреннем слое TiO₂-Ag и слой Ag-SiO₂-TiO₂ на поверхности сферического агломерата. Синтезированные материалы сферической формы обладают диаметрами в диапазоне 232-653 мкм, удельной площадью поверхности до S_{уд} = 36 м²/г и мезопористой структурой. По реакции окисления метилового оранжевого на поверхности Ag-SiO₂-TiO₂/TiO₂-Ag установлены фотокаталитические свойства при облучении светом с длиной волны 440 нм, что является перспективным для дальнейшего исследования полученных материалов в решении практических задач фотокатализа.

Результаты, полученные в ходе исследования многокомпонентных коллоидных систем при получении Ti-Si-Ag-содержащих пленкообразующих растворов, а также особенностях фазообразования, структур и физико-химических свойств промежуточных материалов Ag-SiO₂-TiO₂ и TiO₂-Ag, могут представлять интерес для специалистов, занимающихся исследованиями в области неорганической химии и материаловедения.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

This study was supported by the Tomsk State University Development Programme (Priority-2030).

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Lv Z., Shang W.** Impacts of intelligent transportation systems on energy conservation and emission reduction of transport systems: A comprehensive review. *Green Technol. Sustain.* 2023. V. 1. P. 100002. DOI: 10.1016/j.grets.2022.100002.
2. **Ogunkunle O., Ahmed N.A.** Overview of Biodiesel Combustion in Mitigating the Adverse Impacts of Engine Emissions on the Sustainable Human-Environment Scenario. *Sustainability.* 2021. V. 13. P. 5465. DOI: 10.3390/su13105465.
3. **Khodaparastan M., Mohamed A.A., Brandauer W.** Recuperation of regenerative braking energy in electric rail transit systems. *IEEE Transact. Intel. Transport. Syst.* 2018. V. 20. P. 2831-2847. DOI: 10.48550/arXiv.1808.05938.
4. **Ren H., Koshy P., Chen W.-F., Qi S., Sorrell C.C.** Photocatalytic materials and technologies for air purification. *J. Hazard. Mater.* 2017. V. 325. P. 340-366. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.072.
5. **Tee G.T., Gok X.Y., Yong W.F.** Adsorption of pollutants in wastewater via biosorbents, nanoparticles and magnetic biosorbents: A review. *Environ. Res.* 2022. V. 212. P. 113248. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113248.
6. **Zhu L., Shen D., Luo K.H.** A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods. *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 289. P. 122102. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122102.
7. **Bui V.K.H., Nguyen T.N., Tran V.V., Hur J., Kim I.T., Park D., Lee Y.-C.** Photocatalytic materials for indoor air purification systems: An updated mini-review. *Environ. Technol. Innovat.* 2017. V. 22. P. 101471. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101471.
8. **Mamaghani A.L., Haghighat F., Lee C-S.** Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. *Appl. Catal. B: Environ.* 2017. V. 203. P. 247-269. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.10.037.
9. **Xiong L., Tang J.** Strategies and Challenges on Selectivity of Photocatalytic Oxidation of Organic Substances. *Adv. Energy Mater.* 2021. V. 11. P. 2003216. DOI: 10.1002/aenm.202003216.
10. **Kang X., Liu S., Dai Z., He Y., Song X., Tan Z.** Titanium Dioxide: From Engineering to Applications. *Catalysts.* 2019. V. 9. P. 191. DOI: 10.3390/catal9020191.
11. **Li R., Li T., Zhou Q.** Impact of Titanium Dioxide (TiO₂) Modification on Its Application to Pollution Treatment-A Review. *Catalysts.* 2020. V. 10. P. 804. DOI: 10.3390/catal10070804.
12. **Lettieri S., Pavone M., Fioravanti A., Santamaria Amato, L., Maddalena P.** Charge Carrier Processes and Optical Properties in TiO₂ and TiO₂-Based Heterojunction Photocatalysts: A Review. *Materials.* 2021. V. 14. P. 1645. DOI: 10.3390/ma14071645.
13. **Ahmed R.M., Hasan I.** A review on properties and applications of TiO₂ and associated nanocomposite materials. *Mater. Today: Proc.* 2023. V. 81. P. 1073-1078. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.04.381.
14. **Yang H., Yang B., Chen W., Yang J.** Preparation and Photocatalytic Activities of TiO₂-Based Composite Catalysts. *Catalysts.* 2022. V. 12. P. 1263. DOI: 10.3390/catal12101263.
15. **Nasirian M., Lin Y.P., Bustillo-Lecompte C.F., Mehrvar M.** Enhancement of photocatalytic activity of titanium dioxide.

- ide using non-metal doping methods under visible light: a review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 15. P. 2009-2032. DOI: 10.1007/s13762-017-1618-2.
16. **Deng Y., Chen M., Chen G., Zou W., Zhao Y., Zhang H., Zhao Q.** Visible-Ultraviolet Upconversion Carbon Quantum Dots for Enhancement of the Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide. *ACS Omega*. 2021. V. 6. P. 4247-4254. DOI: 10.1021/acsomega.0c05182.
17. **Jeon J.-P., Kweon D.H., Jang B.J., Ju M.J., Baek J.-B.** Enhancing the Photocatalytic Activity of TiO₂ Catalysts. *Adv. Adv. Sustain. Syst.* 2020. V. 4. P. 2000197. DOI: 10.1002/adsu.202000197.
18. **Kumar A., Choudhary P., Kumar A., Camargo P.H.C., Krishnan V.** Recent Advances in Plasmonic Photocatalysis Based on TiO₂ and Noble Metal Nanoparticles for Energy Conversion, Environmental Remediation, and Organic Synthesis. *Small*. 2022. V. 18. P. 2101638. DOI: 10.1002/sml.202101638.
19. **Montoya A.T., Gillan E.G.** Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution from Transition-Metal Surface-Modified TiO₂. *ACS Omega*. 2018. V. 8. P. 2947-2955. DOI: 10.1021/acsomega.7b02021.
20. **Salomatina E.V., Fukina D.G., Koryagin A.V., Titaev D.N., Suleimanov E.V., Smirnova L.A.** Preparation and photocatalytic properties of titanium dioxide modified with gold or silver nanoparticles. *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. P. 106078. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106078.
21. **Jung H.-Y., Yeo I.-S., Kim T.-U., Ki H.-C., Gu H.-B.** Surface plasmon resonance effect of silver nanoparticles on a TiO₂ electrode for dye-sensitized solar cells. *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 432. P. 266-271. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.04.237.
22. **Low J., Qiu S., Xu D., Jiang C., Cheng B.** Direct evidence and enhancement of surface plasmon resonance effect on Ag-loaded TiO₂ nanotube arrays for photocatalytic CO₂ reduction. *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 434. P. 423-432. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.10.194.
23. **Kozlov D.A., Lebedev V.A., Polyakov A. Yu., Khazova K.M., Garshev A.V.** The microstructure effect on the Au/TiO₂ and Ag/TiO₂ nanocomposites photocatalytic activity. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2018. V. 9. P. 266-278. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-2-266-278.
24. **Kojima T., Sugimoto H., Fujii M.** Size-Dependent Photocatalytic Activity of Colloidal Silicon Quantum Dot. *J. Phys. Chem.* 2018. V. 122. P. 1874-1880. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10967.
25. **Molinari R., Lavorato C., Argurio P.** Visible-Light Photocatalysts and Their Perspectives for Building Photocatalytic Membrane Reactors for Various Liquid Phase Chemical Conversions. *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 1334. DOI: 10.3390/catal10111334.
26. **Alalm M.G., Djellabi R., Meroni D., Pirola C., Bianchi C.L., Boffito D.C.** Toward Scaling-Up Photocatalytic Process for Multiphase Environmental Applications. *Catalysts*. 2021. V. 11. P. 562. DOI: 10.3390/catal11050562.
27. **Zharkova V.V., Bobkova L.A., Bektimirova C.A., Kozik V.V.** Sorption of Cobalt(II) and Copper(II) Ions by Highly Cross-Linked Carboxyl Cation Exchangers from Natural) Ions by Highly Cross Salt Background. *Adv. Mater. Res.* 2015. V. 1085. P. 68-73.
28. **Rogacheva A.O., Buzaev A.A., Brichkov A.S., Khalipova O.S., Klestov S.A., Paukshtis E.A., Kozik V.V.** Catalically active composite material based on TiO₂/Cr₂O₃ hollow spherical particles. *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. P. 484-489. DOI: 10.1134/S002315841904013X.
29. **Бузаев А.А., Жаркова В.В., Козик В.В.** Синтез стабильных золь на основе TiO₂, SiO₂ и ионов Ag⁺ для получения тонкопленочных покрытий с фотокаталитическими свойствами. *Вестн. технол. ун-та*. 2021. Т. 24. Вып. 6. С. 55-59.
30. **Бузаев А.А., Жаркова В.В., Козик В.В.** Synthesis of stable sols based on TiO₂, SiO₂ and Ag⁺ ions for obtaining thin-film coatings with photocatalytic properties. *Vestn. Tekhnol. Univ.* 2021. V. 24. Iss. 6. P. 55-59 (in Russian).
30. **Ткачук В.А., Лютова Е.С., Борило Л.П., Бузаев А.А., Спивакова Л.Н.** Получение композитов TiO₂-SiO₂-P₂O₅/ZnO, исследование их свойств и возможностей применения в качестве. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 5. С. 70-76.
30. **Ткачук В.А., Лютова Е.С., Борило Л.П., Бузаев А.А., Спивакова Л.Н.** Obtaining of TiO₂-SiO₂-P₂O₅/ZnO composites, investigation of their properties and possibility of application as a biomaterial. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 5. P. 70-76 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6953.
31. **Бузаев А.А., Ткачук В.А., Лютова Е.С., Борило Л.П.** Композиционный фильтр TiO₂-SiO₂-Ag на стеклотканной основе: синтез, физико-химические и антибактериальные свойства. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 7. С. 63-71.
31. **Бузаев А.А., Ткачук В.А., Лютова Е.С., Борило Л.П.** Study of antibacterial properties of A TiO₂-SiO₂-Ag composite filter on a glass fabric base. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 7. P. 63-71 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7001.

Поступила в редакцию 03.10.2024

Принята к опубликованию 02.12.2024

Received 03.10.2024

Accepted 02.12.2024