

На правах рукописи



**Бузаев Александр Александрович**

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$   
СФЕРИЧЕСКОЙ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ**

02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

**Научные руководители:**

доктор технических наук, профессор  
**Козик Владимир Васильевич**

доктор технических наук, профессор  
**Борило Людмила Павловна**

**Официальные оппоненты:**

**Козюхин Сергей Александрович**, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, лаборатория химии координационных полиядерных соединений, главный научный сотрудник

**Черкасова Татьяна Григорьевна**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», Институт химических и нефтегазовых технологий, директор

**Саркисов Юрий Сергеевич**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет», кафедра физики, химии и теоретической механики, профессор

Защита состоится 12 сентября 2022 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета «НИ ТГУ.02.02», созданного на базе химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 6 ТГУ, аудитория 402).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» [www.tsu.ru](http://www.tsu.ru).

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ: <https://dissertations.tsu.ru/PublicApplications/Details/b2beaab0-008e-40b5-90f9-1b39d1729e8b>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » июля 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Курзина Ирина Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность исследования.** Композиционные материалы, содержащие  $\text{TiO}_2$ , представляют практический интерес в фотокатализе. Использование данного оксида в составе многокомпонентного фотокатализатора позволяет решать задачи, связанные с улучшением свойств композиционных материалов: повышением их активности и селективности. Сенсибилизация фотокатализатора к видимой области спектра существенно расширяет спектр его поглощения и увеличивает окислительный потенциал образующихся радикалов за счет снижения степени рекомбинации электронов и дырок. Известно, что оксидные композиты, состоящие из  $\text{TiO}_2$  структуры анатаза и d-металлов, обладают более высокой фотокаталитической активностью, а также повышенной чувствительностью к видимой области света в сравнении с  $\text{TiO}_2$  без добавок d-металлов. Введение d-металлов в состав композитов, содержащих  $\text{TiO}_2$ , способствует существенным изменениям их физико-химических характеристик, что дает возможность применять их в таких областях как очистка окружающей среды, медицина, производство самоочищающихся поверхностей, солнечной энергетике.

Поэтому поиск условий синтеза, производство новых типов фотокатализаторов, как в результате подбора принципиально новых композиций, так и путем корректировки состава и технологии приготовления известных катализаторов является актуальным в настоящее время.

**Степень разработанности темы исследования.** Основная область применения фотокатализаторов на основе диоксида титана – фотокаталитическая очистка водных и воздушных сред, однако до сих пор не удалось получить приемлемый для коммерческой реализации фотокатализатор. Широкое применение  $\text{TiO}_2$  в качестве фотоактивного материала ограничено некоторыми существенными проблемами. Главной из них является низкая fotocувствительность  $\text{TiO}_2$  в видимой области спектра по причине большой ширины его запрещенной зоны (~3,2 эВ). Это препятствует использованию устройств на основе  $\text{TiO}_2$  при естественном или искусственном освещении. Данная проблема неизбежно приводит к увеличению материальных затрат на производство таких устройств, их эксплуатацию и обслуживание в связи с усложнением конструкции.

Henderson M.A. (Surface Science Reports. – 2011), Photiphitak C. (International Journal of Photoenergy. – 2011), Лунин Л.С. (Физика и техника полупроводников. – 2016), Lin G.-W. (Surface and Coatings Technology – 2019) предложили несколько способов, позволяющих расширить диапазон поглощения  $\text{TiO}_2$  в видимой области спектра, наиболее эффективным из которых является модифицирование кристаллической решетки  $\text{TiO}_2$  атомами других элементов. Модификация приводит к необходимому результату вследствие эффективного «сужения» запрещенной зоны материала. В работе E. Albert (RSC Adv. – 2015) показано усиление фотокатализа в целом, а также антибактериальной активности  $\text{TiO}_2$  за счет модифицирующей добавки серебра. Однако и в этом случае промышленное применение современных порошковых фотокатализаторов на основе  $\text{TiO}_2$  осложняется новыми проблемами – например, при их использовании возникают серьезные трудности, связанные с извлечением катализатора фильтрацией.

Выбор формы катализаторов связан с их функциональными свойствами. Сферическая форма гранул придает высокую эффективность катализаторам, и облегчает процесс практического использования. Дополнительным преимуществом сферической формы катализатора может стать слоистая структура. Физические характеристики, свойственные материалам со слоистой структурой, такие как пластичность, устойчивость к растрескиванию, открывают новые возможности и подходы к синтезу фотокатализаторов на основе диоксида для промышленного применения. В качестве основы, при создании сферических слоистых фотокатализаторов, могут быть выбраны катиониты с дивинилбензольной матрицей. Они проявляют высокую селективность к ионам d-металлов (Жаркова В.В. Журнал аналитической химии. – 2019). Данных по получению фотокатализаторов с использованием ионитов насыщенных  $Ti^{IV}$  и  $Ag^I$  в литературе не приводится. Перспективным вариантом может являться создание фотокаталитических композитов  $TiO_2$ -Ag-SiO<sub>2</sub> сферической слоистой структуры при использовании подхода, объединяющего золь-гель и темплатный методы синтеза.

**Цель работы:** синтез фотокаталитических композитов  $TiO_2$ -Ag-SiO<sub>2</sub> сферической слоистой структуры, исследование их структуры, свойств и возможностей применения в фотокаталитической очистке воды.

**Задачи:**

- приготовление и установление концентрационного состава стабильных пленкообразующих растворов, используемых для нанесения пленки при формировании сферической слоистой структуры композитов.
- исследование физико-химических характеристик пленок формируемых из пленкообразующих зольей.
- исследование сорбционных свойств по отношению к  $Ti^{IV}$  и  $Ag^I$  и оценка возможности применения в качестве темплата сферической формы ионитов с различным строением полимерных матриц.
- исследование термической устойчивости и фазовых переходов диоксида титана при синтезе фотокаталитических композитов  $TiO_2$ -Ag-SiO<sub>2</sub> сферической слоистой структуры.
- исследование фотокаталитических свойств полученных композитов  $TiO_2$ -Ag-SiO<sub>2</sub> сферической слоистой структуры и возможности их применения в очистке поверхностных природных вод.

**Научная новизна исследования.**

1. Установлен состав и концентрационные соотношения пленкообразующих растворов  $Ti(OC_4H_9)_4$  (0,1M)- $Si(OC_2H_5)_4$  (0,5M)- $AgNO_3$  (0,06M)- $HNO_3$  (0,06 M)- $H_2O$  (0,2M) с временным интервалом стабильности 62 суток для получения пленок обладающих фотокаталитическими свойствами, толщиной 27-30 нм, показателем преломления 2,181-2,195 и шириной запрещенной зоны 2,9 эВ. Воспроизводимость свойств составляет 97,5%.

2. Впервые получены данные о сорбционных свойствах по отношению к  $Ti^{IV}$  и  $Ag^I$  сульфо- и карбоксильных ионитов с дивинилбензольной матрицей различной структуры. Макропористый карбоксильный катионит имеет самые высокие значения

$CE(Ag^I) = 3,37 \pm 0,20$  ммоль-экв/г и  $CE(Ti^{IV}) = 1,62 \pm 0,13$  ммоль-экв/г и имеет повышенную избирательность к исследуемым металлам.

3. Впервые синтезированы фотокаталитические композиты  $TiO_2$ -Ag- $SiO_2$  сферической слоистой структуры и изучены их структурные и физико-химические свойства.

**Теоретическая значимость диссертации** заключается в том, что получены новые результаты, имеющие значение в области неорганической химии. Рассмотрены реологические свойства многокомпонентных устойчивых во времени коллоидных систем состава  $Ti(OC_4H_9)_4$ ,  $Si(OC_2H_5)_4$ ,  $AgNO_3$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2O$  и оптимизированы концентрационные границы компонентов при их получении. Показаны процессы формирования тонкопленочного фотоактивного материала на основе стабильных золь-гелей с воспроизводимыми свойствами.

Выявленные связи и закономерности получения, особенностей структуры, фазообразования и физико-химических свойств фотокаталитических композитов  $TiO_2$ -Ag- $SiO_2$  сферической слоистой структуры, могут быть перенесены на широкий класс функциональных композиционных материалов.

**Практическая значимость диссертации.** Впервые на основе ионитов, представляющих собой акрил-дивинилбензольную полимерную макропористую матрицу, насыщенных  $Ti^{IV}$  и  $Ag^I$  разработан способ получения фотокаталитических композитов  $TiO_2$ -Ag- $SiO_2$  сферической слоистой структуры с применением золь-гель и темплатного методов синтеза. Установлены технологические параметры, позволяющие контролировать состав, структуру и свойства получаемых фотокаталитических материалов. Предложенный в работе способ позволяет получать фотокаталитические композиты сферической формы диаметром до 706 мкм слоистой структуры с мезопорами размером 2-25 нм. Фотокаталитические композиты  $TiO_2$ -Ag- $SiO_2$  сферической слоистой структуры обеспечивают полное разложение метилового оранжевого и обладают антибактериальными свойствами по отношению к патогенной микрофлоре водных сред.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Методологическая основа исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, основана на утверждении, что нанесение пленкообразующего раствора на пористую дивинилбензольную матрицу ионита насыщенного  $Ti^{IV}$  и  $Ag^I$  позволяет получать сферические слоистые материалы с фотокаталитическими и антибактериальными свойствами, пригодные к использованию в качестве фотокатализаторов для очистки поверхностных природных вод. Рабочая гипотеза состоит в том, что совместное применение золь-гель и темплатного методов синтеза позволяет задавать необходимые свойства конечного материала. Изменяя состав пленкообразующего раствора и полимерную структуру темплата, можно контролировать морфологические функциональные свойства композиционного материала.

Всесторонний и комплексный анализ свойств полученных материалов проводился с использованием современных методов анализа. Сорбционные свойства (полную обменную емкость, сорбционную емкость) изучали в статических условиях по методикам ГОСТ 20255.1-89 и ГОСТ 20298-74. Содержание  $Ag^I$  определяли комплексонометрическим титрованием по методу Фольгарда, содержание  $Ti^{IV}$

спектрофотометрическим методом с пероксидом водорода (3%) на приборе марки «ЭКРОС ПЭ5400 УФ». Для определения фазового состава использован рентгенофазовый анализ, для определения элементного состава поверхности – микрорентгеноспектральный анализ и рентгеноструктурный микроанализ. Для исследования морфологии поверхности использована сканирующая электронная спектроскопия, для определения удельной площади поверхности и микро- мезопористости – низкотемпературная адсорбция азота. В диссертационной работе применены методики по исследованию кинематической вязкости зольей, их водородного показателя. Определение оптических характеристик, формируемых из пленкообразующих зольей, проводилось с привлечением спектрофотометрических методов. Ширину запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  в тонкопленочном состоянии определяли по краю собственной полосы поглощения на сканирующем спектрофотометре ПЭ-5400УФ в диапазоне длин волн 190–1000 нм. Полнота удаления органического темплата контролировалась методом синхронного термического анализа. Влияние температуры на текстурные характеристики синтезируемых образцов исследовалось дилатометрическим методом. Для определения фотокаталитической активности применялся метод, основанный на использовании реакции окисления метилового оранжевого в присутствии полученных образцов фотокатализатора, степень разложения метилового оранжевого детектировалась методом УФ-спетроскопии. Антибактериальные свойства оценивались путем подсчета количества клеток высевом на плотные питательные среды методом Коха. Воспроизводимость физико-химических характеристик оценивалась в соответствии с ГОСТ Р ИСО 21748-2012.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Состав пленкообразующего раствора на основе  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  (0,1M)- $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (0,5M)- $\text{AgNO}_3$  (0,06M)- $\text{HNO}_3$  (0,06 M)- $\text{H}_2\text{O}$  (0,2M), позволяющий получать фотокаталитические покрытия с воспроизводимыми свойствами.
2. Установленный ряд увеличения сорбции  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  и  $\text{Ag}^{\text{I}}$  ионитами T-100<T-103<T-200, независящий от концентраций исходных растворов этих металлов.
3. Способ получения фотокаталитических композитов  $\text{TiO}_2$ -Ag-SiO<sub>2</sub> сферической слоистой структуры с использованием золь-гель и темплатного методов синтеза.

**Степень достоверности исследования** обеспечивается применением ряда современных физико-химических методов, с использованием сертифицированного и поверенного оборудования. Совокупность полученных экспериментальных данных не противоречит общепризнанным фактам и работам других авторов.

**Апробация результатов.** По результатам диссертационных исследований были сделаны доклады на 8 всероссийских и международных конференциях: XII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново 2019г.); VIII Межрегиональная научно-техническая конференция молодых ученых, специалистов и студентов вузов «Научно-технические проблемы в области химии и химической технологии» (Апатиты, 2019); Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2019 г); XI Международная конференция «Механизмы каталитических реакций» (Сочи, 2019); XVI,

XVII, XVIII Международные конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2019-2021 гг.).

**Связь работы с научными программами и темами.** Результаты получены, в том числе, при выполнении следующих научных проектов:

– проект № 20-33-90140 «Физико-химические основы формирования сферических материалов на основе оксидов Ti, Ag и их применение для фотокаталитической очистки от органических веществ», выполненный при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (2020-2022 гг, руководитель – Л.П. Борило, в числе соисполнителей – А.А. Бузаев);

– проект № FSWM-2020-0037 «Создание фундаментальных основ получения наноструктурированных и композиционных оксидных материалов с заданными функциональными свойствами», выполненный при поддержке Минобрнауки РФ (2020–2024 гг, руководитель – Ю.Г. Слизов, в числе соисполнителей – А.А. Бузаев);

– проект № 18-29-11037 «Новые наноструктурированные функциональные материалы на основе сложных оксидов для оптически прозрачных электродов в устройствах фотовольтаики», выполненный при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (2018-2022 гг, руководитель – С.А. Кузнецова, в числе соисполнителей – А.А. Бузаев);

– программа «У.М.Н.И.К.» № 14855ГУ/2019 «Разработка фотокаталитических покрытий на основе спреев для экспресс-обеззараживания поверхностей помещений и прилегающих объемов воздуха, предметов индивидуального пользования и медицинского назначения», выполненный при поддержке Фонда содействия инновациям (2019–2022 гг., руководитель – А.А. Бузаев).

**Личный вклад автора** заключается в планировании, подготовке и проведении экспериментальной работы, физико-химических исследований, в обработке результатов экспериментов, в самостоятельном формулировании выводов и научных положений. При постановке цели и задач исследований и обсуждении их результатов принимали научные руководители д-р техн. наук, профессор В.В. Козик и д-р техн. наук, профессор Л.П. Борило. Соавторы, принимавшие участие в отдельных направлениях исследований, указаны в списке основных публикаций по теме диссертации. Все результаты, составляющие научную новизну диссертации и выносимые на защиту, получены автором: самостоятельно выполнена разработка способа получения фотокаталитических композитов  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$ , установлены закономерности их формирования методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, СЭМ и др., обработаны и интерпретированы полученные результаты, оформлены тексты статей, тезисов конференций по теме диссертации, составлен текст патента.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 3 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (из них 1 статья в зарубежном научном журнале, входящем в Scopus, 1 статья в российском научном журнале, переводная версия которого входит в Scopus), 2 статьи в сборниках материалов конференций, представленных в изданиях, входящих в Scopus, 8 публикаций в сборниках

материалов международных и межрегиональной научных и научно-технической конференций; получен 1 патент Российской Федерации.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, основной части (четырёх глав), заключения, списка литературы.

*Автор выражает глубокую признательность за внимание к работе, помощь в процессе выполнения исследований и написания работы своим научным руководителям д.т.н., профессору Козику Владимиру Васильевичу и д.т.н., профессору Борило Людмиле Павловне.*

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, представлена научная новизна и приведены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен литературный обзор, в котором рассмотрена актуальность применения диоксида титана в фотокатализе, синтез и свойства материалов на основе диоксида титана, влияние модификации на его свойства, а так же способы получения фотокатализаторов на его основе.

**Во второй главе** содержится информация о методиках эксперимента и методах исследования материалов.

**В третьей главе** описаны процессы получения пленкообразующих растворов для формирования фотокаталитически активных пленок  $\text{TiO}_2$  золь-гель методом. Подобран состав пленкообразующего раствора стабильного в течение 62 суток, позволяющий получать тонкопленочные покрытия с воспроизводимыми свойствами, используемых при формировании слоистой структуры композиционных материалов.

**Влияние концентрационных соотношений на коллоидные свойства пленкообразующих систем состава  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .** Пленкообразующие растворы для получения тонкопленочных и дисперсных материалов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  готовили на основе тетрабутоксититана (ТБТ), тетраэтоксисилана (ТЭОС), нитрата серебра, азотной кислоты и дистиллированной воды. Концентрацию ТЭОС в растворе варьировали от 0,2 до 0,5 М,  $\text{AgNO}_3$  – от 0,01 до 0,06 М,  $\text{HNO}_3$  – от 0,01 до 0,06 М,  $\text{H}_2\text{O}$  – от 0,2 до 2 М. В качестве растворителя использовали бутиловый спирт. Созревание пленкообразующих растворов осуществлялось при комнатной температуре.

Пленкообразующая способность растворов связана с последовательностью физико-химических процессов, протекающих в жидкой фазе, таких как гидролиз и конденсация. Индикатором всех этих процессов является изменение вязкости растворов (рисунок 1). Как видно из представленных зависимостей, увеличение концентрации воды в растворе приводит к сокращению временного интервала стабильности раствора, быстрому гелеобразованию, что делает раствор не пригодным для получения пленок. Эти



процессы сопровождаются повышением скорости изменения вязкости раствора во времени.

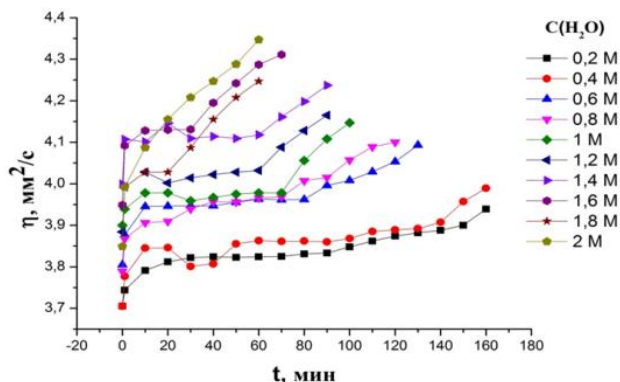
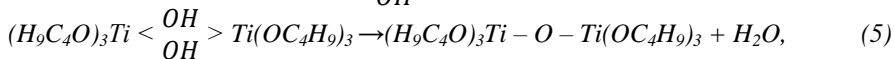
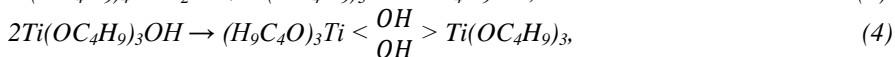


Рисунок 1 – Изменение кинематической вязкости во времени свежеприготовленных пленкообразующих растворов с различной концентрацией H<sub>2</sub>O

Вода является инициатором процесса гидролиза Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>. Известно, что образующиеся гидроксопроизводные тетрабутоксититана вступают в реакцию конденсации, катализаторами которой в среде бутанола служат ионы C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup> (уравнения 1-5):



В результате, молекулярная масса формирующихся полимеров увеличивается, а вязкость раствора быстро растёт

Процессы диссоциации бутанола, приводят к повышению в растворе концентрации ионов C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, о чем свидетельствует постепенное понижение значений pH от 8 до 4,5 для свежеприготовленных растворов. В кислой среде процесс гидролиза тетрабутоксититана происходит с большей скоростью, что приводит к снижению времени перехода раствора к стабильному состоянию.

Исследование влияния кислотности среды на стабильность пленкообразующих растворов во времени показало, что с увеличением в них концентрации HNO<sub>3</sub> от 0,01 до 0,06 М происходит увеличение их вязкости (рисунок 2).

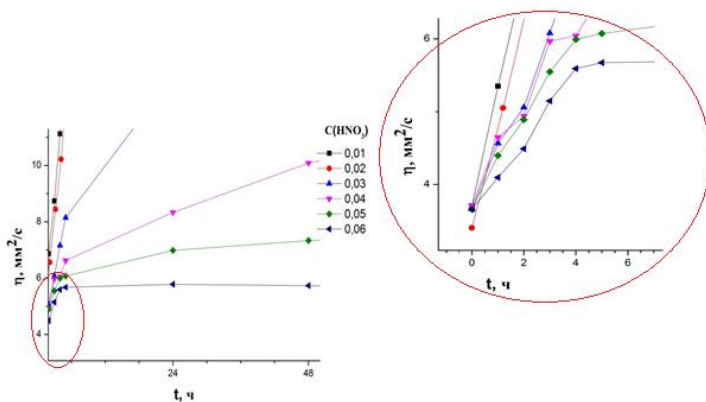


Рисунок 2 – Изменение кинематической вязкости пленкообразующих растворов с различной концентрацией  $\text{HNO}_3$ .

Добавление азотной кислоты в диапазоне от 0,01 до 0,02 М приводит к быстрому гелеобразованию, вследствие чего, раствор становится непригодным для получения пленок. Установлено, что при концентрации азотной кислоты более 0,03 М происходит стабилизация вязкости исследуемых коллоидных систем. Для раствора с концентрацией азотной кислоты 0,06 М стабилизация вязкости наблюдается уже через 6 часов и достигает 5,52–5,64  $\text{мм}^2/\text{с}^2$ , это сопровождается увеличением интервала стабильности раствора более 40 суток.

Дальнейшее измерение вязкости во времени пленкообразующих растворов с концентрациями азотной кислоты от 0,01 до 0,06 М позволило установить срок их пригодности для получения пленок. Полученные результаты отражены в таблице 1.

Таблица 1 – Временные интервалы стабилизации и сроки годности пленкообразующих растворов с различной концентрацией  $\text{HNO}_3$ .

$\text{C}(\text{HNO}_3)$	Время стабилизации раствора ч	Срок годности, сут.
0,01 М	более 24	непригоден
0,02 М	более 24	непригоден
0,03 М	6	28
0,04 М	6	27
0,05 М	6	34
0,06 М	6	42

Добавление в систему тетраэтоксисилана в качестве источника диоксида кремния, обусловлено его влиянием на параметры получаемых покрытий. Известно, что примесь  $\text{SiO}_2$  способствует снижению толщин композитных пленок и повышению адсорбционных свойств.

Увеличение концентрации тетраэтоксисилана в пленкообразующих растворах сопровождается плавным ростом вязкости (рисунок 3).

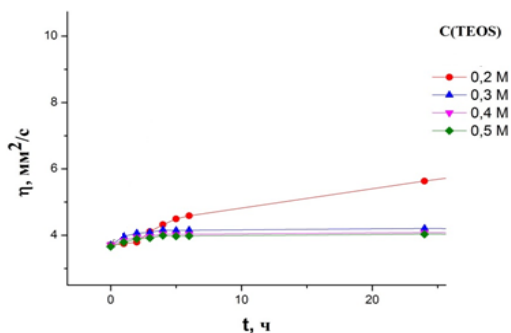


Рисунок 3 – Изменение кинематической вязкости во времени свежеприготовленных пленкообразующих растворов с различной концентрацией  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS)

Медленный рост вязкости способствует увеличению времени стабилизации растворов до 8 ч, кроме того интервал стабильности растворов увеличился до 62 суток (таблица 2).

Таблица 2 – Временные интервалы стабилизации и сроки годности пленкообразующих растворов с различной концентрацией  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

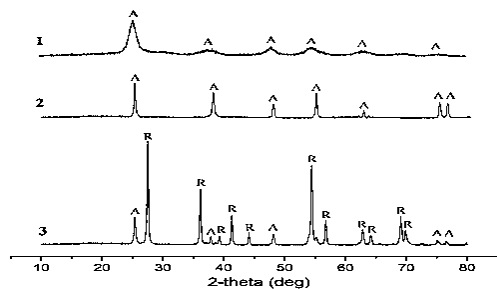
$\text{C}(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$	Время стабилизации, ч	Срок годности, сут..
0,2 М	6	43
0,3 М	6	47
0,4 М	8	56
0,5 М	8	62

Введение нитрата серебра в плёнкообразующий раствор в выбранном диапазоне концентраций практически не влияет на характер изменения вязкости и стабильность пленкообразующих растворов

**Исследование структуры и фотокаталитических свойств образцов пленок  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ .** Исследуемые пленки были получены методом spin coating на подложке из монокристаллического кремния. Далее образцы подвергались термической обработке с целью удаления органического растворителя и формировании анатазной фазы диоксида титана.

Анализ и сопоставление полученных дифрактограмм с эталонной базой данных PDF-2 позволили установить присутствие рефлексов соответствующей анатазной фазе диоксида титана с тетрагональной сингонией у всех образцов (рисунок 4). Образец, полученный отжигом при температуре 400 °С, является аморфным. Образец  $\text{TiO}_2$ , отожжённый при 500 °С, менее кристаллический в сравнении с образцом, полученным при 600 °С, но находится в анатазной фазе и не содержит фазы рутила, что является важным

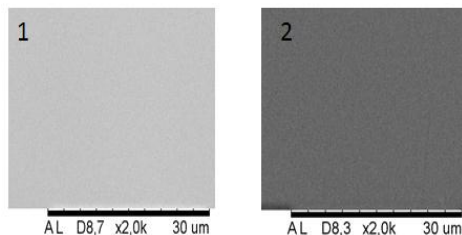
для функционального применения. Далее в работе исследовались образцы пленок с температурой термообработки 500 °С.



1 – 400°C; 2 – 500°C; 3 - 600°C

(А – анатаз, R – рутил)

Рисунок 4 – Дифрактограммы образцов  $\text{TiO}_2$  с различной термообработкой



1 –  $\text{TiO}_2$ ; 2 –  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ .

Рисунок 5 – Микрофотографии образцов пленок прокаленных при 500°C

Морфологию поверхности полученных покрытий исследовали методом растровой электронной спектроскопии. Все пленки равномерно покрывают подложку и являются сплошными (рисунок 5).

Из данных таблицы 3 видно, что толщина пленок, полученных из растворов, содержащих в составе тетраэтоксисилан, снижалась до  $23,92 \pm 1,24$  нм по сравнению с пленками, полученными из растворов без тетраэтоксисилана.

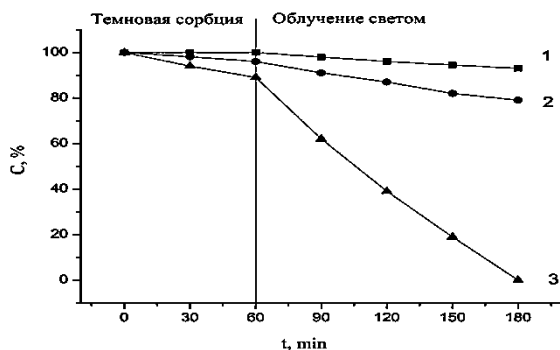
Таблица 3 – Оптические характеристики пленок, полученных из пленкообразующих растворов различных составов

Состав раствора	Толщина пленки, нм	Показатель преломления
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$34,31 \pm 2,28$	$2,195 \pm 0,007$
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (0,2M)	$23,92 \pm 1,24$	$2,154 \pm 0,002$
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (0,3M)	$25,38 \pm 2,64$	$2,159 \pm 0,002$
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (0,4M)	$25,97 \pm 2,45$	$2,167 \pm 0,003$
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (0,5M)	$27,81 \pm 1,29$	$2,178 \pm 0,004$
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (0,5M)- $\text{AgNO}_3$ (0,06M)	$27,44 \pm 2,13$	$2,181 \pm 0,009$

С увеличением концентрации тетраэтоксисилана в пленкообразующих растворах, толщина изменяется незначительно, а значения показателя преломления формируемых покрытий остаются постоянными. Добавление в систему  $\text{AgNO}_3$  не приводит к значимым изменениям величин изучаемых характеристик.

Пленки, полученные из растворов содержащих нитрат серебра, обладают значением энергии ширины запрещенной зоны 2,84 эВ, это говорит о сдвиге края поглощения материала в видимую область спектра. Для образца, полученного из раствора тетрабутоксититана без примесей, ширина запрещенной зоны составила 3,23 эВ. Добавление в систему тетраэтоксисилана незначительно уменьшает ширину запрещенной зоны до значения 3,18 эВ.

Фотокаталитическую активность исследуемых образцов оценивали по изменению концентрации окисленного метилового оранжевого в растворе (рисунок 6). Перед началом фотохимической деградации красителя, в течение одного часа была проведена темновая сорбция молекул красителя на поверхности пленок  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ . 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.



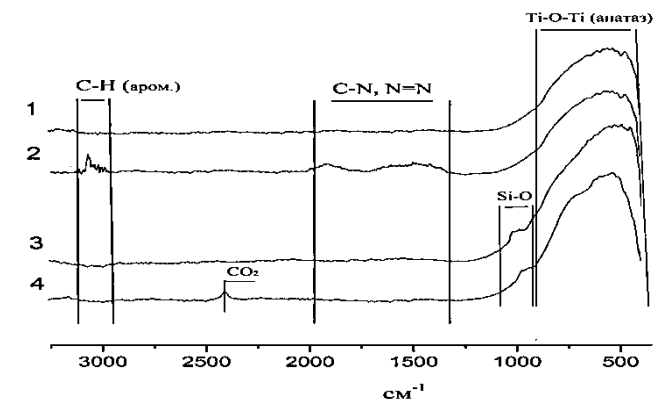
1 – без фотокатализатора; 2 –  $\text{TiO}_2$ ; 3 –  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$

Рисунок 6 – Нормированное изменение концентрации метилового оранжевого во время темновой сорбции (60 минут) и последующей фотодеградации при облучении светом с длиной волны 440 нм

По завершению темновой сорбции, наблюдается изменение концентрации красителя на 5-10 %. Согласно результатам, можно предположить, что сорбционные свойства поверхности образца  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  значительно выше, чем у образца  $\text{TiO}_2$ . С началом облучения убывь концентрации происходит линейно и пропорционально в измеряемых интервалах времени во всех растворах. Полная деструкция метилового оранжевого по истечении двух часов наблюдается в растворе с образцом пленки  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ .

Анализ ИК-спектров, образцов пленок  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  до и после проведения фотодеградации метилового оранжевого (рисунок 7), позволяет сделать вывод о том, что фотокаталитическое разложение молекул красителя происходит только на образце  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ . На спектре образца  $\text{TiO}_2$  после фотокаталитической

реакции присутствуют области характеристических колебаний связей C-H<sub>(аром)</sub> (2900–3150 см<sup>-1</sup>), C-N (1300–1710 см<sup>-1</sup>), N=N (1750–2030 см<sup>-1</sup>), которые можно отнести к колебаниям связей красителя. Это говорит о том, что краситель сорбировался на поверхности образца. Характеристические колебания связей Ti-O-Ti<sub>(анатаз)</sub> в области 483-878 см<sup>-1</sup> наблюдаются на спектрах всех исследуемых образцов. Для образца TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag наблюдается «плечо» в области 932–1129 см<sup>-1</sup>, данный сигнал можно отнести к колебаниям связей Si-O. Кроме того у образца TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag после фотокатализа наблюдается пик в области 2432 см<sup>-1</sup> характерный для CO<sub>2</sub>. Можно предположить, что это сорбированные молекулы углекислого газа, образовавшегося в ходе фотокаталитического разложения метилового оранжевого.



1 – TiO<sub>2</sub> до фотокатализа; 2 – TiO<sub>2</sub> после фотокатализа;  
3 – TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag до фотокатализа; 4 – TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag после фотокатализа

Рисунок 7 – Ик-спектры образцов TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag до и после фотодеградация метилового оранжевого.

Установлено, что образец TiO<sub>2</sub> при облучении светом с длиной волны 440 нм не эффективен в процессе фотохимического разложения молекул метилового оранжевого, что обусловлено низкой поглощающей способностью материала при данной длине волны. Наличие серебра в составе фотокатализатора у образца TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag делает его чувствительным к свету видимой области, что подтверждено в реакции фотодеградация метилового оранжевого. Представленные результаты позволяют предложить схему изменения зонной структуры анатазной формы диоксида титана при модификации серебром (рисунок 8).

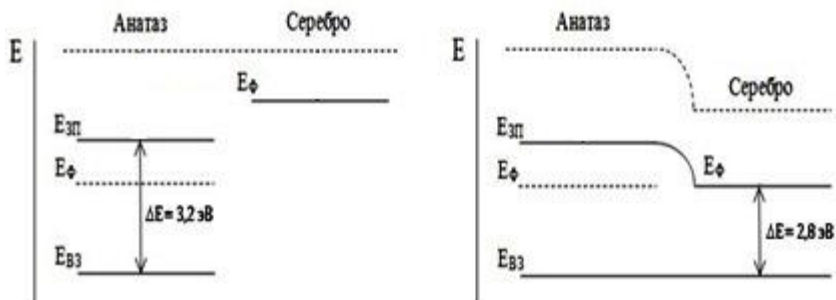


Рисунок 8 – Схема изменения зонной структуры анатазной формы диоксида титана при модификации серебром

Так как радиус  $\text{Ag}^I$  равный 0,126 нм значительно больше радиуса  $\text{Ti}^{IV}$ , принимающим значение 0,067 нм, атомы серебра не могут встраиваться в кристаллическую решетку анатаза, и, после термической обработки, выделяются из аморфной фазы, локализуясь на образующихся кристаллитах анатаза или пустотах между ними. В результате контакта частиц серебра и анатаза происходит выравнивание уровней Ферми, часть электронов из серебра переходит в анатаз, и возникновение потенциального барьера. В этом случае так же следует допустить возможность перехода электронов через межграницную поверхность и на серебро. Вследствие этого происходит снижение энергии ширины запрещенной зоны анатаза до 2,8 эВ, становится возможным разделение заряда и как следствие повышается фоточувствительность к видимой области света.

Воспроизводимость физико-химических характеристик оценивалась в соответствии с ГОСТ Р ИСО 21748-2012. Для получения пленок и оценки воспроизводимости их физико-химических характеристик использовалась серия растворов состава  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  – 0,1 М,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  – 0,5 М,  $\text{AgNO}_3$  – 0,06 М,  $\text{HNO}_3$  – 0,06 М,  $\text{H}_2\text{O}$  – 0,2 М. Результат показал, что все полученные пленки имеют сплошную ровную поверхность без трещин, толщину пленки 27-30 нм, показатель преломления 2,181-2,195 и ширину запрещённой зоны 2,84 эВ. Воспроизводимость физико-химических характеристик составила 97,5%.

**В четвертой главе** предлагается подход к получению фотокаталитических композитов  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$  сферической слоистой структуры, совмещающий золь-гель и темплатный методы синтеза. Данный подход предполагает следующие этапы: приготовление пленкообразующего раствора, подготовка темплата сферической формы, нанесение пленкообразующего раствора на темплат, термическая деструкция органической матрицы темплата.

Этап подготовки темплата подразумевает сорбцию ионов  $\text{Ag}^I$  и  $\text{Ti}^{IV}$ , которые при термической обработке образуют фотоактивные компоненты во внутреннем слое композитного материала. В качестве такого темплата было принято решение использовать ионно-обменные смолы марки «Токем», представляющие собой дивинилбензолную органическую матрицу с различной структурой. Компанией ООО ПО

«Токем» представлена достаточно широкая линейка ионитов и за последние 5 лет различные способы их применения часто встречаются в научных публикациях. При этом по свойствам сорбенты марки «Токем» не уступают зарубежным аналогам («Thermax» (Индия), «Dow Chemical» (Италия и Германия), «Rohm & Haas» (Франция и Китай)), но имеют меньшую себестоимость. Сорбенты марки «Токем» обладают химической, механической устойчивостью и проявляют высокую селективность к ионам металлов, и, исходя из литературных данных, могут быть выбраны в качестве органической матрицы при создании сферических оксидных материалов. Однако сведения по сорбционной емкости, избирательности сорбции ионов титана и серебра в литературе отсутствуют.

Эти данные необходимы на начальном этапе формирования сферических материалов при насыщении катионитов металлами.

**Исследование структурных и сорбционных свойств темплатов сферической формы на основе дивинил-бензольной матрицы.** В качестве матрицы (темплата) сферической формы были выбраны иониты с дивинилбензольной матрицей, различной структурой и функциональными группами: макропористый карбоксильный катионит Токем-200 и гелевый сульфокатионит Токем-100, макропористый сульфокатионит Токем-103.

Полученные значения сорбционной емкости составляют 2,85–3,37 ммоль-экв/г по частицам серебра, 1,61-1,62 ммоль-экв/г по частицам титана (таблица 4).

Таблица 4 – Значения полной обменной емкости (ПОЕ) и сорбционной емкости (СЕ) ионитов марки «Токем» по отношению к исследуемым металлам.

Название	СЕ ммоль-экв/г		ПОЕ, ммоль/г
	Ag <sup>I</sup>	Ti <sup>IV</sup>	
Токем-200	3,37 ± 0,20	1,62 ± 0,13	8,09 ± 0,34
Токем-103	3,18 ± 0,26	1,22 ± 0,15	5,60 ± 0,04
Токем-100	2,85 ± 0,15	1,01 ± 0,15	4,87 ± 0,54

Показатели емкости выше для карбоксильного катионита Токем-200 по сравнению с сульфокатионитами и увеличиваются  $Ag^I > Ti^{IV}$ . Подобная зависимость установлена и для сульфокатионитов. В целом, сорбционная емкость по частицам  $Ag^I$  составляет 42 – 57% от ПОЕ (полная обменная емкость), по частицам  $Ti^{IV}$  - 20 – 33%.

Для более полной характеристики поглощения  $Ag^I$  и  $Ti^{IV}$  на Na-форме катионитов Токем-200, Токем-103, Токем-100 были построены изотермы сорбции из растворов металлов (рисунок 9). Изотермы сорбции  $Ti^{IV}$  как сульфо-, так и карбоксильными катионитами в изученном диапазоне концентраций практически линейны, что может объясняться энергетической однородностью сорбционных центров и отсутствием достижения сорбционного равновесия.



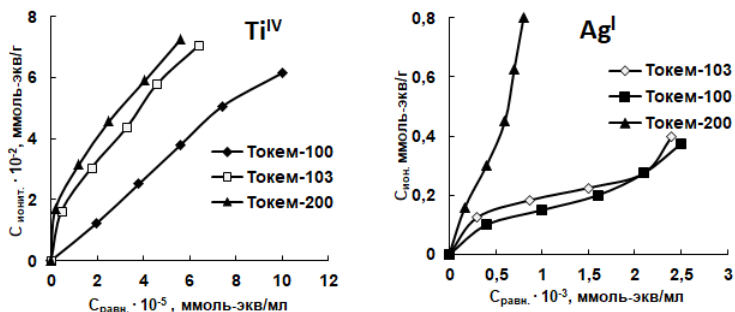


Рисунок 9 – Изотермы сорбции  $\text{Ag}^I$  и  $\text{Ti}^{IV}$  ионитами Токем-100, Токем-103 и Токем-200

Разный характер изотерм сорбции свидетельствует о различиях в избирательности и механизме сорбции  $\text{Ti}^{IV}$  и  $\text{Ag}^I$ . Отличительной чертой всех изотерм сорбции на катионите Токем-200 является их линейный ход с резким подъемом на начальном участке. Данный факт может свидетельствовать о высоком поглощении  $\text{Ti}^{IV}$  и  $\text{Ag}^I$  в области исследуемых концентраций. Этот факт важен с точки зрения практического применения катионитов при формировании устойчивого при термической обработке оксидного каркаса сферических материалов.

Количественную оценку поглощения частиц проводили по величине коэффициентов распределения  $D$ . Порядок значений коэффициентов распределения ( $\sim 10^3$ ) свидетельствует о высоком поглощении  $\text{Ti}^{IV}$  и  $\text{Ag}^I$  (таблица 5).

Таблица 5 – Значения коэффициентов распределения ( $D$ , мг/мл)  $\text{Ti}^{IV}$  и  $\text{Ag}^I$ .

Металл	$D, \cdot 10^3$		
	Токем-200	Токем-103	Токем-100
$\text{Ag}^I$	0,75-1,10	0,13-0,42	0,13-0,25
$\text{Ti}^{IV}$	1,29-2,59	1,10-1,75	0,62-0,68

Таким образом, установлено, что наибольшей поглощательной способностью к  $\text{Ti}^{IV}$  и  $\text{Ag}^I$ , высокими значениями полной обменной и сорбционной емкостями, обладает карбоксильный катионит Токем-200, и может быть рекомендован в качестве темплата сферической формы для получения композиционных материалов.

**Влияние температурного воздействия на фазовые превращения и параметры структуры сферических композитов  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$ .** Термогравиметрический анализ (ТГА) был использован для определения температурного режима термической деструкции темплата при приготовлении композитов  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$  (Рисунок 10). В интервале температур 20–220°C наблюдается незначительная убыль массы ( $\sim 4\%$ ), которую можно отнести к потере адсорбционной воды. В интервале температур 220–500°C происходит убыль массы, связанная с деструкцией углеродной матрицы ионита

Токем-200, используемой в качестве темплата, при этом на кривых ДТА фиксируются два экзотермических эффекта.

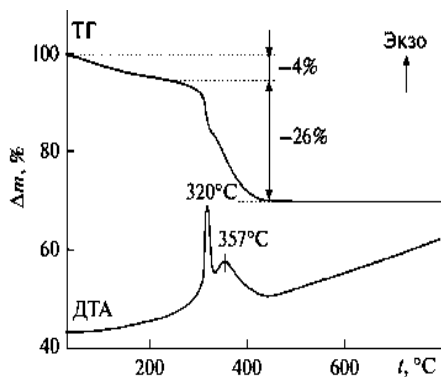


Рисунок 10 – Кривые ТГ-ДТА образца  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$  при термической деструкции темплата

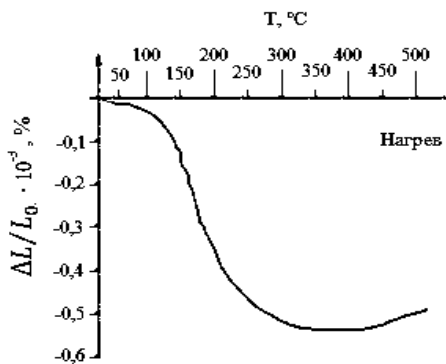


Рисунок 11 – Влияние температуры на изменение относительных линейных размеров образца  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$  при деструкции темплата

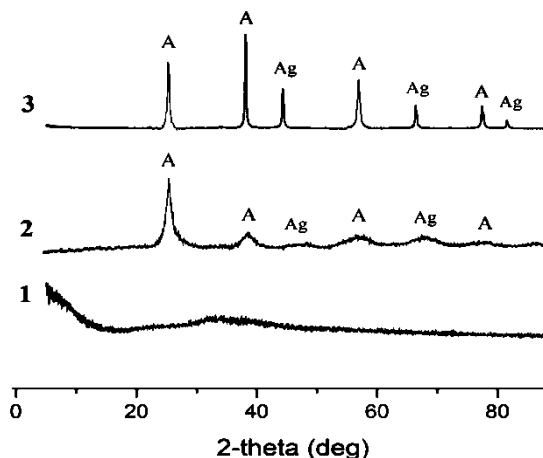
Дилатометрические исследования в температурном интервале от 20 до 600°C показали (рисунок 11), что полученный спеченный образец при нагревании не расширяется, а сжимается. Результаты расчета значений температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), которые получены с использованием указанной кривой, приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Средние значения ТКЛР спеченных образцов.

№	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7}, \text{K}^{-1}$	ТИ, °C
1	-76	25–220
2	-120	220–360
3	-362	360–400
4	-168	400–500
5	-47	500–600

Значения ТКЛР при нагревании спека отрицательные. Сильное сжатие материала наблюдается в интервале 25–400°C и связано с потерей образцом влаги при 25–220°C, выгоранием органической матрицы ионита при 220–400°C. Усадка удельной площади поверхности образца после отжига составила 66,96 %.

Согласно данным РФА температурная обработка при 400°C приводит к образованию рентгеноаморфной фазы (рисунок 12).



1 – 400°C; 2 – 500°C; 3 – 500°C (60 мин);

(A – анатаз; Ag – серебро)

Рисунок 12 – Дифрактограммы образцов  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$  при различных режимах термообработки

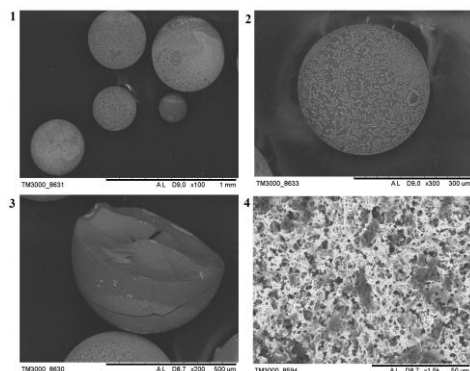
Увеличение температуры термообработки до 500°C приводит к формированию анатазной фазы диоксида титана, увеличение времени обработки при данной температуре до 60 минут приводит к интенсификации пиков соответствующих анатазу, увеличению объемной доли этой фазы и повышению кристалличности образцов.

Полученные результаты позволяют рекомендовать ступенчатый режим термообработки материала с целью изменения фаз и параметров структуры, необходимых для функционального применения.

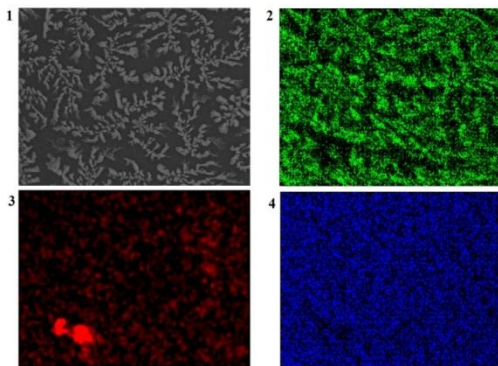
Режим термообработки (скорость нагрева 10 град/мин):

1. Нагрев до 220°C, прокаливание в течение 30 мин.
2. Нагрев до 360°C, прокаливание в течение 60 мин.
3. Нагрев до 500°C, прокаливание в течение 60 мин.

**Исследование структуры и фотокаталитических свойств полученных сферических композитов  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$ .** Согласно микрофотографиям (рисунок 13), полученных образцов, в результате выжигания органической матрицы в муфельной печи, формируются композитные материалы сферической формы, повторяющие форму зерна удаленной матрицы. На изображении 4 (рисунок 13) видно, что внутренняя часть сферы имеет разветвленную пористую структуру. Диаметр сферических композитов лежит в диапазоне от 202 до 706 мкм.



1 –  $\times 100$ ; 2 –  $\times 300$ ; 3 –  $\times 200$ ; 4 –  $\times 1,5\text{к}$   
 Рисунок 13 – Микрофотографии гранул сферических композитов  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$  при различных увеличениях



1 – изображение поверхностного слоя;  
 2 – распределение Ag;  
 3 – распределение Ti; 4 – распределение Si;  
 Рисунок 14 – Результаты элементного анализа сферических композитов  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$ .

Результаты элементного анализа (рисунок 14) показали, что поверхностный слой сферических композитов представлен оксидными соединениями титана и кремния с частицами серебра, распределенными по всей поверхности.

Пористость, полученных композитов, изучалась по низкотемпературной адсорбции азота. Полученные кривые относятся к изотермам IV типа (рисунок 15).

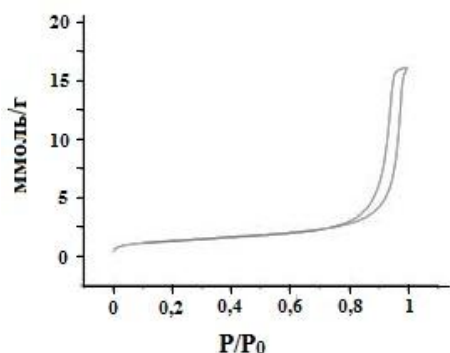


Рисунок 15 – Изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции азота на гранулах фотокатализатора

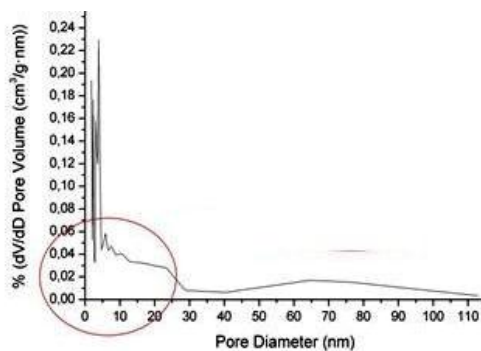
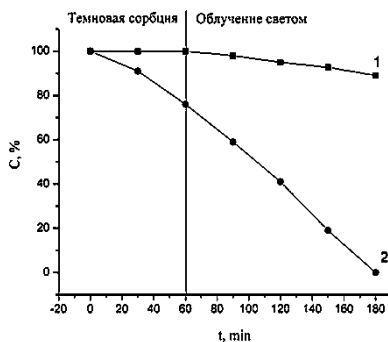


Рисунок 16 – График распределения пор по размерам гранул фотокатализатора

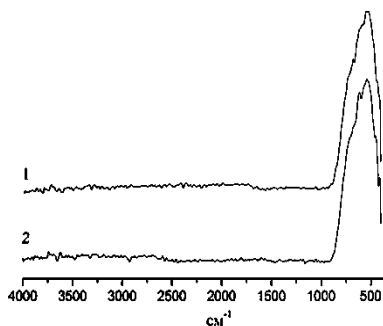
Данный вид изотерм характерен для мезопористых структур. Для каждой изотермы на всех сферических образцах наблюдается гистерезис. Форма петель гистерезиса единообразна и относится к типу С по классификации Де Бэра. Гистерезис типа С свойственен для структур, имеющих сквозные и замкнутые поры сфероидальной

и конусовидной геометрии с различными радиусами входных отверстий. Наблюдается мономодальное распределение пор по размерам (рисунок 16). Структура исследуемых образцов является мезопористой с большой фракцией мезопор мелкого размера 2–20 нм. Величина измерения удельной площади поверхности принимает значение 36 м<sup>2</sup>/г. Полученные результаты соотносятся с dilatометрическими измерениями изменений линейных параметров сферического материала TiO<sub>2</sub>-Ag-SiO<sub>2</sub> по отношению к исходной структуре органической матрицы темплата.

Согласно результатам фотокаталитической оценки полученных сферических композитов TiO<sub>2</sub>-Ag-SiO<sub>2</sub> (рисунок 17), фотохимическое разложение метилового оранжевого при облучении светом с длиной волны 440 нм происходит монотонно. До облучения светом, была проведена темновая сорбция молекул красителя на поверхности гранул TiO<sub>2</sub>-Ag-SiO<sub>2</sub> в течении 60 минут. Раствор метилового оранжевого без фотокаталитического материала был выбран в качестве контрольного и содержался в тех же условиях. По завершению темновой сорбции, наблюдается изменение концентрации красителя от 5 до 20 %. На ИК-спектре, полученного после фотокаталитического процесса, образца TiO<sub>2</sub>-Ag-SiO<sub>2</sub> (рисунок 18) не наблюдается колебаний связей характерных для органических молекул. На обоих спектрах образца наблюдается широкий пик в области 483-878 см<sup>-1</sup>, соответствующий характеристическим колебаниям связей Ti-O-Ti<sub>(анатаз)</sub>. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что, несмотря на сорбцию метилового оранжевого на поверхности гранул TiO<sub>2</sub>-Ag-SiO<sub>2</sub>, молекулы красителя фотодеградируют под воздействием облучения видимой области в течение двух часов.



1 – без фотокатализатора; 2 – TiO<sub>2</sub>-Ag-SiO<sub>2</sub>  
Рисунок 17 – Нормированное изменение концентрации метилового оранжевого во время темновой сорбции и последующей фотодеградации



1 – TiO<sub>2</sub>-Ag-SiO<sub>2</sub> до фотокатализа; 2 – TiO<sub>2</sub>-Ag-SiO<sub>2</sub> после фотокатализа  
Рисунок 18 – Ик-спектры образцов TiO<sub>2</sub>-Ag-SiO<sub>2</sub> до и после фотодеградации метилового оранжевого

**Оценка антибактериальных свойств и возможности применения фотокаталитических композитов TiO<sub>2</sub>-Ag-SiO<sub>2</sub> для очистки природной воды.** Для исследования антибактериальных свойств гранулированного сферического материала

была отобрана проба воды из озера Сенная Курья (Томская область), представляющего собой объект природных поверхностных вод. Антибактериальный эффект оценивался с помощью метода серийных разведений микроорганизмов взятых из пробы озерной воды на твердой питательной среде. В основе метода лежит простой алгоритм, заключающийся в исследовании окислительного действия материала при световом облучении на рост патогенных бактерий, находящихся в воде. Оценка фотокаталитической деструкции бактерий осуществляется по детекции видимых зон роста инкубационных штаммов и подсчете колониеобразующих единиц (КОЕ) на единицу объема исследуемого образца воды.

Образцы фотокатализатора помещали в пробирку с отобранной пробой озерной воды, а затем подвергали облучению лампой с мощностью  $15 \text{ мВт/см}^2$  и длиной волны света 440 нм. Контрольные пробы воды с фотокатализатором и без содержали в отсутствии источников света. Далее из каждой испытуемой пробы воды высаживались штаммы находящихся в ней микроорганизмов на питательную среду в чашки Петри. По окончании испытаний установлен рост культур в пробах воды контрольного образца без гранул фотокаталитического материала, содержащегося в темноте, и образца находящегося при облучении светом в отсутствии фотокатализатора. У микроорганизмов из пробы воды находящейся в темноте вместе с фотокаталитическим материалом наблюдается задержка видимых зон роста штаммов, которая составляет 3,72 см. Зоны видимого роста отсутствуют у культур, высаженных из пробы воды, облученной светом в присутствии фотокатализатора. Результаты подсчета колониеобразующих единиц представлены на гистограмме (рисунок 19).

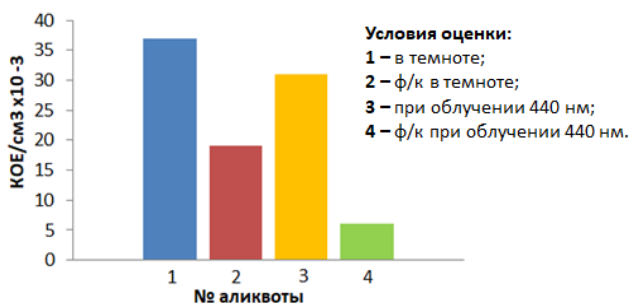


Рисунок 19 – Результаты подсчета колониеобразующих единиц (КОЕ) на единицу объема аликвоты исследуемой воды

Результаты проведенных испытаний указывают на наличие выраженного антибактериального эффекта у полученного гранулированного фотокатализатора даже в темноте. Вероятно, это может быть связано с бактерицидными свойствами примесного серебра в составе композиции фотокатализатора. Полученные данные о антибактериальных свойствах, позволяют рекомендовать предлагаемый в работе материал как перспективный для применения в фотокаталитической очистке природных поверхностных вод от органических загрязнений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей диссертационной работе разработан способ получения фотокаталитических композитов  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$  сферической слоистой структуры при совместном использовании золь-гель и темплатного методов синтеза для разложения органических загрязнений. Проведено комплексное исследование структуры, фазового состава и функциональных свойств полученного композиционного материала. Представленные композиционные материалы характеризуются необходимым набором функциональных свойств и могут быть в дальнейшем рекомендованы в качестве фотокатализаторов для очистки поверхностных природных вод от органических загрязнителей как химического, так и биологического происхождения.

На основании проведенных исследований сформулированы следующие выводы:

1. Разработаны состав и концентрационные соотношения пленкообразующего раствора  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 - 0,1\text{M}$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - 0,5\text{M}$ ,  $\text{AgNO}_3 - 0,06\text{M}$ ,  $\text{HNO}_3 - 0,06\text{M}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - 0,2\text{M}$  с временным интервалом стабильности 62 суток. Раствор указанного состава обеспечивает получение пленок  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ , используемых при формировании слоистой структуры.

2. Пленки состава  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  обладают следующими характеристиками: толщиной 23-30 нм, показателем преломления 2,154-2,195 и шириной запрещенной зоны 2,84 эВ. Содержание в пленках  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Ag}$  приводит к снижению значений оптических характеристик, это связано с ростом кристаллитов  $\text{TiO}_2$  вблизи частиц серебра, выделившихся из аморфной фазы  $\text{SiO}_2$ , и появлением примесной проводимости.

3. Карбоксильный макропористый ионит обладает высокими значениями  $\text{CE}(\text{Ag}^I) = 3,37 \pm 0,20$  ммоль-экв/г и  $\text{CE}(\text{Ti}^{IV}) = 1,625 \pm 0,130$  ммоль-экв/г и имеет повышенную избирательность к исследуемым металлам.

4. Разработанный способ получения композитов  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$  на основе макропористых карбоксильных ионитов с двинилбензольной матрицей насыщенных  $\text{Ti}^{IV}$  и  $\text{Ag}^I$ , покрытых пленкой  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ , обеспечивает формирование материала в виде гранул сферической слоистой структуры.

5. Слоистая структура сферических гранул  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$  диаметром 202-706 мкм, представляющих собой смесь металлического  $\text{Ag}$  с анатазной структурой  $\text{TiO}_2$  во внутреннем слое и пленку  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  на поверхности сферического агломерата, приводит к смещению края поглощения светового излучения в видимую область, благодаря распределению частиц серебра, как во внутреннем, так и во внешнем слое, и повышению фотокаталитической активности за счет формирования мезопористой структуры с удельной площадью поверхности 36 м<sup>2</sup>/г. Фотокатализатор обеспечивает полное разложение молекул метилового оранжевого и обладает антибактериальными свойствами по отношению к патогенной микрофлоре природной воды даже в отсутствии светового излучения.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

*Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:*

1. **Бузаев А. А.** Синтез стабильных золей на основе  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и ионов  $\text{Ag}^+$  для получения тонкопленочных покрытий с фотокаталитическими свойствами / А. А. Бузаев, В. В. Жаркова, В. В. Козик // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24, № 6. – С. 55–59. – 0,58 / 0,19 а.л.

2. Рогачева А. О. Каталитически активный композиционный материал на основе сферических полых частиц  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  / А. О. Рогачева, **А. А. Бузаев**, А. С. Бричков, О. С. Халипова, С. А. Клестов, Е. А. Паукштис, В. В. Козик // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60, № 4. – С. 520–525. – DOI: 10.1134/S0453881119040166. – 0,58 / 0,1 а.л.

*в переводной версии журнала, входящей в Scopus:*

Rogacheva A. O. Catalytically Active Composite Material Based on  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  Hollow Spherical Particles / A. O. Rogacheva, **A. A. Buzaev**, A. S. Brichkov, O. S. Khalipova, S. A. Klestov, E. A. Paukshtis, V. V. Kozik // Kinetics and Catalysis. – 2019. – Vol. 60, №4. – P. 484–489. – DOI: 10.1134/S002315841904013X. – 0,58 / 0,1 а.л.

3. Brichkov A. S. Preparation of a fiberglass-supported Ni-Si-Ti oxide catalyst for oxidation of hydrocarbons: effect of  $\text{SiO}_2$  [Electronic resource] / A. S. Brichkov, A. N. Shamsutdinova, O. S. Chalipova, A. O. Rogacheva, T. V. Larina, T. S. Glazneva, S. V. Cherepanova, E. A. Paukshtis, **A. A. Buzaev**, V. V. Kozik // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2019. – Vol. 94, № 11. – Article number 3624. – 7 p. – DOI: 10.1002/jctb.6167. – 0,75 / 0,08 а.л. (*Scopus*).

*Статьи в сборниках материалов конференций, представленных в изданиях, входящих в Scopus:*

4. **Buzaev A. A.** Synthesis and properties of photocatalytic active composite materials based on  $\text{TiO}_2$  and modified by Ag and  $\text{SiO}_2$  [Electronic resource] / A. A. Buzaev, A. O. Rogacheva, O. S. Chalipova, A. S. Brichkov, V. V. Kozik // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 597 : 16th International Conference of Students and Young Scientists on Prospects of Fundamental Sciences Development, PFSD 2019. Tomsk, Russia, April 23–26, 2019. – Article number 012014. – 6 p. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/jctb.6167> (access date: 26.05.2022). – DOI: 10.1088/1757-899X/597/1/012014. – 0,43 / 0,1 а.л.

5. **Buzaev A. A.** Synthesis of stable sols based on titanium dioxide, silicon and metal ion for use in photocatalysis / A. A. Buzaev, A. O. Rogacheva, V. V. Zharkova, V. V. Kozik // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1989, is. 1 : 18th International Conference of Students and Young Scientists on Prospects of Fundamental Sciences Development, PFSD 2021. Tomsk, Russia, April 27–30, 2021. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1989/1/012019> (access date: 26.05.2022). – DOI: 10.1088/1742-6596/1989/1/012019. – 0,32 / 0,1 а.л.



*Патент Российской Федерации:*

6. Патент 2772590 Российская Федерация, МПК C09D 1/00, C01G 23/04, B05D 5/00. Способ получения фотокаталитического покрытия на основе диоксида титана / **Бузаев А. А.** (RU), Козик В. В. (RU); патентообладатель Бузаев А. А. (RU). – № 202112869; заявл. 28.09.2021, опубл. 23.05.2022, Бюл. № 15. – 12 с.

*Публикации в прочих научных изданиях:*

7. **Бузаев А. А.** Синтез и свойства композиционных материалов на основе  $\text{TiO}_2$  модифицированного частицами  $\text{SiO}_2$  и Ag / А. А. Бузаев, А. О. Рогачева, В. В. Козик // Труды Колского научного центра РАН. – 2019. – Вып. 3 : Химия и материаловедение. Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий : материалы XIII Межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов вузов. Апатиты, 17–19 апреля 2019 г. – С. 31–36. – 0,37 / 0,12 а.л.

8. Рогачева А. О. Синтез и свойства микросферического композиционного материала  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  / А. О. Рогачева, **А. А. Бузаев**, В. В. Козик // Труды Колского научного центра РАН. – 2019. – Вып. 3 : Химия и материаловедение. Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий : материалы XIII Межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов вузов. Апатиты, 17–19 апреля 2019 г. – С. 296–302. – 0,35 / 0,12 а.л.

9. Рогачева А. О. Тонкопленочные материалы на основе  $\text{TiO}_2$ , модифицированные оксидами переходных металлов / А. О. Рогачева, **А. А. Бузаев** // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник материалов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 23–26 апреля 2019 г. – Томск, 2019. – Т. 2 : Химия. – С. 189–191. – 0,30 / 0,15 а.л.

10. **Бузаев А. А.** Влияние модифицирующих добавок  $\text{SiO}_2$  и Ag на структурные свойства  $\text{TiO}_2$  / А. А. Бузаев, А. О. Рогачева // Перспективы развития фундаментальных наук XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 23–26 апреля 2019 г. – Томск, 2019. – Т. 2. – С. 45–47. – 0,29 / 0,14 а.л.

11. **Бузаев А. А.** Получение композиционных материалов на основе  $\text{TiO}_2$  и оценка возможности их использования в фотокатализе / А. А. Бузаев, А. О. Рогачева, А. С. Бричков, В. В. Козик // Полифункциональные химические материалы и технологии : сборник статей международной научной конференции. Томск, 22–25 мая 2019 г. – Томск, 2019. – Т. 1. – С. 164–166. – 0,22 / 0,06 а.л.

12. **Бузаев А. А.** Влияние компонентного состава на реологические свойства растворов, способных образовывать пленки  $\text{TiO}_2$  / А. А. Бузаев, А. О. Рогачева // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник материалов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 21–24 апреля 2020 г. – Томск, 2020. – Т. 2 : Химия. – С. 32–34. – 0,21 / 0,1 а.л.

13. **Бузаев А. А.** Получение стабильных золей на основе диоксида титана для применения в фотокатализе / А. А. Бузаев, В. В. Жаркова // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник материалов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 27–30 апреля 2021 г. – Томск, 2021. – Т. 2 : Химия. – С. 47–49. – 0,22 / 0,11 а.л.

14. **Buzaev A. A.** Production of Composite Materials Based on  $\text{TiO}_2$  Modified Particles  $\text{SiO}_2$  and Ag [Electronic resource] / A. A. Buzaev, A. O. Rogacheva, E. A. Paukshtis, V. V. Kozik // Mechanisms of Catalytic Reactions (MKR-XI) : Abstracts of the XI International Conference. Sochi, Russia, October 07–11, 2019. – Novosibirsk, 2019. – P. 291. – URL: [https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2019/Abstracts-MCR-XI\\_2019.pdf](https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2019/Abstracts-MCR-XI_2019.pdf) (access date: 26.05.2022). – 0,08 / 0,02 а.л.

*Издание подготовлено в авторской редакции*

Отпечатано на участке цифровой печати  
Издательства Томского государственного университета  
Заказ № 5098 от «13» июля 2022 г. Тираж 100 экз.  
г. Томск, Московский тр. 8, тел. 52-98-49