

На правах рукописи



Оболенская Любовь Николаевна

Нанокристаллический диоксид титана для фотокатализа: синтез, сенсibilизация, свойства

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА 2019

Работа выполнена на кафедре неорганической химии имени А.Н. Реформатского Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Савинкина Елена Владимировна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, ведущий научный сотрудник,
доцент, зав. лабораторией химии низких температур
химического факультета ФГБОУ ВО «Московский
государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Шабатина Татьяна Игоревна

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории химии лёгких элементов и кластеров
ФГБУН «Институт общей и неорганической химии
Российской академии наук»
Симоненко Елизавета Петровна

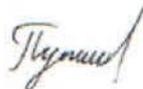
Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов»

Защита состоится «22» мая 2019 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д212.131.10 в Институте тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86) в ауд. М-119.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет». С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» по адресу: 119454, Москва, пр. Вернадского, 78 и на сайте: <https://www.mirea.ru/science-and-innovation/dissertation-tips/dissertation-council-d-212-131-10/>

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук



Путин Алексей Юрьевич

Актуальность темы. В последние полвека происходит активное развитие фотокаталитических технологий разложения загрязнителей, уничтожения бактерий, а также синтеза водородного топлива и ряда биологически активных веществ. Основными фотокатализаторами первого поколения были широкозонные оксидные нанопорошки – TiO_2 , ZnO и т.д. Благодаря прочной кристаллической решётке TiO_2 является химически более стойким, чем ZnO , менее токсичным и пригодным для более длительной эксплуатации. Были разработаны способы получения высокодисперсного TiO_2 путём гидролиза либо термодеструкции соединений титана(IV) (сольватов сульфата титанила, тетрахлорида титана, алкоксидов титана и т.д.). Фотокатализаторы второго поколения относятся к «приводимым в действие видимым светом». Их получают путём фотосенсибилизации (изменения спектральной области чувствительности) оксидов с помощью допантов, органических красителей, окрашенных металлокомплексов и т.д. Для фотокатализаторов третьего поколения стали обращать внимание на квантовые размерные эффекты, возникающие в кристаллах, когда хотя бы один из их геометрических размеров становится соизмеримым с длиной волны де Бройля электронов. Стали развиваться методы получения фотокатализаторов на основе композитов из нановолокон, наноплёнок и других наноструктур полупроводников (прежде всего, TiO_2), сенсibilизированных квантовыми точками – псевдо-нульмерными частицами (углерода, халькогенидов кадмия либо свинца) либо нанокластерами (серебра, золота, а также оксидов марганца, железа, олова и т.д.). При этом модифицирование частиц TiO_2 проводится, как правило, после их получения. Таким образом, развитие полупроводникового фотокатализа пошло по пути усовершенствования сенсibilизаторов при сохранении традиционных способов синтеза и модифицирования нанокристаллического диоксида титана. В то же время изучению начальных стадий гидролиза соединений титана (включая воздействие дополнительных реагентов), приводящего к образованию диоксида титана, внимания практически не уделялось.

Изучение процессов синтеза диоксида титана, в том числе при введении различных модификаторов, а также исследование соответствующих промежуточных и конечных продуктов, по-прежнему является актуальным, поскольку возможность управления этими процессами открывает путь к получению более эффективных фотокатализаторов.

Целью работы является разработка методов получения титаноксидных фотокатализаторов, активных в УФ и видимой области спектра, путём введения модификаторов на различных стадиях синтеза нанокристаллического диоксида титана.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие **задачи**:

Исследование начальных стадий гидролиза сульфата титанила и характеристика образующихся полупродуктов.

Введение модификаторов различной природы (пероксосоединений, соединений марганца, органических красителей: копропорфиринов, их комплексов с Pt(II) и Pd(II), хлорофиллов А и В, метиленового синего, метилового красного) на разных стадиях синтеза нанокристаллического диоксида титана.

Выделение титаноксидных нанокристаллических продуктов и исследование их свойств, включая фотокаталитическую активность в УФ и видимой области спектра.

Выявление взаимосвязи между природой исходных реагентов (сольватов сульфата титанила и модификаторов), условиями синтеза и характеристиками образующихся полупродуктов и продуктов (микроморфологией, фазовым составом, термической устойчивостью фаз, шириной запрещённой зоны и фотокаталитической активностью).

Выбор оптимальных условий для получения конкурентоспособных титаноксидных фотокатализаторов, активных в УФ и видимой области спектра.

Научная новизна

Исследование начальной стадии гидролиза сульфата титанила показало, что предшественником образования наноразмерного диоксида титана, имеющего структуру анатаза, является нанокристаллическая фаза « η -TiO₂» (далее это обозначение используется без кавычек), которая была выделена в индивидуальном состоянии и охарактеризована совокупностью физических и физико-химических методов; установлены диапазоны температур и концентраций реагентов (включая различные модификаторы), способствующие формированию и разрушению данной фазы.

Впервые выделена и охарактеризована фаза нано-[TiO_x(O₂)_{2-x}(H₂O)_m] ($x \sim 1$, $m \leq 1$), образующаяся при действии пероксосоединений на сульфат титанила; установлено, что её образование при последующем термическом разложении существенно расширяет температурный интервал, в котором происходит формирование наноразмерного анатаза.

Установлено строение [TiO_x(O₂)_{2-x}(H₂O)_m]; показано, что пероксогруппы входят в состав кристаллической структуры соединения.

Впервые получены образцы нанокристаллического диоксида титана, модифицированного копропорфирином I, копропорфиринатами Pt(II) и Pd(II), хлорофиллами А и В, метиловым красным, метиленовым синим, KMnO₄, H₂O₂, пероксодисульфатом аммония и CO(NH₂)₂·H₂O₂ на ранних стадиях разложения сульфата титанила, исследована их устойчивость и фотокаталитическая активность в УФ и видимом диапазонах.

Показано, что варьирование температуры, времени и соотношения реагентов в ходе синтеза диоксида титана из сульфата титанила позволяет целенаправленно получать образцы с заданными

характеристиками (фазовым составом, микроморфологией и фотокаталитической активностью в УФ и видимом диапазонах).

Практическая значимость

К наиболее значимым практически результатам можно отнести разработку двух одностадийных способов синтеза из технического сульфата титанила однородных по микроморфологии и фазовому составу титаноксидных фотокатализаторов:

- нано-анатаза, проявляющего высокую (по сравнению с основными коммерческими аналогами) активность при облучении в УФ диапазоне;
- нано- $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$, высокоактивного в УФ и видимом диапазонах (в т. ч. при повторном применении без проведения регенерации).

Кроме того, в рамках данной работы:

- проведена оптимизация условий синтеза нанокристаллического $\eta\text{-TiO}_2$, позволившая многократно увеличить его практический выход и сделавшая целесообразным практическое применение данного фотокатализатора;
- успешно применена новая схема синтеза активных в видимом диапазоне титаноксидных фотокатализаторов, включающая модифицирование исходного реагента и гидролиз продуктов модифицирования (в отличие от традиционной схемы «гидролиз исходного реагента → сенсбилизация продуктов гидролиза»).

Достоверность и обоснованность результатов обеспечена использованием современного оборудования и взаимодополняющих физических и физико-химических методов исследования.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования процессов гидролиза сульфата титанила в четырёх областях условий (с варьированием температуры и длительности процесса) от наиболее «мягких» до наиболее «жестких», приводящих к образованию титаноксидных фаз различного состава.
2. Результаты использования различных сенсбилизаторов диоксида титана, в качестве которых выбраны характерные представители широко применяемых для сенсбилизации диоксида титана классов веществ: органические красители (метиловый красный, метиленовый синий, копропорфирин I), окрашенные металлокомплексы (хлорофиллы А и В, копропорфиринаты Pt и Pd), окрашенные оксиды металлов (соединения марганца), а также, впервые, пероксосоединения (пероксид водорода, пероксодисульфат аммония, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$).
3. Обоснование выбора негидролизованых сольватов сульфата титанила либо продуктов начальных стадий их гидролиза в качестве наиболее перспективных объектов фотосенсбилизации.

4. Разработка способов направленного воспроизводимого синтеза высокодисперсных нанокристаллических фотокатализаторов с высокой активностью в УФ и видимом диапазонах.

5. Результаты характеристики полученных образцов, прежде всего, впервые выделенной фазы $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$, для которой определены параметры элементарной ячейки и установлено, что пероксогруппы входят в состав кристаллической структуры, и показана перспективность применения в качестве фотокатализатора второго поколения.

6. Результаты изучения взаимосвязи между условиями синтеза и характеристиками продуктов, делающие возможным получение образцов с заданными свойствами (фазовым составом, микроморфологией, термической устойчивостью, шириной запрещённой зоны, фотокаталитической активностью), в том числе образцов, превосходящих по фотокаталитической активности (в УФ и видимой области света) промышленные титаноксидные фотокатализаторы.

Личный вклад автора состоял в участии в общей постановке задачи (в соответствии с развиваемым направлением), а также во всех экспериментальных и теоретических этапах исследования, обобщении, анализе и интерпретации их результатов. Автором выполнен обзор отечественных и зарубежных публикаций по теме диссертационной работы, разработаны методики синтеза и модификации наноразмерного диоксида титана. Автор лично синтезировала все титанооксидные образцы и провела эксперименты по определению их фотокаталитической активности. Она самостоятельно спланировала и выполнила эксперименты с использованием оптической микроскопии, электронной и ИК спектроскопии. С её участием выполнено рентгенографическое исследование образцов, а также анализ экспериментальных данных, полученных другими физическими и физико-химическими методами.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на 19 международных и 8 всероссийских конференциях, в том числе на 1-ом Российском кристаллографическом конгрессе (Москва, 2016), XIX и XX Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011; Екатеринбург, 2016), 12th Multinational Congress on Microscopy (Eger, Hungary, 2015), XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (Иваново, 2015). VI Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твёрдофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (Тамбов, 2014), 8th European meeting on solar chemistry and photocatalysis: environmental applications (Thessaloniki, Greece, 2014), II Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2014), 1st International Symposium on Nanoparticles/ Nanomaterials and Applications (Caparica - Almada, Portugal, 2014).

Публикации. Основные научные результаты, полученные по итогам выполнения работы, отражены в 13 статьях в журналах, включенных в перечень ВАК, 4 статьях в журналах, цитируемых SCOPUS и WOS, 6 патентах, 19 тезисах докладов на международных конференциях.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 233 страницах машинописного текста, содержит 36 таблиц, и 82 рисунка. Список литературы включает 176 наименований. Приложения содержат 11 таблиц и 46 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, поставлены цели и задачи исследования.

В **литературном обзоре (Глава 1)** рассмотрены применявшиеся ранее способы изучения процессов гидролиза соединений титана(IV), синтеза нанокристаллического TiO_2 (различных модификаций) и его фотосенсибилизации (путём модифицирования соединения марганца либо органическими красителями).

Экспериментальная часть (Глава 2) содержит перечень исходных материалов, методики синтеза образцов, описание методов и оборудования, использованных для их исследования.

Синтез образцов. В рамках данной работы предпринята попытка проследить процессы разрушения исходных реагентов (солюватов сульфата титанила) и/или образования титаноксидных продуктов в широком диапазоне значений температуры (0–900°C) и длительности (от 10 с до 7 ч) изотермической выдержки реакционной смеси. Можно условно выделить 4 области интервалов температуры и длительности процессов получения различных полупродуктов и продуктов гидролиза TiOSO_4 . На *рис. 1* показана схема превращения реагентов в эти полупродукты и продукты, а на *рис. 2* – границы областей их образования в координатах «время–температура».

При синтезе nano- TiO_2 путём гидролиза сульфата титанила в «мягких» условиях водная суспензия исходного порошкообразного реагента превращается в коллоидный раствор. Этот этап синтеза приходится на первые ~3 мин нагревания реакционной смеси (при перемешивании) от комнатной температуры до 78–98°C. Данные значения температуры и длительности синтеза по принятой схеме (*рис. 2*) ограничивают «Область I». К этой области отнесены условия существования негидролизованного (либо слабо гидролизованного) сульфата титанила – в виде исходного порошкообразного реагента, гидрозоля или пастообразной смеси с каким-либо из используемых модификаторов. В ходе дальнейшей термической обработки золя, по мере протекания гидролиза сульфата титанила, происходит формирование мицелл продуктов реакции, которые затем коагулируют и осаждаются.

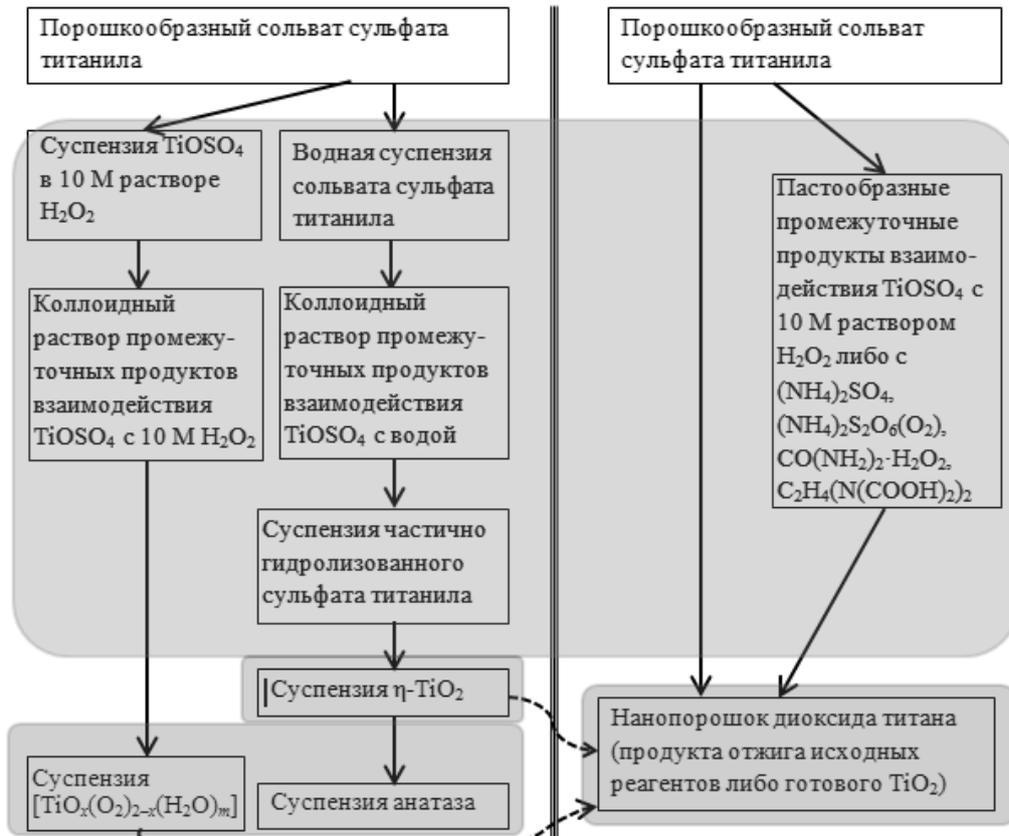
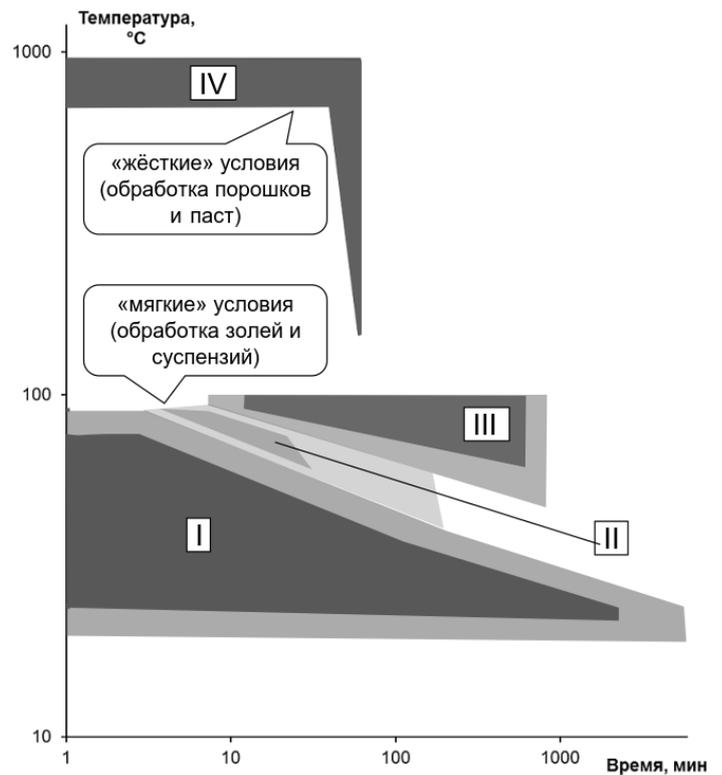


Рис. 1. Пути превращения реагента в продукт в ходе синтеза TiO_2

Рис. 2. Области значений температуры и длительности выдержки реакционной смеси в ходе синтеза TiO_2 .



Для прекращения процесса гидролиза в условиях из «области II» реакцию смесь разбавляли раствором коагулянта и/или сенсibilизатора. При этом были получены преимущественно образцы нанокристаллического η -TiO₂ (рис. 3а, кривая 1) с примесью анатаза (рис. 3а, кривая 2) и, в ряде случаев, титановых кислот неизвестного состава.

В условиях из «области III» общая длительность термической обработки реакционной смеси была значительно больше. В данных условиях были получены образцы нанокристаллического анатаза (в ряде случаев – с примесями титановых кислот (рис. 3а, врезка) и/или β -TiO₂ и/или η -TiO₂) либо наноразмерного [TiO_x(O₂)_{2-x}(H₂O)_m] (рис. 3а, кривая 3)).

Для синтеза в условиях из «области IV» образцы, полученные в условиях из «областей I, II, III», были отожжены в муфельной печи. При этом были получены промежуточные продукты термического разложения TiOSO₄, образцы нано-анатаза (рис. 3б, кривая 1) либо нано-рутила (рис. 3б, кривая 2).

Модифицирование диоксида титана проводилось действием различных реагентов (порфирилаты Pt(II), Pd(II), копропорфирин I, продукты гидролиза хлорофиллов А и В, метиленовый синий, метиловый красный, KMnO₄, H₂O₂) на исходные сольваты сульфата титанила, промежуточные продукты его гидролиза либо готовый диоксид титана. При синтезе в «мягких» условиях целью модифицирования была фотосенсибилизация титаноксидного продукта, а при синтезе в «жестких» условиях – повышение дисперсности анатазной модификации TiO₂ и температуры её перехода в рутильную модификацию.

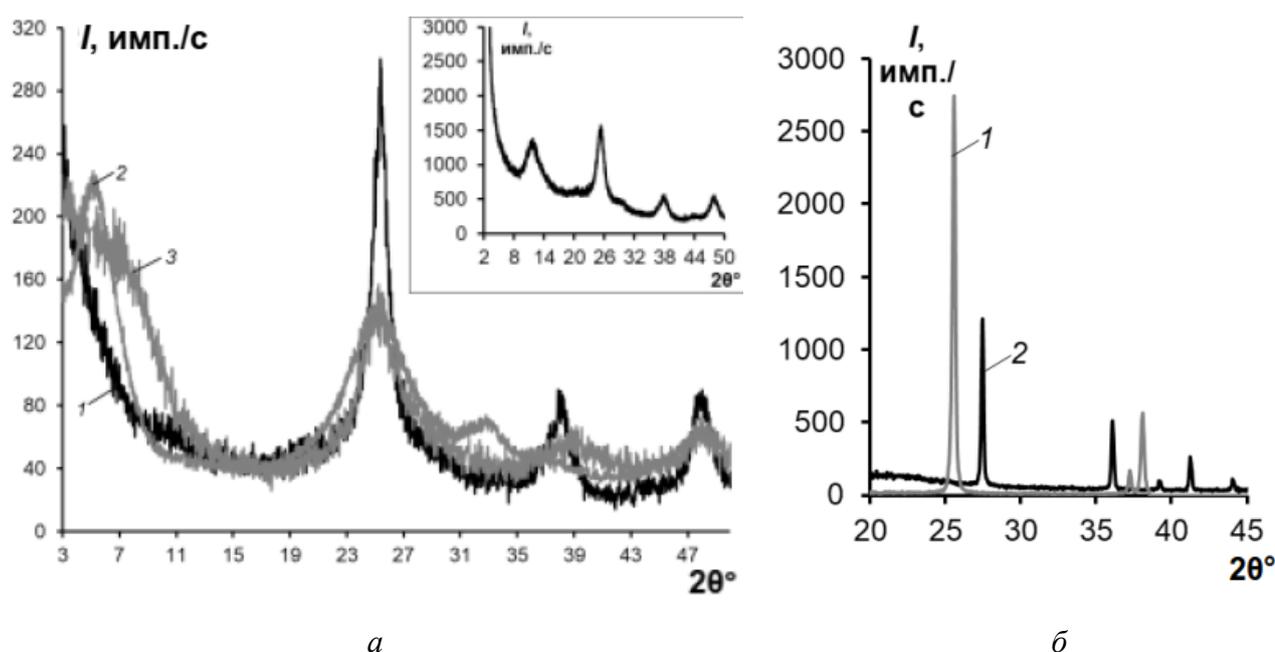


Рис. 3. Дифрактограммы (CuK α) титаноксидных образцов, полученных а) в «мягких» условиях (η -TiO₂ (1), анатаза (2) и [TiO_x(O₂)_{2-x}(H₂O)_m] (3); на врезке показана дифрактограмма анатаза с примесью титановых кислот) и б) в «жестких» условиях (анатаза (1) и рутила (2))

Характеризация образцов. Оптические микрофотографии сняты с помощью микроскопа Levenhuk D2L. Микро- и наноструктура порошков изучена методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения с использованием микроскопа 7500 F (JEOL, Япония). Рентгеновская съёмка образцов с вращением выполнена на дифрактометре HZG-4 (излучение $\text{CuK}\alpha$). Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), протяжённой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) и рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения (SR-XRPD) получены в РИЦ «Курчатовский институт». Размеры частиц дисперсной фазы в золях и суспензиях определены методом динамического светорассеяния с помощью анализаторов Delsa Nano, Zetasizer Nano ZS и Photocore Complex. Электронные спектры поглощения водных растворов записаны с помощью спектрофотометров Аквилон СФ 103 и Shimadzu UV-1600. Спектры комбинационного рассеяния измерены на спектрометре RFS 100/S FT (Bruker, Karlsruhe, Germany) с использованием лазера Nd (1060 нм). ИК спектры поглощения записаны на спектрометрах Инфралюм ФТ 02 и Bruker Equinox 55. Содержание в ряде образцов углерода, водорода и азота определено с помощью CHNS анализатора Thermo Finnigan Flash EA 1112. Свободная удельная поверхность образцов, размеры и объём пор определены методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с помощью прибора Micromeritics ASAP 2020 (SY-LAB Gerate Gesmbh). Активность фотокатализаторов изучена в реакции разложения красителя метилового оранжевого, салициловой кислоты либо триазоловых фунгицидов, а также оценивалась сертифицированным «родаминовым тестом».

Результаты и их обсуждение приведены в **Главах 3–6**, посвящённых синтезу и исследованию образцов, которые были получены в условиях «областей I–IV», соответственно. В **Заключении** рассмотрено влияние условий синтеза на характеристики продуктов.

Область I

В «области I» в качестве исходных титансодержащих реагентов использовали порошкообразный сольват TiOSO_4 (размер частиц 3–5 мкм) и коллоидный раствор негидролизованного или слабо гидролизованного TiOSO_4 (размер частиц 1–20 нм). Синтез проводили как в отсутствие, так и в присутствии дополнительных реагентов. Для получения золь и суспензий сольват TiOSO_4 был смешан с водой, после чего реакционная смесь нагревалась при постоянном перемешивании до просветления. Для приготовления паст порошкообразный сольват TiOSO_4 смешивали при комнатной температуре с вспомогательным реагентом и растирали.

Полученные результаты суммированы в *табл. 1*. Наиболее интенсивно TiOSO_4 взаимодействует с H_2O_2 и KMnO_4 , а наиболее устойчивый полупродукт, не разрушающийся в течение нескольких лет, образуется при его взаимодействии с $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (гидроперитом).

Таблица 1. Сравнение результатов взаимодействия сольватов сульфата титанила с различными вспомогательными реагентами

Форма первого реагента		Порошкообразный сольват сульфата титанила (размер частиц 3–5 мкм)	Коллоидный раствор негидролизованного или слабо гидролизованного сульфата титанила (размер частиц 1–20 нм)
Второй реагент			
Вода	при комнатной температуре	Взаимодействие отсутствует	При мольном отношении $\text{TiOSO}_4 : \text{H}_2\text{O}$, равном $1 : 4.7 \cdot 10^4$, наночастицы TiOSO_4 медленно превращаются в агрегаты неизвестного состава
	при нагревании	Образуются коллоидные частицы, процесс гидролиза которых аналогичен описанному в литературе	
Пероксид водорода		Образуются наночастицы предполагаемого состава $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$, устойчивые к действию света и окислителя KMnO_4	Золь приобретает широкую полосу поглощения в видимом диапазоне; образующиеся пероксокомплексы устойчивы к действию хелатирующих лигандов (при $\text{pH} \sim 1$), но разрушаются при введении KMnO_4 (при $\text{pH} \sim 5$)
Пероксодисульфат аммония		При растирании происходит образование пероксокомплексов Ti(IV) , неустойчивых при хранении на свету	Взаимодействия не наблюдается (золь остаётся бесцветным)
Аддукт карбамида и пероксида водорода (гидроперит)		При растирании образуются пероксокомплексы Ti(IV) , стабильные при хранении на свету	При диспергировании смеси в воде осаждается смесь слабо закристаллизованных $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ и титановых кислот
Перманганат калия		Происходит превращение иголок $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в бесформенные агрегаты и переход KMnO_4 в оксиды Mn(III,IV)	Не проверялось
Краситель метиленовый синий (MeB)		Происходит разрушение органического красителя	При концентрации красителя $7 \cdot 10^{-5}$ моль/л и выше происходит умеренная агрегация титансодержащих мицелл
Краситель метиловый красный (MeR)		Не проверялось	

Методом электронной спектроскопии поглощения показано, что процесс гидролиза сульфата титанила в составе сильно разбавленного коллоидного раствора при комнатной температуре сопровождается образованием крупных агрегатов, упруго рассеивающих свет в УФ и видимом диапазонах. При нагревании данной смеси до $88\text{--}90^\circ\text{C}$ происходит формирование частиц с шириной запрещённой зоны, соответствующей кристаллическому TiO_2 (3.1–3.2 эВ), и постепенное разрушение упомянутых агрегатов. При этом методом динамического рассеяния света было установлено, что наиболее дисперсные золи (размеры частиц 1–20 нм) образуются при

исходном массовом содержании $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, равном 165 г/л. Поэтому синтез большинства образцов в «мягких» условиях проводился именно при этом содержании реагента.

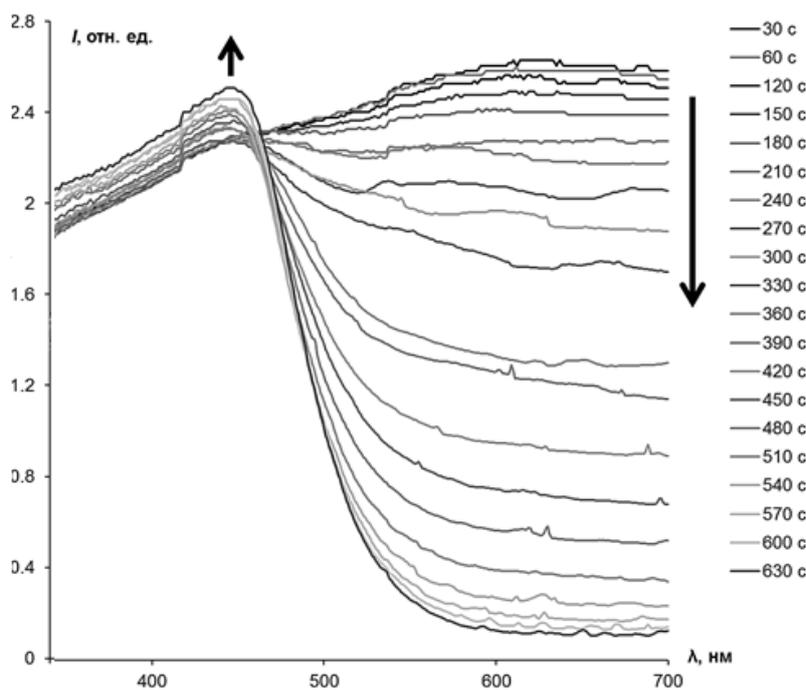
По данным электронной спектроскопии (*рис. 4*), при взаимодействии $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 10 М водным раствором H_2O_2 интенсивность светорассеяния при длине волны 700 нм уменьшается, что указывает на разрушение частиц твёрдого реагента, а интенсивность полосы поглощения при 440–450 нм (соответствующей энергии квантов света ~ 2 эВ) увеличивается. Эта полоса относится, предположительно, к фазе $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ (с шириной запрещённой зоны 2.0 эВ), выделенной в нанокристаллическом виде при обработке рассматриваемой смеси в условиях из «области III». Значение константы скорости изучаемого процесса (отнесённого к реакциям псевдопервого порядка), рассчитанное по интенсивности указанной полосы поглощения, составило 0.007 мин^{-1} .

Также было установлено, что повышение pH и введение ЭДТА не влияет на агрегативную устойчивость золя частично гидролизованного TiOSO_4 , содержащего пероксокомплексы Ti(IV), а введение CH_3COOH либо KMnO_4 его разрушает.

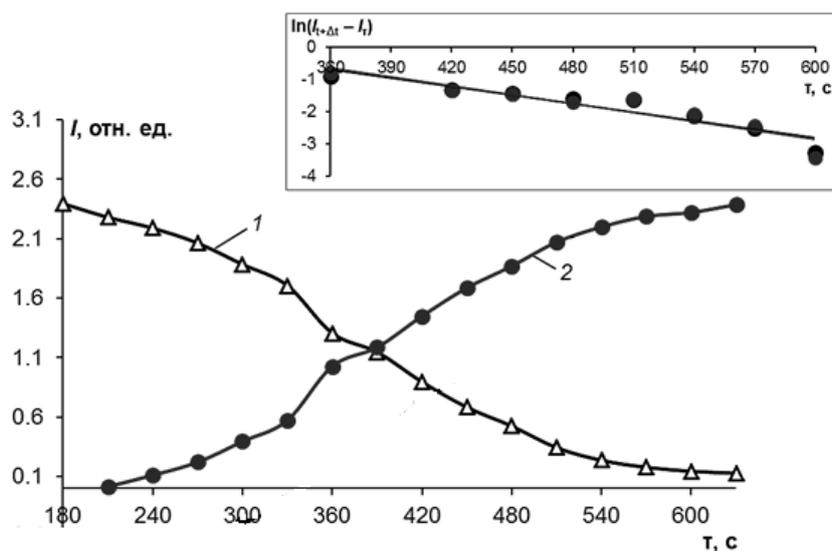
Методом оптической микроскопии показано, что на первой стадии взаимодействия $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 10 М H_2O_2 (при комнатной температуре) происходит быстрое уменьшение размеров частиц твёрдого реагента (3–5 мкм, см. *рис. 5а*) в ~ 2 раза (*рис. 5б*) за счёт образования растворимых пероксокомплексов Ti(IV) (что сопровождается появлением ярко-жёлтой окраски). Далее наблюдается переход жёлтой окраски в красную (из-за протонирования пероксокомплексов Ti(IV) за счёт гидролиза TiOSO_4 с выделением H_2SO_4) и появление пузырьков газа (указывающее на частичное разрушение пероксо соединений).

При взаимодействии порошкообразных дигидрата сульфата титанила и пероксодисульфата аммония аналогичные стадии протекают медленнее. В случае взаимодействия дигидрата сульфата титанила с $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ изменения исходной жёлтой окраски пероксокомплексов не происходит ни при хранении смеси, ни при её диспергировании в воде.

С помощью растровой электронной микроскопии на одном из участков поверхности плёнки $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ были обнаружены субмикронные сфероиды (*рис. 6а*, под диагональю). Вблизи их скопления находятся игольчатые частицы непрореагировавшего TiOSO_4 (*рис. 6а*, над диагональю). Все остальные изученные участки поверхности достаточно однородны (*рис. 6б*). На микрофотографиях этих участков заметно, что образец представляет собой не совокупность отдельных частиц, а единую, хотя и достаточно рыхлую, трёхмерную структуру. Рассматриваемый образец выглядит однородным веществом даже при увеличении $\times 100000$. Вероятно, в данном случае сульфат титанила почти полностью превращается в устойчивый полимерный комплекс Ti(IV) с мостиковыми пероксидными и/или карбамидными лигандами.



а



б

Рис. 4. а) Электронные спектры поглощения смеси твёрдого $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 10 М раствором H_2O_2 , записанные через 30–630 с после диспергирования; б) зависимость интенсивности светорассеяния при 700 нм (1) и интенсивности полос поглощения при ~445 нм (2) от длительности τ взаимодействия $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 10 М H_2O_2 . На врезке показана зависимость интенсивности полосы поглощения при 450 нм от времени в координатах $\ln(I_{t+\Delta t} - I_t) = f(\tau)$

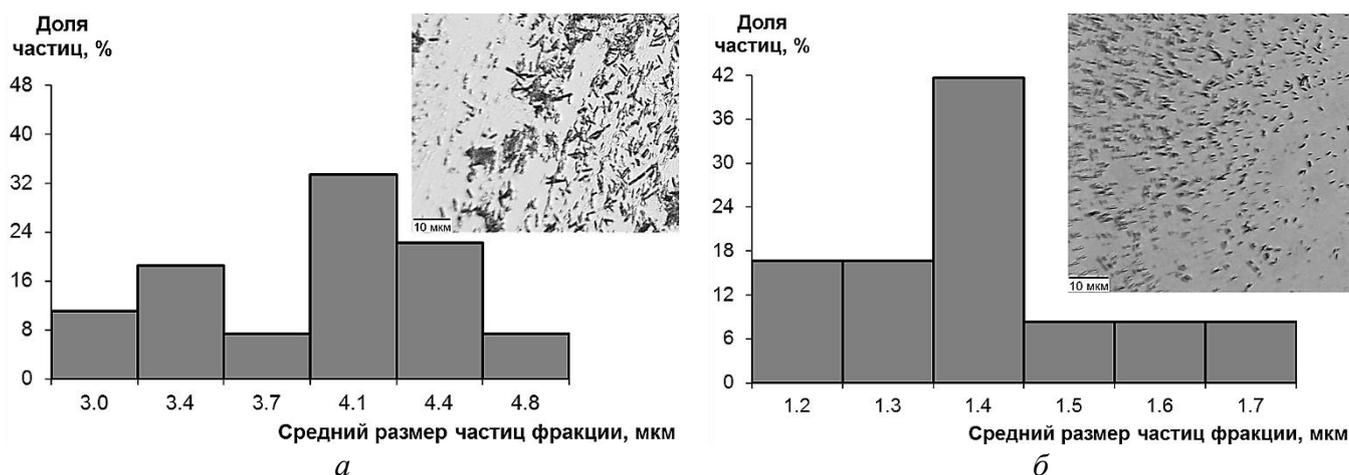


Рис. 5. Микрофотографии (съёмка в проходящем свете; с увеличением $\times 160$) и гистограммы распределения частиц по размерам $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) и его смеси с 10 М H_2O_2 (б)

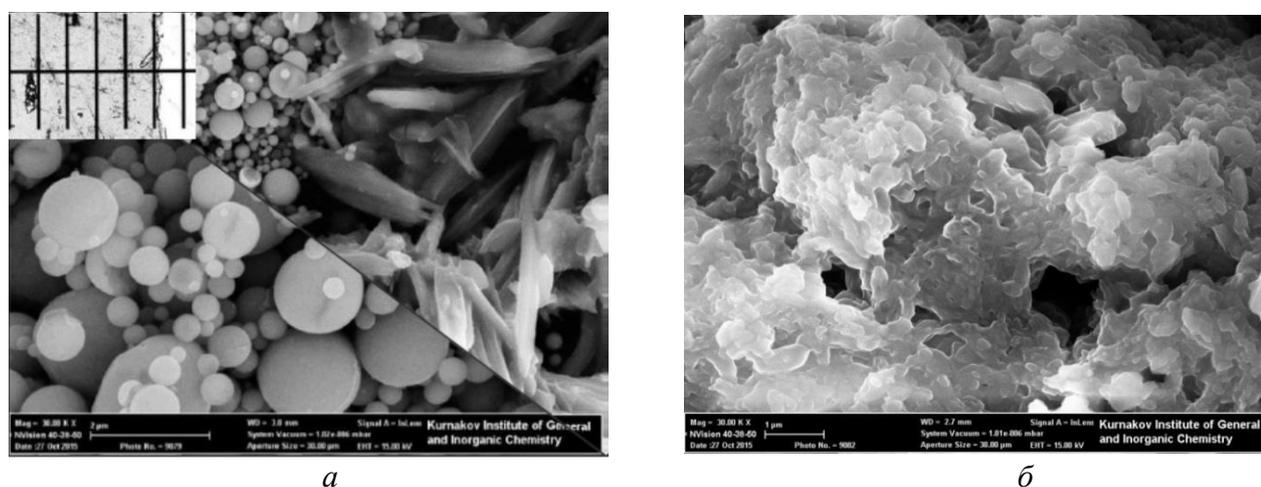


Рис. 6. Микрофотографии (РЭМ) смеси $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$: участков поверхности, содержащих сфериды ($\times 10000$; а, под диагональю) и игольчатые частицы ($\times 10000$; а, над диагональю), а также типичного участка поверхности ($\times 30000$; б); на врезке слева показана микрофотография смеси в проходящем свете с увеличением $\times 160$

При диспергировании смеси $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ в воде (при комнатной температуре) практически мгновенно выпадает жёлтый порошкообразный осадок. Судя по его дифрактограмме, он содержит слабо сформированные пероксофазу $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ и аморфную фазу титановых кислот ($2\theta \sim 11^\circ$).

Методом оптической микроскопии обнаружено, что фиолетовые кристаллы KMnO_4 при растирании с $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ превращаются в коричневые агрегаты (оксидов Mn(III) и/или Mn(IV)), а белые игольчатые частицы сульфата титанила – в бесформенные агрегаты. При этом белые и окрашенные агрегаты остаются разделёнными, т.е. объединения компонентов смеси (наблюдаемого на более поздних стадиях синтеза) ещё не происходит.

Методом динамического рассеяния света в золях частично гидролизованного TiOSO_4 , содержащих MeB либо MeR с концентрацией $7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, обнаружены многочисленные агрегаты размером ~ 120 нм, являющиеся косвенным признаком наличия взаимодействия молекул красителей (размером ~ 2 нм) с титаносодержащими мицеллами (1–2 нм) и отсутствующие в золях как с меньшим, так и с бóльшим содержанием MeB и MeR. В дальнейшем сенсбилизация нано- TiO_2 проводилась преимущественно именно при данной концентрации красителей MeB и MeR.

Область II

Наиболее интересные примеры влияния состава модификатора и способа его введения на фазовый состав продукта проиллюстрированы дифрактограммами на *рис. 7*.

Гидролиз TiOSO_4 в «мягких» условиях приводит к формированию $\eta\text{-TiO}_2$ (отражения при $\sim 4^\circ$ и 33°) с примесью титановых кислот (*рис. 7*, кривая 1). При разбавлении реакционной смеси в продукте отсутствует $\eta\text{-TiO}_2$, присутствует анатаз и увеличивается содержание титановых кислот (*рис. 7*, врезка, кривая 1). Влияние пероксида водорода на фазовый состав и кристаллическую структуру получаемых образцов сильно зависит от его концентрации в реакционной смеси. Образец, полученный осаждением TiO_2 в присутствии 1 М H_2O_2 (*рис. 7*, врезка, кривая 2), представляет собой, так же как и несенсбилизированный аналог, анатаз с примесью титановых кислот. При 10-кратном увеличении концентрации H_2O_2 на дифрактограмме продукта (*рис. 7*, врезка, кривая 3) появляются отражения $\eta\text{-TiO}_2$.

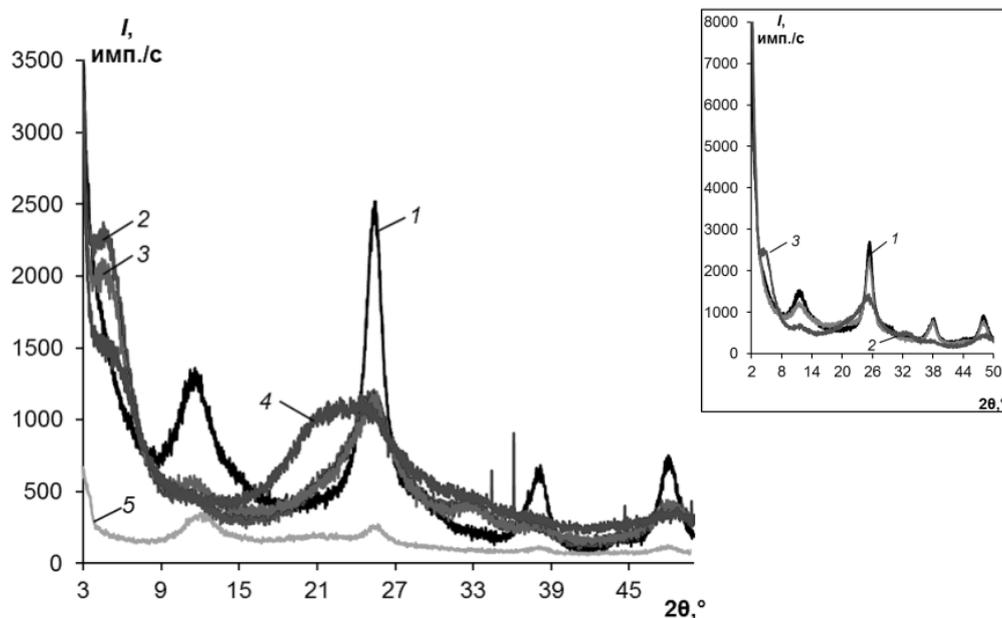


Рис. 7. Дифрактограммы ($\text{CuK}\alpha$) образца TiO_2 , полученного в условиях из «области II» (1) и его аналогов, осаждённых с добавлением растворов: красителей MeB (2), MeR (3) и копропорфин I (4), либо соли KMnO_4 (5); на врезке приведены дифрактограммы образца TiO_2 , полученного в условиях из «области II» с 3.5-кратным разбавлением при коагуляции (1) и его аналогов, осаждённых с добавлением 1 М H_2O_2 (2) и 10 М H_2O_2 (3).

Дифрактограммы образцов, модифицированных красителями MeB, MeR, копропорфирином I либо хлорофиллами, содержат отражения η -TiO₂. На дифрактограмме образца, содержащего копропорфирин, отсутствует отражение, характерное для титановых кислот. В результате введения в ходе коагуляции η -TiO₂ этанольного раствора смеси хлорофиллов A и B малоугловое отражение при $\sim 4^\circ$ для η -TiO₂ на дифрактограмме полученного образца оказалось выражено гораздо более чётко, чем на дифрактограмме несенсибилизированного аналога.

В присутствии как органических красителей метиленового синего и метилового красного, так и пероксокомплексов Ti(IV) наблюдается подавление перехода η -TiO₂ в анатаз и роста кристаллитов (их размер в продуктах не превышает 3 нм). Средний размер кристаллитов в образцах, осаждённых с добавлением 1 М и 10 М H₂O₂, составил 6 нм (так же как и в несенсибилизированном анатазе) и 2–4 нм, соответственно. Образец, полученный с использованием 10 М H₂O₂, проявил наибольшую фотокаталитическую активность в модельной реакции обесцвечивания красителя метилового оранжевого в видимой области света (константа скорости реакции в 5–10 раз выше, чем для других изученных модификаторов).

Таким образом, для одновременной стабилизации и фотосенсибилизации η -TiO₂ оказалось целесообразным вводить в момент его коагуляции разбавленные водные растворы MeB или MeR, либо концентрированный раствор пероксида водорода. Благодаря мягким условиям синтеза титаноксидных частиц хромофорные группы не разрушаются в ходе сенсибилизации, а благодаря абсорбции модификаторов формирующимся η -TiO₂ они не вымываются при последующей фотокаталитической очистке водных сред.

Область III

На *рис. 8* приведены дифрактограммы некоторых продуктов синтеза в условиях из «области III» в отсутствие и в присутствии различных модификаторов.

Установлено, что хорошо сформированный нанокристаллический анатаз можно получить 60-минутным термостатированием водной суспензии сульфата титанила при 76°C (т.е. при меньших значениях температуры и длительности синтеза, чем было описано ранее). Методом СЭМ (*рис. 9*) было установлено, что микрочастицы анатаза имеют чуть более правильную форму, чем частицы η -TiO₂, и немного меньший размер (121–187 нм).

Показана нецелесообразность добавления вспомогательных реагентов при синтезе несенсибилизированного анатаза путём гидролиза TiOSO₄. При осаждении TiO₂ в присутствии перманганата калия (и гидрата аммиака), пероксида водорода либо метиленового синего продукт представляет собой анатаз, дифрактограмма которого (*рис. 8*) практически повторяет дифрактограмму немодифицированного аналога.

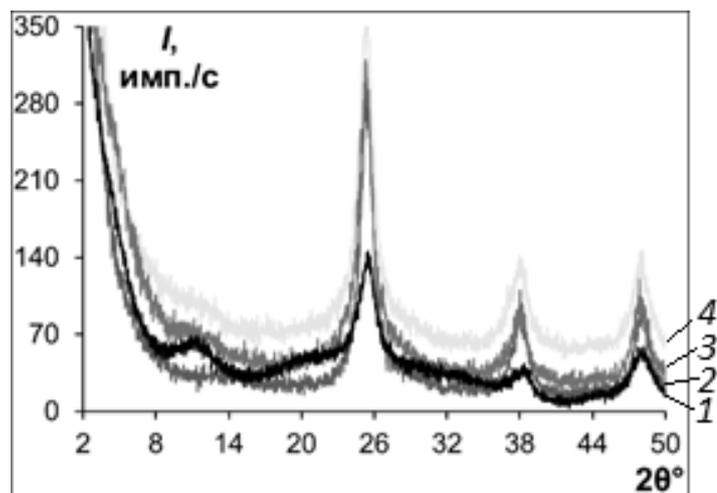


Рис. 8. Дифрактограммы образца TiO_2 , полученного в условиях из «области III» (1) и его аналогов, осаждённых с добавлением растворов MeB (2), KMnO_4 (3) либо H_2O_2 (4).

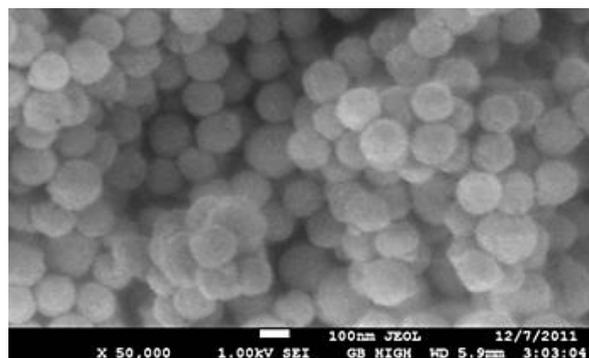


Рис. 9. Микрофотография (СЭМ; $\times 50000$) частиц анатаза

В результате гидролиза смеси TiOSO_4 с 10 М водным раствором H_2O_2 выпадает жёлтый порошкообразный осадок, на дифрактограмме которого (при излучении $\text{CuK}\alpha$; рис. 10) присутствуют уширенные отражения при $2\theta \sim 8^\circ$, 39° и 47° , не характерные ни для одной известной модификации оксида титана(IV) (и ни для одного сольвата сульфата титанила), а также отражение около 25° , близкое к отражению анатаза. Анализ дифрактограмм нескольких образцов данной фазы, полученных с использованием синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт»), позволил определить параметры орторомбической элементарной ячейки: $a \sim 3.9 \text{ \AA}$, $b \sim 11.6 \text{ \AA}$, $c \sim 12.6\text{--}14.3 \text{ \AA}$. Состав фазы можно представить формулой $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$, где $x \sim 1$, $m \leq 1$. Размер кристаллитов – от 2 нм до 4 нм (для фазы анатаза – 6 нм и более).

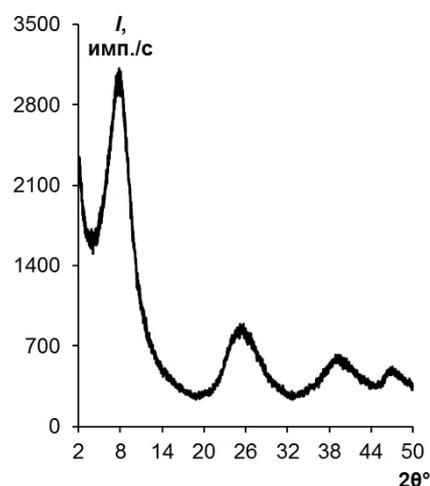


Рис. 10. Дифрактограмма образца $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$.

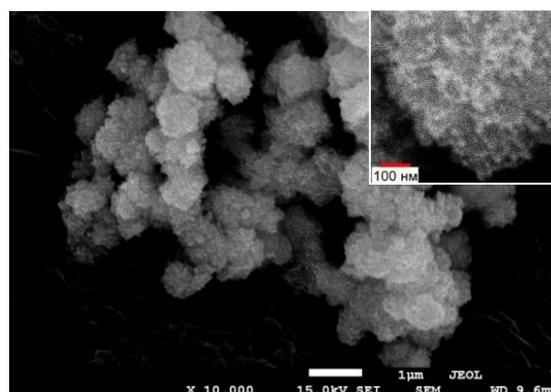


Рис. 11. Микрофотография (СЭМ; $\times 10000$) агрегата $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$; на врезке показана микрофотография его наночастиц с увеличением $\times 50000$

С помощью оптической микроскопии было показано, что частицы фазы $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ в момент осаждения более дисперсны, чем частицы $\eta\text{-TiO}_2$ и анатаза, а их агрегаты менее прочны.

Методом СЭМ было установлено, что образец $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ (рис. 11) состоит из хорошо различимых наночастиц размером 21–37 нм, объединённых в сфероидные агрегаты (512–838 нм; основная фракция (50%) – от 610 нм до 740 нм), что принципиально отличает его от всех остальных образцов, полученных в «мягких» условиях. Удельная поверхность 33–51 м²/г, удельный объём пор 0.008–0.035 см³/г.

В ИК спектре $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ наблюдается слабая полоса поглощения при 830–890 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями связи О–О. Спектр комбинационного рассеяния $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ (содержащий полосы около 279, 528 и 914 см⁻¹) отличается от спектров анатаза (160, 520 и 645 см⁻¹), рутила (143, 237 и 448 см⁻¹) и $\eta\text{-TiO}_2$ (153–168, 400–425 и 626–640 см⁻¹). EXAFS и XANES $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ (НИЦ «Курчатовский институт») также отличаются от спектров анатаза и $\eta\text{-TiO}_2$, что указывает на изменения во внутренней сфере координационного полиэдра титана(IV).

В результате изучения образцов $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ методами термического анализа были показаны устойчивость пероксогрупп в их составе до ~200°C, устойчивость кристаллической структуры данной фазы до ~400°C, а также отсутствие перехода анатаза, полученного из сульфата титанила, обработанного пероксосоединениями, в рутил до 800°C.

Детальное изучение пика кислорода в рентгеновском фотоэлектронном спектре образца $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ (НИЦ «Курчатовский институт») показало, что он состоит из двух отдельных пиков (530 и 532 эВ) примерно одинаковой интенсивности, которые могут быть отнесены к оксидному и пероксидному кислороду, соответственно. При нагревании образца интенсивность последнего существенно уменьшается, но он не исчезает полностью даже при отжиге при 700°C.

На основании проведённых исследований можно сделать вывод, что пероксогруппы в составе $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ входят в состав кристаллической структуры соединения.

Рассчитанные на основании данных электронной спектроскопии значения ширины запрещённой зоны для полученных образцов анатаза составили 3.2 эВ; для анатаза, модифицированного KMnO_4 (который в присутствии аммиака превращается в оксиды марганца(II,III,IV)) – примерно 3.0 эВ, а для $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ – 2.0 эВ.

Константы скорости реакции обесцвечивания метилового оранжевого (при облучении в видимом диапазоне; табл. 2) в присутствии образцов, полученных введением модификаторов в ходе синтеза (вместе с коагулянтом), во всех случаях оказались выше, чем для продуктов модифицирования готовых титаноксидных частиц.

Таблица 2. Константа скорости реакции (k) обесцвечивания метилового оранжевого в видимом диапазоне

Модификатор (момент введения)	Концентрация модификатора в реакционной смеси, моль/л	k , мин ⁻¹
MeB (в ходе синтеза)	$7 \cdot 10^{-6}$	0.0051
	$7 \cdot 10^{-5}$	0.0082
	$3 \cdot 10^{-4}$	смыв сенсбилизатора
MeB (после высушивания)	$7 \cdot 10^{-5}$	0.0018
MeR (в ходе синтеза)	$7 \cdot 10^{-6}$	0.0037
	$7 \cdot 10^{-5}$	0.0064
MeR (после высушивания)		0.0003
Копропорфирин I (в ходе синтеза)	–	0.0024
Копропорфирин I (после высушивания)	$7 \cdot 10^{-5}$	0.0007
H ₂ O ₂ (в ходе синтеза)	$\sim 1.1 \cdot 10^{-1}$	0.008
	~ 1.1	0.039 (1-й цикл), 0.026 (2-й цикл)
H ₂ O ₂ (после высушивания)	2	0.0012
Хлорофиллы А и В (в ходе синтеза)		0.0062
Хлорофиллы А и В (после высушивания)	$7 \cdot 10^{-6}$	0.0046

Фазовый состав продуктов модифицирования перманганатом калия (в присутствии аммиака), а также содержание и степень окисления марганца в продукте и его фотокаталитическая активность существенно зависят от момента введения модификатора (рис. 12).



Рис. 12. Схема синтеза, состав и фотокаталитическая активность (в видимой области) продуктов модифицирования перманганатом калия в зависимости от последовательности введения реагентов: 1) KMnO₄, термостатирование, NH₃·H₂O; $k = 0.0037$ мин⁻¹; 2) термостатирование, NH₃·H₂O, KMnO₄; $k = 0.0025$ мин⁻¹; 3) KMnO₄, NH₃·H₂O, термостатирование; $k = 0.0020$ мин⁻¹; 4) термостатирование, NH₃·H₂O, KMnO₄; $k = 0.0046$ мин⁻¹.

Была показана пригодность новой нанокристаллической фазы $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ для фотокаталитического разложения различных органических веществ, в т. ч. токсичного фунгицида прикопиконазола. При облучении в видимом диапазоне фотокатализатор $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ оказался более активен, чем подавляющее большинство полученных в ходе работы образцов; образцы данной фазы уступают по активности образцу $\eta\text{-TiO}_2$, осаждённому в присутствии H_2O_2 , но заметно превосходят его по устойчивости при длительном хранении. Это подтверждает предположение о перспективности применения схемы синтеза «модифицирование сульфата титанила \rightarrow гидролиз продуктов модифицирования» в случае фотосенсибилизации TiO_2 пероксокомплексами Ti(IV) .

Область IV

В условиях из «области IV» проводили термическое разложение продуктов взаимодействия дигидрата сульфата титанила с различными пероксосоединениями, полученными в условиях из «области I». Дифрактограммы продуктов отжига приведены на *рис. 13*.

При отжиге дигидрата сульфата титанила при 600°C образуется наноразмерный анатаз с примесями промежуточных продуктов, который в заметной степени начинает переходить в рутил при повышении температуры до 800°C .

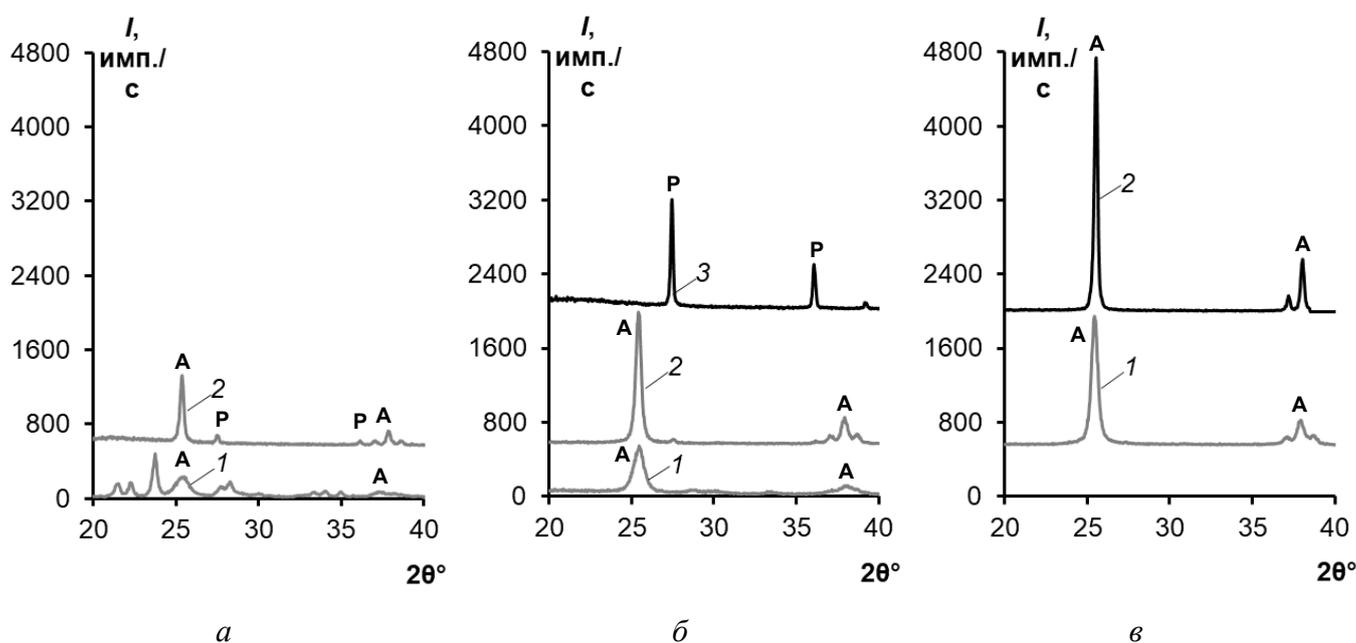


Рис. 13. Дифрактограммы ($\text{CuK}\alpha$) продуктов отжига:
 а) $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре: 600°C – 1; 800°C – 2;
 б) $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 10 \text{ M H}_2\text{O}_2$ при температуре: 600°C – 1; 800°C – 2; 900°C – 3;
 в) $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ при температуре: 850°C – 1; 950°C – 3.

Отжиг в течение 1 ч дигидрата сульфата титанила, предварительно обработанного пероксидом водорода, при 250°C приводит к образованию смеси $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ и промежуточных продуктов термодеструкции. Дальнейший отжиг при температуре выше 600°C в течение 1 ч приводит к образованию наноразмерного анатаза. Дегидратация и разложение сульфата титанила сопровождается исчезновением полос сульфатных и гидроксильных групп (при 1030–1210 и $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$, соответственно) в ИК спектрах. Повышение температуры отжига до 800°C приводит к появлению небольшой примеси наноразмерного рутила (2.5%), содержание которого увеличивается при дальнейшем повышении температуры (10% при 850°C). При 900°C продуктом отжига является чистый рутил.

По данным ТГА для $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растёртого с $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$, наблюдается потеря массы при 50–100 (выделение O_2), 210–250 (удаление H_2O), 250–455 (разложение $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$) и 455–550°C (разложение TiOSO_4 и образование TiO_2). Методом РФА показано, что образцы, отожжённые при 700°C, содержат анатаз, который начинает переходить в рутил при 850°C.

Для $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растёртого с $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, наблюдается потеря массы при 20–150°C (выделение O_2), 150–160 (удаление H_2O), 160–450 (разложение $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) и 450–550°C (разложение TiOSO_4 и образование TiO_2). По данным химического анализа после отжига образца, содержащего $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, при 185°C разлагается $\sim 25\%$ мочевины, а после отжига при 515°C мочевина разлагается полностью, что подтверждено также данными ИК спектроскопии. Образец, отожжённый при 515°C, содержит $\sim 15\text{--}19\%$ S и $\sim 1\%$ N, а также избыточное количество кислорода.

Методом РФА показано, что соответствующие образцы, отожжённые при 800–950°C, содержат чистый анатаз без примеси рутила. Таким образом, анатазный продукт отжига $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растёртого с $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, не переходит в рутил даже при 950°C.

Методом РЭМ показано, что морфология образцов, полученных отжигом смеси $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ при 850°C, отличается от образцов, полученных при использовании $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$ (рис. 14). Титаноксидные частицы образуют стенки сфероидных полостей. Это может быть связано с образованием микросфер при смешивании реагентов при комнатной температуре (см. рис. 6а), форма которых сохраняется при отжиге.

Для образцов, полученных с использованием пероксосоединений, ширина запрещённой зоны (вычисленная по данным электронных спектров) оказалась меньше, чем для образцов коммерческого диоксида титана (табл. 3).

Константы скорости в реакции обесцвечивания метилового оранжевого для образцов, полученных отжигом при 850°C $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растёртого с различными модификаторами, увеличиваются в ряду $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 < (\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 < (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. При повышении температуры отжига в случае H_2O_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ активность образцов снижается. Однако повышение

температуры отжига смеси $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ до 950°C приводит к получению анатаза, активность которого близка к активности продукта отжига смеси $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$ при 850°C . Таким образом, получен наноразмерный анатаз с высокой фотокаталитической активностью, превышающей активность образцов, полученных без обработки пероксоединениями; следует отметить, что она не уменьшается при повторном использовании образцов (без регенерации).

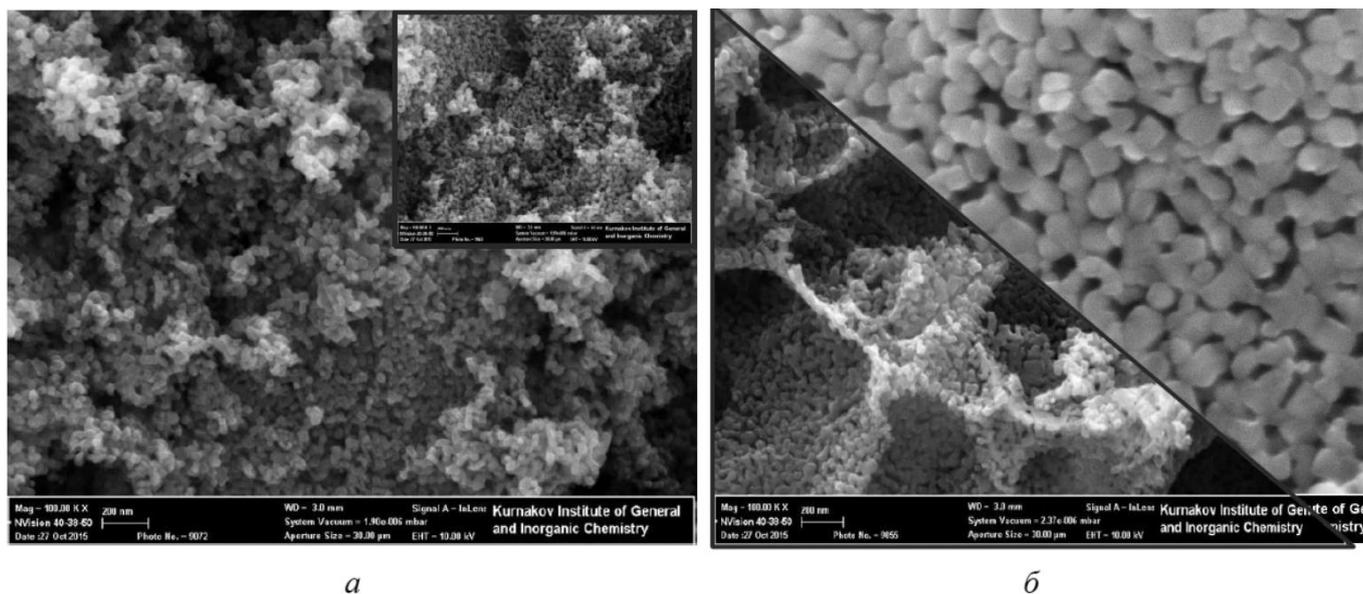


Рис. 14. Микрофотографии продуктов отжига при температуре 850°C смесей $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$ (а; увеличение $\times 100000$; на врезке приведена микрофотография образца сравнения – продукта отжига смеси $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (б; увеличение над диагональю $\times 100000$, под диагональю $\times 300000$)

Таблица 3. Ширина запрещённой зоны (ΔE) и константа скорости реакции обесцвечивания метилового оранжевого в УФ диапазоне (k)

Образец	ΔE , эВ	k , мин ⁻¹
Hombikat UV100	3.2	0.0022
Hombifine N	3.3	0.0023
Продукт отжига смеси $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ при 700°C	3.2	0.0180
Продукт отжига смеси $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 850°C	3.2	0.0013
Продукт отжига смеси $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$ при 850°C	2.6	0.0354
Продукт отжига смеси $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ при 850°C	3.1	0.0193

Условия формирования и разрушения титаноксидных фаз

При термической обработке гидрозоля TiOSO_4 при 78–98°C в течение 5–20 мин («область II») и введении коагулянтов (хлороводородной кислоты, солей калия или цезия) происходит образование $\eta\text{-TiO}_2$. Увеличение температуры и/или длительности термической обработки до значений, пограничных между «областями II, III», приводит к появлению примеси титановых кислот, а увеличение длительности до > 30 мин («область III»), разбавление реакционной смеси либо отжиг готового $\eta\text{-TiO}_2$ при > 200°C – к его превращению в анатаз. Стабилизации $\eta\text{-TiO}_2$ (подавлению его перехода в анатаз) способствует фотосенсибилизация метиленовым синим и метиловым красным ($7 \cdot 10^{-6}$ – $7 \cdot 10^{-5}$ М) и комплексами Ti(IV) с H_2O_2 (10 М).

Обработка исходного реагента твёрдым KMnO_4 полностью подавляет кристаллизацию фазы $\eta\text{-TiO}_2$ («область II»), но не препятствует образованию анатаза («область III»). Введение модификаторов H_2O_2 , KMnO_4 и MeV в конце синтеза («область III») практически не изменяет вид дифрактограммы продукта. При перемешивании смеси $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 8–10 М H_2O_2 происходит её саморазогрев до закипания (т.е. переход в «область III») и осаждение наночастиц пероксофазы $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$. Превращение $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ в анатаз происходит только в результате отжига («области IV») (при температуре > 400°C (> 4 ч) либо при 600°C (> 20 мин)).

Было обнаружено, что наличие промежуточной стадии образования наноразмерного $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ в ходе разложения TiOSO_4 при отжиге с добавлением 10 М H_2O_2 способствует расширению температурного интервала образования нанокристаллического анатаза (с содержанием не менее 97%) до 600–800°C.

При обобщении результатов изучения пероксодержащих образцов методами РФА и ИК спектроскопии был сделан вывод, что химическая активность титаноксидных частиц в реакции с пероксидом водорода монотонно уменьшается в ряду:

Модифицирование $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Модифицирование продуктов гидролиза $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
«область I»		«область II»	«область III»
РФА: $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$, ИК спектр – интенсивная полоса около 912 см^{-1}	>	РФА: $\eta\text{-TiO}_2$, ИК спектр – слабая полоса около 891 см^{-1}	> РФА: анатаз, ИК спектр – полоса $\nu(\text{O}-\text{O})$ отсутствует

Закономерным продолжением данного ряда можно считать отсутствие жёлтого окрашивания титаноксидных продуктов высокотемпературного отжига $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в условиях из «области IV») при попытках их модифицирования 10 М раствором H_2O_2 , указывающее на полное отсутствие химического взаимодействия между Ti(IV) и H_2O_2 .

Микроморфология продуктов

Методами электронной микроскопии установлено, что, в целом, по мере ужесточения условий термической обработки реакционной смеси размеры титансодержащих частиц продукта уменьшаются (табл. 4). Интересно, что в результате смешения $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 10 М H_2O_2 наблюдается превращение его микронных частиц в наночастицы титаноксидного продукта без внешних тепловых воздействий (и, судя по электронным спектрам поглощения данной реакционной смеси, уже через 30 с взаимодействия при -21°C). Это вызвано активным химическим взаимодействием H_2O_2 и TiOSO_4 , приводящему к полному или частичному превращению нерастворимого в воде TiOSO_4 в растворимые пероксокомплексы титана(IV).

Таблица 4. Сравнение продуктов, полученных в различных условиях

Область условий (в координатах «температура– время»)	$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	II	Пограничная между II и III	III			IV (850°C)	
Фазовый состав		$\eta\text{-TiO}_2$	$\eta\text{-TiO}_2$ + тита- новые кислоты	анатаз + MnO_x	анатаз	$[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$	анатаз + рутил	анатаз
Размер частиц, нм	~ 1500	222– 447	206–307	~200	121– 187	21–37	25–50	26–46

Фотокаталитические свойства продуктов

В отсутствие модификатора наиболее эффективные образцы получены в жестких условиях (рис. 15). Эффективность сенсбилизации диоксида титана, получаемого в условиях из «областей II, III», увеличивается в следующем ряду модификаторов:

порфирилаты Pt(II), Pd(II) < копропорфирин I < продукты гидролиза хлорофиллов А и В < {метиловый красный, метиленовый синий} < KMnO_4 (только для «области III») < H_2O_2 .

В зависимости от способа модифицирования активность увеличивается в ряду:

{взаимодействие готового TiO_2 с готовым сенсбилизатором} < {введение готового сенсбилизатора в ходе синтеза TiO_2 } < {совместный синтез TiO_2 и сенсбилизатора}.

В зависимости от объектов модифицирования активность увеличивается в ряду:

коммерческий диоксид титана Degussa P25 (анатаз + рутил) < коммерческий диоксид титана Hombikat UV100 (анатаз) < анатаз (из «области III») < $\eta\text{-TiO}_2$.

Наибольшую активность в УФ диапазоне показал анатаз, полученный отжигом TiOSO_4 , модифицированного пероксосоединениями (рис. 16). Наибольшую активность в видимом диапазоне проявляют образцы $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$, полученные введением 10 М H_2O_2 до начала гидролиза (рис. 17). Следует отметить независимость активности $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ от условий синтеза образца и возможность многократного использования фотокатализатора без регенерации.

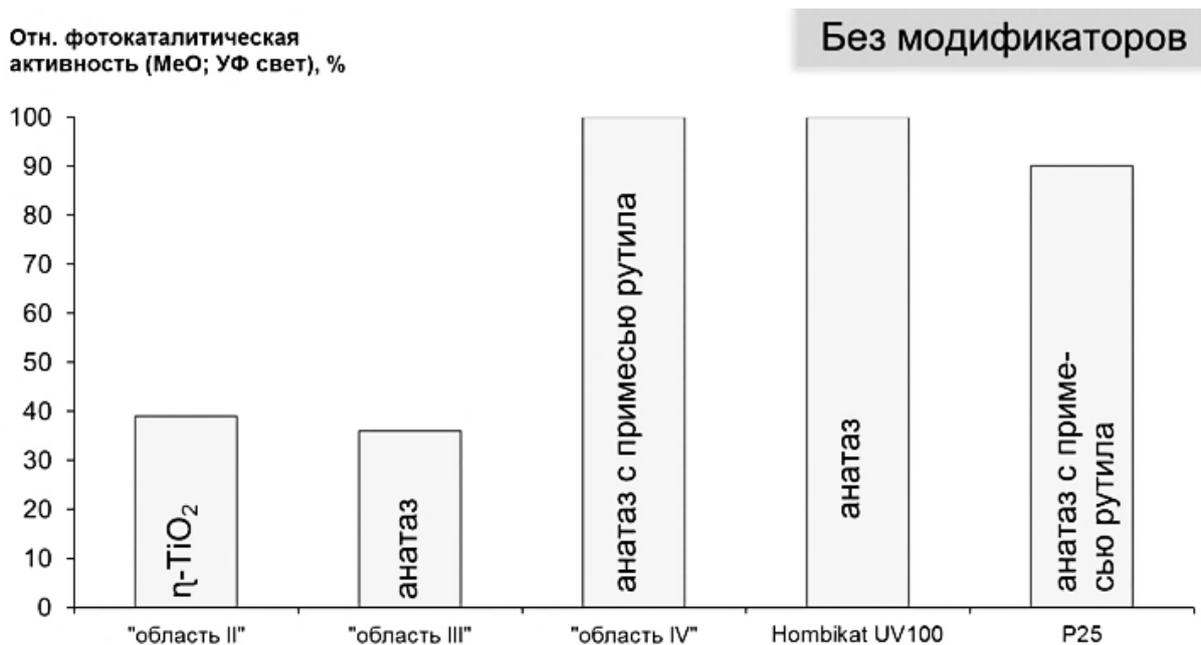


Рис. 15. Фотокаталитическая активности немодифицированных образцов (в УФ диапазоне)

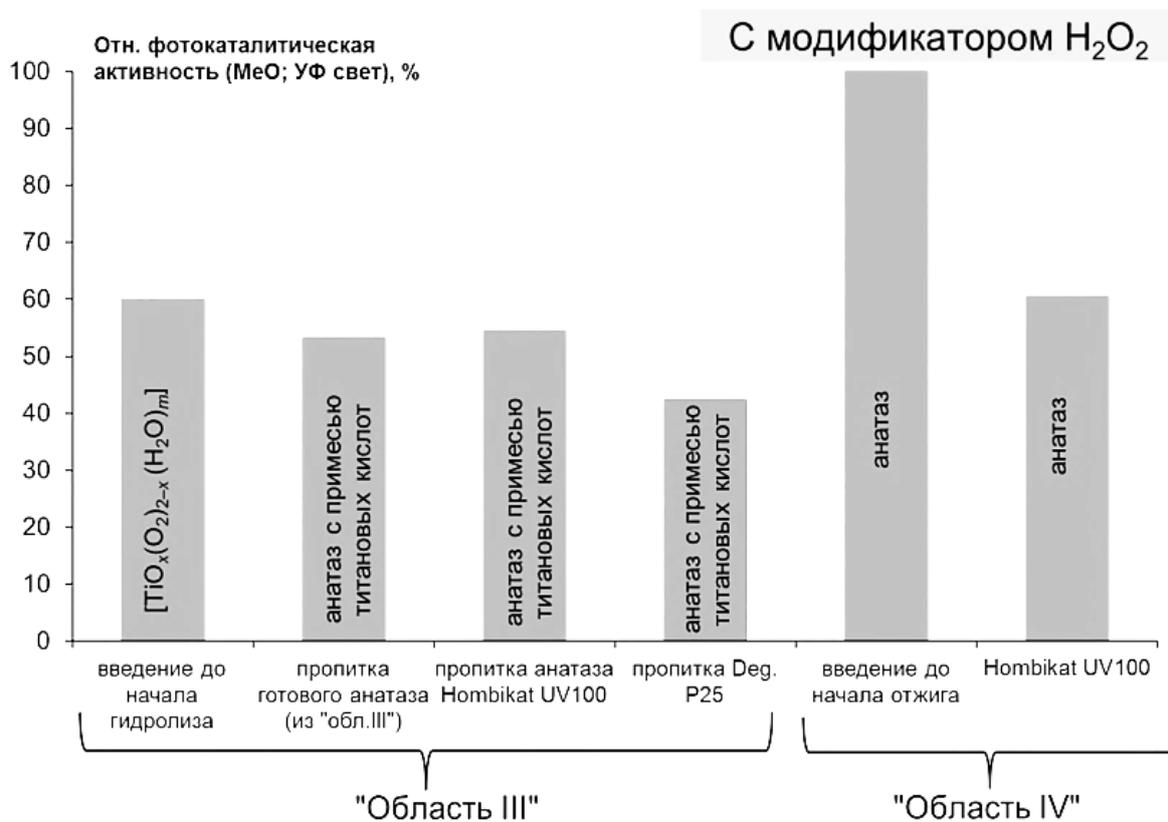


Рис. 16. Фотокаталитическая активность образцов, модифицированных H₂O₂ (в УФ диапазоне)

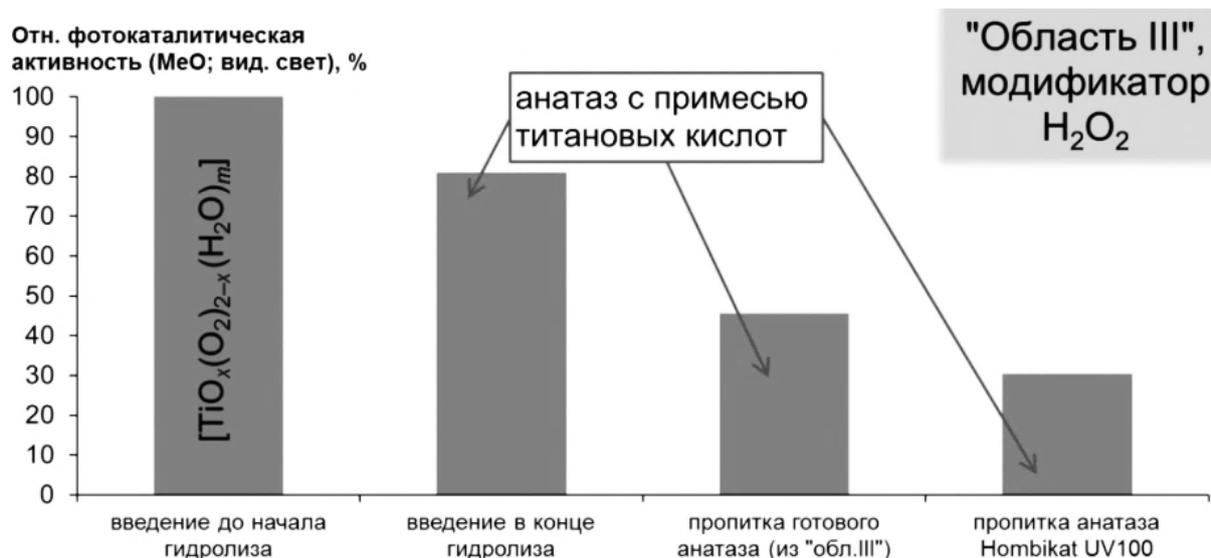


Рис. 17. Фотокаталитическая активность образцов, модифицированных H_2O_2 (в видимом диапазоне)

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы получения титаноксидных фотокатализаторов, активных в УФ и видимой области спектра, путем введения модификаторов на различных стадиях синтеза нанокристаллического диоксида титана из сульфата титанила.
2. Исследованы начальные стадии гидролиза сульфата титанила; совокупностью физических и физико-химических методов исследования показано, что предшественником образования анатаза является нанокристаллическая фаза η - TiO_2 . Определены диапазоны температур и концентраций реагентов (включая различные модификаторы), способствующие ее образованию и разрушению, и показано, что данная фаза является более эффективным объектом фотосенсибилизации, чем анатаз и/или рутил.
3. На основании изучения состава и свойств более 600 образцов, полученных в разных условиях, показано, что наиболее эффективным способом модифицирования диоксида титана является введение раствора модификатора на стадии коагуляции мицелл продукта. Эффективность модификаторов увеличивается в ряду: порфирилаты Pt(II), Pd(II) < копропорфирин I < хлорофиллы A и B < метиловый красный (MeR) < метиленовый синий (MeB) < $KMnO_4$ < H_2O_2 ; при этом макроциклические соединения разрушают нанокристаллы TiO_2 , а MeR, MeB и 1 M H_2O_2 стабилизируют фазу η - TiO_2 (подавляют ее переход в анатаз).
4. Установлено, что введение пероксосоединений (пероксида водорода, пероксодисульфата аммония либо $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$) при термическом разложении сульфата титанила приводит к

образованию промежуточной фазы нано-[TiO_x(O₂)_{2-x}(H₂O)_m], что позволяет понизить температуру формирования беспримесного нано-анатаза и повысить температуру перехода анатаза в рутил; при этом расширению температурного интервала образования анатаза в наибольшей степени способствует CO(NH₂)₂H₂O₂, а повышению фотокаталитической активности – пероксодисульфат аммония.

5. Впервые выделена и охарактеризована нанокристаллическая фаза [TiO_x(O₂)_{2-x}(H₂O)_m] ($x \sim 1$, $m \leq 1$); определены параметры элементарной ячейки; показано, что пероксогруппы входят в состав кристаллической структуры.
6. Показано, что размеры частиц полученных продуктов уменьшаются при увеличении температуры и продолжительности синтеза, при этом фазовый состав продуктов изменяется от η-TiO₂ к анатазу и далее к рутилу; ширина запрещенной зоны уменьшается при использовании в качестве модификатора перманганата калия, который в присутствии аммиака превращается в оксиды марганца(II, III, IV), и пероксосоединений.
7. Установлено, что фотокаталитическая активность ряда полученных образцов превышает активность коммерческих аналогов (Degussa P25, Hombikat UV100, Hombifine N) как в модельной реакции обесцвечивания красителя метилового оранжевого, так и при разложении реальных токсикантов (например, салициловой кислоты и триазоловых фунгицидов); наибольшей фотокаталитической активностью в видимом диапазоне обладают образцы нано-[TiO_x(O₂)_{2-x}(H₂O)_m], а в УФ диапазоне – образцы нанокристаллического анатаза, полученного отжигом нано-[TiO_x(O₂)_{2-x}(H₂O)_m].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК и/или цитируемых SCOPUS и WoS

1. Оболенская Л. Н., Демина П. А., Савинкина Е. В., Кузьмичева Г. М. Получение, характеристика и адсорбционные свойства наноразмерного анатаза // В мире научных открытий. – 2010. – №. 2-3. – С. 79-81.
2. Кузьмичева Г. М., Савинкина Е. В., Оболенская Л. Н., Белогорохова Л. И., Маврин Б. Н., Чернобровкин М. Г., Белогорохов А. И. Получение, характеристика и свойства наноразмерных модификаций диоксида титана со структурами анатаза и η-TiO₂ // Кристаллография. – 2010. – Т. 55. – №. 5. – С. 919-924.
3. Савинкина Е. В., Кузьмичева Г. М., Табачкова Н. Ю., Оболенская Л. Н., Демина П. А., Яковенко А. Г. Наноразмерные модификации диоксида титана со структурами анатаза и η-TiO₂: синтез и морфология // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – №. 5. – С. 489-494.
4. Кузьмичева Г. М., Савинкина Е. В., Чернобровкин М. Г., Титов Д. Н., Демина П. А., Оболенская Л. Н., Брук Л. Г., Яковенко А. Г. Состав, микроструктура и свойства наноразмерных образцов TiO₂ со структурами анатаза и η-TiO₂ // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – №. 7. – С. 838-844.

5. Савинкина Е. В., Оболенская Л. Н., Кузьмичева Г. М., Дорохов А. В., Цивадзе А. Ю. Новый фотокатализатор на основе η -модификации диоксида титана // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 441. – №. 3. – С. 342–344.
6. Оболенская Л. Н., Кузьмичева Г. М., Савинкина Е. В., Прокудина Н. А., Чернышов В. В., Садовская Н. В. Влияние условий сульфатного синтеза на характеристики образцов с наноразмерной модификацией η -TiO₂ // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57. – №. 9. – С. 1259-1263.
7. Куцев М. Г., Кузьмичева Г. М., Оболенская Л. Н., Савинкина Е. В. Взаимодействие молекул ДНК с наноразмерными модификациями диоксида титана со структурами анатаза и η -TiO₂ // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – №. 11. – С. 1822-1826.
8. Оболенская Л. Н., Кузьмичева Г. М., Савинкина Е. В., Садовская Н. В., Жилкина А. В., Прокудина Н. А., Чернышев В. В. Влияние условий сульфатного метода на характеристики образцов с наноразмерной модификацией анатаза // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2012. – №. 11. – С. 2032-2038.
9. Замилацков И.А., Савинкина Е.В., Волов А.Н., Григорьев М.С., Лонин И.С., Оболенская Л.Н., Пономарев Г.В., Койфман О.И., Кузовлев А.С., Кузьмичева Г.М., Цивадзе А.Ю. Синтез, структуры и фотосенсибилизирующие свойства новых порфиринов Pt(II) и Pd(II) // Макрогетероциклы. – 2012. Т. 5. – №. 4-5. – С. 308-314.
10. Оболенская Л. Н., Дулина Н. А., Савинкина Е. В., Кузьмичева, Г. М. Фотокаталитические свойства композитов на основе наноразмерных модификаций диоксида титана, нанесенных на субмикронные сферы Y₂O₃ // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49. – №. 6. – С. 609-609.
11. Демина П. А., Зыбинский А.М., Кузьмичева Г.М., Оболенская Л.Н., Савинкина Е.В., Прокудина Н.А. Адсорбционная способность образцов с наноанатазом по извлечению из водных сред ионов, содержащих Nb(V) и Ta(V) // Кристаллография. – 2014. – Т. 59. – №. 3. – С. 477-483.
12. Demina P. A., Kuz'michev A. N., Tsybinskiy, A. M., Obolenskaya L. N., Kuz'micheva G. M., Domoroshchina E. N., Savinkina, E. V. Synthesis, characterization and adsorption behavior of Mo(VI) and W(VI) ions on titanium dioxide nanoparticles containing anatase modification // Applied Nanoscience. – 2014. – V. 4. – No. 8. – P. 979-987.
13. Savinkina E., Obolenskaya L., Kuzmicheva G. Efficiency of sensitizing nano-titania with organic dyes and peroxy complexes // Applied Nanoscience. – 2015. – V. 5. – No. 1. – P. 125-133.
14. Оболенская Л. Н., Запорожец М. А., Кузьмичева Г. М., Савинкина Е. В., Подбельский В. В., Амарантов С. В., Садовская Н. В., Прокудина Н. А., Авилов А. С., Николайчик В. И. Влияние модификации метиленовым синим на структурные, морфологические и фотокаталитические свойства образцов с наноразмерного η -TiO₂ // Кристаллография. – 2015. – Т. 60. – №. 3. – С. 455-466.
15. Kuzmicheva G. M., Savinkina E. V., Obolenskaya L. N., Zubavichus Y. V., Murzin V. Y., Podbelskiy V. V., Sadovskaya N. V. Synthesis of Mn-sensitized TiO₂ nanoparticles: influence of sequence of reagents on phase composition and photocatalytic activity // Journal of Nanoparticle Research. – 2015. – V. 17. – No. 10. – P. 406.
16. Оболенская Л. Н., Савинкина Е. В., Кузьмичева Г. М. Условия перекристаллизации оксида титана(IV) из η -модификации в анатаз // Кристаллография. – 2018. – Т. 63. – №. 2. – С. 271-274.
17. Savinkina E. V., Obolenskaya L. N., Kuzmicheva G. M., Morozov I. D., Chumakov R. G. Effects of peroxy precursors and annealing temperature on properties and photocatalytic activity of nanoscale titania // Journal of Materials Research. – 2018. – V. 33. – No. 10. – P. 1422–1432.

Тезисы докладов на международных конференциях

1. Савинкина Е. В., Кузьмичева Г. М., Оболенская Л. Н., Натыкан А. А., Демина П. А. Получение, характеристика и сорбционные свойства наноразмерных модификаций диоксида титана //Тезисы докладов 2-й Международной конференции РХО им. Д. И. Менделеева, Москва, 2010, С.163-166.
2. Kuzmicheva G. M., Obolenskaya L. N., Savinkina E. V., Prokudina N. A., Natykan A. A., Titov D. N., Chernyshov V. V. Synthesis, structure and properties of nanosized titanium dioxide with η -TiO₂ modification //XXII Congress and General Assembly of the IUCr. Madrid, Spain, 2011. С. MS18.P05.
3. Оболенская Л. Н., Савинкина Е. В., Кузьмичева Г. М., Натыкан А. А., Титов Д. Н., Чернышев В. В., Прокудина Н. А., Демина П. А. Связь условий получения наноразмерного диоксида титана со структурой η -TiO₂ с функциональными характеристиками и с сорбционными и каталитическими свойствами //XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 2011. Тезисы докладов. Т. 2. С. 480.
4. Savinkina E. V., Kuzmicheva G. M., Obolenskaya L. N. Efficient synthesis and properties of η -titania //Proceedings of the 2nd European Conference of Chemical Engineering, Puerto De La Cruz, Spain, 2011. С. 93–96
5. Savinkina E. V., Kuzmicheva G. M., Obolenskaya L. N. Visible light-responsive sensitized photocatalyst on the basis of titanium dioxide //7th European meeting on solar chemistry and photocatalysis: environmental applications, Porto, Portugal, 2012. Book of proceedings. С. 358–359.
6. Kuzmicheva G., Obolenskaya L., Savinkina E. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of η -titania //7th European meeting on solar chemistry and photocatalysis: environmental applications, Porto, Portugal, 2012. Book of proceedings. С. 662–664.
7. Оболенская Л. Н., Савинкина Е. В., Кузьмичева Г. М. Исследование процессов кристаллизации нано-TiO₂ в сернокислотной среде //VII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», Иваново, 2012. С. 168.
8. Obolenskaya L., Savinkina E., Kuzmicheva G. Preparation and photocatalytic properties of titania-based composites //Proceedings of the 3rd European Conference of Chemical Engineering (ECCE'12), Paris, France, 2012. С. 24–27
9. Obolenskaya L. N., Savinkina E. V., Kuzmicheva G. M. One-stage synthesis of thermally stable nano-anatase with high photocatalytic activity //Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, Alushta, 2013, Т. 2. №. 2. С. 02PCN14-1–02PCN14-4.
10. Kuzmicheva G., Kusmichev A., Tsybinsky A., Djemina P., Obolenskaya L., Savinkina E. Removal of Mo(VI) and W(VI) from aqueous solution by adsorption onto titanium dioxide nanoparticles with anatase modification //Fifth International Symposium “Advanced Micro- and Mesoporous Materials”, Golden Sands, Bulgaria, 2013. С. P2-49.
11. Obolenskaya L. N., Savinkina E. V., Kuzmicheva G. M. Degradation of fungicides and other contaminants under visible light with new nano-titania photocatalysts //Proceedings of the 1st ISN²A 1st International Symposium on Nanoparticles/ Nanomaterials and Applications, Caparica - Almada, Portugal, 2014. С. 395–396.
12. Kuzmicheva G. M., Savinkina E. V., Obolenskaya L. N., Zubavichus Y. V., Murzin V. Yu., Podbelskiy V. V., Sadovskaya N. V. Photocatalytic degradation of organic dye by nanosized titanium dioxide with anatase and η -modifications sensitized with manganese //8th European meeting on solar chemistry and photocatalysis: environmental applications, Thessaloniki, Greece, 2014. С. 100.

13. Savinkina E. V., Obolenskaya L. N., Kuzmicheva G. M. Precipitation conditions and photocatalytic properties of the η -titania //IV International conference of colloid chemistry and physicochemical mechanics, Moscow, 2014. С. NP33.
14. Оболенская Л. Н., Савинкина Е. В., Надточенко В. А. Получение и изучение нейтральных золей TiO_2 , стабилизированных неорганическими добавками //Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» «Золь-гель 2014», Суздаль, 2014. С. 1559.
15. Бездомников А. А., Маджумдер М., Савинкина Е. В., Оболенская Л. Н., Львовский А. И. Водные суспензии титаноксидных фотокатализаторов //Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент, Материалы VI Международной научно-инновационной молодежной конференции, Тамбов, 2014. С. 214–216.
16. Оболенская Л. Н., Савинкина Е. В., Курьяков В. Н., Скабелин И. И., Серапиано А. К. Влияние пероксида водорода на размер частиц в ходе синтеза нано-диоксида титана //XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам», Иваново, 2015. С. 282
17. Obolenskaya L. N., Savinkina E. V., Kuzmicheva G. M. Application of optical microscopy in selection of promising precursors for preparing nano-scale titania //12th Multinational Congress on Microscopy, Eger, Hungary, 2015. С. 471–473.
18. Оболенская Л. Н., Савинкина Е. В., Кузьмичева Г. М., Истомина А. В. Получение наноразмерного диоксида титана термическим разложением сульфата титанила в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ //XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 2б : тез. докл. – Екатеринбург, 2016. С. 23.
19. Оболенская Л.Н., Савинкина Е.В., Кузьмичева Г.М. Условия перекристаллизации оксида титана (IV) из η -модификации в анатаз //Первый Российский кристаллографический конгресс. Москва, 2016. С. 97.

Патенты

1. Савинкина Е. В., Кузьмичева Г. М., Оболенская Л. Н., Доморощина Е. Н. Способ получения наноразмерной η -модификации диоксида титана: пат. 2469954 Рос. – 2012.
2. Кузьмичева Г. М., Натыкан А. А., Савинкина Е. В., Оболенская Л. Н., Доморощина Е. Н., Яковенко А. Г. Способ получения адсорбента на основе наноразмерного диоксида титана со структурой анатаза: пат. 2463252 Рос. –2012.
3. Савинкина Е. В., Оболенская Л. Н., Кузьмичева Г. М., Дорохов А. В. Фотокатализатор на основе наноразмерной η -модификации диоксида титана: пат. 2469788 Рос. –2012.
4. Кузьмичева Г. М., Оболенская Л. Н., Савинкина Е. В. Способ приготовления титаноксидного фотокатализатора, активного в видимой области спектра: пат. 2520100 Рос. – 2012.
5. Кузьмичева Г. М., Оболенская Л. Н., Савинкина Е. В., Копылова Е. В. Способ получения наноразмерного диоксида титана: пат. 2565193 Рос. – 2015.
6. Садовская Н. В., Зубавичус Я. В., Оболенская Л. Н., Мурзин В. Ю., Савинкина Е. В., Кузьмичева Г. М. Способ модифицирования марганцем наноразмерного диоксида титана: пат. 2565689 Рос. – 2015.