УДК 661.682, 661.68, 548.73, 543.442, 543.42, 546.824-31

Нанокомпозиты на основе диоксида кремния разной природы с функциональными наночастицами диоксида титана

Л.Н. Оболенская¹, А.А. Гайнанова¹, Г.В. Кравченко¹, Г.М. Кузьмичева¹, Е.В. Савинкина¹, Е.Н. Доморощина¹, А.М. Зыбинский², А.В. Подбельский³

¹Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 119571, Москва, просп. Вернадского, 86

²ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского», 119017, Москва, Старомонетный пер., 31

³Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 101000, Москва, ул. Мясницкая, 20 *E-mail:galina kuzmicheva@list.ru*

Поступила в редакцию: 19.02.2015

Принята в печать: 15.10.2015

П олучены нанокомпозиты TiO_2/SiO_2 с фотокаталитическими (ФКА) и адсорбционными свойствами совместным диспергированием образцов с η-модификацией и анатазом (коммерческий Hombifine N) и SiO₂ (опал, гранулы, ультрадисперсный) в этаноле (либо этанол—вода в присутствии порфиринов или хлорофиллов) с ультразвуковой обработкой смеси (способ 1) и в водном растворе КОН с микроволновой обработкой (способ 2), а также введением SiO₂ в реакционную смесь в ходе синтеза TiO₂ путем кратковременного гидролиза сульфата титанила (способ 3). Найдено, что от способа и условий получения зависит состояние диоксида титана (рентгеноаморфное или нанокристаллическое) и его осаждение на SiO₂ в нанокомпозитах. Установлено, что ФКА в видимом диапазоне фотосенсибилизированного копропорфирином I нанокомпозита TiO₂/SiO₂ (гранулы) (способ 1) и в ближнем УФ-диапазоне нанокомпозита TiO₂/SiO₂ (опал) (способ 3) превышают соответственно более чем в 20 раз и в ~7 раз активность коммерческого образца сравнения «TiSiO₄». Показано, что нанокомпозит TiO₂/SiO₂ (опал) существенно уменьшает концентрацию катионов (в частности, Be, Ni, Bi) в модельных водных системах.

NANOCOMPOSITES BASED ON SILICON DIOXIDE OF DIFFERENT NATURE WITH FUNCTIONAL TITANIUM DIOXIDE NANO-PARTICLES

N anocomposites TiO_2/SiO_2 with photocatalytic (PhCA) and adsorptive properties were prepared by co-dispersing of η -modification and anatase (commercial Hombifine N) and SiO_2 (opal, granules, ultrafine) in ethanol (or ethanol-water mixture in the presence of chlorophylls or porphyrins) with ultrasonic treatments of the mixture (method 1) and an aqueous solution of KOH with a microwave treatment (method 2), as well as the introduction of SiO_2 in the reaction mixture during the synthesis of TiO_2 by brief hydrolysis of sulfate titanyl (method 3). It was found that the state of titania in the sample (X-ray amorphous or nanocrystalline) and its deposition on SiO_2 nanocomposites depend on the method and the conditions of obtaining. It was established that PCA of nanocomposite TiO_2/SiO_2 (granules) (method 1) photosensitized by coproporphyrin I in the visible range and PhCA of nanocomposite TiO_2/SiO_2 (opal) (method 3) in the near UV range exceed activity of the commercial sample «TiSiO₄» more than 20 times and ~7 times, respectively. It was shown that the nanocomposite TiO_2/SiO_2 (opal) significantly reduces the concentration of cations (in particular, Be, Ni, Bi) in the model water systems.

ВВЕДЕНИЕ

Нанокомпозиты - твердые многофазные материалы, состоящие из нескольких компонентов, где хотя бы один из них имеет средний размер кристаллитов (частиц) в нанодиапазоне (до 100 нм). Это определение может использоваться. в частности, для обозначения твердых комбинаций массивной матрицы (носителя) и наноразмерных фаз(ы) (функциональные наночастицы, усиливающая фаза), различающихся по свойствам из-за разницы в структуре и физико-химических свойствах. Механические, электрические, термические, оптические, электрохимические, каталитические и другие свойства нанокомпозитов отличаются от свойств составляющих его компонентов. Ограничение по масштабу для этих эффектов оценивается следующим образом: < 8 нм для (фото) каталитической активности, < 10 нм для адсорбционной способности, < 20 нм для перехода магнитожесткого материала в мягкий, < 50 нм для изменения индекса рефракции и < 100 нм для достижения суперпарамагнетизма, механической прочности или ограничения сдвигов в структуре композита.

При образовании нанокомпозитов возможно либо использование свойств матрицы (носителя) для улучшения ряда физико-химических свойств вводимых в нее функциональных наночастиц, либо проявление синергизма — суммирующего эффекта взаимодействия свойств матрицы и наночастиц, существенно превосходящего эффект каждого отдельного компонента в виде их простой суммы. В этой связи перспективными представляются нанокомпозиты TiO_2/SiO_2 , где компонентами являются аморфный диоксид кремния матрица (носитель) и нанокристаллический диоксид титана (функциональные наночастицы).

Аморфный диоксид кремния отличается термической устойчивостью и большой удельной поверхностью. Атомы кремния, находящиеся на поверхности наночастиц SiO₂ любой природы, отличаются по свойствам (в частности, кристаллохимическим и химическим) от тех же атомов, находящихся в объеме, где каждый атом кремния соединен с четырьмя атомами кислорода: поверхностные атомы кремния содержат свободные связи, которые насыщаются гидроксильными OH-группами, что определяет гидрофильность и сорбционные свойства SiO₂. Силанольные группы (Si-OH) диоксида кремния по силе сопоставимы с уксусной кислотой (р $K_a \sim 6$), а для некоторых марок SiO₂ еще сильнее [1]. Именно они играют ключевую роль в модифицировании диоксида кремния, роль которых выполняют, в данном случае, наночастицы диоксида титана.

Проявление свойств наночастиц диоксида титана (фотокаталитических, адсорбционных, бактерицидных и др.) вызвано образованием поверхностных гидроксильных групп с высо-



РИСУНОК 1 | Вид исходных носителей SiO₂: гранулы – ГР (а), опал – ОП (б), ультрадисперсный (Aeroxide) – УД (в)

кой реакционной способностью при уменьшении размеров кристаллитов до 100 Å и ниже, причем принципиально, чтобы количество таких кристаллитов в образце было близко к 100 % (приближение к монодальному распределению частиц по размерам) [2, 3]. Эти группы самогенерируются при контакте с электролитами на полупроводниках с большой шириной запрещенной зоны ($\Delta E = 3.1-3.4$ эВ для нанодиоксида титана), что приводит к высокой адсорбирующей способности поверхности наночастиц диоксида титана [2–8].

При облучении полупроводника диоксида титана светом с энергией возбуждения источника выше энергии запрещенной зоны материала приводит к поглощению фотонов (hv) и переходу электронов (e⁻) из валентной зоны (VB) в зону проводимости (СВ), тем самым генерируя положительно заряженную дырку (h⁺) в валентной зоне. Носители заряда электрон-дырка (h⁺_{VB}+e⁻_{CB}), в свою очередь, могут рекомбинировать и рассеивать избыточную энергию по безызлучательному механизму: *полупроводник* + hv \rightarrow h⁺_{VB} + e⁻_{CB}; е-_{CB} + h⁺_{VB} → энергия, что снижает общую эффективность процесса фотовозбуждения. Носители заряда, не подвергнутые аннигиляции, могут мигрировать к поверхности катализатора и инициировать вторичные реакции с поверхностью адсорбированных материалов. Фотовозбужденные электроны в зоне проводимости (СВ) могут вступать в реакцию с кислородом с образованием супероксидных или гидропероксидных радикалов $e_{CB}^{-} + O_2^{-} \cdot O_2^{-}$, и эти активные формы кислорода могут участвовать в разложении органических загрязнителей. Положительно заряженные дырки (h⁺) в валентной зоне (VB) могут генерировать гидроксильные радикалы: $h^{+}_{VB} + H_2O \rightarrow OH + H^+$, которые, в свою очередь, окисляют органические загрязнители, причем под воздействием УФ образуются 'ОН-радикалы, которые играют активную роль в фотокаталитической активности [9, 10].

Диоксид титана широко используется как покрытие, которое наносят на пористые оксидные матрицы SiO_2 для уве-

личения его удельной поверхности, механической и термической прочности, увеличения селективности получаемых на его основе катализаторов [11–13]. В литературе описываются композиты TiO_2/SiO_2 , которые могут быть применены как фотокатализаторы [14] преобразователи солнечной энергии [15] и ключевые компоненты для создания самоочищающихся поверхностей [16].

Цель данной работы — получение, изучение и сравнение свойств нанокомпозитов TiO₂/SiO₂ с нанокристаллическим диоксидом титана на основе диоксида кремния разной природы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования — нанокомпозиты TiO_2/SiO_2 , носителями для которых служил диоксид кремния: гранулы — ГР, опал — ОП (образец предоставлен проф. М.И. Самойловичем) и ультрадисперсный SiO_2 (Aeroxide) — УД (*puc. 1*).

Образцы с диоксидом титана (*табл. 1*), использованные для получения композитов и/или в качестве образцов сравнения, получены гидролизом сульфата титанила с последующим отделением продукта вакуумным фильтрованием (через сутки), промыванием водой и ацетоном и высушиванием при 90 °С (исходные реагенты $TiOSO_4 xH_2SO_4 yH_2O$ – Aldrich, CAS № 123334-00-9 либо $TiOSO_4 2H_2O$ – Aldrich, CAS № 13825-74-6). Кроме того, использованы коммерческие образцы Hombifine N и « $TiSiO_4$ » (Aldrich, MDL № MFCD00799909).

Способ 1. Композиты синтезировали совместным диспергированием образцов с диоксидами титана и кремния в этаноле или смеси этанол—вода в присутствии порфиринов.

Образец TiO₂-3/SiO₂(ГР-2) получен диспергированием 0.4 г TiO₂-3 в этаноле с последующим введением тетраизопропилового эфира копропорфирина I (0.0058 г) с использованием ультразвука (20 мин), добавлением 10 мл 1 М NaOH, перемешиванием (15 мин) и введением 0.1 г гранулированного диоксида кремния. Полученную твердую фазу через сутки отделяли вакуумным фильтрованием, промывали водой и ацетоном и высушивали при 90 °С.

Образец TiO₂-4/SiO₂(УД-Chl) получен совместным диспергированием 0.34 г SiO₂ (УД) и 0.06 г TiO₂-4 в смеси вода– этанол (2 : 1 по объему) в присутствии хлорофиллов A (CAS № 479-61-8) и В (CAS № 519-62-01) (общая масса 50 мг) с последующим действием ультразвука (5 мин). Полученную твердую фазу через сутки отделяли вакуумным фильтрованием, промывали водой и ацетоном и высушивали на воздухе, а затем растирали в фарфоровой ступке.

Способ 2. Композиты получали совместным диспергирова-

Образец	Исходный реагент / масса, г	Объем воды, мл	Температура, °C / длительность, мин	Коагулянт / концентрация, моль [.] л ⁻¹ / объем, мл
TiO ₂ -1	$TiOSO_4 xH_2SO_4 yH_2O / 7.35$	40	90 / 9	HCl / 8.8 / 54
TiO ₂ -2	TiOSO ₄ : <i>x</i> H ₂ SO ₄ : <i>y</i> H ₂ O / 7.35	20	80 / 44	HCl / 8.8 / 54
TiO ₂ -3	$TiOSO_4 xH_2SO_4 yH_2O / 7.35$	40	89 /11	KCl / 8.8 / 30
TiO ₂ -4	TiOSO ₄ ·2H ₂ O / 4.32	421	89 / 44	Cs ₂ SO ₄ / 0.7 / 30 ²
TiO ₂ -5	TiOSO ₄ :xH ₂ SO ₄ :yH ₂ O / 7.35	40	75 / 8	KC1 / 8.8 / 40 ³

ТАБЛИЦА 1 | Получение образцов с диоксидом титана

¹Вместо воды взят 4.7 М водный раствор H₂SO₄.

²После добавления коагулянта реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 45 мин.

³До добавления коагулянта реакционная смесь старилась при комнатной температуре в течение 30 сут.

TARRIANA

Образец	Исходный реагент / масса, г	Объем воды, мл	Температура нагрева, °С / длительность, мин	Диоксид кремния / масса, г
TiO ₂ /SiO ₂ (УД)	TiOSO ₄ :xH ₂ SO ₄ :yH ₂ O / 7.35	40	91–97 / 8	Ультрадисперсный / 0.2
ТіО ₂ /SiO ₂ (УД-1)	TiOSO ₄ :xH ₂ SO ₄ :yH ₂ O / 7.35	40	95 / 12	Ультрадисперсный / 0.2
ТіО ₂ /SiO ₂ (УД-2)	TiOSO ₄ :xH ₂ SO ₄ :yH ₂ O / 7.35	40	95 / 45	Ультрадисперсный / 0.2
TiO ₂ /SiO ₂ (ΓP)	TiOSO ₄ ·2H ₂ O / 1.80	50	87-93 / 39	Гранулированный / 0.4
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(\Gamma P-1)$	TiOSO ₄ :xH ₂ SO ₄ :yH ₂ O / 7.35	20	77-83 / 5	Гранулированный / 3 ¹
TiO ₂ /SiO ₂ (OП)	TiOSO ₄ :xH ₂ SO ₄ :yH ₂ O / 7.35	40	87-93 / 9	Опал / 0.53 ²
TiO ₂ /SiO ₂ (ОП-1)	TiOSO ₄ :xH ₂ SO ₄ :yH ₂ O / 7.35	40	95 / 15	Опал / 0.53 ³

¹Добавление 100 мл воды, выдерживание при 80 °С в течение 39 мин.

²Добавление 54 мл 8.8 М соляной кислоты.

³Добавление 34 мл 8.8 М соляной кислоты.

нием нано-TiO₂ и SiO₂ в водном растворе KOH с микроволновой (MB) обработкой.

Образцы TiO₂-5/SiO₂(OП), TiO₂-5/SiO₂(УД), Hombifine N/SiO₂(УД), Hombifine N/SiO₂(OП) получали диспергированием 0.3 г TiO₂-5 или Hombifine N и 0.1 г SiO₂ (ОП, УД) в 40 мл 0.1 М водного раствора КОН с последующей MB-обработкой полученных дисперсий в течение 30 мин при комнатной температуре. Образовавшуюся твердую фазу отделяли вакуумным фильтрованием, промывали водой и ацетоном и высушивали при 90 °С.

Способ 3. Композиты синтезировали введением диоксида кремния в реакционную смесь в ходе синтеза диоксида титана путем кратковременного гидролиза сульфата титанила (*табл. 2*). После дополнительной обработки (в ряде случаев) полученную твердую фазу через сутки отделяли вакуумным фильтрованием, промывали водой и ацетоном и высушивали при 90 °C. В качестве образцов сравнения при изучении фотокаталитической активности (ФКА) были получены образцы TiO_2 -1 и TiO_2 -2, не содержащие SiO_2 , для чего перед введением SiO_2 в реакционную смесь (золь TiO_2/H_2SO_4) часть реакционной смеси отделяли и осаждали из нее TiO_2 в отсутствие SiO_2 (см. *табл. 1*).

Рентгеновская съемка образцов с вращением выполнена на дифрактометре HZG-4 (Ni-фильтр): Си K_{α} на дифрагированном пучке в непрерывном (1 град/мин) или пошаговом (время набора импульсов 10 с, величина шага 0.02°, интервал углов 20 от 2° до 50–80°) режимах. Размер кристаллитов рассчитан (без учета возможных микронапряжений) по формуле $D = K\lambda/\beta cos0$: $\lambda = 1.54051$ Å – длина волны (Си K_{α}), 20 ~ 25°для TiO₂ и 20 ~ 22° для SiO₂ (0 – угол рассеяния), β – интегральная ширина пика, коэффициент формы частиц (коэффициент Шеррера) *К* принимали равным 0.9. Стандартное отклонение ±5 %.

Исследование микроструктуры нанокомпозита TiO₂/SiO₂ (ОП) проведено методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа высокого разрешения JSM 7500F. Химический качественный и количественный состав определен методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) в трех точках, используя энергодисперсионный рентгеновский микроанализатор, установленный в той же высоковакуумной камере микроскопа. Количественный анализ выполнен с применением математической программы INCA Penta FET для всех элементов с атомным номером > 3. Предел повторяемости результатов 0.1 % [17]. Для анализа фотографий, полученных с помощью СЭМ, авторами разработана специализированная программа. Ее назначение – автоматизация процесса выделения на фотографии сферических контуров изображений частиц и построение гистограммы распределения частиц по размерам. Программа написана на языке С# и ориентирована на платформу Net Framework версий 3.5 и выше. Исходными данными для программы служит изображение микрофотографий и интервалы размеров частиц при построении гистограммы. Обработка (разметка) фотографии начинается с автоматического распознавания сферических контуров частиц. Для выделения границ изображений в программе используется оператор Кэнни [18], дополненный фильтром приведения границ к сферической форме. В связи с тем, что автоматическое выделение контуров частиц для «плохих» (зашумленных) фотографий дает неудовлетворительные результаты, в программе предусмотрены визуальный контроль результатов автоматического выделения границ и ручная диалоговая корректировка разметки границ. Кроме того, программа позволяет исключать этап автоматического построения границ и выделять сферические границы частиц вручную. Процедура такой диалоговой разметки частично автоматизирована.

Изучение адсорбшионной способности образцов проведено на искусственных смесях (стандарт ICP-MS-68А-А фирмы High-Purity Standards, США; раствор содержит 48 элементов в концентрации 10 мг/л каждый): к навеске образца массой 30 мг добавляли 10 мл стандартного раствора с концентрацией 2 рр
т ($C_{\rm Hay}$) ионов в 0.4 %-ной азотной кислоте. Растворы встряхивали на шейкере в течение 3 ч и затем фильтровали через 0.45 мкм мембранный фильтр. Концентрацию металлов в растворах после сорбции (Скон) измеряли методом масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой -МС-ИСП (Agilent 7500с, США). Для оптимизации работы прибора по чувствительности, разрешению и калибровке масс определяемых элементов использовали Agilent Tuningsolution, содержащий Li, Y, Ce, Tl, Co (концентрация 10 мкг/л) в 2 %-ном растворе HNO₃. Соотношения ¹⁴⁰Ce¹⁶O⁺/¹⁴⁰Ce⁺ (¹³⁷Ba²⁺/¹³⁷Ba⁺) были минимизированы с целью уменьшения интерференций от оксид-ионов (двухзарядных ионов). Такие инструментальные параметры, как поток газа-носителя, положение горелки, ускоряющее напряжение, скорость работы перистальтического насоса и параметры интегрирования,

НАНО статьи

ТАБЛИЦА 3 Характеристики диоксида кремния			
Характеристика	Опал ¹ /Опал ² (ОП)	Ультрадис-персный SiO ₂ (Aeroxide) (УД)	Гранулы SiO ₂ (ГР)
Состав образцов по данным рентгенофазового анализа (РФА)	SiO ₂	SiO ₂ + ГД (8:1)	SiO ₂ + ГД (3:1)
Средний размер кристаллитов	42(2)	42(2)	45(2)
Удельная поверхность методом БЭТ ($S_{\overline{B}\overline{\partial}T}$), м ² /г	10.1/11.8	294.2	257.9
Удельная поверхность сравнительным методом (S_{CM}), м ² /г	10.1/10/7	180	330
Объем ультрананопор (диаметр пор ≤ 2 нм) ($V_{y_{HII}}$), см ³ /г	- /0.003	0.076	0.069
Объем нанопор (диаметр пор $\leqslant 100$ нм) ($V_{H\Pi}$), см $^3/\Gamma$	0.029/0.031	0.595	0.886
¹ Неразмельченный.			

были оптимизированы для достижения более высокой чувствительности и уменьшению количества изобарных интерференций. Максимальная мощность, подводимая к плазме, составляла 1200 Вт. Подобранные скорости потоков аргона составили: плазмообразующий — 15 л/мин, вспомогательный — 0.8 л/мин, распылительный — 1.4 л/мин. Для каждой массы (от 27 до 208 а.е.м.) использовали по 40 сканирований (50 мс) в трех повторностях. Все результаты МС-ИСП-анализа (построение калибровочных прямых, настройка прибора с использованием специальных растворов, статистические данные и концентрации элементов в растворах) были получены с использованием пакета программ ICP-MSTopAgilent.

Электронные спектры поглощения образцов сняты с помощью спектрофотометра Akvilon SF 103.

Фотокаталитическая активность изучена на модельной реакции разложения органического красителя метилового оранжевого (MeO, CAS № 547-58-0). Обесцвечивание метилового оранжевого - стандартная модельная реакция, позволяющая сравнивать между собой активность разных фотокатализаторов. В водный раствор красителя (начальная концентрация 0.05 ммоль/л) pH ~ 3-4 вносили порошок либо нанокомпозит, либо его исходные компоненты (массовое содержание 0.05 г/л). Полученную суспензию (объем 50 мл) облучали светом в УФ-диапазоне 250-400 нм (облучатель «ДРТ» – УФО-В-4, ртутная лампа ДРТ 125, мощность облучателя -125 Вт; Сат - УФ-лампа Camelion, 26 Вт) либо в видимом диапазоне (Hal – галогеновая лампа, облучение в диапазоне длин волн ≥ 450 нм, мощность 250 Вт; Lum – энергосберегающая зеркальная лампа с цветовой температурой 4200 К, что соответствует максимуму излучения в видимом диапазоне около 560-570 нм; мощность 15 Вт (по количеству излучаемых квантов света примерно соответствует галогеновой лампе мощностью 75 Вт) в открытом сосуде (площадь облучения 0.07-0.09 м²) при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 150-240 мин. Из реакционной смеси отбирали аликвоты (10 мл) и при необходимости отделяли твердую фазу центрифугированием (центрифуга ОПн-8УХЛ42).

Изменение концентрации MeO в ходе фотореакции (величина c/c_0) контролировали по изменению интенсивности полосы поглощения хромофорной группировки при $\lambda = 450-470$ нм. Используемая модельная фотореакция относится к реакциям псевдопервого порядка, для которых константа скорости (величина k) вычисляется как тангенс угла наклона графика зависимости изменения концентрации субстрата c/c_0 от времени облучения τ в спрямляющих



РИСУНОК 2 | Дифрактограммы ультрадисперсного SiO₂ (УД) (а), гранул SiO₂ (ГР) (б) и опала (ОП) (в)

полулогарифмических координатах (достоверность линейной аппроксимации кинетических кривых по *R*-фактору во всех случаях — не ниже 0.95; погрешность определения константы скорости реакции — 10 %).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

•ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ИСХОДНЫХ ОБРАЗЦОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ

На *рис.* 2 представлены дифрактограммы диоксида кремния разной природы, использованного в данной работе.

Образцы с ультрадисперсным (УД) (*рис. 2a*) и гранулированным (ГР) (*рис. 2б*) SiO₂ помимо аморфного диоксида кремния содержат примесь аморфного гидратированного диоксида кремния (ГДК), вероятного состава SiO_{2-x}(OH)_{2x}· yH₂O (характерное дифракционное отражение при 2 $\theta \sim 11-12^\circ$) в разном количестве (судя по соотношению интенсивности отражения с $2\theta \sim 11-12^\circ$, в ГР больше по сравнению с УД). Образец с опалом однофазный (*рис. 2в*).

Помимо состава, образцы с SiO₂ отличаются характеристиками микроструктуры (наименьшая удельная поверхность, определенная сравнительным методом [17], и размеры пор у ОП, а наибольшая — у ГР). Средние размеры кристаллитов у них примерно одинаковы, чуть большие у гранулированного (ГР) SiO₂ (*табл. 3*). При этом средний размер кристаллитов коррелирует с содержанием ГДК в составе образцов:



РИСУНОК 3 | Дифрактограммы TiO₂-3 (а) и нанокомпозита TiO₂-3/SiO₂ (ГР) (б) (способ 1)

с увеличением соотношения интенсивностей дифракционных отражений SiO₂: ГДК, что пропорционально содержанию SiO₂ и ГДК в образце (*табл. 3*), средний размер кристаллитов (величина *D*) SiO₂ имеет тенденцию к уменьшению. Это может указывать на примесную природу ГДК в образцах с SiO₂, а не осаждение на поверхности кристаллитов, что вызывало бы обратную зависимость.

•ОБРАЗЦЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ СПОСОБОМ 1

На рис. 3 представлены дифрактограммы TiO₂-3 и нанокомпозита TiO₂-3/SiO₂(ГР), полученного совместным диспергированием TiO₂-3 и гранулированного диоксида кремния в присутствии тетраизопропилового эфира копропорфирина І. Исходный ТіО₂-3 содержит η-ТіО₂ (характерные дифракционные отражения при 20 ~ 4-5° и ~33° [2]) и большое количество гидратированного диоксида титана TiO_{2-x}(OH)_{2x} yH_2O (ГД). В нанокомпозите TiO₂-3/SiO₂(ГР) (*puc. 36*) также есть ГД, как и в исходном диоксиде титана (puc. 3a), хотя его количество в нанокомпозите намного меньше (табл. 4). На дифрактограмме TiO₂-3/SiO₂(ГР) отсутствуют дифракционные отражения, принадлежащие диоксиду титана (рис. 36), что свидетельствует или о его малом количестве в нанокомпозите (ниже чувствительности данного рентгеновского эксперимента), или об его рентгеноаморфности, что более вероятно. Средние размеры кристаллитов SiO₂ у TiO₂-3/SiO₂(ГР) (*табл. 4, рис. 36*) больше, чем у исходного TiO₂-3.

Сравнение дифрактограмм образца TiO₂-4 (*puc. 4a*) и нанокомпозита TiO₂-4/SiO₂(УД-Chl), полученного совместным диспергированием SiO₂ (УД) и TiO₂-4 в присутствии хлорофиллов (рис. 4б), показывает обратный эффект (табл. 4). В свою очередь, у TiO₂/SiO₂(УД-Chl) (табл. 4, рис. 46) средние размеры кристаллитов оказались больше (D = 47(2)Å), чем для SiO₂(УД-Chl) (состав: SiO₂ + ГДК (1.5 : 1), D = 41(2) Å) (*puc. 4в*), который синтезирован аналогично TiO₂/SiO₂(УД-Chl), но без добавления титансодержащих компонентов. Анализируя данные табл. 4, можно заметить обратную зависимость между величиной D и содержанием ГД или ГДК в составе образцов с η-TiO₂ или с нанокомпозитами: чем больше ГД или ГДК, тем меньше величина D. Данная связь свидетельствует о присутствии гидратированных частиц в нанокомпозитах и наночастиц исходных образцов TiO₂ на поверхности, в отличие от исходных образцов SiO₂ разной природы (см. выше).



РИСУНОК 4 | Дифрактограмма TiO₂-4 (а), нанокомпозита TiO₂-4/SiO₂ (УД-Chl) (б) (способ 1) и образца сравнения SiO₂(УД-Chl) (в)



РИСУНОК 5 | Дифрактограммы прекурсора TiO₂-5 (а) и нанокомпозитов TiO₂-5/SiO₂(УД) (б) и TiO₂-5/SiO₂(ОП) (в) (способ 2)

•ОБРАЗЦЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ СПОСОБОМ 2

На *рис.* 5 представлены дифрактограммы исходного образца TiO₂-5 (*рис.* 5*a*), содержащего η -TiO₂, и нанокомпозитов TiO₂-5/SiO₂(УД) (*рис.* 5*b*) и TiO₂-5/SiO₂(ОП) (*рис.* 5*b*).

Как видно из *рис. 56* и *рис. 5в*, получены нанокомпозиты, содержащие сильно гидратированный η -TiO₂, на что указывает размытое отражение в большом интервале углов $2\theta \sim 24^{\circ}$ -35°, причем природа исходного диоксида кремния не оказывает влияние на состав нанокомпозитов и среднее значение размеров кристаллитов.

На дифратограмме коммерческого образца Hombifine N (*puc. 6a*) и нанокомпозитов Hombifine N/SiO₂(VД) и Hombifine N/SiO₂(OП) (*puc. 66, 66; табл. 4*) присутствуют дифракционные отражения ($2\theta \sim 25^\circ$, $\sim 38^\circ$, $\sim 48^\circ$), относящиеся к анатазу (JCPDS 89-4921), а в Hombifine N/SiO₂(VД) найдена и ГД/ГДК (*табл. 4, рис. 66*), как и в исходном УД (*puc. 2a*). Дифракционные пики, относящиеся к SiO₂, на дифратограммах отсутствуют.

Средний размер кристаллитов анатаза в Hombifine N/SiO₂ меньше, чем в исходном Hombifine N (*табл. 4*), причем и в этом случае присутствие ГД или ГДК в составе образцов приводит к уменьшению размеров кристаллитов.

Таким образом, среда диспергирования исходных диоксидов кремния и титана и способ обработки реакционной смеси оказывают существенное влияние на состав получаемых нанокомТАБЛИЦА 4 | Характеристики образцов с TiO₂ и нанокомпозитов TiO₂/SiO₂

Образцы ТіО ₂				
Образец / способ синтеза	Состав по данным РФА	Размер кристаллитов <i>D</i> , Å		
TiO ₂ -3	η-TiO ₂ +ГД (1:1) <i>(puc. 3a)</i>	37(2)		
TiO ₂ -4	η-TiO ₂ +ГД (2:1) <i>(puc. 4a)</i>	50(3)		
TiO ₂ -5	η-TiO ₂ (puc. 5a)	38(2)		
Hombifine N	анатаз (рис. ба)	81(4)		
TiO ₂ -1	η-TiO ₂ +ГД (1.5:1)	47(2)		
TiO ₂ -2	η-TiO ₂ +ГД (4:1)	55(3)		
	Нанокомпозиты TiO ₂ /SiO ₂			
TiO ₂ -3/SiO ₂ (ΓΡ-2) / 1	SiO ₂ + ГД (5:1) <i>(рис. 36)</i>	44(2)		
TiO ₂ -4/SiO ₂ (УД-Chl) / 1	SiO ₂ + ГДК (3.5:1) <i>(puc. 3в)</i>	47(2)		
ТіО ₂ -5/SiO ₂ (УД) / 2	η-TiO ₂ ¹ (<i>puc. 56</i>)	-		
TiO ₂ -5/SiO ₂ (ОП) / 2	η -TiO ₂ ¹ (puc. 58)	_		
HombifineN/SiO ₂ (УД) / 2	анатаз (рис. 6б)	77.2(4)		
Hombifine N/SiO ₂ (OII) / 2	анатаз+ ГДК (8:1) <i>(рис. 6в)</i>	60.0(3)		
TiO ₂ /SiO ₂ (УД) / 3	SiO ₂ (puc. 7a)	52(3)		
TiO ₂ /SiO ₂ (УД-1) / 3	SiO ₂ + анатаз + ГД (или ГДК) (4:1) ³ (рис. 76)	$40(2)/52(2)^2$		
TiO ₂ /SiO ₂ (УД-2) / 3	Анатаз (рис. 7в)	-/58(3) ²		
$TiO_2/SiO_2(\Gamma P) / 3$	SiO ₂ (puc. 7a)	50(3)		
TiO ₂ /SiO ₂ (ΓΡ-1) / 3	SiO ₂ (puc. 76)	55(3)		
TiO ₂ /SiO ₂ (ОП) / 3	SiO ₂ + ГД (8:1) (<i>puc. 8a</i>)	38(3)		
ТіО ₂ /SiO ₂ (ОП-1) / 3	SiO ₂ + анатаз + ГД (7:1) ³ (рис. 8б)	-		

¹Сильно гидратированный.

 $^{2}D_{SiO2}/D_{TiO2}$.

³В скобках дано соотношение SiO₂: ГД или ГДК.

позитов: при использовании способа 1 нанокомпозиты содержат рентгеноаморфный диоксид титана, а способ 2 способствует образованию нанокристаллического диоксида титана.

•ОБРАЗЦЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ СПОСОБОМ 3

При получении нанокомпозитов на основе ультрадисперсного (УД) диоксида кремния (*puc.* 7) увеличение продолжительности нагрева реакционной смеси (*maбл.* 4) приводит к увеличению содержания нанодиоксида титана в их составе: в TiO₂/SiO₂(УД) присутствует только SiO₂ (хотя наблюдается асимметрия пика с $2\theta \sim 22^{\circ}$ в сторону больших углов, т.е. в сторону $2\theta \sim 25^{\circ}$ со 100 %-ным дифракционным отражением для анатаза) (*puc.* 7*a*), в TiO₂/SiO₂(УД-2), наряду с диоксидом кремния, найден анатаз и аморфная фаза (*puc.* 7*b*), а в TiO₂/SiO₂(УД-2) наблюдается только TiO₂ со структурой анатаза (*puc.* 7*b*).

На дифрактограммах нанокомпозитов $TiO_2/SiO_2(\Gamma P)$ (*puc. 8a*) и $TiO_2/SiO_2(\Gamma P-1)$ (*puc 86*) обнаружены отражения, соответствующие только диоксиду кремния (*maбл. 4, puc. 8*)



РИСУНОК 6 | Дифрактограммы исходного образца Hombifine N (прекурсор) (а) и нанокомпозитов Hombifine N/SiO₂(УД) (б) и Hombifine N/ SiO₂(ОП) (в) (способ 2)







РИСУНОК 9 | Дифрактограммы нанокомпозита TiO₂/SiO₂(ОП) (а) и TiO₂/SiO₂(ОП-1) (б) (способ 3)

(вероятно, диоксид титана находится в рентгеноаморфном состоянии). Увеличение длительности синтеза при получении нанокомпозитов на основе опала способствует фазовому переходу рентгеноаморфный—нанокристаллический анатаз; последний отстуствует в составе $TiO_2/SiO_2(O\Pi)$ (*puc. 9a*) и наблюдается в составе $TiO_2/SiO_2(O\Pi-1)$ (*puc. 9б*).

При этом имеет место та же тенденция в вариации средних размеров кристаллитов в нанокомпозитах: бо́льшее содержание ГДК в образцах приводит к уменьшению средних размеров кристаллитов в нанокомпозитах $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (*табл. 4*), которые больше по сравнению с исходными матрицами SiO_2 (*табл. 3*). Это не исключает осаждение наночастиц диоксида титана на поверхности матриц.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) полученных образцов мало отличаются от электронного спектра поглощения диоксида титана. На *рис.* 10 в качестве примера представлен ЭСП образца TiO₂/SiO₂(ОП).

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Образцы, полученные способом 1, имеют окраску, поэтому для них ожидается фотокаталитическая активность в видимой области спектра. Образцы, полученные способами 2 и 3, бесцветны, т.е. они могут проявлять ФКА только при облучении в УФ-диапазоне.







РИСУНОК 10 | ЭСП образца $TiO_2/SiO_2(OП)$, суспендированного в воде ($\Delta E_a = 3.61$ эВ)

•СПОСОБ 1

Образцы диоксида титана, использованные для получения нанокомпозитов *способом* 1, TiO₂-3 и TiO₂-4, проявляют ФКА в УФ-области спектра с k = 0.024 и 0.022 мин⁻¹ (источник облучения «ДРТ») соответственно. В видимой области спектра они не активны. ФКА образцов сравнивались с фотоактивностью коммерческого образца сравнения – порошка «TiSiO₄», на дифрактограмме которого (*рис.* 11) видны аморфные рефлексы, вероятнее всего, от ГДК (20 ~ 11–12°) и SiO₂ (20 ~ 22°) и характерные дифракционные отражения для анатаза с размерами кристаллитов (D = 160(3) Å), значительно превышающие аналогичные размеры для представленных в данной работе нанодиоксидов титана (*табл.* 4).

Для улучшения активности TiO_2 в видимом свете разработаны различные способы, причем сенсибилизация красителями считается перспективной стратегией для активации фотокатализа TiO_2 под действием видимого света [9]. Процесс включает в себя поглощение света (в основном видимого) органическим красителем (или окрашенным загрязнителем), известным как сенсибилизатор, с последующей инжекцией электронов из возбужденной молекулы сенсибилизатора в зону проводимости полупроводникового материала. Полученные катион-радикалы могут привести к ряду окислительных процессов и формированию активных форм кис-

НАНО статьи



РИСУНОК 11 | Дифрактограмма «TiSiO₄» (Aldrich; MDL № MFCD00799909)



РИСУНОК 13 Зависимость интерполированных значений отрицательного натурального логарифма относительного изменения концентрации MeO (-ln(c/c₀)) от длительности (т) облучения фотореакционной смеси светом в видимом диапазоне (энергосберегающая лампа Camelion, мощность 15 Вт; температура 20–30 °C), в присутствии образцов: 1 – SiO₂(YД-Chl) (константа скорости реакции – k = 0.00003 мин⁻¹); 2 – нанокомпозит TiO₂/SiO₂(YД-Chl) (k = 0.0007 мин⁻¹); 3 – образец сравнения «TiSiO₄» (Aldrich) (концентрации MeO остается постоянной)

лорода, что приводит к деградации различных органических загрязнителей [19–21] или красителей, в частности MeO (механизм процесса практически не изучен, но, вероятнее всего, на первой стадии происходит разрыв связи азот–азот, что и приводит к исчезновению окраски).

В видимом диапазоне (источник облучения Hal) активность фотосенсибилизированного копропорфирином I образца $TiO_2/SiO_2(\Gamma P-2)$, полученного по способу 1, превосходит активность коммерческого образца сравнения «TiSiO₄» в тех же условиях более чем в 20 раз (*puc. 12*). Это указывает на высокую эффективность сенсибилизации композита молекулами копропорфирина I.

Степень уменьшения концентрации MeO за счет его фоторазложения (облучение лампой Lum) в присутствии нанокомпозита SiO₂(УД-Chl), не содержащего диоксида титана, равна степени уменьшения его концентрации в отсутствие квантов света (*табл. 5*), т.е. заметной фотокаталитической активности образец SiO₂(УД-Chl) не проявляет. Следует отметить, что при использовании в качестве образца сравнения



РИСУНОК 12 | Зависимость интерполированных значений отрицательного натурального логарифма относительного изменения концентрации MeO ($-\ln(c/c_0)$) от длительности (т) облучения фотореакционной смеси светом в видимом диапазоне (галогеновая лампа OSRAM, мощность 250 Bt; температура 45–55°C), в присутствии образцов: 1 – нанокомпозит TiO₂/SiO₂(ГР-2), сенсибилизированный копропорфирином I (константа скорости реакции – $k = 0.0094 \text{ мин}^{-1}$); 2 – образец сравнения «TiSiO₄» (Aldrich) ($k = 0.0004 \text{ мин}^{-1}$)

ТАБЛИЦА 5 | Уменьшение концентрации MeO (%) через 3 ч перемешивания его раствора с образцами, модифицированными смесью хлорофиллов А и В (табл. 1)

Условия облучения Образец	В отсутствие квантов света	При облучении люминесцентной лампой (мощность 15 Вт)
SiO ₂ (УД-Chl)	0.4	0.4
TiO ₂ /SiO ₂ (УД-Chl)	1.4	14.7

«TiSiO₄» уменьшения концентрации метилового оранжевого (MeO) в пределах точности спектрофотометрического метода (0.1 %) не наблюдается.

Скорость уменьшения концентрации MeO в присутствии композита TiO₂/SiO₂(УД-Chl) при облучении видимым светом в ~15 раз больше, чем в присутствии SiO₂(УД-Chl) (*рис. 13*). Она существенно превышает скорость уменьшения концентрации MeO в темноте, что свидетельствует о достаточно высокой фотокаталитической активности TiO₂/ SiO₂(УД-Chl). В то же время степень извлечения MeO образцом TiO₂/SiO₂(УД-Chl) в темноте превосходит аналогичную величину для образца SiO₂(УД-Chl) в ~3 раза (*табл. 5*). Это позволяет предположить, что введение титаноксидного компонента в SiO₂(УД-Chl) приводит не только к появлению у него фотокаталитической активности, но и к увеличению его сорбционной способности по отношению к MeO.

•СПОСОБ 2

В ходе модельной фотокаталитической реакции разложения красителя метилового оранжевого в УФ-диапазоне (мощность источника 26 Вт, время облучения 4 ч) было показано, что нанесение коммерческого диоксида титана марки Hombifine N на опал или ультрадисперсный (УД) диоксид кремния способом 2 приводит к уменьшению фотокаталитической активности (*puc.* 7, k = 0.005, 0.002 и 0.003 мин⁻¹ соответственно). Нанесение на опал (ОП) и ультрадисперсный (УД) диоксид кремния полученного в данной работе



РИСУНОК 14 | Зависимость интерполированных значений отрицательного натурального логарифма относительного изменения концентрации MeO (-ln(c/c₀)) от длительности (■) облучения фотореакционной смеси светом в УФ-диапазоне (энергосберегающая лампа Camelion, мощность 26 Вт, температура 30–40 °C) в присутствии образцов: 1 – TiO₂/SiO₂(YД-1) (k = 0.006 мин⁻¹); 2 – TiO₂/SiO₂(YД-2) (k = 0.0008 мин⁻¹); 3 – TiO₂/SiO₂(QП-1) (k = 0.001 мин⁻¹); 4 – TiO₂-5/SiO₂(YД) (k = 0.0004 мин⁻¹); 5 – TiO₂-5/SiO₂(OП) (k = 0.0006 мин⁻¹); 6 – Hombifine N/SiO₂(YД) (k = 0.003 мин⁻¹); 7 – Hombifine N/SiO₂(OП) (k = 0.002 мин⁻¹); 8 – образец сравнения «TiSiO₄» (Aldrich) (k = 0.001 мин⁻¹)

 TiO_2 -5 дает образцы с еще меньшей фотокаталитической активностью (*puc. 7*). Таким образом, способ 2 не позволяет получить нанокомпозиты, являющиеся эффективными фотокатализаторами.

•СПОСОБ 3

Получение фотокаталитически активных нанокомпозитов на основе ультрадисперсного (УД) диоксида кремния способом 3 более перспективно, чем способом 2. Так, образец $TiO_2/SiO_2(YД-1)$ характеризуется более высокой ФКА, чем Hombifine N (*puc. 14*).

Следует отметить, что увеличение времени синтеза при получении нанокомпозитов на основе ультрадисперсного (УД) диоксида кремния приводит к уменьшению фотокаталитической активности (*puc. 14, кривые 1* и *2* для TiO₂/ SiO₂(УД-1) и TiO₂/SiO₂(УД-2) соответственно). Возможно, что большие отличия в ФКА нанокомпозитов TiO₂/ SiO₂(УД-1) и TiO₂/SiO₂(УД-2) (способ 3) (*puc. 14*) могут быть объяснены совместным действием Si-OH и Ti-OH на поверхности наночастиц в случае TiO₂/SiO₂(УД-1) (*puc. 7*).

При уменьшении времени синтеза способом 3 фотокаталитическая активность нанокомпозита на основе ультрадисперсного (УД) диоксида кремния превышает активность Hombifine N в большей степени (*puc. 15, кривая 2*); k = 0.017и 0.028 мин⁻¹ для Hombifine N и TiO₂/SiO₂(УД) соответственно (источник излучения «ДРТ»). Таким образом, время синтеза такого рода образцов должно быть минимальным.

Способ 3 позволяет также получить более активные фотокатализаторы по сравнению со способом 2, если в качестве носителя использовать опал (ОП). Образец $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(\text{OI})$ (*puc. 15, кривая 1*) проявляет большую активность, чем Hombifine N, TiSiO_4 и диоксид титана, полученный в аналогичных условиях без добавления диоксида кремния: k = 0.057, 0.017, 0.008 и 0.019 мин⁻¹ соответственно (источник излучения «ДРТ»). Однако при небольшом увеличении температуры



РИСУНОК 15 | Зависимость интерполированных значений отрицательного натурального логарифма относительного изменения концентрации MeO ($-\ln(c/c_0)$) от длительности (т) облучения фотореакционной смеси светом в УФ-диапазоне (ртутная лампа ДРТ-125, мощность 125 Вт, температура 60–70 °C), в присутствии образцов: 1 – нанокомпозит TiO₂/SiO₂(OП) ($k = 0.057 \text{ мин}^{-1}$); 2 – нанокомпозит TiO₂/SiO₂(УД) ($k = 0.028 \text{ мин}^{-1}$); 3 – нанокомпозит TiO₂/SiO₂(ГР-1) ($k = 0.019 \text{ мин}^{-1}$); 4 – образец сравнения «TiSiO₄» (Aldrich) ($k = 0.008 \text{ мин}^{-1}$). TiO₂-1; $k = 0.019 \text{ мин}^{-1}$; TiO₂-2; $k = 0.031 \text{ мин}^{-1}$

и длительности синтеза ФКА нанокомпозита существенно уменьшается и становится меньше, чем для образцов сравнения (*рис. 14, кривая 3* для $TiO_2/SiO_2(O\Pi-1)$).

Нанесение диоксида титана способом 3 на гранулы (ГР) диоксида титана дает менее эффективный фотокатализатор, чем при использовании опала (ОП). Хотя полученный образец $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(\text{\GammaP-1})$ превышает по фотокаталитической активности промышленные образцы Hombifine N и «TiSiO₄», но уступает образцу диоксида титана TiO_2 -2, полученному в тех же условиях, но без добавления диоксида кремния: k = 0.019, 0.017, 0.008 и 0.031 мин⁻¹ соответственно (источник излучения «ДРТ») (*puc. 15*).

При сопоставлении фотокаталитических свойств композитов TiO₂/SiO₂ на всех трех носителях при облучении в ближнем УФ-диапазоне (мощность облучения 125 Вт, температура около 60 °C, время облучения 1-1.5 ч) оказалось, что активность композита TiO₂/SiO₂(OП) (рис. 15, кривая 1) превышает активность (в тех же условиях) коммерческого образца «TiSiO₄» (*puc. 15, кривая 4*) в ~ 7 раз, в 2 раза выше активности композита TiO₂/SiO₂(УД) (рис. 15, кривая 2), которая, в свою очередь, в 1.5 раза превышает активность TiO₂/SiO₂(ГР-1) (рис. 15, кривая 3). При меньшей мощности лампы и температуры фотореакционной смеси (мощность облучения 26 Вт, температура около 40 °C) наиболее активным оказывается нанокомпозит с ультрадисперсным (УД) SiO₂: ФКА образца TiO₂/SiO₂(УД-1) (рис. 14, кривая 1) в 6 раз превосходит активность как образца TiO₂/SiO₂(OП-1) (рис. 14, кривая 3), так и образца сравнения «TiSiO₄» (*рис. 14, кривая 8*).

На кинетических кривых фотокаталитической реакции разложения MeO в присутствии всех полученных нанокомпозитов TiO₂(TiO₂+ГД)/SiO₂ (при облучении как в УФ, так и в видимом диапазоне) отсутствует индукционный период, характерный для кинетических кривых фоторазложения MeO в присутствии образцов с η -модификацией, в том числе с примесью ГД [17, 22–24]. Это может объясняться бо́льшей величиной удельной поверхности силикатных носителей по сравнению с образцами, состоящими только из η -модификация+ГД [24].





РИСУНОК 16 | Фотография микроструктуры композита TiO₂/SiO₂(OП) (а) и распределение частиц композита TiO₂/SiO₂(OП) по размерам (б)

Кроме того, как было сказано во «Введении», рК_а силанольных поверхностных групп близок к рК уксусной кислоты. В ходе параллельно проводимых исследований нами было установлено, что именно эта кислота является оптимальным растворителем для нанесения этерифицированных копропорфиринов на TiO₂ [25]. Вероятно, именно кислотность среды, создаваемая как уксусной кислотой (рН ~ 3), так и (локально) поверхностными силанольными группами, с одной стороны, достаточна для гидролиза сложноэфирных групп красителя, а, с другой стороны, не настолько велика, чтобы полностью протонировать карбоксилатные группы (-СОО-) красителя после отщепления от них изопропоксидных групп. Это способствует связыванию молекул красителя с поверхностью наночастиц TiO₂ (депротонированные лиганды активнее образуют хелатные комплексы с титаном (IV), чем протонированные). Косвенным подтверждением данного предположения являются данные о высокой фотокаталитической активности нанокомпозитов TiO₂/SiO₂, сенсибилизированных карбоксифенилпорфиринатами цинка [26].

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Сорбционная способность нанокомпозитов TiO₂/SiO₂(OП) и TiO₂/SiO₂(VД) небольшая: самая большая степень извлечения ионов Be, Ni, Bi ($R \sim 35\%$) и ионов Mg ($R \sim 35\%$) найдена на сорбентах TiO₂/SiO₂(OП) и TiO₂/SiO₂(VД) соответственно (*табл. 6*). Тем не менее степень сорбции именно этих ионов на нанокомпозитах TiO₂/SiO₂ больше, чем на допированных катионами образцах с η -модификацией ($R \sim 10\%$), на которых величина извлечения ионов V–VI групп достигает >90 % [27]. Вероятно, такое сорбционное поведение нанокомпозитов можно объяснить кислотностью среды (pH $\sim 3-5$), создаваемой локально поверхностными силанольными группами, которая больше (pH $\sim 1-3$) для наночастиц с диоксидом титана.

Таким образом, в результате проведенной систематической работы по получению разными способами и рентгенографической характеризации нанокомпозитов $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ выделен по своим свойствам (ФКА в УФ-диапазоне, адсорбционная емкость) нанокомпозит $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(O\Pi)$, полученный нанесением на опал (ОП) диоксида титана со структу**ТАБЛИЦА 6** | Степень сорбции (*R*, %) нанокомпозитов TiO₂/SiO₂(OП) и TiO₂/SiO₂(YД), полученных способом 3 (табл. 1)

D	<i>R</i> , %		
Элемент	TiO ₂ /SiO ₂ (ОП)	ТіО ₂ /SiO ₂ (УД)	
Be	33.03	*	
Mg	20.44	34.68	
Со	31.44	*	
Ni	34.78	*	
In	25.57	*	
Ce	25.36	*	
Pb	26.83	*	
Bi	36.56	*	
Al	*	20.78	
Ca	*	29.47	
*Степень сорбции <i>R</i> < 20 %.			

рой η -модификации со средними размерами кристаллитов $D \sim 50$ Å и со сферическими частицами (ассоциатами) с размерами 280 нм в интервале 175—450 нм (*puc. 16*).

Причем ФКА нанокомпозитов зависит от величины удельной поверхности диоксида кремния, а адсорбционная активность не зависит, а определяется его составом, прежде всего, составом поверхности нанокомпозита. Найдено, что фотокаталитическая активность в видимом диапазоне фотосенсибилизированного копропорфирином I нанокомпозита TiO_2/SiO_2 (гранулы) (*способ 1*) превышают более чем в 20 раз активность коммерческого образца сравнения «TiSiO₄».

Работа частично поддерживается РФФИ (грант № 15-03-01289).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

статьи

НАНП

- Эрлих Г. Малые объекты большие идеи. Широкий взгляд на нанотехнологии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 254 с.
- Dadachov M. Novel titanium dioxide, process of making and method of using same. US 2006/0171877.
- Dadachov M. Novel adsorbents and process of making and using same. US 2006/0144793.
- Singh S., Barick K.C., Bahadur D. Functional Oxide Nanomaterials and Nanocomposites for the Removal of Heavy Metals and Dyes // Nanomater. Nanotechnol. 2013. V. 3. Art. 20.
- Engates K.E., Shipley H.J. Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn and Nitotitanium dioxide nanoparticles: effect of particle size, solid concentration, and exhaustion // Environ. Sci. Pollut. 2011. № 18. P. 386–395.
- 6. Demina P.A., Kuz'michev A.A., Tsybinsky 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 // Appl. Nanoscience. 2014. V. 4. № 8. P. 979–987.
- 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. 473–479.
- Kuz'micheva G.M., Domoroshchina E.N., Savinkina E.V., Obolenskaya L.N. // Nanosized Titania with Anatase Structure: Sinthesis, Characterization, Applications and Environmental Effects / In Titanium Dioxide. Chapter 9. Nova Science Publishers Inc., 2014. P. 177–227.
- Science Publishers Inc., 2014. P. 177–227.
 9. Banerjee S., Pillai S.C., Falaras P., O'Shea K.E., Byme J.A., Dionysiou D.D. New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 2543–2544.
- Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. TiO₂ Photocatalysis: fundamentals and applications. Tokyo: BKC, 1999. 242 p.
- 11. Yoon J.G., Oh H.K., Kwag Y.J. Structural and Optical Properties of TiO₂-SiO₂ Composite Films Prepared by Aerosol-Assisted Chemical-Vapor Deposition // J. Korean Physical Society. 1998. V. 33. № 6. P. 699–704.
- Balachandaran K., Venckatesh R., Sivaraj R. Synthesis of Nano-TiO₂-SiO₂ Composite Using Sol-Gel Method: Effect on Size, Surface Morphology and Thermal Stability // International J. Engineering Science and Technology. 2010. V. 2. № 8. P. 3695–3700.
- Nilchi A., Janitabar-Darzi S., Rasouli-Garmarodi S. Sol-Gel Preparation of Nanoscale TiO₂/SiO₂ Composite for Eliminating of Con Red Azo Dye // Materials Sciences and Applications. 2011. V. 2. P. 476–480.
- 14. Balachandran K., Venckatesh R., Sivaraj R. Photocatalytic decomposition of Isolan Black by TiO₂-SiO₂ core shell nanocomposites // International J. Research in Engineering and Technology. 2013. V. 2. № 9. P. 46–51.

- Kumar D.A., Shyla J.M., Xavier F.P. Synthesis and characterization of TiO₂/ SiO₂ nanocomposites for solar cell applications // Appl. Nanosci. 2012. V. 2. P. 429–436.
- 16. Pinho L., Elhaddad F., Facio D.S., Mosquera M.J. A novel TiO₂–SiO₂ nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material // Applied Surface Science. 2013. № 275. P. 389–396.
- 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 // Изв. Академии наук. Серия химическая. 2012. № 11. С. 2032–2038.
- Canny J. A Computational Approach to Edge Detection // IEEE Transactions in Pattern Analysis and Machine Intelligence. 1986. V. PAMO-8. № 6. P. 679–698.
- 19. Tsoukleris D.S., Kontos A.I., Aloupogiannis P., Falaras P. Photocatalytic
- Properties of Screen-Printed Titania // Catal. Today. 2007. V. 124. P. 110–117. 20. Falaras P. Synergetic Effect of Carboxylic Acid Functional Groups and Fractal
- Surface Characteristics for Efficient Dye Sensitization of Titanium Oxide // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 1998. V. 53. P. 163–175.
- Zhao J., Chen C., Ma W. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Under Visible Light Irradiation // Top. Catal. 2005. V. 35. P. 269–278.
 Savinkina E.V., Kuzmicheva G.M., Obolenskaya L.N. Synthesis,
- 22. Savinkina E.V., Kuzmicheva G.M., Obolenskaya L.N. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of η-Titania // International J. Energy and Environment. 2012. № 6. P. 268.
- Савинкина Е.В., Оболенская Л.Н., Кузьмичёва Г.М., Дорохов А.В., Цивадзе А.Ю. Новый фотокатализатор на основе η-модификации диоксида титана // Докл. Академии наук. 2011. Т. 441. № 3. С. 342–344.
- 24. Савинкина Е.В., Оболенская Л.Н., Кузьмичева Г.М., Дорохов А.В. Фотокатализатор на основе наноразмерной η-модификации диоксида титана. Патент РФ № 24697.
- 25. 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 порфиринатов Pt(II) и Pd(II) // Макрогетероциклы. 2012. Т. 5. № 4–5. С. 308–314.
- 26. Cai J.H., Ye Y.J., Huang J.W., Yu H.C., Ji L.N. Synthesis, characterization and visible-light photocatalytic activity of TiO₂–SiO₂ composite modified with zinc porphyrins // J. Sol-Gel Science and Technology. 2012. V. 62. № 3. P. 432–440.
- 27. Gainanova A., Kuz'micheva G., Kabachkov E., Zybinskiy A. Preparation, characterization, photocatalytic and adsorption properties of samples with nano- η -TiO₂. Book of abstracts of XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Lviv. Ukraine. September 22–26 2013. P. 183.