Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 621.357.7

ФОТОАККУМУЛИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИМОЛИБДАТОВ

В.Б. Щербакова, Л.Ю. Садовская, А.С. Логвинович, Т.В. Свиридова, Д.В. Свиридов

Белорусский государственный университет

220030, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4

lyubov.sadovskaya.93@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.683

Аннотация: Показано, что модифицирование частиц диоксида титана 6–молибдоферратом (II) и 6–молибдоникколатом (II) аммония придает фотокатализатору способность накапливать фотогенерированный заряд и сохранять окислительную активность в течение некоторого времени после прекращения ультрафиолетового облучения. При этом гетерополимолибдаты не только обеспечивают накопление фотоиндуцированного катодного заряда, но и конвертирование пероксида водорода, образующегося при окислении восстановленных форм гетерополимолибдатов кислородом воздуха, в высокоактивные гидроксильные радикалы.

Ключевые слова: нанодисперсный диоксид титана, фотохимия, поликонденсация оксокислот переходных металлов, ультрафиолетовое излучение, гетерополимолибдаты.

1. Введение

Диоксид титана (анатаз) благодаря выраженной фотоактивности и химической инертности в настоящее время наиболее часто используется в качестве основы для целенаправленного конструирования фотокаталитических систем безреагентного уничтожения патогенных микроорганизмов, а также для создания самостерилизующихся и самоочищающихся покрытий [1]. В состав фотокатализаторов на основе диоксида титана, как правило, входят другие широкозонные полупроводники (в первую очередь, оксиды), выступающие в роли сенситизаторов или промоторов фотокаталитического процесса [2], наночастицы металлов (в первую очередь, серебра и золота), придающие системе выраженную патофизиологическую активность [3], а также красители (чаще всего органической природы), расширяющие спектральный диапазон чувствительности получаемой фотокаталитической системы [4].

Недостатком традиционно используемых фотокаталитических систем на основе диоксида титана является нехватка патофизиологической и окислительной активности в отсутствие актиничного облучения. Ранее авторами было показано [5], что комбинирование нанодисперсного диоксида титана с редокс-активными оксидами переходных металлов (в первую очередь, оксидами молибдена, вольфрама и ванадия), способными к обратимому вступлению в низкоэнергетические редокс-превращения, позволяет добиться эффективного разделения носителей заряда, сгенерированных в процессе УФ-облучения в диоксид-титановой фазе,

аккумуляцию которых осуществляется в матрице оксида-промоутера, обеспечивающего придание наведенной окислительной активности поверхности гетерооксидного фотокатализатора в темновых условиях. Показано, что в отсутствие актиничного облучения в системах такого рода происходит самопроизвольная генерация пероксидных соединений – мощного окислительного агента.

В то же время, можно предположить, что комбинирование в рамках единой системы частиц диоксида титана, способного к реверсивному окислению-восстановлению оксометаллата, а также редокс-активных ионов металлов (таких, например, как ионы Ni^{2+} или Fe^{2+}) позволит создать систему, функционирующую в темновых условиях по Фентоновскому механизму. В ходе функционирования системы такого рода результатом накопления фотогенерированного заряда будет пролонгированная во времени генерация пероксидных соединений, которые при участии ионов металлов (II) будут трансформироваться в высокореакционные гидроксильные радикалы.

Таким образом, целью настоящего исследования являлось изучение возможности промотирования дисперсного диоксида титана 6–молибдоферратом (II) и 6–молибдоникколатом (II) аммония и изучение окислительной активности получаемых в таком случае гибридных фотокатализаторов как непосредственно при облучении, так и в темновых условиях.

2. Методика эксперимента и описание результатов

В качестве основы гибридной системы были использованы золи TiO_2 , полученные путем контролируемого гидролиза $TiCl_4$ в водно-аммиачной среде, представляющие собой по данным рентгенографического исследования (дифрактометр PANalytical) нанодисперсный анатаз с размером областей когерентного рассеяния 3–4 нм (см. рис. 1) в виде частиц со средним размером 30 нм (электронный микроскоп просвечивающего типа LEO 906E). По данным выполненного комплексного термического исследования (см. рис. 2), полученный таким образом дисперсный диоксид содержал большое количество как физически (экстремумы на дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ) и кривой дифференциального термического анализа (ДТА) в области 90–93 °С), так и химически связанной воды (экстремумы в области 250–300 °С и 370–425 °С) – результат незавершенных полимеризационно-агрегационных процессов. Последнее может рассматриваться в качестве положительного фактора, обеспечивающего диоксид-титановой матрице высокую сорбционную емкость по отношению к олигомерам (в том числе и полимолибдатным), склонным к взаимодействиям по механизму оляции.

Рис. 1. Структурно-габитусные характеристики нанодисперсного диоксида титана: а – изображение просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), б – дифрактограмма.

Рис. 2. Термостимулированные превращения нанодисперсного диоксида титана: а – дифференциальная термогравиметрическая кривая (ДТГ), б – кривая дифференциального термического анализа (ДТА).

Свежеприготовленные золи TiO_2 в течение суток выдерживали в растворах 6-молибдоникколата (II) и 6-молибдофerrата (II) аммония. Закрепление адсорбированных к поверхности диоксид-титановых частиц

гетерополимолибдатов проводили путем обработки в растворах нитрата цинка. Из полученных таким образом суспензионных растворов на поверхности глазурированных плиток формировали фотокаталитические слои. Фотокаталитическую активность индивидуального диоксида титана и гибридных фотокатализаторов на его основе исследовали в условиях непрерывного облучения ртутной лампой (длина волны 253 нм), а также после прекращения облучения, измеряя величину диффузного отражения в области поглощения красителя Родамин 6G, нанесенного на поверхность слоя фотокатализатора.

Рис. 3. Изменение гидрофильности поверхности фотокаталитических слоев в процессе облучения.

Рис. 4. Микрорельеф поверхности фотокаталитических слоев, полученных из суспензионных растворов « TiO_2 – гетерополимолибдат».

Выполненные исследования показали, что хемосорбция гетерополимолибдатов на поверхности частиц нанодисперсного диоксида титана кардинальным образом изменяет его гидрофильность. Так, гидрофильность пленок на основе модифицированного диоксида титана оказывается практически в 2 раза ниже гидрофильности, характерной для

пленок индивидуального TiO_2 . При этом следует отметить, что если в процессе облучения гидрофильность последних растет (вплоть до значений краевого угла смачивания, характерных для супергидрофильных поверхностей), то гидрофильность поверхности пленок на основе модифицированного TiO_2 даже несколько уменьшается (см. рис. 3), что делает покрытия такого рода перспективными с точки зрения адсорбции микроорганизмов. Результаты исследования микрорельефа пленочных фотокатализаторов, выполненные с использованием атомно-силового микроскопа NT-206, свидетельствуют о наличии у них высокоразвитой поверхности (средняя высота отклонения профиля которой варьируется в пределах 230–430 нм – см. рис. 4).

Рис. 5. Окислительная активность пленок на основе нанодисперсного TiO_2 , модифицированного гетерополимодинатами никеля и железа: а – зависимость степени разложения красителя от продолжительности актиничного облучения, б – зависимость скорости разложения красителя от продолжительности актиничного облучения, в – зависимость степени разложения красителя от времени, после прекращения облучения, г – зависимость скорости разложения красителя от времени, после прекращения облучения.

Установлено, что гетерополимолибдаты являются эффективными промоутерами фотокаталитической активности диоксид-титановой фазы (см. рис. 5). Переход от индивидуального диоксида титана к модифицированным фотокатализаторам позволяет повысить фотокаталитическую активность в условиях непрерывного актиничного облучения более чем в 1,5 раза при одновременном появлении наведенной окислительной активности фотокатализатора после прекращения облучения. Отметим, что наибольшей окислительной активностью в темновых условиях характеризуется система « TiO_2 – гетерополимолибдат никеля», которая даже через 3 часа после прекращения облучения сохраняет как минимум 30% своего окислительного потенциала.

3. Заключение

Полученные результаты демонстрируют возможность создания перспективных фотокатализаторов за счет комбинации нанодисперсного диоксида титана с полимолибдатами, содержащих ионы металлов, способные к реверсивному окислению. Переход от индивидуального диоксида титана к системам « TiO_2 – гетерополимолибдат» позволяет улучшить фотокаталитическую активность системы. Кроме того, он позволяет придать ей выраженную окислительную активность в темновых условиях. Наибольшую активность демонстрирует система « TiO_2 – молибдоникколат», сохраняющая значительную часть своего окислительного потенциала даже через несколько часов после прекращения облучения. Можно предположить, что природа механизма функционирования гибридных систем « TiO_2 – гетерополимолибдат» аналогична механизму функционирования реактива Фентона и обусловлена генерацией гидроксильных радикалов, протекающей с участием двухвалентных ионов металла и пероксидом водорода, образующимся при окислении фотосгенерированных центров $Mo(V)$ кислородом воздуха.

Библиографический список:

1. **Podporska-Carrol, J.** Antimicrobial properties of highly efficient photocatalytic TiO_2 nanotube / J. Podporska-Carrol, E. Panaitecu, B. Quilty, et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – V. 176-177. – P. 70-75.
2. **Riboni, F.** Photocatalytic activity of $TiO_2 - WO_3$ mixed oxides in formic acid oxidation / F. Riboni, M.V. Dozzi, M.C. Paganini, et al. // *Catalysis Today*. – 2016. – V. 287. – P. 176-181.
3. **Ang, Y.** Rapid synthesis of colloidal silver triangular nanoprisms and their promotion on TiO_2 photocatalysis on methylene blue under visible light / Y. Ang, Q. Wang, J. Wang,

C.-t. Chang // Catalysis Communications. – 2017. – V. 90. – P. 75-78.

4. **Lu, N.** Dye-sensitized TiO_2 -catalysis photodegradation of sulfamethoxazole under blue or yellow light / N. Lu, Y.-P. Yeh, G.-B. Wang, et al. // Environmental Science and Pollution Research. – 2016. – V. 24. – I. 1. – P. 489-499.

5. **Sviridova, T.V.** Nanoengineered thin-film $TiO_2/h-MoO_3$ photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge / T.V. Sviridova, L.Yu. Sadovskaya, E.M. Shchukina, et al. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2016. – V. 327. – P. 44-50.

References:

1. **Podporska-Carrol, J.** Antimicrobial properties of highly efficient photocatalytic TiO_2 nanotube / J. Podporska-Carrol, E. Panaitecu, B. Quilty, et al. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – V. 176-177. – P. 70-75.

2. **Riboni, F.** Photocatalytic activity of TiO_2-WO_3 mixed oxides in formic acid oxidation / F. Riboni, M.V. Dozzi, M.C. Paganini, et al. // Catalysis Today. – 2016. – V. 287. – P. 176-181.

3. **Ang, Y.** Rapid synthesis of colloidal silver triangular nanoprisms and their promotion on TiO_2 photocatalysis on methylene blue under visible light / Y. Ang, Q. Wang, J. Wang, C.-t. Chang // Catalysis Communications. – 2017. – V. 90. – P. 75-78.

4. **Lu, N.** Dye-sensitized TiO_2 -catalysis photodegradation of sulfamethoxazole under blue or yellow light / N. Lu, Y.-P. Yeh, G.-B. Wang, et al. // Environmental Science and Pollution Research. – 2016. – V. 24. – I. 1. – P. 489-499.

5. **Sviridova, T.V.** Nanoengineered thin-film $TiO_2/h-MoO_3$ photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge / T.V. Sviridova, L.Yu. Sadovskaya, E.M. Shchukina, et al. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2016. – V. 327. – P. 44-50.

PHOTO-ACCUMULATING COMPOSITE MATERIALS BASED ON HETEROPOLYMOLYBDATES

V.B. Shcherbakova, L.Yu. Sadovskaya, A.S. Logvinovich, T.V. Sviridova, D.V. Sviridov
Belarusian State University

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.683

Abstract: It was shown that modifying titanium dioxide particles with ammonium 6 – molybdoferrate (II) and ammonium 6 – molybdonickelate (II) gives the photocatalyst the ability to accumulate a photogenerated charge and maintain oxidative activity for some time after ultraviolet irradiation. In this case, heteropolymolybdates not only ensure the accumulation of a photoinduced cathodic charge, but also the conversion of hydrogen peroxide, formed during the oxidation of reduced forms of heteropolymolybdates with air oxygen, to highly active hydroxyl radicals.

Keywords: *nanodispersed titanium dioxide, photochemistry, polycondensation of oxoacids of transition metals, ultraviolet radiation, heteropolymolybdates.*

Щербакова Валентина Борисовна – студент 3 курса химического факультета Белорусского государственного университета

Садовская Любовь Юрьевна – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета Белорусского государственного университета

Логвинович Александр Сергеевич – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета Белорусского государственного университета

Свиридова Татьяна Викторовна – к.х.н., доцент

Свиридов Дмитрий Вадимович – член-корреспондент НАН Беларуси, д.х.н., профессор, декан химического факультета Белорусского государственного университета

Valentina B. Shcherbakova – 3-rd year student, Chemical Faculty, Belarusian State University

Lubov Yu. Sadovskaya – graduate student, Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty, Belarusian State University

Alexander S. Logvinovich – graduate student, Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty, Belarusian State University

Tatyana V. Sviridova – Ph. D., Docent

Dmitry V. Sviridov – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Dr. Sc., Professor, Head of the Chemical Faculty, Belarusian State University