

КОМПОЗИТНЫЕ МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

А.А. Горшков, В.В. Авдин, Д.А. Жеребцов, Р.С. Морозов
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

В работе изучены композитные материалы на основе оксидов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, синтезированные золь-гель методом. На первой стадии наночастицы магнетита осаждали гидроксидом натрия из смеси водных растворов сульфатов железа(II) и (III) при непрерывном воздействии ультразвука, после чего отмывали дистиллированной водой и сушили под вакуумом. На второй стадии полученные частицы магнетита покрывали оксидом кремния по методу Штобера путём диспергирования их при воздействии ультразвука в растворе тетраэтоксисилана в *n*-пропаноле с последующим гидролизом тетраэтоксисилана в присутствии водного раствора аммиака, отмывкой и сушкой под вакуумом полученных материалов. На третьей стадии в композит вводили фотокаталитически активные частицы на основе оксида титана методом замены растворителя путём диспергирования образцов в водном растворе пероксотитановой кислоты и добавления *n*-пропанола при интенсивном перемешивании с последующей активацией кипячением в смеси вода/этанол 1:1, отмывкой и сушкой под вакуумом. Изучено влияние на свойства образцов цитратной стабилизации и разделения частиц магнетита на стадии их синтеза на «лёгкую» и «тяжёлую» магнитные фракции, а также прокаливания образцов при температуре 450 °С. Исследованы фотокаталитические свойства синтезированных образцов в процессе фотодеструкции метилового оранжевого, а также их магнитная извлекаемость из суспензии. Выполнена физико-химическая характеристика образцов на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, порошковой рентгеновской дифракции, термического анализа (ТГ–ДСК), совмещённого с масс-спектрометрией газообразных продуктов термолитиза. Обнаружено, что композиты на основе смешанного оксида титана-кремния имеют более высокую фотокаталитическую активность, чем получаемые по аналогичной методике композиты на основе чистого диоксида титана. Полученные фотокатализаторы можно использовать для очистки воды от красителей с последующим извлечением при помощи магнита.

Ключевые слова: диоксид титана, анатаз, диоксид кремния, композитные фотокатализаторы, фотокаталитическая активность, фотокаталитические тесты, деструкция метилового оранжевого

Введение

В последние десятилетия стали актуальными проблемы, связанные с загрязнением воды и воздуха стойкими органическими соединениями, возникающими из антропогенных источников [1]. Усовершенствованные окислительные процессы для удаления этих загрязнений могут являться эффективной альтернативой существующим методам [2]. Фотокатализ – это быстро развивающаяся технология очистки воды, которая считается одним из наиболее эффективных методов удаления загрязнений из окружающей среды. Фотокатализ имеет ряд важных преимуществ по сравнению с обычными каталитическими процессами, которые включают длительные этапы, повышенные температуры и давление. Как правило, фотокаталитическое окисление эффективно используется для удаления низких концентраций загрязнений, то есть в системах доочистки [3].

Диоксид титана является основой многих коммерческих катализаторов, используемых для фотодеструкции широкого круга загрязнений. Основными преимуществами TiO_2 являются простота его синтеза и универсальность применения [4, 5]. Благодаря значительному количеству исследований, уникальные фотокаталитические свойства диоксида титана, которые способствуют окислению стойких органических загрязнений в CO_2 и H_2O при ультрафиолетовом (УФ) облучении, хорошо известны [6–8]. Одной из главных проблем, ограничивающих использование фотокаталитического метода для очистки воды, является то, что абсолютно все коммерчески доступные фотокатализаторы представлены в виде наночастиц, которые крайне проблематично удалить

из воды после завершения очистки [9]. Данное ограничение можно преодолеть путём нанесения фотокаталитически активного диоксида титана на инертную легкоизвлекаемую подложку [10–13]. Оптимальный выбор метода иммобилизации фотокаталитического материала, а также материала носителя чрезвычайно важен для эффективного функционирования фотокаталитической системы.

Для синтеза носителей и наноструктурированных фотокаталитических покрытий широко применяются методики, основанные на золь-гель процессах, преимуществами которых являются их относительная простота, отсутствие необходимости в дорогостоящих и высокотоксичных реагентах, а также возможность в широком диапазоне варьировать условия синтеза с целью получения образцов с заданными характеристиками [14–16].

В данной работе в качестве носителя фотокатализатора выбраны композитные частицы Fe_3O_4/SiO_2 . Магнетит, обладающий высокой магнитной восприимчивостью, обеспечивает лёгкость извлечения частиц из очищенной воды методом магнитной сепарации. Пористые частицы аморфного диоксида кремния образуют агрегаты с частицами магнетита и за счёт развитой поверхности и большого количества поверхностных гидроксильных групп способствуют адсорбции субстрата. В данной работе представлены исследования трёхкомпонентных композитных материалов $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$, синтезированных золь-гель методом, модифицированных разными способами. Исследована фотокаталитическая активность полученных композитов в реакции деструкции метилового оранжевого. Исследовано влияние различных воздействий на физико-химические свойства полученных материалов.

Экспериментальная часть

Для синтеза образцов использовали следующие реактивы: сульфат железа(II) семиводный, сульфат железа(III) девятиводный, водный раствор гидроксида натрия 40 % масс., тетраэтоксисилан, насыщенный водный раствор аммиака, окисульфат титана, водный раствор пероксида водорода 32 % масс., 0,1 н. соляную кислоту. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду, этанол и н-пропанол (спирты – в виде азеотропов с водой). В фотокаталитических исследованиях в качестве модельного загрязнения применили метиловый оранжевый (МО). Окисульфат титана приобретён у Sigma-Aldrich, все остальные реактивы – у компании Реахим.

Навески брали на весах Sartorius серии CPA, 5 знак точности (0,01 мг). pH определяли иономером Sartorius PP-25. Для синтеза использовали магнитную мешалку BIOSAN MSH-300, ультразвуковой диспергатор МЭФ93.Т (интенсивность ультразвукового облучения – 250 Вт/см², частота – 22 кГц), вакуумный сушильный шкаф Binder VD 115 (8 мБар), центрифугу Hermle LaborTechnic Z383 (9000 об/мин). Магнитную сепарацию осуществляли при помощи неодимового магнита класса N45 (цилиндр, d = 50 мм, h = 30 мм, $B_R = 1,35$ Тл). Концентрацию красителя определяли при помощи спектрофотометра УФ и видимого диапазона Shimadzu UV-2700 по заранее построенному градуировочному графику зависимости оптической плотности раствора при длине волны 498 нм от концентрации метилового оранжевого в растворе. Исследования морфологии и определение элементного состава выполняли на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F с приставкой EDS Oxford INCA X-max 80. Термоаналитические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA Jupiter 449F1 с держателем для ТГ/ДСК типа S. Использовали корундовые микротигли (80 мкл) с крышечкой с газообменным отверстием, окислительную атмосферу (сухой воздух), скорость продувки 50 мл/мин. Газообразные продукты термолитиза анализировали на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403C Aeolos. Предварительно в режиме сканирования определили, что из всех термолитических газов достоверно фиксируются только ионные токи для 18 и 44 Да (вода и углекислый газ соответственно). Для всех образцов в режиме мониторинга записаны масс-спектры для ионных токов массовых чисел 18 и 44. Рентгенофазовый анализ порошков проводили на анализаторе Rigaku Ultima IV с излучением $CuK\alpha$ (длина волны 1,54056 Å). Фотокаталитическую активность определяли при помощи светодиодного облучателя (395 нм, полуширина пика излучения – 2 нм). Рабочая освещённость в реакторе, определённая методом актинометрии [17, 18], составила 600 Вт/м².

Исследования проведены на оборудовании научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета.

Все образцы, в том числе промежуточные продукты, после завершения синтеза пятикратно отмывали дистиллированной водой (согласно предварительным экспериментам, этого достаточно для отсутствия в промывных водах противоионов исходных солей), затем сушили при температуре 50 °С в течение 48 часов в вакуумном сушильном шкафу. Так как все образцы содержат магнетит, извлечение частиц из водных сред проводили при помощи неодимового магнита. Корректировку pH осуществляли 0,1 н. соляной кислотой или насыщенным водным аммиаком.

Магнетит получали осаждением из смеси водных растворов солей железа. За основу взяты методики, описанные в [19, 20]. 2,80 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 5,50 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 450 мл дистиллированной воды при температуре 70 °С при непрерывном воздействии ультразвука и перемешивании магнитной мешалкой. Раствором гидроксида натрия pH смеси доводили до 10. В течение всего процесса и ещё час после завершения поддерживали температуру 70 °С, УЗ-облучение и перемешивание реакционной смеси, после чего раствор охлаждали до комнатной температуры, образцы отмывали и сушили. Практический выход составил 95 % масс.

Формирование композитов с диоксидом кремния осуществляли методом щелочного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) по методу Штобера [21–23]. Процесс осуществляли на ледяной бане при облучении ультразвуком. 1,00 г порошка магнетита диспергировали в растворе, содержащем 1 мл ТЭОС в 25 мл *n*-пропанола, в течение часа. После этого вливали 250 мл насыщенного водного раствора аммиака. Реакционную смесь выдерживали в указанных условиях в течение часа, после чего полученный материал отмывали и сушили. Практический выход составил 87 % масс.

На полученные агрегаты $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ наносили фотокаталитически активные частицы диоксида титана методом замены растворителя; за основу взяли методику, описанную в [24]. Из водного раствора оксисульфата титана осаждали гидроксид титана при помощи раствора гидроксида натрия до достижения значения pH 5. Свежеосаждённый гидроксид титана отделяли от реакционной смеси при помощи центрифуги, отмывали водой и растворяли в перекиси водорода, получая пероксотитановую кислоту. На ледяной бане под воздействием ультразвука 0,60 г порошка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ диспергировали в 50 мл *n*-пропанола в течение часа, затем вливали 50 мл водного раствора пероксотитановой кислоты (pH 3, 1,30 моль/л по титану). Реакционную смесь выдерживали на ледяной бане при облучении ультразвуком в течение часа, после этого помещали на встряхиватель на сутки, затем пятикратно отмывали дистиллированной водой. С целью увеличения поверхности отмытые частицы кипятили с обратным холодильником в течение суток в 50% об. водном этаноле при pH 5, отмывали и сушили. Практический выход составил 87 % масс. Данный образец обозначили «MST».

Известно, что ζ -потенциал наночастиц магнетита при значении pH около 9 близок к нулю, что приводит к их агрегации [25]. Агломераты наночастиц в подобных условиях теряют коллоидную стабильность, и одним из методов предотвращения этого является цитратная стабилизация. Предполагается, что при этом ζ -потенциал наночастиц значительно повышается, цитрат-ионы создают структурно-механический барьер, в результате чего частицы способны оставаться стабильными в широком диапазоне значений pH [26]. Навеску порошка магнетита массой 2,50 г диспергировали в 100 мл раствора цитрата натрия (25 г/л) и выдерживали при 70 °С и УЗ-облучении в течение часа. Из маточного раствора при помощи неодимового магнита извлекли две фракции – тяжёлую (Mch) и лёгкую (Mcl). Mch собирали в течение часа, Mcl – в течение последующих 12 часов. Масса порошка тяжёлой фракции после высушивания составила 1,38, лёгкой – 1,03 г. Суммарный практический выход составил 48,2 % масс. Обе фракции привели во взаимодействие с диоксидом кремния по методике, описанной выше. Практический выход композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ на основе тяжёлой фракции (MchS) составил 88, лёгкой (MclS) – 92 % масс.

Из обеих фракций получили композиты с диоксидом титана по двум разным методикам. Навеску композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ массой 0,60 г диспергировали в 50 мл *n*-пропанола в течение часа на ледяной бане под воздействием ультразвука. После этого быстро и аккуратно разделяли суспензию на две равные части и, не прекращая перемешивание, прилили к первой половине 25 мл водного раствора пероксотитановой кислоты (1,30 моль/л, pH 3, образцы обозначили MchST и MclST для тяжёлой и лёгкой фракций соответственно). Ко второй половине суспензии прилили 6,70 мл ТЭОС, затем 25 мл водного раствора пероксотитановой кислоты (1,30 моль/л, pH 9; образцы обозначили MchSST и MclSST). Реакционные смеси в обеих методиках выдержали

на встряхивателе в течение суток. Все четыре полученных образца подвергли процедуре увеличения поверхности кипячением в смеси вода – этанол по методике, описанной выше. Практический выход составил: для MchST – 56, для MchSST – 50, для MclST – 73, для MclSST – 70 % масс. Данные образцы разделили на две части, одну из которых прокалили в муфельной печи при температуре 450 °С в течение часа. В обозначениях прокалённых образцов добавили букву «т».

Исследовали фотокаталитическую активность всех восьми модифицированных, а также исходного образца MST. Навеску порошка композита массой 0,05 г поместили в кварцевый стакан, добавили 25 мл раствора МО с концентрацией 6,0 мг/л (рН 6). Выдержали смесь в темноте при нагревании до 65 °С в течение получаса, чтобы завершить тeneвую адсорбцию (в том числе активированную адсорбцию), после чего отобрали первую пробу, центрифугировали её 10 мин и в фугате определили концентрацию МО. Затем пробу вместе с отделёнными частицами образца вернули в стакан. Раствор поместили на магнитную мешалку под УФ-облучение на 60 мин, затем выдержали над неодимовым магнитом в темноте в течение часа, декантировали, центрифугировали и отобрали вторую пробу, в которой измерили концентрацию и вычислили процент фотодеструкции метилового оранжевого. Холостой опыт провели в тех же условиях, но без добавления фотокатализатора. Образцы высушили и вычислили процент извлекаемости частиц магнитом.

Обсуждение результатов

Значения адсорбции, проценты фоторазложения МО и магнитной извлекаемости образцов приведены в табл. 1. Из необработанных термически образцов в условиях эксперимента меньше всего МО адсорбировалось на немодифицированном композите MST. Очевидно, что цитратная обработка способствует насыщению поверхности образцов ОН- и карбоксилатными группами, повышающими адсорбционную способность образцов. Прокаливание приводит к выгоранию цитратов и, по-видимому, агрегации, поэтому адсорбция МО на образцах MchSTt, MchSTSt, MclSTt и MclSTSt становится меньше, чем у образца MST.

Зависимости между сорбционной ёмкостью материалов и их фотокаталитической активностью не обнаружено. В целом заметную фотокаталитическую активность в условиях эксперимента продемонстрировали только образцы, синтезированные на основе лёгкой фракции цитратно-стабилизированного магнетита. Однако эти же образцы более чем на треть уступают образцам с тяжёлой фракцией по магнитной извлекаемости.

Прокаливание материалов повысило их извлекаемость магнитным полем, одновременно с этим существенно понизив их адсорбционную ёмкость и фотокаталитическую активность по отношению к метиловому оранжевому. Предположенная выше агрегация при прокаливании приводит к «схлопыванию» трёхмерной разветвленной структуры (из-за удаления химически связанной воды и цитратов), что, по-видимому, «запирает» фотокаталитически активные частицы внутри агрегата и делает их менее доступными.

Таблица 1
Сорбционная, фотокаталитическая активность и степень магнитной извлекаемости образцов

Образец	Адсорбция МО (мг/г образца)	Фотодеструкция МО, %	Магнитная извлекаемость, %
Холостой опыт	–	≈ 0	–
MST	0,41	≈ 0	≈ 100
MchST	0,90	≈ 0	96
MchSTS	0,94	≈ 0	≈ 100
MclST	0,78	14	61
MclSTS	0,80	55	67
MchSTt	0,32	≈ 0	≈ 100
MchSTSt	0,35	≈ 0	≈ 100
MclSTt	0,34	4	95
MclSTSt	0,35	26	≈ 100

Исследование методом сканирующей электронной микроскопии показало, что все исследованные образцы представляют собой довольно крупные частицы неправильной формы с большой дисперсией по размерам. При этом непрокалённые образцы, полученные из лёгкой фракции стабилизированного магнетита, в среднем имеют размеры 2...5 мкм, а образцы из тяжёлой фракции,

Физическая химия

полученные в тех же условиях – 15...20 мкм. Прокаливание при 450 °С привело к увеличению размеров частиц примерно в два раза, что подтверждает ранее выдвинутое предположение об агрегации и соответствующем повышении извлекаемости, а также о снижении фотокаталитической активности прокалённых образцов.

Элементное картирование показало, что во всех исследованных образцах в целом наблюдается довольно равномерное распределение железа, кремния и титана по всему объёму частиц, что указывает на образование композитных материалов. При этом в обоих исследованных образцах, полученных из смешанного кремний-титанового прекурсора, наблюдалась несколько более выраженная сегрегация фаз оксида титана и оксида железа – это может указывать на то, что использование смешанного прекурсора с большей вероятностью ведёт к образованию структур типа «кекс с изюмом» (мелких сегрегированных агломератов магнетита и диоксида титана, распределённых в силикатной матрице), а не «ядро-оболочка». Пример микрофотографии образцов с элементным картированием, полученных при помощи СЭМ, приведён на рис. 1. Прокаливание при 450 °С образца, полученного из прекурсора чистого диоксида титана, не приводит к видимой сегрегации фаз.

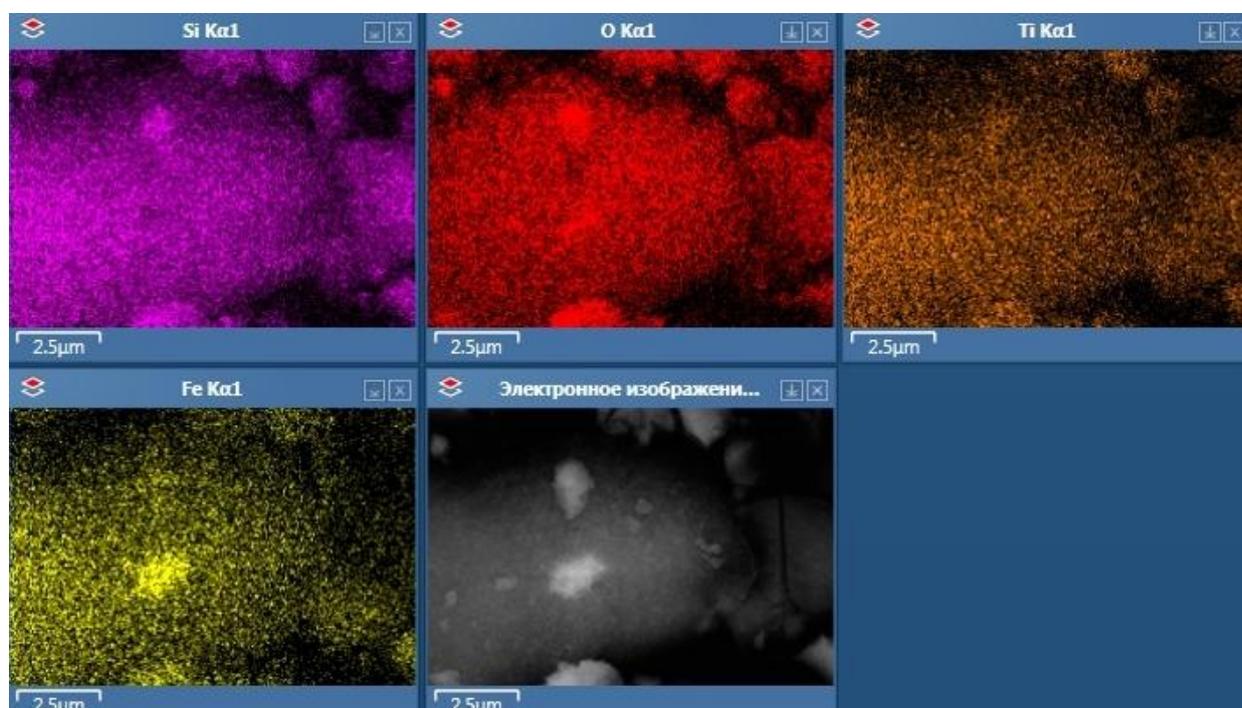


Рис. 1. Микрофотографии и элементное картирование образца McℓSST

Из результатов энергодисперсионного анализа (табл. 2) следует, что в образцах, полученных на основе тяжёлой фракции стабилизированного магнетита, итоговое молярное соотношение титана к железу оказалось значительно ниже, чем в образцах, полученных по тем же методикам на основе лёгкой фракции стабилизированного магнетита. Скорее всего, именно этим объясняется более высокая фотокаталитическая активность и меньшая магнитная восприимчивость компози- тов, синтезированных на основе лёгкой фракции.

Таблица 2

Элементный состав образцов (ат. %)

Образец	O	Si	Ti	Fe	Сумма
MchST	54,34	0,27	8,42	36,97	100,00
McℓST	61,18	1,02	21,34	16,47	100,00
MchSST	53,28	4,48	2,07	40,17	100,00
McℓSST	64,55	19,45	9,65	6,35	100,00
McℓStt	61,37	0,99	21,75	15,89	100,00

Из результатов видно также, что в образцах, полученных из прекурсора чистого оксида титана, содержание кремния оказалось очень низким в отличие от образцов, полученных из смешанного кремний-титанового прекурсора. Это свидетельствует о том, что внутреннюю защитную оболочку оксида кремния методом гидролиза ТЭОС на частицы магнетита в значительной степени нанести не удалось. Низкие значения мольных долей титана в образцах, полученных на основе тяжёлой фазы стабилизированного магнетита, позволяют утверждать, что в таких образцах наблюдается слишком слабая адгезия между различными оксидными фазами, ведущая к удалению большей части осаждённого оксида титана из материалов в ходе отмычки. В случае же образцов, полученных на основе лёгкой фазы магнетита, фотокаталитически активная фаза закрепляется гораздо лучше, предположительно, за счёт более высокой поверхностной энергии наночастиц [25–27]. Наконец, следует отметить, что материалы, полученные осаждением на частицы носителя фазы смешанного оксида титана-кремния, продемонстрировали более высокую фотокаталитическую активность, чем материалы, полученные осаждением фазы чистого оксида титана с более высоким мольным содержанием титана. Это может быть связано со стабилизацией фотокаталитически активных нанокристаллов анатаза в силикатной матрице [28–32].

Порошковые рентгенограммы композитных образцов представлены на рис. 2. Все исследованные образцы, за исключением MST, оказались рентгеноаморфными. Рефлексы на дифрактограмме MST соответствуют магнетиту (интенсивный на 36° и менее выраженные на $31, 43, 54, 57, 63^\circ$) [33]. Частицы анатаза, по-видимому, имеют слишком малый размер, а частицы SiO_2 – аморфные. На всех дифрактограммах присутствует широкий интенсивный пик в диапазоне от 23 до 27° , а также ряд менее интенсивных уширенных пиков в интервалах $34–37, 42–45, 56–59$ и $61–65^\circ$. Скорее всего, данные пики являются результатом наложения характеристических пиков магнетита и анатаза (интенсивный на 26° и менее выраженные на $38, 47, 54, 55, 63, 70, 75^\circ$) [34]. В модифицированных образцах частицы магнетита и анатаза имеют аморфный характер из-за небольших размеров за счёт цитратной обработки и особенностей процедуры получения диоксида титана методом замены растворителя из пероксотитановой кислоты с последующей активацией кипячением в водно-спиртовой смеси [24, 34, 35]. Несколько более высокая кристалличность образцов, полученных на основе лёгкой фракции ядер магнетита, коррелирует с более высоким содержанием в них диоксида титана. Термическая обработка при $450^\circ C$ почти не повысила кристалличность прокалённого образца, что свидетельствует о высокой термической стабильности кристаллитов в составе композитов. Прокаливание при температуре $1000^\circ C$ вызвало кристаллизацию образцов (рис. 2б). Особенно заметно кристалличность выросла у образцов из тяжёлой фракции ввиду того, что они изначально содержали частицы большего размера.

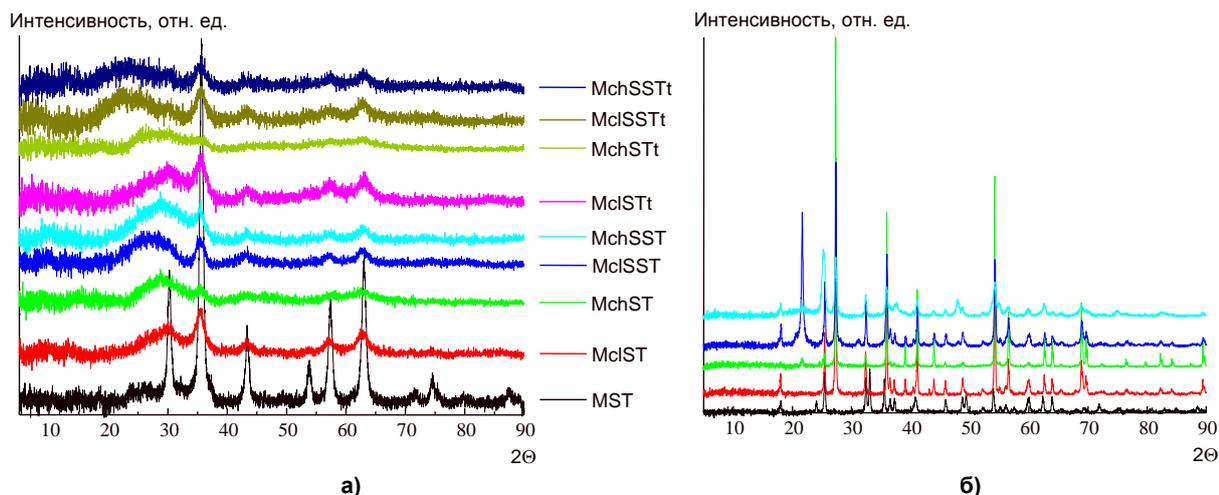


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы композитных исходных образцов (а) и прокалённых при $1000^\circ C$ (б)

Кривые термического анализа композитных образцов имеют довольно сложный профиль из-за наложения эндотермических эффектов удаления воды и адсорбированного углекислого газа и ряда экзотермических эффектов: сгорания цитратов (и, возможно, адсорбированных в порах

n-пропанола, используемого в качестве среды в процедуре синтеза диоксида титана, и этанола, образующегося при гидролизе ТЭОС), разложения магнетита на оксид железа(II) и оксид железа(III) [36], окисления двухвалентного железа до трёхвалентного состояния, перехода анатаза-рутил. Заметного влияния процедуры фракционирования ядер магнетита, а также состава внешнего слоя композитных частиц на протекающие с композитами термические процессы не зафиксировано. На рис. 3 показан пример кривых ТГ-ДТГ-ДСК-МС.

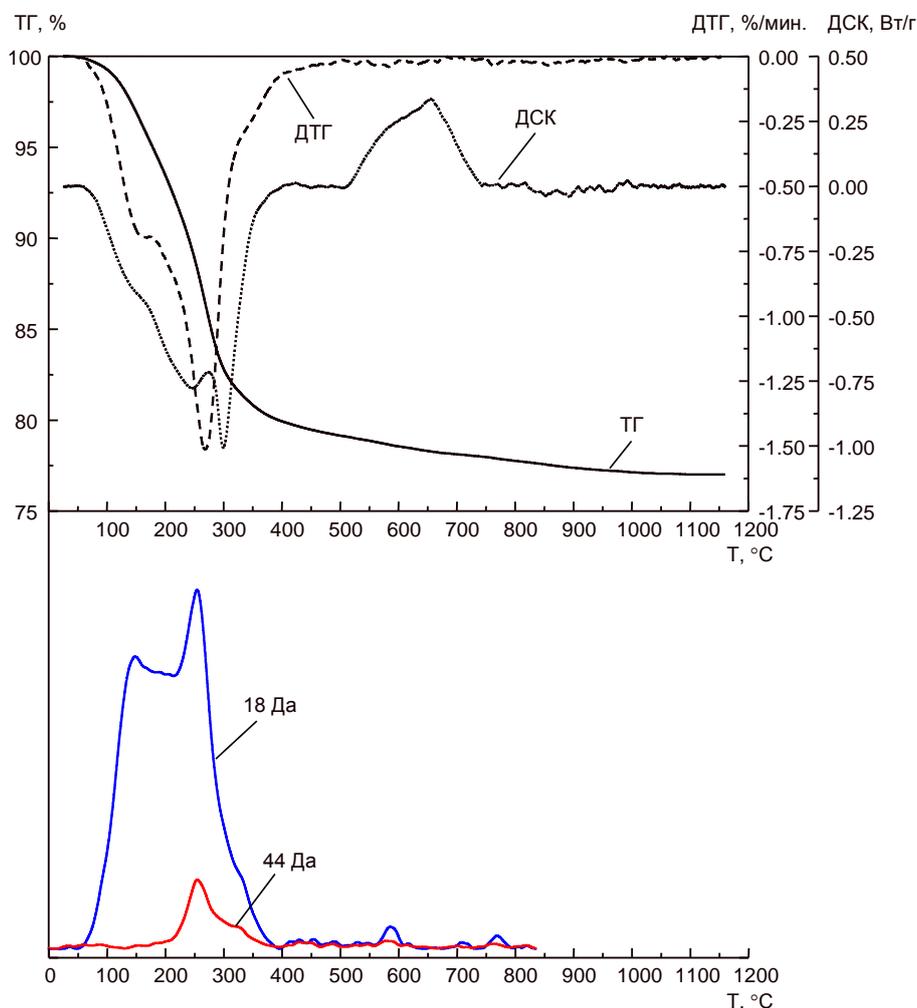


Рис. 3. Кривые ТГ-ДТГ-ДСК-МС для образца McSST

Масс-спектры, записанные в режиме мониторинга массовых чисел 18 и 44 Да, показывают, что дегидратация в основном заканчивается при температуре 400 °С, хотя незначительные количества воды выделяются и при более высоких температурах, соответствующих фазовым превращениям. По-видимому, это вода, находящаяся внутри структурных образований, при перестройке которых происходит дегидратация. МС-кривая ионного тока 18 Да содержит несколько максимумов, соответствующих не только удалению поровой, гидратной и химически связанной воды в металл-оксидных структурах (то есть воды, отщепляющейся от ОН-групп), но и воды, образующейся при сгорании цитратов. Последнее обстоятельство подтверждается совпадением температур максимумов на МС-кривых ионных токов 18, 44 Да и максимума экзотермического эффекта на ДСК около 275 °С.

Углекислый газ при термолитезе образуется за счёт окисления цитратов и, очевидно, как примесь к металлоксидным материалам в виде карбонатов и гидрокарбонатов, что подтверждается максимумами на кривой ионного тока 44 Да в интервале 500...800 °С. Сводные данные по удалению углекислого газа и воды представлены в табл. 3. Относительные количества H₂O и CO₂ представлены площадями под МС-кривыми ионных токов с нормировкой на 1 мг навески. Сопоставление суммы этих данных по этим двум компонентам (S_{MS}(H₂O+CO₂)) с общей потерей

массы по кривой ТГ показывает их высокую корреляцию друг с другом. Это свидетельствует о том, что удаляемая при термолизе часть образцов почти полностью представлена H₂O и CO₂.

Количество удаляемых воды и углекислого газа после прокаливания при 450 °С уменьшается в среднем в четыре раза, но всё-таки остаётся на уровне 7 % (суммарно). Следовательно, вода и углекислый газ после прокаливания при 450 °С вновь адсорбируются в порах и на поверхности частиц.

Таблица 3

Количество удалённых веществ по данным ТГ–МС

Образец	S _{18 Да} / m _{нав.} , мг	S _{44 Да} / m _{нав.} , мг	Δm _{TG} , %	S _{MS(H₂O+CO₂)} / Δm _{TG}
MST	168	45,9	11,17	19,1
McлST	494	54,5	25,31	21,7
MchST	507	57,2	27,52	20,5
McлSST	477	52,8	22,99	23,0
MchSST	468	62,5	23,06	23,0
McлSTt	153	46,7	8,00	25,0
MchSTt	96	55	6,80	22,2
McлSSTt	151	21,3	6,99	24,6
MchSSTt	128	5,3	7,21	18,5

Таким образом, оптимальная температура постсинтетической термической обработки композита составляет 400 °С. Такая обработка позволяет удалить из композита всю связанную органику и предотвратить разложение частиц магнетита.

Заключение

Разработана трёхступенчатая методика синтеза, приводящая к образованию трёхкомпонентных композитных материалов состава Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂, обладающих удовлетворительными магнитными свойствами и однородным распределением атомов железа, кремния и титана. Цитратная стабилизация частиц магнетита на стадии их получения приводит к разделению частиц на «лёгкую» и «тяжёлую» магнитные фракции. Установлено, что композиты, синтезированные на основе «лёгкой» фракции, имеют более высокое мольное содержание фазы оксида титана и вследствие этого – более высокую фотокаталитическую активность. Обнаружено, что композиты на основе смешанного оксида титана-кремния имеют более высокую фотокаталитическую активность, чем получаемые по аналогичной методике композиты на основе чистого диоксида титана. Прокаливание композитов при температуре до 400 °С стабилизирует образцы, удаляет органическую составляющую и повышает магнитную извлекаемость частиц.

Список источников

1. Lelieveld J., Evans J.S., Fnais M., Giannadaki D., Pozzer A. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature*. 2015;525:367–371. DOI: 10.1038/nature15371.
2. Zúñiga-Benítez H., Sánchez-Monsalve R., Peñuela G.A. Benzophenone-3 removal using heterogeneous photocatalysis at pilot scale. *Water Air Soil. Pollut.* 2018;229:332. DOI: 10.1007/s11270-018-3960-5.
3. Mamaghani A.H., Haghghat F., Lee C.-S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. *Appl. Catal. B Environ.* 2017;203:247–269.
4. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2000;1:1–21.
5. Lee H.-G., Sai-Anand G., Komathi S., Gopalan A.-I., Kang S.W. and Lee K.P. Efficient visible-light-driven photocatalytic degradation of nitrophenol by using graphene-encapsulated TiO₂ nanowires. *J. Hazard. Mater.* 2015;283:400–409. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.09.014.
6. Lee J.-C., Gopalan A.-I., Saianand G., Lee K.-P. Manganese and graphene included titanium dioxide composite nanowires: fabrication, characterization and enhanced photocatalytic activities. *Nanomaterials*. 2020;10:456. DOI: 10.3390/nano10030456.
7. Haider A.J., Jameel Z.N., Al-Hussaini I.H.M. Review on: titanium dioxide applications. *Energy Procedia*. 2019;157:17–29. DOI: 10.1016/j.egypro.2018.11.159.

8. Sirirerkratana K., Kemacheevakul P., Chuangchote S. Color removal from wastewater by photocatalytic process using titanium dioxide-coated glass, ceramic tile, and stainless steel sheets. *J. Clean. Prod.* 2019;215:123–130. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.01.037.
9. Mahmoud W., Rastogi T., Kümmerer K. Application of titanium dioxide nanoparticles as a photocatalyst for the removal of micropollutants such as pharmaceuticals from water. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry.* 2017;6:1–10. DOI: 10.1016/j.cogsc.2017.04.001
10. You J., Guo Y., Guo R., Liu X. A review of visible light-ive photocatalysts for water disinfection: features and prospects. *Chem. Eng. J.* 2019;373:624–641. DOI: 10.1016/j.cej.2019.05.071.
11. Debnath D., Gupta A.K., Ghosal P.S. Recent advances in the development of tailored functional materials for the treatment of pesticides in aqueous media: a review. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019;70:51–69. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.10.014.
12. Du Z., Cheng C., Tan L. et al. Enhanced photocatalytic activity of Bi₂WO₆/TiO₂ composite coated polyester fabric under visible light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* 2018;435:626–634. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.11.136.
13. Hakki H.K., Allahyari S., Rahemi N., Tasbihi M. Surface properties, adherence, and photocatalytic activity of sol–gel dip-coated TiO₂–ZnO films on glass plates. *Comptes. Rendus. Chim.* 2019;22:393–405. DOI: 10.1016/j.crci.2019.05.007
14. Song X.M., Wu J.M., Yan M. Photocatalytic degradation of selected dyes by titania thin films with various nanostructures. *Thin Solid Films.* 2009. V. 517. P. 4341–4347. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.02.132.
15. Li C.J., Wang J.N., Wang B., Gong J.R., Lin Z. A novel magnetically separable TiO₂/CoFe₂O₄ nanofiber with high photocatalytic activity under UV–vis light. *Mater. Res. Bull.* 2012;47:333–337. DOI: 10.1016/j.materresbull.2011.11.012.
16. Li Y., Zhang M., Guo M., Wang X. Preparation and properties of a nano TiO₂/Fe₃O₄ composite superparamagnetic photocatalyst. *Rare Met.* 2009;28:423–427. DOI: 10.1007/s12598-009-0082-7.
17. Galbavy E.S., Ram K., Anastasio C. 2-Nitrobenzaldehyde as a chemical actinometer for solution and ice photochemistry. *J. Photochem. Photobiol.* 2010;209:186–192. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2009.11.013.
18. Willett K.L., Hites R.A. Chemical actinometry: using o-nitrobenzaldehyde to measure lamp intensity in photochemical experiments. *Journal of Chemical Education.* 2000;77(7):900. DOI: 10.1021/ed077p900.
19. Kuwakara Y., Miyazaki T., Shirozaki Y., Kawashita M. Effects of organic polymer addition in magnetite synthesis on the crystalline structure. *RSC Adv.* 2014;4:23359–23363. DOI: 10.1039/C4RA02073A.
20. Brazovskaya E.Yu. *Razrabotka magnitovospriimchivyykh sorbentov na osnove tseolita beta dlya resheniya zadach meditsiny i ekologii.* Diss. kand. khim. nauk. [Development of magnetically responsive sorbents based on beta zeolite for solving medical and environmental problems. Cand. sci. dis.] St. Petersburg, 2020. 137 p.
21. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science.* 1968;26(1):62–69.
22. Deng, Yo., Qi D., Deng C., Zhang Xi., Zhao D. Superparamagnetic high-magnetization microspheres with an Fe₃O₄@SiO₂ core and perpendicularly aligned mesoporous SiO₂ shell for removal of microcystins. *Journal of the American Chemical Society.* 2008;130(1):28–29. DOI: 10.1021/ja0777584.
23. Zaytseva M.P., Muradova A.G., Yurtov E.V. Investigation of the effect of the teos quantity of the structure Fe₃O₄@SiO₂ formation. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology. 2017;13(194):8–9 (In Russ.)].
24. Morozov R., Krivtsov I., Avdin V., Amghouz Z., Gorshkov A., Pushkova E., Bol'shakov O., Bulanova A., Ilkaeva M. Microporous composite SiO₂-TiO₂ spheres prepared via the peroxo route: Lead(II) removal in aqueous media. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2018;497:71–81. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.031.
25. Larson I., Drummond C.J., Chan D.Y.C., Grieser F. Direct force measurements between titanium dioxide surfaces. *Journal of the American Chemical Society.* 1993;115(25):11885–11890. DOI: 10.1021/ja00078a029.

26. Ashraf M.A., Peng W., Zare Y., Rhee K.Y. Effects of size and aggregation/agglomeration of nanoparticles on the interfacial/interphase properties and tensile strength of polymer nanocomposites. *Nanoscale Res Lett.* 2018;13:214. DOI: 10.1186/s11671-018-2624-0.
27. Carrillo J.M., Raphael E., Dobrynin A.V. Adhesion of nanoparticles. *Langmuir.* 2010;26(15):12973–12979. DOI: 10.1021/la101977c.
28. Kibombo H.S., Peng R., Rasalingam S., Koodali R.T. Versatility of heterogeneous photocatalysis: synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO_2 based mixed oxides. *Catalysis Science & Technology.* 2012;2:1737–1766. DOI: 10.1039/C2CY20247F.
29. Seriani N., Pinilla C., Cereda S., De Vita A., Scandolo S. Titania–silica interfaces. *J. Physical Chemistry C.* 2012;116:11062–11067. DOI: 10.1021/jp301584h.
30. Hay J.N., Raval H.M. Synthesis of organic–inorganic hybrids via the non-hydrolytic sol–gel process. *Chemistry of Materials.* 2001;13:3396–3403. DOI: 10.1021/cm011024n.
31. Lafond V., Mutin P.H., Vioux A. Non-hydrolytic sol–gel routes based on alkyl halide elimination: toward better mixed oxide catalysts and new supports: application to the preparation of a SiO_2 – TiO_2 epoxidation catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2002;182–183:81–88.
32. Kibombo H.S., Zhao D., Gonshorowski A., Budhi S., Koppang M.D., & Koodali R.T. Cosolvent-induced gelation and the hydrothermal enhancement of the crystallinity of titania–silica mixed oxides for the photocatalytic remediation of organic pollutants. *J. Physical Chemistry C.* 2011;115:6126–6135. DOI: 10.1021/jp110988j.
33. Compeán M., Ruiz F., Martínez J.R., Herrera-Gomez A. Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis. *Mater. Lett.* 2008;62(27):4248–4250. DOI: 10.1016/j.matlet.2008.06.053.
34. Praveen P., Viruthagiri G., Mugundan S., Shanmugam N. Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium dioxide nanoparticles synthesized via sol-gel route. *Spectrochim. Acta, Part A.* 2013;117:622–629. DOI: 10.1016/j.saa.2013.09.037.
35. Zelepukin I.V., Shipunova V.O., Mirkasymov A., Nikitin P., Nikitin M.P., Deyev S.M. Synthesis and characterization of hybrid core-shell Fe_3O_4/SiO_2 nanoparticles for biomedical applications. *Acta Naturae.* 2017;9(4):58–65. DOI: 10.32607/20758251-2017-9-4-58-65.
36. Ene V.L., Neacsu I.A., Oprea O., Surdu V.-A. Single step synthesis of glutamic/tartaric acid-stabilised Fe_3O_4 nanoparticles for targeted delivery systems. *Rev. Chim.* 2020;71:230–238. DOI: 10.37358/RC.20.2.7920.

Горшков Александр Андреевич – аспирант, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: agorshkov@susu.com

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: avdinvv@susu.ru

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник, НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: zherebtcovda@susu.ru

Морозов Роман Сергеевич – кандидат химических наук, научный сотрудник НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: morozovrs@susu.ru

Поступила в редакцию 3 ноября 2022 г.

COMPOSITE MAGNETOSUSCEPTIBLE PHOTOCATALYSTS BASED ON THE $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ OXIDES

A.A. Gorshkov, agorshkov@susu.com

V.V. Avdin, avdinvv@susu.ru

D.A. Zhrebtcov, zhrebtcovda@susu.ru

R.S. Morozov, morozovrs@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

In the present study the composite materials based on the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ oxides, synthesized by the sol-gel method, were investigated. At the first stage, magnetite nanoparticles were precipitated by sodium hydroxide from a mixture of aqueous solutions of iron(II) and iron(III) sulfates under continuous ultrasonic treatment, after which they were washed with distilled water and dried under vacuum. At the second stage, the resulting magnetite particles were coated with silicon oxide according to the Stober method by dispersing them under the ultrasonic treatment in a solution of tetraethoxysilane in n-propanol, followed by hydrolysis of tetraethoxysilane in the presence of aqueous ammonia, washing and drying the obtained materials under vacuum. At the third stage, photocatalytically active particles based on titanium oxide were introduced into the composite by the solvent replacement procedure via dispersing the samples in an aqueous solution of peroxotitanic acid and adding n-propanol, stirring vigorously, followed by activation based on boiling in the water/ethanol (1:1) mixture, washing and drying under vacuum. The properties of samples influenced by the citrate stabilization and separation of magnetite particles at the stage of their synthesis into “light” and “heavy” magnetic fractions, as well as calcination of samples at 450 °C, were studied. The photocatalytic properties of the synthesized samples were studied during photodegradation of methyl orange, as well as their magnetic extraction from the suspension. The physicochemical characterization of the samples was performed using a high-resolution scanning electron microscope, energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray powder diffraction, thermal analysis (TG–DSC), combined with mass spectrometry of gaseous thermolysis products. It has been found that the composites based on the mixed titanium-silicon oxide have a higher photocatalytic activity than the composites based on the pure titanium dioxide obtained via a similar procedure. The resulting photocatalysts can be used to purify water from dyes, followed by their extraction using a magnet.

Keywords: titanium dioxide, anatase, silicon dioxide, composite photocatalysts, photocatalytic activity, photocatalytic tests, methyl orange destruction

Received 3 November 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Композитные магнитовосприимчивые фотокатализаторы на основе оксидов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ / А.А. Горшков, В.В. Авдин, Д.А. Жеребцов, Р.С. Морозов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 138–148. DOI: 10.14529/chem230113

FOR CITATION

Gorshkov A.A., Avdin V.V., Zhrebtcov D.A., Morozov R.S. Composite magnetosusceptible photocatalysts based on the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ oxides. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2023;15(1):138–148. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230113