

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ ПЕРОКСИДНЫМ МЕТОДОМ

А.А. Горшков<sup>1</sup>, В.В. Авдин<sup>1</sup>, Д.А. Учаев<sup>1</sup>, Р.С. Морозов<sup>1</sup>,  
А.Г. Звонарев<sup>2</sup>, Н.А. Плеханова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>2</sup> ООО «Многопрофильный химико-технологический центр «КВАНТ», г. Челябинск, Россия

В работе изучены композитные материалы на основе оксидов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , синтезированные гидротермальным пероксидным методом. На первой стадии наночастицы магнетита осаждали гидроксидом аммония из смеси водных растворов сульфата железа(II) и хлорида железа(III) при непрерывном воздействии ультразвука, после чего отмывали дистиллированной водой. На второй стадии полученные гидратированные частицы магнетита стабилизировали поливиниловым спиртом (ПВС) путём диспергирования их при воздействии ультразвука в горячем насыщенном водном растворе ПВС. На третьей стадии в композит вводили фотокаталитически активные частицы на основе оксида титана путём смешивания стабилизированной суспензии магнетита с водным раствором пероксотитановой кислоты (и опциональным введением золя кремниевой кислоты) с последующей гидротермальной обработкой смеси при 180 °С в течение 24 часов, отмывкой, сушкой под вакуумом и прокаливанием в муфельной печи. Изучено влияние на свойства образцов мольного содержания в них железа и титана, введения в образцы добавки диоксида кремния, а также термообработки при 350 и 700 °С. Исследованы фотокаталитические свойства синтезированных образцов в процессе фотодеструкции метилового оранжевого и метиленового голубого, а также их магнитная извлекаемость из суспензии. Выполнена физико-химическая характеристика образцов методами сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, порошковой рентгеновской дифракции, порометрии с низкотемпературной адсорбцией азота, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, термического анализа (ТГ–ДСК), совмещенного с масс-спектрометрией газообразных продуктов термолитиза. Определены оптимальные условия синтеза композитов, проявляющих лучшее сочетание фотокаталитических и магнитных свойств. Полученные фотокатализаторы можно использовать для очистки воды от красителей с последующим извлечением при помощи магнитного поля.

*Ключевые слова:* диоксид титана, магнетит, диоксид кремния, композитные фотокатализаторы, ядро – оболочка, фотокаталитическая активность, фотокаталитические тесты, красители

### Введение

В начале XX века всё более актуальной становится проблема загрязнения промышленных и бытовых сточных вод стойкими органическими соединениями [1]. Усовершенствованные окислительные процессы для удаления этих загрязнений могут являться эффективной альтернативой существующим методам водоочистки [2]. Фотокатализ – одна из перспективных технологий очистки воды, признаваемая в качестве эффективной и относительно недорогой технологии удаления низких концентраций органических загрязнений из сточных вод в системах доочистки [3].

Диоксид титана  $\text{TiO}_2$  в фазе анатаза является непрямозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны (ШЗЗ) около 3,2 эВ. Благодаря своей способности генерировать пространственно разделённые электрон-дырочные пары при облучении ультрафиолетом, анатаз выступает основной

многих коммерческих фотокатализаторов [4–6]. Значительные количества исследований посвящены фотокаталитическим свойствам диоксида титана, способствующим фотоокислению стойких органических загрязнений под ультрафиолетовым (УФ) облучением вплоть до их полной минерализации [7]. Одной из ключевых проблем, ограничивающих использование фотокаталитического метода водоочистки, является то, что большинство коммерчески доступных фотокатализаторов представлены в виде нанодисперсных частиц, которые с большими трудностями удаляются из воды после завершения фотокаталитического процесса [8]. Данное ограничение можно преодолеть путём нанесения фотокатализатора на инертную легкоизвлекаемую подложку [9, 10]. Оптимальный выбор метода иммобилизации фотокаталитического материала, а также материала носителя чрезвычайно важны для эффективного функционирования композитной фотокаталитической системы.

Известно, что гидротермальный метод синтеза  $\text{TiO}_2$  с использованием в качестве прекурсора пероксотитановой кислоты позволяет в контролируемых условиях получать наночастицы анатаза высокой чистоты и кристалличности без использования дорогостоящих и токсичных титанорганических прекурсоров [11, 12]. Однако в настоящее время в литературе отсутствуют сведения об использовании данной методики для получения композитных наноматериалов.

В данной работе в качестве носителя фотокатализатора выбраны композитные наночастицы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , стабилизированные поливиниловым спиртом (ПВС). Магнетит, обладающий высокой магнитной восприимчивостью, обеспечивает легкость извлечения частиц из очищенной воды методом магнитной сепарации. ПВС предотвращает агрегацию наночастиц магнетита и их окисление пероксидом водорода на этапе нанесения фотокаталитической оболочки. Пористые наночастицы диоксида кремния образуют агрегаты с частицами магнетита и за счёт развитой поверхности и большого количества поверхностных гидроксильных групп способствуют адсорбции субстрата.

### Экспериментальная часть

Для синтеза образцов использовали следующие реактивы: сульфат железа(II) семиводный, хлорид железа(III) шестиводный, насыщенный водный раствор аммиака, поливиниловый спирт ( $M_w$  85,000–124,000), силикат натрия, катионит Lewatit MonoPlus S108H, сульфат титанила, водный раствор пероксида водорода 28 % масс., 0,1 н. соляную кислоту. В качестве растворителя использовали дистиллированную воду. В фотокаталитических исследованиях в качестве модельных загрязнителей применили красители метиловый оранжевый (МО) и метиленовый голубой (МГ). Поливиниловый спирт и сульфат титанила производства Sigma-Aldrich, катионит – Lanxess, все остальные реактивы – ООО «АО РЕАХИМ».

Навески брали на весах Sartorius серии CPA, 5 знак точности (0,01 мг). Значение pH определяли иономером Sartorius PP-25. Для синтеза использовали верхнеприводную механическую мешалку Stegler MV-6, ультразвуковой диспергатор МЭФ93.Т (интенсивность ультразвукового облучения – 250 Вт/см<sup>2</sup>, 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 красителей определяли при помощи спектрофотометра УФ и видимого диапазона Shimadzu UV-2700 по заранее построенным градуировочным графикам зависимостей оптических плотностей растворов при длине волны 498 нм от концентрации МО в растворе либо при длине волны 663 нм от концентрации МГ в растворе. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду.

Исследование размеров частиц методом динамического светорассеяния по модели расчёта частотного спектра мощности проводили при помощи анализатора NANOTRAC Flex. Для этого предварительно навеску порошка композита массой 10,0 мг в течение 10 минут диспергировали при помощи ультразвука в 5 мл дистиллированной воды при охлаждении на ледяной бане, после чего получали серию из десяти последовательных десятисекундных съёмок с последующим усреднением результатов.

Исследование поверхности и первичное определение элементного состава образцов выполняли на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F с ускоряющим напряжением 20 кВ, оснащённого приставкой EDS Oxford INCA X-max 80 методом энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС). Для предотвращения накопления заряда образцы предварительно напыля-

ли в вакууме золотом при помощи магнетронного вакуумного напылителя. Съёмка проводилась при кратности  $\times 20000$  по трём локациям площадью  $26,8 \text{ мкм}^2$  каждая с последующим усреднением результатов элементного анализа.

Уточнение элементного состава проводили с использованием оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) Agilent 5800.

Исследование объёмной морфологии композитов проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM-2100F с термополевой пушкой на основе катода Шоттки и ускоряющим напряжением 200 кВ, имеющего пространственное разрешение 0,19 нм. Пробоподготовка заключалась в ультразвуковом диспергировании образцов в этаноле, нанесении на медную сетку и последующем высушивании.

Термоаналитические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA Jupiter 449F1 с держателем ТГ/ДСК типа S и карбидкремниевой печью. Использовали корундовые микротигли (85 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, 44 и 64 Да ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  соответственно). Для всех образцов в режиме мониторинга записаны масс-спектры для массовых чисел 18, 44 и 64.

Рентгенофазовый анализ порошков проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV с излучением  $\text{CuK}\alpha$  в диапазоне  $5\text{--}90^\circ$  по  $2\theta$  со скоростью сканирования  $10^\circ/\text{мин}$ .

Удельную поверхность и распределение микро- и мезопор синтезированных образцов по размерам и объёму исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота при температуре 77 К с применением поромера ASAP 2020 Micromeritics. Материалы подвергали дегазации при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, удельный объём пор рассчитывали с применением уравнения Дубинина – Астахова, распределение по размерам микропор оценивали по модели Хорвата – Кавасоз в диапазоне от 3,6 до  $17 \text{ \AA}$ , с допущением, что форма микропор сферическая.

Основные исследования проведены на оборудовании научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета. Элементный анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой осуществлен в ООО «МХТЦ «КВАНТ».

Магнетит получали осаждением из смеси водных растворов солей железа. За основу взята методика, описанная в [13]. 2,29 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 2,15 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 150 мл дистиллированной воды при температуре  $70^\circ\text{C}$  при непрерывном воздействии ультразвука. Насыщенным раствором гидроксида аммония pH смеси доводили до 10. В течение всего процесса и ещё час после завершения поддерживали температуру  $70^\circ\text{C}$ , УЗ-облучение и перемешивание реакционной смеси, после чего отмывали частицы магнетита дистиллированной водой посредством центрифугирования до отрицательной реакции на противоионы исходных солей. Частицы не высушивали, а сразу стабилизировали ПВС [14]. На ядра магнетита наносили оболочку поливинилового спирта с целью предотвращения агрегации частиц и защиты их от окисления пероксидом водорода. Осажденные гидратированные частицы магнетита диспергировали в 33 мл горячего водного раствора ПВС с концентрацией 20 г/л и выдерживали при  $70^\circ\text{C}$  и УЗ-облучении в течение часа. Получали стабильную суспензию, объём которой доводили до 50 мл горячей дистиллированной водой и которую непосредственно использовали при нанесении на частицы магнетит/ПВС внешней оболочки.

На полученные стабилизированные ядра магнетита наносили фотокаталитически активные частицы диоксида титана методом гидротермального синтеза; за основу взяли методику, описанную в [15]. Из водного раствора оксисульфата титана осаждали гидроксид титана при помощи раствора гидроксида натрия до достижения значения pH, равного 5. Свежеосажденный гидроксид титана отделяли от реакционной смеси при помощи центрифуги, отмывали водой и растворяли в перекиси водорода, получив 200 мл водного раствора пероксотитановой кислоты (pH 9, 0,130 моль/л по титану). Делили полученный раствор на девять равных частей по 50 мл. При выдерживании на ледяной бане и интенсивном перемешивании к каждой части приливали заданный объём суспензии частиц магнетит/ПВС. Опционально вводили в композиты диоксид кремния, полученный методом щелочного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) по методу Штобера [16]. Объём каждой полученной смеси (см. таблицу) доводили дистиллированной водой до 101 мл,

переносили в автоклав объёмом 150 мл и проводили гидротермальную обработку в течение 24 ч при температуре 180 °С и саморегулирующемся давлении. После извлечения из автоклава частицы отмывали дистиллированной водой и сушили под вакуумом при 100 °С. Таким образом, получено девять непрокалённых образцов композитов, каждый из которых делили на три равные части, одну из которых не прокаливали, вторую и третью прокаливали в муфельной печи при 350 °С и 700 °С соответственно в течение часа.

**Условия получения, расчетный состав и массовый выход образцов композитов**

Композит	Объем введенной суспензии частиц магнетит/ПВС, мл	Объем введенного золя кремниевой кислоты, мл	Расчетные мольные отношения атомов железа, кремния и титана в образце	Массовый выход, %
I	4,1	—	0,1:0,0:1,0	96
II	4,1	19,8	0,1:0,5:1,0	97
III	4,1	38,6	0,1:1,0:1,0	94
IV	8,2	—	0,2:0,0:1,0	94
V	8,2	19,8	0,2:0,5:1,0	93
VI	8,2	38,6	0,2:1,0:1,0	92
VII	12,2	—	0,3:0,0:1,0	97
VIII	12,2	19,8	0,3:0,5:1,0	94
IX	12,2	38,6	0,3:1,0:1,0	95

Фотокаталитическую активность определяли в реакции разложения МГ и МО, облучая растворы в кварцевом стакане при помощи светодиодного облучателя (395 нм, полуширина пика излучения – 2 нм). Рабочая освещённость в реакторе, определенная методом актинометрии [17], составила 600 Вт/м<sup>2</sup>. Навеску порошка композита массой 0,05 г помещали в кварцевый стакан ёмкостью 50 мл, добавляли 25 мл раствора красителя (рН 6): МО – 6,0 мг/л, или МГ – 10,0 мг/л. Выдерживали смесь в темноте при нагревании до 65 °С в течение получаса для завершения темновой адсорбции, после отбирали первую пробу, центрифугировали её 10 мин и в фугате определяли концентрацию красителя. Затем пробу вместе с отделёнными частицами образца возвращали в стакан. Раствор помещали на механическую мешалку под УФ-облучение на 60 мин, выдерживали над неодимовым магнитом в темноте в течение часа, декантировали, центрифугировали и отбирали вторую пробу, в которой измеряли концентрацию и вычисляли процент фотодеструкции МО или МГ. Холостой опыт проводили в тех же условиях, но без добавления фотокатализатора. По массе высушенных извлечённых образцов вычисляли магнитную извлекаемость.

## Обсуждение результатов

Пример порошковых рентгеновских дифрактограмм композитных образцов представлен на рис. 1. Непрокалённые бескремниевые композиты имеют умеренную кристалличность, в то время как кремнийсодержащие образцы являются рентгеноаморфными. На дифрактограммах всех непрокалённых образцов присутствуют рефлексы магнетита и анатаза [18, 19]. Прокаливание при 350 °С ведет к повышению кристалличности бескремниевых образцов и практически не влияет на кристалличность кремнийсодержащих. Существенная часть диоксида титана в кремнийсодержащих композитах даже после прокаливания при 350 °С остается в рентгеноаморфной форме (то есть в виде чрезвычайно мелких кристаллитов, стабилизированных в матрице кремнезема). Прокаливание при 700 °С приводит к появлению ярковыраженных пиков анатаза и гематита (вследствие окисления магнетита кислородом воздуха) [20]. Пиков рутила [21] на дифрактограммах образцов не зафиксировано.

Примеры термоаналитических кривых композитных образцов представлены на рис. 2. На МС-спектрах видно, что удаление воды происходит как на прокалённых, так и на термически необработанных образцах. Основная потеря массы обусловлена удалением воды; количество других газов не велико. Наиболее интенсивное отщепление воды наблюдается в интервалах 80...200 и 200...350 °С, соответствующих удалению адсорбированной влаги и воды, образующейся в результате температурной оксоляции ОН-групп.

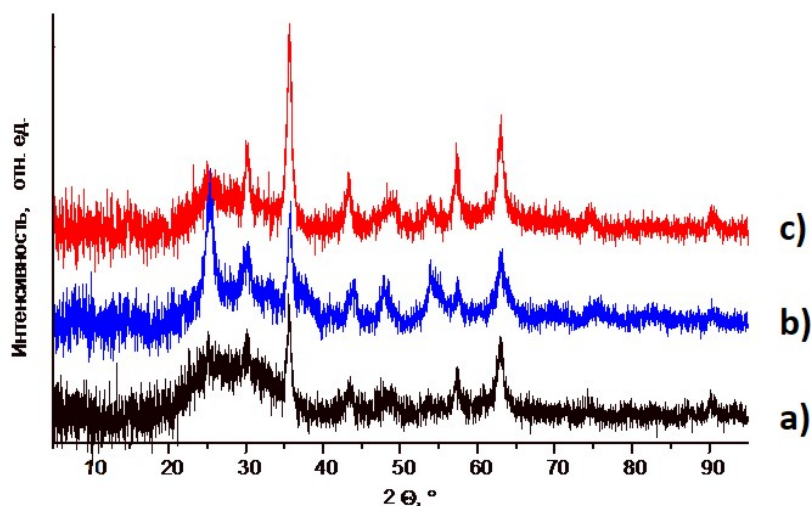


Рис. 1. Рентгенограммы образцов с различной термообработкой:  
а) образец IX без прокаливания; б) образец IX, прокалённый в муфельной печи при 350 °С в течение часа; с) образец IX, прокалённый в муфельной печи при 700 °С в течение часа

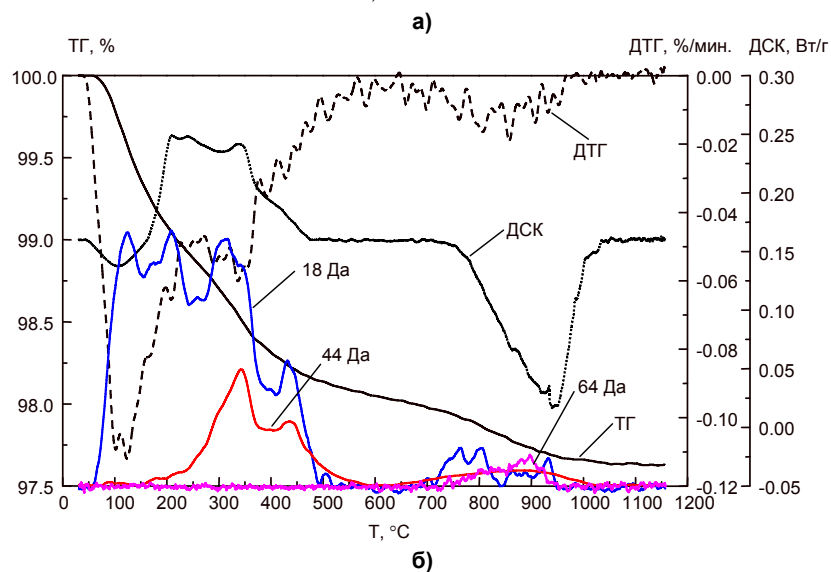
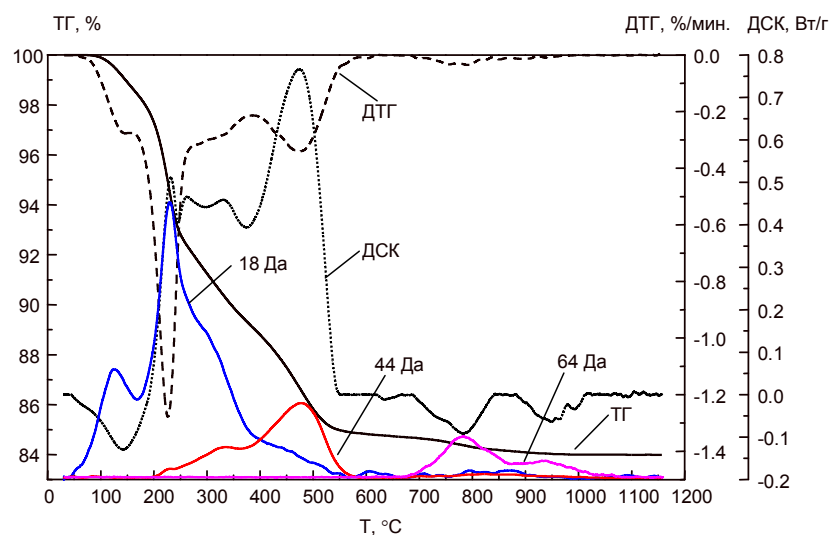


Рис. 2. Кривые ТГ–ДТГ–ДСК–МС: а) образец V; б) образец V\_700

Удаление углекислого газа также происходит в два этапа с температурными интервалами 200...350, 350...550 °С. Первый этап удаления CO<sub>2</sub>, вероятно, соответствует удалению карбонатов и гидрокарбонатов, адсорбированных на поверхности пористых материалов. Согласно данным статьи [22] во втором температурном интервале происходит окисление ПВС. Ещё одной обнаруженной особенностью является наличие в образцах примесных сульфатов, что подтверждается выделением сернистого газа в двух температурных интервалах – 700...850 и 850...1000 °С. Вероятно, сульфаты адсорбируются на ядрах магнетита в ходе их синтеза, а при гидротермальной обработке частично пересорбируются на титаноксидной оболочке. Пересорбированные сульфаты разрушаются при более низких температурах, чем сульфаты, оставшиеся во внутренних порах ядер магнетита.

Рентгеновский микроанализ методом ЭДС с элементным картированием показал, что атомы железа расположены в виде некоторых областей с более высокой концентрацией, а атомы кремния и титана распределены в образцах равномерно. На рис. 3 в качестве примера показаны карты распределения элементов для кремнийсодержащего образца № VIII. Сравнение результатов элементного анализа, выполненного методами ЭДС и ИСП-ОЭС, показало, что в бескремниевых образцах по данным обоих методов экспериментальный элементный состав близок к расчётному, а в кремнийсодержащих наблюдается сильное завышение доли кремния (в 4 раза по сравнению с расчётным и полученным методом ИСП-ОЭС). Наблюдаемая ошибка может быть связана с частичным экранированием пучка электронов СЭМ диоксидом кремния.

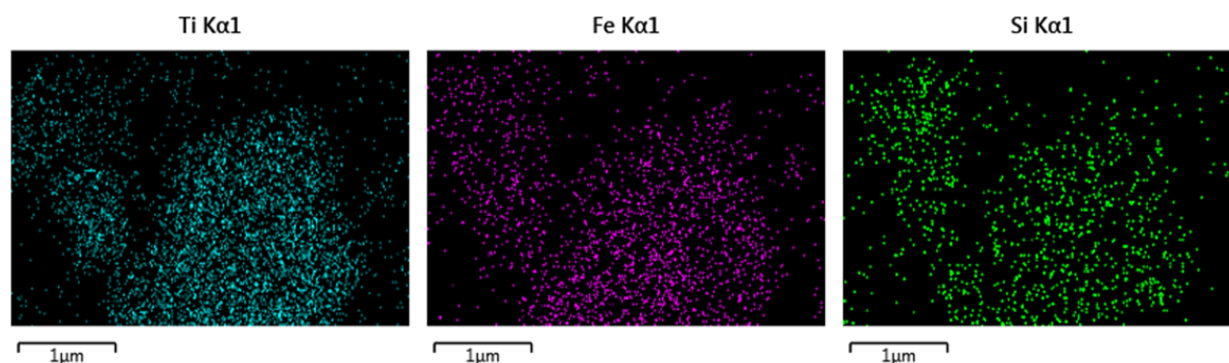


Рис. 3. Пример картирования элементов кремнийсодержащего образца № VIII

Результаты определения размеров частиц образцов композитов методом динамического светорассеяния показали, что средний размер частиц в водной суспензии составляет 160...165 нм. Исследованные образцы после ультразвукового диспергирования демонстрировали узкие монодисперсные пики распределения частиц по размерам. При прокаливании наблюдается незначительное уменьшение размеров, сопоставимое с ошибкой. Таким образом, стабилизация ядер магнетита поливиниловым спиртом непосредственно после их осаждения позволяет контролировать размерные характеристики композитных частиц.

На ПЭМ-изображениях видно, что образцы в целом представляют собой нанокристаллические ядра магнетита (8–10 нм), покрытые оболочкой из частиц других компонентов (рис. 4). На более тяжёлых ядрах (очевидно, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) расположен слой более лёгких частиц двух типов (SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>). Таким образом, в целом в кремнийсодержащих образцах наблюдается формирование структуры «ядро – оболочка» [23–25]. При этом стоит отметить, что из-за магнитного взаимодействия друг с другом частицы в значительной степени агрегированы.

Определение удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) показало, что непрокалённые бескремниевые образцы имеют удельную поверхность около 100 м<sup>2</sup>/г, а кремнийсодержащие – до 200 м<sup>2</sup>/г. После прокаливании удельная поверхность всех образцов снижается на ≈ 20 %. Очевидно, введение аморфных частиц SiO<sub>2</sub> приводит к двукратному росту  $S_{уд}$ .

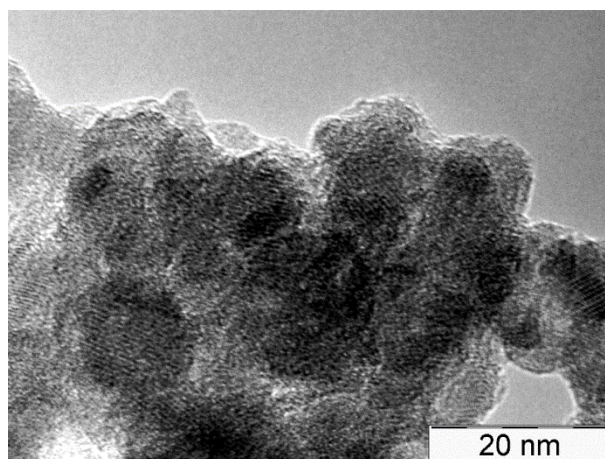


Рис. 4. ПЭМ-изображение образца № IX\_350 в режиме фазового контраста

Важнейшими характеристиками полученных композитов с точки зрения их практического применения являются фотокаталитическая активность и магнитная извлекаемость. На рис. 5а показано разложение МГ и МО за час проведения фотодеструкции, а на рис. 5б – магнитная извлекаемость. Все исследованные композиты продемонстрировали высокую фотокаталитическую активность по отношению к модельным загрязнениям, что свидетельствует о практической возможности их применения.

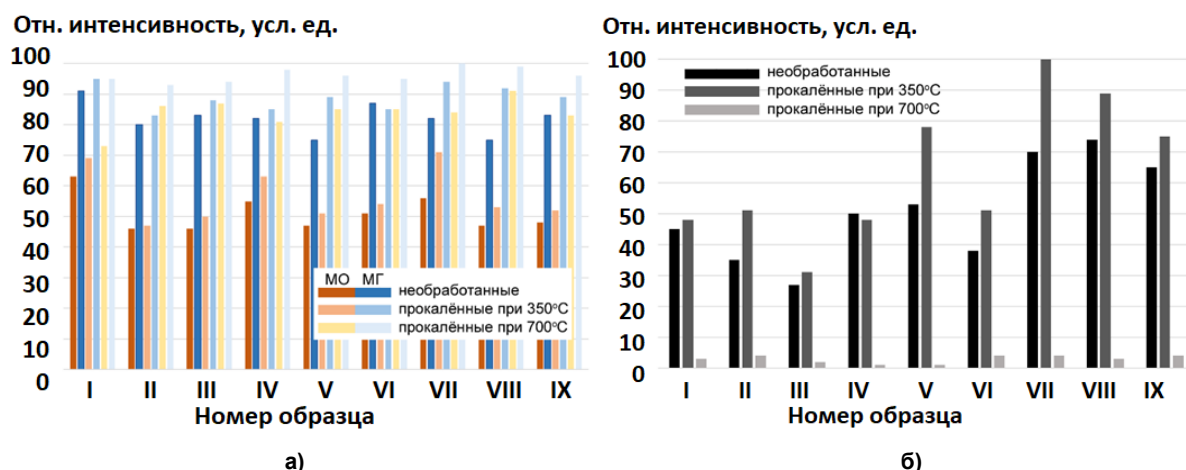


Рис. 5. Фотокаталитическая активность (а) и магнитная извлекаемость (б) образцов

Несмотря на меньшую удельную поверхность, бескремниевые образцы имеют значительно более высокую фотокаталитическую активность, чем кремнийсодержащие, вследствие более высокого массового содержания в них фотокаталитической фазы анатаза и большей кристалличности бескремниевых образцов. Прокаливание при 350 °С незначительно повысило фотокаталитическую активность, вероятно, вследствие частичного раскрытия фотокаталитически активных центров. Дальнейшее прокаливание привело к ещё большему росту данного свойства. Однако магнитная извлекаемость у образцов, прокаленных при 700 °С, резко упала, очевидно, вследствие окисления магнетита в немагнитный гематит, что подтверждается результатами рентгеновской дифракции. Таким образом, по совокупности фотокаталитической активности и магнитной извлекаемости оптимальными условиями получения являются условия для образца № VII\_350.

### Заключение

Разработана методика синтеза, приводящая к образованию композитных материалов состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , обладающих удовлетворительной магнитной извлекаемостью и фотокаталитической активностью в реакции фотодеструкции метиленового голубого и метилового



оранжевого. Экспериментально определённый элементный состав композитных образцов близок к составу соответствующих жидких прекурсоров. Стабилизация частиц магнетита поливиниловым спиртом на стадии их получения приводит к образованию на их основе частиц типа «ядро – оболочка», имеющих узкое распределение по размерам в водной суспензии после ультразвукового диспергирования. Обнаружено, что композиты с чистым диоксидом титана имеют более высокую кристалличность и фотокаталитическую активность, чем получаемые по аналогичной методике композиты со смешанным оксидом кремния-титана. Прокаливание композитов при температуре до 350 °C удаляет часть адсорбированных в ходе синтеза веществ, несколько повышает кристалличность и агрегацию частиц, вследствие чего улучшает фотокаталитическую активность и магнитную извлекаемость образцов.

### Список источников

1. *Lelieveld J., Evans J.S., Fnais M., Giannadaki D. et al.* Nature. 2015. V. 525. P. 367. DOI: 10.1038/nature15371.
2. *Zúñiga-Benítez H., Sánchez-Monsalve R., Peñuela G.A.* Water Air Soil. Pollut. 2018. V. 229. P. 332. DOI: 10.1007/s11270-018-3960-5.
3. *Mamaghani A.H., Haghighat F., Lee C.-S.* Appl. Catal. B Environ. 2017. V. 203. P. 247. DOI:10.1016/j.apcatb.2016.10.037.
4. *Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A.* Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2000. V. 1. P. 1. DOI: 10.4236/msce.2014.28004.
5. *Haider A.J., Jameel Z.N., Al-Hussaini I.H.M.* Energy Procedia. 2019. V. 157. P. 17. DOI:10.1016/j.egypro.2018.11.159.
6. *Lee H.-G., Sai-Anand G., Komathi S., Gopalan A.-I. et al.* J. Hazard. Mater. 2015. V. 283. P. 400. DOI:10.1016/j.jhazmat.2014.09.014.
7. *Lee J.-C., Gopalan A.-I., Saianand G., Lee K.-P. et al.* Manganese and Graphene Included Titanium Dioxide Composite Nanowires: Fabrication, Characterization and Enhanced Photocatalytic Activities / J.-C. Lee // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 456. DOI: 10.3390/nano10030456.
8. *Mahmoud W., Rastogi T., Kümmerer K.* Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2017. V. 6. P. 1. DOI: 10.1016/j.cogsc.2017.04.001.
9. *You J., Guo Y., Guo R., Liu X.* Chem. Eng. J. 2019. V. 373. P. 624. DOI: 10.1016/j.cej.2019.05.071.
10. *Debnath D., Gupta A.K., Ghosal P.S.* J. Ind. Eng. Chem. V. 70. P. 51. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.10.014.
11. *Ilkaeva M., Krivtsov I., Avdin V., Khainakov S. et al.* Colloid. Surface A. 2014. V. 456. P. 120. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.05.018.
12. *Krivtsov I.V., Ilkaeva M.V., Samokhina V.D., Avdin V.V. et al.* J. Sol-Gel Sci. Technol. 2013. V. 67. P. 665. DOI: 10.1007/s10971-013-3097-3.
13. Бразовская Е.Ю. Разработка магнитовосприимчивых сорбентов на основе цеолита beta для решения задач медицины и экологии: дис. ... канд. хим. наук, СПб., 2020. 137 с.
14. *Chastellain M., Petri A., Hofmann H.* J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 278. P. 353. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.06.025.
15. *Krivtsov I., Ilkaeva M., Avdin V. et al.* J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 444. P. 87. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.12.044.
16. *Stöber W., Fink A., Bohn E.* Journal of Colloid and Interface Science. 1968. V. 26, iss. 1. P. 62. DOI: 10.1016/0021-9797(68)90272-5.
17. *Galbavy E.S., Ram K., Anastasio C.* // J. Photochem. Photobiol. 2010. V. 209. P. 186. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2009.11.013.
18. *Compeán M., Ruiz F., Martinez J.R. et al.* Mater. Lett. 2008. V. 62(27). P. 4248. DOI: 10.1016/j.matlet.2008.06.053.
19. *Praveen P., Viruthagiri G., Mugundan S. et al.* Spectrochim. Acta, Part A. 2013. V. 117. P. 622. DOI: 10.1016/j.saa.2013.09.037.
20. *Veloso C., Filippov L., Filippova I. et al.* J. Mater. Res. Technol. 2019. V. 9. P. 779. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.11.018.



21. Bhullar S., Goyal N., Gupta S. Int. J. Nanomedicine. 2022. V. 17. P. 3147. DOI: 10.2147/IJN.S367358.
22. Betti N.A. Engineering And Technology Journal, Part A. 2016. V. 34. P. 2433. DOI: 10.30684/etj.34.13A.6.
23. Wang J., Yang J., Li X. et al. J. Mol. Catal. A: Chem. 2015. V. 406. P. 97. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.05.023.
24. Da R.A., Jacinto M.J., Silva V.C. et al. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 86. P. 94. DOI: 10.1007/s10971-018-4607-0.
25. Chalasani R., Vasudevan S. ACS Nano. 2013. V. 7. P. 4093. DOI: 10.1021/nn400287k.

**Горшков Александр Андреевич** – преподаватель кафедры современных образовательных технологий, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск). E-mail: agorshkov@susu.com

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

**Учаев Даниил Анатольевич** – научный сотрудник НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск). E-mail: uchaevda@susu.ru

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

**Звонарёв Алексей Георгиевич** – химик-эксперт, ООО «Многопрофильный химико-технологический центр «КВАНТ» (г. Челябинск). E-mail: Zvonarew\_AG@centr-quantum.ru

**Плеханова Наталья Алексеевна** – химик-эксперт ООО «Многопрофильный химико-технологический центр «КВАНТ» (г. Челябинск). E-mail: Plehanova\_NA@centr-quantum.ru

*Поступила в редакцию 17 августа 2023 г.*

DOI: 10.14529/chem230405

## PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ AND $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ NANOCOMPOSITES SYNTHESIZED BY THE HYDROTHERMAL PEROXIDE METHOD

A.A. Gorshkov<sup>1</sup>, agorshkov@susu.com

V.V. Avdin<sup>1</sup>, avdinvv@susu.ru

D.A. Uchaev<sup>1</sup>, uchaevda@susu.ru

R.S. Morozov<sup>1</sup>, morozovrs@susu.ru

A.G. Zvonarev<sup>2</sup>, Zvonarew\_AG@centr-quantum.ru

N.A. Plekhanova<sup>2</sup>, Plehanova\_NA@centr-quantum.ru

<sup>1</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

<sup>2</sup> Limited Liability Company "Multidisciplinary chemical technology center "KVANT",  
Chelyabinsk, Russian Federation

In the present paper the composite materials based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  oxides, synthesized by the hydrothermal peroxide method, were studied. At the first stage, magnetite nanoparticles were precipitated by ammonium hydroxide from a mixture of aqueous solutions of iron(II) sulfate and iron(III) chloride under continuous exposure to ultrasound, after which they were washed with distilled water. At the second stage, the resulting hydrated magnetite particles were stabilized with polyvinyl alcohol (PVA) by dispersing them under the action of ultrasound in a hot saturated aqueous PVA solution. At the third stage, the photocatalytically active particles based on titanium oxide were introduced into the composite by mixing the stabi-

lized magnetite suspension with an aqueous solution of peroxotitanic acid (optionally introducing a sol of silicic acid), followed by hydrothermal treatment of the mixture at 180°C for 24 hours, washing, and drying under vacuum followed by calcination in a muffle furnace. The effect of the molar content of iron and titanium on the properties of the samples, the introduction of silicon dioxide into them, as well as various calcination temperatures, were studied. The photocatalytic properties of the synthesized samples during photodegradation of methyl orange and methylene blue, as well as their magnetic recovery from suspension, were studied. The physicochemical characterization of the samples was performed using high-resolution scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, high-resolution transmission electron microscopy, powder X-ray diffraction, low-temperature nitrogen sorption porosimetry, inductively coupled plasma mass spectrometry, thermal analysis (TG–DSC), combined with mass spectrometry of gaseous thermolysis products. The optimal conditions for the synthesis of composites exhibiting the best combination of photocatalytic and magnetic properties were determined. The resulting photocatalysts can be used to purify water from dyes, followed by extraction using a magnet.

*Keywords:* titanium dioxide, magnetite, silicon dioxide, composite photocatalysts, photocatalytic activity, photocatalytic tests, dyes

*Received 17 August 2023*

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Физико-химические характеристики нанокомпозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , синтезированных гидротермальным пероксидным методом / А.А. Горшков, В.В. Авдин, Д.А. Учаев и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 4. С. 139–148. DOI: 10.14529/chem230405

### FOR CITATION

Gorshkov A.A., Avdin V.V., Uchaev D.A., Morozov R.S., Zvonarev A.G., Plekhanova N.A. Physicochemical characteristics of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  nanocomposites synthesized by the hydrothermal peroxide method. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2023;15(4):139–148. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230405

---