

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Тхант Зин Пью

**Разработка направленного метода получения фотоактивных
неорганических покрытий на основе диоксида титана,
модифицированного медью**

2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель кандидат химических наук **Морозов Александр Николаевич**, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева

Научный консультант доктор технических наук, доцент **Почиталкина Ирина Александровна**, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, доцент
Лановецкий Сергей Викторович

профессор кафедры химической технологии и экологии БФ ПНИПУ

кандидат химических наук
Иванцова Наталья Андреевна

доцент кафедры промышленной экологии
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Ведущая организации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита диссертации состоится «07» сентября 2023 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.06 в конференц-зале (ауд. 344) Тушинского комплекса федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, домовладение 20)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.2.6.06
Кандидат технических наук Стоянова А.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время неорганические фотоактивные материалы на основе диоксида титана (TiO_2) находят широкое применение в фотокаталитических процессах, которые соответствуют концепции устойчивого развития и экономике замкнутого цикла. Интерес к TiO_2 вызван его высокой химической стабильностью и отсутствием токсичности, что позволяет использовать его в фотокаталитических системах глубокой очистки водных сред от органических загрязнителей. Высокодисперсные порошки TiO_2 , производимые химической промышленностью, непригодны для этих целей, так как по завершении процесса очистки возникает необходимость их выделения из очищаемой среды. Поэтому более целесообразно использование TiO_2 в виде высокопористых покрытий.

Существенным недостатком TiO_2 является низкая квантовая эффективность вследствие высокой степени рекомбинации фотосгенерированных носителей заряда, что требует создания новых фотоактивных покрытий на его основе. Повышение квантовой эффективности TiO_2 достигается синтезом наноразмерных материалов и их модифицированием элементами различной природы. Увеличение соотношения внешней площади поверхности к их объему способствует направленной миграции фотогенерированных носителей заряда в реакционную зону. Использование высокоупорядоченных покрытий из нанотрубок (НТ) TiO_2 является примером эффективного фотокатализа. Еще большего эффекта можно добиться, учитывая наряду с морфологией покрытий, их способность создавать пары электрон-дырка под действием света. Гетеровалентное допирование кристаллической решетки TiO_2 и создание на его основе гетероструктурных систем способствует снижению степени рекомбинации носителей заряда и расширению спектральной чувствительности TiO_2 . Согласно литературным данным, одним из наиболее доступных и перспективных модификаторов TiO_2 является медь.

Степень разработанности темы

Созданию фотоактивных материалов на основе TiO_2 посвящено большое количество работ. Значительный вклад в развитие данного направления внесли Пармон В.Н., Рябчук В.К., Ремпель А.А., Артемьев Ю.М., Козлов Д.В., Воронцов А.В., Schmuki P, Grimes С.А. и многие другие. Несмотря на повышенный интерес к фотоактивным

свойствам TiO_2 со стороны ученых всего мира, еще не удалось разработать эффективную фотокаталитическую систему очистки воды, что требует проведения дальнейших исследований в данной области.

Цель работы заключалась в методологии направленного модифицирования медью высокоупорядоченных покрытий из НТ TiO_2 , исследовании физико-химических закономерностей фотокаталитического окисления фенола и азорубина в водных растворах в присутствии/отсутствии пероксида водорода на поверхности полученных фотоактивных материалов.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи**:

1. Разработать сольвотермальный метод контролируемого допирования медью НТ TiO_2 , получаемых анодированием металлического титана: установить влияние температуры и продолжительности сольвотермального процесса на содержание меди в получаемых материалах и, варьируя ими, получить образцы фотоактивных покрытий из НТ Cu-TiO_2 с различным содержанием меди.

2. Исследовать влияние содержания меди в НТ Cu-TiO_2 на их физико-химические характеристики, установить корреляционную связь фотоактивности и содержания меди в формируемых покрытиях.

3. Исследовать влияние условий гетерогенного фотокаталитического процесса (рН, исходная концентрация фенола и азорубина, продолжительность процесса и концентрация пероксида водорода) на степень окисления фенола и азорубина на поверхности исходных и модифицированных медью покрытий.

4. Провести ресурсные испытания фотокаталитических свойств разработанных фотоактивных покрытий.

Научная новизна

1. Научно обоснован и разработан метод получения высокоупорядоченных покрытий из НТ Cu-TiO_2 с контролируемым содержанием меди $(0 - 3,9) \pm 0,2$ мас. %.

2. Обнаружено, что модифицирующий эффект меди, введенной в аморфную матрицу НТ TiO_2 , с последующей кристаллизацией при температуре 450°C проявляется в принципиальном изменении кристаллической структуры TiO_2 – появлении фазы рутила, увеличении степени абсорбции света в ультрафиолетовой и видимой областях солнечного спектра и увеличении фотокаталитической активности в широком диапазоне рН (3 – 10) независимо от присутствия/отсутствия H_2O_2 .

3. Установлено, что зависимость фотокаталитической активности от содержания меди в получаемых покрытиях имеет экстремальный характер с максимумом, соответствующим 2,0 – 2,5 мас. %.

4. Установлено влияние исходных концентраций фенола (1 – 50 мг/л) и азорубина (1 – 50 мг/л), температуры (25 – 80°C) и продолжительности процесса (15 – 120 мин), pH водных растворов (3 – 10) и концентрации H_2O_2 (0,5 – 20 ммоль/л) на процесс фотокаталитического окисления фенола и азорубина на поверхности полученных фотоактивных материалов.

Теоретическая и практическая значимость

Разработана авторская методика получения неорганических фотоактивных покрытий, позволяющая управлять кристаллической структурой, оптическими и фотокаталитическими свойствами получаемых материалов. Разработанные покрытия обладают высокой фотокаталитической активностью и достаточной операционной стабильностью, что делает возможным их использование в качестве фотокатализаторов в устройствах очистки и обеззараживания воды. Полученные закономерности фотокаталитической деструкции фенола и азорубина в различных условиях (pH, τ , $C_{\text{исх.}}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$) являются основой для проектирования эффективных систем глубокой фотокаталитической очистки воды.

Методология и методы исследования

Исходные высокоупорядоченные покрытия из НТ TiO_2 получали двухстадийным анодированием металлического титана в потенциостатическом режиме при 60 В. Продолжительность первой стадии анодирования составляла 90 минут, второй – 180 минут. В качестве раствора анодирования использовали этиленгликоль, содержащий 0,5 мас. % NH_4F и 4 мас. % H_2O . Полученные аморфные покрытия обрабатывали в автоклаве в 25 ммоль/л растворе ацетата меди II в этиленгликоле при различных условиях ($t = 80 - 180^\circ\text{C}$; $\tau = 15 - 180$ мин). Кристаллизацию покрытий осуществляли в потоке воздуха (10 мл/мин) в трубчатой печи при 450°C в течение 60 минут.

Фотокаталитические свойства полученных образцов исследовали на модельных водных растворах азорубина (1 – 50 мг/л) и фенола (1 – 50 мг/л). Энергетическая освещенность поверхности покрытий составляла 100 мВт/см² (АМ 1.5G), продолжительность фотокаталитического окисления – 120 минут с промежуточным аналитическим контролем проб воды. Концентрацию азорубина в воде определяли

методом электронной спектроскопии, а фенола – методами газовой и жидкостной хроматографии в ЦКП им. Д.И. Менделеева.

Физико-химические свойства полученных материалов определяли с помощью комплексного исследования методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), дифракции электронов и рентгеновских лучей, спектроскопии диффузного отражения (СДО) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

Положения, выносимые на защиту:

1. Методология получения фотоактивных неорганических покрытий на основе диоксида титана, модифицированного медью.
2. Результаты исследования количественного влияния меди на структурные, оптически и фотокаталитические свойства полученных материалов.
3. Физико-химические закономерности фотокаталитической деструкции фенола и азорубина на поверхности разработанных покрытий.
4. Результаты ресурсных испытаний фотокаталитических свойств опытных образцов фотоактивных покрытий

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов исследования подтверждается современными методами статистической обработки экспериментальных данных, использованием современного сертифицированного оборудования и современных методов исследования, согласованностью полученных данных с литературными источниками.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных и российских конференциях: International Conference Laser Optics (Санкт-Петербург, 2020 и 2022 гг.), XVI и XVII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием) (Москва, 2019 и 2020 гг.), XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2020 г.), XVII Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2020 г.), 15,16,17 и 18 Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии (Москва, 2019 – 2022 гг).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 9 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы 109 страниц, включая 43 рисунка, 7 таблиц, библиографию из 156 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе проанализированы и обобщены современные способы получения фотоактивных материалов на основе TiO_2 , рассмотрены основные факторы, оказывающие влияние на фотокаталитические свойства TiO_2 , описана взаимосвязь кристаллической структуры и фотокаталитической активности TiO_2 , рассмотрены механизмы деструкции фенола на поверхности фотоактивных материалов в различных условиях.

Во второй главе приведены характеристики исследуемых объектов, подробное описание методик получения фотоактивных покрытий и использованных в работе методов химического и инструментального анализа.

В третьей главе представлены результаты получения покрытий на основе TiO_2 и исследования их физико-химических, в том числе фотокаталитических свойств, сравнение исходных образцов и модифицированных медью.

Судя по микрофотографиям СЭМ и ПЭМ, исходные покрытия, полученные в процессе его анодирования (рисунок 1) представляют собой пленки из НТ оксида титана, которые характеризуются узким распределением по размерам ($d_{\text{внут.}} = 115 \pm 10$ нм) и высокой степенью упорядоченности. Их доля в гексагональном окружении составляет $74 \pm 6\%$, при этом НТ расположены строго параллельны друг другу и перпендикулярны к титановой подложке. Такое расположение НТ свидетельствует о наличии плотнейшей упаковки, обеспечивающей увеличение поверхности контакта НТ с реагентом в процессе фотокатализа и, соответственно, максимальную активность пленочного покрытия, а также увеличение его механической прочности.

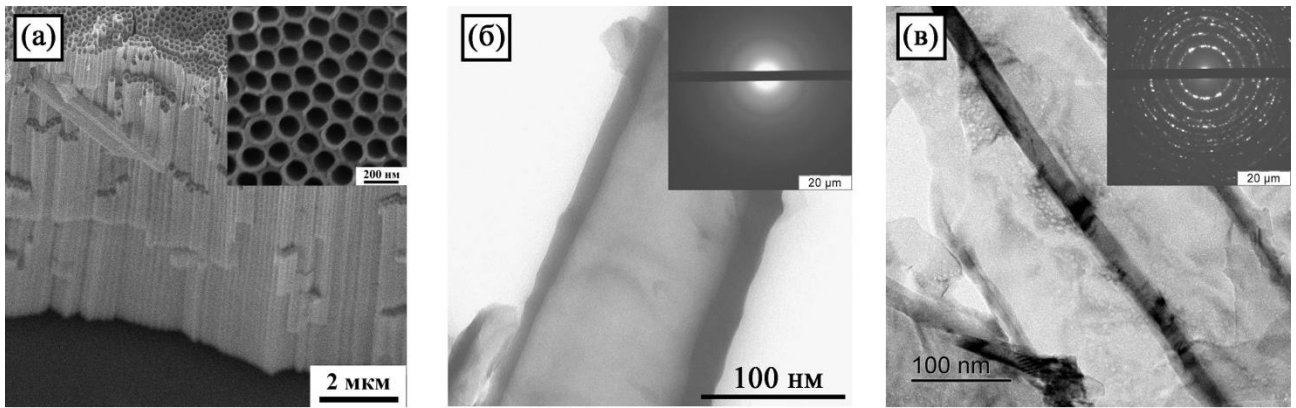


Рисунок 1 – Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ образца до (б) и после термической обработки при 450°С на воздухе в течение 1 часа (в)

Согласно микрофотографиям ПЭМ (рис. 1б), на поверхности НТ нет побочных продуктов, сами НТ имеют аморфное строение, что подтверждается данными дифракции электронов (вставка рис.1б). Термическая обработка в течение 1 часа при температуре 450°С на воздухе приводит к кристаллизации аморфной матрицы НТ в фотокаталитически активную кристаллическую структуру анатаза (рис. 1в), в которую включаются атомы фтора в количестве $1,0 \pm 0,2$ мас. %.

Фотокаталитическую активность покрытий оценивали по результатам исследования степени деструкции органических загрязнителей, содержащихся в воде. На рисунке 2 представлены начальные скорости реакции фотокаталитической деструкции азорубина и фенола в зависимости от их концентрации при постоянном облучении фотоактивного покрытия из НТ TiO_2 .

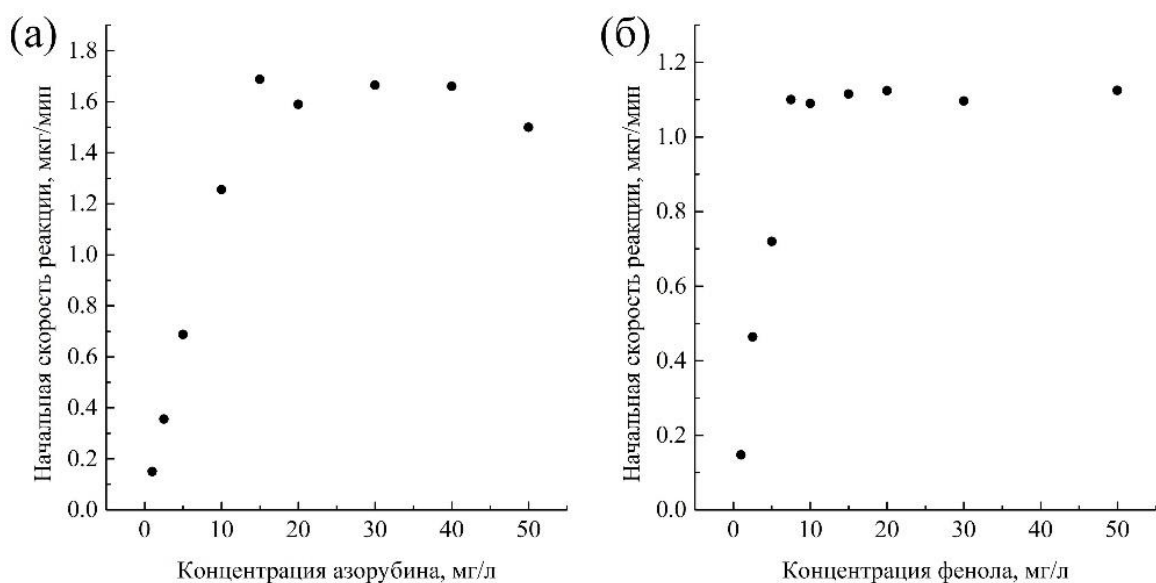


Рисунок 2 – Зависимость начальной скорости фотокаталитической деструкции азорубина (а) и фенола (б) на поверхности НТ TiO_2 от их концентрации ($S_{\text{TiO}_2} = 2 \text{ см}^2$)

Полученные кривые идентичны: по мере увеличения концентрации органических соединений наблюдается линейный рост скорости фотокаталитической деструкции с последующим выходом на плато. Характер зависимостей объясняется тем, что при низких концентрациях азорубина и фенола из-за существующих диффузионных ограничений на поверхности НТ TiO_2 присутствует большое количество свободных активных центров. С увеличением содержания в воде органических загрязнителей влияние диффузии снижается, что способствует большей адсорбции этих молекул на поверхности НТ TiO_2 и приводит к резкому увеличению скорости их фотокаталитической деструкции.

Дальнейшее увеличение концентрации азорубина и фенола сопровождается насыщением поверхности НТ TiO_2 исходными соединениями и промежуточными продуктами их окисления, что характеризуется отсутствием свободных активных центров и достижением максимальной скорости процесса. Таким образом, исходя из экспериментальных данных, для дальнейших исследований были выбраны начальные концентрации азорубина - 20 мг/л и фенола - 10 мг/л, обеспечивающие эффективное протекание реакции фотокаталитической деструкции в рассмотренном диапазоне концентрации загрязнителей, о чем свидетельствует постоянство скорости реакции фотокаталитического окисления азорубина и фенола на участках 15 – 50 мг/л и 7,5 – 50 мг/л, соответственно.

Отсутствие зависимости процесса деструкции азорубина на поверхности НТ TiO_2 от температуры в интервале 20–80°C подтверждает принадлежность полученного покрытия к истинным фотокатализаторам.

Для улучшения фотоактивных свойств покрытий на основе НТ TiO_2 предложен и реализован новый подход, заключающийся в модифицировании медьсодержащими компонентами аморфной структуры диоксида титана в сольвоотермальных условиях с последующей термической кристаллизацией. Установлены определяющие факторы - температура и продолжительность сольвоотермального процесса (рисунок 3), обеспечивающие фиксирование ионов меди в структуре НТ TiO_2 , а также их рабочие интервалы (80 – 180°C) и (30 – 180 мин), на базе которых определены условия получения фотоактивных покрытий Cu-TiO_2 с контролируемым содержанием меди ((0 – 3,9) ± 0,2% мас.).

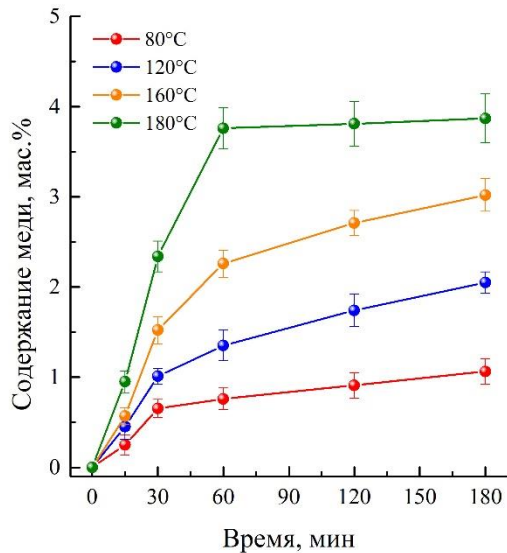


Рисунок 3 - Зависимость содержания меди в образцах НТ Cu-TiO₂ от продолжительности сольвотермального процесса при различных температурах

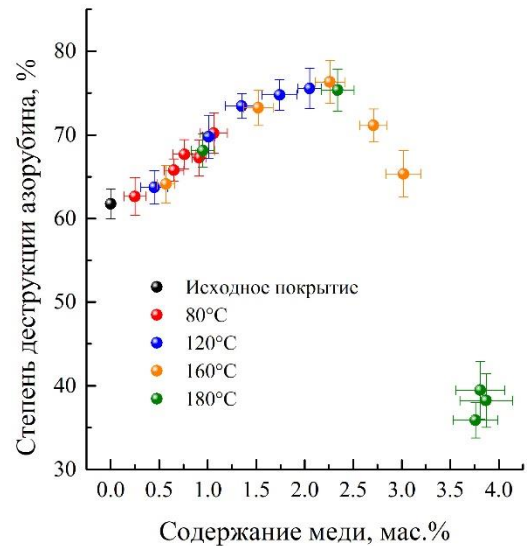


Рисунок 4 - Зависимость степени деструкции азорубина от содержания меди в образцах НТ Cu-TiO₂ при продолжительности процесса 60 минут

На рисунке 4 представлены результаты фотокаталитической деструкции азорубина на образцах НТ Cu-TiO₂ с различным содержанием меди, полученные при изменении условий синтеза, откуда видно, что фотокаталитическая активность образцов не зависит от температуры синтеза, определяется только содержанием меди и описывается экстремальной зависимостью. Максимум деструкции $76 \pm 3\%$ достигается при содержании меди от 2 до 2,5 мас.%. С целью определения причины экстремальной зависимости выбраны 4 образца с массовым содержанием меди $0,8 \pm 0,1$, $1,4 \pm 0,2$, $2,3 \pm 0,2$ и $3,8 \pm 0,2\%$.

С помощью методов СЭМ и ПЭМ установлена стабильность исходной пространственно упорядоченной структуры НТ, модифицированных медью и соответствие их размеров ($l=17,2 \pm 1,1$ мкм, $d_{\text{внутр}}=115 \pm 10$ нм, толщина стенок - 10 ± 2 нм) с исходным образцом. А методом ПЭМ установлены принципиальные отличия морфологии получаемых покрытий в зависимости от содержания меди (рисунок 5): в результате сольвотермального модифицирования на поверхности НТ происходит формирование медьсодержащих наночастиц (НЧ) размером 1 – 5 нм. Увеличение содержания меди не приводит к изменению размера частиц, а только способствует увеличению их дисперсности. Причем, в образцах с содержанием меди менее 2,3% визуализируется сравнительно малое количество частиц, а в образцах с содержанием меди 3,8% - большое.

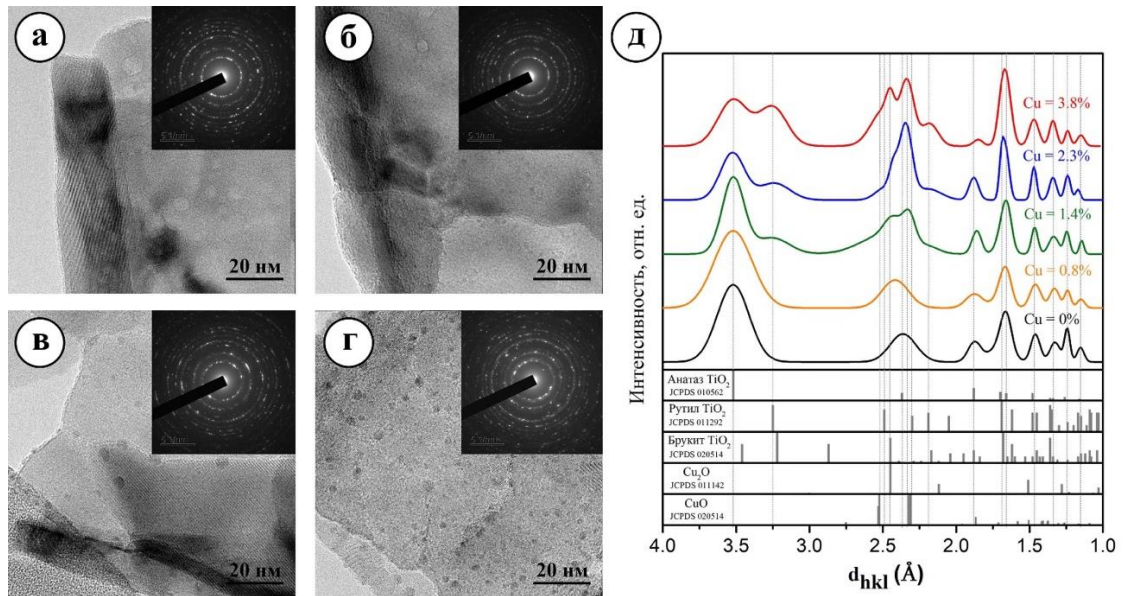


Рисунок 5 – Микрофотографии ПЭМ (вставки – картины дифракции электронов) образцов НТ Cu-TiO₂ с различным содержанием меди, мас. %: (а) – 0,8; (б) – 1,4; (в) – 2,3; (г) – 3,8. Профили интенсивности упругого рассеяния электронов для соответствующих электронограмм (д)

Вероятно, наблюдаемые НЧ формируются на поверхности НТ TiO₂ в результате побочного процесса полиольного восстановления ионов меди. Картины дифракции электронов всех представленных образцов имеют кольцевую структуру, что соответствует их поликристаллическому строению. Однако с увеличением содержания меди на электронограммах появляются дополнительные рефлексы, отличные от TiO₂ со структурой анатаза.

Качественный структурный анализ полученных образцов был выполнен с помощью обработки соответствующих электронограмм в программе Powder Diffraction Analyzer. Установлено, что введение меди приводит к образованию второй фазы TiO₂ – рутила. При этом с увеличением содержания меди интенсивность рассеяния электронов на грани рутила с индексом (110) растет, что свидетельствует об увеличении количества данной фазы в получаемом материале. Согласно литературным данным, начало фазового перехода анатаз-рутил находится в температурном диапазоне 600 – 700°C, уменьшение температуры фазового перехода анатаз-рутил, по нашему мнению, связано с присутствием меди в полученных образцах TiO₂. Известно, что наличие разных кристаллических модификаций TiO₂ в одном материале способствует повышению фотокаталитической активности, обусловленное более эффективным разделением носителей заряда. Так, промышленный фотокатализатор на основе

диоксида титана P25 («Evonik Industrials», Германия), состоящий из 20% рутила и 80% анатаза, во многих процессах проявляет более высокую фотокаталитическую активность, чем чистые анатаз и рутил.

При анализе профильных кривых упругого рассеяния электронов были обнаружены рефлексы, соответствующие фазам CuO и Cu_2O . На наш взгляд, НЧ, обнаруженные с помощью ПЭМ на поверхности НТ TiO_2 являются оксидами Cu^+ и Cu^{2+} . Поскольку известно, что значительное нанесение этих оксидов на поверхность TiO_2 приводит к ухудшению его фотокаталитических свойств, то это объясняет наблюдаемое резкое снижение фотокаталитической активности исследуемых образцов с содержанием меди более 2,5 мас. % (рисунок 4).

Изменения кристаллической структуры НТ Cu-TiO_2 с различным содержанием меди было исследовано с помощью РСА и спектроскопии КР. Критический анализ данных дифракции рентгеновского излучения (рисунок 6) показал, что образцы покрытий из НТ Cu-TiO_2 представлены фазой анатаза. Вероятно, фазы рутила и оксидов меди, обнаруженные с помощью дифракции электронов, количественно малы для определения методом дифракции рентгеновского излучения.

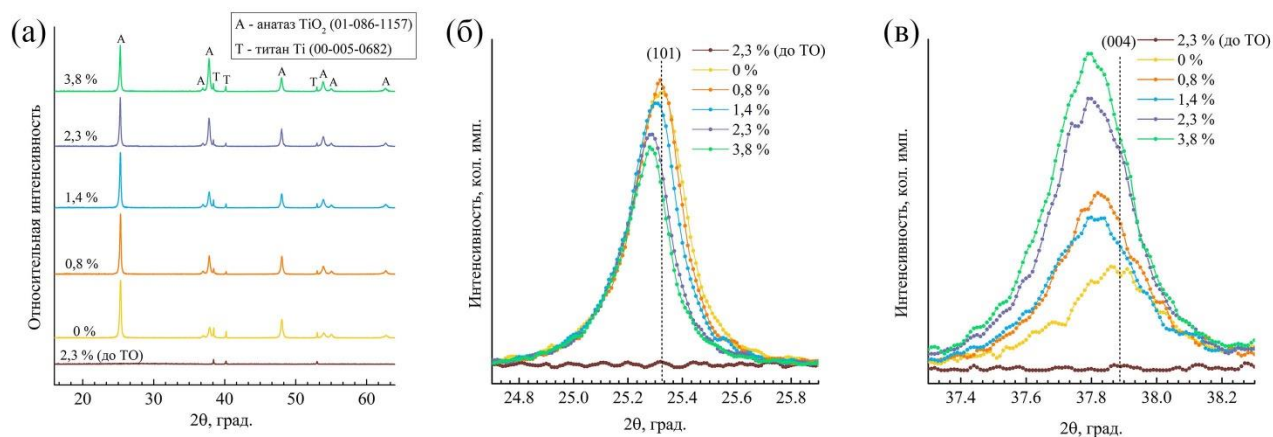


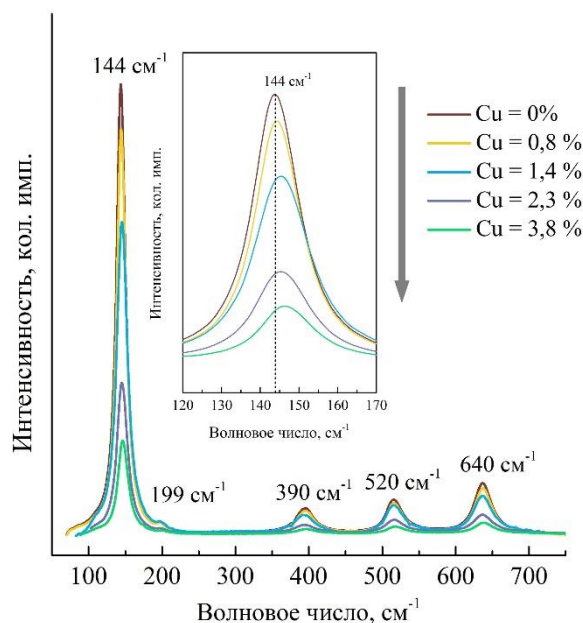
Рисунок 6 – Рентгеновские дифрактограммы покрытий НТ Cu-TiO_2 с различным содержанием меди

Методом РСА (таблица 1) установлено, что эффект модифицирования медью приводит к изменению параметров кристаллической структуры анатаза, что проявляется в смещении положений и изменении интенсивностей дифракционных пиков (рисунок 6а и рисунок 6б). С ростом содержания меди наблюдается увеличение объема элементарной ячейки TiO_2 , что объясняется включением ионов меди в кристаллическую структуру при большем значении ионного радиуса (по Шеннону и Прюитту) Cu^{2+} (0,73 Å) и Cu^+ (0,77 Å) в сравнении с радиусом Ti^{4+} (0,61 Å).

Таблица 1 –Результаты РСА исходных и модифицированных медью НТ TiO₂

Содержание меди, мас. %	Параметр ячейки, Å		Объем элементарной ячейки, Å ³	Полуширина пика, град.		
	<i>a</i>	<i>c</i>		(101)	(004)	(200)
0	3,7800	9,4948	135,67	0,25	0,33	0,33
0,8 ± 0,1	3,7834	9,5072	136,09	0,23	0,30	0,29
1,4 ± 0,2	3,7848	9,5112	136,25	0,24	0,34	0,30
2,3 ± 0,2	3,7874	9,5124	136,45	0,22	0,32	0,29
3,8 ± 0,2	3,7886	9,5112	136,52	0,22	0,30	0,32

Гетеровалентное замещение Ti⁴⁺ на ионы меди с меньшей величиной заряда, приводит к формированию кислородных вакансий для сохранения нейтрального заряда в решетке, что способствует улучшению фотокаталитических свойств TiO₂ и согласуется с литературными данными. Отсутствие атомов кислорода в окружении Ti⁴⁺ было подтверждено с помощью спектроскопии КР (рисунок 7).

Рисунок 7 – КР-спектры исходного и модифицированных медью НТ TiO₂

КР-спектры всех исследованных образцов представлены хорошо выраженными 6 модами, характерными для кристаллической решетки анатаза. По мере увеличения содержания меди в модифицированных образцах НТ Cu-TiO₂ наблюдается изменение положения и уменьшение интенсивности всех колебательных линий связи O-Ti-O. Учитывая отсутствие изменений значения полуширины дифракционных пиков (таблица 1), наблюдаемые изменения рамановских спектров могут быть

объяснены нестехиометрией Ti/O, вызванной встраиванием меди в кристаллическую решетку анатаза с соответствующим образованием кислородных вакансий.

Изменение электронных и оптических свойств покрытий TiO₂ при введении различного количества меди было исследовано с помощью СДО в УФ- и видимой областях (рисунок 8).

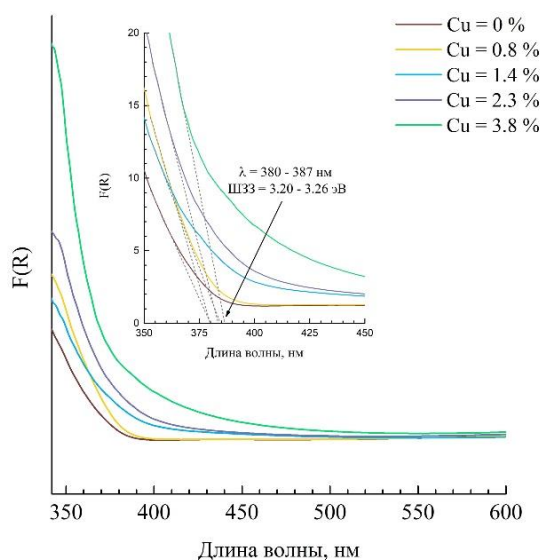


Рисунок 8 - Спектры диффузного отражения исходных и модифицированных медью НТ TiO_2 кристаллического диоксида титана со структурой анатаза.

Согласно данным СДО, модифицирование НТ TiO_2 медью приводит к появлению полос поглощения в видимой области электромагнитного спектра. При этом интенсивность поглощения увеличивается по мере роста содержания меди в образцах. С этим связано увеличение абсорбции света во всем исследуемом диапазоне от 300 до 700 нм. Установлено, что модифицирование НТ TiO_2 медью не приводит к изменению оптической ширины запрещенной зоны, которая составила 3,20 – 3,26 эВ, что совпадает с известными литературными данными для

фотокаталитической деструкции азорубина и фенола на поверхности НТ TiO_2 и НТ Cu-TiO_2 . Определено, что в фотокаталитических процессах наибольший эффект от добавления H_2O_2 наблюдается при его содержании 50 – 70% от стехиометрического количества, необходимого для полной минерализации органических компонентов. Влияние добавки H_2O_2 при различном рН на степень фотокаталитической деструкции фенола представлено на рисунке 9.

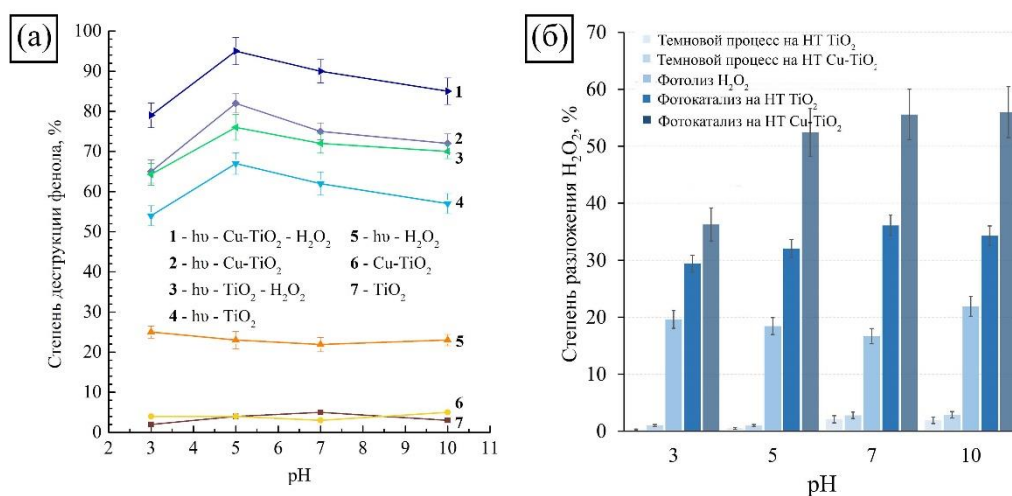


Рисунок 9 – Зависимость степени деструкции фенола (а) и степени разложения H_2O_2 (б) от рН и типа проводимого процесса при продолжительности 60 минут

Полученные покрытия характеризуются высокой фотокаталитической активностью во всем исследуемом диапазоне рН (рисунок 9а). Для всех фотокаталитических процессов характерно увеличение степени деструкции фенола при рН=5. На основании комплексного анализа экспериментальных и литературных данных выдвинуто предположение, что характер данных зависимостей обусловлен положением изоэлектрической точки поверхности TiO_2 в области рН \approx 6,5 (в кислой среде поверхность имеет положительный заряд, в щелочной отрицательный), что способствует лучшей адсорбции фенола на поверхности TiO_2 в кислой среде. Таким образом, по мере уменьшения рН возрастает адсорбция фенола на поверхности TiO_2 , что сначала приводит к увеличению его степени деструкции при рН=5 и последующему снижению за счет блокирования поверхности органическими соединениями. Данное предположение объясняется также снижением степени разложения H_2O_2 при рН=3 (рисунок 9б).

Согласно данным ВЭЖХ, модифицирование НТ TiO_2 медью в количестве 2,3% способствует увеличению степени фотокаталитической деструкции фенола при рН=7 через 60 минут от начала процесса с 62 ± 3 до $75 \pm 2\%$ без H_2O_2 и с 72 ± 3 до $90 \pm 3\%$ в его присутствии с исходной концентрацией 1 ммоль/л. При этом в идентичных условиях за счет фотолиза H_2O_2 степень деструкция фенола составляет $22 \pm 2\%$. Отсутствие синергетического эффекта от добавки H_2O_2 объясняется частичным расходованием

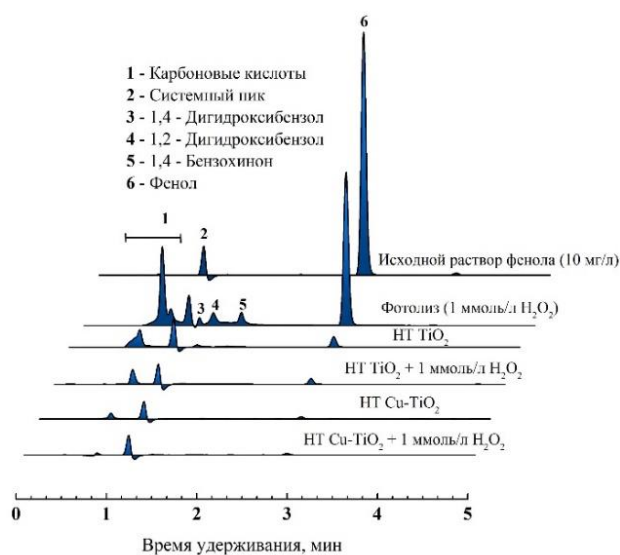


Рисунок 10 – Хроматограммы исходного раствора фенола (10 мг/л) и остаточных растворов после 120 минут проведения процессов при рН=7

световой энергии на процесс фотолиза H_2O_2 в объеме раствора, что приводит к уменьшению энергетической освещенности поверхности фотоактивного материала и, соответственно, снижению эффективности фотокаталитического процесса. При проектировании фотокаталитических реакторов необходимо учитывать этот факт и стремиться к снижению толщины слоя очищаемой среды над поверхностью фотокатализатора.

Исследование процесса окисления фенола методом ВЭЖХ (рисунок 10)

показало, что на хроматограмме образца после фотолиза фенола в присутствии H_2O_2 с начальной концентрацией 1 ммоль/л отмечаются интенсивные пики побочных продуктов, свидетельствующие о процессе не полного окисления. Через 120 мин фотокаталитического окисления фенола нет пиков, соответствующих двухатомным фенолам, а присутствие малоинтенсивного пика карбоновых кислот свидетельствует о процессе глубокого окисления фенола.

При испытании фотокаталитической активности образцов НТ TiO_2 и НТ Cu-TiO_2 методом ИСП-МС установлена устойчивость титана и меди к вымыванию в жидкую фазу. В широком диапазоне рН по истечении 120 минут концентрация ионов титана и меди в воде составляла менее 0,3 мкг/л, что соответствует пределу обнаружения прибора.

На примере 50 последовательных циклов испытаний фотокаталитической деструкции азорубина уменьшение фотокаталитической активности образцов НТ Cu-TiO_2 , содержащих $2,3 \pm 0,2$ мас.% меди не наблюдалось. Высокая стабильность разработанных покрытий свидетельствует о перспективности их использования в качестве фотокатализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан сольвотермальный метод модифицирования высокоупорядоченных покрытий из НТ TiO_2 медью, определены условия контролируемого содержания меди $(0 - 3,9) \pm 0,2$ мас.%, обеспечивающие им стабильную морфологию и фотоактивные свойства.

2. На основании комплексного анализа экспериментальных и литературных данных доказано, что модифицирование аморфной матрицы НТ TiO_2 медью с последующей термической кристаллизацией приводит к ее включению в кристаллическую решетку TiO_2 и формированию на внутренней поверхности НТ TiO_2 частиц размером 1 - 5 нм в форме CuO и Cu_2O .

3. Установлена экстремальная зависимость фотокаталитической активности модифицированных образцов от содержания меди, максимальная степень окисления азорубина составляет $76 \pm 3\%$ и соответствует 2 – 2,5 мас.% меди, что на 14% выше, чем на исходном покрытии. Предполагается, что характер зависимости обусловлен изменением скорости рекомбинации фотосгенерированной пары электрон-дырка: содержание меди до 2,5 мас.% способствует повышению эффективности разделения электрона и дырки, свыше 2,5 мас.% - снижению, возможно, из-за образования НЧ оксидных форм меди и блокирования ими фотоактивной поверхности.

4. Установлено, что модифицирующий эффект меди проявляется в изменении параметров кристаллической структуры анатаза, снижении температуры фазового перехода анатаз-рутил и повышении поглощения света в диапазоне длин волн от 300 до 500 нм.

5. Доказано, что модифицирование НТ TiO_2 медью способствует повышению фотокаталитической активности покрытий при окислении азорубина и фенола в водной среде в диапазоне pH от 3 до 10 в присутствии/отсутствии H_2O_2 . Фотокаталитическая стабильность образцов на 50 циклах реакции окисления азорубина открывает перспективу их использования в качестве фотокатализаторов при создании безреагентных систем глубокой очистки воды.

Перспективным направлением дальнейших исследований является развитие теории и практики получения новых неорганических фотоактивных покрытий на основе TiO_2 , модифицированных другими переходными металлами с использованием разработанной методологии.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Публикации в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus

1. Morozov A.N. Morphology and optical properties of spatially-ordered copper- and fluorine-doped titanium-dioxide films / A.N. Morozov, **Thant Zin Phy**, A.S. Vasil'ev, P.I. Ivanov, A.A. Averin // *Glass and Ceramics* – 2020. – V. 77. – Is. 5 – 6. – P. 36-41. DOI: 10.1007/s10717-020-00277-6. (*Web of Science, Scopus*)

2. Morozov A.N. Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution by using highly ordered titania nanotube films / A.N. Morozov, **Thant Zin Phy**, I.A. Pochitalkina // *Theoretical and Applied Ecology*. – 2022. – Is. 4. – P. 59-66. DOI: 10.25750/1995-4301-2022-4-111-118. (*Web of Science, Scopus*)

3. Morozov A.N. Synthesis and Photocatalytic Properties of Spatially Ordered Nanostructured $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ Composite Films / A.N. Morozov, **Thant Zin Phy**, A.V. Denisenko, A.Yu. Kryukov // *Petroleum Chemistry* – 2021. – V. 61. – Is. 8 – P. 951-958. DOI: 10.1134/S0965544121080053. (*Web of Science, Scopus*)

Публикации в изданиях, входящих в перечень российских рецензируемых журналов

1. Морозов А.Н. Исследование фотокаталитической активности высокоупорядоченных покрытий из нанотрубок TiO_2 в процессах гетерогенного фото-

Фентона / А.Н. Морозов, **Тхант Зин Пью**, И.А. Почиталкина // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – № 6. – С. 64-69. DOI: 10.53884/27132854-2022-6-64.

**Избранные публикации в сборниках материалов международных и
всероссийских конференций**

1. **Тхант Зин Пью**. Легированные ионами меди нанотрубки диоксида титана / Тхант Зин Пью, А.Н. Морозов, А.И. Михайличенко // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 8 (218). – С. 45-47.

2. **Тхант Зин Пью**. Получение композитных покрытий с пространственно упорядоченной наноструктурой на основе диоксида титана, легированного медью / Тхант Зин Пью, А.Н. Морозов // XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов". – Москва, 2019. – С. 321-323.

3. **Тхант Зин Пью**. Деструкция фенола в фотокаталитических системах на основе нанотрубок диоксида титана / Тхант Зин Пью, А.Н. Морозов // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды. – Чебоксары, 2020. – С. 23.

4. **Тхант Зин Пью**. Самоорганизующиеся наноразмерные пленки на основе нанотрубок диоксида титана, допированного медью / Тхант Зин Пью, А.С. Васильев, А.Н. Морозов // Химия и химическая технология в XXI веке. – Томск, 2020. – С. 134-135.

5. **Тхант Зин Пью**. Текстульные и оптические свойства пленок диоксида титана, допированного медью и фтором / Тхант Зин Пью, А.Н. Морозов // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 34. – № 4 (227). – С. 97-99.

6. Morozov A. N. Optical properties of Cu,F-doped TiO₂ nanotube array films / A.N. Morozov, A.S. Vasil'ev, **Thant Zin Phyo**, I.A. Pochitalkina // 2020 International Conference Laser Optics. – Saint Petersburg, 2020. – P. 1-1. DOI: 10.1109/ICLO48556.2020.9285781. (*Web of Science, Scopus*)

7. **Тхант Зин Пью**. Влияние условий сольвотермального синтеза на морфологию и состав композитных пленок Cu-TiO₂ / Тхант Зин Пью // XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов". – Москва, 2020. – С. 287-289.

8. Морозов А.Н. Получение гетероструктурных фотокатализаторов Cu₂O/TiO₂ с пространственно упорядоченной наноструктурой / А.Н. Морозов, **Тхант Зин Пью** // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 6 (241). – С. 72-74.

9. **Тхант Зин Пью**. Фотокаталитическая деструкция азорубина / Тхант Зин Пью, А.Н. Морозов, А.С. Васильев // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 4 (253). – С. 86-87.