

На правах рукописи



Волкова Мария Геннадьевна

**Синтез и свойства наноматериалов на основе TiO_2 ,
модифицированного Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^-**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Ростов-на-Дону

2024

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет».

Научный руководитель: **Баян Екатерина Михайловна**
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Либерман Елена Юрьевна**
доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

Соколов Михаил Евгеньевич
кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет», доцент кафедры радиофизики и нанотехнологий

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Защита диссертации состоится 30 января 2025 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.320.04 на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, на сайтах ВАК Министерства науки и высшего образования РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru/> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <https://www.kubsu.ru/>.

Автореферат разослан «___» ноября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



С.А. Шкирская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из актуальных задач современной химии является получение наноматериалов с заданными функциональными свойствами. Востребованными неорганическими материалами являются наноматериалы на основе нетоксичного, химически стабильного TiO_2 , имеющего широкое применение в различных областях. Диоксид титана применяется в качестве фотокатализатора для очистки воды и воздуха от органических соединений в мягких условиях, дезинфекции, а также используется как чувствительный материал сенсоров. Для улучшения фотокаталитических и газочувствительных свойств TiO_2 модифицируют различными добавками и создают композиты на его основе.

Существует много различных методов синтеза материалов на основе TiO_2 , однако они обладают рядом недостатков, таких как энергоемкость, использование дорогостоящего оборудования, большое количество образующихся отходов. В связи с этим актуальна разработка способов синтеза и модификации наноструктурированных пленочных и порошковых материалов на основе диоксида титана с целью получения фотокатализаторов и сенсоров газов с улучшенными свойствами.

Тема диссертационной работы соответствует приоритетному направлению фундаментальных и поисковых научных исследований на 2021 - 2030 годы (п. 1.4.2. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов), утвержденному Распоряжением Правительства РФ от 31.12.2020 г. №3684-р, важнейшей наукоемкой технологии (п. 23. Технологии создания новых материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками), утвержденной указом Президента РФ от 18.06.2024 г. №529.

Актуальность темы также подтверждена тем, что часть исследований выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-07-00653, 2020-2022 гг.) и РНФ (проект № 24-29-00203, 2024-2025 гг.).

Степень разработанности темы исследования. Наноматериалы на основе TiO_2 являются объектами многочисленных исследований после открытия его фотокаталитических свойств с 1970 г. Известны и практически внедрены фотокатализаторы TiO_2 для очистки воздуха. Однако проблема создания эффективных для очистки вод фотокатализаторов, работающих под действием солнечного света, до сих пор не решена. Поиск эффективных, простых и недорогих методов синтеза наноразмерных материалов на основе TiO_2 , пригодных для использования в качестве фотокатализаторов и

газочувствительных слоев сенсоров активно занимаются как зарубежные ученые, так и исследователи России. Следует отметить научные группы, работающие в МГУ, ИОНХ РАН, Саратовском государственном техническом университете, УрО РАН и др. В настоящее время для повышения фотокаталитических свойств применяют модифицирование катионами металлов или неметаллами, содопирование, при этом детальных и доказательных исследований по сравнению допирования и совместного допирования практически не представлено. Среди наиболее перспективных методов синтеза допированных порошковых наноматериалов диоксида титана отмечают золь-гель метод. Для синтеза прозрачных однородных нанокристаллических пленок на основе TiO_2 используют окислительный пиролиз. Однако в опубликованных работах практически отсутствуют сведения об изучении влияния модифицирующих добавок (Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^-) и параметров синтеза методами окислительного пиролиза и золь-гель на состав, физико-химические и функциональные свойства получаемых наноматериалов на основе TiO_2 .

Целью работы является исследование влияния концентрации вводимых добавок (Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^-), а также условий синтеза на фазовый состав, размер частиц и функциональные свойства наноматериалов на основе диоксида титана.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определить условия получения наноматериалов на основе TiO_2 , совместно модифицированных Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^- , в виде тонких наноструктурированных пленок и порошков.

2. Исследовать влияние химической природы, концентрации добавок, параметров синтеза на фазовый состав, размер частиц, электрофизические, оптические, газочувствительные и фотокаталитические свойства наноматериалов.

3. Изучить газочувствительные и фотокаталитические свойства наноструктурированных пленок композитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 .

4. Исследовать фотокаталитические свойства порошковых материалов на основе TiO_2 , модифицированных Sn^{4+} или Zn^{2+} , а также TiO_2 , совместно допированных ($\text{Sn}^{4+}\text{-F}^-$ или $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-$) для выбора наиболее перспективного состава фотокатализатора.

Научная новизна. В диссертационной работе:

1. Впервые методом пиролиза абиетатов синтезированы и охарактеризованы новые нанокристаллические пленки композитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 с фотокаталитическими и газочувствительными свойствами.

2. Установлены закономерности влияния химической природы и концентрации модифицирующих добавок, а также параметров синтеза на фазовый состав, размер частиц, электрофизические, оптические, газочувствительные и фотокаталитические свойства наноматериалов.

3. Выявлено повышение газочувствительных и фотокаталитических свойств пленочных нанокомпозитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 по сравнению с пленками TiO_2 .

4. Выявлены составы синтезированных наноматериалов на основе TiO_2 , обладающие наиболее высокими газочувствительными и фотокаталитическими свойствами, не уступающими мировым аналогам близкого состава.

5. Определены условия синтеза золь-гель методом нанопорошков TiO_2 , совместно допированного Sn^{4+} и F^- , позволяющие получать эффективные фотокатализаторы, работающие под действием УФ- и видимого света.

Теоретическая значимость обусловлена выявленными зависимостями физических, морфологических, газочувствительных и фотокаталитических свойств материалов от содержания добавок (Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^-) и параметров синтеза наноматериалов на основе TiO_2 окислительным пиролизом или золь-гель методом; получена новая информация о влиянии совместного допирования металл – неметалл ($\text{Sn}^{4+}\text{-F}^-\text{-TiO}_2$ и $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-\text{-TiO}_2$) на фотокаталитические свойства порошковых наноматериалов.

Практическая значимость заключается в следующем:

1. Разработана методика синтеза окислительным пиролизом тонких прозрачных нанокристаллических пленок нанокомпозитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 , обладающих газочувствительными и фотокаталитическими свойствами (патент РФ на изобретение № 2807491).

2. Разработан способ синтеза по золь-гель технологии порошковых наноматериалов на основе TiO_2 , совместно допированных металлом и неметаллом ($\text{Sn}^{4+}\text{-F}^-\text{-TiO}_2$ и $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-\text{-TiO}_2$), обладающих высокими фотокаталитическими свойствами.

3. На основе изученных закономерностей выбраны составы порошковых наноматериалов на основе модифицированного TiO_2 с более высокими фотокаталитическими свойствами, чем у широко используемого коммерческого катализатора P25 (Evonik), обладающие также активностью под действием излучения видимого спектра, что позволяет использовать солнечную энергию для организации систем очистки воды.

Перспективность применения полученных газочувствительных материалов подтверждена научно-исследовательской работой Института нанотехнологий, электроники и приборостроения ЮФУ, г. Таганрог

(Приложение 1). Результаты работы использованы при обучении студентов химического факультета ЮФУ (Приложение 2).

Методология и методы диссертационного исследования

Методологической основой данного исследования являются научные методы и подходы, теоретические представления о синтезе и анализе материалов, постановке исследовательского эксперимента, интерпретации и сравнении полученных данных с результатами работ зарубежных и отечественных ученых. Для изучения свойств получаемых наноматериалов и контроля промежуточных продуктов были выбраны следующие методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), атомно-силовая микроскопия (АСМ), просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия (ПЭМ и СЭМ), метод рентгеновской электронной спектроскопии (EDX), дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ (ДСК-ТГА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), колориметрия и другие стандартные аналитические методики.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ синтеза пиролизом абиеатов металлов новых нанокристаллических пленок композитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 с фотокаталитическими и газочувствительными свойствами.

2. Закономерности влияния условий синтеза наноматериалов, в том числе концентрации вводимых добавок (Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^-), температуры прокаливания, на состав, строение и физико-химические характеристики синтезированных наноматериалов.

3. Установленные зависимости фотокаталитической активности нанопорошков TiO_2 , совместно допированных $\text{Sn}^{4+}\text{-F}^-$ или $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-$, от их состава и физико-химических характеристик.

4. Результаты комплексного исследования синтезированных материалов, позволяющие выбрать составы и параметры синтеза наноматериалов на основе TiO_2 , обладающих наиболее высокими газочувствительными и фотокаталитическими свойствами.

Достоверность полученных результатов и выводов обусловлена согласованием полученных экспериментальных данных с представленными ранее в различных литературных источниках. Все данные являются воспроизводимыми, получены с использованием комплексных физико-химических методов на высокотехнологическом оборудовании.

Личный вклад соискателя. Соискателем обобщены литературные данные по тематике исследования, выполнены экспериментальные исследования по изучению влияния условий синтеза на свойства материалов. Синтезированные объекты изучены методами рентгенофазового анализа.

Формулировка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных данных и систематизация результатов исследования выполнены с научным руководителем. Публикации написаны в соавторстве.

Апробация результатов работы. Материалы исследования представлялись на следующих всероссийских и международных конференциях: V Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Химия и химическое образование XXI века» (Санкт-Петербург, 2019), XXII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков с международным участием (Нижний Новгород, 2019), V, VII, VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (Ростов-на-Дону, 2019, 2021, 2023), международной конференции «Физика и механика новых материалов и их применения PHENMA» (2019, 2023), 7-ой международной виртуальной конференции «Nanomaterials and Nanotechnology Meeting NanoOstrava» (Острава, Чехия, 2021), международной школе-конференции по оптоэлектронике, фотонике, нано- и нанобиотехнологиям «SaintPetersburg OPEN» (Санкт-Петербург, 2022), Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Водные ресурсы в условиях глобальных вызовов: экологические проблемы, управление, мониторинг» (Ростов-на-Дону, 2023).

Публикации. По материалам диссертационных исследований опубликовано 17 научных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых научных журналах, включенных в базы данных Scopus, Web of Science, рекомендуемых ВАК РФ, 9 тезисов докладов международных и всероссийских конференций. Получен патент РФ на изобретение.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Материал изложен на 157 страницах печатного текста, содержит 65 рисунков, 16 таблиц, список литературы из 201 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложена актуальность темы исследования, определены цели и задачи работы, показана научная новизна, представлена теоретическая и практическая значимость работы, приведены сведения о личном вкладе автора и достоверности полученных результатов, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор по тематике диссертационного исследования: проанализированы сведения о структуре и строении диоксида титана, описан механизм фотокаталитических реакций с

применением наноматериалов на основе диоксида титана, представлен обзор методов синтеза наноматериалов в порошковом и пленочном исполнении. Поскольку эффективные материалы на основе TiO_2 , обеспечивающие высокую степень очистки водных растворов от органических загрязнителей, до сих пор находятся в стадии разработки, сделан вывод о возможности синтеза наноструктурированных порошковых материалов с высокой фотокаталитической активностью золь-гель методом. Сделан обоснованный выбор в пользу синтеза наноструктурированных композитных пленочных материалов TiO_2 методом окислительного пиролиза. Оценена возможность настраивать газочувствительность пленок и повышать эффективность фотокаталитической активности (ФКА) различными способами, в том числе путем введения модифицирующих добавок в диоксид титана. Перспективными катионными добавками являются Sn^{4+} , Zn^{2+} , анионной – F^- , а также их комбинации ($\text{Sn}^{4+}\text{-F}^-$, $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-$).

Во второй главе описаны способы синтеза наноструктурированных композитных пленочных (ZnO-TiO_2 и $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$) и порошковых (Zn-TiO_2 , Sn-TiO_2 , Zn-F-TiO_2 и Sn-F-TiO_2) материалов методами окислительного пиролиза и золь-гель соответственно; представлены описания методов исследований, таких как ДСК-ТГА, РФА, АСМ, СЭМ, ПЭМ, РФЭС; приведены методики измерения электрофизических, газочувствительных, фотокаталитических, оптических и кислотно-основных свойств синтезированных наноматериалов.

В третьей главе описано влияние химической природы и концентрации модифицирующих добавок, а также параметров синтеза на физико-химические, газочувствительные и(или) фотокаталитические свойства наноматериалов на основе диоксида титана.

Пленочные нанокристаллические композиты ZnO-TiO_2 и $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$

На основании результатов ДСК-ТГА определена минимальная температура синтеза композитных пленок ZnO-TiO_2 и $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, которая составила $600\text{ }^\circ\text{C}$. Термодинамические данные для абияетатов металлов отсутствуют в работах других авторов, поэтому по полученным ДСК данным были рассчитаны тепловые эффекты реакций, которые составили 3745 и 4477 кДж/моль для получения ZnO-TiO_2 и $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ соответственно.

При исследовании РФА показано, что полученные пленочные материалы ZnO-TiO_2 наноразмерны, содержат смесь фаз анатаза и рутила (рис. 1а). Пиков фаз, относящихся к титанатам цинка ZnTiO_3 или Zn_2TiO_4 , обнаружено не было. Наименьший средний размер частиц характерен для материалов, содержащих 0,5 мол. % ZnO , и составляет 6 нм для анатазной

фазы. Наибольший средний размер частиц (12 нм) был отмечен для материалов, содержащих 5 % Zn^{2+} .

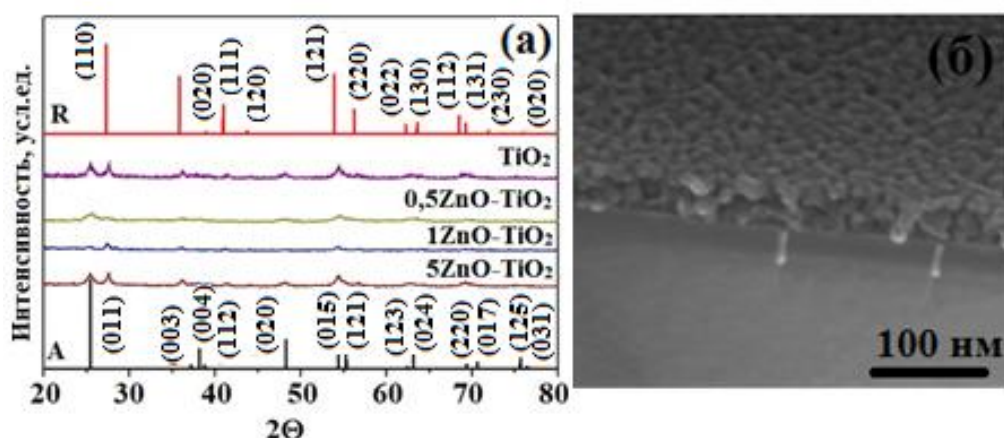


Рисунок 1 – Рентгенограммы синтезированных материалов (а) $ZnO-TiO_2$, А – анатаз, R – рутил и СЭМ фото материала $0,5ZnO-99,5TiO_2$ (б)

По данным анализа СЭМ показано, что синтезированные при трехкратном нанесении пленки обладают толщиной 40-70 нм, их поверхность однородная, не содержит трещин. Кроме того, отсутствует границы между слоями, что является положительной особенностью этого метода формирования пленок, позволяющего получать пленки высокого качества.

На рисунке 2а представлены отклики композитов $ZnO-TiO_2$ на влияние молекул NO_2 с концентрацией 50 ppm при рабочей температуре 250 °С. Максимальные величины откликов наблюдаются у пленок $0,5ZnO-99,5TiO_2$ и $1ZnO-99TiO_2$.

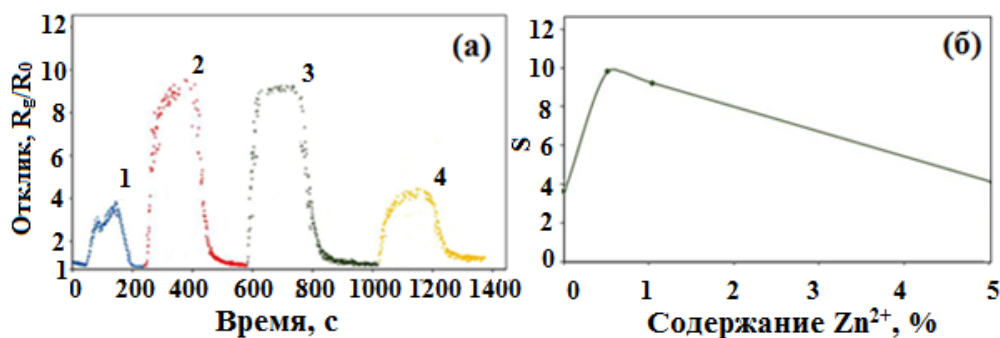


Рисунок 2 – Отклик материалов (а) TiO_2 (1), $0,5ZnO-99,5TiO_2$ (2), $1ZnO-99TiO_2$ (3), $5ZnO-95TiO_2$ (4) и зависимость коэффициента газочувствительности $ZnO-TiO_2$ пленок от содержания цинка в пленке (б)

На рисунке 2б представлена зависимость коэффициента газочувствительности образцов пленок $ZnO-TiO_2$ для рабочей температуры 250 °С. Рассчитанное значение коэффициента чувствительности для пленки состава $0,5ZnO-99,5TiO_2$ является максимальным и равным 9,8. Таким образом установлено, что чем меньше размер кристаллитов, составляющих пленку, тем выше отклик газочувствительного материала.

Все синтезированные композиты ZnO-TiO₂ обладают фотокаталитической активностью под действием УФ-излучения. Наилучшей ФКА обладает пленка 0,5ZnO-99,5TiO₂, при использовании которой модельный загрязнитель – метиленовый синий (МС) деградирует на 94 % за 40 мин (рис. 3а). Пленку 0,5ZnO-99,5TiO₂ отличает наименьший размер кристаллитов, что подтверждено СЭМ и РФА. Площадь поверхности зависит от размера частиц, поэтому в гетерогенной реакции фотокатализа на ФКА влияет размер частиц: чем он меньше, тем выше скорость фотокатализа. Также объяснить высокую ФКА можно тем, что доля анатаза в пленке 0,5ZnO-99,5TiO₂ выше, чем у других композитов, что подтверждено РФА.

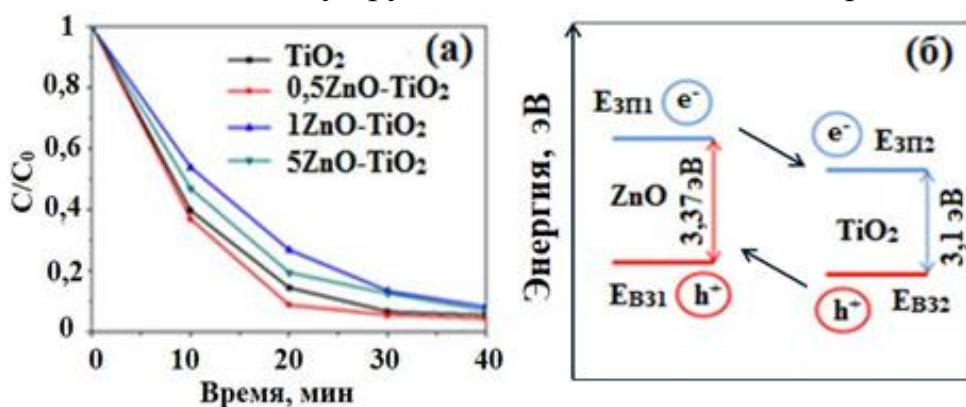


Рисунок 3 – ФКА пленок композитов ZnO-TiO₂ и TiO₂ при облучении УФ-светом (а) и схема рекомбинации зарядов в системе ZnO-TiO₂ (б)

По данным РФА пленочные материалы TiO₂, 1SnO₂-99TiO₂, 3SnO₂-97TiO₂ и 5SnO₂-95TiO₂ характеризуются содержанием пиков как анатаза, так и рутила (рис. 4а). Согласно расчетам по уравнению Шеррера все синтезированные пленки состоят из нанокристаллитов со средним размером 25-36 нм. Максимальный размер частиц составил 36 нм для пленки TiO₂.

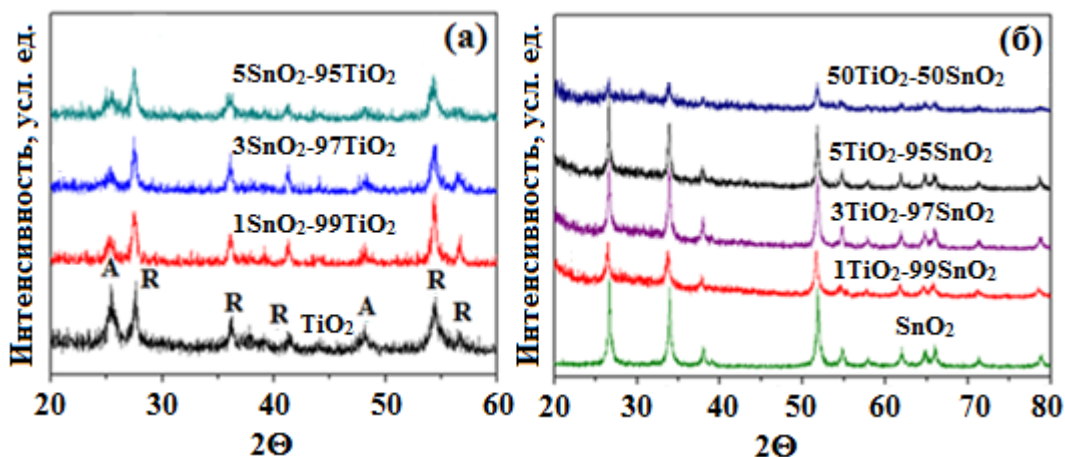


Рисунок 4 – Рентгенограммы пленок SnO₂-TiO₂ с содержанием SnO₂ 0-5 % (а) и 50-100 SnO₂ (б)

Для композитов SnO₂-TiO₂ средние размеры отличаются незначительно (23-25 нм). Для материалов SnO₂, 1TiO₂-99SnO₂, 3TiO₂-97SnO₂, 5TiO₂-95SnO₂, 50TiO₂-50SnO₂ (рис. 4б) показано, что полученные пленки имеют кристаллическую структуру касситерита вне зависимости от концентрации вводимых добавок. Средние размеры частиц всех пленочных материалов TiO₂-SnO₂, лежат в интервале 19-29 нм (табл. 1).

Таблица 1. Размер кристаллитов и фазовый состав для пленок SnO₂-TiO₂, синтезированных низкотемпературным пиролизом

Образец	Фазовый состав пленок	Средний размер частиц по РФА, нм	Размер частиц по СЭМ, нм
0SnO ₂ -100TiO ₂	Анатаз + рутил	36	-
1SnO ₂ -99TiO ₂	Анатаз + рутил	23	-
3SnO ₂ -97TiO ₂	Анатаз + рутил	25	-
5SnO ₂ -95TiO ₂	Анатаз + рутил	24	-
50SnO ₂ -50TiO ₂	Касситерит	21	10-19
95SnO ₂ -5TiO ₂	Касситерит	29	10-16
97SnO ₂ -3TiO ₂	Касситерит	23	-
99SnO ₂ -1TiO ₂	Касситерит	19	6-12
100SnO ₂ -0TiO ₂	Касситерит	29	7-16

Таким образом, можно сделать **общий вывод** для рассмотренных композитных пленок ZnO-TiO₂ и SnO₂-TiO₂: при введении добавки второго оксида размеры кристаллитов основной фазы уменьшаются по сравнению с чистой фазой. Это можно объяснить тем, что при введении постороннего вещества в основную фазу уменьшается поверхность контакта кристаллитов основной фазы, а также снижается общая свободная энергия на межфазных границах. За счет этого снижается скорость роста кристаллов.

Изучение пленки 99SnO₂-1TiO₂ методами просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5) показало, что полученные материалы наноструктурированы, состоят из сферических частиц размером 14-16 нм (рис. 5а, б).

Методом EDX был подтвержден состав пленки: распределение массовых процентов титана, олова и кислорода составило 0,6, 44,2 и 55,2 % соответственно (рис. 5 г-е), что соответствует введенным количествам веществ. Межплоскостное расстояние, измеренное на рисунке 5 (в) составило 0,334 нм, что соответствует плоскости касситерита и ожидаемо для материала, состоящего преимущественно из диоксида олова. Обнаружена

частица, характеризующаяся межплоскостным расстоянием 0,320 нм, относящимся к структуре рутила TiO_2 .

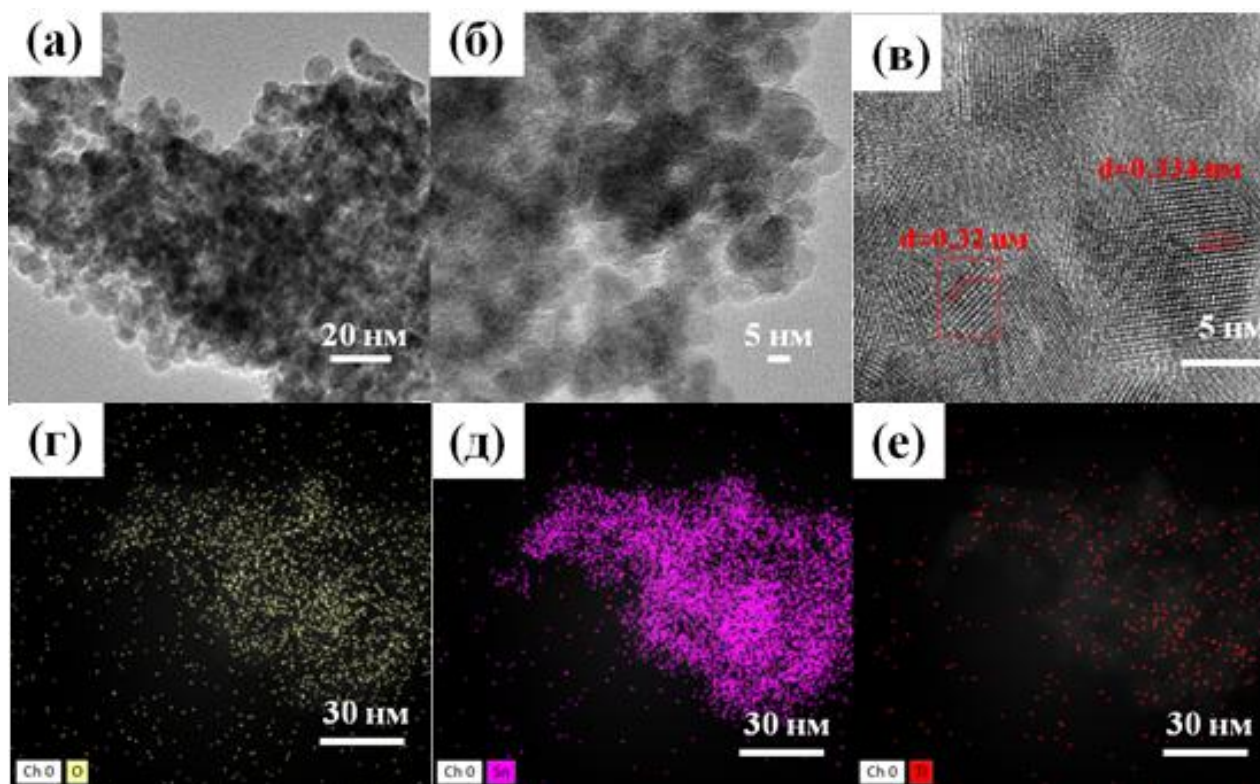


Рисунок 5 – ПЭМ изображение с различным увеличением (а-в) и EDX (г-е) для материала $1\text{TiO}_2\text{-}99\text{SnO}_2$

На рисунке 6а представлены типичные для всех образцов отклики композитных пленок $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ составов $1\text{TiO}_2\text{-}99\text{SnO}_2$, $5\text{TiO}_2\text{-}95\text{SnO}_2$ и $50\text{TiO}_2\text{-}50\text{SnO}_2$, сформированных путем окислительного пиролиза, на воздействие NO_2 с концентрацией 50 ppm при рабочей температуре 250 °С. На рисунке 6б представлены зависимости коэффициента газочувствительности пленок состава $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ при рабочей температуре 200 °С. Показано, что для композитного материала $1\text{TiO}_2\text{-}99\text{SnO}_2$ коэффициент газочувствительности является максимальным и равен 245 при воздействии NO_2 с концентрацией 50 ppm, а для пленки состава $5\text{TiO}_2\text{-}95\text{SnO}_2$ коэффициент газочувствительности был меньше (107) для той же концентрации газа.

Также при оценке влияния природы пленочных композитных наноматериалов отмечено, что пленки состава $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ обладают более высоким (почти в 15 раз) коэффициентом газочувствительности по отношению к диоксиду азота, чем пленки состава ZnO-TiO_2 .

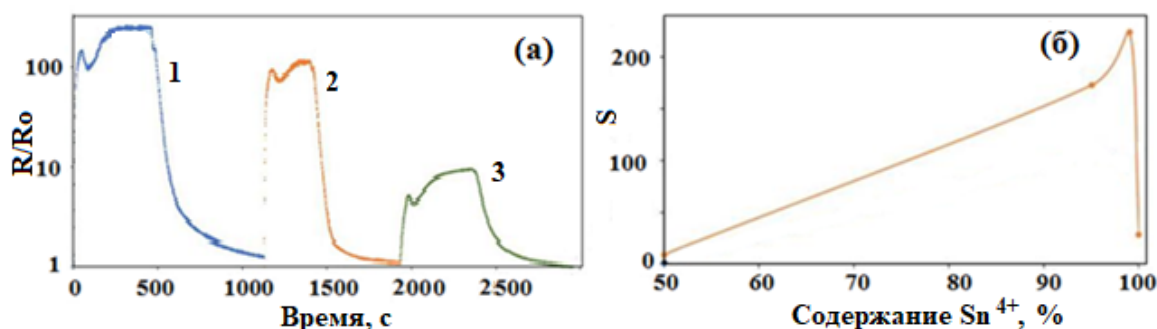


Рисунок 6 – Отклики материалов $1\text{TiO}_2\text{-}99\text{SnO}_2$ (1), $5\text{TiO}_2\text{-}95\text{SnO}_2$ (2) и $50\text{TiO}_2\text{-}50\text{SnO}_2$ (3) (а) и зависимость коэффициента газочувствительности (S) пленок состава $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ от содержания олова в пленке (б)

Для пленок $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ ФКА близка, при этом наилучшей ФКА обладают SnO_2 и составы $1\text{TiO}_2\text{-}99\text{SnO}_2$ и $1\text{SnO}_2\text{-}99\text{TiO}_2$, что позволяет сделать вывод об оптимальной концентрации второго оксида в минимальных концентрациях (рис. 7).

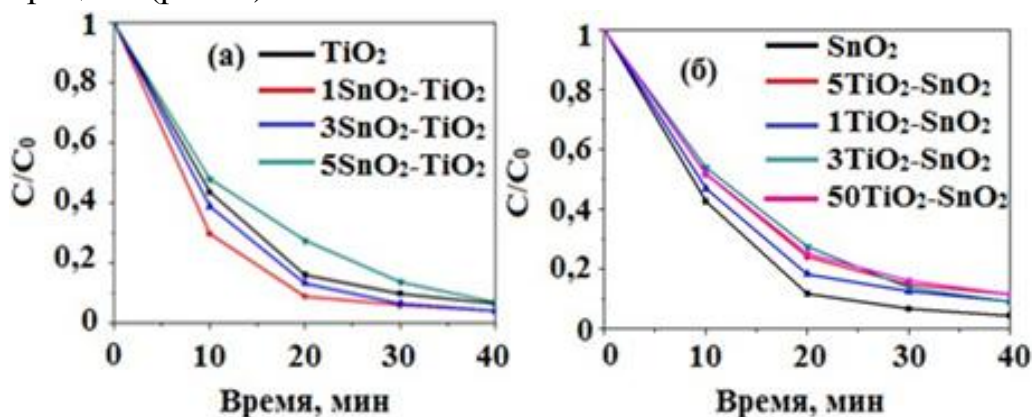


Рисунок 7 – ФКА материалов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ с высоким содержанием TiO_2 (а) и $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ с высоким содержанием SnO_2 (б) при облучении УФ-светом

Стоит отметить, что для материалов на основе диоксида титана показана лучшая ФКА по сравнению с материалами на основе диоксида олова, что связано с более узкой шириной запрещенной зоны материалов на основе TiO_2 . Также по сравнению с материалом $0,5\text{ZnO-}99,5\text{TiO}_2$, материал $1\text{SnO}_2\text{-}99\text{TiO}_2$ проявляет наибольшую ФКА, что позволяет сделать вывод о более перспективной добавке р-металла.

Порошковые наноматериалы на основе TiO_2

Для порошковых материалов Sn-TiO_2 по данным РФА (рис. 8а) показано, что введение Sn^{4+} стабилизирует анатазную фазу до 800°C включительно в отличие от чистого диоксида титана, где фазовый переход анатаз-рутил проходит при $700\text{-}800^\circ\text{C}$. С увеличением температуры прокаливания средний размер частиц увеличивается и составляет от 9 до 27

нм. Согласно данным ПЭМ (рис. 8б) синтезированные наноматериалы на основе диоксида титана, допированные оловом, однородны, состоят из частиц сферической формы, склонных к агрегации. Методом EDX было показано, что содержание элементов в наноматериале соответствует введенному на начальной стадии.

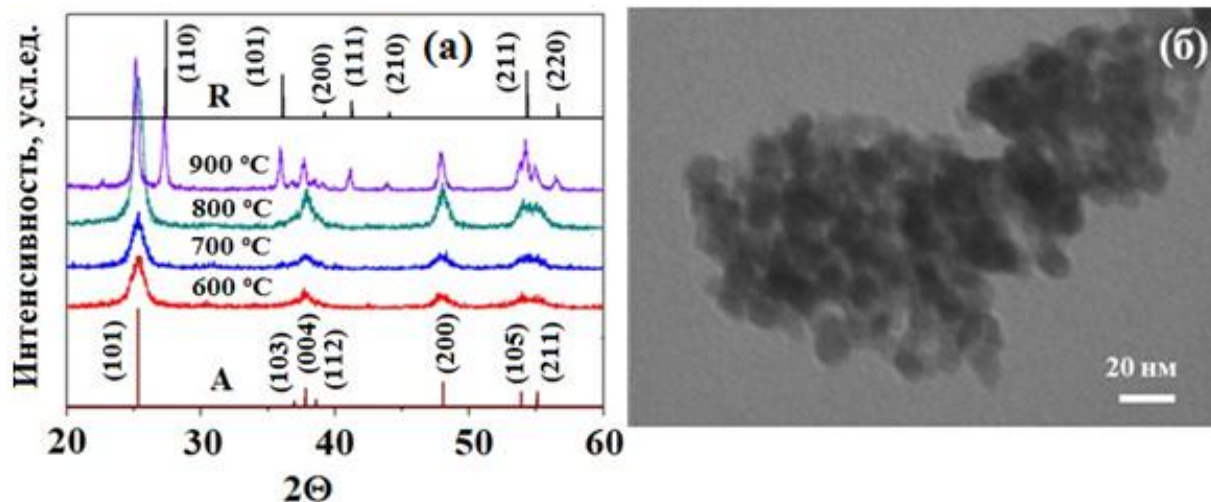


Рисунок 8 – Рентгенограммы 1Sn-TiO₂, прокаленного при различных температурах (а) и ПЭМ-фото материала 0,5Sn-TiO₂-600 (б)

В ходе изучения ФКА было показано, что все материалы, вне зависимости от состава, при облучении ультрафиолетовым светом обладают большей активностью, чем чистый диоксид титана и коммерческий фотокатализатор P25 (Evonik) (рис. 9а).

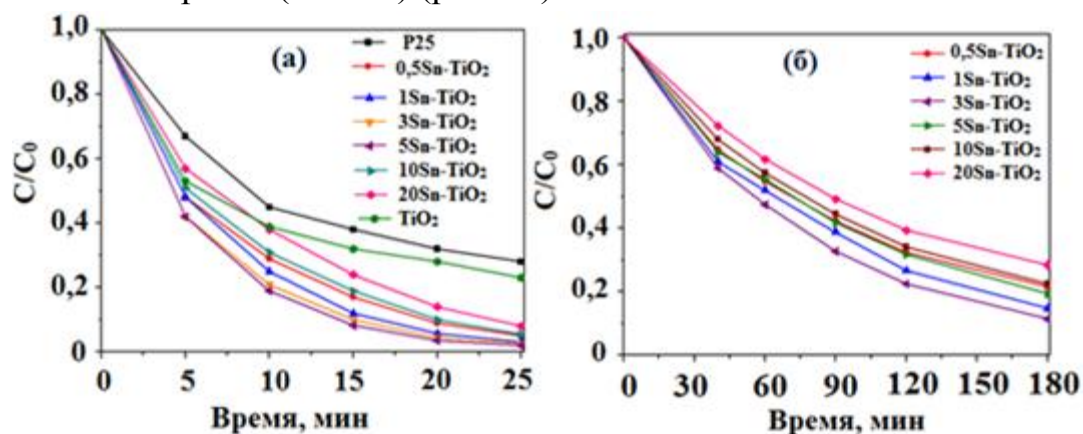


Рисунок 9 – Фотокаталитическая активность материалов Sn-TiO₂ с различным содержанием Sn⁴⁺ при облучении УФ (а) и видимым (б) светом

Наибольшей ФКА из всех полученных материалов обладает 5Sn-TiO₂-600. Этот факт связан с малым размером частиц и более высокой площадью поверхности по сравнению с другими материалами, что обеспечивает большое количество центров адсорбции и фотокаталитической реакции.

Показанная при облучении УФ-излучением тенденция сохранилась и при облучении излучением видимой области спектра. Все материалы независимо от их состава проявляли высокую ФКА, причем наибольшая активность показана для материала состава 5Sn-TiO₂-600 (рис. 9б).

Золь-гель методом были синтезированы материалы, содержащие до 10 мол. % Zn²⁺ и прокалены при различных температурах (рис. 10а). По данным ПЭМ (рис. 10б) показано, что синтезированные порошковые материалы наноразмерны, сферические частицы склонны к агломерации. Анализ распределения размеров частиц показал, что для материала 0,1Zn-TiO₂-600 большая часть частиц находится в диапазоне 14-16 нм, а для материала 0,5Zn-TiO₂-600 – 16-19 нм, что совпадает с данными, полученными расчетным путем по данным РФА.

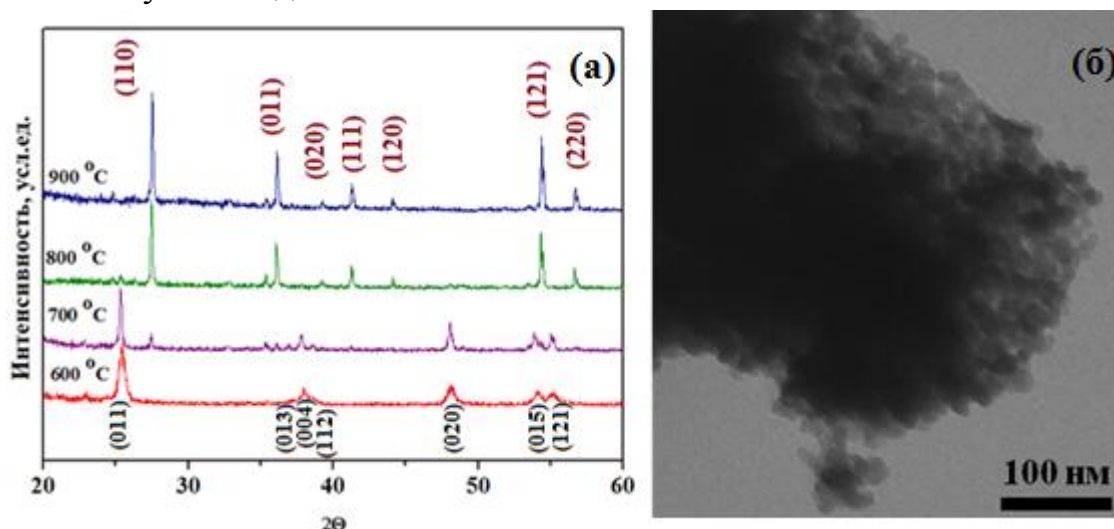


Рисунок 10 – Рентгенограммы 5Zn-TiO₂, прокаленного при различных температурах, черным показаны пики анатаза, коричневым – рутила (а) и ПЭМ-фото материала 0,1Zn-TiO₂-600 (б)

Изучение ФКА материалов при облучении УФ светом (рис. 11а) показало, что все порошки являются более активным по сравнению с коммерческим фотокатализатором P25 (Evonik). ФКА материалов, содержащих до 0,5 % добавки, близка, однако лучшая показана для 0,5Zn-TiO₂-600. В случае использования высокой концентрации катионов ФКА значительно ухудшается, что позволяет делать вывод об оптимальной концентрации вводимой добавки Zn²⁺ до 1%. При облучении излучением видимой области спектра (рис. 11б) показанная при облучении УФ-светом тенденция сохраняется: наилучшая ФКА показана для материала 0,1Zn-TiO₂-600. При изучении кислотно-основных свойств поверхности установлено, что для материалов 1Zn-TiO₂-600 и 10Zn-TiO₂-600 пиковые значения отмечены при рK_a = 5, т.е. для этих материалов отмечается наличие

кислотных центров. Это также обуславливает низкую ФКА для этих материалов (недостаточное количество центров для сорбции катионного красителя). Для материала $0,5\text{Zn-TiO}_2-600$ характерно большее количество основных центров.

При сравнении со Sn-TiO_2 материалами, стоит отметить, что 5Sn-TiO_2-600 разрушал более 80% МС за 3 ч, а для достижения того же значения при использовании $0,1\text{Zn-TiO}_2$ необходимо 5 ч. Это позволяет делать вывод о преимуществе допирования оловом (4+), по сравнению с цинком (2+).

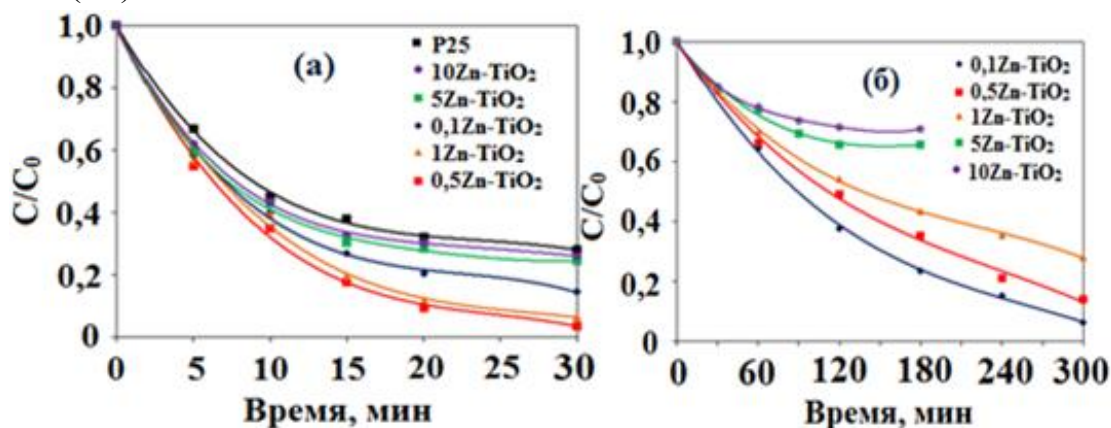


Рисунок 11 – ФКА материалов Zn-TiO_2 , прокаленных при $600\text{ }^\circ\text{C}$ при облучении УФ (а) и видимым (б) светом

В ходе синтеза золь-гель методом были получены совместно допированные Zn-F-TiO_2 материалы, с различным соотношением модифицирующих добавок. Согласно данным РФА, вне зависимости от состава материала, до $800\text{ }^\circ\text{C}$ характерна структура анатаза, при $900\text{ }^\circ\text{C}$ – рутила (рис. 12а).

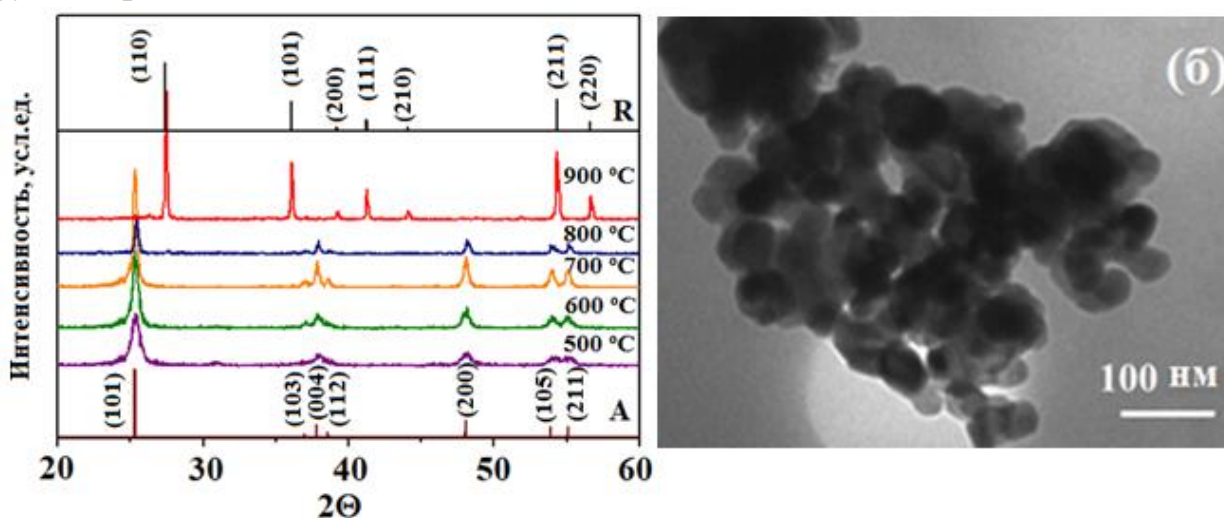


Рисунок 12 – Рентгенограммы (а) материала $0,5\text{Zn-0,5F-TiO}_2$, прокаленного при различных температурах, А – анатаз, R – рутил и ПЭМ фото (б) материала 1Zn-3F-TiO_2-700

Синтезированные материалы являются наноразмерными, размер частиц составляет от 14 до 42 нм в зависимости от условий синтеза. С повышением температуры прокаливания размеры кристаллитов увеличиваются, что может быть связано с уменьшением аморфной и увеличением кристаллической составляющей анатазной модификации (рис. 12б).

Элементный состав полученных материалов был изучен методом EDX спектроскопии. Результаты, полученные при проведении анализа, свидетельствуют о получении воспроизводимых результатов изучаемым методом синтеза. Методом EDX анализа было показано, что содержание элементов в наноматериале $2\text{Zn}-4\text{F}-\text{TiO}_2-600$ соответствует введенному на начальной стадии.

Вне зависимости от концентрации вводимых добавок и температуры прокаливания все полученные $\text{Zn}-\text{F}-\text{TiO}_2$ материалы проявляли более высокие фотокаталитические свойства, чем коммерческий фотокатализатор P25 (рис.13а). Наилучшей ФКА обладает материал $0,1\text{Zn}-1\text{F}-\text{TiO}_2-600$, содержащий небольшое количество Zn^{2+} , а введение количеств катионных добавок более 2 % приводит к снижению фотокаталитической активности (материал $2\text{Zn}-1\text{F}-\text{TiO}_2-600$). По сравнению с материалами, допированными только ионами цинка, совместно допированные материалы проявляют лучшую ФКА при активации УФ-излучением. При этом для материалов, содержащих только ионы фтора, ФКА близка к ФКА совместно допированных материалов. Аналогичные результаты получены и для ФКА под действием видимого света, т.е. наибольшую фотокаталитическую активность проявляет материал $0,1\text{Zn}-0,1\text{F}-\text{TiO}_2-600$ с наименьшим содержанием модифицирующих добавок (рис. 13б).

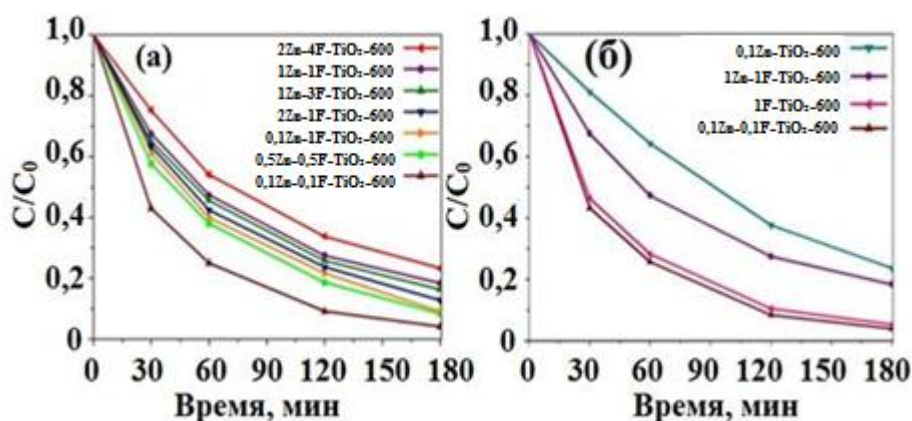


Рисунок 13 – ФКА материалов $\text{Zn}-\text{F}-\text{TiO}_2-600$ при облучении УФ (а) и видимым (б) светом

Типичные рентгенограммы совместно допированных материалов Sn-F-TiO₂ представлены на рисунке 14. В наноматериалах с 0,3-3 % Sn⁴⁺ и 0,3-3 % F⁻ обнаружена фаза анатаза. Кроме того, малоинтенсивный пик при 2θ = 30,8° соответствует плоскости (211) фазы брукита. Таким образом, материалы с небольшим содержанием вводимой добавки являются смесью фаз анатаза с небольшой примесью брукита. Увеличение концентраций Sn⁴⁺ и F⁻ до 10 % приводит к образованию рутила. Кристалличность фазы анатаза монотонно ухудшается с ростом концентрации вводимых добавок.

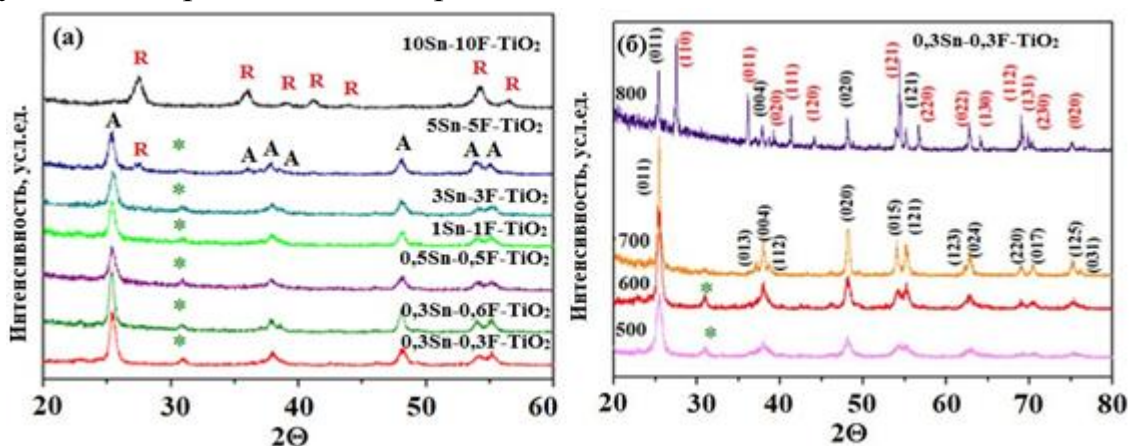


Рисунок 14 – Рентгенограммы Sn-F-TiO₂ материалов, прокаленных при 600 °C (а) и рентгенограммы материала 0,3Sn-0,3F -TiO₂ (б), прокаленного при различных температурах, пики анатаза отмечены черным, рутила – красным, пик брукита (211) – зеленым

Введение добавок Sn⁴⁺ и F⁻ приводит к понижению температуры фазового перехода анатаз-рутил. Так, присутствие рутила наблюдается при 800 °C для 0,3Sn-0,3F-TiO₂. Для материала 10Sn-10F-TiO₂ структура рутила наблюдается уже при 600 °C (рис. 14б). Снижение температуры фазового перехода анатаз-рутил при содопировании может быть связано с тем, что для SnO₂ термодинамически устойчива тетрагональная кристаллическая структура типа рутила и повышение концентрации олова в структуре диоксида титана ускоряет переход TiO₂ в рутильную модификацию.

Для синтезированного содопированного материала 10Sn-10F-TiO₂-600 были получены фото ПЭМ высокого разрешения (рис. 15). Показано, что для материалов характерно формирование агломератов, форма частиц близка к сферической, а размер составляет 16-18 нм, что в целом коррелирует с оценкой размеров по данным РФА.

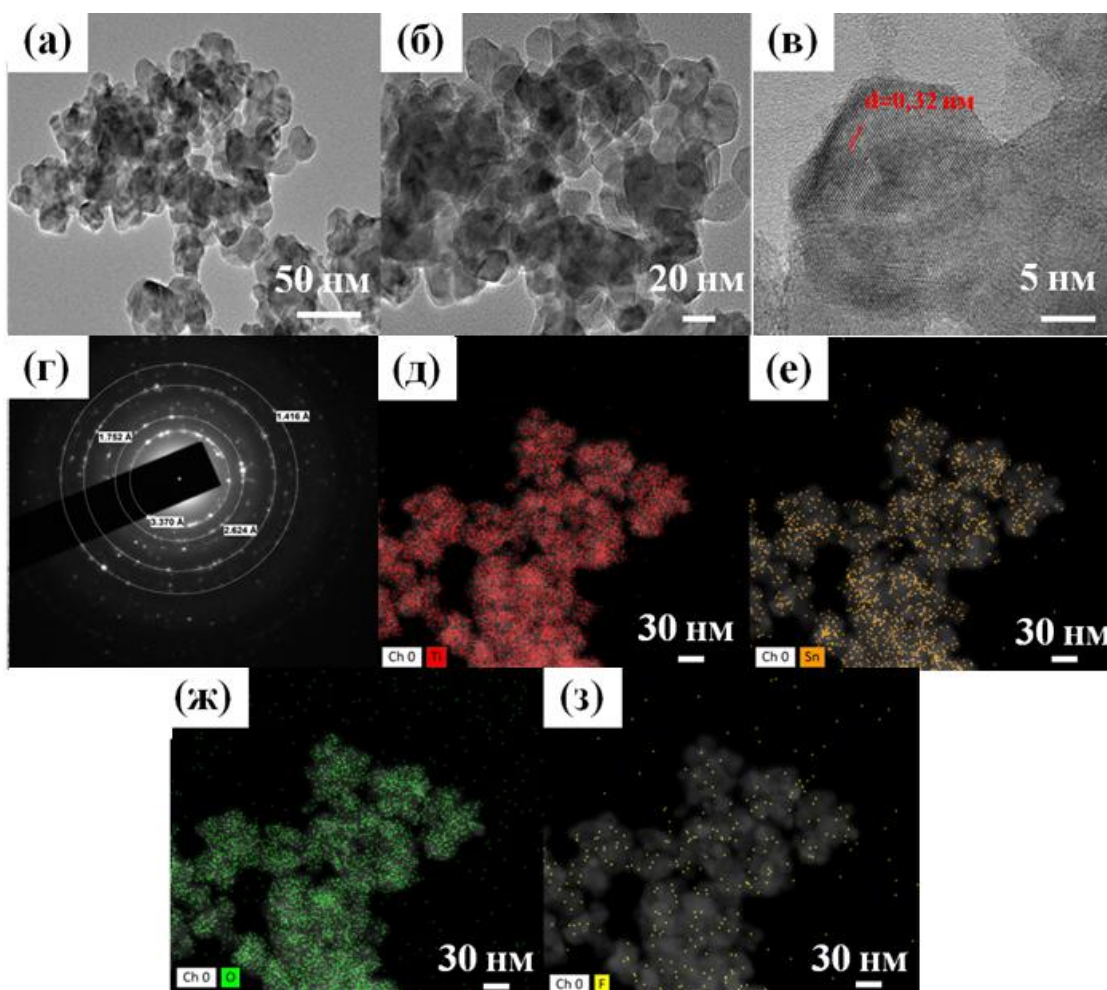


Рисунок 15 – ПЭМ фото $10\text{Sn-}10\text{F-TiO}_2\text{-}600$ с различным увеличением (а-в), электронно-дифракционная картина (г) и EDX анализ (д-з)

На рисунке 15в показаны межплоскостные расстояния, характерные для плоскости (011) рутила (0,32 нм). Межплоскостных расстояний, характерных для касситерита (0,34 нм), брукита (0,29 нм), анатаза (0,35 нм) или других фаз обнаружено не было. EDX-анализом было показано, что содержание элементов в наноматериале $10\text{Sn-}10\text{F-TiO}_2\text{-}600$ соответствует введенному количеству на начальной стадии.

При облучении УФ светом для всех наноматериалов характерна ФКА более высокая, чем для P25 (Evonik), причем наилучшей ФКА обладает материал, содержащий наименьшее количество вводимых добавок – $0,3\text{Sn-}0,3\text{F-TiO}_2$. Близким значением характеризуются материалы $5\text{Sn-}5\text{F-TiO}_2$ и $0,3\text{Sn-}0,6\text{F-TiO}_2$. Эта же закономерность изменения фотокаталитических свойств характерна и при облучении видимым светом. По сравнению со Sn-TiO_2 материалами также наблюдается более высокая ФКА. В целом стоит отметить преимущество анионного и совместного катион-анионного допирования перед катионным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы были получены нанокристаллические пленочные композиты (ZnO-TiO_2 и $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$) и порошковые наноматериалы (Zn-TiO_2 , Sn-TiO_2 , Zn-F-TiO_2 и Sn-F-TiO_2), обладающие газочувствительными и фотокаталитическими свойствами, не уступающие мировым аналогам. По результатам проведенных комплексных исследований сделаны выводы:

1. Наноструктурированные пленки композитов ZnO-TiO_2 и $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ обладают более высокими газочувствительными и фотокаталитическими свойствами по сравнению с чистыми пленками TiO_2 , что объясняется наличием гетеропереходов между нанокристаллитами TiO_2 и оксидом вводимого металла. Синтезированные нанокompозитные пленочные материалы характеризуются прозрачностью более 90% в диапазоне длин волн 500-1000 нм.

2. Определена взаимосвязь между составом материалов, размером кристаллитов, оптическими, фотокаталитическими и газочувствительными свойствами пленочных нанокompозитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 , что позволило установить составы, обладающие наиболее высокими функциональными свойствами. Так, пленка нанокompозита с соотношением $\text{Sn:Ti}=99:1$ и размером кристаллитов 19 нм обладает лучшими газочувствительными свойствами (отклик – 245) и высокой фотокаталитической активностью (разрушение МС – 90 % за 40 мин облучения УФ светом). Среди композитов ZnO-TiO_2 наилучшие свойства проявил композит с соотношением $\text{Zn:Ti}=0,5:99,5$ и размером кристаллитов 6 нм (отклик – 9,8; разрушение МС – 94 % за 40 мин облучения УФ светом).

3. Все синтезированные нанопорошки фотокаталитически активны. При этом материалы Sn-TiO_2 проявляют лучшую ФКА по сравнению с Zn-TiO_2 как при облучении видимым светом (разрушение более 80% МС за 3 и 5 ч соответственно), так и при УФ-воздействии. Совместно допированные материалы проявляют более высокую ФКА, чем допированные только металлом или неметаллом: Sn-F-TiO_2 приводит к разрушению 85 % МС за 2 ч, тогда как Sn-TiO_2 – 77 % за 2 ч. Оптимальная концентрация вводимой добавки – до 5 %. Улучшенные фотокаталитические свойства материалов Sn-TiO_2 объяснены близостью радиусов Sn^{4+} и Ti^{4+} , возможностью замещения ионов в кристаллической решетке TiO_2 и наличием большого числа кислотно-основных центров на поверхности нанопорошков.

4. Температура прокаливания существенно влияет на средний размер кристаллитов порошковых наноматериалов и их фотокаталитические свойства. Оптимальная температура прокаливания составляет 600 °С и позволяет получать материалы со средним размером частиц 12-18 нм и высокими фотокаталитическими свойствами.

5. Показанная закономерность влияния вводимых добавок Zn^{2+} , Sn^{4+} , F^- на фазовый состав порошков позволила установить термическую

стабильность каталитически активной анатазной модификации для наноматериалов Zn-TiO₂, Sn-TiO₂, Zn-F-TiO₂ до 800 °С.

6. Изученные закономерности позволили выбрать условия синтеза порошков на основе модифицированного TiO₂, с более высокими фотокаталитическими свойствами, чем у коммерческого катализатора TiO₂ P25 (Evonik, Германия), обладающие также активностью под действием излучения видимого спектра, что позволяет использовать солнечную энергию для организации систем очистки воды.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

Статьи

1. Bayan E.M., Lupeiko T.G., Pustovaya L.E., **Volkova M.G.**, Butova V.V., Guda A.A. Zn-F co-doped TiO₂ nanomaterials: Synthesis, structure and photocatalytic activity // Journal of Alloys and Compounds. 2020. V. 822. P. 153662.
2. Bayan E.M., Lupeiko T.G., Pustovaya L.E., **Volkova M.G.**, Synthesis and photocatalytic properties of Sn-TiO₂ nanomaterials // Journal of advanced dielectrics. 2020. V. 10. №.1&2. P. 2060018-2060028.
3. Bayan E.M., Pustovaya L.E., **Volkova M.G.** Recent advances in TiO₂-based materials for photocatalytic degradation of antibiotics in aqueous systems // Environmental Technology & Innovation. 2021. V. 24. P. 101822.
4. **Volkova M.G.**, Bayan E.M., Petrov V.V., Gulyaeva, I.A., Chernyshev A.V. Synthesis of TiO₂ thin films by a new low-temperature solid-phase pyrolysis technique // Functional Materials Letters. 2022. V. 15. № 5. P. 2251041.
5. **Volkova M.G.**, Storozhenko V.Y., Gulyaeva I.A., Starnikova A.P., Petrov V.V., Bayan E.M. TiO₂-SnO₂ films: Synthesis by low-temperature pyrolysis and electrophysical properties // Materials Today: Proceedings. 2022. V. 52. P. 187-190.
6. Gulyaeva I. A., Ivanishcheva A.P., **Volkova M.G.**, Bayan E.M., Petrov V.V., Surface and electrophysical properties study of thin TiO₂-SnO₂ nanocomposite films // St. Petersburg Polytechnic University Journal. Physics and Mathematics. 2022. V. 15. № 3.3. P. 265-270.
7. **Volkova M. G.**, Bayan E.M. Comparative Study of Photocatalytic Activities of Sn-or F-doped and Sn-F Co-doped TiO₂ Nanomaterials // In: Parinov, I.A., Chang, SH., Putri, E.P. (eds) Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. PHENMA 2023. Springer Proceedings in Materials, V. 41. Springer, Cham. 2024. P. 48-55.
8. Petrov V.V., **Volkova M.G.**, Ivanishcheva A.P., Tolstyak, G. V., Bayan E.M. Specificity of electrophysical and gas-sensitive properties of nanocomposite ZnO-TiO₂ films formed by solid-phase pyrolysis // ChemPhysMater. 2024. V.3. №3. P.314-319.

Тезисы докладов

1. **Волкова М.Г.**, Баян Е.М. Получение и свойства наноматериалов на основе диоксида титана, допированного ионами цинка и фтора // Материалы XXII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2019. С. 457.

2. **Волкова М.Г.**, Баян Е.М. Термическая стабилизация анатаза ионами Zn^{2+} // Химия и химическое образование XXI века: сборник материалов V Всероссийской студенческой конференции с международным участием / Отв. ред.: С.В. Макаренко, Е.И. Исаева, Р.И. Байчурин. СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена. 2019. С.99.
3. Bayan E.M., Lupeiko T.G., Pustovaya L.E., **Volkova M.G.** Synthesis and Photocatalytic Properties of Zinc and Fluorine Co-doped TiO_2 Nanoparticles. Abstracts & Schedule of the 2019 International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications» (PHENMA 2019). Publishing house for science and technology, Hanoi, Vietnam. 2019. P. 81.
4. **Волкова М.Г.**, Баян Е.М. Влияние ионов Zn^{2+} на фазовые переходы диоксида титана в наноразмерном состоянии // Химия: достижения и перспективы: сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции Ростов-на-Дону; Таганрог: Изд-во ЮФУ. 2019. С. 360-361.
5. **Волкова М.Г.**, Баян Е.М., Петров В.В., Синтез и исследование тонких пленок $ZnO-TiO_2$ // В сборнике: Химия: достижения и перспективы. Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых. 2021. С. 500-501.
6. **Волкова М.Г.**, Петров В.В., Баян Е.М., Оптические свойства тонких пленок $Zn-TiO_2$, сборник научных статей по материалам VIII **Всероссийской** научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» Ростов-на-Дону; Таганрог: издательство Южного федерального университета, 2023. С. 246-247
7. Баян Е.М., **Волкова М.Г.**, Лупейко Т.Г., Фотокаталитический способ очистки сточных вод от красителей, в сборнике: Водные ресурсы в условиях глобальных вызовов: экологические проблемы, управление, мониторинг. Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Новочеркасск. 2023. С. 238-241.
8. **Волкова М.Г.**, Баян Е.М., Очистка вод с использованием наноматериалов на основе модифицированного TiO_2 В сборнике: Водные ресурсы в условиях глобальных вызовов: экологические проблемы, управление, мониторинг. Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Новочеркасск. 2023. С. 241-244.
9. **Volkova M.G.**, Kobuh V.Yu., Bayan E.M., Effect of calcination temperature on the phase composition of titanium dioxide based materials modified with Sn^{4+} and F^- // Abstracts & Schedule 2023 International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2023), Surabaya, Indonesia, 2023. P. 313-314.

Патент:

Патент РФ 2807491. Способ получения тонких прозрачных газочувствительных плёнок $ZnO-TiO_2$ / Баян Е.М., **Волкова М.Г.**, Иванищева А.П., Петров В.В. Заявл. 30.05.2023. Оpubл. 15.11.2023.