

на правах рукописи



Ковалевский Никита Сергеевич

**Синтез и исследование нанокompозитных
фотокатализаторов на основе оксосоединений Ti, W и Bi
для реакций окисления летучих загрязняющих веществ
под действием света**

1.4.14 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: кандидат химических наук
Селищев Дмитрий Сергеевич

Официальные оппоненты: Надточенко Виктор Андреевич, доктор
химических наук, профессор, Федеральный
исследовательский центр химической физики
имени Н.Н. Семёнова РАН, директор

Штарев Дмитрий Сергеевич, доктор физико-
математических наук, Дальневосточный
федеральный университет, заместитель
директора по научной работе Института
научноёмких технологий и передовых материалов

Ведущая организация: Институт химической кинетики и горения им.
В.В. Воеводского СО РАН

Защита состоится "30" ноября 2022 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета
24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный
исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева,
д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,
адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"7" октября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

В настоящее время одним из важных направлений научно-технических исследований является фотокатализ как эффективный метод использования энергии света для проведения полезных химических процессов. Фотокаталитические технологии применяются для очистки воды и воздуха от загрязняющих микропримесей, а также для трансформации малых молекул и органических субстратов с целью получения ценных химических продуктов. В связи с высоким уровнем загрязненности окружающей среды большое развитие получили передовые окислительные процессы, к которым относится и фотокаталитическое окисление. Долгое время основным фотокатализатором для данной области являлся кристаллический диоксид титана (TiO_2). Это связано с тем, что TiO_2 анатазной модификации имеет развитую поверхность, обладает высокой стабильностью в окислительных процессах и способен эффективно преобразовывать излучение УФ-диапазона с образованием фотогенерированных носителей зарядов (электронов и дырок), которые обладают высокими значениями потенциалов, что обеспечивает возможность окислительной деструкции органических соединений до продуктов их полного окисления. Благодаря указанным свойствам TiO_2 анатазной модификации нашел широкое практическое применение в качестве фотокатализатора для очистки воздуха от химических загрязнителей и патогенных микроорганизмов.

Несмотря на описанные преимущества, TiO_2 обладает одним значительным недостатком. Ширина его запрещенной зоны для анатазной модификации составляет 3,2 эВ, поэтому он способен поглощать излучение с длиной волны не более 390 нм. Это означает, что TiO_2 может использовать менее 4 % всего солнечного излучения, а для его применения внутри помещений требуются специализированные источники УФ-диапазона, которые, как правило, представляют собой ртутные лампы низкого давления. С 2020 года начало действовать ограничение на минимальную эффективность

работы ртутных ламп и их производство сейчас ограничено. Следует отметить, что недорогих аналогов ртутных ламп для освещения в УФ-диапазоне нет, так как УФ-светодиоды, которые основаны на кристалле нитрида алюминия-галлия (AlGaN), имеют высокую стоимость.

При отказе от ртутных ламп в фотокаталитических системах очистки возможен переход на синие светодиоды на основе нитрида галлия (GaN) с максимумом испускания в диапазоне 440–460 нм, которые стоят на порядок дешевле УФ-светодиодов и генерируют излучение с большей оптической мощностью. Но для такого перехода требуется фотокатализатор, который сможет эффективно использовать излучение синего диапазона. Кроме того, синий свет составляет значительную часть (~30%) солнечного спектра, поэтому сдвиг края поглощения фотокатализатора в длинноволновую область будет способствовать увеличению эффективности использования и солнечного света. Таким образом, разработка фотокатализаторов, активных под действием видимого света, является **актуальной** задачей в области передовых окислительных процессов для защиты окружающей среды и здоровья человека.

Степень разработанности темы.

В настоящий момент уже исследовано большое количество полупроводниковых фотокатализаторов для процессов окислительной деструкции под действием видимого света, но наиболее подходящими до сих пор считаются фотокатализаторы на основе TiO_2 . Для сдвига края поглощения TiO_2 в видимую область и расширения спектра его действия требуется модифицировать фотокатализатор. Это можно осуществить разными способами, но одним из наиболее эффективных является подход, направленный на допирование TiO_2 азотом. Азот-допированный диоксид титана ($\text{TiO}_2\text{-N}$) обладает практически всеми преимуществами самого TiO_2 , но при этом проявляет активность под действием излучения с длиной волны до 500–540 нм. К сожалению, на сегодняшний день не представлены методики синтеза высокоактивного $\text{TiO}_2\text{-N}$, которые бы использовали доступные

предшественники и могли быть масштабированы для промышленного производства.

Помимо этого, представленная в литературе эффективность преобразования видимого излучения на $\text{TiO}_2\text{-N}$ является недостаточно высокой. Для повышения эффективности широко распространен подход по модифицированию поверхности $\text{TiO}_2\text{-N}$ металлами, но металлические частицы неселективны к типу носителя заряда и могут способствовать усилению рекомбинации. В литературе также представлено несколько примеров гетероструктурных композиций на основе $\text{TiO}_2\text{-N}$, но автору не удалось найти работы, в которых были бы показаны значительные улучшения функциональных свойств композитных материалов в процессах фотокаталитического окисления. В целом можно отметить, что **степень разработанности** тематики создания многокомпонентных фотокатализаторов на основе $\text{TiO}_2\text{-N}$ для эффективного использования света в окислительных процессах является низкой.

Целью диссертационной работы являлся:

Синтез высокоактивных нанокompозитных фотокатализаторов на основе азот-допированного TiO_2 и Bi_2WO_6 в сочетании с поверхностным модификатором и их исследование в реакциях окисления летучих загрязняющих веществ под действием света.

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

1. Разработка методики синтеза азот-допированного TiO_2 из неорганического предшественника (TiOSO_4). Установление влияния параметров синтеза на физико-химические характеристики и функциональные свойства получаемого материала.
2. Изучение влияния модифицирования поверхности $\text{TiO}_2\text{-N}$ соединениями Fe и Cu на активность и стабильность фотокатализатора.
3. Синтез и исследование композитных фотокатализаторов $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$ в сочетании с поверхностным модификатором. Изучение кинетических

закономерностей окисления летучих загрязняющих веществ на поверхности многокомпонентного фотокатализатора.

Научная новизна.

Разработан подход к синтезу высокоактивного фотокатализатора $\text{TiO}_2\text{-N}$, который заключается в одновременном добавлении раствора неорганического предшественника (TiOSO_4) и раствора осадителя в реакционную смесь, поддерживаемую при постоянном pH. Впервые систематически исследовано влияние параметров синтеза $\text{TiO}_2\text{-N}$ из TiOSO_4 на его физико-химические характеристики и фотокаталитическую активность под действием УФ-излучения и видимого света. Подробно исследованы спектральные характеристики $\text{TiO}_2\text{-N}$ и показана связь его активности с концентрацией парамагнитных центров азота. Получены новые данные, иллюстрирующие влияние соединений меди и железа на активность $\text{TiO}_2\text{-N}$ при длительном освещении. Впервые получена гетероструктурная композиция $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$ с добавками железа и изучено влияние ее состава на функциональные свойства композитного материала. Показана особенность окисления ароматических соединений на поверхности композитных фотокатализаторов, содержащих Bi_2WO_6 , под действием видимого света.

Теоретическая и прикладная значимость работы.

Результаты, полученные в ходе выполнения работы, являются теоретически и практически значимыми, так как работа в целом посвящена актуальной задаче – разработке высокоактивных фотокатализаторов для эффективного преобразования излучения видимого диапазона. Разработана методика синтеза материала, активного в процессах окисления под действием видимого света, которая может быть масштабирована до уровня промышленного производства. Определено влияние ключевых параметров синтеза на характеристики катализатора и его активность. Предложены подходы по решению проблемы дезактивации азот-допированного TiO_2 под действием излучения высокой мощности. Установлена связь между физико-химическими характеристиками многокомпонентного композитного

фотокатализатора и его функциональными свойствами в реакциях окисления паров загрязняющих веществ.

Методология и методы исследования.

1. Для определения физико-химических характеристик фотокатализаторов были использованы методы РФА, РФЭС, ЭПР, СЭМ, ПЭМ, БЭТ, СНNS-анализа, фотолюминесценции, спектроскопии диффузного отражения в УФ-, видимой и ИК-областях.
2. Для изучения функциональных свойств материалов проводили исследования в статическом и проточном реакторах под действием излучения светодиодных источников с использованием метода ИК-спектроскопии *in situ* для определения состава реакционных смесей.

Положения, выносимые на защиту.

1. Синтез азот-допированного TiO_2 из сульфата титанила (TiOSO_4) и результаты физико-химических методов его исследования. Связь физико-химических характеристик $\text{TiO}_2\text{-N}$ с его активностью в реакции окисления паров ацетона под действием УФ-излучения и видимого света.
2. Влияние поверхностных модификаторов на основе Fe и Cu на активность и стабильность фотокатализатора $\text{TiO}_2\text{-N}$.
3. Синтез композитных фотокатализаторов на основе $\text{TiO}_2\text{-N}$ и Bi_2WO_6 . Влияние состава на структурные характеристики композитного фотокатализатора и его функциональные свойства в реакции окисления паров ацетона под действием света.
4. Кинетические закономерности окисления летучих органических веществ на поверхности $\text{TiO}_2\text{-N}$ и $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$ с добавками железа.

Степень достоверности.

Достоверность полученных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения настоящей работы, применении современных физико-химических методов исследования, воспроизводимости экспериментальных данных и их согласованности между собой и с данными других исследователей.

Личный вклад соискателя.

Разработка методики синтеза фотокатализаторов $\text{TiO}_2\text{-N}$, активных под действием видимого света, подбор оптимальных параметров синтеза, поверхностное модифицирование $\text{TiO}_2\text{-N}$ соединениями железа и меди, синтез композитных фотокатализаторов с Bi_2WO_6 , изучение каталитической активности полученных материалов в тестовой реакции окисления паров ацетона, проведение экспериментов по изучению спектров диффузного отражения и разработка методики изучения спектров действия катализаторов выполнены непосредственно автором работы. Обработка и интерпретация результатов физико-химических методов проводилась автором совместно со специалистами ИК СО РАН и ИНХ СО РАН. Постановка задач исследования, обсуждение результатов и подготовка материалов к публикации проводилась автором совместно с его научным руководителем.

Апробация работы.

Результаты диссертации докладывались и обсуждались на 7-м Международном семинаре с элементами научной школы для молодых ученых «Проблемные вопросы теплообмена при фазовых превращениях и многофазных течениях в современных аппаратах химической технологии и энергетическом оборудовании» (г. Новосибирск, Россия, 2018 г.); Российско-китайском международном симпозиуме высокого уровня по катализу (г. Харбин, Китай, 2019 г.); 6-й Европейской конференции по использованию передовых окислительных процессов для защиты окружающей среды (г. Порторож, Словения, 2019 г.); 5-й Международной конференции «Катализ для переработки возобновляемого сырья: топливо, энергия, химические продукты» (о. Крит, Греция, 2019 г.); 9-й Международной конференции «Механизмы каталитических реакций» (г. Сочи, Россия, 2019 г.); Летней школе «Инженерные материалы для катализа» (г. Порторож, Словения, 2020 г.); 6-й Международной школе-конференции для молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (г. Томск, Россия, 2020 г.); 4-м

Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (г. Казань, Россия, 2021 г.).

Результаты диссертации легли в основу 3-х проектов, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ): молодежный проект «Спектральные и кинетические характеристики азот-допированных титаноксидных фотокатализаторов, чувствительных к видимому свету», направленный на разработку высокоактивного фотокатализатора на основе $\text{TiO}_2\text{-N}$ (2019–2021 гг.); междисциплинарный проект «Разработка фотоактивных самоочищающихся тканевых материалов и исследование их антимикробных и ДНК-антиконтаминационных свойств», направленный на разработку технологии получения тканевых самоочищающихся материалов, где фотоактивным компонентом выступает $\text{TiO}_2\text{-N}$ и исследуется влияние модифицирования поверхности $\text{TiO}_2\text{-N}$ соединениями Fe и Cu (2018–2022 гг.); аспирантский проект «Нанокompозитные фотокатализаторы на основе оксосоединений титана, вольфрама и кобальта с возможностью активации в УФ- и видимом диапазоне для эффективного разделения зарядов и окислительной деструкции загрязняющих веществ», направленный на разработку высокостабильных фотокатализаторов на основе $\text{TiO}_2\text{-N}$ и полупроводниковых сокатализаторов для процессов окисления летучих загрязняющих веществ под действием видимого света (2020-2022 гг.).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 16 печатных работ, из которых 7 статей в рецензируемых журналах, 8 тезисов докладов конференций и свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 145 страниц. Диссертация содержит 61 рисунок, 4 таблицы и 34 уравнения. Список цитируемой литературы включает 299 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи, которые нужно было решить для ее достижения. Также во введении представлены положения, выносимые на защиту, описана научная новизна, теоретическая и практическая значимость, отмечен личный вклад автора и перечислены мероприятия, где проходила апробация работы.

Глава 1 состоит из 5 разделов и заключения, в которых представлен обзор литературы по теме исследования. *В первом* разделе рассмотрены базовые принципы фотокатализа. *Второй раздел* посвящен обзору подходов к синтезу фотокаталитически активного TiO_2 и процессам, протекающим в объеме и на его поверхности под действием света. *Третий раздел* посвящен обзору современных подходов к изучению активности фотокатализаторов. *В четвертом разделе* описаны подходы по расширению спектра действия TiO_2 . Особое внимание уделено допированию TiO_2 азотом, которое приводит к появлению активности под действием видимого света. *Пятый раздел* посвящен обзору литературных данных о создании композитных фотокатализаторов на основе $\text{TiO}_2\text{-N}$ для улучшения разделения фотогенерированных зарядов. В *заключении* представлено обоснование выбора объектов исследования.

Глава 2 является экспериментальной частью. Она состоит из 4 разделов, в которых представлено описание используемых химических реагентов и материалов, методов синтеза катализаторов, методик проведения физико-химических исследований и экспериментов по изучении функциональных свойств полученных фотокатализаторов. В большинстве случаев активность катализаторов определяли как скорость образования CO_2 в процессе фотокаталитического окисления паров ацетона. Дополнительно были исследованы кинетические закономерности окисления паров этанола, диэтилсульфида и бензола. Для освещения фотокатализаторов использовали мощные светодиоды УФ- (371 нм) и синего (450 нм) диапазонов.

Глава 3 посвящена синтезу и исследованию азот-допированного диоксида титана ($\text{TiO}_2\text{-N}$). Она состоит из 3 разделов и заключения. *Первый раздел* посвящен выбору оптимальных условий осаждения $\text{TiO}_2\text{-N}$ из водного раствора неорганического предшественника (TiOSO_4). Было показано, что NaOH плохо подходит на роль осадителя, так как ионы натрия остаются на поверхности фотокатализатора и значительно снижают его активность. Этого не происходит в случае NH_3 . При гидролизе TiOSO_4 водным раствором аммиака при заданном pH с последующим прокаливанием осадка на воздухе образуется фотокатализатор $\text{TiO}_2\text{-N}$, проявляющий высокую активность под действием как УФ-излучения, так и видимого света (**Рис. 1**). При этом не требуется введение дополнительного азотсодержащего соединения, так как образующийся в ходе гидролиза $\text{NH}_4\text{HSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ сам выступает в роли допанта.

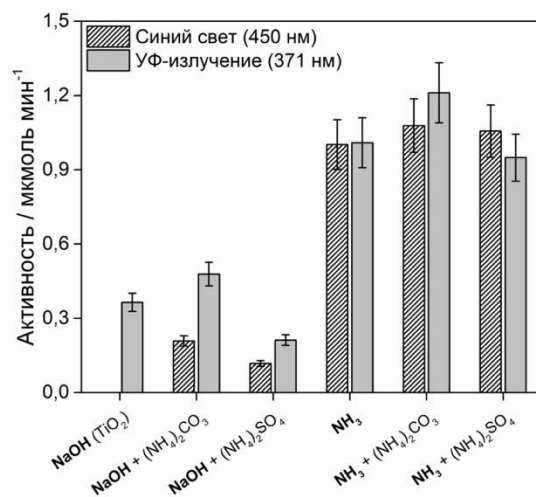


Рис. 1 - Влияние осадителя и допанта на фотокаталитическую активность $\text{TiO}_2\text{-N}$ под действием УФ- и синего излучений.

Второй раздел посвящен исследованию физико-химических характеристик образующегося $\text{TiO}_2\text{-N}$. С помощью РФА удалось установить, что $\text{TiO}_2\text{-N}$ представлен в виде нанокристаллитов с характерным размером 16–25 нм. Для него также наблюдаются высокие значения коэффициента, характеризующего количество микроискажений, что является следствием искажения структуры TiO_2 из-за допирования. Согласно данным CHNS-анализа, синтезированный $\text{TiO}_2\text{-N}$ содержит в своем составе азот, количество которого достигает 0,8 масс. %.

По данным спектроскопии диффузного отражения помимо собственного поглощения в УФ-области $\text{TiO}_2\text{-N}$ обладает дополнительным плечом поглощения в диапазоне длин волн 400–540 нм, что является следствием

наличия примесей азота в структуре TiO_2 (Рис. 2а). Минимальная энергия для фотовозбуждения электронов в $\text{TiO}_2\text{-N}$ составила 2,3 эВ.

Согласно данным РФЭС (Рис. 2в), $\text{TiO}_2\text{-N}$ содержит в своей структуре азот в двух состояниях, которые могут быть отнесены к азоту замещения (узловой) и азоту внедрения (межузельный, Рис. 2г). На основании количественных оценок можно утверждать, что основной вклад дает состояние, представленное в виде окисленных форм азота, занимающих межузельное положение. С помощью ЭПР удалось выделить индивидуальный сигнал светоиндуцированных парамагнитных форм азота.

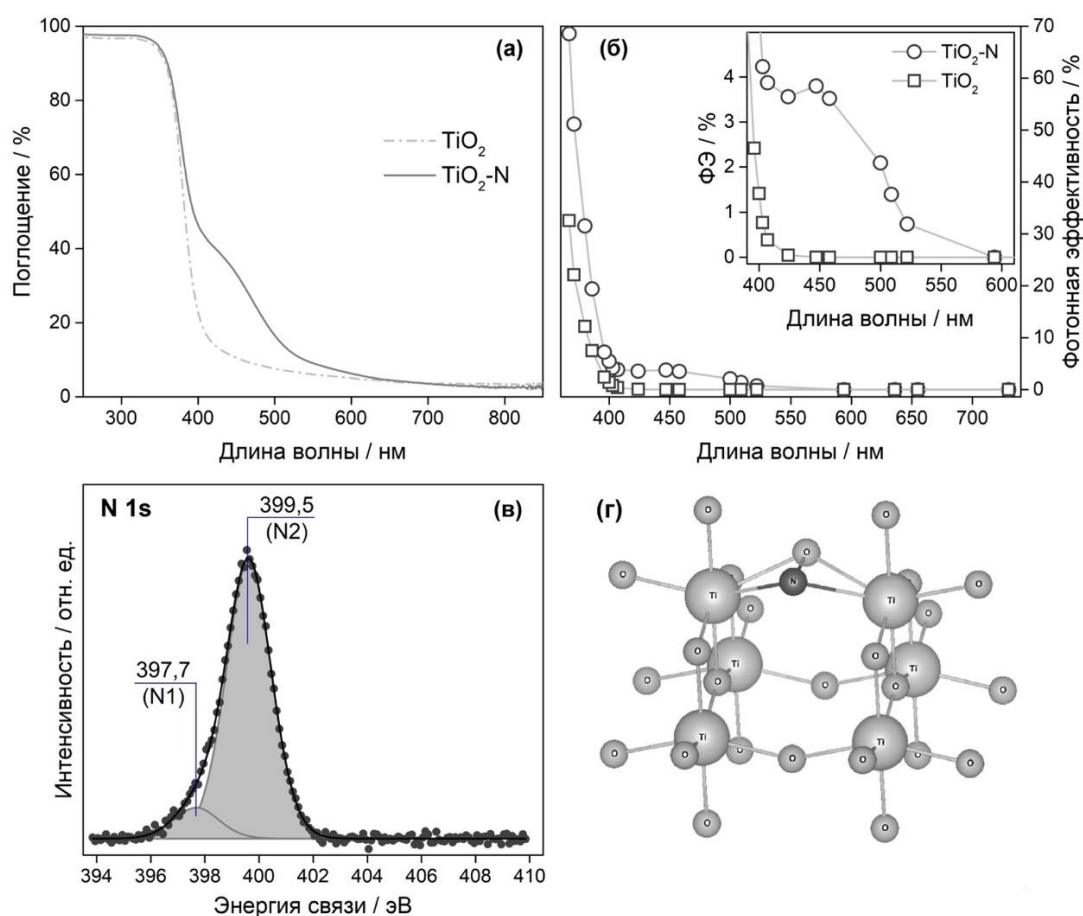


Рис. 2 – Спектр поглощения (а) и спектр действия (б) TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-N}$. РФЭС спектр N 1s (в) и структура азотного центра (г) $\text{TiO}_2\text{-N}$.

Исследование фотоэлектрохимических характеристик подтвердило образование в $\text{TiO}_2\text{-N}$ фотогенерированных носителей заряда под действием видимого света, способных принимать участие в дальнейших окислительно-восстановительных превращениях на поверхности фотокатализатора, а исследование спектра действия показало, что $\text{TiO}_2\text{-N}$ проявляет

фотокаталитическую активность во всем диапазоне дополнительного поглощения (400–540 нм), при этом спектр действия $\text{TiO}_2\text{-N}$ коррелирует со спектром его поглощения (Рис. 2б).

Объединяя результаты всех описанных методов исследования, можно заключить, что азот-допированный TiO_2 , синтезированный методом осаждения из раствора сульфата титанила водным раствором аммиака с последующим прокаливанием на воздухе, может поглощать видимый свет из-за присутствия окисленных форм азота, которые локализованы в межузельном положении в решетке TiO_2 .

Третий раздел посвящен исследованию влияния параметров синтеза на фотокаталитическую активность $\text{TiO}_2\text{-N}$. Так как в ходе синтеза кислый раствор TiOSO_4 осаждается щелочным раствором NH_3 , то pH осаждения является одним из ключевых параметров, влияющих на активность $\text{TiO}_2\text{-N}$ (Рис. 3а).

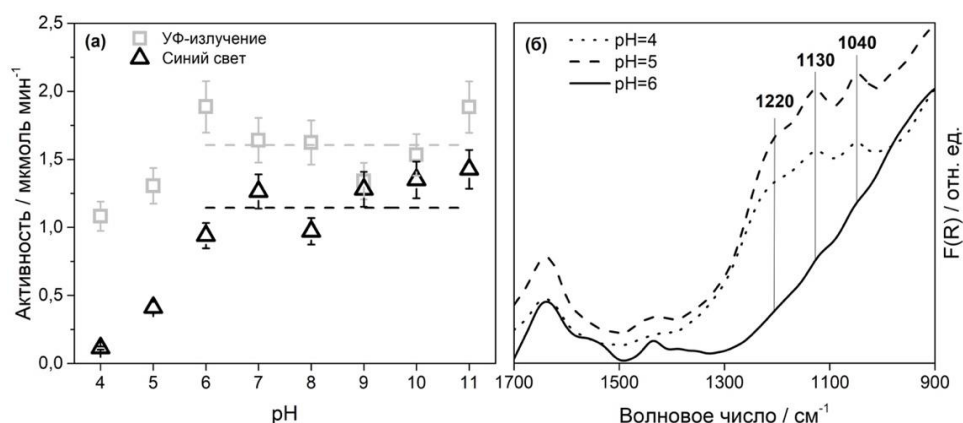


Рис. 3 – Влияние pH осаждения на фотокаталитическую активность (а) и спектры диффузного отражения в ИК-области (б) для $\text{TiO}_2\text{-N}$.

Было показано, что pH осаждения не влияет на общее количество азота в структуре $\text{TiO}_2\text{-N}$, однако при осаждении в кислой среде ($\text{pH} < 6$) наблюдается закрепление сильно связанных бидентатных сульфатных групп на поверхности TiO_2 , что приводит к значительному снижению его фотокаталитической активности. Это объясняется тем, что сульфаты могут локализовать на себе носители зарядов и способствовать их рекомбинации.

После смешения реагентов в реакционной смеси остается большое количество сульфат-ионов, которые могут сорбироваться на поверхности свежесаженного материала. В случае отсутствия или недостаточности стадии отмывки катализатор будет обладать значительно меньшей активностью. По данным ИК-спектроскопии диффузного отражения (Рис. 3б) было показано, что на поверхности фотокатализатора, приготовленного без стадии отмывки, остается большое количество сульфатов, так как группа SO_4^{2-} имеет высокое сродство к поверхностным центрам Ti^{4+} .

Кроме pH осаждения, температура прокаливания также является одним из ключевых параметров. Было показано, что активность катализатора под действием УФ-излучения увеличивается с ростом температуры прокаливания, за счет образования кристаллической фазы и снижению дефектности кристаллов TiO_2-N (Рис. 4а). Активность под действием видимого света имеет куполообразную зависимость от температуры прокаливания, что коррелирует с интенсивностью ЭПР-сигнала светоиндуцированных парамагнитных частиц на основе азота (Рис. 4б). Максимум активности достигается при температуре 350–450 °С.

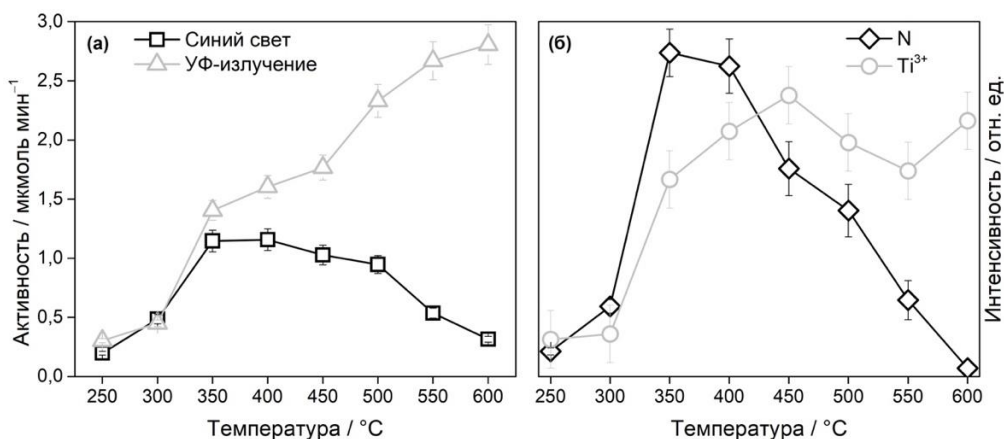


Рис. 4 – Влияние температуры прокаливания на фотокаталитическую активность (а) и интенсивность ЭПР-сигналов (б) для TiO_2-N .

Наличие оптимальной температуры прокаливания можно объяснить внедрением азота в решетку TiO_2 при повышенной температуре. Это приводит к созданию примесных энергетических уровней в запрещенной зоне TiO_2 и обеспечивает поглощение света в видимой области спектра. При слишком

высокой температуре прокаливания азот окисляется и удаляется из структуры. Это приводит к снижению фотокаталитической активности под действием видимого света.

В заключении главы представлено сравнение активности разработанного фотокатализатора с активностью образцов $\text{TiO}_2\text{-N}$, описанных в литературе.

Глава 4 посвящена изучению влияния модифицирования поверхности $\text{TiO}_2\text{-N}$ соединениями железа и меди. В ходе экспериментов было показано, что после нескольких часов освещения происходит снижение активности $\text{TiO}_2\text{-N}$ почти в 2 раза (**Рис. 5**). Это связано с окислением фотоактивных форм азота в структуре $\text{TiO}_2\text{-N}$ малоподвижными фотогенерированными дырками. Таким образом, для дальнейшего улучшения функциональных свойств $\text{TiO}_2\text{-N}$ требуется как повышение его начальной активности, чтобы даже после описанного снижения значение активности находилось на высоком уровне, так и подавление дезактивации катализатора. В обоих случаях этого можно добиться за счет улучшения разделения фотогенерированных носителей зарядов и их локализации на поверхности фотокатализатора.

Глава состоит из 2 разделов.

В первом разделе представлены результаты исследования влияния железа на активность и стабильность $\text{Fe/TiO}_2\text{-N}$. Нанесение на поверхность $\text{TiO}_2\text{-N}$ более 0,1 масс % Fe приводит к снижению его активности под действием УФ-излучения. Это может быть объяснено тем, что в области собственного поглощения TiO_2 железо, выступая в роли центра локализации и влияя на маршрут электронов, снижает эффективность межфазного переноса зарядов и усиливает рекомбинацию. Под действием видимого света наблюдается куполообразная зависимость активности от содержания Fe с максимумом при содержании 0,1 масс. %. Активность такого катализатора под действием видимого света оказалась на 80% больше, чем активность исходного $\text{TiO}_2\text{-N}$. Удалось показать, что Fe на поверхности $\text{TiO}_2\text{-N}$ стабилизируется в форме Fe^{2+} и за счет обратимой реакции $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ способствует локализации и переносу фотогенерированных электронов, что приводит к увеличению

фотокаталитической активности. Можно предположить, что в области примесного поглощения $\text{TiO}_2\text{-N}$, где эффективность фотокаталитических процессов оказывается на порядок меньше, локализация электронов приводит к улучшению межфазного переноса и подавлению рекомбинации. Несмотря на значительный рост активности, поверхностное модифицирование $\text{TiO}_2\text{-N}$ железом не повлияло на его стабильность в ходе длительных экспериментов под действием видимого света (**Рис. 5**).

Второй раздел посвящен изучению влияния Cu на фотокаталитическую активность TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-N}$. Результаты исследования спектра действия показали, что нанесение Cu на поверхность TiO_2 , не содержащего примеси азота, приводит к появлению активности под действием видимого света, но если сравнивать с $\text{TiO}_2\text{-N}$, то эта активность оказывается значительно меньше.

Влияние содержания меди на фотокаталитическую активность $\text{TiO}_2\text{-N}$ оказалось аналогичным системе $\text{Fe/TiO}_2\text{-N}$. Максимум активности достигался при содержании меди 0,5 масс %. Однако нанесение меди позволило увеличить не только начальную фотокаталитическую активность на 22%, но и стабильность фотокатализатора в ходе длительного испытания (**Рис. 5**).

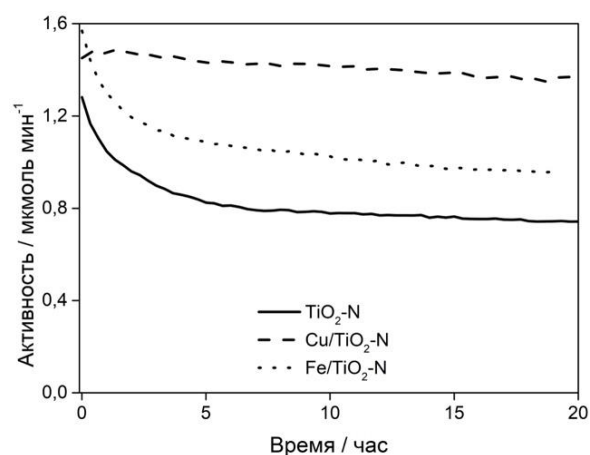


Рис. 5 – Влияние Fe и Cu на стабильность $\text{TiO}_2\text{-N}$ под действием синего света.

Согласно данным физических методов исследования, при нанесении Cu на поверхность $\text{TiO}_2\text{-N}$ образуются разные формы меди, например комплексы (Cu^{1+} , Cu^{2+}) и наноразмерные кластеры (Cu_xO , Cu_2O , CuO). Можно предположить, что одна из образующихся форм способствует локализации и переносу фотогенерированных дырок, что приводит к предотвращению деградации азотных центров и подавлению спада активности. Исходя из полученных результатов, можно построить энергетическую диаграмму

(Рис. 6), которая схематично отображает процессы для фотокатализаторов $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{Fe/TiO}_2\text{-N}$ и $\text{Cu/TiO}_2\text{-N}$.

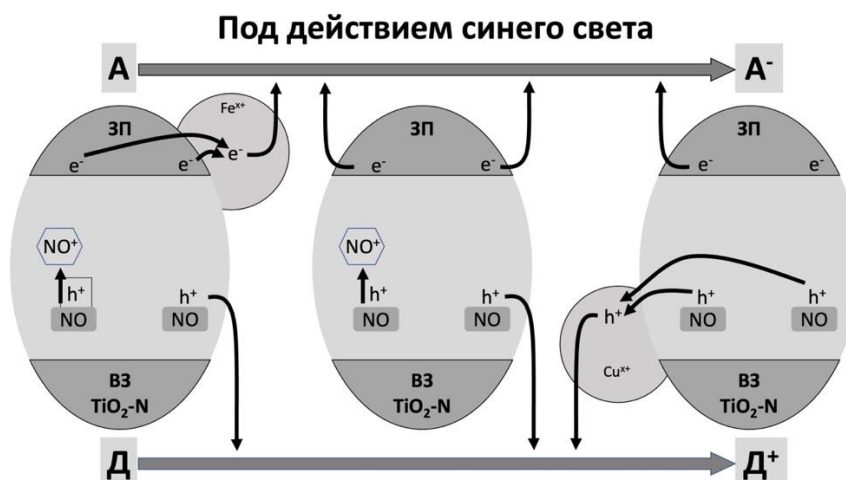


Рис. 6 – Предполагаемая энергетическая диаграмма для $\text{Fe/TiO}_2\text{-N}$ (слева), $\text{TiO}_2\text{-N}$ (центр) и $\text{Cu/TiO}_2\text{-N}$ (справа).

Глава 5 посвящена изучению композитных фотокатализаторов $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$ и $\text{Fe/Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$. Она состоит из 3 разделов.

Первый раздел посвящен исследованию физико-химических характеристик и функциональных свойств композитных фотокатализаторов $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$. Было показано, что при расчетном содержании Bi_2WO_6 до 15 масс. % включительно на поверхности $\text{TiO}_2\text{-N}$ образуются только нанокластеры с соотношением $\text{Bi}:\text{W} = 0,5\text{--}1$, которые занимают до 1,6 % поверхности частиц. При увеличении содержания до 18 масс. % некоторые кластеры перерастают в частицы с соотношением $\text{Bi}:\text{W} = 2,5\text{--}3$. Дальнейшее увеличение содержания приводит к образованию нанопластинок орторомбического Bi_2WO_6 . По данным РФЭС, состояние азота и титана в $\text{TiO}_2\text{-N}$ после синтеза не изменилось. Bi и W в композитном фотокатализаторе имели зарядовые состояния +3 и +6 соответственно, что полностью соответствует химическому состоянию в Bi_2WO_6 . Так как оптическая ширина запрещенной зоны Bi_2WO_6 составляет 2,8 эВ, расширения спектра поглощения композитного катализатора не наблюдалось. Однако нанопластины Bi_2WO_6 не экранировали поверхность $\text{TiO}_2\text{-N}$ от падающего излучения, и для

композитных катализаторов с массовым содержанием до 35% наблюдалось увеличение интенсивности поглощения видимого света.

Показано, что активность композитных катализаторов имеет куполообразную зависимость от содержания Bi_2WO_6 . Максимум начальной активности наблюдался при содержании 18–21 масс. % как под действием УФ-излучения, так и под действием видимого света. Активность катализатора 21%- $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$ под действием видимого света оказалась на 40% больше активности исходного $\text{TiO}_2\text{-N}$, а под действием УФ-излучения – на 50%. При содержании Bi_2WO_6 больше 35 масс. % наблюдалось небольшое снижение активности, что объясняется частичным экранированием $\text{TiO}_2\text{-N}$ нанопластинами Bi_2WO_6 .

Во втором разделе представлены результаты исследования активности композитных катализаторов $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$ в ходе длительных экспериментов. Было показано, что при увеличении расчетного содержания Bi_2WO_6 происходит постепенное подавление дезактивации, и для катализатора 35%- $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$ спад активности в ходе длительного эксперимента не наблюдается (Рис. 7). Анализ влияния содержания Bi_2WO_6 на состав композитного фотокатализатора и на наблюдаемый спад активности в длительном эксперименте позволил прийти к выводу, что именно орторомбический Bi_2WO_6 приводит к увеличению стабильности композитной системы.

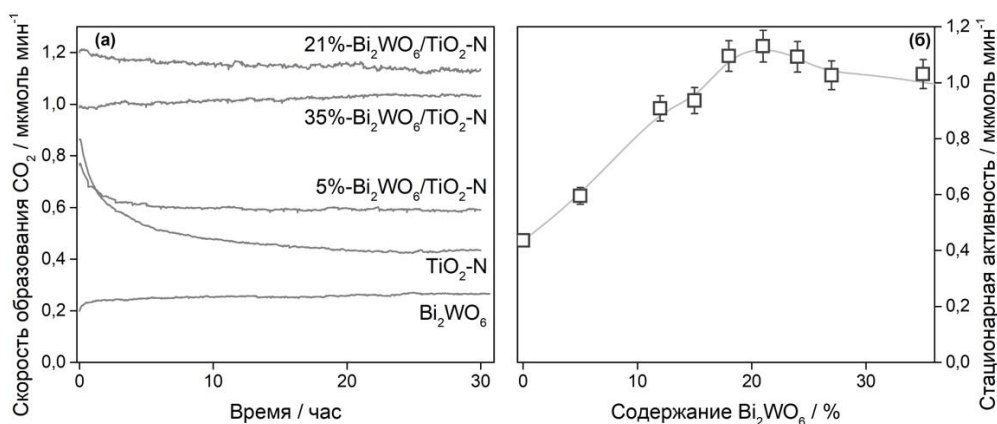


Рис. 7 – Зависимость активности от времени (а) и влияние содержания Bi_2WO_6 на стационарную активность (б) композитных катализаторов под действием видимого света.

Для определения маршрутов переноса зарядов Bi_2WO_6 и $\text{TiO}_2\text{-N}$ были исследованы с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии валентной зоны. Полученные результаты показывают, что в композитном катализаторе $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$ возможно образование гетероперехода II-типа (Рис. 8), за счет чего фотогенерированные дырки с $\text{TiO}_2\text{-N}$ переходят на валентную зону Bi_2WO_6 . Такой перенос фотогенерированных дырок приводит к полному подавлению спада активности.

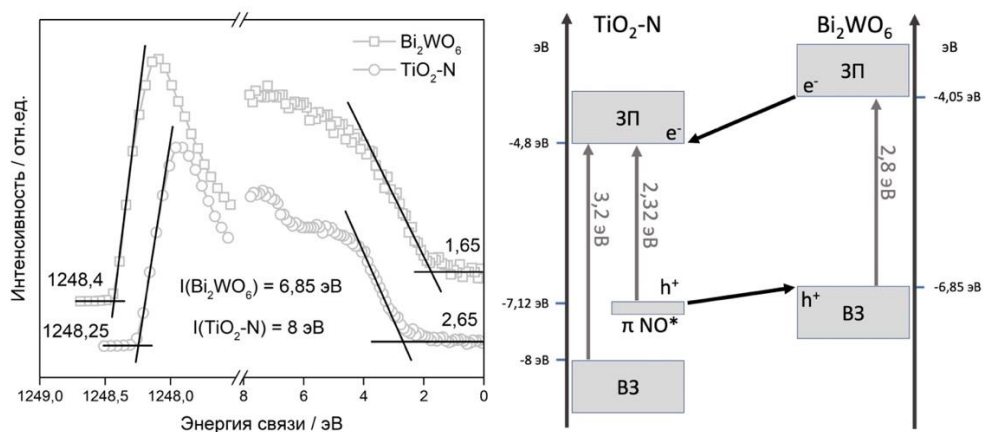


Рис. 8 – Спектр РФЭС валентной зоны (слева) и энергетическая диаграмма $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$ (справа).

Третий раздел посвящен созданию многокомпонентных композитных катализаторов $\text{Fe}/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$, в котором Bi_2WO_6 отвечает за полное подавление спада активности, а Fe отвечает за увеличение начальной активности катализатора. Модифицирование поверхности $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$ соединениями Fe увеличивает начальную активность под действием видимого света на 40% без ухудшения стабильности катализатора. Исходя из полученных результатов, можно предположить энергетическую диаграмму для композитного катализатора $\text{Fe}/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$, которая представлена на Рис. 9. Помимо ацетона, описанные катализаторы были исследованы в реакциях окисления паров этанола, диэтилсульфида и бензола под действием синего света. Было показано, что композитные катализаторы способны полностью разлагать вышеуказанные соединения и обладают повышенными кинетическими характеристиками в этих процессах. В заключении подведен краткий итог главы.

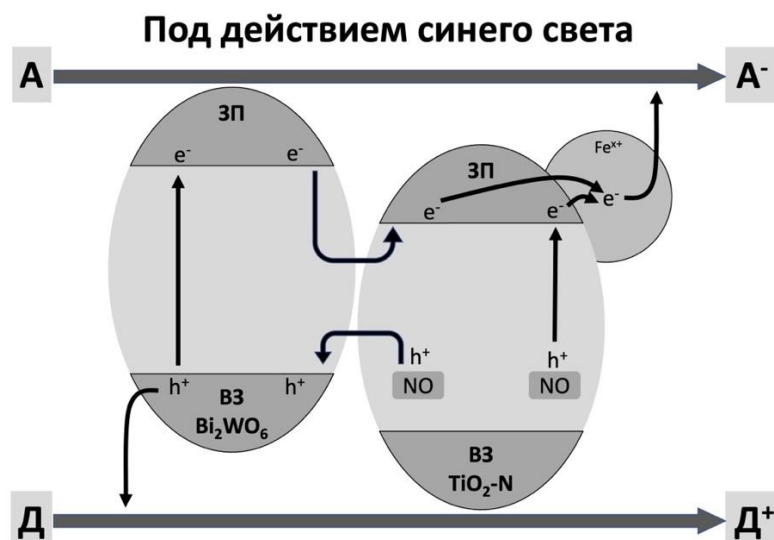


Рис. 9 – Предполагаемая энергетическая диаграмма для разработанного композитного фотокатализатора Fe/Bi₂WO₆/TiO₂-N.

ВЫВОДЫ

1. Осаждение TiO₂ из водного раствора TiOSO₄ при добавлении аммиака с последующей термической обработкой на воздухе приводит к образованию нанокристаллического анатаза (16–25 нм), содержащего примеси азота. По данным фотоэлектронной спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса азот в структуре связан с решеточным кислородом и образует парамагнитные частицы, уровни энергии которых расположены в запрещённой зоне TiO₂, что обеспечивает возможность поглощения излучения с длиной волны до 500–540 нм и наличие фотокаталитической активности в указанном диапазоне. Спектр действия азот-допированного TiO₂ коррелирует со спектром его поглощения.
2. На примере тестовой реакции окисления паров ацетона показано, что при увеличении температуры прокаливания TiO₂-N от 250 до 600 °С наблюдается монотонный рост его активности под действием УФ-излучения, что обусловлено повышением степени кристалличности и снижением количества объемных дефектов. Под действием видимого света активность имеет экстремальную зависимость с максимумом в диапазоне 350–450 °С, при этом активность коррелирует с содержанием азотного радикала в TiO₂. При высоких температурах (500–600 °С) происходит постепенное удаление азота

из структуры, и активность $\text{TiO}_2\text{-N}$ под действием видимого света снижается до нулевого значения.

3. Пропитка $\text{TiO}_2\text{-N}$ раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ приводит к стабилизации железа на поверхности фотокатализатора в зарядовом состоянии Fe^{2+} и способствует поверхностной локализации фотогенерированных электронов на этих центрах, что обеспечивает снижение скорости рекомбинации носителей зарядов и повышение активности $\text{TiO}_2\text{-N}$ под действием видимого света. При оптимальном содержании Fe (0,1 масс. %) активность увеличивается в 1,8 раз относительно уровня исходного $\text{TiO}_2\text{-N}$.

4. При длительном облучении $\text{TiO}_2\text{-N}$ наблюдается снижение интенсивности ЭПР-сигнала парамагнитных частиц азота из-за их деградации при взаимодействии с малоподвижными дырками, что приводит к снижению активности катализатора в видимой области спектра. Пропитка $\text{TiO}_2\text{-N}$ раствором $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ приводит образованию на его поверхности форм меди, которые по данным ЭПР частично подавляют разрушение парамагнитных частиц азота и улучшают стабильность катализатора при длительном освещении.

5. Гидротермальная обработка водного раствора, содержащего ионы Bi^{3+} и вольфрамат-ионы, приводит к образованию Bi_2WO_6 с шириной запрещенной зоны 2,8 эВ, который имеет слоистую структуру и представлен в виде нанопластин толщиной ~ 10 нм. При добавлении $\text{TiO}_2\text{-N}$ в реакционный состав происходит образование композитного фотокатализатора $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$, активность которого превышает активность индивидуальных компонентов. При большом содержании Bi_2WO_6 (≥ 35 масс. %) материал остается стабильным под действием излучения высокой мощности, что по данным РФЭС обеспечивается за счет образования гетероперехода II-типа, который способствует переносу фотогенерированных дырок с уровней азота в $\text{TiO}_2\text{-N}$ в валентную зону Bi_2WO_6 .

6. Пропитка $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$ раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ приводит к образованию многокомпонентного композитного катализатора, в котором

фотогенерированные электроны локализируются на поверхностных центрах железа, а фотогенерированные дырки локализируются на Bi_2WO_6 . Пространственное и энергетическое разделение фотогенерированных зарядов приводит к увеличению активности композитного фотокатализатора в реакциях окисления летучих органических веществ под действием видимого света.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. **Kovalevskiy N.S.**, Lyulyukin M.N., Selishchev D.S., Kozlov D.V. Analysis of Air Photocatalytic Purification Using a Total Hazard Index: Effect of the Composite TiO_2 /zeolite Photocatalyst // *Journal of Hazardous Materials*. – 2018. – V.358. – P.302-309.
2. **Kovalevskiy N.**, Selishchev D., Svintsitskiy D., Selishcheva S., Berezin A., Kozlov D. Synergistic Effect of Polychromatic Radiation on Visible Light Activity of N-Doped TiO_2 Photocatalyst // *Catalysis Communications*. – 2020. – V.134. – 105841:1-6.
3. **Kovalevskiy N.S.**, Selishcheva S.A., Solovyeva M.I., Selishchev D.S. In situ IR Spectroscopy Data and Effect of the Operational Parameters on the Photocatalytic Activity of N-Doped TiO_2 // *Data in Brief*. – 2019. – V.24. – 103917:1-7.
4. **Kovalevskiy N.S.**, Lyulyukin M.N., Kozlov D.V., Selishchev D.S. Cu-Grafted TiO_2 Photocatalysts: Effect of Cu on the Action Spectrum of Composite Materials // *Mendeleev Communications*. – 2021. – V.31. – N.5. – P.644-646.
5. Lyulyukin M.N., **Kovalevskiy N.S.**, Fedorova E.A., Selishchev D.S., Kozlov D.V. // Effect of Temperature on the Action Spectra of Pristine and Cu-Grafted Titania // *Mendeleev Communications*. 2022. V.32. N2. P.283-285.
6. Lyulyukin M., **Kovalevskiy N.**, Prosvirin I., Selishchev D., Kozlov D. // Thermo-Photoactivity of Pristine and Modified Titania Photocatalysts under UV and

Blue Light // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2022. V.425. 113675:1-11

7. **Kovalevskiy N.**, Cherepanova S., Gerasimov E., Lyulyukin M., Solovyeva M., Prosvirin I., Kozlov D., Selishchev D. Enhanced Photocatalytic Activity and Stability of Bi₂WO₆ – TiO₂-N Nanocomposites in the Oxidation of Volatile Pollutants // Nanomaterials. – 2022. – V.12. – N.3. – 359:1-15.

Тезисы конференций:

1. Selishchev D.S., **Kovalevskiy N.S.**, Kozlov D.V. Multifunctional Nanophotocatalysts for Air Purification and Degradation of Hazardous Pollutants // Book of abstracts of VII International seminar with elements of scientific school for young scientists (ISHM-VII). 2018. – 12-13 Jul 2018, Novosibirsk– C.13-14.

2. Kozlov D.V., **Kovalevskiy N.S.**, Lyulyukin M.N., Solovyeva M.I., Selishchev D.S., Kovtunova L.M. Novel Catalysts and Self-Cleaning Fabric Materials for Photocatalytic Oxidation of VOC's under UV and Visible Light // 2019 Sino-Russian High-Level International Symposium on Catalysis. Book of Program and Abstracts.–Harbin,2019.– C.33-34.

3. Selishchev D.S., **Kovalevskiy N.S.**, Selishcheva S., Solovyeva M.I., Kozlov D.V. Novel Multifunctional Photocatalysts for Efficient Air Purification and Degradation of Hazardous Pollutants // Book of Abstracts of 6th European conference on environmental applications of advanced oxidation processes.2019. – Portorose, 2019 – C.211-212.

4. **Kovalevskiy N.S.**, Selishchev D.S., Svintsitskiy D.A., Selishcheva S.A., Kozlov D.V. Synergetic Effect of Polychromatic Irradiation in the Reactions of Photocatalytic Oxidation on the Surface of N-Doped Titanium Dioxide // Mechanisms of Catalytic Reactions (MCR-XI). XI International Conference. Abstracts. – Sochi,2019. – C.143-144.

5. **Kovalevskiy N.**, Svintsitskiy D., Selishcheva S., Kozlov D., Selishchev D. Tandem Effect of Polychromatic Radiation: Enhanced Activity of N-Doped TiO₂ Photocatalyst under Full-Spectrum Light // EFCATS Summer School 2020. – Portorose, 2020. – C.49.

6. **Kovalevskiy N.S.**, Svintsitskiy D.A., Selishcheva S.A., Kozlov D.V., Selishchev D.S. Enhancement of Visible Light Activity of N-Doped TiO₂ Photocatalyst under Polychromatic Radiation Due to a Tandem Effect // Catalysis: From Science to Industry: Proceeding of VI international scientific school-conference for young scientists. – Tomsk, 2020. – С.66.
7. Селищев Д.С., **Ковалевский Н.С.**, Асмедьянова А.Д., Люлюкин М.Н., Козлов Д.В. Нанокompозитные полупроводниковые материалы для фотокаталитической деструкции загрязнителей и разложения воды // РОСКАТАЛИЗ. IV Российский конгресс по катализу: Сборник тезисов докладов.2021. – Казань, 2021 – С.204-205
8. **Ковалевский Н.С.**, Селищев Д.С., Козлов Д.В. Влияние меди на фотокаталитическую активность титаноксидных катализаторов под действием видимого света // РОСКАТАЛИЗ. IV Российский конгресс по катализу: Сборник тезисов докладов.2021. – Казань, 2021 – С.579-580.

Свидетельства:

1. Селищев Д.С., Ковалевский Н.С. // SyntheTiN: программа управления синтезом катализаторов // Номер: RU2020667324, опубликован 22 дек. 2020 г., Заявка 2020666439 от 10 дек. 2020 г.

КОВАЛЕВСКИЙ Никита Сергеевич

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ
ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСОСОЕДИНЕНИЙ Ti, W И Bi
ДЛЯ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 28.09.2022. Заказ № 65. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.
Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5