

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИМОЛИБДАТОВ С ФУНКЦИЕЙ АККУМУЛИРОВАНИЯ ФОТОГЕНЕРИРОВАННОГО ЗАРЯДА

В. Б. Щербакова, Л. Ю. Садовская, А. С. Логвинович

Белорусский государственный университет, г. Минск;  
valya1998@mail.ru.

науч. рук. – Т. В. Свиридова, д-р хим. наук, проф.

Показано, что модификация частиц диоксида титана и оксидных систем  $TiO_2$ - $h$ - $MoO_3$  гетерополимолибдатами разных составов и в разных комбинациях придает фотокатализаторам способность сохранять окислительную активность в течение длительного времени после прекращения ультрафиолетового облучения, путем накопления фотосгенерированного заряда. При этом гетерополимолибдаты не только приводят к накоплению фотоиндуцированного заряда, но и к конвертированию пероксида водорода, образующегося при окислении восстановленных форм гетерополимолибдатов кислородом воздуха, в высокоактивные гидроксильные радикалы.

**Ключевые слова:** диоксид титана; триоксид молибдена; фотохимия; поликонденсация оксокислот переходных металлов; гетерополимолибдаты; ультрафиолетовое излучение.

## ВВЕДЕНИЕ

Разработка *ecologically-friendly* методов очистки гидро- и атмосферы от стойких органических загрязнителей – одно из основных направлений современной химии. Процессы классического фотокатализа соответствуют всем принципам технологий синтеза. К тому же основным преимуществом фотокатализа по сравнению с альтернативными (классическими химическими) способами очистки является использование неисчерпаемого ресурса солнечного излучения. Диоксид титана модификации анатаз – наиболее часто используемый в настоящее время фотокатализатор для создания систем безреагентной очистки водных и воздушных сред. Исследования, проводимые на протяжении последних лет на химическом факультете БГУ, продемонстрировали возможность создания на основе  $TiO_2$ , модифицированного оксидами переходных элементов выражено слоистого строения ( $h$ - $MoO_3$ ,  $h$ - $WO_3$ , *xerogel*- $V_2O_5$ ) фотоаккумулирующих систем [1]. Накопление фотогенерируемого в  $TiO_2$  в ходе актиничного облучения заряда в системах такого рода происходит в матрице оксида переходного металла за счет образования в катионной подрешетке частично восстановленных центров, способных в темновых условиях к реверсивному окислению кислородом воздуха с образованием соединений пероксидного типа [2, 3]. Можно предположить, что комбинирование композита  $TiO_2$ - $h$ - $MoO_3$  с гетерополиметаллатом (содержащим ионы  $Ni^{2+}$ ) в рамках единой системы позволит расширить границы практического

применения композита, обеспечив возможность его функционирования в рамках механизма фентоновского типа, результатом реализации которого будет генерация на гетерооксидной поверхности свободных ОН-радикалов (высокоактивных окислительных агентов).

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности создания на основе диоксида титана и гетероструктур  $\text{TiO}_2$ -*h*- $\text{MoO}_3$ , модифицированных гетерополимолибдатом никеля, композитных систем с выраженной способностью к аккумулялированию фотогенерированного заряда.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основы гибридной системы использовались золи  $\text{TiO}_2$ , полученные гидролизом  $\text{TiCl}_4$  в водно-аммиачной среде, представляющие собой, по данным рентгенографического исследования (дифрактометр PANalytical), анатаз с размером областей когерентного рассеяния 3–4 нм, в виде частиц со средним размером 30 нм (электронный микроскоп LEO 906E). Золи дисперсного триоксида молибдена (размер частиц 3-10 мкм) получали из водных растворов полимолибденовой кислоты в процессе сольвотермического синтеза [1]. Синтез молибдоникколата аммония выполняли по методике [4]. Исследование морфологии поверхности фотокаталитических слоев проводили с помощью атомно-силовой микроскопии (микроскоп NT-206). Фотокаталитическую и наведенную окислительную активность индивидуального диоксида титана и гетерооксидных систем на его основе определяли в условиях облучения ртутной лампой ( $\lambda_{\text{макс}} = 365$  нм), измеряя величину диффузного отражения (денситометр ДО-1) в области поглощения красителя Родамина 6G, нанесенного непосредственно на поверхность фотокатализатора; полученные значения оптической плотности пересчитывали по формуле Кубелки-Мунка в величины, пропорциональные поверхностной концентрации красителя и нормировались на величину исходной концентрации ( $\Gamma/\Gamma_0$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что хемосорбция гетерополимолибдатов на поверхности частиц нанодисперсного диоксида титана существенно сказывается на его гидрофильности: гидрофильность пленококазывается в 2 раза ниже гидрофильности, характерной для пленок индивидуального  $\text{TiO}_2$ . Следует отметить, что если в процессе облучения гидрофильность последних растет (вплоть до значений краевого угла смачивания 2, характерных для супергидрофильных поверхностей), то гидрофильность поверхности пленок на основе модифицированного  $\text{TiO}_2$  даже несколько уменьшается

(рисунок 1), что делает покрытия такого рода перспективными с точки зрения адсорбции микроорганизмов.

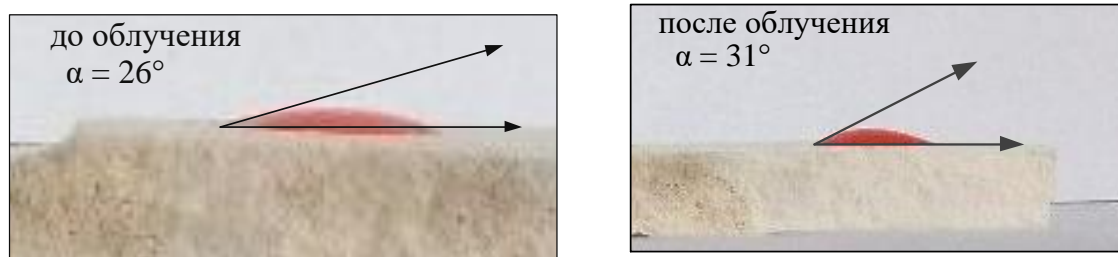


Рис. 1. Изображение капли красителя на поверхности фотокатализатора «TiO<sub>2</sub>–гетерополимолибдат никеля» до и после облучения

Результаты исследования микрорельефа композитных пленок «TiO<sub>2</sub>–гетерополимолибдат» свидетельствуют о наличии у фотокатализаторов высокоразвитой поверхности (средняя высота отклонения профиля для которой составляет 425 нм – рисунок 2), а относительно высокие значения краевого угла позволяют предположить наличие гидрофобного вклада со стороны адсорбированных полиоксометаллатов.

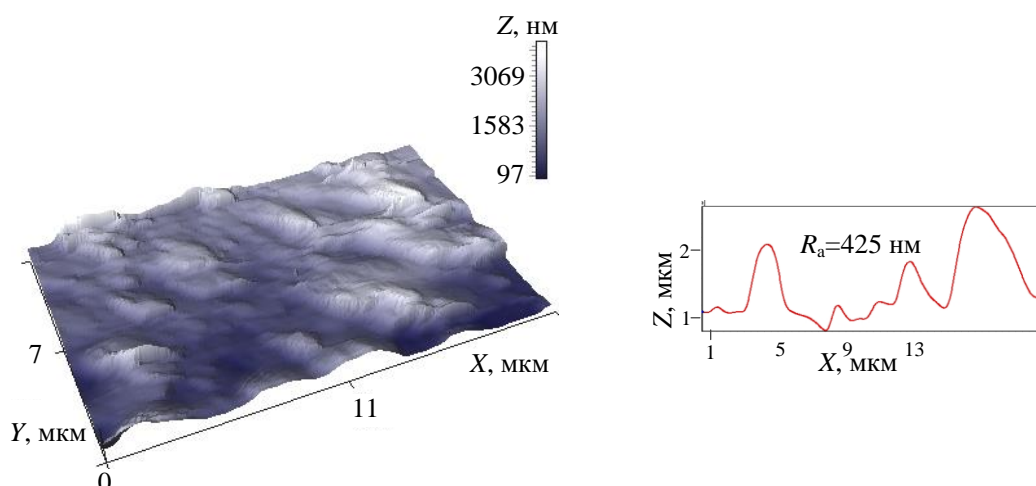


Рис. 2. Микрорельеф поверхности фотокаталитических слоев, полученных из суспензионных растворов «TiO<sub>2</sub>–гетерополимолибдат никеля»

Эффективное межфазное разделение заряда удастся обеспечить только при использовании в рамках единой системы как гетерооксидного композита TiO<sub>2</sub>–MoO<sub>3</sub>, так и химически иммобилизованного гетерополимолибдата. Действительно, как показало выполненное исследование (рисунок 3), комбинирование в рамках единой системы как гетерооксидного композита TiO<sub>2</sub>–MoO<sub>3</sub>, так и гетерополимолибдата никеля способствует эффективному накоплению фотогенерированного заряда (фотогенерируемый в диоксид-титановой матрице заряд в процессе акти-

ничного излучения в такого рода системах не расходуется на прямое фотохимическое окисление красителя, а эффективно накапливается).

С другой стороны, если в условиях актиничного облучения система «TiO<sub>2</sub>–MoO<sub>3</sub>–гетерополимолибдат» характеризуется высокой собственной фотоактивностью по отношению к адсорбированному зондовому красителю, то система TiO<sub>2</sub>–NiMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub><sup>4-</sup>/MoO<sub>3</sub>–NiMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub><sup>4-</sup> практически не проявляет фотокаталитической активности (рисунок 3 а), и в то же время демонстрирует высокую окислительную активность в темновых условиях (рисунок 3 б), что свидетельствует о высокой эффективности разделения заряда и перспективности использования фотокатализаторов такого рода для создания фотоаккумулирующих самоочищающихся и самодезинфицирующих систем.

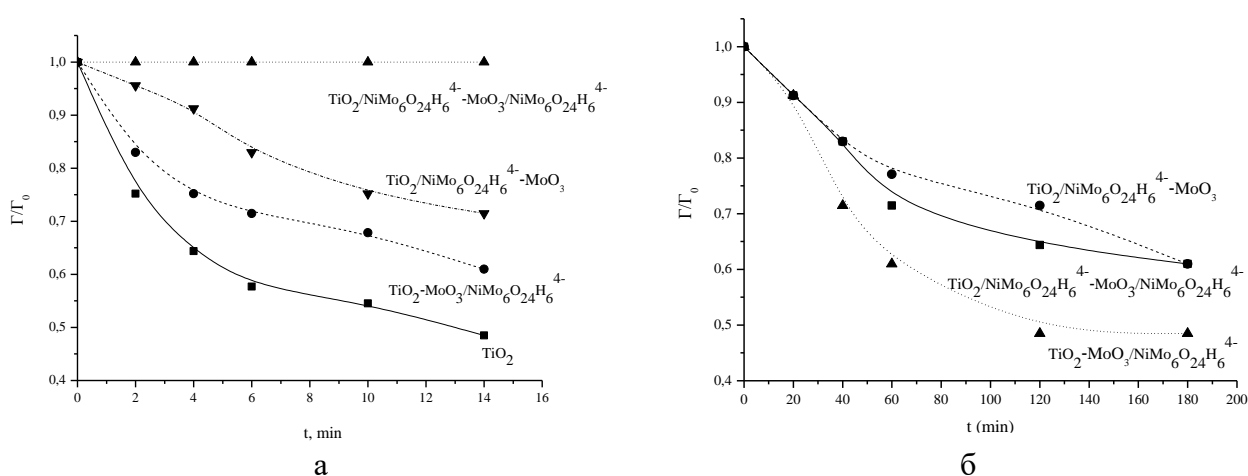


Рис. 3. Окислительная активность пленок на основе нанодисперсного TiO<sub>2</sub> и гетерооксидных композитов TiO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>, модифицированных гетерополимолибдатами в условиях актиничного облучения (а) и в темновых условиях (б)

Система TiO<sub>2</sub>–NiMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub><sup>4-</sup>/MoO<sub>3</sub>–NiMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub><sup>4-</sup>, в которой как диоксид-титановая фаза, так и фаза триоксида молибдена модифицированы гетерополимолибдатом оказывается в своем роде «чистым» аккумулятором фотогенерированного заряда без его расходования на прямой фотохимический процесс. Последнее оказывается возможным при условии блокирования свободных OH-групп на поверхности оксид-титановой фазы свободным гетерополимолибдатом при условии отсутствия блокирования гетерооксидных контактов TiO<sub>2</sub>–MoO<sub>3</sub>.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют возможность создания перспективных фотокатализаторов с пролонгированной активностью за счет комбинации нанодисперсного диоксида титана и триоксида молибдена с полимолибдатами, содержащими ионы металлов, способные к участию в реверсивных процессах «окисление-восстановление».

### Библиографические ссылки

1. *Sviridova T.V., Stepanova L.I., Sviridov D.V.* Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis In: *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications* / Ed. by M. Ortiz et al. Nova Sci. Publishers. NY, 2012. P. 147–179.
2. *Shchukin D.G., Sviridov D.V.* Photocatalytic processes in spatially confined micro- and nanoreactors // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2006. V.7. P. 23–26.
3. *Sviridova T.V., Sadovskaya L.Yu., Shchukina E.M., Logvinovich A.S., Shchukin D.G., Sviridov D.V.* Nanoengineered thin-film  $\text{TiO}_2/h\text{-MoO}_3$  photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge // *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 2016 V.327. P.44-50.
4. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. / Под редакцией Г. Брауэр. – М.: Мир, 1985-1986. – 6 т.