

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРООКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНОГО TiO<sub>2</sub> В УСЛОВИЯХ ЕСТЕСТВЕННОГО ОСВЕЩЕНИЯ ПЕРЕМЕННОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

Т.В. Свиридова, В.Б. Оджаев, Д.В. Свиридов  
Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, sviridov@bsu.by, odzaev@bsu.by

Показано, что гетерооксидные композиты TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>/NiMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub><sup>4+</sup>, обеспечивающие возможность накопления фотоиндуцированного заряда в виде молибден-водородных бронз и восстановленных форм полиоксометаллатов, демонстрируют интегрирующую способность в условиях естественного облучения переменной интенсивности, что обеспечивает повышение эффективности использования неравновесных носителей заряда в фотоиндуцированных поверхностных окислительных процессах. В частности, результатом перехода к композитам TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> является увеличение скорости окисления зондового красителя Родамин 6G до 9 раз в цикле «день-ночь» при экспонировании в течение 10 суток.

**Ключевые слова:** фотокаталитические покрытия; наногетероструктуры «оксид-оксид»; запасание заряда; солнечное облучение.

## OXIDATION ACTIVITY OF TITANIA-BASED HETEROOXIDE FILM COMPOSITES UNDER NATURAL LIGHT ILLUMINATION OF VARIABLE INTENSITY

T. Sviridova, V. Odzhaev, D. Sviridov  
<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,  
sviridov@bsu.by, odzaev@bsu.by

Thin-film photocatalysts prepared from nanoheterostructures TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>/NiMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub><sup>4+</sup> derived via sol-gel technique or immobilization of /NiMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub><sup>4+</sup> at the surface of TiO<sub>2</sub> cores demonstrates pronounced ability to accumulate photoinduced charges upon actinic illumination. The charge storage ability is due to formation of hydrogen-molybdenum bronzes and polyoxometallate reduced forms, which are able to produce peroxy compounds due to interaction with air oxygen during storage. These peroxy compounds contribute to the oxidation activity of photocatalysts both under illumination and under dark conditions, whereas their generation being equivalent to the radical enhancement of lifetime of nonequilibrium charge carriers. As the result, the composite photocatalysts TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>/NiMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub><sup>4+</sup> exhibit integrating properties and enhanced effectiveness of consumption of photocharges in the interfacial reactions which are responsible photocatalyst oxidation properties. Thus, under conditions of long-term (10 days) solar light exposure (in the day-night cycles) the rate of degradation of Rhodamine 6G (used as the probing dye) exhibits a nine-fold increase when coming from bare TiO<sub>2</sub> to TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> photocatalyst. This opens fresh avenues of development of novel highly efficient self-cleaning and self-sterilizing photocatalytically-active materials which are specially adapted to the operation under conditions of variable light intensity typical for solar light illumination.

**Keywords:** photocatalytically-active coatings; oxide nanoheterostructures; photocharge accumulation; solar light.

### Введение

Наблюдающийся в последние десятилетия повышенный интерес к полупроводниковому фотокатализу обусловлен перспективами его применения для создания экологически чистых технологий безреагентной очистки воздушных и водных сред [1]. Наиболее перспективным

и широко используемым на практике фотокатализатором является диоксид титана анатазной модификации, проявляющий фотокаталитическую активность в условиях ультрафиолетового облучения. При этом облучение сопровождается генерацией электрон-дырочных пар, которые, в свою очередь, способны участвовать

в последовательности окислительно-восстановительных процессов, протекающих через стадии формирования активных форм кислорода и обеспечивающих деструкцию органических молекул, а также инактивации патогенных вирусов и бактерий. Комбинирование дисперсного диоксида титана с дисперсными оксидами переходных элементов выражено слоистого строения ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) позволяет осуществить эффективное разделение фотоиндуцированных зарядов с переносом фотоэлектронов из диоксид-титановой фотогенерирующей фазы во второй аккумулирующий оксид и накопление в последнем в виде частично восстановленных центров в катионной подрешетке оксида и водородных бронз [2].

На поверхности аккумулирующих оксидов в результате взаимодействия центров накопления заряда с молекулярным кислородом происходит генерация пероксида водорода, что придает гетерооксидным композитам высокий уровень наведенной окислительной активности. С другой стороны, комбинирование в рамках единой системы дисперсного диоксида титана и химически иммобилизованного к поверхности анатазных кристаллитов гетерополимолибдата  $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4+}$  (ГПМ) обеспечивает конверсию пероксида водорода в свободные  $\text{OH}$ -радикалы, что, в свою очередь, является дополнительным фактором, способным управлять окислительной (в том числе и патофизиологической) активностью  $\text{TiO}_2$  [3, 4]. С другой стороны, возможность фотокаталитических систем проявлять «отложенную» фотоокислительную активность в условиях нестационарного облучения открывает возможность повышения общей эффективности фотокаталитического процесса. Целью настоящего исследования являлось изучение фотокаталитической и наведенной окислительной активности гетерооксидных композитов на основе диоксида титана, слоистого редокс-

активного оксида (гексагонального  $\text{MoO}_3$ ) и гетерополимолибдата никеля в условиях длительного естественного облучения переменной интенсивности.

Использованные в работе пленочные фотокатализаторы были получены на основе дисперсных  $\text{TiO}_2$  и  $h\text{-MoO}_3$ , синтезированных путем гидролиза хлорида титана и сольвотермического выращивания кристаллитов  $\text{MoO}_3$  из оксокислот [2]. Окислительная активность оценивалась по величине деструкции зондового красителя Родамин 6G, найденной из данных об оптическом отражении, пересчитанных в относительную поверхностную концентрацию по формуле Кубелки-Мунка.

В рамках настоящего исследования была использована схема фотокаталитического эксперимента, имитирующая условия естественного облучения на географической широте Республики Беларусь в осенне-зимний период (что обеспечивалось непрерывным чередованием временных промежутков «облучение/темновой режим» с исключением промежутков частичного облучения).

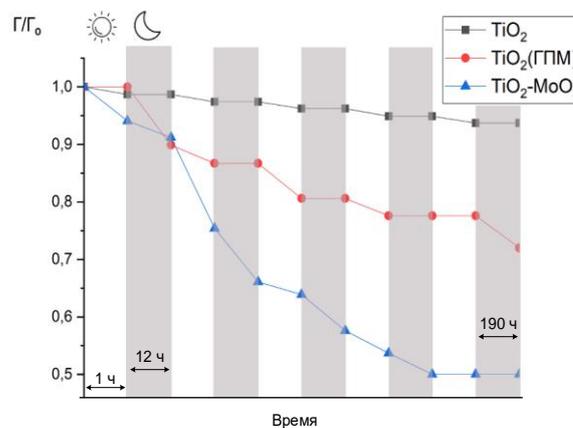


Рис. 1. Кинетика деградации зондового красителя Родамин 6G в условиях естественного (солнечного) облучения. Временная шкала нелинейная, общее продолжительность эксперимента 243 ч

### Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, результатом химической иммобилизации ГПМ к поверхности частиц дисперсного диоксида титана (иммобилизация выполнялась за счет связывания адсорбированного ГПМ в виде цинковой соли) является резкое

повышение фотоокислительной активности, которая в 5 раз превышает активность пленок индивидуального диоксида титана. При этом указанное повышение связано, в первую очередь, с ростом фотокаталитической активности в условиях прямого облучения, в то время как наведенная окислительная активность в случае композитов такого рода оказывается крайне незначительной. С другой стороны, наведенная окислительная активность композита  $\text{TiO}_2$ (ГПМ) в темновых условиях оказывается выражено пролонгированной во времени и в полной мере проявляется лишь в течение продолжительного временного промежутка (более чем 190 ч) как существенное падение поверхностной концентрации хемосорбированного красителя. Последнее обстоятельство может быть связано с блокированием значительной части терминальных ОН-групп на поверхности диоксид-титановых частиц хемосорбированным гетерополимолибдатом.

Комбинирование в рамках единой фотокаталитической системы фотоактивной составляющей (диоксид титана) и редокс-активного оксида выражено слоистого строения (гексагональный триоксид молибдена) также приводит к росту общей способности к фотоокислению (самоочищению), что, однако, в сопоставимом масштабе связано с повышением как собственно фотокаталитической, так и наведенной окислительной активности. В отличие от системы «диоксид титана – гетерополимолибдат» в данном случае наблюдается относительно быстрое (в течение 12 часов) расходование фотогенерированного заряда, что согласуется с высказанным выше предположением о роли терминальных ОН-групп на поверхности оксидных фаз. В данном случае ОН-группы остаются свободными, что способствует быстрому расходованию фотогенерированного заряда в процессах прямого фотоокисления.

## Заключение

Выполненное исследование свидетельствует о том, что комбинирование в рамках гетерооксидного композиционного фотокатализатора фотогенерирующей (диоксид титана) и редокс-активной (гексагональный триоксид молибдена, гетерополимолибдат) составляющих существенно повышает фотокаталитическую активность гетерооксидного покрытия в условиях естественного (солнечного) облучения за счет резкого увеличения времени жизни фотогенерированных форм активного кислорода; при этом за счет наличия фотоаккумуляторной функции обеспечивается интегрирование светового воздействия в процессе изменения его интенсивности. Это открывает новые возможности по созданию самоочищающихся и самодезинфицирующихся покрытий, функционирующих в условиях естественного облучения переменной интенсивности.

Работа выполнена в рамках задания 3.11.4 Государственной программы научных исследований «Фотоника и электроника для инноваций», номер госрегистрации 20212675.

## Библиографические ссылки

1. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A.  $\text{TiO}_2$  photocatalysis and related surface phenomena. *Surface science reports* 2008; 63(12): 515-582.
2. Sviridova T.V., Sadovskaya L.Y., Shchukina E.M., Logvinovich A.S., Shchukin D.G., Sviridov D.V. Nanoengineered thin-film  $\text{TiO}_2/\text{h-MoO}_3$  photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2016; 327: 44-50.
3. Sviridova T.V., Sadovskaya L.Y., Konstantinova E.A., Belyasova N.A., Kokorin A.I., Sviridov D.V. Photoaccumulating  $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ , and  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  Heterostructures for Self-Sterilizing Systems with the Prolonged Bactericidal Activity. *Catalysis Letters* 2019; 149: 1147-1153.
4. Kokorin A.I., Sviridova T.V., Kolbanev I.V., Sadovskaya L.Y., Degtyarev E.N., Vorobieva G.A., Sviridov D.V. Structure and photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  and  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  nanocomposites obtained by mechanochemical activation. *Russian Journal of Physical Chemistry B* 2018; 12: 330.