

**ЮИОС**

Исследовательская работа

**«СОНОФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ  
НАНОКОМПОЗИТОМ МАГНЕТИТА С ИВАНЮКИТОМ И ДИОКСИДОМ  
ТИТАНА»**

**Выполнили:**

учащиеся 10 «Б» класса  
ГБОУ Школа №2065 г. Москвы  
Исмоилова В.И., Славнова Д.А.

**Руководители:**

Оболенская Л.Н.<sup>1</sup>, к.х.н.; Калашникова Г.О.<sup>2</sup>, к.х.н.

<sup>1</sup>ГБОУ Школа № 2065

<sup>2</sup>Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН

Москва, 2023

Оглавление	
<b>Команда, работавшая над исследованием.....</b>	<b>3</b>
<b>Глоссарий .....</b>	<b>3</b>
<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<i>Актуальность .....</i>	<i>4</i>
<i>Научная новизна .....</i>	<i>5</i>
<i>Практическая значимость .....</i>	<i>5</i>

<b>Литературный обзор</b> .....	5
<b>Обоснование выбора методов исследования</b> .....	6
<b>Материалы и методы</b> .....	7
<i>Химизм процессов</i> .....	7
<i>Характеризация</i> .....	8
<i>Электронная спектроскопия поглощения</i> .....	8
<i>Сканирующая зондовая микроскопия</i> .....	8
<b>Получение образцов</b> .....	9
<b>Результаты и их обсуждение</b> .....	13
<i>Данные электронной спектроскопии поглощения</i> .....	13
<i>Сканирующая зондовая микроскопия</i> .....	14
<i>Оценка сорбционной способности нанокмполитов по отношению к MeV (в темноте)</i> .....	15
<i>Попытка изучения фотокаталитической активности чистого иванюкита в воде</i> .....	16
<i>Изучение сонофотокаталитической активности в процессе разложения MeV (УФ свет)</i> .....	17
<i>Изучение сонофотокаталитической активности по отношению к MeV (видимый свет)</i> .....	Ошибка! Закладка не определена.
<i>Изучение сонофотокаталитической активности в процессе снижения ХПК речной воды</i> .....	20
<b>Выводы</b> .....	21
<b>Примерная себестоимость</b> .....	Ошибка! Закладка не определена.
<b>Заключение</b> .....	Ошибка! Закладка не определена.
<b>Перспективы</b> .....	22
<b>Список литературы</b> .....	22

### Команда, работавшая над исследованием

ФИО	ОУ, класс / должность	Функция	Задачи
Исмоилова В.И.	ГБОУ Школа №2065; ученица 10 «Б» класса	Соавтор и соисполнитель	Анализ литературы, планирование, синтез иванюкита и его композитов, характеристика, установление корреляций
Славнова Д.А.	ГБОУ Школа №2065; ученица 10 «Б» класса	Соавтор и соисполнитель	Анализ литературы, планирование, синтез диоксида титана и его композитов, характеристика, установление корреляций
Оболенская Л.Н.	ГБОУ Школа №2065; учитель химии	Научный руководитель	научное сопровождение, обеспечение ресурсами.
Калашникова Г.О.	зав. лаб. природоподобных материалов центра наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН	Соруководитель	Консультирование по особенностям синтеза нанокристаллического иванюкита, снабжение образцами наноиванюкита, полученного в КНЦ РАН, рентгенографическое исследование полученных образцов
Советников Т.О.	магистрант физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова	Консультант	Обучение теоретическим основам и практическим приёмам сканирующей зондовой микроскопии

### Глоссарий

ЭСП – электронный спектр поглощения

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

СФК – сонофотокатализ

ХПК – химическое потребление кислорода

УЗ – ультразвук

УФ – ультрафиолетовый /свет/

MeB – метиленовый синий

## Введение

### **Актуальность**

Мы попытались применить наиболее передовые методики очистки водных сред – с использованием «активных форм кислорода» (АФК) для очистки катастрофически загрязнённой речки Ликова вблизи нас. Недавно построили новый квартал, и очистные сооружения перестали справляться со своими функциями. И р. Ликова стала загрязнена отходами жизнедеятельности. Для перевода кислорода воздуха в АФК чаще всего используют нано- $TiO_2$ ; однако важно, чтобы очищающие агенты не оставались в воде, поэтому мы, узнав, что лигнин после сорбции нефтепродуктов собирают металлическими швабрами, решили получать нанопорошки на основе магнетита, легко собираемые магнитом. В качестве «оболочки» мы наносили синтезируемый *in situ* наноиванюкит ( $SiO_2-TiO_2$ ) в рамках гос. задания № 122022400362-6. Это – синтетический аналог минерала иванюкита, не так давно полученный сотрудниками ФИЦ КНЦ РАН; он уже успел оказаться хорошим сорбентом для очистки водных сред, что и позволило предполагать перспективность его применения в качестве фотокатализатора (также для очистки водных сред – например, воды в р. Ликова).

Работа начата в сентябре 2022 г. Места выполнения: в химической и физической лабораториях школы №2065; РФА выполнен в центре наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН.

**Гипотеза:** нанокompозиты со структурой core-shell [1] с ядром из магнетита и оболочкой из иванюкита или его бессиликатного аналога – диоксида титана могут оказаться хорошими сорбентами и/или фотокатализаторами и/или сонофотокатализаторами для очистки загрязнённой воды, например р. Ликова, терпящей «экологическое бедствие», а их иммобилизация на наномагнетите поможет легко и без остатка удалять их из водоёма далее.

**Цель** работы: изучить эффективность для очистки воды впервые полученных нанокompозитов со структурой core-shell с ядром из магнетита и оболочкой из иванюкита или его бессиликатного аналога – диоксида титана.

**Объект:** нанокompозиты со структурой core-shell – иванюкит или  $TiO_2$  на «ядрах» магнетита.

**Предмет:** процесс сонофотокаталитической очистки воды нанокompозитами с ядром из магнетита и оболочкой из иванюкита или  $TiO_2$  и корреляция его скорости с условиями синтеза наночастиц и их характеристиками (видом ЭСП и рельефом плёнок по данным СЗМ).

В соответствии с целью и объектом поставлены следующие **задачи**.

1. Получить гидротермальным методом нано-иванюкит и диоксид титана.
2. Синтезировать методом «гомогенного осаждения» нано-магнетит.

3. Нанести гидротермальным методом на «ядра» из наномагнетита «оболочку» из нано-иванюкита или диоксида титана (синтезом *in situ* на поверхности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , повторяемым последовательно до трёх раз).
4. Записать и сопоставить электронные спектры поглощения (ЭСП) полученных образцов.
5. Изучить все полученные образцы с помощью сканирующей зондовой микроскопии.
6. Изучить сорбционные свойства образцов по отношению к  $\text{MeV}$  и примесям в пробах воды.
7. Изучить фотокаталитические свойства образцов в модельной реакции разложения  $\text{MeV}$ .
8. Изучить сонофотокаталитическую активность образцов (по  $c(\text{MeV})$  и ХПК в пробах воды).

### **Научная новизна**

Впервые получены и охарактеризованы наноструктуры типа core-shell с иванюкитом, нанесённым, как «оболочка» (1–3 слоя), на «ядро» из магнетита; установлено, что они проявляют низкую сорбционную способность и фотокаталитическую активность, но высокую – сонофотокаталитическую (при УФ и видимом свете), растущую симбатно числу слоёв.

### **Практическая значимость**

Найдены условия, в которых полученные образцы сонофотокатализируют разложение как «модельного субстрата» (метиленового синего), так и токсикантов в пробах воды из реки.

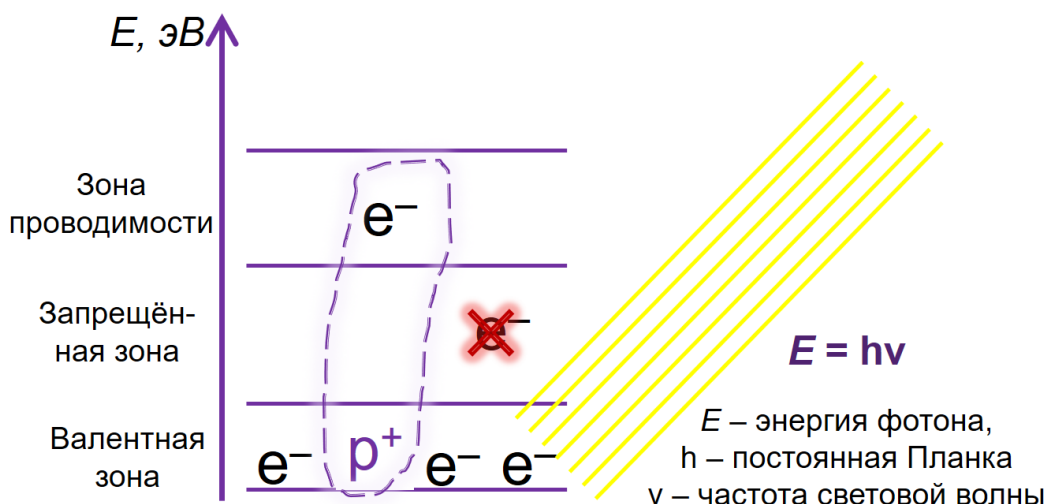
Потенциальные потребители: экологические организации, занимающиеся очисткой водоёмов.

### **Литературный обзор**

Содержащийся в атмосфере  $\text{O}_2$  превращается в АФК под действием, например, наноразмерных титаноксидных фотокатализаторов, который давно используется для очистки воды и воздуха [2]. Когда на наночастицу  $\text{TiO}_2$  попадает луч УФ света, его энергия передаётся электронам, и они, «заряженные» этой энергией, «подпрыгивают» на более высокий энергетический уровень (в зонной структуре полупроводника; *рис. 1*), называемый «зона проводимости». В месте, откуда электрон «убежал», образуется положительный заряд, «дырка». И эти пары «электрон-дырка» свободно перемещаются по наночастице. Поскольку наночастица – маленькая, очень часто такие пары «электрон-дырка» оказываются на поверхности наночастицы и контактируют с водой и кислородом воздуха. Именно при этом и образуются активные радикалы  $\cdot\text{OH}$  и  $\cdot\text{OON}$ , которые и разрушают молекулы органических загрязнителей. Однако, увы, часть пар «электрон-дырка» взаимоуничтожают друг друга (рекомбинируют), что снижает КПД катализатора. Если добавляется диэлектрик  $\text{SiO}_2$ , то «зазор» между «валентной зоной» и «зоной проводимости» увеличивается, и пары «электрон-дырка» рекомбинируют меньше, т.е. эффективность катализатора увеличивается (в [3] этот эффект рассматривается применительно к тому же субстрату  $\text{MeV}$ , что и в нашей работе).

## $E(\text{фотона}) > \Delta E \Rightarrow$ активация фотокатализатора

Рис. 1.  
Механизм  
образования  
свободно  
движущихся  
пар  
электрон-  
дырка



Также в некоторых работах [4] описана сонофотокаталитическая очистка воды. Она включает в себя обработку ультразвуком (УЗ), который, прежде всего благодаря кавитации, помогает на всех стадиях (фото)катализа с  $\text{TiO}_2$  (как в части генерации АФК, так и на всех стадиях механизма Ленгмюра-Хиншельвуда, по которому идёт гетерогенный катализ). А мы впервые попробовали использовать в фотокаталитической очистке воды синтетический нано-иванюкит (двойной оксид  $\text{Si(IV)}$  и  $\text{Ti(IV)}$ ), полученный не так давно в КНЦ РАН [5, 6]). А применение для фотокаталитической очистки воды нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  описано в [7] (на приведённой там рентгенограмме присутствуют отражения нанокристаллических анатаза и магнетита; достигнута приемлемая фотокаталитическая активность в процессе деструкции метилового оранжевого) и в [8].

### Обоснование выбора методов исследования

Сканирующая зондовая микроскопия – «прямой» метод визуализации наночастиц и прецизионного изучения топографии наноплёнок; к её преимуществам (по сравнению с электронной микроскопией) можно отнести прежде всего отсутствие сложной, зачастую деформирующей образец, пробоподготовки и возможность использования не только в вакууме, но и на воздухе, и в жидкой среде [9]. Последнее для нас неактуально, зато крайне актуально то, что зондовый микроскоп есть в нашей школе, что позволило нам научиться работать на нём самим, т.е. самим получать сканы, а не только интерпретировать. Пример изучения с помощью СЗМ нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  есть в работе [10], а отдельно нано- $\text{TiO}_2$  – в работе [11].

Целесообразность применения электронной спектроскопии поглощения обусловлена тем, что «работоспособность» полупроводниковых фотокатализаторов обусловлена именно их способностью поглощать свет с длиной волны до 390 нм, используя его энергию для генерации пар «электрон-дырка» (и далее, соответственно, АФК). Поэтому вид спектра показывает и

прошло ли в принципе нанесение оксо-форм Ti(IV) в ходе синтеза композитного (соно)фотокатализатора, и какова ширина запрещённой зоны TiO<sub>2</sub> в его составе (что тоже важно для предварительной оценки его эффективности и коррелирует с размером кристаллитов [12]).

### Материалы и методы

Перечислим ресурсы, привлекаемые для реализации исследования.

**Оборудование:** весы CAS XE-300, ультразвуковая (УЗ) ванна GT-F1 209×149×121, атомно-силовой микроскопы Phywe (в школе) и Фемтоскан (на физфаке МГУ), муфельная печь СНОЛ, СФ Экрос ПЭ5400, автоклав стальной на 100 мл JA HELY, УФ облучатель-рециркулятор РЭМО (RUV 2001), датчики Vernier и LEGO MINDSTORMS®. **Реактивы и прочие материалы:** сульфат титанила-аммония (СТА; из КНЦ РАН), 25%-ный раствор аммиака, гидроксид натрия, гидраты метасиликата натрия, сульфата железа(II) и хлорида железа(III), метиленовый синий (MeB) (из школьной лаборатории). **Методы синтеза** – гидротермальный (ГТ) и «гомогенного осаждения»; **методы характеристики** – сканирующая зондовая микроскопия, электронная спектроскопия поглощения, кинетический эксперимент. Надёжным способом привлечения ресурсов для развития исследования можно считать его выполнение совместно с ФИЦ КНЦ РАН в рамках специально заключённого между ним и нашей школой договора о сотрудничестве. Т.к. главным является синтез новых образцов – и для повышения достоверности результатов путём новых повторений экспериментов, и для поиска корреляций «синтез–структура–свойства», и, в дальнейшем, для наработки массы продукта, достаточной для очистки водоёма. Дело в том, что реагент, непосредственно превращающийся в нано-TiO<sub>2</sub>, – сульфат титанила-аммония (СТА) – сотрудники КНЦ получают самостоятельно из залегающего в Хибинах ильменита.

### Химизм процессов

Схема реакции, лежащей в основе синтеза иванюкита и TiO<sub>2</sub>, приведена на рис. 2. Условия синтеза были выбраны исходя из результатов работы сотрудников КНЦ и науч.рук.

Рис. 2. Химизм процесса (упрощённо): образование иванюкита (а) и диоксида титана (б)

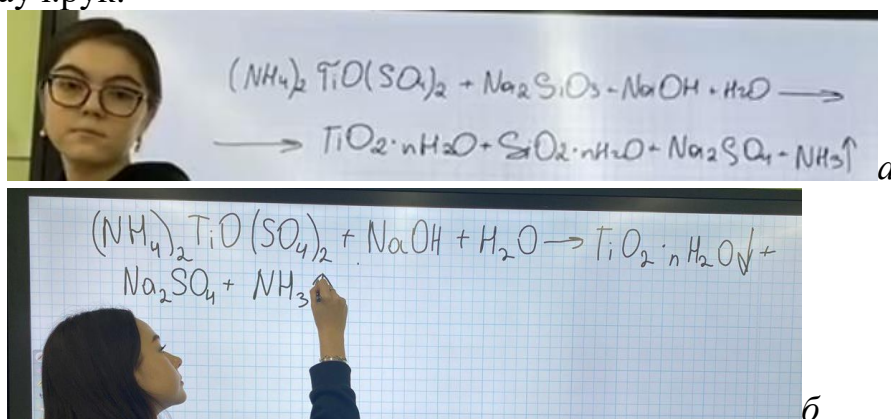


Схема реакции, лежащей в основе синтеза магнетита, приведена на рис. 3. Условия синтеза были взяты из методики в практикуме по нанотехнологиям МГУ [13].

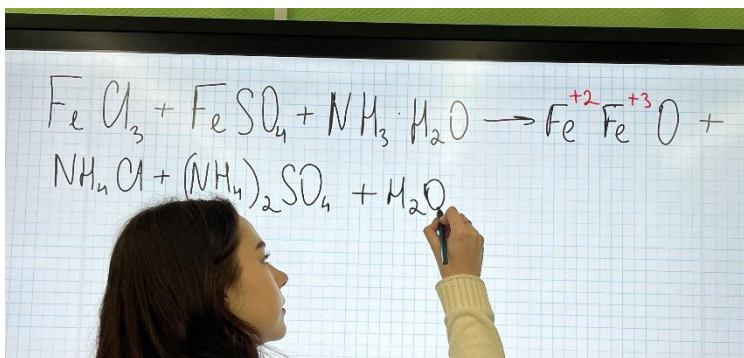


Рис. 3. Химизм процесса (упрощённо)

#### Характеризация

#### Электронная спектроскопия поглощения

Электронные спектры поглощения (ЭСП) записаны на спектрометре «Экрес» в нашей школе (рис. 4). Изначально был записан фоновый спектр (воды), который затем вычитался.

Рис. 4. Установка кюветы с коллоидным раствором образца в спектрофотометр



#### Сканирующая зондовая микроскопия

Основной массив данных о рельефе поверхности плёнок из водных суспензий образцов получен в школе с помощью сканирующего зондового микроскопа Phuwe Comrast, в контактном режиме (рис. 5). Сканов было очень много; в работу включены самые наглядные.



*а*



*б*

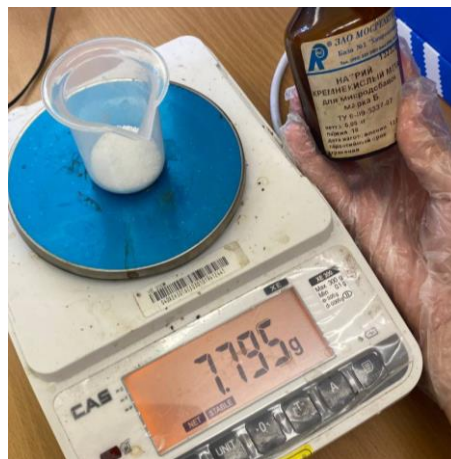
*Рис. 5.* Помещаем шайбу с плёнкой из образцов на слюде в прибор

### **Получение образцов**

Для синтеза гидротермальным методом нанокристаллического иванюкита было отмерено 2.52 г NaOH, 7.80 г  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (*рис. 6*) и 25 мл дистиллированной воды. Растворили NaOH в 25 мл воды, поставили раствор на магнитную мешалку. Затем добавили  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (который долго растворяли на мешалке).



*а*



*б*

*Рис. 6.* Навеска NaOH (*а*) и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (*б*)

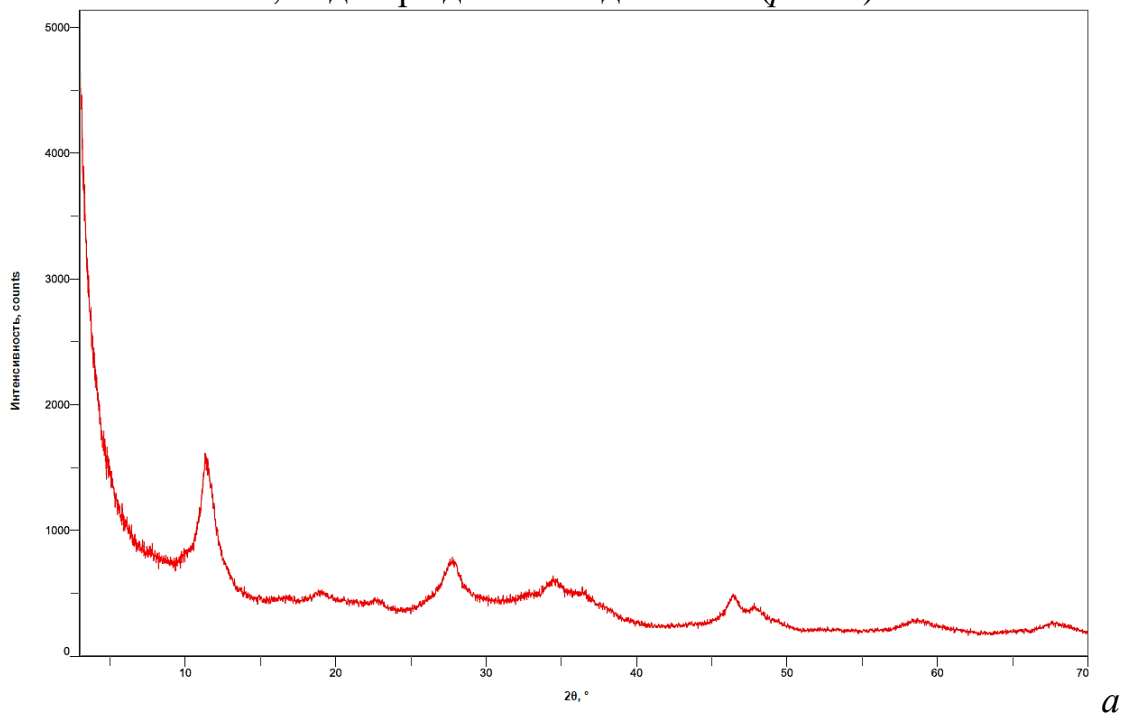
Далее добавили туда же 4.64 г соли СТА. Следующим шагом было то, что мы эту смесь перелили в PTFE вкладыш автоклава и поместили в муфель на 24 ч при 140°C (*рис. 7*).



Рис. 7. Навеска СТА (а), перемещение смеси в капсулу автоклава (б) и его закручивание (в)

Диоксид титана был получен абсолютно так же, но без метасиликата натрия.

Формирование нано-иванюкита и нано- $\eta$ - $\text{TiO}_2$ , хотя не очень хорошо закристаллизованных, подтверждено методом РФА (рис. 8).



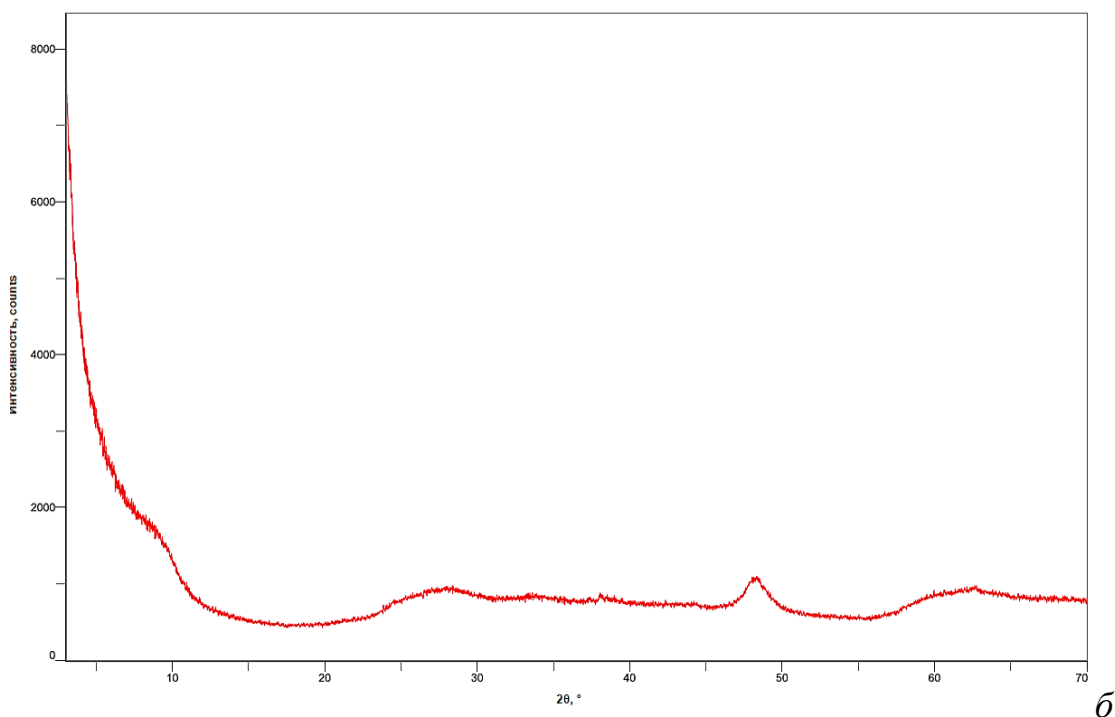


Рис. 8. Дифрактограмма нанокристаллического иванюкита (а) и нано- $\eta$ -TiO<sub>2</sub> (б)

Чтобы синтезировать наномagnetит, мы отмерили 4,170 г FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (источник катионов Fe<sup>2+</sup>; рис. 9а) и смешали с 30 мл дистиллированной H<sub>2</sub>O. Далее отмерили 8,120 г FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (источник катионов Fe<sup>3+</sup>; рис. 9б) и тоже смешали с 60 мл дистиллированной H<sub>2</sub>O. Как только растворы стали прозрачными, смешали их в отдельном стакане. Отмерили 200 мл 25%-ного NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O и добавили 600 мл дистиллированной H<sub>2</sub>O. Установили раствор на магнитную мешалку и, при интенсивном перемешивании, по каплям из капельной воронки добавляли раствор солей железа. Далее переставили стакан на Nd магнит и ждали, пока осадок не притянется, после чего, не убирая магнит, вылили ~70% жидкости. Далее долили дистиллированную воду и перемешали; так отмывали продукт ещё три раза. Осадок – чёрный.





Рис. 9. Навеска железного купороса (а), гидрата хлорида железа(III) (б), подготовка ёмкости с раствором аммиака (в) и сливание надосадочной жидкости (г)

По данным РФА, у нас много раз образовался нанокристаллический магнетит (рис. 10).

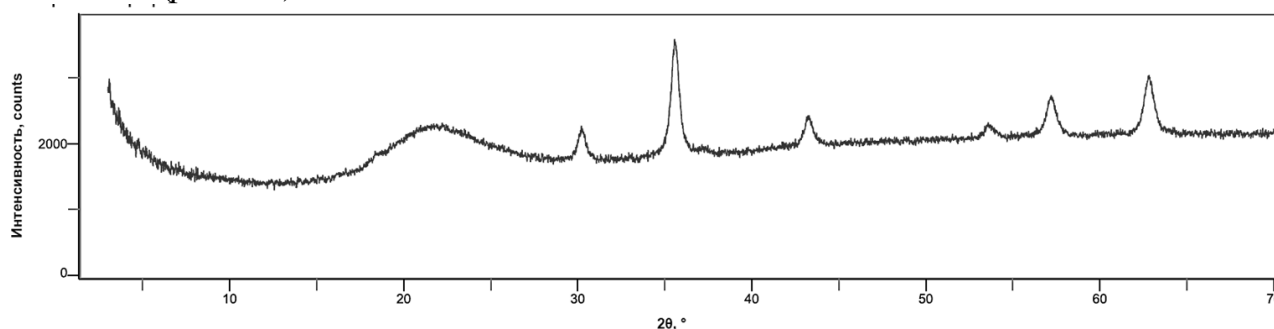


Рис. 10. Дифрактограмма нанокристаллического магнетита

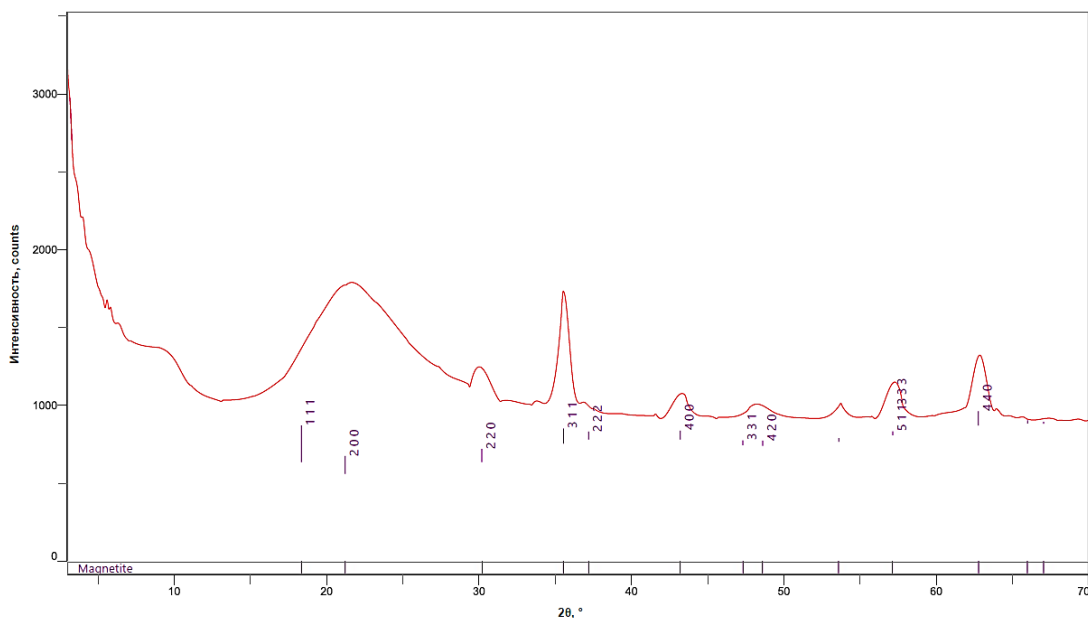
Чтобы нанести на «ядра» из наномagnetита «оболочку» из nanoиванюкита или диоксида титана, мы взяли суспензию  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , вылили оттуда всю жидкость и добавили его (рис. 11) в раствор « $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ » или просто  $\text{NaOH}$  (который всё время перемешивался на магнитной мешалке), а затем добавили СТА и повторили ГТ обработку в автоклаве. Мольное отношение  $\text{Fe}:\text{Ti} \sim 1:1$  (на основании [15]).

Рис. 11. Новый синтез  
наноиванюкита  
(растворение в воде  
метасиликата  
натрия)



По данным РФА, оболочка  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  на «ядрах» из наномagnetита при однослойном нанесении не закристаллизовалась; все отражения относятся к магнетиту (рис. 12). Значит, мы не можем корректно называть фазу «оболочки» иванюкитом и будем называть его композитом наномagnetита с аморфным нано- $\text{TiSiO}_4$ ; слово «аморфный» для краткости будет опускать. С нано- $\text{TiO}_2$  всё пока получилось аналогично.

Рис. 12.  
Дифрак-  
тограмма  
нанокон-  
позита  
магнетит  
а с  
двойным  
оксидом  
 $\text{Ti(IV)}$ ,  
 $\text{Si(IV)}$



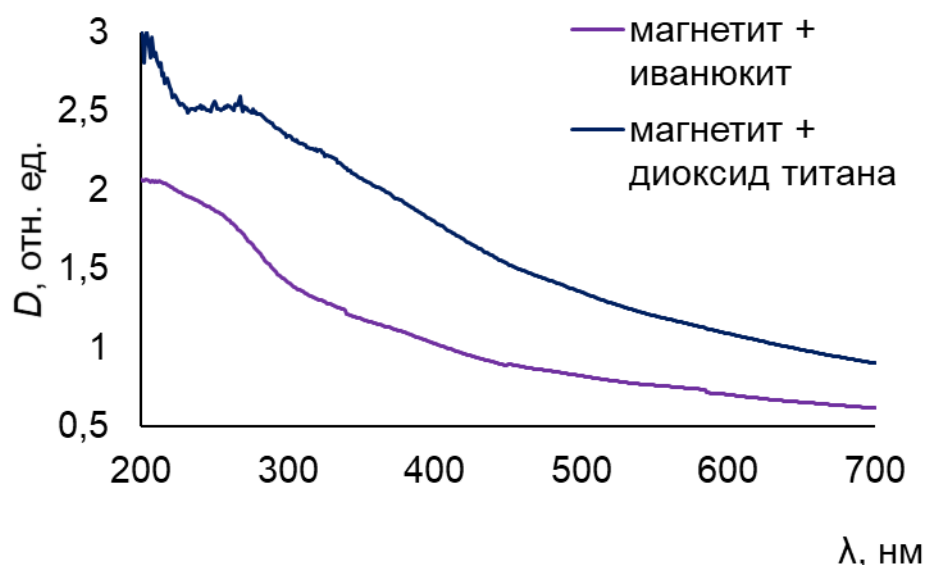
## Результаты и их обсуждение

### *Данные электронной спектроскопии поглощения*

ЭСП наноконпозитов, пока что с одним слоем нано- $\text{TiSiO}_4$  или нано- $\text{TiO}_2$  (рис. 13), мы записали в кварцевой кювете. В обоих есть край поглощения около 300 нм, характерный для нано- $\text{TiO}_2$  [5], и плавно убывающая от 300 нм до 700 нм полоса, характерная для нано- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [1]. Значит, нанесение «оболочки» всё же произошло, и

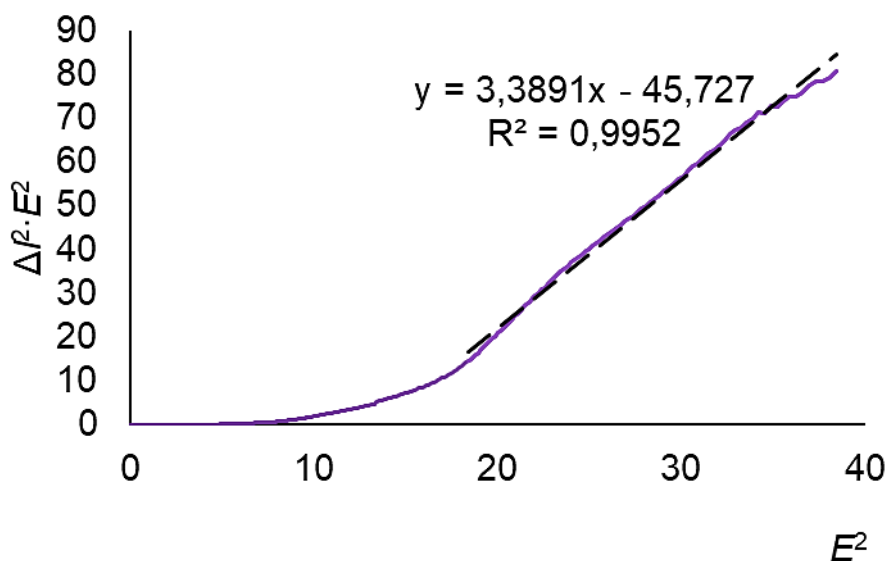
мы можем называть эти образцы композитами и проверять в фото- и соноотокатализе.

Рис. 13. ЭСП нанокompозитов магнетит-нано- $\text{TiSiO}_4$  (фиолетовая линия) и магнетит- $\text{TiO}_2$  (синяя линия)



Пример определения ширины запрещённой зоны «титаносиликатной» фазы приведён на рис. 14. Энергия межзонного перехода, рассчитанная по уравнению линии тренда, равна  $\sim 3.86$  эВ. Это, как уже упоминалось, предположительно уменьшает рекомбинацию экситонов.

Рис. 14. ЭСП нанокompозита с нано- $\text{TiSiO}_4$ , перестроенный в координатах  $\Delta I^2 \cdot E^2 = f(E^2)$

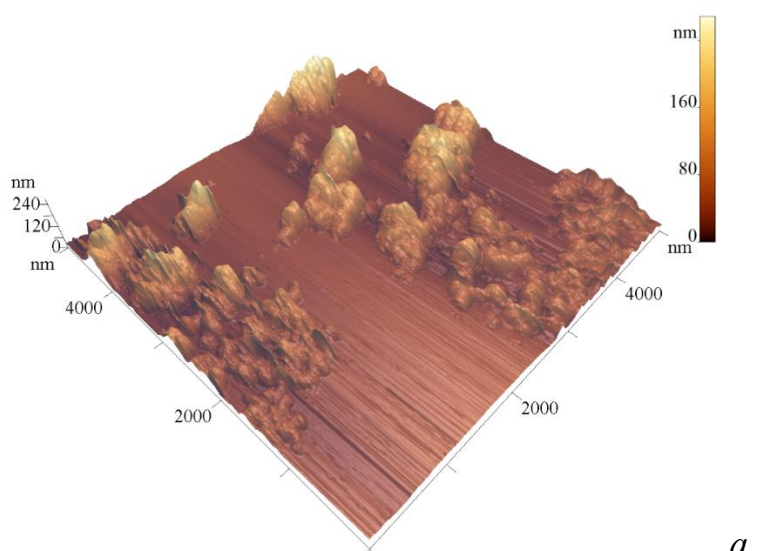


### Сканирующая зондовая микроскопия

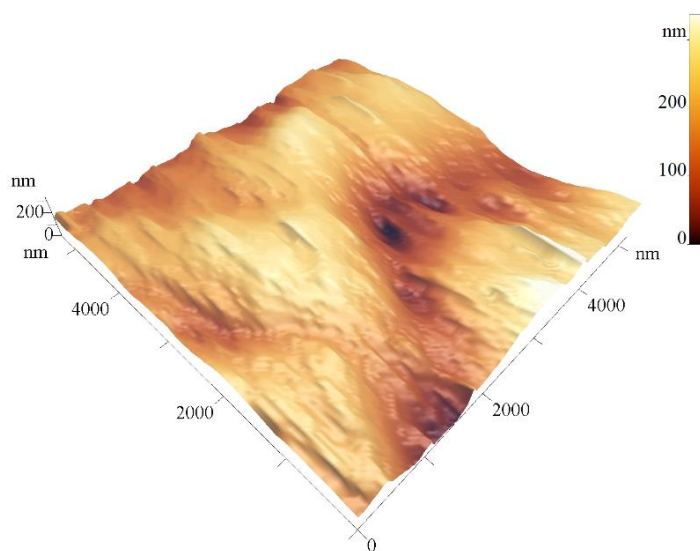
Иванюкит отсканировать зондовым микроскопом не удалось (он был слишком агрегирован). Сканирование композитов мы выполняли в контактном режиме. Сканы композита наномангнетита с нано- $\text{TiO}_2$  получены с помощью микроскопа ФемтоСкан. На всех участках можно наблюдать отдельные частицы высотой 10–15 нм, при этом основная их часть собирается в крупные агрегаты, которые на сканах представлены в виде скоплений высотой от 40–60 нм (на первом и втором участках; рис. 15а) до 150–200 нм. Перепад высот на сканах композита магнетита с иванюкитом (получены в школе авторами) лежит в пределах 300 нм (рис. 15б), т.е. частицы крупнее, чем для бессиликатного

аналога, но тоже нано-; присутствуют относительно крупные «холмы» без выраженной шероховатости.

*Рис. 15.*  
Характерный рельеф участка нанокompозита магнетита (ядро) с диоксидом титана (оболочка) (*а*)



*а*



*б*

### ***Оценка сорбционной способности нанокompозитов по отношению к MeB (в темноте)***

При изучении сорбционной (темновой) составляющей обесцвечивания раствора модельного субстрата – красителя MeB – обнаружилось, что оба композита по сорбционной способности заметно превосходят как описанные ранее аналоги, так и составляющие их компоненты по отдельности. При перемешивании (верхнеприводной робо-мешалкой; 30 мин) раствора MeB (25 мг/л; 50 мл) со 100 мг нано-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> происходило обесцвечивание на 92–94% (циклы I–III), 48% (цикл IV) и 34% (цикл V) – без регенерации композита (*рис. 16*).

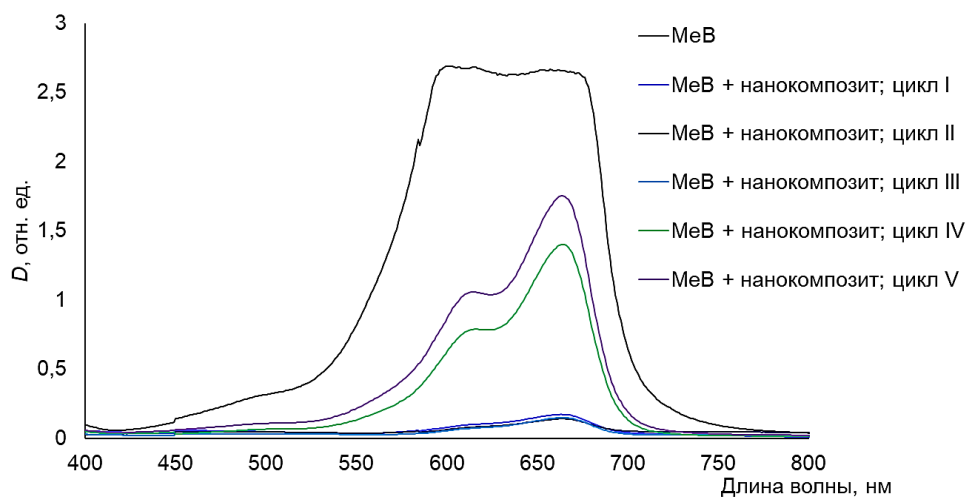


Рис. 16. ЭСП суспензий одной и той же порции  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$  в разных растворах MeV (после 30 мин перемешивания в темноте и сбора МАГНИТОВОСПРИИМЧИВОГО  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ ; а) и начало эксперимента (затемнение; б)



Для композита с иванюкитом сорбционная способность, которая делает ненужным сам сонофотокатализ, проявилась только при массе навески 300 мг (осталось 9% MeV; рис. 17).

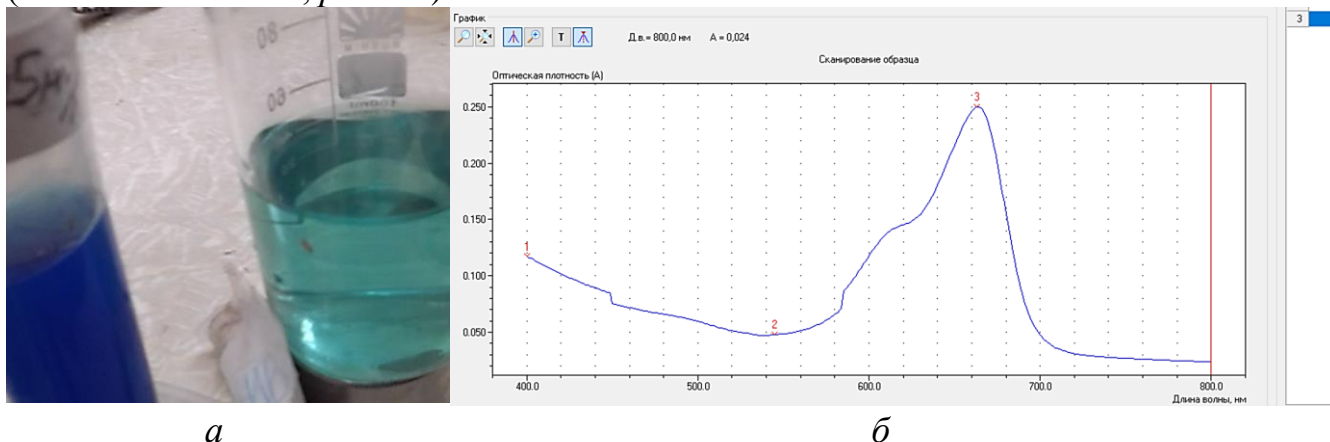


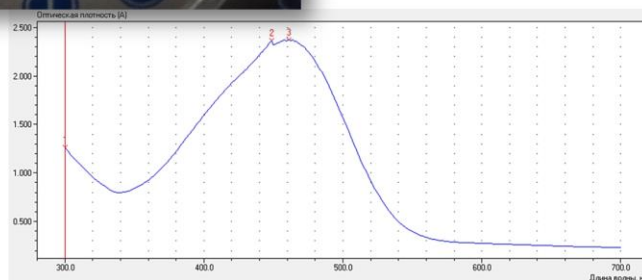
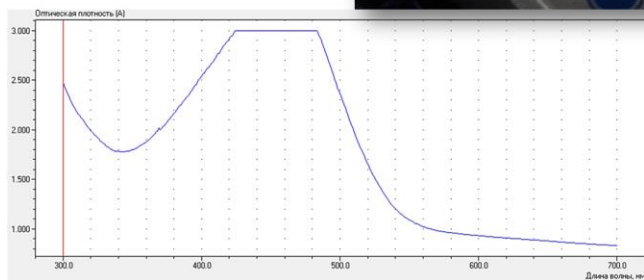
Рис. 17. Вид раствора MeV до и после перемешивания с  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  (а) и ЭСП сорбтива (б)

### ***Попытка изучения фотокаталитической активности чистого иванюкита в воде***

Мы начали с того, что, по просьбе сотрудников КНЦ, попытались проверить фотокаталитическую активность наноиванюкита в модельных реакциях разложения красителей MeV и метилового оранжевого (MeO). Суть эксперимента в том, что нанопорошок фотокатализатора мы перемешивали с раствором красителя, облучая УФ светом (рис. 18а), и через определённые промежутки времени отбирали пробы, чтобы записать ЭСП и измерить по нему оптическую плотность в максимуме полосы поглощения хромофорных групп

красителя. По закону Бугера-Ламберта-Бера эта оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации красителя, а значит – поможет нам построить кинетическую кривую реакции его деструкции. Однако даже после уплотнения осадка (наночастиц иванюкита) центрифугированием (вплоть до 30 мин при 7000 об./мин; *рис. 18б*) рассеяние света теми наночастицами, которые остались взвешены, не позволяет корректно измерить интенсивность максимума поглощения хромофоров. Далее мы проверили «эталонный» nanoиванюкит, присланный из КНЦ, но результат был тот же. Поэтому мы и перешли к core-shell с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

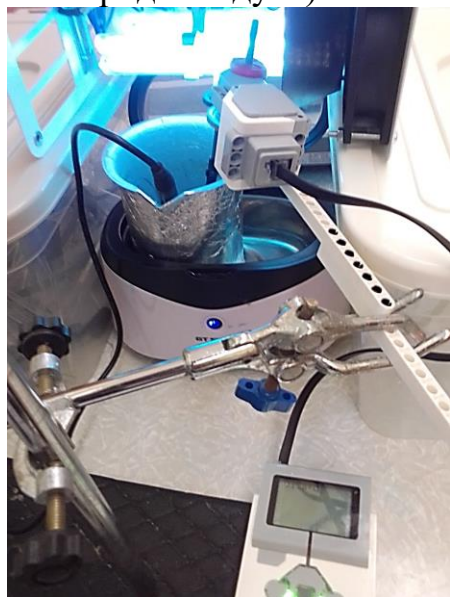
*Рис. 18.* Проведение фотокатализа (а) и вид ЭСП до и после центрифугирования пробы (б)



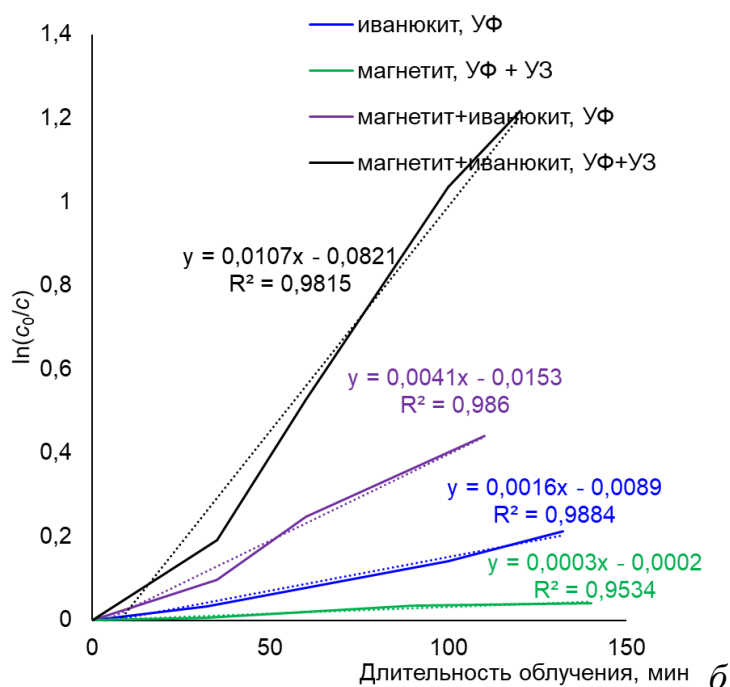
### ***Изучение сонофотокаталитической активности в процессе разложения MeB (УФ свет)***

В результате кинетического эксперимента, при повторении каждого процесса дважды (*рис. 19а*; [ВИДЕО](#)), установлено, что сонофотокаталитическая очистка воды наноккомпозитом магнетита с nano- $\text{TiSiO}_4$  перспективна – ускорение деструкции MeB сопоставимо с коммерческим аналогом  $\text{TiO}_2$  Degussa

(Evonik) P25, аналогично «сопряжённому», для последующего сбора, с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Константа скорости (по MeV) для сочетания « $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{TiSiO}_4 + \text{УФ} + \text{УЗ}$ » составила  $0.011 \text{ мин}^{-1}$ , а при исключении любого составляющего – в разы менее (рис. 18б; порядок реакции считаем псевдопервым из-за заведомого избытка кислорода воздуха).



а



б

Рис. 19. Установка (а) и кинетические кривые (в полулогарифмических координатах; б)

### **Изучение фотокаталитической и сонофотокаталитической активности композита магнетита с двумя слоями титаносиликата по отношению к ферроину**

Мы перешли к разложению ферроина. Мы отвесили 1,435 г нанокompозита магнетита с двумя слоями титаносиликата и 0,08 г *o*-фенантролина (рис. 20). Приготовили 200 мл раствора ферроина по методике из [14].

Рис. 20. Навески нанокompозита магнетита с двумя слоями титаносиликата (а) и *o*-фенантролина (б).



а



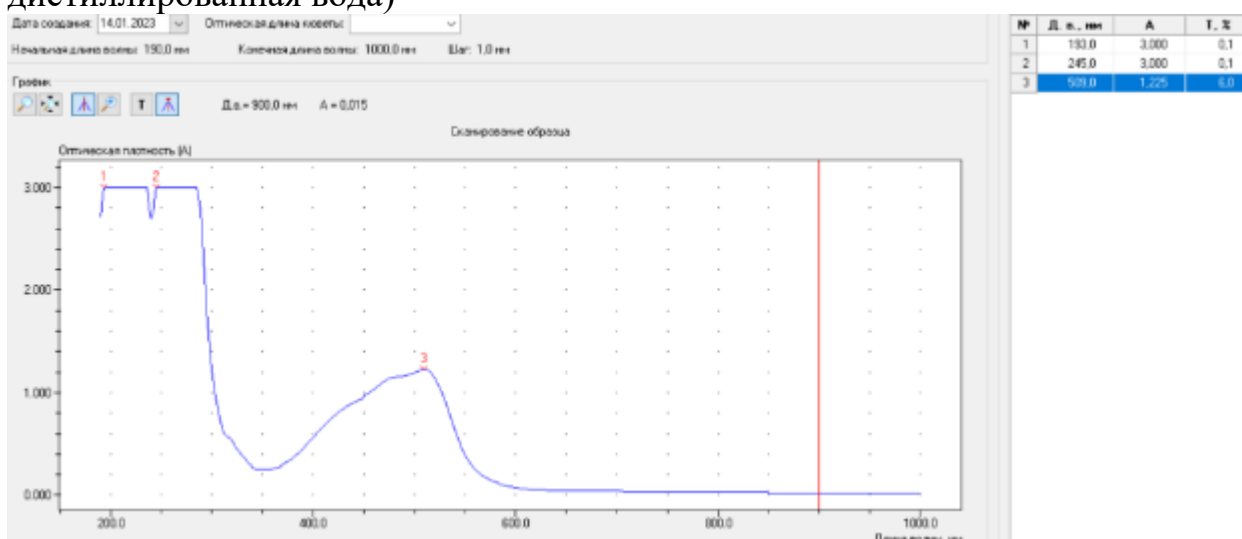
б

Результаты первичной характеристики сорбционных, фотокаталитических и сонофотокаталитических свойств образца FST-2 (два слоя  $\text{TiSiO}_4$  на наномагнетите); условия проведения испытаний: состав раствора – 190 мг/л *o*-фенантролина и 60 мг/л  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; объём раствора 200 мл; масса непросушенного катализатора – образца FST-2 – 1.435 г (вычислено как масштабирование пропорций в [14] с учётом  $\sim 0.1$  г воды), приведены в табл. 2.

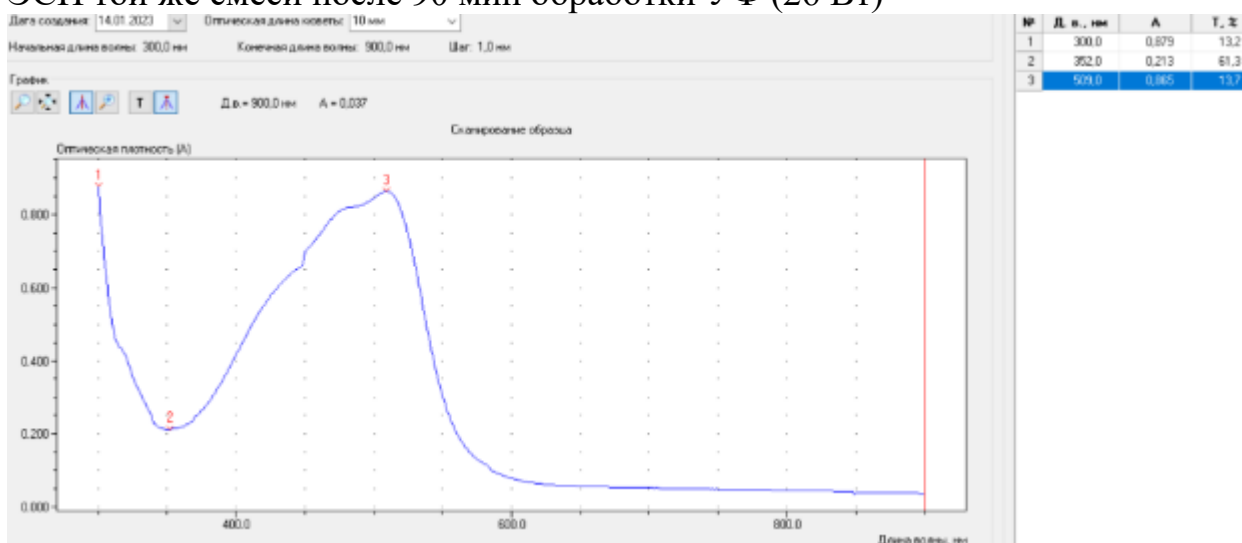
Таблица 2. Данные об уменьшении концентрации ферроиа

FST-2	I(max) – I(900)	%оставшегося комплекса	
исходно	2,152	100	% от сорбтива
30 мин темновой сорбции	1,21	56,22677	100
90 мин УФ	0,828	38,47584	68,42975
45 мин УФ+УЗ	0,414	19,23792	34,21488

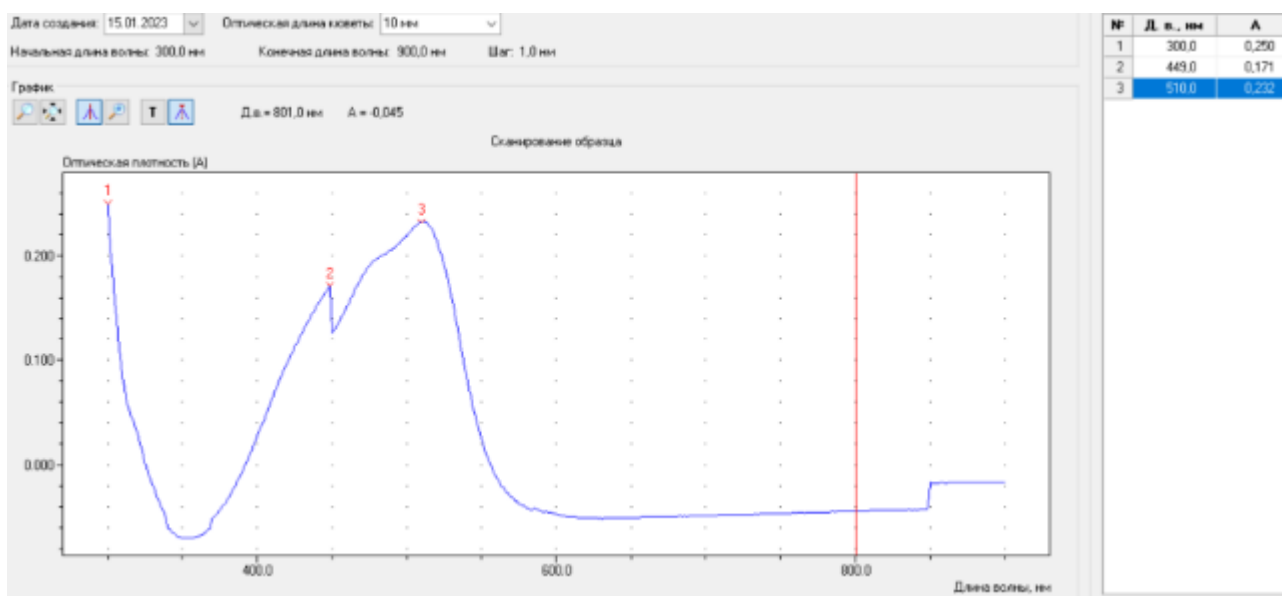
Далее на рис. 22 приведены подтверждающие спектры ЭСП ферроина (190 мг/л о-фенантролина, 60 мг/л FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, дистиллированная вода)



ЭСП той же смеси после 90 мин обработки УФ (26 Вт)



ЭСП той же смеси после 7 ч дневного света



### ЭСП аналогичной смеси после 45 мин обработки УФ (26 Вт) и УЗ

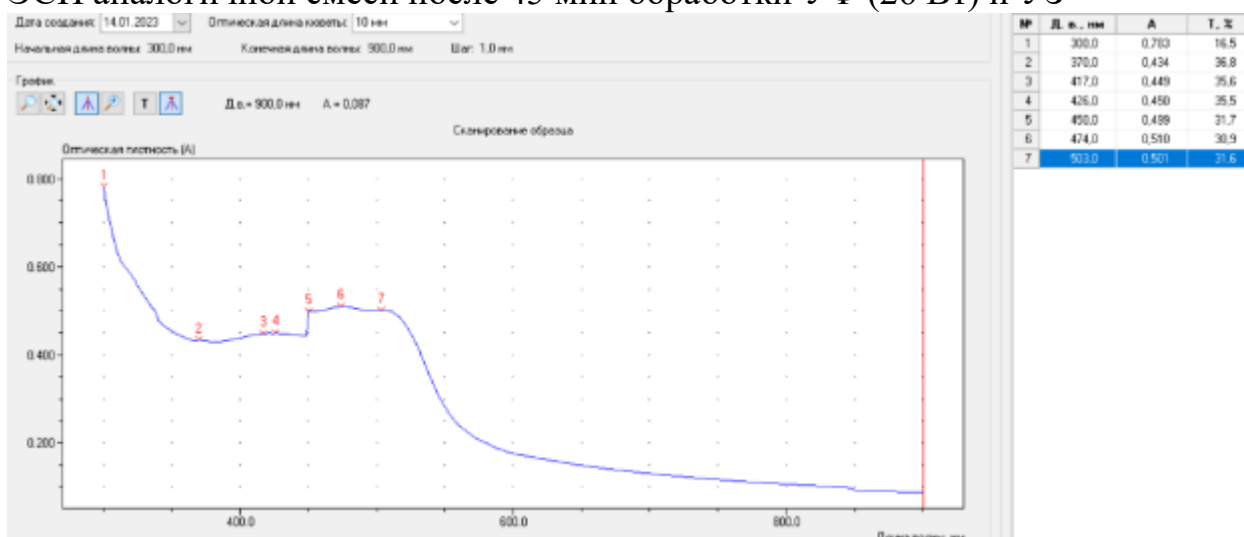


Рис. 22. ЭСП раствора ферроина

### ***Изучение сонофотокаталитической активности в процессе очистки речной воды***

После 2 ч СФК очистки нанокompозитом магнетита с тремя слоями  $\text{TiSiO}_4$  пробы воды из р. Ликова её мутность уменьшилась – согласно исследованиям на двух разных приборах (рис. 23).

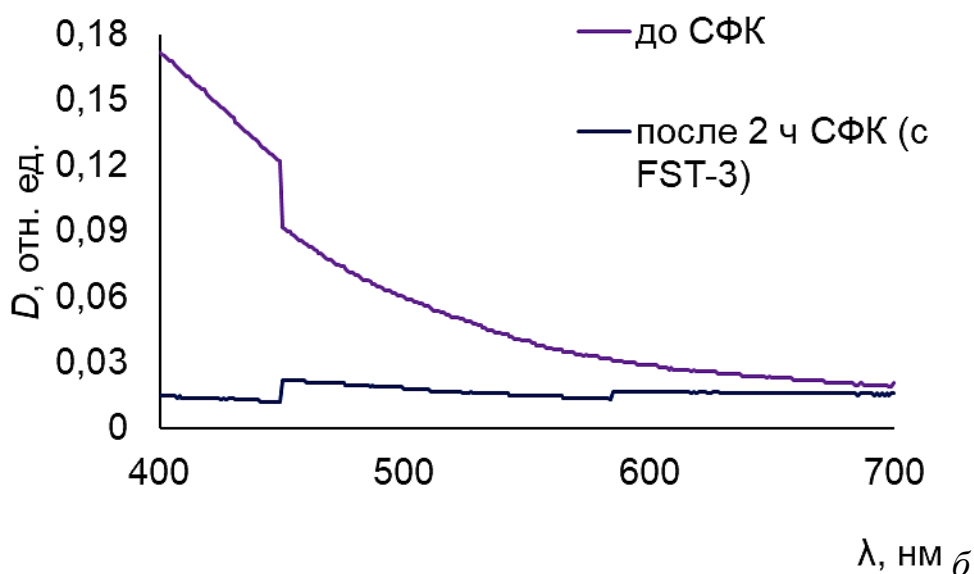
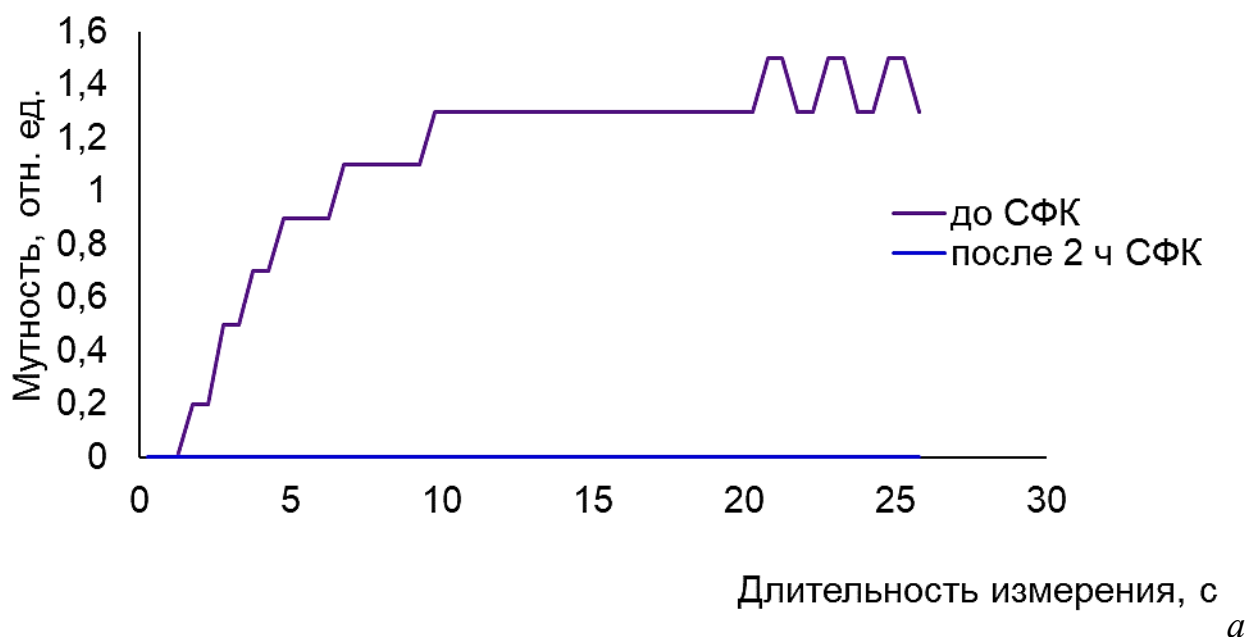


Рис. 23. Данные о мутности, полученные турбидиметром «Научные развлечения» (а) и спектрофотометром ЭКРОС5400УФ (б)

## Выводы

1. Гидротермальным методом получен нанокристаллический иванюкит и  $\eta$ -TiO<sub>2</sub>.
2. Методом «гомогенного осаждения» получен нанокристаллический магнетит.
3. Гидротермальным методом на «ядрах» из наномангнетита получена «оболочка» из наноразмерного аморфного TiSiO<sub>4</sub> или TiO<sub>2</sub> (синтезом *in situ* на поверхности Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).
4. Кристаллизация планируемых веществ подтверждена методом РФА.
5. В ЭСП образцов обнаружены полосы всех получаемых оксидов.
6. По данным СЗМ, все полученные образцы относятся к классу нано-.
7. Наноккомпозит магнетита с TiO<sub>2</sub> проявил (по отношению к MeВ) высокую сорбционную способность, а наноккомпозит магнетита с TiSiO<sub>4</sub> – высокую

сонофотокаталитическую активность (по отношению к MeV и ферроину), превосходящую аналог с TiO<sub>2</sub> Deg. P25.

### **Перспективы**

Проконтролировать степень очистки речной воды по ХПК, наработать массив данных для установления надёжных корреляций «синтез – структура – свойства».

### **Список литературы**

1. Aguilar-Méndez M.Á., Espinosa-Solares T., Guerrero F.M. et al. // IET nanobiotechnol. V. 14. No. 1. PP. 94–97
2. Оболенская Л.Н., Савинкина Е.В., Кузьмичева Г.М. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 271–274
3. Babyszko A., Wanag A., Sadłowski M., Kusiak-Nejman E., Morawski A.W. Synthesis and Characterization of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> as Photocatalyst on Methylene Blue Degradation // Catalysts. 2022. V. 12. PP. 1372–1390. DOI 10.3390/catal12111372
4. He Y., Grieser F., Ashokkumar M. The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions // Ultrasonics Sonochemistry. 2011. V. 18. No. 5. PP. 974–980
5. Kosa S.A., El Maksod I.H., Hegazy E.Z. et al. // Silicon. 2020. V. 12. PP. 813–820
6. Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Щукина Е.С., Маслова М.В., Яничева Н.Ю., Калашникова Г.О., Петров В.Б., Бычяня Ю.Г. Способ получения натрийсодержащего титаносиликата // Патент РФ № 2 568 699 (13) С1. 2015 г.
7. Behzadi S., Nonahal B., Royae S., Asadi A. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles synthesis and application in methyl orange UV photocatalytic removal // Water Science and Technology. 2020. V. 82. No. 11. PP. 2432–2445. DOI 10.2166/wst.2020.509.
8. Fisli A., Ridwan R., Krisnandi Y., Gunlazuardi J. Preparation and Characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Composite for Methylene Blue Removal in Water // International Journal of Technology. 2017. V. 8. PP. 76–86. DOI 10.14716/ijtech.v8i1.2888.
9. Яминский И.В., Ахметова А.И., Мешков Г.Б. и др. // Наноиндустрия. 2019. Т. 12. № 2. С. 148–151
10. Qinghang He, Zhenxi Zhang, Jianwen Xiong, Yuying Xiong. // Optical Materials . 2008. V.31. No 2. PP. 380–384
11. Яминский И.В., Ахметова А.И., Курьяков В.Н., Оболенская Л.Н., Котлярова Н.В. // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 11 (56). С. 1221–1229
12. Monticone S., Tufeu R., Kanaev A., Scolan E., Sanchez C. Quantum size effect in TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Does it exist? // Applied Surface Science. 2000. V. 162–163. PP. 565–570. DOI 10.1016/S0169-4332(00)00251-8
13. Щербаков А. Б., Иванов В. К. // Изд-во Московского. университета, Москва. 2019. 367 с.
14. Калашникова Г.О., Тимофеева М.Н., Селиванова Е.А. и др. Новые материалы для гетеро- и фотокатализа на основе синтетических титаносиликатных аналогов минералов Хибин // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2020. Т. 17. С. 231–235. 10.31241/FNS.2020.17.043

