

УДК 546:824-732-541.145

## СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ ТИТАНА И МАРГАНЦА, ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2023 г. М. Л. Беликов<sup>1</sup>, \*, С. А. Сафарян<sup>1</sup>, П. А. Корнейкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

\*e-mail: masim-bek@mail.ru

Поступила в редакцию 15.06.2022 г.

После доработки 06.12.2022 г.

Принята к публикации 08.12.2022 г.

Синтезированы фотокаталитически активные материалы на основе титана и марганца. Изучены особенности формирования полученных материалов, их физико-химические и фотокаталитические свойства. Показано, что модифицирование  $\text{TiO}_2$  марганцем приводит к получению нанодисперсных порошков (4.8–2550 нм) со свободной удельной поверхностью от 0.56 до 479  $\text{м}^2/\text{г}$ . Синтезированные порошки обладают высокой фотокаталитической активностью (ФКА) при облучении видимым светом, превышающей ФКА немодифицированного  $\text{TiO}_2$  схожего генезиса и промышленных, модифицированных марганцем, одновременно содержащих анатаз и рутил, без обособления отдельных фаз марганца.

**Ключевые слова:** синтез, диоксид титана, марганец, фотокаталитическая активность, видимый свет

**DOI:** 10.31857/S0002337X23020021, **EDN:** YCJMPL

### ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана как фотокаталитически активный материал, особое внимание привлек в начале семидесятых годов двадцатого столетия, после публикации Fujishima и Honda [1], в которой была показана возможность фотокаталитического расщепления воды в его присутствии.  $\text{TiO}_2$ , обладая высокой фотокаталитической активностью (ФКА), оказался высокоэффективным при деградации многих органических загрязнителей [2–5], в т.ч. различной микробиоты [6–8].

Помимо  $\text{TiO}_2$ , в качестве фотокатализаторов (ФК) рассматриваются и находят применение различные полупроводниковые материалы:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{GaAs}$  и др. [9–21]. Тем не менее, из множества ФК-материалов лишь диоксид титана одновременно обладает рядом необходимых характеристик: высокой ФКА, физической, химической и биологической устойчивостью, доступностью, нетоксичностью [2, 22].

Обладая многими преимуществами, чистый диоксид титана вследствие достаточно высокой энергии запрещенной зоны ( $E_g = 3.2$  эВ для анатаза и 3.0 эВ для рутила) проявляет ФК-свойства

лишь при облучении ультрафиолетовым светом, что приводит к дополнительным энергетическим тратам, т.к. доля УФ-света в солнечном спектре составляет всего около 3–7% [23–26]. Применение  $\text{TiO}_2$  как ФК при облучении светом с  $\lambda > 400$  нм ограничено. Расширения спектра фотовосприимчивости диоксида титана в длинноволновую область можно достичь путем введения различных модифицирующих добавок, уменьшающих его  $E_g$  [27]. Так, например,  $E_g$  оксида марганца составляет 1.25 эВ против 3.2 эВ у диоксида титана.

Известна повышенная ФКА композитов на основе поликристаллического диоксида титана, модифицированного ионами  $\text{Mn}^{2+}$ , в разложении анилинового синего при облучении УФ-светом [28]. Показано, что модифицирование ионами  $\text{Mn}^{2+}$  промотирует превращение анатаза в рутил и приводит к сдвигу края фотопоглощения  $\text{TiO}_2$  в видимую область. Присутствие ионов  $\text{Mn}^{2+}$  (0.06 ат. %) в  $\text{TiO}_2$  вызывало повышение его ФКА, которое объяснено эффектом синергизма фаз анатаза и рутила [29].

В работах [30, 31] показано, что при росте содержания оксида марганца в диоксиде титана (от

0 до 5 мас. %) происходит уменьшение его  $E_g$ , что должно приводить к смещению его фотовосприимчивости в длинноволновую область.

Модифицирование  $\text{TiO}_2$  вольфрамом [32] приводило к повышению его электропроводности на два порядка. Увеличение электропроводности оксидного материала вследствие внедрения модифицирующей добавки может говорить и об увеличении его ФКА. Так, в работе [33] показано, что увеличение степени модифицирования  $\text{TiO}_2$  иновалентным металлом приводит к росту удельной проводимости материала, что коррелирует с данными по ФКА.

Было показано [34], что модифицирование марганцем промышленного диоксида титана P-25 (фирмы Degussa) приводит к увеличению его ФКА.

Авторы полагают, что с помощью простого и эффективного метода совместного щелочного гидролиза водорастворимых солей титана и марганца могут быть получены ФК с широким интервалом модифицирования марганцем (от 1 до 30 мас. %).

Цель работы – синтез фотокаталитически активных материалов на основе Mn-модифицированного диоксида титана, изучение их физико-химических и ФК-свойств при облучении видимым светом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ФК-материалы получали в процессе совместного щелочного гидролиза солей титана ( $\text{TiCl}_4$  или  $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\text{MnCl}_2$  в растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$  (120 г/л) по методике [35, 36]. Разогрев раствора в процессе гидролиза не превышал  $40^\circ\text{C}$ . Все используемые реактивы были квалификации “х.ч.”.

После отстаивания суспензии отделенный осадок промывали большим количеством дистиллированной воды. Варьируемыми параметрами являлись степень модифицирования диоксида титана марганцем (1–30 мас. %) и температура термообработки (от  $80$  до  $800^\circ\text{C}$ ) полученных осадков на воздухе в течение 1 ч. Скорость нагрева/охлаждения –  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ , и выдержка при заданной температуре – 60 мин.

Продукты синтеза были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ (FlowSorb II 2300; TriStar 3020 V1. 03)), термогравиметрии (ТГ) в атмосфере аргона при скорости нагревания  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в сосуде Степанова с изолированной Pt–PtRh-термопарой (NETZSCH STA 409 PC/PG), химического анализа, рентгенофазового анализа (РФА; дифрактометр ДРОН-2,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение).

ФКА ( $E$ , %) оценивали фотоколориметрически с помощью спектрофотометра СФ-56 по степени обесцвечивания растворов анилина ( $C_{\text{исх}} = 100$  мг/л), ферроина ( $C_{\text{исх}} = 100$  мг/л) или метиленового синего (МС) ( $C_{\text{исх}} = 50$  мг/л) при облучении видимым светом. Значение освещенности, определенное комбинированным прибором (люксометр + УФ-радиометр) ТКА-ПКМ (06), составило 2300 лк. Эффективность разрушения красителей как меру ФКА ( $E$ , %) рассчитывали по уравнению

$$E = [(C_0 - C_k) / C_0] \times 100\%, \quad (1)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация красителя в растворе (мг/л),  $C_k$  – конечная концентрация красителя в растворе (мг/л).

Образцами сравнения служили:  $\text{TiO}_2$  аналогичного с модифицированным марганцем  $\text{TiO}_2$  генезиса и промышленный  $\text{TiO}_2$  фирмы Degussa – P-25 (Degussa AG, Франкфурт, Германия), предложенный ранее в качестве стандарта сравнения [37]. Маркировка образцов, например 800-Mn-5, содержит данные о температуре термообработки –  $800^\circ\text{C}$ , модифицирующем металле – Mn и его содержании в продукте – 5 мас. %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1–4 и на рис. 1–7 суммированы экспериментальные данные об изменении химического и фазового состава (РФА), удельной поверхности ( $S$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ), средней крупности частиц ( $d$ , нм), объема ( $V$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ), глубины ( $h$ , нм) и диаметра ( $D$ , нм) пор в зависимости от условий термообработки ( $t$ ,  $^\circ\text{C}$ ) и содержания Mn (мас. %) в конечном продукте, а также о степени ФКА ( $E$ , %) в реакции деструкции красителя(ей) при облучении видимым светом.

Гидролиз хлорида марганца с образованием осадка в аммиачной воде при одновременно протекающем формировании осадка гидроксида титана протекает достаточно эффективно. Степень извлечения марганца в совместный рентгеноаморфный осадок при степени модифицирования Mn 1–5 мас. % составляет 99.9%, а при 30 мас. % снижается до 96% (рис. 1).

По данным РФА и термического анализа (табл. 1, рис. 2–4), в процессе гидролиза в системе  $\text{TiCl}_4\text{--MnCl}_2\text{--NH}_4\text{OH--H}_2\text{O}$  формируются рентгеноаморфные продукты, сохраняющие свою аморфность до  $400^\circ\text{C}$ . Модифицирование  $\text{TiO}_2$  1–30 мас. % Mn обеспечивает получение нанодисперсных порошков с размерами частиц от 2.6 до 7.6 нм со свободной удельной поверхностью от 876 до  $303 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно.

**Таблица 1.** Физико-химические свойства  $\text{TiO}_2$  и его Mn-модифицированных образцов

| Образец              | $t$ ,<br>°C | $C$ , мас. %     |                 |                              |                  | РФА                               | $S$ , м <sup>2</sup> /г | $d$ , нм |
|----------------------|-------------|------------------|-----------------|------------------------------|------------------|-----------------------------------|-------------------------|----------|
|                      |             | TiO <sub>2</sub> | Cl <sup>-</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Mn <sup>3+</sup> |                                   | БЭТ                     |          |
| 80-TiO <sub>2</sub>  | 80          | 79.8             | 1.06            | 2.84                         | 0                | ам                                | 270.0                   | 8.54     |
| 300-TiO <sub>2</sub> | 300         | —                | —               | —                            | —                | ам                                | 258.8                   | 8.9      |
| 400-TiO <sub>2</sub> | 400         | 98.5             | 0.06            | 0.42                         | 0                | ам                                | 155.4                   | 9.90     |
| 500-TiO <sub>2</sub> | 500         | —                | —               | —                            | —                | а                                 | 52.4                    | 29.4     |
| 600-TiO <sub>2</sub> | 600         | 99.8             | н/о             | 0.02                         | 0                | а                                 | 34.2                    | 45.0     |
| 700-TiO <sub>2</sub> | 700         | —                | н/о             | н/о                          | 0                | 80% а, 20% р                      | 22.1                    | 72.6     |
| 800-TiO <sub>2</sub> | 800         | —                | —               | —                            | —                | 34% а, 66% р                      | 3.17                    | 450.6    |
| P-25                 | 1200        | —                | н/о             | 0                            | 0                | р                                 | 48.4                    | 29.5     |
| 80-Mn-1              | 80          | 78.8             | —               | 5.21                         | 0.83             | ам                                | 386                     | 6.0      |
| 400-Mn-1             | 400         | —                | —               | —                            | —                | ам                                | 247                     | 9.3      |
| 500-Mn-1             | 500         | —                | —               | —                            | —                | 69.3% а, 30.7% р                  | 125                     | 12       |
| 600-Mn-1             | 600         | 98.7             | н/о             | н/о                          | 1.02             | 66% а, 34% р                      | 16                      | 94       |
| 800-Mn-1             | 800         | —                | —               | —                            | —                | р                                 | 0.90                    | 1590     |
| 80-Mn-5              | 80          | —                | —               | —                            | —                | ам                                | 430                     | 5.4      |
| 400-Mn-5             | 400         | —                | —               | —                            | —                | ам                                | 272                     | 8.5      |
| 500-Mn-5             | 500         | —                | —               | —                            | —                | р                                 | 160                     | 8.9      |
| 600-Mn-5             | 600         | 93.2             | н/о             | н/о                          | 5.24             | р, следы MnTiO <sub>3</sub>       | 3.29                    | 430      |
| 800-Mn-5             | 800         | —                | —               | —                            | —                | р, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.56                    | 2550     |
| 80-Mn-30             | 80          | —                | —               | —                            | —                | ам                                | 479                     | 4.8      |
| 400-Mn-30            | 400         | —                | —               | —                            | —                | ам                                | 276                     | 8.4      |
| 500-Mn-30            | 500         | —                | —               | —                            | —                | ам                                | 202                     | 11.4     |
| 550-Mn-30            | 550         | —                | —               | —                            | —                | р                                 | 120                     | 11.9     |
| 600-Mn-30            | 600         | 615              | н/о             | н/о                          | 29.83            | р, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 40                      | 36       |
| 800-Mn-30            | 800         | —                | —               | —                            | —                | р, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.37                    | 266      |

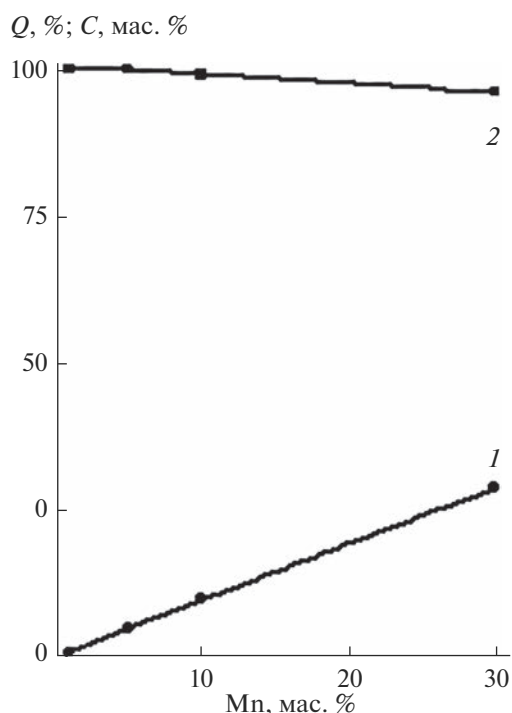
Примечание. ам — рентгеноаморфная фаза, а — анатаз, р — рутил; н/о — не обнаружено.

**Фазообразование.** Повышение температуры термообработки продуктов гидролиза ведет к сокращению удельной поверхности порошков (рис. 5), особенно ускоренному процессами кристаллизации анатаза и затем рутила, оксида марганца и метатитаната марганца, а также агрегацией и агломерацией кристаллитов.

Термический анализ воздушно-сухих ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ) продуктов гидролиза (рис. 3, табл. 2) демонстрирует сходие с чистым оксигидроксидом титана кривые ДСК с одним эндотермическим и одним значимым экзотермическим эффектами. Дегидратация продуктов гидролиза, сопровождаемая самой большой потерей массы, во всех случаях отмечена эндотермическими эффектами с минимумами в небольшом диапазоне температур 134.9–139.9°C.

По данным химического анализа порошков после термообработки при  $80^\circ\text{C}$  их основу составляет оксигидроксид титана  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ , теряющий от 19 до 22% воды и захваченных с маточным раствором летучих компонентов ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$ ) по мере дальнейшего повышения температуры термообработки вплоть до образования и кристаллизации  $\text{TiO}_2$  анатазной и/или рутильной модификаций. С увеличением степени модифицирования от 1 до 5 и 30 мас. % Mn температура первого фазового перехода, отмеченная соответственно максимумами экзотермических эффектов, повышается от 459.7 до 508.1 и  $559.1^\circ\text{C}$  (рис. 3, табл. 2).

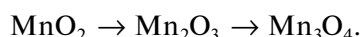
При этом единственный и значимый экзоэффект, по данным РФА (рис. 2, табл. 1), соответствует образцу Mn-1 образованию смеси анатаза и рутила, а при модифицировании  $\geq 5$  мас. % Mn —



**Рис. 1.** Зависимости содержания Mn (C) (1) в образцах и его извлечения в осадок (Q) (2) при аммиачном гидролизе.

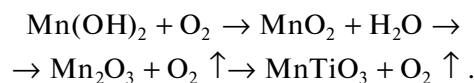
образованию рутила и оксида марганца  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . В этой области фазообразования на кривых ТГ можно различить небольшую область увеличения мас-

сы образцов, указывающую на окислительные процессы, а затем ее уменьшение, что можно связать с окислением марганца и последующей потерей кислорода его оксидами [38–40]. На кривых ДСК для образцов Mn-5 и Mn-30 (рис. 3, табл. 2) можно различить вторые относительно небольшие эндотермические эффекты с минимумами при 923.0 и 932.7°C. Для чистого диоксида марганца наблюдаемые эндотермические эффекты при 575 и 900°C [41] связаны с потерей именно кислорода и окислением самого марганца от  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в результате цепочки превращений

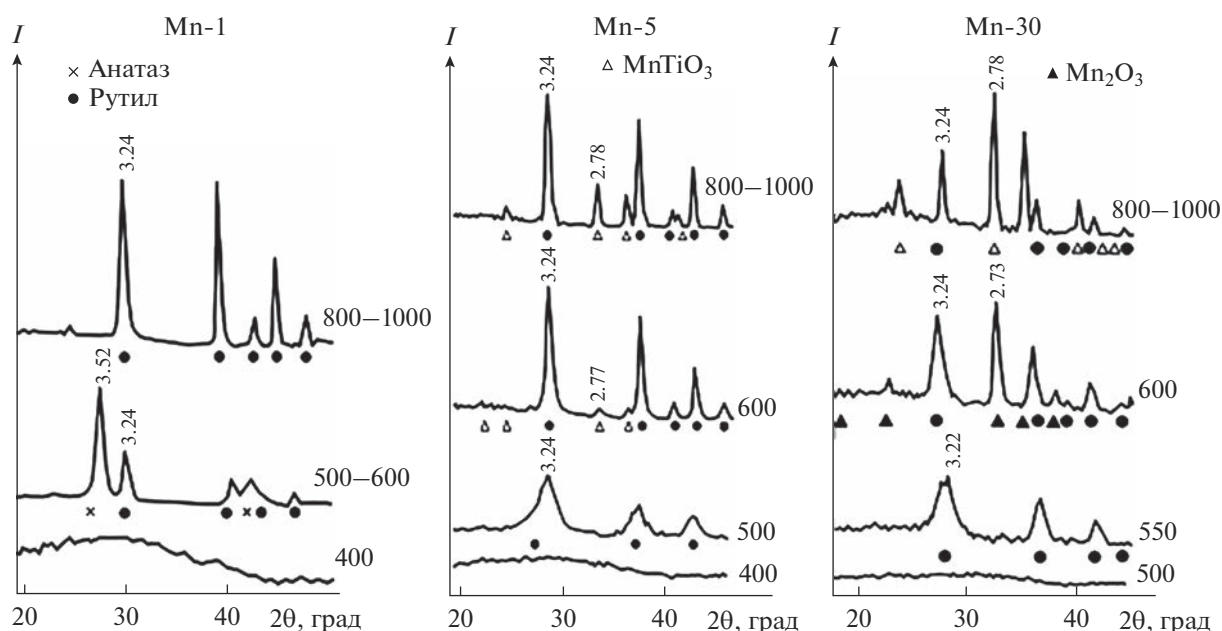


Для изучаемых композитов эндотермические эффекты могут указывать на потерю кислорода при образовании метатитаната марганца  $\text{MnTiO}_3$ , что подтверждается данными РФА (рис. 2, табл. 2), а также заметной потерей массы образцов в этой области температур на кривой ТГ.

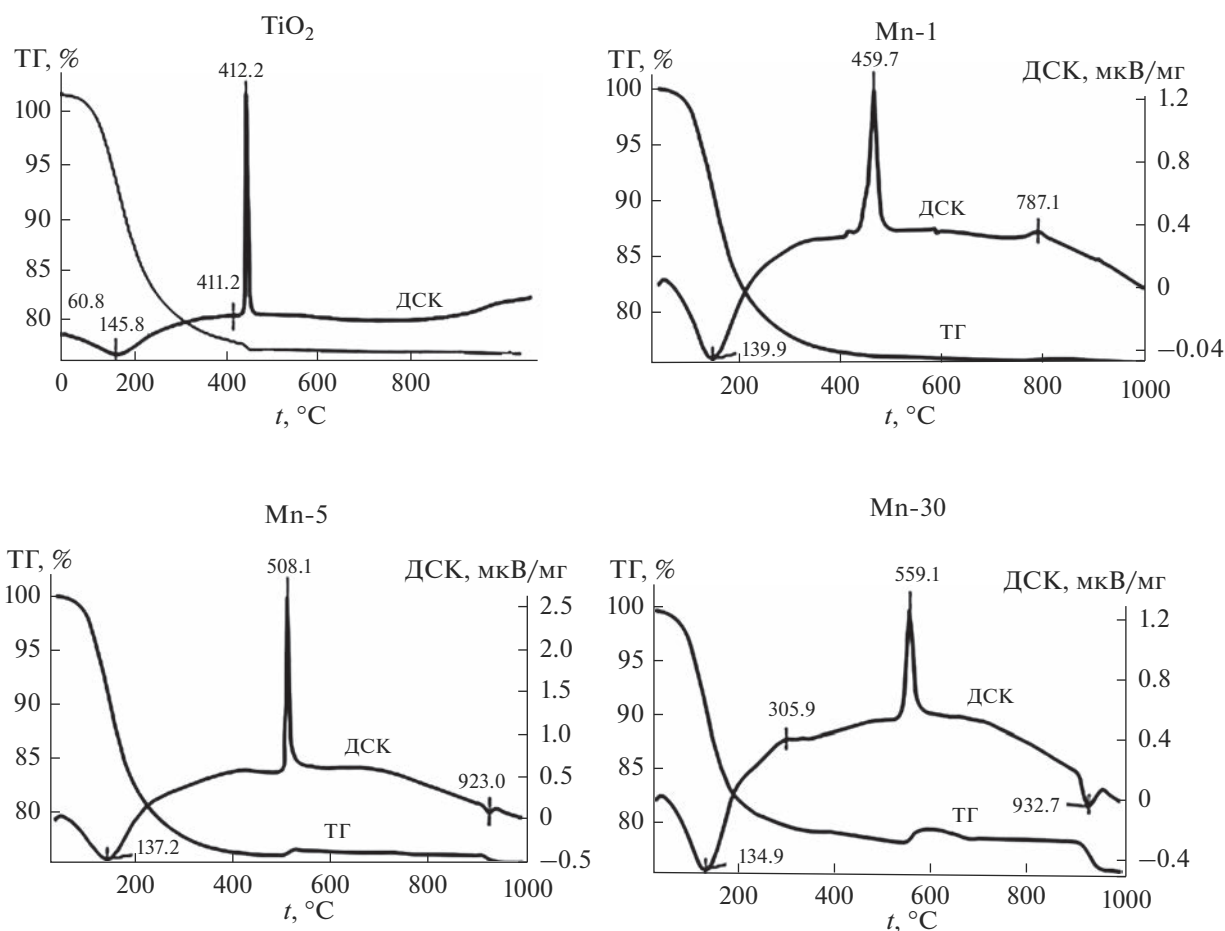
Последовательность превращений фазовых состояний марганца в составе композита может выглядеть следующим образом [30]:



Следует отметить, что в высокомодифицированном образце Mn-30 первоначально формируется более сжатая кристаллическая решетка рутила (3.22 Å) с параметрами  $a = 4.548$ ,  $c = 2.946$  Å про-



**Рис. 2.** Дифрактограммы Mn-модифицированного диоксида титана в зависимости от температуры обработки (цифры у кривых, °C) и содержания Mn (предел допускаемой аппаратурной погрешности измерения скорости счета импульсов рентгеновского излучения не более  $\pm 0.5\%$ ).



**Рис. 3.** Результаты термического анализа  $\text{TiO}_2$  и Mn-модифицированных образцов  $\text{TiO}_2$  в зависимости от содержания марганца (предел допускаемой относительной погрешности измерения температуры в интервале от 30 до 770 К  $\pm 1.5\%$ , предел допускаемой относительной погрешности измерения массы  $\pm 1\%$ ).

тив  $a = 4.559$ ,  $c = 2.959$  Å у рутила (3.24 Å), до которой она и восстанавливается после обособления фаз марганца:  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnTiO}_3$ .

Полученные данные подтверждают промотирующее действие катионов марганца [29] на трансформацию анатаза в рутил (табл. 2). Так, в образцах Mn-1 рутил наряду с анатазом обнаруживается при термообработке рентгеноаморфной массы уже при 500°C, в то время как в чистом продукте гидролиза  $\text{TiCl}_4$  аналогичного генезиса фаза рутила обнаруживается только при температурах выше 700°C. Полное превращение анатаза в рутил происходит при температуре 800°C. В продуктах, содержащих  $\geq 5$  мас. % Mn, рутил формируется из рентгеноаморфной массы, минуя метастабильное состояние анатаза. Одновременно начинают выкристаллизовываться и фазы оксидов марганца ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$  при 600°C,  $\text{MnTiO}_3$  при 800°C).

Таким образом, особенностью продуктов синтеза в системе Ti–O–Mn является формирование не-

скольких полифазных зон в зависимости от модифицирования и температуры термообработки (рис. 4) с возможными фазовыми переходами: рентгеноаморфная масса  $\rightarrow$  анатаз  $\rightarrow$  рутил +  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow$  рутил +  $\text{MnTiO}_3$ . В высокомодифицированных продуктах замечены следующие фазовые переходы: рентгеноаморфная масса  $\rightarrow$  рутил + следы  $\text{MnTiO}_3 \rightarrow$  рутил +  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow$  рутил +  $\text{MnTiO}_3$ .

**Текстура.** Удельная поверхность Mn-модифицированных продуктов, как и чистого диоксида титана, с увеличением температуры термообработки закономерно снижается (рис. 5, табл. 1). Развитой поверхностью 202–479 м<sup>2</sup>/г и наноразмерным 11.4–4.8 нм характером частиц обладают рентгеноаморфные порошки. С началом образования фаз анатаза и рутила при температурах 500–550°C поверхность порошков сокращается до 120–160 м<sup>2</sup>/г при размерах кристаллитов 8.9–11.9 нм. По окончании формирования рутила и с обособлением Mn-содержащих фаз  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  или

Таблица 2. Термические эффекты и данные РФА в системе Ti–O–Mn

| Образец                   | $t_{\min}$ ,<br>°C | $t_{\max}$ ,<br>°C | $\Delta M$ , %<br>по ТГ при $t_{\max}$ | $d$ , Å<br>при $t_{\max}$ | Фазовый<br>состав                                             |
|---------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------|
|                           | ДСК                |                    |                                        | РФА                       |                                                               |
| TiO <sub>2</sub>          | 145.8              | 412.2              | –23.3                                  | 3.52, 2.36                | Анализ                                                        |
|                           |                    | 700                | –                                      | 3.24, 2.49                | Рутил                                                         |
|                           |                    | –                  | –                                      | –                         | $a = 4.559$ ,<br>$c = 2.959$                                  |
| MnO <sub>2</sub> [22, 23] | 575<br>900         | –                  | –14.1                                  | –                         | Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                |
|                           |                    | –                  | –4.2                                   | –                         | Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                |
| Mn-1                      | 139.9              | 469.7              | –23.8                                  | 3.52, 2.36                | Анализ                                                        |
|                           |                    | –                  | –                                      | 3.24, 2.49                | Рутил                                                         |
|                           |                    | 787.1              | –                                      | 3.24, 2.49                | Рутил                                                         |
|                           |                    | –                  | –                                      | –                         | $a = 4.559$ ,<br>$c = 2.959$                                  |
| Mn-5                      | 137.2              | 508.1              | –23.63                                 | 3.24, 2.49                | Рутил                                                         |
|                           |                    | –                  | –                                      | –                         | $a = 4.59$ , $c = 2.959$                                      |
|                           |                    | 550.0              | +0.50                                  | 3.24, 2.49                | Рутил                                                         |
|                           |                    | 600                |                                        | 3.76, 2.76, 2.56          | MnTiO <sub>3</sub> следы                                      |
|                           |                    | 800                |                                        | 3.24, 2.49                | Рутил                                                         |
|                           |                    | –                  |                                        | 3.85, 2.73, 2.49          | Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                |
|                           |                    | 923                | –0.69                                  | 3.24, 2.49                | Рутил                                                         |
| Mn-30                     | 134.9              | –                  | –19.96                                 | 3.22, 2.47                | Рутил                                                         |
|                           |                    | –                  | –                                      | –                         | $a = 4.548$ ,<br>$c = 2.946$                                  |
|                           |                    | 600                | +1.18                                  | –                         | –                                                             |
|                           |                    | –                  | –                                      | 3.85, 2.73, 2.49          | Рутил                                                         |
|                           |                    | –                  | –                                      | –                         | $a = 4.59$ ,<br>$c = 2.959$                                   |
|                           |                    | 932.7              | –2.91                                  | –                         | –                                                             |
|                           |                    | –                  | –                                      | 3.76, 2.78, 2.56          | Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Рутил<br>MnTiO <sub>3</sub> |

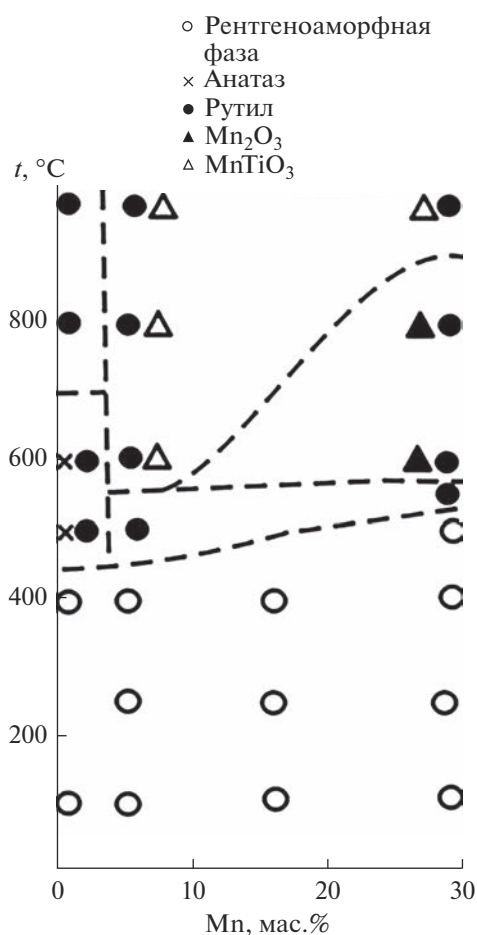
MnTiO<sub>3</sub> при температурах 600–800°C удельная поверхность сокращается до 0.56–40 м<sup>2</sup>/г.

Из рис. 5 видно, что все образцы композитов TiO<sub>2</sub>/Mn обладают более развитой поверхностью, чем чистый TiO<sub>2</sub> подобного генезиса.

Изотермы сорбции как рентгеноаморфных, так и кристаллических образцов, полученных в температурном интервале термообработки 20–500°C, представляют собой абсорбционно-десорбционные кривые S-образной формы с хорошо выраженными гистерезисными петлями (рис. 6),

что указывает по классификации ИЮПАК [41] на мезопористый характер полученных продуктов.

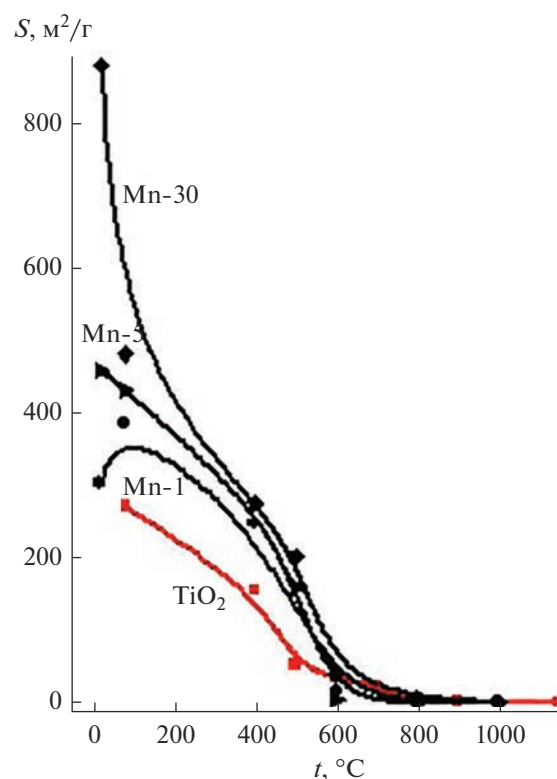
Температурные зависимости объема ( $V$ ), глубины ( $h$ ) и диаметра ( $D$ ) пор имеют довольно экстремальный характер (табл. 3). Максимальные значения  $h$  наблюдаются в области 600°C, а  $D$  – при 800°C. Глубина и диаметр пор у образцов с термической обработкой до 500°C имеют сопоставимые размеры. С повышением температуры более 600°C происходит опережающее увеличение диаметра пор относительно их глубины, что указывает на сглаживание поверхности.



**Рис. 4.** Фазовый состав Мп-модифицированных порошков диоксида титана, обработанных при температурах до 1000°C (предел допускаемой аппаратурной погрешности измерения скорости счета импульсов рентгеновского излучения не более  $\pm 0.5\%$ ).

Зависимость изменения  $V$  микропор от температуры аналогична изменению удельной поверхности, что, вероятно, является следствием интенсивного удаления воды из оксигидроксидных продуктов гидролиза. В рентгеноаморфных продуктах (до 500°C)  $V$  составляет 0.25–0.93 см<sup>3</sup>/г, при этом он возрастает с увеличением содержания марганца и дисперсности порошка. С дальнейшим повышением температуры  $V$  резко сокращается, что связано с процессами кристаллизации, агрегации и, наконец, агломерации при температурах выше 800°C. Так, у образца 500-Mn-1 объем микропор составляет 0.2690 см<sup>3</sup>/г, а у 800-Mn-1 – всего 0.0015 см<sup>3</sup>/г. В то же время можно заметить, что повышение содержания Мп стабилизирует размеры микропор при повышенных температурах.

Таким образом, в системе Ti–O–Mn мезопористой структурой обладают как рентгеноаморф-



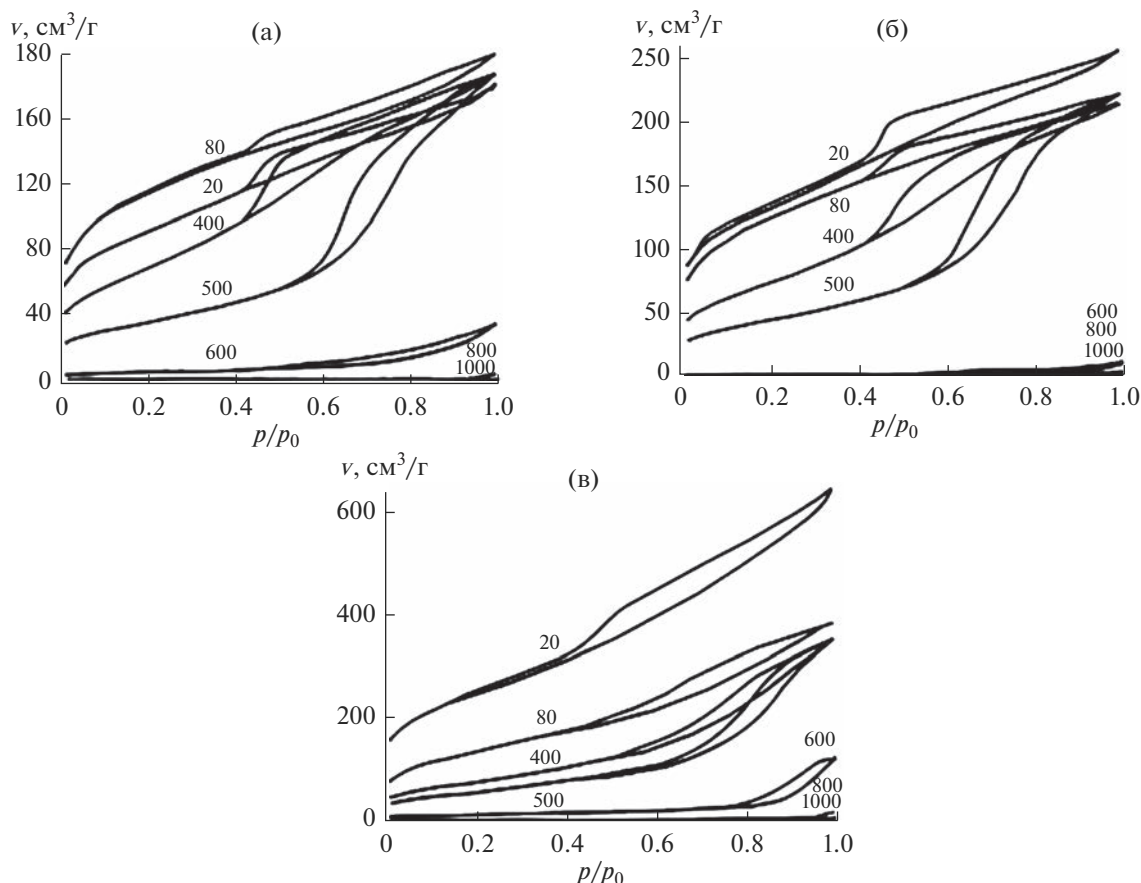
**Рис. 5.** Зависимости удельной поверхности TiO<sub>2</sub> и его Мп-модифицированных образцов от содержания марганца и от температуры термообработки (предел допускаемой относительной погрешности измерения удельной площади поверхности  $\pm 5\%$ ).

ные, так и кристаллические полифазные композиты с удельной поверхностью от 49 до 876 м<sup>2</sup>/г. Мезопористые материалы рассматриваются как многообещающие катализаторы для превращений объемных органических молекул, так как наличие мезоразмерных пор поможет преодолеть ограничения по диффузии, характерные для микроразмерных пор.

**ФКА** изучена для образцов, термообработанных при 400–800°C, когда в большинстве случаев кристаллические фазы уже сформированы,  $S$  остается относительно высокой.

Введенный в диоксид титана марганец определяет его спектральную сенсibilизацию в видимую область света. Так, установлено, что все полученные материалы показывают более высокую ФКА, чем промышленный ФК (Р-25).

Представленные в табл. 4 и на рис. 7 изменения ФКА отражают совокупное влияние содержания модификатора, сочетания структурных компонентов и текстуры порошков, нелинейно зависящих от условий термообработки и объекта



**Рис. 6.** Изотермы сорбции для Mn-модифицированных образцов диоксида титана, содержащих 1 (а), 5 (б), 30 мас. % Mn (в), прокаленных при различных температурах (цифры на кривых, °С) (предел допускаемой относительной погрешности  $\pm 5\%$ ).

деградации. Например, не всегда высокие значения ФКА определяются более развитой поверхностью образцов, термообработанных при температуре 500 по сравнению с 600 и даже 800°C, что особенно наглядно проявляется на примере деградации анилина (рис. 7).

ФКА синтезированных продуктов сильно различается в зависимости от природы объектов разрушения. Так, степень деградации ферроина и МС при температуре термообработки  $>500^\circ\text{C}$  не превышает 3.6%, тогда как в аналогичных условиях анилин разрушается практически полностью до 61%.

При этом отмечены следующие закономерности.

При температуре термообработки 400 °С ФКА в процессе деградации ферроина и МС (табл. 4, рис. 7) имеет довольно высокие значения, которые резко снижаются при увеличении температуры термообработки, исключением является образец, содержащий 30 мас. % Mn, ФКА которого сохраняется при 500–600°C. Напротив, при ФК-деструкции

анилина все образцы проявляют низкую ФКА при температуре термообработки 400°C, увеличивающуюся с повышением температуры, с максимальными значениями при 800°C.

ФКА исследованных материалов носит селективный характер по отношению к различным красителям, что согласуется с данными [42–44]. Это с большой долей вероятности связано с различными значениями редокс-потенциалов разлагаемых объектов [45–47]. Заряд применяемых в качестве ФК материалов также различен. Влияние этих параметров на селективность и эффективность ФКА нуждается в дополнительных исследованиях.

Стоит также отметить, что синтезированные ФК-материалы на основе диоксида титана, модифицированного марганцем, согласно работе [32], могут быть перспективны в качестве анодного материала литий-ионных аккумуляторов, обладающих высокой обратимой и удельной емкостью.

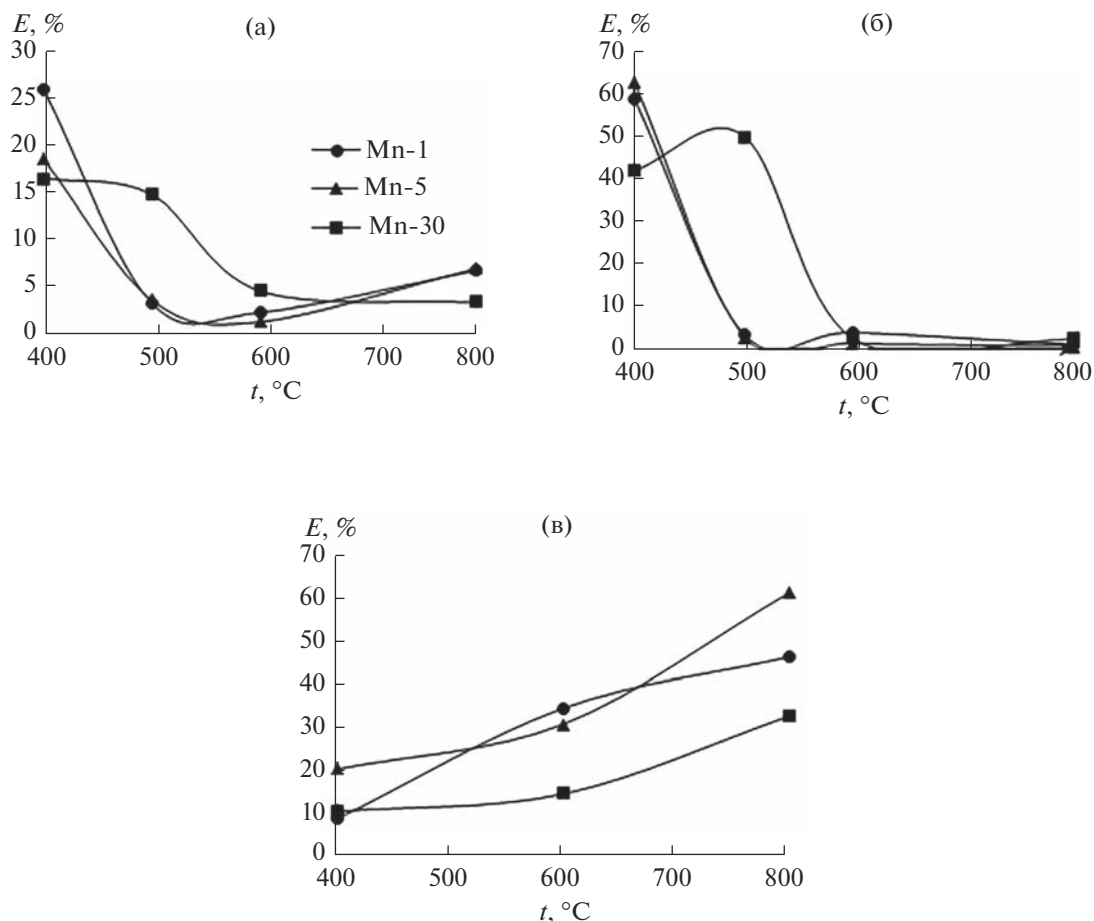
**Таблица 3.** Зависимость текстурных характеристик композитов на основе  $\text{TiO}_2$  и Mn от содержания марганца и температуры термообработки

| Образец   | Фазовый состав (РФА)       | $S$ , м <sup>2</sup> /г | $V$ , см <sup>3</sup> /г | $h$ , нм | $D$ , нм |
|-----------|----------------------------|-------------------------|--------------------------|----------|----------|
| 20-Mn-1   | ам                         | 303                     | 0.2577                   | 3.40     | 3.79     |
| 80-Mn-1   | ам                         | 395                     | 0.2875                   | 2.91     | 3.75     |
| 400-Mn-1  | ам                         | 250                     | 0.272                    | 4.41     | 4.14     |
| 500-Mn-1  | 69% а, 31% р               | 125                     | 0.269                    | 8.59     | 7.22     |
| 600-Mn-1  | 66% а, 34% р               | 16                      | 0.041                    | 10.44    | 11.44    |
| 800-Mn-1  | р                          | 0.9                     | 0.0015                   | 6.55     | 27.16    |
| 20-Mn-5   | ам                         | 458                     | 0.3777                   | 3.30     | 3.65     |
| 80-Mn-5   | ам                         | 430                     | 0.3294                   | 3.06     | 3.51     |
| 400-Mn-5  | ам                         | 272                     | 0.317                    | 4.67     | 4.27     |
| 500-Mn-5  | р                          | 160                     | 0.3256                   | 8.15     | 6.87     |
| 600-Mn-5  | р, $\text{MnTiO}_3$ следы  | 3.29                    | 0.0078                   | 9.47     | 16.55    |
| 800-Mn-5  | р, $\text{Mn}_2\text{O}_3$ | 0.56                    | 0.00082                  | 5.84     | 28.38    |
| 20-Mn-30  | ам                         | 876                     | 0.9302                   | 4.25     | 4.82     |
| 80-Mn-30  | ам                         | 479                     | 0.5668                   | 4.73     | 5.03     |
| 400-Mn-30 | ам                         | 276                     | 0.507                    | 7.35     | 6.61     |
| 500-Mn-30 | ам                         | 202                     | 0.5179                   | 10.28    | 8.84     |
| 600-Mn-30 | р, $\text{Mn}_2\text{O}_3$ | 40                      | 0.151                    | 15.26    | 16.93    |
| 800-Mn-30 | р, $\text{Mn}_2\text{O}_3$ | 5.37                    | 0.0787                   | 5.86     | 18.13    |

**Таблица 4.** ФКА ( $E$ ) композитов на основе  $\text{TiO}_2$  и Mn

| Образец   | Фазовый состав                                | $S$ , м <sup>2</sup> /г | $E$ , % при $\lambda > 400$ нм по |      |         |
|-----------|-----------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|------|---------|
|           |                                               |                         | ферроину                          | МС   | анилину |
| P25       | 85% а, 15% р                                  | 48.4                    | 0                                 | 1.2  | 1.2     |
| 400-Mn-1  | ам                                            | 246.9                   | 25.9                              | 58.6 | 8.3     |
| 500-Mn-1  | 69.3% а, 30.7% р                              | —                       | 3.5                               | 3.2  | —       |
| 600-Mn-1  | 66% а, 34% р                                  | 16.0                    | 2.5                               | 3.6  | 34.1    |
| 800-Mn-1  | р                                             | 0.90                    | 6.9                               | 0.8  | 45.9    |
| 400-Mn-5  | ам                                            | 271.9                   | 18.5                              | 62.2 | 19.8    |
| 500-Mn-5  | р                                             | —                       | 3.8                               | 2.6  | —       |
| 600-Mn-5  | р, $\text{MnTiO}_3$ следы                     | 3.29                    | 1.5                               | 1.0  | 30.4    |
| 800-Mn-5  | р, $\text{Mn}_2\text{O}_3$                    | 0.56                    | 7.1                               | 0.4  | 61.23   |
| 400-Mn-30 | ам                                            | 276                     | 16.5                              | 41.6 | 10.1    |
| 500-Mn-30 | ам                                            | —                       | 14.8                              | 49.6 | —       |
| 550-Mn-30 | р                                             | —                       | 10.3                              | —    | —       |
| 600-Mn-30 | р, $\text{Mn}_2\text{O}_3$                    | 39.7                    | 3.6                               | 2.2  | 14.21   |
| 800-Mn-30 | р, $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{MnTiO}_3$ | 5.37                    | 6.1                               | 2.2  | 32.56   |

Примечание. ам — рентгеноаморфная, а — анатаз, р — рутил.



**Рис. 7.** Зависимости ФКА ( $E$ ) Mn-модифицированных порошков диоксида титана от содержания Mn при различных температурах: а – ферроин, б – МС, в – анилин (пределы допускаемой абсолютной погрешности спектрофотометра при измерении коэффициентов направленного пропускания  $\pm 1\%$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы ФК-материалы на основе диоксида титана, модифицированного марганцем. Исследованы их физико-химические и фотокаталитические свойства, меняющиеся при изменении содержания марганца от 1 до 30 мас. % и температуры термообработки от 400 до 800 °C.

Полученные ФК обладают более высокой ФКА в сравнении с промышленным фотокатализатором P-25 фирмы Degussa при облучении видимым светом.

ФКА исследованных материалов носит избирательный характер в отношении различных красителей, что определяется, по-видимому, поверхностным зарядом материалов, а также редокс-потенциалами красителей.

Отмечена довольно высокая ФКА полученных материалов по отношению к анилину, увеличивающаяся по мере роста температуры термообработки синтезированных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature*. 1972. V. 238. № 5358. P. 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
2. Dong H., Zeng G., Tang L., Fan C., Zhang C., He X. An Overview on Limitations of  $\text{TiO}_2$ -Based Particles for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and the Corresponding Countermeasures // *Water. Res.* 2015. V. 79. P. 128–146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
3. Jiang L., Wang Y., Feng C. Application of Photocatalytic Technology in Environmental Safety // *Procedia Eng.* 2012. V. 45. P. 993–997. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.271>
4. Tasbihi M., Călin I., Šuligoj A., Fanetti M., Lavrenčič Štanger U. Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene by using  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles Immobilized on Fiberglass Cloth // *J. Photochem. Photobiol., A*. 2017. V. 336. P. 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.12.025>
5. Bhattacharyya A., Kawi S., Ray M.B. Photocatalytic Degradation of Orange II by  $\text{TiO}_2$  Catalysts Supported

- on Adsorbents // *Catal. Today*. 2004. V. 98. № 3. P. 431–439.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.08.010>
6. *Jacoby W.A., Maness P.C., Wolfrum E.J., Blake D.M., Fennell J.A.* Mineralization of Bacterial Cell Mass on a Photocatalytic Surface in Air // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. № 17. P. 2650–2653.  
<https://doi.org/10.1021/es980036f>
  7. *Caballero L., Whitehead K.A., Allen N.S., Verran J.* Inactivation of *Escherichia coli* on Immobilized TiO<sub>2</sub> Using Fluorescent Light // *J. Photochem. Photobiol., A*. 2009. V. 202. № 2. P. 92–98.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.11.005>
  8. *Liu H.-L., Yang Thomas C.-K.* Photocatalytic Inactivation of *Escherichia coli* and *Lactobacillus helveticus* by ZnO and TiO<sub>2</sub> Activated with Ultraviolet Light // *Process Biochem.* 2003. V. 39. № 4. P. 475–481.  
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00084-0](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00084-0)
  9. *Burton P., Peterson E., Boyle T. et al.* Synthesis of High Surface Area ZnO(0001) Plates as Novel Oxide Supports for Heterogeneous Catalysts // *Catal. Lett.* 2010. V. 139. № 1. P. 26–32.  
<https://doi.org/10.1007/s10562-010-0405-1>
  10. *Bignozzi C.A., Caramori S., Cristino V. et al.* Nanostructured Photoelectrodes Based on WO<sub>3</sub>: Applications to Photooxidation of Aqueous Electrolytes // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 6. P. 2228–2246.  
<https://doi.org/10.1039/c2cs35373c>
  11. *Tian L., Ye L., Liu J. et al.* Solvothermal Synthesis of CNTs–WO<sub>3</sub> Hybrid Nanostructures with High Photocatalytic Activity under Visible Light // *Catal. Commun.* 2012. V. 17. P. 99–103.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.023>
  12. *Franking R., Li L., Lukowski M.A. et al.* Facile Post-Growth Doping of Nanostructured Hematite Photoanodes for Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. № 2. P. 500–512.  
<https://doi.org/10.1039/C2EE23837C>
  13. *Bang J.U., Lee S.J., Jang J.S. et al.* Geometric Effect of Single or Double Metal-Tipped CdSe Nanorods on Photocatalytic H<sub>2</sub> Generation // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. V. 3. № 24. P. 3781–3785.  
<https://doi.org/10.1021/jz301732n>
  14. *Wang J., Yin S., Zhang Q. et al.* Mechanochemical Synthesis of Fluorine-Doped SrTiO<sub>3</sub> and Its Photo-Oxidation Properties // *Chem. Lett.* 2003. V. 32. № 6. P. 540–541.  
<https://doi.org/10.1246/cl.2003.540>
  15. *Kirovskaya I.A., Timoshenko O.T., Karpova E.O.* The Catalytic and Photocatalytic Properties of InP–CdS and ZnTe–CdS System Components // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 85. № 4. P. 557–560.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024411030186>
  16. *Phuruangrat A., Sakhon T., Kuntalue B. et al.* Characterization of Visible-Light-Induced BiVO<sub>4</sub> Photocatalyst Synthesized by Chemical Combustion Method Fueled by Tartaric Acid // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1829–1836.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621120135>
  17. *Chomkitichai W., Jansanthea P., Channei D.* Photocatalytic Activity Enhancement in Methylene Blue Degradation by Loading Ag Nanoparticles onto  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1995–2003.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621130027>
  18. *Dongmei He, Du L., Wang K. et al.* Efficient Process of ALD CuO and Its Application in Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1986–1994.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621130040>
  19. *Dumrongrojthanath P., Phuruangrat A., Sakhon T. et al.* Effect of Gd Dopant on Visible-Light-Driven Photocatalytic Properties of CeO<sub>2</sub> Nanowires Synthesized Microwave-Assisted Hydrothermal Method // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1880–1887.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600757>
  20. *Shtareva A.V., Shtarev D.S., Balanov M.I. et al.* Bismuthyl Carbonate Heterostructures Are a Way to Enhance the Photocatalytic Activity of Alkaline-Earth Bismuthates // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1375–1385.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622090157>
  21. *Shtarev D.S., Shtareva A.V., Petrova A.Y.* Effects of the Dopant Type and Concentration on the Photocatalytic Activity of Strontium Bismuthate Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1368–1374.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622090145>
  22. *Bhatkhande D.S., Pangarkar V.G., Beenackers A.A.C.M.* Photocatalytic Degradation for Environmental Applications – a Review // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2002. V. 77. № 1. P. 102–116.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.532>
  23. *Yu J.C., Ho W., Yu J., Yip H., Wong P.K., Jincai Z.* Efficient Visible-Light-Induced Photocatalytic Disinfection on Sulfur-Doped Nanocrystalline Titania // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. № 4. P. 1175–1179.  
<https://doi.org/10.1021/es035374h>
  24. *Wang W., Huang G., Yu J.C., Wong P.K.* Advances in Photocatalytic Disinfection of Bacteria: Development of Photocatalysts and Mechanisms // *J. Environ. Sci.* 2015. V. 34. P. 232–247.  
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.003>
  25. *Karvinen S.M.* The Effects of Trace Element Doping on the Optical Properties and Photocatalytic Activity of Nanostructured Titanium Dioxide // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. № 5. P. 1035–1043.  
<https://doi.org/10.1021/ie020358z>
  26. *Szczepanik B.* Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Clay–TiO<sub>2</sub> Nanocomposites: A Review // *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 141. P. 227–239.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.029>
  27. *Khan H., Berk D.* Synthesis, Physicochemical Properties and Visible Light Photocatalytic Studies of Molybdenum, Iron and Vanadium Doped Titanium Dioxide // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2014. V. 111. № 1. P. 393–414.  
<https://doi.org/10.1007/s11144-013-0637-3>
  28. *Devi L.G., Nagaraju K., Murthy B.N., Girish K.S.* Enhanced Photocatalytic Activity of Transition Metal Ions Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> Doped Polycrystalline Titania for the Degradation of Aniline Blue under UV/Solar Light // *J. Mol. Catal. A*. 2010. V. 328. № 1–2. P. 44–52.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.05.021>
  29. *Anpo M.* Use of visible Light. Second-Generation Titanium Oxide Photocatalysts Prepared by the Application of an Advanced Metal Ion-Implantation Method //

- Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. № 9. P. 1787–1792.  
<https://doi.org/10.1351/pac200072091787>
30. Brus V.V., Kovalyuk Z.D., Maryanchuk P.D. Optical Properties of TiO<sub>2</sub>–MnO<sub>2</sub> thin Films Prepared by Electron-Beam Evaporation // Tech. Phys. 2012. V. 57. № 8. P. 1148–1151.  
<https://doi.org/10.1134/S1063784212080063>
31. Ivanova T., Harizanova A. Characterization of TiO and TiO–MnO Oxides Prepared by Sol–gel Method // Solid State Ionics. 2001. V. 138. P. 227–232.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00798-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00798-0)
32. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. и др. Легированный марганцем диоксид титана с улучшенными электрохимическими характеристиками для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19. № 3. С. 123–140.  
<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-123-140>
33. Беликов М.Л., Седнева Т.А., Локишин Э.П. Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного вольфрамом // Неорган. материалы. 2021. Т. 47. № 2. С. 154–162.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21020020>
34. Jin Q., Arimoto H., Fujishima M., Tada H. Manganese Oxide-Surface Modified Titanium (IV) Dioxide as Environmental Catalyst // Catalysts. 2013. V. 3. № 2. P. 444–454.  
<https://doi.org/10.3390/catal3020444>
35. Седнева Т.А., Локишин Э.П., Беликов М.Л., Калинин В.Т. Способ получения фотокаталитического нанокompозита, содержащего диоксид титана: Пат. № 2435733 РФ. 2011. БИ № 34.
36. Седнева Т.А., Локишин Э.П., Беликов М.Л., Беляевский А.Т. Синтез и исследования фотокаталитических оксидных композитов титана(IV) и кобальта(II) // Хим. технология. 2015. Т. 16. № 7. С. 398–407.
37. Matthews R.W., McEvoy S.R. Destruction of Phenol in Water with Sun, Sand, and Photocatalysis // Sol. Energy. 1992. V. 49. № 6. P. 507–513.  
[https://doi.org/10.1016/0038-092X\(92\)90159-8](https://doi.org/10.1016/0038-092X(92)90159-8)
38. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. С. 47.
39. Liptay G. Atlas of Thermoanalytical Curves. Budapest: Academiai Kiado, 1973. V. 2. P. 78.
40. Казенас К.Е., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
41. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
42. Parida K.M., Sahu N. Visible Light Induced Photocatalytic Activity of Rare Earth Titania Nanocomposites // J. Mol. Catal. A. 2008. V. 287. № 1–2. P. 151–158.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.02.028>
43. Агафонов А.В., Редозубов А.А., Козик В.В., Краев А.С. Фотокаталитическая активность нанопорошков диоксида титана, полученных золь-гель методом при различных значениях pH // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 1001–1008.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X15080024>
44. Степанов А.Ю., Сотникова Л.В., Владимиров А.А. и др. Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO<sub>2</sub> // Вестн. Кемеровского гос. ун-та. 2013. Т. 1. № 2. С. 249–255.
45. Sabnis R.W., Ross E., Köthe J., Naumann R. et al. Indicator Reagents // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley, 2009. V. 19. P. 9–53.  
[https://doi.org/10.1002/14356007.a14\\_127.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a14_127.pub2)
46. Наянова Е.В., Елипашева Е.В., Сергеев Г.М., Сергеева В.П. Редокс-свойства метиленового голубого как перспективного фотометрического реагента для определения галогенных окислителей // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 2. С. 154–160.  
<https://doi.org/10.15826/analitika.2015.19.2.005>
47. Вакулин И.В., Бугаец Д.В., Зильберг Р.А. Анализ точности расчета Red/Ox потенциалов замещенных фенолов, хинонов, и анилинов полуэмпирическими методами AM1, RM1 и PM7 // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 52. № 11. С. 53–59.  
<https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/17-52-11-53>