

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

DOI: 10.20535/kpi-sn.2020.1.198020
УДК 54.057+546.824-31+546.814-31

А.С. Кутузова, Т.А. Донцова*, О.В. Лінючева
КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна
*corresponding author: dontsova@xtf.kpi.ua

НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ TiO_2 - SnO_2 : ВПЛИВ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ І СТРУКТУРНО-АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НА ФОТОКАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ

Проблематика. Наноккомпозити TiO_2 - SnO_2 широко вивчаються завдяки ефективному застосуванню в гетерогенному фотокаталізі. Поєднання TiO_2 із SnO_2 сприяє пригніченню рекомбінації носіїв заряду і значному покращенню фотоактивності матеріалу. Попри велику кількість досліджень системи TiO_2 - SnO_2 все ще існує велика невизначеність щодо найбільш ефективних способів її синтезу, найдоцільніших умов синтезу та реагентів.

Мета дослідження. Порівняння двох методів синтезу (гідролітичного та гідротермального) та різних прекурсорів для одержання композитів TiO_2 - SnO_2 , оцінка впливу різних факторів на кінцеві властивості фотокатализаторів.

Методика реалізації. Синтез наноккомпозитів TiO_2 - SnO_2 різного складу дав змогу вивчити вплив кількості SnO_2 на кислотно-основні та структурно-адсорбційні властивості, які визначають фотокаталітичну активність. Фотокаталітичне розкладання органічних барвників різних типів (метиленового синього та Конго червоного) використовувалось для оцінки фотоактивності матеріалів.

Результати дослідження. Обидва методи синтезу дали можливість одержати наноккомпозити TiO_2 і TiO_2 - SnO_2 із розміром кристалітів 3–24 нм. Гідролітичним синтезом із TiCl_4 було отримано зразок TiO_2 рутилу, гідротермальним синтезом із ТГПР – зразок TiO_2 анатазу. Додавання SnO_2 сприяло зростанню фотокаталітичної активності зразків, одержаних гідротермальним методом: зразок із 1 % SnO_2 проявляє фотокаталітичну активність на 30 % вищу, ніж чистий зразок TiO_2 .

Висновки. Зразки, одержані гідротермальним методом, мають кислотні та основні центри Бренстеда і є універсальними сорбентами та фотокатализаторами, які видаляють катіонні й аніонні барвники. Композити, одержані гідролітичним методом, містять основні центри Бренстеда і тому активні лише щодо катіонних барвників. Властивості поверхні матеріалів відіграють вирішальну роль, яка в кінцевому підсумку визначає фотокаталітичну активність матеріалів.

Ключові слова: наноккомпозити TiO_2 - SnO_2 ; гідролітичний метод; гідротермальний метод; кислотно-основні центри; фотокаталіз.

Вступ

Нині система TiO_2 - SnO_2 широко вивчається завдяки своїм винятковим фізичним і хімічним властивостям, які роблять її придатною для ефективного застосування в гетерогенному фотокаталізі. Відомо, що чистий титану (IV) оксид недостатньо фотоактивний для використання в комерційних цілях. Його низька ефективність пояснюється низьким квантовим виходом, зумовленим швидкою рекомбінацією електронів і дірок. Ці носії заряду виникають у результаті опромінення TiO_2 енергією, що є рівною або більшою, ніж енергія ширини забороненої зони, та подальшого поглинання фотонів. Однак поєднання таких напівпровідників, як титану (IV) оксид та стануму (IV) оксид, для створення гетеропереходів вважається ефективною та економічною стратегією досягнення ви-

сокого квантового виходу. TiO_2 і SnO_2 – напівпровідники, що мають різні енергії ширини забороненої зони, а саме 3,2 еВ для анатазної форми TiO_2 , 3,0 еВ для рутильної форми TiO_2 та 3,6 еВ для SnO_2 . У той же час ці матеріали мають значну схожість: обидва мають тетрагональну структуру рутильного типу та близькі іонні радіуси катіонів (0,605 Å для Ti^{4+} та 0,69 Å для Sn^{4+}) [1–3]. Така спорідненість дає змогу забезпечити стан змішаної електронної густини, що розділяє фотогенеровані носії заряду більш ефективно. Під дією світлового випромінювання виникають фотоелектрони, які рухаються від TiO_2 до SnO_2 . Оскільки зона провідності SnO_2 знаходиться нижче, ніж у TiO_2 , а зона валентності SnO_2 розміщена вище, ніж у TiO_2 , то електрони рухаються в зону провідності SnO_2 , тоді як дірки накопичуються в зоні валентності TiO_2 . У цьому випадку SnO_2 відіграє роль пастки для фотогенерованих

електронів, що врешті-решт запобігає рекомбінації носіїв заряду, підвищує квантову ефективність і, отже, сприяє зростанню фотокаталітичної активності наноматеріалу [1].

Попри велику кількість досліджень системи $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ все ще існує велика невизначеність щодо найбільш ефективних способів її синтезу, найдоцільніших умов синтезу та реагентів. Загальновідомо, що метод синтезу суттєво впливає на властивості і, відповідно, на ефективність одержуваного матеріалу. Отже, найефективніший метод синтезу високоактивного фотокаталізатора $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ все ще залишається проблемою.

Серед величезного розмаїття методів синтезу системи $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, що включають твердофазовий метод, електророзпилювальну технологію, розпилювальний піроліз, лазерний піроліз, полум'яний піроліз, метод осадження з рідкої фази, електрофоретичне осадження, поліольний метод, електролітичне окиснення плазми, найбільш поширеними є гідролітичний золь-гель [1, 4–6] та гідротермальний методи [7–10], а також поєднання цих двох методів [11–15]. Метод золь-гель широко використовується для отримання фотокаталізаторів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ завдяки його перевагам, а саме економічно вигідній можливості синтезувати високопорядковані матеріали за низьких температур. Оскільки багато факторів, наприклад природа прекурсору, тип розчинника, додавання поверхнево-активної речовини тощо, під час процедури синтезу безпосередньо впливають на кінцеві властивості отриманого матеріалу, то керування ними може бути використане для одержання фотокаталізаторів із заданими характеристиками. Однак це є в той самий час і головним недоліком методу. Відсутність суворого контролю умов синтезу може призвести до утворення неоднорідного матеріалу з агломерованими частинками. Ще один недолік – необхідність етапу прожарювання з метою отримання кристалічних частинок [4]. На противагу, гідротермальний синтез є привабливим, оскільки це екологічно чистий метод, який дає можливість отримувати однорідні та висококристалічні наночастинки із використанням полярних чи неполярних розчинників за відносно низьких температур [8]. Загальною науковою проблемою є ефективний метод синтезу нанокompозитного фотокаталізатора складу $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$. Невирішеною частиною наукової проблеми є умови ефективного синтезу, дослідження кореляції між умовами синтезу та фізико-хімічними властивостями одержуваного матеріалу.

Постановка задачі

Метою роботи є: 1) порівняння двох найпопулярніших методів синтезу, а саме гідролітичного та гідротермального, і різних прекурсорів для одержання композитів складу $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, а також характеристик і властивостей отриманих наноматеріалів; 2) оцінка впливу різних факторів на кінцеві властивості фотокаталізаторів. Фотокаталітичне розкладання таких двох стандартних органічних барвників різних типів, як катіонного барвника метиленового синього (МС) і аніонного барвника Конго червоного (КЧ), було використане для оцінки фотокаталітичної активності синтезованих наноматеріалів.

Матеріали

Титану (IV) хлорид (TiCl_4) і титану (IV) ізопропоксид (ТІР), не менш ніж 98 % (AcrosOrganics, США) використовувались як прекурсори TiO_2 . Стануму (IV) хлорид (SnCl_4) та стануму (IV) ізопропоксид (99 %, 10 % мас./об. в ізопропанолі (Alfa Aesar, США)) використовувались як прекурсори SnO_2 . Ізопропіловий спирт, азотна кислота і дистильована вода використовувались як реагенти для синтезу фотокаталізаторів. Усі хімічні речовини, використані в експериментах, мали аналітичний ступінь чистоти і використовувались без додаткового очищення. Комерційні порошки TiO_2 (P25 TiO_2 AEROXIDE® та P90 TiO_2 AEROXIDE®, Evonik, Німеччина) були використані в сорбційних і фотокаталітичних експериментах як еталон TiO_2 .

Синтез нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$

Дві серії модифікованих станумом та немодифікованих нанокompозитів на основі TiO_2 було синтезовано гідролітичним і гідротермальним методами.

У процесі гідролітичного синтезу титану (IV) хлорид і стануму (IV) хлорид окремо змішували з ізопропіловим спиртом для отримання відповідно попередників TiO_2 і SnO_2 . Композитні нанопорошки із вмістом 10, 25, 35 і 75 мас. % SnO_2 одержували в процесі гідролізу у водних і спиртових розчинах змішуванням необхідної кількості попередника титану (IV) оксиду, попередника стануму (IV) оксиду та дистильованої води. Суміш реагентів нагрівали до 90 °С при інтенсивному перемішуванні і потім витримували протягом 40 хв для випадання осадів. Отримані

білі осади сушили в сушильній шафі за температури 80 °С протягом 6 год і прожарювали за температури 500 °С протягом 2 год. Нарешті, синтезовані зразки нанокompозитів подрібнювали у ступці. Отримані зразки позначали HLXTiYSn, де X – масовий відсоток титану (IV) оксиду, а Y – масовий відсоток стануму (IV) оксиду в зразку [16, 17].

Для проведення гідротермального синтезу 25 см³ дистильованої води додавали до 75 см³ ізопропанолу для отримання розчину при постійному перемішуванні на магнітній мішалці протягом 10 хв за кімнатної температури. Потім до зазначеного розчину покрупинно додавали 65 %-ву нітратну кислоту до одержання рН 1,5 – таким чином отримали розчин А. Необхідну кількість стануму (IV) ізопропоксиду (з метою одержання зразків із вмістом 1, 3, 5, 7 і 10 мас. % SnO₂) розчиняли у 5 см³ титану (IV) ізопропоксиду (розчин Б). Після цього розчин Б додавали покрупинно в 10 см³ розчину А при інтенсивному перемішуванні та залишали перемішуватися ще 5 хв. Отриманий колоїдний розчин із рН 2,5 переносили в сталевий автоклав із тефлоновим реактором, який герметично закривали, нагрівали до температури 180 °С і витримували протягом 24 год. Після завершення гідротермальної обробки реактори остигали за кімнатної температури, після чого отримані осади відокремлювали центрифугуванням і п'ять разів промивали дистильованою водою. Промиті порошки сушили за температури 80 °С протягом 24 год у сушильній шафі й потім подрібнювали в ступці. Отримані зразки позначали НТХТiYSn, де X – масовий відсоток титану (IV) оксиду, а Y – масовий відсоток стануму (IV) оксиду в зразку [18].

Характеризація зразків

Рентгенівські дифрактограми композитів одержували за допомогою рентгенівського дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Японія) із випромінюванням Cu K α (40 кВ, 30 мА) для ідентифікації фазового складу та визначення розміру кристалітів у зразках. Середній розмір кристалітів (d) наявних фаз розраховували на основі одержаних даних рентгеноструктурного аналізу автоматично, використовуючи програмний пакет PDXL, згідно з рівнянням Шерера. Раманівські спектри були записані в діапазоні 100–1200 см⁻¹ для подальшого визначення фазових компонентів із використанням триступеневого Раманівсь-

кого спектрометра T64000 (Horiba, Японія) з лазером Ar-Kr (Stabilite 2018-RM Spectra Physics, США). Лазер збудження працював при 488 нм і з потужністю 1 мВт. Рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА) отриманих порошоків проводили на приладі X-Supreme 8000 (Oxford Instruments, Китай) з метою визначення кількісного хімічного складу зразків. Морфологію одержаних порошоків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа РЕМ-106И (SELMI, Україна). Мікроскоп РЕМ-106И також використовувався для визначення хімічного складу зразків. Питому площу поверхні (методом Брунауера–Еммета–Теллера), питомий об'єм пор і розподіл пор за розміром (методом Барретта–Джойнера–Халенди) отриманих зразків визначали за ізотермами адсорбції та десорбції азоту, записаними за температури 77 К за допомогою аналізатора газової сорбції Quantachrome® Nova 4200e (США).

Визначення кислотно-основних властивостей

Кислотно-основні властивості поверхні нанокompозитів, а саме кількість і тип активних центрів, були визначені індикаторним методом Гамета, як описано в [19]. Індикаторний метод Гамета для оцінювання кислотності заснований на селективній адсорбції кислотно-основних індикаторів із певним значенням рK_a кислотно-основного переходу та подальшому спектрофотометричному визначенні зміни оптичної густини розчинів. Індикатори, що використовувались у дослідженні, наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Індикатори, що використовувались у дослідженні

Індикатор	Значення рK _a
2-нітроанілін	-0,29
Фуксин	2,10
Бромфеноловий синій	3,90
Метилловий червоний	5,25
Бромтимоловий синій	6,80
Феноловий червоний	7,60
Тимоловий синій	8,80
Індигокармін	12,80

Для визначення кислотності було проведено 3 серії експериментів.

Серія 1. 0,02 г (m_1) зразка нанокompозиту та 2 см³ стандартного індикаторного розчину з певним рK_a переносили в пробірку об'ємом 5 см³, розбавляли водою до об'єму 5 см³, ретельно

перемішували й витримували протягом 2 год (до встановлення рівноваги), періодично помішуючи. Після цього оптичну густину D_1 вимірювали за довжини хвилі, що відповідає максимальному поглинанню індикатора, і визначали залишкову концентрацію індикатора.

Серія 2. Одночасно проводили холостий дослід. Для цього 0,02 г (m_2) зразка нанокompозиту і 3 см³ дистильованої води перенесли в пробірку об'ємом 5 см³ і витримували протягом 2 год. Потім розчин декантували в іншу пробірку і додавали 2 см³ розчину індикатора. Після цього одержаний розчин розбавляли водою до об'єму 5 см³ і перемішували. Нарешті, вимірювали оптичну густину розчину D_2 .

Серія 3. 2 см³ розчину індикатора перенесли в пробірку об'ємом 5 см³ і розбавляли водою до об'єму 5 см³, перемішували, витримували протягом 30 хв, а потім визначали оптичну густину D_0 .

Кількість центрів адсорбції певної кислотної сили q_{pKa} (моль/г) визначали відповідно до рівняння

$$q_{pKa} = \left[\frac{C_{Ind} \cdot V_{Ind}}{D_0} \cdot \left(\frac{|D_0 - D_1|}{m_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{m_2} \right) \right] \quad (1)$$

де C_{Ind} – концентрація розчину індикатора, мг-моль/см³; V_{Ind} – об'єм розчину індикатора, см³; m_1 , m_2 – маса наважки зразка, г; D_0 , D_1 , D_2 – оптична густина розчину індикатора до процесу адсорбції, після процесу адсорбції та під час холостого досліді відповідно.

Визначення сорбційної та фотокаталітичної активності

Сорбційну та фотокаталітичну активність зразків нанокompозитів оцінювали за зміною концентрації барвників метиленового синього (МС, C₁₆H₁₈ClN₃S) та Конго червоного (КЧ, C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂) у темряві та при ультрафіолетовому (УФ) опроміненні (використовуючи ртутну лампу низького тиску потужністю 10 Вт). У типовому процесі 50 мг фотокаталізатора суспендували в 50 см³ розчину, що містить 10 мг/дм³ метиленового синього або 50 мг/дм³ Конго червоного. Отриману суспензію диспергували ультразвуком протягом 5 хв, а потім витримували у темряві при постійному магнітному перемішуванні протягом 30 хв (5 хв для Конго червоного) з метою досягнення адсорбційної рівноваги і визначення таким чином сорбційної активності зразків. Для визначення фотоката-

літичної активності зразків перемішані суспензії додатково піддавали опроміненню ультрафіолетовим світлом для ініціювання фотокаталітичної реакції. Після 20-ти хвилин фотокаталітичного розкладання барвника (5 хв для Конго червоного) суспензії центрифугували при 5000 об/хв протягом 20 хв і аналізували з використанням ультрафіолетової спектрофотометрії за допомогою спектрофотометра UV-5800(РС) (Shanghai Metash Instruments, Китай). Зниження концентрації барвника D , %, було обчислено за довжини хвилі 663 нм для метиленового синього та за довжини хвилі 490 нм для Конго червоного відповідно до рівняння

$$D = \frac{C_0 - C}{C_0}, \quad (2)$$

де C_0 та C – концентрація барвника до та після експерименту відповідно.

Експериментальні результати і їх обговорення

Дані, наведені на рис. 1 й у табл. 2, показують, що гідролітичний синтез дав можливість отримати наноструктуровані композити TiO₂-SnO₂, які складаються з таких фаз: анатазу, рутилу та каситериту. Зразок HL100TiO₂Sn (чистий TiO₂) складається лише з фази рутилу, тоді як зразки, що містять SnO₂, складаються переважно з фази анатазу, вміст якої поступово зменшується (про це свідчить зниження інтенсивності піків, що відповідають фазі анатазу, на дифрактограмах) зі збільшенням вмісту SnO₂. Більше того, зразки HL65Ti35Sn і HL25Ti75Sn взагалі не містять рутилу. Перекриття піків унеможливорює точне визначення кількості фаз анатазу та рутилу в зразках. Слід також зазначити, що зі збільшенням вмісту SnO₂ у зразках розмір кристалітів також збільшується. Хоча рентгеноструктурний аналіз не виявив SnO₂ у зразку HL90Ti10Sn, результати РФА підтвердили його наявність у кількості 10 %.

Дифрактограми отриманих зразків нанокompозитів наведені на рис. 1. Для порівняння також зображено дифрактограму зразка HL0Ti100Sn (чистий SnO₂, синтезований за тих самих умов, що й зразки серії HL). Усі дифрактограми зразків серії НТ однакові, і тому наведена дифрактограма лише зразка НТ100TiO₂Sn. Кількісний склад (отриманий методом РФА) та розміри кристалітів (одержані рентгеноструктурним методом аналізу) нанокompозитів TiO₂-SnO₂ подані в табл. 2.

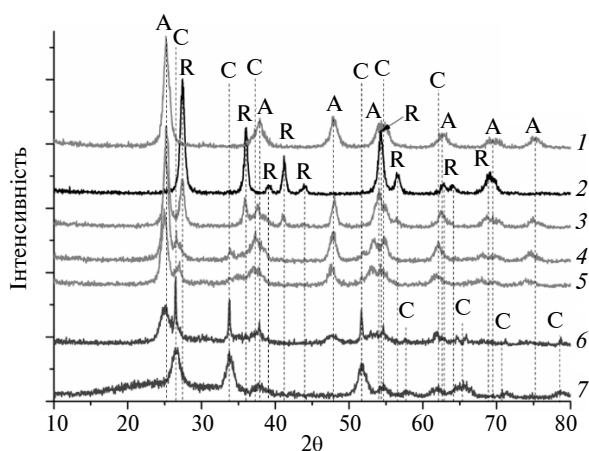


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих наноконкомпозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$: 1 – зразок НТ100Тi0Sn; 2 – зразок НL100Тi0Sn; 3 – зразок НL90Тi10Sn; 4 – зразок НL75Тi25Sn; 5 – зразок НL65Тi35Sn; 6 – зразок НL25Тi75Sn; 7 – зразок НL0Тi100Sn

Згідно з наведеними даними, всі зразки серії НТ складаються лише з фази анатазу. Рентгеноструктурний аналіз не виявив наявності фази каситериту, що могло бути спричинено впровадженням іонів Sn^{4+} у кристалічну решітку титану (IV) оксиду або перекриттям дифракційних піків SnO_2 і TiO_2 рутильної модифікації. Однак результати РФА вказують, що склад зразків серії НТ відрізняється від заданого теоретично. Наприклад, зразок НТ90Тi10Sn складається з 99 % TiO_2 і 1 % SnO_2 замість заданих відповідно 90 і 10 %. Це свідчить про невідповідність вибраних умов синтезу, які не дали змоги провести повну кристалізацію SnO_2 або/та повне впровадження іонів Sn^{4+} у кристалічну решітку, і тому вміст SnO_2 у наноконкомпозитах не перевищує 1 %. Отже, всі зразки серії НТ містять майже однакову кількість SnO_2 , що пояснює ідентичність отриманих дифрактограм. Параметри кристалічних решіток різних модифікацій порівнювались зі стандартними параметрами кристалічних решіток відповідно до таких карток: анатаз – JCPDS 01-070-7348; рутил – JCPDS 01-070-7347; каситерит – JCPDS 00-041-1445. Відхилення параметрів, на наш погляд, свідчить про наявність деформацій та великої кількості дефектів у процесі кристалізації.

Подальшу ідентифікацію та підтвердження складу наноконкомпозитів проводили за допомогою Раманівської спектроскопії. Раманівські спектри вибраних зразків показані на рис. 2. Відповідно до отриманих спектрів, зразки серії НL мають чітко визначені вібраційні смуги при 144 cm^{-1} (E_g), 198 cm^{-1} (E_g), 400 cm^{-1} (B_{1g}), 517 cm^{-1} (A_{1g}) і 640 cm^{-1} (E_g), що відповідають фазовій

структурі анатазу. Основні піки анатазної фази серії НТ були виявлені при 144 cm^{-1} (E_g), 195 cm^{-1} (E_g), 394 cm^{-1} (B_{1g}), 517 cm^{-1} (A_{1g}) і 637 cm^{-1} (E_g) [15]. Раманівська спектроскопія також виявила наявність рутильних піків у випадку серії НL при 234 cm^{-1} , 445 cm^{-1} і 609 cm^{-1} [15]. Смуги коливання, характерні для каситериту (490 cm^{-1} , 547 cm^{-1} , 636 cm^{-1} , 776 cm^{-1} [15]), не були виявлені. Це могло бути спричинено перекриттям вібраційних смуг TiO_2 і SnO_2 та низьким вмістом SnO_2 у зразках, а також можливим впровадженням іонів Sn^{4+} у кристалічну решітку TiO_2 .

Результати Раманівської спектроскопії добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу (Раманівська спектроскопія є більш чутливим методом аналізу, ніж рентгенова спектроскопія, тому вона дала змогу виявити наявність у зразку НL100Тi0Sn <2 % фази анатазу, яка не була виявлена за допомогою рентгеноструктурного аналізу).

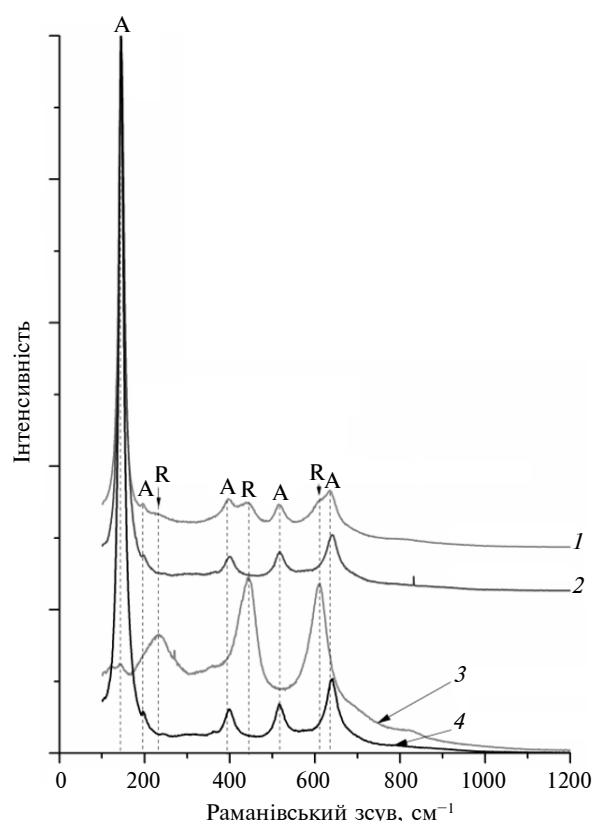


Рис. 2. Раманівські спектри наноконкомпозитів: 1 – зразок НL90Тi10Sn; 2 – зразок НТ90Тi10Sn; 3 – зразок НL100Тi0Sn; 4 – зразок НТ100Тi0Sn

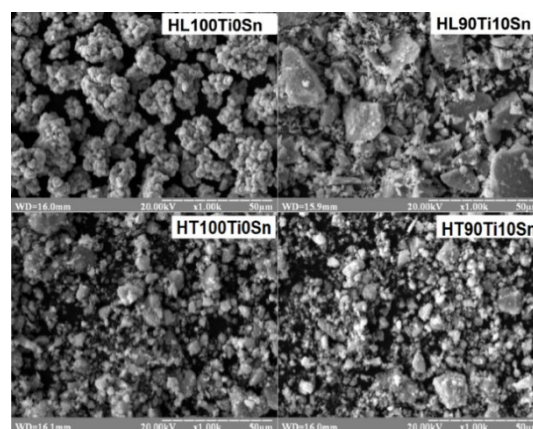
СЕМ-зображення синтезованих наноконкомпозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ представлені на рис. 3. Видно, що СЕМ-зображення зразка НL100Тi0Sn суттєво відрізняється від СЕМ-зображення зразка

Таблиця 2. Результати рентгенофлуоресцентного і рентгеноструктурного аналізів

Зразок	Характеристики					
	Фаза анатазу, 2 θ	Розмір кристалітів, нм	Фаза рутилу, 2 θ	Розмір кристалітів, нм	Фаза каситериту, 2 θ	Розмір кристалітів, нм
Серія HL						
HL100Ti0Sn	–	–	27,4°; 36,0°; 39,0°; 41,2°; 44,0°; 54,1°; 56,5°; 62,7°; 64,1°; 69,0°; 82,4°; 89,6°; 95,5°	10,9	–	–
HL90Ti10Sn	25,2°; 47,9°; 53,8°; 68,8°; 75,2°; 82,3°; 94,9°	7,7	27,4°; 35,9°; 41,1°; 43,8°; 56,2°; 94,6°	9,9	37,7°; 62,5°	2,5
HL75Ti25Sn	25,1°; 47,8°; 53,2°; 62,0°; 67,9°; 70,0°; 82,1°	4,8	54,5°; 74,4°	5,0	26,7°; 33,7°; 37,5°; 93,7°	5,8
HL65Ti35Sn	25,0°; 47,6°; 53,7°; 67,6°; 73,7°; 81,7°	2,9	–	–	26,9°; 34,9°; 37,6°; 61,7°; 93,8°	17,1
HL25Ti75Sn	25,2°; 47,7°	3,9	54,5°	4,4	26,5°; 33,7°; 37,6°; 51,6°; 61,6°	23,0
Серія HT						
HT100Ti0Sn	25,2°; 37,8°; 47,9°; 75,2°	7,2	54,2°; 62,7°; 69,6°	5,0	–	–
HT99Ti1Sn	25,2°; 37,6°; 47,9°; 75,2°	6,6	54,3°; 62,6°; 69,5°	5,0	–	–
HT97Ti3Sn	25,2°; 37,9°; 47,9°; 75,2°	6,6	54,2°; 62,7°; 69,6°	5,0	–	–
HT95Ti5Sn	25,2°; 37,8°; 47,9°; 75,2°	6,4	54,3°; 62,6°; 69,5°	6,7	–	–
HT90Ti10Sn	25,2°; 37,8°; 47,9°; 75,2°	6,7	54,3°; 62,6°; 69,6°	7,0	–	–

HL90Ti10Sn (СЕМ-зображення інших зразків серії HL є ідентичними до наведеного HL90Ti10Sn). Як видно із зображень, наночастинки чистого зразка TiO₂ мають сферичну форму і є досить однорідними, в той час як частинки нанокompозитів TiO₂-SnO₂ утворюють агрегати й агломерати різних величини та форми.

Також на рис. 3 представлені СЕМ-зображення зразків серії HT. Отримані зображення показують, що всі зразки мають однакову морфологію (це було спричинено, на нашу думку, майже однаковою кількістю SnO₂ у зразках), і тому СЕМ-зображення інших зразків не наведені. Видно також, що нанокompозитні частинки існують у вигляді агрегатів і агломератів майже однакових величини та форми.

Рис. 3. СЕМ-зображення нанокompозитів TiO₂-SnO₂

Слід зазначити, що морфологія зразка HL100Ti0Sn, отриманого гідролітичним методом, сильно відрізняється від морфології зразка HT100Ti0Sn, синтезованого в гідротермальних умовах, що свідчить про значний вплив способу синтезу та його умов.

Результати скануючої електронної мікроскопії дали можливість зробити припущення про механізм утворення нанокompatитних частинок під час гідролітичного синтезу, який схематично показаний на рис. 4. Під час процесу формування наночастинок TiO_2 у процесі гідролітичного синтезу спочатку з'являються ядра TiO_2 , які згодом коагулюють і агрегують, у результаті утворюючи агрегати TiO_2 правильної форми. Утворення нанокompatитних частинок $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ у процесі гідролітичного синтезу відбувається аналогічно. Єдина відмінність полягає в тому, що після етапу коагуляції відбувається сегрегування частинок SnO_2 , що приводить до утворення великих агломератів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ різних форми та розмірів.

На рис. 5 показані ізотерми адсорбції та десорбції азоту нанокompatитних зразків серії HL. Отримані ізотерми зразків HL100Ti0Sn, HL90Ti10Sn, HL75Ti25Sn (ізотерма зразка HL65Ti35Sn аналогічна ізотермі HL75Ti25Sn і тому не наведена) належать до типу IV, тоді як ізотерма HL25Ti75Sn – до змішаного типу (мезомікропористий зразок), що свідчить про наявність мезо- і мікропор відповідно. Водночас усі отримані мезопористі зразки мають ізотерми з різною формою петель гістерезису, і відповідно, зразки серії HL значно відрізняються за формою пор.

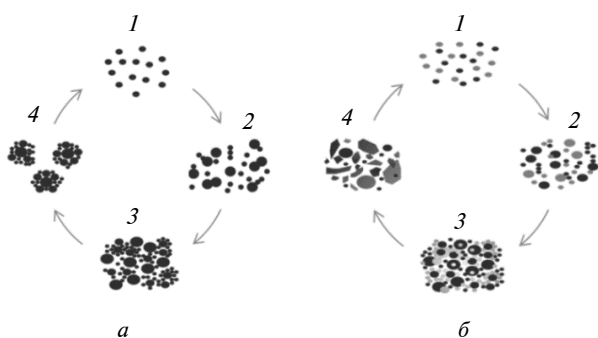


Рис. 4. Схематичне зображення можливого механізму утворення нанокompatитних частинок у процесі гідролітичного синтезу: *а* – утворення частинок TiO_2 ; 1 – поява ядер TiO_2 ; 2 – коагуляція; 3 – агрегування; 4 – утворення агрегатів TiO_2 ; *б* – утворення частинок $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$; 1 – поява ядер TiO_2 ; 2 – коагуляція; 3 – сегрегування SnO_2 ; 4 – утворення агломератів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$

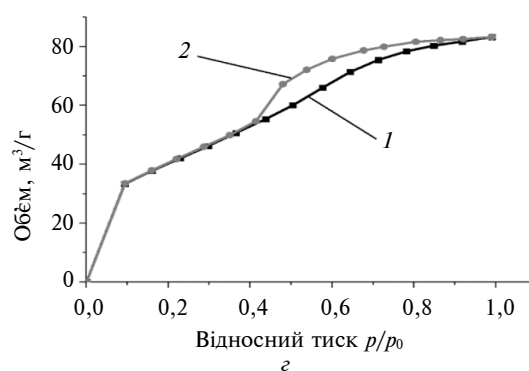
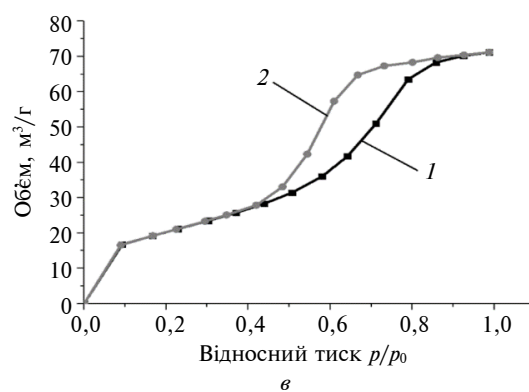
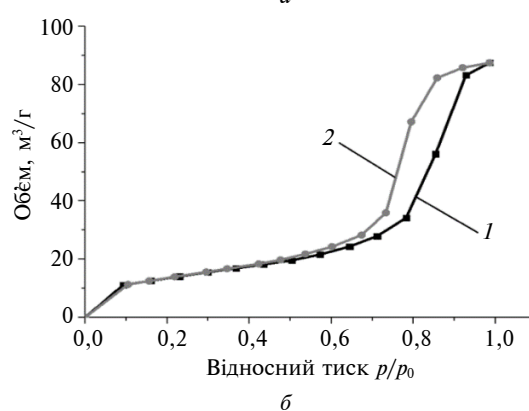
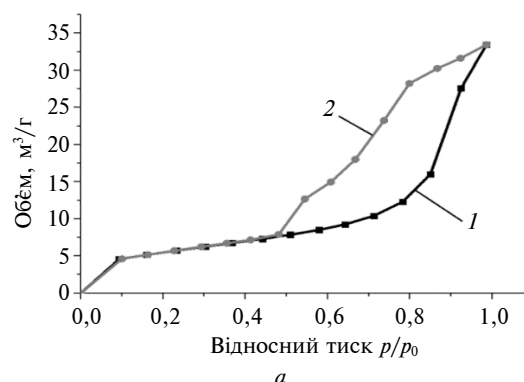


Рис. 5. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту нанокompatитних зразків $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ серії HL: *а* – HL100Ti0Sn; *б* – HL90Ti10Sn; *в* – HL75Ti25Sn; *г* – HL25Ti75Sn; 1 – ізотерма адсорбції; 2 – ізотерма десорбції

Таблиця 3. Структурно-адсорбційні властивості нанокompозитів TiO₂-SnO₂

Зразок	Характеристики						
	Питома площа поверхні, м ² /г	Середній діаметр пор, нм	Загальний об'єм пор, см ³ /г	Об'єм мікропор, см ³ /г	Частка мікропор, %	Об'єм мезопор, см ³ /г	Частка мезопор, %
Серія HL							
HL100Ti0Sn	19,3	4,2	0,06	–	–	0,06	100
HL90Ti10Sn	48,1	9,2	0,14	–	–	0,14	100
HL75Ti25Sn	65,4	7,1	0,12	–	–	0,12	100
HL65Ti35Sn	72,7	5,0	0,11	–	–	0,11	100
HL25Ti75Sn	219,9	3,6	0,08	0,05	62,5	0,03	37,5
Серія HT							
HT100Ti0Sn	135,7	7,3	0,29	–	–	0,29	100
HT99Ti1Sn	159,1	7,2	0,31	–	–	0,31	100
HT97Ti3Sn	156,2	7,2	0,29	–	–	0,29	100
HT95Ti5Sn	149,8	7,2	0,28	–	–	0,28	100
HT90Ti10Sn	151,7	7,2	0,29	–	–	0,29	100

Можна бачити (рис. 5), що для зразків HL100Ti0Sn і HL75Ti25Sn характерні схожі за формою петлі гістерезису, які належать до типу Н2. Отже, ці нанокompозити відносяться до мезопористих матеріалів і складаються з пор пляшкового типу, закритих на одному кінці [20]. Асиметрична форма петель гістерезису є ознакою широкого розподілу пор за розмірами, а також може свідчити про наявність сукупності взаємопов'язаних пор [21, 22], що й підтверджується розділом пор за розмірами для цих зразків. Так, розміри пор зразка HL100Ti0Sn коливаються від 1,6 до 41,6 нм із двома чіткими піками при 2,1 і 3,6 нм, що зумовлено їх бімодальністю, тоді як розміри пор зразка HL75Ti25Sn коливаються від 1,8 до 45,0 нм з одним піком при 2,5 нм.

Петля гістерезису зразка HL25Ti75Sn також належить до типу Н2. Однак за своєю формою нагадує петлю гістерезису типу Н4. Це вказує на наявність вузьких щілиноподібних пор, що знаходяться частково в області мікропор [20]. На відміну від інших зразків серії HL, які є мезопористими, зразок HL25Ti75Sn є мікрomezопористим матеріалом. Розподіл розмірів пор знаходиться в межах 1,8–55,3 нм з одним піком при 1,8 нм.

Петля гістерезису зразка HL90Ti10Sn відрізняється від петель гістерезису інших зразків серії HL. Вона також відноситься до типу Н2 з великою схожістю до типу Н1. Це пов'язано з наявністю відкритих пор пляшкового типу. Більш крута форма кривої ізотерми, а також більш вузька і симетрична петля гістерезису порівняно з іншими зразками свідчить про більш рівномір-

ну структуру пор і меншу різницю між радіусами пор та горловинами. Розміри пор зразка коливаються від 1,8 до 40,3 нм з піком 4,6 нм. Зміна форм і висоти ізотерм від зразка HL100Ti0Sn до зразка HL25Ti75Sn свідчить про збільшення питомої площі поверхні зі збільшенням вмісту SnO₂ у нанокompозитах. Об'єм мезопор також збільшується з додаванням SnO₂, тоді як середній розмір пор зменшується. Структурні й адсорбційні властивості нанокompозитів серії HL наведені в табл. 3.

На рис. 6 зображені ізотерми адсорбції-десорбції азоту нанокompозитів серії HT. Наведені ізотерми (ізотерми зразків HT99Ti1Sn, HT97Ti3Sn і HT95Ti5Sn аналогічні вказаним) належать до типу IVа з петлями гістерезису за типом Н2 (b). Це свідчить про те, що зразки серії HT є мезопористими матеріалами. Для зразків HT100Ti0Sn і та HT90Ti10Sn характерні розміри пор від 1,6 до 39,8 нм та від 1,6 до 42,8 нм з піками 3,7 і 3,6 нм відповідно. Плавна форма ізотерм пов'язана з рівномірною структурою пор зразків серії HT, про що свідчать порівняно вузькі петлі гістерезису. У табл. 3 наведені структурні й адсорбційні властивості нанокompозитів серії HT.

Отже, майже всі ізотерми зразків HL і HT містять петлю гістерезису типу Н2 (b), що є ознакою блокування пор пляшкової форми з великим розподілом ширини горла пляшки за розміром. Очевидна відмінність форм петель гістерезису свідчить про те, що пори мають різну і дуже складну структуру.

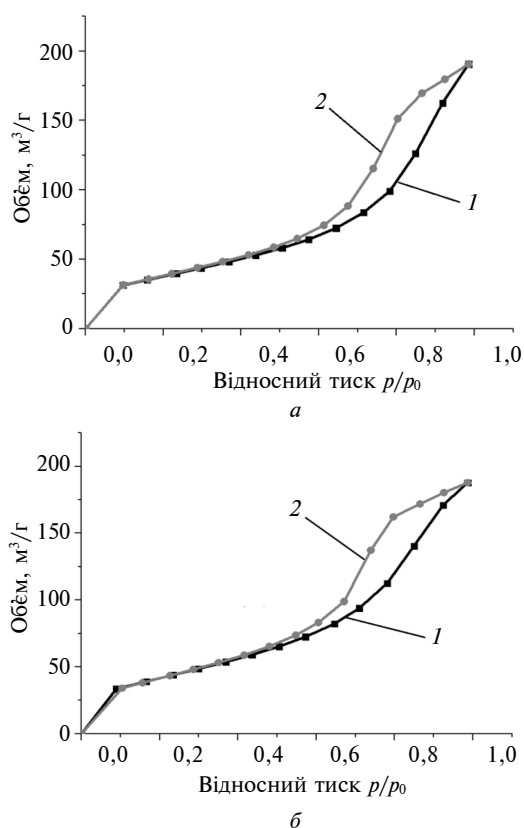


Рис. 6. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту нанокompозитних зразків $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ серії НТ: а – НТ100Ti0Sn; б – НТ90Ti10Sn; 1 – ізотерма адсорбції; 2 – ізотерма десорбції

Дані табл. 3 показують, що структурні й адсорбційні властивості суттєво відрізняються для чистого зразка TiO_2 (HL100Ti0Sn) та інших нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ серії НЛ. Питома поверхня зразків збільшується зі збільшенням вмісту SnO_2 у нанокompозиті, тоді як розмір пор і поруватість зразків, які містять SnO_2 , зменшуються. Видно, що композити з переважним вмістом TiO_2 є мезопористими, тоді як зразок HL25Ti75Sn із переважним вмістом SnO_2 більш мікропористий. Результати, отримані методом адсорбції-десорбції азоту, добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу та скануючої електронної мікроскопії. Відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу, питома поверхня зразків збільшується, а розмір пор і поруватість зменшуються зі збільшенням вмісту SnO_2 у нанокompозиті, що призводить до зменшення розміру кристалітів TiO_2 .

Дані табл. 3 також демонструють, що структурні й адсорбційні властивості нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ серії НТ майже однакові: всі синтезовані зразки мають однаковий середній роз-

мір пор і приблизно однаковий об'єм пор. Єдиним винятком є питома поверхня, яка більша у зразків, що містять SnO_2 . Слід зазначити, що нанокompозити відрізняються розподілом розміру пор. Наприклад, як показано в табл. 3, зразки НТ100Ti0Sn і НТ90Ti10Sn мають однаковий об'єм пор, але різну питому площу поверхні. Це можна пояснити відмінністю в розподілі розміру пор: зразок НТ90Ti10Sn має більшу кількість пор у більш вузькому діапазоні, ніж зразок НТ100Ti0Sn, і тому має більшу питому поверхню.

У табл. 4 наведено кількість кислотно-основних центрів, що знаходяться на поверхні синтезованих нанокompозитних зразків і комерційних порошків TiO_2 . Видно, що зразки серії НЛ містять основні центри типу Бренстеда, а зразок HL100Ti0Sn має найбільшу кількість цих центрів – 12,4 мкмоль/г при pK_a 7,6. Варто зазначити, що активність нанокompозитів зменшується зі збільшенням вмісту стануму (IV) оксиду, а активні центри дедалі більше зміщуються до основної області.

Зразки серії НТ містять кислотні центри Бренстеда при pK_a 6,8, а також основні центри Бренстеда при pK_a 7,6 і 12,8. Крім того, кількість активних центрів збільшується зі збільшенням вмісту SnO_2 у зразках (у межах pK_a 6,8–7,6), а найбільшу кількість активних центрів містить зразок НТ90Ti10Sn (1,5 мкмоль/г при pK_a 6,8 і 7,6; 0,6 мкмоль/г при pK_a 3,9).

Комерційні зразки P25 та P90 мають максимальну і майже однакову кількість активних центрів: 16,8 та 15,7 мкмоль/г при pK_a –0,29 відповідно. На наш погляд, це може пояснюватись методом їх синтезу, оскільки кількість активних центрів у синтезованих зразках при pK_a –0,29 у всіх випадках незначна. Крім того, в зразку P25 переважають основні центри Бренстеда (8,2 мкмоль/г при pK_a 8,8), тоді як у зразку P90 переважають кислотні центри Бренстеда (4,8 мкмоль/г при pK_a 5,25). Слід також зазначити, що зразок P25 має більшу кількість активних центрів, ніж зразок P90.

Табл. 5 демонструє ступінь деградації органічних барвників (метиленового синього МС та Конго червоного КЧ) після сорбції та фотокаталізу із використанням синтезованих нанокompозитів і комерційних зразків як сорбентів і фотокаталізаторів. Результати сорбційних і фотокаталітичних експериментів, наведені в табл. 5, показують, що зразки серії НЛ мають найбільшу фотоактивність серед усіх синтезованих зразків щодо метиленового синього (ефективність

Таблиця 4. Кислотно-основні властивості зразків

Зразок	Кількість центрів, мкмоль/г								
	pK _a	-0,29	2,10	3,90	5,25	6,80	7,60	8,80	12,80
Серія HL									
HL100Ti0Sn	1,2	0,8	0,04	0,005	0,1	12,4	0,2	0,5	15,2
HL90Ti10Sn	1,1	0,03	0,1	0,3	0,2	0,4	1,9	0,8	4,8
HL75Ti25Sn	0,7	0,1	0,06	0,04	0,2	0,5	0,4	1,1	3,1
HL65Ti35Sn	0,03	0,1	0,05	0,06	0,3	0,04	0,4	0,7	1,7
Серія HT									
HT100Ti0Sn	0,6	0,5	0,1	0,5	0,7	1,2	0,9	1,7	6,2
HT99Ti1Sn	0,5	0,1	0,2	0,1	1,0	0,4	0,4	1,2	3,9
HT97Ti3Sn	0,7	0,2	0,3	0,7	0,8	1,3	1,5	2,6	8,1
HT95Ti5Sn	0,6	0,1	0,3	0,5	0,8	1,1	0,2	1,2	2,8
HT90Ti10Sn	0,2	0,4	0,6	0,4	1,5	1,5	1,5	2,0	8,1
Комерційні порошки									
P25 TiO ₂ AEROXIDE®	16,8	1,2	1,0	1,4	2,6	3,9	8,2	4,1	39,2
P90 TiO ₂ AEROXIDE®	15,7	0,1	0,1	4,8	2,5	1,3	0,6	1,4	26,5

Таблиця 5. Результати сорбційно-фотокаталітичних експериментів із використанням синтезованих нанокompatитів TiO₂-SnO₂ і комерційних порошків

Зразок	Ступінь деградації барвника, %			
	Метиленовий синій		Конго червоний	
	Сорбція	Фотокаталіз	Сорбція	Фотокаталіз
Серія HL				
HL100Ti0Sn	12	33	2	6
HL90Ti10Sn	8	30	2	6
Серія HT				
HT100Ti0Sn	9	21	46	74
HT90Ti10Sn	9	31	47	75
Комерційні порошки				
P25 TiO ₂ AEROXIDE®	15	40	31	71
P90 TiO ₂ AEROXIDE®	13	30	39	80

близька до комерційного зразка P90). Слід зазначити, що у випадку серії HT зразок HT90Ti10Sn, який містить лише 1 % SnO₂, має фотокаталітичну активність на 30 % вищу, ніж чистий зразок TiO₂ (HT100Ti0Sn). Сорбційні та фотокаталітичні дослідження, проведені на Конго червоному, показують, що серія HL у цьому випадку зовсім не активна. На противагу, зразки серії HT є дуже активними і виявляють навіть більшу

сорбційну та фотокаталітичну активність, ніж комерційний зразок P25.

Таку різну поведінку синтезованих зразків можна пояснити їхніми різними кислотно-основними властивостями. Відомо, що фотокаталітичні властивості матеріалу безпосередньо залежать від сорбційних властивостей. Останні своєю чергою залежать від кислотно-основних властивостей поверхні досліджуваного мате-

ріалу. Переважний вміст основних центрів Бренстеда у зразках серії НЛ сприяє високій сорбційній активності зразків щодо катіонного барвника метиленового синього та пояснює низьку ефективність у випадку сорбції аніонного барвника Конго червоного. На відміну від них, зразки серії НТ і комерційні зразки також містять велику кількість кислотних центрів Бренстеда, що сприяє високій активності зразків щодо аніонного барвника. Таким чином, комерційні зразки та зразки серії НТ, які мають як кислотні, так і основні центри Бренстеда, одночасно активні щодо як катіонних, так і аніонних барвників, що робить їх універсальними матеріалами. Зразки серії НЛ у цьому випадку є селективними сорбентами, які виявляють активність лише відносно катіонних барвників.

Слід також зазначити, що результати сорбційних і фотокаталітичних експериментів, проведених із використанням комерційних зразків TiO_2 , добре узгоджуються з їхніми кислотно-основними властивостями. Зразок Р25, який містить більшу кількість основних центрів Бренстеда, ніж зразок Р90, є більш активним щодо метиленового синього. Зразок Р90 своєю чергою має більшу кількість кислотних центрів Бренстеда і, отже, є більш активним щодо Конго червоного порівняно зі зразком Р25.

Висновки

Як гідролітичним (НЛ), так і гідротермальним (НТ) методами синтезу було одержано наноструктурні композити TiO_2 і $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ із розміром кристалітів у діапазоні 3–24 нм. Гідролітичним синтезом із використанням TiCl_4 як прекурсору було отримано зразок TiO_2 чистої рутильної модифікації, тоді як гідротермальний

синтез із використанням ТПР як прекурсору дав можливість одержати TiO_2 чистої фази анатазу. Додавання SnO_2 у композити серії НЛ стабілізувало анатазну фазу, але не вплинуло на фазовий склад композитів серії НТ. Було встановлено, що вибрані умови гідротермального синтезу не дали змоги провести повну кристалізацію SnO_2 , і тому вміст SnO_2 у нанокompозитах серії НТ не перевищує 1%. Хоча низький вміст SnO_2 не вплинув на фазовий склад і структурно-адсорбційні властивості композитів, але кислотно-основні властивості змінилися. Це сприяло значному зростанню фотокаталітичної активності: зразок НТ90Тi10Sn, який містить лише 1% SnO_2 , проявляє фотокаталітичну активність на 30% вищу, ніж чистий зразок TiO_2 (НТ100Тi0Sn). Крім того, зразки серії НТ мають як кислотні, так і основні центри Бренстеда і тому є універсальними сорбентами та фотокаталізаторами, які видаляють як катіонні (МС), так і аніонні (КЧ) органічні барвники. На противагу, композити серії НЛ містять лише основні центри Бренстеда, і тому вони активні лише щодо катіонних барвників. Отже, неоднозначний вплив різних факторів (методу синтезу та його умов, природи прекурсорів) очевидний, і тому необхідно визначити ступінь впливу кожного фактора та маневрувати ними. На наш погляд, властивості поверхні матеріалів відіграють вирішальну роль, яка в підсумку й визначає фотокаталітичну активність матеріалів.

Отримані результати свідчать про значний вплив методу синтезу на кислотно-основні та структурно-адсорбційні властивості й фотокаталітичну активність нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$. У подальшому необхідно дослідити вплив хімічного складу нанокompозитів і типу модифікатора на сорбційно-фотокаталітичні властивості.

References

- [1] S.M. Patil *et al.*, “Multi-applicative tetragonal $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nanocomposites for photocatalysis and gas sensing”, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 115, pp. 127–136, 2018. doi: 10.1016/j.jpcs.2017.12.020
- [2] T.A. Dontsova *et al.*, “Metaloxide nanomaterials and nanocomposites of ecological purpose (Review)”, *J. Nanomater.*, vol. 2019, ID 5942194, 2019. doi: 10.1155/2019/5942194
- [3] M. Batzill *et al.*, “The surface and materials science of tin oxide”, *Progress Surf. Sci.*, vol. 79, no. 2-4, pp. 47–154, 2005. doi: 10.1016/j.progsurf.2005.09.002
- [4] I. Rangel-Vázquez *et al.*, “Synthesis and characterization of Sn doped TiO_2 photocatalysts: Effect of Sn concentration on the textural properties and on the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid”, *J. Alloys Compounds*, vol. 643, pp. S144–S149, 2015. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.12.065
- [5] A. Marzec *et al.*, “Structural, optical and electrical properties of nanocrystalline TiO_2 , SnO_2 and their composites obtained by the sol–gel method”, *J. Europ. Ceramic Soc.*, vol. 36, no. 12, pp. 2981–2989, 2016. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.046
- [6] S.F. Resende *et al.*, “Simple sol-gel process to obtain silica-coated anatase particles with enhanced $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ interfacial area”, *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 4331, pp. 211–217, 2014. doi: 10.1016/j.jcis.2014.06.033

- [7] V.R. de Mendonça *et al.*, “A building blocks strategy for preparing photocatalytically active anatase TiO₂/rutile SnO₂ heterostructures by hydrothermal annealing”, *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 505, pp. 454–459, 2017. doi: 10.1016/j.jcis.2017.06.024
- [8] M. Hirano *et al.*, “Hydrothermal synthesis and properties of solid solutions and composite nanoparticles in the TiO₂-SnO₂ system”, *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no. 9, pp. 1384–1390, 2011. doi: 10.1016/j.materresbull.2011.05.016
- [9] A. Kusior *et al.*, “Photocatalytic activity of TiO₂/SnO₂ nanostructures with controlled dimensionality/complexity”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 47131, pp. 973–985, 2019. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.11.226
- [10] A. Prathan *et al.*, “Hydrothermal growth of well-aligned TiO₂ nanorods on fluorine-doped tin oxide glass”, *Materials Today: Proceedings*, vol. 17, pp. 1514–1520, 2019. doi: 10.1016/j.matpr.2019.06.176
- [11] M. Huang *et al.*, “Intergrowth and coexistence effects of TiO₂-SnO₂ nanocomposite with excellent photocatalytic activity”, *J. Alloys Compounds*, vol. 629, pp. 55–61, 2014. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.11.225
- [12] M. Huang *et al.*, “Influence of preparation methods on the structure and catalytic performance of SnO₂-doped TiO₂ photocatalysts”, *Ceramics Int.*, vol. 40, no. 8, pp. 13305–13312, 2014. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.05.043
- [13] D. Zappa *et al.*, “Metal oxide-based heterostructures for gas sensors – A review”, *Anal. Chim. Acta*, vol. 1039, pp. 1–23, 2018. doi: 10.1016/j.aca.2018.09.020
- [14] S. Shen *et al.*, “Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical application”, *Progr. Mater. Sci.*, vol. 98, pp. 299–385, 2018. doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.07.006
- [15] S. Wang *et al.*, “Encapsulation of SnO₂ nanoparticles between the hollow TiO₂ nanosphere and the carbon layer as high-performance negative materials for lithium-ion batteries”, *J. Alloys Compounds*, vol. 814, ID 152342, 2020. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152342
- [16] A.S. Kutuzova *et al.*, “Characterization and properties of TiO₂-SnO₂ nanocomposites, obtained by hydrolysis method”, *Appl. Nanosci.*, vol. 9, no. 5, pp. 873–880, 2019. doi: 10.1007/s13204-018-0754-4
- [17] A.S. Kutuzova *et al.*, “Synthesis, characterization and properties of titanium dioxide obtained by hydrolytic method”, in *Proc. IEEE 7th Int. Conf. Nanomaterials: Application & Properties*, 2017, pp. 286–290. doi: 10.1109/NAP.2017.8190182
- [18] A.S. Kutuzova *et al.*, “TiO₂-SnO₂ nanocomposites obtained by hydrothermal method”, in *Proc. IEEE 8th Int. Conf. Nanomaterials: Application & Properties*, 2018, ID 8914747. doi: 10.1109/nap.2018.8914747
- [19] T.A. Dontsova *et al.*, “Directional control of the structural adsorption properties of clays by magnetite modification”, *J. Nanomater.*, vol. 2018, pp. 1–9, 2018. doi: 10.1155/2018/6573016
- [20] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, pp. 1051–1069, 2015. doi: 10.1515/pac-2014-1117
- [21] A. Grosman *et al.*, “Capillary condensation in porous materials. Hysteresis and interaction mechanism without pore blocking/percolation process”, *Langmuir*, vol. 24, no. 8, pp. 3977–3986, 2008. doi: 10.1021/la703978v
- [22] T. Horikawa *et al.*, “Capillary condensation of adsorbates in porous materials”, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, vol. 169, no. 1, pp. 40–58, 2011. doi: 10.1016/j.cis.2011.08.003

A.C. Кутузова, Т.А. Донцова, О.В. Линючева

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ TiO₂-SnO₂: ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Проблематика. Наноконпозиты TiO₂-SnO₂ широко изучаются благодаря эффективному применению в гетерогенном фотокатализе. Сочетание TiO₂ со SnO₂ способствует подавлению рекомбинации носителей заряда и значительному улучшению фотокатактичности материала. Несмотря на большое количество исследований системы TiO₂-SnO₂, все еще существует большая неопределенность относительно наиболее эффективных способов ее синтеза, целесообразных условий синтеза и реагентов.

Цель исследования. Сравнение двух методов синтеза (гидролитического и гидротермального) и различных прекурсоров для получения композитов TiO₂-SnO₂, оценка влияния различных факторов на конечные свойства фотокатализаторов.

Методика реализации. Синтез наноконпозитов TiO₂-SnO₂ различного состава позволил изучить влияние количества SnO₂ на кислотно-основные и структурно-адсорбционные свойства, которые определяют фотокатактическую активность. Фотокатактическое разложение органических красителей различных типов (метиленового синего и Конго красного) использовалось для оценки фотоактивности материалов.

Результаты исследования. Оба метода синтеза позволили получить наноконпозиты TiO₂ и TiO₂-SnO₂ с размером кристаллитов 3–24 нм. Гидролитическим синтезом из TiCl₄ был получен образец TiO₂ рутила, гидротермальным синтезом из ТТIP – образец TiO₂ анатаза. Добавление SnO₂ способствовало росту фотокатактической активности образцов, полученных гидротермальным методом: образец с 1 % SnO₂ проявляет фотокатактическую активность на 30 % выше, чем чистый образец TiO₂.

Выводы. Образцы, полученные гидротермальным методом, имеют кислотные и основные центры Бренстеда и являются универсальными сорбентами и фотокатализаторами, которые удаляют катионные и анионные красители. Композиты, полученные гидролитическим методом, содержат основные центры Бренстеда и поэтому активны только относительно катионных красителей. Свойства поверхности материалов играют решающую роль, которая в конечном итоге определяет фотокатактическую активность материалов.

Ключевые слова: наноконпозиты TiO₂-SnO₂; гидролитический метод; гидротермальный метод; кислотно-основные центры; фотокатализ.

A.S. Kutuzova, T.A. Dontsova, O.V. Linyucheva

NANOCOMPOSITES BASED ON $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$: INFLUENCE OF ACID-BASED AND STRUCTURAL-ADSORPTION PROPERTIES ON THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

Background. $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ nanocomposites receive a lot of attention due to their efficient application in heterogeneous photocatalysis. Coupling TiO_2 with SnO_2 contributes to the suppression of charge carriers' recombination and enhances photocatalytic performance of the material. Although considerable research on $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ system has been conducted, there is still a great uncertainty about the most efficient ways of its synthesis, effective synthesis conditions and the most appropriate reagents.

Objective. The purpose of the paper is comparison of two synthesis methods (hydrolytic and hydrothermal) and different precursors to obtain $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ composites; assessment of the influence of different factors on the final properties of photocatalysts.

Methods. Synthesis of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ nanocomposites allowed studying the effect of SnO_2 content on acid-base and structural-adsorption properties that eventually determine photocatalytic performance. Photocatalytic decomposition of organic dyes of various types (methylene blue and Congo red) was used to evaluate photoactivity of materials.

Results. Both synthesis methods allowed obtaining of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ nanocomposites with crystallite size of 3–24 nm. Hydrolytic synthesis using TiCl_4 resulted in pure rutile TiO_2 , while hydrothermal synthesis using TTIP resulted in pure anatase TiO_2 . Addition of SnO_2 enhanced photocatalytic activity of the samples obtained by hydrothermal method – a sample with 1% SnO_2 exhibited photocatalytic activity 30% higher than pure TiO_2 sample.

Conclusions. Samples obtained by hydrothermal method have both acidic and basic Brønsted sites and are universal sorbents and photocatalysts that remove cationic and anionic dyes. Composites obtained by hydrolytic method contain only basic Brønsted sites and are therefore active for cationic dyes. Surface properties of materials play a crucial role that ultimately determines photocatalytic activity of the materials.

Keywords: nanocomposites $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$; hydrolytic method; hydrothermal method; acidic-basic sites; photocatalysis.

Рекомендована Радою
Радою хіміко-технологічного факультету
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції
02 січня 2020 року

Прийнята до публікації
04 лютого 2020 року