

Получение мезопористых материалов на основе диоксида титана, модифицированного частицами магнетита, обладающих высокой адсорбционной емкостью и фотокаталитической активностью

**Т. В. Кусова, И. А. Ямановская, Н. С. Копейкина,
А. С. Краев, А. В. Агафонов**

Получены кристаллические композиционные структуры на основе диоксида титана, модифицированного частицами магнетита, с улучшенными сорбционными и фотокаталитическими свойствами микроволно-ассистируемым методом синтеза. Данный метод основан на полиольном способе получения гликолятов титана с применением микроволнового нагрева и последующей обработкой в воде под действием микроволнового излучения с частотой 2,45 ГГц, без применения стадии прокаливания при высоких температурах. Установлено, что обработка гликолятов титана в воде под действием микроволнового нагрева приводит к формированию кристаллической структуры диоксида титана (полиморфной модификации — анатаз). Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что в процессе синтеза композиционных структур на основе диоксида титана, происходило формирование частиц сферической и стержневидной формы. Полученные материалы охарактеризованы методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, динамического светорассеяния и низкотемпературной адсорбцией/десорбцией азота. Проведен анализ влияния структурно-морфологических особенностей на адсорбционную емкость и фотокаталитическую активность композитов. Сравнительный анализ фотокаталитической активности полученных композитов в реакции разложения красителя Родамина Б под действием УФ излучения показал, что наиболее эффективное удаление красителя (~ 99 %) происходит в присутствии в качестве катализаторов композиционных структур на основе диоксида титана как сферической, так и стержневидной формы, содержащих 1 масс. % магнетита.

Ключевые слова: диоксид титана, микроволновый синтез, мезопористость, магнетит, фотокаталитическая активность.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-12-64-72

Введение

В течение последних нескольких десятилетий диоксид титана широко исследовали и использовали в различных областях: от солнцезащитных кремов до фотоэлектрических элементов. Огромный интерес к TiO_2 обусловлен целым комплексом уникальных физико-химическими характеристиками. Способность поглощать ультрафиолетовое излучение, наличие высокого значения показателя преломления, относительная химическая стой-

кость и экологическая безопасность позволяют использовать TiO_2 в качестве многофункционального материала [1 – 4]. Применение диоксида титана в качестве компонента фотоэлектрических элементов и электрохромных устройств, а также для фотокаталитической очистки, способствовали росту значительных достижений в области синтеза наночастиц TiO_2 (наноматериалов) в последние несколько лет [5, 6]. Самым большим барьером для использования TiO_2 в качестве фотоактивного катализатора является наличие большого энер-

гетического зазора между зоной проводимости и валентной зоной. За последние годы было предпринято множество попыток уменьшения ширины запрещенной зоны TiO_2 . Ожидается, что снижение ширины запрещенной зоны TiO_2 способствует его применению в секторе возобновляемых источников энергии, в том числе для создания фотоэлектрических элементов и производства водорода с помощью фотокатализа [7, 8.]. Существуют многочисленные способы модификации диоксида титана, ведущие к изменению электронной структуры, включая отжиг при высоких температурах, легирование анионами/катионами, внедрение примесных ионов, изменение размера и формы частиц и т. д. [9].

Проведенное нами исследование [10] показало, что введение в структуру TiO_2 примесных ионов, обеспечивающих появление дополнительных центров рекомбинации электронно-дырочных пар, улучшает фотокаталитические характеристики кристаллического TiO_2 . В работе [11] показано, что микроволновое облучение позволяет существенно сократить время синтеза, а также оказывает значительное влияние на структуру и свойства образцов, кроме того, было установлено, что фотокаталитическая активность мезопористых структур на основе диоксида титана существенно возрастает.

Ранее в [12] нами предложен метод синтеза TiO_2 , основанный на полиольном способе получения гликолятов титана с применением микроволнового нагрева, а также последующей обработке в воде под действием микроволнового излучения с частотой 2,45 ГГц, без применения стадии прокаливания при высоких температурах, на адсорбционную емкость и фотокаталитическую активность в отношении в реакции фоторазложения красителя — родамина Б (RhB).

Цель данной работы — проведение сравнительного анализа влияния структурно-морфологических особенностей кристаллического TiO_2 и композиционных структур на основе диоксида титана, модифицированного частицами магнетита, полученных при помощи представленного нами ранее, быстрого и эффективного метода синтеза.

Экспериментальная часть

Методы исследования

В работе были использованы химические реагенты (поливинилпирролидон (ПВП), этиленгликоль (ЭГ), изопропоксид титана ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$), сульфат железа (II) гептагидрат ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), хло-

рид железа (III) гексагидрат ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), выпущенные международной маркой “Sigma – Aldrich”.

Данные порошковой дифракции рентгеновских лучей в широком диапазоне были получены на оборудовании ДРОН-2 с медным катодом CuK_α ($\lambda = 0,154178 \text{ нм}$).

Анализ структуры материалов с помощью просвечивающей электронной микроскопии выполнен на растровом электронном микроскопе JSM-6510LV JEOL Ltd.

Структурные характеристики исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота (Quantachrome Instruments Nova 1200).

Фотокаталитическую активность порошков изучали спектрофотометрически при облучении раствора красителя родамина Б (RhB) в суспензии 0,1 г порошка фотокатализатора в 100 мл кварцевой термостатируемой ячейке ультрафиолетовым светом. Источником ультрафиолетового излучения служила ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом излучения при 365 нм. Установка подробно описана в работе [13].

Методика синтеза диоксида титана и композиционных структур на основе диоксида титана, модифицированного частицами магнетита, в форме стержней

Микроволновый синтез кристаллического TiO_2 стержневидной формы (образец $\text{TiO}_2\text{-W}$), осуществляли следующим образом [26]: смесь реагентов (массовое соотношение компонентов $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$:ПВП:ЭГ = 1:1:50, молекулярная масса $M(\text{ПВП}) = 55\,000$), помещали в тефлоновую емкость и подвергали микроволновому облучению (300 Вт, 2,45 ГГц). В случае синтеза композиционных структур на основе диоксида титана к смеси реагентов также добавляли магнетит (количество магнетита варьировали в зависимости от необходимого содержания, оно составляло 1 или 5 масс. % для образцов $\text{TiO}_2\text{-W}_1\%$ и $\text{TiO}_2\text{-W}_5\%$ соответственно). После 5 мин облучения наблюдали появление белого флоккуланта, что указывало на преобразование алкоксида в гликолятные комплексы титана. Микроволновое облучение продолжалось еще в течение 5 мин. Полученную суспензию центрифугировали, осадок трехкратно промывали дистиллированной водой и один раз изопропиловым спиртом. Далее суспензию снова помещали в тефлоновую емкость и выдерживали в воде при микроволновом воздействии в течение 30 мин при атмосферном давлении (300 Вт, 2,45 ГГц). Полученную суспензию центрифугировали и высушивали при температуре 60 °С.

Методика синтеза диоксида титана и композитов на его основе в форме сфер

Методика получения кристаллического диоксида титана сферической формы (образец TiO₂_S) заключалась в том, что смесь реагентов (массовое соотношение компонентов Ti(OC₄H₉)₄:H₂O:ЭГ:C₃H₆O = 2:2:100), помещали в колбу и перемешивали в течение 15 мин. В случае синтеза композиционных структур на основе диоксида титана к смеси реагентов также добавляли магнетит (количество магнетита варьировали в зависимости от необходимого содержания, оно составляло 1 или 5 масс. % для образцов TiO₂_S_1% и TiO₂_S_5% соответственно). Полученный белый осадок центрифугировали и троекратно промывали дистиллированной водой и один раз изопропиловым спиртом. Далее суспензию снова помещали в тefлоновую емкость и выдерживали в воде при микроволновом воздействии в течение 30 мин при атмосферном давлении (300 Вт, 2,45 ГГц). Полученную суспензию центрифугировали и высушивали при температуре 60 °С.

Синтез наночастиц магнетита

Наноразмерные порошки магнетита (Fe₃O₄) получали классическим методом щелочного гидролиза солей двух и трехвалентного железа. В раствор, содержащий 7,08 г FeSO₄·7 H₂O и 3,75 г FeCl₃·6 H₂O в 50 мл воды, нагретый до 80 °С при постоянном перемешивании по каплям добавляли избыток аммиачного раствора (C = 1,5 М). Полученные в результате наночастицы магнетита выделяли из суспензии центрифугированием (8000 об/мин), троекратно промывали дионизированной водой и высушили.

Полученные образцы были охарактеризованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), выполненной при помощи электронного микроскопа JSM-6510LV JEOL Ltd. На рис. 1 показано, что в процессе синтеза образцов, под действием микроволнового нагрева, происходило формирование частиц сферической формы с размерами в диапазоне от 200 до 400 нм (рис. 1a), частиц стержневидной формы со средним диаметром ~ 1,2 мкм и длиной ~ 15 мкм (рис. 1b). По

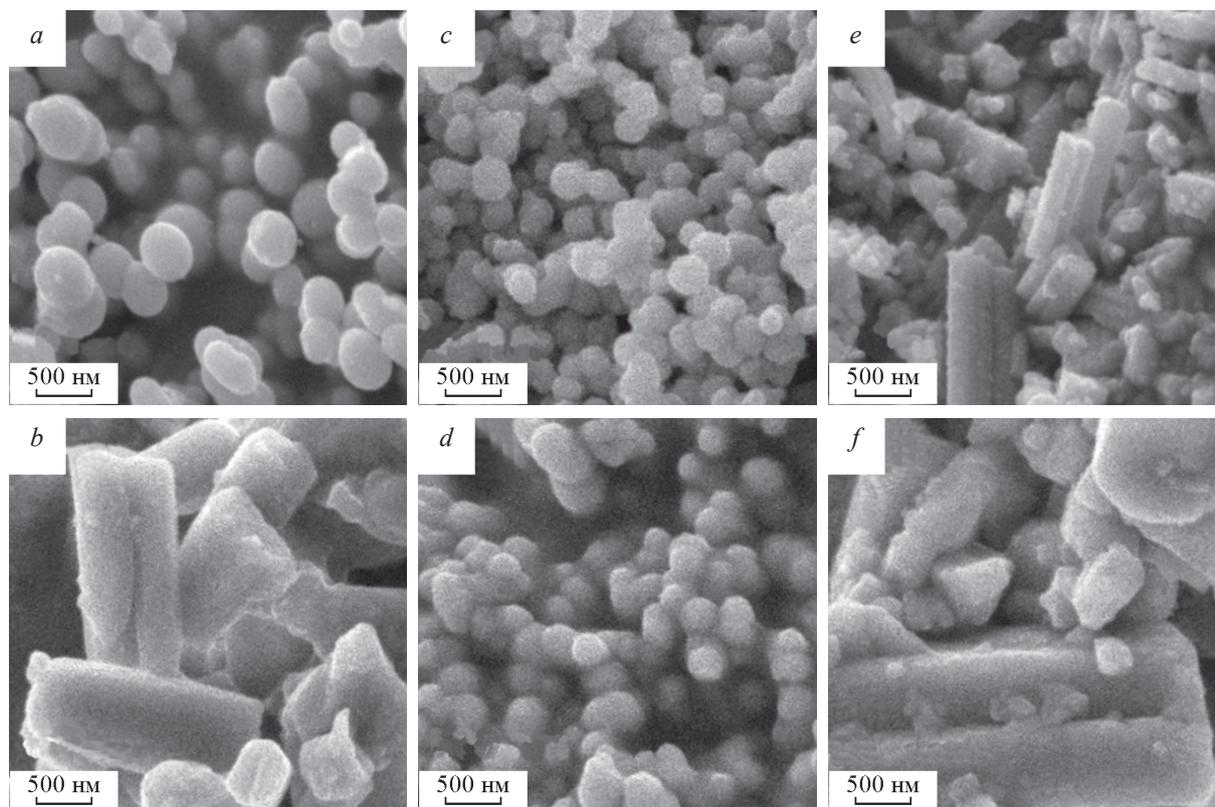


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов: a — TiO₂_S; b — TiO₂_W; c — TiO₂_S_1%; d — TiO₂_S_5%; e — TiO₂_W_1%; f — TiO₂_W_5%.

Fig. 1. SEM images of samples: a — TiO₂_S; b — TiO₂_W; c — TiO₂_S_1%; d — TiO₂_S_5%; e — TiO₂_W_1%; f — TiO₂_W_5%.

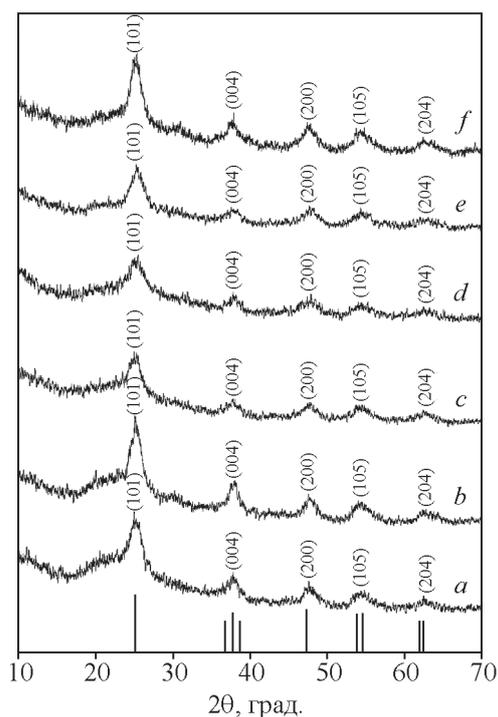


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ образцов: *a* — $\text{TiO}_2\text{-S}$; *b* — $\text{TiO}_2\text{-W}$; *c* — $\text{TiO}_2\text{-S}_1\%$; *d* — $\text{TiO}_2\text{-S}_5\%$; *e* — $\text{TiO}_2\text{-W}_1\%$; *f* — $\text{TiO}_2\text{-W}_5\%$.

Fig. 2. X-ray diffraction analysis of samples: *a* — $\text{TiO}_2\text{-S}$; *b* — $\text{TiO}_2\text{-W}$; *c* — $\text{TiO}_2\text{-S}_1\%$; *d* — $\text{TiO}_2\text{-S}_5\%$; *e* — $\text{TiO}_2\text{-W}_1\%$; *f* — $\text{TiO}_2\text{-W}_5\%$.

данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 1*c*–*f*) был сделан вывод, что увеличение введения частиц магнетита приводит к разрушению стержневой и сферической структуры.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 2), образцы диоксида титана сферической и стержневидной формы, а также композиционные структуры на основе диоксида титана, модифицированного частицами магнетита, обладают кристаллической структурой. Для всех образцов характерно наличие дифракционных максимумов при $2\theta = 25,3^\circ, 37,8^\circ, 48,1^\circ, 53,9^\circ, 62,7^\circ$, которые относятся к плоскостям (101), (104), (200), (105), (204) кристаллической решетки TiO_2 (полиморфной модификации анатаз).

Исследование текстурных свойств материалов (площадь поверхности, размер и форма пор) проведено методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (рис. 3, табл. 1). В результате проведенного исследования было установлено, что не модифицированный мезопористый диоксида титана, полученный в процессе обработки в воде под действием микроволнового нагрева, обладает высокой удельной площадью поверхности, достигающей $\sim 400 \text{ м}^2/\text{г}$. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции всех модифицированных образцов, свидетельствуют об образовании в процессе синтеза мезопористой структуры и высокой удельной площадью поверхности, достигающей $\sim 238 \text{ м}^2/\text{г}$.

В ходе выполнения работы было установлено, что модификация мезопористых стержневидных и сферических структур на основе диоксида титана магнетитом приводит к снижению удельной площади поверхности, по сравнению с не модифицированными, до ~ 190 и $\sim 238 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно, что обусловлено адсорбцией частиц магнетита в микропорах полученных структур.

Таблица 1

Результаты исследования низкотемпературной адсорбции-десорбции азота

Table 1

Low-temperature adsorption-desorption of nitrogen analysis results

Образец	$S_{\text{BET}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_p, \text{ см}^3\text{г}^{-1}$	$D_p, \text{ нм}$	$S_{\text{ext}}, \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$	$V_{\text{total}}, \text{ см}^3\text{г}^{-1}$
$\text{TiO}_2\text{-W}$	344	0,218	1,543	111	0,246
$\text{TiO}_2\text{-S}$	400	0,201	1,54	22	0,229
$\text{TiO}_2\text{-W}_1\%$	190	0,236	4,343	190	0,260
$\text{TiO}_2\text{-W}_5\%$	192	0,227	4,543	192	0,244
$\text{TiO}_2\text{-S}_1\%$	238	0,130	1,54	44	0,148
$\text{TiO}_2\text{-S}_5\%$	232	0,151	2,64	74	0,167

Примечания: S_{BET} — удельная площадь поверхности, вычисленная с использованием уравнения Брунауэра – Эммета – Тейлора (БЭТ), учитывающего десорбционную ветвь изотермы; V_p — значение адсорбционного объема пор, вычисленного с использованием DFT (Density Functional Theory — теория функционала плотности) метода; D_p — средний диаметр пор, вычисленный с использованием DFT метода; S_{ext} — площадь внешней поверхности, рассчитанная с использованием метода t-plot; V_{total} — общий объем пор, оцененный при относительном давлении 0,98.

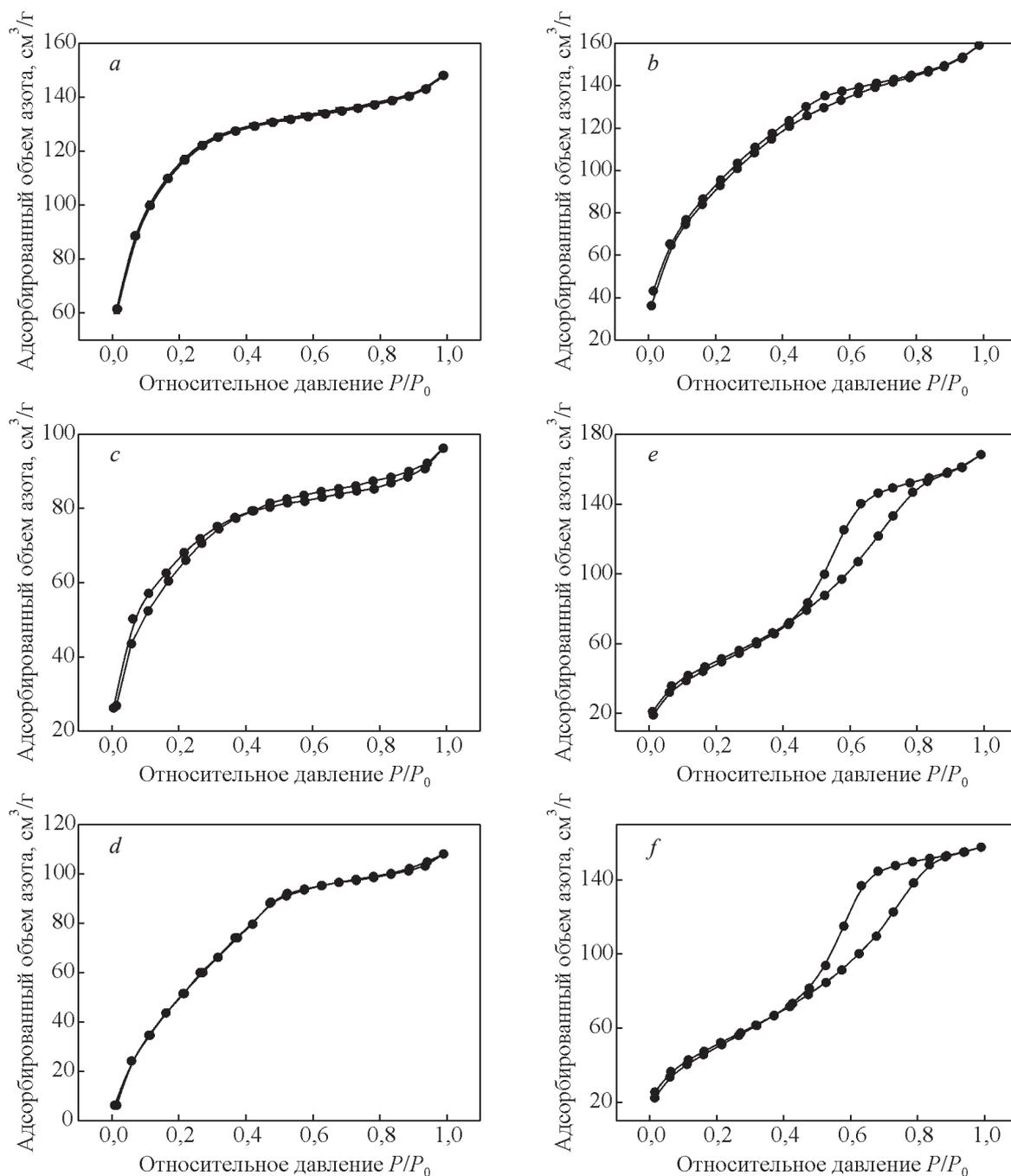


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции – десорбции азота для образцов: *a* — TiO₂_S; *b* — TiO₂_W; *c* — TiO₂_S_1%; *d* — TiO₂_S_5%; *e* — TiO₂_W_1%; *f* — TiO₂_W_5%.

Fig. 3. Low-temperature adsorption-nitrogen desorption isotherms for samples: *a* — TiO₂_S; *b* — TiO₂_W; *c* — TiO₂_S_1%; *d* — TiO₂_S_5%; *e* — TiO₂_W_1%; *f* — TiO₂_W_5%.

Методом динамического светорассеяния выполнены измерения величины зета-потенциала сферических и стержневидных частиц кристаллического TiO₂, а также модифицированных образ-

цов на основе диоксида титана, в растворе (рис. 4). Установлено, что частицы стержневидной формы обладают наибольшим отрицательным значением зета-потенциала.

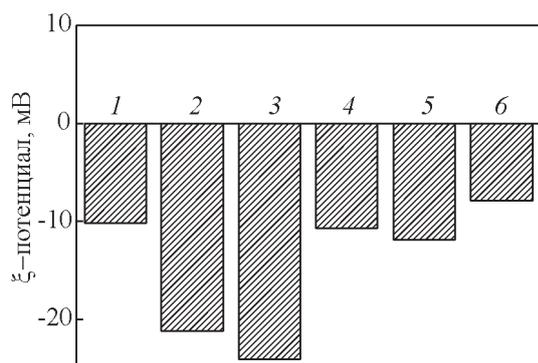


Рис. 4. Дзета-потенциал сферических и стержневидных образцов: 1 — $\text{TiO}_2\text{-S}$; 2 — $\text{TiO}_2\text{-W}$; 3 — $\text{TiO}_2\text{-S}_1\%$; 4 — $\text{TiO}_2\text{-S}_5\%$; 5 — $\text{TiO}_2\text{-W}_1\%$; 6 — $\text{TiO}_2\text{-W}_5\%$.

Fig. 4. Zeta potential of spherical and rod-shaped specimens: 1 — $\text{TiO}_2\text{-S}$; 2 — $\text{TiO}_2\text{-W}$; 3 — $\text{TiO}_2\text{-S}_1\%$; 4 — $\text{TiO}_2\text{-S}_5\%$; 5 — $\text{TiO}_2\text{-W}_1\%$; 6 — $\text{TiO}_2\text{-W}_5\%$.

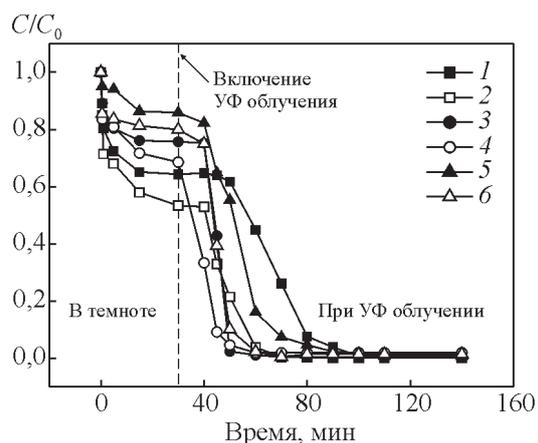


Рис. 5. Фотокаталитическое разложение родамина Б в присутствии образцов катализаторов (в темноте и в условиях ультрафиолетового облучения). 1 — $\text{TiO}_2\text{-S}$; 2 — $\text{TiO}_2\text{-W}$; 3 — $\text{TiO}_2\text{-S}_1\%$; 4 — $\text{TiO}_2\text{-S}_5\%$; 5 — $\text{TiO}_2\text{-W}_1\%$; 6 — $\text{TiO}_2\text{-W}_5\%$.

Fig. 5. Photocatalytic decomposition of Rhodamine B in the presence of catalysts (in the dark and under UV-irradiation). 1 — $\text{TiO}_2\text{-S}$; 2 — $\text{TiO}_2\text{-W}$; 3 — $\text{TiO}_2\text{-S}_1\%$; 4 — $\text{TiO}_2\text{-S}_5\%$; 5 — $\text{TiO}_2\text{-W}_1\%$; 6 — $\text{TiO}_2\text{-W}_5\%$.

Фотокаталитическую активность образцов оценивали в реакции фоторазложения красителя родамина Б в водных растворах без детального рассмотрения промежуточных продуктов реакции (рис. 5).

В начале, прежде чем начать УФ-облучение, был проведен “темновой” (без воздействия УФ) эксперимент в течение 30 минут. Образцы $\text{TiO}_2\text{-S}$;

и $\text{TiO}_2\text{-W}$ демонстрируют сильную сорбционную способность при удалении RhB из водных растворов. Для всех исследуемых образцов, адсорбционное равновесие достигалось в течение 30 мин. Образцы на основе диоксида титана, модифицированного магнетитом, демонстрируют менее высокую сорбционную способность при удалении RhB из водных растворов, по сравнению с не модифицированными. Однако, при проведении сравнительного анализа фотокаталитической активности полученных композитов в реакции разложения красителя родамина Б под действием УФ излучения было обнаружено, что модификация диоксида титана магнетитом положительно влияет на фотокаталитические свойства диоксида титана и приводит к значительному увеличению фотокаталитической активности. Установлено, что наиболее эффективное удаление красителя (~99%) наблюдается в присутствии в качестве катализатора композиционных структур на основе образцов диоксида титана $\text{TiO}_2\text{-S}_1\%$ и $\text{TiO}_2\text{-W}_1\%$ и достигается в течение 15 мин. Таким образом, каталитическая активность композитов, содержащих 1 масс. % магнетита, выше, чем у не модифицированного диоксида титана. Однако, с увеличением концентрации магнетита фотокаталитическая активность снижается. Такой нелинейный эффект может быть связан с тем, что образующиеся дополнительные ионы Fe^{2+} наряду с ионами Fe^{3+} принимают участие в генерации радикальных форм кислорода и гидроксида, что приводит к росту фотокаталитической активности нанокompозитов, при этом рост концентрации наночастиц Fe_3O_4 в составе композитов приводит к “перенаселённости” запрещенной зоны и снижению фотокаталитической активности. Улучшение фотокаталитической активности может быть также связано с замедлением рекомбинации электронно-дырочных пар путем введения ионов железа в решетку анатаза, ионы железа могут выступать в качестве ловушек электронов и дырок, способствующих замедлению скорости рекомбинации электронно-дырочных пар и повышению фотокаталитической активности.

Выводы

Подобраны оптимальные условия синтеза, способствующие образованию кристаллических композиционных структур на основе диоксида титана, модифицированного частицами магнетита, при помощи, быстрого и эффективного метода синтеза, основанного на полиольном способе получения гликолятов титана с применением микровол-

нового нагрева, и последующей обработки в воде под действием микроволнового излучения с частотой 2,45 ГГц, без применения стадии прокаливания при высоких температурах.

Показано, что обработка гликолятов титана в воде под действием микроволнового нагрева приводит к формированию кристаллической структуры диоксида титана (полиморфной модификации — анатаза).

Наиболее эффективное удаление красителя (~ 99 %) происходит при использовании в качестве катализаторов композиционных структур на основе диоксида титана как сферической, так и стержневидной формы, содержащих 1 масс. % магнетита.

Исследования проведены на оборудовании Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00808 мол_а.

Литература

1. Song L., Zhao X., Cao L., Moon J.-W., Gu B., Wang W. Synthesis of rare earth doped TiO₂ nanorods as photocatalysts for lignin degradation. *Nanoscale*. 2015, no. 7, pp. 16695 – 16703. DOI: 10.1039/c5nr03537f.
2. Narayan H., Alemu H., Setefolo L., Macheli L. Visible light photocatalysis with rare earth ion-doped TiO₂ nanocomposites. *Int. Scholarly Res. Network*, no. 2012, pp. 1 – 9.
3. Wang G., Feng H., Hu L., Jin W., Hao Q., Gao A., Peng X., Li W., Wong K.-Y., Wang H., Li Z., Chu P.K. An antibacterial platform based on capacitive carbon-doped TiO₂ nanotubes after direct or alternating current charging. *Nat. Commun.* 2018, no. 9, pp. 2055 – 2058. DOI: 10.1038/s41467-018-04317-2.
4. Wu Z., Dong F., Zhao W., Wang H., Liu Y., Guan B. The fabrication and characterization of novel carbon doped TiO₂ nanotubes, nanowires and nanorods with high visible light photocatalytic activity. *Nanotechnol.* 2009, no. 20, pp. 235701 – 235706. DOI: 10.1088/0957-4484/20/23/235701
5. Bavykin D.V., Walsh F.C. Elongated titanate nanostructures and their applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, no. 8, pp. 977 – 997. DOI: 10.1002/ejic.200801122.
6. Yang H.; Yang J. Photocatalytic degradation of Rhodamine B catalyzed by TiO₂ films on a capillary column. *RSC Adv.* 2018, no. 8, pp. 11921 – 11929. DOI: 10.1039/C8RA00471D
7. Saadtejad D., Yildirim R. Photocatalytic hydrogen production by water splitting over Au/Al-SrTiO₃. *App. Cat. B. Environ.* 2018, no. 43(2), pp. 1116 – 1122.

8. Guayaquil-Sosa J.F., Serrano-Rosales B., Valadés-Pelayo P.J., De Lasa H. Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO₂ doped with Pt. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, no. 211, pp. 337 – 348.
9. Sadanandam G., Zhang L., Scurrill M.S. Enhanced photocatalytic hydrogen formation over Fe-loaded TiO₂ and g-C₃N₄ composites from mixed glycerol and water by solar irradiation. *J. Renew. Sust. Energy*. 2018, no. 10, pp. 034703. DOI: 10.1063/1.5021350
10. Герасимова Т.В., Афанасьев Д.А., Краев А.С., Агафонов А.В. Низкотемпературный синтез кристаллических композитов Fe₃O₄/TiO₂, обладающих магнитными и фотокаталитическими свойствами. *Перспективные материалы*, 2016, № 4, с. 73 – 79.
11. Кусова Т.В., Ямановская И.А., Евдокимова О.Л., Краев А.С., Агафонов А.В. Микроволновый полиольный синтез мезопористого диоксида титана, модифицированного ионами железа. *Перспективные материалы*, 2019, № 9, с. 65 – 74.
12. Gerasimova T.V., Evdokimova (Galkina) O.L., Kraev A.S., Ivanov V.K., Agafonov A.V. Micromesoporous anatase TiO₂ nanorods with high specific surface area possessing enhanced adsorption ability and photocatalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, no. 235, pp. 185 – 194.
13. Vinogradov A.V., Vinogradov V.V., Agafonov A.V., Balmasov A.V., Inasaridze L.N. Electromotive Force and Measurement in Several Systems. *Electromotive Forces in Solar Energy and Photocatalysis (Photo Electromotive Forces)*. Ultra Wideband Communications: Novel Trends – System. Architecture and Implementation book edited by Sadik Kara, 2011, 174 p.

References

1. Song L., Zhao X., Cao L., Moon J.-W., Gu B., Wang W. Synthesis of rare earth doped TiO₂ nanorods as photocatalysts for lignin degradation. *Nanoscale*, 2015, no. 7, pp. 16695 – 16703. DOI: 10.1039/c5nr03537f.
2. Narayan H., Alemu H., Setefolo L., Macheli L. Visible light photocatalysis with rare earth ion-doped TiO₂ nanocomposites. *Int. Scholarly Res. Network*, 2012 no., pp. 1 – 9.
3. Wang G., Feng H., Hu L., Jin W., Hao Q., Gao A., Peng X., Li W., Wong, K.-Y., Wang H., Li Z., Chu P.K. An antibacterial platform based on capacitive carbon-doped TiO₂ nanotubes after direct or alternating current charging. *Nat. Commun.*, 2018, no. 9, pp. 2055 – 2058. DOI: 10.1038/s41467-018-04317-2.
4. Wu Z., Dong F., Zhao W., Wang H., Liu Y., Guan B. The fabrication and characterization of novel carbon doped TiO₂ nanotubes, nanowires and nanorods with high visible light photocatalytic activity. *Nanotechnol.*, 2009, no. 20, pp. 235701 – 235706. DOI: 10.1088/0957-4484/20/23/235701.
5. Bavykin D.V., Walsh F.C. Elongated titanate nanostructures and their applications. *Eur. J. Inorg.*

- Chem., 2009, no. 8, pp. 977 – 997. DOI: 10.1002/ejic.200801122.
6. Yang H., Yang J. Photocatalytic degradation of Rhodamine B catalyzed by TiO₂ films on a capillary column. RSC Adv., 2018, no. 8, pp. 11921 – 11929. DOI: 10.1039/C8RA00471D.
 7. Saadetnejad D., Yildirim R. Photocatalytic hydrogen production by water splitting over Au/Al-SrTiO₃. App. Cat. B. Environ., 2018, no. 43 (2), pp. 1116 – 1122.
 8. Guayaquil-Sosa J.F., Serrano-Rosales B., Valadés-Pelayo P.J., De Lasa H. Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO₂ doped with Pt. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, no. 211, pp. 337 – 348.
 9. Sadanandam G, Zhang L, Scurrrell M.S. Enhanced photocatalytic hydrogen formation over Fe-loaded TiO₂ and g-C₃N₄ composites from mixed glycerol and water by solar irradiation. J. Renew. Sust. Energy, 2018, no.10, pp. 034703. DOI: 10.1063/1.5021350.
 10. Gerasimova T.V., Afanasev D.A., Kraev A.S., Agafonov A.V. Nizkoterperaturniy sintez kristallicheskikh kompozitov Fe₃O₄/TiO₂, obladauchih magnitnymi i fotokataliticheskimi svoystvami [Low-temperature synthesis of crystalline Fe₃O₄/TiO₂ composites with magnetic and photocatalytic properties]. *Perspektivnye Materialy — Advanced materials* (in Russ), 2016, no. 4, pp. 73 – 79.
 11. Kusova T.V., Yamanovskaya I. A. Evdokimova O.L., Kraev A.S., Agafonov A.V. Mikrovolnovy polioliyny sintez mezoporistogo dioksida titana, modifitsirovanogo ionami geleza [Microwave polyol synthesis of mesoporous titanium dioxide modified with iron ions]. *Perspektivnye Materialy — Advanced materials* (in Russ), 2019, no. 9, pp. 65 – 74.
 12. Gerasimova T.V., Evdokimova (Galkina) O.L., Kraev A.S., Ivanov V.K., Agafonov A.V. Micro-mesoporous anatase TiO₂ nanorods with high specific surface area possessing enhanced adsorption ability and photocatalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, no. 235, pp. 185 – 194.
 13. Vinogradov A.V., Vinogradov V.V., Agafonov A.V., Balmasov A.V., Inasaridze L.N. Electromotive force and measurement in several systems. Electromotive forces in solar energy and photocatalysis (Photo electromotive forces). *Ultra Wideband Communications: Novel Trends – System. Architecture and Implementation* book, ed. Sadik Kara, 2011, 174 p.

Статья поступила в редакцию — 10.08.2020 г.
после доработки — 12.09.2020 г.
принята к публикации — 13.09.2020 г.

Кусова Татьяна Викторовна — Ивановский государственный химико-технологический университет (153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7), кандидат химических наук, доцент, специалист в области получения наноматериалов золь-гель методом. E-mail: t.v.kusova@mail.ru.

Краев Антон Сергеевич — Институт химии растворов им. Г.А. Крестова ИХР РАН (153045, Иваново, ул. Академическая, 1), кандидат химических наук, научный сотрудник, специалист в области изучения реологических и диэлектрических свойств композиционных наноматериалов. E-mail: ask@isc-ras.ru.

Копейкина Наталья Сергеевна — Ивановский государственный химико-технологический университет (153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7), магистрант, специализируется в области получения наноматериалов золь-гель методом.

Ямановская Инна Алимовна — Институт химии растворов им. Г.А. Крестова ИХР РАН (153045, Иваново, ул. Академическая, 1), кандидат химических наук, младший научный сотрудник, область интересов: золь-гель синтез материалов на основе оксида алюминия и диоксида титана. E-mail: YamanovskayaIA@mail.ru.

Агафонов Александр Викторович — Институт химии растворов им. Г.А. Крестова ИХР РАН (153045, Иваново, ул. Академическая, 1), доктор химических наук, заведующий лабораторией, специалист в области разработки и развития растворных методов получения наноструктур и их адаптация применительно к современным технологиям. E-mail: ava@isc-ras.ru.

Obtaining mesoporous materials based on titanium dioxide modified by magnetite with high adsorption capacity and photocatalytic activity

T. V. Kusova, I. A. Yamanovskaya, N. S. Kopeikina, A. S. Kraev, A. V. Agafonov

Crystalline composite structures based on titanium dioxide modified by magnetite particles with improved sorption and photocatalytic properties were obtained by a microwave-assisted method. This method is based on a polyol method synthesis of titanium glycolate using microwave heating and followed by the water treatment under microwave heating at 2.45 GHz, without using the calcination stage at high temperatures. It was found that the treatment of titanium glycolates in water under the influence of microwave heating leads to the formation of the crystal structure of titanium dioxide (polymorphic anatase modification). Using scanning electron microscopy, it was shown that during the synthesis of composite structures based on titanium dioxide, the formation of particles of a spherical and rod-shaped form. The resulting materials were characterized by electron microscopy, X-ray phase analysis, dynamic light scattering, and low-temperature nitrogen adsorption/desorption. The analysis of the influence of structural and morphological features on the adsorption capacity and photocatalytic activity of the composites is carried out. A comparative analysis of the photocatalytic activity of the obtained composites in the decomposition of the Rhodamine B dye under UV radiation showed that the most effective dye removal (~ 99 %) were observed in the presence of both spherical and rod-shaped composite structures as catalysts containing 1 % of magnetite.

Keywords: titanium dioxide, microwave synthesis, mesoporous, magnetite, photocatalytic activity.

Kusova Tatyana — Ivanovo State University of Chemistry and Technology (153000, Russia, Ivanovo, Sheremetievskiy Avenue 7), assoc. prof., specialist in the field of obtaining nanomaterials by sol – gel method. E-mail: t.v.kusova@mail.ru.

Kraev Anton — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (153045, Russia, Ivanovo, Akademicheskaja st, 1), researcher, specialist in the field of the investigation of rheological and dielectric properties of nanomaterials. E-mail: ask@isc-ras.ru.

Kopeikina Natalia — Ivanovo State University of Chemistry and Technology (153000, Russia, Ivanovo, Sheremetievskiy Avenue 7), master, specialize in the field of obtaining nanomaterials by sol – gel method. E-mail: natalienkop@gmail.com.

Yamanovskaya Inna — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (153045, Russia, Ivanovo, Akademicheskaja st, 1), PhD student, area of interest: the sol - gel synthesis of nanomaterials based on aluminium oxide and titanium dioxide. E-mail: YamanovskayaIA@mail.ru.

Agafonov Alexander — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (153045, Russia, Ivanovo, Akademicheskaja st, 1), head of laboratory, specialist in design and development of solution methods for nanostructures preparation and their adaptation to modern technology. E-mail: ava@isc-ras.ru.