АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе «8D05301 — Химия»

Оразова Жандоса Қанатұлы

на тему: «Получение легированных наночастиц TiO_2 и гетероструктур на основе TiO_2 для фотокатализа в видимом свете»

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа посвящена получению наночастиц TiO_2 и гетероструктур на его основе термолизом синтезированных металл-органических каркасных структур на основе титана (MIL-125). Изучены различные условия синтеза металл-органических каркасных структур. Определены оптимальные условия получения наночастиц на основе диоксида титана (IV), оценены их фотокаталитические свойства, а также установлена роль фотогенерированных частиц (e^-, h^+, $^1O_2$, $\bullet O_2^-$ и $\bullet OH$) в реакциях разложения водных растворов различных красителей.

Актуальность темы исследования. Очистка водных ресурсов от стойких органических загрязнителей, таких как фармацевтические вещества, красители и пестициды, остаётся актуальной проблемой. Существующие методы очистки имеют ряд недостатков: они не обеспечивают полного удаления соединений, часто требуют высоких энергозатрат и характеризуются низкой эффективностью удаления в реальных условиях эксплуатации (например, снижение адсорбционной способности при высокой влажности, ограниченный срок службы мембран, большие энергозатраты термокаталитических процессов и образование токсичных побочных продуктов при облучении). Перспективным направлением в этой области является использование фотокатализа в видимой области света для удаления органических соединений в водных объектах.

Однако практическое применение фотокатализа ограничено рядом факторов. Основная проблема связана с быстрой рекомбинацией фотогенерированных электронно-дырочных пар, что снижает эффективность удаления соединений. Кроме того, фотокатализаторы часто обладают узкой областью спектрального отклика, низкой скоростью переноса заряда и недостаточной стабильностью при длительной эксплуатации. Для преодоления этих ограничений активно разрабатываются различные типы гетероструктур. Наибольшее внимание уделяется Z- и S-схемам, которые обеспечивают эффективное разделение носителей заряда и сохраняют окислительно-восстановительный потенциал. Также исследуются гетероструктуры типа II и многокомпонентные гибридные системы, позволяющие расширить спектральный диапазон поглощения излучения и повысить фотокаталитическую активность.

Степень разработанности темы.

Диоксид титана (TiO_2) считается основным соединением для фотокаталитического разложения органических загрязнителей благодаря своим преимуществам: нетоксичности, фотостабильности, высокой коррозионной, физической и химической стойкости, а также низкой себестоимости получения. Тем не менее его эффективность при освещении видимым или солнечным светом ограничивается шириной запрещённой зоны (~3,2 эВ для анатаза) и высокой скоростью рекомбинации фотогенерированных электронно-дырочных пар. Для преодоления этих ограничений применяют различные стратегии модификации TiO_2, включая контроль фазового соотношения анатаза и рутила, легирование металлами и/или неметаллами, формирование гетероструктур. В этой связи перспективным является получение наночастиц TiO_2 из МОКС, что обеспечивает высокую удельную поверхность катализатора, регулируемую морфологию его поверхности,

способствующую более эффективному переносу заряда в фотопроцессах.

В работе (*Science. 2001. Vol. 293, P. 269–271*) продемонстрировали, что легирование азотом приводит к уменьшению запрещённой зоны TiO_2 и проявлению фотоактивности в видимой области света. Дальнейшие работы направлены на использование металл-органических каркасных соединений (МОКС) как прекурсоров, что позволило совместить модификацию зонной структуры с развитой пористостью материала. В этом направлении (*Chem. Eng. J. 2019. Vol. 360, P. 75–88*) показали возможность получения легированного железом TiO_2 из MIL-125 методом пропитки ионов железа с последующей кальцинацией. Публикации в базе Scopus за последние два десятилетия свидетельствуют о росте числа публикаций по теме «легирование TiO_2 металлами». Наряду с легированием металлами и неметаллами активно развивается направление синтеза гетероструктур на основе TiO_2. Так, (*ACS Mater. Au 2021, Vol.1(1), P. 37–54*) показали перспективность применения оксида графена (GO) в качестве второго полупроводника: его введение снижает рекомбинацию e^-/h^+ и улучшает поглощение в видимой области.

Целью исследования является получение наночастиц TiO_2 и гетероструктур на его основе термическим разложением металл-органических каркасных структур типа NH_2-MIL-125 и изучение их физико-химических свойств.

Задачи исследования:

1. Определить оптимальные условия синтеза наночастиц N-TiO_2 из МОКС вида NH_2-MIL-125 с варьированием следующих параметров: температура прокаливания и соотношение прекурсоров.
2. Определить катализатор с максимальной фотокаталитической активностью на модельных растворах загрязнителей, ципрофлоксацина и Orange II.
3. Провести характеризацию выбранного фотокатализатора, определить фотоактивные частицы и предложить схему фотокатализа.

Объекты исследования: Наночастицы TiO_2, легированные ионами Fe^{3+} и гетероструктуры типа TiO_2/GO

Предмет исследования: Получение легированного азотом TiO_2 и его модификация (оксид графена, ионы Fe^{3+}), наряду с исследованием их структуры, характеристика, фотокаталитической активности для разложения органических загрязнителей.

Методы исследования: сольвотермальный синтез, метод пропитки (импрегнация), рентгенофазовый анализ (РФА), УФ-видимая спектроскопия диффузного отражения, Фурье-ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, фотолюминесцентная спектроскопия (ФЛ), термический анализ (ТГ/ДТА), спектрофотометр УФ-видимой области, потенциостат-гальваностат, БЭТ-анализ.

Научная новизна:

1. Выявлена связь между параметрами синтеза наночастиц TiO_2: «температура кальцинации → структура → фотоактивность». При 450 °C формируется основная фаза анатаза без заметного присутствия фазы рутила, с размерами пор в диапазоне ~3,8–10 нм.
2. Впервые определена оптимальная концентрация, при которой фотокаталитическая активность (определенная по константе скорости) превышает показатели N-TiO_2 без железа за счёт подавления рекомбинации фотогенерированных носителей заряда.

3. Показано, что введение GO улучшает работу фотокатализатора за счёт: (i) более эффективного разделения фотогенерированных электронов и дырок; (ii) увеличения адсорбционной ёмкости по отношению к органическим молекулам; (iii) ускоренного переноса электронов по проводящей π-системе GO. Установлено, что полученные гетероструктуры характеризуются более высокими константами скорости при облучении светом в видимой области по сравнению с исходным N-TiO_2 и анатазом.

Теоретическая значимость. Показано, что модификация полупроводникового TiO_2 путём легирования железом или формирования гетероструктур типа N-TiO_2/GO способствует межфазной передачи заряда, снижению скорости рекомбинации носителей и обеспечивает стабильность каталитической активности при многократном использовании. Вместе с тем превышение оптимальных концентраций легирующих элементов может приводить к образованию центров рекомбинации и ловушек для электрон-дырочных пар, что снижает фотокаталитическую эффективность материала. На основе результатов опытов с поглотителями активных частиц предложена схема фотокаталитических реакций, согласно которой, при облучении видимым светом в N-TiO_2 генерируются носители заряда: электроны переходят в зону проводимости и далее отводятся на GO, где восстанавливают O_2 с образованием $\bullet O_2^-$ (и последующих кислородсодержащих радикалов), тогда как дырки в валентной зоне окисляют H_2O/OH^- с формированием •OH; совокупность $\bullet O_2^-$/•OH обеспечивает ускоренное разложение органических молекул. Полученные оптимальные условия синтеза МОКС и фотокатализаторов на их основе являются ценными теоретическими сведениями в неорганическом синтезе. Кроме того, полученные сведения о механизмах фотокаталитического окисления вносят вклад в теорию фотокатализа с участием гетероструктур в видимой области света.

Практическая значимость заключается в том, что полученные фотокатализаторы, фотоактивные в видимой области света могут быть использованы для удаления органических соединений (красители, фармпрепараты) в сточных и поверхностных водах. Полученные оптимальные условия синтеза МОКС и фотокатализаторов на их основе могут быть применены для получения эффективных фотокатализаторов на основе диоксида титана.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Прокаливание МОКС типа NH_2-MIL-125 (мольное соотношение NH_2-BDC:$Ti(OPr)_4$ = 3,3:1) при 450 °C в атмосфере воздуха является оптимальной температурой для формирования фазы анатаза, проявляющей фотокаталитическую активность в видимой области света (константа скорости разложения ципрофлоксацина $k = (13{,}30 \pm 0{,}29) \times 10^{-3}$ мин$^{-1}$ при I_0 = 30 мВт/см^2).
- Введение ионов железа или оксида графена в N-TiO_2 приводит к повышению фотокаталитической активности в видимой области света по сравнению с исходным N-TiO_2. Наибольшая фотокаталитическая активность в видимой области света наблюдается для образцов N-TiO_2/GO, полученных термолизом при 450 °C смеси на основе МОКС (NH_2-MIL-125) с добавлением 20 мас.% оксида графена (константа скорости разложения Orange II $k = (16{,}2 \pm 1{,}4) \times 10^{-3}$ мин$^{-1}$ при I_0 = 30 мВт/см^2).
- Супероксид-радикалы ($\bullet O_2^-$), гидроксил-радикалы (•OH), синглетный кислород ($^1O_2$) являются основными активными частицами, участвующими в фоторазложении органических соединений при фотокатализе гетероструктур на основе N-TiO_2/30 мас.% GO.

Основные итоги диссертационного исследования опубликованы в 5 научных работах, в том числе:

● Bakhadur, A., Alem, H., Carré, V., Gries, T., Balan, L., Cantin, J. L., Ghouti Medjahdi, **Orazov Z.,** Uralbekov B., Schneider, R. Porous nitrogen-doped TiO_2/graphene oxide derived from H_2N-MIL-125 (Ti)/graphene oxide composites as highly efficient visible

light active photocatalysts for the degradation of dyes and carbamazepine. Applied Surface Science, 164466, 714 (2025). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.164466 (WoS - Q1, Impact Factor 6.9; Scopus - Процентиль 90%, CiteScore 13.4 согласно 2024 году). Личный вклад докторанта: в проведении экспериментальных работ по синтезу металл-органических каркасов NH_2-MIL-125 и подбору условий сольвотермального синтеза, а также в участии в характеризации, оценке фотокаталитической активности образцов и в интерпретации полученных данных.

- Tulebekov, Y., **Orazov, Z.**, Satybaldiyev, B., Snow, D. D., Schneider, R., & Uralbekov, B. Reaction steps in heterogeneous photocatalytic oxidation of toluene in gas phase—A review. Molecules, 28(18), 6451 (2023). https://doi.org/10.3390/molecules28186451 (WoS - Q1, Impact Factor 4.6; Scopus - Процентиль 81%, CiteScore 8.6 согласно 2024 году). Вклад докторанта: анализ литературы с последующим написанием разделов, основанных на общих принципах фотокатализа.

- **Orazov, Z. K.,** Tulebekov, Y., Bakhadur, A. M., Uralbekov, B. M. Кинетическая модель фотокаталитического окисления красителя (Orange II) супероксид радикалами. Chemical Bulletin of Kazakh National University, 110(4), 4-10. (2023). https://doi.org/10.3390/molecules28186451 (WoS - Q4, Impact Factor 0.3 согласно 2024 году). Личный вклад докторанта: выполнение экспериментальных работ по оценке фотокаталитической активности, выявление предполагаемого механизма разложения и предложения кинетической модели разложения, а также в интерпретации результатов и написании статьи.

- В 2 тезисах докладов, представленных на международных конференциях и симпозиумах. Вклад докторанта при подготовке публикаций: проведение экспериментальных исследований по получению легированных наночастиц TiO_2 из метал-органических каркасов NH_2-MIL-125, а также в участии в физико-химических анализах.

По результатам диссертационного исследования сделаны следующие выводы:

1. Путём варьирования условий (соотношение прекурсоров, продолжительность синтеза, температура прокаливания) были получены пористые наноразмерные частицы TiO_2. Методом сольвотермального синтеза были получены металл-органические каркасы NH_2-MIL-125 ($S_{БЭТ}$ = 415,5 $м^2/г$) и высококристаллические NH_2-MIL-125 ($S_{БЭТ}$ = 1076 $м^2/г$), с дальнейшим их прокаливанием и получением с унаследованной пористостью N-TiO_2 ($S_{БЭТ}$ = 107,8 $м^2/г$) и N-TiO_2, полученный из кристаллического МОКС ($S_{БЭТ}$ = 72,5 $м^2/г$), все полученные материалы были охарактеризованы методами РФА и ИК-Фурье-спектроскопии .
2. Оценка оптических свойств методом спектроскопии диффузного отражения и фотокаталитической активности полученных наночастиц N-TiO_2, показала, что наночастицы, полученные после прокаливания NH_2-MIL-125 (I) МОКС обладают более высокой фотокаталитической активностью при видимом свете ($(13,3 \pm 0,3) \times 10^{-3}$ $мин^{-1}$ *vs* $(4,5 \pm 0,21) \times 10^{-3}$ $мин^{-1}$).
3. Пропитка ионами Fe^{3+} (0,3; 0,7; 1 моль.%) приводит к повышению фотокаталитической активности, при этом 0,7 моль.% является оптимальной концентрацией выше которой, начинается понижение фотокаталитической активности материала. Исследование оптических свойств определило влияние ионов Fe^{3+} уменьшением ширины запрещённой зоны и смещением в видимую область поглощения. Характеризация ИК-Фурье-спектроскопии не показала структурных изменений.
4. Прокаливание композита NH_2-MIL-125/GO при 450 °C дает гетероструктуры

N-TiO_2/GO, где диоксид титана состоит из фазы анатаза (РФА), частицы N-TiO_2 с размером 13 ± 3 нм располагаются на листах GO (ТЭМ/ЭДС), с удельной площадью до 131 $м^2$/г и мезопорами 9 нм (N_2-адсорбция). Сдвиг положения низкочастотного пика Раман-спектроскопии показал образование кислородных вакансий, а по данным РФЭС из разложения спектра N 1s выявлены два состояния азота: пик ~398,3 эВ относят к замещающему N (связи N–Ti–O) и пик ~400,9 эВ – к интерстициальному N (связи Ti–O–N). Нанокомпозиты имеют поглощение в видимой зоне и обладают шириной запрещенной зоны 3,12 эВ.

5. Оптимальный состав – N-TiO_2/GO с 30 мас.% GO. Полное обесцвечивание Orange II за 4 ч и Эозин Y за 30 мин, а карбамазепина – за 210 мин под видимым светом; скорость фотодеградации описывается кинетикой псевдо-первого порядка. После 5 последовательных посторяемых циклов фотоактивность нанокомпозитов сохраняется на 93 % без заметных фазовых изменений и агломерации.

6. Результаты ФЛ-спектроскопии и фотоотклика показывают понижение рекомбинации при добавлении GO, который выступает акцептором электронов и понижает рекомбинацию. Добавление поглотителей, таких как, ДМСО, АО, NaN_3, t-BuOH и TEMPOL, показало, что активные частицы $•O_2^-$ (доминирующий), h^+, $^1O_2$ и •OH играют важную роль в реакциях фоторазложения, поскольку добавление соответствующих поглотителей приводит к понижению эффективности фотодеградации вплоть до 0, 28, 35 и 51 %, соответственно.

Оценка полноты решений поставленных задач. Все задачи, сформулированные для достижения целей данной диссертационной работы, успешно решены. Были синтезированы соединения TiO_2, легированные ионами Fe^{3+}, а также гетероструктуры с оксидом графена с использованием методов сольвотермального синтеза и пропитки с последующей кальцинацией при 450 °C. Определены оптимальные условия синтеза МОКС и его кальцинации. Все образцы прокаливались при 450 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин в течение 2 часов, что обеспечивало приемлемую фазовую чистоту и его фотокаталитическую активность в видимой области света. Оценка фотокаталитической активности материалов N-TiO_2-x%Fe и N-TiO_2/x%GO показала возможность смещения запрещенной зоны в видимую область и влияния на процесс рекомбинации электрон-дырочных пар в зависимости от условий синтеза МОКС, концентрации введенных элементов и соединений.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Диссертационная работа выполнялась в рамках проектов грантового финансирования и «Жас Ғалым 2025-2027» Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан: ГФ «Развитие технологии фотокаталитической очистки воздуха для удаления летучих органических соединений» (ИРН AP09057924-ОТ-23), ГФ «Разработка гетероструктурных фотокатализаторов на основе TiO_2 в видимой области спектра для очистки воздуха» (ИРН AP19679298) и ЖҒ 2025-2027 «Разработка полупроводниковых нанопорошков на основе TiO_2 для фотокаталитического разложения органических загрязнителей под видимым светом» (ИРН AP25796519).