

**В. А. Ткачук, А. А. Бузаев, А. М. Захаркина,  
Д. Н. Старицына, С. В. Гандыбина, Л. П. Борило**

## **РАЗРАБОТКА РАСТВОРНОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ NiO/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO СФЕРИЧЕСКОЙ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ**

*Ключевые слова: золь-гель метод, слоистая структура, диоксид титана, оксид никеля.*

*Синтезированы слоистые сферы состава NiO/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO, изучены их физико-химические, оптические и структурные характеристики. Полученный материал представляет собой частицы сферической формы, содержащие оксид никеля во внутреннем слое и имеющие нанесенный внешний слой TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO. Применение предложенного в работе способа получения позволяет достичь равномерного распределения элементов и улучшить взаимодействие между внутренним и внешним слоями, что повышает устойчивость структуры к термической обработке на этапе фазообразования. По результатам термического анализа, установлено влияние температур на формирование фаз пленки TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO, подобран режим температурной обработки, позволяющий сохранить сферическую форму материала и получить фазы оксида никеля и диоксида титана со структурой анатаза при условиях: 100 °С – 30 минут, 200 °С – 30 минут, 300 °С – 30 минут, 350 °С – 30 минут, 500 °С – 1 час. Такой режим позволяет достичь оптимальной кристаллизации и адгезии между слоями. Установлено, что добавка оксида никеля в состав внешнего слоя TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO оказывает влияние на оптические свойства диоксида титана, и как следствие, уменьшает энергию ширины запрещенной зоны диоксида титана до 2,47 эВ. Такое сужение позволяет материалу поглощать свет в видимом диапазоне, что значительно расширяет его потенциал для фотокаталитических процессов. Синтезированные слоистые структуры NiO/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO имеют высокий потенциал применения в экологии, при осуществлении таких процессов, как очистка воды и воздуха, а также в процессах водоподготовки и деструкции органических загрязнителей под воздействием электромагнитного излучения видимого диапазона.*

**V. A. Tkachuk, A. A. Buzaev, A. M. Zakharkiva,  
D. N. Staritsyna, S. V. Gandybina, L. P. Borilo**

## **DEVELOPMENT OF A SOLUTION METHOD FOR THE PRODUCTION OF NiO/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO MATERIALS WITH SPHERICAL LAYERED STRUCTURE**

*Keywords: sol-gel method, layered structure, titanium dioxide, nickel oxide.*

*Layered spheres of NiO/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO composition have been synthesized and their physicochemical, optical and structural characteristics have been studied. The obtained material represents particles of spherical shape, containing nickel oxide in the inner layer and having a TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO outer layer. The application of the production method proposed in this work allows to achieve a uniform distribution of elements and improve the interaction between the inner and outer layers, which increases the stability of the structure to heat treatment at the phase formation stage. According to the results of thermal analysis, the influence of temperatures on the formation of phases of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO film was established, the temperature treatment mode was selected, which allows to preserve the spherical shape of the material and to obtain phases of nickel oxide and titanium dioxide with anatase structure under the following conditions: 100 °C - 30 minutes, 200 °C - 30 minutes, 300 °C - 30 minutes, 350 °C - 30 minutes, 500 °C - 1 hour. This mode allows to achieve optimal crystallization and adhesion between layers. It was found that the addition of nickel oxide in the composition of the outer layer TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO influences the optical properties of titanium dioxide and, as a consequence, reduces the energy of the width of the forbidden zone of titanium dioxide to 2.47 eV. This narrowing allows the material to absorb light in the visible range, which significantly expands its potential for photocatalytic processes. The synthesized NiO/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO layered structures have a high potential of application in ecology, in such processes as water and air purification, as well as in water treatment processes and destruction of organic pollutants under the influence of electromagnetic radiation in the visible range.*

### **Введение**

Развитие новых способов получения каталитических материалов в наноструктурированном состоянии является актуальным направлением исследований в области химического материаловедения. Особое внимание ученых привлекают методы и технологии, позволяющие получать стабильные катализаторы с высоким значением удельной поверхности, слоистой структурой, развитой пористостью. В то же время с практической точки зрения предпочтение отдается катализаторам, способы синтеза которых отличаются простотой реализации, а также отвечают принципам «зеленой химии» и экологической безопасности. Это

обуславливает востребованность поисковых и исследовательских работ в области разработки способов получения каталитических материалов [1, 2].

В последние годы особенно значительные успехи были достигнуты в разработке способов получения каталитических материалов на основе оксидных систем. В современной литературе встречаются как модернизированные известные технологии, так и принципиально новые способы получения катализаторов на основе композитов NiO-TiO<sub>2</sub>, NiO-SiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> и др. [3]. Разработка каталитических материалов на основе оксидов никеля (NiO) и титана (TiO<sub>2</sub>) приобретает особое значение в современных научных исследованиях, благо-

даря распространенности этих металлов и их функциональным свойствам [4]. Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) обладает большим преимуществом в области трансформации солнечной энергии и фотокаталитического окисления органических соединений, благодаря высокой фотоокислительной способности и химической инертности его структуры в виде анатаза [5]. Однако плохое поглощение видимого излучения и быстрая рекомбинация электронов ограничивает возможности практического применения  $\text{TiO}_2$ . В последние десятилетия исследования были направлены на преодоление этих проблем, включая снижение рекомбинации электронно-дырочных пар и улучшение оптического поглощения путем модификации диоксида титана различными промоторами, в том числе оксидом никеля. В целом, присутствие Ni, как и других переходных металлов, стабилизирует анатаз и сдерживает процесс фазового перехода в рутил, уменьшает размер частиц и, таким образом, увеличивает общую удельную площадь поверхности фотокатализатора, продлевает время жизни пар электронов и дырок, усиливает поглощение видимого света [6]. Преимущество модификации  $\text{TiO}_2$  частицами NiO заключается в создании p-n гетероперехода типа II, что приводит к образованию внутреннего электрического поля, лучшему разделению зарядов и, таким образом, увеличивает концентрацию носителей заряда [7-8].  $\text{TiO}_2$  является полупроводником n-типа, а NiO является полупроводником p-типа, и их соединение приводит к значительно улучшенному разделению носителей заряда. Более высокая фотокаталитическая эффективность материалов NiO- $\text{TiO}_2$  по сравнению с чистым  $\text{TiO}_2$  наблюдалась не только при реакции расщепления воды, но и в случае фотокаталитического разложения органических соединений [9-10]. Недавно были синтезированы фотокатализаторы  $\text{TiO}_2$ , модифицированные, как NiO, так и металлическим Ni, где образуется гетеропереход Ni-NiO- $\text{TiO}_2$ . Зонная структура этих материалов влияет на фотокаталитические свойства [11-12]. Переход к композитам на основе NiO и  $\text{TiO}_2$  открывает новые перспективы применения материалов, которые сочетают преимущества обоих компонентов, при этом повышается скорость и эффективность целевых каталитических процессов. Такие композиты имеют большой потенциал для практического применения в каталитических системах, сенсорах и солнечных элементах. Однако, при получении таких материалов необходим контроль над морфологией и кристаллической структурой, оказывающих влияние на целевые свойства. Все это, в свою очередь, приводит к усложнению технологии синтеза, и, как следствие, затрудняет их массовое производство [13-15].

В настоящей работе предлагается растворный способ получения слоистых каталитических материалов на основе NiO и  $\text{TiO}_2$  с заданной формой и размером частиц. Образование слоистой структуры материалов достигается благодаря формированию внутреннего слоя NiO катализатора методом ионного обмена и внешнего слоя  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -NiO золь-гель методом с дальнейшей термической обработкой для формирования каталитически активных фаз. Использование этих методов позволяет получать материалы

в наноструктурированном состоянии и обеспечивает высокие значения удельной поверхности и пористости структуры, что особенно важно для гетерогенных катализаторов. Следует отметить, что особенностью предложенного способа является отсутствие носителя для каталитически активного вещества [16].

В соответствии с вышеизложенным, цель настоящей работы заключалась в разработке растворного способа получения композитных материалов на основе оксидов никеля и титана, синтезе сферических слоистых композитов NiO/ $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -NiO и изучении их физико-химических и структурных свойств.

### Экспериментальная часть

**Реактивы.** Использовали: бутанол-1 (99,9%, Экос-1, Россия), азотную кислоту (УралПромДоставка, Россия), тетрабутоксититан (ОСЧ, Acros, США), тетраэтоксисилан (ОСЧ, Экос-1, Россия), никель азотнокислый шестиводный (99,9%, ЛенРеактив, Россия), иониты Токем-250 (ООО Токем, Россия), дистиллированную воду.

**Синтез материалов.** Синтез слоистых сферических материалов состава NiO/ $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -NiO осуществляется в несколько этапов: подготовка к получению внутреннего слоя NiO сферической формы, подготовка к нанесению внешнего слоя  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -NiO, получение сферического слоистого материала NiO/ $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -NiO под действием температуры.

Для получения слоя NiO сферической формы использовали ионообменную смолу макропористой структуры с акрил-дивинилбензольной матрицей и карбоксильной функциональной группой в  $\text{Na}^+$ -форме. Ионообменная смола представляет собой сферические гранулы с размером зерен от 0,3 до 1,6 мм. Для получения NiO сферической формы проводили сорбцию ионов  $\text{Ni}^{2+}$  из насыщенного раствора нитрата никеля в течении 48 часов при постоянном перемешивании. Затем иониты отфильтровывали и высушивали при температуре 100 °С в течение часа, для удаления растворителя. Полученную ионообменную смолу с сорбированными ионами никеля (II) обозначили как T-Ni<sup>2+</sup>.

На втором этапе готовили пленкообразующий раствор (ПОР) на основе тетрабутоксититана, тетраэтоксисилана, никеля азотнокислого, в качестве растворителя использовали бутанол. Для инициирования процессов гидролиза и поликонденсации использовали азотную кислоту. Концентрация растворенных веществ составляет  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ -0,1 М,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ -0,5 М,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -0,06 М,  $\text{HNO}_3$ -0,06 М. Концентрации исходных веществ и методика приготовления пленкообразующего раствора была выбрана на основе проведенных ранее исследований [17]. Были приготовлены три пленкообразующих раствора с содержанием компонентов в пересчете на оксиды:

1.  $\text{TiO}_2$  – 88мас.%,  $\text{SiO}_2$  – 2мас.%, NiO – 10мас.%, шифр образца Ni\_10
2.  $\text{TiO}_2$  – 68мас.%,  $\text{SiO}_2$  – 2мас.%, NiO – 30мас.%, шифр образца Ni\_30
3.  $\text{TiO}_2$  – 48мас.%,  $\text{SiO}_2$  – 2мас.%, NiO – 50мас.%, шифр образца Ni\_50

Пленкообразующие растворы выдерживали в течение двух суток при комнатной температуре. После этого методом погружения наносили пленкообразующий раствор образец T-Ni<sup>2+</sup>. Образцы обозначили T-Ni<sup>2+</sup>/ПОР.

Полученные на втором этапе образцы T-Ni<sup>2+</sup>/ПОР отжигали при 100 °С – 30 минут, 200 °С – 30 минут 300 °С – 30 минут, 350 °С – 30 минут, 500 °С – 1 час. Скорость нагрева муфельной печи составляла 10°/мин. В результате были получены слоистые композиты сферической формы состава NiO/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO, внутренний слой которого представлен оксидом никеля, а внешний слой представляет собой смесь оксидов TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO.

**Методы исследования.** Рабочий pH-диапазон ионнообменной смолы Токем-250 определяли методом потенциометрического титрования. Для этого серии навесок ионитов массой по 0,1 г в Н-форме титровали 0,1 М раствором щелочи NaOH при фиксированной ионной силе 0,1 (NaNO<sub>3</sub>) и общем объеме раствора 25 мл. После достижения равновесия (~24 в статическом режиме) измеряли pH растворов с помощью pH-метра И-160 МИ ((комбинированный стеклянный электрод ЭСК-1062). Получали кривую титрования в координатах pH-количество титранта (NaOH, ммоль/г).

Полную статическую обменную (ПОЕ) емкость определяли по методике, предложенной в статье [18]. Навески воздушно-сухих ионитов массой 0,1 г в Н-форме помещали в конические колбы и заливали 25 мл 0,1 М раствора NaOH. Затем оставляли на время для установления равновесия. Далее раствор отделяли от ионита и определяли убыль концентрации раствора NaOH титрованием HCl (0,1 М) в присутствии индикатора. Полную обменную емкость рассчитывали по формуле 1.

$$ПОЕ = ((C_0 - C_1) \times M) / (m(100 - W)) \times 1000, \quad (1)$$

где C<sub>0</sub> – исходная концентрация NaOH, моль/л; C<sub>1</sub> – концентрация NaOH после установления равновесия, моль/л; V – объем раствора NaOH, л; m – навеска воздушно-сухого ионита, г; W – массовая доля влаги в ионите, %.

Концентрацию Ni<sup>2+</sup> в исходных и равновесных растворах после сорбции определяли комплексонометрическим методом, основанным на реакции образования комплексного соединения никеля с этилендиаминтетрауксусной кислотой в присутствии 25%-ного аммиачного раствора [19].

Основные физико-химические процессы происходящие под воздействием температуры были исследованы на синхротронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter (Германия), совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 D Aeolus в области температур 30–900 °С в атмосфере воздуха. Скорость нагрева образцов составляла 5 °С/мин. Нагревание проводили в корундовых (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) тиглях.

Инфракрасные спектры поглощения пленок, полученных из пленкообразующих растворов, регистрировали на приборе Perkin Elmer «Spektrum One» FTIR – Spectrometr в области 4000 – 450 см<sup>-1</sup>.

Фазовый состав определяли методом рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометре Riga-

kuMiniFlex 600 (Япония) с источником CuKα в диапазоне углов отражения (2θ) от 10° до 80°. Расшифровку полученных рентгенограмм образцов проводили с использованием международного банка данных PDF-2.

Оптические свойства пленок исследовали на эллипсометре ЛЭФ – 3М с лазерным излучением (λ = 6328 Å). Метод эллипсометрии применяли для определения толщины и показателя преломления пленок. Главными достоинствами метода являются высокая чувствительность (до 10<sup>-3</sup> нм для эффективной толщины пленки). Ширину запрещенной зоны пленки TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO определяли по краю собственной полосы поглощения на сканирующем спектрофотометре «ЭКРОС» ПЭ-5400УФ в диапазоне длин волн 190 – 1000 нм.

Морфологию системы NiO/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Распределение элементов на поверхности определяли на основе микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на приборе ТМ-3000 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ (электронная пушка 5·10<sup>-2</sup> Па, камера для образца 30–50 Па).

Текстурные свойства полученных материалов измеряли методом низкотемпературной сорбции азота (-196 °С) на анализаторе TriStar II 3020 (Micromeritics, США). Перед проведением экспериментов все образцы были дегазированы до постоянной массы. Удельную поверхность (УП) определяли по методу БЭТ. Распределение пор по размерам рассчитывали по методу Барретта-Джойнера-Халенды (ВН) из десорбционной ветви изотермы.

## Результаты и обсуждение

**Подготовка к получению внутреннего слоя NiO сферической формы.** Для изучения рабочего диапазона и полной обменной емкости ионообменная смола была переведена в Н-форму. Кривая титрования ионита в Н-форме представлена на рисунке 1.

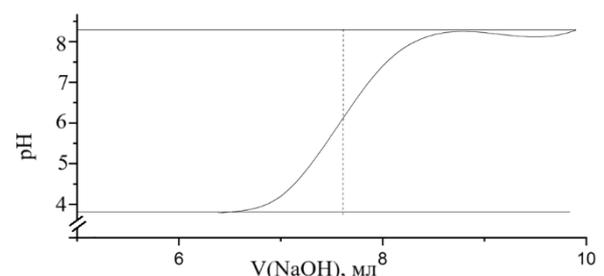


Рис. 1 – Кривые титрования Н-формы анионообменной смолы с раствором HCl

Fig. 1 – Titration curves of H-form of anion exchange resin with HCl solution

Однократный скачок pH на кривых титрования свидетельствует о монофункциональности ионообменной смолы. Скачок титрования, расположенный в щелочной области pH, указывает на слабокислый характер активных групп. Положение точки эквивалентности на кривой указывает на то, что максимальная обменная емкость ионообменной смолы реализуется при pH ~ 8. Вероятно, карбоксильным группам в

начале титрования необходим определенный избыток щелочи для преодоления сил, стягивающих макромолекулу в клубок за счет водородных связей [20].

Полная обменная емкость (ПОЕ) ионообменной смолы составляет 9,40 ммоль-экв/г. Сорбционная емкость (СЕ) ионообменной смолы по отношению к ионам  $\text{Ni}^{2+}$  составляет 6,02 ммоль-экв/г. Это свидетельствует о том, что только 64 % ионов  $\text{Na}^+$  участвуют в ионообменном процессе. Это объясняется наличием в гидрофобной матрице полимера ионогенных групп и подвижных ионов  $\text{Na}^+$ , за счет которых происходит образование заряда на полимерных цепях ионита в натриевой форме, что увеличивает осмотическое давление в грануле полимера и вызывает взаимное отталкивание полимерных цепей и способствует набуханию [21]. В результате по направлению к центру зерна увеличивается жесткость полимерного каркаса и уменьшается размер пустот между полимерными цепями. Это затрудняет сорбцию ионов  $\text{Ni}^{2+}$  внутрь ионита.

Для формирования внутреннего слоя  $\text{NiO}$  из  $\text{T-Ni}^{2+}$  необходима высокотемпературная обработка для удаления органического каркаса ионообменной смолы. Результаты исследований показали, что термическая деструкция ионита происходит в две стадии: при нагреве до 200 °С происходит удаление адсорбированной воды. На второй стадии в диапазоне температур от 300 до 500 °С фиксируется несколько пиков. В этом интервале непосредственно происходит сгорание органического каркаса катионита. Освобождающаяся в результате термической обработки энергия приводит к разрушению сферической формы ионообменной смолы.

**Подготовка к получению внешнего слоя  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$ .** Сохранение формы при воздействии высоких температур возможно достичь путем формирования внешнего слоя  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$ , полученного золь-гель методом, на поверхности образца  $\text{T-Ni}^{2+}$ . Преимуществом данного метода является то, что пленку получают из раствора, что позволяет контролировать компонентный состав, и соответственно управлять термическими и механическими свойствами получаемых из раствора пленок.

Растворы, из которых могут быть получены тонкие пленки, должны соответствовать ряду условий, связанных с их состоянием. В процессе растворения исходных веществ требуется определенный временной период, называемый «созреванием» раствора или образованием золя. Период созревания зависит от исходных веществ и длится от нескольких часов до нескольких дней. В этот период происходит переход от истинного раствора к коллоидному через процессы сольватации, гидролиза и конденсации. Ключевым химическим процессом на всех этапах золь-гель технологии получения материалов на основе диоксида титана является – поликонденсация. Процесс включает три основных стадии: полимеризация мономера с образованием частиц, рост частиц и их связывание сначала в разветвленные цепочки, а затем в сетки, которые распространяются по всей жидкой среде и уплотняют её в гель. Превращение мономера в полимер можно считать фазовым переходом, при этом макромолекулы ведут себя как частицы твердой

фазы, что справедливо для сильно разбавленных растворов. Такие растворы являются термодинамически стабильными и могут оставаться в равновесии от нескольких дней до нескольких месяцев в зависимости от начальных веществ, растворителя и условий хранения. Пленки, сформированные на этапе созревания раствора, называемого периодом стабильности, получаются цельными и с воспроизводимыми характеристиками. На последующей стадии раствор переходит из золя в гель, что соответствует фазе старения. В этот период происходит коагуляция, образуется гетерофазная система, и пленки, полученные из таких растворов, имеют низкое качество и не пригодны для использования [22].

Тетраэтоксисилан, используемый в качестве источника диоксида кремния, влияет на физико-химические характеристики получаемых покрытий. Добавка  $\text{SiO}_2$  снижает толщину композитных пленок, улучшает их адсорбционные свойства и адгезию к сферическому темплату. Тетрабутоксититан легко подвергается гидролизу и конденсации. Для получения стабильных растворов, пригодных для синтеза пленок, критически важны кислотность среды и концентрация воды. Вязкость пленкообразующих растворов зависит от природы растворителя, концентрации соли металла и количества второго пленкообразующего вещества, тетраэтоксисилана. Также важно, в каком порядке добавляются компоненты: пленкообразующие вещества должны вводиться в спиртовой раствор последними. Абсолютный бутанол является более доступным и менее гигроскопичным по сравнению с этанолом растворителем, что упрощает контроль за содержанием воды, существенно влияющей на стабильность раствора [23]. Кислая среда раствора, создаваемая азотной кислотой, увеличивает скорость процесса гидролиза тетрабутоксититана, что приводит к снижению времени перехода раствора к стабильному состоянию. Введение нитрата никеля в раствор  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{HNO}_3$  обусловлено необходимостью модифицирования пленки диоксида титана, формируемой из раствора. Частицы никеля, при контакте с фазой  $\text{TiO}_2$  - анатаз, снижают энергию межзонных переходов и увеличивают фоточувствительность конечного материала [24].

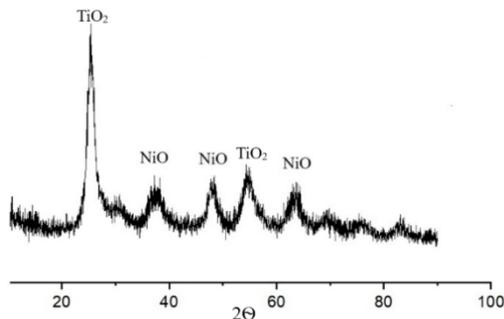
Для оценки влияния добавки соли никеля было приготовлено три состава пленкообразующих растворов  $\text{Ni}_{10}$ ,  $\text{Ni}_{30}$ ,  $\text{Ni}_{50}$ . Контроль за изменением вязкости (таблица 1) пленкообразующего раствора  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{HNO}_3 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  показал, что вязкость всех растворов уменьшается в первые 40 минут, что может быть связано с разрушением межмолекулярных связей между молекулами бутанола под действием солей титана и никеля. Стабилизация растворов  $\text{Ni}_{10}$  и  $\text{Ni}_{30}$  происходит в течение 60 минут. Увеличение количества соли никеля не влияет на ход кинетических кривых изменения вязкости раствора, но сокращает время стабилизации раствора до 40 минут.

**Таблица 1 – Результаты измерения вязкости ПОР с различным массовым содержанием  $\text{NiO}$**

**Table 1 – Viscosity measurement results of film-forming solutions (FFS) with different mass content of NiO**

Время, мин	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с		
	Ni_10	Ni_30	Ni_50
10	1,59	1,62	1,62
20	1,56	1,55	1,49
40	1,52	1,51	1,47
60	1,47	1,47	1,47
80	1,48	1,48	1,47
100	1,47	1,48	1,47
120	1,47	1,48	1,47

Методом рентгенофазового анализа был определен фазовый состав дисперсных материалов, полученных после сушки и отжига пленкообразующих растворов  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-HNO}_3\text{-Ni}(\text{NO}_3)_2$  с различным массовым содержанием NiO. Рентгенограммы всех трех образцов имеют похожий характер: на рисунке 2 представлена рентгенограмма образца Ni\_50.

**Рис. 2 – Рентгенограмма ПОР с 50%-ным содержанием NiO****Fig. 2 – X-ray diffraction of FFS with 50% NiO content**

Расшифровка рентгенограмм проводилась с использованием ПО ReX и применением кристаллографической базы данных COD (Crystallography Open Database). По полученным данным во всех образцах идентифицирована фаза NiO, TiO<sub>2</sub> - анатаз.

Замедленный рост кристаллов, достигаемый за счет добавки диоксида кремния и оксида никеля, уменьшает температуру и увеличивает время фазообразования, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны полученных композитов, по сравнению со значением характерным для диоксида титана таблица 2. Происходит выравнивание уровней Ферми и переход электронов из никеля в анатаз. Перемещение электронов создает избыток положительных зарядов (дырок) в одном материале и избыток отрицательных зарядов (электронов) в другом. Это может привести к образованию электрического поля на границе раздела. Вследствие этого происходит снижение энергии ширины запрещенной зоны анатаза до 2,47 эВ, становится возможным разделение заряда и, как следствие, повышается фоточувствительность к видимой области спектра, что делает оксид никеля более эффективным катализатором для фотокаталитических процессов. Добавление нитрата

никеля в пленкообразующий раствор увеличивает толщину полученных пленок в 3,5 раза.

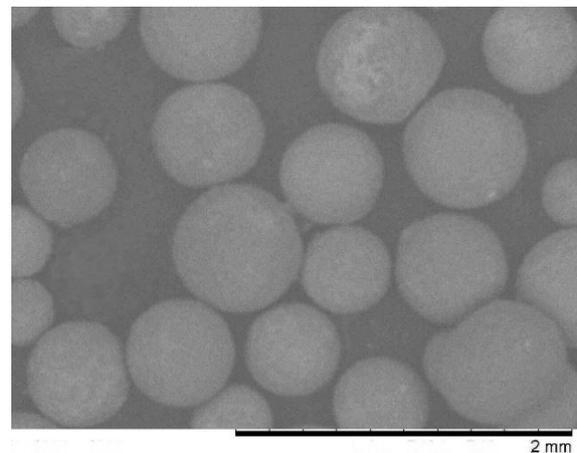
**Таблица 2 – Оптические параметры образцов****Table 2 – Optical parameters of samples**

Образец	ΔE, эВ	Толщина пленки, нм
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	3,20	34,31
Ni_10	2,56	106,35
Ni_30	2,48	106,5
Ni_50	2,47	106,3

Учитывая более быструю стабилизацию раствора, и получаемого в результате термической обработки образца, содержащего оксиды никеля и титана (IV) для формирования сферических материалов состава NiO/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO был использован раствор Ni\_50.

**Получение и физико-химические свойства сферических слоистых материалов NiO/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO.** На ИК-спектре образца NiO/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO после термической обработки зарегистрировано плечо в области 1450-1400 см<sup>-1</sup>, свидетельствующее о наличии связей Ti-O и Si-O. Пик в области 751 см<sup>-1</sup> обусловлен наличием связи Ni-O [25].

Исследования синтезированных образцов методом сканирующей электронной микроскопии показывают (рис. 3), что полученные гранулы оксидных композитов повторяют сферическую форму зерен ионитов, размер которых колеблется от 300 до 700 мкм. На рисунке 3 представлены сферические материалы NiO/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO. По микрофотографии видно, что образец представляет собой гранулы сферической формы с пористой поверхностью. Это можно объяснить тем, что небольшие по размеру ионы никеля легко диффундируют в объем гранул и не образуют на поверхности больших агрегатов.

**Рис. 3 – СЭМ изображения образца NiO/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO****Fig. 3 – SEM images of NiO/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO sample**

Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгенофазового анализа; у исследуемого образца идентифицируются рефлексы при значениях угла Брэгга 28, 42, 63, 78, 80, характерные для оксида никеля.

По данным качественного рентгеноспектрального микроанализа, наблюдается равномерное распределение атомов титана, кремния, никеля и кислорода по поверхности исследуемых образцов (рис. 4). По данным количественного рентгеноспектрального микроанализа содержание никеля, кислорода, титана и кремния составляет: 42, 56, 1, 0,9 мас. %, соответственно. Содержание титана и кремния составляет менее 4 % от массы всего образца, что согласуется с результатами РФА и объясняет отсутствие рефлексов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  на дифрактограмме.

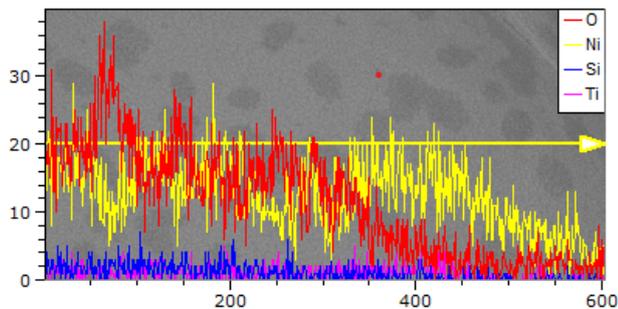


Рис. 4 – Распределение элементов на поверхности образца  $\text{NiO/TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$

Fig. 4 – Distribution of elements on the surface of  $\text{NiO/TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$  sample

Структурные свойства изучали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$ ; полученные изотермы относятся к IV типу по классификации IUPAC. Данный вид изотерм характерен для мезопористых структур и дает возможность оценить удельную поверхность и получить характеристику распределения пор по размерам.

Форма петель гистерезиса единообразна и относится к типу С по классификации Де Бэра. Гистерезис типа С свойственен для структур, имеющих сквозные и замкнутые поры сферической и конусовидной геометрии с различными радиусами входных отверстий [26].

Структура исследуемых образцов является мезопористой с большой фракцией мезопор мелкого размера 2-25 нм с преобладающим диаметром пор 10 нм, что свидетельствует о мезопористой, иерархической структуре композита  $\text{NiO/TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$ . Имеет место многоуровневая организация структуры зерен катализатора, когда к крупным транспортным порам прилегают более мелкие поры, создающие внутреннюю поверхность. Площадь удельной поверхности составляет  $148,23 \text{ м}^2/\text{г}$  со средним объемом пор, равным  $0,12 \text{ см}^3/\text{г}$

### Заключение

В результате экспериментального исследования предложенным авторами работы способом были получены материалы  $\text{NiO/TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$  сферической слоистой структуры. Разработан оптимальный состав раствора, с массовым содержанием основных оксидов  $\text{NiO}$ -50 мас%,  $\text{TiO}_2$ -48 мас%;  $\text{SiO}_2$ -2 мас% для получения внешнего слоя. Полученный золь-гель методом раствор позволяет формировать слой в тонкопленочном состоянии состава  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$  с вос-

производимыми свойствами и шириной запрещенной зоны пленок, достигающей 2,47 эВ. Методом ионообменного обмена был получен внутренний слой  $\text{NiO}$ . Подобранный режим термообработки:  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  – 30 минут,  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  – 30 минут,  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  – 30 минут,  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  – 30 минут,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  – 1 час, позволяет формировать оксид никеля во внутреннем слое и оксиды внешнего слоя  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NiO}$  с сохранением сферической слоистой формы частиц. Полученные материалы  $\text{NiO/TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$  обладают мезопористой структурой, с удельной поверхностью, равной  $148,23 \text{ м}^2/\text{г}$ . Полученные результаты могут быть полезны исследователям, работающим в области материаловедения и гетерогенного катализа.

*Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).*

### Литература

- 1.G. Thennarasu, A. Sivasamy. Ecotoxicol. Environ. Saf., 134, 412-420, (2016).
- 2.I. Khan, K. Saeed, I. Khan, Arab. J. Chem., 12, 7, 908-931, (2019).
- 3.S.D. Dhas, P.S. Maldar, M.D. Patil, A.B. Nagare, M.R. Wai- kar, R.G. Sonkawade, A.V. Moholkar, Vacuum, 181, 109646 (2020).
- 4.Л.Г. Захарова Л. Г. Новые материалы и технологии, 15, 2, 45-58, (2021).
- 5.F. Thema, E. Manikandan, A. Gurib-Fakim, M. Maaza. J. Al- loys Compd., 657, 655-661, (2016).
- 6.M. M. Byranvand, A. N. Kharat, L. Fatholahib, Z. M. Beiran- vand, JNS, 3 1-9, (2013).
- 7.X.Deng, H. Zhang, Q. Ma, Y. Cui, X. Cheng, X. Li, M. Xie, Q. Cheng. Sep. Purif. Technol., 186, 1-9, (2017).
- 8.L.Dai, F. Sun, Q. Fan, H. Li, K. Yang, T. Guo, L. Zheng, P. Fu. J. Environ. Chem. Eng., 10, 2, 107326, (2022).
- 9.M.T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, W. Jaegermann, N. Rock- stroh, H. Junge, T. Toupance. Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 19279-19288, (2017).
10. M.M. Jasim, O.A.A. Dakhil, H.I. Abdullah. Solid State Sci., 107, 106342, (2020).
11. T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa. Chem. Eng. J., 192, 292-300, (2012).
12. X. Ren, P. Gao, X. Kong, R. Jiang, P. Yang, Y. Chen, Q. Chi, B. Li. J. Colloid Interface Sci., 530, 1-8, (2018).
13. S. Chen, T.T. Qian, L.L. Ling, W. Zhang, B.B. Gong, H. Jiang. ChemSusChem, 13, 5507-5515, (2020).
14. M. Wang, Y. Hu, J. Han, R. Guo, H. Xiong, Y. Yin. J. Ma- ter. Chem. A., 3, 41, (2015).
15. M. Zayed, S. Samy, M. Shaban, A.S. Altowyan, H.S. Hamdy, A.M. Ahmed. Nanomaterials, 12, 6, 989 (2022).
16. X. Qi, G. Su, G. Bo, L. Cao, W. Liu. Surface and Coatings Technology, 272, 25, 79-85? (2015).
17. M. Catauro, E. Tranquillo, G.D. Poggetto, M. Pasquali, A. Dell'Era, S.C. Vecchio. Materials., 11, 12, (2018).
18. А.А. Бузаев, В.В. Жаркова, В.В. Козик. Вестник Техно- логического университета, 24, 6, 55-59, (2021).
19. В.В. Жаркова, Л.А. Бобкова, К.А. Бектимирова, В.В. Козик. Известия вузов. Физика, 7, 2, 46-51, (2014).
20. P. Jarujamrus, N. Malahom, S. Puchum, R. Meelapsom, M. Amatatongchai, A. Siripinyanond, S. Chairam, C. Kulsing. Talanta, 183, 228-236, (2018).
21. Y.C.Dzyazko, L.N. Ponomareva, Y.M. Volkovich, V.E. Sosenkin. Russ. J. Phys. Chem., 86, 6, 913-919 (2012).
22. L.P. Bondareva, Y.S. Peregudov, A.A. Gapeev. Prot Met Phys Chem Surf., 58, 22-27, (2022).

23. E.K. Papynov, V.Y. Mayorov, M.S. Palamarchuk, S.Yu. Bratskaya & V.A. Avramenko. *J Sol-Gel Sci Technol.*, 68, 374-386. (2013).
24. L.V. Mora, A. Taylor, S. Paul, R. Dawson, C. Wang, W. Taleb, J. Owen, A. Neville, R. Barker. *Surface and Coatings Technology*, 342, 48-56, (2018).
25. X. Zhang, P. Yan, B. Zhao, K. Liu, M.C. Kung, H.H. Kung, S. Chen, Z.C. Zhang. *ACS Catalysis*, 9, 4, 3551-3563, (2019).
26. А.Н. Мурашкевич, А.С. Лавицкая, Т.И. Баранникова, И.М. Жарский. *Белорусский государственный технологический университет*, 75, 5, 724-728, (2008).
27. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing *Pure and Applied Chemistry*, 87, 1051-1069, 2015.
11. T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa. *Chem. Eng. J.*, 192, 292-300, (2012).
12. X. Ren, P. Gao, X. Kong, R. Jiang, P. Yang, Y. Chen, Q. Chi, B. Li. *J. Colloid Interface Sci.*, 530, 1-8, (2018).
13. S. Chen, T.T. Qian, L.L. Ling, W. Zhang, B.B. Gong, H. Jiang. *ChemSusChem*, 13, 5507-5515, (2020).
14. M. Wang, Y. Hu, J. Han, R. Guo, H. Xiong, Y. Yin. *J. Mater. Chem. A.*, 3, 41, (2015).
15. M. Zayed, S. Samy, M. Shaban, A.S. Altowyan, H.S. Hamdy, A.M. Ahmed. *Nanomaterials*, 12, 6, 989 (2022).
16. X. Qi, G. Su, G. Bo, L. Cao, W. Liu. *Surface and Coatings Technology*, 272, 25, 79-85? (2015).
17. M. Catauro, E. Tranquillo, G. D. Poggetto, M. Pasquali, A. Dell'Era, S. C. Vecchio. *Materials.*, 11, 12, (2018).
18. A.A. Buzaev, V.V. Zharkova, V.V. Kozik. *Bulletin of Technological University*, 24, 6, 55-59, (2021).
19. V.V. Zharkova, L.A. Bobkova, K.A. Bektimirova, V.V. Kozik. *Izvestiya vuzov. Physics*, 7, 2, 46-51, (2014).
20. P. Jarujamrus, N. Malahom, S. Puchum, R. Meelapsom, M. Amatatongchai, A. Siripinyanond, S. Chairam, C. Kulsing. *Talanta*, 183, 228-236, (2018).
21. Y.C. Dzyazko, L.N. Ponomareva, Y.M. Volkovich, V.E. Sosenkin. *Russ. J. Phys. Chem.*, 86, 6, 913-919 (2012).
22. L.P. Bondareva, Y.S. Peregudov, A.A. Gapeev. *Prot Met Phys Chem Surf.*, 58, 22-27, (2022).
23. E.K. Papynov, V.Y. Mayorov, M.S. Palamarchuk, S.Yu. Bratskaya & V.A. Avramenko. *J Sol-Gel Sci Technol.*, 68, 374-386. (2013).
24. L.V. Mora, A. Taylor, S. Paul, R. Dawson, C. Wang, W. Taleb, J. Owen, A. Neville, R. Barker. *Surface and Coatings Technology*, 342, 48-56, (2018).
25. X. Zhang, P. Yan, B. Zhao, K. Liu, M. C. Kung, H. H. Kung, S. Chen, Z.C. Zhang. *ACS Catalysis*, 9, 4, 3551-3563, (2019).
26. A.N. Murashkevich, A.S. Lavitskaya, T.I. Barannikova, I.M. Zharsky. *Belarusian State Technological University*, 75, 5, 724-728, (2008).
27. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing *Pure and Applied Chemistry*, 87, 1051-1069, 2015.

## References

1. G. Thennarasu, A. Sivasamy. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 134, 412-420, (2016).
2. I. Khan, K. Saeed, I. Khan, *Arab. J. Chem.*, 12, 7, 908-931, (2019).
3. S.D. Dhas, P.S. Maldar, M.D. Patil, A.B. Nagare, M.R. Waiakar, R.G. Sonkawade, A.V. Moholkar, *Vacuum*, 181, 109646, (2020).
4. L.G. Zakharova, L. G. *New Materials and Technologies*, 15, 2, 45-58, (2021).
5. F. Thema, E. Manikandan, A. Gurib-Fakim, M. Maaza. *J. Alloys Compd.*, 657, 655-661, (2016).
6. M. M. Byranvand, A. N. Kharat, L. Fatholahib, Z. M. Beiranvand, *JNS*, 3 1-9, (2013).
7. X. Deng, H. Zhang, Q. Ma, Y. Cui, X. Cheng, X. Li, M. Xie, Q. Cheng. *Sep. Purif. Technol.*, 186, 1-9, (2017).
8. L. Dai, F. Sun, Q. Fan, H. Li, K. Yang, T. Guo, L. Zheng, P. Fu. *J. Environ. Chem. Eng.*, 10, 2, 107326, (2022).
9. M. T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, W. Jaegermann, N. Rockstroh, H. Junge, T. Toupance. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 19279-19288, (2017).
10. M.M. Jasim, O.A.A. Dakhil, H.I. Abdullah. *Solid State Sci.*, 107, 106342, (2020).

© **В. А. Ткачук** – аспирант, Химический факультет (ХФ), Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет (НИТГУ), Томск, Россия, tk\_valeria@bk.ru; **А. А. Бузаев** – кандидат химических наук, ст. науч. сотрудник, ХФ, НИТГУ, buzaev92@icloud.com; **А. М. Захаркина** – аспирант, ХФ, НИТГУ, alex.zakharkiva@gmail.com; **Д. Н. Старицына** – студент, ХФ, НИТГУ, daria.staricina@mail.ru; **С. В. Гандыбина** – студент, ХФ, НИТГУ, sofagand@gmail.com; **Л. П. Борило** – доктор технических наук, профессор, ХФ, НИТГУ, borilo@mail.ru.

© **V. A. Tkachuk** – PhD-student, Faculty of Chemistry (FC), National Research Tomsk State University (NRTSU), Tomsk, Russia, tk\_valeria@bk.ru; **A.A. Buzaev** – PhD (Chemical Sci.), Senior Researcher, FC, NRTSU, buzaev92@icloud.com; **A. M. Zakharkiva** – PhD-student, FC, NRTSU, alex.zakharkiva@gmail.com; **D. N. Staritsyna** – Student, FC, NRTSU, daria.staricina@mail.ru; **S. V. Gandybina** – Student, FC, NRTSU, sofagand@gmail.com; **L. P. Borilo** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, FC, NRTSU, borilo@mail.ru.