

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

О. А. Алисиёнок<sup>1</sup>, А. Н. Мурашкевич<sup>1</sup>, А. С. Лавицкая<sup>1</sup>,  
Е. Е. Шумская<sup>2</sup>, Е. Ю. Канюков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
Беларусь, 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а,  
e-mail: alisiyonak@belstu.by

<sup>2</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси,  
Беларусь, 220141, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 36,  
e-mail: petrov@ichnm.basnet.by

**Аннотация.** Разработаны методы получения нанокomпозитов на основе оксидов титана и кремния. Исследованы зависимости константы скорости разложения раствора красителя Родамина FL–BM в процессе фотокаталитической деструкции в присутствии полученных фотокатализаторов.

**Ключевые слова:** фотокатализ, диоксиды кремния и титана, гидрозоль.

Фотокаталитические процессы находят широкое промышленное применение: разложение вредных органических соединений, как в растворах, так и в газовой фазе, преобразование солнечной энергии в химическую и электрическую, создание сенсоров и устройств нанофотоники, процессы органического синтеза.

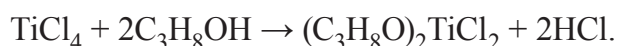
Фотокаталитические реакции способны протекать при комнатной или более низкой температуре под действием УФ-излучения. Основной задачей в настоящее время является создание фотокатализаторов, способных эффективно использовать для активации излучение видимого диапазона, что позволило бы использовать солнечную энергию для проведения фотокаталитических процессов [1, 2]. Большинство систем, используемых в качестве гетерогенных фотокатализаторов, – полупроводники. Наиболее часто применяется диоксид титана, что связано с его высокой фотокаталитической активностью, высокой химической стабильностью, низкой стоимостью и отсутствием токсичности. Однако фотокатализ с использованием диоксида титана имеет ряд существенных недостатков. Так, ширина запрещенной зоны диоксида титана составляет 3,0–3,2 эВ, поглощаемый им свет принадлежит УФ-области спектра, поэтому эффективность работы фотокатализаторов под действием видимого излучения составляет менее 10 %. Также наблюдается недостаточно высокий квантовый выход фотопревращения, что связано с высокой степенью рекомбинации носителей заряда, низкой удельной поверхностью, а также малой адсорбционной способностью TiO<sub>2</sub>. Повышение фотокаталитической активности катализаторов на основе диоксида титана является актуальной задачей современного фотокатализа.

В работе показана методика поэтапного синтеза композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » и определено влияние условий каждого из этапов: температура и стабилизирующие компоненты предварительно синтезированного осадка гидратированного диоксида титана при пептизации из него частиц  $\text{TiO}_2$ .

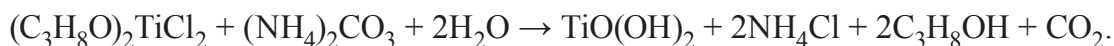
### Экспериментальная часть

**Получение золя  $\text{TiO}_2$**  основано на пептизации предварительно синтезированного осадка гидратированного диоксида титана.

В  $\text{TiCl}_4$  добавляли изопропиловый спирт при интенсивном перемешивании. При этом происходит изменение окраски раствора и его нагревание:



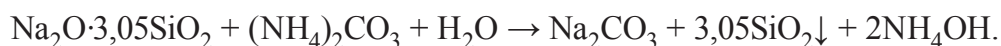
Образование гидратированного осадка диоксида титана происходило при вводе в полученный раствор тетрахлорида титана водного раствора карбоната аммония до  $\text{pH} > 5$ :



Суспензию перемешивали в течение часа. Полученный осадок фильтровали, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Пептизацию осадка диоксида титана проводили при концентрации  $\text{TiO}_2$  в золе 1,5–6,0 мас.%. Для предотвращения образования комплексов в качестве стабилизатора использовали одну из сильных кислот: азотную, соляную, фосфорную или серную. Значение  $\text{H}/\text{Ti}$  (молярное отношение ионов водорода в кислоте и  $\text{TiO}_2$ ) варьировали в интервале 0,2–1,1.

Определение среднего эффективного диаметра частиц золя диоксида титана проводили турбидиметрическим методом Рэлея. На спектрофотометре UV/VISSP 8001 измеряли пропускание света ( $T$ , %) золем  $\text{TiO}_2$ . Длина волны составляла  $\lambda = 540$  нм,  $\omega\text{TiO}_2 = 0,2$  % (в измеряемой пробе), раствором сравнения являлась вода.

**Получение частиц диоксида кремния.** В основе метода лежит процесс получения диоксида кремния из раствора натриевого жидкого стекла, имеющего модуль  $M(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) = 3,05$ , массовую долю твердой фазы 32–37 %, в присутствии водного раствора аммиака и карбоната аммония. Раствор жидкого стекла по каплям вводили в аммонизированный раствор ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ), далее суспензию выдерживали с перемешиванием в течение 1 ч [3]. Суммарная реакция взаимодействия следующая:



Полученные образцы фильтровали, промывали раствором уксусной кислоты ( $\text{pH} = 3$ ) и дистиллированной водой.

**Получение композитов «ядро – оболочка».** В процессе получения композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » в качестве кремнийсодержащего компонента использовали суспензию  $\text{SiO}_2$ , а в качестве титансодержащего компонента – полученный золь  $\text{TiO}_2$  (преимущественно 3 мас.%) [4]. С помощью раствора  $\text{HCl}$  pH суспензии  $\text{SiO}_2$  доводили до  $\text{pH} = 1,5$ , прибавляли к суспензии  $\text{SiO}_2$  золь  $\text{TiO}_2$ . Далее pH системы медленно увеличивали добавлением раствора гидроксида аммония. Затем полученную суспензию перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин, измеряли pH смеси, фильтровали и промывали до отрицательной реакции на ионы хлора. Часть отмытого продукта сушили при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 ч, перетирали в ступке, просеивали через сито. Модифицирующие компоненты добавляли в виде водных растворов после стадии фильтрации с последующей сушкой. Термообработку полученных образцов проводили в течение 1 ч при  $750\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Аттестацию фотокаталитической активности** проводили на основе реакции разложения аминоксантенового красителя Родамин FL-ВМ в водной среде. Исходная концентрация красителя составляла 5–10 моль/л. В качестве источника излучения использовали ртутную лампу сверхвысокого давления ДРШ 250-3. Фотокаталитическую активность оценивали по уменьшению концентрации красителя, определяемой по коэффициенту поглощения в периодически отбираемых пробах на фотоколориметре КФК-3 при длине волны 566 нм, что соответствует максимуму поглощения красителя. С целью оптимизации методики исследования фотокаталитической активности композитов проведено изучение влияния содержания количества катализатора на величину фотокаталитической активности. Константы скорости рассчитывали по кинетическому уравнению реакции первого порядка.

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометрах ДРОН-3 (излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ , Ni-фильтр) и Вгucker при комнатной температуре в диапазоне углов  $2\theta = 11\text{--}70$  град со скоростью сканирования 2–3 град/мин. Размер кристаллитов оценивали используя уравнение Шеррера.

Количественное определение титансодержащего компонента в аморфном виде после термообработки проводили методом кислотного растворения, основанном на различной растворимости кристаллического и аморфного диоксида титана в растворах серной кислоты. Образцы композита помещали в 1 М раствор серной кислоты при соотношении Т : Ж = 1 : 300 и выдерживали в течение 12 ч. В фильтрате определяли содержание диоксида титана, перешедшего в раствор, фотоколориметрическим методом.

## Результаты и их обсуждение

Одной из важных стадий получения фотокатализаторов на основе диоксида титана являются синтез гидратированного диоксида титана (ГДТ) из водного раствора и последующая его пептизация. Основными факторами, существенно влияющими на процесс последующей пептизации, а также характеристики

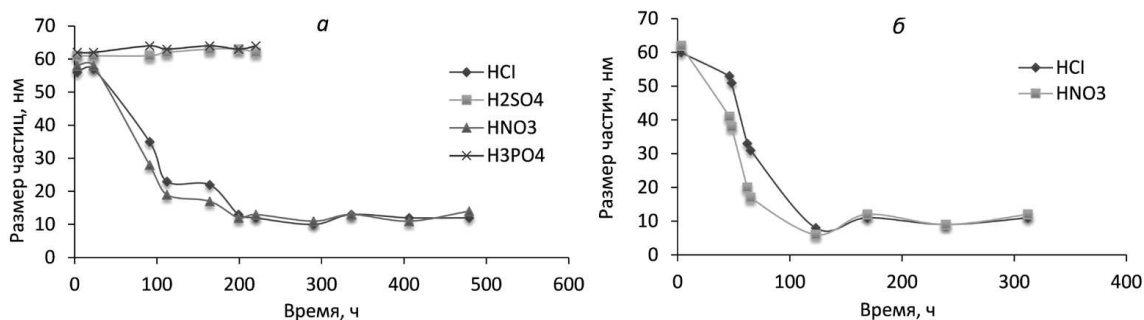


Рис. 1. Кинетика изменения размера частиц зольей диоксида титана, подвергнутых пептизации при соотношении  $\text{H/Ti} = 0,4$ ;  $\omega(\text{TiO}_2) = 1,5 \text{ мас.}\%$  (а) и при  $\omega(\text{TiO}_2) = 3,0 \text{ мас.}\%$  (б) в присутствии различных кислот

получаемых зольей, на первой стадии (синтез ГДТ) являются температура и конечный pH осаждения. Увеличение температуры осаждения диоксида титана существенно снижает содержание аморфной фазы в осадке и увеличивает продолжительность пептизации. Изоэлектрическая точка диоксида титана, по разным данным, соответствует  $\text{pH} = 4,5\text{--}6,8$ .

Традиционно при получении гидрозоля диоксида титана в качестве пептизирующего агента используется азотная кислота. Однако в ряде случаев наличие в электролите нитрат-анионов нежелательно, поэтому исследовали возможность использования в качестве пептизатора других кислот: азотную, соляную, фосфорную или серную. Полученные по результатам эксперимента кинетические кривые изменения размера частиц при мольном соотношении кислоты к титану 0,4 представлены на рис. 1.

Замена азотной кислоты на соляную не приводит к существенным изменениям в процессе пептизации, что позволяет говорить о возможности ее использования в процессах получения зольей в случаях, когда введение нитрат-ионов в систему нежелательно (органический синтез, электрохимические процессы и т. д.). Установлено, что использование многоосновных кислот: серной и фосфорной, – не приводит к заметному изменению размера частиц диоксида титана, т. е. процесс пептизации не протекает. Возможность замены азотной кислоты на хлороводородную является важным фактором для расширения областей применения таких зольей.

Таким образом, размеры частиц гидрозолей диоксида титана, полученных пептизацией в присутствии азотной и хлороводородной кислот, лежат в пределах 10–20 нм. Период стабильности гидрозолей, полученных при соотношении  $\text{H/Ti} = 0,4$  составляет более 200 ч. Увеличение концентрации твердой фазы в процессе пептизации до 3 мас.% не вносит существенных изменений в ход кривых изменения размера частиц гидрозоля (рис. 1, б). При этом период пептизации сокращается до 110–130 ч за счет увеличения валовой концентрации кислот. Размеры частиц гидрозолей лежат в пределах 9–15 нм. Период устойчивости для данных гидрозолей превышает 200 ч.

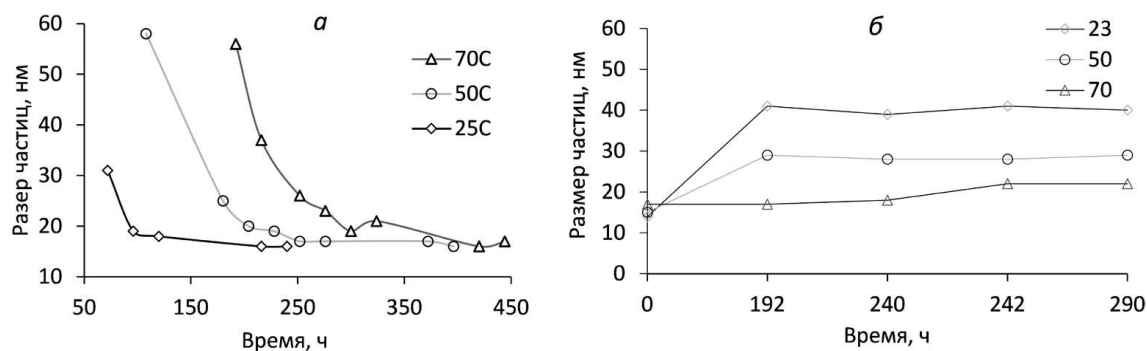


Рис. 2. Кинетика изменения размера частиц золей, полученных из диоксида титана, осажденного при различных температурах (а), кинетика изменения размера частиц ксерогелей диоксида титана, подвергнутых процессу самопептизации (б)

Исследование влияния температуры пептизируемого раствора проводилось при температурах в диапазоне 25–70 °С. Повышение температуры изменяет структуру диоксида титана. Скорость пептизации диоксида титана (рис. 2, а) значительно уменьшается при повышении температуры синтеза ГДТ. Размеры частиц находятся в пределах 16–25 нм. Время пептизации гидрозолей составляет 240 ч.

Высушенные в естественных условиях ксерогели имеют способность самопептизироваться в воде без добавления дополнительных компонентов, однако при этом происходит значительное увеличение размера частиц гидрозоля (рис. 2, б, образцы, полученные при 23 °С). Установлено, что при использовании ГДТ, осажденного при повышенных температурах, тенденция к росту частиц нивелируется и золи, полученные на основе диоксида титана, осажденного при 70 °С, незначительно изменяют размеры после повторной пептизации в воде.

С использованием полученных гидрозолей были синтезированы композиты «ядро SiO<sub>2</sub> – оболочка TiO<sub>2</sub>» на основе частиц SiO<sub>2</sub>. Для удаления гидротированного остатка полученные композиты были прокалены при T = 750 °С, 3 ч.

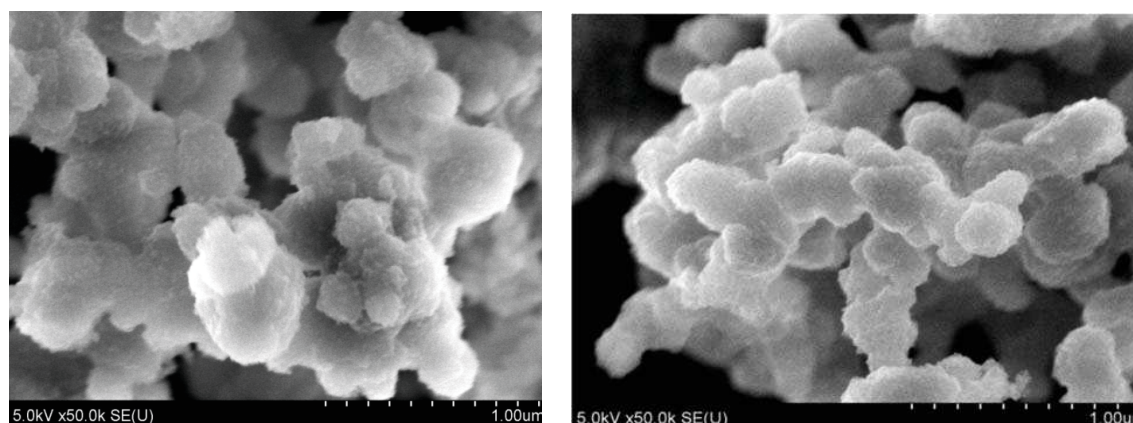


Рис. 3. Микрофотографии образца «ядро SiO<sub>2</sub> – оболочка TiO<sub>2</sub>»

Полученный композит представляет порошок со средним размером частиц до 20 мкм с устойчивой оболочкой из диоксида титана, находящегося в фазе анатаза (размер кристаллитов – до 40 нм).

Использование в качестве фотокатализатора диоксида титана характеризуется константой разложения (К) исследуемых веществ в присутствии фотокатализатора при воздействии источника света (ультрафиолетовой лампы). В таблице приведена зависимость константы разложения раствора красителя Родамина FL–BM от температуры золь в присутствии образцов композита «ядро SiO<sub>2</sub> – оболочка TiO<sub>2</sub>».

**Зависимость константы разложения раствора красителя Родамина FL–BM в присутствии образцов композита «ядро SiO<sub>2</sub> – оболочка TiO<sub>2</sub>» от температуры осаждения ГДТ**

Показатель	Значение		
Температура пептизации TiO <sub>2</sub> , °С	25	50	70
Константа разложения (К)	0,049	0,056	0,063

С ростом температуры пептизации золь константа разложения раствора красителя Родамина FL–BM увеличивается. Это, вероятно, связано с увеличением степени закристаллизованности диоксида титана, и, как следствие, повышения количества фотокаталитически активной фазы анатаза. Исследование полученных образцов методом растворения в кислоте показывает, что содержание аморфной фазы не превышает 2 % во всех композитах.

### Заключение

Исследовано влияние условий синтеза гидратированного диоксида титана на свойства получаемых на его основе золь и ксерогелей. Полученные ксерогели сохраняют способность к самопептизации в воде.

В результате проведенных исследований разработаны методы получения нанокompозитов на основе оксидов титана и кремния с морфологией «ядро SiO<sub>2</sub> – оболочка TiO<sub>2</sub>». Для аттестации фотокаталитической активности использовали реакцию деструкции аминоксантенового красителя Родамин С в водном растворе.

Были исследованы зависимости константы раствора красителя Родамина FL–BM от температуры осаждения ГДТ.

### Литература

1. Chen, D. [et. al.] / D. Chen [et. al.] // Industrial and Engineer. Chem. Res. –2007. – Vol. 46. – P. 2741–2746.
2. Бессуднова, Е. В. Синтез и исследование наноразмерных частиц диоксида титана для применения в катализе и нанобиотехнологиях : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Е. В. Бессуднова ; Ин-т катализа им. Г. К. Борескова Сибир. отд-ния Рос. акад. наук. – Новосибирск, 2014. – 145 л.
3. Мурашкевич, А. Н., Алисиёнок, О. А., Жарский, И. М. / А. Н. Мурашкевич, О. А. Алисиёнок, И. М. Жарский // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52, № 6. – С. 830–837.
4. Алисиёнок, О. А. [и др.] / О. А. Алисиёнок [и др.] // Материалы 2-й Всерос. науч. конф. «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». – Иваново: Иванов. гос. хим.-технол. ун-т., 2017. – С. 209–210.