

УДК 542.128.13

Студ. А.О. Кравченко

Науч. рук. проф., д-р техн. наук А.Н. Мурашкевич
(кафедра химии, технологии и электрохимических производств
и материалов электронной техники, БГТУ)

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДОПИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ
НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОДИСПЕРСНЫХ СЛОЕВ ДИОКСИДА ТИТАНА,
СФОРМИРОВАННЫХ НА МИКРОСФЕРАХ
ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

В современной промышленности имеется проблема очистки сточных вод от различных вредных органических соединений и красителей. Одним из активно развивающихся методов является фотокаталитическое разложение. Фотокатализ относится к деструктивным методам очистки, но не требует применения специально приготовленных окислителей. Окисление происходит за счет взаимодействия растворенного в воде кислорода воздуха со свободными носителями, в результате чего образуется радикалы, которые в свою очередь окисляют краситель.

В настоящее время в качестве фотокатализаторов активно используют диоксид титана благодаря его высокой химической инертности, адсорбционной способности, диэлектрической проницаемости, отражательной способности, наличию большого количества активных центров на поверхности, прочности связи титан-кислород, отсутствию токсичности и малой стоимости.

Однако он так же обладает рядом недостатков: низкой квантовой эффективностью фотокаталитического процесса из-за слабого разделения пары электрон-дырка, спектром поглощения в ультрафиолетовой области, что делает невозможным использование энергии солнечного света.

Для улучшения фотокаталитических свойств диоксид титана модифицируют катионными и анионными допантами. При катионном допировании используют катионы редкоземельных, благородных и переходных металлов. Это позволяет расширить спектр поглощения, увеличивает окислительно-восстановительный потенциал образующихся радикалов и повышает квантовую эффективность за счет снижения степени рекомбинации электронов и дырок. Анионное допирование заключается в модифицировании TiO_2 неметаллическими элементами (такими как сера, фтор, азот, углерод и др.) при вхождении их в структуру диоксида титана либо на позицию кислорода, либо в междоузлия кристаллической решетки. Это способствует значитель-

ному сдвигу спектра поглощения в видимую область солнечного спектра, изменению показателя преломления, увеличению твердости, электропроводности, снижению вероятности рекомбинации электронов и дырок, и в результате приводит к увеличению ФКА (фотокаталитической активности) при воздействии видимого света.

В настоящей работе представлены результаты по исследованию ФКА слоев наноразмерного диоксида титана, сформированных на микросферических частицах диоксида кремния, модифицированных неметаллическими элементами (F, N, P).

Формирование композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » происходило путем взаимодействия микросферических частиц диоксида кремния, осажденных из раствора жидкого стекла, и частиц золя диоксида титана, полученных из тетраоксида титана. Содержание диоксида титана в композите «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » изменяли от 16 до 25 мас.%. Анионное допирование слоев нанодисперсного диоксида титана в композите проводили, вводя растворы модификаторов в высушенный композит «ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ». Фотокаталитическую активность оценивали в реакции разложения красителя Родамина FL–BM, используемого в текстильной промышленности Республики Беларусь.

В таблице 1 и на рисунке 1 представлены данные по исследованию удельной поверхности и ФКА композита «ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 », модифицированного анионными допантами.

Согласно результатам одновременного ведения (F, N, P) позволило увеличить константу скорости разложения Родамина FL–BM в 1,6 раза по сравнению с немодифицированным композитом.

Таблица 1 – Результаты фотокаталитического разложения красителя Родамин FL–BM под действием УФ излучения в присутствии композита «ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 », содержащего различные модификаторы (температура обработки 800 °C)

№	Название образца	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Константа скорости разложения, мин^{-1}
1	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	125	0,0359
2	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с NH_4F (1:0,28)	85	0,0434
3	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с NH_4F * (1:0,28) + KH_2PO_4 (1% P_2O_5)	75	0,0578

* – массовое соотношение TiO_2 : модификатор

Поскольку фотокаталитически активным компонентом композита является нанодисперсный слой диоксида титана, то предпринята

попытка оценить влияние его содержания в композите на ФКА при условии его анионного допирования. Содержание TiO_2 в композите было изменено с 25мас.% на 16мас.%.

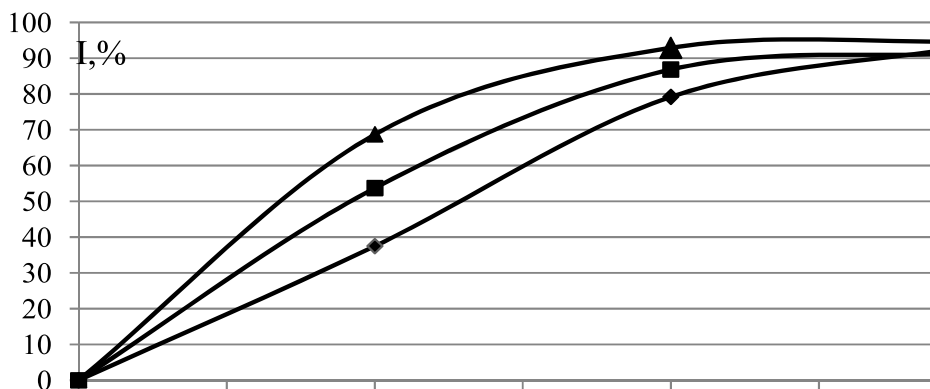


Рисунок 1 – Зависимость степени разложения IРодамина FL–BM от времени обработки УФ в присутствии образцов TiO_2 с различными добавками согласно таблице 1

Таблица 2 – Результаты фотокаталитического разложения красителя Родамин FL–BM под действием УФ излучения в присутствии композита «ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 » с различными модификаторами (температура обработки $800^\circ C$)

№	Название образца	Удельная поверхность, m^2/g	Константа скорости разложения, min^{-1}
1	SiO_2/TiO_2	152	0,0479
2	SiO_2/TiO_2 с $NH_4OH + KH_2PO_4(1\%P_2O_5)$	145	0,0495
3	SiO_2/TiO_2 с $NH_4OH + KH_2PO_4(2\%P_2O_5)$	124	0,0605
4	SiO_2/TiO_2 с $*NH_4F(1:0,28) + KH_2PO_4(1\%P_2O_5)$	117	0,0741

* – массовое соотношение TiO_2 : модификатор

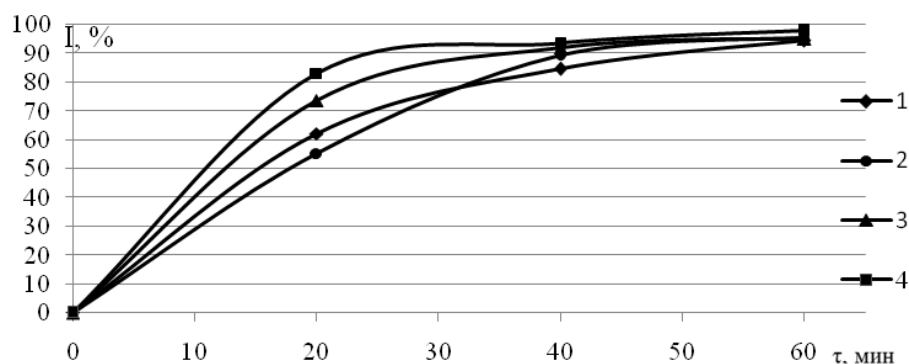


Рисунок 2 – Зависимость степени разложения IРодамина FL–BM от времени обработки при УФ облучении в присутствии образцов TiO_2 с различными добавками согласно таблице 2

Согласно полученным результатам наиболее высокую ФКА при УФ излучении проявляет образец № 5. Видно также, что уменьшение содержания TiO_2 не повлияло на фотокаталитическую активность, а в случае схожего образца №3 из первой серии (таблица 1) и данной серии №4 константа скорости разложения увеличилась в 1,3 раза.

Так же было проведено исследование влияния pH раствора Родамина FL–BM на скорость его разложения под действием естественного освещения (таблица 3). В качестве фотокатализатора использовали образец №4 (таблица 2).

Таблица 3 – Результаты фотокаталитического разложения растворов красителя Родамин FL–BM с различными pH под действием естественного освещения в присутствии композита «ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 » (модификатор $NH_4F + K_2HPO_4$ (1% P_2O_5))

рН раствора красителя	Время разложения, ч	Степень разложения, %	Константа скорости разложения $10^4, \text{мин}^{-1}$
2	37,5	67,82	5,04
4	37,5	51,99	3,26
5,3	37,5	53,52	3,40
8,3	37,5	46,78	2,80
9,2	37,5	28,06	1,46
10	37,5	18,68	0,92

Полученные результаты свидетельствуют о том, что модификация нанодисперсного слоя диоксида титана в композите «ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 » одновременно азот-, фтор-, фосфорсодержащими компонентами позволяет существенно увеличить его ФКА в процессе разложения кислых растворов Родамин FL–BM.

Поскольку фотокаталитически активным компонентом композита является нанодисперсный слой диоксида титана, то предпринята попытка оценить влияние его содержания в композите на ФКА при условии его анионного допирования. Содержание TiO_2 в композите было изменено с 25 мас.% на 16 мас.%.