

УДК 542.128.13

Студ. В.Г. Шидловская

Науч.рук.ст.преп., канд. хим. наук О.А.Алисиенок
(кафедра химии, технологии электрохимических производств
и материалов электронной техники, БГТУ)

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АНИОН- МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСИЙ ОКСИДОВ ТИТАНА И КРЕМНИЯ

Фотокаталитические процессы за последнее десятилетие вызывают все больший интерес и находят широкое промышленное применение, например: фотокаталитическое разложение вредных органических соединений, как в растворах, так и в газовой фазе. Фотокаталитические реакции способны протекать при комнатной или более низкой температуре под действием УФ или видимого излучения, что позволяет использовать для проведения процессов солнечную энергию. В основе фотокатализа лежит фотовозбуждение твердых полупроводниковых фотокатализаторов в результате поглощения излучения. При облучении определенного полупроводникового материала ближним УФ светом с энергией фотона достаточной для возбуждения, генерируются электронно-дырочные пары. Эти носители заряда способны индуцировать восстановление или окисление и реагируют как с водой, так и с органическими соединениями. Дырки являются очень сильными окислителями, способными окислять практически все химические вещества, в том числе и воду, что приводит к образованию гидроксильных радикалов.

Большинство систем, используемых в качестве гетерогенных фотокатализаторов – это полупроводники. Наиболее часто используют 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; поглощение света диоксидом титана лежит в 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_2 . Повышение фотокаталитической активности катализаторов на основе диоксида титана является актуальной задачей современного фотокатализа.

Альтернативным вариантом, направленным на улучшение ФК свойств TiO_2 и смещение спектра поглощения TiO_2 в область видимого излучения, является модификация различными металлами и неметаллами. Важно отметить, что введение примесей в структуру TiO_2 может как положительно, так и отрицательно повлиять на ФК активность, поэтому исследование влияния различных добавок на оптические и ФК свойства TiO_2 является одним из приоритетных направлений в современной фотохимии.

Формирование композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » происходило путем взаимодействия частиц диоксида кремния, осажденных из раствора жидкого стекла, и частиц золя диоксида титана, полученных их тетраоксида титана. Проводилось анионное допирование образцов. Фотокаталитическую активность оценивали в реакции разложения красителя Родамин FL-ВМ.

В работе были представлены результаты фотокаталитической активности образцов композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » в различных условиях:

- различная температура обработки композита;
- введение модификатора в композит.

Таблица 1. – Условия и результаты по получению образцов композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 »

№ образца	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Режим термообработки		Константа разложения (К), мин^{-1}
		Т, °С	τ, ч	
1	-	600	3	0,012
2	145	700	3	0,049
3	56	800	3	0,061
4	89	700	3	0,073
5	109	750	3	0,103
4	114	800	3	0,094

Таблица 2 – Условия и результаты по получению образцов композита «ядро SiO₂ – оболочка TiO₂», модифицированных NaF

№ Образца	Содерж. NaF, мол. %	Удельная поверхность, м ² /г	Режим термообработки		Константа разложения (К), мин ⁻¹
			T, °C	τ, ч	
1	2	61	700	3	0,028
2		55	800	3	0,021
3		43	900	3	0,008
4	4	-	700	3	0,047
5		-	800	3	0,024
6	5	-	700	3	0,047
7		-	800	3	0,027
8	6	-	700	3	0,065
9		-	800	3	0,016
10	21,5	70	600	3	0,009
11		-	700	3	0,056
12		-	800	3	0,003
13	32,1	49	600	3	0,005
14		-	700	3	0,054
15		-	800	3	0,003

Максимальную фотокаталитическую активность проявляют образцы подвергнутые термообработке при 700 °С. Частицы оболочки (исходный размер в золе составляет 10 – 20 нм) находятся в кристаллической фазе анатаза, которая является наиболее активной из всех кристаллических модификаций диоксида титана. Можно отметить, что композиты подвергнутые термообработке при 800°С не проявляют высокой фотокаталитической активности, что связано с замедлением процессов кристаллизации диоксида титана в таких композитах, а также с более низкой доступностью диоксида титана, входящего в состав композита. С ростом температуры удельная поверхность снижается.

На рисунке 1 представлена зависимость константы разложения раствора Родамина FL –ВМ от содержания модификатора

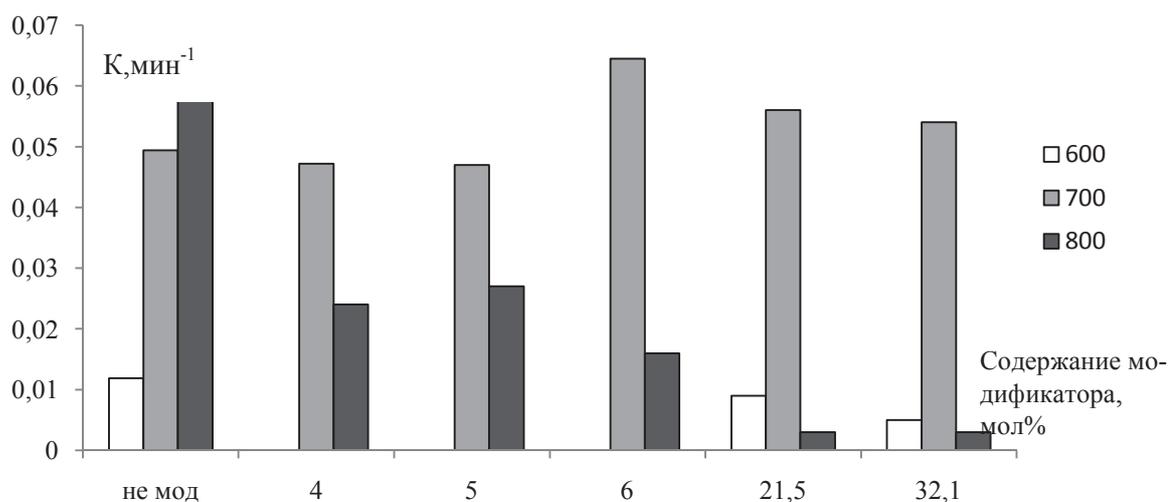


Рисунок 1 – Зависимость константы разложения (К) раствора красителя Родамина FL – ВМ от содержания модификатора, в присутствии образцов композита «ядро SiO₂ – болочка TiO₂», модифицированных введением NaF

Таблица 3 – Условия и результаты по получению образцов композита «ядро SiO₂ – оболочка TiO₂», модифицированных NH₄OH

№ Образца	Содержание модификатора, мол. %	Удельная поверхность, м ² /г	Режим термообработки		Константа разложения, мин ⁻¹
			T, °C	τ, ч	
1	10,7	254	600	3	0,010
2		-	700	3	0,054
3		-	800	3	0,083
4	21,4	235	600	3	0,016
5		-	700	3	0,053
6		-	800	3	0,085
7	32,1	355	600	3	0,021
8		-	700	3	0,090
9		-	800	3	0,022

На рисунке 2 изображена зависимость константа разложения раствора красителя Родамина FL – ВМ от содержания модификатора

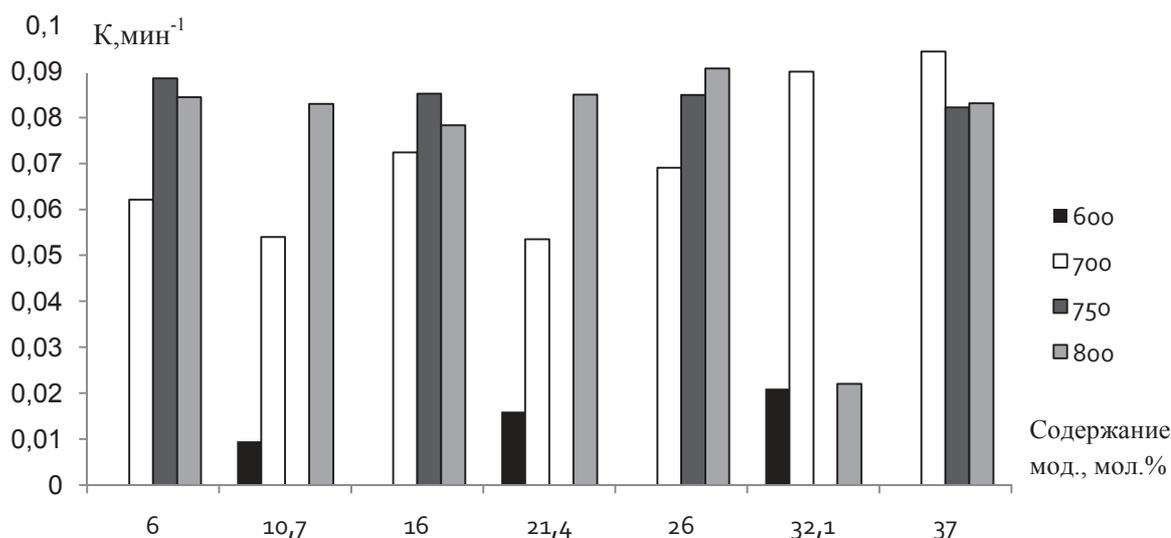


Рисунок 2 – Зависимость константы разложения (K) раствора красителя Родамина FL – BM от температуры, в присутствии образцов композита «ядро SiO₂ – оболочка TiO₂», модифицированных введением NH₄OH

Максимальную фотокаталитическую активность проявляют образцы прокаленные при 800°C. Повышение содержания азота приводит к сдвигу максимума активности в область более низких температур.

Полученные образцы протестированы в качестве фотокатализаторов при облучении системы естественным солнечным светом. Полученные результаты позволяют утверждать, что анионная модификация увеличивает фотокаталитическую активность композитов.

На основании выполненного исследования можно сделать выводы:

Использование композита ядро-оболочка позволяет сохранить высокую удельную поверхность при термообработке и значительно увеличить активность фотокатализатора по сравнению с индивидуальным диоксидом титана.

Анионная модификация композитов со структурой ядро-оболочка позволяет изменить фотокаталитическую активность материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мурашкевич, А.Н. Физико-химические и фотокаталитические свойства наноразмерного диоксида титана, осажденного на микросферах диоксида кремния / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. № 6. – С. 830-837.