

УДК 542.128.13

О.А. Алисиенок, ст. преп., канд. хим. наук; В.Г. Шидловская, магистрант;  
А.Н. Мурашкевич, проф., д-р техн. наук; И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук  
Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

## ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНО- ДИСПЕРСНОГО МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Каталитические процессы в последнее время вызывают все больший интерес вследствие возможности решения с их помощью ряда проблем, таких, как бактериологическая очистка, создание сенсоров и устройств нанофотоники, разложение вредных органических соединений в растворах и газах, интенсификация процессов органического синтеза и получения водорода. Наиболее часто в качестве фотокатализатора используют диоксид титана, что связано с его высокой фотокатализической активностью, химической стабильностью, низкой стоимостью и отсутствием токсичности. Однако практическая реализация фотокатализических процессов с использованием индивидуального диоксида титана осложнена проявлением некоторых особенностей свойств: при повышенных температурах он претерпевает фазовые превращения, сопровождаемые изменением дисперсности; применение высокодисперсного диоксида титана, в частности в виде гидрозоля, в реальных процессах ограничено, вследствие проблематичности отделения наноразмерных частиц катализатора от субстрата, ширина запрещенной зоны диоксида титана не позволяет эффективно активировать генерацию носителей заряда в нем под действием солнечного излучения [1].

Повышение фотокатализической активности катализаторов на основе диоксида титана является актуальной задачей современного фотокатализа. Существует несколько основных направлений модификации свойств диоксида титана: увеличение удельной поверхности композита, сохранение развитой поверхности и кристаллической структуры анатаза в широком интервале температур обработки, введение модифицирующих компонентов, образующих в запрещенной зоне диоксида титана примесные уровни, обеспечивающие эффективную генерацию носителей заряда без использования высокозергетических источников излучения.

Так как гетерогенные каталитические реакции протекают на поверхности катализатора, использование композитов со структурой «ядро – оболочка», может иметь некоторые преимущества в сравнении с другими морфологиями композитов на основе оксидов титана и кремния:

- более широкие возможности регулирования структурно-адсорбционных характеристик материала за счет автономного формирования «ядра» и «оболочки»;
- регулирование процесса кристаллизации титансодержащего компонента;
- варьирование стоимости катализатора за счет изменения соотношения компонентов;
- возможность получения монодисперсных образцов заданного размера, что особенно важно при использовании их в качестве прекурсоров фотонных кристаллов, а в случае гетерогенного катализа облегчает проблему отделения катализатора от субстрата с целью его повторного применения.

Альтернативным вариантом, направленным на улучшение ФК свойств  $TiO_2$  и смещение спектра поглощения  $TiO_2$  в область видимого излучения, является модификация различными соединениями металлов и неметаллов.

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 из тетрахлорида титана, в режиме гетероадагуляции. Введение анионных модифицирующих компонентов проводилось на первой стадии термообра-

ботки (сушка при 120-150 °C, прокалка при 700-900 °C). Свойства фотокатализаторов изучены с использованием методов рентгенофазового анализа, адсорбции фенола из раствора фенола в гептане, методом растровой электронной микроскопии.

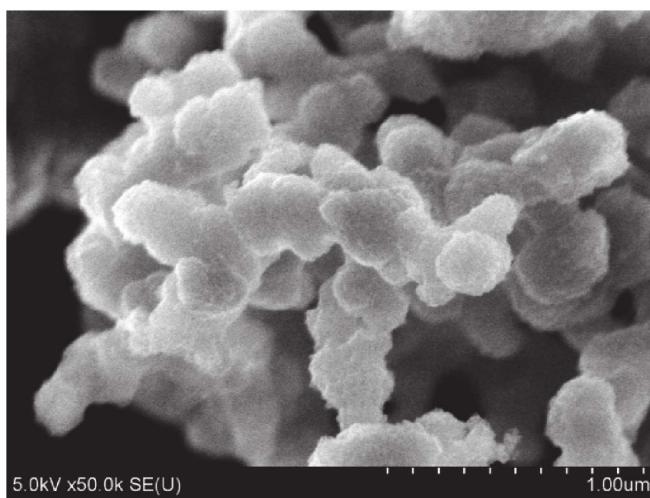
Фотокаталитические свойства композитов исследовали по реакции разложения модельных растворов красителя Родамин FL-BM, используемого на текстильных предприятиях Республики Беларусь, под действием ультрафиолетового излучения (лампа ДРШ 250-3М), а также в условиях естественного освещения. Фотокаталитическую 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. Относительную константу скорости реакции рассчитывали как отношение константы скорости модифицированного композита к константе скорости немодифицированного композита, определенных в одинаковых условиях.

Полученные композиты «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » представляют собой агрегаты сферических частиц размером 200-500 нм. Как видно на рисунке 1 поверхность композитов покрыта высокодисперсными частицами, образующими пористую проницаемую оболочку. По результатам рентгенофазового анализа такие образцы содержат кристаллическую фазу анатаза, размер кристаллитов, оцененный методом Шеррера, составляет 7-15 нм [2].

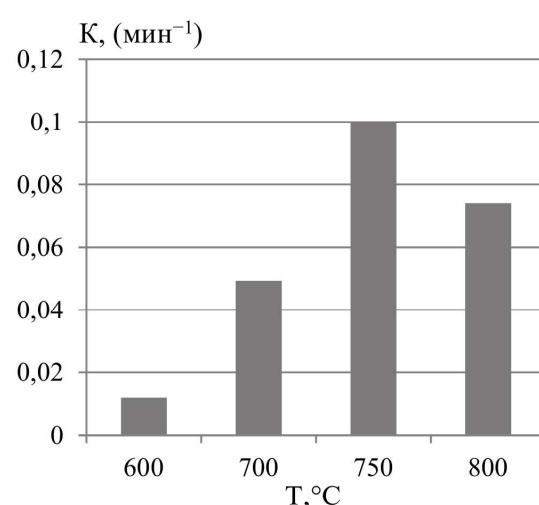
В работе представлены результаты исследования фотокаталитической активности образцов композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » при различных режимах температурной обработки композита, в интервале концентраций модифицирующих компонентов в композите.

Немодифицированные образцы композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ », содержащие 25-30 мас.% диоксида титана, обладают удельной поверхностью  $50-150 \text{ м}^2/\text{г}$ . Фотокаталитическая активность данных композитов зависит от условий термообработки (рисунок 2) [3].

Установлено, что немодифицированный композит «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » под действием УФ-излучения проявляет наиболее высокую фотокаталитическую активность при температуре обработки 750 °C. Повышение температуры обработки приводит к активации процесса перекристаллизации анатаз-рутин. Снижение температуры обработки вероятно не позволяет достигнуть максимальной степени кристалличности продукта. Константа скорости для процесса разложения Родамин FL-BM под действием УФ-излучения при температуре обработки 750 °C составляет  $0,1 \text{ мин}^{-1}$ . При активации фотокатализатора естественным излучением максимальная константа скорости разложения составляла  $6 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$  при аналогичном содержании красителя и твердого катализатора.

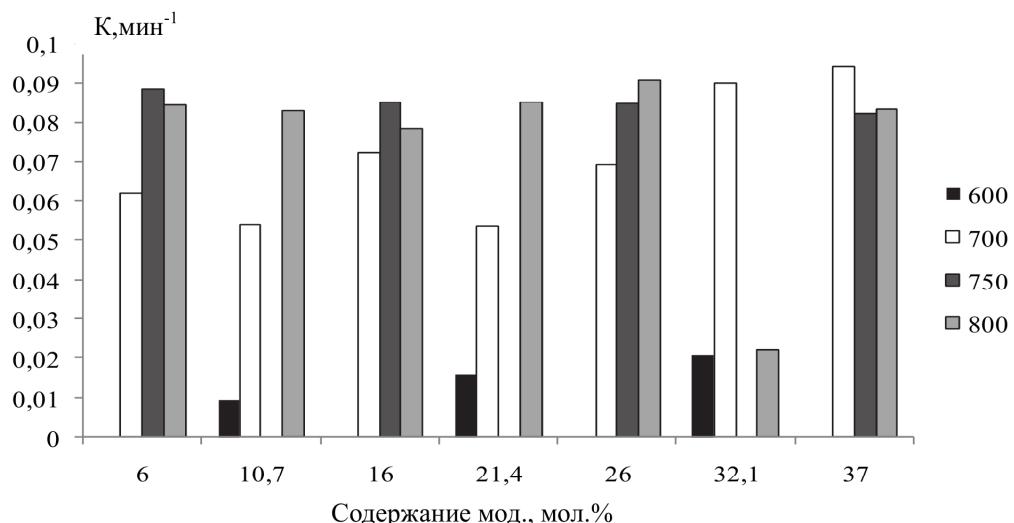


**Рисунок 1 – Микрофотография композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » (термообработка при 700 °C, содержание диоксида титана 29 мас.%)**

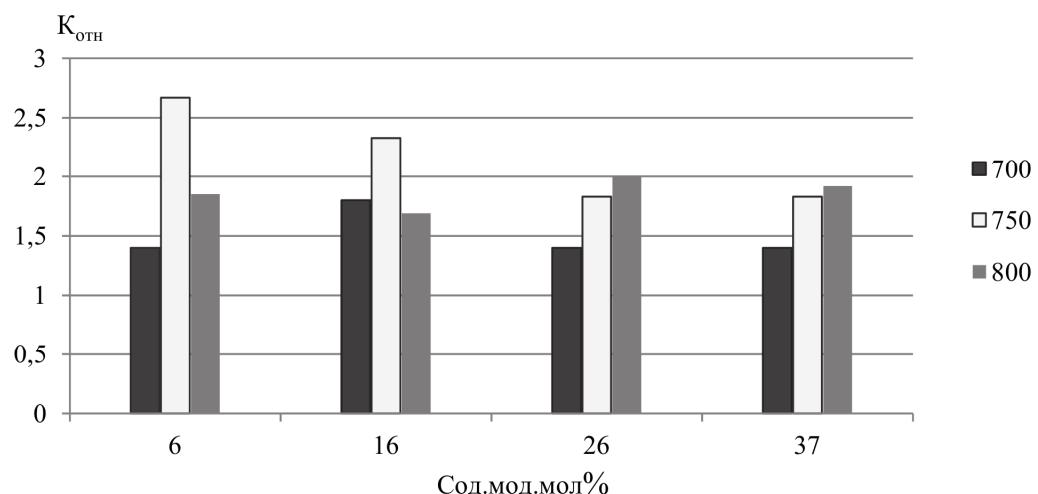


**Рисунок 2 – Зависимость константы разложения (K) раствора красителя Родамина FL – BM от температуры обработки «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ »**

Введение анионных азотсодержащих модификаторов в индивидуальный диоксид титана позволяет увеличить его фотокаталитическую активность за счет формирования в запрещенной зоне примесных уровней [4]. Изучение процессов модификации композитов «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » гидроксидом аммония в широком интервале концентраций показало, что при активации УФ-излучением значительного увеличения активности катализатора не наблюдается. Как видно на рисунке 3, максимальную фотокаталитическую активность проявляют образцы, прокаленные при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Повышение содержания азота приводит к сдвигу максимума активности в область более низких температур.



**Рисунок 3 – Зависимость константы разложения (K) раствора красителя Родамина FL – BM от температуры, в присутствии образцов композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ », модифицированных введением  $\text{NH}_4\text{OH}$**



**Рисунок 4 – Зависимость относительной константы разложения (K) раствора красителя Родамина FL – BM от содержания модификатора, в присутствии образцов композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ », модифицированных введением  $\text{NH}_4\text{OH}$  при естественном освещении**

Отсутствие значительного увеличения фотокаталитической активности вероятно связано с тем, что при активации диоксида титана УФ-излучением энергия, передаваемая материалу достаточна, чтобы происходила генерация собственных носителей заряда, концентрация которых значительно превышает концентрацию носителей заряда, генерируемых за счет введения в запрещенную зону примесных уровней [5]. Для создания условий, в которых примесная генерация носителей заряда была бы основной, фотокаталитическую ак-

тивность композита протестирували также с использованием естественного излучения в качестве активирующего.

Модификация композитов «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » гидроксидом аммония дает стабильное увеличение константы разложения в 1,4 – 2,7 раз во всем исследованном интервале температур и концентраций. Максимальную фотокаталитическую активность под действием солнечного света проявил образец, прокаленный при 750 °C, содержание модификатора гидроксида аммония в котором составило 6 мол%. Константа равновесия такого процесса составила  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ .

**Заключение.** Структурно-адсорбционные, поверхностные свойства, а также фотокаталитическая активность композита ядро-оболочка зависят как от состава, так и от режима термообработки. Показано, что композиты «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » обладают высокой фотокаталитической активностью в процессе разложения аминоксантенового красителя Родамина FL – BM под действием УФ-излучения. Полученные результаты позволяют утверждать, что анионная модификация композитов «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » растворами гидроксида аммония, позволяет значительно увеличивать фотокаталитическую активность материала. Полученная константа скорости разложение Родамина при активации процесса естественным излучением составила  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ , что в 2,7 раз выше по сравнению с немодифицированным композитом.

#### *Список использованных источников*

- 1 Мурашкевич А.Н. , Алисиенок О.А., Жарский И.М.// Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. №6. - С. 830-837.
- 2 Мурашкевич А.Н. Синтез и исследование фазовых превращений в композите  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  при термообработки. / А.Н. Мурашкевич, А.С. Лавицкая, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 4. – Минск. – 2008.– С 86-92.
- 3 Мурашкевич А.Н. Получение и свойства композита на основе оксидов титана и кремния / А.Н. Мурашкевич, А.С. Лавицкая // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных наукаў. – 2007. – № 2. – С. 5–11.
- 4 Морозов, А.Н. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.01 / А. Н. Морозов. – М., 2014. – 160 л.
- 5 Получение и свойства композитов на основе дисперсий оксидов титана и кремния: дисс. ... канд.хим.наук: 02.00.11 / О.А. Алисиёнок. – Минск.: БГТУ, 2014. – 145 л.

УДК 541.18.045.2

А.В. Бильюкевич, академик, проф., д-р хим. наук; В.П. Касперчик, канд. хим. наук  
Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

## **НАНОФИЛЬТРАЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ДЛЯ НУЖД ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ**

В последнее время для подготовки воды для нужд теплоэнергетики достаточно широко применяется 2-ступенчатая схема очистки исходной воды мембранными методами: низко-напорная тупиковая ультрафильтрация (НТУФ) с последующим обратно осмотическим (ОО) разделением полученного фильтрата [1, 2]. На первом этапе очистки (НТУФ) происходит достаточно эффективное удаление бактериальных, коллоидных и высокомолекулярных органических загрязнений. На втором этапе очистки (ОО) из воды удаляются оставшиеся органические вещества, практически все растворенные соли и происходит ее глубокое умягчение. Такая мембранный схема очистки воды применима для подготовки котловой воды с общей жесткостью менее 10 мкг-экв/дм<sup>3</sup>. В тоже время нет необходимости для такой высокой степени очистки исходной воды, используемой для подпитки теплосетей. В этом случае качество используемой воды нормируется, прежде всего, по карбонатному индексу. Карбонатный индекс ( $I_k$ ) – предельное значение произведения общей щелочности и кальциевой же-