

облученных сосновых опилок начинается при температуре 270 °С, что на 80 °С ниже, чем при пиролизе исходной древесины. В свою очередь более быстрое разложение сосновых опилок способствует меньшему выходу CO_2 и большему CO [5]. Также диоксид углерода может получаться при разложении органических кислот. Установлено, что суммарный выход органических кислот в жидких продуктах пиролиза γ -облученных сосновых опилок на 3,6 мас.% меньше, чем при пиролизе исходной древесины. Очевидно, что при разложении последних будет образовываться меньше углеводородов и диоксида углерода.

В табл. 3 приведены данные о количестве (об.%), составе и теплотворной способности неконденсирующихся газов, полученных при пиролизе сосновых опилок при различных температурах пиролиза и дозах облучения.

Теплотворная способность неконденсируемых газов увеличивается как с температурой пиролиза, так и с ростом дозы облучения сосновых опилок.

Заключение. Предварительное γ -облучение сосновых опилок значительно не влияет на суммарный выход газообразных продуктов пиролиза, однако приводит к существенному изменению компонентного состава пирогаза. Так, количество образующихся метана и монооксида углерода увеличивается, а углекислого газа уменьшается, что и обуславливает рост теплотворной способности пирогаза.

Автор выражает благодарность академику В. Е. Агабекову за участие в обсуждении результатов.

Литература

1. Султанова К. Д., Гашимов Г. А., Гаджиева Н. Н. [и др.] // Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – № 10(42). – С. 37–39.
2. Стрижаков Д. А. Продукты пиролиза облученных древесных опилок / Д. А. Стрижаков, А. П. Солнцев, А. С. Жаврид, В. П. Селькин // Материалы VIII Междунар. науч.-техн. конф. «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии», Гродно, 29–30 окт. 2009 г.: В 2 ч. / НАН Беларуси, Гродн. гос. ун-т; редкол.: М. В. Вахмянина [и др.]. – Гродно, 2010. – Ч. 1. – С. 193–197.
3. Мак Неер Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. – М.: Мир, 1970. – 277 с.
4. Технология лесохимических производств: учеб. для вузов / Выродов В. А., Кислицын А. Н., Глухарева М. И. и др. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 352 с.
5. Козлов В. Н. Пиролиз древесины / В. Н. Козлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 282 с.

D. A. STRIZHAKOV

INFLUENCE OF γ -IRRADIATION ON A COMPOSITION OF GASEOUS PRODUCTS OF PINE SAWDUST PYROLYSIS

Summary

The composition of pyrolysis gaseous products of γ -irradiated pine sawdust has been studied. It has been shown, that the basic components of not condensed pyrolysis gases are carbon dioxide, carbon monoxide, methane and hydrocarbons. It has been found, that the quantity of methane and carbon monoxide increases, and the content of carbon dioxide decreases at the pyrolysis of γ -irradiated pine sawdust, that causes growth of gas calorific value.

УДК 541.128:666.117.9.058.1:546.82

Е. Е. ТРУЦОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНОЙ CeO_2 - TiO_2 СИСТЕМЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Направление работ в области получения фотокатализаторов активно развивается в течение нескольких десятилетий [1, 2], принципиальные механизмы их функционирования в общем считаются понятными. Представляют несомненный интерес фотокаталитическое разложение воды для водородной энергетики, фотостимулированное разложение органических соединений в различных системах, в которых они являются вредными примесями, фотоосаждение металлов для микро- и нанотехнологий и другие явления, происходящие за счет активизации в таких материалах фотогенерированных носителей заряда.

Однако, реальная эффективность фотокатализаторов невелика и их применение ограничено. Поиск новых эффективных систем остается актуальной задачей до сегодняшнего дня. Другим существенным ограничением фотокатализа является преимущественная чувствительность фотокаталитических систем к коротковолновому излучению, поэтому задачи красного смещения чувствительности при сохранении высокой эффективности также весьма важны.

Фотокаталитические системы на основе оксидов тугоплавких металлов, в том числе и наноструктурированные, являются одними из перспективных разработок в этой области. Предлагаемая в настоящей работе двойная система оксидов церия и титана (условно $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, поскольку состав и стехиометрия сложнее) исследована относительно слабо, однако имеются предложения, демонстрирующие ее фотокаталитическую эффективность [3–5]. Особенности данной двойной оксидной системы определяются следующими факторами:

- 1) значительная разница ионных радиусов $\text{Ce}^{4+(3+)}$ и Ti^{4+} , вследствие чего область образования твердых растворов $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ весьма ограничена, и состоянию двойной системы отвечает ряд соединений, в которых степени окисления церия и титана изменяются от трех до четырех;
- 2) индивидуальные оксиды CeO_2 и TiO_2 являются эффективными фотокатализаторами и стабильны в достаточно широком диапазоне температур [6–7];
- 3) оксиды титана и церия нетоксичны и доступны по стоимости для применения в качестве фотокатализаторов.

Таким образом, представляется перспективным и актуальным исследование двойных оксидных $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ систем в качестве фотокатализаторов для создания эффективной технологии очистки воды от вредных органических соединений.

Оксидную систему $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ исследовали методами рентгенографии и термоанализа для сухих смесей, а также оптическими методами и методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения в стеклянной матрице. Формирование кристаллических фаз сильно зависит от условий синтеза и соотношения вводимых компонентов, и возможен целый ряд фаз переменного состава [8]. Как показали наши исследования, при температурах 1200–1350 °С на воздухе между CeO_2 и TiO_2 химическое соединение не образуется. На рентгенограммах смесей $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, нагретых в газовой печи до температуры 1450 °С и затем быстро охлажденных, наряду с рефлексами исходных компонентов наблюдаются линии нового соединения ($\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) при молярном соотношении $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 1/1, а также $\text{Ce}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$ при молярном соотношении $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 1/2 (рис. 1). Формирования указанных фаз переменного состава подтверждаются данными ДСК: при 1400 °С на кривых ДСК наблюдается резкий эндо-эффект, обуславливающий образование нового соединения, в то время как индивидуальные CeO_2 и TiO_2 в этом интервале температур стабильны и не плавятся.

Формирование соединений Ce-O-Ti наблюдалось при исследовании Ce-Ti -содержащих стекол [9–10]. В процессе синтеза стекол при участии допирующих компонентов CeO_2 и TiO_2 установлено формирование нанометровых образований, состав которых предполагается в форме двойных оксидов переменного состава $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, в которых вариация стехиометрии ответственна за изменение оптических свойств в довольно узких пределах (поглощение в коротковолновой части видимой области, обуславливающее желтую и оранжевую окраску). Согласно данным измерений методом РМУ, размер их порядка 18 Å.

Процесс образования наночастиц бинарных оксидов в стеклах существенно отражается на характеристиках их фотолюминесценции. На спектрах фотолюминесценции (рис. 2) образование новой наноразмерной фазы регистрируется как появление широкой длинноволновой полосы (состоящей из нескольких компонент) и исчезновение характерного сигнала от Ce^{3+} с максимумом около 400 нм. Такая картина может отвечать формированию новых оксидных фаз с различным электронным состоянием ионов церия и титана, причем титан представлен преимущественно как Ti^{4+} во всех стеклах, состояние церия ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) зависит от соотношения $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$, а кислороддефицитность по сравнению со стехиометрическим титанатом церия усиливается при обогащении церием. Процесс поглощения и преобразования световой энергии является важной характеристикой фотокатализаторов.

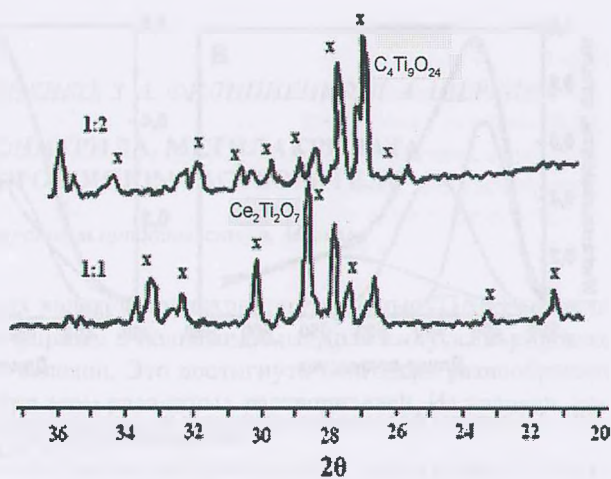


Рис. 1. Рентгенограммы смесей $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ при молярном соотношении $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 1/1 (а) и 1/2 (б) после нагревания в газовой печи при 1450 °С

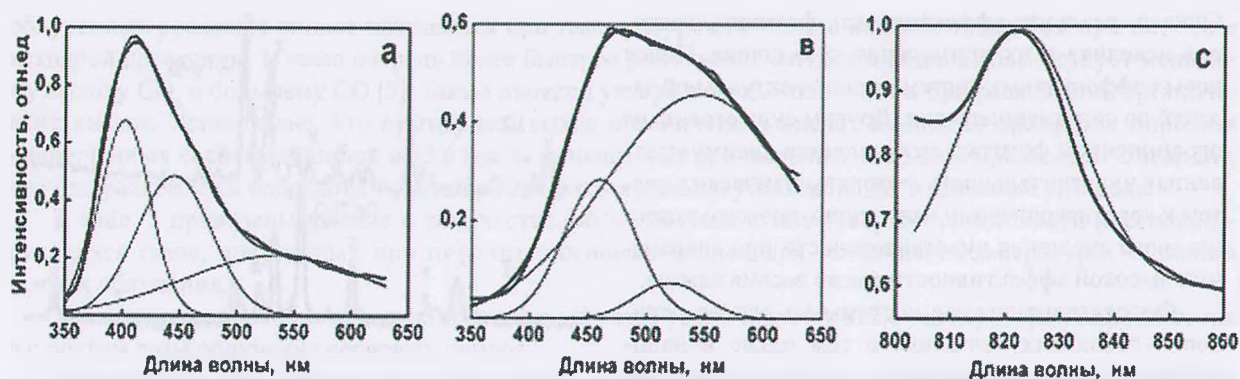


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции и их разложение на гауссовы компоненты для стекол, допированных CeO_2 (а), $\text{CeO}_2 + \text{TiO}_2$ (б) и TiO_2 (с)

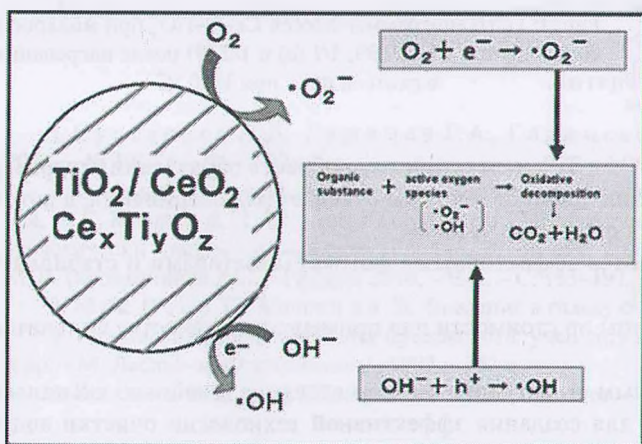


Рис. 3. Схема протекания фотокаталитических процессов в оксидных системах $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

Таким образом, установлено формирование химических соединений в двойной оксидной системе $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. Структурные особенности образующихся фаз переменного состава определяют их фотокаталитическую активность. На рис. 3 приведена схема протекания фотокаталитических процессов в оксидных системах $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, обуславливающих разложение органических соединений.

Автор выражает благодарность Н. М. Бобковой и В. С. Гурину за обсуждение результатов и важные замечания. Работа выполнена при частичной поддержке ГПНИ «Междисциплинарные научные исследования, новые зарождающиеся технологии как основа устойчивого инновационного развития» (Конвергенция), задание 3.2.04.

Литература

1. Артемьева Ю. М., Рябчук В. К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб., 1999. 304 с.
2. Замаараева К. И., Пармона В. Н. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Новосибирск, 1991.
3. Yang H., Zhang K., Shi R., Tang A. // J. American Ceramic Society. 2007. Vol. 90, N 5. P. 1370–1374.
4. Otsuka-Yao-Matsuo S., Omata T., Yoshimura M. // J. alloys compd. 2004. Vol. 376. P. 262–267.
5. Francisco M. S. P., Masterla V. R. // J. Phys. Chem. 2001. Vol. 105. P. 10515–10522.
6. Крылова А. В., Михайличенко А. И. // Катализ в промышленности. 2005. № 3. С. 3–11.
7. Шаповалов В. Н. // Физика и химия стекла. 2010. Т.35, № 2. С. 145–148.
8. Леонов А. И. Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Л., 1969. С. 91–94.
9. Трусова Е. Е., Бобкова Н. М., Гурин В. С., Глушенок Г. К. // ЖПС. 2009. Т. 76, № 2. С. 211–217.
10. Trusova E. E., Bobkova N. M., Gurin V. S., Golubkov V. V. Saxs study of the Ce–Ti-doped silicate glasses // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Nanomeeting – 2009. 2009. P. 345–348.

E. E. TRUSOVA

INVESTIGATION OF THE $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ BINARY SYSTEMS AS PROMISING MATERIALS FOR PHOTOCATALYST

Summary

In the present communication, we consider the results of recent studies of the $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ oxide system both in the form of solid products and within the glasses by XPS, XRD, SAXS, TGA and optical spectroscopy. The formation of the crystalline phase variable structure was established, which determining photocatalysis activity $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ oxide system.