

А.М. Сащенко, М.А. Викулова, Е.В. Третьяченко  
(СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов)

## ВЛИЯНИЕ ТИПА ДВУХВАЛЕНТНОГО КАТИОНА В СОСТАВЕ СЛОИСТОГО ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Гетерогенный фотокатализ относится к классу передовых процессов окисления и часто используется как метод удаления органических загрязняющих веществ из промышленных сточных вод путем их превращения в безвредные конечные продукты, такие как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и минеральные кислоты.

В последние годы благодаря уникальной структуре большое внимание привлекают слоистые двойные гидроксиды (СДГ). Общая формула этих материалов может быть представлена как  $[\text{M}_{1-x}^{\text{II}}\text{M}_x^{\text{III}}(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M}^{\text{II}}$  и  $\text{M}^{\text{III}}$  – двухвалентные и трехвалентные катионы, соответственно, а  $\text{A}^{n-}$  – компенсирующий заряд анион. Сравнительно простая методика синтеза, стабильность на воздухе и взаимозаменяемые анионы делают СДГ отличным прекурсором для разработки и получения новых фотофункциональных материалов.

Полититанат калия (ПТК) с общей химической формулой  $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  также обладает слоистой структурой и характеризуется развитыми внешней и внутренней поверхностями, что обуславливает его высокую продуктивность при создании композиционных материалов различного состава.

ПТК-СДГ композит может рассматриваться как перспективный фотокатализатор в связи со смещением полосы поглощения в видимую область спектра из-за уменьшения ширины запрещенной зоны и снижения рекомбинации электронно-дырочных пар благодаря их эффективному разделению.

В рамках данной работы интерес представляет исследование влияния типа двухвалентного катиона в структуре СДГ на фотокаталитические свойства композиционных материалов состава ПТК-СДГ(Ni,Cr) и ПТК-СДГ(Co,Cr).

Полититанат калия получен в гидроксидно-солевом расплаве [1]. Синтез композитов осуществлен следующим образом: в растворы, содержащие сульфаты  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , а также  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  при мольном соотношении металлов  $\text{M}^{\text{II}} : \text{M}^{\text{III}} = 2 : 1$  прикапывается раствор  $\text{KOH}$  с концентрацией 2

моль/л до получения  $pH = 10,0 \pm 0,5$ . Полученную смесь гидроксидов добавляют к суспензии ПТК с получением массового соотношения ПТК : СДГ = 1 : 1. Система перемешивается на магнитной мешалке ES-6120 в течение 10-20 мин. Далее синтезированный продукт дважды промывается дистиллированной водой методом декантации, сушится в сушильном шкафу SNOOL 75/350 при температуре  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  и перетирается в агатовой ступке до порошкообразного состояния.

Полученные композиционные материалы исследованы методами лазерной дифракции и ИК-спектроскопии.

На рисунке 1 представлены распределения частиц по размерам образцов ПТК-СДГ(Ni,Cr) (А) и ПТК-СДГ(Co,Cr) (Б).

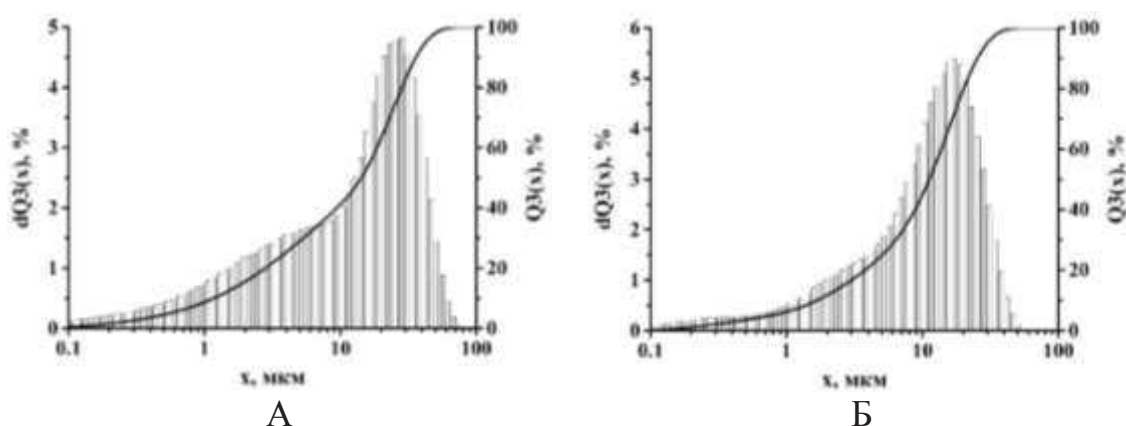


Рисунок 1 – Распределение частиц по размерам композитов ПТК-СДГ(Ni,Cr) (А) и ПТК-СДГ(Co,Cr) (Б)

На диаграмме распределения частиц по размерам композита ПТК-СДГ(Ni,Cr) наблюдается две фракции частиц со средними размерами 2-3 и 11-12 мкм. Распределение частиц по размерам композита ПТК-СДГ(Co,Cr) близко к одномодальному. Средний размер частиц исследуемого образца 12-13 мкм.

На рисунке 2 представлены ИК-спектры поглощения полученных композитов.

Отмечается наличие ярко выраженных полос поглощения, связанных с валентными колебаниями ОН-групп СДГ и Ti-O связей, а также деформационными колебаниями физически адсорбированной воды и тианольных функциональных групп ПТК.

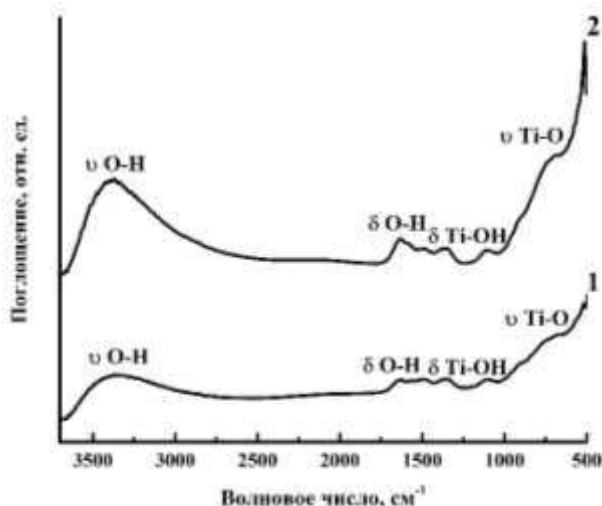


Рисунок 2 – ИК-спектры поглощения размерам композитов ПТК-СДГ(Ni,Cr) (1) и ПТК-СДГ(Co,Cr) (2)

Фотокаталитические свойства исследованы на примере фотодегradации модельного красителя метиленового синего с исходной концентрацией 40 мг/л. Эксперимент проведен в фотореакторе с источником излучения, моделирующим солнечный спектр. Первый час контакта система фотокатализатор-краситель выдерживается в темноте для установления адсорбционно-десорбционного равновесия, а затем подвергается облучению. Пробы для оценки изменения концентрации метиленового синего отбираются каждый час на протяжении 6 часов эксперимента.

Проведено сравнение синтезированных композитов по значениям рассчитанных сорбционной емкости и константы фотодегradации метиленового синего (рис. 3).

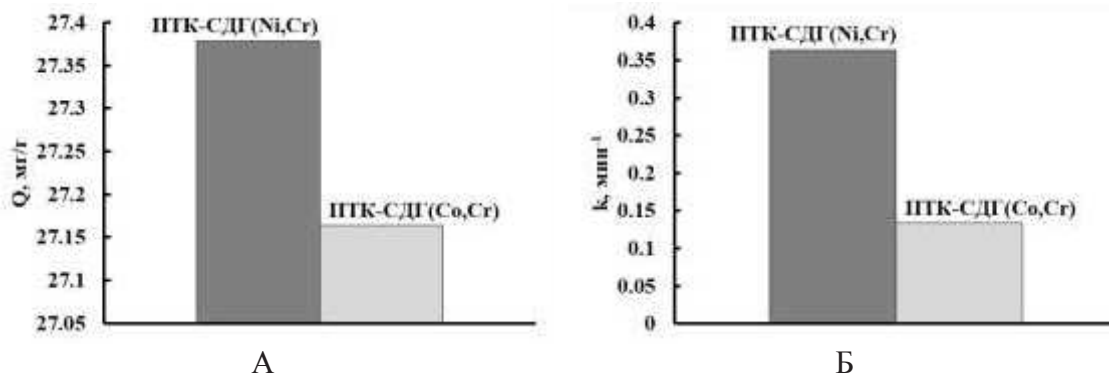


Рисунок 3 – Сорбционная емкость (А) и константа фотодегradации (Б) метиленового синего под действием солнечного излучения в присутствии синтезированных композитов

Видно, что по величине сорбционной емкости, которая составляет около 27 мг/г, полученные композиты сопоставимы между собой. При этом значение константы фотодеградаци метиленового синего в присутствии композита состава ПТК-СДГ(Ni,Cr) превосходит аналогичный показатель ПТК-СДГ(Co,Cr) более чем в 2 раза, что вероятно обусловлено взаимным расположением зон проводимости и валентных зон образующихся в композите оксидных полупроводников (прежде всего, двухвалентных металлов), а также их молекулярных орбиталей (НОМО, LUMO) выбранного модельного красителя (рис. 4).

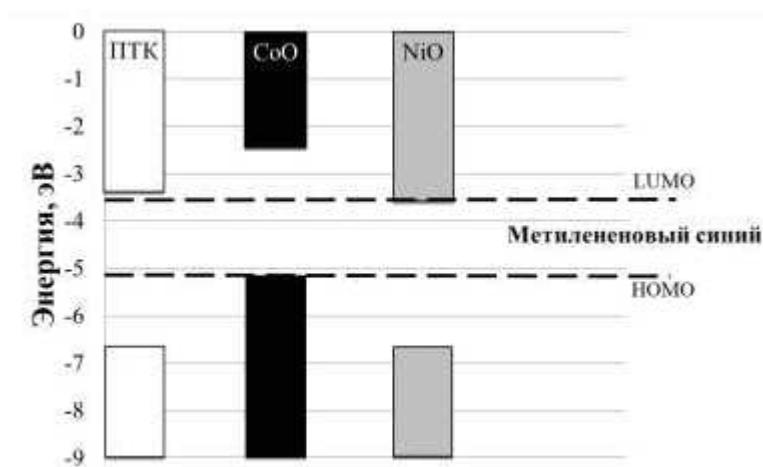


Рисунок 4 – Взаимное расположение зон проводимости и валентных зон оксидных полупроводников, а также самой высокой занятой и самой низкой незанятой молекулярных орбиталей метиленового синего

Благоприятное расположение указанных зон способствует более эффективному разделению электронно-дырочных пар и протеканию окислительно-восстановительных реакций.

Таким образом, наличие никеля в качестве двухвалентного катиона в составе СДГ вдвое повышает фотокаталитическую активность композита с ПТК, оцененную по константе фотодеградаци метиленового синего, по сравнению с аналогичным образцом, содержащим кобальт.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of  $\text{TiO}_2$  with molten mixtures of  $\text{KNO}_3$  and  $\text{KOH}$  / A.V. Gorokhovskiy et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – V. 24, № 13. – P. 3541-3546.