

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 16372

(13) С1

(46) 2012.10.30

(51) МПК

*B 01J 37/02* (2006.01)

*B 01J 21/06* (2006.01)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА ЯДРО $\text{SiO}_2$ - ОБОЛОЧКА $\text{TiO}_2$ , МОДИФИЦИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯМИ ФОСФОРА

(21) Номер заявки: а 20100865

(22) 2010.06.03

(43) 2012.02.28

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Мурашкевич Анна Николаевна; Алисиенок Ольга Александровна; Жарский Иван Михайлович; Макаревич Елизавета Александровна; Коховец Алексей Николаевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) ВУ 13005 С1, 2010.

КРУТЬКО Е.Н. и др. Свиридовские чтения. - Минск, 2005. - Вып. 5. - С. 33-41.

WILHELM P. et al. J. Photochem. Photobiol. A., 2007. - V. 185. - P. 19-25.

ВУ 11712 С1, 2009.

RU 2151632 С1, 2000.

SU 1604820 А1, 1990.

(57)

Способ получения композита ядро  $\text{SiO}_2$  - оболочка  $\text{TiO}_2$ , модифицированного соединениями фосфора, заключающийся в том, что получают суспензию частиц диоксида кремния, доводят рН до 1,8, смешивают ее с золем диоксида титана, имеющим рН 0,8, доводят рН полученного продукта 5 %-ным раствором гидроксида аммония до 4,5, выдерживают, фильтруют, отмывают, вводят монофосфорную кислоту в количестве 1,7-17,0 % в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$  от массы  $\text{TiO}_2$ , сушат и прокалывают при температуре 600-800 °С в течение 3-5 ч.

Изобретение относится к способам получения композита на основе оксидов титана и кремния, применяемого в качестве катализатора процессов этерификации (получение сложных эфиров и их поликонденсация), очистки топливных фракций нефти, гидрирования угарного газа, разложения цианидов, фотокаталитической деструкции азокрасителей.

Наиболее часто в качестве фотокатализатора используется диоксид титана, что связано с его высокой фотокаталитической активностью, высокой химической стабильностью, низкой стоимостью, отсутствием токсичности. Однако фотокатализ с использованием диоксида титана имеет ряд недостатков: при повышенных температурах  $\text{TiO}_2$  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. Так как ширина запрещенной зоны диоксида титана составляет 3,0-3,2 эВ, он поглощает свет в УФ-области спектра, поэтому эффективность фотокатализатора при облучении видимым светом составляет не более 10 %. Также для диоксида титана характерен малый квантовый выход фотоактивности вследствие высокой степени рекомбинации носителей заряда, низкой удельной поверхности.

Нанесение диоксида титана на поверхность подходящего носителя позволяет увеличить удельную поверхность, что приводит к повышению доступности активных фотокаталитических центров, увеличению термостабильности и решению проблем разделения.

В известном способе получения композита к суспензии аэросила добавляют спиртовой раствор тетраизопророксида титана, выдерживают при комнатной температуре в течение недели, затем отмывают, сушат и прокаливают при 550 °С в течение 5 ч.

Недостатками способа являются длительность процесса получения и возможность осаждения  $TiO_2$  не только на поверхности  $SiO_2$ , но и в виде самостоятельной фазы, причем данный процесс превалирует при возрастании доли титансодержащего компонента в композите [1].

В способе [2] в качестве ядра используют мезопористый ортофосфат алюминия. Высушенный порошок пропитывают 20 % раствором тетрабутоксида титана в изопропиловом спирте с последующим его гидролитическим разложением на воздухе в течение 12 ч, сушкой при 120 °С и термообработкой в интервале 550-950 °С. Фотокаталитическую активность оценивают по деструкции красителя Родамин С под действием УФ-излучения. Концентрация красителя  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, содержание диспергированного фотокатализатора 1 г/дм<sup>3</sup>. Константа реакции составляет 0,052 мин<sup>-1</sup>. Недостатком способа является высокая концентрация фотокатализатора, необходимая для достижения высоких скоростей деструкции красителя.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения композита, имеющего морфологию ядро  $SiO_2$  - оболочка  $TiO_2$  [3], где в качестве ядра используют диоксид кремния, полученный по методу Штобера из алкоксидов кремния. Затем вводят золь диоксида титана, полученный гидролизом тетраэтилоортотитаната в кислой среде. К суспензии диоксида кремния, имеющей рН = 7,5, добавляют золь  $TiO_2$ , избыток золя удаляется центрифугированием. ИЭТ такого композита составляет 6,7, что свидетельствует о формировании заданной морфологии. Недостатками данного метода являются использование органических кремний- и титансодержащих компонентов, которые быстро гидролизуются на воздухе, являются огнеопасными и дорогостоящими, большой расход диоксида титана, а также невысокая фотокаталитическая активность получаемого продукта.

Задачей предлагаемого изобретения является получение модифицированного соединениями фосфора композита ядро  $SiO_2$  - оболочка  $TiO_2$ , являющегося эффективным фотокатализатором.

Поставленная задача достигается тем, что в способе получения композита "ядро  $SiO_2$  - оболочка  $TiO_2$ ", включающем получение суспензии частиц диоксида кремния, доведение рН суспензии до 1,8, смешение ее с золем диоксида титана, имеющим рН = 0,8, доведение рН полученного продукта 5 % раствором гидроксида аммония до 4,5, выдержку, фильтрацию, отмывку осадка, вводят монофосфорную кислоту в количестве от 1,7 до 17,0 % в пересчете на  $P_2O_5$  по отношению к массе  $TiO_2$ , сушат и прокаливают при температурах 600-800 °С в течение 3-5 ч.

Отличительными признаками предлагаемого изобретения являются:

введение монофосфорной кислоты в композит после отмывки в количестве 1,7-17,0 мас. %  $P_2O_5$  (по отношению к  $TiO_2$ );

термообработка композита после сушки в интервале температур 600-800 °С в течение 3-5 ч.

Введение в качестве модификатора монофосфорной кислоты позволяет создать в запрещенной зоне диоксида титана примесные уровни, что приводит к более полному использованию энергии солнечного света и, как следствие, повышению фотокаталитической активности композитов. Термическая обработка при температурах 600-800 °С модифицированных композитов приводит к формированию фазы анатаза, которая проявляет наиболее высокую активность в фотокаталитических процессах.

Сущность предлагаемого изобретения поясняется следующими примерами.

## **Пример 1.**

Тетрахлорид титана массой 2,37 г вводят в 5,9 г изопропилового спирта. В полученный раствор по каплям добавляют 185 г 20 % раствора карбоната аммония. Перемешивают полученную суспензию 1 ч, фильтруют и промывают до отрицательной реакции на ионы хлора. Полученный влажный осадок диспергируют в 20 г дистиллированной воды и

# BY 16372 C1 2012.10.30

добавляют 1,15 г 56 % азотной кислоты. Систему оставляют до образования прозрачного золя диоксида титана.

Для получения диоксида кремния смешивают 5,77 г жидкого стекла (26 %  $\text{SiO}_2$ ,  $M = 2,2$ ) и 3,4 г воды и по каплям вводят в аммонированный раствор, состоящий из 4,74 г 21 % раствора гидроксида аммония, 0,9 г ледяной уксусной кислоты и 2,36 г воды. Значение pH суспензии составляет 11,3. Перемешивают 1 ч. Полученную суспензию фильтруют и промывают дистиллированной водой. Полученный диоксид кремния имеет удельную поверхность  $182 \text{ м}^2/\text{г}$ .

1,5 г  $\text{SiO}_2$  суспензируют в 40,2 г воды, pH суспензии диоксида кремния доводят раствором  $\text{HCl}$  до 1,8. По каплям вводят 21 мл золя диоксида титана с pH 0,8. Конечный pH системы доводят до значения 4,5 5 % раствором гидроксида аммония. Перемешивают полученную суспензию 1 ч, фильтруют и промывают до отрицательной реакции на ионы хлора. Полученный образец имеет удельную поверхность  $222 \text{ м}^2/\text{г}$ .

К 10 г композита добавляют 3,4 г 15 % по массе раствора монофосфорной кислоты, перемешивают, сушат при температуре  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы, проводят термообработку при температуре  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Константа скорости реакции разложения Родамина составляет  $0,081 \text{ мин}^{-1}$ .

Результаты остальных опытов (пример 2-5), в которых изменяется количество фосфорсодержащего соединения, температура и продолжительность прокалики, и данные по известному способу приведены в таблице.

## Влияние условий получения на фотокаталитическую активность композита

Примеры по способу получения	Условия синтеза			Результаты
	Количество фосфорсодержащего компонента, в пересчете на $\text{P}_2\text{O}_5$ , по отношению к $\text{TiO}_2$ в композите, мас. %	T прокалики, $^\circ\text{C}$	Время, ч	$K_{\text{скорости}}$ , $\text{мин}^{-1}$
1	1,7	800	3	0,081
2	1,7	700	4	0,056
3	1,7	600	3	0,041
4	7,0	600	5	0,025
5	17,0	600	3	0,019
прототип	-	-	-	0,004

Как видно из таблицы, предлагаемое изобретение позволяет получить композит с морфологией ядро  $\text{SiO}_2$  - оболочка  $\text{TiO}_2$ , обладающий высокой фотокаталитической активностью. Константа скорости разложения Родамина составляет  $0,019-0,081 \text{ мин}^{-1}$ .

В Республике Беларусь данное изобретение может быть использовано для создания высокоэффективных фотокаталитических систем очистки водных стоков текстильных предприятий от органических красителей, в частности на ОАО "Свитанок", ОАО "Бобруйсктрикотаж".

### Источники информации:

1. Mohamed Mokhtar Mohamed, Salama T.M., Yamaguchi T. Synthesis, characterization and catalytic properties of titania-silica catalysts // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2002. - V. 207. - P. 25-32.

2. Крутько Е.Н., Кулак А.И. Композиционные фотокатализаторы на основе мезопористого ортофосфата алюминия, модифицированного наночастицами диоксида титана // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. - Минск, 2009. - С 33-41.

3. Patrick Wilhelm, Dietmar Stephan. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  nano-spheres // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 185. - 2007. - P. 19-25 (прототип).