

PACS numbers: 77.84.Bw, 81.05.Je, 81.16.Hc, 81.16.Pr, 81.65.Mq, 82.50.Hr, 82.65.+r

Получение фотокаталитически активного наноразмерного диоксида титана из его алкоксидов

В. А. Осипова, И. Е. Филатов*, Ю. Г. Ятлук, Е. И. Андрейков

*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского РАН,
ул. Академическая/С. Ковалевской, 22/20,
620041, ГСП-147, Екатеринбург, Россия*

**Институт электрофизики РАН,
ул. Амундсена, 106,
620016 Екатеринбург, Россия*

Предложен метод и разработана установка для получения наноразмерного оксида титана из его алкоксидов путём испарения–разложения на воздухе. Полученные образцы оксида титана исследованы физическими и химическими методами. Изучена активность полученных образцов в реакции гетерогенного фотокаталитического окисления метиленового голубого, как эталонного загрязнителя в водном растворе при ультрафиолетовом облучении.

Запропоновано методу і розроблено устаткування для одержання нанорозмірного оксиду титану з його алкоксидів шляхом випаровування–розкладання на повітрі. Одержані зразки оксиду титану досліджено фізичними і хімічними методами. Вивчено активність одержаних зразків у реакції гетерогенного фотокаталітичного окиснення метиленової сині як еталонного забруднювача у водному розчині при ультрафіолетовому опроміненні.

Method and plant for fabrication of nanosize titanium oxide from its alkoxide by evaporation and decomposition in air are developed. The obtained samples of titanium oxide are studied by physical and chemical methods. Activity of the samples obtained in the reaction of heterogeneous photocatalytic oxidation of methylene blue as a reference contaminant in an aqueous solution under ultraviolet irradiation is investigated.

Ключевые слова: фотокатализатор, окисление, оксид титана, алкоксиды титана, ультрафиолет.

(Получено 18 ноября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод фотокаталитического окисления органических соединений в растворах имеет несомненные достоинства, позволяющие использовать его для решения ряда экологических задач, — процесс протекает в мягких условиях, практически любые органические вещества могут быть разрушены и превращены в неорганические продукты. Перспективным фотокатализатором данного процесса является наноразмерный диоксид титана.

Наиболее распространенным катализатором фотокаталитического окисления органических соединений является наноразмерный диоксид титана марки Degussa P25 (Германия), получаемый путем окислительного разложения хлорида титана при высоких температурах. Указанный метод получения экологически не безопасен, так как в качестве побочного продукта образуется хлор.

Принцип действия фотокатализатора показан на рис. 1 [1]. Поглощение кванта света в объеме TiO_2 вызывает перенос электрона из валентной зоны в зону проводимости и образование пары электрона и дырки (электронной вакансии). Электрон (e^-) и дырка (h^+) — достаточно подвижные образования, и двигаясь в частице, часть из них рекомбинирует, а часть выходит на поверхность. Межзонная, или непосредственная, рекомбинация происходит при переходе свободного электрона из зоны проводимости в валентную зону на один из свободных энергетических уровней, что соответствует исчезновению пары носителей заряда — свободного электрона и дырки.

Захваченные поверхностью электрон и дырка обладают ярко выраженными окислительно-восстановительными свойствами и вступают в реакции с молекулами или фрагментами соединений, находящимися на поверхности частицы. Эти первичные реакции инициируют цепочки последующих превращений. Эффективность катализатора определяется способностью образца к образованию пары электрон–дырка и невысокой скоростью их рекомбинации, что в свою очередь зависит от структуры диоксида титана.



Рис. 1. Принцип действия фотокатализатора.

Из литературных данных известно, что незначительное ($\cong 1\%$) допирование диоксида титана углеродом увеличивает активность субстратов в реакциях фотокаталитического окисления [2, 3]. Кроме того, активность диоксида титана возрастает с увеличением площади поверхности (уменьшением размера частиц), из-за роста количества пар электрон–дырка (окислительно-восстановительных центров) на поверхности частицы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика получения наноразмерного диоксида титана

Диоксид титана был получен из алкоксидов титана $Ti(OR)_4$, где R — этил, изопропил, бутил, третбутил. Поток паров алкоксидов получали испарением — частичным разложением жидкой фазы на открытой поверхности нагревателя, дальнейшее дожигание продуктов разложения проходило в муфельной печи в аэрозоле (рис. 2). Предложенная установка позволяла дозировать скорость подачи смеси алкоксидов на нагревательную поверхность, регулировать температуру нагревательной поверхности для испарения–разложения смеси и обжигать поток паров алкоксидов и продуктов их разложения в токе воздуха.

2.2. Изучение фотокаталитической активности

Для изучения фотокаталитической активности в качестве модельного загрязнителя был выбран метиленовый голубой (МГ) — краситель тиазинового ряда $[(CH_3)_2NC_6H_3NSC_6H_3N(CH_3)_2]^+Cl^-$. Фотохимическая деструкция МГ в присутствии кислорода при глубоком окислении происходит по следующей схеме:

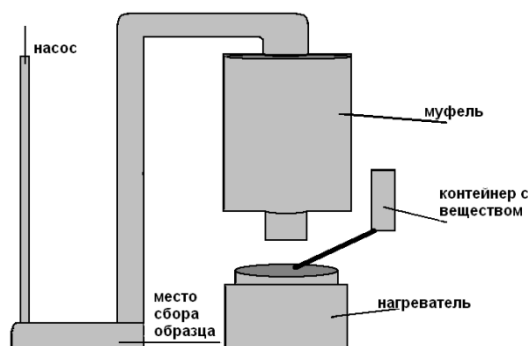
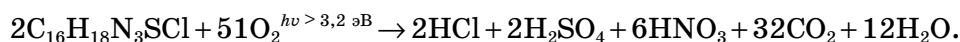


Рис. 2. Схема установки для получения TiO_2 .



В реакционную ячейку (стеклянный стакан вместимостью 150 см³) помещали навеску образца и раствор МГ с концентрацией 45 мг/л при рН среды $\cong 7$. Затем суспензию интенсивно перемешивали магнитной мешалкой в течение одного часа в темноте для определения адсорбции МГ. Источник УФ-излучения (ртутно-кварцевая лампа среднего давления ДРЛ-125) предварительно прогревали в течение 15 минут для выхода в стабильный режим. Далее ячейку помещали в зону УФ-излучения и при постоянном перемешивании выдерживали необходимое время. Пробы суспензии центрифугировали для отделения твердой фазы. Затем на фотометре определялась оптическая плотность раствора. Фотометрическое определение выполняли с фильтром 670 нм на фотометре КФК-2, по градуировочной кривой определяли остаточную концентрацию МГ.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью выбора исходного алкоксида титана для обжига исследованы алкоксиды титана: $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, $\text{Ti}(\text{OtBu})_4$. Для полученных продуктов были определены критические параметры [4] и температуры кипения, необходимые для выбора температуры испарения (табл. 1).

Исходя из данных табл. 1, оптимальная температура поверхности нагревателя 280–300°C, при которой вся жидкость будет мгновенно переведена в пар, но при этом алкоксид титана не успеет полностью разложиться.

Термогравиметрический анализ показал, что кривые разложения $\text{Ti}(\text{OR})_4$, где R — этил, изопропил, бутил, третбутил имеют од-

ТАБЛИЦА 1. Температуры кипения алкоксидов титана.

Вещество	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$	231,8
$\text{Ti}(\text{OtBu})_4$	248,6
$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	266,6

ТАБЛИЦА 2. Характеристика полученных образцов TiO_2 .

Исходный алкоксид	$C, \%$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$
$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	5,38	20,50
$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$	1,94	19,95
$\text{Ti}(\text{OtBu})_4$	1,42	12,73

нотипный характер и различаются только потерей массы, которая составляет от 27% до температуры 300°C и 66 до 79% при повышении температуры до 900°C, при этом продукты обжига содержат остаточный углерод.

В ходе исследований изучено влияние температуры обжига тетраизопропоксититана на свойства получаемого диоксида титана. С увеличением температуры размер частиц уменьшается: 70,6 нм при 900°C и 55,9 нм — 1100°C. Наибольшая чистота продукта достигается при 900°C: содержание остаточного углерода в полученном образце 1,9%, при увеличении температуры до 1100°C содержание остаточного углерода достигает 2,8%. Высокое содержание углерода может значительно уменьшить каталитическую активность, поэтому дальнейшие опыты выполняли при 900°C.

Из данных табл. 2 видно, что в ряду $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, $\text{Ti}(\text{OtBu})_4$ с увеличением размера алкильного радикала происходит уменьшение содержания остаточного углерода и удельной площади поверхности (метод BET), то есть соответственно увеличение размера частиц.

Рентгенофазовый анализ (рис. 3) полученных образцов показал, что продукт обжига тетраэтоксититана, хотя и проявляет несколь-

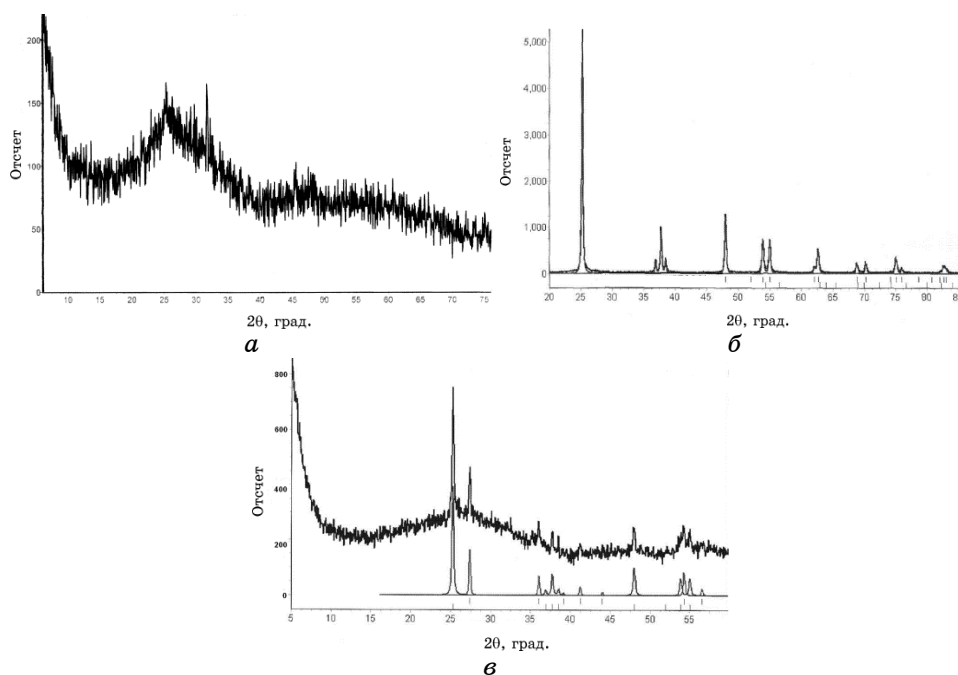
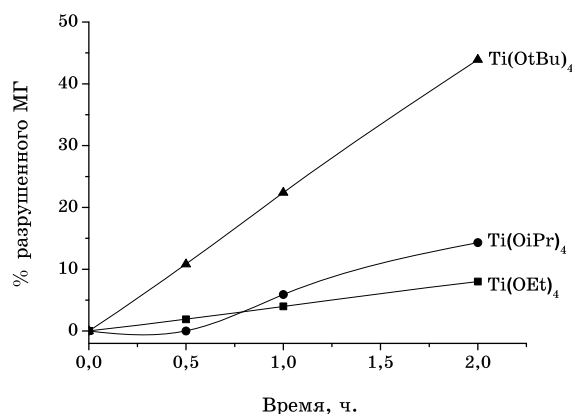


Рис. 3. Дифрактограммы образцов TiO_2 из: *a* — $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, *б* — $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, *в* — $\text{Ti}(\text{OtBu})_4$.

ТАБЛИЦА 3. Данные рентгенофазового анализа TiO_2 .

Исходный алкоксид	Структура TiO_2		
	Анатаз, %	Рутил, %	Аморф., %
$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	0	0	100
$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$	96	4	0
$\text{Ti}(\text{OtBu})_4$	13	6	81

Рис. 4. Деградация МГ на TiO_2 из исходных $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, $\text{Ti}(\text{OtBu})_4$.

ко отдельных слабых и узких максимумов, которые можно отнести к структуре анатаза, практически полностью аморфен, а продукты обжига изопропокси- и третбутоксититана обладают кристаллической составляющей, которая включает две фазы — анатаз и рутил (табл. 3), что позволяет прогнозировать для них наличие фотокаталитических свойств.

Изучение каталитической активности продуктов в реакции фотокаталитического окисления МГ показало, что значение конверсии МГ за 2 часа увеличивается от 8% для $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ до 44% для $\text{Ti}(\text{OtBu})_4$ (рис. 4).

Для исследования влияния разветвленности алкильного радикала исходного алкоксититана на каталитические свойства продуктов разложения, были исследованы продукт разложения тетрабутоксититана. Показано, что полученный при использовании линейного изомера оксид титана инертен при каталитическом окислении МГ.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из данных анализа полученных образцов и деструкции МГ видно, что с помощью достаточно простого и малозатратного способа обжи-

га алкоксидов титана можно получить наноразмерный диоксид титана, обладающий фотокаталитическими свойствами. При этом наибольшую каталитическую активность (44% за 2 ч.) проявляет образец диоксида титана с $S_{уд}$ равной 12,7 м²/г, полученный из тетрагидробутоксититана, который содержит 13%/6% кристаллических фаз анатаз/рутил соответственно и 1,42% остаточного углерода.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума РАН №09-П-23-2001 и РФФИ «Урал» 08-03-99082-р_офи.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Воронцов, Д. В. Козлов, П. Г. Смирниотис, В. Н. Пармон, *Кинетика и катализ*, **46**, № 2: 203 (2005).
2. В. М. Зайнуллина, В. П. Жуков, В. Н. Красильников, М. Ю. Янченко, Л. Ю. Булдакова, Е. В. Поляков, *Физика твердого тела*, **52**, № 2: 253 (2010).
3. H. Liu, A. Imanishi, and Y. Nakato, *Journal of Physical Chemistry*, **111**: 8603 (2007).
4. E. D. Nikitin, A. P. Popov, Y. G. Yatluk, and V. A. Simakina, *Journal of Chemical&Engineering Data*, **55**, No. 1: 178 (2010).