

УДК 621.383.4 : 661.882.22-14

Н.П. Кожемякина, В.А. Тихонов, С.В. Лановецкий

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Березниковский филиал, Березники, Россия

**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ
НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
ДИОКСИДА ТИТАНА АНАТАЗНОЙ МОДИФИКАЦИИ**

В настоящее время установлено, что серьезное влияние на фотокаталитическую активность, помимо размера и кристалличности частиц TiO_2 , оказывает процесс допирования диоксида титана химическими элементами. Известно, что внесение добавок позволяет расширить спектр поглощения TiO_2 , а также значительно повысить его фотокаталитическую активность.

В статье представлены результаты исследования фотокаталитической активности диоксида титана, допированного атомами азота и алюминия, на примере реакции фотодеструкции красителей родамин-Ж и метиленовый синий.

Допирование TiO_2 атомами азота осуществляли путем введения аммиака в свежееосажденную суспензию оксигидрата титана с последующей термической обработкой в трубчатой электропечи. Допирование диоксида титана атомами алюминия проводили путем введения в раствор тетрахлорида титана хлорида алюминия с последующим гидролизом и термической обработкой полученного продукта.

Допированный ультрадисперсный порошок диоксида титана анатазной модификации с размером частиц 40–80 нм вводили в исследуемый раствор красителя, который в дальнейшем подвергали ультрафиолетовому облучению в течение 5 ч, периодически взмучивая осадок. В качестве источника излучения использовали ультрафиолетовую лампу УФО-В марки ДРТ-125 (с рабочей областью длин волн 250–400 нм). Анализ оптической плотности исследуемой жидкой фазы выполняли при помощи колориметра фотоэлектрического КФК-2.

В результате проведения экспериментов изучено влияние легирующих добавок на каталитические свойства высокодисперсного TiO_2 . Установлено, что допирование диоксида титана атомами азота позволяет увеличить фотокаталитическую активность в 4–5 раз, по сравнению с аналогичными образцами без модификации. Введение азота в структуру диоксида титана способствует значительному сдвигу спектра поглощения в видимую область солнечного спектра и увеличению фотокаталитической активности.

Ключевые слова: диоксид титана, фотокаталитическая активность, аммиак, оксид алюминия, ультрафиолетовое излучение.

N.P. Kozhemyakina, V.A. Tikhonov, S.V. Lanovetskij

State National Research Politechnical University of Perm,
Berezniki branch, Berezniki, Russian Federation

**EFFECT OF ALLOYING SPECIES ON PHOTOCATALYTIC
ACTIVITY OF TITANIUM DIOXIDE ANATASE**

It is now established that a major effect on the photocatalytic activity, in addition to the size and crystallinity of the TiO₂ particles, has a process of doping titania chemical elements. It is known that the introduction of additives allows to expand the range of absorption TiO₂, and significantly increase its photocatalytic activity.

The article presents the research of photocatalytic activity of titanium dioxide, doped with atoms of nitrogen and aluminum, on the example of the reaction photodegradation dye rhodamine and methylene blue.

Doping TiO₂ nitrogen atoms was carried out by introducing ammonia into freshly titanium oxyhydrate suspension followed by heat treatment in a tubular furnace. Doping of aluminum atoms of titanium dioxide was conducted by introducing the titanium tetrachloride with aluminum chloride followed by hydrolysis and thermal treatment of the resulting product.

Soot doped anatase titanium dioxide with particle size of 40-80 nm was introduced into the analyzed dye solution, which is then subjected to UV irradiation for 5 hours periodically sediment detachment. The radiation source used ultraviolet lamp UV-B brand TSR-125 (with a working area of wavelengths of 250-400 nm). An analysis of the optical density of the test liquid phase, carried out using photoelectric colorimeter KFK-2.

As a result of experiments to study the effect of alloying elements on the catalytic properties of TiO₂ superfine. It is found that the doping with nitrogen atoms of titanium dioxide allows to increase its photocatalytic activity is 4-5 times as compared with similar samples without modification. The introduction of nitrogen in the titanium dioxide structure contributes to a significant shift of the absorption spectrum in the visible region of the solar spectrum, and increasing the photocatalytic activity.

Keywords: *titanium dioxide, photocatalytic activity, ammonia, aluminum oxide, ultraviolet radiation.*

При поглощении света в объеме частицы TiO₂ могут генерироваться свободные электроны, при этом образуется электронная вакансия. Для перевода электрона из связанного состояния в свободное необходимо затратить энергию не менее 3,2 эВ. Эта энергия может быть доставлена квантами света с длиной волны $\lambda < 390$ нм. По данным [1], это составляет около 8 % фракции солнечного излучения в УФ-области.

Известно, что изменение размера частиц диоксида титана оказывает существенное влияние на его оптические и электронные свойства. Малый размер частиц обеспечивает большую эффективность выхода генерированных светом носителей заряда на поверхность частиц диоксида титана, повышая выход электронов под действием света. Для обеспечения высокой эффективности работы фотокатализаторов в видимой области спектра необходимо создать условия для формирования микрокристаллического продукта с высокоразвитой удельной поверхностью [2, 3].

Для повышения фотоактивности TiO₂ необходимо снижать процессы рекомбинации фотогенерируемых носителей заряда путем снижения количества и упорядочивания структурных дефектов в частицах TiO₂. Существенным фактором, оказывающим влияние на фотокаталитическую активность полупроводниковых материалов, является степень их кристалличности [4, 5].

В настоящее время установлено, что серьезное влияние на фотокаталитическую активность, помимо размера и кристалличности частиц TiO₂, оказывает процесс допирования структуры диоксида титана другими элементами [6–8]. Внесение добавок позволяет расширить спектр поглощения TiO₂, а также повысить его фотокаталитическую активность.

В связи с этим целью данной работы является исследование фотокаталитической активности легированного диоксида титана на примере реакции фотодеструкции красителей родамин-Ж и метиленовый синий.

Экспериментальная часть

В качестве легирующих добавок в работе исследованы соединения азота (NH₃) и алюминия (Al₂O₃). Синтез диоксида титана осуществляли по разработанному способу [9], благодаря которому получали нанокристаллический диоксид титана структурной модификации – анатаз, с размером частиц 40–80 нм и пористостью 0,8 см³/г.

Для оценки фотокаталитической активности диоксида титана использовали метод фотодеградации красителя [10]. Исследуемый раствор готовили из расчета на 0,1 г TiO₂ 10 мл раствора красителя родамин-Ж (с оптической плотностью 0,24). Раствор подвергали ультрафиолетовому облучению в течение 5 ч, периодически взмучивая осадок. В качестве источника излучения использовали ультрафиолетовую лампу УФО-В марки ДРТ-125 (с рабочей областью длин волн 250–400 нм). Отбор пробы осветленного раствора и определение его оптической плотности осуществляли с интервалом в 1 ч. Анализ оптической плотности исследуемой жид-

кой фазы, выполняли при помощи колориметра фотоэлектрического КФК-2. Основная абсолютная погрешность колориметра при измерении коэффициентов пропускания не превышала $\pm 1\%$.

Допирование диоксида титана атомами азота осуществляли следующим образом. В суспензию свежесажженного по способу [9] TiO_2 вносили раствор аммиака заданной концентрации. Для удаления молекул воды и избытка аммиака продукт подвергали термической обработке в трубчатой электропечи ПТ-1,2-40.

Допирование диоксида титана оксидом алюминия проводили путем добавления в исходный раствор 16%-го тетрахлорида титана раствора хлорида алюминия заданной концентрации. Дальнейшие технологические операции осуществляли согласно способу [9].

Результаты и их обсуждения

По литературным данным [11] известно, что определение фотокаталитической активности может быть затруднено в случае, если краситель характеризуется низкой оптической плотностью раствора (метилловый желтый или ализарин), низкой устойчивостью к ультрафиолетовому излучению (эозин) или, напротив, слишком высокой стабильностью (метилловый красный). По результатам полученных нами данных, оптимальным сочетанием свойств для использования в фотокаталитических испытаниях обладают такие красители, как родамин-Ж и метиленовый синий.

В ходе проведенных исследований установлено, что использование соединений на основе оксида алюминия не позволяет увеличить фотокаталитическую активность диоксида титана (рис. 1). В этой связи дальнейшие исследования проводились с диоксидом титана, допированным атомами азота.

На рис. 1, 2 представлены кинетические кривые, отражающие изменение оптической плотности исследуемых растворов с течением времени. Установлено, что наибольшей фотокаталитической активностью обладает диоксид титана, полученный с использованием добавки аммиака.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой фотокаталитической активности ультрадисперсного диоксида титана, а также об отсутствии необходимости его последующей регенерации. Повторное использование продукта, проводимое в серии последовательных испытаний, показало, что фотокаталитическая активность диоксида титана практически не меняется. Это объясняется тем, что на поверхности диоксида титана

происходит активное окисление как органических, так и неорганических веществ, что исключает возможность накопления вредных примесей, снижающих его активность.

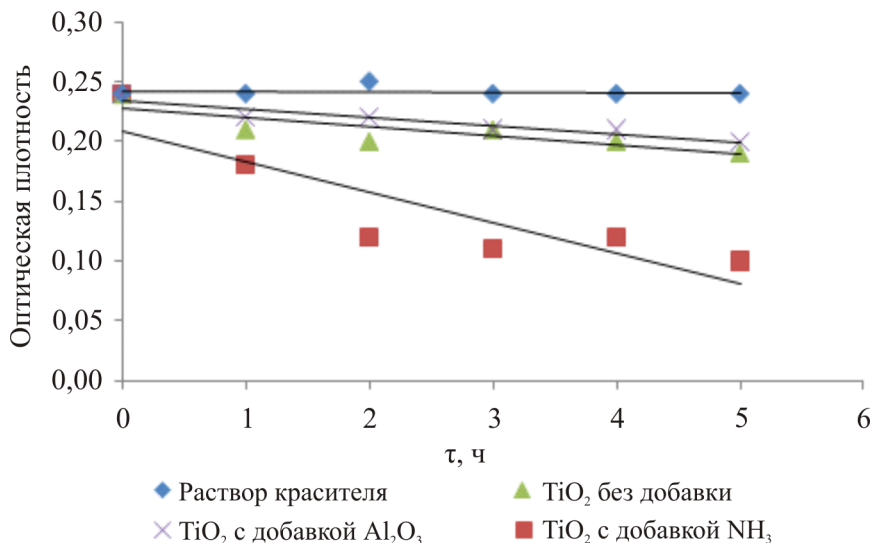


Рис. 1. Динамика изменения оптической плотности раствора в присутствии красителя родамин-Ж

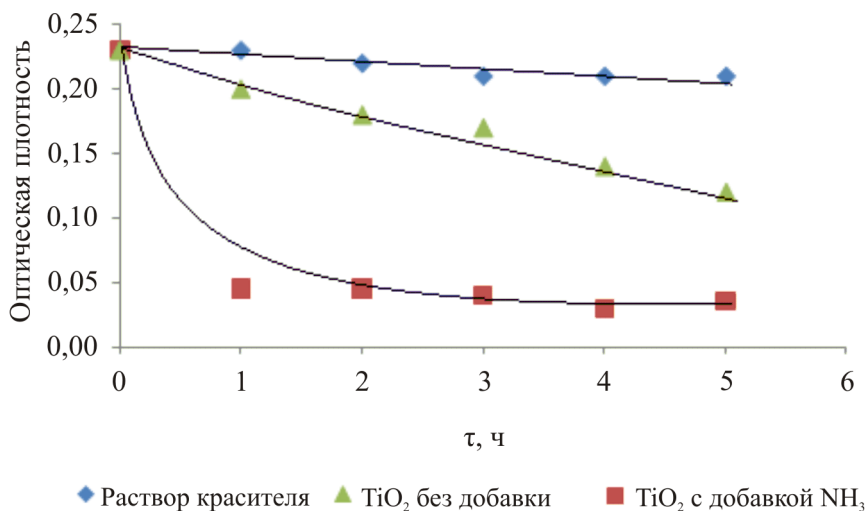


Рис. 2. Динамика изменения оптической плотности раствора в присутствии красителя метиленовый синий

Установлено, что допирование диоксида титана атомами азота позволяет увеличить его фотокаталитическую активность в 4–5 раз, по сравнению с аналогичными образцами без модификации.

На рис. 3 показано влияние количества вносимого диоксида титана на оптическую плотность раствора родамин-Ж.

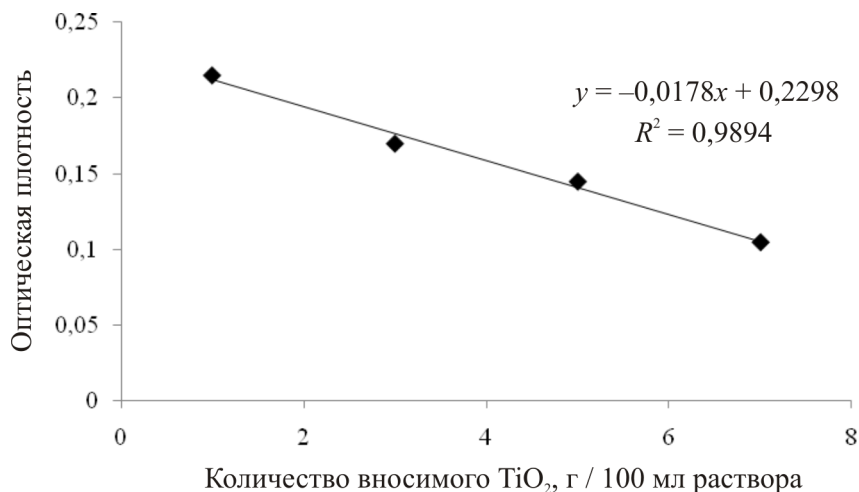


Рис. 3. Изменение оптической плотности раствора родамин-Ж в зависимости от количества вносимого TiO_2

Установлено, что фотодеградация красителя родамин-Ж прямо пропорциональна содержанию фотокаталитического компонента в растворе. Данная особенность может быть успешно использована для выбора оптимального состава катализатора в зависимости от требуемых задач производства (определяется индивидуально, для проектирования систем каталитической очистки воздуха).

Выводы

Проведен сравнительный анализ исследуемых добавок (аммиак и оксид алюминия) на фотокаталитические свойства ультрадисперсных порошков диоксида титана. Установлено, что наибольшей фотокаталитической активностью обладают образцы диоксида титана, допированные атомами азота. Показано, что подобная активация диоксида титана позволяет увеличить его фотокаталитическую активность в 4–5 раз, по сравнению с аналогичными образцами без модификации, что является одним из наиболее эффективных способов улучшения фотокаталитических свойств высокодисперсного TiO_2 . Введение азота в структуру

диоксида титана способствует значительному сдвигу спектра поглощения в видимую область солнечного спектра и увеличению фотокаталитической активности.

Список литературы

1. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results // *Chemistry Review*. – 1995. – No. 95. – P. 735–758.
2. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis // *Journal of Photo Chemistry and Photobiology. Part C: Photochemistry reviews*. – 2000. – Vol. 1, is. 1. – P. 1 – 21.
3. Lan Y., Lu Y., Ren Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications // *Nano Energy*. – 2013. – Vol. 2, is. 5. – P. 1031–1045.
4. Красная книга микроструктур новых функциональных материалов / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Изд-во МГУ, 2006. – 116 с.
5. Synthesis, crystallinity control, and photocatalysis of nanostructured titanium dioxide shells / J.B. Joo, Q. Zhang, M. Dahl [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 2013. – Vol. 28, is. 3. – P. 362–368.
6. Choi W., Termin A., Hoffmann M.R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics // *Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – Vol. 98. – P. 13669–13679.
7. Visible light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides / R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga // *Science*. – 2001. – Vol. 293. – P. 269–271.
8. Effects of F doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders / J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang // *Chemistry of Materials*. – 2002. – Vol. 14. – P. 3808–3816.
9. Лановецкий С.В., Тихонов В.А., Пойлов В.З., Онорин С.А. Способ получения диоксида титана: пат. 2472707 Рос. Федерация. – № 2011140548/05; заявл. 05.10.2011; опубл. 20.01.2013; Бюл. № 2. – 6 с.
10. Хохлов П.Е., Сеницкий А.С., Третьяков Ю.Д. Кинетика дегидратации оксида титана, синтезированного золь-гель методом // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2007. – № 1. – С. 48–50.
11. Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO₂ / А.Ю. Степанов, Л.В. Сотникова, Т.А. Ларичев [и др.] // *Вестник КемГУ*. – 2013. – Т.1, № 2. – С. 249–255.

References

1. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemistry Review*, 1995, no. 95, pp. 735–758.
2. Fujishima A. Rao T.N., Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photo Chemistry and Photobiology. Part C: Photochemistry reviews*, 2000, vol. 1, is. 1, pp. 1–21.
3. Lan Y., Lu Y., Ren Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy*, 2013, vol. 2, is. 5, pp. 1031–1045.
4. Krasnaya kniga mikrostruktur novykh funktsionalnykh materialov [The Red Book of the microstructures of new functional materials]. Ed by Ju.D. Tret'yakov. Moscow: Izdatelstvo MGU, 2006. 116 p.
5. Joo J.B., Zhang Q., Dahl M. [et al.] Synthesis, crystallinity control, and photocatalysis of nanostructured titanium dioxide shells. *Journal of Materials Research*, 2013, vol. 28, is. 3, pp. 362–368.
6. Choi W., Termin A., Hoffmann M.R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, vol. 98, pp. 13669–13679.
7. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. Visible light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, vol. 293, pp. 269–271.
8. Yu J.C., Yu J., Ho W., Jiang Z., Zhang L. Effects of F doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders. *Chemistry of Materials*, 2002, vol. 14, pp. 3808–3816.
9. Lanovetskij S.V., Tikhonov V.A., Pojlov V.Z., Onorin S.A. Sposob polucheniya dioksida titana [The method for titanium dioxide producing]. Patent № 2472707 RF. 2013.
10. Khokhlov P.E., Sinitskij A.S., Tret'yakov Ju.D. Kinetika dehidratatsii oksida titana, sintezirovannogo zol-gel metodom [Kinetics dehydration titanium oxide synthesized by sol-gel method]. *Alternativnaya energetika i ekologiya*, 2007, no. 1, pp. 48–50.
11. Stepanov A.Ju., Sotnikova L.V., Larichev T.A. [et al.] Sintez i issledovanie fotokataliticheskikh svoystv materialov na osnove TiO₂ [Synthesis and study of the photocatalytic properties TiO₂ based materials]. *Vestnik KemGU*, 2013, vol. 1, no. 2, pp. 249–255.

Получено 15.02.2016

Об авторах

Кожемякина Наталья Петровна (Березники, Россия) – студент кафедры химической технологии и экологии Березниковского филиала Пермского национального исследовательского политехнического университета (618404, г. Березники, ул. Тельмана, 7; e-mail: xt@bf.pstu.ru).

Тихонов Вячеслав Александрович (Березники, Россия) – старший преподаватель кафедры химической технологии и экологии Березниковского филиала Пермского национального исследовательского политехнического университета (618404, г. Березники, ул. Тельмана, 7; e-mail: tihonov1986@yandex.ru).

Лановецкий Сергей Викторович (Березники, Россия) – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии и экологии Березниковского филиала Пермского национального исследовательского политехнического университета (618404, г. Березники, ул. Тельмана, 7; e-mail: slanovetskiy@bf.pstu.ru).

About the authors

Natalya P. Kozhemyakina (Berezniki, Russian Federation) – Student, Department of Chemical engineering and environmen, Perm National Research Politechnic University, Berezniki branch (7, Telmana str., Berzniki, 618404, Russian Federation; e-mail: xt@bf.pstu.ru).

Vyacheslav A. Tikhonov (Berezniki, Russian Federation) – Senior lecturer, Department of Chemical engineering and environmen, Perm National Research Politechnic University, Berezniki branch (7, Telmana str., Berzniki, 618404, Russian Federation; e-mail: tihonov1986@yandex.ru).

Sergej V. Lanovetskiy (Berezniki, Russian Federation) – Doctor of Technical sciences, Professor, Department of Chemical engineering and environmen, Perm National Research Politechnic University, Berezniki branch (7, Telmana str., Berzniki, 618404, Russian Federation; e-mail: slanovetskiy@bf.pstu.ru).