

передових технологій. – 2013. – № 3. – С.45–48. 4. А.с. 1263683, МКИ С 04 В 41/86. Нефритованная глазурь / М. В. Бек, М. Г. Пона, З. И. Боровец, А. Б. Хомяк, И. В. Солоха, О. Б. Данчук, О. М. Стояновська, О. И. Колтык. – №3885083; заявл. 11.04.85; опубл. 15.10.86, Бюл. № 38. 5. Тищенко Г. П. Утилизация промышленных отходов гальванических производств / Г. П. Тищенко, Н. Ю. Мойсеенко, В. С. Журавлев // Обз. инф. Сер. Актуальные вопросы хим. науки и технолог. охраны окруж. среды. НИИтехим. – 1991. – №3. – С.1–84. 6. Мороз И. И. Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности / И. И. Мороз, М. С. Комская, Л. Л. Олейникова. – Т. 2. – М.: Легкая индустрия, 1980. – 352 с. 7. Пиц И. В. Керамические пигменты / И. В. Пиц, Г. Н. Масленникова. – Мн.: Выш. шк., 1987. – 132 с. 8. Вахула О. М., Солоха І. В., Пона М. Г., Боровець З. І., Кобрин О. В. Патент на винахід №104565 Україна “Шихта для одержання нефритованої поливи” 104565 С2, МПК C03C 8/02(2006.01); заяв. 11.11.2013, Бюл. №21; опубл. 10.02.2014, Бюл. №3.

УДК 661.881.22-122:66.046.51

Х. С. Бесага, І. В. Луцюк, Я. І. Вахула
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ПОРОШКІВ S-TiO₂ ДЛЯ ФОТОКАТАЛІЗУ

© Бесага Х. С., Луцюк І. В., Вахула Я. І., 2015

Золь-гель методом отримано нанодисперсний порошок титану (IV) оксиду, допований сіркою. Монодисперсні золь-гель порошки із найменшим ступенем агломерації одержано на основі титану тетрабутилату, тиоуреї та бутанолу. Зміна порядку зливання компонентів для отримання золю не впливає на розмір колоїдних частинок і властивості порошків. Досліджено вплив умов синтезу нанокристалічних порошків S-TiO₂ на їх структуроутворення. Встановлено оптимальну дію гідротермальної обробки золь у автоклаві (T = 100° C, τ = 1 доба). Методом РФА встановлено фазовий склад порошку. Наведено технологічну схему отримання S-TiO₂.

Ключові слова: титан (IV) оксид, допування, сірка, анатаз, золь-гель метод, нанодисперсні порошки

The ultrafine powder of the titanium (IV) oxide is obtained by sol-gel method. The monodispersed sol-gel powders with the lowest degree of agglomeration from titanium tetrabutylate, thiourea and butanol were obtained. The reordering of draining components for sol obtention does not affect the size of colloidal particles and properties of powders. The influence of synthesis conditions of nanocrystalline powders S-TiO₂ on their structure formation was investigated. An optimal effect of sols hydrothermal treatment in an autoclave was established (T = 100° C, τ = 1 day). The phase composition of the powder by X-ray powder diffraction (XRD) was determined. The technological scheme of S-TiO₂ was shown.

Key words: titanium (IV) oxide, doping, sulfur, anatase, sol-gel method, nanopowders

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Одним із перспективних напрямів у розв'язанні глобальних проблем альтернативної енергетики та охорони довкілля є застосування фотокаталітичних процесів. Фотокаталіз є дешевою, екологічно чистою технологією очищення води і повітря від органічних речовин і важких металів [1]. Найбільш активно ця технологія розвивається в Японії, США, Індії та Китаї [2].

Сьогодні одним із найпоширеніших фотокаталізаторів є титану (IV) оксид (TiO_2), який завдяки своїм оптичним властивостям, хімічній стабільності, нетоксичності, високій фотоактивності широко застосовується в процесах розкладу та синтезу цілої низки органічних та неорганічних сполук. Титану (IV) оксид можна ефективно використовувати для знищення вірусів та бактерій [3, 4], руйнування ракових клітин [5, 6], фотокаталітичного розкладу води та водно-спиртових сумішей із виділенням водню, дезодорування повітря [7] тощо.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо, що найвищою фотокаталітичною активністю характеризуються нанорозмірні частинки TiO_2 (<50 нм). Існуючі методи синтезу діоксиду титану не дають змоги контролювати розміри нанодисперсних частинок TiO_2 , тому досі не визначено оптимальних розмірів і морфології частинок TiO_2 , на яких спостерігається найвища фотокаталітична активність.

Слід зазначити, що одним із недоліків TiO_2 як фотокаталізатора є те, що поглинання світла TiO_2 і відповідно фотохімічна активність знаходиться в УФ-області спектра, довжина хвилі якої менша за 400 нм. Це, своєю чергою, обмежує застосування його як фотокаталізатора у випадках, коли інтенсивність УФ-світла невелика.

Покращити фотокаталітичні властивості TiO_2 і зсунути спектр поглинання TiO_2 в область видимого випромінювання можна, вводючи добавки у структуру фотокаталізатора. Одним із найбільш ефективних способів є аніонне допування – введення домішкових атомів на позиції кисню в структурі TiO_2 . В останні роки значний науковий інтерес і практичне значення як допанта має сірка.

Мета роботи – розробити оптимальні технологічні умови золь-гель синтезу порошків титану (IV) оксиду, допованого сіркою.

Результати досліджень. Вихідними матеріалами для синтезу порошку титану (IV) оксиду, допованого сіркою, були титану тетрабутилат (ТБТ) і тіосечовина (ТС). Як розчинники ТБТ використовували етанол, бутанол і воду.

Розчини готували змішуванням компонентів у необхідному співвідношенні, при цьому слід зазначити, що порядок їх зливання не має суттєвого значення.

Як показали результати досліджень, тільки розчини ТБТ у бутанолі не розшаровуються і є стабільними упродовж тривалого часу. При цьому середній розмір колоїдних частинок титановмісних золів становить 290–300 нм.

Отримані золі сушили до стану порошку, який випалювали за температур 400, 500, 600 і 700°C з витримкою 1 год.

Особливістю отримання порошків S- TiO_2 є необхідність сушіння золю поетапно: перший етап – за температури до 120 °C до отримання пастоподібної суміші, другий етап – за температури 240 °C з отриманням порошків. Згідно з [8–13] перший етап сушіння проводили за трьома режимами:

- режим 1 – природне звільнення золів;
- режим 2 – гідротермальне оброблення золів під час нагрівання;
- режим 3 – гідротермальне оброблення золів в автоклаві.

Режими термооброблення золів наведено в таблиці.

Термічне оброблення титановмісних золів

Стадії термооброблення						
Випаровування			Сушіння		Випалювання	
№ режиму	T, °C	τ, доби	T _{суш} , °C	τ _{суш} , доби	T _{вип} , °C	τ _{вип} , год
1	20	4	240	1	400, 500, 600, 700	1
2	120	1				
3	120	1				

Дослідження процесів, що відбуваються під час нагрівання титановмісного золю, проводили диференційно-термічним аналізом. Згідно із результатами ДТА на кривих досліджуваного золю

(рис. 1) спостерігаються два ендотермічні ефекти із максимумом за температур 150 і 180–200 °С. Ендотермічний ефект із максимумом за 150 °С зумовлений дегідратацією ортотитанової кислоти, яка утворюється внаслідок гідролізу ТБТ, під час приготування золю. Топлення ТС супроводжується появою роздвоєного ендоефекту з максимумами за 180 °С і 200 °С.

Під час подальшого нагрівання золю спостерігаються два екзоефекти в області температур 220–480 °С, які, очевидно, викликані термоокисненням органічних залишків із одночасним утворенням кристалічної сполуки. Екзотермічний ефект з максимумом за 250 °С пов'язаний з кристалізацією сильно деформованої анатазоподібної структури, а з максимумом за 370 °С – з утворенням менш деформованої анатазоподібної структури, що узгоджується з даними авторів [14].

Фазовий склад висушених золів досліджували методом РФА. У результаті досліджень встановлено, що в інтервалі температур (20–120) °С сірка знаходиться у складі кристалічної ТС. Зразок, висушений за 240° С, кристалів ТС не містить, а титановмісна складова представлена анатазом.

Розмір і форму частинок порошку визначали за допомогою просвічувальної і сканувальної електронної мікроскопії (ПЕМ і СЕМ). Зерна порошку є агломерованими і мають вигляд сфер, розмір яких становить від 100 до 300 нм (рис. 2), що відповідає середньому радіусу колоїдних частинок у золях.

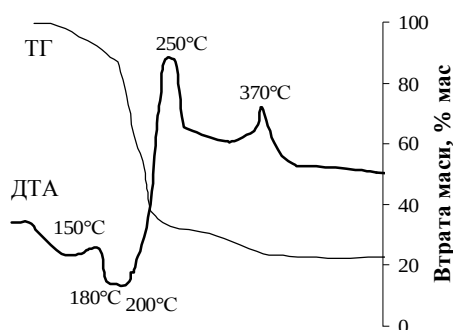


Рис. 1. Термограма золю

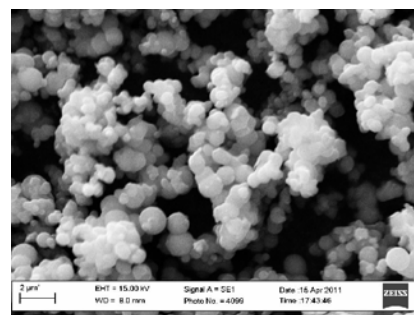
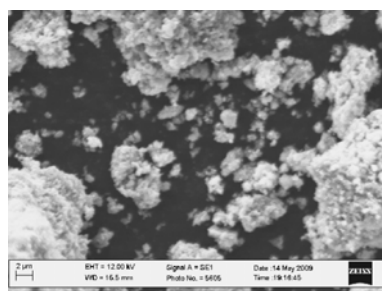


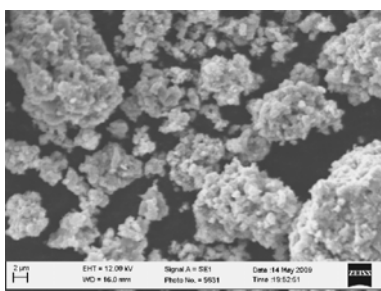
Рис. 2. Електронна мікрофотографія $S\text{-TiO}_2$ після сушіння золів

Встановлено, що вирішальну роль під час отримання нанорозмірного $S\text{-TiO}_2$, фазовий склад якого відповідає структурі анатазу, мають температура і тривалість випалювання. Оптимальними параметрами синтезу є $T_{\text{вип}} = 500$ °С з ізотермічною витримкою 1 год. Виявлено, що форма агломератів залежить від вмісту органічних речовин у титановмісних золях, а наявність чітко виражених наночастинок – від типу стадії випаровування. Одержані результати дають змогу стверджувати, що із зростанням температури випалювання і вмісту сірки в порошках спостерігається тенденція до агломерування частинок і зростання розмірів агломератів (рис. 3).

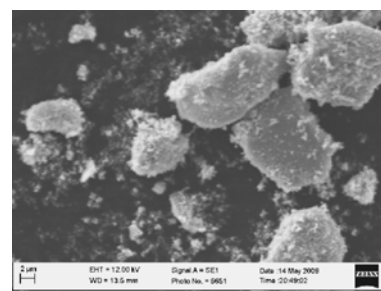
У порошку, випаленому за 500° С (рис. 3, а), зосереджено окремі дрібні і рідкоагломеровані частинки. Підвищення температури випалювання до 600° С (рис. 3, б) призводить до різкого зменшення кількості окремих дрібних частинок, а розміри агломерованих збільшуються. У порошку, синтезованому за температури 700° С (рис. 3, в), спостерігаються суцільні агломерати.



а



б



в

Рис. 3. Електронні мікрофотографії порошоків $S\text{-TiO}_2$ після випалювання за температури (°С): а – 500; б – 600; в – 700

Мікрофотографії випалених порошків $S\text{-TiO}_2$ (рис. 4) показують, що зразки, золі яких обробляли в гідротермальних умовах, характеризуються більш розвинутою питомою поверхнею (режими 2–3). Порошки, золі яких сушили за кімнатної температури (режим 1), агломеровані. Цілком логічно вважати, що оптимальним є гідротермальне оброблення золів.

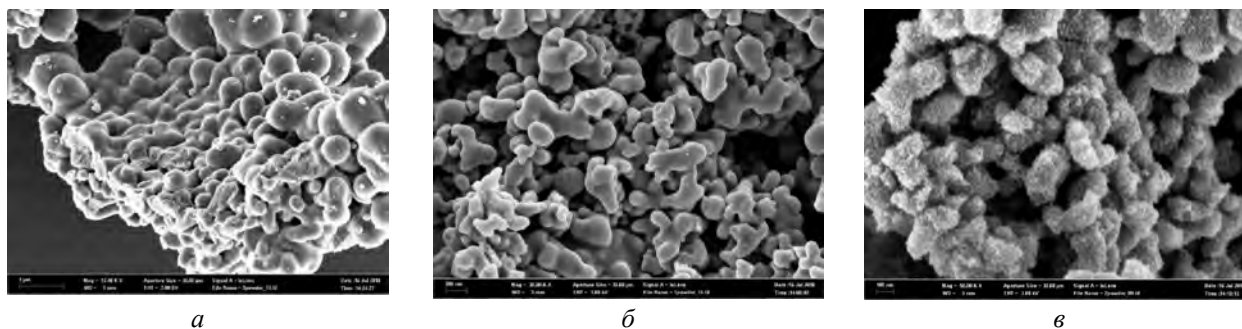


Рис. 4. Електронні мікрофотографії порошків $S\text{-TiO}_2$ після випалювання за температури 500°C .

Режим випаровування золів: а – 1; б – 2; в – 3

Отже, оптимальна схема синтезу нанокристалічного порошку $S\text{-TiO}_2$ за золь-гель методом виглядає так (рис. 5).

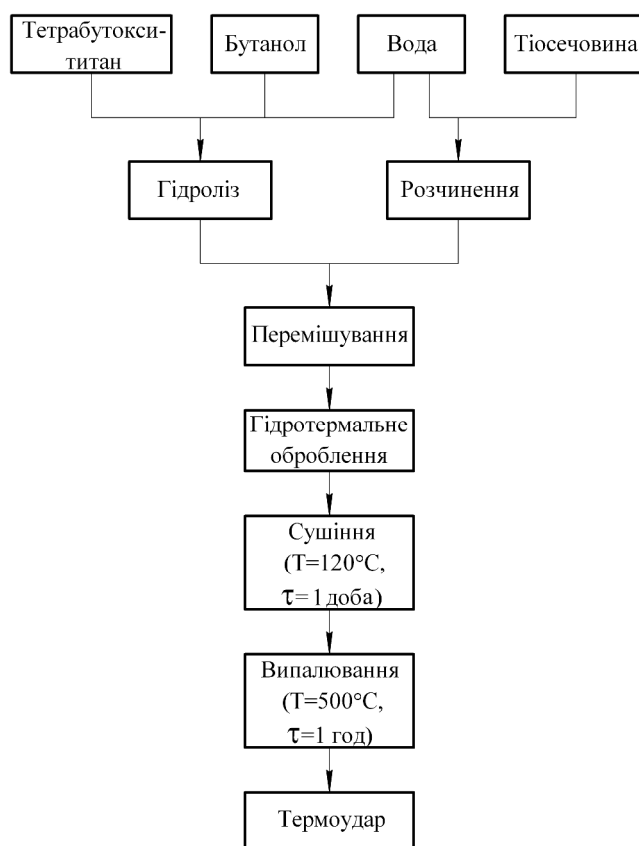


Рис. 5. Оптимальна схема золь-гель синтезу нанокристалічного $S\text{-TiO}_2$

Висновки. У результаті проведених досліджень розроблено технологічні умови золь-гель методу отримання монодисперсних золь-гель порошків титану (IV) оксиду, допованого сіркою із найменшим ступенем агломерації на основі титану тетрабутилату, тіосечовини та бутанолу. Для

збільшення питомої поверхні S-TiO₂ доцільним є гідротермальне оброблення золів у автоклаві (T = 100°C, τ = 1 доба). Максимальний вміст сірки і відсутність органічних залишків у зразках забезпечуються температурою випалювання 500°C і тривалістю витримання за цієї температури 1 год.

1. Akira F., Rao T., Tryk D. Photocatalysis review // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2000.V.1. P. 1-21. 2. Ibhaddon A. O., Fitzpatrick P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Application // *Catalysts*. 2013. №3. P. 1-29. 3. H. N. Pham, T. McDowell and E. Wilkins. Toxic Hazard. *J. Environ. Sci, Eng. Health* A30 p. 627. (1995). 4. R. W. Wills, J. T. Gray, P. J. Fedorka-Cray, K. J. Yoon, S. Ladely and J. J. Zimmerman, J. Synergism between porcine reproductive and respiratory syndrome virus (PRRSV) and salmonella choleraesuis in swine // *Vet. Med. Sci.* 71, pp. 177-192 (2000). 5. R. Cai, Y. Kubota, T. Shuin, H. Sakai, K. Hashimoto and A. Fujishima. Induction of Cytotoxicity by Photoexcited TiO₂ Particles // *Cancer Research*, 52, pp. 2346-2348 (1992). 6. Y. Kubota, T. Shuin, C. Kawasaki, M. Hosaka, H. Kitamura, R. Cai, H. Sakai, K. Photokilling of T-24 Human Bladder Cancer Cells with Titanium Dioxide // *Br. J. Cancer*, 70, pp. 1107-1111 (1994). 7. Яцьків В. І. Вплив пористості і фазового складу TiO₂ на кінетику та механізм фотокаталітичних перетворень спиртів та кетонів: автореф. дис. ... канд. хім. наук: спец. 02.00.04 "Фізична хімія" / В. І. Яцьків. – Київ, 2004. – 20 с. 8. The preparation of TiO₂-nitrogen doped by calcination of TiO₂·xH₂O under ammonia atmosphere for visible light photocatalysis / Kosowska B., Mozia S., Morawski A. W. [and others] // *Sol. Ener. Mater. So. Cells*. – 2005. – Vol. 88. – P. 269-280. 9. Wawrzyniak B. Preparation of TiO₂-nitrogen-doped photocatalysts under visible light / B. Wawrzyniak, A.W. Morawski, B. Tryba // *Int. J. Photoenergy* ID. – 2006. – Vol. 68248. – P. 1-8. 10. Ho W. Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity / Ho W., Yu J. C., Lee S. // *J. Solid State Chemistry*. – 2006. – Vol. 179. – P. 1171-1176. 11. Preparation and characterization of visible-light-driven carbon-sulfur-codoped TiO₂ photocatalysts / Sun H., Bai Y., Cheng Y., [and others] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – Vol. 45. – P. 4971-4976. 12. Synthesis and characterization of carbon-doped titania as an artificial solar light sensitive photocatalyst / Li Y., Hwang D-S., Lee N. H., Kim S-J. // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 404. – P. 25-29. 13. Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with coke-containing titanium dioxide photocatalyst / Lettmann C., Hildenbrand K., Kisch H. [and others] // *Appl. Catal. B*. – 2001. – Vol. 32. – P. 215-227. 14. Влияние хемосорбции ПАВ на механизм кристаллохимических реакций в системе TiO₂·xNH₂O-TiO₂ / Погибко В. М., Гусакова Л. Г., Спиридонов Н. А. и др. // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія*. – 2008. – Т. 134, № 10. – С. 92-96.