

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ ФАЗОВЫМИ И РАЗМЕРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

М. Е. Сердюк

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск, Беларусь, masha.serdyuk.03@gmail.com
Научный руководитель — Боборико Наталья Евгеньевна, кандидат химических наук,
доцент*

В работе изучена зависимость фотокаталитических свойств диоксида титана от его фазового состава и морфологии частиц, контролируемых введением при золь-гель синтезе NH_4F в качестве модифицирующей добавки. Установлено, что наибольшее влияние на фотокаталитическую активность диоксида титана оказывает кристалличность анатаза – чем она больше, тем выше фотокаталитическая активность, развитость поверхности TiO_2 , а также морфология частиц TiO_2 – наноразмерные частицы (порядка 30 нм), имеющие форму многогранников.

Ключевые слова: диоксид титана; золь-гель синтез; фторид аммония; фазовый состав; морфология частиц; фотокаталитические свойства.

Фотокаталитическая активность наноразмерного диоксида титана во многом определяется его структурными и морфологическими характеристиками. Следовательно; актуальной является задача по целенаправленному контролируемому синтезу TiO_2 в заданной кристаллической модификации; с определенным размером и формой частиц. С этой точки зрения оптимальным является золь-гель метод синтеза; позволяющий проводить синтез при невысоких температурах; контролировать структуру и размер частиц за счёт изменения продолжительности реакции; температуры; концентрации и химического состава реагентов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наноразмерный диоксид титана был синтезирован с использованием тетраизопропоксида титана(IV) в качестве прекурсора; в реакции его контролируемого кислотного гидролиза (при добавлении концентрированной HNO_3) в присутствии изопропилового спирта. В качестве модифицирующей добавки; влияющей на фазовый состав и морфологию частиц получаемого TiO_2 ; основываясь на склонности ионов F^- к селективной адсорбции на кристаллографических гранях TiO_2 ; использовался фторид аммония; вводимый в реакционную смесь на стадии синтеза. Количество вводимого NH_4F из расчета $n(\text{F}^-)/n(\text{Ti}^{4+})$ варьировалось и составляло 4:1; 1:1 и 0;5:1.

Полученные золи высушивались при 80 °С до состояния ксерогеля; после чего прокаливались при 400 °С либо 550 °С в течение 2 часов. Исследовались структурные и морфологические характеристики синтезированных порошков; а также их активность после УФ-активации по фотокаталитической деградации водного раствора метиленового синего.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены результаты рентгенофазового анализа синтезированных оксидных материалов; которые указывают на то; что введение NH_4F в качестве модифицирующей добавки позволяет подавить фазовый переход анатаза в рутил при отжиге при 550 и 700 °С и сохранить при этих температурах более фотокаталитически активную фазу анатаза; повысив ее кристалличность.

Фазовый состав синтезированного диоксида титана при варьировании температуры отжига и количества вводимой модифицирующей добавки NH_4F

Температура отжига синтезированного TiO_2 ; °С	Фазовый состав оксидного материала			
	количество NH_4F ; вводимого в синтезе TiO_2 ; $n(\text{F}^-)/n(\text{Ti}^{4+})$			без добавки NH_4F
	4:1	1:1	0;5:1	
400	$(\text{NH}_4)_{0,8}\text{TiOF}_{2,8}$ $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	анатаз	анатаз	анатаз
550	анатаз	анатаз	анатаз	анатаз; рутил
700	анатаз	анатаз	анатаз	рутил

Изменение количества NH_4F и температуры отжига TiO_2 позволяют контролировать форму и размер частиц TiO_2 (рис. 1). Чем выше содержание NH_4F в системе; тем более выражена тенденция к образованию более крупных несферических частиц. Повышение температуры отжига TiO_2 приводит к увеличению среднего размера частиц за счет их спекания.

Из полученных экспериментальных данных следует; что чем выше температура прогрева образца с сохранением фазы анатаза; тем заметно больше его фотокаталитическая активность; что можно связать с повышением кристалличности материала; однако; увеличение среднего размера частиц TiO_2 приводит к некоторому снижению фотокаталитической активности (рис. 2).

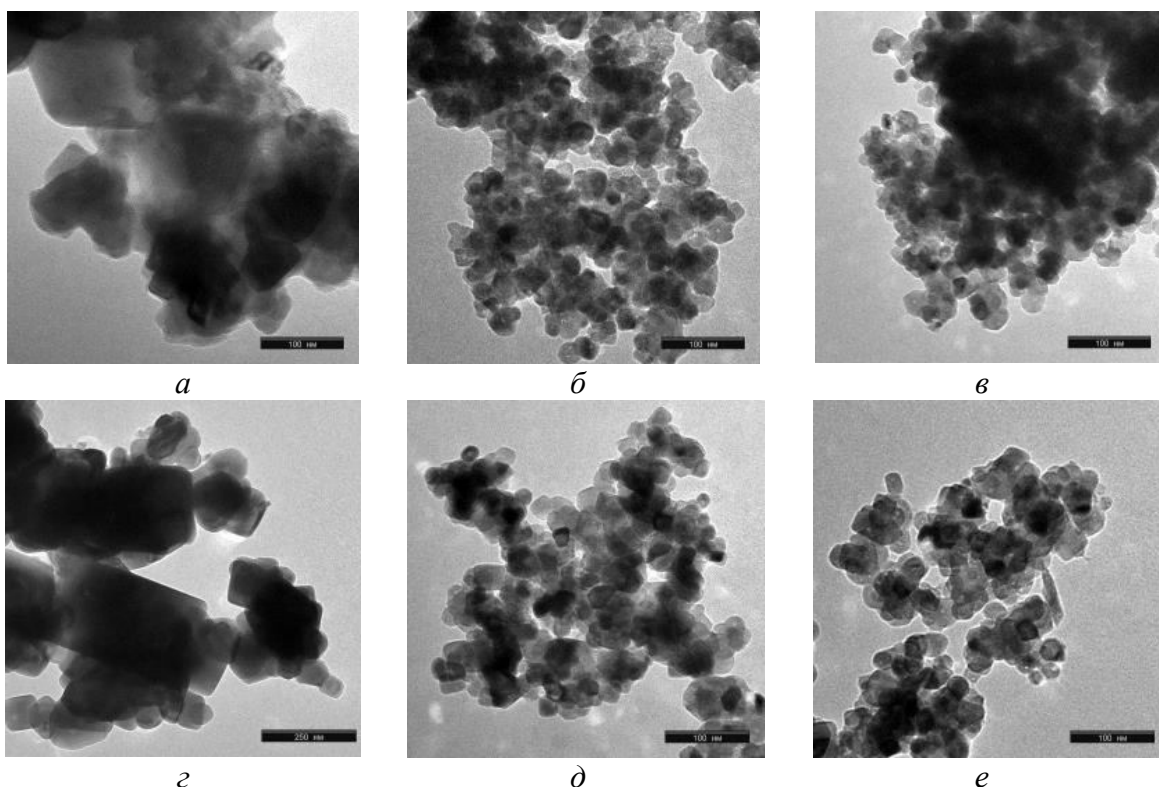


Рис. 1. Микрофотографии образцов; полученных после отжига TiO_2 при 550 °C (а; б; в) и 700 °C (з; д; е) при введении NH_4F на стадии синтеза в количестве $n(\text{F}^-)/n(\text{Ti}^{4+})$ равным 4:1 (а; з); 1:1 (б; д); 0;5:1 (в; е)

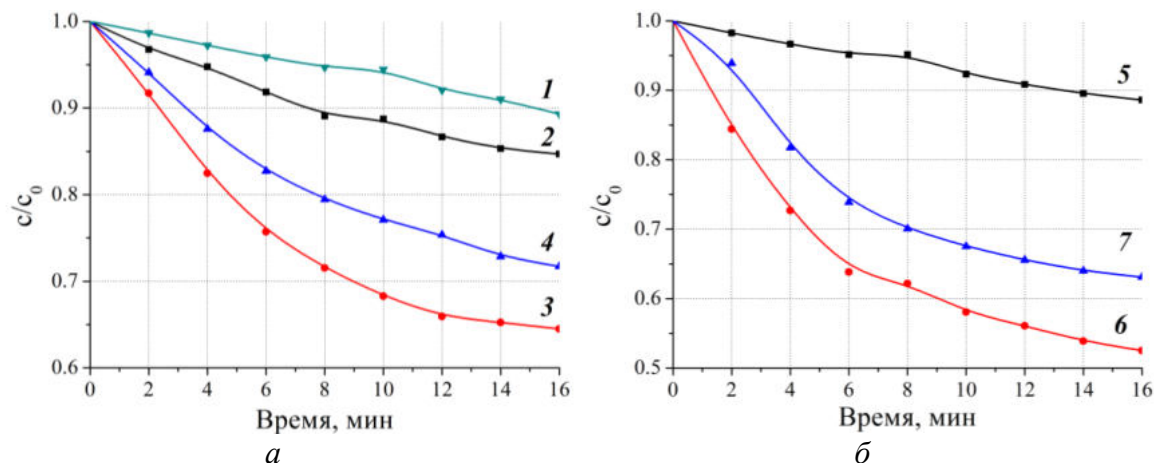


Рис. 2. Фотокаталитическая активность TiO_2 ; прогретого при 550 °C (а) и 700 °C (б): 1 – без NH_4F ; с отношением $n(\text{F}^-)/n(\text{Ti}^{4+})$ равным: 2; 5 – 4:1; 3; 6 – 1:1; 4; 7 – 0;5:1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено влияние температуры прогрева; а также наличия и количества модифицирующей добавки NH_4F на фазовый состав TiO_2 ; синтезированного гидролизом изопропоксида титана в присутствии изопропилового спирта и азотной кислоты. Введение модифицирующей добавки фторида аммония во всём исследованном диапазоне его количеств позволяет

подавить фазовый переход анатаза в рутил и сохранить анатазную кристаллическую модификацию без примеси рутила вплоть до 700 °С. Увеличение температуры прогрева оксидного материала приводит к повышению его кристалличности. Прогрев при 400 °С диоксида титана; синтезированного с использованием той же методики; но без введения модифицирующей добавки NH_4F ; приводит к образованию анатазной модификации TiO_2 ; которая постепенно переходит в рутил при увеличении температуры прогрева до 550 и 700 °С. Использование NH_4F в качестве модифицирующей добавки позволило получить частицы TiO_2 в форме прямоугольников и многогранников; а не сферических наночастиц; обычно образующихся в золь-гель синтезе. Показано; что введение модифицирующей добавки NH_4F на стадии синтеза значительно повышает фотокаталитическую активность полученного TiO_2 . Исходя из полученных экспериментальных данных; наибольшую фотокаталитическую активность проявляет образец диоксида титана; синтезированный при отношении реагентов $n(\text{F}^-)/n(\text{Ti}^{4+})$ 1:1 и прогретый при температуре 700 °С; характеризующийся присутствием анатазной кристаллической модификации с высокой кристалличности и формированием частиц; имеющих форму многогранников; со средним размером около 30 нм.