

- нефтяных загрязнений // Патент RU № 2219134
Опубликовано: 20.12.2003.
17. Комарова Л.Ф., Кормина Л.А. Инженерные методы защиты окружающей среды. Барнаул: ГИПП «Алтай», 2000. 391 с.
18. Сомин В.А., Комарова Л.Ф. Новый сорбент на основе природных материалов для очистки гальванических стоков // Экология и промышленность России, №9 2009. С. 26-29.
19. Сомин В.А., Комарова Л.Ф., Куртукова Л.В. и др. Исследования по умягчению природных вод с использованием новых минеральных сорбентов / Ползуновский вестник, № 3, 2010. С. 281-283

УДК 546.3:664.85(0.45)

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ И АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ

А. Ю. Степанов, Л. В. Сотникова, А. А. Владимиров,
Д.В. Дягилев, Ф.В. Титов, Т.А. Ларичев

В статье предложена методика синтеза нанокристаллического диоксида титана в структурной форме анатаз. Синтез прекурсора - титаната аммония осуществляли двухструйной кристаллизацией из спиртового раствора $TiCl_4$ и водного раствора аммиака при $pH=8,10$. Нанокристаллические порошки TiO_2 получали термическим разложением геля титаната аммония при различных температурах: 400, 500, 600, 700 и 800°C. Исследовано влияние температуры и величины pH синтеза на кристаллографические характеристики порошков TiO_2 . Проведено исследование адсорбционных свойств порошков TiO_2 . Анализ результатов спектрофотометрического исследования растворов красителя с частицами TiO_2 позволил выявить различную адсорбционную способность порошков TiO_2 по отношению к исследуемым красителям в зависимости от температуры кальцинирования и pH синтеза прекурсора – титаната аммония.

Ключевые слова: нанокристаллический диоксид титана, анатаз, синтез, хлорид титана, адсорбция красителей

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время многие страны уделяют большое внимание развитию технологии фотокаталитической очистки воздушной и водной среды [1]. В большинстве случаев фотокатализатор представляет собой нанокристаллический TiO_2 в анатазной модификации с удельной поверхностью более $50 \text{ м}^2/\text{г}$., т.к. в нем сочетаются фотоустойчивость, экологическая безвредность и высокий квантовый выход процесса фотокаталитического окисления под действием УФ-излучения. Известен также и бактерицидный эффект нанодисперсного TiO_2 по отношению к различным патогенным микроорганизмам [2].

Получение оксида титана - многостадийный процесс, начинающийся с синтеза прекурсора и заканчивающийся реакциями твердофазного превращения. Фотокаталитическая активность TiO_2 определяется концентрацией, химической природой и силой кислотных центров поверхности. Модификация нанокристаллического оксида титана на ста-

дии синтеза является наиболее эффективным способом активации его фотокаталитических свойств. Контролируемо изменяя условия на каждом из этапов получения оксида титана можно синтезировать кристаллические модификации TiO_2 с различной морфологией и дисперсностью частиц. Поэтому оптимизация условий синтеза TiO_2 в структурной форме анатаз с развитой поверхностью и повышенной адсорбционной емкостью поверхности – актуальная задача современного материаловедения.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для синтеза нанокристаллического диоксида титана в модификации анатаз был выбран метод термического разложения геля титаната аммония. Синтез титаната аммония проводили золь-гель методом с использованием установки контролируемой двухструйной кристаллизации [3]. Реагенты – 15% раствор $TiCl_4$ (в пересчете на TiO_2) в этиловом спирте и 15% раствор NH_4OH контролируемо смешивали в термостатируемом при $T=20^\circ C$

реакторе. Подача растворов реагентов в реактор осуществлялась перистальтическим насосом со скоростью 4 мл/мин. Эффективное перемешивание осуществлялось механической мешалкой типа «беличье колесо», скорость перемешивания реакционной смеси $W = 1000$ об/мин. Постоянное значение величины pH реакционной среды поддерживали с помощью БАТ-15 и иономера ЭВ-74. Начальное значение pH в реакторе задавали раствором аммиака.

Выбор спиртового раствора хлорида титана был обоснован тем, что алкоксиды титана способствуют кристаллизации монодисперсных частиц анатаза, часто анизотропной морфологии, с высокой удельной поверхностью.

Полученные при различных pH гели титаната аммония высушивали при $T=60-80^{\circ}\text{C}$. Затем их подвергали термообработке в муфельной печи при различных температурах: 180, 360, 400, 500, 600, 700 и 800°C , время выдерживания при постоянной температуре варьировали от 1 до 120 мин, скорость нагрева печи 10 град/мин.

Таким образом, были получены порошки TiO_2 с различным процентным содержанием анатаза в кристаллической фазе от 10% до 100% (см. табл.1).

Таблица 1 - Условия синтеза и физико-химические характеристики образцов TiO_2

№	T, °C	t, мин	C анатаза, %	ОКР, нм	$\Delta C_{\text{кр}}$, %
pH=10					
1	180	60	-	-	<10
2	360	60	98	18	20
3	400	60	97	21	40
4	500	5	98	21	40
5	500	15	98	21	50
6	500	30	97	21	30
7	500	60	97	22	20
8	500	120	95	22	15
9	600	5	93	21	20
10	600	60	85	24	<10
11	700	1	95	22	<10
12	700	5	87	22	<10
13	700	60	63	24	<10
14	800	5	28	21	<10
15	800	60	10	21	<10
pH=8					
16	500	15	98	16	
17	700	5	98	20	
18	800	5	79	33	

Образец сравнения				
20	P-25	88	30	30

Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДР-02 «РАДИАН» в медном фильтрованном излучении. Рентгеновская трубка БСВ-25, длина волны рентгеновского излучения - $\lambda=0,154187$ нм, напряжение на аноде – 30 кВ, анодный ток – 10 мА, интервал измерений по 2θ $20^{\circ}-70^{\circ}$ с шагом $0,01^{\circ}$. Дифракционные спектры порошковых образцов измерялись в геометрии Брэгга-Брентано. Качественный и количественный анализ полученных рентгенограмм проводили в программе "Powdercell". Средние размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) вычисляли по формуле Шерера:

$$D=\lambda/\beta \cdot \cos\theta,$$

где: λ -длина волны излучения, θ -угол дифракционного отражения, β -физическое уширение линии на дифрактограмме в радианах (в шкале 2θ).

По данным рентгенофазового анализа средний размер областей когерентного рассеивания, в образцах полученных термическим разложением высушенного геля титаната аммония составляет 18-24 нм. Площадь поверхности образца №12 измеренная методом адсорбции, равна 50 ± 2 м²/г.

На рис. 1. Приведены рентгенограммы образцов диоксида титана.

Из полученных экспериментальных данных следует, что для повышения температуры перехода нестабильной фазы анатаза в рутил необходимо снижение величины pH синтеза титаната аммония до значения 8. При этих условиях температура рутилизации диоксида титана повысилась до 800°C .

Известно, что увеличению температуры фазового перехода анатаза в рутил способствует стабилизация дисперсности частиц анатаза модификаторами, например, анионами различных кислот. При этом считают, что рост температуры прокаливания при сохранении тонкопористой структуры образца возможен до того предела, пока в области межблочных границ сохраняются молекулы модифицирующих веществ, химическая природа которых позволяет формировать прослойки между частицами анатаза. В наших экспериментах было обнаружено, что возможно увеличение температуры рутилизации при снижении концентрации избыточного аммиака. Причина наблюдаемого явления пока не установлена.

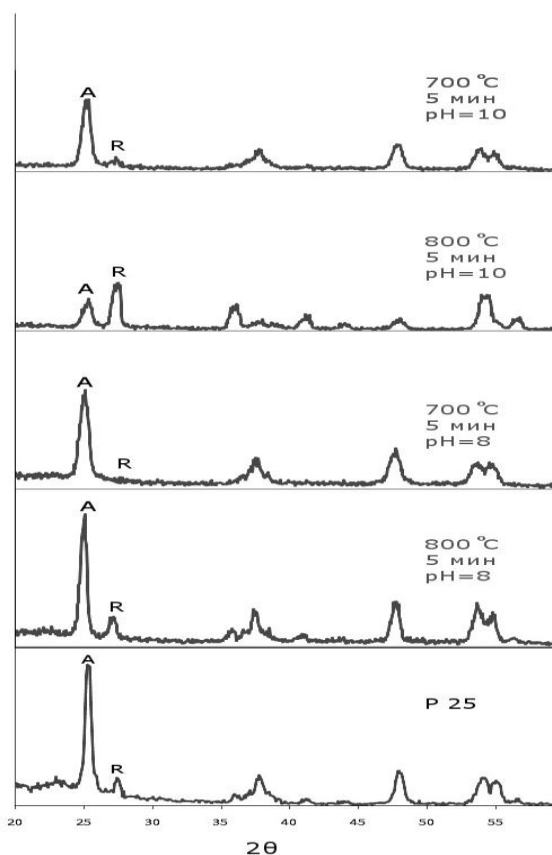


Рисунок 1 - Рентгенограммы образцов диоксида титана полученного при различных значениях pH синтеза. Температура и длительность фазы нагрева указаны на графике. Для сравнения на графике приведена рентгенограмма фотокатализатора P-25 (Degussa)

Анализ рентгенограмм позволил установить, что соотношение между количеством аморфных и кристаллических частиц в полученных образцах различно в зависимости от условий синтеза и термолиза. Образцы полученные из титаната аммония синтезированного при pH=10 только на 50% кристаллические. Только образец диоксида титана полученный из титаната аммония синтезированного при pH=8 и температуре прокаливания 800°C почти на 100% кристаллический.

Для получения кристаллического оксида титана необходим ряд превращений, происходящих под действием температуры: гидроксид титана → метатитановая кислота → гидратированный диоксид титана → аморфный диоксид титана → кристаллический диоксид титана (анатаз, брукит, рутил). В зависимости от параметров синтеза, присутствия или отсутствия модифицирующих добавок и условий последующего термолиза получен-

ные образцы диоксида титана могут обладать различными физико-химическими свойствами.

От количества аморфных и кристаллических частиц в образце зависят адсорбционные и фотокаталитические свойства порошка TiO_2 . Согласно литературным данным, лучшие адсорбционные свойства наблюдаются у частиц гидратированного диоксида титана и нанодисперсной метатитановой кислоты. Поэтому, для полученных нами порошков TiO_2 были проведены сравнительные исследования адсорбционной емкости с использованием растворов красителей.

Сравнение адсорбционной емкости поверхности порошков TiO_2 проводили спектрофотометрическим методом. Для этого 0,25 г порошка TiO_2 помещали в емкость с раствором красителя – метилового оранжевого (3 мг красителя на 50 мл воды) выдерживали 30 мин и отбирали пробы раствора для фотометрического определения убыли концентрации красителя в растворе за счет адсорбции на поверхности порошка оксида титана. Перед фотометрическим определением концентрации красителя раствор центрифугировали для отделения частиц TiO_2 . Спектры красителя в фугате регистрировали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2550. За изменением концентрации метилового оранжевого в растворе следили по уменьшению интенсивности полосы поглощения красителя с $\lambda_{\text{max}} = 461$ нм. Изменение концентрации красителя рассчитывали по формуле: $\Delta C_{\text{кр}} = ((C_0 - C_{30}) / C_0) * 100\%$,

где: C_0 исходная концентрация красителя в растворе, C_{30} концентрация красителя в фугате поле 30 мин адсорбции на порошке TiO_2 .

Спектрофотометрическое исследование раствора красителя с частицами TiO_2 позволило выявить различие в адсорбционной способности порошков TiO_2 .

В таблице 1. приведены результаты расчета изменения концентрации метилового оранжевого в растворе после 30 минутной адсорбции на порошках TiO_2 полученных при различных условиях кальцинирования. Оказалось, что порошки TiO_2 полученные при низких температурах от 360 до 500°C и длительности кальцинирования от 1 до 30 мин имеют более высокую адсорбционную способность по отношению к метилому оранжевому.

Для систематизации полученных результатов, на следующем этапе работы было проведено исследование адсорбционной

способности порошков TiO_2 по отношению к ряду красителей отличающихся строением. В исследуемую группу были выбраны катионные ($C_{16}H_{18}N_3SCl$ - метиленовый голубой, $C_{28}H_3N_2O_3Cl$ - родамин Ж, $C_{20}H_{19}N_4Cl$ - сафранин т) и анионные ($C_{14}P_{14}N_3NaO_3S$ - метиловый оранжевый, $C_{32}H_{22}N_6Na_2S_2O_6$ - конго красный) красители. Результаты эксперимента приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Изменение концентрации красителей в растворе за счет адсорбции на поверхности частиц TiO_2 .

№	T, °C	t, мин	pH	$\Delta C_{кр}, \%$				
				катионные			анионные	
				$C_{16}H_{18}N_3SCl$	$C_{28}H_3N_2O_3Cl$	$C_{20}H_{19}N_4Cl$	$C_{32}H_{22}N_6Na_2S_2O_6$	$C_{14}P_{14}N_3NaO_3S$
5	500	15	10	8	7	7	≈100	56
12	700	5	10	18	4	8	≈100	8
16	500	15	8	<1	<1	-	≈100	12
17	700	5	8	<1	<1	-	≈100	6
18	800	5	8	17	9	-	50	<1
20	P-25			30	4	1	≈100	16

Адсорбция поверхностью частиц TiO_2 различных красителей не зависит от принадлежности красителя к анионной или катионной группе.

Из данных таблицы 2. видно, что такие красители как родамин Ж и сафранин Т имеют малую величину адсорбции на всех испытуемых образцах. Краситель конго красный полностью переходит на поверхность порошков TiO_2 из раствора. Два других красителя – метиленовый голубой и метиловый оранжевый адсорбируются взаимоисключающим образом. Так, максимальная величина адсорбции для образца полученного при 500°C и длительности термического воздействия 15

мин. (образец № 5) составила 6 мг красителя метилового оранжевого на 1 г TiO_2 , при этом адсорбция метиленового голубого на этом образце менее 10%. А для образца полученного при 700°C и длительность термического воздействия 5 мин. (образец № 12) максимальная величина адсорбции наблюдалась для красителя метиленового голубого при слабой адсорбции метилового оранжевого.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных работ были выявлены условия получения нанокристаллического диоксида титана в структурной форме анатаз. Предложенный нами способ синтеза не требует дорогостоящего и энергозатратного оборудования для получения значительных количеств адсорбентов и фотокатализаторов на основе TiO_2 . Это позволит снизить производственные затраты и широко использовать диоксид титана для фотокаталитической очистки окружающей среды. Дальнейшие систематическое исследование адсорбционных свойств TiO_2 с целью выявления природы и концентрации центров кислотности поверхности TiO_2 в зависимости от условий получения образцов открывает перспективы создания селективных сорбентов для медицины и экологии.

Работа выполнена на приборной базе «ЦКП научным оборудованием КемГУ».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Magalhaes F., Lago R.M. Floating photocatalysts based on TiO_2 grafted on expanded polystyrene beads for the solar degradation of dyes // Solar Energy. 2009. Vol. 83. P.1521-1526.
- Исмагилов З.Р. Синтез и стабилизация наноразмерного диоксида титана / З.Р. Исмагилов, Л.Т. Цикоза, Н.В. Шикина, В.Ф. Зарытова, В.В. Зиновьев, С.Н. Загребельный // Успехи химии. 2009. том. 78. № 9. С. 943-955.
- Физико-химические процессы в светочувствительных системах / Ред. Сечкарев Б.А., Титов Ф.В., Сотникова Л.В., Дудникова Ю.Н.. М.: Кемерово, 2011. 339 с.

УДК 546.3:664.85(0.45)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

Р.А. Терентьев, В.К. Чеботарев, А.Е. Пасека, Е.Г. Ильина, К.В. Шапоренко

Для устранения недостатков визуального титрования, применяемого в фармакопее для аналитического контроля содержания токсичных металлов, разработаны методики потенциометрического титрования с висмутовым индикаторным электродом. На примере