

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

# **ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

**Материалы Международной научной конференции**

**22 – 25 мая 2019 г.**



**Томск 2019**

**Производительность (мкмоль/г·ч) фотокаталитического генерирования H<sub>2</sub> из жертвенных реагентов в присутствии железокерамических композитов**

№	Система	№1	№2	№3	№4
1	0,5 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0,001 М H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	331	815	644	756
2	0,01 М HOOC-CH <sub>2</sub> -CH(OH)-COOH (яблочная кислота) + 0,001 М H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	821	923	716	311
3	0,01 М HOOC-CH <sub>2</sub> -CH(OH)-COOH/без H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (яблочная кислота)	не иссл.	не иссл.	не иссл.	221
4	1,9 М HCOOH + 0,001 М H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1639	1487	696	1205
5	1,9 М HCOOH/без H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	не иссл.	не иссл.	не иссл.	1416
6	1,9 М HCOOH + 0,001 М H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / без композита	13			

Видно, что большая производительность генерирования H<sub>2</sub> наблюдается при использовании композитов на основе нитрида кремния и сиалона (№1, 2), включающих полупроводниковую фазу SiC. Установленные значения ширины запрещённой зоны (E<sub>g</sub>) полупроводников соответственно равны: для β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – 3,4; β-Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> – 4,2; SiC – 2,4 эВ. Это указывает на возможность поглощения композитами излучаемого света и участия в процессе по принципу гетерогенного фотокатализа. Ширина запрещённой зоны полупроводниковых фаз TiN и VN составляют 3,2 и 5,6 эВ соответственно, что выше E<sub>g</sub> для SiC. По-видимому, это является причиной меньшей эффективности композита №3. Катализатор на основе VN (№4) содержит наибольшее количество металлического железа, усиливающего роль гомогенного фотокатализа с образованием ·OH радикалов, которые окисляют карбоновые кислоты с выделением H<sub>2</sub>.

**Вывод.** Высокая производительность генерирования H<sub>2</sub> при деградации карбоновых кислот с применением железокерамических композитов обусловлена совмещением гомогенного и гетерогенного фотокатализа.

### Список литературы

1. *Acar C., Dincer, Naterer G.F.* Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production // *Int. J. Energy Res.* 2016. Vol. 40. N 11. P. 1449–1473.
3. *Баталова В.Н., Скворцова Л.Н., Наумова Л.Б., Матейко И.О.* Исследование возможности получения водорода в процессах фотокаталитической деградации органических загрязнителей воды с использованием Fe-содержащих композитов // *Вестник ТГУ.* 2013. № 366. С. 197–200.

УДК 544.478-03, 549.514.6, 544.526.5

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TiO<sub>2</sub> И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ФОТОКАТАЛИЗЕ OBTAINING COMPOSITION MATERIALS ON THE BASIS OF TiO<sub>2</sub> AND EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF THEIR USE IN PHOTOCATALYSIS

**Бузаев А.А., Рогачева А.О., Бричков А.С., Козик В.В.  
Buzaev A. A., Rogacheva A. O., Brichkov A.S., Kozik V.V.**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия  
e-mail: [buzaev92@icloud.com](mailto:buzaev92@icloud.com)

In the present work, photocatalytically active materials were obtained by applying the active component (TiO<sub>2</sub>) on a fibreglassy carrier. The control of the elemental composition was carried out using x-ray microanalysis. The structural and surface properties of the synthesized samples were studied by scanning electron microscopy (SEM). To assess the photocatalytic activity of materials, a technique was used based on the oxidation reaction of the methyl orange indicator with UV irradiation.

В условиях непрерывно развивающегося научно-технического прогресса в современном мире формируется необходимость в защите окружающей среды и более рациональном использовании энергетических ресурсов. В настоящее время промышленность нуждается в технологически простых и экономически оправданных методах очистки сточных вод и отходящих газов. Наиболее перспективным направлением поиска решений вышеуказанных проблем является фотокатализ. Фотокаталитические реакции могут протекать даже при комнатной температуре под воздействием видимого излучения, что позволяет эффективно использовать солнечную энергию. Следует отметить, что интерес к таким фотокаталитическим процессам стремительно растет. Это, в свою очередь, требует разработки эффективных фотокаталитических материалов. Фотокатализаторы должны обладать химической стабильностью, высокой чувствительностью, развитой удельной поверхностью, способностью к адсорбции реагентов под действием квантов света, а так же иметь дешевую и доступную сырьевую базу. Фотокаталитическая активность зависит от природы материала и его кристаллической и композиционной структуры [1-3]. Несмотря на появление новых фотокаталитических материалов, наиболее изученными и используемыми являются фотокатализаторы на основе  $TiO_2$ , что обусловлено их высокой фотоактивностью, химической инертностью, низкой токсичностью и относительно малой стоимостью. Чаще всего используют порошкообразные и пленочные твердотельные фотокатализаторы. Пленочные фотокатализаторы имеют технологические преимущества, по сравнению с порошкообразными, особенно при фотокаталитическом окислении летучих токсических веществ. Однако тонкопленочные фотокатализаторы еще недостаточно изучены [4-6].

В настоящей работе проведены исследования по получению фотокатализаторов пленочного типа на основе  $TiO_2$  и изучению их физико-химических свойств. Композиционный материал пленочного типа получен путем нанесения золя  $TiO_2$  на стекловокнистый носитель. Приготовление золя осуществляли при смешении следующих компонентов:  $Ti(C_4H_9O)_4$ ,  $Si(C_2H_5O)_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2O$ , в качестве растворителя применяли бутиловый спирт. Полученный золь наносили на стекловокнистую подложку методом пропитки. Термическую обработку проводили в диапазоне температур от  $100\text{ }^\circ\text{C}$  до  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Морфологию поверхности полученных образцов композиционного материала исследовали на растровом электронном микроскопе ТМ-3000 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ, (электронная пушка  $5 \cdot 10^{-2}$  Па, камера для образца 30–50 Па). Контроль качественного состава проводили при помощи микрорентгеноспектрального анализа на приставке для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instrumets X-Max 20. Фотокаталитическую активность композитного материала оценивали фотометрическим методом по изменению концентрации окисленного раствора метилового оранжевого. Облучение образцов, помещенных в раствор индикатора, осуществляли УФ светом с мощностью излучения  $20\text{ мВт/см}^2$ . Концентрацию раствора метилового оранжевого до и после УФ облучения определяли путем измерения оптической плотности на КФК-2, при длине волны  $\lambda=463\text{ нм}$ .

Согласно результатам РЭМ, поверхность полученного композиционного материала содержит большое количество неровностей и углублений (рис.1).

Следует отметить, что большая часть наносимого вещества образует сплошной слой с трещинами различной глубины, распределенный по всей поверхности волокон стеклоткани. В местах переплетения нитей наблюдается скопление чешуйчатых частиц.

Микрорентгеноспектральный анализ показал содержание: Ti, O, Si и равномерное их распределение по всему объему исследуемых образцов.

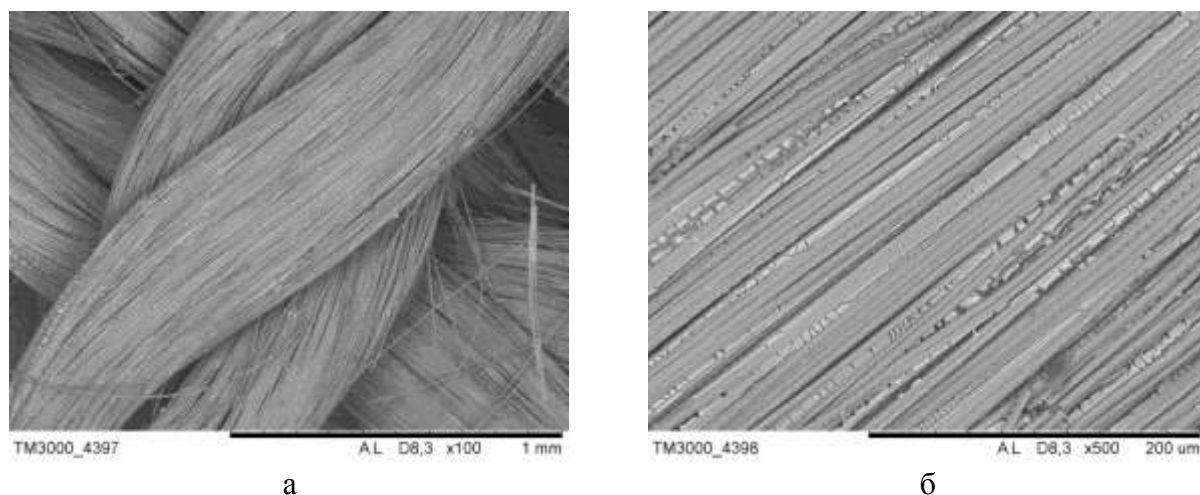


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности композитного материала на основе  $\text{TiO}_2$ : а – увеличение  $\times 100$ ; б – увеличение  $\times 500$

Фотокаталитическая активность полученного композитного материала в реакции окисления индикатора метилового оранжевого составляет 41%, что подтверждает перспективность использования полученных материалов в качестве фотокатализатора пленочного типа.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 10.2281.2017 / 4.6.*

### Список литературы

1. Agafonov A.V., Davydova O.I., Kraev A.S., Ivanova O.S., Evdokimova O.L., Gerasimova T.V., Baranchikov A.E., Kozik V.V., Ivanov V.K. Unexpected Effects of Activator Molecules Polarity on the Electroreological Activity of Titanium Dioxide Nanopowders // *J. Phys. Chem. B*. 2017. Vol. 121, № 27. P. 6732–6738.
2. Shamsutdinova A.N., Brichkov A.S., Paukshtis E.A., Larina T.V., Cherepanova S.V., Glazneva T.S., Kozik V.V. Composite  $\text{TiO}_2$ /fiberglass Catalyst: Synthesis and Characterization // *Catalysis Communications*. 2017. Vol. 89. P. 64–68.
3. Rogacheva A.O., Shamsutdinova A.N., Brichkov A.S., Larina T.V., Paukshtis E.A., Kozik V.V. Synthesis and Properties of Spherical Catalysts  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{/M}_x\text{O}_y$  (M Co and Cr) // *AIP Conf. Proc.* 2017. Vol. 1899, № 1. P. 020007-1-020007-6.
4. Sadovnikov A.A., Baranchikov A.E., Zubavichus Y.V., Ivanova O.S., Murzin V.Y., Kozik V.V., Ivanov V.K. Photocatalytically Active Fluorinated Nano-Titania Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Treatment // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2015. Vol. 303-304. P. 36–43.
5. Агафонов А.В., Редозубов А.А., Козик В.В., Краев А.С. Фотокаталитическая активность нанопорошков диоксида титана, полученных золь–гель методом при различных значениях pH // *Журнал неорганической химии*. 2015. Т. 60, № 8. С. 1001–1008.
6. Kozuyukhin S.A., Sadovnikov A.A., Presniakov M., Baranchikov A.E., Borilo L.P., Kozik V.V., Ivanov V.K. Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Titanium Dioxide for Use a Photoanode of DSSCs // *Key Engineering Materials*. 2015. Vol. 670. P. 156–161.