

Лукутцова Н.П., д-р техн. наук, проф.,
Постникова О.А., аспирант,
Пыкин А.А., канд. техн. наук, доц.,
Ласман И.А., канд. техн. наук, доц.
Солодухина М.Ю., студент
Бондаренко Е.А., студент

Брянская государственная инженерно-технологическая академия
Сулейманова Л.А., д-р техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В ФОТОКАТАЛИЗЕ

leshkin22@rambler.ru

Представлены результаты коагуляционной устойчивости дисперсий на основе диоксида титана, полученные путем ультразвуковой обработки в различных дисперсных средах. Проведен анализ фотокаталитической активности наночастиц TiO_2 .

Ключевые слова: диоксид титана, наночастицы, фотокатализ, коагуляция, ультразвуковая обработка, пигмент, олеат натрия, органический растворитель.

Введение. Быстрый рост потребления диоксида титана на рынке стройиндустрии связан с изучением его фотокаталитических свойств для очистки воды и воздуха. Как известно, диоксид титана может находиться в виде трех минералов: анатаз, рутил, брукит, причем фотокаталитические свойства наноразмерного TiO в форме анатаза принято считать лучшими. Это связано с более высоким положением уровня Ферми, способности адсорбировать кислород и высокой степени гидроксилирования [1, 2].

Нанодисперсные частицы диоксида титана под действием ультрафиолетового излучения способствуют самоочищению материалов, за счет разложения органических соединений. В связи с острой экологической ситуацией, сложившейся в мире, многие страны уделяют большое внимание развитию технологии фотокаталитической очистки с одновременной дезинфекцией на катализаторах из нанокристаллического диоксида титана [3].

Анализ научной литературы позволил утверждать, что порошок нанодисперсного TiO_2 , способного генерировать под действием УФ излучения, должен быть диспергирован в соответствующем растворителе и смешан с другими добавками, улучшающими его коагулятивную устойчивость и адгезию к используемому покрытию.

К основному методу получения фотоактивных наночастиц пигмента относятся - допирование, т.е. введение двух или более примесей катионного, анионного и смешанного типа. Допирование TiO_2 осуществляется преимущественно неметаллическими присадками (N, C, S, B, P) под действием высоких температур, что может привести к изменению его кристаллической решетки и снижению фотоактивности.

Существует такие методы получения, как модифицирование частиц диоксида титана готового нанопорошка путем химической обработки, что влечет за собой высокие энергозатраты и сложность технологического процесса; получение электровзрывного порошка диоксида титана путем электрического взрыва титанового проводника в атмосфере аргона, содержащей кислород [4, 2].

Целью работы является получения наночастиц диоксида титана путем ультразвуковой обработки пигментного порошка диоксида титана и анализ коагулятивной устойчивости полученной дисперсии.

Материалы и методика. Для получения нанодисперсной добавки применялись следующие материалы: пигментный порошок диоксида титана. Растровая электронная микроскопия показала, что порошок содержит частицы размером от 20 нм до 3 мкм (рис. 1).

По данным химического анализа, в порошке содержится 71 % (по массе) титана Ti и около 29 % кислорода O (рис. 2).

В качестве стабилизатора использовался олеат натрия с насыпной плотностью $0,25 \text{ г/см}^3$, содержанием олеата натрия более 90 % и свободного $NaOH$ - 0,3 %. Дисперсионной средой для получения суспензии служили вода и этиловый спирт, соответствующий ГОСТ 5964 -93.

Ультразвуковая обработка пигментного порошка диоксида титана в жидких средах осуществлялась в активаторе ванного типа при температуре $(20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ при частоте ультразвука 35 кГц.

Диаметр частиц дисперсной фазы исследовался на лазерном анализаторе ZetaPlus с многоугловой системой 90Plus/Bi-MAS. Принцип действия анализатора основан на методе фотонно-корреляционной спектроскопии.

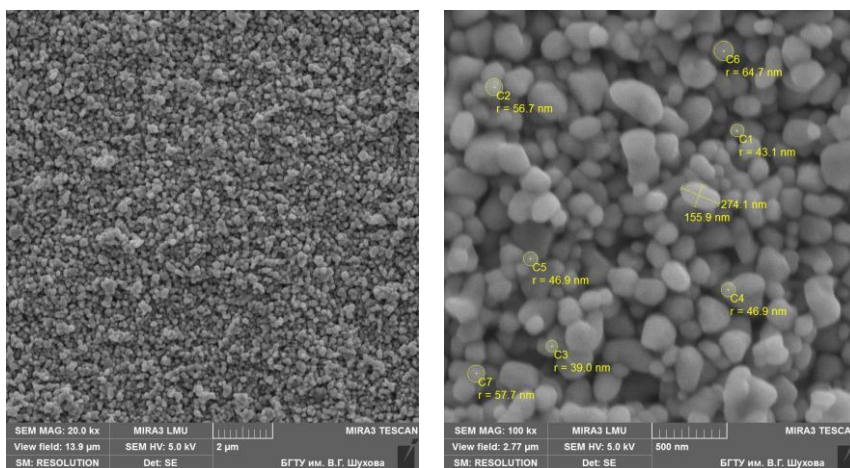


Рис. 1. Морфология частиц пигментного порошка диоксида титана

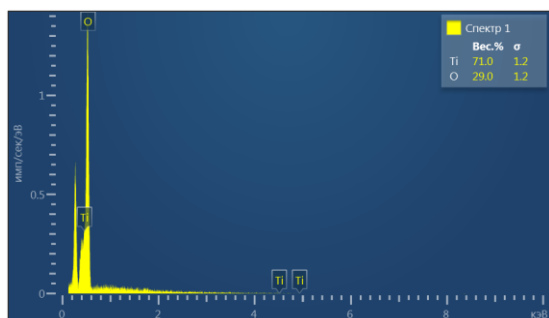


Рис. 2. Поэлементный химический состав пигментного порошка диоксида титана

Основная часть. Установлено, что ультразвуковое диспергирование (УЗД) способствует измельчению частиц пигментного порошка диоксида титана в среде этилового спирта. Ультразвуковая обработка в течение 10 минут приводит к получению наночастиц TiO_2 средний диаметр которых 163 нм в диапазоне от 44 до 224 нм, полидисперсность при этом достигает 14,4 % (рис. 3 а).

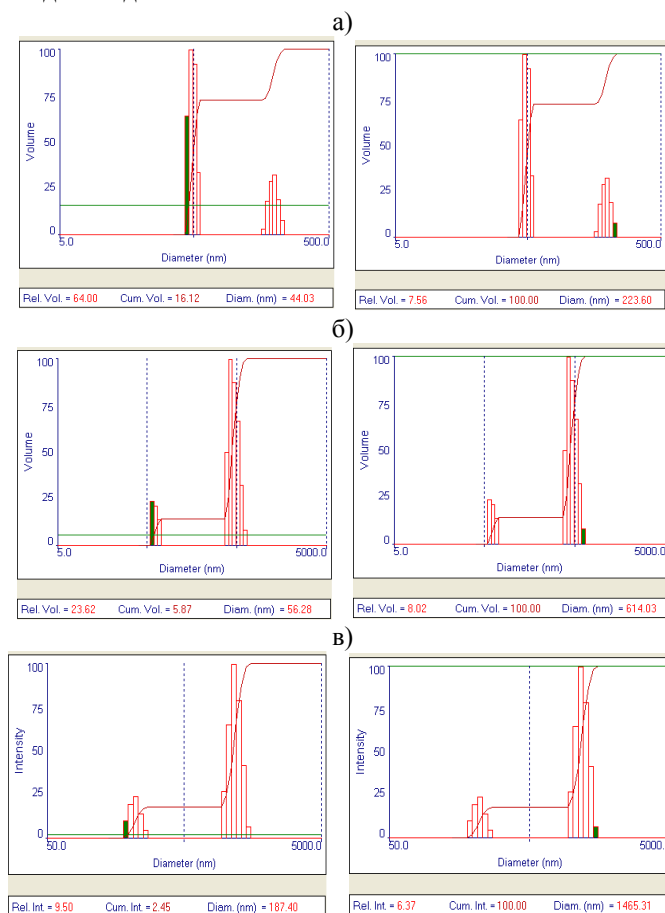


Рис. 3. Распределение по размерам частиц диоксида титана в среде этилового спирта после ультразвукового диспергирования:
 а) 10 мин УЗД; б) 20 мин УЗД; в) 30 мин УЗД

При увеличении времени ультразвука равного 20 мин средний диаметр частиц твердой фазы увеличивается до 433 нм в интервале от 56 нм до 614 нм с полидисперсностью 31 % (рис. 3 б).

В процессе изучения гистограмм распределения наночастиц диоксида титана в среде этилового спирта выявлено, что ультразвуковая кавитация выполняемая в течение 30 мин способствует измельчению частиц твердой фазы, средний диаметр которых составляет 731 нм в диапазоне от 187 до 1465 нм с полидисперсностью 32 % (рис. 3 в).

Из структурной формулы используемого органического растворителя видно, что этиловый спирт имеет ОН группу «не защищенную» другими молекулами, которая имеет электрон-

ную плотность $\bar{\alpha}^-$ и является активной молекулой, которая не позволяет частицам TiO_2 образовывать агрегаты (рис. 4).

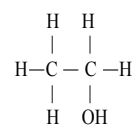


Рис. 4. Структурная формула этилового спирта

Изучив размерность частиц диоксида титана полученной суспензии в возрасте 5 и 7 суток в среде этилового спирта (рис. 5), установлено, что средний диаметр частиц со временем увеличивается с 163 до 897 нм, расположенный в интервале твердой фазы от 475 до 2884 нм и с 163 до 2123 нм, в диапазоне от 337,75 до 3673,86 нм.

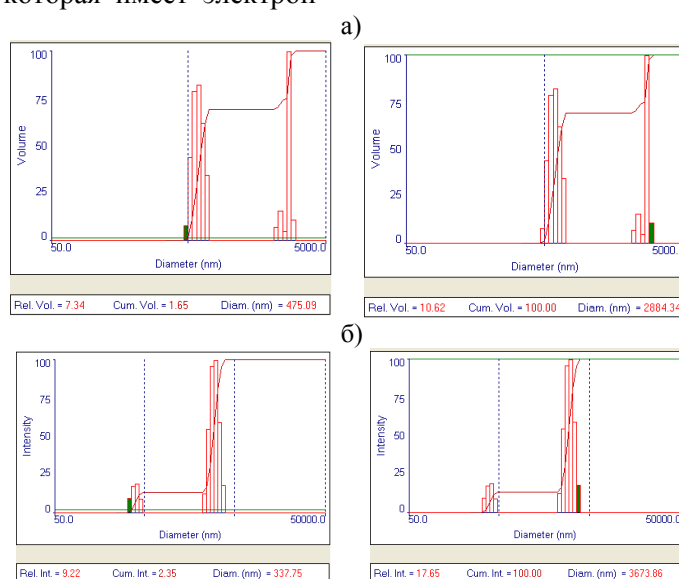


Рис. 5. Распределение по размерам частиц диоксида титана в среде этилового спирта после ультразвукового диспергирования в течение 10 мин:

а) в 5 суточном возрасте; б) в 7 суточном возрасте

Из представленных данных следует, что стойкость при хранении суспензии составляет трое суток при наличии в ней минимальной размерности твердой фазы. При повторном диспергировании пигмента частицы вновь приобретают свой минимальный размер.

Исследования, проводимые на кафедре "Производство строительных конструкций" ФГБОУ ВПО "Брянская государственная инженерно-технологическая академия" по изучению нанодисперсного диоксида титана и его фотокаталитических свойств, показали перспективность полученных результатов. Это относится в первую очередь к суспензии следующего состава: дисперсионная среда - вода, дисперсная фаза - пигментный порошок диоксида титана; стабилизирующий компонент - олеат натрия, таким образом полученная дисперсия является наиболее

устойчивой к процессам седиментации по сравнению с выше описанной и имеет срок хранения более 30 суток.

Для установления эффективности применения нанодисперсного диоксида титана в фотокатализе, наночастицы TiO_2 , стабилизированные олеатом натрия, методом набрызгивания наносили на специально подготовленную поверхность мелкозернистого бетона. По истечении 3 часов на образовавшуюся пленку разливали органический краситель и выдерживали в течение 30-45 минут, чтобы он полностью адсорбировался на поверхности нанодисперсного диоксида титана. Размер пятна составил 17 мм.

Пленки подвергали действию УФ света в течение 6 часов с интенсивностью 65 Вт /м². Повторное измерение размера пятна показало, что оно уменьшилось до 14 мм.

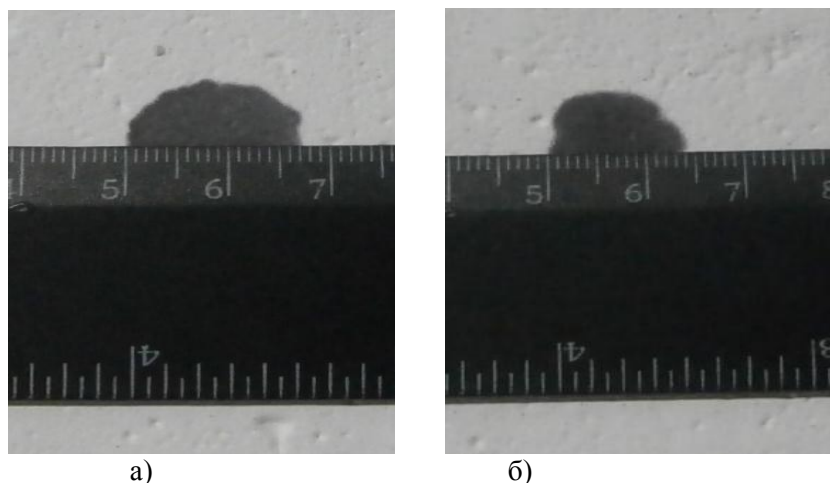


Рис. 6. Пятно органического растворителя на поверхности МЗБ с наночастицами диоксида титана: а) до воздействия УФ света; б) после воздействия УФ света

Следовательно, нанодисперсные частицы диоксида титана, находящиеся на поверхности мелкозернистого бетона (МЗБ) способствуют эффекту самоочистки (Рис.6).

Выводы. В ходе исследований, установлено, что ультразвуковая обработка способствует измельчению диоксида титана до 44 нм в органическом растворителе, в качестве которого использовался этиловый спирт, однако данная дисперсия является не стабильной и при нанесении на поверхность строительных конгломератов распределяется неравномерно. Установлен эффект самоочистки при использовании суспензии диоксида титана с размером частиц 44 нм на специально подготовленной поверхности мелкозернистого бетона. Исследования в данном направлении будут продолжены.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Lin H. Size dependency of nanocrystalline TiO on its optical property and photocatalytic reac-

tivity exemplified by 2-chlorophenol // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2006. - Vol. 68. - P. 1-11.

2. Воронова Г.А. Перспективы применения электровзрывного порошка диоксида титана в фотокатализе // *Известия Томского политехнического университета*. 2009. №3. Том 314. С. 41 - 45.

3. Степанов А.Ю., Сотникова Л.В., Владимиров А.А., Дягилев Д.В., Ларичев Т.А., Пугачев В.М., Титов Ф.В. Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO₂ // *Вестник КемГУ*. 2013. №2 (54). Т-1. С. 249-255.

4. Оболенская Л.Н., Доморощина Е.Н., Савинкина Е.В., Кузьмичева Г.М. Получение, характеристика и фотокаталитические свойства наноразмерного анатаза, модифицированного марганцем // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 1-3. С. 796 - 801.