

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Институт естественных и точных наук
Факультет «Химический»
Кафедра «Теоретическая и Прикладная химия»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, с.н.с. кафедры
«Материаловедение и физико-химия
материалов», к.х.н.
_____ Д. А. Жеребцов
_____ 2019 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой,
профессор, д.х.н.
_____ О.К. Шарутина
_____ 2019 г.

**НОВЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ
ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ**

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 04.03.01.2019.787. ПЗ ВКР**

Руководитель, д.х.н., доцент
_____ В.В. Авдин
«__» _____ 2019 г.

Автор
Студент группы ЕТ-431
_____ О.А. Задорина
«__» _____ 2019 г.

Нормоконтролер, доцент
_____ О.Н. Груба
«__» _____ 2019 г.

Челябинск 2019

РЕФЕРАТ

Задорина О.О. Новые фотокатализаторы для деструкции органических загрязнителей – Челябинск: ЮУрГУ, Хим – 431, 2019. – 43 с., 24 ил., 2 табл., библиогр. список – 53 наим.

Бромид иттрия, золь-гель синтез, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, термический анализ.

Объектом исследования являются продукты щелочного гидролиза бромида иттрия, полученные золь-гель методом при различных конечных рН синтеза и различном времени введения гидролитического агента.

Цель работы: изучить закономерности структурообразования продуктов щелочного гидролиза бромида иттрия и определить их фотокаталитическую активность в реакции деструкции метиленового синего.

Для достижения цели решены следующие задачи:

- проведен гидролиз бромида иттрия при различных рН и времени введения гидролитического агента 5 и 60 минут;
- подвергнуты продукты щелочного гидролиза гидротермальной обработке;
- изучены полученные образцы методом РФА, ТГ-ДСК, СЭМ и ЭДС;
- проведен фотокаталитический тест полученных образцов в реакции деструкции метиленового синего.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1 Виды фотокатализаторов.....	7
1.2 Принцип фотокаталитического действия.....	10
1.3 Фотокаталитическое разложение органических соединений в водной среде.....	11
1.4 Способы получения фотокатализаторов.....	13
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	21
2.1 Приборы и оборудование.....	21
2.2 Методика приготовления растворов.....	21
2.3 Золь-гель синтез оксигидроксида иттрия.....	22
2.4 Методы исследования физико-химических свойств	22
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	24
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	29
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	30
ABSTRACT.....	34
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	35
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	35
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	38
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	40
ПРИЛОЖЕНИЕ Г.....	42

ВВЕДЕНИЕ

Оксигидраты тяжелых металлов являются основой неорганических полимерных сорбентов, катализаторов, а также гибридных нанокomпозиционных, в том числе керамических материалов. Широкое внимание исследователей данные материалы привлекли только в середине XX века, когда появилась необходимость использовать их как сорбенты для извлечения ионов тяжёлых металлов из воды. В 60-х годах XX века появились первые исследования закономерностей синтеза и сорбционных свойств оксигидратов тяжёлых металлов.

Использование соединений иттрия как катализаторов для синтеза широкого спектра органических веществ, при получении керамики, используемой в ИК диапазоне и сверхпроводников способствует развитию исследования этих соединений, а также поиску новых методов синтеза.

Трудности синтеза и использования оксигидратных материалов обусловлены недостаточностью сведений об их строении и механизме структурообразования. Оксигидратные гели являются неорганическими полимерными системами, благодаря чему воспроизводимость их характеристик является вероятностной, хотя для практического применения можно получить удовлетворительный разброс свойств гелей.

Актуальность представленной работы заключается в необходимости изучения механизма и направлений процессов структурообразования, эволюционных особенностей оксигидратных гелей для управления их свойствами на стадии синтеза и прогнозирования их дальнейшего изменения в определённых внешних условиях.

Цель работы: изучить закономерности структурообразования продуктов щелочного гидролиза бромида иттрия и определить их каталитическую активность в реакции деструкции метиленового синего.

Для достижения цели решены следующие задачи:

- проведен гидролиз бромида иттрия при различных рН и времени введения гидролитического агента 5 и 60 минут;
- подвергнуты продукты щелочного гидролиза гидротермальной обработке;
- изучены полученные образцы методом РФА, ТГ-ДСК, СЭМ и ЭДС;
- проведен каталитический тест полученных образцов в реакции деструкции метиленового синего.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В настоящее время фотокаталитические процессы находят широкое применение: деструкция органических и неорганических загрязнителей [1–3], разложение воды [4]. Гетерогенный фотокатализ зарекомендовал себя в качестве недорогой и эффективной технологией. Использование фотокаталитических процессов требует минимального и простого оборудования.

1.1 Виды фотокатализаторов

Одним из наиболее распространенных фотокатализаторов является диоксид титана. Его применяют из-за ряда преимуществ: недорогой, нетоксичный, химически инертный, устойчив к УФ-излучению.

TiO₂ существует в нескольких модификациях. В природе встречаются анатаз, брукит, рутил. Искусственно получены еще две модификации высокого давления – ромбическая IV и гексагональная V.

Известно, что диоксид титана в фазе анатаза проявляет наибольшую фотокаталитическую активность. Это связано с высоким расположением уровня Ферми, что снижает способность к поглощению кислорода и повышает степень гидроксильирования [5]. Известно, что в работе [6] используют смесь анатаза (80%) и рутила (20%) в реакциях фотокаталитического разложения. Расхождения могут быть связаны с различными факторами, такими как удельная площадь поверхности, размеры пор и кристаллов, способ получения.

Коммерческий фотокатализатор диоксида титана «P25», получаемый в Германии, имеет аморфную структуру и состоит из смеси анатаза и рутила в соотношении 80 и 20. Еще один коммерческий фотокатализатор диоксида титана «HombikatUV 100», состоит только из анатаза и имеет кристаллическую структуру.

В работе [7] применяют диоксид титана как катализатор для синтеза дигидропиримидонов. Кристаллический TiO₂ используют в создании биосенсоров [8]. Применяется как пищевой краситель E171, используется в создании декоративной косметики, производство пластмасс, лакокрасочных материалов. Японские ученые обнаружили, что при добавлении в ткани диоксида титана образуется антибактерицидный материал [9].

Кристаллический диоксид титана обладает низкой реакционной способностью и реагирует только с концентрированной серной кислотой и фтороводородом.

Для увеличения фотокаталитической активности диоксида титана очень часто допируют катионами, анионами, наночастицами металлов и полупроводников.

Катионное допирование заключается во введении катионов металлов (редкоземельных, благородных, переходных) в кристаллическую структуру TiO₂ на позиции Ti⁴⁺. Это повышает спектр поглощения диоксида титана, увеличивается значение электропроводности. Так, в качестве катионов

используют редкоземельные металлы, именно церий действует как акцептор электронов и приводит к увеличению активности [10].

В последнее время было установлено, что высокая фотокаталитическая активность TiO_2 достигается путем допирования неметаллических элементов – углерода, азота, серы, фтора. В работе [11] введение атомов азота в структуру диоксида титана способствует сдвигу спектра поглощения в видимую область, увеличивается твердость, фотокаталитическая активность. Атомы азота встраиваются на позиции кислорода или в межузлье. Было доказано, что присутствие азота сужает ширину запрещенной зоны диоксида титана.

Для допирования анионами используют различные методы. Наиболее перспективным является отжиг диоксида титана в атмосфере аммиака.

В литературе имеются данные, что наночастицы благородных металлов в несколько раз увеличивают фотоактивность. Свойства фотокатализаторов зависят от дисперсности частиц металла. В работе [12] фотокатализатор диоксид титана допировали золотом, размер частиц благородного металла составлял менее 2 нм. Было высказано предположение, что высокая концентрация металла на поверхности фотокатализатора снижает фотокаталитическую активность, так как сами частицы металла могут выступать в виде электронно-дырочных центров рекомбинации. В работе [13] утверждается, что допирование диоксида титана палладием увеличивает фотоактивность диоксида титана в результате окисления 1,4-дихлорбензола.

Одним из интересных и специфичных случаев – допирование наночастицами полупроводников. Системы, состоящие из нескольких полупроводниковых частиц, проявляют активность в видимом спектре солнечного излучения, а также благодаря высокой степени разделения зарядов обладают высокой фотокаталитической активностью [14].

Диоксид титана может применяться как сорбент. На поверхности TiO_2 присутствуют положительно и отрицательно заряженные активные центры. Это обуславливает полифункциональные свойства сорбентов.

В работе [15] авторы используют соли титана как коагулянты. Титановые коагулянты хорошо адсорбируют из воды примеси тяжелых металлов, а также органические вещества.

SiO_2 – главный компонент почти всех земных горных пород. Благодаря своим физико-химическим свойствам находит широкое применение в самых разных областях: в пищевой промышленности как вспомогательное вещество E551; в фармацевтической промышленности как наполнитель таблеток и в качестве препарата Полисорб МП; применяется в производстве керамики, стекла, микросхем, волоконно-оптических кабелей. Применяется в качестве адсорбента, мембраны для разделения газов и жидкостей, подложки для катализаторов [16].

SiO_2 подходит в качестве подложки для фотокатализатора на основе TiO_2 , так как не поглощает электромагнитное излучение, приводит к повышению адсорбируемости многих фотокаталитически разлагаемых веществ на поверхности фотокатализатора.

Композитный материал $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ обладает большей стабильностью структуры при высоких температурах, чем индивидуальные оксидные фазы так как предохраняет наиболее фотокаталитически активную фазу анатаза от перехода в менее активную фазу рутила, поддерживает высокую удельную поверхность, увеличивает время жизни свободных зарядов в фотокатализаторе [17].

Повышенная кислотность поверхности оксида способствует образованию активных окислительно-восстановительных центров, в свою очередь сдерживающих электрон-дырчатую рекомбинацию.

Увеличенная гидроксильность поверхности оксида способствует возрастанию адсорбции реагирующего вещества и его доставки к активным фотокаталитическим центрам оксида титана.

Связи Ti-O-Si – активные каталитические центры композитных оксидов в реакциях окисления органических соединений. Смешанный оксид применяют для окисления загрязняющих веществ [18], в качестве кислотного катализатора [19], используют для получения мембран [20], сорбентов.

Композитный оксид $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ имеет однородное распределение атомов Si и Ti в объеме. Это приводит к двум особенностям. Во-первых, наличие кислотных центров Льюиса, которые представлены четырехкоординированными атомами Ti, распределенными в кремниевой матрице. Центры активны в кислотном катализе. Во-вторых, включение атомов титана в матрицу оксида титана препятствует кристаллизации оксида титана – это явление сохраняет микропористую структуру смешанного оксида и удерживает центры кислоты Льюиса без изменений при высоких температурах.

С прошлого века микропористые композиционные оксиды используются в качестве кислотных катализаторов в реакциях фенольного аминирования, метатезиса олефинов, гидратация этана.

Применяются мембраны из оксида кремния для очистки газовых смесей, например, CO_2 и H_2 от CO_2 через процесс адсорбции при переменном давлении. Но они имеют недостаток – низкая гидротермальная стабильность. Однако включение TiO_2 в композитный материал препятствует кристаллизации оксида титана (переход из фазы анатаза в фазу рутила) и усиливает гидротермальную стабильность оксида кремния. Это сохраняет микропористую структуру мембраны, делает их более практичными [21].

Известны фотокатализаторы на основе иттрия. Так, хлорид иттрия в работе [22] использовался как катализатор для получения 1,4-дигидропиридина, который в свою очередь применяется в качестве противоопухолевых, противосудорожных, противовоспалительных препаратов. В работе [23] хлорид иттрия, полученный из ацетата иттрия, используют для синтеза бензимидазолов, которые оказывают гипотензивное действие, проявляют противогрибковый эффект.

Гели оксигидроксида иттрия применяются как сорбенты при очистке технологических растворов, а также для поглощения радиоактивных ионов иттрия. Однако они так и не нашли широкого применения из-за низкой

воспроизводимости сорбционных свойств и деструкции в растворе собственной соли.

В настоящее время гидроксид иттрия, оксид иттрия (Y_2O_3) имеют широкую область применения из-за очень высокой температуры плавления ($2410\text{ }^\circ\text{C}$), хорошей химической стабильности к щелочам, высокого показателя преломления, высокой прочности диэлектрика ($> 3\text{MV/cm}$), низкой решетки, поэтому может быть легко легирован редкоземельными ионами. Гидроксид иттрия используется как волноводы, буферный слой для высокотемпературных сверхпроводников.

Оксиды иттрия используются в качестве активной лазерной среды. Керамическая технология позволяет снизить температуру получения материала, увеличить концентрацию легирующего компонента в материале и создавать многослойные компоненты. Так же используются в различных сенсорах, в сплавах, применяются при получении высокоэффективных дюминофоров, ферритовых гранатов, сверхпроводников [24].

Мелкодисперсный оксид иттрия используется для повышения механических свойств нержавеющей стали и сверхпрочных сплавов, он способен увеличивать стойкость сплавов, поскольку устраняет дефекты кристаллических решеток сплавов. Эффективность этих процессов зависит от размера зерна используемого порошка [25].

1.2 Принцип фотокаталитического действия

Принцип фотокаталитического действия заключается в том, что в объеме полупроводниковой частицы под действием электромагнитного излучения образуется пара «электрон-дырка» и электрон получает возможность свободно перемещаться в объеме полупроводника.

Схематичное представление процесса фотокатализа показано на рисунке 1.

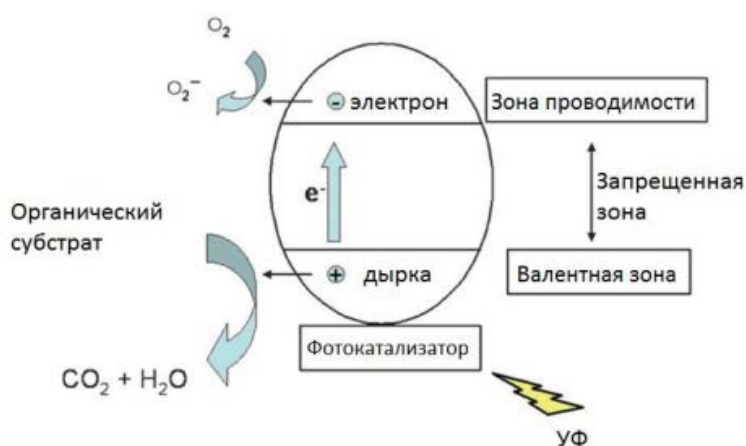
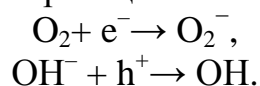


Рисунок 1 – Схематичное представление процесса фотокатализа

В водном растворе и атмосфере, содержащей кислород, свободный электрон реагирует с молекулой кислорода, что приводит к образованию супероксид

радикала, а «дырка», взаимодействуя с гидроксид-ионом, что приводит к образованию гидроксил-радикала по реакциям:



Фотокаталитическая активность полупроводников зависит от нескольких параметров: фазовый состав, кристалличность, удельная поверхность, распределение частиц по размерам, пористость, ширина запрещенной зоны, поверхностная плотность гидроксильных групп.

Значение pH раствора играет важную роль в процессе разложения, так как он определяет заряд поверхности фотокатализатора, количество заряженных радикалов.

1.3 Фотокаталитическое разложение органических соединений в водной среде.

В последнее время особое внимание уделяется фотокаталитическим разложениям органических ароматических и неароматических веществ. Фенол и его производные – одни из наиболее распространенных загрязнителей сточных промышленных вод.

Концентрация фенола в водах может достигать 5–10 г/л, при том что предельно допустимая концентрация фенола составляет 1 мкг/дм³. Только одно коксохимическое предприятие может сбрасывать до 10 т фенола.

В поверхностных водах фенолы могут находиться в растворенном состоянии, в виде фенолятов, фенолят-ионов, свободных фенолов. Сброс фенольных вод резко ухудшает общее санитарное состояние водоемов, изменяя биогенные элементы.

Очистка природных и сточных вод от фенола и его производных является важной и трудной задачей. Это обусловлено несколькими факторами: во-первых, различный химический состав и условия образования загрязнений, во-вторых, сложность соблюдения технологического процесса очистки, в-третьих, огромные экономические затраты, дефицитные реагенты, последующая их регенерация и утилизация. Методы очистки фенола можно разделить на две группы: регенеративные и деструктивные. Предложены различные методы очистки: сорбционные, окислительные, электрохимическое окисление, гидролиз, биологические, ионообменные, обратный осмос воды. В последнее время уделяется внимание биохимической очистке путем введения в воду штаммов аэробных бактерий [26].

По этой причине много работ посвящено исследованию разложения фенола и его производных. В работах [27, 28] обнаружили, что катализатор SiO₂/TiO₂ эффективны в реакциях разложения фенола по сравнению с коммерческим катализатором P25. Это связано с тем, что добавление диоксида кремния к диоксиду титана обеспечивает высокую адсорбционную способность по

отношению к органическому субстрату и высокую удельную поверхность материала.

В работе Хао и др. используют фотокатализатор $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2/\text{TiO}_2$ в реакциях разложения фенола. Это связано с тем, что происходит эффективное разделение пар электрон-дырка, чему способствовало допирование оксидом церия [29].

В работе [30] авторы исследовали разложение 1,4-дихлорбензола с помощью фотокатализатора $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Скорость разложения 1,4-дихлорбензола оказалась выше у образцов, где применяли этанол в качестве растворителя. Высокая фотокаталитическая активность объяснялась наличием фазы анатаза.

Множество работ посвящены фотокаталитическому разложению соединений на основе фенола под действием ультрафиолетового излучения с использованием как синтезированного, так и коммерческого фотокатализатора. Однако в литературе недостаточно данных о реакции между фенолом и высокоактивными окислительными радикалами с образованием промежуточных продуктов.

Механизм разложения фенола на поверхности диоксида титана необходим для построения модели, которая может быть полезной при идентификации промежуточных продуктов.

Смешанные оксиды $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ применяли для окисления органических ароматических веществ. В работе [31] был представлен новый и эффективный метод конверсии триметилфенола в триметилбензохинон при использовании пероксида водорода в качестве донора кислорода.

Известно, что сточные воды текстильного, химического, меховых, целлюлозных предприятий содержат красители. Опасность подобных сточных вод обусловлена высокой токсичностью красителей. Сброс в водоемы неочищенных сточных вод ухудшает органолептические показатели воды – вода приобретает посторонний цвет, неприятный привкус и запах. Отражается и на экосистеме водоема.

Предельно допустимая концентрация менее $0,001 \text{ мг/дм}^3$, поэтому разработка эффективных и экологически безопасных способов очистки является актуальной задачей.

Наиболее актуально физико-химические способы очистки: методы коагуляции, напорной флотации, методы адсорбции, электрохимические и окислительно-восстановительные методы. При большом разнообразии очистки сточных вод отсутствуют варианты, позволяющие с низкими затратами качественно очищать производственные стоки для повторного использования. Технологии малоэффективны, достаточно дороги. В связи с этим множество работ посвящено разложению красителей, в качестве модулей использовали метиленовый синий и метиленовый оранжевый.

В работе [32] использовали фотокатализатор $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2/\text{TiO}_2$ для разложения метиленового голубого, установили, что начальная концентрация красителя, pH раствора, неорганические компоненты влияют на фотокаталитическую активность. Был использован фотокатализатор $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, полученный золь-гель методом, для разложения метиленового синего [30, 33].

Фотокатализатор $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ синтезированный микроволновым методом показал хорошую фотокаталитическую активность в разложении метиленового оранжевого и родамина В [34].

В литературе разложение органических неароматических соединений встречается реже.

В работе [35] авторы провели фотокаталитическое разложение гептана в присутствии фотокатализатора $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Они установили, что композитный оксид обладает большей фотоактивностью, чем чистый диоксид титана в фазе анатаза. Смешанный оксид применяют в реакциях разложения цианидов [36], акрилонитрила [37].

1.4 Способы получения фотокатализаторов

Для фотокаталитических процессов необходимо использовать частицы с размером несколько нанометров. Это связано с тем, что у наночастиц по сравнению с макрочастицами большая вероятность выхода зарядов на поверхность катализатора.

Как показывает рисунок 2, при уменьшении размера частиц фотокатализатора способствует поглощению света всем объемом частицы. В связи с этим, необходимо получать наноразмерный материал

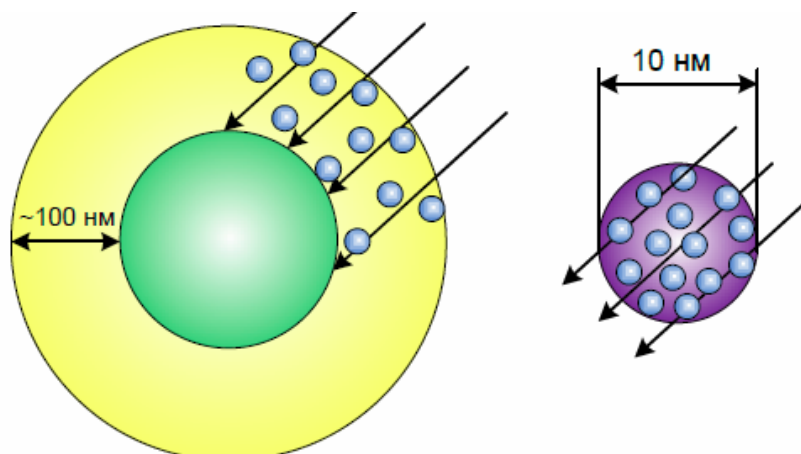


Рисунок 2 – Поглощение квантов света в микро- и в наночастицах

В последние годы для получения наночастиц используют различные методы: золь-гель метод, гидротермальный, сольвотермический, методы прямого окисления, методы осаждения, сонохимический и микроволновый методы, метод ионного обмена, лазерная сублимация, темплатный синтез.

Золь-гель метод

Словосочетание «золь-гель» стали применять только в конце 80-х гг. для описания материалов, формируемых в результате гелеобразования (перехода золя в гель), а также процессов, лежащих в основе этого явления.

На данный момент золь-гель метод получил широкое распространение. Например, его используют для получения тугоплавких оксидов и карбидов [38], для синтеза наноматериалов [39], в медицине [40], в биомедицине. Этим методом получают карбидокремнеивую керамику, которая обладает хорошими термомеханическими характеристиками [41].

Золь-гель процесс – это один из способов получения пористых материалов путём выделения твердой фазы из исходного истинного раствора. Золь – это коллоидная дисперсия твердых частиц в жидкости. Гель состоит из непрерывных твердой и жидкой фаз, которые имеют коллоидные размеры.

Среди всех методов получения нанопорошков и изолированных наночастиц метод осаждения из коллоидных растворов обладает наиболее высокой селективностью. Он позволяет получать стабилизированные нанокластеры с очень узким распределением по размерам, что весьма важно для использования наночастиц в качестве катализаторов или в устройствах микроэлектроники

Золь-гель синтез включает в себя несколько стадий: активация растворенных прекурсоров, поликонденсация активированных прекурсоров в мицеллы, образование коллоидного раствора – золя, дальнейшее гелирование, старение, отмывка, сушка и стабилизация.

Стадии золь-гель процесса:

1 стадия: образование золя – гидролиз и поликонденсация мономерных соединений.

2 стадия: образование геля. На данной стадии происходит формирование пространственной сетки геля. При этом наблюдается резкое увеличение вязкости раствора. В кислой среде гидролиз протекает быстрее, чем поликонденсация. Поэтому на начальных стадиях преимущественно образуются цепи, затем происходит разветвление цепей и их и поперечное связывание. В щелочной среде образуются крупные сферические частицы.

3 стадия: старение геля (синерезис). Происходит уплотнение структуры геля, сжимание сетки и выделение из геля растворителя. Данная стадия может протекать несколько суток. Сначала в системе образуются отдельные частицы оксида кремния. Затем протекает их коалесценция с образованием больших пористых структур. Первоначально в материале образуется малое количество пор с большим диаметром. По мере протекания синерезиса геля количество пор возрастает, при этом поры становятся более тонкими.

4 стадия: сушка. Происходит удаление жидкости из пространственной структуры геля. Если удаление растворителя происходит в сверхкритических

В качестве прекурсоров для получения смешанного $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и TiO_2 методом золь-геля наиболее часто используются органические соединения – алкоксиды – они позволяют контролировать процесс гидролиза, получать материал сферической морфологии, позволяют получать материалы высокой чистоты, без примесных ионов, но имеют существенные недостатки: они токсичны, нестабильны и дороги. Неорганические прекурсоры являются более дешевыми, чем алкоксиды, но их гидролиз приводит к получению частиц нерегулярной

формы со случайной формой и размерами пор. Сушат полученные образцы на воздухе, в вакууме, в инертной атмосфере.

Классическими процессами, лежащими в основе синтеза – процессы гидролиза алкоксидов металлов и кремния, солей металлов и щелочных силикатов. В зависимости от условий проведения реакции продукты гидролиза отличаются по свойствам и структуре. При кислом гидролизе чаще всего образуются полимерные золи (образуются кластеры менее плотные, чем партикулярные золи). Партикулярные золи получают из частиц, которые образуются непосредственно в растворах или осаждаются из газовой фазы.

Этим методом был получен нанопорошок оксида иттрия, в качестве прекурсора использовался альгинатный биополимер. Размер полученных частиц варьировался до 38,7 нм [42].

Авторы работы [43] методом медленного гидролиза водных растворов нитрата иттрия водными растворами аммиака или едкого натра синтезировали образцы оксигидрата иттрия при разных рН толщиной пластинчатых частиц менее 5 нм.

Золь-гель процесс можно контролировать с помощью температуры, ультразвука, магнитного поля и других факторов внешнего воздействия. В последнее время в золь-гель синтезе широко используются приемы темплатного синтеза.

Главным достоинством метода является возможность получения кристаллических фаз сложного состава при сравнительно низких температурах, обеспечивающих кристаллы наноразмера.

Синтез гидротермальным методом

Термин "гидротермальный" ввел в употребление британский геолог Родерик Мерчeson для описания процессов, протекающих в земной коре, когда в водной среде при высокой температуре и давлении происходит формирование различных горных пород и минералов[44].

Метод основан на способности воды и водных растворов растворять при высокой температуре (до 500 °С) и давлении (10–80 МПа, иногда до 300 МПа) вещества, практически нерастворимые в обычных условиях – некоторые оксиды, силикаты, сульфиды. Основными параметрами гидротермального синтеза, определяющими как кинетику протекающих процессов, так и свойства образующихся продуктов, являются начальное значение рН среды, продолжительность и температура синтеза, величина давления в системе. Синтез осуществляется в автоклавах, представляющих собой герметичные стальные цилиндры, способные выдерживать высокие температуры и давление в течение длительного времени.

Для получения нанопорошков обычно используются либо реакции высокотемпературного гидролиза различных соединений непосредственно в автоклаве, либо гидротермальная обработка продуктов реакций при комнатной температуре – при этом используется резкое увеличение скорости кристаллизации многих аморфных фаз в гидротермальных условиях. В первом случае в автоклав

загружается водный раствор солей-прекурсоров, во втором – суспензия продуктов реакции в растворе, проведенной при обычных условиях. Необходимость в использовании специальной оснастки и наличие градиента температуры при этом обычно отсутствует.

Гидротермальный синтез находит широкое применение в синтезе кристаллических материалов. Главное достоинство этого метода – возможность контролировать размер частиц.

Гидротермальный синтез протекает в три этапа:

- 1) растворение исходных веществ;
- 2) образование зародышей новых фаз;
- 3) рост кристаллов.

Гидротермальный метод основан на зависимости равновесной концентрации $C_{\text{А}}$ кристаллизующего вещества в растворе от термодинамических параметров: температуры T , давления P , концентрации растворителя $C_{\text{В}}$.

Проведение гидротермального синтеза возможно, как при температуре и давлении ниже критической точки для данного растворителя, выше которой исчезают различия между жидкостью и паром, так и в сверхкритических условиях.

Были получены гидротермальным синтезом нанотрубки гидроксонитрата иттрия. Синтез длился 24 часа при температуре 140°C и $\text{pH}=12,5$ [45].

Авторы работы [46] получили порошки оксида иттрия из осадка, полученного в результате реакции хлорида иттрия и гидроксида аммония с оксидом иттрия в качестве затравки. Гидротермальная обработка в автоклаве привела к образованию первичных частичек оксида иттрия размером около 45 нм, состоящих из малых кристаллитов.

Гидроксид иттрия подвергали обработке в автоклаве при высоких температурах. При температуре процесса менее 200°C образовывались частицы сферической формы, а при более высокой температуре – игольчатые [47].

В работе [4] авторы получили наностержни диоксида титана путем гидротермальной обработки разбавленного раствора тетрахлорида титана при температуре 423 К и продолжительностью синтеза 12 часов.

Преимуществами метода гидротермального синтеза являются возможность синтеза кристаллов веществ, нестабильных вблизи температуры плавления, возможность синтеза крупных кристаллов высокого качества.

Недостатки гидротермального метода сводятся в основном к жестким правилам техники безопасности, обусловленным применением оборудования, работающего при высоких давлениях в сочетании с нагревом. Против взрывоопасности необходимо применять ряд специальных мер. Помимо прочности сосуд должен обладать химической инертностью в щелочных и кислых средах, что требует применения дорогостоящих материалов (платина, золото и серебро).

Существенному расширению возможностей гидротермального метода способствует применение дополнительных внешних воздействий (ультразвук,

механические воздействия, микроволновое излучение, электрохимические процессы) на реакционную среду в процессе синтеза.

Сольвотермальный метод

Сольвотермальный синтез в общем случае означает реакцию жидкости или сверхкритической жидкости при высокой температуре. Реакция проводится в закрытой системе, в автоклавах или бомбах при повышенном давлении. Высокое давление позволяет превышать температуру кипения жидкости. Время эксперимента уменьшается на два порядка, что делает этот метод более экономичным.

Основное достоинство этого метода – получаемые наночастицы характеризуются узким распределением по размерам и возможность контроля формы частиц. Форму частиц можно менять, подбирая стабилизатор.

Еще одна уникальная особенность этого метода – при сравнительно низкой температуре можно получить нанокристаллы веществ, склонных к аморфизации и распаду при высоких температурах.

Этим методом были получены наночастицы диоксида титана с размером менее 5 нм [5]. Сольвотермальный метод использовался так же для получения микросфер, нанотрубок, наноллистов, покрытий. Синтезированные фотокатализаторы обладали хорошей фотокаталитической активностью.

Метод окисления

Оксид титана может быть получен прямым окислением порошка металлического оксида титана.

Известно, что были получены наностержни диоксида титана окислением металлической пластины титана перекисью водорода. Реакция протекала при температуре 353 К в течение трех суток. Авторы установили, что с помощью NaX , где $\text{X}=\text{F}^-$ или Cl^- , возможно управлять кристаллической структурой TiO_2 . Добавление фторид-иона способствует образованию чистого анатаза, в то время как добавление хлорид-иона приводит к формированию рутила[38].

Сонохимический метод

Сонохимия как самостоятельный раздел химия возникла в середине прошлого века. Сонохимия изучает процессы, протекающие в системах под действием ультразвуковых колебаний. Наибольшее развитие этот метод получил последние 20 лет благодаря массовому производству ультразвуковому оборудованию. В работе [48] были получены нанотрубки диоксида титана с диаметром 18 нм и длиной десятки микрон.

Метод осаждения

Наиболее часто применяют метод получения нанопорошков оксида иттрия осаждением из водных растворов. Методику реализовывают двумя стадиями:

- 1) получают нерастворимую соль;
- 2) разлагают соль при температурном воздействии.

В работе [49] были получены нанопорошок оксида иттрия через осаждение карбоната иттрия смешиванием растворов азотнокислого иттрия концентрацией 250 г/л по оксиду и углекислого аммония концентрацией 200 г/л при непрерывном перемешивании.

В работе [50] удалось осуществить гомогенное осаждение гидрокарбоната иттрия путем добавления мочевины в раствор нитрата иттрия. Нагревание раствора до 90 °С приводит к гидролизации мочевины и образованию гидрокарбоната аммония, что в свою очередь влечет увеличение рН. В этот момент происходит осаждение основного карбоната иттрия. Отжиг при температуре 700 °С приводит к образованию частиц Y_2O_3 сферической формы (диаметр составляет порядка 500 нм) с узким распределением по размерам и удельной площадью поверхности порядка 5 м²/г.

Нанокристаллический оксид иттрия был получен путем термического разложения гидрокарбоната иттрия, который в свою очередь был получен осаждением водного раствора нитрата аммония мочевиной [24].

Микроволновый метод

Микроволновый синтез получил свое развитие с конца 80-х годов прошлого века. Сейчас этот метод применяется для получения керамики. Однако широкое распространение этот метод так и не нашел. Недостаточное понимание механизма влияния микроволнового излучения на синтез и результат, отсутствие специализированных установок, специфическое влияние излучения на кинетику и механизм реакции – главные недостатки этого метода.

Однако ученым удалось синтезировать нанотрубки диоксида титана с различной полиморфной модификацией, при этом кристаллическая структура менялась в зависимости от мощности воздействия микроволновых волн.

Метод ионного обмена

Был предложен ионообменный метод получения золь гидроксидов иттрия. Анализ полученных результатов показывает, что при перемешивании суспензии анионита в растворе хлорида иттрия протекает обмен хлорид ионов солей иттрия на гидроксильные группы анионита, которые, взаимодействуя в растворе с катионами Y^{3+} , образуют частицы гидроксида иттрия, размер которых с учетом крайне низкой мутности золь концентрации не более 0,01 н составляет несколько нм. С увеличением концентрации гидроксида иттрия первичные наночастицы в золях агрегируются, на что указывают скорость фильтрации суспензии и увеличение мутности золь, полученных отделением анионита с помощью капроновой ткани и их низкая стабильность [51].

Метод лазерной сублимации

В основе данной методики положен эффект возгонки кристаллического вещества под действием мощного лазерного излучения. Был получен нанопорошок оксида иттрия со средним размером частиц 15 нм. Лазер

использовали со средней мощностью 250 Вт. Метод достаточно затратный, частицы получаются крупные. Главное достоинство этого метода – чистота получаемых нанопорошков [52].

Темплатный синтез

Одним из способов получения материалов с порами заданного размера и формы является темплатный синтез. Наиболее часто под темплатным или матричным синтезом понимают полимеризацию или поликонденсацию, при которых строение образующегося полимера и (или) кинетика полимеризации определяются другими макромолекулами (матрицами), находящимися в непосредственном контакте с одним или несколькими молекулами мономеров и растущими цепями. Одним из наиболее ярких примеров темплатного или матричного синтеза является синтез белковых молекул, матрицами которых служат нуклеиновые кислоты. Кроме того, матричный синтез используется для получения новых комплексных соединений и полимер-полимерных композитов.

В более широком смысле слова темплатным синтезом называют процессы, происходящие при влиянии тех или иных факторов пространственного ограничения, которые позволяют управлять структурой образующейся фазы, которая задается с помощью своеобразного шаблона – темплата. С использованием такого подхода можно, например, получить нанокompозит, который содержит наночастицы определенной формы и размера. Это возможно при использовании пористых оксидных или полимерных матриц с упорядоченным расположением пор определенного размера и геометрической формы. При этом пористая матрица является темплатом, который задает не только форму и размеры наночастиц, но и их пространственное расположение.

Темплатный синтез – это один из наиболее успешных приемов золь-гель технологии, позволяющий получать нанокompозиционные материалы, отвечающие следующим требованиям:

- определенный размер и форма кристаллитов или кристаллов;
- узкое распределение размера пор в заданном диапазоне;
- формирование на молекулярном уровне специфической структуры нанокompозита, например, материала с анизотропной организацией на мезоуровне (10–1000 нм).

Темплат, или шаблон является центром, вокруг которого организуются основные структурные единицы матрицы, и формируется каркас. В качестве темплата могут быть использованы мицеллы, образованные органическими молекулами поверхностно-активных веществ (ПАВ) в растворах. Удаление темплата приводит к образованию полости такого же размера и формы, как органическая мицелла.

Применение темплатов получило широкое распространение в исследованиях, направленных на синтез наноструктур.

Так, в работе [53] изучается влияние полистирола и многоосновной карбоновой кислоты на синтез наночастиц ZnS, полученных гидротермальным

методом. По итогам исследования было установлено, что размер наночастиц в гидротермальных условиях зависит от концентрации анионного ПАВ и полистирола. Исследование морфологии частиц показало, что увеличение количества поверхностно-активного вещества приводит к тому, что размер частиц ZnS уменьшается до нанометрового диапазона. Размер полученных частиц ZnS составил 8–15 нм. Также установлено, что полистирол усиливает интенсивность зародышеобразования и скорость роста, сохраняя, однако, однородность частиц.

Влияние лимонной кислоты на синтез нанокристаллических структур также изучалось в работе [54]. Установлено, что размер получаемых частиц зависит от количества темплата в растворе: размер кристаллов сначала возрастает с увеличением содержания лимонной кислоты, а затем уменьшается при дальнейшем ее добавлении. Кроме того, увеличение содержания данного темплата способствует подавлению экзотермического эффекта реакции, что отражено на представленных в работе термограммах образцов.

Результаты исследования сорбционных свойств оксигидратов иттрия, полученных при разных концентрациях ПАВ, представлены в работе [55]. Их анализ показывает, что с ростом pH синтеза и повышением концентрации ПАВ, в качестве которого использовали широко распространенный неионогенный смачиватель ОП-10 (октилфениловый эфир декаэтиленгликоля), наблюдается монотонный рост сорбируемости ионов иттрия. Термообработка образцов при температуре 430 °С, соответствующей полному «выгоранию» ПАВ, способствуют значительному росту сорбционных свойств. Наибольшее увеличение сорбируемости ионов иттрия на термообработанных гелях наблюдается при низких концентрациях сорбата.

Таким образом, применение темплатов в виде различных ПАВ и комплексообразователей как при гидротермальном, так и при золь-гель методе синтеза нанокристаллических структур находит все более широкое распространение.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Приборы и оборудование

В ходе выполнения дипломной работы было использовано следующее оборудование.

1. Аналитические весы Sartorius серии CPA. Дискретность отсчета 0,01 мг, наибольший предел взвешивания 100 г.

2. Профессиональный pH-метр Sartorius PP – 25, универсальный измеритель с функцией измерения pH и ионоселективного анализа.

3. Высокоточные перистальтические насосы MasterFlex серии L/S, производительностью от 0,006 до 3400 мг/мин с постоянной и переменной скоростью дозирования

4. Магнитная мешалка с нагревом BIOSAN MSH – 300.

5. Центрифуга Hermle Labor Technic Z383.

6. Вакуумный сушильный шкаф Binder VD 115.

7. Источник УФ-излучения – ртутная лампа высокого давления Osram мощностью 125 Вт

8. Многоцелевой рентгеновский дифрактометр RIGAKU (XRD) Ultima IV.

9. Автоэмиссионный растровый электронный микроскоп Jeol JSM 7001F с использованием EDS – спектрометра в диапазоне элементов от В до U.

В исследовательской работе использовали приборы и оборудование НОЦ «Нанотехнологии» ЮУрГУ.

2.2 Методика приготовления растворов

Приготовление раствора бромида иттрия

К 100 мл дистиллированной воды добавили 10 мл бромистого водорода и 2,49 г оксида иттрия, тщательно перемешали.

Молярность HBr после разбавления в дистиллированной воде составила 0,86 моль/л.

Приготовление аммиачно-ацетатного буферного раствора

В колбу на 200 мл добавили 8 мл ледяной уксусной кислоты и довели до метки дистиллированной водой. Перелили полученный раствор в колбу на 500 мл, добавили 4 мл водного раствора аммиака и довели до метки дистиллированной водой.

Значение pH полученного буферного раствора составило 5,4.

Приготовление гидrolитического агента

Для приготовления раствора 1 М гидроксида натрия в мерную колбу на 1 л добавили 400 г гидроксида натрия и довели дистиллированной водой до метки. Перемешивали и ждали остывания.

Концентрацию проверяли титрованием соляной кислотой с индикатором фенолфталеином.

2.3 Золь-гель синтез

Синтез образцов проводился золь-гель методом. Исходной солью служил бромид иттрия. К раствору добавили NaOH в качестве гидролитического агента. Конечные значения pH составили 8, 9 и 10. Время синтеза составило 5 минут и 60 минут. Синтез проводили при комнатной температуре. Полученные образцы пятикратно отмыли дистиллированной водой и разделелили фазы центрифугированием при 9000 об/мин в течение двух минут, затем высушили в вакуумном шкафу при давлении 5 мм.рт.ст. и температуре 70 °С. Гидротермальную обработку проводили в автоклаве при 180 °С и избыточном давлении в течение суток

В ходе исследования получены следующие образцы (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Образцы, полученные в ходе работы

Гидролитический агент	Конечное значение pH	Время введения гидролитического агента
NaOH	8	5 минут
NaOH	9	5 минут
NaOH	10	5 минут
NaOH	8	60 минут
NaOH	9	60 минут
NaOH	10	60 минут

2.4 Методы исследования физико-химических свойств

Порошковый рентгенофазовый анализ.

Применили для определения фазового состава и размера кристаллов в структуре материалов. Осуществили на приборе Rigaku Ultima IV. Источником излучения служил медный анод, использующий излучение электронного перехода меди K α (длина волны 0,154 нм), ускоряющим напряжением электронов равным 20 кВ, и шагом 2 тета = 2 градуса.

Пробоподготовка заключалась в растирании в агатовой ступке образца.

Сканирующий электронный микроскоп

Применили сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM 7001F с полевой эмиссией. Ускоряющее напряжение имеет величину 20 кВ. Для получения изображения использовались детекторы отраженных и вторичных электронов. Для предотвращения накопления заряда на образец напыляли тонкий слой золота. Микроскоп оснащен элементным анализатором Oxford Instruments, основанным на принципе энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Данный метод

анализа позволяет получить представление о морфологии, элементном составе исследуемого вещества. Увеличение сканирующего электронного микроскопа достигает 100000 раз. Пучок электронов имеет диаметр порядка нескольких нанометров, такой же порядок имеет и разрешение сканирующего электронного микроскопа.

Термоаналитические исследования

Осуществили с целью установления фазовых переходов, процессов окисления на приборах Netzsch STA Jupiter 449C, оборудованным держателем TG/DTA и Netzsch STA Jupiter 449F1, оборудованным держателем TG/DSC. Образец помещали в платиновый тигель, нагрев производили от 25°C до 1000°C со скоростью 10°/мин, поток продувочного газа составлял 40 мл/мин. Навеска материала для исследования составила 5 – 7 мг. Базовая линия регистрировали для тигля без образца и вычитали из полученных кривых TG и DTA/DSC.

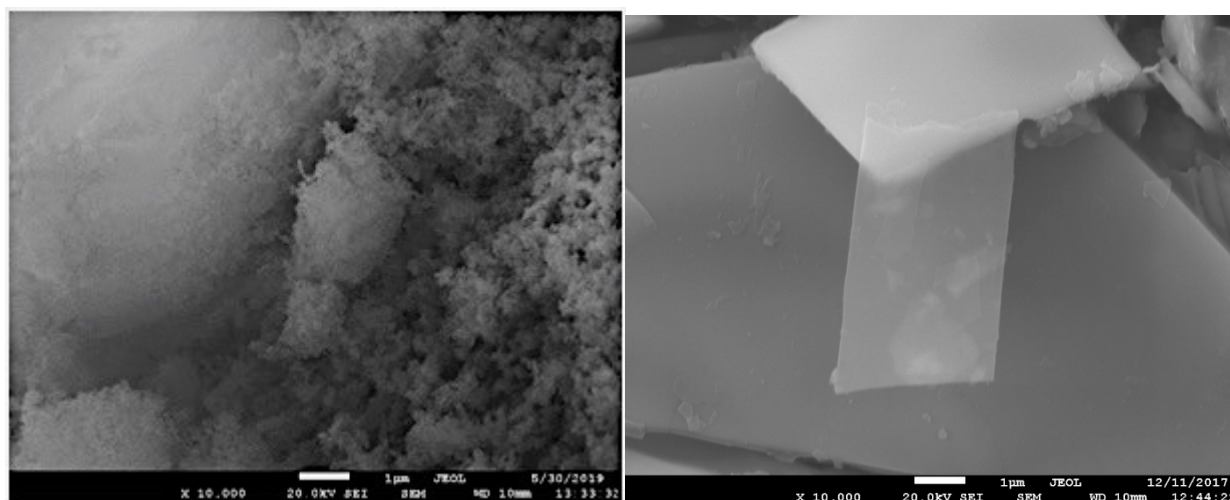
Спектроскопия УФ-видимого диапазона

Проводили на приборе Shimadzu UV-vis 2700, двухлучевом спектрометре, имеющем спектральный диапазон 185 – 850 нм. Прибор оснащен двумя различными приставками, предназначенными для изучения жидких и твердых (порошкообразных образцов). Источниками излучения служат две лампы – вольфрамовая галогенная лампа накаливания и дейтериевая лампа, переключение между ними осуществлялось при 320 нм. Оптический путь для кювет для исследования жидких образцов составляет 10 мм, материал кювет – кварцевое стекло Suprasil.

Для эксперимента брали навеску образца 25 мг и помещали её в кварцевый реактор с 50 мл водного раствора метиленового синего с концентрацией 10 мг/л. Суспензию перемешивали на магнитной мешалке в темноте до достижения адсорбционного равновесия. После измерения адсорбции, суспензию облучали ультрафиолетом, в качестве источника которого использовали ртутную лампу высокого давления Osram мощностью 125 Вт с удалённым люминофорным колпаком, оснащённую фильтром УФС6, отсекающим видимое излучение. В течение 120 мин, с интервалом 30 мин, отбирали аликвоту 5 мл, раствор отделяли от катализатора центрифугированием при 8000 об/мин и измеряли оптическую плотность на 664 нм. После измерения катализатор и раствор возвращали обратно в реактор и продолжали облучение

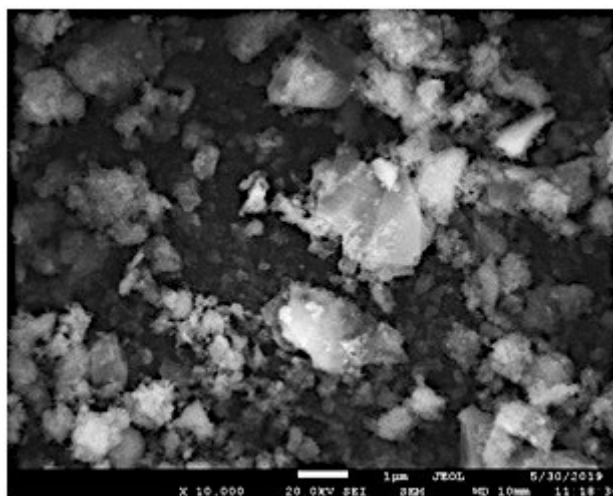
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке 3.1. представлены СЭМ-изображения образцов, полученных при различных рН и времени введения гидrolитического агента 5 мин. На рисунке 3.2. показаны микрофотографии продуктов гидролиза бромидов иттрия, полученных при различных рН и времени введения раствора NaOH 60 минут.



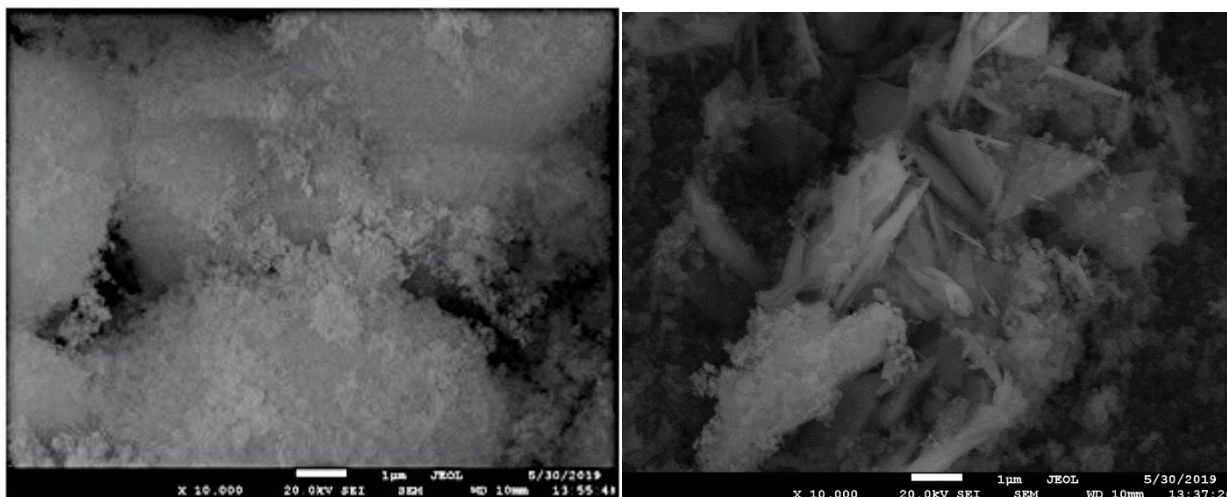
а)

б)



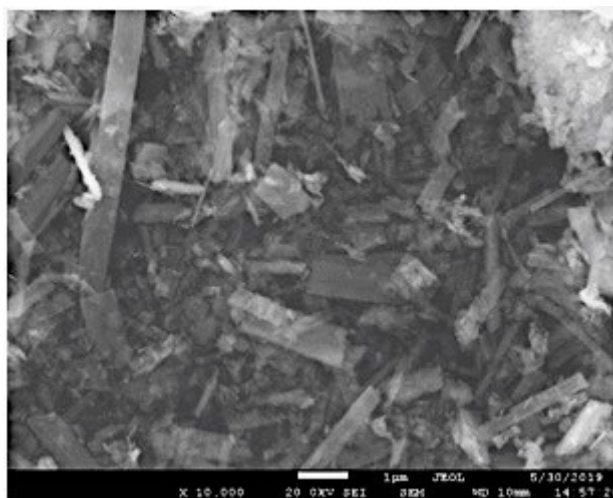
в)

Рисунок 3.1 – СЭМ-изображения продуктов щелочного гидролиза водного раствора бромидов иттрия, полученные при времени введения раствора NaOH 5 минута) рН = 8, б) рН = 9, в) рН = 10



а)

б)



в)

Рисунок 3.2 – СЭМ-изображения продуктов щелочного гидролиза водного раствора бромиды иттрия, полученные при времени введения раствора NaOH 60 минут а) pH = 8, б) pH = 9, в) pH = 10

Как видно на представленных микрофотографиях, при pH синтеза 8 образуются агрегаты из частиц, имеющие большой разброс в форме и размерах. Аналогичная картина наблюдается при pH 10 и быстром (5 мин.) введении гидролитического агента в маточный раствор. При длительном (60 мин.) гидролиза наблюдается формирование частиц с плоскостной формой. В наибольшей степени формирование плоскостных частиц обнаружено при pH 9 и быстром гидролизе.

При СЭМ-исследовании записали ЭДС-спектры, по которым рассчитали массовую долю брома в образцах по отношению к иттрию. Результаты исследования приведены в таблице 3.1. Образец, полученный при 5 мин. введении гидролитического агента и pH 9 имеет наименьшее количество примеси бромид-

ионов. Вид ЭДС спектров и массовая доля определённых элементов представлены в Приложении А.

Таблица 3.1 – Массовая доля брома в образцах относительно иттрия

Условия получения	Доля Y, масс.	Доля Br, масс.
5 мин, рН8, гидр. обр.	1	0,392
5 мин, рН9, гидр. обр.	1	0,022
5 мин, рН10, гидр. обр.	1	0,685
60 мин, рН8, гидр. обр.	1	0,373
60 мин, рН9, гидр. обр.	1	0,240
60 мин, рН10, гидр. обр.	1	0,280

Термоаналитические исследования показали, что с увеличением разброса в размерах и форме частиц (и их агрегатов) усложняются профили термоаналитических кривых и наблюдается уширение пиков на кривых ДТГ и ДСК. Дегидратация продуктов щелочного гидролиза бромида иттрия завершается при температуре около 450°C, полная деструкция – около 1200 °С. На рисунке 3.3 и 3.4 в качестве примера приведены термоаналитические кривые образцов, полученных при времени введения гидролитического агента 60 мин. и рН 8 и 10. Полностью все термоаналитические кривые приведены в Приложении Б.

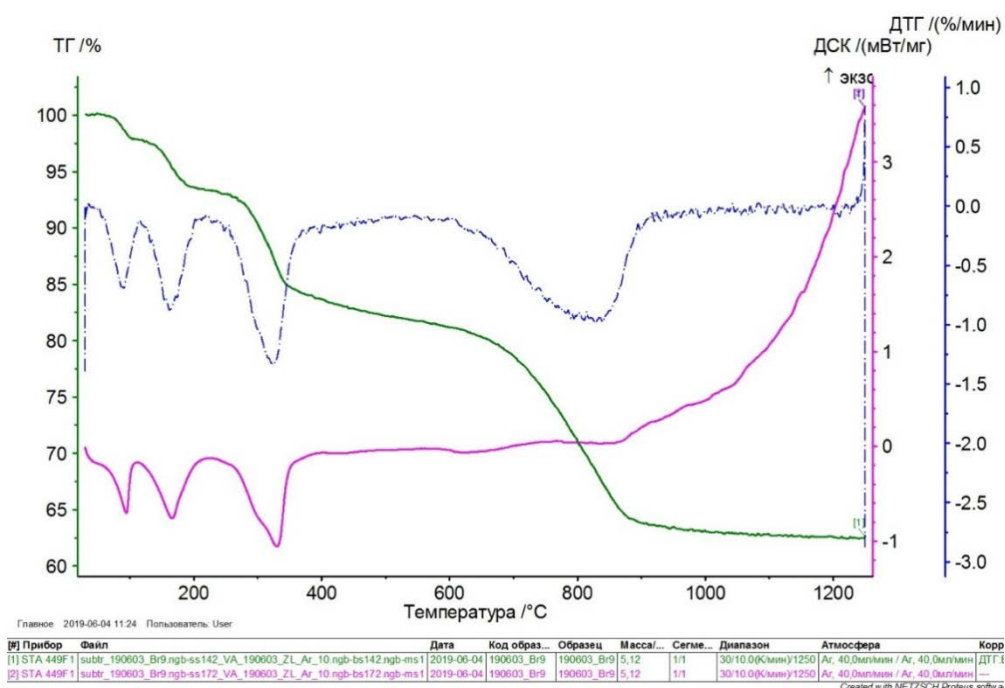


Рисунок 3.3 – Кривые термического анализа образца, полученного при времени введения гидролитического агента 60 минут и рН = 8

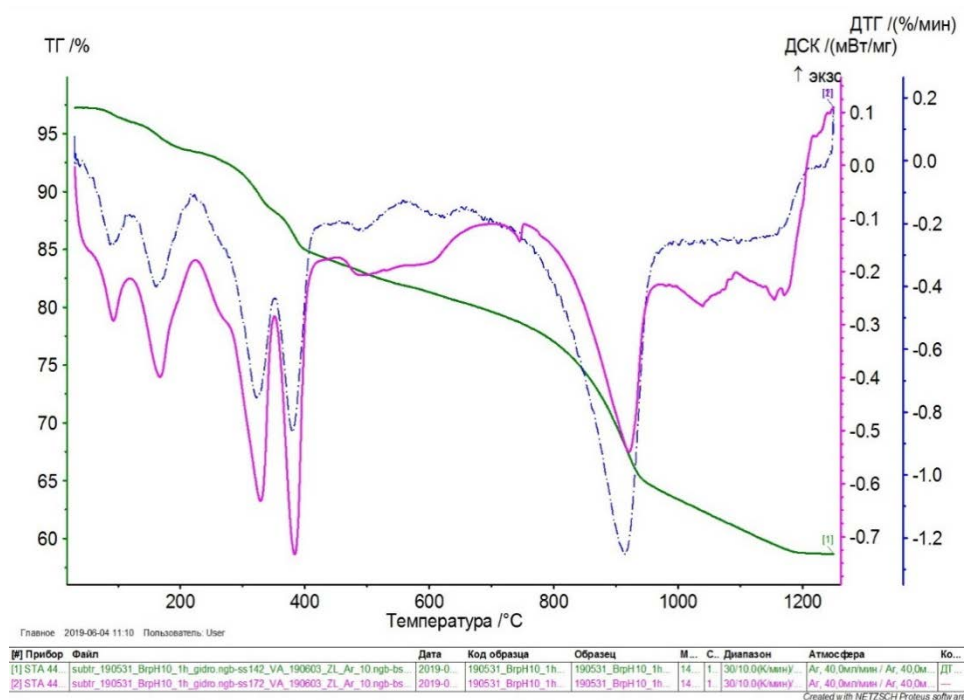


Рисунок 3.4 – Кривые термического анализа образца, полученного при времени введения гидролитического агента 60 минут и pH = 10

Рентгенофазовый анализ показал, что кристалличность образцов сильно зависит от условий получения. В целом наблюдается возрастание кристалличности с ростом времени введения гидролитического агента и pH. При этом формируются плоскостные частицы, имеющие слоистое строение и небольшой разброс размеров и формы. На рисунке 3.5 показаны рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных при pH 10 и временем введения раствора NaOH 5 и 60 минут. Полностью все дифрактограммы представлены в Приложении В.

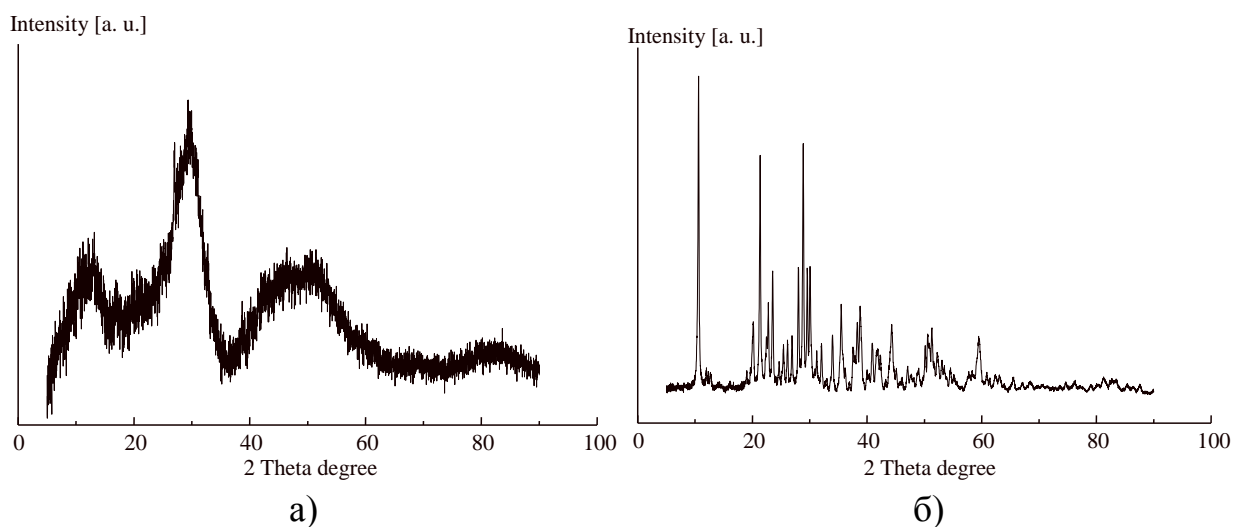


Рисунок 3.5 – Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных при pH 10 и времени гидролиза а) t = 5 минут, б) t = 60 минут

Каталитический тест в реакции деструкции метиленового синего показал, что каталитическая активность выше у тех образцов, которые состоят из плоскостных частиц, имеющих меньший разброс размеров и формы. На рисунке 3.6 показаны кинетические кривые разложения метиленового синего на образцах с максимальной (рН синтеза 9, время гидролиза 5 минут) и минимальной (рН синтеза 8, время гидролиза 60 минут) каталитической активностью в данной реакции. Полностью все кинетические зависимости для образцов, полученных при других условиях, представлены в Приложении Г.

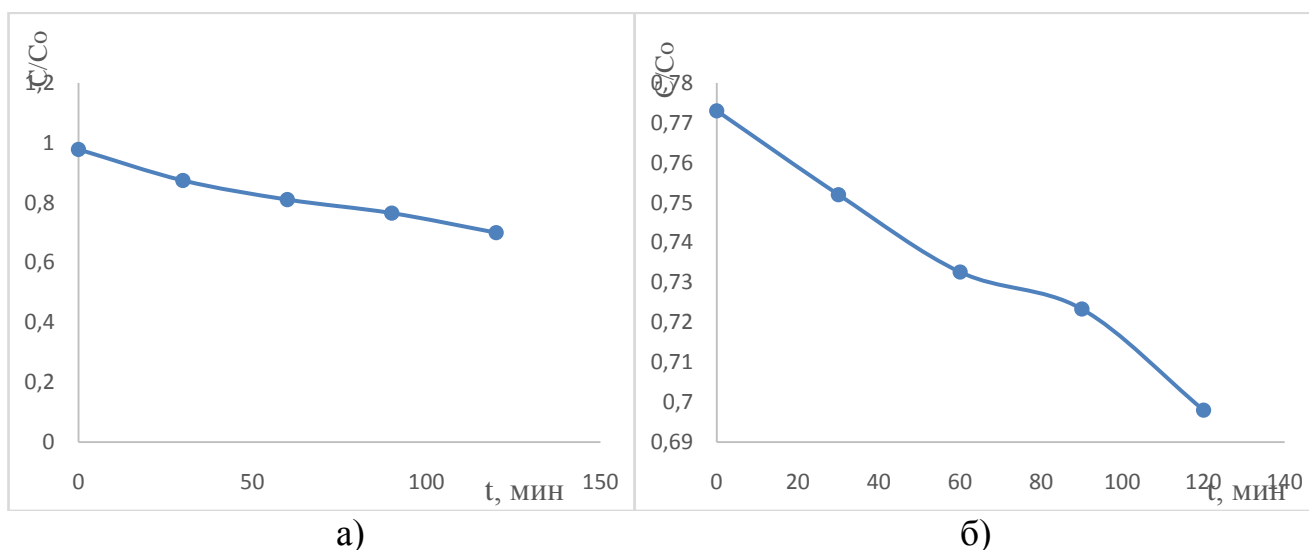


Рисунок 3.6 – Кинетика деструкции метиленового синего:
а) рН = 9, t = 5 минут; б) рН = 8, t = 60 минут;

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Продукты щелочного гидролиза бромида иттрия представляют собой сложные нестехиометрические соединения, включающие в свой состав значительное количество бромидов, имеющие сложную схему термолита.

2. Минимальное количество примесных ионов брома содержат образцы, синтезированные при рН 9, соответствующем точке нулевого заряда.

3. С ростом времени введения гидролитического агента и рН синтеза возрастает кристалличность образцов.

4. Минимальный разброс размеров и формы частиц имеют образцы, синтезированные при рН 9 и времени введения гидролитического агента 5 мин. Эти же образцы имеют максимальную каталитическую активность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Coleman, H.M. Photocatalytic Degradation of 17-[beta]-Oestradiol on Immobilised TiO_2 / H.M. Coleman, B.R. Eggins // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2000. – V. 24. – P. 1–5.
- 2 Yu, J.C. Photocatalytic Oxidation of Triclosan / J.C. Yu, T.Y. Kwong // *Chemosphere*. – 2006. – V. 65. – P. 390–399.
- 3 Wu, X. Synthesis of High Visible Light Active Carbon Doped TiO_2 Photocatalyst by a Facile Calcination Assisted Solvothermal Method / X. Wu, S. Yin, Q. Dong // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – V. 142–143. – P. 450–457.
- 4 Ge, M. One-Dimensional TiO_2 Nanotube Photocatalysts for Solar Water Splitting / M. Ge, Q. Li, C. Cao // *Advanced Science*. – 2017. – V. 4. – P. 152.
- 5 Linsebigler A.L. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // A.L. Linsebigler, G. Lu, J. Yates // *Chemical Reviews*. – 1995. – V. 95. – P. 735–758.
- 6 Morphology of a TiO_2 Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases / T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda et al. // *Journal of Catalysis*. – 2001. – V. 203, № 1. – P. 82–86.
- 7 TiO_2 as a Reusable Catalyst for the one-pot Synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones under Solvent-free Conditions / Z. Kassaei, H. Masroufi, F. Movahedi et al. // *Helvetica Chimica Acta*. – 2010. – V. 93. – P. 261–264.
- 8 Immobilization by Amperometric Biosensors with TiO_2 Nanoparticles used to Detect Phenol Compounds / M. Romero-Arcos, M. G. Garnica-Romo, H. E. Martinez-Flores et al. // *Food Engineering Reviews*. – 2016. – V. 8. – P. 235–250.
- 9 Topoglidis, E. Protein Adsorption on Nanocrystalline TiO_2 : an Immobilisation Strategy for Bioanalytical Devices / E. Topoglidis, T. Cass, G. Gilardi // *Analytical Chemistry*. – 1998. – V. 70. – P. 5111–5113.
- 10 Teh C.M. Role of Titanium Dioxide and Ion Doped Titanium Dioxide on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants (Phenol Compounds and Dyes) in Aqueous Solutions: A Review / C.M. Teh, A.R. Mohamed // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – P. 1648–1660.
- 11 Visible Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides / R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki et al. // *Science*. – 2001. – V. 293. – P. 269–271.
- 12 Selective Oxidation with Dioxygen by Gold Nanoparticle Catalysts Derived from 55-Atom Clusters / M. Turner, V. B. Golovko, O. P. Vaughan et al. // *Nature*. – 2008. – V. 454. – P. 981–983.
- 13 Titanium (IV) Oxide Photocatalysts with Palladium / J. Papp, H. S. Shen, R. Kershaw et al. // *Chemistry of Materials*. – 1993. – V. 5, № 3. – P. 284–288.
- 14 Zhang, H. Photo-Electrocatalytic Materials for Environmental Applications / H. Zhang, G. Chen, D.W. Behnemann // *Journal of Materials Chemistry*. – 2009. – V. 19. – P. 5089–5121.

- 15 Bandi, V.R. Synthesis, Structural and Optical Properties of Pure and Rare Earth Iondoped TiO₂ Nanowire Arrays by a Facile Hydrothermal Technique / V.R. Bandi, C.M. Raghavan, B. Grandhe et al. // *Thin Solid Films*. – 2013. – V. 547. – P. 207–211.
- 16 Lamber, R. Influence of the Strong Metal-Support Interaction on the CO Chemisorption at a Pt/SiO₂ Catalyst / R. Lamber // *Catalysis Letters*. – 1997. – V. 43. – P. 195–199.
- 17 Cheng, P. Preparation and Characterization of Silica-Doped Titania Photocatalyst through Sol-gel Method / P. Cheng, M. Zheng, Y. Jin // *Materials Letters*. – 2003. – V. 57. – P. 2989–2994.
- 18 Hirano, M. Hydrothermal Synthesis of TiO₂/SiO₂ Composite Nanoparticles and their Photocatalytic Performances / M. Hirano, K. Ota, M. Inagaki // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2004. – V. 112. – P. 143–148.
- 19 Yang, S.T. Synthesis of Mesoporous TS-1 using a Hybrid SiO₂-TiO₂ Xerogel for Catalytic Oxidative Desulfurization / S.T. Yang, K.E. Jeong // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – V. 47. – P. 4398–4402.
- 20 Hong, L.Y. Hydrophilic and Mesoporous SiO₂-TiO₂-SO₃H System for Fuel Cell Membrane Applications / L.Y. Hong, S.Y. Oh, A. Matsuda // *Electrochimica Acta*. – 2011. – V. 56. – P. 3108–3114.
- 21 Zhang, Y. Composite Photocatalytic Membrane Prepared by Embedding Porous SiO₂ shell/void/TiO₂ Core Particles into Polycarbonate for Photodegrading and Removing Pollutant from Water / Y. Zhang, J. Zhu // *Chemical Engineering Science*. – 2015. – V. 126. – P. 390–398.
- 22 Subrahmanyam, Ch.S. YttriumChloride: aMild and Efficient Catalyst for Synthesis of Benzimidozoles / Ch.S. Subrahmanyam, S. Narayanan // *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology*. – 2010. – V. 1.– P. 689–794.
- 23 Thermoanalytical Study of the Formation Mechanism of Yytria from Yttrium acetate / J. Farjas, J. Campsa, P. Roura et al. // *Thermochim. Acta*. – 2011. – V. 525. – P. 89.
- 24 Nan, L. Controlling the Morphology of Yttrium Oxide through Different Precursors Synthesized by Hydrothermal Method / L. Nan, Y. Kazumichi // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – № 181. – P. 1738–1743.
- 25 Advances in heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: a Review / S. Ahmed, M. Rasul, W. Martens, et al. // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2011. – V. 215. – P. 3–29.
- 26 Бетц, С.А. Очистка воды от фенола и его производных на материалах из растительного сырья / С.А. Бетц, В.А. Сомин, Л.Ф. Комаров // *Ползуновский вестник*. – 2014. – Вып 3. – С. 243–245.
- 27 Cani, D. Macroscopic TiO₂-SiO₂ Porous Beads: Efficient Photocatalysts with Enhanced Reusability for the Degradation of Pollutants / D. Cani, P.P. Pescarmona // *Journal of Catalysis*. – 2014. – V. 311. – P. 404–411.

28 Uniform TiO₂-SiO₂ Hollow Nanospheres: Synthesis, Characterization and Enhanced Adsorption-Photodegradation of Azo Dyes and Phenol / N. Guo, Y. Liang, S. Lan et al. // Applied Surface Science. – 2014. – V. 305. – P. 562–574.

29 Enhancement of Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanoparticles Doped with CeO₂ and Supported on SiO₂ for Phenol Degradation / C. Hao, J. Li, Z. Zhang et al. // Applied Surface Science. – 2015. – V. 331. – P. 17–26.

30 Simulated-Sunlight-Activated Photocatalysis of Methylene Blue Using Cerium Doped SiO₂/TiO₂Nanostructured Fibers / Y. Liu, H. Yu, Z. Lv et al. // Journal of Environmental Sciences. – 2012. – V. 24. – P. 1867–1875.

31 Sol-Gel Synthesis of Sodium Silicate and Titanium Oxychloride Based TiO₂-SiO₂ Aerogels and their Photocatalytic Property under UV Irradiation / Y.N. Kim, G.N. Shao, S.J. Jeon, S.M. Imran et al. // Chemical Engineering Journal. – 2013. – V. 231. – P. 502–511.

32 The effects of Hydrothermal Temperature on Structural and Photocatalytic Properties of Ordered Large Pore Size TiO₂-SiO₂Mesostructured Composite / B. Mazinani, A. Beitollahi, S. Radiman et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – V. 519. – P. 72–76.

33 Wang, J. Sonocatalytic Degradation of Methyl Parathion in the Presence of Nanometer and Ordinary Anatase Titanium Dioxide Catalysts and Comparison of their Sonocatalytic Abilities / J. Wang, Z. Pan // Ultrason. Sonochem. – 2006. – V. 13 – № 6 – P.493–500.

34 A Novel Double-Cylindrical-Shell Photoreactor Immobilized with Monolayer TiO₂-Coated Silica Gel Beads for Photocatalytic Degradation of Rhodamine B and Methyl Orange in Aqueous Solution / D. Li, H. Zheng, Q. Wang et al. // Separation and Purification Technology. – 2014. – V. 123. – P. 130–138.

35 Enhanced Photocatalytic Activity of Titania-Silica Mixed Oxide Prepared via Basic Hydrolyzation / C. Xie, Z. Xu, Q. Yang et al. // Materials Science and Engineering: B. – 2004. – V. 112. P. 34–41.

36 Aguado, J. Removal of Cyanides in Wastewater by Supported TiO₂-Based Photo-catalysts / J. Aguado, R. Grieken // Catalysis Today. – 2002. – V. 75. P. 95–102.

37 Photocatalytic Decomposition of Acrylonitrile with N-F Codoped SiO₂/TiO₂ under Simulant Solar Light Irradiation / D. Pang, L. Qiu, Y. Wang et al. // Journal of Environmental Sciences. – 2015. – V. 33. P. 169–178.

38 Севастьянов, В.Г. Золь-гель синтез тугоплавких оксидов и карбидов как компонентов высокотемпературных композиционных материалов и покрытий/ В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко //Золь-гель синтез: сб. науч. тр. – Суздаль: Изд-во Иваново, 2014. – С. 8–10.

40 Иванов, А.Г. Золь-гель синтез наноматериалов для электродов и электролитов энергонакопительных систем./ А.Г. Иванов// Золь-гель синтез: сб. науч. тр. – Суздаль: Изд-во Иваново, 2014. – С.52–53.

41 Парфенюк, Е.В. Золь-гель синтез пористых материалов диоксида кремния для разработки лекарственных препаратов нового поколения./ Е.В. Парфенюк // Золь-гель синтез: сб. науч. тр. – Суздаль: Изд-во Иваново, 2014. – С.12–13.

42 Biopolymer-Assisted Synthesis of Yttrium Oxide Nanoparticles / H. Kaygusuz, G. Bilir, F. Tezcan et al. // Elsevier Science. – 2014. – V. 14. – P. 19–23.

43 Структурообразование пластинчатых оксигидратов иттрия, полученных щелочным гидролизом нитрата иттрия / В.В. Авдин, И.В. Кривцов, У.Ф. Кацубо и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 36. – С. 52–54.

44 Леменовский, Д.А.. Сверхкритические среды. Новые химические реакции и технологии / Д.А. Леменовский // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 10. – С. 36–41.

45 Morphology and Structure of YSZ Powders: Comparison Between Xerogel and Aerogel / J. Fenech, C. Viazzi, J. Bonino et al. // Ceramics International. – 2009. – V. 35. – P. 3427–3433.

46 Chemical Transformations of Basic Yttrium Nitrates During Ultrasonic-Hydrothermal Treatment / A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, A.V. Dmitriev et al. // Journal of Inorganic Chemistry. – 2006. – V. 51, № 11. – P. 1689–1695.

47 Tomaszewski, H. Crystallization of Yttria under Hydrothermal Conditions / H. Tomaszewski, H. Weglarz // Journal of European Ceramic Society. – 1997. – V. 17. – P. 403–406.

48 Gong, D. Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation / D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese // Materials Research Society. – 2001. – V. 16, № 12. – P. 331–334.

49 Горячева, Е.Г. Способ получения мелкодисперсного порошка оксида иттрия / Е. Г. Горячева, Л.В. Вдовина // Золь-гель синтез: сб. науч. тр. – Суздаль: Изд-во Иваново, 2014. – С. 148–149.

50 Белобелецкая, М.В. Люминофоры красного и зеленого свечения на основе оксидов, оксисульфидов и фосфатов РЗЭ / М.В. Белобелецкая, Н.И. Стеблевская // Вестник ДВО РАН. – 2013. – № 5. – С. 33–38.

51 Синтез гидрозолей гидроксида иттрия / Е.А. Бовина, Д.В. Тарасова, Р.С. Дулина и др. // Журнал неорганической химии. – 2011. – Вып. 1. – С. 3–7.

52 Fabrication of Nd:Y₂O₃ Transparent Ceramics by Pulsed Compaction and Sintering of Weakly Agglomerated Nanopowders / A.S. Kaygorodov, V.V. Ivanov, V.R. Khrustov et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2007 – V. 27. – P. 1165–1169.

53 Arabi, A.M. The Function of Nano-Polystyrene Template and Comb Polycarboxylic Acid Surfactant in Synthesis of ZnS Nanoparticles via Hydrothermal Method / A.M. Arabi, T. Ebadzadeh // Iranian Polymer Journal – 2011. – V. 20. – P. 559–569.

54 Singh, K.A. Effect of Citric Acid on the Synthesis of Nano-Crystalline Yttria Stabilized Zirconia Powders by Nitrate-Citrate Process / K. A. Singh, L. C. Pathak, S K. Roy // Ceramics International – 2007. – V. 33. – P. 1463–1468.

55 Авдин, В.В. Синтез и исследование сорбционных свойств оксигидратов иттрия, полученных при разных концентрациях ПАВ / В.В. Авдин, Т.В. Сафонова, А.А. Лымарь // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2011. – Вып. 5. – № 12 (229). – С. 58–62.

ABSTRACT

Zadorina O.A. New photocatalysts for the destruction of organic pollutants – – Chelyabinsk: SUSU, Chem – 431, 2019. – 43 p., 24 fig., 23 tables, 53 references.

Yttrium bromide, sol-gel method, scanning electron microscopy, X-ray diffraction phase analysis, thermal analysis.

The aim of the work is to study the patterns of structure formation of products of alkaline hydrolysis of yttrium bromide and to determine their catalytic activity in the reaction of destruction of methylene blue.

To achieve the goal of scientific – research work the following tasks were set:

– hydrolysis of yttrium bromide was carried out at different pH values and hydrolytic agent action of 5 and 60 minutes;

– alkaline hydrolysis products were subjected to hydrothermal treatment;

– samples were studied by XRD, TG-DSC, SEM and EDS;

– a photocatalytic test of the obtained samples was carried out in the reaction of methylene blue destruction.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

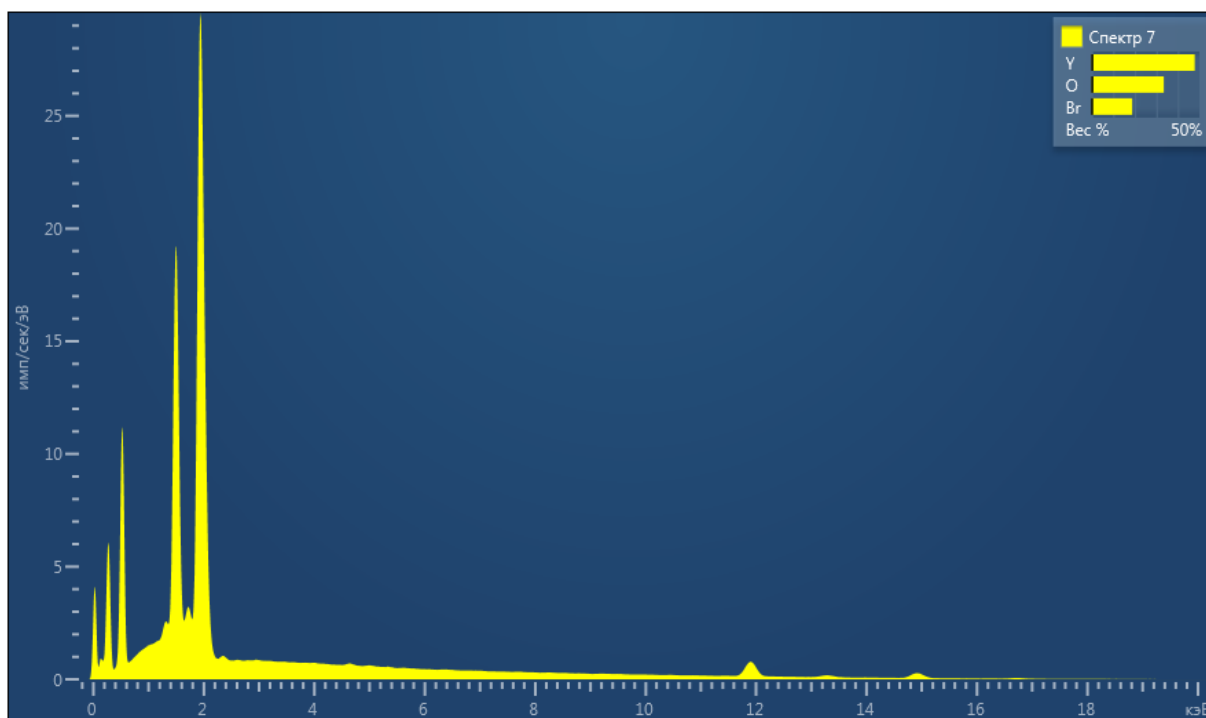


Рисунок А.1 – ЭДС-спектр образца, полученного при времени синтеза 5 минут рН = 8

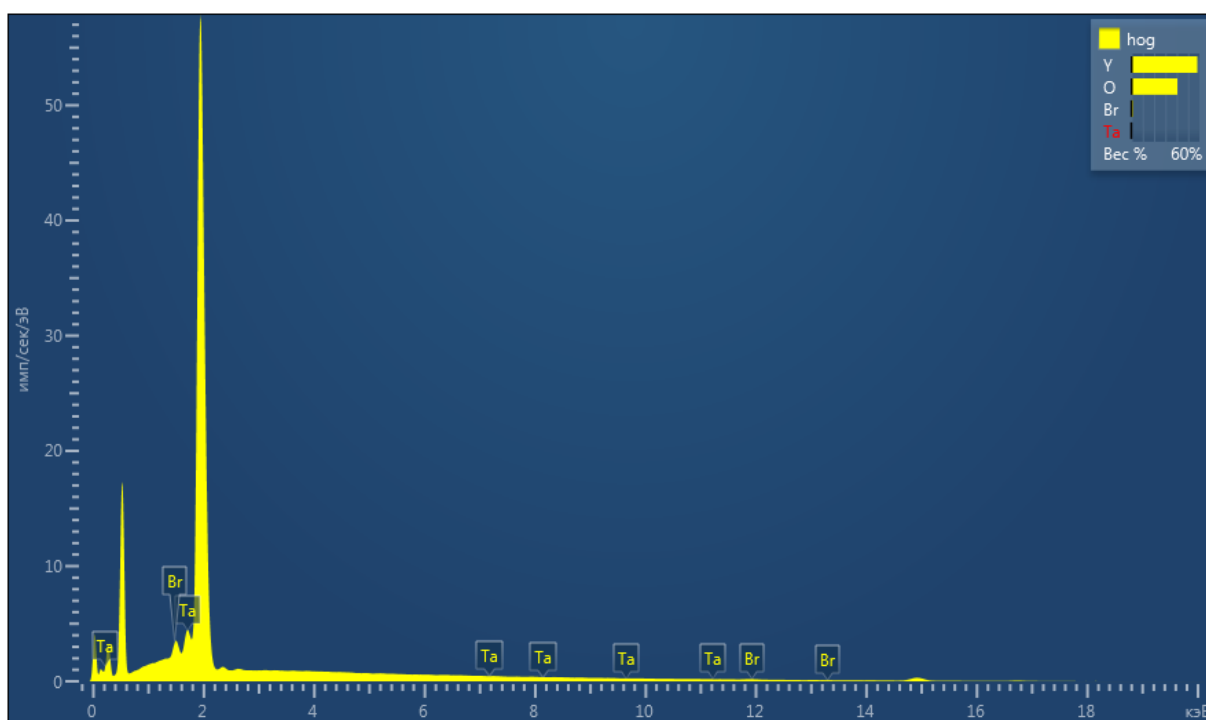


Рисунок А.2 – ЭДС-спектр образца, полученного при времени синтеза 5 минут рН = 9

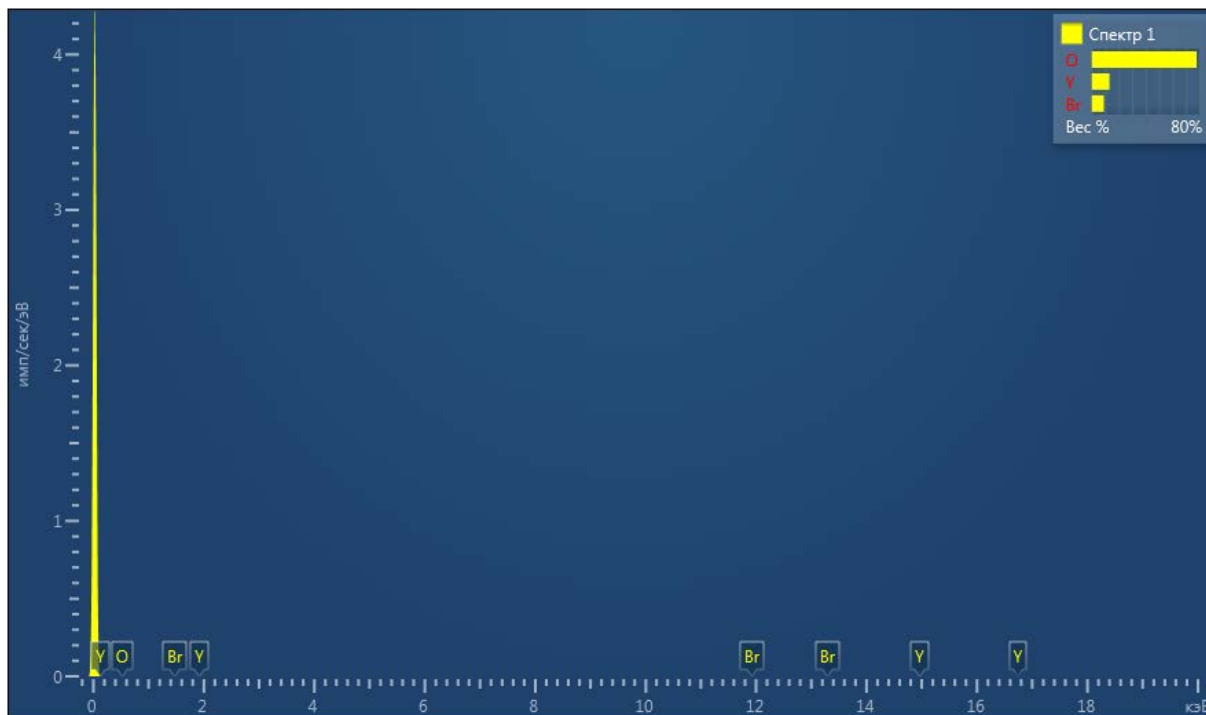


Рисунок А.3 – ЭДС-спектр образца, полученного при времени синтеза 5 минут рН = 10

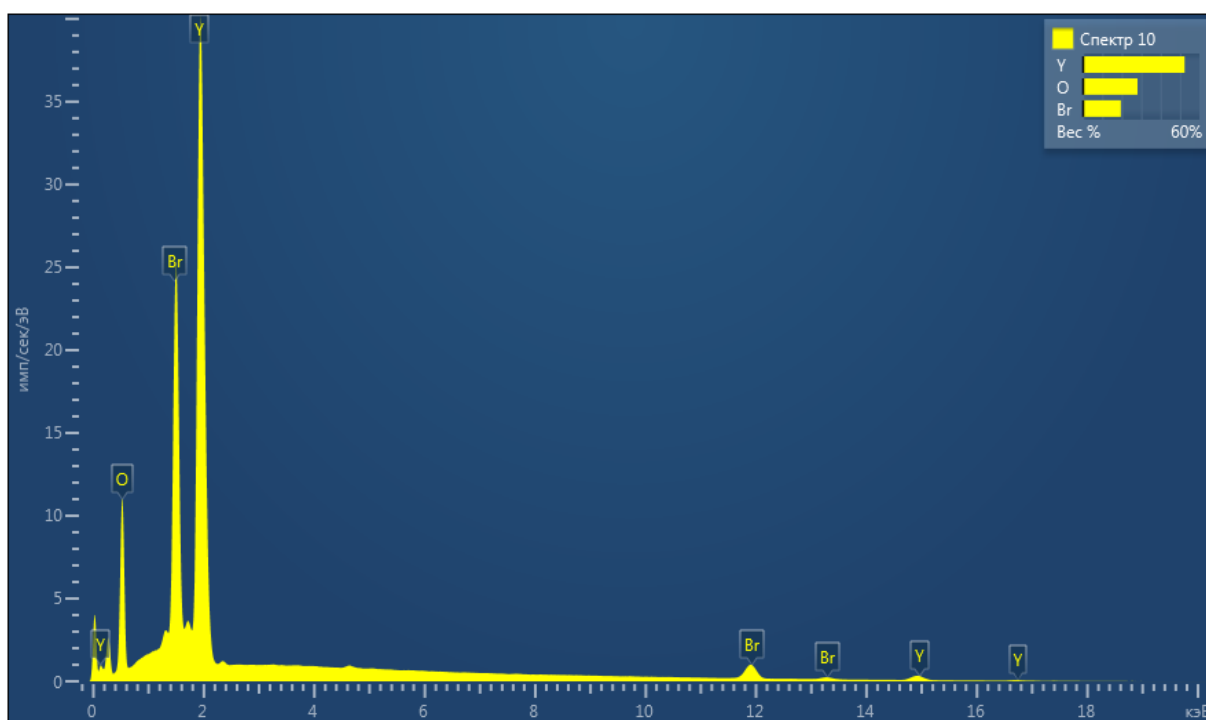


Рисунок А.4 – ЭДС-спектр образца, полученного при времени синтеза 60 минут рН = 8

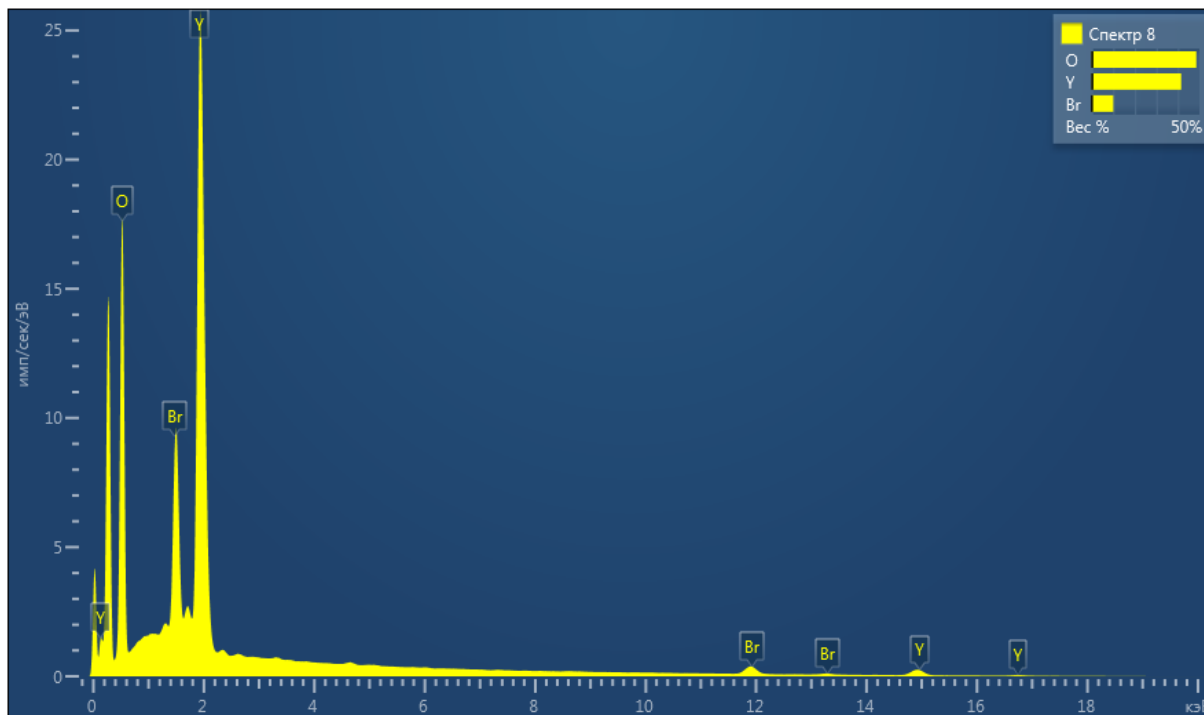


Рисунок А.5 – ЭДС-спектр образца, полученного при времени синтеза 60 минут
рН = 9

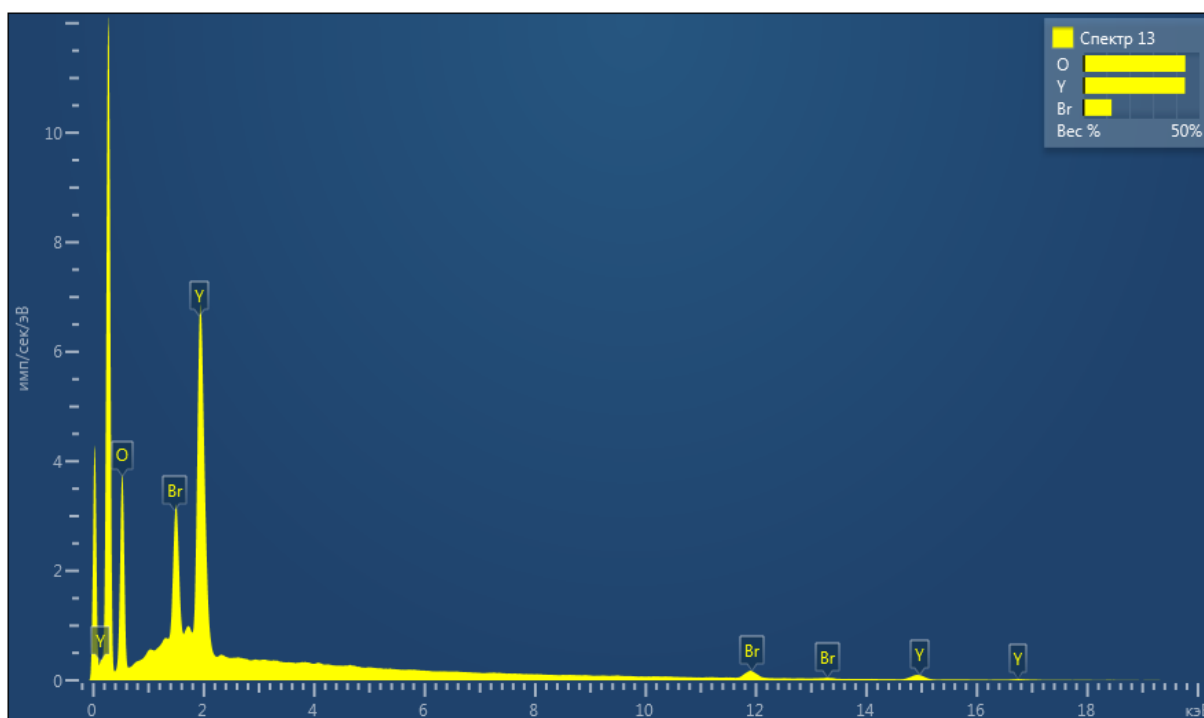


Рисунок А.6 – ЭДС-спектр образца, полученного при времени синтеза 60 минут
рН = 10

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

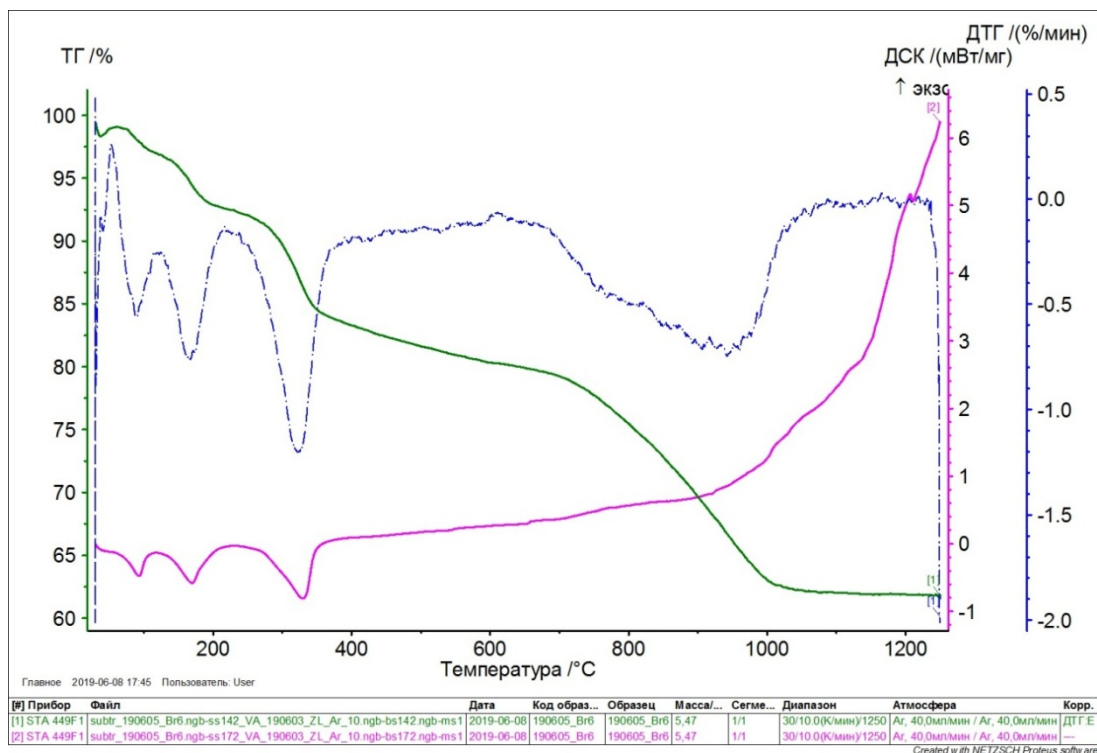


Рисунок Б.1–Кривые термического анализа образца, полученного при времени введения гидролитического агента 5 минут и рН = 8

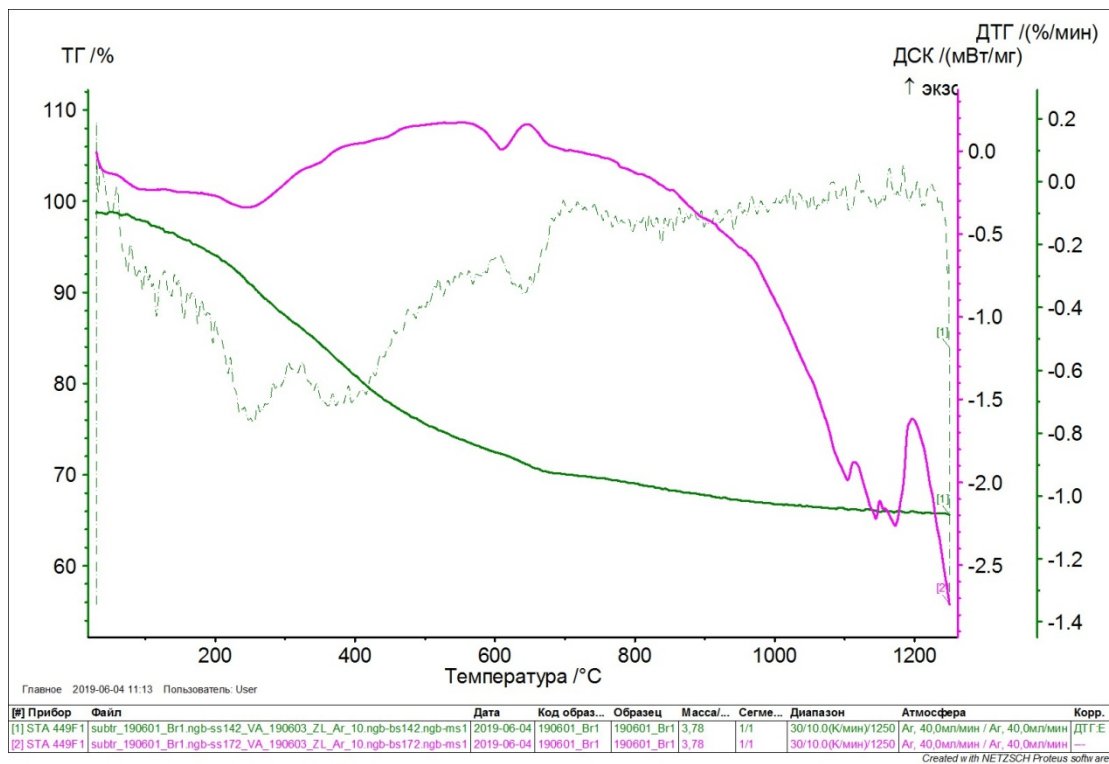


Рисунок Б.2 –Кривые термического анализа образца, полученного при времени введения гидролитического агента 5 минут и рН=10

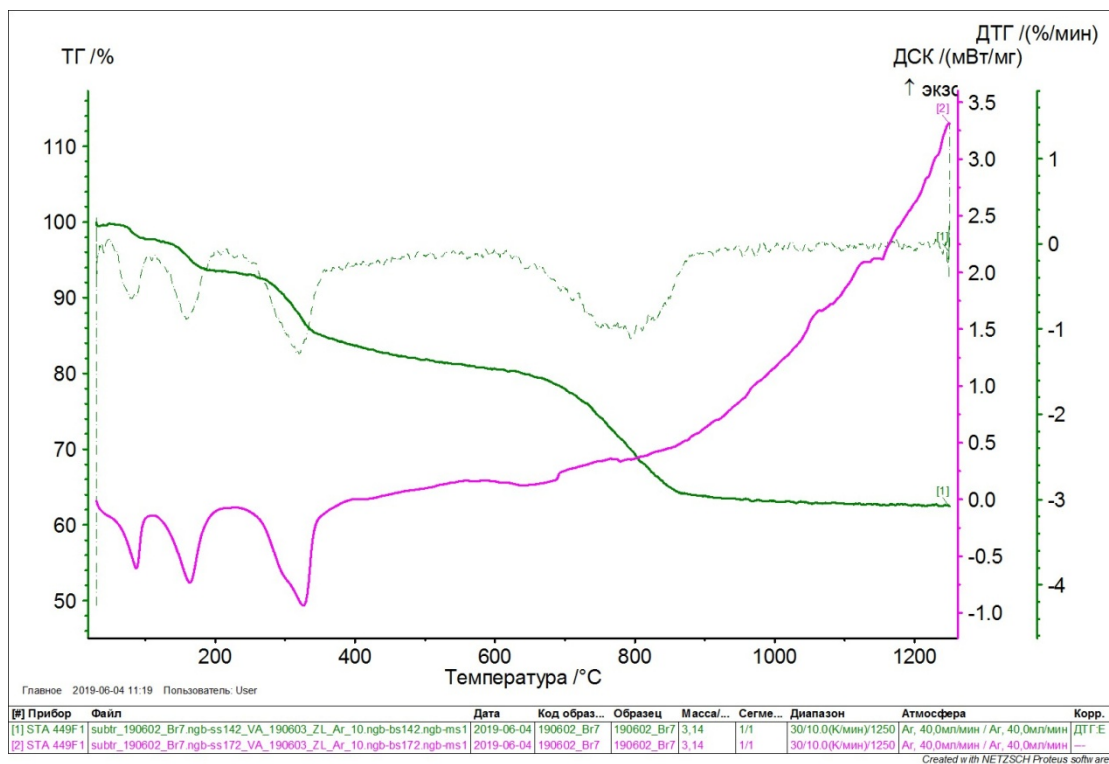


Рисунок Б.3 –Кривые термического анализа образца, полученного при времени введения гидrolитического агента 60 минут и pH = 9

ПРИЛОЖЕНИЕ В

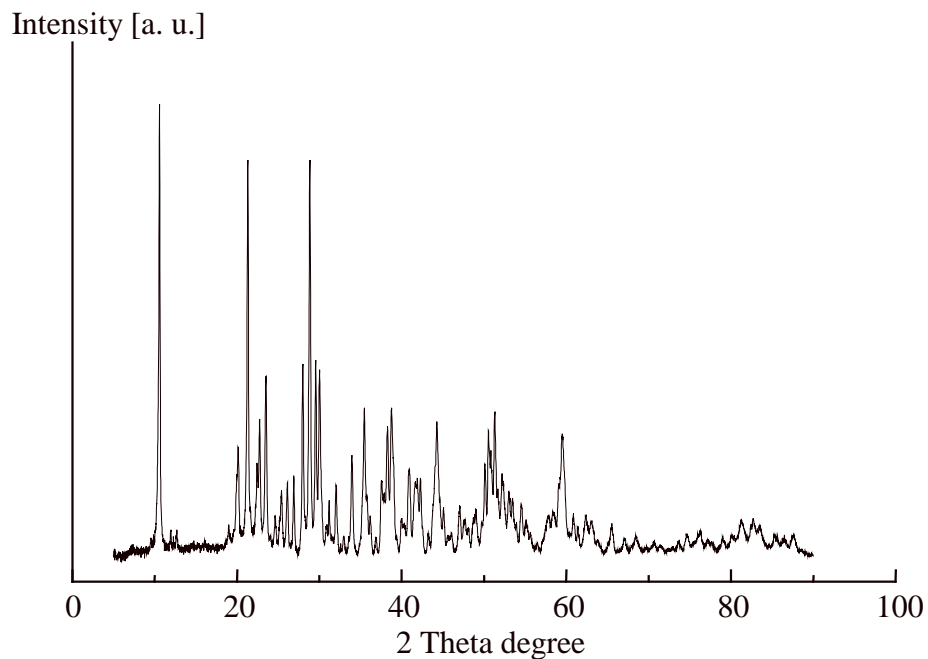


Рисунок В.1 –Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного при времени введения гидролитического агента 5 минут и рН = 8

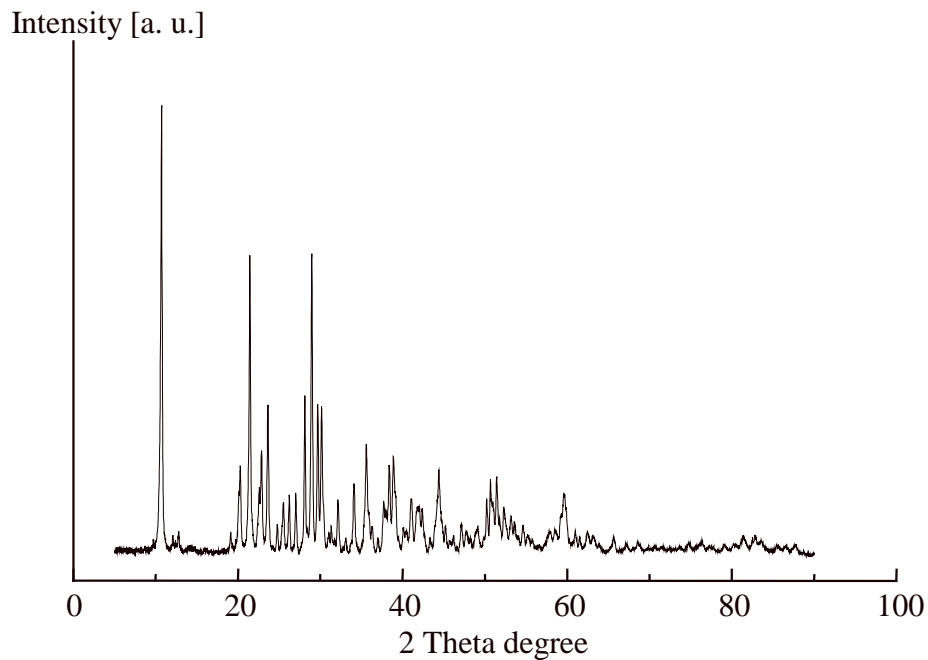


Рисунок В.2 –Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного при времени введения гидролитического агента 60 минут и рН = 8

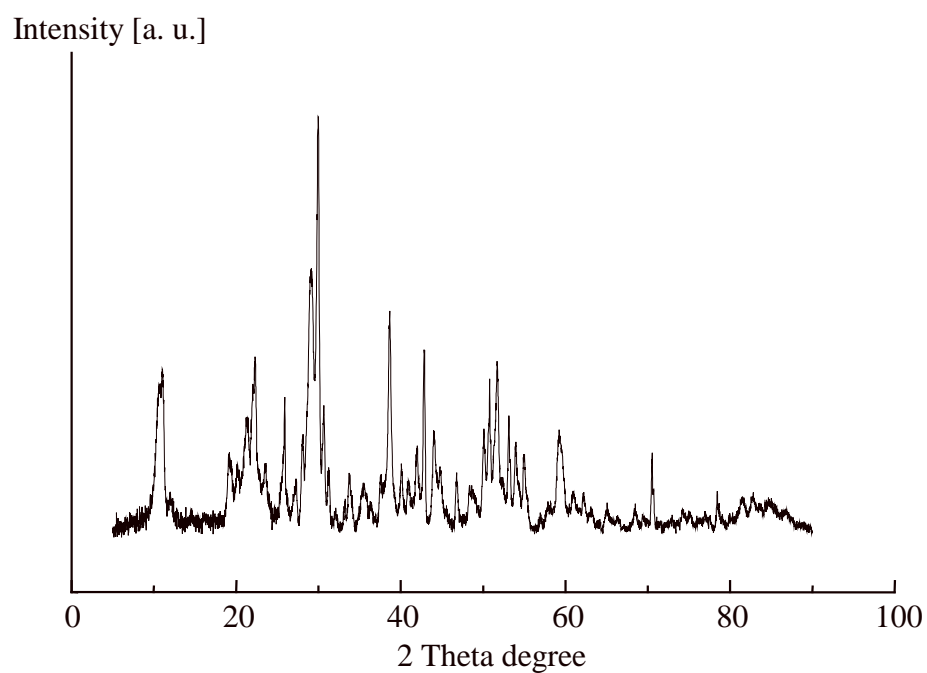


Рисунок В.3 –Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного при времени введения гидrolитического агента 60 минут и рН = 9

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

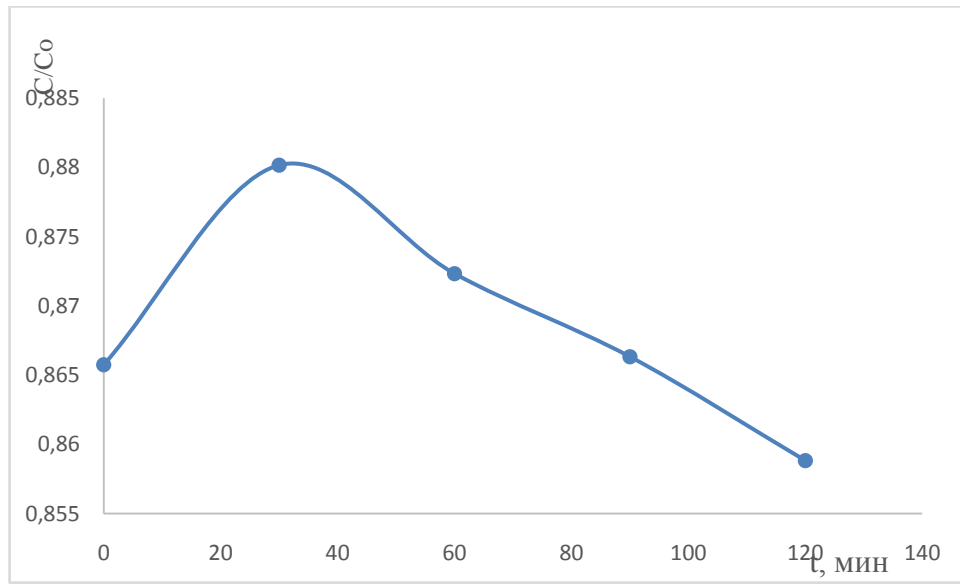


Рисунок Г.1 – Динамика разложения метиленового синего образцом, полученным при времени синтеза 5 минут pH = 8

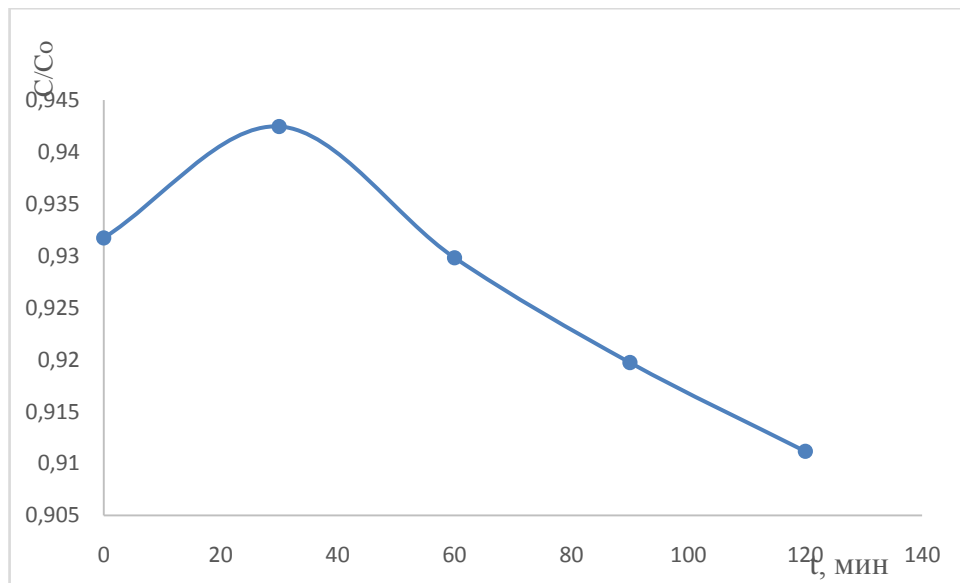


Рисунок Г.2 – Динамика разложения метиленового синего образцом, полученным при времени синтеза 5 минут pH = 10

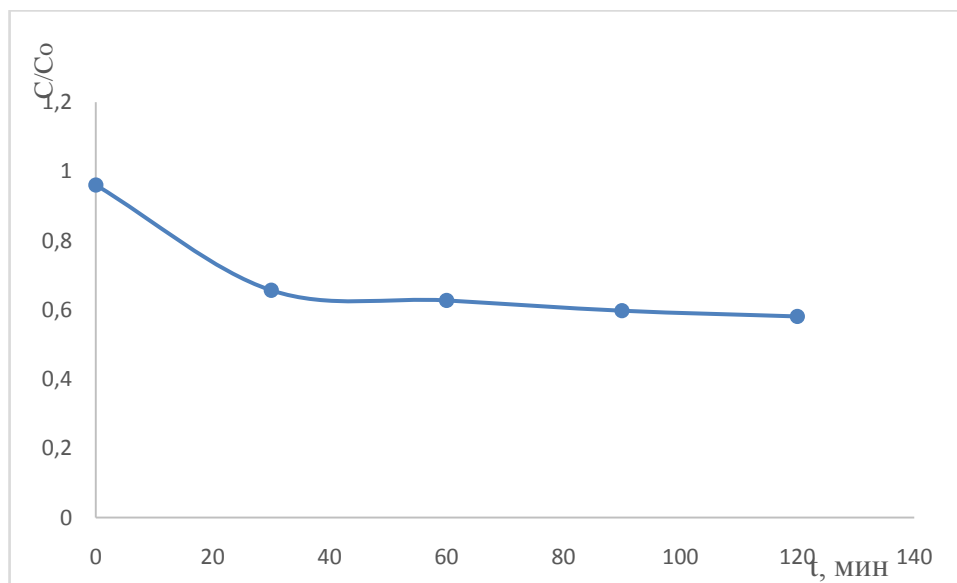


Рисунок Г.3 – Динамика разложения метиленового синего образцом, полученным при времени синтеза 60 минут рН = 8

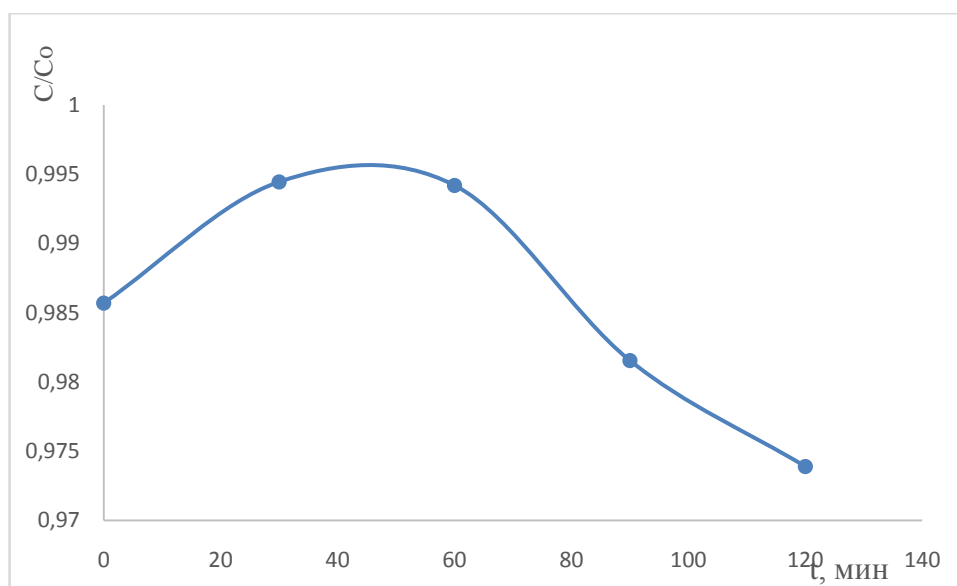


Рисунок Г.4 – Динамика разложения метиленового синего образцом, полученным при времени синтеза 60 минут рН = 10