

**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 теоретической и прикладной химии

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент,

_____/_____
«__» _____ 2019 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой,

д.х.н., профессор

_____/ О.К. Шарутина /
«__» _____ 2019 г.

Исследование фотокаталитического окисления фенолов в водных растворах в
присутствии наночастиц диоксида титана

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

ЮУрГУ – 04.04.01. 2019. 078. ПЗ ВКР

Руководитель, д.х.н., доцент

_____/ В.В. Авдин /

«__» _____ 2019 г.

Автор

студент группы ЕТ-241

_____/ А.А. Горшков /

«__» _____ 2019 г.

Нормоконтролер, доцент,

к.х.н., доцент

_____/ О.Н. Груба /

«__» _____ 2019 г.

Челябинск 2019

РЕФЕРАТ

Горшков А.А. Исследование фотокаталитического окисления фенолов в водных растворах в присутствии наночастиц диоксида титана – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-241, 2019. – 87 с., 24 ил., 14 табл., библиогр. список – 41 наим., 5 прил.

Диоксид титана, фенол, наночастицы, золь-гель метод, пероксометод, удельная поверхность, фотокатализ.

Объектом исследования являются диоксид титана и фенол.

Цель работы – получение сферических наночастиц TiO_2 и изучение возможности применения полученных материалов в качестве фотокатализаторов реакции окисления фенолов в водных растворах.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- провести изучение литературных источников, посвящённых синтезу фотокаталитически активного диоксида титана, фотокаталитическому окислению фенолов в водных растворах и методам количественного определения фенолов в водных растворах;
- осуществить синтез серий образцов наночастиц TiO_2 пероксидным методом, исследовать характер их поверхности методами сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота;
- осуществить синтез серии технологических образцов, содержащих наночастицы фотокатализатора, осаждением силикагеля из растворов жидкого стекла;
- осуществить синтез серии технологических образцов, содержащих наночастицы фотокатализатора, осаждением диоксида титана на гранулы готового силикагеля и на поверхность травлёного силикатного стекла;
- отработать методику количественного определения фенола и продуктов его фотоокисления в растворах;
- отработать методику фотокаталитического окисления фенола в водных растворах в присутствии наночастиц диоксида титана;
- количественно определить фотокаталитическую активность полученных образцов.

Область применения – синтезированные по предлагаемому способу, наноматериалы представляют интерес при использовании их в качестве фотокатализаторов и самоочищающихся покрытий.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Фенолы, их физико-химические характеристики и роль в загрязнении окружающей среды.....	9
1.2. Распространённые методы очистки вод от фенолов.....	10
1.3 Оксид титана, его физико-химические характеристики и методы синтеза.....	12
1.4 Применение материалов на основе TiO ₂ в качестве фотокатализаторов.....	17
1.5 Методы количественного определения фенолов в водных растворах.....	18
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1 Приборы и оборудование.....	22
2.2 Реактивы и растворители.....	22
2.3 Синтез сферических наночастиц чистого диоксида титана пероксметодом.....	23
2.4 Модифицирование поверхности полученных материалов.....	24
2.5 Исследование поверхностных характеристик полученных материалов.....	25
2.6 Синтез технологических макрообразцов.....	25
2.6.1 Синтез серии образцов осаждением из растворов жидкого стекла.....	25
2.6.2 Получение серии образцов прессованием таблеток из порошков.....	30
2.6.3 Синтез серии образцов осаждением диоксида титана на силикагель.....	31
2.6.4 Синтез серии образцов осаждением диоксида титана на поверхность подготовленного силикатного стекла.....	34
2.7 Определение фотокаталитической активности образцов.....	37
2.7.1 Предварительные испытания.....	37
2.7.2 Общая методика проведения фотокатализа.....	39
2.7.3 Методика определения, основанная на прямой спектрометрии.....	40
2.7.4 Методика определения, основанная на обратной перманганатометрии.....	41
2.7.5 Методика определения, основанная на реакции фенола с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия.....	42
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	
3.1 Результаты исследований поверхностных, механических и прочностных характеристик синтезированных образцов.....	43
3.2 Результаты исследований фотокаталитической активности синтезированных образцов.....	44
3.2.1 Определение активности образцов наночастиц.....	44
3.2.2 Определение активности технологических макрообразцов.....	47
3.2.3 Модификации процесса фотодеструкции.....	52
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	61
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	62
ABSTRACT.....	65
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	66
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	66
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	67
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	70
ПРИЛОЖЕНИЕ Г.....	71
ПРИЛОЖЕНИЕ Д.....	86

ВВЕДЕНИЕ

Фенольные соединения (фенолами) – называют производные ароматических углеводородов, в которых ОН-группы располагаются непосредственно при атомах углерода бензольного кольца. Фенолы рассматриваются как распространенный загрязнитель сточных вод (в том числе – промышленных). Фенолы используются при синтезе капролактама и фенолформальдегидных смол, а также (вследствие их хороших пенообразующих свойства) применяются при флотации руд. Основными промышленными источниками загрязнителей-фенолов являются предприятия, связанные с тепловой переработкой бурых и каменных углей, древесины и торфа; лесохимические предприятия; фабрики нефтепереработки; производства полимеров и искусственных смол; производства органических красителей; обогатительные фабрики цветной металлургии. В стоках различных промышленных предприятий концентрации фенолов колеблются в пределах от 5 мг/л до 20 г/л и более [1, 2].

В настоящее время разработка эффективных и малозатратных методов очистки сточных вод от фенольных соединений является актуальной проблемой. Перспективным методом очистки сточных вод от фенольных соединений является их фотокаталитическое окисление на диоксиде титана [3, 4].

Оксид титана (IV) широко распространен в природе, обладает низкой токсичностью и высокой химической стойкостью. TiO_2 является полупроводником n-типа. По сравнению с множеством других полупроводников оксид титана (IV) обладает некоторыми значительными преимуществами: химической стабильностью, относительно невысокой себестоимостью, хорошей фотокаталитической активностью и малой токсичностью. Переход валентного электрона на проводящий уровень происходит при поглощении оксидом титана (IV) кванта света с длиной волны < 400 нм и ведёт к образованию разделенной пары зарядов. Это делает диоксид титана эффективным фотокатализатором с возможностью применения в реакциях разложения различных органических загрязнителей (содержащихся как в водной среде, так и в воздухе), в реакции фотолиза воды, реакциях окисления неорганических соединений. Прежде всего, на фотокаталитические свойства диоксида титана влияют размеры его кристаллов, фазовый состав, наличие в нём различных примесей, удельная поверхность материала. Наиболее фотокаталитически активной фазой оксида титана (IV) является метастабильный анатаз, переходящий при повышении температуры в менее активную фазу рутила.

Поскольку при увеличении размеров кристаллов процессы рекомбинации зарядов в фотокатализаторе замедляются (поскольку происходит понижение количества структурных дефектов), а рекомбинацию зарядов следует считать "вредным" процессом, поскольку она не приводит к активации целевой реакции, то из этого следует, что увеличение размера кристаллов повышает квантовый выход фотокатализатора.

Для расширения спектра электромагнитного излучения, активирующего диоксид титана, применяется его допирование гетероатомами (N, C, S, Fe, V и др.). Немаловажным преимуществом фотокатализатора является его высокая удельная поверхность, увеличивающие активность за счет большего количества доступных для субстрата реакционных центров. Из всего вышесказанного следует, что для применения в фотокатализе необходим материал, имеющий большое содержание стабилизированной при высоких температурах фазы анатаза, и обладающий при этом высокой удельной поверхностью.

Цель работы – получение сферических наночастиц TiO_2 и изучение возможности применения полученных материалов в качестве фотокатализаторов реакции окисления фенолов в водных растворах.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

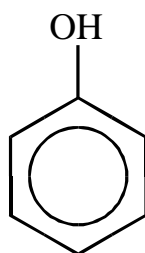
- 1) Провести изучение литературных источников, посвящённых синтезу фотокаталитически активного диоксида титана, фотокаталитическому окислению фенолов в водных растворах и методам количественного определения фенолов в водных растворах;
- 2) Осуществить синтез серий образцов наночастиц TiO_2 пероксидным методом, исследовать характер их поверхности методами сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота;
- 3) Осуществить синтез серии технологических образцов, содержащих наночастицы фотокатализатора, осаждением силикагеля из растворов жидкого стекла;
- 4) Осуществить синтез серии технологических образцов, содержащих наночастицы фотокатализатора, осаждением диоксида титана на гранулы готового силикагеля и на поверхность травлёного силикатного стекла;
- 5) Отработать методику количественного определения фенола и продуктов его фотоокисления в растворах;
- 6) Отработать методику фотокаталитического окисления фенола в водных растворах в присутствии наночастиц диоксида титана;
- 7) Количественно определить фотокаталитическую активность полученных образцов.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Фенолы, их физико-химические характеристики и роль в загрязнении окружающей среды

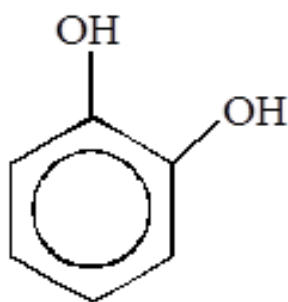
Фенольные соединения считаются одними из наиболее широко распространенных загрязнителей, поступающих в поверхностные воды со сточными водами промышленных предприятий. Сброс в водоёмы промышленных и бытовых стоков, содержащих фенольные соединения, приводит к ухудшению их общего санитарно-экологического состояния, поскольку фенолы негативно влияют на жизнедеятельность организмов как посредством изменения режима растворенных биогенных элементов и газов, так и непосредственно своей токсичностью. Процессы самоочищения водоемов от фенольных соединений протекают медленно, и их следы способны распространяться на значительные расстояния, поэтому до сброса такие стоки должны подвергаться достаточной очистке [2].

Фенольным соединением называется вещество, имеющее в своей молекуле ароматическое ядро, непосредственно связанное с одной (или более) гидроксильных групп. Простейшим из фенольных соединений является сам фенол.

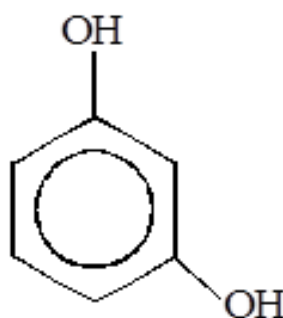


фенол

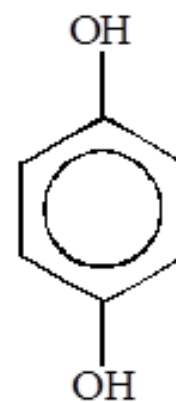
В зависимости от количества гидроксильных групп различают одноатомные и многоатомные фенольные соединения. Среди многоатомных фенолов наиболее распространены двухатомные (диоксибензолы).



пирокатехин



резорцин



гидрохинон

В настоящий момент известно несколько тысяч различных фенольных соединений и их производных. Их делят на две группы:

- 1) летучие с паром (фенол, крезолы, тимол, ксиленолы);
- 2) нелетучие (пирокатехин, резорцин, гидрохинон и другие многоатомные фенолы).

Летучие фенольные соединения обладают более высокой токсичностью.

Фенолы являются слабыми кислотами (pK_a самого фенола равна 9,98). Реакционная способность фенольных соединений в реакциях окисления находит техническое применение при использовании их в качестве ингибиторов процессов автоокисления жиров и масел, а также имеет существенное значение в биосинтезе природных фенолов.

Важным свойством фенольных соединений с точки зрения их идентификации и выделения является их способность образовывать соли с металлами. За редкими исключениями, все фенольные соединения твердые, имеют окрашивание от коричневого до светло-желтого.

В промышленных стоках концентрации фенолов в ряде случаев могут превосходить 10 г/л в различных сочетаниях (ПДК фенольных соединений в питьевой воде составляет 1 мкг/л). Наиболее высокие концентрации фенольных соединений наблюдаются в стоках предприятий коксохимической промышленности – до 20 г/л. Современное предприятие коксохимической промышленности сбрасывает в сутки порядка 10 т фенольных соединений [4].

В поверхностных водах фенолы способны находиться в растворенном состоянии как в свободном виде, так и в состоянии фенолятов и фенолят-ионов. В водных средах они могут вступать в реакции поликонденсации и конденсации. В условиях природных водоемов процессы адсорбции фенольных соединений донными отложениями и взвесями играют незначительную роль.

Фенол и его производные широко используются на различных промышленных производствах. Если взаимодействовать с чистыми фенольными соединениями в существенных количествах и вне специально предназначенных для этого помещений, то они способны вызывать различные заболевания: экзему, аллергию, астму, заболеваниям органов кровообращения. Особенно токсичным являются нитрофенольные соединения – нитроцен, динитрофенол и другие. Производные фенола используют как антисептики, инсектициды, фунгициды и гербициды.

1.2. Распространённые методы очистки вод от фенолов

Методы выпаривания, экстракции и сорбции относят к методами регенерационной очистки сточных вод от фенольных соединений. На выпарных установках в течение года в среднем очищается более 10,0 миллионов кубометров фенолсодержащих сточных вод. Эффективность извлечения фенольных соединений при этом стремится к 93 %, а остаточные концентрации составляют порядка 300 мг/л.

Очистку загрязненных фенолами паров производят в скрубберах при обработке их раствором щелочи. Применение выпарных установок характерно, в частности, для предприятий коксохимической промышленности.

Экстракцией с применением в качестве экстрагентов бензола (либо же бутилацетата) достигают извлечения до 90 % фенольных соединений при их остаточных концентрациях до 250 мг/л. Экстрагент впоследствии подвергают отгонке. Растворившиеся фенольные соединения извлекаются из экстрагента при помощи едких щелочей; регенерация экстрагента осуществляется также посредством отгонки. Экстракция как метод очистки стоков используется, например, на газогенераторных станциях.

Выпаривание и экстракция не обеспечивают остаточных концентраций фенольных соединений, близких к их предельно допустимым концентрациям, поэтому после них требуется существенная доочистка. Сорбционные методы очистки считаются более эффективными. В качестве сорбента применяется, в частности, активированный уголь, способен задерживать фенольные соединения в количествах до 30 г на 1 кг собственной массы. Посредством его применения можно получать воду, практически не содержащую фенолы. При этом сроки службы активированного угля невелики, а его регенерация представляет сложность: необходима промывка другим растворителем фенолов с последующим извлечением фенольных соединений из растворителя путём отгонки. На практике метод сорбции фенольных соединений на активированном угле не так распространён, поскольку все это делает его дорогостоящим.

Регенерация фенольных соединений из сточных вод экономически целесообразна в случаях, если их концентрация превышает 2 г/л, но порой регенерационные методы применяют и при более низких содержаниях. Если содержание фенольных соединений мало, то для доочистки сточных вод от них применяются деструктивные методы. К ним относят биологическое и химическое окисление. Биологическую очистку промышленных стоков от фенольных соединений выполняют на биофильтрах либо в аэротенках. Обычные сооружения биоочистки способны перерабатывать фенолы при концентрациях, не превышающих 50 мг/. Эффективность биоочистки от фенолов достигает 90 % при остаточных концентрациях до 50 мг/л.

Метод химического окисления заключается в добавлении к водному раствору сильных окислителей: хлора, озона либо перекиси водорода. При добавлении хлора в воду с некоторым избытком гипохлористый ион вступает в реакцию с молекулами фенола, образуя малеиновую кислоту. В случае недостатка хлора возможно образование высокотоксичного хлорфенола, потому для полноты окисления вводят такие количества хлора, чтобы остаточное содержание активного хлора находилось в пределах 1 – 10 мг/л [3]. При обеспечении тридцатиминутного контакта этот метод дает практически полную очистку от фенольных соединений.

Озонирование производят в барботажных колоннах при продувке воды содержащим озон газом. Для достижения приемлемой степени очистки от фенольных соединений требуется значительный расход озона (1,5 – 3 г/л) и электроэнергии для его получения. Как правило, озонирование применяют при доочистке от фенолов сточных вод с низкой окисляемостью, прошедших предварительную фильтрацию. При детоксикации не всегда удается достигнуть требуемой степени очистки, поскольку фенол довольно устойчив к действию H_2O_2 , а скорость окисления при обработке разбавленных сточных вод невелика. В настоящее время широко применяются окислительные методы, основанные на диспропорционировании пероксида водорода с образованием реакционно-способных гидроксильных радикалов OH^\cdot ($E_0 = 2,38$ В): фотолиз H_2O_2 и его каталитический распад под действием ионов Fe^{2+} (Фентон-процесс).

Для избавления от фенольных соединений возможно также применение модифицированного метода Клибанова с применением пероксидазы и талька. Пероксидаза деградирует фенолы до полифенолов, нерастворимых в воде. При добавлении талька происходит абсорбция нерастворимых продуктов реакции на тальке и выпадение их из раствора в осадок. Таким образом возможно полное удаление фенольных соединений из раствора. Первоначально для удаления фенолов применялся поливинилпироллидин, однако в дальнейшем использовался тальк в связи с его относительной дешевизной.

Большой интерес представляют процессы обезвреживания фенолсодержащих вод посредством фотокаталитического окисления фенольных соединений в водной среде кислородом воздуха, не требующего дорогостоящих реактивов и сложных установок. Известны работы, посвящённые данной проблеме, в том числе и с использованием фотокатализаторов на основе диоксида титана [1, 2].

1.3 Оксид титана, его физико-химические характеристики и методы синтеза

Оксид титана (IV) существует в трёх аллотропных модификациях: анатаз, рутил, брукит (первые две являются метастабильными и переходят в фазу рутила при высоких температурах). Температура плавления диоксида титана равна 1843 °С. Плотность для различных аллотропных модификаций различается: для рутила она равна 4,235 г/см³, для анатаза – 4,05 г/см³, для брукита – 4,1 г/см³.

Большая часть синтезируемого оксида титана (IV) используется в качестве белого красителя в лакокрасочной, целлюлозно-бумажной, полимерной, косметической промышленности. TiO_2 является амфотерным соединением. Малотоксичен. Будучи полупроводником n-типа, фотокаталитически активен, что наиболее выражено у метастабильной фазы анатаза. Фотокатализаторы на основе диоксида титана синтезируют в промышленных масштабах (Evonik P25, Hombicat UV100) и используют для окисления токсичных неорганических соединений, содержащихся в водной и воздушной средах, для обеззараживания, для разложения органических загрязнителей, а также для реакции разложения воды на водород и кислород и в самоочищающихся покрытиях [5–9].

Для синтеза микропористых наноматериалов на основе оксида титана (IV) известен целый ряд стратегий: золь-гель метод обеспечивает контроль свойств материала на молекулярном уровне, гидротермальный синтез способствует кристаллизации оксида в относительно мягких условиях, негидролитические методы позволяют получать материалы, минуя стадию гидролиза. С другой стороны, на данный момент неизвестен какой-либо универсальный метод, который бы позволял удовлетворять всем требованиям, предъявляемым к синтезу и к свойствам полученного оксидного материала.

Гидролитический золь-гель метод

Сущность золь-гель метода заключается в последовательных стадиях формирования коллоидных растворов в ходе конденсации растворённых молекул прекурсоров и сшивки коллоидных частиц в процессе гелирования в полимерные цепи путём образования химических связей между активными поверхностными группами. Эти две стадии контролируются процессом конденсации, включающей гидролиз ионов или молекул алкоксидов металлов и реакции оляции/оксоляции между гидроксильными группами при атомах металлов [10–12]. В дальнейшем в результате сушки растворитель удаляется и происходит образование пористых твердых тел (аэро- и ксерогелей).

В золь-гель процессе сольватированные прекурсоры как правило состоят из окружённого различными лигандами металла или неметалла. Условия, необходимые для контроля свойств твердых материалов (время взаимодействия, pH, температура, концентрации), равно как и химическая природа выбранных прекурсоров, и необходимые добавки (растворители, катализаторы, реагенты) в целом и определяют протекание реакций в золь-гель синтезе.

Несмотря на то, что алкоксидные прекурсоры зачастую предпочитают для синтеза материалов на основе оксидов, использование неорганических солей в золь-гель синтезе имеет ряд преимуществ: более простые условия хранения и использования, относительно низкая цена, меньший вред для окружающей среды. Всё же при использовании неорганических прекурсоров непросто добиться приемлемого контроля свойств получаемого материала. В целях этого необходимо дополнительное введение органических комплексообразующих лигандов, что вновь приводит к проблеме применения обработки при высоких температурах для удаления введённой органики, сопровождающейся нежелательным полиморфным переходом анатаза в рутил.

Негидролитический метод

Известно, что гели на основе оксида титана были синтезированы с использованием хлорида титана (IV) [13–19], в качестве источника кислорода использовался диизопропиловый эфир. Этот синтез основан на промежуточном формировании изопропоксидной группы при реакции хлорида с эфиром, которое сопровождается негидролитической конденсацией между хлоридной и алкоксидной группой.

Это приводило к образованию мостиковых связей металл-кислород-металл и отщеплению изопропилхлорида. Синтезированные таким образом материалы даже в отсутствие постсинтетической обработки обладают высокими значениями удельной поверхности и объёма пор.

Негидролитический метод способствует высокой степени конденсации, что обычно приводит к формированию материалов с мезопористой структурой, в отличие от гидролитического метода, который, как правило, приводит к получению материалов с микропористой структурой. Однако негидролитические методы обладают и некоторыми недостатками: одним из которых является необходимость создания и поддержания инертной атмосферы на всех стадиях синтеза. Кроме того, применяемые в данном методе реактивы летучи, высокотоксичны, сложны для хранения и имеют высокую стоимость.

Плазмофазовый синтез

Ещё одним методом синтеза порошкообразного диоксида титана является термическое разложение газофазных металлоорганических соединений в реакторе при воздействии плазмы. Известно, что в неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, были синтезированы нанодисперсные порошки TiO_2 [20, 21].

Наноразмерный оксид титана (IV) синтезировали инъекцией импульсного электронного пучка в газофазную смесь TiCl_4 , O_2 и H_2 . Предварительно реактор прогревали до температуры $90\text{ }^\circ\text{C}$ и перед введением смеси газов откачивали до среднего вакуума. Полная конверсия TiCl_4 происходила за один импульс электронного пучка, процесс деструкции носил взрывной характер. Это указывало на цепной разветвленный характер процесса синтеза оксида титана (IV) при конверсии тетрахлорида титана.

Синтез водорастворимых комплексов титана

Вышеперечисленные методы синтеза TiO_2 имеют значительные недостатки: использование токсичных, нестабильных, дорогостоящих алкоксидов титана, необходимость в применении либо темплатов, либо высоких температур. Из этого следует, что приоритетным является метод синтеза, в котором без применения темплатов и алкоксидов титана могли бы быть получены частицы сферической морфологии с развитой поверхностью. В качестве альтернативы алкоксидам рядом исследователей было предложено использование водорастворимых пероксокомплексов титана [22–24].

Водорастворимые пероксидные комплексы титана – практически не вредные для окружающей среды и относительно недорогие прекурсоры для синтеза наноструктурированных металлооксидных катализаторов. Их применение позволяет избегать использования высокотоксичных алкоксидных прекурсоров, а также органических лигандов и растворителей в синтезе. Пероксидные комплексы титана способны существовать в довольно-таки широком диапазоне pH в моно- или олигомерной форме.

Это делает метод очень гибким и означает то, что возможно контролировать фазовый состав конечного образца, кроме того при этом возможно получение стопроцентно чистого анатаза, рутила или брукита. Кроме того, использование пероксидного метода синтеза позволяет контролировать форму, размер и предпочтительную ориентацию кристаллов оксида титана (IV), то есть те характеристики, которые определяет их фотокаталитическую активность [25–26]. В качестве альтернативы структурообразующим агентам для получения материалов с высокой удельной поверхностью предложено применять постсинтетический процесс кипячения с обратным холодильником (рефлакс).

Суть пероксидного метода состоит в синтезе водорастворимого пероксидного комплекса титана, имеющего формулу $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})_3]^+$ или $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})_2]$, который далее используется в качестве прекурсора для получения оксида титана (IV). Синтез пероксидного комплекса достигается растворением в кислой среде при добавлении H_2O_2 к тетрагидротитанату либо же к свежесозданной титановой кислоте, то есть к гидратированным коллоидным частицам диоксида титана (схемы 1.2–1.3).

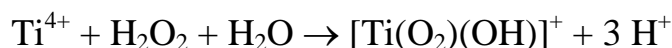


Схема 1.1

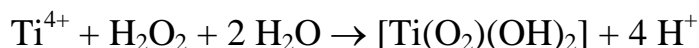


Схема 1.2

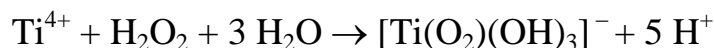


Схема 1.3

Наличие пероксидных групп в структуре синтезированных таким методом соединения подтверждено как методом ИК- спектроскопии, так и методом порошковой рентгеновской дифракции [27–30].

В растворе при значениях pH ниже 1 пероксокомплексы существуют в виде мономеров. При значениях pH = 1 – 3 они переходят в форму димеров. Наиболее стабильный пероксидный комплекс образуется в присутствии аммиака и при значении pH = 9,5.

Применение пероксометода для синтеза фотоактивного оксида титана (IV) описано в литературе. Нанотрубки диоксида титана, полученные пероксидным методом, продемонстрировали более высокую фотокаталитическую активность, чем широко используемый фотокатализатор Degussa P25 [31, 32].

Тонкослойные структуры, полученные пероксометодом, обладают высокой фотокаталитической активностью в реакциях окисления уксусной кислоты и изопропанола. Пероксометод также был использован для получения самоочищающихся покрытий. Пероксометод позволяет в широких пределах контролировать структуру и фазовый состав синтезируемых материалов как путем изменения соотношения перекиси водорода и ионов четырехвалентного титана, так и путём подбора значения рН среды. При соотношении $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Ti}] = 10$ и значении $\text{pH} = 1$ в синтезированном фотокатализаторе будет преобладать фаза брукита (63 %), а при значениях $\text{pH} = 3$ будут образовываться сфероидные наночастицы чистой фазы анатаза, обладающие высокой фотокаталитической активностью в реакции разложения метиленового синего. Пероксидный метод позволяет получать диоксид титана, стабилизированный в фазе анатаза при высоких температурах (до 900 °С) [30–31]. Кроме того, он позволяет добиваться преимущественного роста заданных граней кристаллов оксида титана (IV).

Структура комплексов и координация ионов четырехвалентного титана пероксидными группами изучались методами инфракрасной спектроскопии [29] и рентгеноструктурного анализа [32]. Пероксидные комплексы титана существуют в виде мономеров с моновалентным катионом, $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH}]^+$, при рН ниже 1. Фрагменты $[\text{Ti}(\text{O}_2)]$ представляют собой треугольники и склонны к образованию димеров $[\text{Ti}_2\text{O}_5]$ в диапазоне значений рН 1 – 3. Ниже представлены примеры образования димерных комплексов (схемы 1.4–1.6).

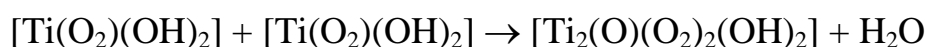


Схема 1.4

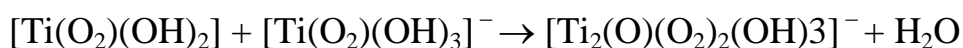


Схема 1.5

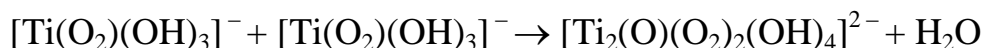


Схема 1.6

Представленные димеры способны подвергаться дальнейшей конденсации и самоконденсации, что в конечном итоге приводит к образованию олигомеров. В результате длительной конденсации образуется осадок полинуклеарного оксопероксо-гидроксикомплекса титана $[\text{Ti}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2]_n$, гидроксида титана или титановой кислоты $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (схема 1.7).

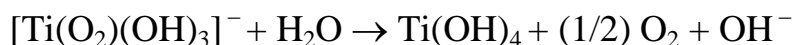


Схема 1.7

В избытке H_2O_2 , гидроксид титана может быть перерастворён (схема 1.8).



Схема 1.8

Суммируя вышеизложенное: даже без применения органических лигандов, избыток H_2O_2 может в должной мере обеспечивать стабильность водорастворимого пероксидного комплекса титана, а варьирование значений pH раствора, помогает контролировать образование моно-, ди- и олигомерных комплексов титана, что в конечном итоге позволяет управлять конечными свойствами синтезированного металлооксидного материала.

1.4 Применение материалов на основе TiO_2 в качестве фотокатализаторов

Можно выделить следующие преимущества использования материалов на основе диоксида титана в качестве фотокатализаторов: повышенная гидроксильность поверхности металлооксида способствует повышенной адсорбции реагента и его доставки к активным фотокаталитическим центрам диоксида титана; высокая кислотность поверхности металлооксида, способствующая образованию активных окислительно-восстановительных центров, что приводит к значительному сдерживанию нежелательной электрон-дырочной рекомбинации; высокая удельная поверхность и повышенная степень диспергирования диоксида титана приводят к тому, что такой фотокатализатор способен взаимодействовать с большим количеством молекул субстрата.

В работе [33] было исследовано фотокаталитическое окисление фенола на композиционном полупроводниковом фотокатализаторе на основе модифицированного оксидом меди (II) оксида титана (IV) при облучении дневным солнечным светом. Показано, что проведение процесса окисления в присутствии кислорода повышает эффективность процесса примерно в 1,2 раза. В работе [34] изучалась фотокаталитическая очистка термальных вод, содержащих фенол. Было подтверждено, что при фотокаталитической очистке химическое потребление кислорода снижается на 65 %, а степень обезвреживания от фенола термальной воды составляет 91 %.

Основную роль в процессах фотодеструкции веществ на поверхности фотокатализатора играет образование свободных носителей заряда – электронов и «дырок» (локализованных положительных зарядов, носителями которых могут быть, в частности, незаполненные валентные связи) при облучении поверхности фотокатализатора светом (энергия которого должна превышать определённых энергетический барьер – запрещённую зону). Образование такой пары происходит в результате перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости. В дальнейшем и электрон, и «дырка» способны взаимодействовать с образующимися при диссоциации воды гидроксид-ионами и с растворённым в воде кислородом с образованием высокоактивных радикалов.

Таким образом, пара «электрон – дырка» является сильным окислителем (рисунок 1.1).

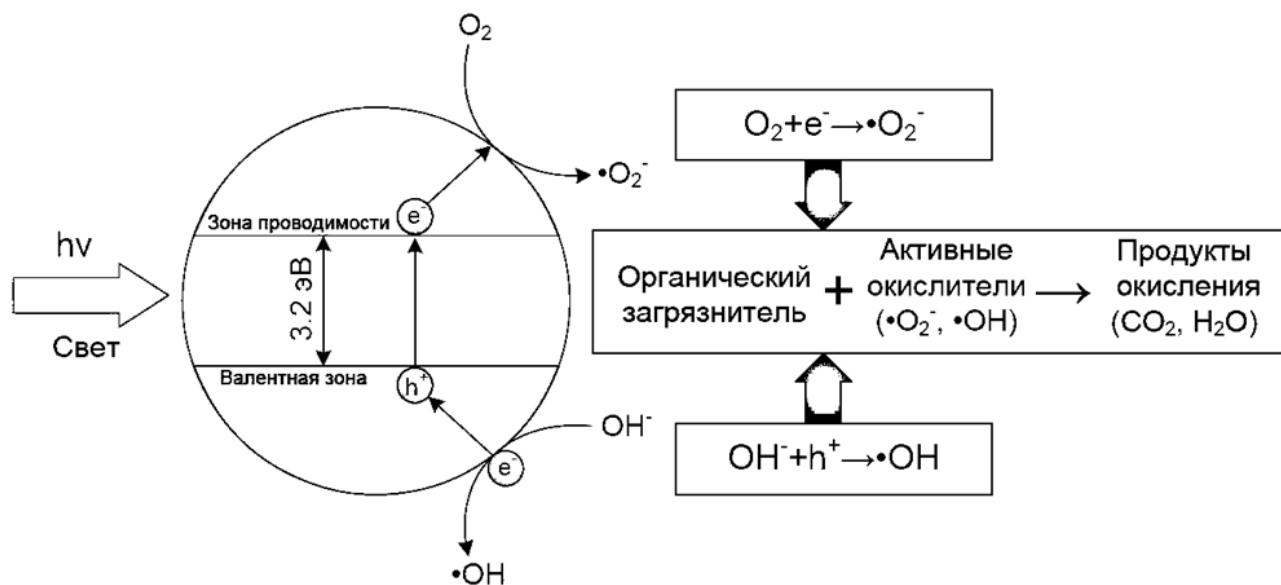


Рисунок 1.1 – Общая схема окисления органических загрязнителей на поверхности диоксида титана при облучении ультрафиолетом

1.5 Методы количественного определения фенолов в водных растворах

Проведение исследований фотокаталитической активности материалов на основе оксида титана в реакциях окисления фенольных соединений возможно только после того, как была выбрана методика количественного определения фенолов в исследуемом водном растворе. Такая методика должна быть надёжной, воспроизводимой и чувствительной, поскольку требуется точно определять довольно низкие концентрации фенолов в растворе [33–35].

Броматометрический метод

1) Прямое титрование: сущность метода заключается в титровании фенольного соединения раствором $KBrO_3$ в присутствии KBr (в качестве индикатора используют индикатор метиловый оранжевый). В точке эквивалентности избыточная капля $KBrO_3$ выделяется свободный Br_2 , который необратимо окисляет индикатор с обесцвечиванием раствора (схемы 1.9–1.10).

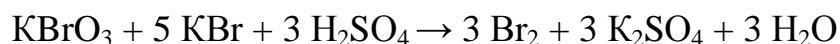


Схема 1.9

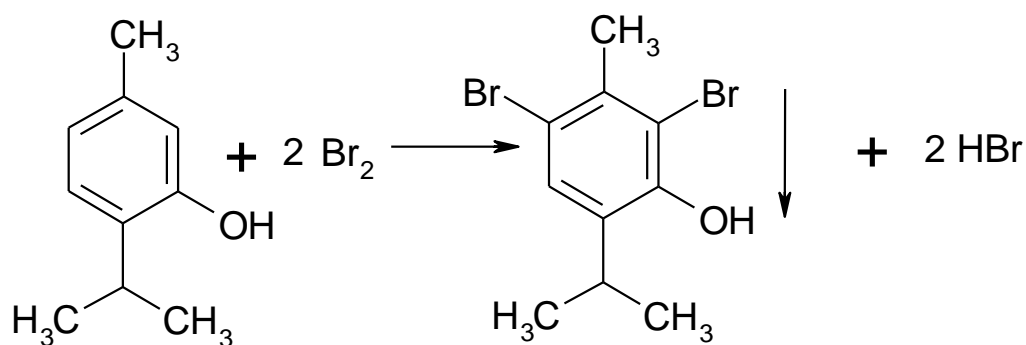


Схема 1.10

2) Метод обратного титрования заключается в добавлении к исследуемому раствору избытка титрованного раствора KBrO₃ и KBr (раствор предварительно подкисляют серной кислотой). Выделяющийся свободный Br₂ вступает с фенольным соединением в реакцию электрофильного замещения. Через 15 минут избыток брома определяют йодометрически: добавляют KI, а выделившийся I₂ титруют раствором Na₂S₄O₆ (схемы 1.11–1.14). В качестве индикатора применяют крахмал).

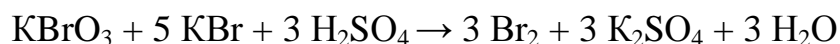


Схема 1.11

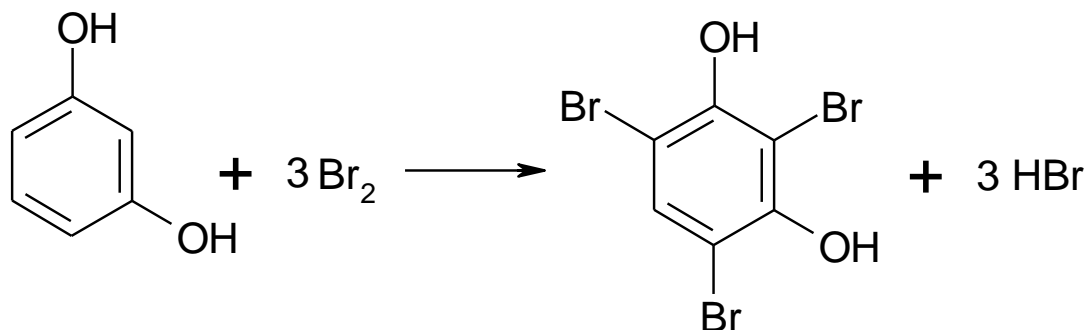


Схема 1.12



Схема 1.13

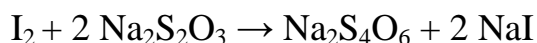


Схема 1.14

Йодометрический метод

Поскольку процесс йодирования является обратимым, определение фенольных соединений проводят в присутствии NaHCO_3 для связывания выделяющегося HI (схемы 1.15–1.16).

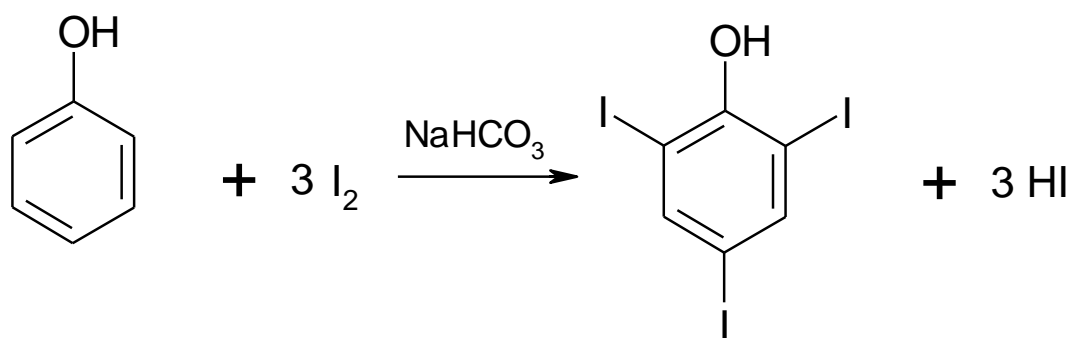


Схема 1.15

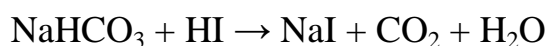


Схема 1.16

При прямом титровании титруют до синего окрашивания, а при обратном избыток I_2 оттитровывают раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания (схема 1.17). Индикатор – крахмал.

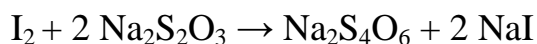


Схема 1.17

Метод ацетилирования

Основан на свойстве фенолов образовывать при взаимодействии с уксусным ангидридом нерастворимые сложные эфиры (схема 1.18).

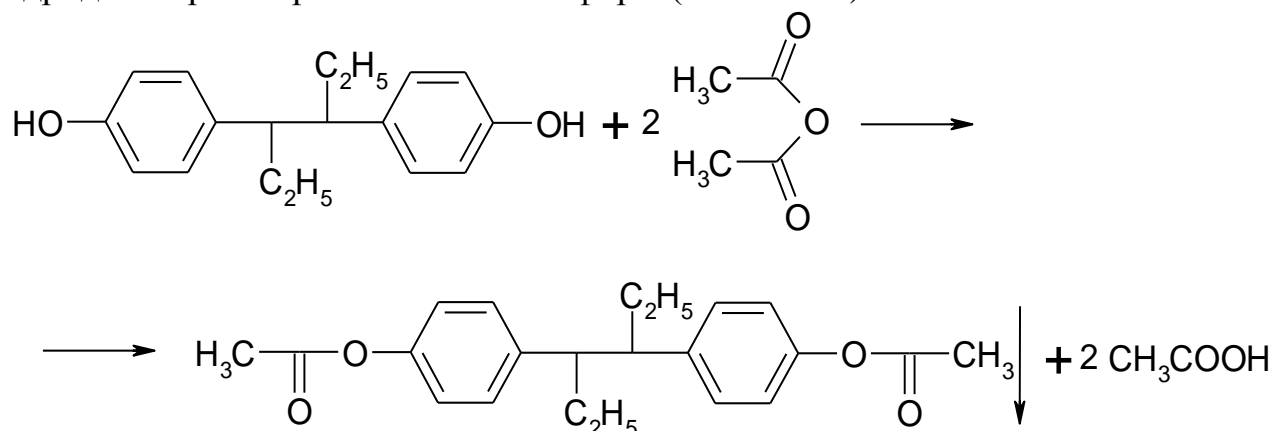


Схема 1.18

Спектрометрический метод

Основа метода – на способность фенола поглощать свет в ультрафиолетовой области [34]. По результатам измерения оптической плотности растворов при 269 нм (максимум поглощения фенола) и 290 нм (максимум поглощения окрашенных примесей) определяется содержание фенола по калибровочному графику.

Метод обратной перманганатометрии

Сущность метода заключается в окислении фенола и продуктов его фотодеструкции, находящихся в пробе анализируемой воды, заданным количеством KMnO_4 в присутствии серной кислоты при нагревании, с последующим добавлением раствора щавелевой кислоты, и титровании его избытком раствором того же KMnO_4 до появления розового окрашивания. Количество присутствующих в анализируемой пробе органических соединений в пересчёте на фенол рассчитывается по количеству пошедшего на титрование перманганата калия.

В коническую колбу вносят 5,0 мл тщательно перемешанной пробы анализируемой воды, добавляют 0,5 мл раствора H_2SO_4 , 5,0 мл рабочего раствора KMnO_4 .

Смесь нагревают на таком образом, чтобы кипение наступило не позднее чем через семь минут, и далее кипятят в течение десяти минут, закрыв маленькой воронкой для минимизации нежелательного испарения. К горячему раствору добавляют 5,0 мл рабочего раствора щавелевой кислоты. Обесцвеченный горячий раствор титруется с рабочим раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски, сохраняющейся в течение тридцати секунд. Регистрируют объем рабочего раствора KMnO_4 , потраченного на титрование.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Приборы и оборудование

Прибор для измерения удельной поверхности ASAP 2020 Micromeritics

Сканирующий электронный микроскоп (SEM) JEOL JSM 7001F, оснащенный полевой эмиссионной пушкой (FEG)

Спектрометр УФ-видимой области Shimadzu UV 2700

Различная стеклянная химическая посуда (стаканы, колбы, обратный холодильник)

Кварцевые химические стаканы

Магнитная мешалка

Электронные аналитические весы

Муфельная печь

Корундовые тигли

Три ультрафиолетовые лампы T8 Osram L36W/73 BLB G13, 1200 mm

Вакуумный сушильный шкаф

Ультразвуковая ванна

Центрифуга

Пресс для прессования таблеток

Ступка и пестик

2.2 Реактивы и растворители

ТЭОС (тетраэтоксисилан)

$\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_3$

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ водный раствор 25 % мас.

Изопропанол

n-пропанол

Этанол

Дистиллированная вода

Толуол

Октан

Минеральное масло марки М-10В

H_2O_2 водный раствор 30 % мас.

NaOH водный раствор 1 М.

HCl водный раствор 1 М.

Na_2SiO_3

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$

H_2SO_4 водн. 98 % мас.

Поливиниловый спирт

Флуоресцеин

Метиленовый синий

Фенол

Крупнопористый силикагель марки КСКГ, шарики диаметром 3,2 мм
Мелкопористый силикагель марки МСМГ, шарики диаметром 2,5 мм
Силикатное стекло марки М4, пластины толщиной 2,8 мм
Силикатное стекло марки М5, шарики диаметром 3,0 мм
HF водный раствор 28 % мас.
KMnO₄
Щавелевая кислота
4-аминоантипирин
K₃Fe(CN)₆
BaSO₄
FeCl₂ водный раствор 5 % мас.

2.3 Синтез сферических наночастиц чистого диоксида титана пероксометодом

Для получения сферических частиц TiO₂ была реализована многостадийная процедура, основанная на процессе Стобера и описанном ранее для получения нанодисперсных частиц индивидуального оксида титана (IV) методе замены растворителей. Первой стадией синтеза было приготовление комплексного раствора пероксотитаната. Для этого 2,4 г (10,0 ммоль) гидрата сульфата титанила растворялось в дистиллированной воде при нагревании (50 °C) и непрерывном активном перемешивании.

После того, как раствор становился прозрачным, добавлялось 10,0 мл водного раствора аммиака, что приводило к осаждению геля гидратированного оксида титана (IV). Осадок пять раз последовательно центрифугировался при 6000 оборотов/минуту в течение 5 минут и пятикратно промывался дистиллированной водой в целях избавления от мешающих сульфат-анионов и катионов аммония.

Для получения образцов наноструктурированного материала к промытому оксиду титана (IV) прибавляли 10,0 мл водного раствора H₂O₂, после чего перемешивали при охлаждении на ледяной бане до образования прозрачного жёлтоватого раствора комплекса пероксокомплекса титана. Далее доводили значение pH раствора до 9,5 добавлением по каплям 3 М водного раствора NH₃. Полученный раствор пероксокомплекса разбавляли до объёма 100 мл дистиллированной водой.

На следующей стадии раствор комплекса пероксотитаната при энергичном перемешивании с умеренной скоростью выливали в изопропанол, в ходе чего немедленно образовывалась мутная суспензия жёлтого цвета. После 24 часов перемешивания суспензию последовательно пятикратно центрифугировали при скорости 7000 оборотов/минуту в течение 3 минут и промывали дистиллированной водой, после чего подвергали сушке под вакуумом при температуре 50 °C.

2.4 Модифицирование поверхности полученных материалов

Кипячение полученной суспензии в смеси вода-этанол

Синтезированные по вышеописанной методике частицы индивидуального TiO_2 имели низкую пористость. С целью модификации их пористых характеристик серия образцов была подвергнута процедуре активации поверхности. Постсинтетическая обработка осуществлялась следующим образом: свежеприготовленные непористые сферы смешанного оксида были суспендированы в 50 мл смеси вода-этанол (1:1 по объему) при значении $\text{pH} = 5$, которое устанавливалось путем добавления 1 М раствора соляной кислоты. Суспензия была нагрета до кипения с обратным холодильником в течение 21 ч, после чего твердая фаза была отделена центрифугированием при 6000 оборотов/минуту в течении 3 минут, промыта дистиллированной водой и высушена в вакууме при $50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение суток.

Кальцинирование в муфельной печи

После высушивания синтезированные образцы пористых материалов оксида титана (IV), были разделены на три партии: первая была подвергнута кальцинированию в муфеле при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение одного часа, вторая – была прокалена при $700\text{ }^\circ\text{C}$ также в течение одного часа, третья – не подвергалась прокаливанию. Суммируя вышесказанное: всего были получено четыре партии материалов (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Особенности материалов

Образец	Особенности материалов
T_00	Наночастицы диоксида титана, непористые, прокалённые при $400\text{ }^\circ\text{C}$
T_50	Наночастицы диоксида титана, высокопористые, высушенные при $50\text{ }^\circ\text{C}$
T_400	Наночастицы диоксида титана, пористые, прокалённые при $400\text{ }^\circ\text{C}$
T_700	Наночастицы диоксида титана, пористые, прокалённый при $700\text{ }^\circ\text{C}$

Для сравнения фотокаталитических свойств серия образцов наночастиц диоксида титана была также синтезированы путём контролируемого кислотного гидролиза тетраизопропоксида титана по известной методике: растворяли 2,7 мл тетраизопропоксида титана в 65,0 мл изопропанола, после чего вводили в раствор 0,8 мл концентрированной соляной кислоты, и оставляли сутки мешаться на магнитной мешалке. Впоследствии осадок отцентрифугировали, пять раз отмывали водой, добавляли 15,0 мл смеси вода-этанол 1:1, доводили pH до 5 концентрированной соляной кислотой и сутки кипятили на глицириновой бане при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$. Затем осадок снова пятикратно промывали водой и сушили сутки при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$.

После этого наночастицы были поделены на две партии: первая (ТМ_50) не подвергалась дальнейшей обработке, а вторая (ТМ_400) была кальцинирована в муфеле при температуре 400 °С в течение одного часа.

2.5 Исследование поверхностных характеристик полученных материалов

Морфологическое исследование полученных сфер TiO_2 выполнялось на сканирующем электронном микроскопе (SEM) "JEOL JSM 7001F".

Удельная поверхность, и распределение микро- и мезопор синтезированных образцов по размерам и объему были исследованы методом низкотемпературной сорбции азота при температуре 77 К с применением порозиметра ASAP 2020 Micromeritics. Некальцинированные материалы подвергали дегазированию при температуре 100 °С в течение 2 ч, а материалы, кальцинированные при 400 °С и при 700 °С, подвергали дегазированию в течение 2 часов при температуре 300 °С. Удельный объем пор микропористого TiO_2 , рассчитывали с применением уравнения Дубинина-Астахова. Распределение по размерам микропор оценивалось по модели Хорвата-Кавазоэ в диапазоне от 3,6 до 17 Å, с допущением, что форма микропор сферическая.

2.6 Синтез технологических макрообразцов

Непосредственно наночастицы в их исходном виде проблематично применять в реальных технологических процессах очистки сточных вод, поскольку неизбежно возникают трудности с их извлечением. Поэтому на следующей стадии исследования были предприняты попытки разработать ряд методик, которые позволили бы получить механически прочные и химически устойчивые сплошные технологические макрообразцы, содержащего на поверхности или в объеме наночастицы фотокаталитически активного диоксида титана, доступные для органического субстрата.

2.6.1 Синтез серии образцов осаждением из растворов жидкого стекла

Различные методики получения силикагелей осаждением из растворов жидкого стекла, позволяющие варьировать характеристики полученных силикагелей в широких пределах, были описаны в ряде источников [36, 37]. На основе этих сведений мы попытались разработать собственную методику, которая позволила бы нам получить механически прочные и химически устойчивые гранулы высокопористого силикагеля, содержащего в своём объеме доступные для органического субстрата наночастицы фотокаталитически активного диоксида титана.

1) Технологический образец ТТ_1 синтезировали следующим образом. Сначала смешивали при перемешивании без нагревания 10,0 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией 1,5 М и 10,0 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,25 М, подкисленного 3 каплями концентрированной серной кислоты.

Быстро образовывался густой гель, в который при перемешивании вводили 5 мг наночастиц Т_50 и сушили сутки в вакуумном шкафу в стеклянном стакане при температуре 60 °С. В итоге образовывался довольно плотный, но хрупкий однородный ксерогель белого цвета (объем при сушке уменьшался приблизительно в 150 – 200 раз), который сильно крошился и частично растворялся после 30 минут перемешивания в воде при температуре 80 °С.

2) Технологический образец ТТ_2 синтезировали следующим образом. Сначала вводили по каплям при перемешивании при нагревании до 70 °С 10,0 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией 1,5 М в 7 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,25 М, подкисленного 3 каплями концентрированной серной кислоты. Быстро образовывался вязкий гель, в который при перемешивании вводили 5 мг наночастиц Т_50 и продолжали нагревать при 105 °С в течение часа (объем уменьшился примерно на 10 %), затем сушили сутки в вакуумном шкафу в стеклянном стакане при температуре 60 °С.

В итоге образовывался довольно плотный, но хрупкий однородный ксерогель белого цвета (объем при сушке уменьшался приблизительно в 150 – 200 раз), который сильно крошился и частично растворялся после 30 минут перемешивания в воде при температуре 80 °С.

3) Технологический образец ТТ_3 синтезировали следующим образом. Сначала вводили по каплям при перемешивании при нагревании до 70 °С 10,0 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией 1,5 М в 7 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,25 М, подкисленного 3 каплями концентрированной серной кислоты. Быстро образовывался вязкий гель, в который при перемешивании вводили 5 мг наночастиц Т_50 и продолжали нагревать при 105 °С в течение часа (объем уменьшился примерно на 10 %). Затем по каплям горячий гель вводили в холодный октан в чашке Петри (слой октана примерно 3 см), образовывались мягкие гранулы в среднем примерно 1 см в диаметре. Затем удаляли октан и сушили гранулы сутки в вакуумном шкафу в чашке Петри при температуре 60 °С.

В итоге образовывались довольно плотные однородные неровные гранулы белого цвета со средним диаметром около 2 мм (объем при сушке уменьшался приблизительно в 150 – 200 раз), которые сильно крошились и частично растворялись после 30 минут перемешивания в воде при температуре 80 °С.

4) Технологический образец ТТ_4 синтезировали следующим образом. Сначала вводили по каплям при перемешивании при нагревании до 70 °С 10,0 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией 1,5 М в 7 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,25 М, подкисленного 3 каплями концентрированной серной кислоты. Быстро образовывался вязкий гель, в который при перемешивании вводили 5 мг наночастиц Т_50 и продолжали нагревать при 105 °С в течение часа (объем уменьшился примерно на 10 %). Затем по каплям горячий гель вводили в холодное минеральное масло в высоком мерном цилиндре (слой масла 40 см).

Образовывались мягкие гранулы в среднем примерно 1 см в диаметре, которые быстро слиплись в однородную массу. Затем удаляли масло и сушили гель сутки в вакуумном шкафу в чашке Петри при температуре 60 °С.

В итоге образовывался хрупкий однородный ксерогель белого цвета (объем при сушке уменьшался приблизительно в 150 – 200 раз), который сильно крошился и частично растворялся после 30 минут перемешивания в воде при температуре 80 °С.

5) Технологический образец ТТ_5 синтезировали следующим образом. Сначала вводили по каплям при перемешивании при нагревании до 70 °С 6 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией 0,25 М в 6 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,04 М, подкисленного 2 каплями концентрированной серной кислоты. Медленно образовывался коллоидный раствор, в который при перемешивании вводили 5 мг наночастиц Т_50 и продолжали нагревать при 105 °С в течение двух часов, после чего объем уменьшился примерно на 20 % и золь перешёл в очень жидкий гель. Затем сушили гель сутки в вакуумном шкафу в стеклянном стакане при температуре 60 °С. В итоге образовывались очень хрупкие «чешуйки» ксерогеля белого цвета (объем при сушке уменьшался приблизительно в 1000 раз), которые почти полностью растворялись после 30 минут перемешивания в воде при температуре 80 °С.

6) Технологический образец ТТ_6 синтезировали следующим образом. Сначала вводили по каплям при перемешивании при нагревании до 70 °С 18 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией 0,25 М в 18 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,04 М, подкисленного 6 каплями концентрированной серной кислоты. Медленно образовывался коллоидный раствор, в который при перемешивании вводили 5 мг наночастиц Т_50 и продолжали нагревать при 105 °С в течение двух часов, после чего объем уменьшился примерно на 20 % и золь перешел в очень вязкий гель. Получившийся гель пятикратно отмывали дистиллированной водой при центрифугировании, после чего вдвое разбавляли водой и вводили в холодный октан в чашке Петри (слой октана примерно 3 см), образовывались очень мягкие гранулы в среднем примерно 3 см в диаметре, которые быстро слиплись в однородную массу. Затем удаляли октан и сушили гель сутки в вакуумном шкафу в чашке Петри при температуре 60 °С. В итоге образовывались очень хрупкие полупрозрачные «чешуйки» ксерогеля (объем при сушке уменьшался приблизительно в 1000 раз), которые почти полностью растворялись после 30 минут перемешивания в воде при температуре 80 °С.

7) Технологический образец ТТ_7 синтезировали следующим образом. Сначала вводили по каплям при перемешивании при нагревании до 70 °С 18 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией 0,25 М в 18 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,04 М, подкисленного 6 каплями концентрированной серной кислоты.

Медленно образовывался коллоидный раствор, в который при перемешивании вводили 5 мг наночастиц Т_50 и продолжали нагревать при 105 °С в течение двух часов, после чего объем уменьшился примерно на 20 % и золь перешел в очень вязкий гель. Получившийся гель пятикратно отмывали дистиллированной водой при центрифугировании, после чего вдвое разбавляли водой и снова нагревали при перемешивании при 105 °С в течение часа.

Объём уменьшился примерно на 10 %, образовывался очень жидкий гель. По каплям горячий гель вводили в холодный октан в чашке Петри (слой октана примерно 3 см), образовывались очень мягкие гранулы в среднем примерно 3 см в диаметре. Затем удаляли октан и сушили гранулы сутки в вакуумном шкафу в чашке Петри при температуре 60 °С. В итоге образовывались однородные неровные полупрозрачные гранулы со средним диаметром около 3 мм (объём при сушке уменьшался приблизительно в 1000 раз), которые частично растворялись после 30 минут перемешивания в воде при температуре 80 °С.

8) Технологический образец ТТ_8 синтезировали следующим образом. Сначала вводили по каплям при перемешивании при нагревании до 70 °С 18 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией 0,25 М в 18 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,04 М, подкисленного 6 каплями концентрированной серной кислоты. Медленно образовывался коллоидный раствор, который продолжали нагревать при 105 °С в течение двух часов, после чего объём уменьшился примерно на 20 % и золь перешел в очень вязкий гель. Получившийся гель пятикратно отмывали дистиллированной водой при центрифугировании, после чего вдвое разбавляли водой и снова нагревали при перемешивании при 105 °С в течение часа. Объём уменьшился примерно на 10 %, образовывался очень жидкий гель, к которому при сильном перемешивании добавляли 50 мг наночастиц Т_400, затем сушили сутки в вакуумном шкафу в стеклянном стакане при температуре 60 °С. В итоге образовывался очень хрупкий полупрозрачный ксерогель (объём при сушке уменьшался приблизительно в 1000 раз), на поверхности которого были хорошо видны сегрегировавшиеся частицы TiO_2 . Ксерогель сильно крошился и частично растворялся после 30 минут перемешивания в воде при температуре 80 °С.

9) Технологический образец ТТ_9 синтезировали следующим образом. Сначала вводили по каплям при перемешивании при нагревании до 70 °С 18 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией 0,25 М в 18 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,04 М, подкисленного 6 каплями концентрированной серной кислоты. Медленно образовывался коллоидный раствор, который продолжали нагревать при 105 °С в течение двух часов, после чего объём уменьшился примерно на 20 % и золь перешел в очень вязкий гель. Получившийся гель пятикратно отмывали дистиллированной водой при центрифугировании, снова нагревали при перемешивании при 105 °С в течение часа.

Образовывался очень жидкий гель, к которому при сильном перемешивании добавляли раствор пероксокомплекса титана, полученного из 12,5 мг TiOSO_4 . Затем сушили сутки в вакуумном шкафу в пластиковом стакане при температуре 60 °С. Образовывался ксерогель жёлтого цвета (объём при сушке уменьшался приблизительно в 1000 раз), имеющий в объёме хорошо видимые частицы TiO_2 . Ксерогель прокаливали в муфельной печи при температуре 400 °С. Получались хрупкие светло-жёлтые неровные гранулы с сегрегировавшимся на поверхности белым TiO_2 . Гранулы сильно крошились после 30 минут перемешивания в воде при температуре 80 °С.

10) Технологический образец ТТ_10 синтезировали следующим образом. Сначала вводили по каплям при перемешивании при нагревании до 70 °С 18 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией 0,25 М в 18 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,04 М, подкисленного 6 каплями концентрированной серной кислоты. Медленно образовывался коллоидный раствор, который продолжали нагревать при 105 °С в течение двух часов, после чего объем уменьшился примерно на 20 % и золь перешел в очень вязкий гель. Получившийся гель центрифугировали от лишней воды, снова нагревали при перемешивании при 105 °С в течение часа. Образовывался густой гель, к которому при сильном перемешивании добавляли раствор пероксокомплекса титана, полученного из 12,5 мг TiOSO_4 . Затем сушили сутки в вакуумном шкафу в пластиковом стакане при температуре 60 °С. Образовывался ксерогель желтого цвета (объем при сушке уменьшался приблизительно в 1000 раз), имеющий в объеме хорошо видимые частицы TiO_2 . Ксерогель прокачивали в муфельной печи при температуре 400 °С. Получались прочные белые неровные гранулы с сегрегировавшимся на поверхности TiO_2 . Гранулы крошились и частично растворялись после 30 минут перемешивания в воде при температуре 80 °С.

11) Технологический образец ТТ_11 синтезировали следующим образом. Сначала вводили по каплям при перемешивании при нагревании до 70 °С 18 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией 0,25 М в 18 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,025 М, подкисленного 6 каплями концентрированной серной кислоты. Медленно образовывался коллоидный раствор, в который при перемешивании вводили 5 мг наночастиц Т_50 и продолжали нагревать при 105 °С в течение двух часов, после чего объем уменьшился примерно на 20 %. Золь не перешел в гель.

12) Технологический образец ТТ_12 синтезировали следующим образом. Сначала вводили по каплям при перемешивании при нагревании до 70 °С 18 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией 0,25 М в 18 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,0125 М, подкисленного 6 каплями концентрированной серной кислоты.

В раствор при перемешивании вводили 5 мг наночастиц Т_50 и продолжали нагревать при 105 °С в течение двух часов, после чего объем уменьшился примерно на 20 %. Золь не образовывался.

13) Технологический образец ТТ_13 синтезировали следующим образом. Сначала вводили по каплям при перемешивании при нагревании до 70 °С 18 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией 0,25 М в 18 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,0063 М, подкисленного 6 каплями концентрированной серной кислоты. В раствор при перемешивании вводили 5 мг наночастиц Т_50 и продолжали нагревать при 105 °С в течение двух часов, после чего объем уменьшился примерно на 20 %. Золь не образовывался.

14) Технологический образец ТТ_14 синтезировали следующим образом. Сначала вводили по каплям при перемешивании при нагревании до 70 °С 18 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией 0,25 М в 18 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,0031 М, подкисленного 6 каплями концентрированной серной кислоты. В раствор при перемешивании вводили 5 мг наночастиц Т_50 и продолжали нагревать при 105 °С в течение двух часов, после чего объём уменьшился примерно на 20 %. Золь не образовывался.

15) Технологический образец ТТ_15 синтезировали следующим образом. Сначала вводили по каплям при перемешивании при нагревании до 70 °С 18 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией 0,25 М в 18 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,04 М, подкисленного 6 каплями концентрированной серной кислоты. Медленно образовывался коллоидный раствор, который продолжали нагревать при 105 °С в течение двух часов, после чего объём уменьшился примерно на 20 % и золь перешел в очень вязкий гель. Получившийся гель пятикратно отмывали дистиллированной водой при центрифугировании, после чего вдвое разбавляли водой и снова нагревали при перемешивании при 105 °С в течение часа. Объём уменьшился примерно на 10 %, образовывался очень жидкий гель, к которому при сильном перемешивании добавляли раствор пероксокомплекса титана, полученного из 12,5 мг TiOSO_4 . Затем сушили сутки в вакуумном шкафу в стеклянном стакане при температуре 60 °С. В итоге образовывался ксерогель жёлтого цвета (объём при сушке уменьшался приблизительно в 1000 раз), имеющие в объёме хорошо видимые частицы TiO_2 . Ксерогель сильно крошился и частично растворялся после 30 минут перемешивания в воде при температуре 80 °С.

2.6.2 Получение серии образцов прессованием таблеток из порошков

1) Технологический образец ТТ_16 получали следующим образом. Сначала растирали в ступке 475 мг поливинилового спирта (ПВС), 25 мг готовых наночастиц Т_50 и 25 мг NH_4Cl до однородного порошка, который прессовали в таблетки при давлении 7 тонн, после чего прокаливали в муфельной печи при температуре 100 °С (выше температуры стеклования ПВС). Получались довольно хрупкие таблетки серого цвета, имеющие в объёме хорошо видимые частицы TiO_2 . Таблетки сильно крошились после 30 минут перемешивания в воде при температуре 80 °С.

2) Технологический образец ТТ_17 получали следующим образом. Сначала растирали в ступке 475 мг ПВС, 25 мг готовых наночастиц Т_50 и 25 мг NH_4Cl до однородного порошка, который прессовали в таблетки при давлении 7 тонн, после чего прокаливали в муфельной печи при температуре 200 °С (близкая к температуре плавления ПВС). Получались прочные таблетки чёрного цвета, имеющие в объёме хорошо видимые частицы TiO_2 . Поверхность таблеток оказалась очень гидрофобной, таблетки плавали на поверхности воды и не претерпевали никаких изменений при перемешивании в горячей воде.

4) Технологический образец ТТ_18 синтезировали следующим образом. Сначала вводили по каплям при перемешивании при нагревании до 70 °С 18 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией 0,25 М в 18 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,04 М, подкисленного 6 каплями концентрированной серной кислоты. Медленно образовывался коллоидный раствор, который продолжали нагревать при 105 °С в течение двух часов, после чего объем уменьшился примерно на 20 % и золь перешел в очень вязкий гель.

Получившийся гель пятикратно отмывали дистиллированной водой при центрифугировании, снова нагревали при перемешивании при 105 °С в течение часа. Образовывался очень жидкий гель, к которому при сильном перемешивании добавляли раствор пероксокомплекса титана, полученного из 12,5 мг TiOSO_4 . Затем сушили сутки в вакуумном шкафу в пластиковом стакане при температуре 60 °С.

Образовывался ксерогель желтого цвета (объем при сушке уменьшался приблизительно в 1000 раз), имеющий в объеме хорошо видимые частицы TiO_2 . Ксерогель растирали в ступке и прессовали таблетки при давлении 7 тонн, после чего прокаливали в муфельной печи при температуре 400 °С. Получались хрупкие однородные светло-желтые таблетки. Таблетки частично крошились после 30 минут перемешивания в воде при температуре 80 °С.

5) Технологический образец ТТ_19 синтезировали следующим образом. Сначала вводили по каплям при перемешивании при нагревании до 70 °С 18 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией 0,25 М в 18 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,04 М, подкисленного 6 каплями концентрированной серной кислоты. Медленно образовывался коллоидный раствор, который продолжали нагревать при 105 °С в течение двух часов, после чего объем уменьшился примерно на 20 % и золь перешел в очень вязкий гель.

Получившийся гель центрифугировали от лишней воды, снова нагревали при перемешивании при 105 °С в течение часа. Образовывался густой гель, к которому при сильном перемешивании добавляли раствор пероксокомплекса титана, полученного из 12,5 мг TiOSO_4 . Затем сушили сутки в вакуумном шкафу в пластиковом стакане при температуре 60 °С.

Образовывался ксерогель желтого цвета (объем при сушке уменьшался приблизительно в 1000 раз), имеющий в объеме хорошо видимые частицы TiO_2 . Ксерогель растирали в ступке и прессовали таблетки при давлении 7 тонн, после чего прокаливали в муфельной печи при температуре 400 °С. Получались однородные белые таблетки (ТТ_16). Таблетки частично крошились после 30 минут перемешивания в воде при температуре 80 °С. Таблетки имели низкую пористость.

2.6.3 Синтез серии образцов осаждением диоксида титана на силикагель

Альтернативным способом получения гранул, содержащих фотокатализатор, может являться способ осаждения наночастиц диоксида титана на поверхности пор готовых гранул крупнопористого силикагеля из жидкого прекурсора [37].

1) Технологический образец ТТ_20 получали следующим образом. Сначала помещали в 10,0 мл 2,5 % (по массе) водный раствор ПВС 2 г гранул мелкопористого силикагеля и 100 мг готовых наночастиц Т_50, смесь выпаривали без перемешивания и сушили осадок в вакуумном. В итоге получилась масса слипшихся гранул силикагеля, покрытых слоем ПВС, содержащим частицы TiO_2 , этот слой легко отваливался при перемешивании в воде.

2) Технологический образец ТТ_21 синтезировали следующим образом. Сначала помещали в 20 мл изопропанола 2,000 г гранул мелкопористого силикагеля и 0,50 мл изопропоксида титана. Смесь перемешивали в течение часа, после чего вводили 120 мкл дистиллированной воды, отделяли раствор, гранулы силикагеля сушили сутки в вакуумном шкафу при температуре 60 °С. В итоге получились гранулы силикагеля, покрытых сегрегировавшимся слоем TiO_2 (масса гранул возросла в среднем на 2,2 %), этот слой легко отваливался при перемешивании в воде.

3) Технологический образец ТТ_22 синтезировали следующим образом. Сначала помещали в 20 мл изопропанола 2,000 г гранул мелкопористого силикагеля и 0,50 мл изопропоксида титана. Смесь выдерживали на глицириновой бане (100 °С) в течение суток, отделяли раствор, гранулы силикагеля сушили сутки в вакуумном шкафу при температуре 60 °С. В итоге получились гранулы силикагеля, покрытых слоем TiO_2 (масса гранул возросла в среднем на 2,8 %).

4) Образец ТТ_23 синтезировали следующим образом: брали навеску готового гранулированного крупнопористого силикагеля (измеренный на порозиметре средний эффективный диаметр пор равен 3,5 нм) массой 1,000 г, заливали 20 мл толуола, вводили дозатором 130 мкл изопропоксида титана, после чего сутки кипятили с обратным холодильником при интенсивном перемешивании и температуре 110 °С, затем гранулы извлекали, несколько раз промывали этанолом и сутки сушили в вакуумном шкафу при температуре 60 °С. В итоге получились гранулы силикагеля, покрытых слоем TiO_2 (масса гранул возросла в среднем на 4,1 %).

5) Образец ТТ_24 синтезировали следующим образом: брали навеску готового гранулированного крупнопористого силикагеля (измеренный на порозиметре средний эффективный диаметр пор равен 3,5 нм) массой 1,000 г, заливали 20 мл толуола, вводили дозатором 130 мкл изопропоксида титана, после чего сутки кипятили с обратным холодильником при интенсивном перемешивании и температуре 110 °С, затем гранулы извлекали, несколько раз промывали этанолом и сутки сушили в вакуумном шкафу при температуре 120 °С. В итоге получились гранулы силикагеля, покрытых слоем TiO_2 (масса гранул возросла в среднем на 3,9 %).

6) Образец ТТ_25 синтезировали следующим образом: брали навеску гранулированного крупнопористого силикагеля, обработанного насыщенным водным раствором аммиака в течение 1,5 часов (измеренный на порозиметре средний эффективный диаметр пор равен 3,7 нм) массой 0,839 г, заливали 20 мл толуола, вводили дозатором 130 мкл изопророксида титана, после чего сутки кипятили с обратным холодильником при интенсивном перемешивании и температуре 110 °С, затем гранулы извлекали, несколько раз промывали этанолом и сутки сушили в вакуумном шкафу при температуре 60 °С. В итоге получились гранулы силикагеля, покрытых слоем TiO_2 (масса гранул возросла в среднем на 4,1 %).

7) Образец ТТ_26 синтезировали следующим образом: брали навеску гранулированного крупнопористого силикагеля, обработанного 0,37 % водным раствором HF в течение суток (измеренный на порозиметре средний эффективный диаметр пор равен 3,5 нм) массой 0,355 г, заливали 20 мл толуола, вводили дозатором 71 мкл изопророксида титана, после чего сутки кипятили с обратным холодильником при интенсивном перемешивании и температуре 110 °С, затем гранулы извлекали, несколько раз промывали этанолом и сутки сушили в вакуумном шкафу при температуре 60 °С. В итоге получились гранулы силикагеля, покрытых слоем TiO_2 (масса гранул возросла в среднем на 4,0 %).

8) Образец ТТ_27 синтезировали следующим образом: брали навеску гранулированного крупнопористого силикагеля, обработанного 3,7 % водным раствором HF при кипячении в течение 1 часа (измеренный на порозиметре средний эффективный диаметр пор равен 3,5 нм, но имелись поры диаметром около 8 нм) массой 0,624 г, заливали 20 мл толуола, вводили дозатором 130 мкл изопророксида титана, после чего сутки кипятили с обратным холодильником при интенсивном перемешивании и температуре 110 °С. Затем гранулы извлекали, несколько раз промывали этанолом и сутки сушили в вакуумном шкафу при температуре 60 °С. В итоге получились гранулы силикагеля, покрытых слоем TiO_2 (масса гранул возросла в среднем на 4,4 %).

9) Образец ТТ_28 синтезировали следующим образом: брали навеску гранулированного крупнопористого силикагеля, обработанного водным раствором карбоната калия с $pH = 9,0$ при кипячении в течение 1 часа (измеренный на порозиметре средний эффективный диаметр пор равен 3,5 нм) массой 0,848 г, заливали 20 мл толуола, вводили дозатором 130 мкл изопророксида титана, после чего сутки кипятили с обратным холодильником при интенсивном перемешивании и температуре 110 °С, затем гранулы извлекали, несколько раз промывали этанолом и сутки сушили в вакуумном шкафу при температуре 60 °С. В итоге получились гранулы силикагеля, покрытых слоем TiO_2 (масса гранул возросла в среднем на 4,2 %).

10) Образец ТТ_29 синтезировали следующим образом: брали 8,50 мл изопропанола, вводили дозатором 140 мкл дистиллированной воды, 2 мкл концентрированной соляной кислоты, 350 мкл изопропоксида титана и 56 мкл ТЭОС, выдерживали смесь двое суток при комнатной температуре (в закрытом режиме, исключив возможность испарения), после чего наносили сформировавшийся гель на навеску гранулированного крупнопористого силикагеля массой 2 г, сушили 2 часа при 80 °С и прокаливали 4 часов при 500 °С. В итоге получились гранулы силикагеля, покрытых слоем TiO_2 (масса гранул возросла в среднем на 6,1 %). Покрытие оказалось чрезвычайно нестойким и полностью удалялось после 10 минут нахождения образца в воде при перемешивании.

11) Образец ТТ_30 синтезировали следующим образом: брали 8,50 мл изопропанола, вводили дозатором 140 мкл дистиллированной воды, 2 мкл концентрированной соляной кислоты и 350 мкл изопропоксида титана, выдерживали смесь двое суток при комнатной температуре (в закрытом режиме, исключив возможность испарения), после чего наносили сформировавшийся гель на навеску гранулированного крупнопористого силикагеля массой 2 г, сушили 2 часа при 80 °С и прокаливали 4 часов при 500 °С. В итоге получились гранулы силикагеля, покрытых слоем TiO_2 (масса гранул возросла в среднем на 6,8 %). Покрытие оказалось чрезвычайно нестойким и полностью удалялось после 10 минут нахождения образца в воде при перемешивании.

12) Образец ТТ_31 синтезировали следующим образом: брали 8,50 мл изопропанола, вводили дозатором 140 мкл дистиллированной воды, 2 мкл концентрированной соляной кислоты, 350 мкл изопропоксида титана и 56 мкл ТЭОС, выдерживали смесь два часа при комнатной температуре.

После чего помещали в золь навеску гранулированного крупнопористого силикагеля массой 2 г, сушили 1 час при 100 °С и прокаливали 1 час при 500 °С. В итоге получились гранулы силикагеля, покрытых слоем TiO_2 (масса гранул возросла в среднем на 3,5 %).

13) Образец ТТ_32 синтезировали следующим образом: 0,80 г TiOSO_4 переводили в раствор пероксокомплекса титана (как это описано в разделе 2.3), после чего наносили раствор на крупнопористый силикагель, предварительно обработанный кипячением с 0,1 н водным раствором гидроксида натрия в течение 2 часов. Гранулы с нанесённым раствором сушили 1 час при 100 °С и прокаливали 1 час при 500 °С. В итоге получились гранулы силикагеля, покрытых слоем TiO_2 (масса гранул возросла в среднем на 3,8 %).

2.6.4 Синтез серии образцов осаждением диоксида титана на поверхность подготовленного силикатного стекла

Ещё одним способом получения технологических образцов, содержащих фотокатализатор, может являться способ осаждения наночастиц диоксида титана на поверхность специальным образом подготовленного силикатного стекла из жидкого прекурсора [37].

1) Образец ТТ_33 синтезировали следующим образом: 0,80 г TiOSO_4 переводили в раствор пероксокомплекса титана (как это описано в разделе 2.3), после чего наносили раствор на силикатное стекло, предварительно травлёное кипячением с 0,1 н водным раствором гидроксида натрия в течение 2 часов. Стекло с нанесённым раствором сушили 1 час при 100 °С и прокаливали 1 час при 500 °С. Средняя удельная масса покрытия составила 1,9 мг/см².

2) Образец ТТ_34 синтезировали следующим образом: 0,80 г TiOSO_4 переводили в раствор пероксокомплекса титана (как это описано в разделе 2.3), после чего наносили раствор на силикатное стекло, предварительно травлёное нагреванием с 5 % водным раствором фтороводорода в течение 1 час при температуре 57 °С. Стекло с нанесённым раствором сушили 1 час при 100 °С и прокаливали 1 час при 500 °С. Средняя удельная масса покрытия составила 2,2 мг/см².

3) Образец ТТ_35 синтезировали следующим образом: брали 8,50 мл изопропанола, вводили дозатором 140 мкл дистиллированной воды, 2 мкл концентрированной соляной кислоты, 350 мкл изопропоксида титана и 56 мкл ТЭОС, выдерживали смесь два часа при комнатной температуре, после чего наносили золь на силикатное стекло, предварительно травлёное нагреванием с 5 % водным раствором фтороводорода в течение 1 час при температуре 57 °С. Стекло с нанесённым золем сушили 1 час при 100 °С и прокаливали 1 час при 500 °С. Средняя удельная масса покрытия составила 3,4 мг/см².

4) Образец ТТ_36 синтезировали следующим образом: брали 8,50 мл изопропанола, вводили дозатором 140 мкл дистиллированной воды, 2 мкл концентрированной соляной кислоты, 350 мкл изопропоксида титана и 56 мкл ТЭОС, выдерживали смесь двое суток при комнатной температуре (в закрытом режиме, исключив возможность испарения), после чего наносили сформировавшийся гель на силикатное стекло, предварительно травлёное кипячением с 0,1 н водным раствором гидроксида натрия в течение 2 часов. Стекло с нанесённым раствором сушили 1 час при 100 °С и прокаливали 1 час при 500 °С. Средняя удельная масса покрытия составила 2,0 мг/см².

5) Образец ТТ_37 синтезировали следующим образом: 0,20 г наночастиц образца диоксида титана Т_400 переводили в водную суспензию с помощью ультразвуковой ванны (в течение 30 минут), после чего помещали в суспензию силикатное стекло, предварительно травлёное концентрированным водным раствором фтороводорода в течение 2 суток при комнатной температуре. Стекло с нанесённой суспензией сушили 1 час при температуре 100 °С. Средняя удельная масса покрытия составила 4,4 мг/см². Получившееся покрытие оказалось нестойким и легко смывалось струёй воды.

6) Образец ТТ_38 синтезировали следующим образом: 0,20 г наночастиц образца диоксида титана Т_400 переводили в водную суспензию с помощью ультразвуковой ванны (в течение 30 минут), после чего помещали в суспензию силикатное стекло, предварительно травлёное концентрированным водным раствором фтороводорода в течение 2 суток при комнатной температуре.

Стекло с нанесённой суспензией сушили 1 час при температуре 100 °С и прокаливали 1 час при 400 °С. Средняя удельная масса покрытия составила 4,2 мг/см². Получившееся покрытие оказалось довольно нестойким.

7) Образец ТТ_39 синтезировали следующим образом: 0,80 г TiOSO₄ растворяли в воде, осаждали гидратированный диоксид титана избытком водного раствора аммиака, пятикратно отмывали дистиллированной водой на центрифуге, растворяли отмытый диоксид титана в 30 % растворе перекиси водорода при охлаждении и доводили рН раствора до 9,5 добавлением водного раствора аммиака. Наносили раствор на силикатное стекло, предварительно травлёное концентрированным водным раствором фтороводорода в течение 2 суток при комнатной температуре. Стекло с нанесённым раствором сушили 1 час при 100 °С. Средняя удельная масса покрытия составила 5,1 мг/см². Получившееся покрытие оказалось довольно нестойким.

8) Образец ТТ_40 синтезировали следующим образом: 0,80 г TiOSO₄ растворяли в воде, осаждали гидратированный диоксид титана избытком водного раствора аммиака, пятикратно отмывали дистиллированной водой на центрифуге, растворяли отмытый диоксид титана в 30 % растворе перекиси водорода при охлаждении и доводили рН раствора до 9,5 добавлением водного раствора аммиака. Наносили раствор на силикатное стекло, предварительно травлёное концентрированным водным раствором фтороводорода в течение 2 суток при комнатной температуре. Стекло с нанесённым раствором сушили 1 час при 100 °С и прокаливали 1 час при 400 °С. Средняя удельная масса покрытия составила 2,2 мг/см².

9) Образец ТТ_41 синтезировали следующим образом: 0,05 г TiOSO₄ растворяли в 0,50 мл 3 % раствора перекиси водорода с добавлением 0,50 мл концентрированного раствора аммиака, доводили раствор дистиллированной водой до 4 мл, после чего добавляли 0,05 г наночастиц образца диоксида титана Т_400 и переводили в водную суспензию с помощью ультразвуковой ванны (в течение 30 минут). Помещали в суспензию силикатное стекло, предварительно травлёное концентрированным водным раствором фтороводорода в течение 2 суток при комнатной температуре. Стекло с нанесённой суспензией сушили 2 часа при температуре 125 °С и прокаливали 1 час при 400 °С. Средняя удельная масса покрытия составила 4,1 мг/см². Получившееся покрытие оказалось нестойким.

10) Образец ТТ_42 синтезировали следующим образом: смешивали 4,250 мл изопропанола, 0,07 мл дистиллированной воды и 0,050 мл концентрированной соляной кислоты, после чего добавляли 0,05 г наночастиц образца диоксида титана Т_400 и переводили в водную суспензию с помощью ультразвуковой ванны (в течение 30 минут). Помещали в суспензию силикатное стекло, предварительно травлёное концентрированным водным раствором фтороводорода в течение 2 суток при комнатной температуре. Сразу же вводили в суспензию 0,170 мл тетраизопропоксида титана и 0,050 мл ТЭОС.

Стекло с нанесённой суспензией сушили 2 часа при температуре 125 °С и прокаливали 1 час при 400 °С. Средняя удельная масса покрытия составила 5,0 мг/см². Получившееся покрытие оказалось нестойким.

11) Образец ТТ_43 синтезировали следующим образом: 0,05 г TiOSO₄ растворяли в 0,50 мл 3 % раствора перекиси водорода с добавлением 0,50 мл концентрированного раствора аммиака. Полученный раствор равномерно наносили по каплям на нагретое до 200 °С силикатное стекло, предварительно травлёное концентрированным водным раствором фтороводорода в течение 2 суток при комнатной температуре. После нанесения небольшого количества раствора стекло прокаливали 30 минут при температуре 400 °С, после чего остужали до 200 °С и снова наносили небольшое количество раствора.

Таким образом было последовательно проведено 4 цикла нанесения. Средняя удельная масса покрытия составила 4,6 мг/см². Получившееся покрытие оказалось довольно стойким.

12) Образец ТТ_44 синтезировали следующим образом: смешивали 4,250 мл изопропанола, 0,07 мл дистиллированной воды, 0,050 мл концентрированной соляной кислоты, 0,17 мл тетраизопропоксида титана и 0,050 мл ТЭОС. Через несколько минут образовывался гель, который равномерно наносили на нагретое до 200 °С силикатное стекло, предварительно травлёное концентрированным водным раствором фтороводорода в течение 2 суток при комнатной температуре. После нанесения небольшого количества геля стекло прокаливали 30 минут при температуре 400 °С, после чего остужали до 200 °С и снова наносили небольшое количество геля. Таким образом было последовательно проведено 4 цикла нанесения. Средняя удельная масса покрытия составила 4,1 мг/см². Получившееся покрытие оказалось довольно стойким.

2.7 Определение фотокаталитической активности образцов

2.7.1 Предварительные испытания

Отработка методики фотодеструкции была проведена с использованием растворов индикаторов флуоресцеина и метиленового синего, широко применяемых для определения фотокаталитической активности различных фотокатализаторов. Также была предпринята попытка использовать для количественного определения содержания фенола в растворах цветную реакцию фенола с пара-нитроанилином.

1) Готовили раствор флуоресцеина (0,09 г флуоресцеина + 0,09 мл 25 % раствора аммиака, доводили дистиллированной водой до 100 мл). Прочную таблетку (образец ТТ_16) массой 0,028 г добавляли к 10,0 мл приготовленного раствора флуоресцеина и ставили облучаться УФ на 7 часов при перемешивании. Параллельно на то же время ставили 10,0 мл раствора флуоресцеина без таблетки (в качестве холостого опыта), и также отбирали 10,0 мл раствора флуоресцеина и помещали в тёмное место (контрольный опыт).

После облучения (выдерживания для контрольного опыта) разбавляли все растворы в 50 раз и снимали спектры поглощения на УФ-спектрофотометре. Из-за сильной флуоресценции установить таким методом изменения концентраций флуоресцеина не получилось.

2) Готовили раствор метиленового синего (20 мг вещества на 100 мл воды). Прочную таблетку (образец ТТ_16) массой 0,0483 г добавляли к 10,0 мл приготовленного раствора метиленового синего и ставили облучаться УФ на 6 часов при перемешивании. Параллельно на то же время ставили 10,0 мл раствора метиленового синего без таблетки (в качестве холостого опыта), и также отбирали 10,0 мл раствора метиленового синего и помещали в тёмное место (контрольный опыт). После облучения (выстаивания для контрольного опыта) снимали спектры поглощения на УФ-спектрофотометре. Из-за очень сильного поглощения установить таким методом изменения концентраций метиленового синего не получилось.

3) Готовили раствор метиленового синего (5 мг вещества на 250 мл воды, рН = 5,61). Навеску образца ТТ_23 массой 0,5 г добавляли к 10,0 мл приготовленного раствора метиленового синего и ставили облучаться УФ на 6 часов при перемешивании. Параллельно на то же время ставили 10,0 мл раствора метиленового синего без фотокатализатора (в качестве холостого опыта), и также отбирали 10,0 мл раствора метиленового синего, добавляли 0,5 г стеклянных шариков (микропористый силикагель, использованный для приготовления образца ТТ_23) и помещали в тёмное место (контрольный опыт). После облучения (выстаивания для контрольного опыта) снимали спектры поглощения на УФ-спектрофотометре. Максимумы поглощения наблюдались при длинах волн 665,0 нм, 613,0 нм и 291,0 нм. Строили градуировочный график по растворам метиленового синего известных концентраций (съёмку вели при найденных максимумах поглощения), после чего определяли спектрометрически по градуировочному графику концентрации всех имеющихся растворов:

а) после УФ-облучения в течение 6 часов с образцом ТТ_23 (второй цикл фотокатализа) концентрация метиленового синего упала с 5,0 до 0,9 мг/л;

б) после УФ-облучения в течение 6 часов без образца фотокатализатора (холостой опыт) концентрация метиленового синего упала с 5,0 до 4,8 мг/л;

в) после адсорбции на стеклянных шарах без УФ-облучения в течение 6 часов с образцом ТТ_23 (второй цикл фотокатализа) концентрация метиленового синего упала с 5,0 до 1,4 мг/л.

Таким образом, была предварительно подтверждена возможность применения в фотокатализе наночастиц диоксида титана, находящихся не в свободной форме, а нанесённых на макроноситель.

4) Готовили раствор фенола с концентрацией 100 мг/л. Готовили раствор паранитроанилина (0,01 г п-нитроанилина, 2,50 мл концентрированной соляной кислоты, 0,625 г нитрита натрия, доводили до 50 мл дистиллированной водой). Готовили раствор карбоната калия с концентрацией 10 г/л.

Смешивали 1 мл приготовленного раствора фенола, 4 мл раствора карбоната натрия и 0,50 мл раствора п-нитроанилина ($pH = 7,98$), ждали 10 минут и снимали спектр поглощения УФ, получили максимум поглощения при длине волны 477 нм. Снова смешивали те же количества тех же растворов и в течение 30 минут снимали поглощение УФ при найденной длине волны, обнаружил, что даже после 30 минут выдерживания поглощение продолжает медленно расти. Пробовали смешивать те же количества тех же растворов и добавлять к ним 4 мл аммонийного буфера с $pH = 8,01$. Получали максимум поглощения при длине волны 472,0 нм, однако снова обнаружил, что даже после 30 минут выдерживания поглощение продолжает медленно расти. По этой причине от использования этой цветной реакции было решено отказаться.

5) Снимали спектры УФ-поглощения водных растворов фенола и резорцина с одинаковой концентрацией объёмами 10,0 мл и добавленными к ним по одной капле раствора трёххлористого железа. Пики поглощения растворов перекрывались. Был сделан вывод о том, что цветная реакция с трёхвалентным железом не подходит для использования в методике количественного определения фенола в облучённых УФ растворах в присутствии продуктов его фотодеструкции.

2.7.2 Общая методика проведения фотокатализа

В общем случае для осуществления фотодеструкции заданный объём водного раствора фенола заранее известной концентрации помещался в кварцевый стакан. Туда же помещали якорь магнитной мешалки и навеску образца фотокатализатора (а также, если того требовали условия опыта, дополнительные реагенты). Во избежание интенсивного испарения стакан накрывали тонкой полиэтиленовой плёнкой.

Стакан с содержимым устанавливали на магнитную мешалку, находящуюся внутри шкафа (внутренняя поверхность которого была покрыта алюминиевой фольгой) с находящимися там же тремя ультрафиолетовыми лампами марки мощностью 36 Вт и длиной 1200 мм.

Лампы располагались в углах равностороннего треугольника вокруг стакана с раствором на расстоянии 30 см от него. Скорость перемешивания магнитной мешалки была установлена равной 4 оборота в секунду. Центрифугирование облучённых растворов перед проведением анализа велось со скоростью 300 оборотов в минуту в течение пяти минут.

Дверцу шкафа закрывали, после чего включали лампу в сеть, отмечая время начала облучения. В установленные промежутки времени производили отбор проб раствора для промежуточного либо итогового анализа по выбранной методике (отключая лампу на время взятия проб).

2.7.3 Методика определения, основанная на прямой спектрометрии

Изначально для количественного определения содержания фенола в исследуемых водных растворах после облучения их ультрафиолетом в присутствии фотокатализатора планировалось использовать простую, точную и надёжную методику, основанную на методе спектрометрии непосредственно водных растворов фенола.

Описание методики

Стандартный раствор фенола с концентрацией 100 мг/мл готовили следующим образом: помещали 25,000 г (точная навеска) фенола в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводили объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивали. Раствор хранили в склянке из темного стекла при температуре 4 – 8 °С.

Для определения содержания фенола в испытуемом образце готовили 15,0 мл разведенного испытуемого образца и измеряли оптическую плотность исследуемого раствора в кювете с толщиной слоя 10 мм при 269 нм и 290 нм по сравнению с контрольным раствором (дистиллированная вода) по трём параллелям (до расхождения между любыми двумя результатами параллельных измерений не превышающего 1 мг/л). Рассчитывали разность между показателем оптической плотности при 269 нм и 290 нм ($A_{269} - A_{290}$) и по калибровочному графику определяли количество фенола в разведенном образце в мкг/мл.

Для построения калибровочного графика к 0,10; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00 мл стандартного раствора фенола прибавляли дистиллированную воду до объема 5,0 мл и перемешивали (концентрация фенола 2; 10; 20; 50; 100 мг/мл соответственно), далее анализ проводили, как указано выше. Строили калибровочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию фенола в мг/л, а по оси ординат – среднее значение разности между показателем оптической плотности при 269 нм и 290 нм. Для каждой точки градуировочного графика проводится съёмка по трём параллелям, также до расхождения между любыми двумя результатами параллельных измерений не превышающего 1 мг/л (рисунок В.1).

Первоначальные эксперименты с необлучёнными растворами фенола известной концентрации демонстрировали среднюю точность определения в 98 %. Однако первой трудностью, с которой пришлось сразу же столкнуться при анализе облучённых растворов, заключалась в том, что продукты фотокаталитического окисления фенола на ранних стадиях процесса (дигидроксibenзола и бензохиноны) имели максимумы поглощения УФ близкие к максимумам поглощения самого фенола [38].

Таким образом, вследствие сильного наложения пиков, оказалось невозможным определять концентрацию фенола в облучённых растворах прямым методом УФ- спектрометрии. Поэтому впоследствии были предприняты попытки использовать другие методики определения фенола в исследуемых водных растворах после их облучения.

В оптимальном случае, выбранная методика должна была отличаться приемлемой точностью и воспроизводимостью (в условиях присутствия в исследуемом растворе помимо не подвергшегося фотодеструкции фенола продуктов его окисления и конденсации), и при этом не быть чрезмерно сложной в применении.

2.7.4 Методика определения, основанная на обратной перманганатометрии

Суть методики заключается в определении общей восстанавливающей способности облучённых растворов (в пересчёте на фенол) методом обратного перманганатометрического титрования [39].

Описание методики

К 10,0 мл исследуемого водного раствора (содержащего фенол и продукты его каталитической фотодеструкции) прибавляли 4 мл водного раствора 0,094 н перманганата калия, подкисляли 2 мл концентрированной серной кислоты, накрывали бумагой и кипятили при 98 °С в течение 10 минут, после чего избыток перманганата (частично перешедшего в диоксид марганца) оттитровывали 0,1 н раствором щавелевой кислоты. Предполагается, что в таких условиях все органические загрязнители полностью окисляются перманганатом до воды и углекислого газа, а перманганат восстановится до ионов двухвалентного марганца. Суммарную концентрацию органических загрязнителей (фенола и продуктов его фотодеструкции) рассчитывали в пересчёте на фенол (мг/л) по формуле (1):

$$C_{\text{PhOH}} = (0,094 \cdot 0,004 - (0,1 \cdot V_{\text{щ.к.}})) / 6 \cdot 94,0, \quad (1)$$

где $V_{\text{щ.к.}}$ – объём израсходованной на титрование щавелевой кислоты.

Определение повторяли до достижения сходимости между результатами не менее 95 % как минимум в трёх параллелях. Первоначальные эксперименты с необлучёнными растворами фенола известной концентрации демонстрировали среднюю точность определения в 96 %. Точность методики в отношении необлучённых растворов фенола подтверждали посредством проведения параллельных определений по методу прямой спектрометрии.

Для проверки применимости методики к 10,0 мл водного раствора фенола с концентрацией 98,5 мг/л прибавляли 4 мл водного раствора 0,094 н перманганата калия, подкисляли 2 мл концентрированной серной кислоты, накрывали бумагой и кипятили при 98 °С в течение 10 минут,

После этого избыток перманганата (частично перешедшего в диоксид марганца) оттитровывали 0,1 н раствором щавелевой кислоты. По результатам титриметрии получили видимую концентрацию фенола, равную 94,8 мг/л.

Сняли спектр поглощения УФ прозрачного раствора после титрования, пиков поглощения фенола и продуктов его окисления не обнаружили.

Был сделан вывод о том, что метод обратной перманганатометрии можно попытаться использовать для количественного определения фенола, поскольку при кипячении в присутствии серной кислоты фенол полностью окисляется перманганатом.

2.7.5 Методика определения, основанная на реакции фенола с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия

Методика основана на цветной реакции фенольных соединений с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия (схема 2.1).

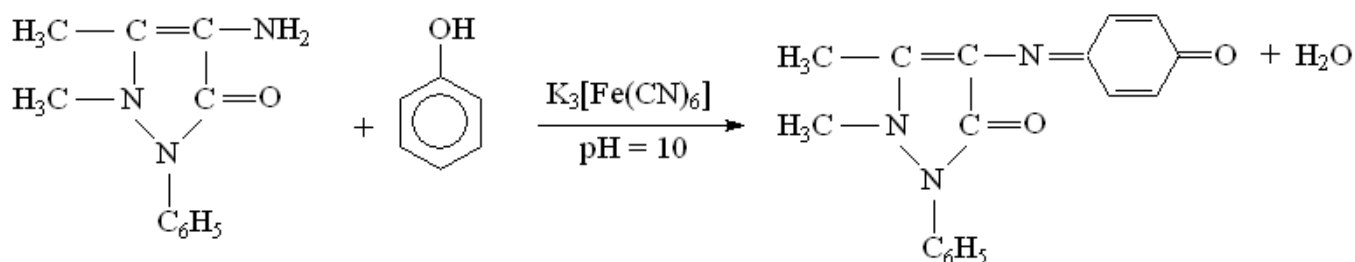


Схема 2.1

Известно, что в определённом диапазоне рН возможно разделить пики максимумов УФ-поглощения окрашенных комплексов фенола и продуктов его окисления (таких, как бифенолы и хиноны).

Это, теоретически, позволило бы с высокой точностью количественно анализировать содержание не подвергшегося фотодеструкции фенола в присутствии продуктов его фотодеструкции и окислительной конденсации [40].

Описание методики

Вводили в стакан последовательно, тщательно перемешивая: 1 мл исследуемого раствора, 1 мл аммиачного буфера (рН = 10), 8 мл дистиллированной воды, 0,2 мл 2 % раствора 4-аминоантипирина и 0,2 мл 8 % раствора $K_3Fe(CN)_6$. выдерживали раствор 5 минут, затем снимали поглощение УФ при длине волны 505 нм, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду. Концентрацию фенола в исследуемом растворе определяли по заранее построенной градуировочной кривой. Определение повторяли до достижения сходимости между результатами не менее 95 %, как минимум в трёх параллелях. Калибровочную кривую с 4-аминоантипирином строили по 5 точкам (концентрацию фенола были равны 0 мг/л; 9,9 мг/л; 24,7 мг/л; 49,4 мг/л и 99,8 мг/л), по трём параллельным измерениям на каждую точку (рисунок В.2). Точность методики в отношении необлучённых растворов фенола подтверждали посредством проведения параллельных определений по методу прямой спектрометрии.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Результаты исследований поверхностных, механических и прочностных характеристик синтезированных образцов

По результатам исследования полученных наночастиц методом сканирующей электронной микроскопии было подтверждено, что предлагаемая методика синтеза приводит к образованию сферических частиц довольно правильной формы, имеющих средние размера около 175 нм. Поверхность сфер оказалась довольно рыхлой, с наличием на ней шиповидных кристаллических образований.

Полученные методом низкотемпературной адсорбции азота данные по удельной поверхности, объемам мезопор и микропор в синтезированных из пероксидного прекурсора наноматериалах оксида титана (IV) представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Данные по удельной поверхности, удельным объемам мезопор и микропор в материалах чистого оксида TiO_2

Образец	Удельная поверхность (m^2/g)	Удельный объем мезопор (cm^3/g)	Удельный объем микропор (cm^3/g)
T_00	14,3	–	–
T_50	487,4	0,223	0,174
T_400	163,9	0,264	0,044
T_700	56,1	0,132	0,014

Как и ожидалось, кальцинирование при температуре 400 °C приводит к существенному снижению площади удельной поверхности наноматериалов и частичном переходе микропористой структуры в мезопористую вследствие фазового перехода части аморфного диоксида титана в кристаллическую фазу анатаза. Но даже при этом наночастицы всё же сохраняют достаточную пористость и площадь удельной поверхности для того, чтобы можно было предполагать у них высокую сорбционную (и, как следствие, фотокаталитическую) активность. С другой стороны, в прокалённом при 700 °C материале вследствие дальнейшей кристаллизации уже наблюдается существенное разрушение мезопор с образованием непористой структуры, а потому, исходя из предложенного механизма фотокатализа (одной из стадий которого является адсорбция субстрата на поверхности фотокатализатора), для таких материалов не приходится предполагать высокую фотокаталитическую активность.

Изучение механических и прочностных характеристик синтезированных технологических образцов, содержащих наночастицы диоксида титана на поверхности макроразмерного носителя или в его объёме, дало противоречивые результаты.

Все попытки синтезировать технологические образцы соосаждением силикагеля и титанового прекурсора из жидкого стекла окончились неудачей: ни один из образцов не показывал удовлетворительных прочностных характеристик.

Эксперименты с прессованием таблеток из порошкообразных смесей по большей части тоже не дали приемлемых результатов: единственный достаточно прочный образец (ТТ_17) оказался гидрофобным и, по понятным причинам, не мог применяться в качестве фотокатализатора в водной среде.

Механические характеристики покрытий, нанесённых на поверхность гранул силикагеля и травлёного стекла, оказались гораздо более удовлетворительными. Покрытия ТТ_22 – ТТ_25, ТТ_31 – ТТ_32, ТТ_33 – ТТ_36, ТТ_40, ТТ_43 и ТТ_44 (из которых два последних образца выглядели наиболее многообещающими) по крайней мере были способны выдержать пятичасовой цикл фотодеструкции фенола (включающий облучение ультрафиолетом и интенсивное перемешивание в нагреваемом примерно до 60 °С водном растворе) без видимых невооружённым глазом повреждений. Однако одна из проблем заключалась в том, что в целях достижения таких прочностных характеристик требовалось подвергнуть образцы прокаливанию в муфельной печи при 400 °С – что, как было продемонстрировано ранее, скорее всего негативным образом должно было сказаться на пористости и, как следствие, на фотокаталитической активности наноструктурированного диоксида титана, образующее покрытие. Подтвердить или опровергнуть это предположение могли собственно результаты определения фотокаталитической активности синтезированных образцов.

3.2 Результаты исследований фотокаталитической активности синтезированных образцов

3.2.1 Определение активности образцов наночастиц

1) К трём порциям раствора фенола объёмом 5,0 мл и концентрацией 99,5 мг/л добавляли навески образца Т_400 массами 5,0 мг, 10,0 мг и 20,0 мг, после чего ставили облучаться УФ на 3 часа при перемешивании. Параллельно ставили холостой опыт с раствором фенола, не содержащим фотокатализатора. Растворы центрифугировали и определяли концентрацию фенола в них спектрометрически при длине волны 269 нм. Результаты эксперимента приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Зависимость активности образца Т_400 от массы взятой навески

Масса навески (мг)	Концентрация фенола в растворе после облучения УФ (мг/л)	Отношение концентрации фенола после облучения УФ к исходной концентрации фенола в растворе
0	97,0	0,975
5,0	90,7	0,912
10,0	83,7	0,841
20,0	77,5	0,779

Был сделан вывод о том, что в указанных пределах скорость уменьшения видимой концентрации фенола при облучении УФ практически линейно возрастает при повышении массы добавленной навески фотокатализатора.

2) Навеску образца Т_400 массой 20 мг добавляли к 5,0 мл раствора фенола концентрацией 24,7 мг/л и ставили облучаться УФ на 3 часа при перемешивании. Затем раствор центрифугировали и определяли концентрацию фенола спектрометрическим методом при длине волны 269 нм. По результатам спектрометрии получили видимую концентрацию фенола, равную 4,1 мг/л. Также концентрацию фенола в отцентрифугированном растворе определяли спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при рН = 10, при длине волны 505 нм. По результатам определения получили видимую концентрацию фенола, равную 3,7 мг/л.

Был сделан вывод о том, что при определении фенола в присутствии продуктов его фотодеструкции прямой спектрометрический метод даёт положительную погрешность в связи с тем, что продукты фотодеструкции фенола также в значительной степени поглощают свет при длине волны 269 нм (рисунки Г.1 – Г.5).

3) Навеску образца Т_400 массой 20 мг добавляли к 5,0 мл раствора фенола концентрацией 9,9 мг/л и ставили облучаться УФ на 3 часа при перемешивании. Затем раствор центрифугировали и определяли концентрацию фенола спектрометрическим методом при длине волны 269 нм. По результатам спектрометрии получили видимую концентрацию фенола, равную 4,0 мг/л. Также концентрацию фенола в отцентрифугированном растворе определяли спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при рН = 10, при длине волны 505 нм. По результатам определения получили видимую концентрацию фенола, равную 3,8 мг/л.

Таким образом, была подтверждена положительная погрешность метода прямой спектрометрии и возможность разделять пики фенола и продуктов его деструкции (рисунки Г.6 – Г.12).

Кроме того, было показано, что в условиях эксперимента фотодеструкция фенола останавливается при достижении его видимой концентрации отметки приблизительно в 4 мг/л. Был сделан вывод о том, что в условиях эксперимента по происшествии пяти часов происходит окислительная конденсация фенола (и продуктов его первичной фотодеструкции) с образованием олигомерных продуктов, не подвергающихся дальнейшей деструкции.

Спектр поглощения УФ смесью олигомерных продуктов представлял собой кривую без чётко выраженных пиков со значительным поглощением на всём диапазоне длин волн от 600 нм до 240 нм (рисунок Г.8).

4) Навеску образца Т_400 массой 250 мг добавляли к 50,0 мл раствора фенола концентрацией 45,9 мг/л и ставили облучаться УФ на 4 часа при перемешивании. Затем раствор центрифугировали и определяли концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при рН = 10, при длине волны 505 нм.

По результатам определения получили видимую концентрацию фенола, равную 18,0 мг/л (0,392 от исходной).

5) К шести порциям раствора фенола объёмом 10,0 мл и концентрацией 103,0 мг/л добавляли навески образцов Т_00, Т_50, Т_400, Т_700, МТ_50 и МТ_700 массами 20,0 мг, после чего ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании. Затем раствор центрифугировали и определяли концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при рН = 10, при длине волны 505 нм. Результаты эксперимента приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Сравнение фотокаталитической активности образцов наночастиц

Образец	Концентрация фенола в растворе после облучения УФ (мг/л)	Отношение концентрации фенола после облучения УФ к исходной концентрации фенола в растворе
Т_00	96,4	0,936
Т_50	50,2	0,487
Т_400	56,0	0,544
Т_700	85,0	0,825
МТ_50	51,1	0,496
МТ_700	88,6	0,860

Таким образом, было подтверждено, что фотокаталитическая активность образцов наночастиц диоксида титана уменьшается при уменьшении пористости и площади удельной поверхности образца. Кроме того, было подтверждено, что образцы наночастиц, синтезированные пероксидным методом, проявляют фотокаталитическую активность, сравнимую с фотокаталитической активностью аналогичных образцов наночастиц, синтезированных из алкоксидного прекурсора.

3.2.2 Определение активности технологических макрообразцов

1) Навеску образца ТТ_23 (гранулы силикагеля с покрытием TiO_2) массой 0,488 г (что эквивалентно 20 мг чистого TiO_2) добавляли к 10,0 мл раствора фенола концентрацией 101,0 мг/л и ставили перемешиваться в тёмное место на 5 часов.

Параллельно с этим навеску образца ТТ_24 (гранулы силикагеля с покрытием TiO_2) массой 0,513 г (что эквивалентно 20 мг чистого TiO_2) добавляли к 10,0 мл раствора фенола концентрацией 101,0 мг/л и ставили перемешиваться в тёмное место на 5 часов. Центрифугировали и по градуировочному графику для водных растворов фенола определяли спектрометрически “видимую” концентрацию фенола в растворах. Получили концентрацию 92,4 мг/л для раствора с ТТ_23 и 90,8 мг/л для раствора с ТТ_24.

Сняли спектры УФ-поглощения для обоих растворов, в обоих случаях обнаружили на спектрах пики, соответствующие пирокатехину и гидрохинону.

2) Навеску образца ТТ_24 (гранулы силикагеля с покрытием TiO_2) массой 0,513 г (что эквивалентно 20 мг чистого TiO_2) добавляли к 10,0 мл раствора фенола концентрацией 101,0 мг/л и ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании. Параллельно с этим навеску крупнопористого силикагеля КСКГ (который использовался для приготовления образца ТТ_24) массой 0,513 г добавляли к 10,0 мл раствора фенола концентрацией 101,0 мг/л и ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании. Кроме того, ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании контрольный опыт, не содержащий фотокатализатора и силикагеля. После облучения центрифугировали и сняли спектры УФ-поглощения для всех трёх растворов. Раствор с образцом ТТ_24 дал интенсивные пики поглощения, соответствующие пирокатехину и гидрохинону. Контрольный раствор и раствор с силикагелем дали пик, соответствующий гидрохинону, но с меньшей интенсивностью, чем в предыдущем случае (рисунки Г.13 и Г.14).

На основании этого было сделано предположение о том, что во время фотодеструкции фенола могут иметь место два параллельных процесса: в одном случае первым продуктом фотоокисления является гидрохинон (этот процесс протекает в растворе фенола без участия фотокатализатора), в другом случае первым продуктом фотоокисления является пирокатехин (этот процесс протекает в растворе фенола только в присутствии фотокатализатора).

3) Навеску образца ТТ_24 (гранулы силикагеля с покрытием TiO_2) массой 0,513 г (что эквивалентно 20 мг чистого TiO_2) добавляли к 10,0 мл раствора фенола концентрацией 98,5 мг/л и ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании. Навеску крупнопористого силикагеля КСКГ (который использовался для приготовления образца ТТ_24) массой 0,513 г добавляли к 10,0 мл раствора фенола концентрацией 100 мг/л и ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании. Параллельно ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании холостой опыт, не содержащий фотокатализатора и силикагеля.

После облучения извлекали и промывали гранулы (сливая промывочные воды к растворам), центрифугировали и проводили перманганатометрию облучённых растворов, а также исходного раствора фенола.

Результаты эксперимента приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Определение фотокаталитической активности образца ТТ_24

Опыт	Концентрация фенола в растворе после облучения УФ (мг/л)	Отношение концентрации фенола после облучения УФ к исходной концентрации фенола в растворе
холостой	93,7	0,951
ТТ_24	75,2	0,803
КСКГ	83,6	0,849

Был сделан вывод о том, что при определении фотокаталитической активности технологических образцов на основ силикагелей необходимо делать поправку на адсорбцию силикагелем фенола из водного раствора. Вклад адсорбции вычисляется как разность между результатом холостого опыта и результатом опыта с исходным силикагелем. Таким образом, в данном эксперименте вклад адсорбции был оценен равным 10,1 мг/л, и с учётом этой поправки суммарное содержание фенола в растворе с образцом ТТ_24 после облучения составило не 75,2 мг/л, а 85,3 мг/л.

4) Навеску образца ТТ_25 (гранулы силикагеля с покрытием TiO_2) массой 0,488 г (что эквивалентно 20 мг чистого TiO_2) добавляли к 10,0 мл раствора фенола концентрацией 102,0 мг/л и ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании. Проводили перманганатометрию облучённого раствора, не извлекая гранул образца. По результатам перманганатометрии получили видимую концентрацию фенола, равную 86,7 мг/л (с поправкой на адсорбцию).

5) Навеску образца ТТ_26 (гранулы силикагеля с покрытием TiO_2) массой 0,500 г (что эквивалентно 20 мг чистого TiO_2) добавляли к 10,0 мл раствора фенола концентрацией 102,0 мг/л и ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании. Проводили перманганатометрию облучённого раствора, не извлекая гранул образца. По результатам перманганатометрии получили видимую концентрацию фенола, равную 108,9 мг/л (с поправкой на адсорбцию). Был сделан вывод о том, что образец изначально был загрязнён большим количеством адсорбированной органики.

6) Навеску образца ТТ_27 (гранулы силикагеля с покрытием TiO_2) массой 0,455 г (что эквивалентно 20 мг чистого TiO_2) добавляли к 10,0 мл раствора фенола концентрацией 98,6 мг/л и ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании. Проводили перманганатометрию облучённого раствора, не извлекая гранул образца. По результатам перманганатометрии получили видимую концентрацию фенола, равную 81,7 мг/л (с поправкой на адсорбцию).

7) Навеску образца ТТ_27 (гранулы силикагеля с покрытием TiO_2), предварительно прокалённого в течение часа в муфельной печи при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$, массой $0,455\text{ г}$ добавляли к $10,0\text{ мл}$ раствора фенола концентрацией $98,6\text{ мг/л}$ и ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании. Проводили перманганатометрию облучённого раствора, не извлекая гранул образца. По результатам перманганатометрии получили видимую концентрацию фенола, равную $89,6\text{ мг/л}$ (с поправкой на адсорбцию).

Было ещё раз подтверждено, что прокаливание при $700\text{ }^\circ\text{C}$, приводящее к резкому снижению пористости и удельной поверхности диоксида титана, приводит также и к снижению фотокаталитической активности технологического образца силикагеля с нанесённым на него фотокаталитическим покрытием.

8) Навеску образца ТТ_28 (гранулы силикагеля с покрытием TiO_2) массой $0,476\text{ г}$ (что эквивалентно 20 мг чистого TiO_2) добавляли к $10,0\text{ мл}$ раствора фенола концентрацией $98,6\text{ мг/л}$ и ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании. Проводили перманганатометрию облучённого раствора, не извлекая гранул образца. По результатам перманганатометрии получили видимую концентрацию фенола, равную $106,5\text{ мг/л}$ (с поправкой на адсорбцию). Был сделан вывод о том, что образец изначально был загрязнён большим количеством адсорбированной органики.

9) Навеску образца ТТ_28 (гранулы силикагеля с покрытием TiO_2), предварительно прокалённого в течение часа в муфельной печи при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$, массой $0,476\text{ г}$ добавляли к $10,0\text{ мл}$ раствора фенола концентрацией $98,6\text{ мг/л}$ и ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании. Проводили перманганатометрию облучённого раствора, не извлекая гранул образца. По результатам перманганатометрии получили видимую концентрацию фенола, равную $81,6\text{ мг/л}$ (с поправкой на адсорбцию). Таким образом, было подтверждено, что исходный (не прокалённый) образец действительно содержал большое количество органики, адсорбированной в ходе его синтеза и удалённой в ходе прокаливания.

10) Образец ТТ_31 (гранулы силикагеля с покрытием TiO_2) массой $0,514\text{ г}$ (что эквивалентно 20 мг чистого TiO_2) добавляли к $10,0\text{ мл}$ раствора фенола концентрацией $98,6\text{ мг/л}$ и ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании. После облучения извлекали и промывали гранулы (сливая промывочные воды к растворам) и проводили перманганатометрию облучённого раствора. По результатам перманганатометрии получили (с поправкой на адсорбцию) видимую концентрацию фенола, равную $89,4\text{ мг/л}$ (первый цикл фотокатализа).

Затем промытые гранулы образца снова добавляли к $10,0\text{ мл}$ раствора фенола концентрацией $98,6\text{ мг/л}$ и ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании. После облучения извлекали и промывали гранулы (сливая промывочные воды к растворам) и проводили перманганатометрию облучённого раствора.

По результатам перманганатометрии получили (с поправкой на адсорбцию) видимую концентрацию фенола, равную $91,2\text{ мг/л}$ (второй цикл фотокатализа).

Затем промытые гранулы образца снова добавляли к 10,0 мл раствора фенола концентрацией 98,6 мг/л и ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании. После облучения, не извлекая гранул, проводили перманганатометрию облучённого раствора. По результатам перманганатометрии получили видимую концентрацию фенола, равную 102,0 мг/л (третий цикл фотокатализа). Был сделан вывод о том, что значительная часть фенола и продуктов его фотоокисления прочно адсорбировалась в порах силикагеля, а фотокаталитические свойства образца заметно ослабли.

11) Образец ТТ_33 (стекло с покрытием TiO_2) площадью 17,5 см^2 (что эквивалентно 100 мг чистого TiO_2) помещали в 50 мл раствора фенола концентрацией 9,9 мг/л и ставили облучаться УФ на 5 часов. После облучения извлекали и промывали стекло с покрытием (сливая промывочные воды к растворам) и проводили перманганатометрию облучённого раствора. По результатам перманганатометрии получили видимую концентрацию фенола, равную 5,4 мг/л (первый цикл фотокатализа).

Затем промытое стекло с покрытием снова помещали в 50 мл раствора фенола концентрацией 9,9 мг/л и ставили облучаться УФ на 5 часов. После облучения извлекали и промывали стекло с покрытием (сливая промывочные воды к растворам) и проводили перманганатометрию облучённого раствора.

По результатам перманганатометрии получили видимую концентрацию фенола, равную 5,0 мг/л (второй цикл фотокатализа).

Затем промытое стекло с покрытием снова помещали в 50 мл раствора фенола концентрацией 9,9 мг/л и ставили облучаться УФ на 5 часов. После облучения извлекали и промывали стекло с покрытием (сливая промывочные воды к растворам) и проводили перманганатометрию облучённого раствора. По результатам перманганатометрии получили видимую концентрацию фенола, равную 5,3 мг/л (третий цикл фотокатализа). Был сделан вывод о том, что фотокаталитические свойства образца практически не изменились.

12) Образец ТТ_36 (стекло с покрытием TiO_2) площадью 16,7 см^2 (что эквивалентно 100 мг чистого TiO_2) помещали в кварцевый стакан с 50 мл раствора фенола концентрацией 45,1 мг/л и ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании. Одновременно ставили облучаться на такое же время контрольный раствор фенола той же концентрации, но не содержащий фотокатализатора.

Затем определяли концентрацию фенола в облучённых растворах спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при $\text{pH} = 10$, при длине волны 505 нм. По результатам определения получили видимую концентрацию фенола в растворе с фотокатализатором, равную 26,6 мг/л, и в растворе без фотокатализатора равную 37,8 мг/л.

13) Образец ТТ_40 (стекло с покрытием TiO_2) площадью $7,6 \text{ см}^2$ (что эквивалентно 50 мг чистого TiO_2) помещали в кварцевый стакан с $25,0 \text{ мл}$ раствора фенола концентрацией $44,8 \text{ мг/л}$ и ставили облучаться УФ на 5 часов при перемешивании. Одновременно ставили облучаться на такое же время контрольный раствор фенола той же концентрации, но не содержащий фотокатализатора. Затем определяли концентрацию фенола в облучённых растворах спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при $\text{pH} = 10$, при длине волны 505 нм . По результатам определения получили видимую концентрацию фенола в растворе с фотокатализатором, равную $24,3 \text{ мг/л}$, и в растворе без фотокатализатора равную $36,7 \text{ мг/л}$.

Сравнение фотокаталитической активности удачных технологических образцов, по результатам вышеописанных опытов, сведено в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Сравнение фотокаталитической активности технологических образцов при проведении стандартной процедуры фотодеструкции

Образец	Отношение концентрации фенола после облучения УФ к исходной концентрации фенола в растворе
ТТ_24	0,866
ТТ_25	0,850
ТТ_27	0,829
ТТ_27 (прокал. при $700 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,909
ТТ_28 (прокал. при $700 \text{ }^\circ\text{C}$)	0,828
ТТ_31	0,907
ТТ_33	0,545
ТТ_36	0,590
ТТ_40	0,542

Нетрудно заметить, что технологические образцы на основе травлёного стекла проявляют в данных условиях значительно более высокую фотокаталитическую активность, чем образцы на основе силикагеля. Это может быть объяснено тем, что при синтезе образцов на основе силикагеля наночастицы диоксида титана осаждаются не только непосредственно на поверхности гранул, но также (возможно, даже в большей степени) на недоступных для облучения подповерхностных порах, вследствие чего не могут быть активированы УФ-излучением. Кроме того, субстрату сложнее провзаимодействовать с такими удалёнными от поверхности гранулы фотокаталитическими центрами.

В то время как технологические образцы на основе стеклянных пластин несут фотокаталитический слой на поверхности этих пластин, он доступен и для активации УФ-облучением, и для реакции с субстратом.

По этой причине образцы на основе стеклянных пластин проявляют фотокаталитическую активность, сопоставимую с таковой у аналогичных количеств наночастиц диоксида титана.

3.2.3 Модификации процесса фотодеструкции

Следует отметить, что во всех вышеописанных экспериментах спустя 5 часов облучения в растворе образовывалась смесь олигомерных продуктов окислительной конденсации, которые, как было показано ранее, практически не подвергаются в таких условиях дальнейшей деструкции и могут понижать скорость процесса (препятствуя прохождению УФ-излучение к фотокаталитическим центрам). Поэтому в дальнейшем были предприняты попытки модифицировать методику фотодеструкции с целью повысить итоговую степень очистки воды от фенола и продуктов его фотодеструкции.

С учётом изложенной в литературных источниках информации, при модификации процесса был сделан упор на подбор оптимального значения рН и использовании комбинированной процедуры с включением в методику процесса Фентона [41].

1) Ставили облучаться УФ на 5 часов четыре порции раствора фенола объёмами 10,0 мл и концентрацией 98,8 мг/л, в каждую из которых была добавлена навеска образца Т_400 массой 20,0 мг. Контрольный раствор имел измеренное значение рН = 5,5. Один из растворов подкисляли 1 М соляной кислотой до рН = 1,5. Ещё один подкисляли 1 М соляной кислотой до рН = 4,0. Последний раствор подщелачивали 1 М гидроксидом натрия до рН = 11,5. После облучения все растворы центрифугировали и определяли концентрацию фенола в них спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при рН = 10, при длине волны 505 нм.

Результаты эксперимента приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Зависимость фотокаталитической активности образца наночастиц Т_50 в зависимости от значения рН облучаемого раствора

Значение рН	Концентрация фенола в растворе после облучения УФ (мг/л)	Отношение концентрации фенола после облучения УФ к исходной концентрации фенола в растворе
1,5	78,0	0,789
3,0	51,8	0,524
4,0	39,2	0,397
5,0	41,4	0,419
5,5	50,6	0,512
11,5	98,4	0,996

Это соотносится с литературными источниками [41], рекомендующими проводить фотоокисление фенола в кислой среде при значениях рН от 4 до 5.

2) Ставили облучаться УФ на 5 часов раствор 50 мл раствора фенола концентрацией 98,8 мг/л с рН = 4,2, в который было также помещён образец ТТ_40 площадью 7,6 см² (что эквивалентно 50 мг чистого TiO₂). Затем определяли концентрацию фенола в облучённом растворе спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при рН = 10, при длине волны 505 нм. По результатам определения получили видимую концентрацию фенола в облучённом растворе, равную 49,9 мг/л (0,505 от исходной концентрации).

Таким образом, было подтверждено, что при значении рН = 4,2 повышение фотокаталитической активности наблюдается и для образца наночастиц, и для технологического образца фотокаталитически активного покрытия. Предположительно, этот эффект может быть связан с тем, что протонированные одноимённо заряженные молекулы продуктов первых стадий фотодеструкции менее склонны к сближению и конденсации с образованием трудноокисляемых олигомеров. Это отчасти подтверждается спектрами подкисленных облучённых растворов, в которых по сравнению со спектрами не подкисленных облучённых растворов менее выражена плавная широкая кривая поглощения УФ, связанная с наличием в растворе смеси олигомеров (рисунок Г.15).

3) Ставили облучаться УФ на 5 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л, подкисленный 1 М соляной кислотой до рН = 4,2, в который также было добавлено 20 мг образца Т_400.

При этом через каждый час отбирали пробу облучённого раствора, центрифугировали и определяли в ней концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при рН = 10, при длине волны 505 нм. Полученные по результатам определения данные представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Первый опыт по кинетике

Время облучения (часов)	Видимая концентрация фенола (мг/л)	Отношение концентрации фенола после облучения УФ к исходной концентрации фенола в растворе
1	87,7	0,851
2	75,1	0,729
3	65,3	0,634
4	53,2	0,517
5	41,2	0,400

Данный эксперимент продемонстрировал близкий к линейному характер снижения концентрации фенола при его деструкции в рамках стандартного фотокаталитического процесса в подкисленном растворе (рисунок Д.1).

4) Ставили облучаться УФ на 5 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л, подкисленный 1 М соляной кислотой до pH = 4,2, в который было также добавлено 20 мг образца T_50, 20 мкл 5 % раствора FeCl₂ и 20 мкл 30 % раствора H₂O₂ (примерно в 1000 раз меньше, чем требуется для полного окисления фенола в растворе). Затем облучённый раствор центрифугировали и определяли в нём концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при pH = 10, при длине волны 505 нм. По результатам определения получили видимую концентрацию фенола в растворе меньше погрешности методики определения.

Этот эксперимент продемонстрировал, что комбинирование фотокатализа на диоксиде титана с процессом Фентона позволяет существенно повысить степень очистки воды от фенола и продуктов его деструкции. Поэтому далее было решено сосредоточиться на работе именно в этом направлении.

5) Ставили облучаться УФ на 5 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л, подкисленный 1 М соляной кислотой до pH = 4,2, в который было также добавлено 20 мг образца T_700, 20 мкл 5 % раствора FeCl₂ и 20 мкл 30 % раствора H₂O₂. Затем облучённый раствор центрифугировали и определяли в нём концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при pH = 10, при длине волны 505 нм. По результатам определения получили видимую концентрацию фенола в растворе меньше погрешности методики определения.

Таким образом, комбинирование фотокатализа и процесса Фентона оказалось эффективным и для образца кальцинированных наночастиц диоксида титана.

6) Ставили облучаться УФ на 5 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л с pH = 4,2, в который было также добавлено 20 мг образца T_700, 10 мкл 5 % раствора FeCl₂ и 20 мкл 30 % раствора H₂O₂. Затем облучённый раствор центрифугировали и определяли в нём концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при pH = 10, при длине волны 505 нм. По результатам определения получили видимую концентрацию фенола в растворе меньше погрешности методики определения.

7) Ставили облучаться УФ на 5 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л, подкисленный 1 М соляной кислотой до pH = 4,2, в который было также добавлено 20 мг образца T_700, 10 мкл 5 % раствора FeCl₂ и 20 мкл 30 % раствора H₂O₂. Затем облучённый раствор центрифугировали и определяли в нём концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при pH = 10, при длине волны 505 нм. По результатам определения получили видимую концентрацию фенола в растворе меньше погрешности методики определения.

8) Ставили облучаться УФ на 5 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л, подкисленный 1 М соляной кислотой до pH = 4,2, в который было также добавлено 20 мг образца T_700, 10 мкл 5 % раствора FeCl₂ и 10 мкл 30 % раствора H₂O₂. Затем облучённый раствор центрифугировали и определяли в нём концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при pH = 10, при длине волны 505 нм. По результатам определения получили видимую концентрацию фенола в растворе меньше погрешности методики определения.

По результатам этого и предыдущих двух опытов было показано, что снижение концентраций хлорида железа (II) и перекиси водорода в два раза всё равно позволяет за 5 часов облучения полностью подвергнуть фенол деструкции в водном растворе с исходной концентрацией более 100 мг/л. Далее была поставлена задача изучить влияние на процесс хлорида железа (II) и перекиси водорода по отдельности.

9) Ставили облучаться УФ на 5 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л с pH = 4,2, в который было также добавлено 10 мкл 5 % раствора FeCl₂. Параллельно ставили облучаться УФ на то же время раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л с pH = 5,5, в который было также добавлено 20 мкл 5 % раствора FeCl₂.

Затем определяли в облучённом растворе концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при pH = 10, при длине волны 505 нм. По результатам определения получили видимую концентрацию фенола в первом растворе, равную 72 мг/л, а во втором растворе равную 83 мг/л.

Этот эксперимент показал, что добавление FeCl₂ само по себе способствует фотодеструкции фенола при облучении УФ (вероятно, здесь может быть задействован тот же механизм обратимого перехода ионов железа из двухвалентного состояния в трёхвалентное, который задействован в процессе Фентона). Тот факт, что при повышении количества двуххлористого железа степень фотодеструкции фенола снизилась, может быть объяснён тем, что FeCl₂ сам по себе активно поглощает ультрафиолет, тем самым отчасти препятствуя поглощению излучения субстратом-фенолом.

10) Ставили облучаться УФ на 5 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л, подкисленный 1 М соляной кислотой до pH = 4,2, в который было также добавлено 20 мг образца T_50 и 20 мкл 30 % раствора H₂O₂. Затем облучённый раствор центрифугировали и определяли в нём концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при pH = 10, при длине волны 505 нм. По результатам определения получили видимую концентрацию фенола в растворе меньше погрешности методики определения.

Этот эксперимент показал, что и в отсутствие хлорида железа (II) перекись водорода значительно ускоряет фотодеструкцию на наночастицах диоксида титана при облучении УФ.

Вероятно, это связано с тем, что одна или несколько стадий сложного многостадийного процесса фотодеструкции фенола в водном растворе на поверхности TiO_2 в присутствии растворённого в воде кислорода имеют радикальный механизм, и, таким образом, введение в реакцию инициатора радикальных реакций способствуют протеканию процесса.

11) Ставили облучаться УФ на 5 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л, подкисленный 1 М соляной кислотой до рН = 4,2, в который было также добавлено 20 мг образца Т_50 и 20 мкл 5 % раствора $FeCl_2$. Затем облучённый раствор центрифугировали и определяли в нём концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при рН = 10, при длине волны 505 нм. По результатам определения получили видимую концентрацию фенола в растворе, равную 24 мг/л.

Таким образом, было подтверждено, что введение небольших количеств двухлористого железа ускоряет фотодеструкцию фенола (вероятно, это связано с тем, что в процессе фотодеструкции фенола на наночастицах диоксида титана участвуют гидроксильные и пероксильные радикалы, генерации которых, по аналогии с процессом Фентона, может способствовать $FeCl_2$).

12) Ставили облучаться УФ на 5 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л, подкисленный 1 М соляной кислотой до рН = 4,2, в который также было добавлено 20 мг образца Т_400 и 20 мкл 30 % раствора H_2O_2 . При этом через каждый час отбирали пробу облучённого раствора, центрифугировали и определяли в ней концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при рН = 10, при длине волны 505 нм. Полученные по результатам определения данные представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Второй опыт по кинетике

Время облучения (часов)	Видимая концентрация фенола (мг/л)	Отношение концентрации фенола после облучения УФ к исходной концентрации фенола в растворе
1	41,0	0,398
2	26,2	0,252
3	16,6	0,155
4	9,1	0,087
5	4,9	0,049

Данный эксперимент продемонстрировал экспоненциальный характер снижения концентрации фенола при его деструкции в рамках комбинированного процесса (рисунок Д.2).

13) Ставили облучаться УФ на 5 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л, подкисленный 1 М соляной кислотой до рН = 4,2, в который также было добавлено 20 мг образца Т_50 и 1 мкл 30 % раствора H₂O₂. Затем облучённый раствор центрифугировали и определяли в нём концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при рН = 10, при длине волны 505 нм. По результатам определения получили видимую концентрацию фенола в растворе, равную 42 мг/л.

Был сделан вывод о том, что такая низкая концентрация перекиси в облучаемом растворе не способна оказать существенного влияния на скорость фотодеструкции фенола. Было решено продолжить эксперименты по поиску оптимального количества перекиси, которое требуется добавить в реактор для полной деструкции фенола в течение пяти часов облучения.

14) Ставили облучаться УФ на 5 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л, подкисленный 1 М соляной кислотой до рН = 4,2, в который также было добавлено 20 мг образца Т_50 и 5 мкл 30 % раствора H₂O₂. Затем облучённый раствор центрифугировали и определяли в нём концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при рН = 10, при длине волны 505 нм.

По результатам определения получили видимую концентрацию фенола в растворе, равную 12 мг/л.

15) Ставили облучаться УФ на 5 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л, подкисленный 1 М соляной кислотой до рН = 4,2, в который также было добавлено 20 мг образца Т_400 и 5 мкл 30 % раствора H₂O₂. При этом через каждый час отбирали пробу облучённого раствора, центрифугировали и определяли в ней концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при рН = 10, при длине волны 505 нм.

Полученные по результатам определения данные представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Третий опыт по кинетике

Время облучения (часов)	Видимая концентрация фенола (мг/л)	Отношение концентрации фенола после облучения УФ к исходной концентрации фенола в растворе
1	72,8	0,709
2	51,0	0,495
3	37,8	0,369
4	23,0	0,223
5	12,9	0,126

В целом, здесь опять наблюдался экспоненциальный характер процесса, хотя вследствие уменьшения введённого количества перекиси процесс несколько замедлился.

16) Ставили облучаться УФ на 3 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л, подкисленный 1 М соляной кислотой до pH = 4,2, в который также было добавлено 20 мкл 30 % раствора H₂O₂. При этом через каждый час отбирали пробу облучённого раствора, центрифугировали и определяли в ней концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при pH = 10, при длине волны 505 нм. Полученные по результатам определения данные представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Четвёртый опыт по кинетике

Время облучения (часов)	Видимая концентрация фенола (мг/л)	Отношение концентрации фенола после облучения УФ к исходной концентрации фенола в растворе
1	7,2	0,068
2	3,0	0,029
3	ниже погрешности методики определения	≈ 0

Как показал данный эксперимент, присутствие диоксида титана тормозило комбинированный процесс вместо того, чтобы способствовать его протеканию. Возможно, это объясняется тем, что часть перекиси вместо того, чтобы инициировать цепи радикальных реакций, прочно связывается с диоксидом титана (посредством физической адсорбции либо хемосорбции с образованием пероксидных комплексов титана), не участвуя в процессе фотодеструкции.

Кроме того, наночастицы диоксида титана поглощают ультрафиолет с активацией поверхности лишь в определённом не очень широком диапазоне, тогда как большая часть падающего излучения рассеивается на них без пользы для реакции фотодеструкции.

17) Ставили облучаться УФ на 5 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л, подкисленный 1 М соляной кислотой до pH = 4,2, в который также было добавлено 5 мг образца T_400 и 5 мкл 30 % раствора H₂O₂. При этом через каждый час отбирали пробу облучённого раствора, центрифугировали и определяли в ней концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при pH = 10, при длине волны 505 нм.

Полученные по результатам определения данные представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Пятый опыт по кинетике

Время облучения (часов)	Видимая концентрация фенола (мг/л)	Отношение концентрации фенола после облучения УФ к исходной концентрации фенола в растворе
1	50,3	0,488
2	34,8	0,338
3	20,7	0,201
4	13,7	0,133
5	6,7	0,065

18) Ставили облучаться УФ на 5 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л, подкисленный 1 М соляной кислотой до pH = 4,2, в который также было добавлено 1 мг образца Т_400 и 5 мкл 30 % раствора H₂O₂. При этом через каждый час отбирали пробу облучённого раствора, центрифугировали и определяли в ней концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при pH = 10, при длине волны 505 нм.

Полученные по результатам определения данные представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Шестой опыт по кинетике

Время облучения (часов)	Видимая концентрация фенола (мг/л)	Отношение концентрации фенола после облучения УФ к исходной концентрации фенола в растворе
1	18,0	0,488
2	10,6	0,338
3	4,6	0,201
4	2,5	0,133
5	ниже погрешности методики определения	≈ 0

19) Ставили облучаться УФ на 5 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л, подкисленный 1 М соляной кислотой до pH = 4,2, в который также была добавлена навеска образца ТТ_24 (гранулы силикагеля с покрытием) массой 0,128 г (что эквивалентно 5 мг чистого TiO₂).

Кроме того, было добавлено 5 мкл 30 % раствора H₂O₂. При этом через каждый час отбирали пробу облучённого раствора, центрифугировали и определяли в ней концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при pH = 10, при длине волны 505 нм (с учётом поправки на адсорбцию фенола силикагелем).

Полученные по результатам определения данные представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Седьмой опыт по кинетике

Время облучения (часов)	Видимая концентрация фенола (мг/л)	Отношение концентрации фенола после облучения УФ к исходной концентрации фенола в растворе
1	15,2	0,148
2	6,1	0,059
3	3,7	0,036
4	ниже погрешности методики определения	≈ 0
5	ниже погрешности методики определения	≈ 0

Как показали этот и предыдущие эксперименты, снижение количества введённого в реактор диоксида титана в данных условиях действительно способствует увеличению скорости и степени деструкции фенола. Было также закономерно отмечено, что в случае с технологическим образцом на основе силикагеля диоксид титана в виде покрытия в значительно меньшей степени тормозил процесс деструкции, чем такое же количество диоксида титана, суспендированное в растворе в виде наночастиц. Это подтверждает вышеизложенные соображения о природе тормозящего эффекта, вызываемого диоксидом титана.

20) Ставили в тёмное место на 5 часов раствор 10,0 мл раствора фенола концентрацией 103,0 мг/л, подкисленный 1 М соляной кислотой до pH = 4,2, в который также было добавлено 20 мкл 30 % раствора H₂O₂. Через пять часов отбирали пробу облучённого раствора, центрифугировали и определяли в ней концентрацию фенола спектрометрически реакцией с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия при pH = 10, при длине волны 505 нм. Видимая концентрация фенола в растворе оказалась равной 102,4 мг/л.

Этот эксперимент показал, что в условиях отсутствия УФ-облучения снижения концентрации фенола в растворе при добавлении перекиси водорода наблюдается в значительно меньшей степени, чем при облучении. Это подтверждает предположение об участии перекиси водорода в иницировании фотодеструкции фенола (связанном, по-видимому, с радикальным механизмом некоторых стадий процесса).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований в работе сделаны следующие выводы.

1) Показано, что пероксидный метод синтеза позволяет получить пористые микросферические частицы TiO_2 с высокой удельной поверхностью.

2) Разработана методика, позволяющая наносить микросферические частицы TiO_2 на поверхность силикагеля и травленого силикатного стекла.

3) Отработаны методики количественного определения фенола в подвергнутых УФ-облучению водных растворах в присутствии продуктов его фотодеструкции и окислительной конденсации. Методика на основе УФ-спектрометрии окрашенного комплекса фенола с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия показала наибольшую точность, селективность и экспрессность в условиях проводимых экспериментов.

4) Впервые осуществлена фотодеструкция фенола в водных растворах при облучении ультрафиолетом в присутствии наночастиц и покрытий TiO_2 , синтезированных пероксметодом. Синтезированные материалы обладают фотокаталитической активностью, не уступающей таковой у аналогов, осажденных из алкоксидного прекурсора.

5) Разработаны способы повышения эффективности процесса фотодеструкции фенола в водных растворах при облучении ультрафиолетом: подобраны оптимальные значения pH, и применена комбинированная процедура очистки воды от фенола на основе фотокатализа и процесса Фентона. Установлено, что оптимальными условиями являются проведение процесса в присутствии каталитических количеств H_2O_2 при $\text{pH} = 4,2$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Бюлер, К. Органические синтезы: в 2 т. / К. Бюлер, Д. Пирсон. – М.: Химия. – 1973. – Т. 1. – 622 с.
- 2 Харлампович, Г.Д. Фенолы / Г.Д. Харлампович, Ю.В. Чуркин. – М.: Химия. – 1982. – 376 с.
- 3 Степановских, А.С. Общая экология: учебник / А.С. Степановских. – М.: ЮНИТИ. – 2000. – 511 с.
- 4 Орлов, Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: учебное пособие / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, И.Н. Лозановская. – М.: Высшая школа. – 2002. – 335 с.
- 5 Surface Tuning for Oxide-Based Nanomaterials as Efficient Photocatalysts / L. Jing, W. Zhou, G. Tian et al. // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42. – P. 9510–9548.
- 6 Jolivet, J.P. Metal Oxide Chemistry and Synthesis – From Solution to Solid State / J.P. Jolivet, M. Henry, J. Livage. – John Wiley & Sons, Ltd. – 2000. – 322p.
- 7 Livage, J.P. Sol–Gel Chemistry of Transition Metal Oxides / J.P. Livage, M. Henry, C. Sanchez // *Progress in Solid State Chemistry*. – 1988. – V. 18. – P. 259–341.
- 8 Characteristics of Silica-Coated TiO₂ and its UV Absorption for Sunscreen Cosmetic Applications / A. Jaroenworuluck, W. Sunsaneeyametha, N. Kosachan et al. // *Surface & Interface Analysis*. – 2006. – V. 38. – P. 474–478.
- 9 Sensitizers on Inorganic Carriers for Decomposition of the Chemical Warfare Agent Yperite / B. Cojocar, V.I. Parvulescu, E. Preda et al. // *Environmental Science Technology* – 2008. – V. 42. – P. 4909–4912.
- 10 Hay, J.N. Synthesis of Organic–Inorganic Hybrids via the Non-Hydrolytic Sol–Gel Process / J.N. Hay, H.M. Raval // *Chemistry of Materials*. – 2001. – V. 13. – P. 3398–3404.
- 11 Hydrothermal Preparation of TiO₂ and Photocatalytic Degradation of Hexachlorocyclohexane and Dichlorodiphenyltrichloromethane / K. Byrappa, K. Rai, M. Lokanatha et al. // *Environmental Technology*. – 2000. – V. 21. – P. 1086–1089.
- 12 Mintova, S. Electron Microscopy Reveals the Nucleation Mechanism of Zeolite from Precursor Colloids / S. Mintova, N.H. Olson, T. Bein // *Angewandte Chemie, International Edition*. – 1999. – V. 38. – P. 3202–3203.
- 13 Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylorange in Anatase Heterostructure Nanocomposites Prepared by a Facile Hydrothermal Method / Y. Zhang, J. Xu, J. Feng et al. // *Materials Letters*. – 2013. – V. 112. – P. 174–175.
- 14 Directed Synthesis of Hierarchical Nanostructured TiO₂ Catalysts and Their Morphology-Dependent Photocatalysis for Phenol Degradation / L. Liu, H. Liu, Y.-P. Zhao et al. // *Environmental Science & Technology*. – 2008. – V. 42. – P. 2343–2347.
- 15 Nakahira, A. Formation Mechanism of TiO₂-Derived Titanate Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Process / A. Nakahira, T. Kubo, C. Numako // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – V. 49, N 13. – P. 5846–5851.

16 Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanosheets by Doping with Cu for Chlorinated Solvent Pollutants Degradation / L.B. Ndong, M.P. Ibondou, X. Gu et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – V. 53. – P. 1369–1375.

17 Synthesis, Structural and Optical Properties of Pure and Rareearth Ion Doped 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. 208–210.

18 Rational Design of 3D Dendritic TiO₂ Nanostructures with Favorable Architectures / Z. Sun, J.H. Kim, Y. Zhao et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133. – P. 1315–1316.

19 Li W. Size Dependence of Thermal Stability of TiO₂ Nanoparticles / W. Li, C. Ni, H. Lin // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 96. – P. 1663–1668.

20 High-Current Pulsed Accelerator with Matched Transformer: Construction and Exploitation Characteristics / G.E. Remnev, E.G. Furman, A.I. Pushkarev et al. // *IEEE Transactions on fundamentals and materials*. – 2004. – V. 124. – P. 492–494.

21 Ремнев, Г.Е. Синтез нанодисперсных оксидов в неравновесных плазмохимических процессах, инициируемых импульсным электронным пучком / Г.Е. Ремнев, А.И. Пушкарев, Д.В. Пономарев // *Проблемы экологии*. – 2004. – С. 166–178.

22 Water-Soluble Titanium Complex for the Selective Synthesis of Nano-Crystalline Brookite, Rutile, and Anatase by a Hydrothermal Method / K. Tomita, V. Petrykin, M. Kobayashi et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – V. 188. – P. 2439–2440.

23 Griffith, W P. Studies on Transition-Metal Peroxy-Complexes of Groups IVA, VA, and VIA / W.P. Griffith // *Journal of the Chemical Society*. – 1964. – V. 10. – P. 5249.

24 Schwarzenbach, G. Peroxo Complexes of Titanium / G. Schwarzenbach, J. Muehlebach, K. Mueller // *Inorganic Chemistry*. – 1970. – V. 9, N 11. – P. 2381–2390.

25 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. 18–25.

26 Kinetics and Mechanism for Transparent Polyethylene–TiO₂ Films Mediated Self-Cleaning Leading to MB-Dye Discoloration under Sunlight Irradiation / S. Rtimi, C. Pulgarin, R. Sanjines et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – V. 162. – P. 237–243.

27 New Evidence for Hybrid Acrylic/TiO₂ Films Inducing Bacterial Inactivation Under Low Intensity Simulated Sunlight / A. Bonnefond, E. Gonzalez, J.M. Asua et al. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2015. – V. 135. – P. 2–6.

28 Fujishima, A. TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena / A. Fujishima, X.T. Zhang, D.A. Tryk // *Surface Science Reports*. – 2008. – V. 63. – P. 516–581.

29 Self-Cleaning Particle Coating with Antireflection Properties / X.T. Zhang, O. Sato, M. Taguchi et al. // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17. – P. 697–699.

30 Exceptional Thermal Stability of Undoped Anatase TiO₂ Photocatalysts Prepared by a Solvent-Exchange Method // I. Krivtsov, M. Ilkaeva, V. Avdin et al. // *RSC Adv* – 2015. – V. 46. – P. 3634–3641.

31 Photocatalytic Degradation of 2-(4-methylphenoxy)ethanol over TiO₂ Spheres / M. Ilkaeva, I. Krivtsov, E. Díaz et al. // *J. Hazard. Mater.* – 2017. – V. 332. – P. 60–68.

- 32 Carp, O. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide / O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2004. – V. 32. – P. 34–178.
- 33 Глинка, Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов 27-е изд., стереотипн./ Н.Л. Глинка.– Л.:Химия. – 1988. – 1079 с.
- 34 Аксенова, Э.Н. Руководство к лабораторным занятиям по фармацевтической химии / Э.Н. Аксенова, О.П. Андрианова, А.П. Арзамасцев, Л.И. Коваленко и др.– М.: Медицина. – 1987. – 304 с.
- 35 Терней, Эндрю. Современная органическая химия: в 2 т. / Э. Терней. – М.: Мир. – 1981. – Т. 2. – 652 с.
- 36 Грегг, Сидней. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. 2-е изд. / Сидней Грегг – М.: Мир. – 1984. – 306 с
- 37 Henisch, H.K. Crystal Growth in Gels / H.K. Henisch. – UniversityPark: the Pennsylvania state university press. – 1970. – V. 17. – P. 39–100.
- 38 Гузев, Е.К. Разработка методов подтверждения подлинности гидрохинона / Е.К. Гузев, К.В. Ноздрин, К.С. Гузев // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация*. – 2012. – Вып. 18. С. 50–53.
- 39 Подкорытов А.Л. Окислительно-восстановительное титрование: учебно-методическое пособие / А.Л. Подкорытов, Л.К. Неудачина, С.А. Штин. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета. – 2015. – 64 с.
- 40 Dannis M.: Method of Colorimetric Determination of Phenol w. 4-aminoantipyrine / M. Dannis // *Sewage and Industrial Wastes*. – 1951. – V. 23. – P. 1517.
- 41 Sun, J.-H. Oxidative Decomposition of p-nitroaniline in Water by Solar Photo-Fenton Advanced Oxidation Process / J.-H. Sun // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V. 153. – P. 188–192.

ABSTRACT

Gorshkov A.A. The study of photocatalytic oxidation of phenols in aqueous solutions in the presence of titanium dioxide nanoparticles – Chelyabinsk: SUSU, ET – 241, 2019. – 87 p., 24 fig., 14 tables, 41 references, 5 app.

Titanium dioxide, phenol, nanoparticles, sol-gel method, peroxomethod, specific surface, photocatalysis.

The research objects are titanium dioxide and phenol.

The aims of the study is to obtain spherical TiO₂ nanoparticles and to study the possibility of using the obtained materials as photocatalysts for the oxidation of phenols in aqueous solutions.

In order to achieve the research aims, the following objectives have been met:

- to study the literature on the synthesis of photocatalytic active titanium dioxide, photocatalytic oxidation of phenols in aqueous solutions and methods for the quantitative determination of phenols in aqueous solutions;
- to carry out the synthesis of a series of samples of TiO₂ nanoparticles by the peroxide method, to investigate the character of their surface by the methods of scanning electron microscopy and low-temperature nitrogen adsorption;
- to carry out the synthesis of a series of technological samples containing nanoparticles of the photocatalyst, by deposition of silica gel from solutions of liquid glass;
- to carry out the synthesis of a series of technological samples containing photocatalyst nanoparticles by deposition of titanium dioxide on the granules of the finished silica gel and on the surface of etched silicate glass;
- to work out the method of quantitative determination of phenol and its photooxidation products in solutions;
- to work out the method of photocatalytic oxidation of phenol in aqueous solutions in the presence of titanium dioxide nanoparticles;
- quantify the photocatalytic activity of the obtained samples.

The field of application includes – the materials obtained by the proposed method are of interest when used as photocatalysts and self-cleaning coatings.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

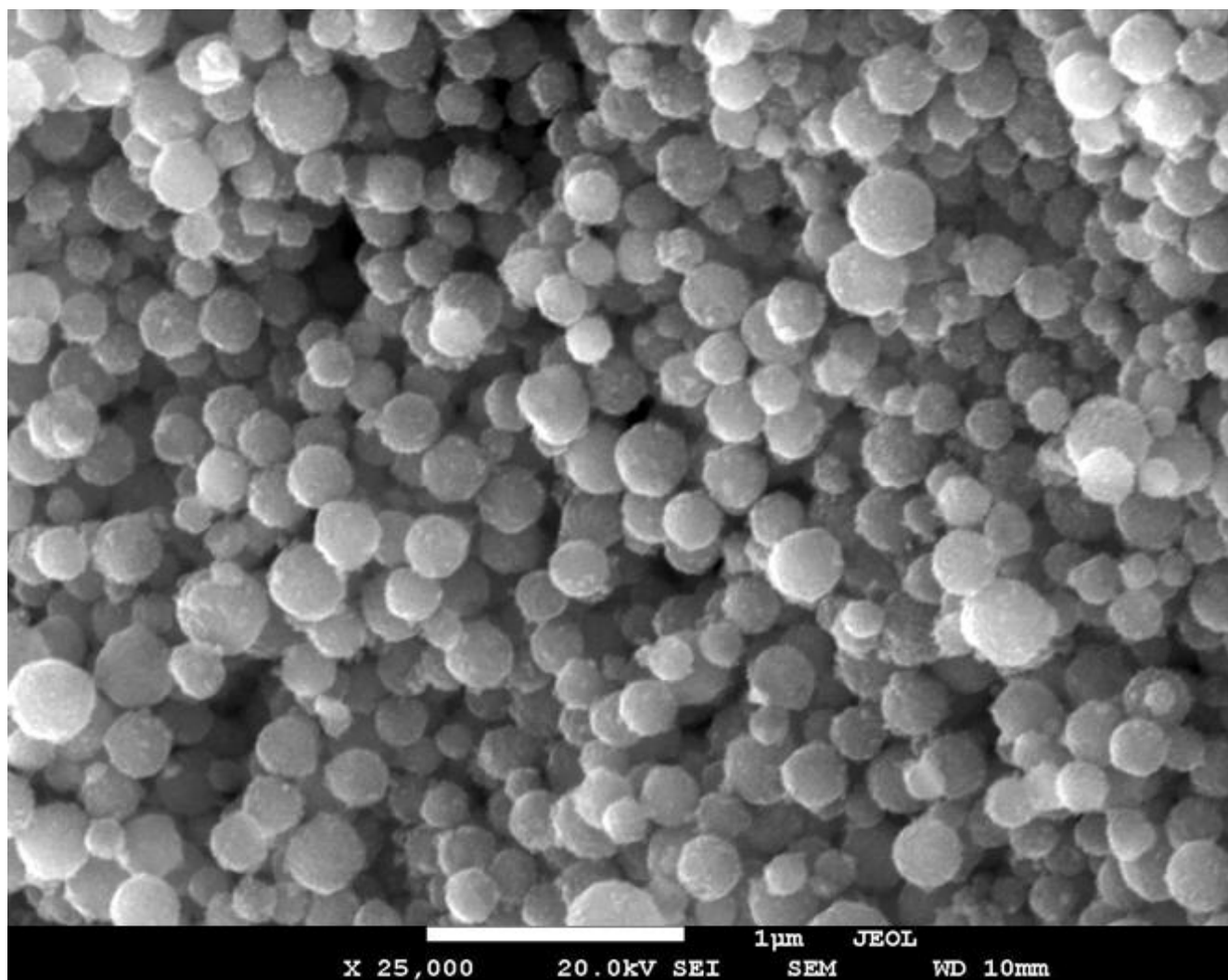


Рисунок А.1 – Микрофотография частиц образца Т_50, полученная с использованием СЭМ

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

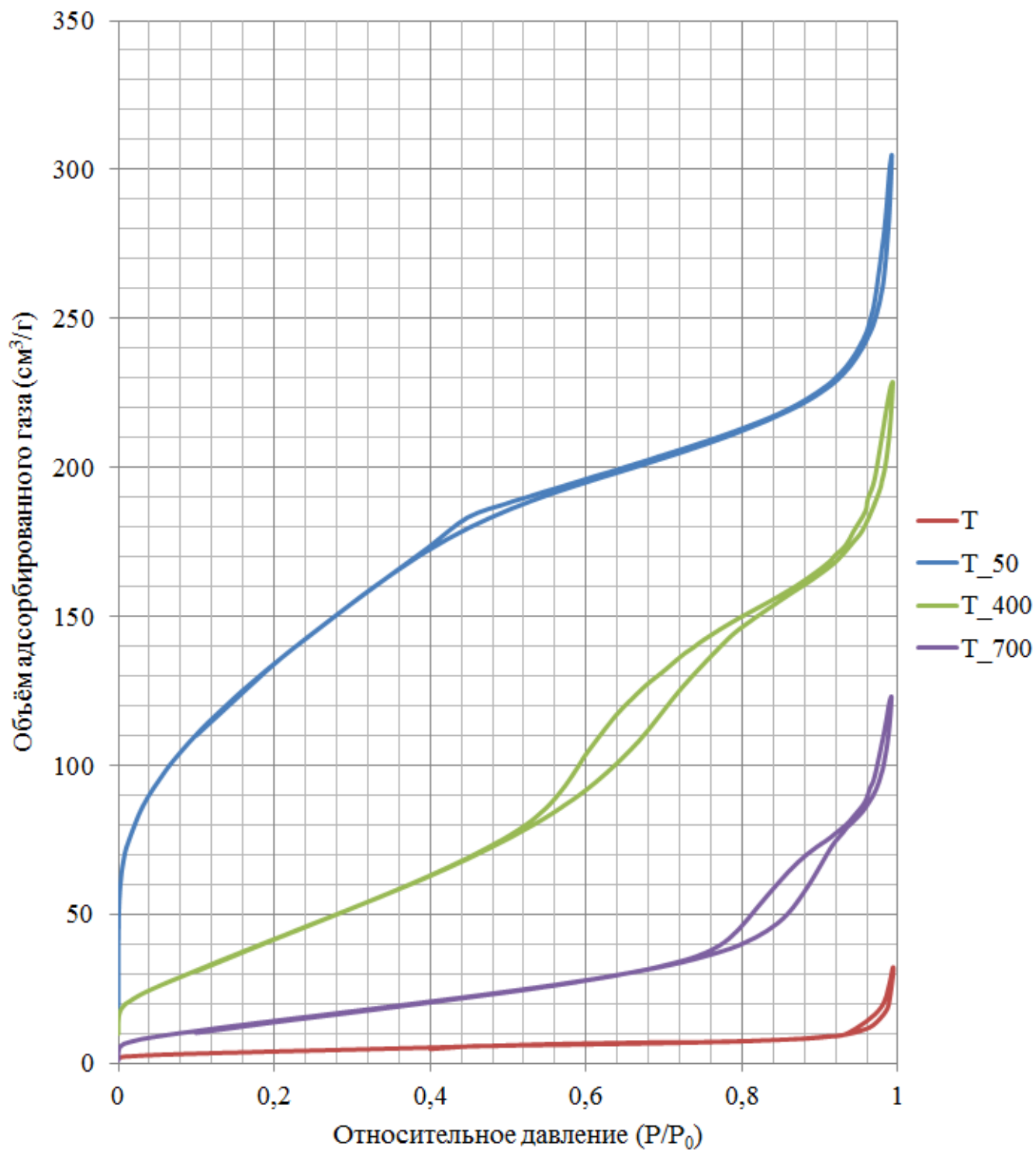


Рисунок Б.1 – Изотермы адсорбции-десорбции N₂ на наночастицах TiO₂

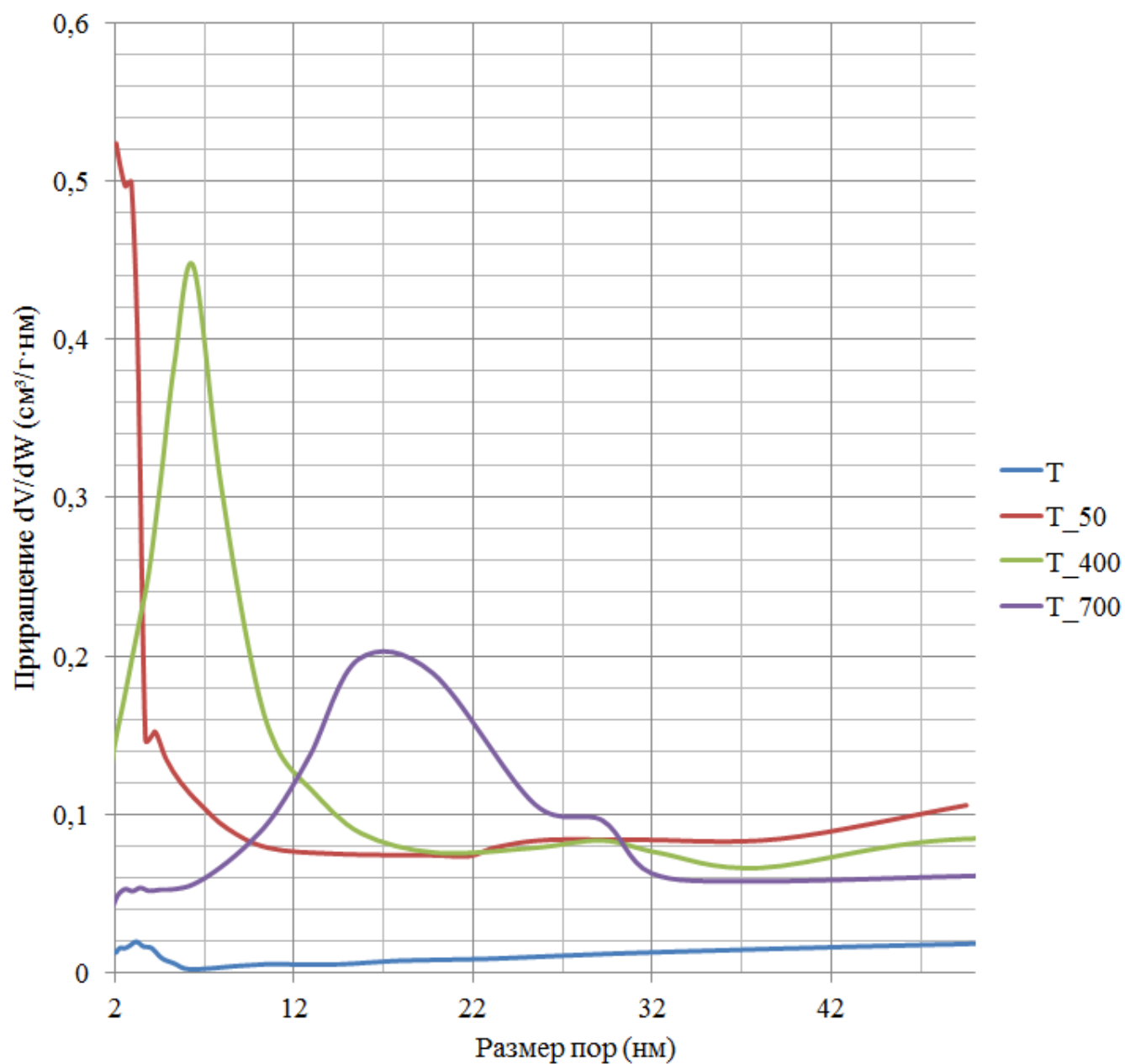


Рисунок Б.2 – Распределение размеров мезопор в материалах чистого оксида TiO₂

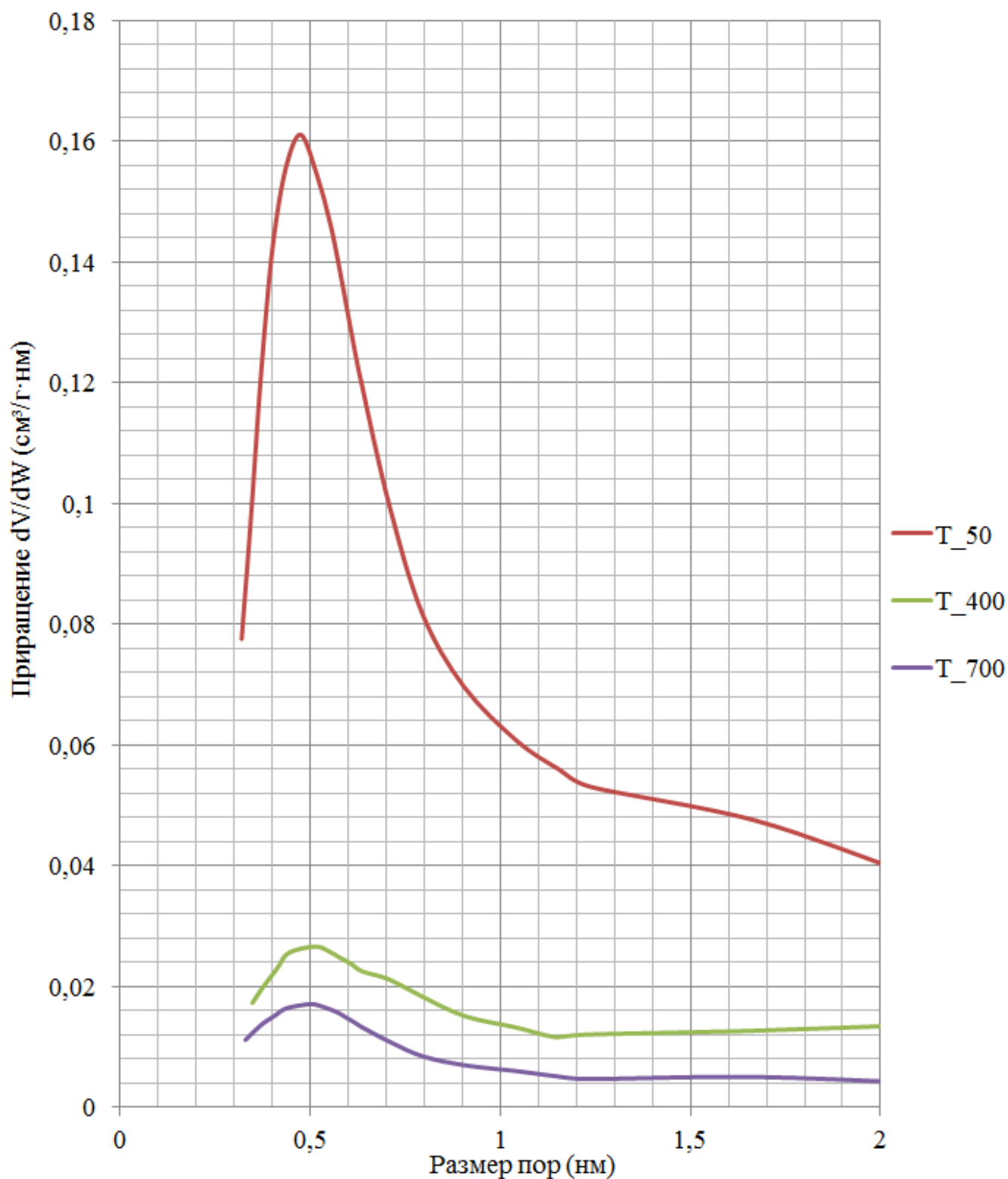


Рисунок Б.4 – Распределение размеров микропор в материалах чистого оксида TiO₂

ПРИЛОЖЕНИЕ В

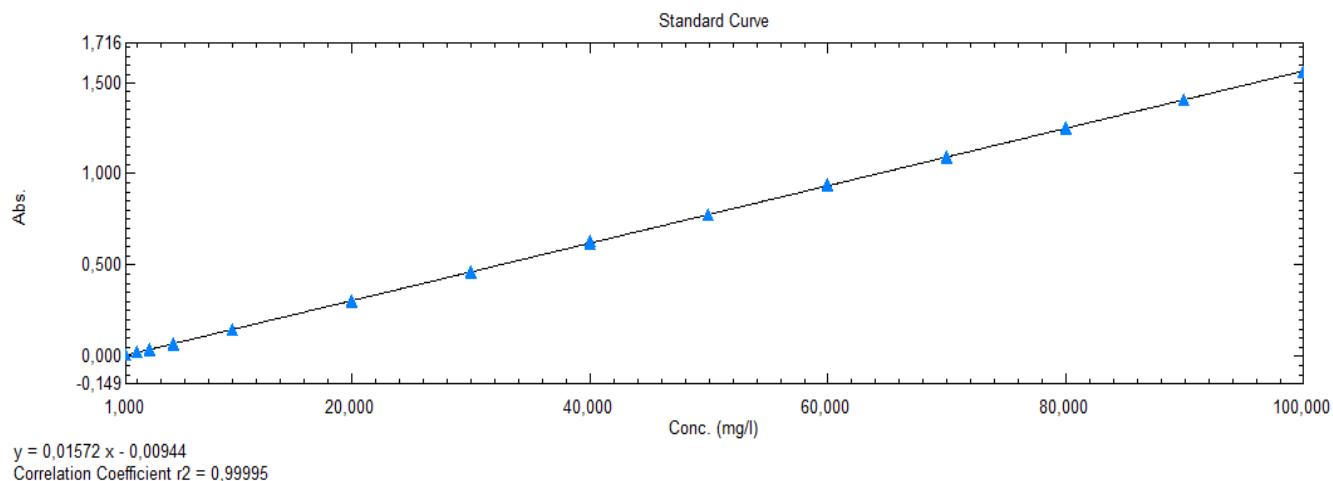


Рисунок В.1 – Градуировочный график для количественного определения фенола в его водном растворе методом прямой УФ-спектрометрии

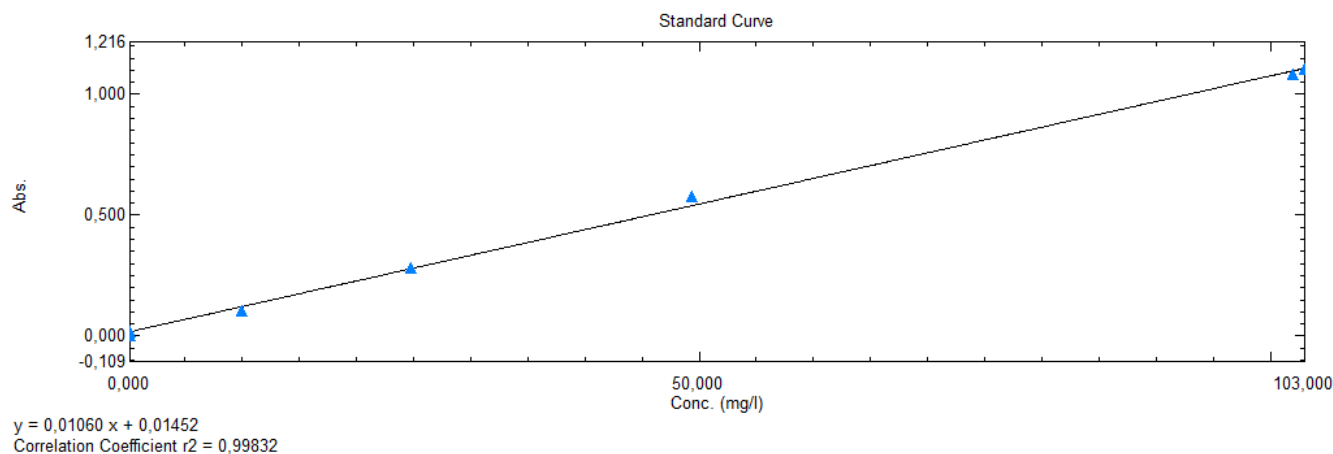


Рисунок В.2 – Градуировочный график для количественного определения фенола в его водном растворе методом УФ-спектрометрии его окрашенного комплекса с 4-аминоантипирином в присутствии гексацаноферрата (III) калия при рН = 10

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

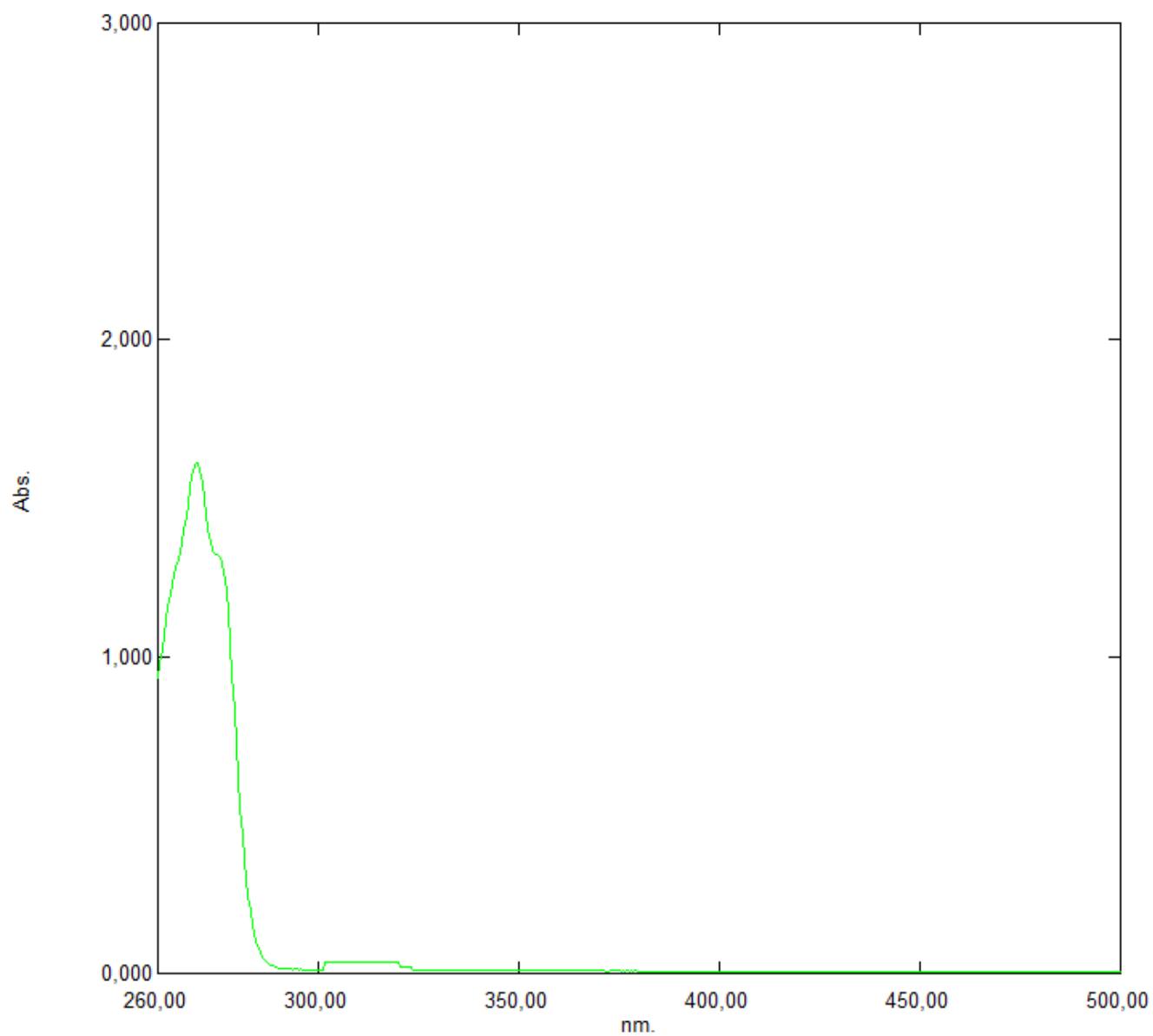


Рисунок Г.1 – Спектр поглощения УФ водным раствором фенола с концентрацией 99,8 мг/л

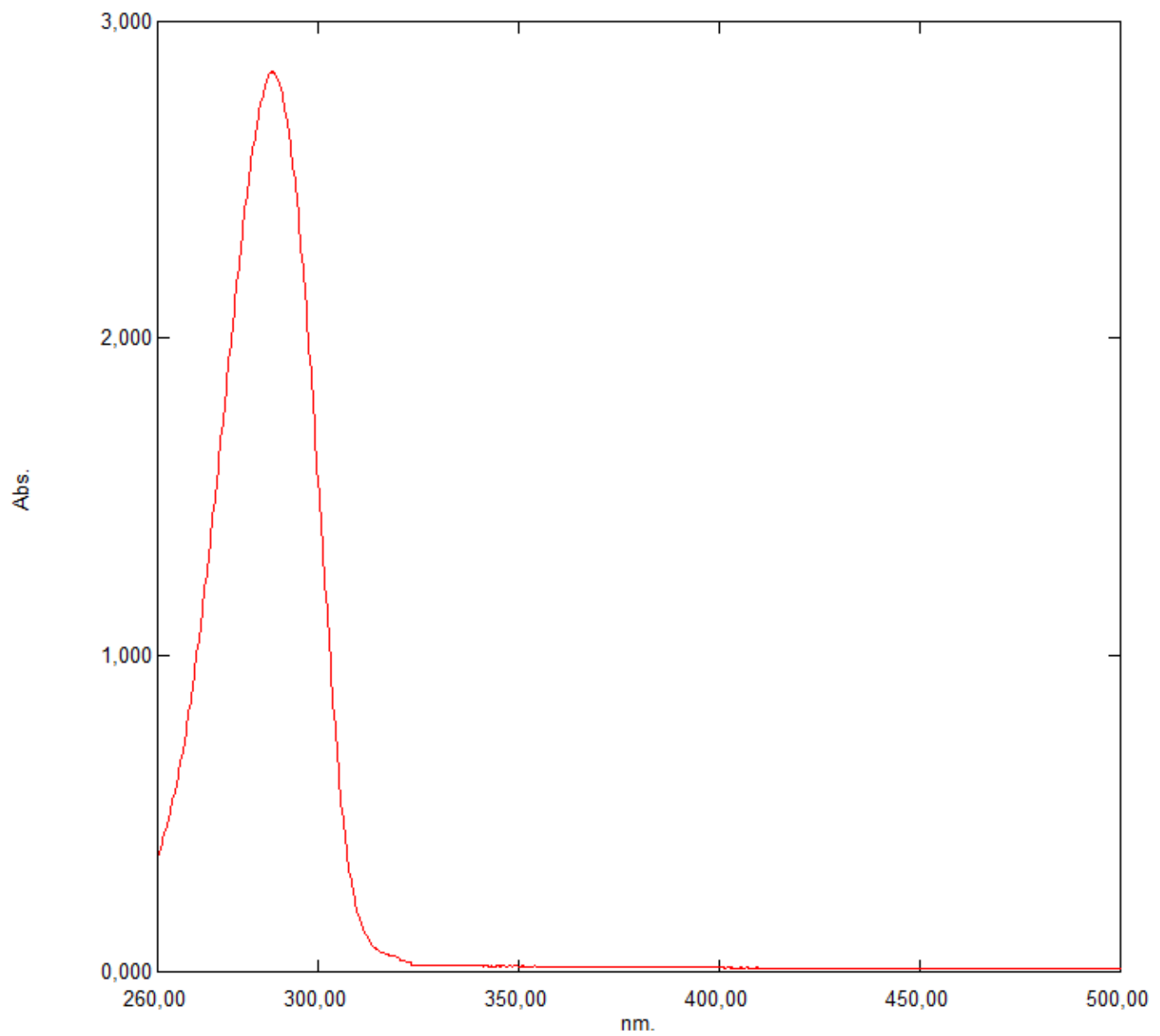


Рисунок Г.2 – Спектр поглощения УФ водным раствором гидрохинона с концентрацией 99,8 мг/л

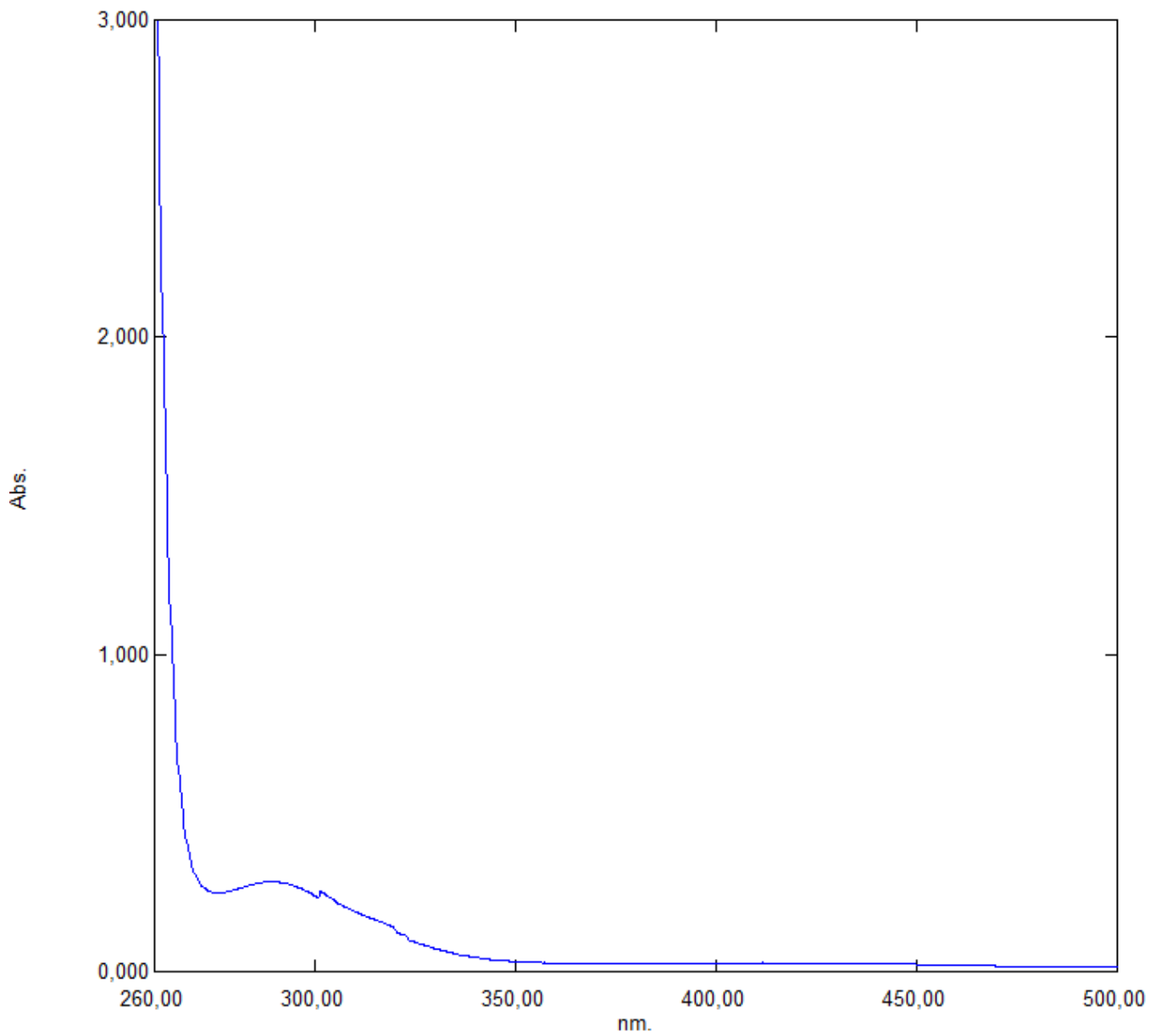


Рисунок Г.3 – Спектр поглощения УФ водным раствором пара-бензохинона с концентрацией 99,8 мг/л

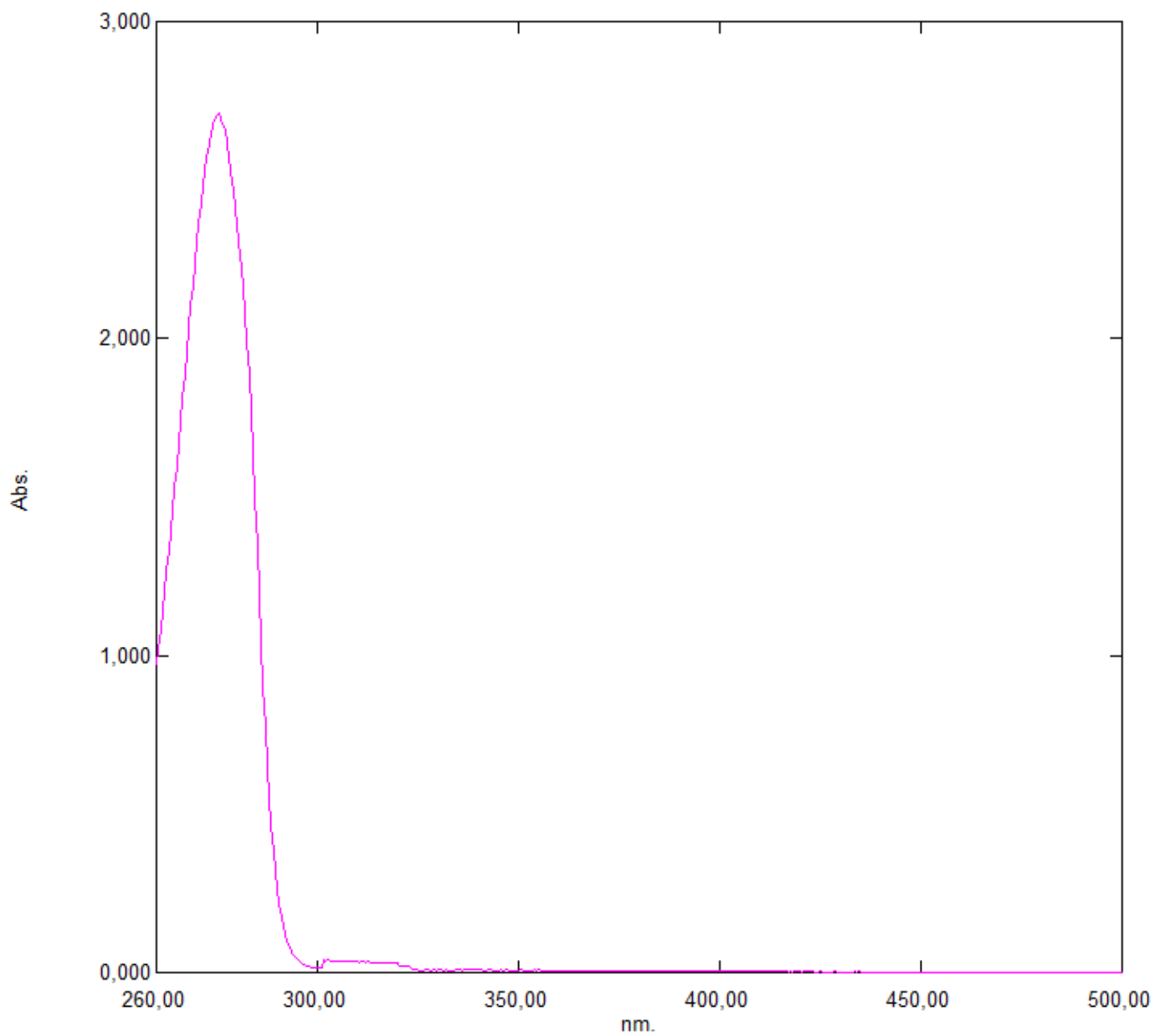


Рисунок Г.4 – Спектр поглощения УФ водным раствором пирокатехина с концентрацией 99,8 мг/л

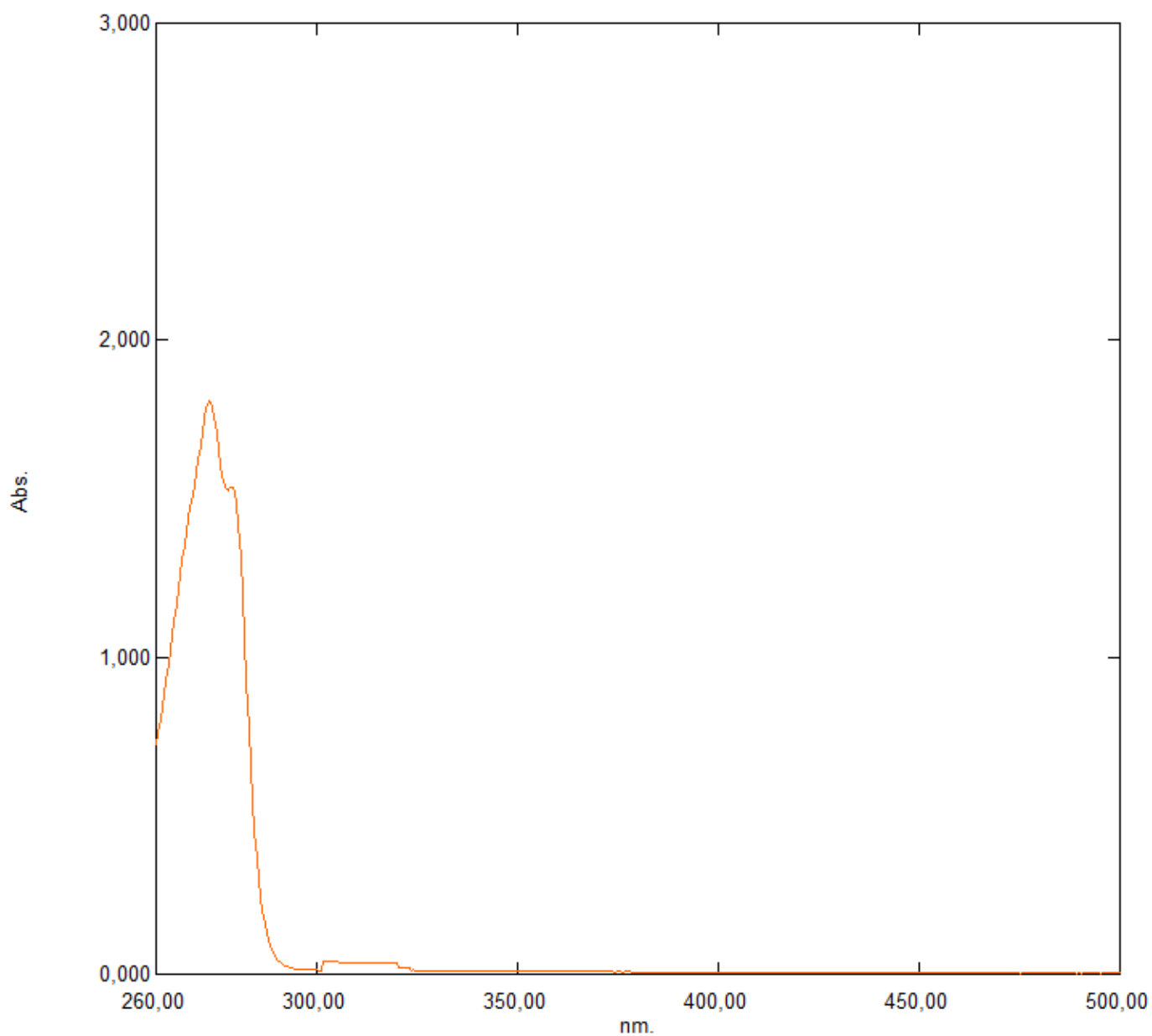


Рисунок Г.5 – Спектр поглощения УФ водным раствором резорцина с концентрацией 99,8 мг/л

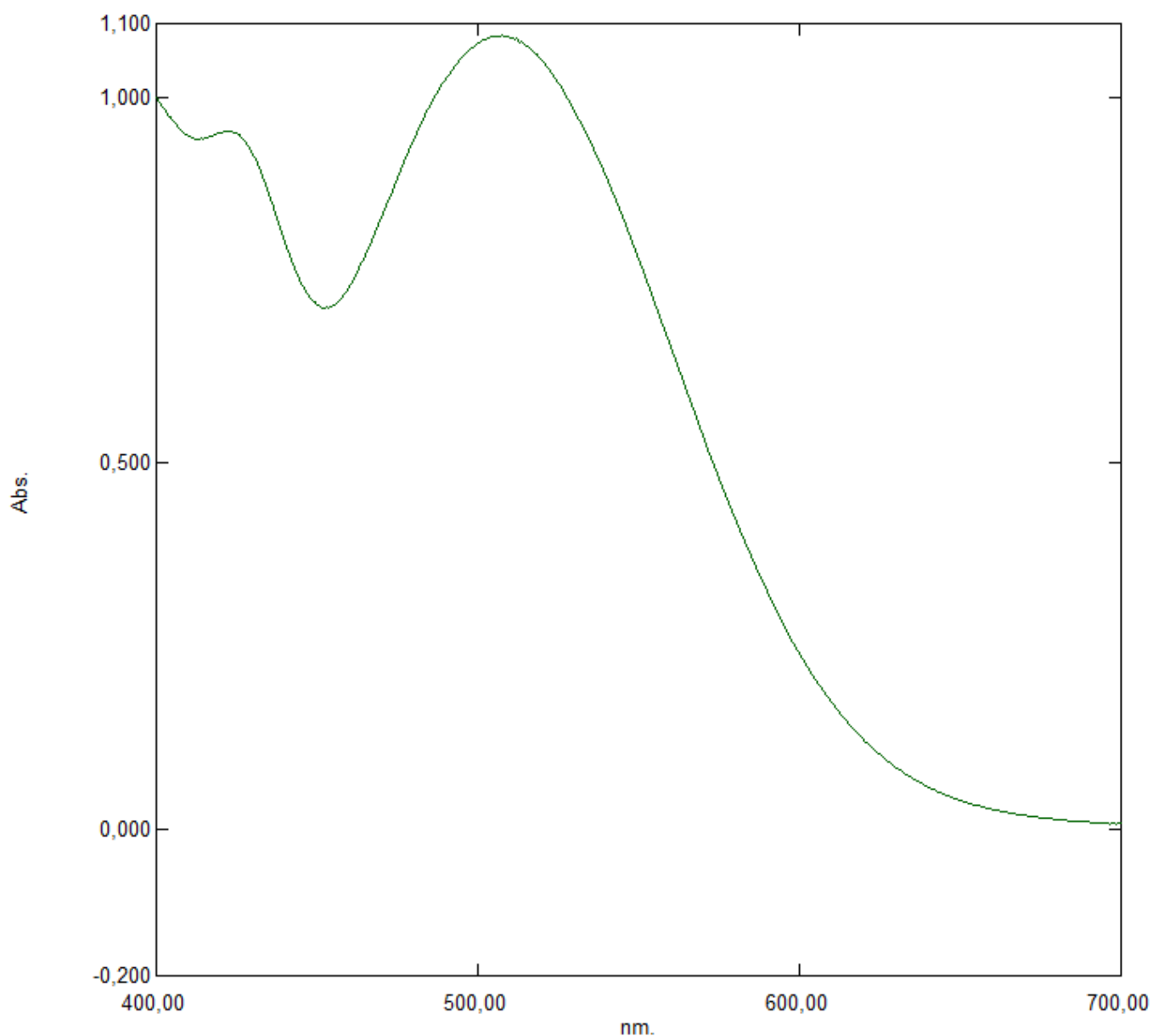


Рисунок Г.6 – Спектр поглощения УФ водным раствором фенола с концентрацией 99,8 мг/л при добавлении при снятии спектра 4-аминоантипирина, гексацианоферрата (III) калия и значении рН = 10

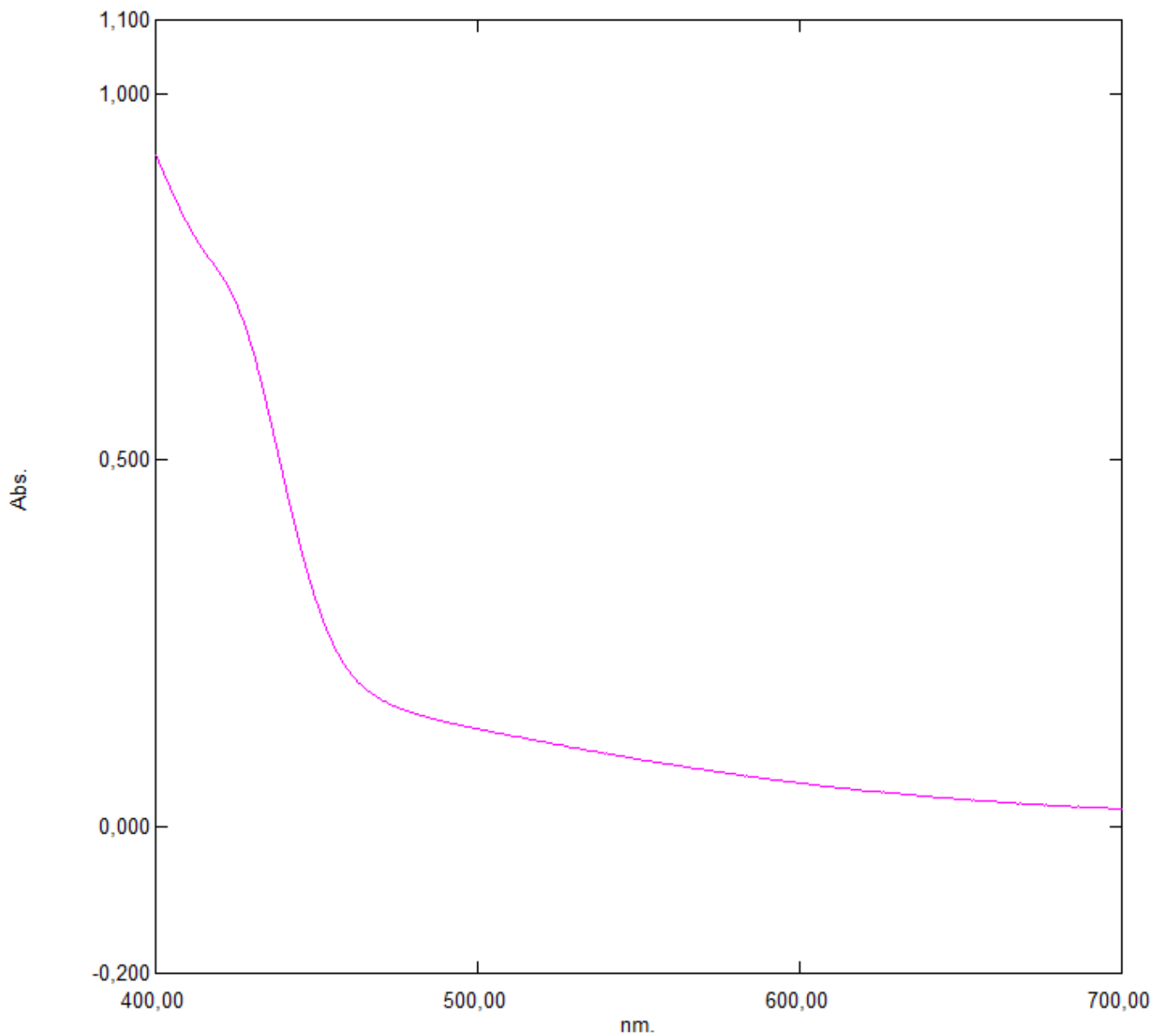


Рисунок Г.7 – Спектр поглощения УФ водным раствором резорцина с концентрацией 99,8 мг/л при добавлении при снятии спектра 4-аминоантипирина, гексацианоферрата (III) калия и значении рН = 10

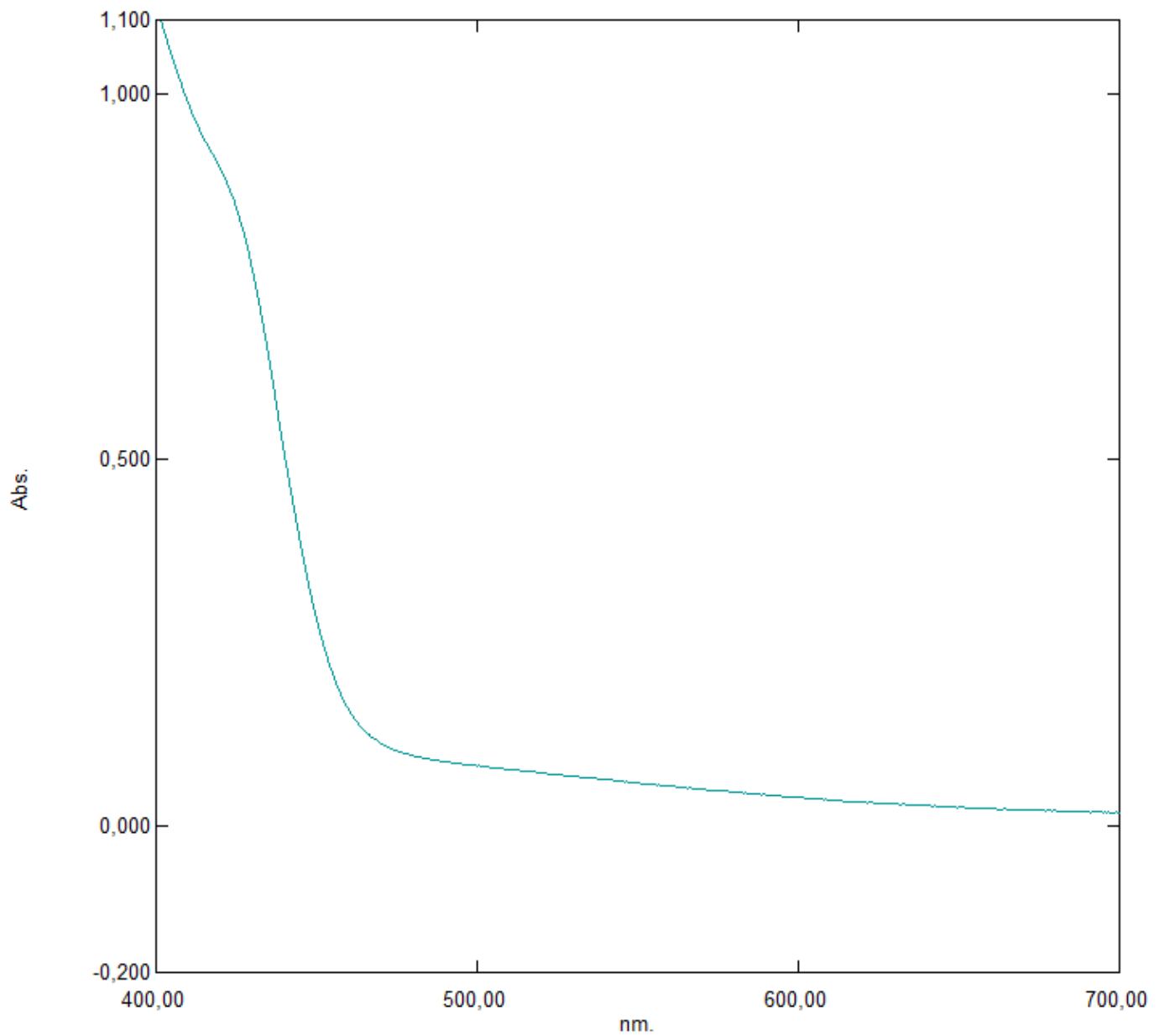


Рисунок Г.8 – Спектр поглощения УФ водным раствором пара-бензохинона с концентрацией 99,8 мг/л при добавлении при снятии спектра 4-аминоантипирина, гексацианоферрата (III) калия и значении рН = 10

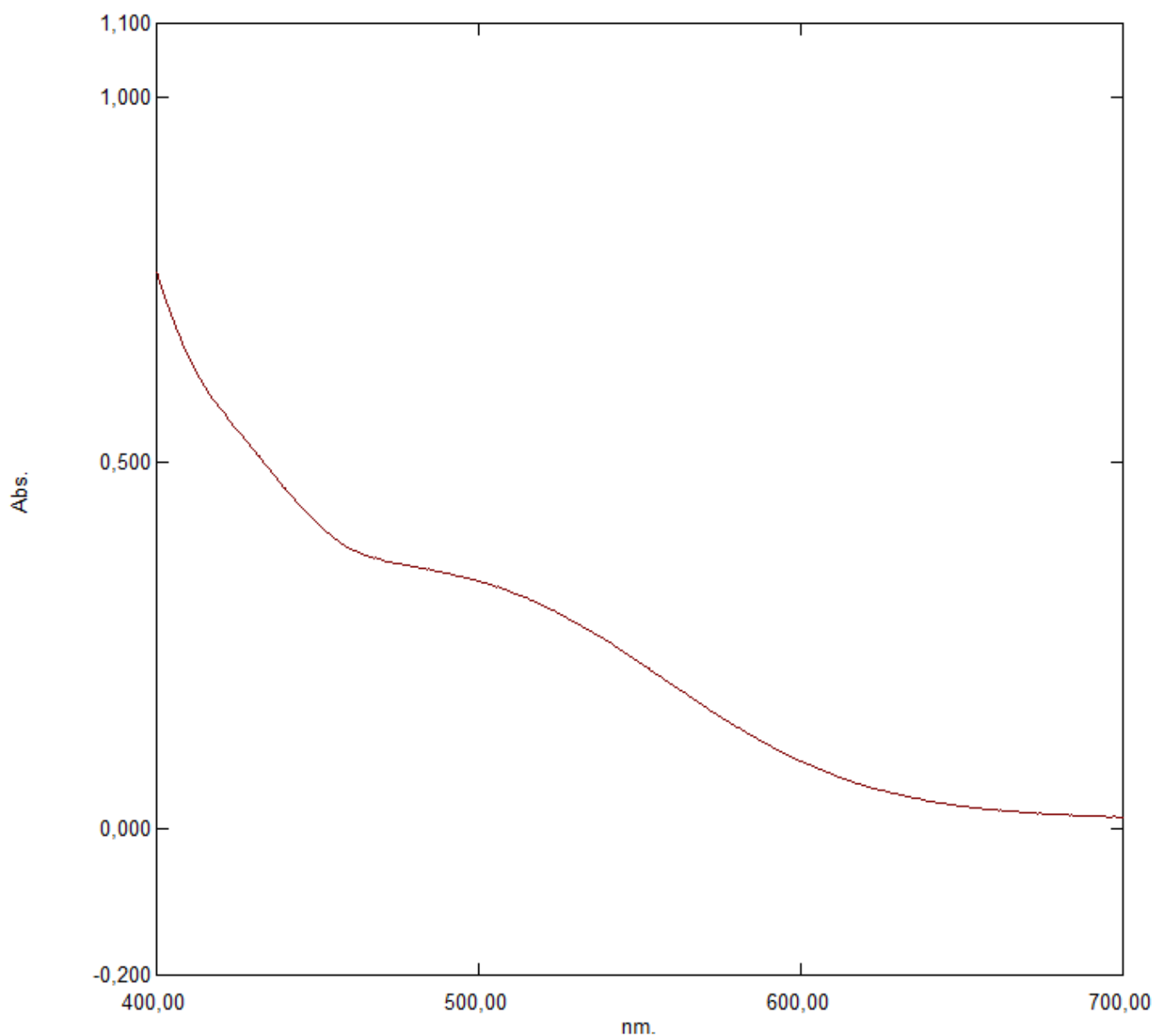


Рисунок Г.9 – Спектр поглощения УФ водным раствором пирокатехина с концентрацией 99,8 мг/л при добавлении при снятии спектра 4-аминоантипирина, гексацианоферрата (III) калия и значении рН = 10

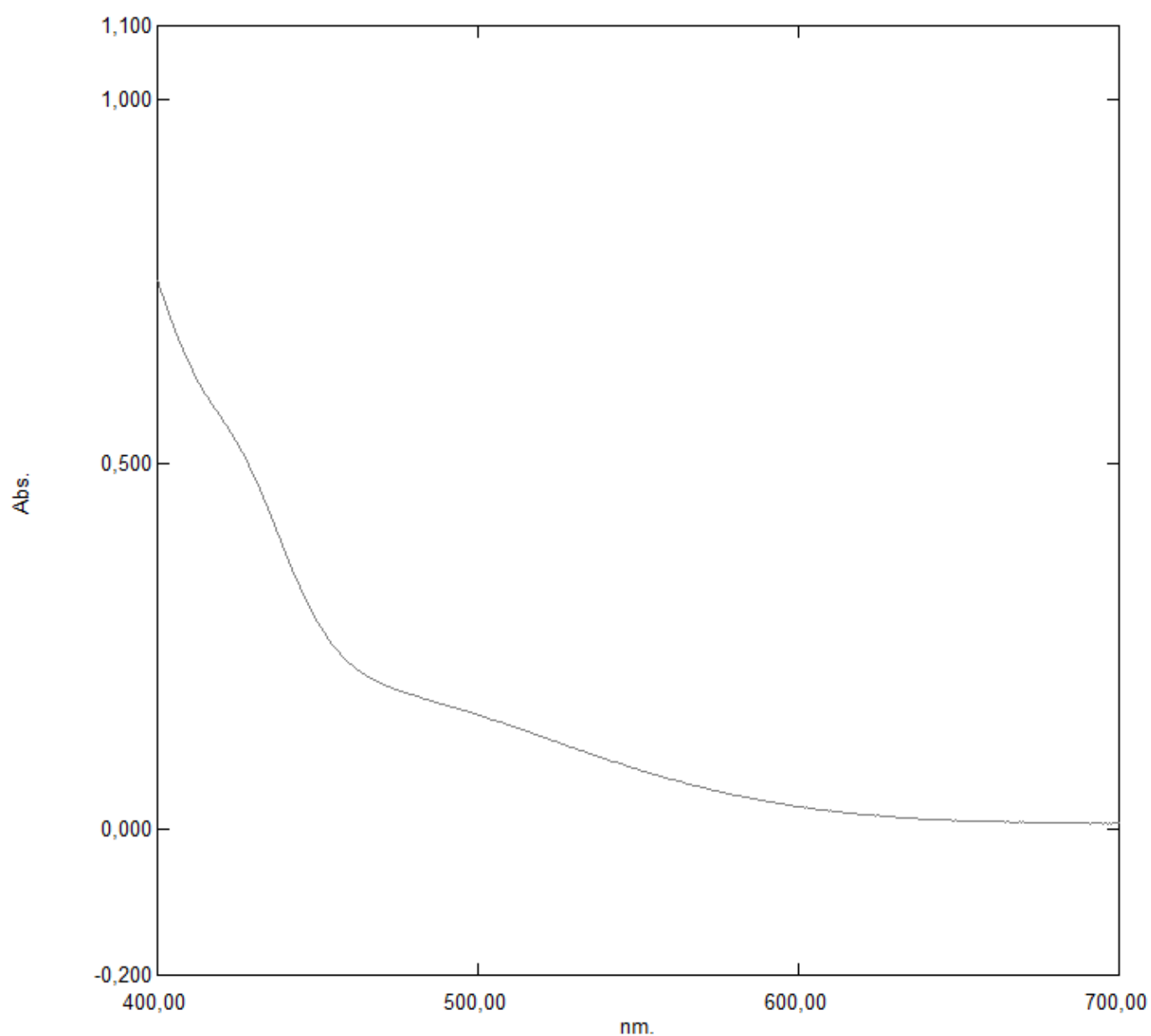


Рисунок Г.10 – Спектр поглощения УФ водным раствором резорцина с концентрацией 99,8 мг/л при добавлении при снятии спектра 4-аминоантипирина, гексацианоферрата (III) калия и значении рН = 10

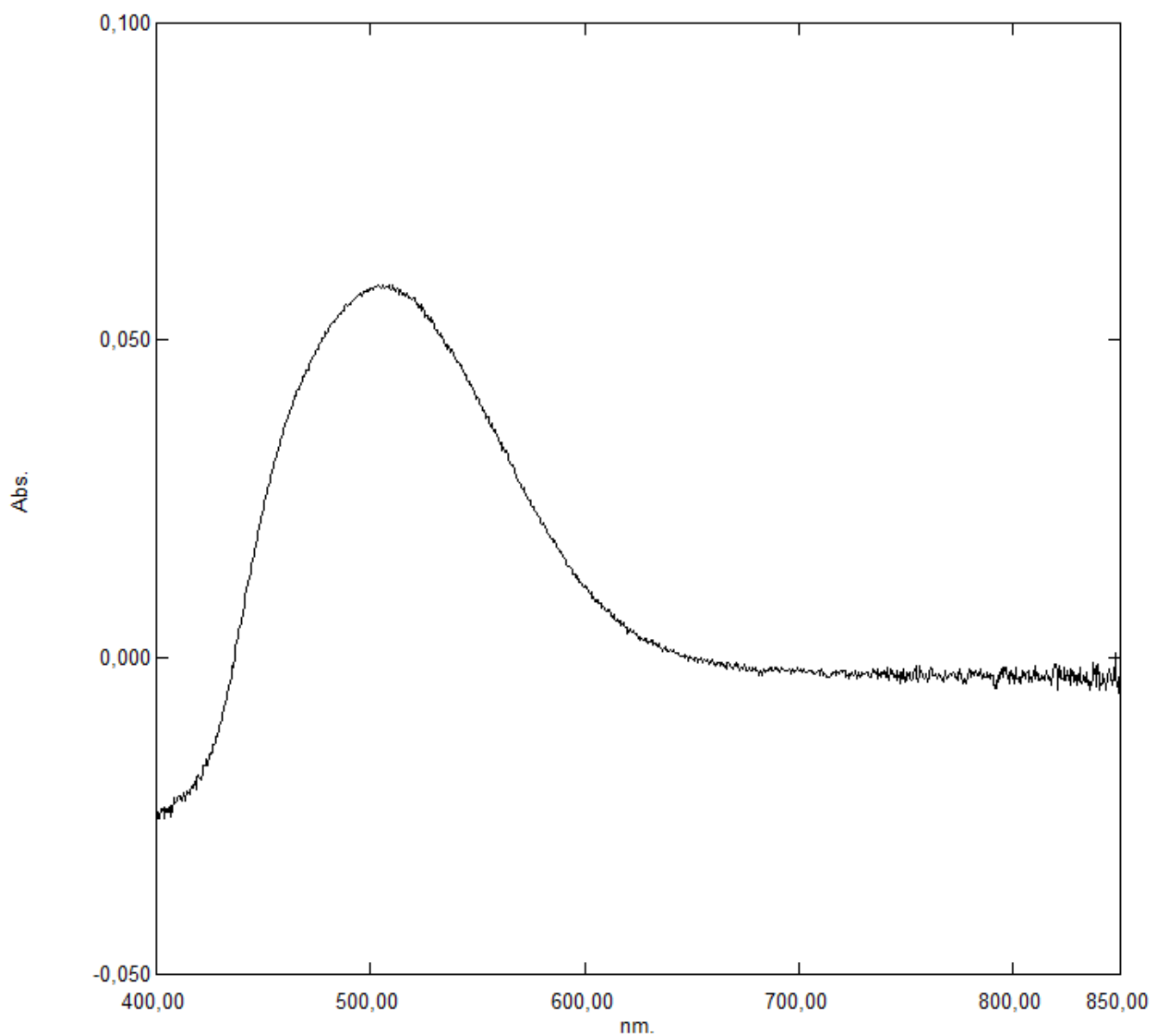


Рисунок Г.11 – Спектр поглощения УФ смесью продуктов деструкции фенола в водном растворе с исходной концентрацией фенола 9,9 мг/л после пяти часов облучения ультрафиолетом в присутствии наночастиц диоксида титана при добавлении при снятии спектра 4-аминоантипирина, гексацианоферрата (III) калия и значении рН = 10

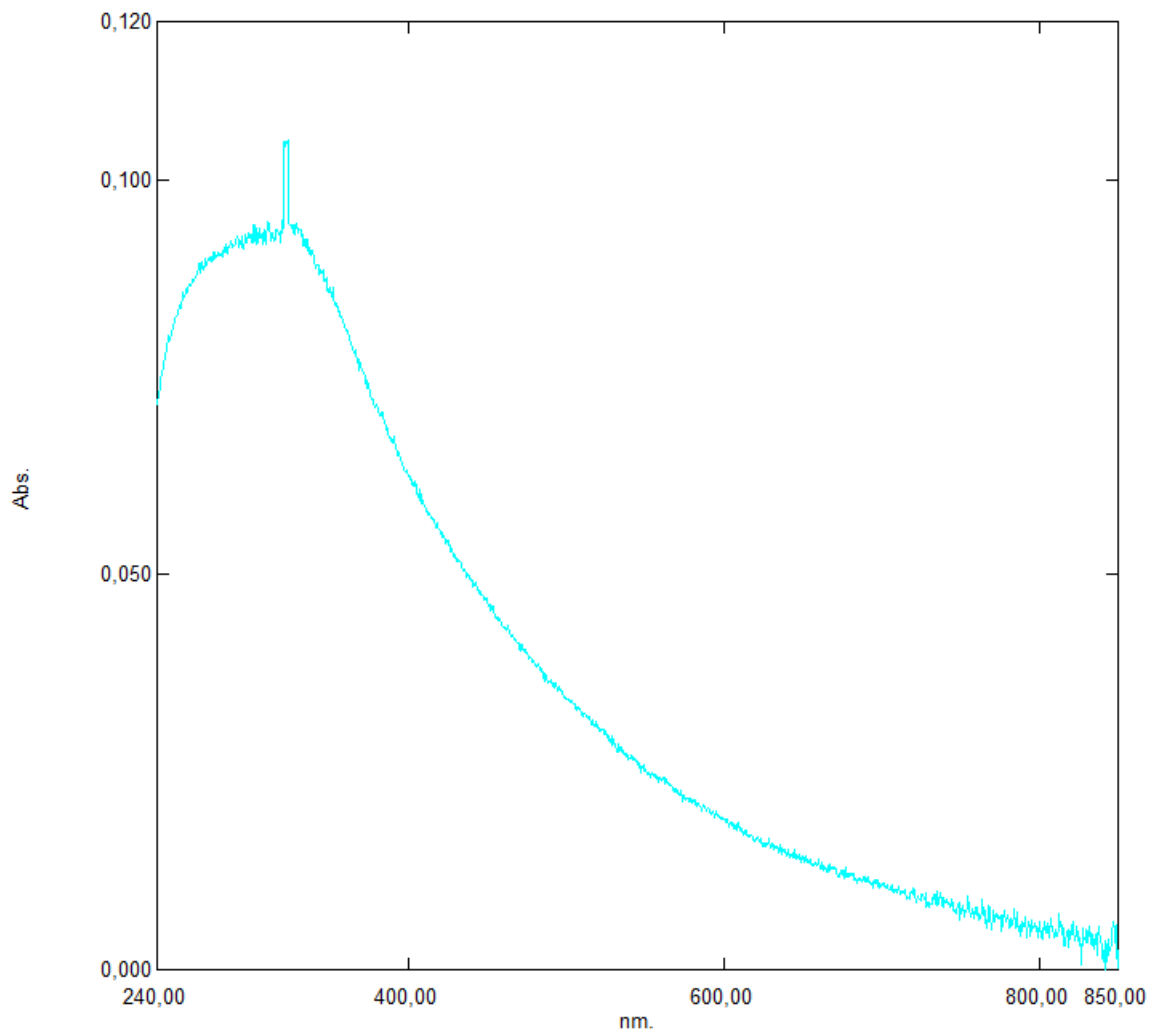


Рисунок Г.12 – Спектр поглощения УФ смесью продуктов деструкции фенола в водном растворе с исходной концентрацией фенола 9,9 мг/л после пяти часов облучения ультрафиолетом в присутствии наночастиц диоксида титана

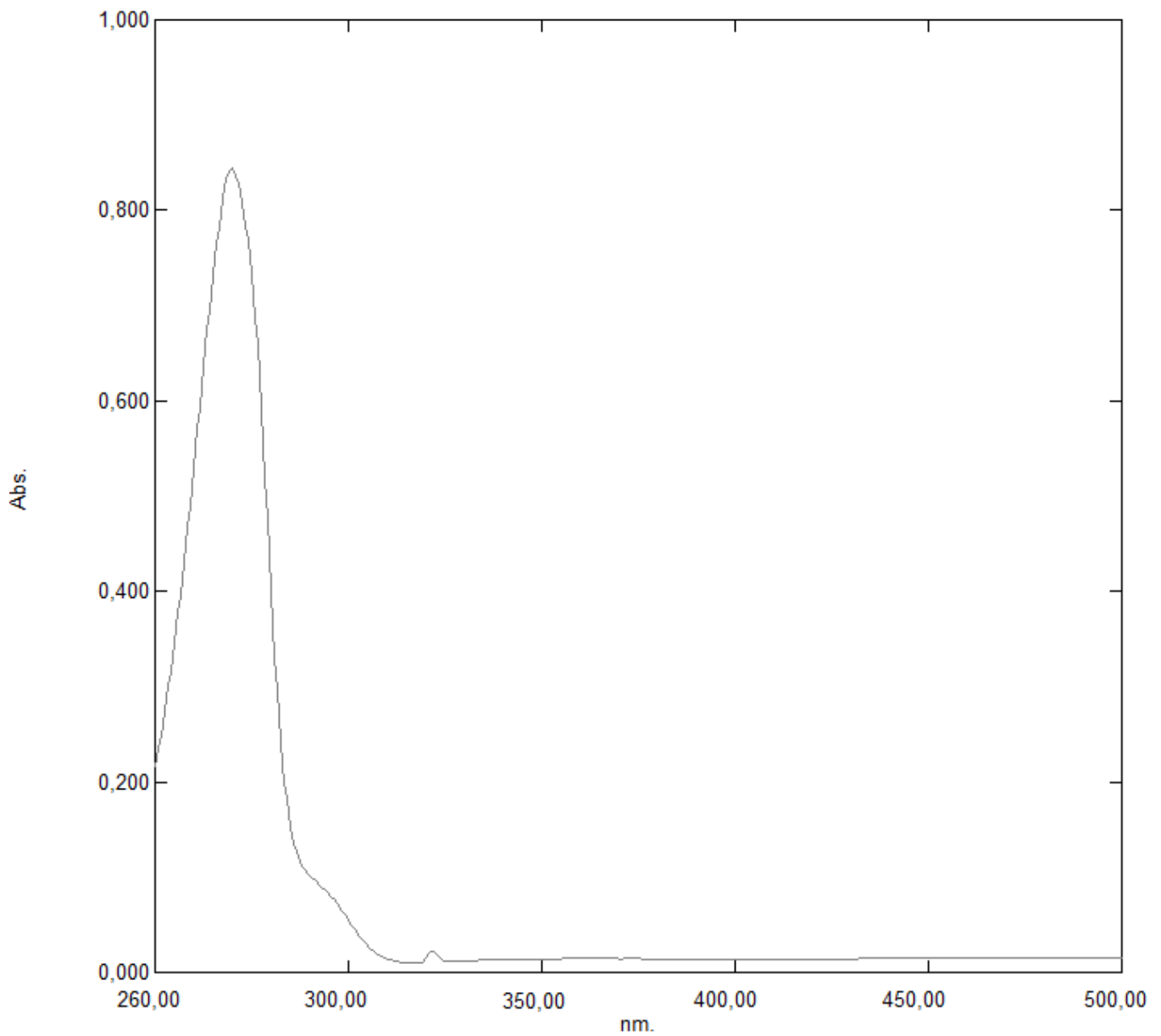


Рисунок Г.13 – Спектр поглощения УФ смесью продуктов деструкции фенола в водном растворе с исходной концентрацией фенола 101 мг/л после пяти часов облучения ультрафиолетом в присутствии нанесённого на силикагель фотокатализатора

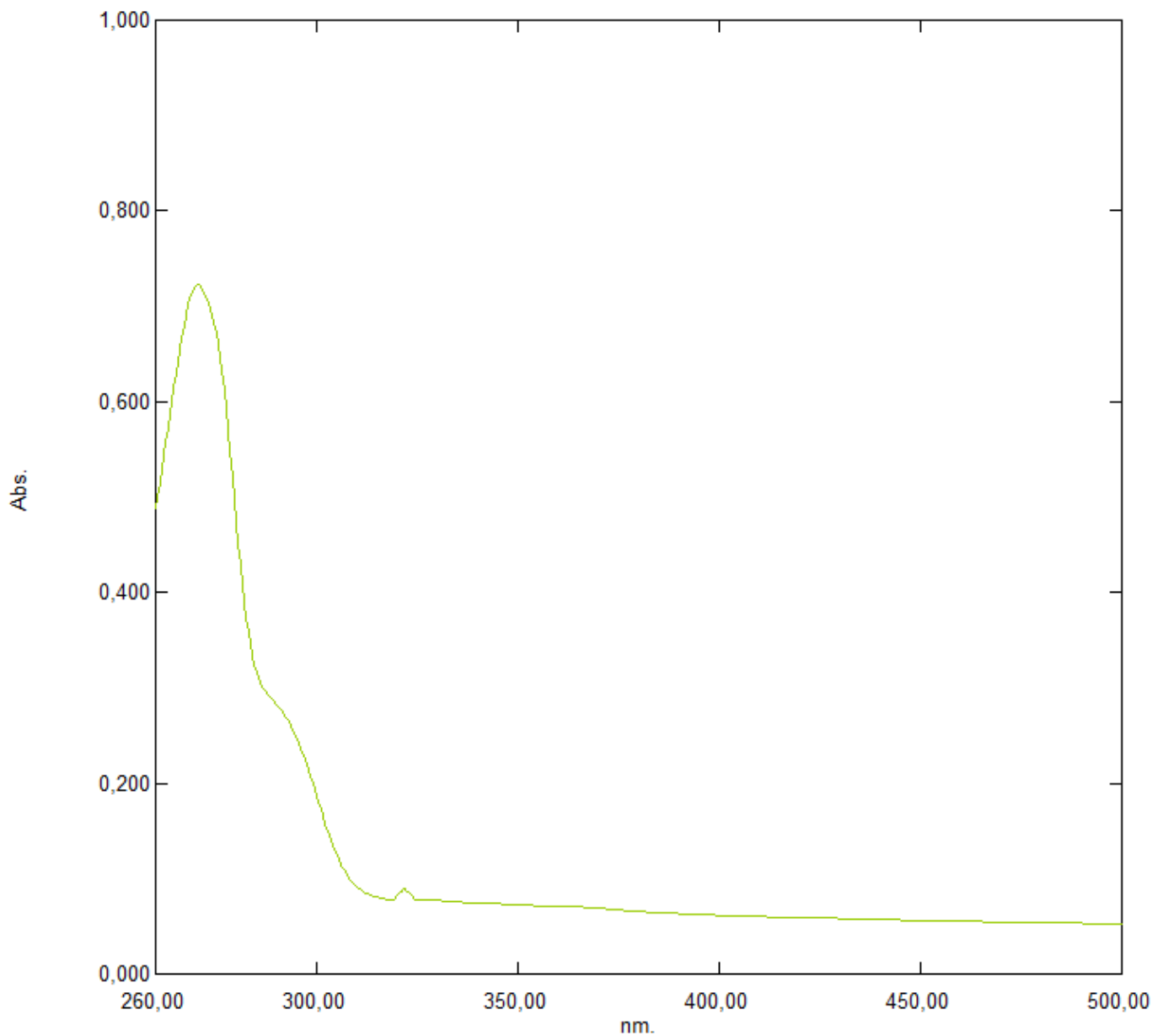


Рисунок Г.14 – Спектр поглощения УФ смесью продуктов деструкции фенола в водном растворе с исходной концентрацией фенола 101 мг/л после пяти часов облучения ультрафиолетом в присутствии крупнопористого силикагеля

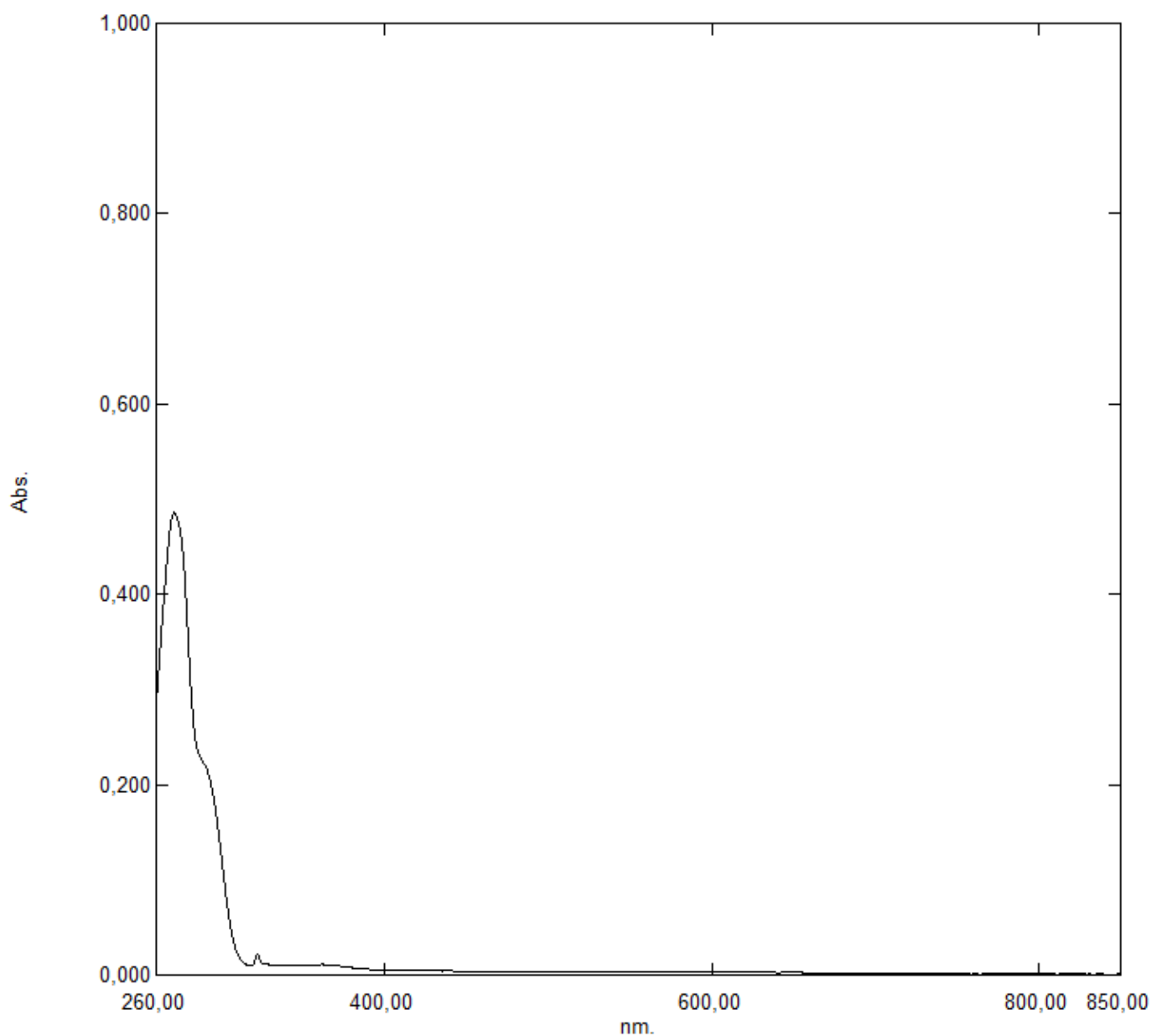


Рисунок Г.15 – Спектр поглощения УФ смесью продуктов деструкции фенола в водном растворе с исходной концентрацией фенола 98,8 мг/л после пяти часов облучения ультрафиолетом в присутствии фотокатализатора и значении рН = 4,2

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

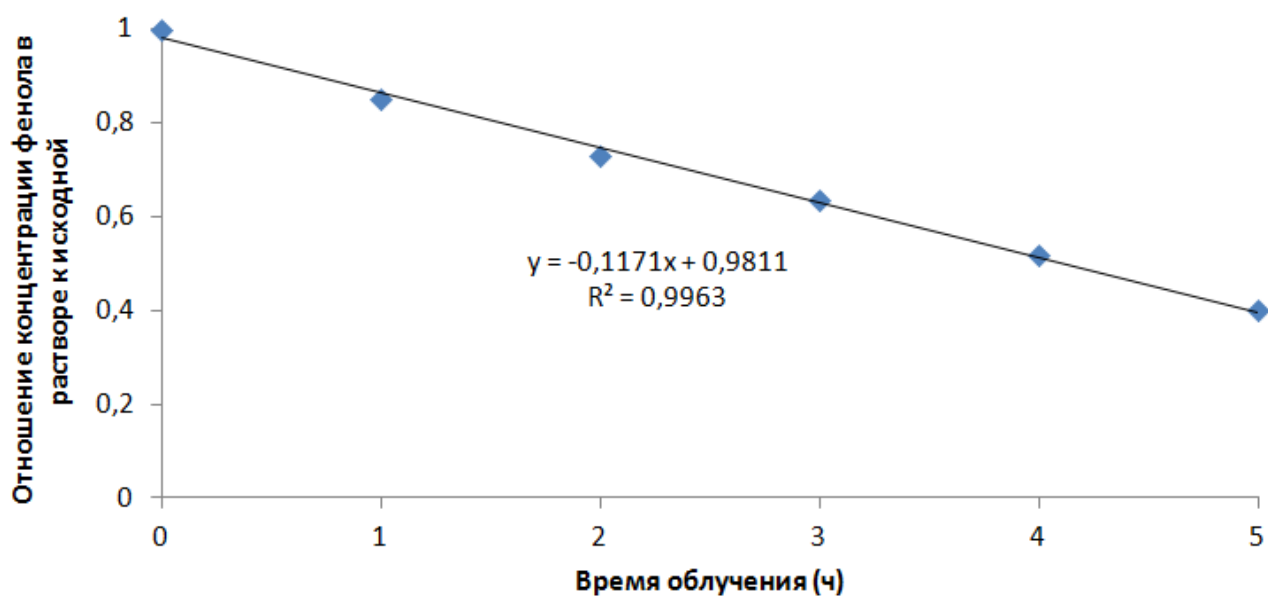


Рисунок Д.1 – Зависимость концентрации фенола в облучённом растворе от времени облучения (первый опыт по кинетике)

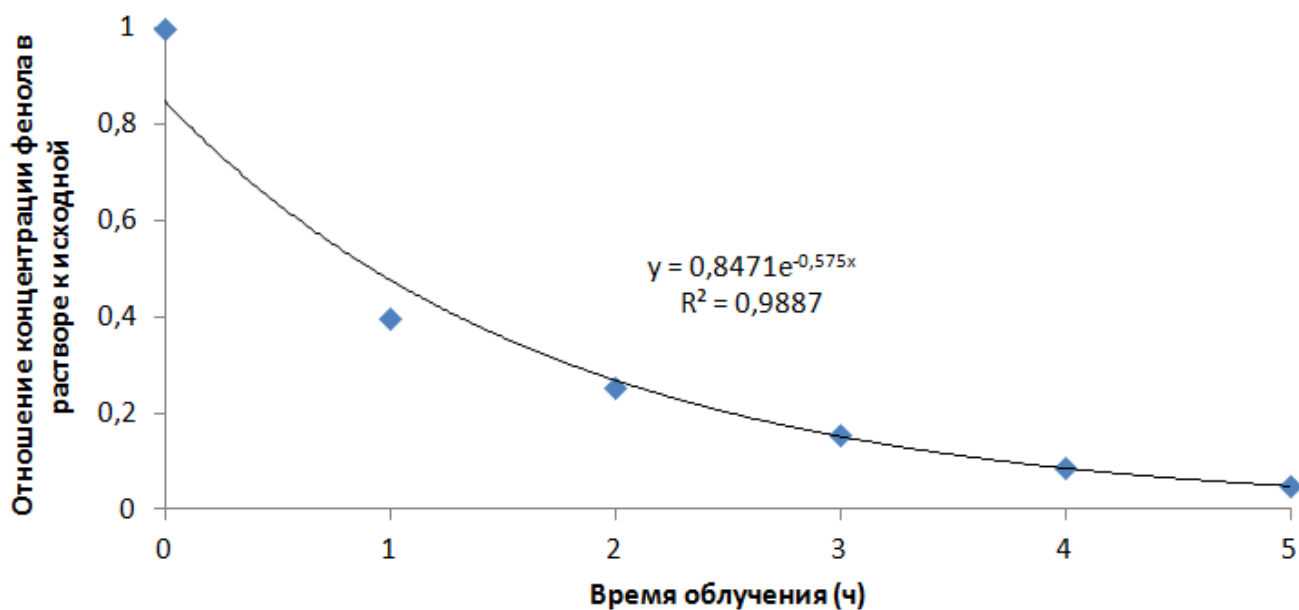


Рисунок Д.1 – Зависимость концентрации фенола в облучённом растворе от времени облучения (второй опыт по кинетике)