

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Факультет «Химический»
Кафедра «Теоретическая и прикладная химия»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент,

_____ Д.А. Жеребцов
«__» _____ 2019 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.

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

Использование пероксометода для получения фотокатализатора
на основе SiO₂/TiO₂

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 04.03.01.2019.783. ВКР

Руководитель, д.х.н., доцент

_____ В.В. Авдин
«__» _____ 2019 г.

Автор

студент группы ЕТ – 431

_____ А.А. Асильбекова
«__» _____ 2019 г.

Нормоконтролер, к.х.н, доцент,

_____ О.Н. Груба
«__» _____ 2019 г.

Челябинск 2019

РЕФЕРАТ

Асильбекова А.А. Использование пероксометода для получения фотокатализатора на основе $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-431, 2019. – 36 с., 16 ил., 1 табл., библиогр. список – 31 наим., 3 прил.

Диоксид титана, диоксид кремния, смешанные оксиды, наночастицы, пероксометод, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, ЭДС-картирование.

Объектом исследования является TiO_2 и смешанный оксид $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$.

Цель работы – изучить изменение характеристик, в том числе каталитической активности, смешанных фотокатализаторов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ при изменении соотношения титана и кремния в образце.

Для достижения цели исследования поставлены следующие задачи:

- провести литературный обзор по проблеме исследования;
- провести синтез смешанных образцов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с соотношением Si/Ti от 1:1 до 1:4;
- исследовать фотокаталитическая активность образцов в реакции деструкции метиленового синего;
- провести исследование полученных материалов на сканирующем электронном микроскопе, оснащённом приставкой для элементного анализа;
- провести исследование полученных материалов на рентгенофазовом анализе.

Область применения – полученные фотокатализаторы на основе $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ могут применены для разложения и уничтожении вредных соединений в сточных водах.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Методы получения оксида титана и смешанных оксидов	9
1.1.1 Пероксидный метод	9
1.1.2 Синтез смешанных оксидов на основе SiO ₂ /TiO ₂	10
1.1.3. Золь-гель метод	12
1.1.4 Синтез наночастиц TiO ₂ методом простого осаждения	12
1.1.5 Синтез и характеристика частиц SiO ₂ с покрытием TiO ₂ путем гидролиза алкоксида титана в спиртовых растворителях.....	13
1.1.6 Негидролитический метод золь–гель синтеза	13
1.1.7 Сольватотермический метод золь–гель синтеза.....	14
1.2 Фотокаталитическое разложение органических веществ	14
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	17
2.1 Оборудование и приборы	17
2.2 Реактивы	17
2.3 Гидротермальный синтез индивидуальных и смешанных оксидов на основе TiO ₂ и SiO ₂ /TiO ₂	18
2.4. Определение фотокаталитической активности оксидов на основе SiO ₂ /TiO ₂	19
2.5 Исследование образцов методом рентгенофазового анализа	19
2.6 Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии	21
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	23
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	26
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	27
ABSTRACT.....	30
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	31
ПРИЛОЖЕНИЕ А	31
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	33
ПРИЛОЖЕНИЕ В	34

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана играет важную роль в развитии титановой индустрии. На производство оксида титана идет 5 % титановой руды. Имеется большое количество модификаций диоксида титана. В природе встречаются кристаллы диоксида титана есть большое количество характерных для него свойств. У них есть возможность его использования в разных отраслях промышленности. Для диоксида титана характерны следующие свойства: отличная степень отбеливания различных видов материалов, отлично взаимодействует с веществами, которые предназначены для образования пленки, устойчивость к высокому уровню влажности и к условиям окружающей среды, низкий уровень токсичности, высокий уровень стойкости с химической точки зрения на, которые обладают формой четырехугольника или ромба. В современном мире оксид титана активно применяется в различных отраслях промышленности. Оксид титана также нашел широкое применение в пищевой промышленности. Производители добавляют его в свои изделия в качестве одного из компонентов красителей пищевого типа. В продуктах питания он практически не ощущается. Производители добавляют его в минимальных количествах для того, чтобы их продукция лучше хранилась и имела привлекательный внешний вид.

Диоксид кремния – это главный компонент почти всех земных, в частности, кизельгура. Является кислотным оксидом, которому присущи твердость и прочность. Он не пропускает электрический ток (является диэлектриком). У оксида кремния атомная кристаллическая решетка. Он является стойким к воздействию кислот, однако исключение составляют плавиковый и газообразный фтороводород.

С помощью оксида кремния производят стекло, керамику, бетонные изделия, а также получают сам кремний. Еще он выполняет роль наполнителя в отрасли производства резины. Кристаллы аморфной модификации оксида кремния кварцевого стекла имеют пьезоэлектрические свойства, и этим пользуются создатели радиотехники, ультразвуковых установок и зажигалок. Силикаты и кремнезёмы – почти 90% массы литосферы. Также оксид кремния известен как пищевая добавка E551.

Это его аморфная непористая разновидность. Она предотвращает комкование и слеживание пищи, в фармацевтике используется как вспомогательное вещество и лекарственный препарат-энтеросорбент. Пленки данного оксида служат изолятором, когда производят микросхемы и другие электронные компоненты. Также с их помощью создают волоконно – оптические кабели. А нагревательные элементы электронной сигареты были бы невозможны без кремнезёмной нити.

Цель работы – изучить изменение характеристик, в том числе каталитической активности, смешанных фотокатализаторов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ при изменении соотношения титана и кремния в образце.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи.

1. Синтезировать смешанные образцы $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с соотношением Si/Ti от 1:1 до 1:4.
2. Выполнить физико-химическую характеристику образцов методами РФА, электронной микроскопии, совмещённой с энерго-дисперсионной спектроскопией.
3. Определить фотокаталитическую активность образцов в реакции деструкции метиленового синего.
4. Определить оптимальные условия получения образцов, обладающих высокой фотокаталитической активностью

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Методы получения оксида титана и смешанных оксидов

1.1.1 Пероксидный метод

Наиболее распространенным методом определения титана является пероксидный. В настоящее время имеется более 50 работ, посвященных этому методу. При взаимодействии перекиси водорода с кислыми растворами титана образуются интенсивно окрашенные комплексные соединения переменного состава с преобладанием иона $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$, склонного к полимеризации в сернокислых растворах. Метод основан на фотометрировании желтого комплекса титана в 1,0 – 4,0 н. серной кислоте. Известны работы, предлагают проводить определение в соляной или азотной кислоте. Измерение оптической плотности растворов проводят на спектрофотометре в интервале длин волн 410 – 450 нм. Чувствительность метода колеблется от 0,1 до 0,01 % в зависимости от выбранной длины волны. Определению мешают V, Mb, Mo, Cr, Fe, Ni, Mn. Рекомендуется предварительно отделять титан [1].

Пероксидный метод в присутствии комплексона III со спектрофотометрическим окончанием позволяет определять титан без отделения окрашенных ионов, не реагирующих с перекисью водорода. Для повышения точности предложено проводить спектрофотометрическое определение титана после отделения его ионообменным способом. Метод с перекисью водорода применяется для определения больших количеств титана в рудах и ильменитовых концентратах [2].

В литературе начали использовать пероксокомплексы титана на основе смешанного оксида $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$. Заинтересованность к разработке метода синтеза смешанного оксида $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ с использованием пероксокомплекса титана в качестве прекурсора. Сущность этого метода состоит в том, что происходит увеличения удельной поверхности, путем кипячения было применено ранее для частиц TiO_2 . В ходе кипячения удельная поверхность увеличивается в несколько раз [3]. Увеличение поверхности смешанного оксида $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ ранее изучено не было и представляет интерес для смешанного оксида, полученного пероксидным методом.

Пероксидный метод, включающий гидротермальную обработку прекурсора на основе пероксокомплекса титана и олигомерного диоксида кремния, позволяет получать смешанный оксид $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, где присутствие SiO_2 способствует росту кристаллов TiO_2 . Таким образом эти материалы представляют кристаллы анатаза, приложенные к их поверхности слабо конденсированными фрагментами диоксида кремния.

Диоксид титана является как широкополосный полупроводник (2,8 – 3,2 eV), который важен для фотокаталитического разложения органических загрязнителей и создания сверхгидрофильных поверхностей. В течение нескольких десятилетий TiO_2 в основном использовался для промышленной очистки воздуха и воды, в

которой диоксид титана присутствовал в Навальном виде. Комплекс сверхгидрофильностью с фотокаталитической активности на данный момент также дают возможности для инновационных применений, таких как самоочищающиеся, антифогерирующие или антибактериальные поверхности. Используемый в конструкционных материалах, зеркалах, окнах, и медицинском оборудовании, это приводит в значительном добавочном значении.

Такие применения, однако, предлагают потребность избежать тяжелых покрытий, когда рассеивающийся свет приведет к ограниченной прозрачности и поэтому испустит все оптическое применение. Решение может быть найдено в синтезе гомогенных тонких пленок, которые в основном оптически прозрачны. Чтобы достигнуть гомогенных тонких пленок, есть выбор понять равномерное распределение металла в решении, которое сохраняется во время теплового синтеза оксида металла. В этой перспективе химия золь-геля, где прекурсор металла стабилизирован к очень высоким концентрациям как комплекс, является одним из наиболее рекомендуемых путей синтеза. Другие преимущества золь-геля химии – ее гибкость относительно условий отложения, ее низкая стоимость и избегать использования вакуумных условий в синтезе.

Серокситановая кислота составляет лидерство к очень перспективному способу синтеза прозрачных и самоочищающихся покрытий TiO_2 . Описанный метод низкоуглеродистого синтеза предлагает начальный шаг в разработке метода синтеза низкой температуры, для TiO_2 из-за минимизированных реакций декомбусти и самоиндуцированное сетевое формирование. Понимание химии, лежащей в основе процессов, позволяет нескольким особенностям используемого предшествующего решения управлять, который увеличивает последующее смещение и синтез тонкой пленки. Синтезируемые пленки TiO_2 состоят из фазы анатаза, которая вообще полезна для производства фотокаталитически активных покрытий. Распад этанола продемонстрирован на покрытиях, синтезируемых этим водным методом [4].

1.1.2 Синтез смешанных оксидов на основе SiO_2/TiO_2

Один из самых перспективных фотокаталитических материалов сегодня диоксид титана. Фотокаталитические свойства наночастиц TiO_2 широко используются, чтобы создать самоочищающиеся материалы. Сопротивление окраскам и самоочищающимся свойствам материалов проявлено из-за различных типов поверхностей из-за супергидрофильных или супергидрофобных поверхностей [5]. Использование диоксида титана в катализе вместе с решением проблем на улучшении катализаторов: увеличение их деятельности и селективности. Широко распространенный в промышленности и новостях о ведущих странах для очистки дымовых газов получил керамические катализаторы блока бренда DeNOx [6].

У диоксида титана есть много преимуществ: химическая стойкость, низкая цена, высокая фотоактивность катализатора и не токсичность [7]. Фотоактивность

катализатора TiO_2 , прежде всего, зависит от таких параметров как состав фазы, кристаллический размер, удельная поверхность. Рутил при нормальных условиях – термодинамически стабильная фаза диоксида титана, анатаз и брукит термодинамически метастабильны и могут легко пройти в стабильную фазу рутила во время термообработки. Известно, поскольку анатаз – самая фотокаталитическая активная фаза TiO_2 . Высокая температура термообработки позволяет увеличивать размер кристаллов, таким образом, сокращая количество дефектов поверхности материала, который способствует уменьшению в уровне рекомбинации электронных пар и продвигает высокую фотоактивность катализатора, но во время обработки, анатаз может быстро пройти в рутил, таким образом, очень важный аспект в получении фотокатализаторов, нужно увеличить тепловую стойкость фазы анатаза. Один возможный способ управлять составом фазы состоит в том, чтобы ввести TiO_2 в матрицу SiO_2 .

Диоксид кремний из-за его уникальных физических и химических свойств широко используется в форме кварцевого песка, стекла, цемента и эмали, для пескоструйной обработки поверхности металлов, для гидравлической реактивной перфорации и гидроразрыва в нефтяных и газовых скважинах. В форме самых маленьких сферических частиц (аэрозоль) используется в качестве эффективного пеногасителя бурения жидкостей и наполнителя в производстве резиновых продуктов (белая резина) [8]. Введение оксидов переходного металла в матрице силиката позволяет увеличивать удельную поверхность материала, чтобы уменьшить величину частиц оксидов переходного металла, увеличивает стабильность каталитически активных фаз и производит кислотные места переменной силы [9]. На основе теоретических вычислений Сериани и др. [10] предположили, что формирование слоя диоксида кремния на частицах диоксида титана приводит к формированию пар электронного отверстия на границе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, которая может способствовать улучшению фотокаталитической деятельности. Связи Ti-O-Si известны как активные каталитические центры сложных оксидов в реакциях окисления органических соединений [11], таким образом, разумно принять их влияние на процесс фоторазложения.

Смешанные оксиды $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ широко используются в качестве покрытий тонкой пленки, селективных сорбентов, материалов ионного обмена и катализаторов для многих реакций. Есть много различных методов подготовки таких двухкомпонентных систем. Условия синтеза крайне важны для кислотно-щелочных свойств поверхности, структурных особенностей таких систем и возможности их дальнейшего использования в сорбции и катализе [12].

Для синтеза смешанных оксидов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ известны много подходов: метод золь-геля обеспечивает контроль свойств материала на молекулярном уровне, гидротермальный синтез способствует кристаллизации оксидов при относительно умеренных условиях, негидролитические методы позволяют получать окисные материалы, обходя стадию гидролиза.

1.1.3. Золь-гель метод

Это метод получения материалов, включая наноматериалы, включая производство золя с его последующей передачей в гель, т.е. в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсной среды, запечатанной в пространственной сетке, сформированной частями, к которым присоединяются, дисперсной фазы. Рассмотрим более подробно методы синтеза смешанных оксидов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

Во время гидролиза при гидротермальных условиях удельная поверхность получающего гидратированного диоксида титана также значительно зависит от температуры и продолжительности процесса. По словам авторов, степень кристаллизации гидротермального продукта гидролиза значительно под влиянием начальной концентрации TiCl_4 , который определяет кислотность среды реакции.

Простой и доступный метод для производства чистого и стабильного наноразмерного TiO_2 (анатаз) при умеренных гидротермальных условиях был продемонстрирован, используя TiCl_4 . Сольвотермальный гидролиз оксида титана в безводном этаноле с добавлением строго определенного количества сверхчистой воды при умеренных условиях ($< 200\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч) также приводит к чистому ультратонкому, дисперсному, нанокристаллическому анатазу с высокой удельной поверхностью (до $250\text{ м}^2\text{г}^{-1}$).

Во время термообработки гидратированных форм гелей диоксида титана их кристаллизация происходит при формировании безводного TiO_2 . В зависимости от температуры прокаливанию полиморфные превращения гидратировавшего SiO_2 к анатазу, рутилу или брукиту возможны, сопровождаются изменениями в удельной поверхности и пористой структуре. Таким образом, согласно исследованию, при температурах ниже $600\text{ }^\circ\text{C}$, процесс кристаллизации с формированием анатаза происходит почти в постоянных величинах, объема порового пространства и удельной поверхности. При более высоких температурах, переход анатаза к рутилу наблюдается и сопровождается резким уменьшением и в объеме порового пространства и в удельной поверхности. Температура полиморфного преобразования может также быть под влиянием минеральных примесей. Многочисленные данные показывают, что в дополнение к составу фазы, условия термообработки гелей SiO_2 определяют другие важные рабочие характеристики диоксида титана морфология и величина частиц [13].

1.1.4 Синтез наночастиц TiO_2 методом простого осаждения

Наночастицы диоксида титана были получены простым методом осаждения, используя изопророксида титан (IV) как начальный материал. Предшествующий порошок был сожжен в воздухе при температурах от 400 до $700\text{ }^\circ\text{C}$. Результаты анализа XRD показали, что размер кристаллита и кристалличность образцов увеличились с температурой прокаливания. Морфология и величина частиц TiO_2 были изучены, используя изображения ТЕА, и затем диаметр частиц был

вычислен, используя изображения. Было очевидно, что температура прокаливания имела значительный эффект в среднем величина частиц, поскольку размер увеличился с 11.3 до 27.4 нм с увеличением температуры с 400 до 700 °С. Экстраполируя график (альфа-hv) (n) по сравнению с энергией фотона (hv) к горизонтальной оси, промежуток энергетической зоны (E_g), прокаленных наночастиц TiO_2 был в диапазоне 2.98 – 3.30 эВ. Когда освещено с УФ, активность деградации фотометана метилоранжа была самая быстрая кинетика, измеренная константой константы скорости реакции, k, используя наночастицу чистого анатаза TiO_2 , сожженный на уровне 400 °С [14].

1.1.5 Синтез и характеристика частиц SiO_2 с покрытием TiO_2 путем гидролиза алкоксида титана в спиртовых растворителях

Частицы SiO_2 с покрытием TiO_2 были получены, промышленно потребляя аморфные частицы SiO_2 алкоксидным методом. Аморфные частицы SiO_2 использовались в качестве основания для фотокатализатора TiO_2 . Средний размер аморфной частицы SiO_2 составлял приблизительно 100 нм. Главные параметры синтеза были спиртовые растворители (метанол, этанол и 1 – пропанол) и температура прокаливания. Частицы SiO_2 и тетраизопропоксид титана были смешаны в спиртовом растворителе, и к суспензии добавлено определенное количество дистиллированной воды к приостановке для гидролиза алкоксида. Осадок прокаливание в диапазоне температур от 600 до 1300 °С для кристаллизации ускоренного TiO_2 . Образцы были характеризованы с использованием XRD, BET и TEM-EDS анализаторы. Было найдено, что использование носителя SiO_2 , растворителя метанола в гидролизе алкоксида титана и сушке при температуре ниже нуля градусов продукта было эффективным при поддержании фазы анатаза при высокой температуре прокаливания, даже при том, что размер кристаллитов анатаза увеличился, и удельная поверхность уменьшилась. В результате максимальный объем метиленового синего разложения был получен на частицах TiO_2 – покрываемого SiO_2 , синтезируемых в растворе метанола, и калибровал в 1000 °С [15].

1.1.6 Негидролитический метод золь–гель синтеза

Использование органических и неорганических комплексов, содержащих кремний и титан как предшественники в негидролитических методах золь - геля, привлекло очень много активных, смешанных оксидов из-за эффективности процедуры синтеза. Этот метод обеспечивает возможность одновременно увеличить однородность материала, уменьшить величину частиц TiO_2 . В матрице силиката и получить мезопористый материал без растворителя и без использования темплатных или структурных направляющих агентов [16]. Гибридные гели на основе диоксида титана и диоксида кремния синтезировались,

используя предшественников хлорида: $TiCl_4$ и $SiCl_4$ [17], $MeSiCl_3$ или Me_3SiCl (Me – метил). Диизопропиловый эфир ($i-Pr_2O$) использовался в качестве дарителя кислорода. Негидролитический метод способствует высокой степени уплотнения, которое формирует мезопористые материалы, в отличие от гидролитического метода, который обычно приводит к формированию микропористых материалов. Однако у негидролитических методов есть определенные недостатки: потребность создать и поддержать инертную атмосферу во время синтеза. Реактивы, используемые в этом методе, токсичные, изменчивые, трудно сохранить и дорогие.

1.1.7 Сольватотермический метод золь–гель синтеза

Сольватотермический метод почти подобен гидротермальному методу за исключением того, что растворители, используемые в этом методе, неводные. Тем не менее, температура может быть увеличена до более высоких значений, чем в гидротермальном методе, так как органические растворители с высококипящей температурой могут быть отобраны как растворители. Метод сольватотермический более конкретно обеспечивает контроль формы, узкого распределения по крупности и размерам TiO_2 , по сравнению с гидротермальным методом [18]. Менее часто метод гидротермального синтеза использовался, чтобы произвести смешанный оксид SiO_2/TiO_2 , потому что присутствие диоксида кремний в материале во всех известных работах усложнило процесс кристаллизации диоксида титана.

Сложные фотокатализаторы для разложения красок и других органических соединений были получены гидротермальным обращением с предшественником, содержащим Ti и Si [19]. Жихье синтезировал сложные материалы SiO_2/TiO_2 методом золь–геля с гидротермальным обработкой и без, и нашел, что в случае гидротермального лечения, образцы показывают хорошую тепловую стойкость (до $1000\text{ }^\circ\text{C}$) и лучшая фотоактивность катализатора, так как образцы, полученные методом золь - геля, были подвержены сегрегации при более низких температурах и быстром переходе анатаза в рутил. Ресенде и другие исследователи получили, кристаллы диоксида титана, покрытые тонким слоем диоксида кремний, который обеспечил высокую тепловую стойкость анатаза [20].

1.2 Фотокаталитическое разложение органических веществ

Один из наиболее распространенных способов к чистой воде от загрязнителей биологическое разрушение. Однако токсичные фосфоорганические вещества ломают клеточную стенку бактерий. В большинстве случаев биодеградация идет с низкой скоростью.

В настоящее время широкое распространение получил фотокатализ на полупроводниках [21]. Вызывает большой интерес фотокаталитическое окисление

пестицидов и детергентов [22]. Уже описаны фотокаталитические реакции окисления таких пестицидов, как акринатрин, метамидофос, малатион, диазинон, карбетамид и фенитратион [23,24]. В ряде работ проводилось сравнение фотокаталитического окисления полупроводниковым катализатором диоксидом титана с очисткой добавлением окисляющих реагентов, таких как перекись водорода и персульфат натрия. Реакции с окисляющими реагентами идут быстрее, чем с диоксидом титана. Но для полного окисления требуется многократный избыток реагента (в случае реактива Фентона-80-кратный). Кроме того, после завершения реакции требуется очищение раствора от оставшегося реагента.

При фотокаталитическом способе очистки воды в большинстве случаев используется диоксид титана. Диоксид титана – дешевый и нетоксичный катализатор. После окончания реакции его можно отделить от раствора фильтрованием, либо с помощью нанесения на носитель. Именно поэтому в настоящее время все большее значение приобретает фотокаталитическое окисление вредных фосфорорганических веществ в водных суспензиях диоксида титана.

При фотокаталитическом бескислородном разложении органических веществ на допированном благородными металлами диоксиде титана образуется водород. Водород, как экологически безопасное и высокоэнергетическое топливо, привлекает внимание исследователей во всем мире уже не одно десятилетие. Были разработаны способы получения водорода с помощью термических (темновых) и фотостимулированных (квантовых) процессов. Получение водорода с помощью конверсии органических веществ наталкивается на ограничения. Водород, получаемый такими не квантовыми способами, содержит высокие концентрации трудноотделяемых примесей (CO , CO_2 и др.). Для проведения реакций требуется создание высоких температур. При проведении фотостимулированного выделения водорода используют энергию квантов видимого и ультрафиолетового света для восстановления водорода из воды. Солнечный свет при этом выступает как возобновляемый источник энергии, который можно использовать на протяжении миллионов лет, что многократно превышает время расходования человечеством всех запасов органических топлив на Земле. Получать водород можно из тех же вредных фосфорорганических веществ ДММФ, ТМФ, ТЭФ. При этом будет достигаться одновременная очистка воды и выделение водорода. Основным недостатком диоксида титана является его недостаточно высокая активность.

Существует два метода повышения активности диоксида титана – за счет увеличения адсорбции субстрата и за счет повышения кинетической константы скорости. Увеличить адсорбцию можно за счет увеличения удельной площади поверхности, емкости монослоя и объема пор, который также важен для транспорта реагентов. Темплатный метод синтеза позволяет контролировать размер, удельный объем пор и получать материалы с очень высокой удельной площадью поверхности [24, 25]. Кинетическую константу скорости можно увеличить за счет модифицирования поверхности диоксида титана благородными

металлами: нанесенные металлы стягивают на себя электроны, за счет этого происходит разделение зарядов, уменьшается рекомбинация пары электрон-дырка и, соответственно, растет кинетическая константа скорости. Кроме того, благородные металлы катализируют реакции темнового окисления [26, 27].

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Оборудование и приборы

1) Аналитические весы Sartorius серии CPA. Дискретность отсчета 0,01 мг, наибольший предел взвешивания 100 г, класс точности по ГОСТ 24104 –2001 – I, встроенный интерфейс, встроенная калибровка, автоматическая калибровка.

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

3) Магнитная мешалка с нагревом BIOSAN MSH-300.

4) Реакторы для гидротермального синтеза.

5) Вакуумный сушильный шкаф Binder VD 115.

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

7) Автоэмиссионный растровый электронный микроскоп Jeol JSM 7001F, применяемый для исследования структурно-химических особенностей твердых образцов (горных пород, руд, минералов, сплавов, керамик и т.п.), анализа образцов в точке, а также распределения химических элементов по линии или площади с использованием EDS-спектрометра в диапазоне элементов от В до U.

8) Спектрофотометр Shimadzu UV – 2700.

9) Центрифуга Hermle LaborTechnic Z383, с микропроцессорным управлением. Ускорение 25910 xg (угловой ротор), максимальная скорость 17000 об/мин.

10) Различная химическая посуда (стаканы, колбы), электронные аналитические весы.

2.2 Реактивы

Все используемые в работе реактивы имели квалификацию не ниже «ХЧ» (химически чистый):

– оксисульфат титана ($TiOSO_4 \cdot nH_2O$), содержащий не более 17% серной кислоты H_2SO_4 ,

– водный раствор силиката натрия Na_2SiO_3

– NaOH (1,5 М),

– H_2O_2 (30%),

– водный аммиак (3 М),

– HNO_3 (3М),

– раствор метиленового синего, оранжевого, фиолетового с концентрацией 20 мг/л.

Концентрацию растворов азотной кислоты, аммиака и гидроксида натрия определяли по стандартным методикам [28]. Водный раствор силиката натрия разбавляли водой до необходимой концентрации. Концентрацию оксисульфата титана определяли гравиметрически. Необходимое количество $TiOSO_4$ растворяли в воде в присутствии серной кислоты, добавленной в раствор соли металла для повышения его стабильности и предотвращения осаждения.

2.3 Гидротермальный синтез индивидуальных и смешанных оксидов на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

На первой стадии синтеза к 50 мл раствора оксисульфата титана TiOSO_4 с концентрацией 0,1 М приливали:

- 50 мл раствора силиката натрия с концентрацией 0,05 моль;
- 75 мл раствора силиката натрия с концентрацией 0,05 моль;
- 25 мл раствора силиката натрия с концентрацией 0,05 моль;
- 100 мл раствора силиката натрия с концентрацией 0,05 моль.

В таблице 2.1 представлены обозначение образцов. Затем смесь растворов гидролизовали с помощью 1,5 М раствора гидроксида натрия, введение NaOH прекращали при достижении значения pH 3,2. Полученные в результате гелеобразные осадки центрифугировали (3000 об/мин) и отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на противоионы исходных солей.

На следующей стадии к гидрогелю приливали 4 мл H_2O_2 (30%), объём довели до 50 мл дистиллированной водой, с помощью водного аммиака (3 М) pH реакционной смеси довели до значения 7,0. Вскоре образовывался прозрачный оранжевый раствор, содержащий пероксокомплекс титана и кремниевую кислоту. После установления pH 7, в реакционную смесь по каплям вводили 3 М раствор азотной кислоты HNO_3 до достижения pH 2. Важно отметить, что после добавления кислоты все растворы оставались прозрачными за исключением образцов 0НТС и 0,1НТС, где наблюдалось формирование золя. Затем объём раствора довели дистиллированной водой до 80 мл.

Раствор переносили в автоклав объёмом 140 мл для гидротермальной обработки. Гидротермальную обработку проводили при саморегулирующемся давлении при 180 °С в течение 48 часов. Для установления роли прекурсора синтезировали образцы сравнения с эквимолярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в реакционной смеси: образец, полученный без добавления NH_3 и HNO_3 (РТА – SiO_2) в реакционную смесь; образец, полученный гидротермальной обработкой геля на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, без введения перекиси водорода (GelTS); образец, полученный смешением и последующей гидротермальной обработкой, отдельно пероксокомплекса титана и раствора силиката натрия ($\text{NH}_3\text{PT} - \text{SiO}_2$).

После гидротермальной обработки, осадок отделяли центрифугированием при 3000 об/мин, отмывали дистиллированной водой и сушили при 60 °С в течение 24 часов. Затем часть образцов прокаливали при 400 °С в течение 2 часов, другую часть тех же образцов оставляли не прокаленной для термоаналитических исследований.

Таблица 2.1 – Обозначение образцов

Название образца	Количество моль SiO_2 в растворе	Соотношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$
1:1 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	0,005	1:1
1:1,3 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	0,00375	1:1,3
1:2 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	0,0025	1:2
1:4 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	0,00125	1:4

2.4. Определение фотокаталитической активности оксидов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Фотокаталитическую активность синтезированных оксидов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ тестировали в реакции разложения органического красителя метиленового синего (оранжевого, фиолетового) в водной среде. Для эксперимента брали навеску образца 25 мг и помещали её в кварцевый реактор с 50 мл водного раствора метиленового синего с концентрацией 20 мг/л. Суспензию перемешивали на магнитной мешалке в темноте до достижения адсорбционного равновесия. Адсорбцию определяли фотометрически по пику 664 нм с использованием спектрофотометра Shimadzu UV – 2700. После измерения адсорбции, суспензию облучали ультрафиолетом, в течение 330 мин, с интервалом 30 мин, отбирали аликвоту 5 мл, раствор отделяли от катализатора центрифугированием при 8000 об/мин и измеряли оптическую плотность на 664 нм. После измерения катализатор и раствор возвращали обратно в реактор и продолжали облучение. Фотолиз метиленового синего проводили в тех же экспериментальных условиях, но в отсутствие катализатора. Из параллельных измерений вычислено, что ошибка в определении концентрации метиленового синего не превышала 7 %. Общее содержание органического углерода определяли, используя Shimadzu TOC – V CSH Analyzer.

2.5 Исследование образцов методом рентгенофазового анализа

Принцип заключается в получении дифракционной картины, возникающей при прохождении рентгеновских лучей через излучаемое вещество и сопоставлении положения и интенсивности дифракционных эффектов, с эталонами которыми служат стандартные минералы.

Порошковая рентгеновская дифракция – метод, разработанный, чтобы изучить фазовый состав материалов. Метод использует явление дифракции рентгеновских лучей на образце, который является собой когерентное упругое рассеяние рентгеновских лучей с интерференцией вторичных волн. Во время

исследования образец освещен рентгеновским излучением, который занимает часть электромагнитного спектра от нескольких сотен до десятых Ангстрема. Так как у расстояний между атомами в кристаллических решетках твердых частиц есть порядок единицы Ангстрема, проход рентгеновских лучей через вещество сопровождается рассеиванием рентгеновских лучей.

Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом вызывает испускание вторичного излучения, длина волны которого равна длине волны падающего луча (когерентное рассеяние). Каждый изолированный атом рассеивает излучение однородно во всех направлениях в форме концентрических сфер. Если волна падающих рентгеновских лучей перпендикулярна грани кристаллической решетки, то все атомы ряда решетки одновременно испустят электромагнитные колебания. Излучение от различных атомов будет подвергаться интерференции (рисунком 2.1)

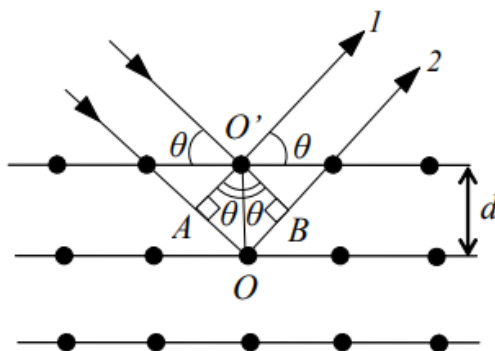


Рисунок 2.1 – Отражение рентгеновских лучей в кристалле по Брэггу

Условием дифракции рентгеновских лучей служит на кристаллической решетке является условие Вульфа-Брэгга (1):

$$2d\sin\theta = \lambda, \quad (1)$$

где d – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями с атомами которых взаимодействуют рентгеновские лучи;

θ – угол под которым наблюдается дифракция;

n – порядок дифракционного максимума (порядок «отражения»);

λ – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл.

Одними из наиболее распространенных кристаллических полиморфов TiO_2 являются тетрагональный рутил, тетрагональный анатаз, орторомбический брукит и моноклинный TiO_2 . Есть 5 менее известных фаз TiO_2 , такие как шриланкит (орторомбический полиморф вида $\alpha\text{-PbO}_2$), кубический полиморф вида флюорит, полиморф вида пирит, моноклинный полиморф вида баддеит и полиморф вида котуннит [31].

Получение желаемой фазы диоксида титана значительно зависит от условий синтеза материала. Считается, что чистая фаза анатаза в воздухе безвозвратно проходит в фазу рутила при 600 °С, но в литературе температура фазового перехода варьируется в диапазоне 400 – 1200 °С в зависимости от метода, используемого, чтобы определить фазовый переход, исходные материалы, метод синтеза [31]. Переход анатаза к рутилу не происходит немедленно, это зависит от времени выдержки при определенной температуре. Для недопированного анатаза, помимо температуры нагрева, параметрами, влияющими на переход анатаз – рутил, являются размер, форма частица, удельная поверхность, атмосферу нагрева, объем образца, скорость нагревания, время выдержки, примеси (от исходного материала). Анатаз – фотокаталитическая более активная фаза по сравнению с рутилом, поэтому множество методов нацелено на управление переходом метастабильного анатаза к рутилу.

2.6 Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии

Сканирующая электронная микроскопия является одним из наиболее широко используемых для диагностики наноматериалов и наноструктур методов. Предел разрешения сканирующего электронного микроскопа приближается к нескольким нанометрам, а увеличение легко варьируется от ~ 10 до более 300000.

При взаимодействии электронного зонда с образцом, помимо прошедшего рассеянного излучения, используемого в просвечивающей электронной микроскопии, формируются и другие виды излучения (рисунок 2.2), наиболее информативными из которых являются:

- вторичные электроны генерируются тонкими приповерхностными слоями (~ нескольких нанометров); они очень чувствительны к состоянию поверхности, этот тип излучения несет информацию о рельефе поверхности;
- отраженные электроны – электроны, отраженные от образца упругим рассеянием;
- характеристическое рентгеновское излучение – излучение, генерируемое в случаях, когда электронный луч «выбивает» электроны с 19 внутренних оболочек атомов образца, заставляя электроны переходить с более высокого энергетического уровня на нижний с испусканием кванта рентгеновского излучения.

Каждый из этих типов излучения может регистрироваться специальным датчиком и использоваться, чтобы получить информацию о структурном состоянии определенного слоя поверхности материала.

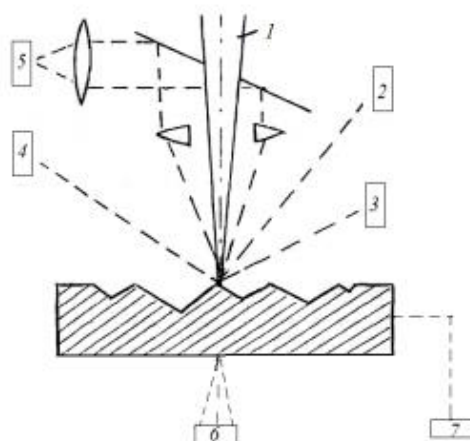


Рисунок 2.2 – Схема регистрации информации об объекте в сканирующем электронном микроскопе: 1 – первичный пучок электронов; 2 – детектор вторичных электронов; 3 – детектор рентгеновского излучения; 4 – детектор отраженных электронов; 5 – детектор светового излучения; 6 – детектор прошедших электронов; 7 – детектор поглощенных электронов

Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа приведена на рисунке 2.3. Поток электронов формируется осветителем – электронной пушкой 1 (ускоряющее напряжение в СЭМ составляет $U = 1 - 50$ кВ). С помощью блока электронных линз 2 электроны фокусируются на поверхности образца 3 в пятно (электронный зонд) диаметром $\Phi \sim 1$ мкм. С помощью отклоняющей катушки 4 происходит сканирование электронного зонда по поверхности объекта. Электронное пятно, перемещаясь по поверхности, образует на ней систему строк – растр. Возникающее в результате взаимодействия электронного пучка с исследуемым материалом излучение с помощью детектора 5 преобразуется в электрический сигнал, который подается на управляющий электрод электронно-лучевой трубки 7

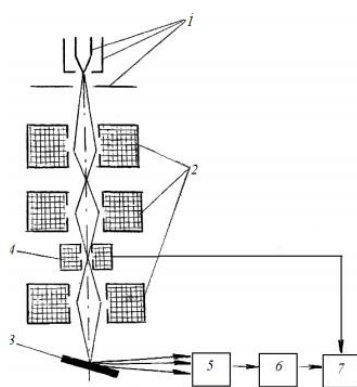
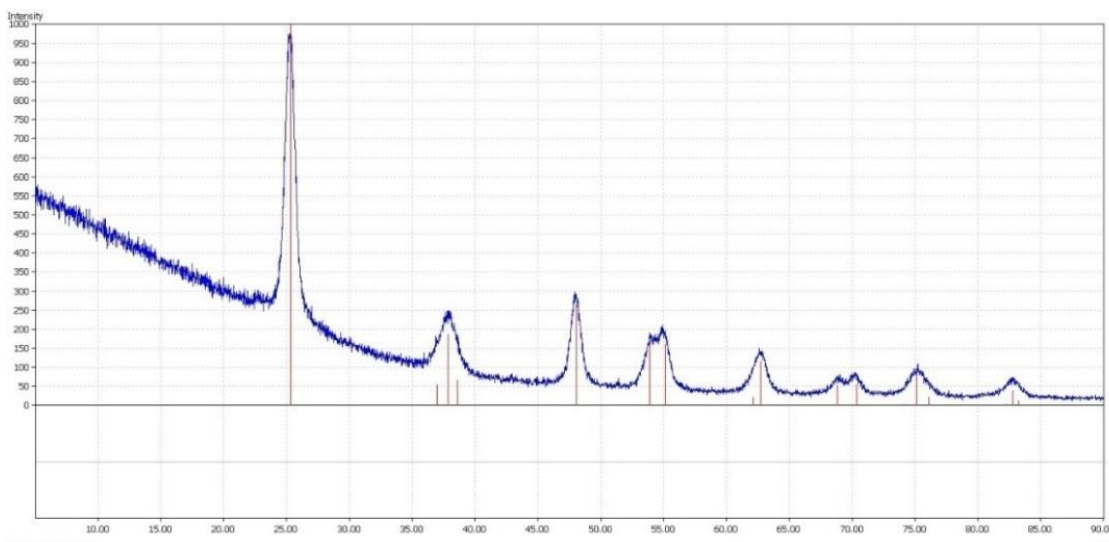


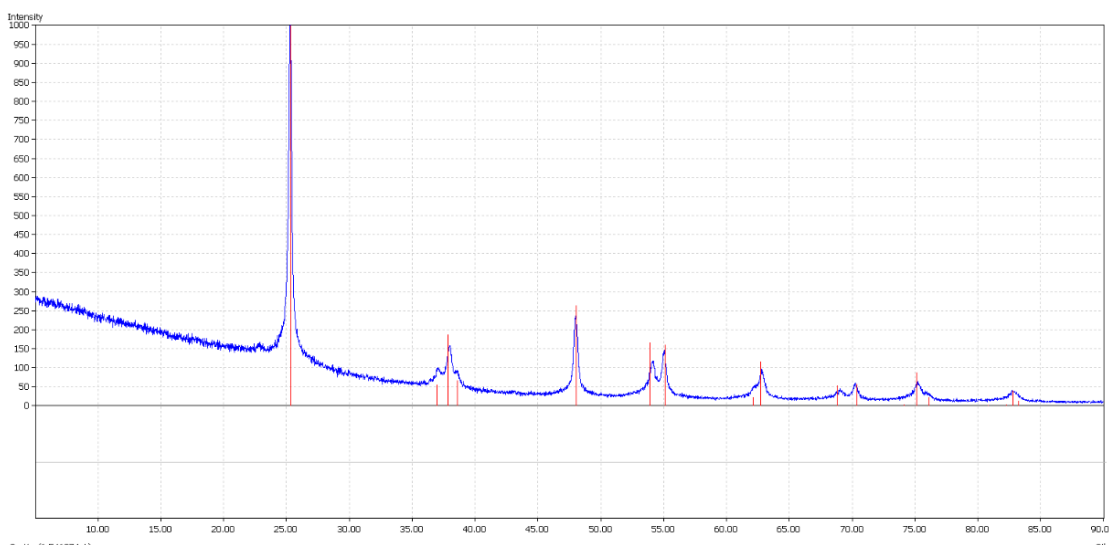
Рисунок 2.3 – Принципиальная схема сканирующего (растрового) электронного микроскопа: 1 – электронная пушка; 2 – блок электромагнитных линз; 3 – объект исследования; 4 – отклоняющая катушка; 5 – детектор; 6 – фотоумножитель; 7 – электронно-лучевая трубка

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что во всех случаях в смешанных образцах образовались кристаллические частицы диоксида титана в фазе анатаза. Следует отметить, что кристалличность растёт с увеличением доли титана в образце.



а)



б)

Рисунок 3.1 – Рентгеновские дифрактограммы образцов: (а) соотношении Si/Ti, равном 1:1; (б) соотношении Si/Ti, равном 1:4

На рисунке 3.1. представлены дифрактограммы самого малокристаллического (полученного при соотношении титана и кремния 1:1) и самого высококристаллического (Si/Ti равно 1:4) образца.

СЭМ-изображения полученных образцов показывают, что агрегация наночастиц меньше всего наблюдается в образце, полученном при соотношении компонентов 1:2. На рисунке 3.2. приведены СЭМ-изображения образцов, синтезированных при соотношениях кремния с титаном 1:1 и 1:2. Полностью все СЭМ-изображения представлены в Приложении А.

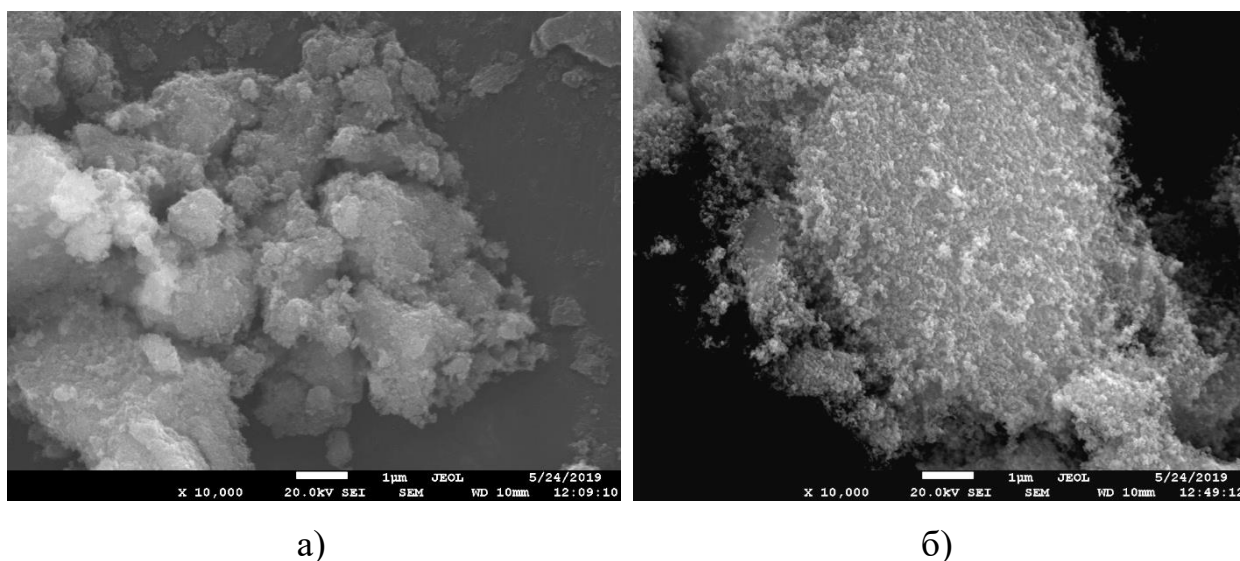


Рисунок 3.2 – СЭМ-изображения образцов: (а) соотношении Si/Ti, равном 1:1; (б) соотношении Si/Ti, равном 1:2

ЭДС-картирование, сделанное при СЭМ-исследовании показало, что титан и кремний одинаково и равномерно распределены в объёме образцов. На рисунке 3.3. приведён пример карт распределения элементов для образца, полученного при соотношении Si/Ti, равном 1:1,3. Следовательно, образцы представлены кристаллическими частицами диоксида титана, прикреплёнными к поверхности зёрен силикагеля; композитных фрагментов Si–O–Ti не много. Полностью все ЭДС-спектры и рассчитанные элементные составы образцов представлены в Приложении В.

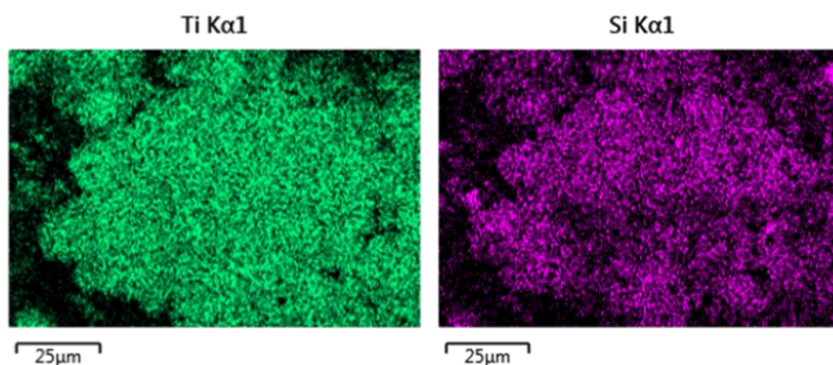


Рисунок 3.3 – Карты распределения содержания элементов для образца, полученного при соотношении Si/Ti, равном 1:1,3

Фотокаталитический тест в реакции деструкции метиленового синего показал, что каталитическая активность выше у тех образцов, которые синтезированы при соотношении кремния и титана 1:2. На рисунке 3.4. приведены кинетические кривые фотокатализа для образцов, полученных в разных условиях.

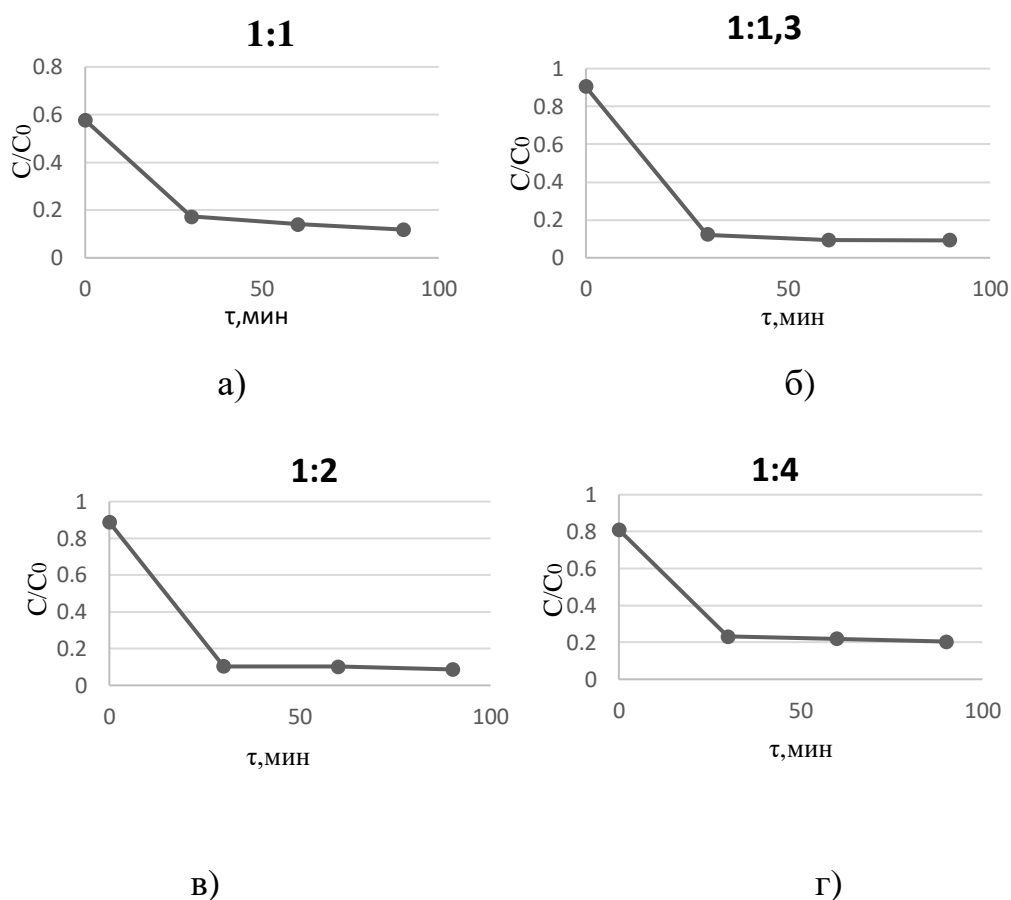


Рисунок 3.4 – Кинетика деструкции метиленового синего на образцах, полученных при различном соотношении Si/Ti в растворе: (а) 1:4, (б) 1:2, (в) 1:1,3 и (г)1:1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При использовании пероксометода получают смешанные фотокатализаторы на основе диоксида титана и силикагеля, в которых диоксид титана представлен частицами анатаза.

2. Распределение частиц SiO_2 и TiO_2 в объёме образца равномерно.

3. Наименьшая агрегация частиц обнаружена в образце с соотношением $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 1:2. Этот образец имеет максимальную фотокаталитическую активность в реакции разложения метиленового синего.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Synthesis, Structural and Optical Properties of pure and Rare – earth ion Doped TiO₂ Nanowire Arrays by a Facile Hydrothermal Technique / V.R. Bandi, C.M. Raghavan, B. Grandhe, S.S. Kim et al. // *Thin Solid Films*. – 2013. – V. 547. – P. 207–211.
2. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanosheets by Doping with Cu for Chlorinated Solvent Pollutants degradation / L.B. Ndong, M.P. Ibondou, X. Gu, S. Lu et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014. – V. 53, N 4. – P. 1368–1376.
3. Baeissa, E. S. Photocatalytic Removal of Cyanide by Cobalt Metal Doped on TiO₂ – SiO₂ Nanoparticles by Photo–assisted Deposition and Impregnation Methods /E.S. Baeissa // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – V. 20. – P. 3761–3766.
4. Characterization of the Aqueous Peroxomethod for the Synthesis of Transparent TiO₂ Thin Films / N.Van de Velde, M. Arin, P. Lommens, D. Poelman. et al. // *THIN SOLID FILMS* – 2011 – V. 519. – P. 3475–3479.
5. Photoelectrochemical Anticorrosion and Self–Cleaning Effects of a TiO₂ Coating for Type 304 Stainless Steel / Y. Ohko, S. Saitoh, T.Tatsuma, A. Fujishima et al. // *Soc.* – 2001. – V. 148, N. 1. – P. B24–B28.
6. Feng, Y. Research Progress of Low –Temperature SCS DeNO_x Catalysts / Y. Feng, Sh. Liu, Ch. Chen, H. Zhao et al. // *Appl / Mechanics and Materials* – 2013. – V. 320. – P. 629–638.
7. Surface Tuning for Oxide-Based Nanomaterials as Efficient Photocatalysts / L. Jing, W. Zhou, G. Tian, H. Fu et al. // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42. – P. 9509–9549.
8. Способы получение оксидов. – <https://studfiles.net/preview/5789217/>.
9. Versatility of Heterogeneous Photocatalysis: Synthetic Methodologies Epitomizing the Role of Silica Support in TiO₂ Based Mixed Oxides / H.S. Kibombo, R.Peng, S. Rasalingam, R.T. Koodali et al. // *Catalysis Science & Technology*. – 2012. – V. 2. – P. 1737–1766.
10. Titania – Silica Interfaces / N. Seriani, C. Pinilla, S. Cereda, A.De Vita, et al. // *J. Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 11062–11067.
11. Research Progress of Low – Temperature SCS DeNO_x Catalysts / Y. Feng, Sh. Liu, Ch. Chen, H. Zhao et al. // *Appl/ Mechanics and Materials* – 2013. – V. 320. – P. 629–638.
12. The Acidic Properties of TiO₂ – SiO₂ and Its Catalytic Activities for the Amination of Phenol, the Hydration of Ethylene and the Isomerization of Butene / M.Itoh, H. Hattori, K. Tanabe // *J. Catal.* – 1974. – V. 35. – P. 225–231
13. Мир знаний / Золь-гель метод – [http://mirznanii.com/a/325656 – 3/zol – gel –metod – 3/](http://mirznanii.com/a/325656-3/zol-gel-metod-3/).

14. Enhancement of Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanoparticles doped with CeO₂ and Supported on SiO₂ for Phenol Degradation / C. Hao, J. Li, Z. Zhang, Y. Ji et al. // *Applied Surface Science*. – 2015. – V.331. – P. 17–26.
15. Karino, S., Hojo J., *Journal of the Ceramic Society of Japan* / S. Karino, J. Hojo – 2010. – V. 118. – P. 591–596.
16. 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. 3396–3403.
17. Lafond, V. Control of the Texture of Titania – Silica Mixed Oxides Prepared by Nonhydrolytic Sol – Gel / V. Lafond, P. H. Mutin // *Chemistry of Materials*. – 2004. – V. 16. – P. 5380–5386.
18. Xu, J. Solvothermal Synthesis of Monodisperse Pb Se Nanocrystals / J. Xu, J. P. Ge // *J. Phys. Chem. B* – 2006. – V. 110, N. 6. – P. 2497–2501.
19. Photocatalytic Decolorization and Mineralization of Dyes with Nanocrystalline SiO₂/TiO₂ Materials / J. Marugán, M.J. López – Muñoz, R. van Grieken, J. Aguado et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2007. – V. 46, № 23. – P. 7605–7610.
20. Simple Sol – Gel Process to Obtain Silica – Coated Anatase Particles with Enhanced TiO₂ – SiO₂ Interfacial Area / S.F. Resende, E.H.M. Nunes, M. Houmard, W.L. Vasconcelos et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – V. 433. – P. 211–217.
21. Савинов, Е.Н. Фотокатализ окислительно – восстановительных реакций в водных растворах с участием дисперсных металлов и полупроводников: Дис. докт. хим. наук: 02.00.15 / Е.Н. Савинов. – Новосибирск: ИК СО РАН, 1993. С. 340 – 345 с.
22. Photocatalytic Oxidation of Organic Pollutants in Water / J. Garsia, M.A. Pedraz, A.Torres, M.A.Galan et al. // *Catal. Today* – 1998. V 40. – P. 85–101.
23. Doong, R. Photoassisted Titanium Dioxide Mediated' Degradation of Organophosphorus Pesticides by Hydrogen Peroxide / R. Doong, W. Chang, // *J. Photochem. Photobiol. A*. 1997. – V. 107. – P. 239–244.
24. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis / Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffman et al. // *Chem. Review* 1995. – V. 95. – P. 69–96.
25. Yu, J.C. Enhanced Photocatalytic Activity of Mesoporous and Ordinary TiO₂ thin Films by Sulfuric Acid Treatment / J.G. Yu, J.C. Yu, J.C. Zhao // *Appl. Catal. B*. 2002. – V. – 36. – P. 31–43.
26. Synthesis and Characterization of Mesoporous TO₂ with Wormhole–Like Framework Structure / W. Yu – de, S. Chun – lai, M. Xiao – dan, L. Heng – de et al. // *Appl. Catal. A*. 2003. – V. 246. – P. 161–170.
27. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide / O. Carp, C. L. Huisman, A. Relle // *Progress in Solid State Chem*. 2004. – V 32. – P. 33–177.
28. Лурье, Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. – М.: Химия, 1974 – С.336.

29. Ismail, A.A. Heavy Metal Removal Using SiO₂ – TiO₂ Binary Oxide: Experimental design Approach / A.A. Ismail, A.A. El-Midany, I.A. Ibrahim, H. Matsunaga et al // Adsorption. – 2008. – V. 14. – P. 21–29.
30. Comparison of Rhodamine B Degradation under UV Irradiation by two Phases of Titania Nano-Photocatalyst / M. M. Mahlambi, A. K. Mishra, S. B. Mishra, R. W. Krause et al. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2012. – V. 110. – P. 847–855.
31. Carp, O. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide / O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller // Progress in Solid State Chemistry. – 2004. – V. 32. – P. 33–177.

ABSTRACT

Asilbekova A.A. The use of a peroxomethod for obtaining a photocatalyst on the basis of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ – Chelyabinsk: SUSU, ET – 431, 2019. – 36p., 16 fig., 1 table, 31 references, 3 app.

Titanium dioxide, silicon dioxide, mixed oxides, nanoparticles, peroxomethod, X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, EDS-mapping.

The research object is TiO_2 and mixed the oxide $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

The aim of the study is to study the change in the characteristics, including catalytic activity, of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixed photocatalysts with a change in the ratio of titanium and silicon in the sample.

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

- to compile the literature review in the research area;
- to synthesize mixed $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ samples with Si/Ti ratio from 1:1 to 1:4;
- to investigate the photocatalytic activity of samples in the reactions of methylene blue destruction;
- to study the obtained materials on a scanning electron microscope equipped with a prefix for elemental analysis
- to an attachment study the materials was obtained on an X-ray phase analyzer.

The field of application includes: the resulting photocatalysts based on $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ can be used for the decomposition and destruction of harmful compounds in wastewater.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

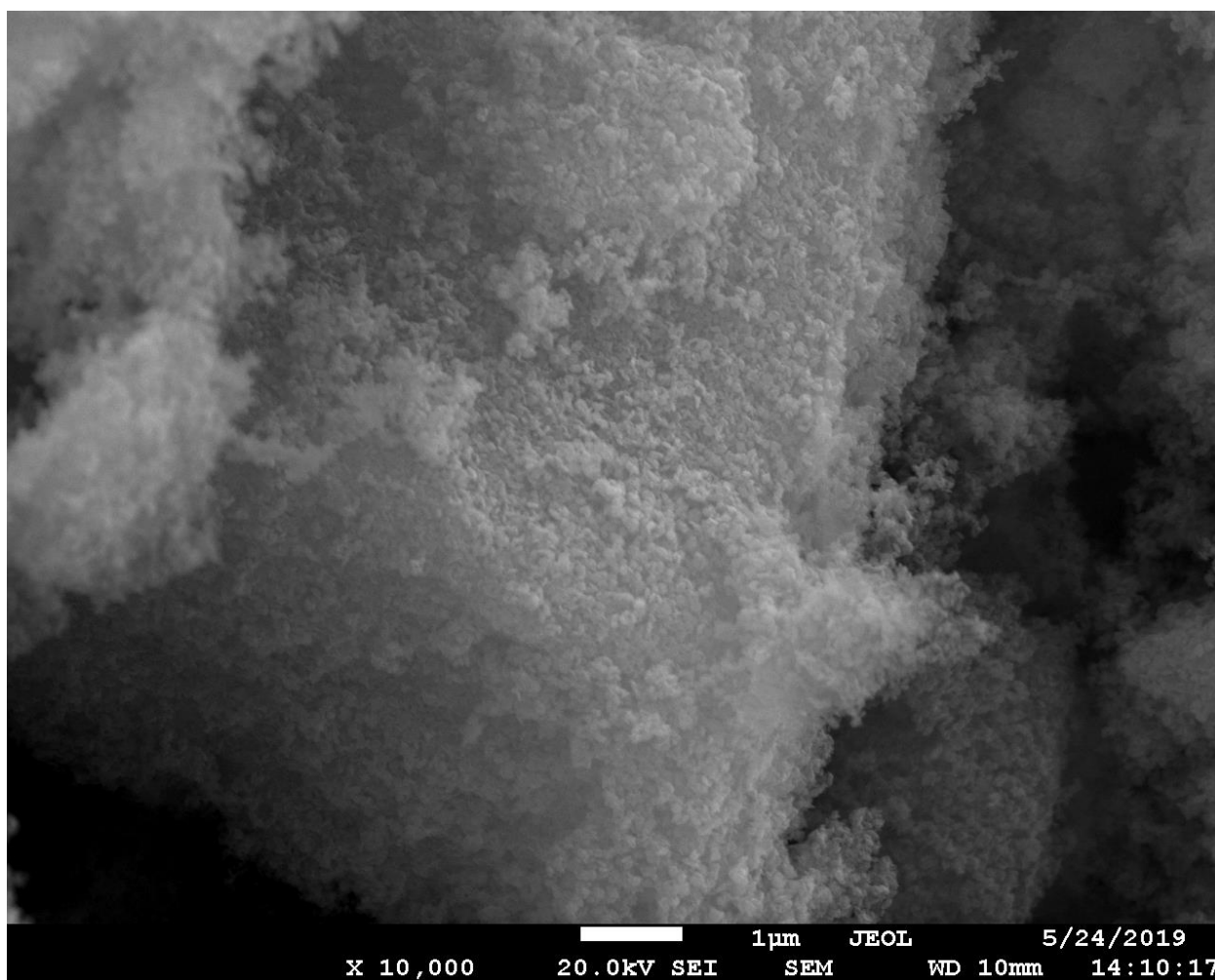


Рисунок А.1 – СЭМ - изображения образца, полученным при соотношении кремния и титана 1:4

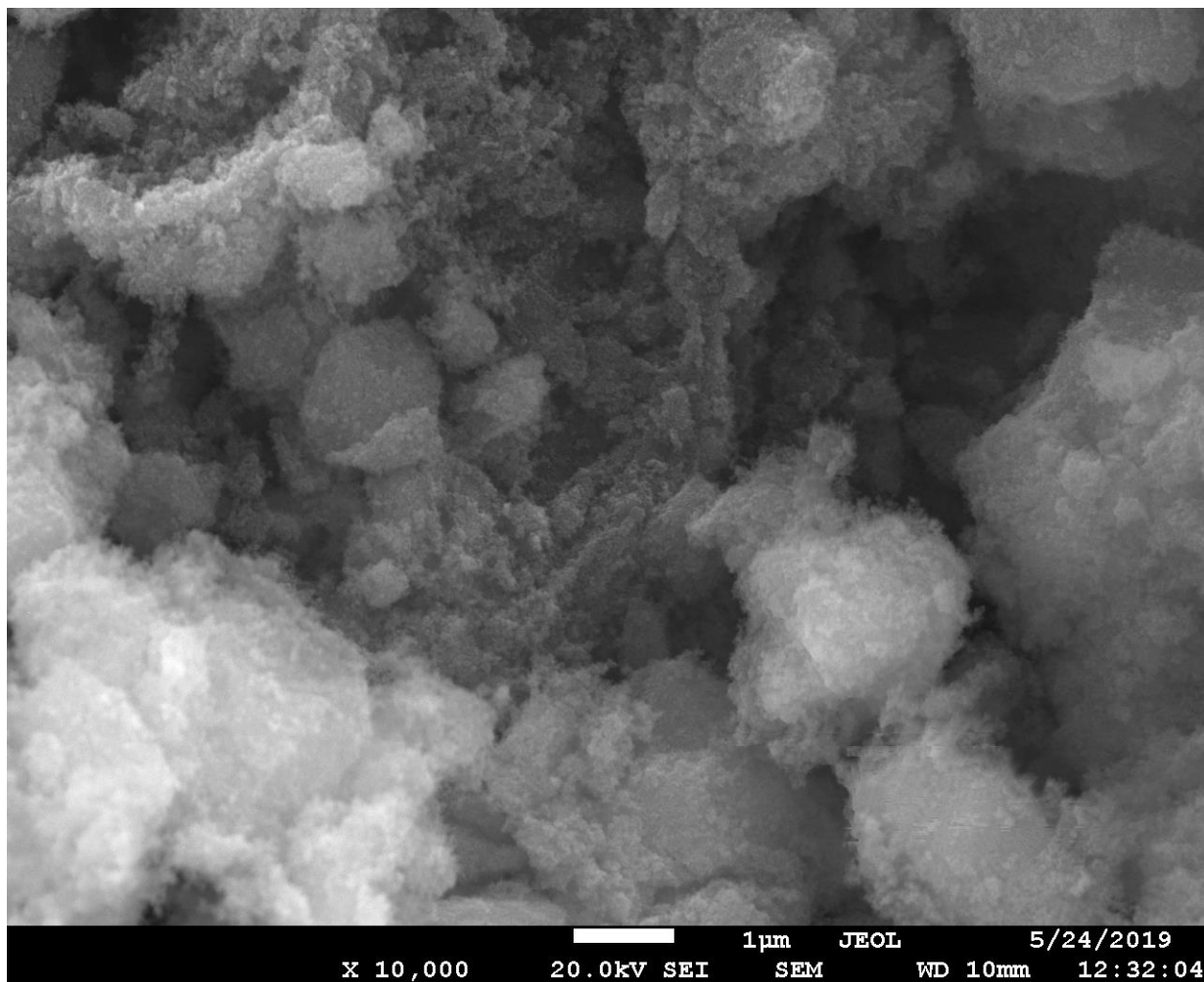


Рисунок А.2 – СЭМ - изображения образца, полученным при соотношении кремния и титана 1:1,3

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

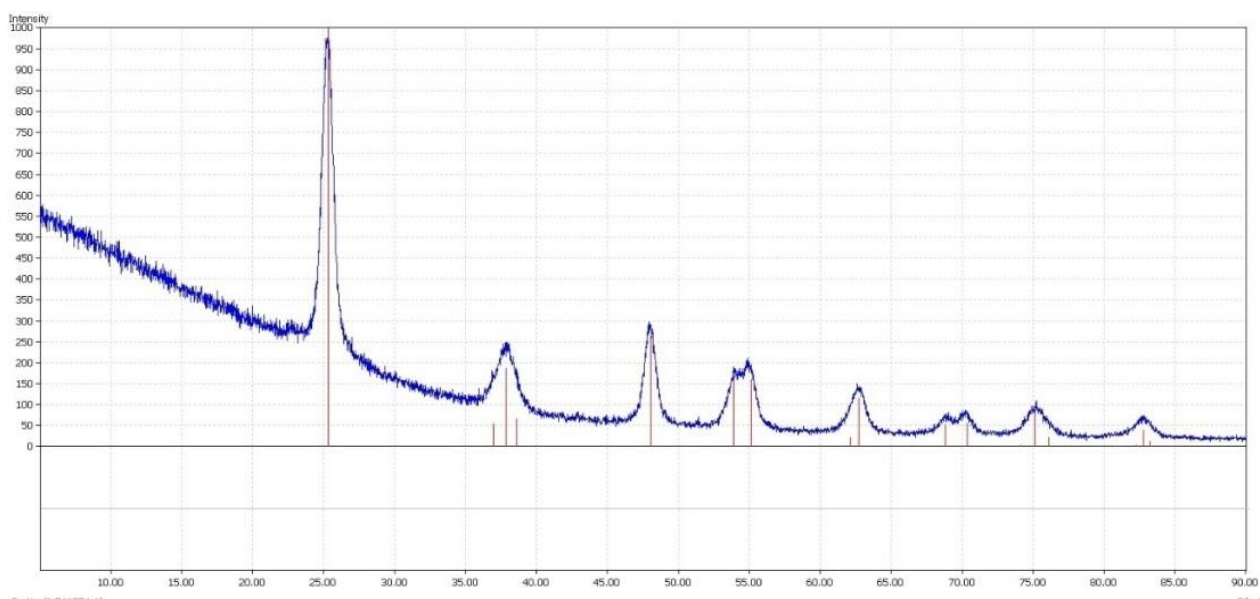


Рисунок Б.1 – Рентгеновская дифрактограмма образцов, полученных при соотношении Si/Ti, равном 1:2

ПРИЛОЖЕНИЕ В

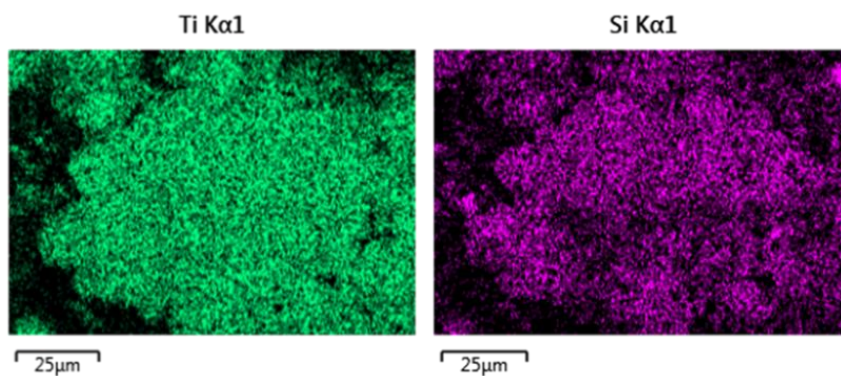


Рисунок В.1 – Карты распределения содержания элементов для образца, полученного при соотношении Si/Ti, равном 1:1,3

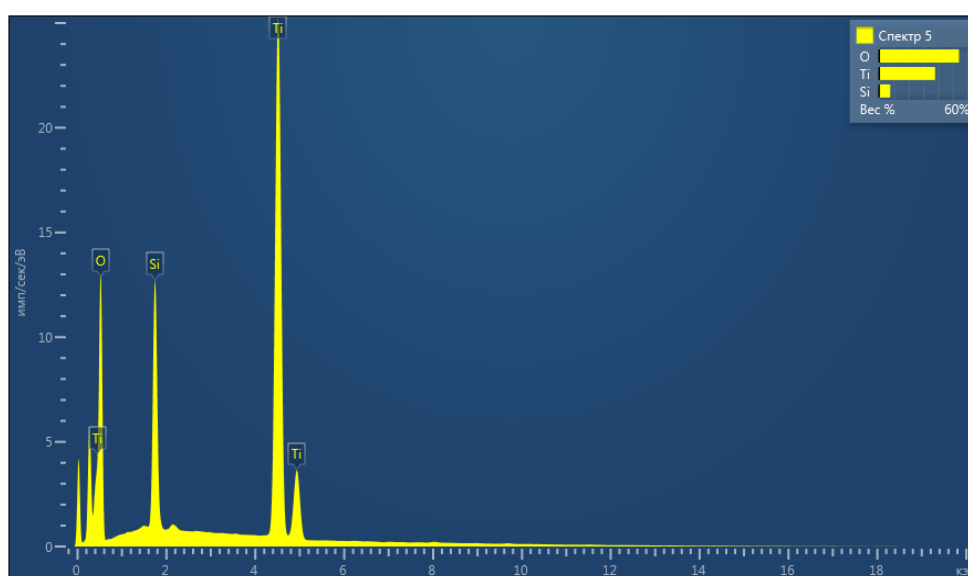


Рисунок В.2 – EDS спектр образца при соотношении Si/Ti, равном 1:1,3

Элементный состав образца 1:1,3 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$:

% масс.: O – 54.25, Si – 7.66, Ti – 38.09.

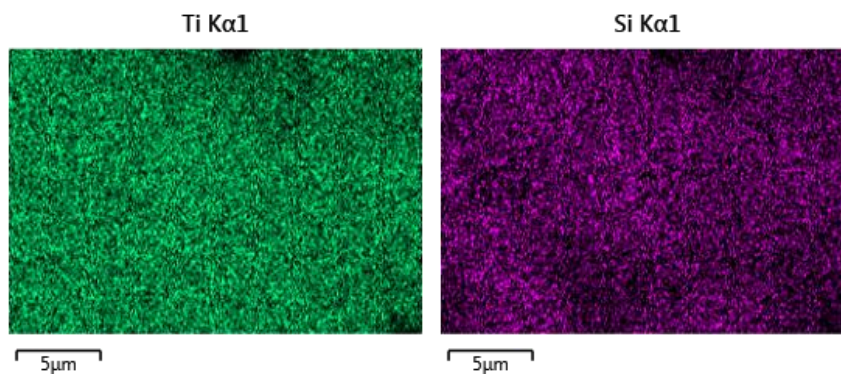


Рисунок В.3 – Карты распределения содержания элементов для образца, полученного при соотношении Si/Ti, равном 1:4

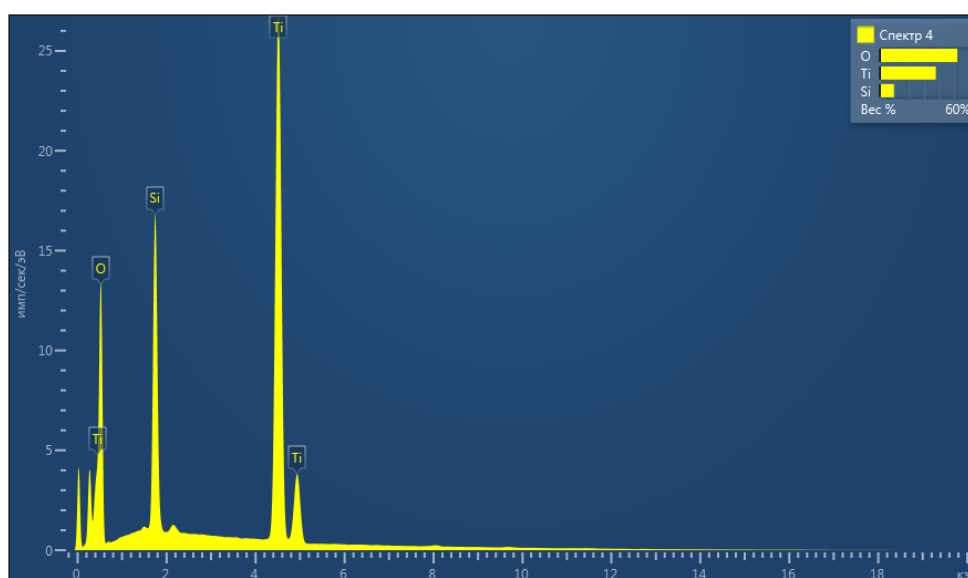


Рисунок В.4 – EDS спектр образца при соотношении Si/Ti, равном 1:4

Элементный состав образца 1:4 Si/Ti:
% масс.: O – 52.51, Si – 9.56, Ti – 37.94.

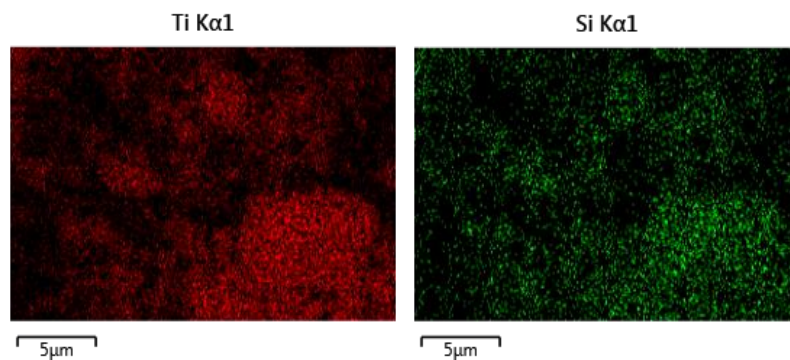


Рисунок В.5 – Карты распределения содержания элементов для образца, полученного при соотношении Si/Ti, равном 1:1

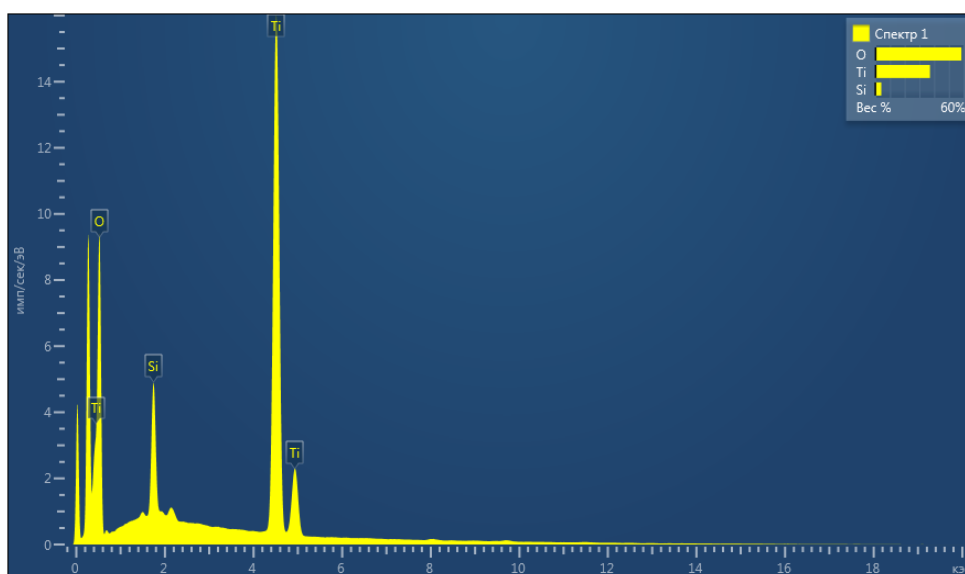


Рисунок В.6 – EDS спектр образца при соотношении Si/Ti, равном 1:1

Элементный состав образца 1:1 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$:
 % масс.: O – 58.59, Si – 4.17, Ti – 37.24.