

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.21

### ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ФОТОАКТИВНОСТИ КОМПОЗИТА $\text{TiO}_2$ /КАОЛИНИТ

© 2019 г. В. В. Бондаренко<sup>1</sup>, М. Л. Руэлло<sup>1</sup>, А. В. Бондаренко<sup>2, \*</sup>,  
Г. А. Петухова<sup>3, \*\*</sup>, Л. А. Дубинина<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Политехнический институт Марке (Università Politecnica delle Marche),  
Италия 60131, Анкона, ул. Бречче Бьянке, 12

<sup>2</sup>Липецкий государственный технический университет, Россия 398600 г. Липецк, ул. Московская, д. 30

<sup>3</sup>ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Россия 119991, Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4

\*e-mail: antonina.bondarenko@gmail.com

\*\*e-mail: petukhova@phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 14.11.2018 г.

После доработки 21.11.2018 г.

Принята к публикации 27.11.2018 г.

В статье представлены результаты синтеза и исследования свойств материала  $\text{TiO}_2$ /каолинит – наполнителя строительных материалов с функцией пассивной деградации бытовых органических загрязнителей. Синтез материалов проводили в нескольких вариантах, изменяя количество реакционного раствора и температуру термообработки, затем определяли влияние условий синтеза на химический состав, морфологию поверхности, фазовый состав, адсорбционные параметры и изменение адсорбционной активности при облучении ультрафиолетовым и видимым светом.

DOI: 10.1134/S0044185619030069

#### ВВЕДЕНИЕ

При современном развитии общества и технологии задача обеспечения качественного уровня жизни для всего человечества приводит к внутреннему конфликту. С одной стороны, для того, чтобы обеспечить нескольким миллиардам населения приемлемые условия жизни и питания, необходимо внедрять достижения науки и технологии в повседневную жизнь человека. С другой стороны, использование новых технологий увеличивает различные экологические риски: применение новых материалов при обустройстве жилых помещений, при обеспечении жизнедеятельности (строительные материалы, мебель, различные домашние устройства, бытовая химия и прочее) приводит к загрязнению среды обитания человека различными загрязнителями – химическими, физическими, биологическими [1]. На текущем уровне стандартов потребления невозможно перейти к ограничению потребностей человека и умеренному пользованию только экологически чистыми материалами и продуктами. Поэтому актуальной является стратегия обеспечения безопасности среды обитания человека за счет удаления загрязнителей, одним из подразделов которой является стратегия качества воздуха INDOOR AIR QUALITY (IAQ) [2]. IAQ включает много направлений, одно из кото-

рых – пассивная деградация загрязнителей внутри помещений. Пассивная деградация подразумевает использование в строительных материалах функциональных добавок, которые будут физически и/или химически связывать загрязнители, а в идеальном случае – обеспечивать их разложение до безопасных соединений [1].

#### 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

##### 1.1. Технология пассивной деградации в рамках стратегии AIR INDOOR QUALITY

В настоящее время современный человек проводит более 90% времени в помещениях [2], и поэтому стратегия качества воздуха Indoor Air Quality (IAQ) приобретает особое значение: уровень химического загрязнения воздуха в помещении в 2–5 раз выше, чем за его пределами [3]. IAQ включает три метода, обеспечивающих улучшение качества воздуха: контроль источников загрязнения, обеспечение вентиляции и очистка воздуха [4], при этом в последнем методе исследователи уделяют особое внимание технологии пассивной деградации загрязнителей за счет использования строительных материалов с адсорбционно- и каталитически-активными наполнителями [1, 5]. Такие наполнители могут необратимо

сорбировать, химически связывать поллютанты, но наиболее перспективной является технология фотокаталитического окисления (PCO – Photocatalytic Oxidation) органических веществ до безопасных продуктов – в идеальном случае до воды и углекислого газа.

Необходимо сразу отметить, что до настоящего времени существует ограничение для широкого использования данного метода, связанное с механизмом каталитического разложения различных веществ, который был и остается сложным объектом изучения [6, 7]. Подробный обзор публикаций по возможным механизмам PCO для таких типичных представителей поллютантов, как спирты, алкоксиспирты, альдегиды, толуол и бензол приведен в [8], где показано, что вероятными промежуточными продуктами PCO могут являться формальдегид и ацетальдегид. В связи с предполагаемым образованием более токсичных побочных продуктов предлагается:

- использовать хемосорбент для иммобилизации побочных продуктов [9];
- увеличивать время УФ-облучения катализатора для снижения концентрации промежуточных продуктов [10];
- регулировать влажность воздуха [11].

Однако, другие авторы [12] показывают, что простые органические соединения способны подвергаться полной минерализации. Более того, результаты экспериментов не обнаруживают промежуточных продуктов кроме диоксида углерода, воды и некоторого количества оксида углерода(II) [13].

Несмотря на некоторые сомнения в возможности применения PCO в бытовых условиях, количество публикаций, касающихся разработки новых материалов для пассивной УФ-деградации поллютантов резко увеличилось за последние 20 лет, а также возросло число направлений, посвященных изучению потенциала использования таких материалов [3].

### 1.2. Материалы для пассивной деградации поллютантов

В настоящее время изучены несколько классов материалов-полупроводников, обладающих фотокаталитической активностью. В [14] приведен обзор таких классов материалов как:

- бинарные соединения – оксиды и сульфиды: ZnO, Cu<sub>2</sub>O, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, различные оксиды железа(III), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, ZrO<sub>2</sub>;
- тройные и четвертичные оксиды и соли: ванадаты BiVO<sub>4</sub>, индаты, висмутаты и однофазные четвертичные оксидных материалов, синтезированных с использованием бинарных оксидов, таких как Bi<sub>2</sub>MVO<sub>7</sub> (M = Ga, Fe, Al, Sb) or Bi<sub>2</sub>YVO<sub>8</sub>;

- оксигалогениды висмута (BiOX (X = Cl, Br, I));
- гидроксид индия In (OH)<sub>3</sub>;
- среди четвертичных оксигалогенидов Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Cl показал превосходную эффективность видимого света по сравнению с Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl и анатазом TiO<sub>2</sub>.

Однако до настоящего времени самым изучаемым в данном применении материалом был и остается диоксид титана. Обзор методов синтеза различных форм диоксида титана, включая порошки и пленки, стекла, композиты (TiO<sub>2</sub> + подложка), наиболее полно представлен в [3]. Количество публикаций по синтезу, свойствам и применению таких материалов постоянно увеличивается ввиду актуальности тематики. Основными целями авторов публикаций является получение материала оптимальной кристаллической модификации, обеспечивающей фотокаталитическую активность, с приемлемыми адсорбционно-структурными характеристиками, невысокой себестоимости производства и неподверженного старению.

В настоящем исследовании решалась задача синтеза такого материала химическим осаждением диоксида титана на каолинит, изучение его химического состава, морфологии поверхности, адсорбционных характеристик, а также влияния условий освещения на кинетику адсорбции.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Синтез композита TiO<sub>2</sub>/каолинит

Сложность получения диоксида титана – катализатора PCO заключается в том, что необходимо получить кристаллическую модификацию анатаза [15], или для водных растворов поллютантов рутил, смесь анатаза–рутил [16, 17], с высокой удельной поверхностью, оптимальным размером частиц 6–15 нм для применения в газовой фазе [18] или 15–110 нм в водных растворах [17], стабильными во времени свойствами, широким интервалом спектральной чувствительности (желательно в зоне видимого излучения). В качестве прототипа был выбран сульфатный процесс, но с нанесением на подложку по схеме dip-coating с последующей термообработкой. Синтез, основанный на водорастворимых соединениях, позволяет формировать и рутил и анатаз. Обычно, низкотемпературная обработка (350–600°C) приводит к формированию анатаза [19], при 650–950°C образуется смесь рутил-анатаза. Однако, присутствие SiO<sub>2</sub> в реакционной смеси позволяет повысить температуру начала формирования рутила до 700–800°C, а наличие сульфатов – свыше 800°C [20].

Выбор подложки был обоснован работами М. Анро и сотрудников, которые изучали композитные материалы TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные как соосаждением, так и наслаиванием

[21, 22] и показали резкое увеличение фотокаталитической активности в реакциях гидрогенолиза метилацетилена ( $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ ) (для  $\text{SiO}_2$ ) и пропилена ( $\text{CH}_3\text{HC}=\text{CH}_2$ ) (для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Каолинит в качестве подложки был выбран как природный алюмосиликат, широко используемый в технологии строительных материалов, но поддающийся активации после комбинированной обработки концентрированной кислотой с последующей термообработкой. Подобный метод воздействия на каолиновые глины для активации адсорбционных свойств был предложен еще в 70–80-х годах прошлого столетия [23]. Использование некоторых глинистых минералов в качестве подложки для диоксида титана в получении композитных фотокатализаторов апробировано неоднократно [24]. Особо следует подчеркнуть, что существуют исследования, показывающие УФ-чувствительность глин. J. Li с сотрудниками [25] показали, что монтмориллонит KSF обеспечивает фотодеградацию хлороформа при освещении ( $\lambda = 365$  нм) в водных системах, однако в настоящих исследованиях в воздушной среде такое явление не проявилось.

Процесс синтеза включает четыре стадии:

1. Приготовление реакционного раствора сульфата титана – стружки диоксида титана и концентрированной серной кислоты в ультразвуковой ванне с последующим разбавлением водой и фильтрованием.

2. Подготовка подложки – выделение фракции каолинита менее 10 мкм седиментационным методом, сушка.

3. Смешивание подложки и реакционного раствора и сушка материала.

4. Кальцинирование образца при температуре 600–750°C.

Условия такой обработки и массовые соотношения реагентов были выбраны по результатам ранее проведенных исследований старения материалов, полученных при различных соотношениях реагентов [26].

В приготовлении материала использовали титан марки ВТ1-00 в виде стружки, серную кислоту концентрации 98%, ЧДА, производства J.T. Baker®, и каолинит фирмы Industria Chimica Carlo Laviosa.

## 2.2. Определение химического состава образцов и реагентов, морфологии поверхности, размеров частиц

При исследовании контролировали химический состав следующих реагентов и материалов:

- Реакционный раствор гидроксида титана – оптико-эмиссионной спектрометрией ICP-OES Spectrometer Optima 8300.

- Состав титаносодержащих порошков и морфологию поверхности – SEM-EDXA методом с использованием оборудования FESEM ZEISS SUPRA 40, содержание титана дополнительно проверяли методом эмиссионного спектрального анализа на фотоэлектрической установке МФС-8 с анализатором МАЭС.

- Содержание адсорбата – метилэтилкетона (МЭК) в воздухе реактора – газовой хроматографией на приборе GC8000 Top “CT instruments” с использованием колонки ULTRA 1 (Methyl Silicone Gum, 25 м × 0.32 мм × 0.52 мкм, USA).

Для расчета средних размеров частиц порошка материала использовалась оптическая микроскопия на цифровом металлографическом инвертированном микроскопе Альтами MET 1С с увеличением 300, расчет средних размеров проводился по 5 полям, на каждом из которых наносились 5–7 секущих. Общий расчет включал 60–100 значений.

Рентгенофазовый анализ проводили на установке Siemens–D500–BRAUN.

Для определения плотности (истинной, кажущейся, насыпной), пористости, порозности материалов использовали общеизвестные методики [27].

## 2.3. Исследование адсорбционной активности и структурных характеристик образцов

### Адсорбция водяного пара

Базовой характеристикой адсорбционных свойств материалов является изотерма адсорбции газа или пара из воздуха или другой слабо-сорбирующейся или несорбирующейся атмосферы. S.J. Gregg, K.S.W. Sing [28] описали особое поведение воды на диоксиде титана и этим доказали, что при постоянных условиях предварительной подготовки образцов (главным образом, температуры и давления) изотермы воды воспроизводятся достаточно четко. Адсорбированная влага играет важную роль в обеспечении фотокаталитического процесса для  $\text{TiO}_2$ -содержащих материалов [12], поэтому водяной пар был выбран в качестве сорбата. Метод определения адсорбционной емкости в эксикаторе при относительном давлении водяного пара  $P/P_S$  от 0 до 1 был предложен E.L. Pace [30], который показал возможность получить экспериментально изотерму водяного пара с достаточной точностью, обеспечивая давление водяного пара в эксикаторе использованием раствора серной кислоты различной концентрации [29].

Предварительно подготовленный образец помещается в эксикатор, где также помещается чаша с концентрированной серной кислотой, экспозиция составляет 24 ч. Затем образец взвешивается, а в эксикаторе устанавливается чаша с кислотой более низкой концентрации. Процесс смены растворов продолжается до чистой воды (равновесная стати-

ческая активность (емкость) при  $P/P_S = 1$ ), а затем процесс продолжается в сторону увеличения концентрации серной кислоты. Таким образом, получают линию адсорбции и десорбции.

Адсорбционная емкость при каждом относительном давлении рассчитывалась по уравнению:

$$a = \frac{m_i - m_1}{m_2 - m_1}, \quad (1)$$

где  $a$  – адсорбционная емкость, г/г,  $m_i$  – масса бюкса с материалом после экспозиции над раствором серной кислоты,  $m_2$  – масса бюкса с подготовленным материалом, г,  $m_1$  – масса пустого бюкса.

В настоящее время этот используется в экспресс-тестировании при производстве силикагелей, а также в прикладных исследованиях свойств гидрофильных адсорбционных материалов [30, 31].

### Адсорбция пара бензола

Для характеристики адсорбционных свойств по отношению к органическим веществам и определения параметров пористой структуры была определена изотерма сорбции-десорбции пара бензола и определена удельная поверхность.

Изотермы адсорбции/десорбции паров бензола определялись при температуре 25°C весовым методом на высоковакуумной сорбционной установке с пружинными кварцевыми микровесами с чувствительностью около 20 мкг при нагрузке до 0.2 г. Перед измерениями образцы предварительно вакуумировали до постоянного веса при остаточном давлении  $10^{-5}$  Па и температуре 180°C.

Для оценки параметров микропористой структуры применялся современный математический аппарат Теории объемного заполнения микропор, уравнение Дубинина–Радушкевича [32, 33]:

$$a = \frac{W_0}{v} \exp \left[ - \left( \frac{A}{E_0 \beta} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где  $a_0$  – адсорбционная емкость по бензолу, моль/г;  $W_0$  – объем адсорбционного пространства в микропорах,  $\text{см}^3/\text{г}$ ,  $v$  – мольный объем адсорбата,  $\text{см}^3/\text{моль}$ ;  $A$  – дифференциальная мольная работа адсорбции, Дж/моль ( $A = RT \ln P_S/P$ ),  $E_0$  – характеристическая энергия адсорбции паров бензола (Дж/моль) для степени заполнения объема пор  $a/a_0 = 0.43$ , и  $\beta$  – коэффициент подобия, выражающий отношение характеристических энергий адсорбции стандартного и рассматриваемого паров. Для бензола  $\beta = 1$ .

Уравнение (2) применимо для описания изотерм адсорбции в интервале малых и средних давлений ( $P/P_S$  от  $1 \times 10^{-4}$  до 0.2) на адсорбентах с од-

нородной микропористой структурой позволяет определить  $W_0$  и  $E_0$ .

Для оценки размеров микропор, исходя из модели щелевидной микропоры с ограниченными боковыми стенками, использовано соотношение, устанавливающее связь между характеристической энергией адсорбции паров бензола в микропорах  $E_0$  (выраженной в кДж/моль) и их полушириной  $x_0$  (выраженной в нм):

$$k = E_0 x_0, \quad (3)$$

где постоянная  $k$ , являющаяся энергетической характеристикой микропор, равна 10 кДж нм/моль [34].

Объем мезопор определялся из изотерм равновесной адсорбции паров бензола как разница между предельным сорбционным объемом  $V_s = a_s v$ , отвечающим давлению насыщенных паров бензола, и предельным объемом адсорбционного пространства микропор:

$$V_{\text{ме}} = V_s - W_0. \quad (4)$$

При анализе удельной поверхности мезопористой структуры  $S_{\text{ме}}$  использован  $\gamma$ -метод [35], удобный тем, что для расчета используется та же изотерма адсорбции паров бензола, что и при оценке микропористой структуры АУ, только в интервале относительных давлений от 0.45 до 0.7. При относительном давлении 0.40–0.45 практически завершается заполнение микропор адсорбтом, а при относительном давлении 0.70 капиллярная конденсация в мезопорах еще не начинается. Таким образом, в интервале относительного давления от 0.45 до 0.70 происходит полимолекулярная адсорбция на поверхности мезопор, которая описывается формулой:

$$\gamma = \left( \frac{9.11}{A^{0.5645}} \right) \times 10^3, \quad (5)$$

где  $\gamma$  – адсорбция емкость в указанной области относительных давлений, моль/м<sup>2</sup>,  $A$  – дифференциальная мольная работа адсорбции, Дж/моль.

Количество бензола, адсорбированное в мезопорах:

$$a_{\text{ме}} = \gamma S_{\text{ме}}. \quad (6)$$

В общем случае величина адсорбции  $a$  для каждой точки изотермы складывается из адсорбции в микропорах  $a_{\text{ми}}$  и адсорбции на поверхности мезопор  $a_{\text{ме}}$ :

$$a = a_{\text{ми}} + a_{\text{ме}} = a_{\text{ми}} + \gamma S_{\text{ме}}. \quad (7)$$

Зависимость  $a = f(\gamma)$  в интервале относительных давлений  $P/P_S$  от 0.45 до 0.70 имеет линейный характер и значение  $S_{\text{ме}}$  можно определить по тангенсу угла наклона графической прямой.

Удельная поверхность образцов измерена по адсорбции азота объемным статическим методом

при  $-196^{\circ}\text{C}$  в диапазоне равновесных относительных давлений азота от 0.05 до 0.99 с использованием автоматического анализатора TriStar II 3020. Предварительная дегазация образцов проводилась вакуумной станцией VacPrep 3000 (Micromeritics Instrument Corp., США).

#### 2.4. Подготовка образцов для проведения эксперимента

##### Подготовка образцов к исследованию адсорбции водяного пара и пара бензола

Предварительная подготовка  $\text{TiO}_2$ -содержащих образцов для исследования изотермы адсорбции включала высушивание при  $250^{\circ}\text{C}$ . Температура выбрана на основании термогравиметрического анализа как окончание десорбции водяного пара с поверхности (первый пик) до постоянной массы и выдерживание в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Эта схема была использована для исследования пористости образцов.

Каолинит высушивался при температуре  $150^{\circ}\text{C}$ .

Для изучения адсорбции бензола образцы предварительно вакуумировали до постоянного веса при остаточном давлении  $10^{-5}$  Па и температуре  $180^{\circ}\text{C}$ .

##### Подготовка образцов к тестированию УФ-чувствительности

Фоточувствительность полученных образцов оценивали по кинетической зависимости поглощения метилэтилкетона (МЭК) из воздуха в различных условиях освещенности (светоизоляция, освещение с длиной волны ультрафиолетового и "дневного" диапазона, о чем подробно описано ниже), не разделяя стадии адсорбции и деградации модельного поллютанта.

Для исследований с использованием МЭК, навески материала массой не более 0.5 г сушили при  $120^{\circ}\text{C}$  на протяжении 5 мин, охлаждали на воздухе до комнатной температуры, закрывали емкость для предотвращения избыточного увлажнения и использовали в воздушно-сухом состоянии. Температура сушки выбиралась на основе термогравиметрического анализа, чтобы не допустить полной десорбции воды с поверхности образцов.

Также для реактивации поверхности использовали облучение УФ-источником [8, 36]. Как показали предварительные эксперименты, максимальный эффект наблюдался при облучении не менее 2 ч.

Попытка подготовки образцов методом предварительного УФ-облучения в герметичной емкости и в присутствии концентрированной серной кислоты для осушения поверхности привела к тому, что активность образца в процессе погло-

щения МЭК уменьшилась настолько, что при УФ-освещении МЭК поглощалось меньше, чем в условиях светоизоляции недегидрированным образцом.

#### 2.5. Оценка фотоактивности образцов по кинетике поглощения пара метилэтилкетона

В исследовании пар метилэтилкетона МЭК был выбран в качестве модельного поллютанта летучих органических соединений, для которого описан механизм деградации на поверхности диоксида титана [7].

Выбор МЭК объясняется тем, что окисление паров кислородсодержащих органических веществ из ряда простых спиртов, альдегидов, кетон и эфиров, как правило, не сопровождается существенной дезактивацией  $\text{TiO}_2$  [37].

Все эксперименты с МЭК проводились в статическом емкостном однокамерном реакторе. Реакторы такого типа представляют собой из сосудов с расположенным в нем катализатором, средствами отбора проб или анализа и устройствами для перемешивания [15].

Синтезированный материал должен проявлять активность в условиях атмосферной влажности, поэтому исследования проводили в специальном помещении с обеспечением постоянной температуры  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$  и относительной влажности  $50 \pm 5\%$ .

Для исследований был изготовлен стеклянный герметичный емкостный реактор объемом 0.45 л, в крышке которого смонтированы источники света – светодиоды (LEDs) в количестве 9 штук, а также мембрана для инъекции МЭК и периодического отбора воздуха для хроматографического определения концентрации МЭК в воздухе, патрон для контроля температуры. Масса образца материала – 0.3 г, начальная концентрация МЭК составила 17.90 мг/л, перемешивание воздуха осуществлялось магнитной мешалкой. Один эксперимент продолжался в течение 120 мин, отбор проб воздуха в количестве 10 мкл производили с интервалом 5–15 мин. Светоизоляцию от освещенности помещения обеспечивали обертыванием фольгой.

Для освещения были использованы три типа светодиодов (для различных серий экспериментов), характеристики которых представлены в табл. 1.

Спектральные характеристики ламп, измеренные экспериментально, показаны на рис. 1, LEDs типа DFL-5AP4SC-400 и DFL-5013UVC-380 подтвердили заявленную длину волны: интенсивность излучения при длине 380 нм для DFL-5AP4SC-400 составила 90%, для DFL-5013UVC-380 – 93%. Максимум интенсивности излучения L54 PWC наблюдался при длине волны 450 нм.

**Таблица 1.** Характеристика светодиодных ламп, используемых в емкостном реакторе

Параметр	Ультрафиолетовое излучение		Излучение в “дневном” диапазоне
	DFL-5AP4SC-400	DFL-5013UVC-380	L54 PWC
Тип LEDs			
Мощность светового потока, мКд	150	500	500
Падение напряжения в прямом направлении, В	2.6	4.5	3.6
Обратный ток, мА	20	20	10
Средняя длина волны излучения, нм	400	360	—

Спектральные характеристики ламп, измененные экспериментально, представлены на рис. 1, LEDs типа DFL-5AP4SC-400 и DFL-5013UVC-380 подтвердили заявленную длину волны: интенсивность излучения при длине 380 нм для DFL-5AP4SC-400 составила 90%, для DFL-5013UVC-380 – 93%. Максимум интенсивности излучения L54 PWC наблюдался при длине волны 450 нм. Угол рассеивания ламп 30°. Источники в крышке реактора располагались таким образом, чтобы реактор на уровне расположения образцов тестируемого материала, освещено полностью.

Для изучения фоточувствительности образцов в зоне видимого света и сравнения с чувствительностью в УФ зоне подбор светодиодов типов DFL-5013UVC-380 и L54 PWC в крышке реактора проводили на основе сравнения ЭДС, которые источники возбуждали в фотоэлементе – *n-p* переходе германиевого кристалла. Суммарный ЭДС для 9 источников обоих типов выравнивали подбором светодиодов.

Реакторы предварительно были протестированы на герметичность и отсутствие фотолитиза МЭК. Для сравнения свойств синтезированного материала с диоксидом титана, который используется для фотокатализа, проводили дополнительный

эксперимент в тех же условиях с материалом промышленного производства Degussa P25 Evonic.

### Использование параметров кинетического уравнения поглощения МЕК для оценки фоточувствительности TiO<sub>2</sub>-содержащих материалов

В [3] кинетика поглощения МЕК описывается с использованием модели Ленгмюра–Хиншельвуда (LH):

$$-r = -\frac{dC}{dt} = k_{\text{дег}}\theta = k_{\text{дег}}\frac{K_{\text{ЛН}}C}{1 + K_{\text{ЛН}}C}, \quad (8)$$

где  $r$  – скорость процесса, мг/л мин,  $K_{\text{ЛН}}$  – константа адсорбции, л/мг;  $C$  – концентрация поллютанта в газовой фазе, мг/л;  $k_{\text{дег}}$  – константа скорости, мг/л мин.

В процессах фотокатализа при УФ-облучении обе константы возрастают, и, согласно [3], их значение будет пропорционально интенсивности излучения.

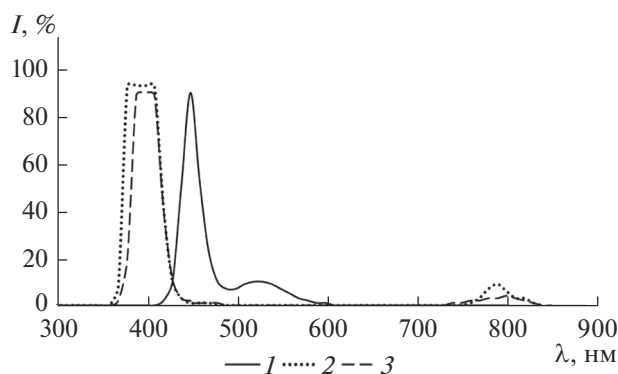
$$k_{\text{дег}}^* = \frac{aI}{e + dI}, \quad (9)$$

$$K_{\text{ЛН}}^* = \frac{e + dI}{dI} K_{\text{дег}}, \quad (10)$$

где  $I$  – интенсивность падающего света;  $K_{\text{ЛН}}$  – константа равновесия уравнения Ленгмюра в отсутствии света;  $a, d, e$  – константы.

Таким образом, обработка экспериментальных данных в координатах LH и определение значений  $K_{\text{ЛН}}^*$  и  $k_{\text{дег}}^*$  при УФ и  $K_{\text{ЛН}}$  и  $k_{\text{дег}}$  позволяют оценить фоточувствительность материала.

Как упоминалось выше, в настоящем исследовании не анализировали поэтапно адсорбцию и фотокаталитическую деградацию МЭК, а оценивали общую эффективность как адсорбции, так и деградации материала по изменению количества МЭК в воздухе реактора, механизм и скорость химического разложения МЭК в данном эксперименте не обсуждались. При вышеописан-



**Рис. 1.** Спектральные характеристики LEDs: 1 – L54 PWC; 2 – DFL-5013UVC-380; 3 – DFL-5AP4SC-400.

**Таблица 2.** Условия синтеза TiO<sub>2</sub>-содержащего материала

Подложка	Условия				Обозначение образца
	масса подложки, г	объем реакционного раствора, мл	температура термообработки, °С	количество TiO <sub>2</sub> , введенное с раствором*, мг/г каолинита	
Каолинит	1	3	600	87.52	K(1:3)-600
	1	6	600	175.05	K(1:6)-600
	1	3	750	87.52	K(1:3)-750
	1	6	750	175.05	K(1:6)-750

\* Концентрация титана в растворе 17.47 мг/мл.

ной организации эксперимента процессы сорбции и разложения происходят одновременно, и независимо от дальнейшего разложения МЭК стадия адсорбции является обязательной для всего количества поглощенного МЭК. Более того, уравнения 10 и 11 показывают, что адсорбция тоже активируется под действием облучения, поэтому для обработки экспериментальных данных использовали кинетическое уравнение адсорбции.

Для того, чтобы сохранить основной подход модели ЛН (скорость пропорциональна заполнению поверхности) было использовано кинетическое уравнение второго порядка, которое было экспериментально получено в [38] для адсорбции этана и некоторых органических соединений на металлсодержащих материалах при начальном и среднем заполнении поверхности

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k(1 - \theta)^2, \quad (11)$$

где  $\theta = m_t/m_{\text{пред}}$  – степень заполнения поверхности к моменту времени  $t$ ,  $m_t$  – удельное количество МЭК, адсорбированное 1 г материала к моменту времени  $t$ , мг/г;  $m_{\text{пред}}$  – предельное количество адсорбата, значение которого определяется равновесной емкостью монослоя, мг/г;  $t$  – продолжительность адсорбции, мин;  $k$  – константа скорости, мг/(г мин). Автором было показано, что в этих условиях адсорбция сопровождается химическим взаимодействием, что учитывает второй порядок кинетического уравнения.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Синтез, химический состав и морфология поверхности образцов

Исследование старения TiO<sub>2</sub>-содержащих материалов (изменения адсорбционной активности при хранении в течение 3 лет), проведенное предварительно [26], показало преимущество каолинита, как подложки материала с более стабильными свойствами. Кроме того, на основании результатов [26] использовали условия синтеза: соотношения подложка (г): раствор (мл) 1 : 3 и 1 : 6,

выбранные при условии, что минимальное внесенное количество титана в пересчете на диоксид составит не менее 85.2 мг/г [26] (концентрация в реакционном растворе по титану составила 17.47 мг/мл). Условия синтеза образцов приведены в табл. 2. Обозначение материалов указывает на подложку – каолинит К (соотношение каолинит, г: реакционный раствор, мл), – температура термообработки, °С. Кроме того, чтобы снизить содержание сульфатов, (сульфат алюминия нежелательный компонент строительных материалов), использовали термообработку при двух температурных режимах – 600 и 750°С.

Полученные при разной температуре образцы отличались цветом, при 600°С порошок имеет белый цвет. При повышении температуры термообработки образцы приобретали желтый оттенок, что может свидетельствовать как об изменении кристаллической модификации диоксида титана, так и о диффузии железа в образце при разрушении алюмосиликатной матрицы. При этом второй вариант кажется более вероятным, так как впоследствии опыт использования каолинитов с более высоким содержанием железа (охристых каолинитов) показал, что получают окрашенные материалы.

Химический состав полученных образцов определялся методом EXDA, а содержание титана проверялось дополнительно методом атомно-эмиссионного анализа АЭА. Результаты анализов показаны в табл. 3, а фотоснимки поверхности методом SEM представлены на рис. 2.

Результаты анализа составов позволили оценить общие тенденции, которые происходят при различных способах приготовления материала.

Содержание титана в полученных образцах изменяется не пропорционально внесенному, оба метода аналитического определения показали общий тренд, при том, что числовые значения существенно различались при определении АЭА и EXDA. Для ориентировочного сравнения было рассчитано содержание по внесенному количеству и выходу синтезированного материала. По-

**Таблица 3.** Химический состав материалов

Образец	Состав, мас. %						TiO <sub>2</sub> , мг/г	Мольное соотношение Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Содержание титана по данным атомно-эмиссионного анализа		Внесенное количество TiO <sub>2</sub> , мг/г каолина
	Al	Si	Fe	O	Ti	S			Ti, мас. %	TiO <sub>2</sub> , мг/г	
K(1:3)-600	19.06	18.01	1.70	50.72	3.04	7.47	53.37	0.93	2.50	43.51	71.59
K(1:6)-600	14.01	15.34	1.24	52.72	2.79	13.91	48.82	0.81	2.30	39.89	121.99
K(1:3)-750	21.47	18.44	2.30	44.40	11.67	1.72	241.67	1.03	17.70	358.73	88.18
K(1:6)-750	21.10	15.54	2.31	43.13	16.70	1.23	386.09	1.20	25.80	755.45	182.34

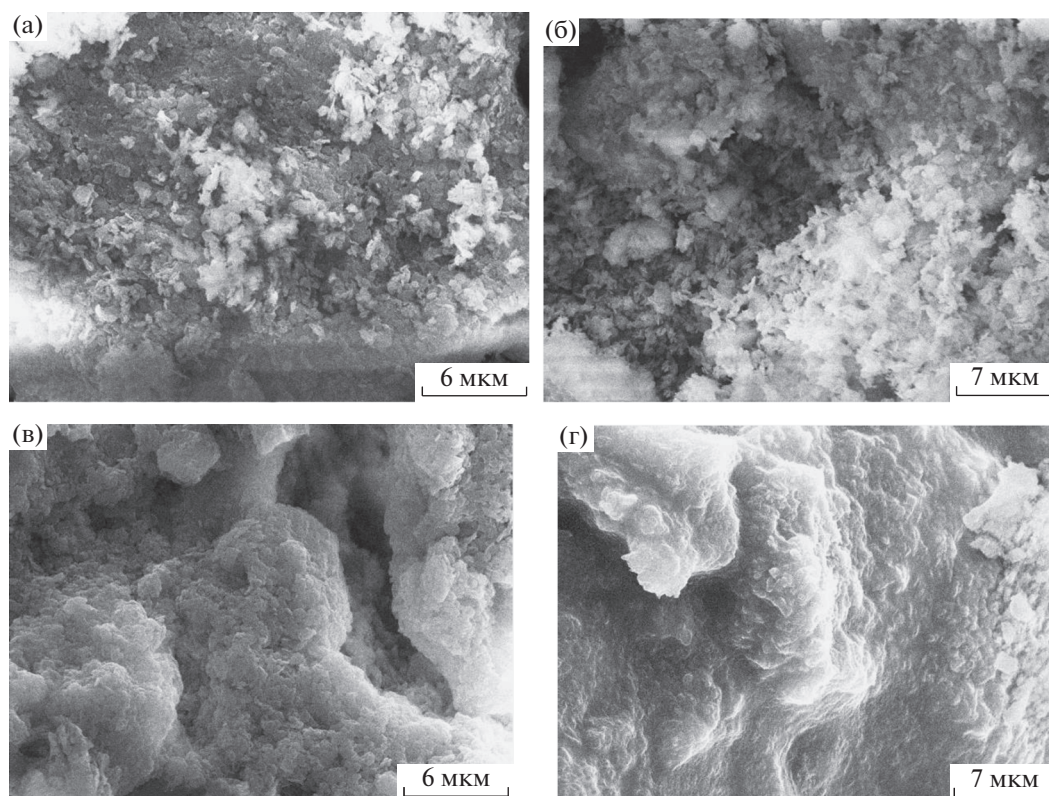
тери материала в процессе приготовления и дробления не учитывались.

Сравнение показало, что образцы, обработанные при 600°C, содержат в 1.5–2.5 раза меньше титана, чем должно было быть внесено в расчете на грамм каолина, а обработанные при 750°C – наоборот, в 1.3–2.7 больше.

Влияние обработки на состав алюмосиликатной матрицы оценивали по изменению мольного соотношения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. Для каолинита (исходное – 0.95) отмечено, что при увеличении соотношения (подложка : реакционный раствор) до 1 : 6 количество алюминия в образце несколько снижается (соотношение 0.81), но при высокой температуре наоборот наблюдается увеличение дан-

ного соотношения до 1.03 при соотношении 1 : 3 (что несколько выше, чем исходный) и до 1.2 при соотношении 1 : 6. При данной технологии приготовления образцов довольно трудно объяснить такое колебание соотношения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, так как контакт образцов с промывными водами не предусмотрен и единственной причиной потерь алюминия является унос при интенсивном удалении оксида серы при термообработке.

Содержание серы в образцах, обработанных при 600°C выше в 6–10 раз, чем в обработанных при температуре 750°C. При этом содержание серы в образцах К-600 увеличивается в том же тренде, что и количество внесенного раствора (в 2 раза), но при повышении температуры кальцини-



**Рис. 2.** Микрофотографии образцов: а – К(1:3)-600; б – К(1:3)-750; в – К(1:6)-600; г – К(1:6)-750.



рования остаточное содержание практически не коррелирует с внесенным реакционным раствором: 1.72 мас. % для К(1:3)-750 и 1.22 мас. % К(1:6)-750. Полное удаление серы нежелательно, так как она положительно влияет на активность слоя диоксида титана и может являться допирующим элементом для расширения спектральной чувствительности образцов в зону видимого света.

Микрофотографии SEM (рис. 2) показывают, как меняется при обработке морфология поверхности образцов. При температуре кальцинации 600°C поверхность частиц сохраняет чешуйчатость, свойственную необработанному каолиниту, но при повышении температуры поверхность сглаживается, становится геометрически более равномерной, отсутствуют чешуйчатые элементы поверхности.

Для характеристики формы и размеров полученных частиц с использованием оптической микроскопии с увеличением 300 рассчитаны средние размеры частиц (табл. 4).

Обработка каолинита позволяет получить частицы размером менее 5 мкм, при этом наиболее мелкие и однородные частицы получены при обработке в соотношении 1 : 6 и температуре 750°C.

### 3.2. Изотермы адсорбции водяного пара и пара бензола

Влияние термохимической обработки на адсорбционную активность материала исследовали по адсорбции водяного пара и по адсорбции паров бензола. На этапе предварительных экспериментов было показано, что наиболее вероятной причиной увеличения емкости по водяному пару является глубокое воздействие серной кислоты, усиленное термической обработкой на исходную алюмосиликатную подложку. Однако при получении образцов реакционный раствор имел более высокую концентрацию из-за гидролиза сульфата титана, что приводит к более глубокому взаимодействию с матрицей, кроме этого большое влияние может оказать увеличение температуры обработки. Поэтому для всех полученных образцов были построены изотермы водяного пара при 25°C (рис. 3), определены емкость монослоя и максимальная емкость (табл. 5).

Сравнение адсорбционной емкости исследуемых образцов показало, что увеличение соотношения (каолинит : реакционный раствор) в 2 раза приводит к снижению емкости по воде, а широкая, расширяющаяся в сторону меньших значений  $P/P_S$  петля гистерезиса указывает на глубокое воздействие на исходную матрицу, связанное, скорее всего, с разложением алюмо-силикатной матрицы и образованием сульфата алюминия. Высокие значения адсорбционной емкости по водяному пару при термообработке 600°C позво-

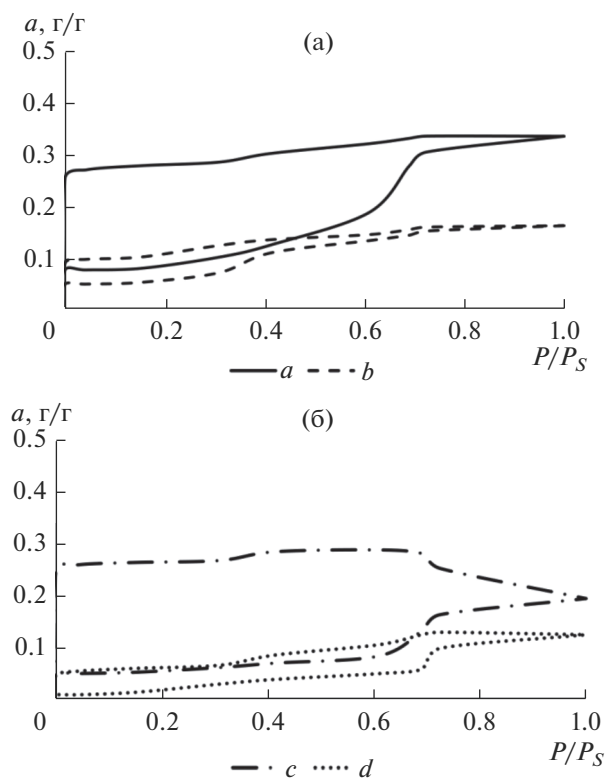
**Таблица 4.** Размеры частиц материалов, определенные по результатам оптической микроскопии

Образец	Размер частиц, мкм
К(1:3)-600	$3.93 \pm 0.39$
К(1:6)-600	$4.18 \pm 0.43$
К(1:3)-750	$4.53 \pm 0.25$
К(1:6)-750	$2.72 \pm 0.14$

**Таблица 5.** Емкость монослоя по БЭТ и максимальная адсорбционная емкость по водяному пару при 25°C

Образец	Емкость монослоя по БЭТ, $a_m$ , ммоль/г	Максимальная емкость при $P/P_S = 1$ , $a_s$ , мг/г
К(1:3)-600	3.85	337
К(1:6)-600	2.27	192
К(1:3)-750	3.50	162
К(1:6)-750	1.34	123

ляют предположить, что наряду с адсорбцией происходит образование кристаллогидратов сульфатов при термокислотном воздействии. Однако повышение температуры термообработки до 750°C приводит к тому, что у образца К(1:6)-750 емкость на начальном участке падает практически до ну-



**Рис. 3.** Изотермы водяного пара при 25°C: *a* – К(1:3)-600; *b* – К(1:3)-750; *c* – К(1:6)-600; *d* – К(1:6)-750.

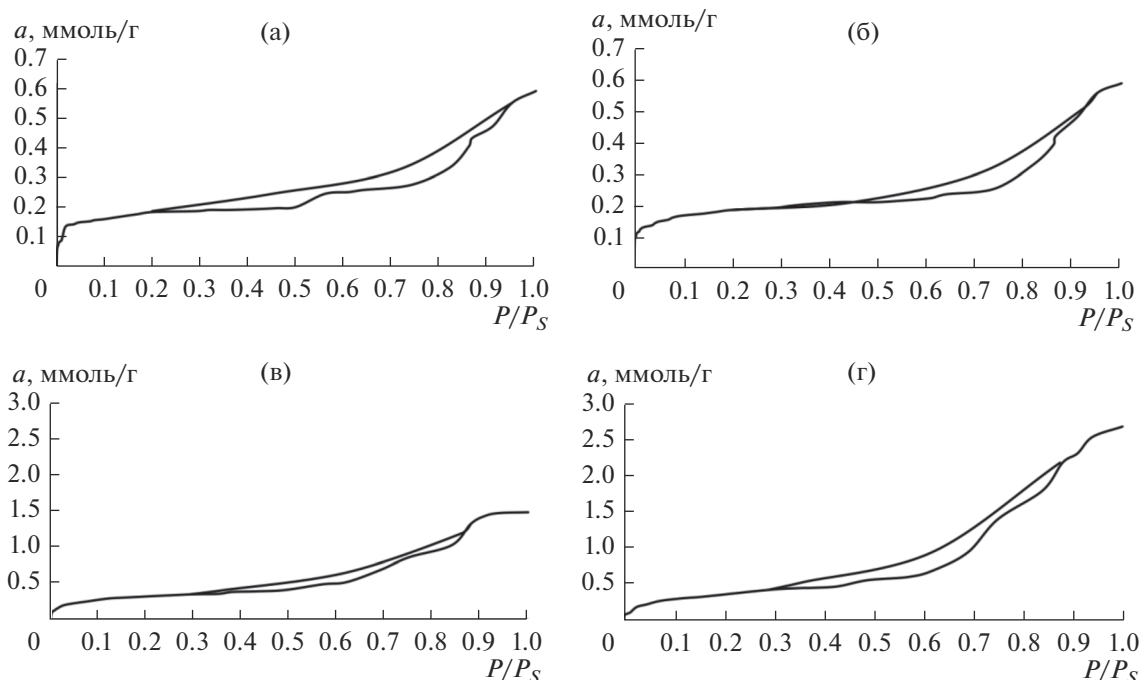


Рис. 4. Изотермы сорбции-десорбции пара бензола при 25°C: а – К(1:3)-600; б – К(1:6)-600; в – К(1:3)-750; г – К(1:6)-750.

левых значений, тогда как образец К(1:3)-750 сохраняет высокую емкость в этой области, на уровне максимальной емкости каолинита (5–7% при  $P/P_S = 1$ ). При этом, снижение серы в образцах (1.72 мас. % – К(1:3)-750; 1.23 мас. % – К(1:6)-750) и узкая петля гистерезиса для всех изотерм перечисленных образцов косвенно свидетельствует о разложении сульфатов. При этом температура разложения (750°C) позволяет предположить образование высокотемпературной окиси алюминия (700–900°C), для которой характерна малая пористость [39].

Емкость монослоя образца К(1:3)-750 уменьшилась всего на 14% по сравнению с К(1:3)-600. Однако узкая петля гистерезиса и низкое содержание серы позволяют предположить, что поглощение водяного пара происходит не за счет образования кристаллогидратов. Значение емкости монослоя может объясняться формированием микропористой структуры (что представляется маловероятным) или различием в химическом составе поверхности материалов К(1:6)-750 и К(1:3)-750, например, образованием поверхностных центров, способных специфически сорбировать молекулы воды. Существенные различия в фазовом составе этих материалов будут показаны ниже, при обсуждении результатов рентгенофазового анализа.

Анализ изотерм адсорбции паров бензола (293 К) позволил оценить пористую структуру полученных материалов и изучить их адсорбционную ак-

тивность в отношении органических соединений. Изотермы представлены на рис. 4.

Изотермы для всех образцов по классификации ЮПАК относятся к H1 типу [40]. Формы петель гистерезиса можно коррелировать со специфическими структурами пор. Тип H1 часто ассоциируется с пористыми материалами, состоящими из агломератов или компактов приблизительно однородных сфер в довольно регулярном массиве и, следовательно, имеющих узкие распределения размеров пор [40].

Сравнение изотерм показывает следующее:

Изотермы пара бензола на образцах с температурой кальцинации 600°C имеют емкость во всем диапазоне относительных давлений ниже, чем образцы с температурой термообработки 750°C. Повышение температуры позволило изменить свойства поверхностного слоя в сторону снижения гидрофильности и повышения емкости для органических соединений.

Изотермы паров бензола на материалах К(1:3)-600 и К(1:6)-600 практически совпадают. Наблюдается некоторое превышение емкости образца К(1:3)-600 в области относительного давления 0.02–0.07 и 0.45–0.7 над емкостью образца К(1:6)-600, а затем, начиная с  $P/P_S = 0.8$ , изотермы совпадают. То есть, увеличение соотношения (подложка – реакционный раствор) повлияло незначительно на микро- и мезопористую структуру, при увеличении количества реагента в процессе синтеза объем пор уменьшился. Максимальная ем-

Таблица 6. Адсорбционно-структурные характеристики материалов

Образец	Объем микропор $W_0$ , см <sup>3</sup> /г	Характеристическая энергия адсорбции $E_0$ , кДж/моль	Ширина микропоры $x_0$ , нм	Предельный сорбционный объем $V_S$ , см <sup>3</sup> /г	Объем мезопор $V_{ме}$ , см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность $S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	Удельная поверхность мезопор $S_{ме}^γ$ , м <sup>2</sup> /г
К(1:3)-600	0.02	13.4	0.75	0.05	0.04	37	26
К(1:6)-600	0.01	18.5	0.54	0.05	0.04	36	19
К(1:3)-750	0.03	12.9	0.77	0.13	0.10	74	60
К(1:6)-750	0.03	13.4	0.83	0.23	0.21	122	90

кость по бензолу на образцах К(1:3)-600 и К(1:6)-600 составила 0.053 и 0.052 см<sup>3</sup>/г (46 и 45 мг/г), для сравнения по водяному пару она составила 0.337 и 0.192 см<sup>3</sup>/г.

Влияние соотношения подложка/реакционный раствор явно в большей степени проявилось для образцов с температурой кальцинации 750°C. Изотермы пара бензола на образцах К(1:3)-750 и К(1:6)-750 близки по значениям емкости только в начальном участке изотермы до  $P/P_S = 0.2$ , а далее, и особенно в области адсорбции в мезопорах, происходит существенное превалирование емкости по бензолу на образце К(1:6)-750 над емкостью К(1:3)-750. В итоге при  $P/P_S = 1$  емкость К(1:6)-750 составляет 0.232 см<sup>3</sup>/г (204 мг/г), для образца К(1:3)-750 емкость составила 0.130 см<sup>3</sup>/г (114 мг/г). По водяному пару предельная адсорбционная емкость составила 0.123 и 0.162 см<sup>3</sup>/г соответственно.

Сравнение емкости по воде и бензолу (особенно для образцов с температурой кальцинации 750°C, т.к. поглощение воды за счет образования кристаллогидратов снижается) показывает, что на поверхности материала могут образовываться активные адсорбционные центры с отрицательным зарядом.

На гидроксильной поверхности молекулы воды, и бензола адсорбировались бы специфично: первые – за счет дипольного момента, вторые – из-за наличия общего электронного “облака” кольцевой формы, которое образуется π-связями атомов углерода (обе эти молекулы хорошо удерживаются на положительно заряженных центрах). Однако бензол, в отличие от воды, не будет сорбироваться специфически на адсорбционном центре с отрицательным зарядом. Такой эффект изменения характера поверхности глинистых минералов ранее наблюдался при обработке монтмориллонита концентрированной серной кислотой [41]. В роли отрицательно заряженных центров предположительно можно рассматривать кислотные остатки или дегидроксилированный кислород алюмосиликатных слоев. Для исследуемых образцов более вероятным является

влияние соединений серы на специфическую сорбцию, так как образцы, кальцинированные при 600°C, содержат серу, показывают высокую емкость по воде, но изотермы адсорбции бензола у них почти совпадают. Вероятно, что адсорбция бензола происходит по механизму дисперсионного взаимодействия. При увеличении температуры кальцинации количество серы в образцах существенно падает, и значения максимальной емкости по воде снижаются и становятся более близкими. Изотермы бензола для этих образцов практически совпадают в области заполнения микропор (для бензола  $P/P_S < 0.17$  согласно теории объемного заполнения микропор [35]), но различаются в области заполнения мезопор.

Характеристики пористой структуры были определены из анализа изотерм с помощью уравнения Дубинина–Радушкевича Теории объемного заполнения пор [32, 33]. Были рассчитаны объем микропор, характеристическая энергия адсорбции паров бензола, ширина микропор. Также из изотермы рассчитаны объем и удельная поверхность мезопор (по γ-методу), предельный адсорбционный объем. По низкотемпературной адсорбции азота определены удельная поверхность и образцов. Данные приведены в табл. 6.

Значения объема микропор малы, 0.01–0.03 см<sup>3</sup>/г, поэтому основной вклад в формирование адсорбционного пространства вносит переходная пористость. Необходимо отметить, что объем микропор выше почти в 2 раза у образцов с температурой кальцинации 750°C. Однако температура кальцинации оказала особое влияние на формирование переходной пористости, которая возросла в 2.5–5 раз по сравнению с образцами, полученными при температуре 600°C. При этом характеристическая энергия взаимодействия принимает практически одинаковые значения, характерные для взаимодействия на минеральных сорбентах, только для адсорбции на К(1:6)-600 это значение несколько выше – 18.5 кДж/моль. Такое повышение при практически одинаковых параметрах структуры образцов К(1:6)-600 и К(1:3)-600 может свидетельствовать, главным образом, об изменении химического состава поверхностного

**Таблица 7.** Плотность и характеристики макроструктуры материалов

Образец	Плотность, г/см <sup>3</sup>			Общая пористость, %	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Объем макропор, см <sup>3</sup> /г	Порозность, см <sup>3</sup> /г
	истинная	кажущаяся	насыпная				
K(1:3)-600	2.793	0.778	0.658	72	0.927	0.874	0.154
K(1:3)-750	2.663	0.696	0.541	74	1.061	0.931	0.223
K(1:6)-600	2.805	0.868	0.590	69	0.795	0.743	0.321
K(1:6)-750	2.739	0.824	0.451	70	0.849	0.617	0.453

слоя. Однако более конкретно указать, какое соединение или элемент в поверхностном слое может вносить вклад в специфическое взаимодействие с бензолом затруднительно по представленным данным.

Размеры микропор (ширина) были рассчитаны для модели структуры сорбента с щелевидными порами [42], что позволило проверить соответствие друг другу значений удельной поверхности по БЭТ и поверхности мезопор  $S_{\text{ме}}^{\gamma}$  [43]: удельная поверхность материала равна сумме  $S_{\text{ме}}^{\gamma}$  и объему микропор, деленному на удвоенную ширину микропоры:

$$K(1:3)-600: 26 + 12 = 38 \text{ м}^2/\text{г},$$

$$K(1:6)-600: 19 + 13 = 32 \text{ м}^2/\text{г},$$

$$K(1:3)-750: 60 + 17 = 77 \text{ м}^2/\text{г},$$

$$K(1:6)-750: 90 + 16 = 106 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Таким образом, расчетные значения близки к экспериментальным.

Значения удельной поверхности подтвердили, что увеличение температуры кальцинации не только снижает количество сульфатов в образце, но и приводит к формированию мезопористого материала с поверхностью 74–122 м<sup>2</sup>/г.

Данные результаты заставляют пересмотреть выбор условий синтеза: при повышении температуры кальцинации количество реакционного раствора увеличивает пористость материала за счет формирования мезопористой структуры. Ранее в [26] сделан вывод о том, что менее подвержены старению образцы, в которых количество внесенного титана не превышало 100 мг/г носителя. В образце K(1:6)-750 внесено в 1.5 раза больше. Однако можно предположить, что уменьшение количества сульфатов при повышении температуры кальцинации будет способствовать более медленному старению, чем образцы с температурой кальцинации 600°C.

Для того, чтобы охарактеризовать общую пористость и объем пор материалов были определены истинная, кажущаяся и насыпная плотности, пористость, суммарный объем пор, объем макропор и порозность слоя материала (табл. 7).

Результаты показывают, что истинная плотность материалов имеет близкие значения, особенно для образцов с одной температурой кальцинации. Если сравнивать образцы по соотношению каолинит-реакционный раствор, то можно отметить, что при высокой температуре термообработки формируется более плотная структура. Кажущаяся плотность минимальна для K(1:3)-750, что обеспечивает пористость 74% и суммарный объем пор 1.06 см<sup>3</sup>/г, и, соответственно, максимальный объем макропор. А максимальная порозность слоя показана у образца K(1:6)-750, что можно объяснить также минимальным размером частиц  $2.72 \pm 0.14$  мкм (табл. 4).

### 3.3. Рентгенофазовый анализ образцов

Различие адсорбционных характеристик образцов (удельной поверхности и объемов мезопор) косвенно свидетельствует о различии фазового состава образцов, который формируется в процессе их приготовления. При этом различие может касаться как кристаллической модификации диоксида титана, так и трансформации каолиновой матрицы. Рентгенофазовый анализ позволяет выяснить эти детали. Сложность интерпретации результатов исследования обусловлена тем, что изучаемые образцы представляют собой многокомпонентные системы различной кристалличности. Подобные исследования проводились для систем TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, где диоксид титана наносился гидролизом TiCl<sub>4</sub> на подложку SiO<sub>2</sub> в виде силикагелей Cabot, Axim, а также на золу уноса [44].

Диффрактограмма каолинита подтвердила, что исходная матрица представляет собой каолинит с незначительными примесями слюды. Однако после нанесения диоксида титана структуры изменились существенно. На рис. 5 представлены диффрактограммы четырех образцов, что позволяет проследить в сравнении, как происходит формирование фазового состава образцов при различных путях приготовления. С первого взгляда видно отсутствие явных хорошо кристаллизовавшихся фаз, поэтому при расшифровке рассматривали, опираясь на предполагаемые химические взаимодействия на стадии синтеза, ожидаемые рефлек-

сы: анатаза и рутила, сульфата алюминия, различных модификаций оксида алюминия. Дифракционные углы ( $2\Theta$ ) и интенсивность данных соединений указаны в табл. 8.

Кроме перечисленных, также было рассмотрено присутствие рефлексов исходной матрицы – каолинита ( $2\Theta$  равны 12.4 и 24.9).

Общим для всех образцов является присутствие рефлексов, соответствующих 100% интенсивности анатаза и сульфата алюминия. Для образцов с температурой кальцинации  $600^\circ\text{C}$ , интенсивность пика сульфата алюминия выше, чем анатаза, для образцов с температурой кальцинации  $750^\circ\text{C}$  эти пики сравнимы по высоте, а для образца K(1:3)-750 пик анатаза более выражен, чем пик сульфата алюминия.

Также необходимо отметить, что рефлексы 100%-ной интенсивности анатаза и сульфата алюминия имеют близкие значения  $2\Theta$ , что вызывает сложности в интерпретации результатов.

Для объяснения результатов была рассчитана средняя толщина слоя диоксида титана. Расчет произвели с учетом содержания титана, удельной поверхности образцов, считая ориентировочно плотность диоксида титана (минимальная)  $3.82 \text{ г/см}^3$ , и используя допущение, что диоксид титана равномерно распределен по поверхности образца:

K(1:3)-600 – 5.2 нм; K(1:6)-600 – 4.9 нм;

K(1:3)-750 – 10.0 нм; K(1:6)-750 – 8.7 нм.

Таким образом, несмотря на более низкое содержание титана в образце K(1:3)-750, чем в K(1:6)-750 (19.46 и 27.85 мас. %), толщина слоя диоксида титана больше, чем у всех остальных образцов.

Слабые следы исходной матрицы отмечены только в дифрактограмме образца K(1:3)-600, присутствуют рефлексы сульфата алюминия. Кроме того, в этом образце неидентифицированные рефлексы наблюдаются в интервале дифракционных углов 19.5–25, которые с меньшей интенсивностью наблюдаются у образца K(1:6)-600, и практически отсутствуют у остальных образцов. Поэтому предположительно эти рефлексы соответствуют сульфатам или другим соединениям серы.

На дифрактограмме образца K(1:6)-600 рефлексы сульфата алюминия наиболее выражены, что объясняется самым высоким содержанием серы в данном образце по сравнению с остальными. Конфигурация рефлексов в интервале 19.5–25 повторяет образец K(1:3)-600, но с меньшей интенсивностью.

Как было сказано выше, на дифрактограмме образца K(1:3)-750 рефлекс анатаза выражен лучше, чем на остальных. Также присутствует ре-

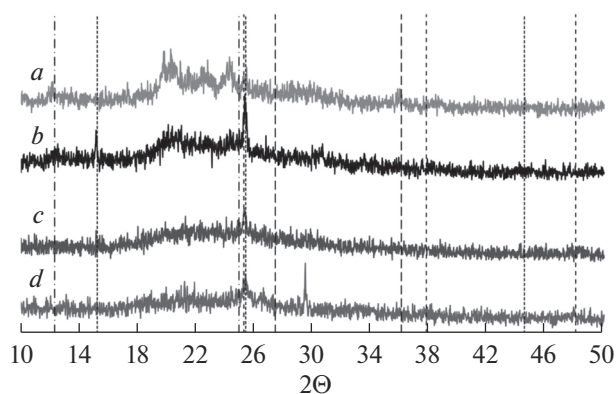


Рис. 5. Дифрактограммы синтезированных образцов: *a* – K(1:3)-600; *b* – K(1:6)-600; *c* – K(1:3)-750; *d* – K(1:6)-750.

флекс сульфата алюминия, никаких более пиков не удалось интерпретировать.

На дифрактограмме образца K(1:6)-750 кроме рефлексов анатаза и сульфата алюминия присут-

Таблица 8. Дифракционные углы ( $2\Theta$ ) и интенсивность пиков кристаллических фаз

Соединение	Дифракционный угол $2\Theta$	Интенсивность, %
TiO <sub>2</sub> анатаз	25.28	100
	37.80	20
TiO <sub>2</sub> rutile	4.05	35
	27.45	100
	36.086	50
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	41.226	25
	15.221	35
	25.413	100
<i>a'</i> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	44.451	40
	21.24	74
	25.44	42
	34.96	61
	37.86	74
<i>s</i> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	43.17	100
	19.33	56
	31.82	93
<i>k'</i> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	37.50	100
	38.10	30
	42.63	100
	48.48	60

\* Данные модификации оксида алюминия имели максимальную интенсивность пика в исследованном интервале дифракционных углов  $2\Theta$ , проанализировать остальные модификации не представляется возможным.

**Таблица 9.** Параметры кинетического уравнения второго порядка (уравнение (11)) для описания результатов эксперимента в емкостном реакторе 0.45 л

Образец	Константа скорости $k$ , мг/(г мин)			Предельное адсорбированное количество, $m_{пред}$ , мг/г		
	светоизоляция	УФ	предварительная УФ активация + УФ	светоизоляция	УФ	предварительная УФ активация + УФ
Degussa P25	0.44	6.33	11.31	48.5	69.6	69.2
K(1:3)-600	0.34	0.48	1.016	18.8	53.0	73.3
K(1:6)-600	0.51	0.76	1.34	17.4	43.6	92.5
K(1:3)-750	0.26	0.50	2.52	18.0	58.0	65.1
K(1:6)-750	0.43	0.62	3.73	21.1	73.7	84.5

ствуется явно выраженный рефлекс  $2\Theta = 29.5$ . Попытка его идентификации была неудачна, можно только предположить по интенсивности и ширине пика, что это достаточно хорошо кристаллизованная фаза. Предположительно, благодаря формированию данной фазы образец имеет прирост объема мезопор.

На всех дифрактограммах не удалось обнаружить пики, соответствующие рутилу и перечисленным в табл. 8 формам оксида алюминия.

Таким образом, в образцах диоксид титана осаждается на поверхности в форме анатаза, возможны другие формы, но данный анализ не показал другие модификации. Сульфат алюминия присутствует во всех образцах, но его количество снижается при повышении температуры кальцинации. При обработке в условиях повышенного содержания реакционного раствора (1 : 6) и температуре кальцинации 750°C происходит формирование фазы (рефлекс с максимальной интенсивностью  $2\Theta = 29.5$ ), которая, предположительно, обеспечивает повышение объема мезопор.

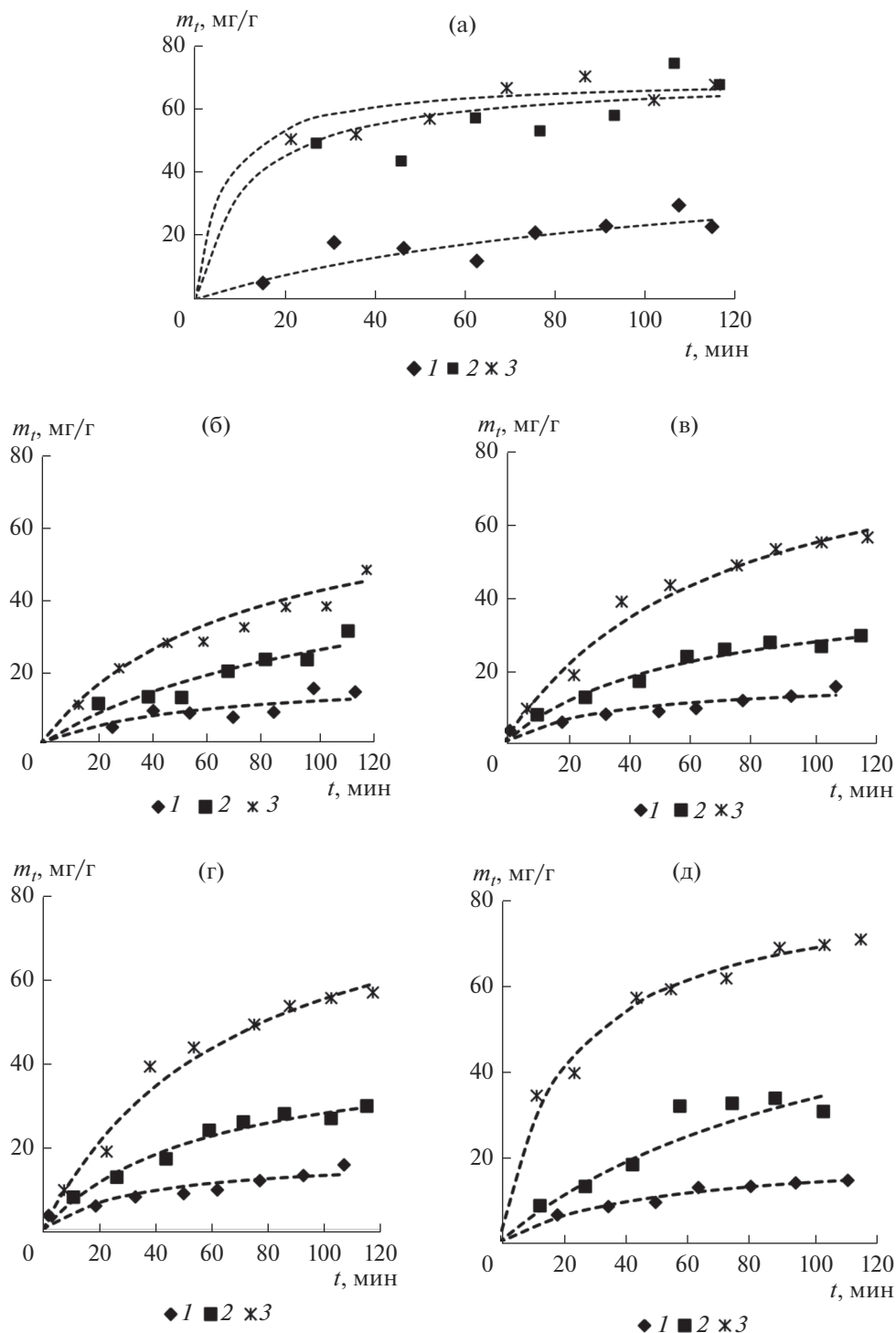
### 3.4. Исследование УФ-активности образцов по кинетике поглощения

Эксперимент по тестированию УФ-активности имел своей целью определить такие условия синтеза материала, которые обеспечивали бы максимальную активность по отношению к деградации органических поллютантов, при этом необходимо учесть рекомендации по обеспечению устойчивости к старению материала и технико-экономические характеристики метода приготовления материала. Исследование проводилось в емкостном реакторе объемом 0.45 л, что позволяло обеспечивать выравнивание концентрации в объеме, поэтому после испарения МЭК в течение 5 мин от момента инъекции можно отбирать пробы воздуха на анализ. Освещение обеспечивали 9 светодиодных источников DFL-5AP4SC-400. Эк-

перименты проводились в трех условиях – светоизоляция, освещение светодиодами ультрафиолетового излучения предварительно термообработанных образцов (УФ) и освещение светодиодами после выдерживания под источником УФ в течение 2 ч (предварительная УФ-активация + УФ). Для сравнения фото-активности полученных образцов с промышленным диоксидом титана при условиях эксперимента протестирован образец Degussa P25, который традиционно используется для фотокатализа, результаты представлены на рис. 6. Далее результаты экспериментального тестирования были описаны по кинетическим уравнением второго порядка (уравнение (11)). Параметры кинетического уравнения представлены в табл. 9.

В отсутствии освещения значения кинетических констант близки для всех образцов, включая Degussa P25, но при освещении скорость процесса на образце Degussa P25 возрастает более чем в 10 раз, а при предварительном облучении – еще в 2 раза. Для синтезированных образцов константа скорости увеличивается, но в меньшей степени. Однако влияние предварительного облучения проявилось более значимо – константа скорости возросла в 5–6 раз для образцов K(1:3)-750 и K(1:6)-750 по отношению к просто УФ облучению. Такое увеличение по сравнению с K(1:3)-600 и K(1:6)-600 можно объяснить как более высоким содержанием диоксида титана, так большими значениями удельной поверхности. Однако сравнение с Degussa P25 (удельная поверхность 50 м<sup>2</sup>/г) свидетельствует, что содержание диоксида титана имеет более выраженное влияние на константу скорости.

Также следует отметить высокую корреляцию между константой скорости поглощения МЭК и удельной поверхностью синтезированных образцов (рис. 7). Коэффициент линейной корреляции между значениями кинетической константы при предварительной УФ активации и удельной по-



**Рис. 6.** Кинетические кривые поглощения МЭК в различных условиях освещения (1 – светоизоляция; 2 – УФ облучение LEDs, 3 – предварительное облучение образцов в течение 2 часов перед введением МЭК в реактор), образцы а – Degussa P25; б – K(1:3)-600; в – K(1:6)-600; г – K(1:3)-750; д – K(1:6)-750.

верхностью образцов равен 0.98. Таким образом, увеличение температуры кальцинации обеспечивает удельную поверхность и положительно и влияет на скорость поглощения МЭК.

Такая кинетика обеспечивает более высокое значение предельного адсорбированного количества МЭК, особенно после УФ-активации, которая превышает емкость Degussa P25.

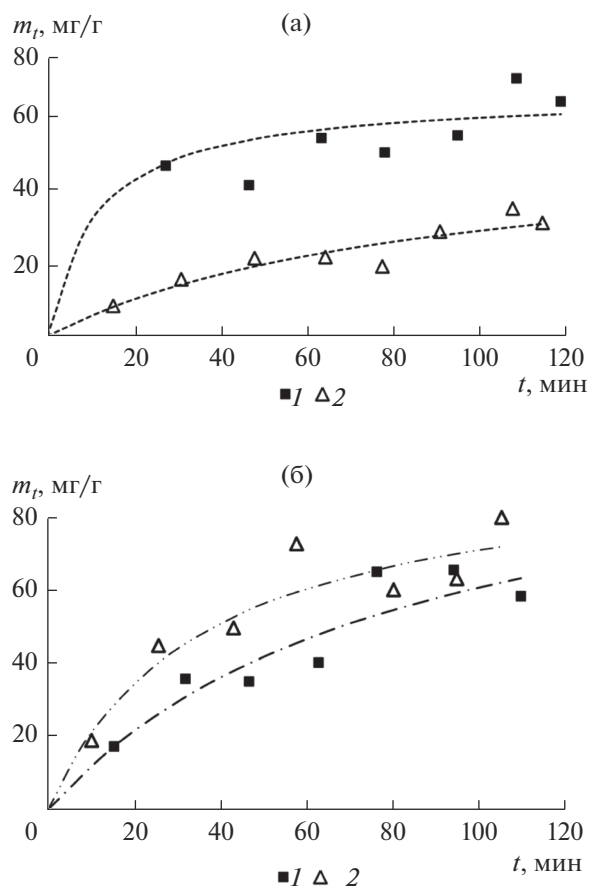


Рис. 7. Поглощение МЭК диоксидом титана Degussa P25 (а) и синтезированным материалом К(1:6)-750 (б) при облучении ультрафиолетовым светом (1) и светом “дневного” спектра (2).

Сера, входящая в состав синтезированных образцов, может способствовать расширению спектральной чувствительности материала в область видимого света [45], поэтому был выполнен еще один тест, сравнивающий активность диоксида титана Degussa P25 и образца К(1:6)-750 при освещении светодиодами ультрафиолетового спектра DFL-5013UVC-380 и “дневного света” L54 PWC. Результаты представлены на рис. 8.

Сравнение кинетических линий показывает, что образец Degussa P25 практически не реагирует на освещение дневным светом — кинетическая кривая поглощения МЭК, полученная при освещении источником дневного света, проходит незначительно выше, чем в условиях светоизоляции. Синтезированный образец показывает практически одинаковую активность как для УФ, так и для “дневного” освещения, что говорит о более широком интервале спектральной чувствительности.

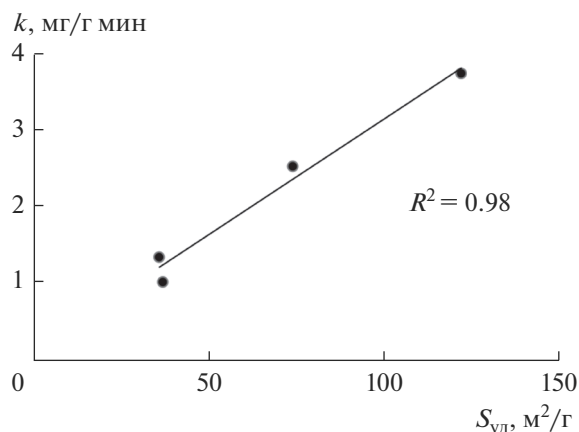


Рис. 8. Корреляция константы скорости поглощения МЕК при УФ облучении и удельной поверхностью образцов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Способы получения материалов на основе диоксида титана для фотокаталитического разложения органических соединений продолжают разрабатываться и совершенствоваться, при этом метод синтеза и себестоимость материалов определяется перспективой их использования. В настоящем исследовании предложен способ получения и описаны свойства материала, который предполагается использовать в качестве наполнителя строительных отделочных материалов для пассивной деградации поллютантов, поэтому способ предусматривает использование традиционного для строительных материалов сырья — каолинита, и отходов механической обработки титана — стружки.

В процессе изучения свойств полученных материалов изменяли условия синтеза для получения материала, содержащего диоксид титана в модификации анатаз, определенной пористой структуры для обеспечения адсорбционной активности и фотокаталитической активности в зоне длин волн, применение которых возможно в жилых помещениях.

Например, повышение температуры термообработки до  $750^\circ\text{C}$  обеспечило положительное изменение многих характеристик материалов. При такой температуре в образце происходит формирование мезопористой структуры, которая обеспечивает удельную поверхность  $74$  и  $122\text{ м}^2/\text{г}$ . Содержание титана возрастает по сравнению с образцами, прокаленными при  $600^\circ\text{C}$ , с 3 до 11–16 мас. %.

УФ-чувствительность образцов тестировали по поглощению метилэтилкетона в емкостном реакторе для двух источников УФ: DFL-5013UVC-380 ULTRA-VITALUX E27 lamp и DFL-5AP4SC-400 LEDs и одного источника дневного света L54 PWC. В условиях LEDs освещения некоторые ма-



териалы на каолининовой основе уступают материалу Degussa P25 на 40% по количеству адсорбированного МЭК, но после предварительного УФ облучения активность материалов данному параметру возрастает до уровня Degussa P25 и выше. Особенно следует подчеркнуть активность синтезированных материалов при освещении источниками видимого света.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sekine Y., Nishimura A. // Atmospheric Environment. 2001. V. 35. P. 2001–2007.
2. Frey S.E., Destailats H., Cohn S. et al. // Indoor Air. 2015. V. 25. P. 210–219.
3. Augugliaro V., Loddo V., Pagliaro M. et al. // Cambridge CB4 0WF UK: The Royal Society of Chemistry, 2010. P. 278.
4. Matsumoto H., Shimizu M., Sato H. // Building and Environment. 2009. V. 44. P. 1371–1377.
5. Senff L., Tobaldi D.M., Lucas S. et al. // Composites Part B: Engineering. 2013. V. 44. № 1. P. 40–47.
6. Pellizzetti E., Minero C. // Electoghimica Acta. 1993. V. 38. № 1. P. 47–55.
7. Vincent G., Queffeuilou A., Marquaire P.M. et al. // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2007. V. 191. P. 42–50.
8. Mo J., Zhang Y., Xu Q., Lamson J.J. et al. // Atmospheric Environment. 2009. V. 43. P. 2229–2246.
9. Hodgson A.T., Destailats H., Hotchi T. et al. // Lawrence Berkeley National Laboratory. Report. 2007. P. 1–74.
10. Shang J., Du Y.G., Xu Z.L. // Chemosphere. 2002. V. 46. P. 93–99.
11. Mo J., Zhang Y., Xu Q. // Applied Catalysis B: Environmental. 2013. V. 132–133. № 21. P. 2–8.
12. Vorontsov A.V., Kozlov D.V., Smirniotis P.G. et al. // Kinetics and Catalysis. 2005. V. 46. № 3. P. 450–465.
13. Selishchev D.S., Kolobov N.S., Pershin A.A. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 200. P. 503–515.
14. Paola A.D., García-López E., Marci G. et al. // J. Hazardous Materials. 2012. V. 211–212. P. 3–29.
15. Sopyan I. // Science and Technology of Advanced Materials. 2007. V. 8. P. 33–39.
16. Yurdakal S., Palmisano G., Loddo V., Augugliaro V., Palmisano L. // J. American Chemical Society. 2008. V. 130. P. 1568–1569.
17. Sclafani A., Palmisano L., Schiavello M. // J. Physical Chemistry A. 1990. V. 94. P. 829–832.
18. Vorontsov A.V., Altyrmikov A.A., Savinov E.N., Kurkin E.N. // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2001. V. 144. P. 193–196.
19. Yasir V.A., Mohandas P.N., Yusuff K.K.M. // International J. Inorganic Materials. 2001. V. 3. P. 593–596.
20. Johnsson M., Pemilla P., Nygren M. // Thermochimica Acta. 1997. V. 298. P. 47–54.
21. Anpo M., Aikawa N., Kodama S. et al. // J. Physical Chemistry A. 1984. V. 88. P. 2569–2572.
22. Anpo M., Dohshi S., Kitano M. et al. // Annual Review of Materials Research. 2005. V. 35. P. 1–27.
23. Комаров В.С. Новое в активации природных алюмосиликатов / В книге: Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: ФАН, 1979. С. 186–193.
24. Kibanova D., Sleiman M., Cervini-Silva J. et al. // J. Hazardous Materials. 2012. V. 211–212. P. 233–239.
25. Li J., Wu F., Mailhot G., Deng N. // J. Hazardous Materials. 2010. V. 174. P. 368–374.
26. Bondarenko V., Ruello M.L., Bondarenko A. // Chemical Engineering Transactions. 2016. V. 47. P. 133–138.
27. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 511 с.
28. Greg S.J., Sing W.K.S. Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press, 1982. P. 304.
29. Pace E.L. Thermodynamics of adsorption and experimental measurements / В книге: Solid-Gas Interface. N.Y.: Marcel Dekker, 1967. P. 107
30. Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Bityutskaya L.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. V. 45. № 2. P. 203–206.
31. Kon'kova T.V., Alekhina M.B., Mikhailichenko A.I., Kandelaki G.I., Morozov A.N. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. № 3. P. 326–330
32. Dubinin M.M. // Carbon. 1989. V. 27. № 3. P. 457–467.
33. Stoeckli H.F., Slasli A., Hugi-Cleary D. et al. // Carbon. 1990. V. 28. № 1. P. 1–6.
34. Polyakov N., Dubinin M., Kataeva L. et al. // Pure and Applied Chemistry. 1990. V. 65. P. 2189–2193.
35. Поляков Н.С., Петухова Г.А. // Журн. российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 1995. Т. 39. № 6. С. 7–14.
36. Kozlov D. // Theoretical and Experimental Chemistry. 2014. V. 50. № 3. P. 133–154.
37. Coronado J. M., Zorn I M.E., Tejedor-Tejedor I. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2003. V. 43. P. 329–344.
38. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений. М.: Наука, 1968. 333 с.
39. Goldberg S., Davis J.A., Hem J.D. The Surface Chemistry of Aluminum Oxides and Hydroxides / В книге: The Environmental Chemistry of Aluminum. Sposito G., ed., Lewis Publishers CRC Press, 1996. P. 320.
40. Sing K.S.W. // Pure and Applied Chemistry. 1982. V. 54. № 11. P. 2201–2218.
41. Bondarenko A.V., Filonenko Yu.Ya., Belchinskaya L.I. et al. // Russian J. Physical Chemistry A. 2005. V. 79. № 7. P. 1126–1130.
42. Kraehenbuehl F., Stoeckli H.F., Brunner F. et al. // Clay Minerals. 1987. V. 22. P. 1–9.
43. Дубинин М.М., Катаева Л.И., Поляков и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 11. С. 1453–1458.
44. Bellardita M., Addamo M., Di Paola A. et al. // J. Hazardous Materials. 2010. V. 174. P. 707–713.
45. Ohno B.T., Akiyoshi M., Umebayashi T. et al. // Applied Catalysis A: General. 2004. V. 265 P. 115–121.