

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

ДИПЛОМНА РОБОТА

на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня бакалавра

на тему: **«Фотокаталітичні властивості діоксиду титану,
допованого La»**

Виконала:

Студентка IV курсу, групи Х-41

спеціальності 102 – хімія

Хантя В.Я.

Керівник _____ Микитин І.М.

Рецензент _____

Хантя В.Я. Фотокаталітичні властивості діоксиду титану, допованого La – Дипломна робота за спеціальністю **102 – “Хімія”**. – Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2023. – 42 с.

Дипломна робота є рукопис, який містить теоретичні основи стосовно способів отримання та властивостей діоксиду титану, а також результати процесів фотокалізу TiO_2 допованого La для видалення барвників із водних розчинів. Розглянуто загальні відомості про механізми процесу фотоокислення на TiO_2 .

Ключові слова: легований лантаном, фотокаталітична активність, титан діоксид, фотокаталіз, анатаз, фотоокиснення.

Khantya V.Ya. Photocatalytic properties of titanium dioxide doped with La - Diploma thesis in specialty 102 - "Chemistry". – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. – Ivano-Frankivsk, 2023. – 42 p.

The thesis is a manuscript that contains the theoretical foundations of the methods of obtaining and properties of titanium dioxide, as well as the results of photolysis processes of TiO_2 doped with La for the removal of dyes from aqueous solutions. General information about the mechanisms of the photooxidation process on TiO_2 is considered.

Key words: doped lanthanum, photocatalytic activity, titanium dioxide, photocatalysis, anatase, photooxidation.

ЗМІСТ

Додаток 1	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1	8
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	8
1.1 Способи отримання діоксиду титану та його використання	8
1.2 Виробництво діоксиду титану	9
1.2.1 Сульфатний метод.....	9
1.2.2 Хлоридний метод	10
РОЗДІЛ 2 ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ TiO_2	14
2.1 Бактерицидна дія TiO_2	15
2.2 Застосування TiO_2 в якості каталізаторів	17
2.3 Фотокаталіз	17
2.4 Процеси фотозбудження в матеріалах напівпровідника.....	18
2.5 Механізми процесу фотоокислення на TiO_2	21
2.5.1 Фізико-хімічні властивості TiO_2 впливають на активність фотокаталізаторів у процесах фотоокислення	24
2.5.2 Питома поверхня	25
2.5.3 Розмір кристаліту	25
2.5.4 Вплив домішок інших іонів.....	27
2.5.6 Механізм процесу фотоокиснення на TiO_2	28
2.6 Методи золь-гель отримання фотокаталізаторів TiO_2	29
2.7 Допування діоксиду титану.....	31
2.7.1 Ряд лантаноїдів	31
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	34
3.1 Синтез допованого лантаном діоксиду титану (TiO_2).....	34
3.2 Приготування вихідного розчину Конго Червоного	34
3.3 Лабораторна установка для фотокаталізу.....	35
3.4 Фотокаталіз La- TiO_2 для видалення інших барвників.....	36

ВИСНОВКИ	39
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	40

Додаток 1

eV - електрон-вольт

АФК- активні форми кисню

ROS- реактивні форми оксигену

IUPAC - система найменувань хімічних сполук і опису науки хімії в цілому

E_g- ефективна заборонена зона

HgSe - селенід ртуті(II)

ЛН - механізм Ленгмюра-Хіншельвуда

RE - рідкоземельні елементи

NT- нанотрубки

МО - метиловий оранжевий

МС - метиленовий синій

ФЛ – фотолюмінесценція

SPS – поверхнева фотоелектрична спектроскопія

ВСТУП

Актуальність теми.

Протягом останнього десятиліття приготування та застосування фотокаталізаторів TiO_2 широко досліджувалися в галузі матеріалознавства та екологічної інженерії через його чудову фотокаталітичну активність, фізичні та хімічні властивості.

Дослідження показали, що застосування рідкоземельних металів для легування TiO_2 може покращити його фотокаталітичну активність. Зокрема, експериментально підтверджено, що лантан, який відноситься до рідкоземельних металів, сприяє збільшенню фотокаталітичної активності TiO_2 . Встановлено, що додавання лантановидів призводить до збільшення поверхневої площі, об'єму пор, адсорбційної здатності органічних сполук та зниження швидкості рекомбінації електронів і дірок під час фотокаталітичних реакцій

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, наказами, рішеннями. Тема курсової роботи затверджена на засіданні кафедри хімії (протокол № 2 від 21 вересня 2021 р).

Мета та завдання дослідження.

Мета роботи полягає у дослідженні впливу легування TiO_2 лантаном на фотокаталітичну активність на прикладі деградації барвників

Об'єктом дослідження є TiO_2 , допований лантаном.

Предметом дослідження є теоретичні основи щодо TiO_2 як фотокаталізатора та апаратурне забезпечення для умов фотокаталізу.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **завдання:**

1. зробити літературний огляд матеріалу про методи отримання TiO_2 ;
2. проаналізувати інформацію щодо здатності діоксиду титану, допованого лантаном видаляти барвники з водних розчинів ;
3. синтезувати TiO_2 допований La ;
4. провести дослідження, та визначити характеристики отриманих зразків.

Особистий внесок здобувача полягає у оформленні тексту рукопису, аналізі одержаних результатів, а також формулюванні висновків.

Структура і обсяг роботи. Структура роботи обумовлена метою, завданнями. Робота складається із вступу, трьох розділів, висновків та списку використаних джерел (33 найменувань). Повний обсяг курсової роботи складає 42 сторінки.

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Способи отримання діоксиду титану та його використання

Основний компонент TiO_2 , елемент титан (Ti), входить до десятки найпоширеніших металів у земній корі. TiO_2 зустрічається в природі в трьох різних кристалічних структурах: рутил, анатаз і брукіт. Промислово TiO_2 можна виробляти з титанової руди ільменіт (FeTiO_3 , також відомий як титанове залізо). Діоксид титану у вигляді білого порошку, нерозчинного у воді та органічних розчинниках, негорючий, без запаху та кристалічний.

Це найпоширеніший білий пігмент (високий показник заломлення: 2,7-2,55 залежно від кристалічної форми), з дуже високою покривною здатністю та відмінною здатністю тонування. Три кристалічні структури TiO_2 відрізняються не тільки зовнішнім виглядом, але й електронними та фотоактивними властивостями (реакції під дією світла), а також щільністю та показником заломлення. Кристал рутилу є термодинамічно більш стабільною формою діоксиду титану. Найбільш виражену фотоактивну властивість має анатаз. Обидві форми поглинають ультрафіолетове випромінювання, а також частини видимого світла. При температурі вище 915 °C анатаз монотропно (лише в одному напрямку) перетворюється на рутил. Третя кристалічна форма, брукіт, в даний час не має особливого економічного значення.

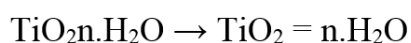
З точки зору електроніки, діоксид титану є напівпровідником. Це означає, що провідність металу знаходиться між провідним металом і ізолятором. Причина цього полягає в тому, що існує енергетичний розрив між рівнем енергії, зайнятим електронами в матеріалі (валентна зона), і рівнем наступної вищої незайнятої зони (зона провідності). Тому в зоні провідності немає електронів, які могли б проводити електричний струм. Однак, оскільки ця заборонена зона відносно мала і знаходиться лише в діапазоні кількох електрон-вольт (eV), електрони повністю зайнятої валентної зони. Бути підняті в зону провідності енергією теплових коливань або поглинанням світла. Для цього потрібна енергія

збудження 3,2 еВ для TiO_2 -анатазу та 3,0 еВ для рутилу. Для забезпечення цієї енергії достатньо ультрафіолетового світла (довжина хвилі нижче 380 нм), яке дуже ефективно поглинається (резонансне поглинання). Видиме світло з більшою довжиною хвилі відбивається частинками TiO_2 або випромінюється у формі світла з більшою довжиною хвилі. Збуджений стан напівпровідника, як правило, нестабільний, оскільки збуджені електрони незабаром повертаються у валентну зону. Тривалість цього збудженого стану для TiO_2 більша, ніж для інших напівпровідників. У цьому збудженому стані частинки TiO_2 можуть ініціювати окисні процеси (наприклад, утворення вільних радикалів), які можуть бути використані позитивно. Ця чудова фотокаталітична активність відкрила ряд можливих застосувань, за допомогою яких такі процеси викликають як бажані, так і небажані ефекти.

1.2 Виробництво діоксиду титану

1.2.1 Сульфатний метод

Сульфатний процес є більш складним з точки зору кількості залучених операцій. Вони детально описані на рис. 1



Сировина спочатку переварюється в сильній сірчаній кислоті, яка перетворює титанові компоненти в титанілсульфат, а залізо в сульфати. Якщо використовується вихідна сировина на основі ільменіту, необхідна стадія відновлення, на якій додається залізо, щоб перетворити будь-яке двовалентне залізо у двовалентне залізо, щоб сприяти розділенню пізніше в процесі.

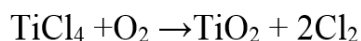
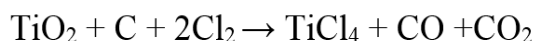
За цим слідує стадія освітлення для видалення будь-якого неперетравленого матеріалу з лікеру. Для процесу ільменіту зазвичай слідує

кристалізація, яка виділяє побічний продукт: гептагідрат сульфату заліза (мідь), хоча також можна витягти мідь пізніше в процесі. Лікер переходить на стадію гідролізу, на якій оксисульфат реагує з водою з утворенням гідратованого діоксиду титану та вивільнення сірчаної кислоти. Гідратований TiO_2 надходить до обертової печі, де він кальцинується для отримання безводного діоксиду титану. Подальша обробка (фінішна обробка) аналогічна хлоридному процесу, що включає хімічну обробку поверхні (покриття), фрезерування та сушіння. Кислота, яка виділяється під час гідролізу, недостатньо сильна, щоб використовувати її безпосередньо під час травлення, тому вона підлягає одному з двох процесів: концентрації кислоти; або нейтралізація для отримання гіпсу. У першому випадку кислоту зазвичай піддають ряду циклів нагрівання, концентрування та фільтрації, щоб збільшити силу кислоти до рівня, що дозволяє її повторно використовувати в процесі або продажу. Процес також концентрує залишкове залізо, яке відокремлюється у вигляді моногідрату сульфату заліза. Альтернативний процес виробництва гіпсу передбачає обробку кислоти кальцієвою сіллю для отримання гіпсу, який використовується у виробництві гіпсокартону, сільському господарстві та цементі.

1.2.2 Хлоридний метод

Через нижчі експлуатаційні витрати та уникнення шкідливих для навколишнього середовища відходів цей хлоридний процес є кращим для будівництва нових заводів.

Загальну хімію цього процесу можна представити як:



Хлор, що вивільняється під час реформування діоксиду титану, повертається на початок процесу таким чином, що споживається лише той хлор,

який реагує з домішками. Операції агрегату, задіяні в процесі, зображені на рис. 2.

2. Хлорування проводять при температурі близько 1000°C в реакторі з псевдозрідженим шаром у присутності коксу. Отриманий газовий потік містить тетрахлорид титану, оксиди вуглецю і всі домішки металів із вихідної сировини у вигляді хлоридів металів. Газовий потік контактує з переробленим рідким TiCl_4 , який охолоджує його до рівня, при якому інші хлориди металів виділяються у вигляді твердих речовин. TiCl_4 йде далі з подальшим охолодженням для конденсації у вигляді рідини, а потім подається в високотемпературний реактор окислення, де він реагує з киснем у плазмовому реакторі або толуольному пальнику для перетворення діоксиду титану та вивільнення хлору, який повертається назад у початок реакції. Цей чистий діоксид титану піддається низці хімічних обробок поверхні, подрібненню та висушуванню для отримання ряду продуктів із особливими властивостями щодо дисперсії та довговічності, придатних для конкретних застосувань кінцевого використання. Домішки хлориду металу, видалені під час обробки, зазвичай нейтралізуються вапном або вапняком і відправляються на звалище.

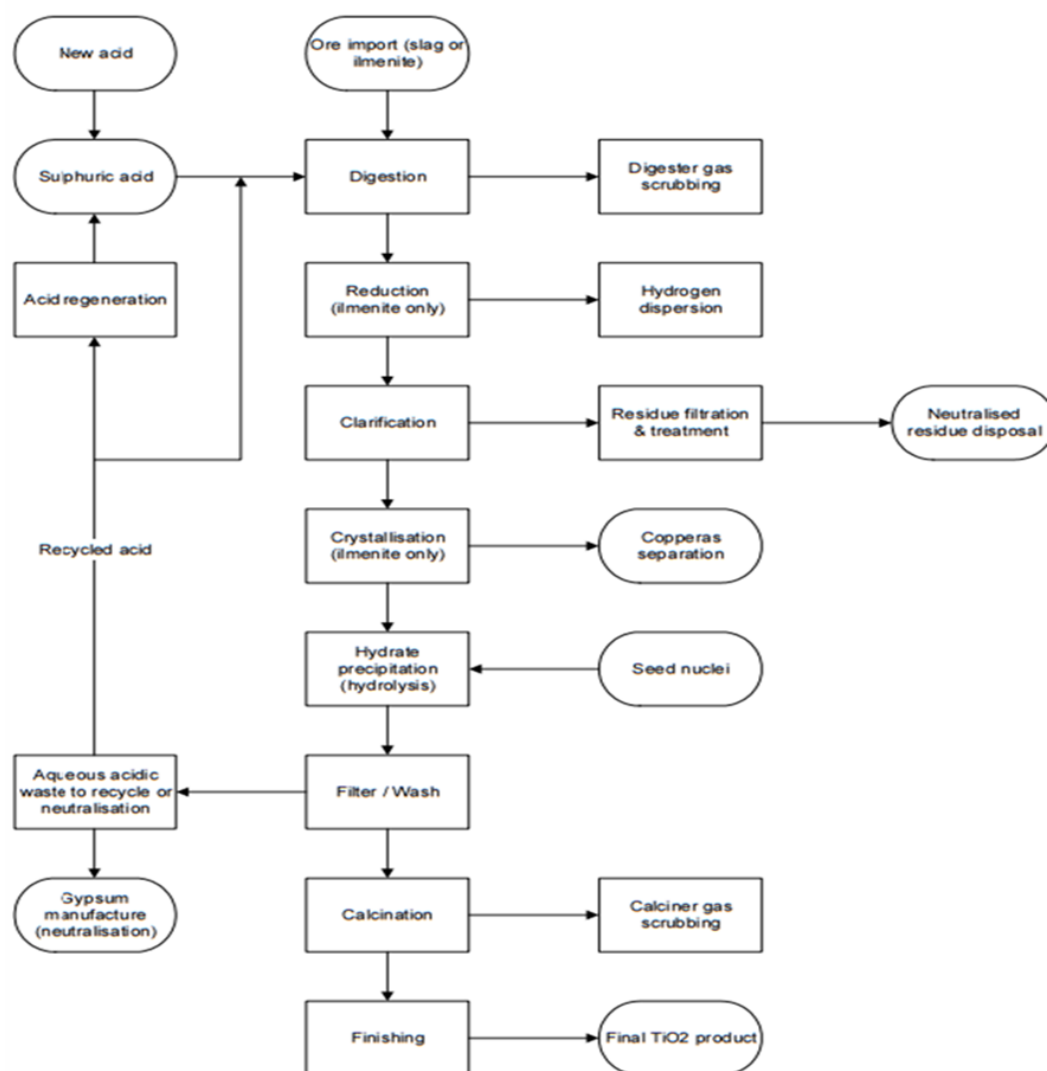


Рис.1 Схема одержання діоксиду титану сульфатним методом

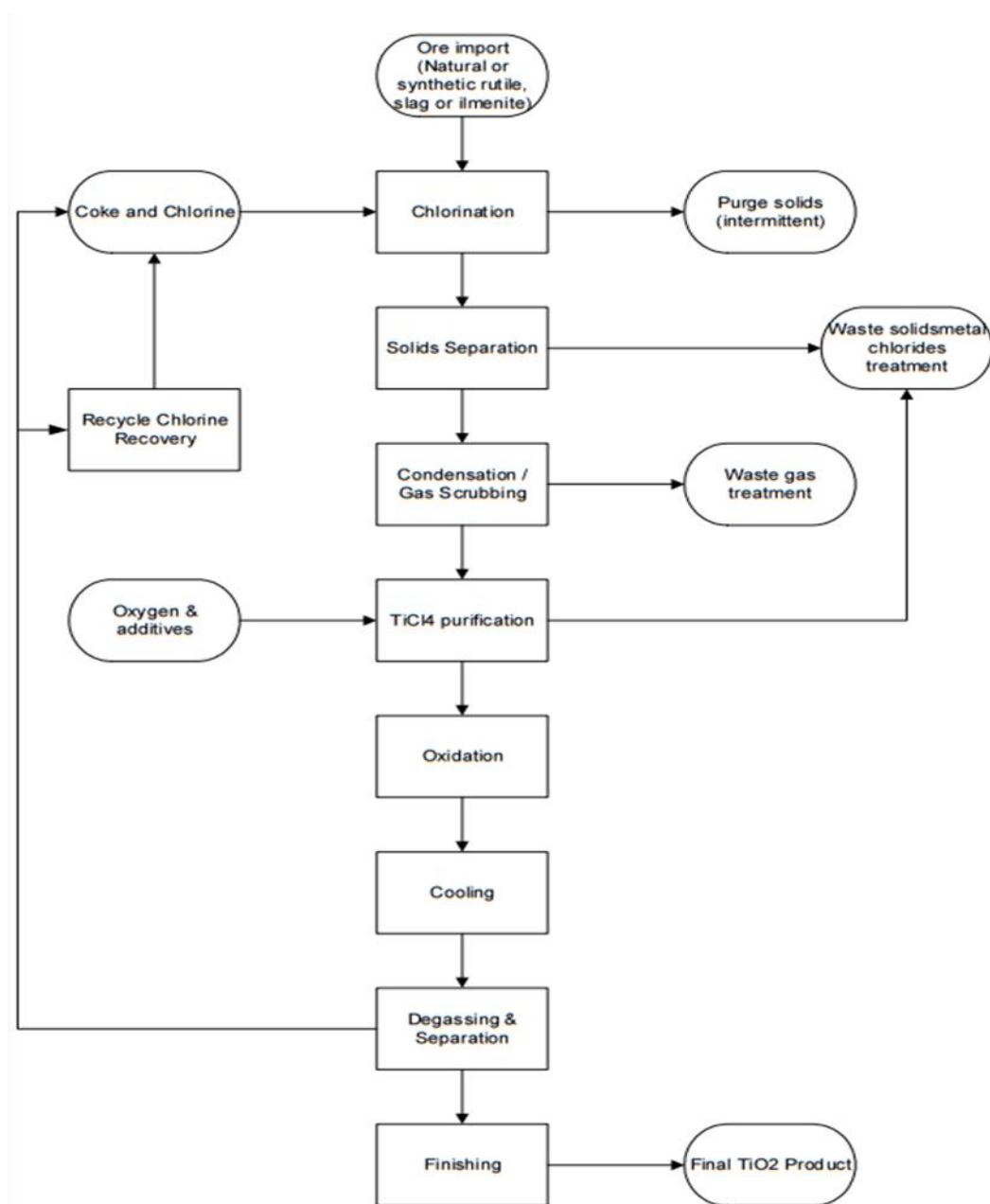


Рис.2 Схема одержання діоксиду титану хлоридним методом

РОЗДІЛ 2 ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ TiO_2

Діоксид титану має численні переваги, такі як стійкість до корозії, яскрава білизна та непрозорість, а також висока ефективність ослаблення ультрафіолетового світла в економічно ефективних виробничих процесах. TiO_2 є найбільш використовуваним пігментом у світі (близько 70% пігментів). Основне використання – покриття поверхонь, як у формі рідких фарбувальних препаратів, так і у вигляді порошкових. Важливим застосуванням є виробництво паперу, у якому рутил TiO_2 додається як оптичний відбілювач. Завдяки властивостям блокування ультрафіолетового випромінювання TiO_2 також додається в невеликих концентраціях (менше 3% від загального об'єму кінцевої продукції) до пластикових матеріалів, з яких виготовляються різноманітні предмети. TiO_2 також використовується як компонент кераміки, каталізаторів, а також як покриття для текстилю. Ще одне важливе застосування TiO_2 – косметична та харчова промисловість. З позначенням E 171 TiO_2 використовується як харчова добавка для покращення текстури та в косметиці для фарбування та захисту від ультрафіолету. Багато корисних властивостей звичайного TiO_2 також можна спостерігати для нано- TiO_2 . Через прозорість нано- TiO_2 для видимого світла їх не можна використовувати як білий пігмент. Проте все частіше використовують домішки нано- TiO_2 до фарбувальних препаратів, оскільки ці наночастинки покращують властивості поверхні, такі як твердість, відбиття та стійкість до розмазування.

Таблиця 1. Приклади використання титанових білил в різних галузях промисловості.

Продукт	Застосування
фарби, друкарські фарби	Як пігмент з дуже хорошими покривними властивостями та ідеальною білизною
пластикові матеріали, такі як: віконні та дверні профілі, вагонка	Входить до складу захисного шару від руйнівних впливів погодних умов,

покриття для стін, покриття для підлоги (ПВХ, лінолеум, гума), покрівля, кабелі, дроти тощо.	особливо УФ-випромінювання, і має хороші покривні властивості.
косметика: гелі, тіні помади, тональні креми, пасти (в тому числі для зубів)	Як компонент пігментів, у тому числі інтерференційних
дубильні препарати	Поверхнево-модифікована з гідрофобним покриттям виконує роль УФ-фільтра. Препарати, що містять модифікований крохмаль, крім діоксиду титану, дозволяють отримати емульсію з підвищеним SPE (Sun Protection Factor)
паперова маса	Анатаз використовується як наповнювач
пакувальна фольга клейові розчини, штукатурки, цемент, маси ущільнення, керамічна плитка	Як добавка, що підвищує стійкість до зміни кольору
виробництво сигар	Надає попелу білий колір (особливо цінується поціновувачами сигар)

2.1 Бактерицидна дія TiO_2

Завдяки бактерицидній дії TiO_2 можна використовувати як дезінфікуючий засіб для поверхонь або для очищення навколишнього середовища, наприклад повітря та води. На основі фотогенерованих радикалів у результаті фотокаталітичного ефекту існує кілька теорій про їх неспецифічні місця атаки та механізм атаки та знищення мікробів.

Атака на мікроорганізми може бути спричинена інгібуванням АФК клітинного дихання або пошкодженням зовнішньої мембрани. Деякі теорії та дослідження щодо послідовності мікробної атаки (див. рис. 3) показують, що зовнішня мембрана та пептидоглікановий шар зародкових клітин атакуються спочатку, а потім активні форми кисню проникають глибше, атакуючи та руйнуючи цитоплазматичну мембрану. Інша теорія вбачає причину бактерицидного ефекту виключно в гідроксильних радикалах.

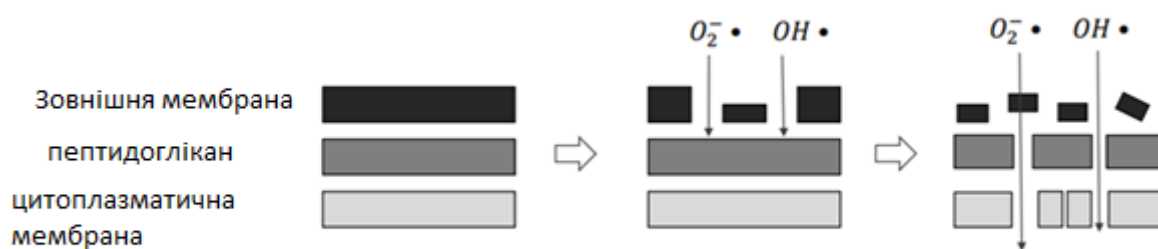


Рис. 3 Три етапи ураження мікробів TiO_2 . Площа відростків на клітинній оболонці показана збільшеною. Зовнішня мембрана спочатку руйнується гідроксильними аніонами та гідроксильними радикалами. Радикали також можуть проникати всередину зародка.

Після пошкодження клітинної стінки та мембрани дрібні частинки TiO_2 можуть проникнути в зародок і атакувати органічні сполуки без розбору. Якщо клітинні компоненти, такі як ліпідні радикали, коензим А або ДНК, атакуються, рано чи пізно це призводить до лізису клітин. Ця багатофронтна атака TiO_2 , при якій мікроорганізми іноді атакуються в кількох місцях одночасно, сприяє превентивному контролю мікробів, а також пропонує перевагу перед використанням антибіотиків. Вони вводяться лише після початку захворювання для боротьби з мікробами і часто діють лише на певну частину бактеріальної клітини.

Антибіотики спеціально спрямовані проти бактеріальних інфекцій і порушують метаболізм специфічним для збудника способом. В ідеалі збудник гине, але часто пригнічується лише його розмноження. Бактеріостатичні речовини лише порушують синтез білка або спричиняють утворення дефектних мембранних білків і, таким чином, можуть погіршити підтримуючий метаболізм, тоді як бактерицидні лікарські засоби часто впливають на клітинну стінку або клітинну мембрану. Антибактеріальний ефект зазвичай може виникати через пригнічення синтезу клітинної стінки, пошкодження клітинної мембрани,

втручання в бактеріальну ДНК або пригнічення синтезу бактеріального білка, але рідко в кількох місцях одночасно. Це стає проблемою, особливо з мультирезистентними патогенами.

Ефективність ROS TiO_2 виходить за рамки знищення бактерій. Інактивація за допомогою фотокаталітичного ефекту також може бути використана проти вірусів, грибів, водоростей, а також проти ракових клітин

2.2 Застосування TiO_2 в якості каталізаторів

Діоксид титану, особливо у формі анатазу, є фотокаталізатором під дією ультрафіолетового світла. Нещодавно було виявлено, що діоксид титану, доданий азотом або вуглецем або доданий іонами або оксидами металів, такими як оксид вольфраму, заліза, марганцю або інші перехідні елементи, також стає фотокаталітичним під впливом видимого світла. Фотокаталітична активність зумовлена сильним окислювальним потенціалом позитивних дірок, які виникають утворюються під час дії світла, які окислюють воду та створюють гідроксильні радикали. Вибоїни також здатні безпосередньо окислювати кисень або органічні речовини. Діоксид титану потім додають до фарб, цементу, скла, плитки та інших продуктів для забезпечує стерилізаційні, дезодоруючі та самоочищувальні властивості, а також використовується як каталізатор для гідролізу та в органічних сонячних елементах (елементах Гретцеля) як напівпровідник. Діоксид титану також має потенційне застосування у виробництві енергії. Як фотокаталізатор він насправді сприяє процесу гідролізу, тобто поділу води на кисень і водень.

2.3 Фотокаталіз

Фотокаталіз, згідно з визначенням IUPAC, є каталітичною реакцією, яка передбачає поглинання світла фотокаталізатором або субстратом. З іншого боку, фотокаталізатор - це речовина, яка сприяє реакції в присутності світла і не витрачається. Визначення фотокаталізу розрізняє два основні процеси. У першому з них в результаті випромінювання відповідної довжини хвилі (енергії)

відбувається фотозбудження каталізатора і його взаємодія з адсорбованим реагентом в основному стані - тоді мова йде про сенсibilізовану фотореакцію. Якщо, навпаки, субстрати збуджуються випромінюванням, які потім взаємодіють з каталізатором в основному стані, ми будемо говорити про каталізовану фотореакцію. Гетерогенний фотокаталіз передбачає дослідження процесів взаємодії між твердим фотокаталізатором і рідкою або газоподібною фазою, що містить реагенти та продукти реакції.

Дослідження гетерогенних фотокаталізаторів проводяться з точки зору їх застосування в таких процесах, як часткове і повне окислення, дегідрування органічних сполук, отримання водню і, нарешті, видалення органічних і бактеріальних домішок з водної і газової фаз. Водночас ведуться численні роботи з виготовлення фотоіндукованих самоочисних, супергідрофільних та антибактеріальних покриттів. Серед описаних напівпровідникових фотокаталізаторів, таких як: ZnO , CeO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , CdS , ZnS , WSe_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 , найбільш вивченим і використовуваним завдяки своїм властивостям є TiO_2 .

Процеси фотокаталітичної деградації є дуже перспективним методом видалення забруднюючих речовин завдяки низькій вартості, м'якості умов процесу (температура і тиск) і можливість повної мінералізації домішок. Тому шукають фотокаталізатори, які будуть відносно дешевими, активними у діапазоні видимого світла та поблизу ультрафіолету, біологічно інертними, фотостабільними (не схильними до фотокорозії) і стійкими до впливу середовища, в якому вони використовуються.

2.4 Процеси фотозбудження в матеріалах напівпровідника

Першим етапом фотокаталітичної реакції є поглинання випромінювання фотокаталізатором. Якщо енергія падаючого випромінювання дорівнює або трохи перевищує ширину забороненої зони фотокаталізатора, електрон переходить із валентної зони в зону провідності. Зв'язок між розміром

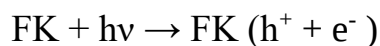
забороненої зони та довжиною хвилі, необхідною для збудження напівпровідника, описується рівнянням:

$$\lambda = 1240/E_g$$

λ - довжина хвилі випромінювання [нм]

E_g – розмір забороненої зони [eV]

У результаті цього процесу в напівпровіднику утворюються пари електронів (e^-) і електронна дірка (h^+). Цей процес можна описати наступним виразом:



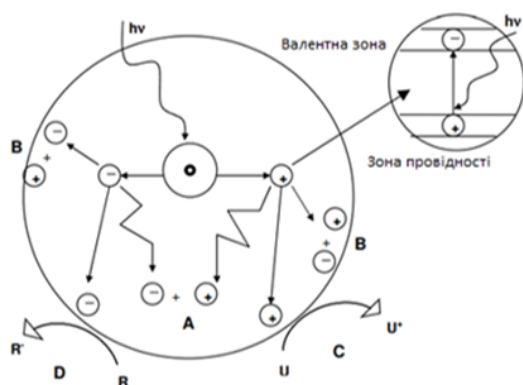
FK- фотокаталізатор, наприклад TiO_2

Генерація електронних (e^-) діркових (h^+) пар відбувається у всьому об'ємі фотокаталізатора, до якого дійшли кванти випромінювання з відповідною енергією. Для того щоб відбулася реакція з підкладкою, електрон і дірка повинні знаходитися на поверхні фотокаталізатора. Якщо час міграції дірки (h^+) електрона (e^-) до поверхні буде меншим за час їх рекомбінації, кількість окисно-відновних пар на поверхні буде більшою, а отже, ефективність процесу буде більшою. Активність фотокаталізатора буде більшою, оскільки збільшиться час життя фотозбуджених дірок і електронів.

На рис. 4 зображено діаграму процесів, що відбуваються в напівпровіднику та на його поверхні після процесу поглинання кванта випромінювання з енергією, здатною перевести електрони з валентної зони в зону провідності.

Щоб речовина могла окислюватися за участю фотокаталізатора, її окисно-відновний потенціал повинен бути вище валентної зони напівпровідника. У разі процесів відновлення окисно-відновний потенціал субстрату, адсорбованого на фотокаталізаторі, повинен лежати нижче зони провідності. Це пов'язано з тим, що після збудження у валентній зоні залишаються електронні дірки, які беруть

участь у процесі окислення, а електрони, відповідальні за відновлення, переходять у зону провідності. На рис. 5 показано розташування валентних зон і зон провідності вибраних фотокаталізаторів по відношенню до окисно-відновного потенціалу деяких процесів.



A – процес рекомбінації, що відбувається в об'ємі фотокаталізатора

B – процес рекомбінації, що відбувається на поверхні фотокаталізатора

C – реакції окиснення $U \rightarrow U^+$ що відбувається на поверхні фотокаталізатора

D – реакції відновлення $R \rightarrow R^-$ що відбувається на поверхні фотокаталізатора

Рис.4. Процеси, що відбуваються в напівпровіднику після поглинання енергії випромінювання дорівнює або трохи перевищує енергію забороненої зони

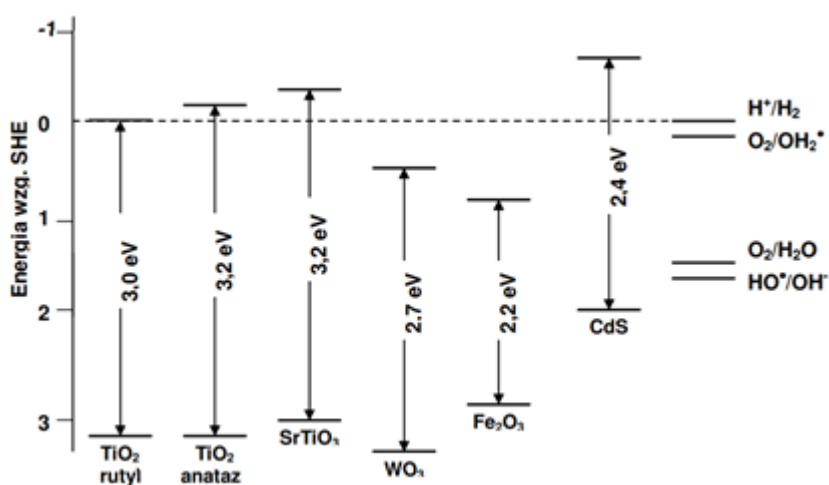


Рис.5. Розташування валентних зон і зон провідності відносно потенціалу

стандартний водневий електрод. Окисно-відновні потенціали позначені на малюнку H^+/H_2 і O_2/H_2O при $pH=0$

2.5 Механізми процесу фотоокислення на TiO_2

Фотокаталітичні процеси окислення, що включають реакцію між підкладкою та електронною діркою, насправді дуже рідкісні. Якщо окислювально-відновний потенціал дірки (h^+), що утворюється в напівпровіднику, достатньо високий і молекули води або OH^- групи адсорбуються на поверхні фотокаталізатора, то в результаті взаємодії з поверхнею фотокаталізатора утворюються гідроксильні радикали $\cdot OH$.

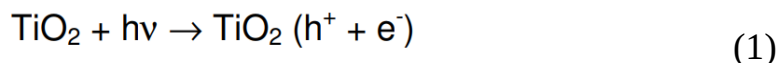


Гідроксильні радикали мають високий потенціал окислення, що робить їх дуже активними і, як наслідок, субстрати, адсорбовані на фотокаталізаторі, окислюються.

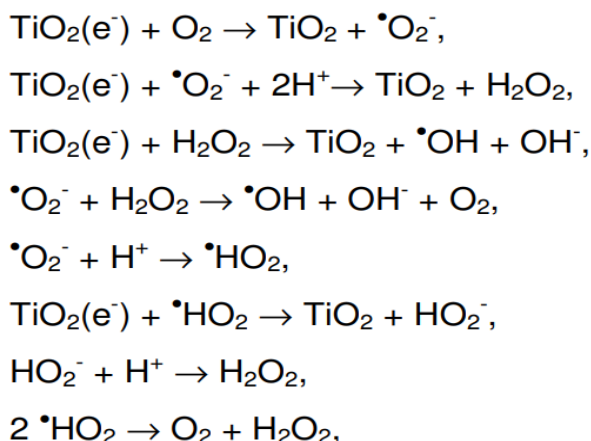


Z_{ads} - субстрат, адсорбований на поверхні фотокаталізатора

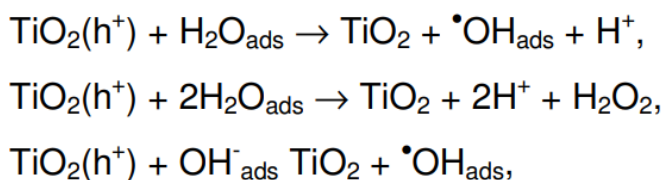
В результаті опромінення TiO_2 за наявності в реакційному середовищі кисню виникає утворення активних форм кисню (АФК), таких як O_2 або H_2O_2 . Механізм утворення гідроксильних радикалів і активних форм кисню, запропонований Банерджі на поверхні опроміненого TiO_2 , представлений нижче.



Реакції за участю електронів із зони провідності:



Реакції за участю фотозбуджених дірок із валентної зони:



Процес утворення гідроксильних радикалів, реакція відбувається швидко, відбувається протягом десятка-іншого наносекунд, тоді як утворення O_2 , реакція, протікає набагато повільніше, тому що в мілісекундах. Крім того, активний кисень види мають нижчий окислювальний потенціал, ніж гідроксильні радикали, але вони мають довший час життя, тому як гідроксильні радикали, так і активні форми кисню можуть брати участь у процесі фотоокиснення.

Якщо умови реакції сприяють утворенню гідроксильних радикалів, основним джерелом яких є вода в реакційному середовищі, майже завжди спостерігається повна деградація субстрату до простих неорганічних сполук. Наприклад, на рис. 6 показані шляхи реакції деградації хлорфенолу. Як бачите,

навіть у цих випадках селективність до CO_2 часто становить 15-20%.. На основі цього матеріалу самоочищувані поверхні.

2.5.1 Фізико-хімічні властивості TiO_2 впливають на активність фотокаталізаторів у процесах фотоокислення

Широке застосування діоксиду титану для процесів фотоокиснення призвело до виробництва численних матеріалів зі складом TiO_2 , які значно відрізняються за фізико-хімічними властивостями, такими як: фазовий склад, розмір кристалітів або площа поверхні. Це означає, що за однакових умов реакції для однакових субстратів активність різних матеріалів різна. Причиною цих відмінностей є вплив фізико-хімічних властивостей на кількість ОН-груп, адсорбованих на поверхні, розмір забороненої зони або швидкість рекомбінації електронів (e^-) – дірок (h^+).

У фотокаталітичних дослідженнях використовуються два поліморфи TiO_2 , а саме анатаз і рутил. Загалом у фотокаталітичних процесах найбільш активною формою TiO_2 є анатаз. У деяких дослідженнях кращу активність, ніж препарати анатазу, було отримано на зразках зі змішаною структурою, 70-80% за масою анатазу і 20-30% рутилу. Причини, чому спостерігається така різна поведінка окремих поліморфних форм, чітко не пояснені. Причиною вищої активності анатазу є більший ступінь поверхневого гідроксилювання, ніж у рутилу, а отже, можливість утворення гідроксильних радикалів. Іншою причиною є розташування зони провідності, яка дає можливість реакцій з використанням фотозбуджених електронів і здатність утворювати відносно стабільні пероксидовневі групи на поверхні, чого не спостерігається на поверхні рутилу. Зазвичай припускають, що причиною меншої активності рутилу є швидша рекомбінація між фотозбудженими дірками та електронами. Причиною цього є менший час рекомбінації між електроном (e^-) і діркою (h^+), ніж час їх міграції до поверхні. Як наслідок, кількість центрів адсорбції, активних у процесі фотокаталізу, набагато менша у випадку рутилу, ніж в анатазі.

2.5.2 Питома поверхня

У разі гетерогенного каталізу важливим параметром є площа поверхні, розмір якої визначає кількість активних центрів, на яких відбувається адсорбція субстрату. Подібним чином у випадку фотокаталізаторів враховується розмір активної поверхні порошків або плівок, який загалом визначає їх активність. Розмір питомої поверхні залежить від кількості і розміру частинок аморфної фази і кристалічної фази, що утворюються при прожарюванні, яке зазвичай проводять в інтервалі температур від 300 до 600°C. Процес прожарювання при таких температурах призводить до зменшення розміру питомої поверхні в результаті агломерації та спікання зерен каталізатора. При короткому прожарюванні, проведеному при низьких температурах або в умовах розпилення, плівки можуть містити аморфну фазу. Для TiO_2 , отриманого при 300°C, розмір площі поверхні залежно від способу виробництва коливався від 124 до 150 м²/г. Прожарювання при 500°C викликало зменшення площі поверхні до 79 і 49 м²/г відповідно. Зі збільшенням температури встановлено збільшення кількості фази анатазу в препаратах і покращення фотокаталітичних властивостей. Препарати зі значно більшою площею поверхні, до 334 м²/г, але будучи значною мірою аморфними, не показали такої високої активності. Важливу роль в умовах проведення процесу фотоокислення при низьких тисках водяної пари відіграє питома поверхня. Зі збільшенням розміру питомої поверхні значно зростає кількість утворених радикалів ОН, що визначає швидкість процесу.

2.5.3 Розмір кристаліту

Окрім розміру питомої поверхні, дуже важливим параметром, від якого залежить активність фотокаталізаторів, є розмір кристалітів, які утворюють більші агломерати. Дослідження забороненої зони в полікристалічних матеріалах показує, що в залежності від розміру кристалітів спостерігається ефект зміщення смуг поглинання і випускання випромінювання в бік світла з меншою довжиною хвилі. Ефект зсуву смуги поглинання світла пов'язаний з

квантовим ефектом в нанокристалічних напівпровідниках, який призводить до розширення ефективної забороненої зони (E_g) при зменшенні розміру кристалітів. Різниця в розмірі щілини для деяких напівпровідників, що складаються з наночастинок розміром порядку одиничних нанометрів, порівняно з твердими матеріалами того ж складу досить значна. На рис. 7 схематично показано зміни електронної структури напівпровідника в залежності від кількості молекул у реальних матеріалах зміна розміру забороненої зони залежно від їх структури та розміру кристалітів може бути досить значною. Наприклад, селенід ртуті(II) (HgSe) із кристалітами 50 нм демонструє значення (E_g) 0,3 еВ. Той самий матеріал, виготовлений з нанокристалітів розміром 0,3 нм, показує (E_g) більше на 2,9 еВ. Подібні ефекти спостерігалися у випадку інших напівпровідників, таких як: PbSe , Cd_3As_2 , ZnO , Zn_3P_2 . Для TiO_2 , що складається з кристалічних зерен розміром 1-10 нм, ширина забороненої зони приблизно на 0,2 еВ більша, ніж для монокристала. Розширення ефективної забороненої зони для напівпровідників, виготовлених з наночастинок, призводить до підвищення окисно-відновного потенціалу фотозбуджених електронів і дірок. Коротший шлях міграції зсередини напівпровідника означає, що в такому фотокаталізаторі кількість електронно-діркових пар (e^-)-(h), присутніх на поверхні та відповідальних за ефективність процесу фотоокислення, буде більшою. Високу активність TiO_2 з нанокристалітів розміром близько 5 нм у фотокаталітичних процесах підтверджено, серед іншого, в роботах по окисленню 1-бутена в газовій фазі або гідрування пропіну.

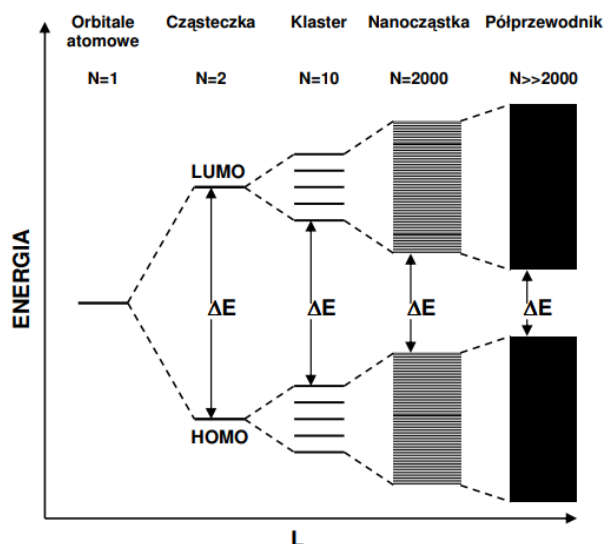


Рис.7 Зміни електронної структури напівпровідника в залежності від кількості молекул у реальних матеріалах зміна розміру забороненої зони залежно від їх структури та розміру кристалітів

2.5.4 Вплив домішок інших іонів

У разі легування TiO_2 іонами тієї ж валентності, що й іони в кристалі, змінюються лише взаємодії між атомами. Легування іонами різного заряду викликає зміну концентрації точкових дефектів у кристалі, причому часто легування викликає домінування специфічних іонних і електронних дефектів. Тому домішки можуть впливати на взаємодію між атомами, змінюючи розмір забороненої зони в напівпровідникових матеріалах, а їх невелика кількість може викликати зміни концентрації точкових дефектів. У разі роботи фотокаталізатора при кімнатній температурі концентрація точкових дефектів зникаюче мала. Завдяки діапазону існування фази анатазу до температури близько 700°C . Введення домішки може відбуватися лише під час утворення оксиду шляхом співосадження, наприклад, за допомогою золь-гель методу. У випадку фотокаталітичного процесу домішка в структурі і, зокрема, на поверхні може впливати на процес рекомбінації фотозбудженої пари (e^-)-(h^+).

Легування TiO_2 , що використовується в процесі фотокаталітичного окислення, проводилося в основному з метою підвищення ефективності процесу

шляхом зниження швидкості рекомбінації між фотозбудженими парами $(e^-)-(h^+)$. Дослідження впливу легування TiO_2 на іонів ітрію Y^3 , лантану La^3 і церію Ce^4 на активність у процесі фотоокислення ацетону в газовій фазі показали сприятливий вплив іонів La^3 і Y^{3+} . Іони лантану і церію, завдяки їх меншому заряду, ніж іони Ti після включення в мережу підвищують адсорбцію гідроксил-іонів на поверхні модифікованого оксиду і, як наслідок, підвищують активність у досліджуваній реакції. У разі включення в структуру іонів Ce відбувається рекомбінація пар $(e^-)-(h^+)$ протікає швидше, адсорбція гідроксильних груп на поверхні нижча, що відображається на зниженні фотокаталітичної активності анатазу, спричиняючи його повільніше перетворення на рутил під час прожарювання. Виявлено негативний вплив на фотокаталітичну активність оксиду титану в реакціях окиснення в присутності кисню у разі дозування TiO_2 іонів Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} і Na^+ .

2.5.6 Механізм процесу фотоокиснення на TiO_2

Гетерогенні фотокаталітичні реакції, крім початкового процесу фотозбудження електронно-діркової пари, протікають відповідно до всіх стадій класичних гетерогенних каталітичних реакцій, а саме: 1) дифузія субстрату з рідкої або газової фази на поверхню; каталізатор 2) адсорбція на поверхні активної фази 3) правильна реакція на поверхні каталізатора 4) десорбція продуктів 5) дифузія продуктів у рідку або газоподібну фазу. Стадія 3 у випадку фотокаталітичної реакції включає процеси поглинання фотонів фотокаталізатором, генерацію окисно-відновних пар та процеси рекомбінації між збудженими центрами та адсорбатами.

Фотокаталітична деградація домішок на TiO_2 , як у розчинах, так і в газовій фазі, відбувається за механізмом Ленгмюра-Хіншельвуда (LH). Якщо один із субстратів присутній у великому надлишку, вираз для швидкості деградації забруднювача такий:

$$r = k\theta = \frac{kKc}{1+Kc} \quad \text{де:}$$

k -константа швидкості реакції

θ - ступінь покриття

K -константа адсорбції

c -концентрація субстрату

У випадку, коли ступінь покриття субстрату невеликий, наприклад, під час реакцій у розбавлених розчинах або в газовій фазі, що містить невеликі кількості субстрату, значення $Kc \ll 1$. Тому рівняння можна записати у формі:

$$r = - dc/dt = k_r c$$

Де k_r — уявна константа швидкості реакції псевдопершого порядку.

Інтегруючи рівняння від a_s до $c_i = 0$ до t :

Отримуємо наступне співвідношення:

$$\ln c_0/c = k_r t$$

Загалом, значення k_r відноситься до ваги каталізатора, і використовується цей параметр для прояву активності фотокаталізатора.

2.6 Методи золь-гель отримання фотокаталізаторів TiO_2

Фотокаталізатори на основі діоксиду титану отримують багатьма способами. Найбільш популярним є золь-гель метод, при якому вихідною сполукою (прекурсором) є металоорганічна сполука титану (IV). Найчастіше це тетраізопропаноат або тетрабутоксид титану. Фотокаталізатори отримують у вигляді порошків або тонких шарів на носіях. Отримані порошки також можна наносити на підкладку, наприклад, з водного розчину та піддавати процесу сушіння. У золь-гель методі розчин прекурсора зазвичай розбавляють безводним

спиртом, найчастіше етанол або ізопропанол, а потім повільно додають по краплях у воду.

Першим етапом золь-гель методу є металоорганічний гідроліз. Після етапу гідролізу відбувається конденсація частинок і утворення золю. Розмір і міцність колоїдних частинок залежить від швидкості гідролізу. При утворенні частинок золю утворюються кисневі містки і виділяється спирт. За відповідних умов золь перетворюється на гель, який часто має у своїй структурі розчинник. Розчинник можна видалити з гелю випаровуванням або шляхом висушування в надкритичних умовах. Отриманий гель потім прожарюють для отримання кристалічної фази та видалення залишків органічної речовини. рН розчину також впливає на розмір кристалітів. Додавання сильної кислоти (HCl , HNO_3) до розчинника (спирту) дозволяє отримати фотокаталізатор з квантовим розміром кристалітів, що призводить до значного покращення їх активності.

Золь-гель метод відносно простий, що робить його таким широким застосуванням для отримання TiO_2 . У цьому методі можна контролювати та модифікувати властивості отриманого матеріалу, такі як, наприклад, розмір кристалітів або фазовий склад. Ще однією перевагою є можливість отримання в результаті цього процесу матеріалів у вигляді аерогелів, порошоків і тонких шарів, що створює широкі можливості застосування. Отримані золі стійкі до процесу старіння і при належному зберіганні можуть бути використані для виготовлення фотокаталітично активних шарів протягом кількох і навіть кількох місяців. Форма золю також дозволяє використовувати різні способи нанесення та подальшого виробництва наночастинок TiO_2 на носіях. Цей метод дозволяє отримувати не тільки шари зі складом чистого діоксиду титану. Використовуючи розчини солей відповідних металів, таких як нікель, кобальт або молібден, можна вводити іони інших металів в оксидну сітку на стадії крапельного розчину титанового прекурсора у воду.

Золь-гель методи також мають ту перевагу, що отриманий золь можна наносити на будь-який субстрат. Його можна наносити фарбуванням або напиленням, завдяки чому можна контролювати товщину отриманого шару. Нині одним із основних напрямів досліджень є виготовлення фотокаталізаторів, що працюють у видимому світлі.

2.7 Допування діоксиду титану

Інтенсивні дослідження були зосереджені на розширенні діапазону поглинання великої забороненої зони напівпровідників TiO_2 у видиму частину електромагнітного спектру. Деякі стратегії включають з'єднання діоксиду титану з напівпровідниками з низькою забороненою зоною, такими як CdS , CdSe тощо, легування неметалами (C, N, S, Cl, Br), іонами металів (Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Mo^{5+}) та осадження благородних металів (Pt^0 , Ru^0 , Rh^0 , Pd^0 тощо) у напівпровідниковій матриці.

Іон перехідного металу може діяти як центр рекомбінації і знижувати фотокаталітичну активність або може діяти як посередник і підвищувати фотокаталітичну ефективність. Є також суперечливі повідомлення щодо фотокаталітичної активності напівпровідників, легованих іонами перехідних металів. Розбіжності, мабуть, пов'язані з варіабельністю синтетичних процедур або різними експериментальними умовами, що використовуються в фотокаталітичних реакціях (інтенсивність лампи, довжина хвилі використаного світла) і різними кількісними методами, що використовуються для аналізу концентрації реагенту або продукту. Є публікації, у яких дійшли висновку, що легування як n-, так і p-напівпровідників іонами перехідних металів фактично призводить до збільшення швидкості рекомбінації. На відміну від цього, TiO_2 фотокаталізатори, доповані рідкоземельними (RE) елементами, виявляють вищу фотокаталітичну активність, ніж немодифіковані.

2.7.1 Ряд лантаноїдів

Лантаноїди (Ln) представляють 15 елементів, включаючи атомні номери від 57 (лантан) до 71 (лютецій). Чисельність їх велика, але в основному вони

розташовані разом в невеликій кількості. Валентна структура лантаноїдів здебільшого $[Xe] 6s 4f$, де $(n=0-14)$ і зазвичай вони знаходяться в ступені окиснення $(3+)$. Через вплив скорочення лантаноїдів іонні радіуси Ln зменшуються від 106,1 пм (La) до 84,8 пм (Lu). Наявність 4f-орбіталей робить різницю між іонами лантаноїдів та іонами перехідних металів. Орбіталі 5p 6s заповнення екранують ці 4f орбіталі, що призводить до специфічних спектроскопічних властивостей лантаноїдів. Завдяки своїм оптичним властивостям матеріали, леговані лантаноїдами, використовуються в оптичних волокнах освітлювальної промисловості, оптоелектроніці, комп'ютерних дисплеях і біомедичних додатках (клітинна діагностика та аналіз).

З різних досліджень було повідомлено про посилене фотокаталітичне окислення ацетону в газовій фазі з використанням TiO_2 каталізатора, модифікованого La_2O_3 (0,5 мас.%). Кілька попередніх звітів були зосереджені на пористості та стабільності модифікованої фази анатазу в системі $La_2O_3-TiO_2$, але фотокаталітична активність не досліджувалася. Фотокаталітичну деградацію бензолу, толуолу, етилбензолу та о-ксилолу у газовій фазі також досліджували, і було виявлено, що La-легований TiO_2 демонструє підвищену фотоактивність порівняно з нелегованим TiO_2 . Вищу фотоактивність пояснювали поєднанням як покращеної адсорбції, так і покращеного розділення пар електронів і дірок.

Лі та ін. [26] досліджували поверхневі фотоелектричні та фотоакустичні властивості TiO_2 , модифікованого La, і згідно з їхніми результатами, іони лантану інгібують перетворення анатаз-рутил. Про адсорбційне видалення газоподібного бензолу з мезопористого La- TiO_2 було повідомлено групою Nguyen-Phan [27].

Через те, що відходи текстильної промисловості складають приблизно 20% водного промислового забруднення, фотокаталітична деградація барвників також широко вивчається. Фотокаталітичну деградацію метилового оранжевого (MO) на поверхні La-модифікованого діоксиду титану, отриманого методом

плазмового розпилення, вивчала група Сю [29]. Вони виявили, що край смуги поглинання показав червоний зсув у випадку 0,5 ат.% нанопорошків La-TiO₂ на відміну від чистого TiO₂. Такий же ефект був зареєстрований для 0,75 мас.% модифікованого лантаном TiO₂ нанотрубок (NT), виготовлених золь-гель методом з подальшим прожарюванням, які демонструють більш високу фотодеградацію МО порівняно з нелегованим TiO₂-NT. У цьому випадку вищу фотоактивність пояснювали утворенням кисневих вакансій і форм Ti, які викликають сильніше поглинання та червоний зсув положення забороненої зони.

La-модифікований TiO₂ також був протестований на розкладання метиленового синього (MB). Du та ін. [31] вивчали утворення поверхневих гідроксильних груп та його вплив на фотокаталітичну деградацію MC. Jin та ін. [32] досліджували темну адсорбцію метиленового синього на легovanому La TiO₂ і нелегований TiO₂. Вони прийшли до висновку, що адсорбція MB є кроком, що визначає швидкість, і відповідні ізотерми можна підібрати за допомогою рівняння Ленгмюра. Подібні результати також повідомили Паріда та Саху [33], які дійшли висновку, що швидкість адсорбції належить до важливих факторів у поясненні підвищеної активності La-модифікованих TiO₂ фотокаталізаторів.

Фотодеградація імідазолу [37], 4-хлорбензойної кислоти [38] і метилпаратіону, токсичного органофосфатного пестициду [39] у водній фазі також вивчалася. Вимірювання також базувалися на результатах фотолюмінесценції (ФЛ) і поверхневої фотоелектричної спектроскопії (SPS). Їх результати вказують на наявність дефектних ділянок і кисневих вакансій, які сприяють посиленню фотоактивності TiO₂, легovanого La.

РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Синтез допованого лантаном діоксиду титану (TiO_2)

Для отримання діоксиду титану (TiO_2) застосовували золь-гель метод. В якості прекурсора використовували розчин титанового аквакомплексу $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+} 3\text{Cl}^-$. Для отримання наночастинок TiO_2 , до розчину прекурсора додавали розчини Na_2CO_3 (4 мас. %) та $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 мас. % La^{3+}). У результаті конденсації молекул $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в реакційному середовищі утворилися глобулярні частинки TiO_2 . Для розкислення отриманого продукту, до дисперсії додавали по краплях 10% розчин NaOH . При досягненні $\text{pH} \sim 5,3$, дисперсія згущувалась утворенням гелю. Гідрогель з $\text{pH} \sim 7,0$ відмивали дистильованою водою для видалення адсорбованих домішок іонів Na^+ і Cl^- . Після цього гідрогель сушили протягом 4 годин при 140°C .

3.2 Приготування вихідного розчину Конго Червоного

У скляний стакан за допомогою циліндру наливають 50 см^3 розчину барвника Конго червоного (КЧ) і додають наважу $0,05\text{ г}$ титану (IV) оксиду зваженого на аналітичних вагах. Далі титану (IV) оксид розмішують паличкою, далі скляний стакан з суспензією встановлюють на магнітну мішалку, вмикаються УФ-лампу і проводять фотокаталіз протягом 1,5 год. Після завершення процесу осад відділяють від розчину на центрифугі і вимірюють оптичну густину отриманого розчину на спектрофотометрі (таблиця 2)

Таблиця 2. Вимірювання оптичних густин Зразок № 295 1%La- TiO_2 + барвник Конго червоний

ДО (фотокаталізу)	ПІСЛЯ (фотокаталізу)
0,205	0,141
	0,140
	0,107
	0,080
	0,049
	0,042

3.3 Лабораторна установка для фотокаталізу

Для проведення фотокаталітичних досліджень використовувалась спеціальна лабораторна установка для фотокаталізу. Установка була обладнана УФ-лампю потужністю 40 Вт, як показано на рис. 8а. Внутрішні стінки фотореактора були покриті алюмінієвою фольгою. Відстань між розчином і джерелом ультрафіолетового випромінювання становила постійну величину приблизно 20 см, а відстань між лампою і фотореактором становила 10 см. Система охолоджувалася за допомогою вентилятора, розташованого збоку. Для забезпечення однорідного розподілу частинок фотокаталізатора в реакційному розчині протягом всього часу реакції використовувалося безперервне перемішування з використанням магнітної мішалки.

Фотокаталітичні дослідження у видимому світлі проводили в реакційній суспензії, що містила 50 мг фотокаталізатора і 50 мл розчину Конго червоного. Перед освітленням суспензію перемішували для забезпечення рівноваги адсорбції/десорбції. Під час фотокаталітичних досліджень аліквоти (3 мл) відбирали для центрифугування і визначення концентрації КЧ.

Визначення концентрації проводили на спектрофотометрі Ulab 102UV при довжині хвилі максимуму поглинання для Конго червоного 500 нм.

Відсотки деградації Конго червоного обчислювали за рівнянням $D = (A_0 - A) / A_0 \times 100 \%$, припускаючи, що концентрація барвника пропорційна поглинанню світла (рис. 8б). Для визначення константи швидкості обчислювали кут нахилу кінетичних кривих в логарифмічних координатах $\ln(A/A_0) - t$ (табл. 3).

Таблиця 3 Константи швидкості реакції фоторозкладу Конго червоного

Джерело світлової енергії	Константа швидкості реакції (10^{-3}) хв^{-1}	
	TiO ₂	La-TiO ₂
УФ-лампа	6.69±0.22	7.44±0.31

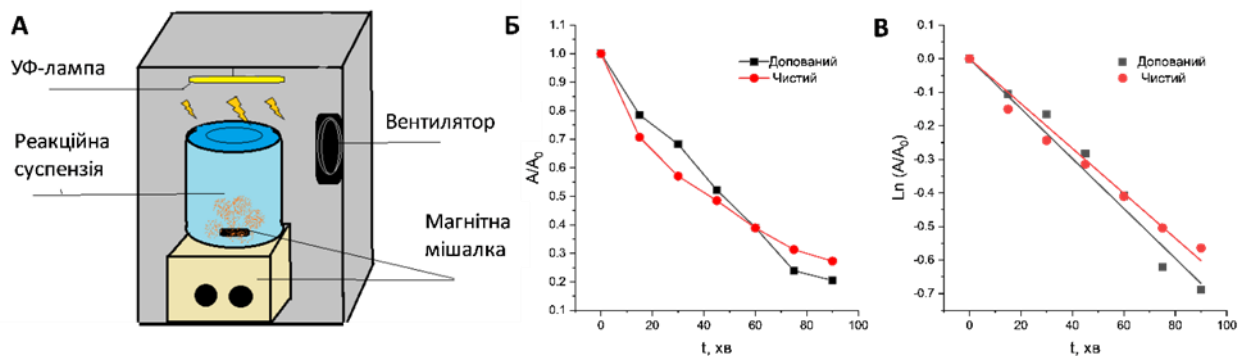


Рис. 8. а) лабораторна установка для фотокаталізу; б) ступінь знебарвлення розчину в залежності від часу опромінення в присутності фотокаталізатора; в) логарифмічна залежність фотодеградації барвника від часу опромінення в присутності фотокаталізатора (немодифікованого TiO_2 та допованого La)

Досліджено, що активність допованого і недопованого діоксиду титану доволі близька (11 % різниці), що видно з практично ідентичного кута нахилу ліній логарифмічних залежностей фотодеградації барвника від часу опромінення в присутності фотокаталізатора (рис. 8в).

3.4 Фотокаталіз La- TiO_2 для видалення інших барвників

Ми проводили фотокаталіз для видалення барвника метиленового синього. Довжини хвиль до та після фотокаталізу можна побачити у таблиці 4.

Таблиця 4 Зразок № 295 1%La- TiO_2 + барвник Метиленовий синій

ДО (фотокаталізу)	ПІСЛЯ (фотокаталізу)
0,378	0,375
	0,372
	0,368
	0,353
	0,349
	0,319

Потім будували графік Рис. 9

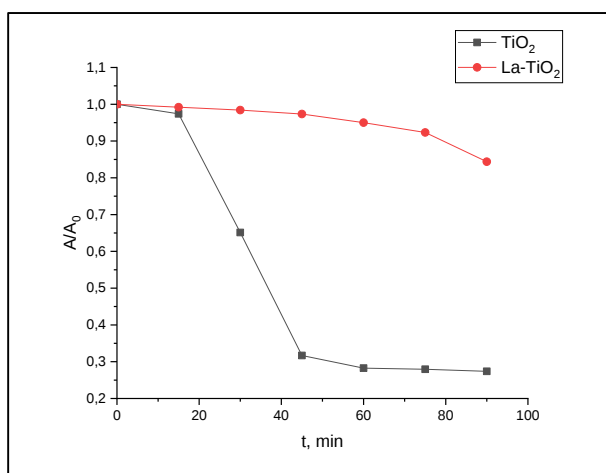


Рис.9 Логарифмічна залежність фотодеградації барвника Метиленового синього від часу опромінення в присутності фотокаталізатора (немодифікованого TiO_2 та допованого La).

На рисунку 9 можна побачити, що графік має нелінійну залежність, тобто під час фотокаталізу змінювалася величина рН. На зміну рН у модельному розчині метиленового синього (МС) з фотокаталізатором TiO_2 в основному впливають два фактори: фотокаталітична деградація МС і гідроліз води. Обидва процеси, фотокаталітична деградація МС і гідроліз води, можуть сприяти зміні рН у модельному розчині метиленового синього з фотокаталізатором TiO_2 . Ступінь зміни рН буде залежати від різних факторів, таких як концентрація МС, завантаження фотокаталізатора, інтенсивність ультрафіолетового світла та час реакції. Важливо зазначити, що конкретні умови та експериментальна установка впливатимуть на величину і напрямок (кислий чи основний) зміни рН.

Також проводили фотокаталіз для видалення барвника метиленового фіолетового. Довжини хвиль до та після фотокаталізу можна побачити у таблиці 5.

Таблиця 5 Зразок № 295 1%La- TiO_2 + барвник Метилловий фіолетовий

ДО (фотокаталізу)	ПІСЛЯ (фотокаталізу)
	0,320

0,325	0,307
	0,305
	0,206
	0,093
	0,090

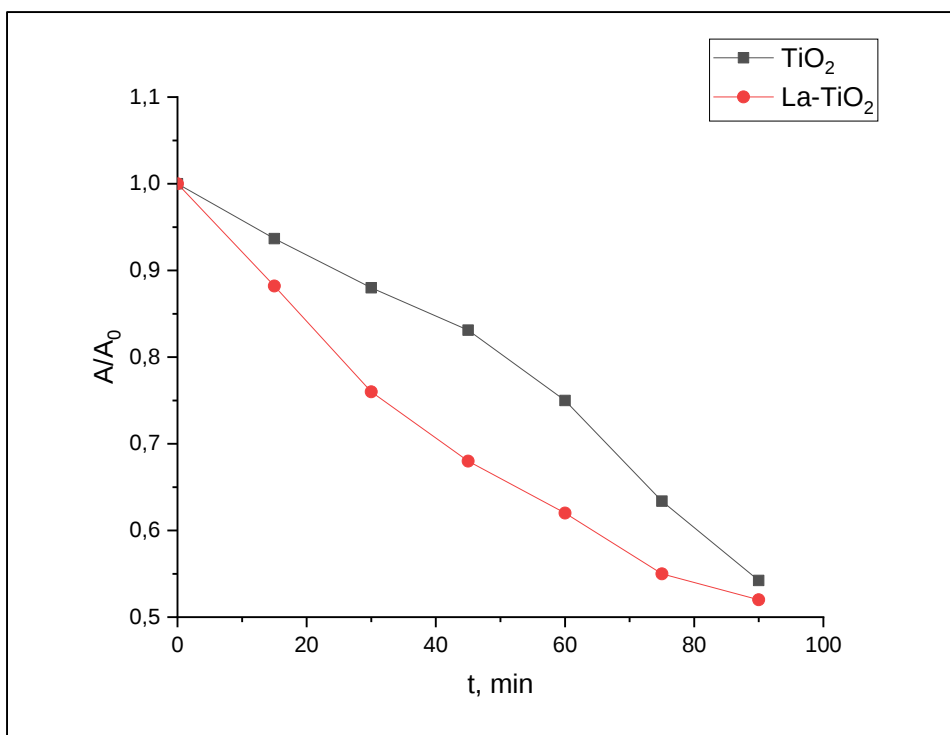


Рис.10 Логарифмічна залежність фотодеградації барвника Метиленового фіолетового від часу опромінення в присутності фотокаталізатора (немодифікованого TiO_2 та допованого La).

На рисунку 10 можна побачити, що деградація немодифікованого TiO_2 та допованого La є близькою.

ВИСНОВКИ

В роботі досліджено вплив легуванням TiO_2 лантаном на фотокаталітичну активність на прикладі деградації Конго червоного. Фотокаталізатори TiO_2 , леговані лантаном ($\text{La}^{3+}\text{-TiO}_2$), були отримані золь-гель методом. Для оцінки фотокаталітичної активності зразків каталізаторів як модельну хімічну речовину використовували Конго червоний (КЧ), метиленовий синій та фіолетовий.

З досліджень було виявлено, що фотокаталізатори La-TiO_2 демонструють чудову фотокаталітичну активність. Досліджено, що активність допованого і недопованого діоксиду титану доволі близька 11 % різниці (барвник Конго червоний). У результаті фотокаталізу МС ми отримали нелінійний графік, через зміну рН розчину.

1. Зроблено літературний огляд матеріалу про методи отримання TiO_2 ;
2. Проналізовано інформацію щодо здатності діоксиду титану, допованого лантаном видаляти барвники з водних розчинів ;
3. Синтезувано TiO_2 допований La ;
4. Проведено дослідження, та визначено характеристики отриманих зразків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Y. Paz, A. Heller, J. Mat. Res. 12 (1997) 2759
2. Y. Paz , Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller, J. Mat. Res. 10 (1995) 2842
3. Fernandez, G. Lassaletta, V.M. Jimenez, A. Justo, A.R. Gonzalez-Elipé, J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Appl. Catal. B: Environ., 7 (1995) 49
4. A.A. Gribb, J.F. Banfield, American Mineralogist 82 (1997) 717
5. M.Radecka, Polish Ceramic Bulletin 77 (2003) 10
6. Manzini, G. Antonioli, P.P. Lottici, G. Gnappi, A. Montenero, Phisica B 208&209 (1995) 607
7. M. Kang, Appl. Catal. B: Environmental 37 (2002) 187
8. M.M. Yusuf, H. Imadi, H. Hirashima, J. Sol-Gel Sci. Technol. 25 (2002) 65
9. A.P. Xagas, E. Androulaki, A. Hiskia, P. Farlas, Thin Solid Films 357 (1999)
10. Karolina Kosmala, Renata Szymańska Katedra Fizyki Medycznej i Biofizyki Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie Reymonta 19, 30-059 Kraków
11. Dottorato di ricerca in Scienze Chimiche Scuola di dottorato in Scienze Chimiche Ciclo XXIV (A.A. 2009 - 2011)
12. Jochen Winkler: Titandioxid Copyright 2013 by Vincentz Network, Hanover, Germany
13. T. Rentschler, Farbe und Lack 106 (2000) 62
14. U. Gesenhues, Farbe und Lack 100 (1994) 244
15. F. Beck, „Elektroorganische Chemie“, Verlag Chemie, Weinheim, (1974) , S. 21–25 und S. 63–66
16. J. Lemaire et al., Kunststoffe, 76 (1986) 149
17. W. Miehle, P. Trübner, Materialprüfung, 30 (1988) 10
18. P. Schutyser, D.Y. Perera, Industrie Lackierbetrieb, 60, Nr. 11 (1992) 382

- 19.Univ.-Prof. Dr. ir. Daniel J. Rixen Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. med. Dr.-Ing. habil. Erich Wintermantel 2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Horst Baier 18.06.2014 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 01.10.2014
- 20.Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Daniel Nižňanský, Dr. Konzultantka: RNDr. Snejana Bakardjieva, Ph.D. Praha 2015
- 21.[26] K. Li, S. Wei and W. Yang, "Cooperative effect of La-doping and template on surface photoelectron characteristics of mesoporous nano-TiO₂", Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 72, no. 6, pp. 643-647, 2011.
- 22.[27] T. Nguyen-Phan, M. Song and E. Shin, "Removal efficiency of gaseous benzene using lanthanide-doped mesoporous titania", J. Hazard. Mater., no. 167, pp. 75-81, 2009.
- 23.[28] S. Chan, T. Wu, J. Juan and C. Teh, "Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, no. 86, pp.1130-1158, 2011.
- 24.[29] D. Xu, L. Feng and A. Lei, "Characterizations of lanthanum trivalent ions/TiO₂ nanopowders catalysis prepared by plasma spray", Journal of Colloid and Interface- 54 - Science, vol. 329, no. 2, pp. 395-403, 2009.
- 25.[30] H. Wu, L. Deng, S. Wang, B. Zhu, W. Huang, S. Wu and S. Zhang, "The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanotubes and their photocatalytic activity", J. Dispersion Sci. Technol., no. 31, pp. 1311-1316, 2010.
- 26.[31] P. Du, A. Bueno-López, M. Verbaas, A. Almeida, M. Makkee, J. Moulijn and G. Mul, "The effect of surface OH-population on the photocatalytic activity of rare earth-doped P25-TiO₂ in methylene blue degradation", J. Catal, no. 260, pp. 75-80, 2008.
- 27.[32] M. Jin, Y. Nagaoka, K. Nishi, K. Ogawa, S. Nagahata, T. Horikawa, M. Katoh, T. Tomida and J. Hayashi, "Adsorption properties and

- photocatalytic activity of TiO₂ and La-doped TiO₂", J. Int. Adsorpt. Soc., no. 14, pp. 257-263, 2008.
- 28.[33] K. Parida and N. Sahu, "Visible light induced photocatalytic activity of rare earth titania nanocomposites", J. Mol. Catal. A: Chem., no. 287, pp. 151-158, 2008.
- 29.[34] H. Shi, T. Zhang and H. Wang, "Preparation and photocatalytic activity of La³⁺ and Eu³⁺ co-doped TiO₂ nanoparticles: photo-assisted degradation of methylene blue", J. Rare Earths, vol. 29, no. 8, pp. 746-752, 2011.
- 30.[35] Q. Zhao, X. Quan, H. Tan and X. Sang, "Preparation and Characterization of La-Doped TiO₂ Photocatalysts", Chinese Journal of Catalysis, vol. 29, no. 3, pp. 269-274, 2008.
- 31.[36] Z. El-Bahy, A. Ismail and R. Mohamed, "Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue).", J. Hazard. Mater, no. 166, pp. 138-143, 2009.
- 32.[37] E. Chen, D. Yin, H. Song, L. Gong and N. Yu, "Preparation of Lanthanide Ions-Doped TiO₂ and Its Photocatalytic Activity for Imidazole Degradation", Chinese Journal of Catalysis, vol. 27, no. 4, pp. 344-348, 2006.
- 33.[38] H. Kim, T. Lee and Y. Shul J, "Photoluminescence of La/Ti mixed oxides prepared using sol-gel process and their pCBA photodecomposition", Journal of Photochemistry and