

Научная статья
УДК 541.145:546.824.31
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.012

УЛУЧШЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА МЕТОДОМ КАЛЬЦИНИРОВАНИЯ

Сергей Александрович Сафарян¹, Максим Леонидович Беликов²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*s.safarian@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0838-9909>*

²*m.belikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-00015585-0537>*

Аннотация

Приведены результаты изучения физико-химических и фотокаталитических свойств композитов на основе TiO₂, модифицированного W, прокалённых при температуре 700 °С в диапазоне от 5 до 60 мин. Установлено, что кратковременное кальцинирование в течение 5 и 10 мин позволяет увеличить удельную поверхность порошков на 10–30 %. Увеличение фотокаталитической активности (ФКА) образцов по отношению к различным органическим красителям достигает 16 % в сравнении с образцами, прокалёнными при 600 °С.

Ключевые слова:

кальцинирование, диоксид титана, фотокаталитическая активность

Для цитирования:

Сафарян С. А., Беликов М. Л. Улучшение фотокаталитических свойств материалов на основе диоксида титана методом кальцинирования // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 72–76. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.012

Original article

IMPROVING THE PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE-BASED MATERIALS BY CALCINATION

Sergey A. Safaryan¹, Maxim L. Belikov²

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*s.safarian@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0838-9909>*

²*m.belikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5585-0537>*

Abstract

The paper presents the results of the study of physicochemical and photocatalytic properties of the composites based on tungsten-modified TiO₂, calcined at the temperature of 700 °C in the range from 5 to 60 minutes. It was established that short-term calcination for 5 and 10 minutes allows increasing the specific surface area of the powders by 10–30 %. The increase of photocatalytic activity (PCA) of the samples in relation to various organic dyes reaches 16 % in comparison with the samples calcined at 600 °C.

Keywords:

calcination, titanium dioxide, photocatalytic activity

For citation:

Safaryan S. A., Belikov M. L. Improving the photocatalytic properties of titanium dioxide-based materials by calcination // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 72–76. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.012

Введение

Синтез и исследования ФКА материалов на основе диоксида титана, модифицированного различными иновалентными катионами, проводились в работах [1–9]. Было показано, что наибольшую эффективность при фотокаталитической очистке воды от различных органических загрязнителей демонстрируют композиты на основе диоксида титана, модифицированного вольфрамом.

С целью дальнейшего увеличения ФКА W-модифицированного диоксида титана предлагается метод его кратковременного кальцинирования при температуре 700 °С. В работе [10] проводили кальцинирование немодифицированного диоксида титана при температурах от 400 до 800 °С, при этом полученные образцы демонстрировали различную адсорбционную способность и ФКА.

Цель работы — синтез фотокаталитически активных композитов на основе TiO_2 , модифицированного W, с кратковременной термообработкой порошков при 700°C , изучение их физико-химических и фотокаталитических свойств.

Материалы и методы

Фотокаталитические материалы получали совместным щелочным гидролизом солей Ti и W в аммиачной воде аналогично методике, описанной в работе [4]. После высушивания полученных осадков на воздухе их подвергали термообработке при 600°C в течение 1 ч, а затем — кальцинированию в течение 5–60 мин при температуре 700°C . Далее изучали их физико-химические характеристики, а именно фазовый состав (рентгенофазовый анализ, дифрактометр XRD-6000, Shimadzu) и удельную поверхность (метод БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота, FlowSorb II 2300; TriStar 3020 V1.03).

Фотокаталитическую активность синтезированных материалов определяли на спектрофотометре СФ-56 по обесцвечиванию красителей (ферроин, метиленовый синий) после 2 ч фотокатализа согласно методике, описанной в работе [11]. Расчёт проводили по формуле (1):

$$E = \frac{C_{\text{н}} - C_{\text{к}}}{C_{\text{н}}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где E — ФКА, %; $C_{\text{н}}$ — исходная концентрация красителя, мг/л; $C_{\text{к}}$ — конечная концентрация красителя, мг/л.

Образцы маркируются с указанием температуры кальцинирования (700°C), модифицирующего элемента (W), его содержания в мас. % и времени кальцинирования в минутах (например, 700-W-20(5)). Для образцов, прокалённых при 600°C , время кальцинирования составляет 0 мин (например, 700-W-20(0)).

Результаты

На рисунках 1, 2 приведены дифрактограммы образцов 700- TiO_2 (60) (немодифицированный диоксид титана) и 700-W-30(60). Изучение фазового состава W-модифицированных образцов показало, что метастабильная модификация диоксида титана — анатаз, образовавшаяся при прокаливании порошков при 600°C , сохраняется и при кратковременном кальцинировании при 700°C . Образование стабильной модификации — рутила — наблюдается лишь при прокаливании немодифицированного TiO_2 в течение 1 ч при 700°C (см. рис. 1). Для образца 700-W-30(60), помимо анатазной фазы, наблюдается также выделение самостоятельной оксидной фазы — WO_3 (см. рис. 2). По всей видимости, время кальцинирования 5 и 10 мин является недостаточным для начала кристаллизации рутила во всём диапазоне модифицирования TiO_2 вольфрамом.

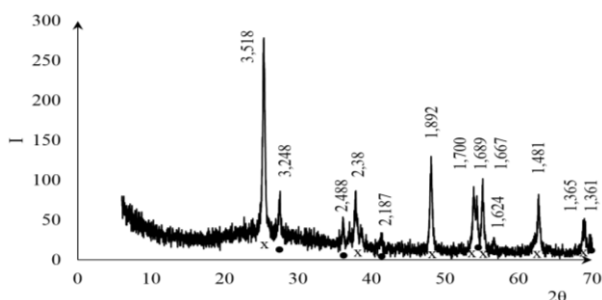


Рис. 1. Дифрактограмма образца 700- TiO_2 (60).
Фазы: x — анатаз; ● — рутил

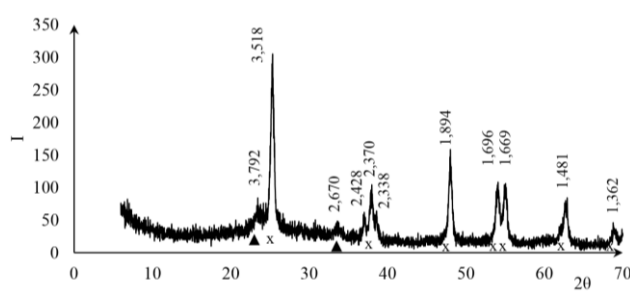


Рис. 2. Дифрактограмма образца 700-W-30(60).
Фазы: x — анатаз; ▲ — WO_3

Была изучена удельная поверхность образцов (рис. 3). В большинстве случаев максимальной поверхностью обладают композиты, прокалённые при 700°C в течение 5 и 10 мин. Единственным образцом, наибольшая удельная поверхность которого достигается при десятиминутном кальцинировании, оказался 700-W-30. Вероятно, это связано с тем, что при данной степени модифицирования (30 мас. %),

вследствие стабилизации анатаза повышенным содержанием вольфрама, процесс укрупнения частиц и, соответственно, уменьшения удельной поверхности начинается позже, чем для остальных образцов.

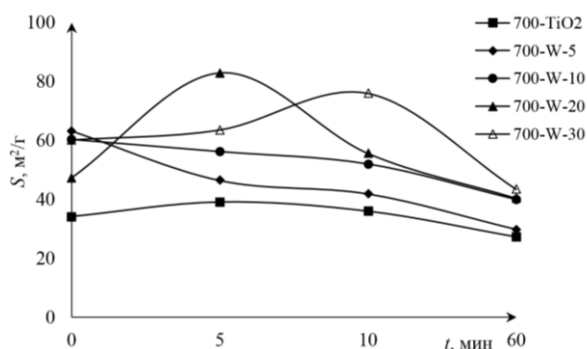


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности (S , м²/г) порошков от времени кальцинирования (t , мин)

При десятиминутном кальцинировании происходит снижение значений удельной поверхности на 10–30 %, продолжающееся и по мере дальнейшей термообработки до 60 мин.

При изучении ФКА синтезированных образцов было выявлено, что кратковременное кальцинирование при температуре 700 °С в течение 5 и 10 мин позволяет увеличить ФКА порошков. В зависимости от степени модифицирования и выбранного в качестве объекта деструкции органического красителя, увеличение значений ФКА достигает 16 % при данном времени кальцинирования (рис. 4).

Как видно из рис. 4, наибольшей ФКА обладают образцы, подвергшиеся пяти- и десятиминутному кальцинированию. Наибольшее увеличение ФКА достигнуто для образца 700-W-5 по отношению к метиленовому синему (см. рис. 4, б). При прокаливании в течение 5 мин ФКА композита увеличилась на 16 %.

Таким образом, установлена сложная зависимость между ФКА образцов и их физико-химическими характеристиками. В большинстве случаев наблюдается корреляция между удельной поверхностью и ФКА образцов, однако не всегда более высокая удельная поверхность обеспечивает более высокую ФКА.

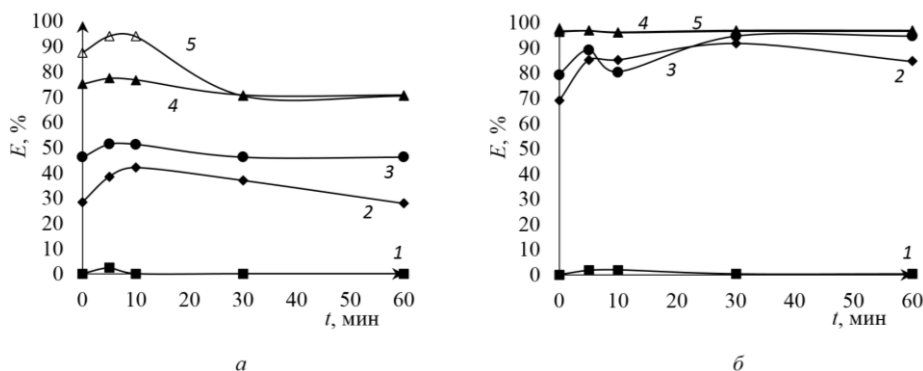


Рис. 4. Зависимость ФКА образцов (E , %) от времени прокаливания (t , мин):

1 — 700-TiO₂; 2 — 700-W-5; 3 — 700-W-10; 4 — 700-W-20; 5 — 700-W-30; а — ферроин; б — метиленовый синий

Выводы

Синтезированы фотокаталитически активные материалы на основе диоксида титана, модифицированного вольфрамом. Применён метод кратковременного кальцинирования композитов при температуре 700 °С. Показано, что кратковременное кальцинирование не обеспечивает кристаллизации рутильной модификации диоксида титана во всём диапазоне модифицирования вольфрамом. Прокалённые в течение 5 и 10 мин порошки обладают большей удельной поверхностью и большей ФКА по отношению к различным органическим красителям по сравнению с образцами, прокалёнными при 600 °С, и коммерческим фотокатализатором марки P25 фирмы Degussa.

Работы по нахождению способов увеличения ФКА диоксида титана, модифицированного различными иновалентными катионами, продолжают.

Список источников

1. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Структура и морфология порошков диоксида титана, модифицированного железом // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 11. С. 1323–1332.
2. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л. Фотокаталитическая активность модифицированного железом диоксида титана // Химическая технология. 2012. № 2. С. 75–82.
3. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Калинин В. Т. Фотокаталитическая активность мезопористых нанокмпозитов $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ // Доклады Академии наук. 2012. Т. 447, № 5. С. 523–525.
4. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Калинин В. Т., Беликов М. Л. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана // Доклады Академии наук. 2012. Т. 443, № 2. С. 195–197.
5. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Синтез и исследования фотокаталитических оксидных композитов титана (IV) и кобальта (II) // Химическая технология. 2015. № 7. С. 398–407.
6. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Синтез и физико-химические свойства фотокаталитических оксидных композитов на основе титана (IV) и кобальта (II) // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 2. С. 187–196.
7. Седнева Т. А., Беликов М. Л., Локшин Э. П. Синтез и фотокаталитические свойства наноматериалов на основе титана (IV) и цинка (II) // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 12. С. 1343–1352.
8. Беликов М. Л., Седнева Т. А., Локшин Э. П. Синтез, свойства и фотокаталитическая активность в видимом свете нестехиометрических оксидных композитов на основе диоксида титана // Неорганические материалы. 2020. Т. 56, № 6. С. 762–773.
9. Беликов М. Л., Седнева Т. А., Локшин Э. П. Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксид титана, модифицированного вольфрамом // Неорганические материалы. 2021. Т. 47, № 2. С. 154–162.
10. Степанов А. Ю., Сотникова Л. В., Владимиров А. А., Дягилев Д. В. и др. Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO_2 // Вестник КемГУ. 2013. Т. 1, № 2 (54). С. 249–255.
11. Сафарян С. А., Беликов М. Л. Исследование физико-химических и фотокаталитических свойств композитов на основе диоксида титана и кобальта // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. Т. 10, № 1–3. С. 310–318.

References

1. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Struktura i morfologiya poroshkov dioksida titana, modifitsirovannogo zhelezom [Structure and morphology of iron-modified titanium dioxide powders]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2011, vol. 47, no. 11, pp. 1323–1332. (In Russ.).
2. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L. Fotokataliticheskaya aktivnost' modifitsirovannogo zhelezom dioksida titana [Photocatalytic susceptibility of iron-modified titanium dioxide]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2012, no. 2, pp. 75–82. (In Russ.).
3. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Kalinnikov V. T. Fotokataliticheskaya aktivnost' mezoporistyh nanokompozitov $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [Photocatalytic activity of mesoporous $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites]. *Doklady Akademii nauk* [Papers of the Academy of Sciences], 2012, vol. 447, no. 5, pp. 523–525. (In Russ.).
4. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Kalinnikov V. T., Belikov M. L. Fotokataliticheskaya aktivnost' modifitsirovannogo vol'framom dioksida titana [Photocatalytic activity of tungsten-modified titanium dioxide]. *Doklady Akademii nauk* [Papers of the Academy of Sciences], 2012, vol. 443, no. 2, pp. 195–197. (In Russ.).
5. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Sintez i issledovaniya fotokataliticheskikh oksidnykh kompozitov titana(IV) i koba'ta(II) [Synthesis and studies of photocatalytic oxide composites of titanium (IV) and cobalt (II)]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2015, no. 7, pp. 398–407. (In Russ.).
6. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Sintez i fiziko-himicheskie svoystva fotokataliticheskikh oksidnykh kompozitov na osnove titana(IV) i koba'ta(II) [Synthesis and physicochemical properties of photocatalytic oxide composites based on titanium(IV) and cobalt(II)]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, vol. 52, no. 2, pp. 187–196. (In Russ.).
7. Sedneva T. A., Belikov M. L., Lokshin E. P. Sintez i fotokataliticheskie svoystva nanomaterialov na osnove titana (IV) i cinka (II) [Synthesis and photocatalytic properties of nanomaterials based on titanium (IV) and zinc (II)]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, vol. 52, no. 12, pp. 1343–1352. (In Russ.).
8. Belikov M. L., Sedneva T. A., Lokshin E. P. Sintez, svoystva i fotokataliticheskaya aktivnost' v vidimom svete nestekhiometricheskikh oksidnykh kompozitov na osnove dioksida titana [Synthesis, properties and photocatalytic activity in visible light of non-stoichiometric oxide composites based on titanium dioxide]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2020, vol. 56, no. 6, pp. 762–773. (In Russ.).

9. Belikov M. L., Sedneva T. A., Lokshin E. P. Adsorbcionnye i fotokataliticheskie svoystva dioksid titana, modificirovannogo vol'framom [Adsorptive and photocatalytic properties of titanium dioxide modified with tungsten]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2021, vol. 47, no. 2, pp. 154–162. (In Russ.).
10. Stepanov A. Y., Sotnikova L. V., Vladimirov A. A., Dyagilev D. V., Larichev T. A., Pugachev V. M., Titov F. V. Sintez i issledovanie fotokataliticheskikh svoystv materialov na osnove TiO₂ [Synthesis and study of photocatalytic properties TiO₂-based materials]. *Vestnik KemGU* [KemSU Bulletin], 2013, vol. 1, no. 2 (54), pp. 249–255. (In Russ.).
11. Safaryan S. A., Belikov M. L. Issledovanie fiziko-khimicheskikh i fotokataliticheskikh svoystv kompozitov na osnove dioksida titana i kobal'ta [The study of the physicochemical and photocatalytic properties of composites based on titanium dioxide and cobalt]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS], 2019, vol. 10, no. 1–3, pp. 310–318. (In Russ.).

Информация об авторах

С. А. Сафарян — аспирант, инженер-исследователь;

М. Л. Беликов — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

S. A. Safaryan — Graduate Student, Research Engineer;

M. L. Belikov — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 12.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 12.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.