

Влияние ионов Fe (III) на фотокаталитическую активность гидрозоля TiO₂

Горбунова В.А., Слепнева Л.М.

Белорусский национальный технический университет

С введением в структуру TiO₂ оптимальных количеств железа связывают перспективу получения фотокатализаторов, активных в видимом диапазоне спектра. Твердые растворы Ti(1-x)FexO(2-x/2) обладают высокой степенью замещения титана на железо, что объясняется близостью радиусов катионов Ti(4+) и Fe(3+). Анализ литературных источников выявил противоречивость сведений о влиянии железа на фотокаталитические характеристики диоксида титана. *Целью* исследования было определение влияния невысоких концентраций ионов железа (III) на фотокаталитическую активность гидрозоля диоксида титана в модельной реакции окислительной деструкции метилоранжа. Гидрозоль диоксида титана (0,01 М) был получен путем гидролиза изобутилата титана в октябре 2012 года и сохраняет свою структурную устойчивость, а также достаточно высокую фотокаталитическую активность в реакциях деструкции метилоранжа уже более года. Активность гидрозоля изучалась фотоколориметрическим методом (490 нм) при комплексном воздействии ультрафиолетового (УФ) и видимого излучений. Нами был приготовлен водный раствор сульфата железа (III) с молярной концентрацией ионов Fe³⁺ 0,0003 М, который использовался в качестве добавки к раствору гидрозоля TiO₂ в процессах разложения метилоранжа. Кроме этого была изучена фотодеструкция метилоранжа в водном растворе сульфата железа (III) без добавки гидрозоля диоксида титана. Водный раствор соли Fe (III) без добавки гидрозоля диоксида титана демонстрирует низкую скорость окисления метилоранжа, полнота разложения красителя не достигается, по-видимому, вследствие быстрого восстановления ионов Fe (III) до Fe (II). Для смешанных систем TiO₂/Fe³⁺ наблюдается увеличение скорости фотокаталитического разложения метилоранжа даже по сравнению с раствором чистого гидрозоля диоксида титана. Причем скорость реакции выше в системе с более высокой концентрацией ионов Fe³⁺. По-видимому, в основе сенсibilизации в гетерогенно-гомогенной системе Fe³⁺/TiO₂ лежит фотоперенос электрона в гидроксокомплекс (FeOH)²⁺ с образованием возбужденного кластера (FeTiO₂OH)²⁺, содержащего гидроксильные радикалы. Таким образом, было показано, что введение в раствор исходного гидрозоля TiO₂ незначительного количества ионов Fe(III) (молярная концентрация 0,000007 М и 0,000021 М) позволяет существенно увеличить скорость фотодеструкции метилоранжа (более,

чем в 2 раза).

УДК 541.182:546.824-31

Расчет размеров частиц коллоидного диоксида титана с применением уравнения Релея.

Слепнева Л.М., Горбунова В.А.

Белорусский национальный технический университет

Гидрозо́ль диоксида титана относится к практически не поглощающим видимый свет дисперсным системам. В этом случае, для оценки размеров дисперсных частиц могут быть использованы данные оптической спектроскопии и расчеты, основанные на применении уравнения Рэлея

$$I_p = 24\pi^3 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) \cdot \frac{V^2 \cdot v}{\lambda^4} \cdot I_0 = F \cdot \frac{V^2 \cdot v}{\lambda^4} \cdot I_0 \quad (1) \quad (\text{если диаметр частиц} \leq 1/10$$

длины волны падающего света), или уравнении Геллера $D = \frac{k}{\lambda^n}$ (если диаметр частиц меньше λ , но больше $1/10$ её величины).

Ранее была показана возможность применения уравнения Релея для расчета размеров частиц гидрозоля в диапазоне длин волн 490-670 нм. Это позволило применить его, используя $\lambda = 540$ нм ($5,4 \cdot 10^{-7}$ м). Оптическая плотность образца гидрозоля при этом была равна 0,36, длина кюветы 5 см. Концентрация диоксида титана в образце 0,808 кг/м³.

Величина F в уравнении Релея (1) – функция от показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды. Поскольку на ранних этапах образования гидрозоля формируется кристаллическая решетка анатазной модификации диоксида титана, это позволило нам в расчетах использовать значение показателя преломления анатаза 2,550. Учитывая, что весовая концентрация диоксида титана в образце гидрозоля была равна 0,808 кг/м³, а плотность анатаза $4,05 \cdot 10^3$ кг/м³, рассчитали объем частиц дисперсной фазы, который оказался равным $13,63 \cdot 10^{-24}$ м³.

Зная объем частиц, находим радиус:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V}{4 \cdot \pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 13,63 \cdot 10^{-24}}{4 \cdot 3,14}} = 1,482 \cdot 10^{-8} = 14,82 \text{ нм.}$$

Таким образом, диаметр частиц дисперсной фазы в гидрозоле диоксида титана, рассчитанный по уравнению Релея составлял 30 нм. Это соответствовало данным снимков атомно-силовой микроскопии (размер единичной частицы в конгломерате прокаленного образца гидрозоля диоксида титана составлял около 30 нм), а также данным рентгеноструктурного анализа (размер областей когерентного рассеяния составлял менее 40 нм.).