

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ
КОМПОЗИТОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕГРАДАЦИИ ЭОЗИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА**

А.А. Дамзина, О.А. Шашкина

Научный руководитель: доцент, к.х.н Л.Н. Скворцова

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: anna.damzina@yandex.ru

**INVESTIGATING PHOTO-CATALYTIC ACTIVITY OF METAL-CERAMIC COMPOSITES IN
EOSIN DEGRADATION USING COMPLEX IRON COMPOUNDS**

A.A. Damzina, O.A. Shashkina

Scientific Supervisor: Ph.D., Asst. Prof. L.N. Skvortsova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: anna.damzina@yandex.ru

***Abstract.** Iron-containing metal-ceramic composites based on silicon nitrides, titanium, and sialon were investigated in terms of their phase composition, as well as identification and evaluation of acid-base surface centers. It is shown that the base Lewis centers and the acid centers of Brensted are prevalent on the surface of the materials. The photocatalytic activity of composites was examined in the process of eosin degradation in presence of H₂O₂ and EDTA. The composites based on nitrides of silicon and titanium demonstrate the highest activity under ferric complex system conditions.*

Введение. Одной из острых экологических проблем современности является загрязнение объектов окружающей среды растворимыми органическими веществами (РОВ). Наиболее перспективными методами очистки сточных вод являются деструктивные методы с использованием высокой окислительной способности гидроксильных радикалов. Высокую активность в процессах окисления РОВ при воздействии УФ излучения и экономическую привлекательность имеют экологически безопасные Fe-содержащие катализаторы. Показана эффективность железосодержащих металлокерамических композитов (МКК) на основе нитридов кремния и бора для деструкции РОВ (щавелевая кислота, фенол, формальдегид) в условиях УФ излучения [1]. Композиты являются донорами железа для создания в растворе при внесении реагентов-активаторов (H₂O₂, H₂C₂O₄) различных фотокаталитических систем. Растущий интерес наблюдается к использованию системы фото-Фентона (Fe(II)/H₂O₂/УФ). Однако недостатком процесса является строгое требование pH 2–4. Представляет интерес исследовать активность комплексных соединений железа, которые могут быть эффективны в нейтральной среде. В работе [2] показано, что комплексы Fe(III)/ЭДТА активны в гомогенном катализе в области 6<pH<8.

Цель работы: оценка фотокаталитической активности железосодержащих металлокерамических композитов с добавкой ЭДТА в процессе деградации эозина.

Материалы и методы исследования. Изучены МКК на основе нитридов кремния, сialона и титана, полученные азотированием ферросиликоалюминия с добавками шунгита или металлического титана методом самораспространяющегося синтеза: Ш1 – 10 % шунгита, Ш2 – 20 % шунгита, РА-14 – 15

% титана, PA-15 – 20 % титана. Методом рентгеновской дифракции исследован фазовый состав образцов, индикаторным методом Гаммета и Танабэ установлены поверхностные кислотно-основные центры. В качестве органического загрязнителя выбран эозин, который является фотосенсибилизатором. Оценку степени деградации эозина в водном растворе проводили спектрофотометрическим методом при $\lambda=515\text{nm}$ на спектрофотометре ПЭ-5400 В. Исследование эозина в качестве фотосенсибилизатора процесса генерирования водорода из гидразина осуществляли методом газовой хроматографии.

Результаты. В таблице 1 представлен фазовый состав исследуемых образцов. Установлено, что в композите Ш1 доминирует фаза нитрида кремния, а в композите Ш2 – силана. Добавка шунгита способствует образованию карбида кремния (SiC), характеризующегося полупроводниковыми свойствами. Образцы PA-14 и PA-15 на основе нитридов кремния и титана отличаются разным соотношением основных фаз: в МКК PA-14 преобладает $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, а в PA-15 – TiN.

Таблица 1

Фазовый состав МКК и содержание Fe по результатам микрорентгенспектрального анализа

Композит	Ш1	Ш2	PA-14	PA-15
Фазовый Состав	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Fe}$, $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, SiC, Fe_xSi_y	$\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Fe}$, SiC, Fe_xSi_y	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, TiN, Fe, Fe_xSi_y	TiN, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, Fe, Fe_xSi_y
w(Fe), %	1,8-2,6	2,6-2,7	2,9-4,1	2,0-4,7

С целью установления количества поверхностных центров определённой кислотности построены кривые распределения центров адсорбции (РЦА) с использованием 16 индикаторов со значением рКа в интервале $-0,29...+12,80$. Для идентификации РЦА композитов Ш1 и Ш2 изучены кислотно-основные свойства Al_2O_3 и металлического железа (рис. 1).

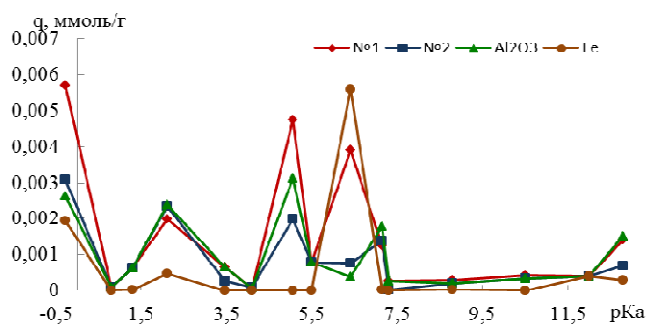


Рис. 1. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности композитов и их отдельных фаз

В композите Ш1 наблюдается большее количество основных центров Льюиса ($\equiv\text{N}$) и кислотных центров Бренстеда ($\text{SiO-H}^{\delta+}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Si}(\text{OH})_4$). Наибольшее количество центров сформировано фазой металлического железа ($\text{pKa} = 6,4$). Распределение центров адсорбции ($\equiv\text{Al}$; $\text{AlOH-H}^{\delta+}$; $\text{AlO:H}^{\delta-}$) по поверхности композита с преобладающей фазой $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ (Ш2) коррелирует с РЦА на поверхности Al_2O_3 , что указывает на доминирующее участие алюминия и кислорода в их формировании.

На рис. 2 приведены результаты исследования активности композитов в процессе деградации эозина в условиях системы фото-Фентона и феррикомплексонатной. Видно, что наибольшая степень

деколоризации раствора эозина наблюдается при использовании феррикомплексонатной системы с большей концентрацией ЭДТА ($\text{Fe}/0,2\text{MЭДТА}/0,1\text{MН}_2\text{O}_2$), что может быть связано с повышением реакционной способности образующегося комплекса FeЭДТА . При этом лучшие результаты (85 и 69 %) наблюдаются при использовании МКК на основе нитридов кремния и титана (РА-14, РА-15), что может быть связано с участием фазы TiN .

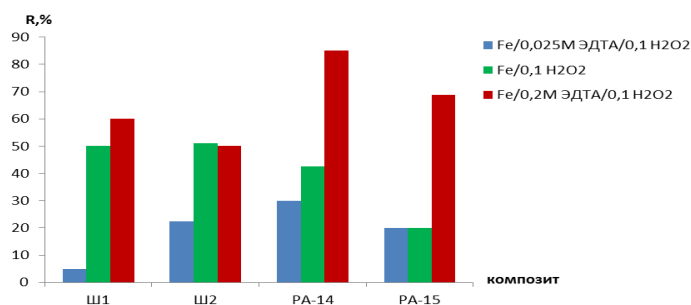


Рис.2. Степень деградации эозина с использованием различных фотокаталитических систем

В таблице 2 приведены результаты оценки фотокаталитической активности МКК в процессе генерирования водорода из гидразина с добавкой эозина. Видно, что эозин способствует значительному увеличению производительности генерирования молекулярного H_2 , что, по-видимому, связано с его участием в фотосенсибилизации процесса.

Таблица 2

Результаты оценки производительности композитов в процессе генерирования водорода
($\text{мкмоль}/\text{г}\cdot\text{ч}$) из раствора гидразина ($m_{\text{кт}} = 200 \text{ мг}$; $v_{\text{р-ра}} = 20 \text{ мл}$; $\tau_{\text{уф}} = 20 \text{ мин}$)

Система\композит	Ш 1	Ш 2	РА-14	РА-15
$0,2 \text{ M N}_2\text{H}_4 + 0,001 \text{ M H}_2\text{O}_2$	376	211	25	146
$0,2 \text{ M N}_2\text{H}_4 + 100 \text{ мг/л Эозин} + 0,001 \text{ M H}_2\text{O}_2$	849	312	107	208

Вывод. Активность железосодержащих МКК на основе нитридов кремния, титана и силана в процессах деградации РОВ связана с участием железа в образовании фотокаталитических систем, генерирующих гидроксил-радикалы. Показано, что участие комплекса Fe(II/III) с ЭДТА значительно эффективнее в процессе образования OH -радикалов, чем аквакомплексов Fe(II/III) .

Исследования проведены при поддержке проекта РФФИ №16-03-00635 а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skvortsova L.N., Chuklomina L.N., Mokrousov G.M., Batalova V.N., Wu J.J. Catalytic Oxidation of Phenol in the Presence of Iron-containing Composites Based on Silikon and Boron Nitrides // Russian Journal of Applied Chemistry. 2012. Vol. 85. N 1. P. 2021-2025.
2. Сычев А. Гомогенный катализ соединениями железа / А. Сычев, В. Исак. – Кишинев, 1988. – 214 с.