

Но при составлении технологии переработки гальванических отходов на конкретном предприятии следует также изучить возможность использования относительно недорогих компонентов для проведения реакций, которые могут содержаться в производственных отходах рядом расположенных предприятий. Применение этих веществ в процессе очистки гальванических отходов может снизить общие расходы проекта. Также к снижению общих затрат приводит, например, отказ от реагентных методов обезвреживания отработанных технологических растворов и замена их регенерацией, а в тех случаях, когда она невозможна или нецелесообразна - рекуперацией ценных и экологически опасных составляющих гальванических отходов. Еще один пример снижения затрат проекта это выбор такой технологии регенерации и рекуперации, который не требует дополнительных площадей, связанных с капитальным строительством и приобретением или изготовлением очень дорогостоящего оборудования. Также при использовании реагентной технологии или электрофлотации для очистки сточных вод, поступающих от промывных ванн (разбавленные стоки), можно снизить в десятки раз нагрузку на очистные сооружения. И тем самым снизить их мощность (соответственно, их размер, стоимость и эксплуатационные расходы) путем добавления в технологическую схему первой стадии промывки деталей в ванне с непроточной водой (ванне улавливания), оборудованной погружными электрохимическими модулями.

Список использованных источников

1. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под. ред. проф. В.Н. Кудрявцева. - Изд. 2-е, перераб. и доп. - М.: Глобус, 2002. - 352 с.
2. ГОСТ Р 12.3.008-75. Производство покрытий металлических и неметаллических неорганических. Общие требования безопасности. - М.: Изд-во стандартов, 2000. - 13 с.

УДК 541.145

## САМООЧИЩАЮЩИЕСЯ ПОКРЫТИЯ С ФОТОАККУМУЛИРУЮЩЕЙ ФУНКЦИЕЙ

*Студ. Садовская Л.Ю., к.х.н., доц. Свиридова Т.В.*

*Белорусский государственный университет*

Одним из перспективных направлений современного химического материаловедения и прикладной фотохимии, наиболее интенсивно развивающихся в последнее время, является создание эффективных самоочищающихся и самодезинфицирующихся покрытий на основе использования фотокаталитических процессов. Такие материалы обеспечивают глубокую деструкцию (вплоть до полной минерализации) поллютантов различной природы (прежде всего, органических). Не менее важным является и то, что фотокаталитические системы способны обеспечить высокий уровень патофизиологической активности, что открывает широкие возможности по разработке на этой основе технологий безреагентного уничтожения патогенных бактерий, вирусов, грибов и т.д.

Поскольку диоксид титана ( $TiO_2$ ) обладает высокой фотокаталитической активностью и фотокоррозионной стабильностью, в настоящее время он считается одним из наиболее перспективных полупроводниковых фотокатализаторов. Возможность получения диоксида титана в виде пленок, нано-, микро- и ультрадисперсных порошков и суспензий, а также возможность его модифицирования другими оксидами, способными выступать в роли своеобразных промоторов фотокаталитического процесса, и металлическими наночастицами, повышающими его патофизиологическую активность, а также различными красителями с целью расширения области спектральной чувствительности получаемого фотокатализатора, открывают широкие перспективы по целенаправленному дизайну фотокаталитических систем направленного действия на основе  $TiO_2$ .

Стандартными приемами поверхностного модифицирования дисперсного диоксида титана, позволяющими получать сложнооксидные и композитные фотокатализаторы, являются золь-гель-синтез, а также различного рода технологии, использующие реакции гидролиза органического прекурсора или легкогидролизуемого субстрата. С другой стороны сольвотермический синтез, основанный на контролируемом проведении поликонденсации оксокислот переходных элементов, также открывает широкие возможности по созданию гибридных фотокаталитических систем оксидной и сложнооксидной природы, поскольку позволяет наносить на поверхность дисперсных частиц модифицирующее вещество в виде частиц, а также островковых и сплошных пленок.

Цель настоящего исследования состояла в изучении возможности сольвотермического модифицирования ультрадисперсного диоксида титана оксидами молибдена, вольфрама и ванадия и изучение фотокаталитической активности получаемых гибридных оксидных систем как в условиях непрерывного ультрафиолетового (УФ) облучения, так и в темновых условиях.

В качестве объекта исследования были выбраны золи  $TiO_2$ , получаемые путем осаждения из кислых растворов тетрахлорида титана водным раствором аммиака с последующей стабилизацией полученного золя раствором азотной кислоты. По данным рентгенографического исследования, полученный диоксид титана представлял собой нанодисперсный анатаз с размером областей когерентного рассеяния 3–4 нм.

Оксиды молибдена, вольфрама и ванадия на поверхность дисперсного диоксида титана наносили путем проведения контролируемой термостимулированной (при температуре 50 – 100 °С) поликонденсации соответствующих оксокислот в водной среде (концентрация кислот составляла 0,2 моль/дм<sup>3</sup>). Водные растворы оксокислот получали из растворов солей молибдата, вольфрамата и ванадата натрия (марки

ч.д.а.) по ионнообменной методике с использованием сильнокислотного катионита КУ-2 в Н-форме. По данным электронно-микроскопического исследования, оксиды молибдена, ванадия и вольфрама, на поверхности дисперсного  $TiO_2$  осаждались в виде аморфных пленок с вкраплениями индивидуальных частиц. Согласно данным рентгенофлуоресцентной спектроскопии, содержание модифицирующих оксидов не превышало 5 %.

Фотокаталитическую активность индивидуального диоксида титана и гибридных оксидных фотокатализаторов на его основе исследовали в условиях непрерывного облучения ртутной лампой (365 нм). После прекращения облучения измеряли величину диффузного отражения в области поглощения красителя Родамин 6G, нанесенного на поверхность слоя фотокатализатора, получавшегося из суспензий оксидов. Значения оптической плотности переводили в значения диффузионного отражения ( $R$ ) и по формуле Кубелки–Мунка

$$C \propto \frac{(1-R)^2}{R}$$

пересчитывали в величину поверхностной концентрации красителя ( $\Gamma$ ).

По данным выполненных измерений сольво-термическое нанесение на поверхность дисперсного диоксида титана триоксида молибдена существенно (более чем в 2,5 раза) увеличивает его фотоактивность в условиях непрерывного УФ-облучения (рис. 1).

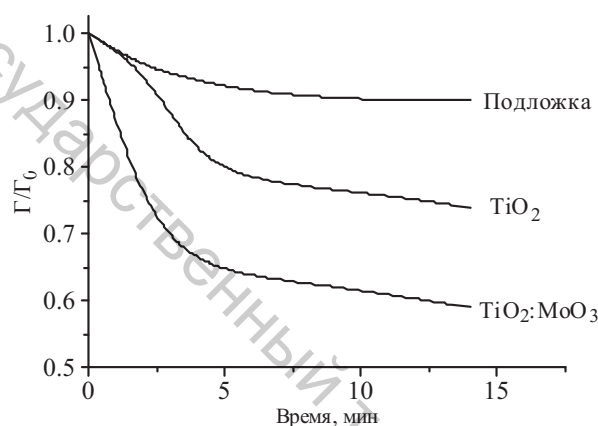
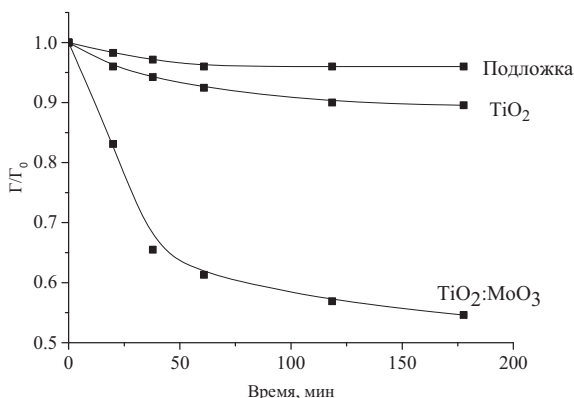
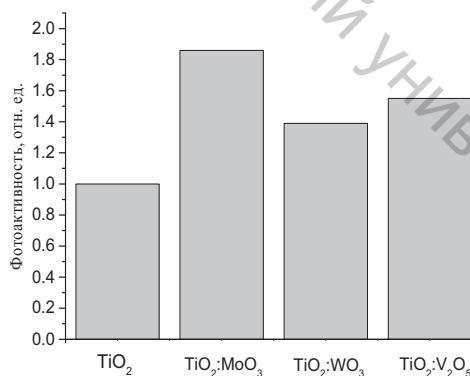


Рисунок 1 – Зависимость относительной поверхностной концентрации красителя во времени при непрерывном УФ-облучении на поверхности немодифицированной подложки,  $TiO_2$  и гибридного фотокатализатора на его основе

Следует отметить, что гибридный фотокатализатор на основе диоксида титана и триоксида молибдена оказывается фотоактивным и после прекращения освещения (рис. 2 а). Действительно, в то время как фотоактивность диоксида титана практически не изменяется при прекращении УФ-облучения, гибридный оксидный титан-молибденовый фотокатализатор продолжает разрушать краситель. Кинетическая кривая темновой деградации красителя на поверхности гибридного фотокатализатора носит затухающий характер и указывает на наличие у фотокатализатора наведенной окислительной активности.



а



б

Рисунок 2 – Зависимость относительной поверхностной концентрации красителя во времени при непрерывном УФ-облучении на поверхности немодифицированной подложки,  $TiO_2$  и гибридных фотокатализаторов на его основе (а); относительная фотоактивность индивидуального дисперсного диоксида титана, а также диоксида титана, модифицированного триоксидом молибдена, оксидом вольфрама и оксидом ванадия в темновых условиях после 10 минут УФ-облучения (б)

Результаты выполненного исследования позволяют заключить, что переход от индивидуального  $\text{TiO}_2$  к его смеси с микрокристаллическим  $\text{MoO}_3$  увеличивает его фотоактивность в условиях непрерывного УФ-облучения 1,3 раза. Следует отметить, что фотоактивность гибридных фотокатализаторов существенно зависит от содержания в них  $\text{MoO}_3$  и может как превышать фотоактивность  $\text{TiO}_2$  (достигая максимума при содержании  $\text{MoO}_3$  в гибридном фотокатализаторе 16,6 мол.%), так и уступать ей.

Гибридные фотокатализаторы, получаемые путем сольвотермического нанесения на поверхность дисперсного диоксида титана оксидов вольфрама и ванадия, также демонстрируют в темновых условиях наведенную окислительную активность, однако их фотоактивность существенно уступает соответствующему показателю для катализатора на основе оксидов титана и молибдена (рис. 2 б). Способность триоксида молибдена выступать в роли сенсibilизатора окислительных процессов обусловлена возможностью аккумуляции фотогенерированного в  $\text{TiO}_2$  заряда за счет протекания процесса  $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$ . В случае оксидов вольфрама и ванадия генерация восстановленных состояний затруднена, что не позволяет им выступать в качестве эффективных фотоаккумуляторов и промоторов фотокаталитических процессов.

Полученные результаты показывают возможность использования сольвотермического синтеза для формирования гибридных оксидных фотокаталитических систем, а также демонстрируют возможность создания на основе фотоаккумулирующих фотокатализаторов, сохраняющих окислительную активность в темновых условиях.

УДК 621.357.7

## СОНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕТАЛЛОВ ПОЛИОКСОКИСЛОТАМИ

*Студ. Логвинович А.С., к.х.н., доц. Свиридова Т.В.*

*Белорусский государственный университет*

Молибденовая кислота — типичный представитель класса неорганических полимеров, который выгодно отличается от других полиоксокислот подобного рода (таких, как ванадиевая или вольфрамовая кислоты) тем, что полимеризационные процессы в ее объеме завершаются на ранних стадиях образования олигомеров и не приводят к формированию наночастиц или гелей. Продуктами спонтанной полимеризации молибденовой кислоты в водном растворе оказываются молибден-оксидные частицы, включающие лишь несколько десятков атомов молибдена. Это приводит к тому, что водные растворы молибденовой кислоты характеризуются низкими значениями pH, а, значит, демонстрируют высокую реакционную способность по отношению к металлам различной природы. Данное обстоятельство открывает широкие перспективы для химической иммобилизации продуктов поликонденсации молибденовой кислоты к металлической поверхности. Дополнительные возможности по химической пришивке молибден-оксидных кластеров к поверхности металла открывает сонохимическое (ультразвуковое) облучение, которое, будучи мощным и универсальным по масштабу воздействия фактором, способно стимулировать различные химические и физические процессы (в том числе травление металла, окислительно-восстановительные процессы, поликонденсацию неорганического полимера и т.д.).

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности ультразвуковой иммобилизации молибденосодержащих частиц к поверхности гальванического никеля и изучение свойств получаемых при этом металл-оксидных пленочных композитов.

Объектами исследования были выбраны гальванические никелевые пленки, толщина которых составляла 20 мкм, осажденные на медную подложку (фольга) из стандартного сульфатного электролита матового никелирования. Сонохимическое облучение никеля проводили при помощи генератора Vandelin Sonopuls мощностью 2200 Вт (22 кГц, 10 мин.) в водном растворе молибденовой кислоты (0,5 М), полученной из раствора молибдата натрия по ионообменной методике.

На первом этапе исследования было продемонстрировано, что формируемая на никелевой поверхности молибденосодержащая пленка является тонкой, беспористой и малодефектной, что подтверждается данными, полученными с помощью электронной микроскопии (рис. 1а).

Морфология поверхности молибденосодержащей пленки полностью повторяет микрорельеф исходного гальванического никеля. При этом на поверхности модифицированного металла отчетливо различимы дискретные частицы, которые с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии идентифицированы как частицы индивидуального триоксида молибдена.

Рентгенофлуоресцентный анализ (рис. 1б) показал, что поверхностная концентрация атомов молибдена для сонохимически модифицированного никеля не превышает 11 ат. %. К увеличению данного показателя не приводит и многократная сонохимическая обработка никеля в растворе молибденовой кислоты, что косвенно подтверждает факт именно химической иммобилизации продуктов поликонденсации молибденовой кислоты к поверхности никеля.

Установлено, что в молибденосодержащую пленку в процессе формирования может быть дополнительно инкорпорирован антикоррозионный агент (в частности, бензотриазол) по окклюзионному механизму.