

СОРБЦИОННЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАДМИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ TiO_2

Т.А. Халявка^{1,2}

¹Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина

²Национальный педагогический университет им. М.П. Драгоманова
ул. Пирогова, 9, Киев, 01601 Украина, takhalyavka@rambler.ru

Синтезированы мезопористые кадмийсодержащие порошки диоксида титана, содержащие фазы анатаза, рутила и титаната кадмия. Кадмийсодержащие порошки проявили более высокую фотокаталитическую активность по сравнению с TiO_2 в реакциях деструкции сафранина и тетрадецилпиридиний хлорида. Установлено, что константы скорости деструкции сафранина возрастают с увеличением его адсорбции.

Введение

Большую долю загрязнителей водных стоков составляют красители и поверхностно-активные вещества. Для очистки стоков используют разные физико-химические методы: химическую коагуляцию, осаждение, адсорбцию и др. Одним из перспективных методов является фотокатализ, который позволяет полностью минерализовать загрязняющее вещество или перевести его в нетоксическое состояние. В последнее время в качестве фотокатализаторов используются TiO_2 , WO_3 , ZnO , SnO_2 и др. [1, 2]. Наиболее широко известным является диоксид титана, для активации которого требуется УФ облучение ($\lambda \leq 387\text{nm}$). К сожалению, высокая скорость рекомбинации пары электрон–дырка в облученных частицах уменьшает эффективность действия данного фотокатализатора. Эту проблему можно решить с помощью допирования TiO_2 [3, 4]. В качестве допанта используют кадмий, который может или сорбироваться на поверхности диоксида титана или встраиваться в его решетку. В зависимости от метода допирования и количества допанта может наблюдаться как отрицательный [5, 6], так и положительный эффект [7].

В работе представлены результаты исследования фотокаталитической и сорбционной активности кадмийсодержащих порошков диоксида титана на примере реакций деструкции сафранина и тетрадецилпиридиний хлорида.

Экспериментальная часть

Для получения кадмийсодержащих порошков диоксида титана использовали полимер тетрабутоксититан (IV) (Aldrich) (3г), лимонную кислоту (0,06 г), рициновое масло (2 мл) и хлорид кадмия (0,51, 1 и 1,5 г). Смесь тщательно перемешивали до получения однородной массы и прокаливали при 500°C на протяжении 2 часов в присутствии кислорода воздуха. Соответственно, полученные образцы обозначены как $1\text{Cd}/\text{TiO}_2$, $2\text{Cd}/\text{TiO}_2$ и $3\text{Cd}/\text{TiO}_2$. Кроме этого, таким же способом был получен образец диоксида титана.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре "ДРОН-4-07" (Россия) при CuK_α -излучении (с медным анодом и никелевым фильтром) в отраженном пучке и геометрии регистрации по Бреггу–Брентано ($2\Theta = 10\text{--}70^\circ$).

Величины удельной поверхности образцов ($S_{\text{уд}}$), а также распределение пор по объему были определены с помощью прибора Quantachrom NovaWin2. Для вычисления

$S_{уд}$, использовали метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Радиус пор (R), а также объем пор (V) определяли с помощью метода Баррета–Джойнера–Халенды.

Фотокаталитическую активность образцов изучали на примере реакций деструкции катионного красителя – сафранина (СФ) ($c = 0,03$ г/л), а также катионного ПАВ – тетрадецилпиридиний хлорида (ТДПХ) ($c = 0,09$ г/л), которые являются модельными веществами-загрязнителями водных стоков. Перед облучением суспензии фотокатализатора (4 г/л) в водном растворе субстрата выдерживали в темноте до установления сорбционного равновесия. Концентрацию исследованных субстратов во время эксперимента определяли спектрофотометрически с помощью спектрофотометра СФ-46 при $\lambda = 520$ нм для СФ и $\lambda = 260$ нм для ТДПХ. Константы скорости деструкции исследованных веществ определяли по кинетическому уравнению первого порядка.

Облучение водных растворов красителя и ПАВ проводили с помощью УФ лампы БУВ-30 мощностью 30 Вт в кварцевом реакторе в присутствии кислорода воздуха при перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 100 об/мин в течение 1 ч. при pH 7.

Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ образцов подтвердил наличие фотокаталитически активной фазы анатаза во всех образцах. На дифрактограмме образца диоксида титана видны интенсивные пики $2\Theta = 25,5, 37,8, 40,0, 54,0, 55,0$, которые относят к фазе анатаза (рис. 1).

Такие же пики характерны для кадмийсодержащих образцов (рис. 2). Как и в работах [7–9], где установлено что добавки Cd, Au, Mn и Ag усиливают кристаллизацию порошков и способствуют переходу анатаза в рутил, во всех наших образцах были обнаружены пики, соответствующие фазе рутила. Авторы работ [10, 11] утверждают, что добавки Al, Si, Zr предотвращают переход анатаза в рутил. Установлено, что в кадмийсодержащих образцах ($2Cd/TiO_2, 3Cd/TiO_2$) присутствует фаза титаната кадмия. Такая же фаза была обнаружена в работе [7].

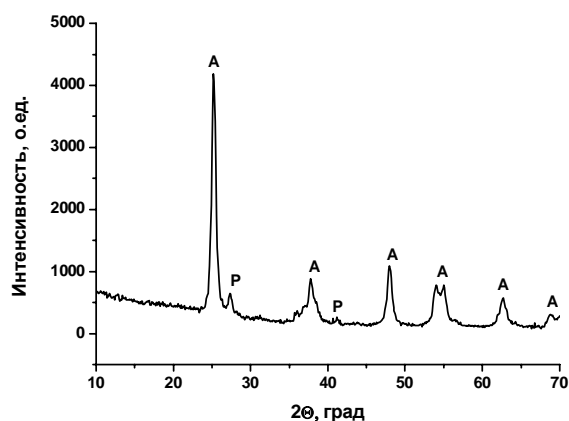


Рис. 1. Дифрактограмма порошка TiO₂.

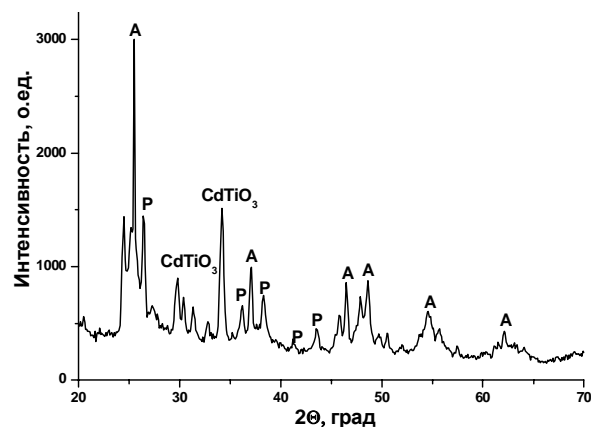


Рис. 2. Дифрактограмма порошка 2Cd/TiO₂.

Исследование полученных при 20⁰С изотерм сорбции-десорбции азота для синтезированных образцов показало наличие петли гистерезиса во всех случаях (рис. 3), что свидетельствует о мезопористой структуре порошков [12].

Удельная поверхность кадмийсодержащих порошков увеличивается приблизительно в 1,5–1,8 раза (табл. 1). Величина среднего радиуса пор уменьшается от 4,87 до 3,13 нм (табл.1). Объем пор композитных образцов почти не меняется по сравнению с чистым диоксидом титана (0,12 см³/г) и составляет 0,11 см³/г.

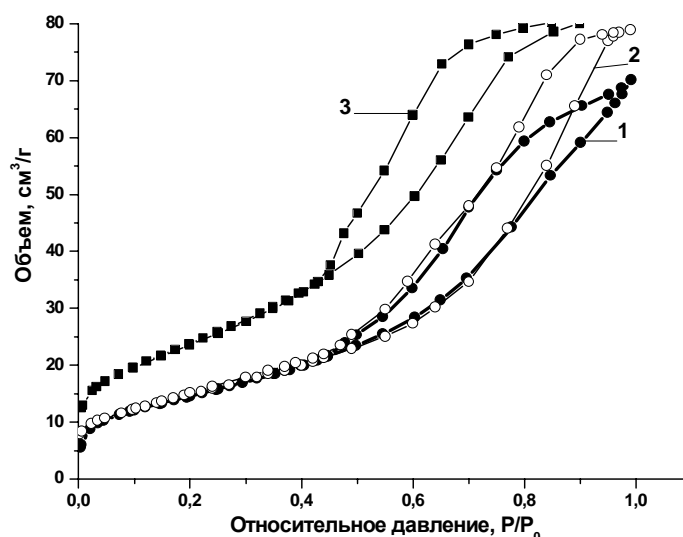


Рис. 3. Изотермы сорбции-десорбции азота, полученные при 20⁰С: 1 - 2Cd/TiO₂, 2 - TiO₂, 3 - 1Cd/TiO₂).

Таблица 1. Характеристики полученных образцов

| Образец | Удельная поверхность, м ² /г | Средний радиус пор, нм | Объем пор, см ³ /г |
|------------------------|---|------------------------|-------------------------------|
| TiO ₂ | 72 | 4,87 | 0,12 |
| 1Cd/TiO ₂ | 94 | 3,13 | 0,12 |
| 2 Cd /TiO ₂ | 81 | 4,36 | 0,11 |
| 3 Cd /TiO ₂ | 76 | 4,1 | 0,11 |

Адсорбционное равновесие в системе фотокатализатор-субстрат устанавливалось в случае СФ и ТДПС за 1 ч. Наибольшую адсорбционную активность проявил образец диоксида титана, несмотря на наименьшее значение удельной поверхности. Это может быть связано с наличием пор большого радиуса (табл. 1), которые принимают участие в процессе адсорбции.

В присутствии порошка диоксида титана фотокаталитическая деструкция исследованных веществ на порядок увеличивается (табл. 2).

Таблица 2. Константы скорости деструкции и величина сорбции исследованных веществ в присутствии кадмийсодержащих фотокатализаторов на основе диоксида титана

| Образец | Субстрат | | | |
|----------------------|--|------|--|------|
| | СФ | | ТДПС | |
| | k _d × 10 ³ , с ⁻¹ | a, % | k _d × 10 ³ , с ⁻¹ | a, % |
| - | 0,03 | - | 0,09 | - |
| TiO ₂ | 0,11 | 76,5 | 0,12 | 23 |
| 1Cd/TiO ₂ | 0,81 | 63,8 | 0,22 | 7,86 |
| 2Cd/TiO ₂ | 0,77 | 55,6 | 0,21 | 15,6 |
| 3Cd/TiO ₂ | 0,60 | 50,3 | 0,17 | 15,0 |

Установлено также, что во всех случаях повышенную фотокаталитическую активность по сравнению с чистым диоксидом титана проявляют

кадмийсодержащие порошки. В случае деструкции сафранина величина константы скорости реакции возрастает в 5–7 раз, для реакции с ТДПХ – в 1,3–1,8 раз. Такое повышение фотокаталитической активности этих материалов по сравнению с чистым диоксидом титана может быть связано как с увеличением удельной поверхности, так и с возникновением новых типов поверхностных центров [13]. Кроме того, межфазные гетеропереходы могут способствовать разделению зарядов при УФ облучении [14].

Как видно из табл. 2, константы скорости фотореакций деструкции сафранина увеличиваются с повышением количества адсорбированного вещества. Это свидетельствует о том, что в первую очередь фотокаталитической деструкции подвергаются адсорбированные на поверхности катализатора молекулы субстрата. Наибольшую фотокаталитическую способность в реакциях деструкции СФ проявил образец 1Cd/TiO₂. В случае ТДПХ нет прямой зависимости величины константы скорости деструкции от количества сорбированного вещества, как было показано ранее в [15].

Выводы

Показано, что использованный метод синтеза позволяет получить кадмийсодержащие порошки диоксида титана, которые характеризуются высокими значениями удельной поверхности и проявляют повышенную фотокаталитическую активность в реакциях деструкции СФ и ТДПХ по сравнению с недопированным диоксидом титана.

Литература

1. Alinsafi A., Evenou F., Abdulkarim E.M., Pons M.N., Zahraa O., Benhammou A., Yaacoubi A., Nejmeddine A. Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis // *Dyes Pigm.* – 2007. – V. 74. – P. 439–445.
2. Kansal S.K., Singh M., Sud D. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – V. 141. – P. 581–590.
3. Chen X., Lou Y., Dayal S., Qiu X., Krolicki R., Burda C. Doped Semiconductor Nanomaterials // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2009. – V. 5, № 9. – P. 1408–1420.
4. Domaradzki J., Borkowska A., Kaczmarek D., Prociow E. Transparent oxide semiconductors based on TiO₂ doped with V, Co and Pd elements // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2006. – V. 352. – P. 2324–2327.
5. Li X. S., Fryxell G. E., Engelhard M. H., Wang C. The synthesis of cadmium doped mesoporous TiO₂ // *Inorg. Chem. Commun.* – 2007. – V. 10. – P. 639–641.
6. Shin Y., Arey B. W., Wang C., Li X. S., Engelhard M. H., Fryxell G. E. Synthesis and characterization of phosphate-coated mesoporous titania and Cd-doping of same via ion exchange // *Inorg. Chem. Commun.* – 2007. – V. 10. – P. 642–645.
7. Andronic L., Enesca A., Vladuta C., Duta A. Photocatalytic activity of cadmium doped TiO₂ films for photocatalytic degradation of dyes // *Chem. Engine. J.* – 2009. – V. 152, N 1. – P. 64–71.
8. Xu J.P., Shi S.B., Li L., Wang J.F., Lv L.Y., Zhang F.M., Du Y.W. Effect of manganese ions concentration on the anatase–rutile phase transformation of TiO₂ films // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2009. – V. 70. – P. 511–515.
9. Smirnova N., Vorobets V., Linnik O., Manuilov E., Kolbasov G., Eremenko A. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ films modified with silver and gold nanoparticles. // *Sur. Interface Anal.* – 2010. – V. 42. – P. 1205–1208.

10. Antonelli D.M., Ying J.Y. Synthesis of Hexagonally-Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method // *Angew. Chem.* – 1995. – V. 34, N 18. – P. 2014–2017.
11. Kim J., Song K.C., Focillias S., Pratsinis S.E. Dopants for synthesis of stable bimodally porous titania // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2001. – V. 21, N 16. – P. 2863–2872.
12. Lowell S., Shields J.E. *Powder Surface Area and Porosity.* – London: Chapman & Hall, 1998. – 420 p.
13. Ptashko T., Smirnova N., Eremenko A., Oranska E., Huang W. Synthesis and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂/ZnO with improved hydrophilicity // *Ads. Sci. Technology.* – 2007. – V. 25, N 1–2. – P. 35–43.
14. Smirnova N.P., Manuilov E.V., Korduban O.M., Gnatyuk Yu.I., Kandyba V.O., Eremenko A.M., Gorbyk P.P., Shpak A.P. Design of Ag-Modified TiO₂-Based Films with Controlled Optical and Photocatalytic Properties // *Nanomater. and Supramolec. Struct.* – 2010. – Part 3. – P. 131–144.
15. Халявка Т.А., Капинус Е.И., Стрелко В.В., Шимановская В.В. Фотокаталитическая деструкция тетрадецилпиридиний хорида на диоксиде титана в водных растворах // *Химия и технология воды.* – 2000. – Т. 22, № 6. – С. 84–593.

СОРБЦІЙНІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАДМІЙВМІСНИХ ПОРОШКІВ TiO₂

Т.О. Халявка^{1,2}

¹*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 13, Київ, 03164, Україна*

²*Національний педагогічний університет ім. М.П. Драгоманова
вул. Пирогова, 9, Київ, 01601, Україна, takhalyavka@rambler.ru*

Синтезовано мезопоруваті кадмійвмісні порошки діоксиду титану, що містять фази анатазу, рутилу та титанату кадмію. Кадмійвмісні порошки виявили більш високу фотокаталітичну властивість у порівнянні з TiO₂ в реакціях деструкції сафраніну та тетрадецилпиридиній хлориду. Встановлено, що константи швидкості деструкції сафраніну зростають зі збільшенням величини адсорбції.

SORPTION AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF CADMIUM-CONTAINING TiO₂ POWDERS

T.A. Khalyavka^{1,2}

¹*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of
Ukraine*

13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

²*National Pedagogical Dragomanov University*

9 Pirogova Str., Kyiv, 01601, Ukraine, takhalyavka@rambler.ru

Mesoporous cadmium doped TiO₂ powders composed of anatase, rutile and cadmium titanate have been synthesized The Cd/TiO₂ composites showed higher photocatalytic activity in destruction of safranin and tetradecylpyridinium chloride as compared with TiO₂. It has been found that the increase in the rate of photocatalytic safranin destruction coincides with adsorption capability of composites.