

УДК 544.526.5

Т.А.Халявка, Н.Н.Цыба, С.В.Камышан, Е.И.Капинус

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ТИТАНАТОМ БАРИЯ

Получены мезопористые образцы диоксида титана, модифицированного титанатом бария. С увеличением доли титаната бария в образцах удельная поверхность и средний объем пор увеличиваются, а средний радиус пор уменьшается. При исследовании фотокаталитической активности порошков в реакциях деструкции органических красителей обнаружен синергетический эффект для комбинированных образцов, который можно объяснить появлением гетеропереходов между фазами, вызывающих разделение зарядов при УФ-облучении и увеличивающих время их жизни. Установлено, что константы скорости деструкции красителей возрастают с увеличением их сорбции. Наибольшую фотокаталитическую и сорбционную активность проявил образец, содержащий 10 % TiO_2 и 90 % BaTiO_3 .

ВВЕДЕНИЕ. Среди разнообразия фотокатализаторов самым известным и распространенным является диоксид титана (TiO_2) [1, 2]. Так, на его поверхности могут быть окислены и минерализованы органические вещества различной природы и строения. Еще с 1994 года фотокаталитические системы для очистки воздуха на основе диоксида титана находят коммерческое применение на специальных производствах (уничтожение следов нитроглицерина в цехах по производству взрывчатых веществ, обезвреживание этилена на складах, в офисных и бытовых помещениях и др.).

Диоксид титана является перспективным материалом для использования в оптических устройствах, солнечных элементах, сенсорах, бактерицидных и супергидрофильных покрытиях.

На сегодняшний день чистый TiO_2 наиболее широко применяется в фотокатализе, в частности для деструкции и минерализации органических и неорганических загрязнителей [1–4]. Он является дешевым и нетоксичным катализатором и, кроме того, после окончания реакции его можно легко отделить от раствора фильтрованием или центрифугированием.

Однако чистый полупроводник обнаруживает относительно низкую фотокаталитическую эффективность. Основным фактором, который контролирует фотоактивность, является высокая степень рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок [5, 6]. Но пара электрон–дырка может иметь и такое среднее время жизни, которого будет достаточно для диффузии к по-

верхности. Этому будет способствовать интенсивность облучения или сильное поглощение фотонов, оба эти фактора повышают число пар электрон–дырка. С другой стороны, на время жизни пары электрон–дырка может влиять число центров рекомбинации на фотокатализаторе, которыми могут быть различные примеси, дефекты кристаллической структуры, с повышением количества которых повышается и возможность рекомбинации [7].

Одним из путей повышения фотокаталитической активности диоксида титана является получение двойных систем диоксид титана—полупроводник. Разработка таких материалов направлена на достижение более продуктивного разделения зарядов и увеличение их времени жизни путем межфазового переноса зарядов. В подобной комбинированной системе действует синергетический эффект и поиск таких новых систем весьма актуален, а создание на их основе более эффективных фотокатализаторов для очистки окружающей среды от токсичных веществ является важной прикладной задачей.

Перспективными фотокатализаторами, которые можно было бы использовать для получения двойных систем, являются титанаты щелочно-земельных металлов, благодаря их химической стойкости и фотоактивности в реакциях деструкции красителей, хлорорганических соединений, пестицидов [8–12]. Среди них одно из ведущих мест занимает сегнетоэлектрик титанат бария BaTiO_3 . Он широко используется в качестве диэлектрика при изготовлении керамических

многослойных конденсаторов, термисторов, чувствительных элементов для сенсоров газов и паров воды, носителей катализаторов, а также в качестве материала для пьезоэлектрических микрофонов и пьезокерамических излучателей.

Титанат бария известен как катализатор для частичного окисления метана при высокой температуре. Кристаллы BaTiO_3 обладают полупроводниковыми свойствами, имеют ширину запрещенной зоны порядка 3 эВ. Также выявлены его фотокаталитические свойства [8–13].

Цель нашей работы — получение и исследование характеристик, а также фотокаталитической и сорбционной активности диоксида титана, титаната бария и комбинированных образцов $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ по отношению к катионным красителям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Дисперсный порошок титаната бария получали термическим методом по методике, описанной в работе [14] по схеме: TiO_2 (анатаз, рутил) + $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{Ba}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$. Исходный анатаз синтезировали термическим гидролизом тетрахлорида титана в растворе HCl в присутствии зародышей — частиц TiO_2 соответствующей кристаллической модификации [15]. Диоксид титана модифицировали путем механического добавления титаната бария по методике, описанной в статье [16]. Как известно [8–13], титанат бария проявляет фотокаталитическую активность в различных реакциях, поэтому, в отличие от работы [16], в которой авторы модифицировали диоксид титана 0,075, 0,1, 0,25, 0,5, 1 и 2 % титаната бария, мы увеличили его количество и использовали 5, 10, 20 и 35 % BaTiO_3 . Полученные образцы обозначили $1\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$, $2\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$, $3\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ и $4\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ соответственно.

Величины удельной поверхности образцов ($S_{\text{уд}}$), а также распределение пор по объему были определены с помощью прибора Quantachrom NovaWin2. Для вычисления $S_{\text{уд}}$ по изотермам сорбции–десорбции азота применяли метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [17]. Средний радиус пор (R_{cp}), а также средний объем пор (V_{cp}) рассчитывали по десорбционным ветвям изотерм по методу Баррета–Джойнера–Халенды [18].

В качестве модельных соединений для исследования фотокаталитической и сорбционной активности полученных образцов использовали фотохимически устойчивые органические кра-

сители — сафранин Т (СФ), феносафранин (ФС), родамин Б (РД) и метиленовый голубой (МГ). Выбор этих соединений был определен остротой проблем по очистке воды от красителей, которые не только загрязняют воду, но и блокируют свет, затрудняя тем самым процесс фотосинтеза у растений. Наиболее распространенные технологии их извлечения не обеспечивают необходимой эффективности очистки воды, приводят к образованию и накоплению токсичных шламов. Существующие технологии дезактивации стоков характеризуются высокой энергоемкостью, сложностью, низкой эффективностью. Другие известные методы дезактивации таких стоков недостаточно продуктивны. Поэтому необходимо создавать высокоэффективные и экономически выгодные технологии дезактивации воды, среди которых особое внимание привлекает фотокаталитический метод.

В качестве меры фотокаталитической активности образцов использовали константу скорости (k_d) реакции деструкции катионных красителей. Перед облучением суспензии фотокатализатора в водном растворе субстратов выдерживали в темноте до установления сорбционного равновесия. Остаточную концентрацию исследованных субстратов в растворе во время эксперимента устанавливали спектрофотометрически на приборе Shimadzu UV-2450 при λ : для СФ — 520 нм, ФС — 519, РД — 554 и МГ — 610 нм. Константы скорости деструкции красителей определяли по кинетическому уравнению первого порядка.

Водные растворы красителей облучали УФ-лампой БУВ-30 мощностью 30 Вт в кварцевом реакторе при комнатной температуре в присутствии кислорода воздуха при перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 100 об/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Изотермы сорбции–десорбции азота, полученные при 20 °С для образцов диоксида титана, титаната бария, а также их смесей, отличаются отсутствием области микропор на адсорбционной ветви изотермы и наличием петли гистерезиса во всех случаях (рис. 1), что свидетельствует о мезопористой структуре порошков [19]. По сравнению с исходным диоксидом титана модифицированные образцы имеют более низкие значения удельной поверхности и среднего объема пор и более высокие для среднего радиуса пор (табл. 1). В ряду модифицированных образцов от $1\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ до $4\text{BaTiO}_3/$

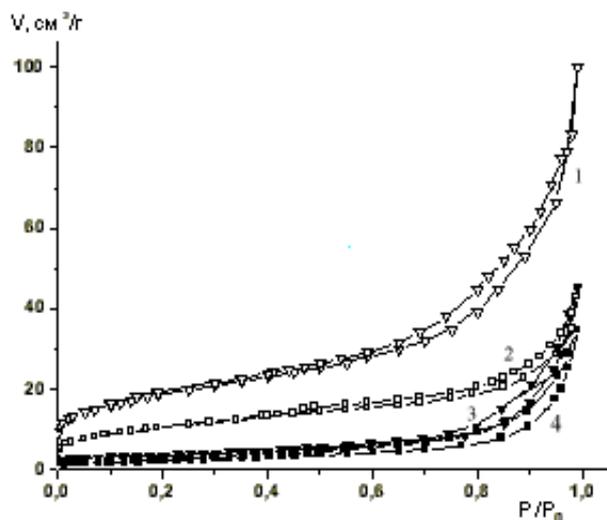


Рис. 1. Изотермы сорбции–десорбции азота, полученные при 20 °С для образцов: 1 – BaTiO₃; 2 – TiO₂; 3 – 4BaTiO₃/TiO₂; 4 – 2BaTiO₃/TiO₂.

Т а б л и ц а 1
Характеристики образцов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{ср}$, см ³ /г	$R_{ср}$, нм
TiO ₂	43.4	0.13	5.89
BaTiO ₃	9.0	0.04	6.0
1BaTiO ₃ /TiO ₂	8.2	0.04	14.0
2BaTiO ₃ /TiO ₂	9.5	0.05	13.0
3BaTiO ₃ /TiO ₂	10.1	0.06	12.0
4BaTiO ₃ /TiO ₂	12.9	0.07	10.0

TiO₂ удельная поверхность увеличивается от 8.2 до 12.9 м²/г, средний объем пор — от 0.04 до 0.07 см³/г, а средний радиус пор, наоборот, уменьшается с 14 до 10 нм.

Сорбционное равновесие в системе фотокатализатор—СФ устанавливалось примерно за 1 ч, а для систем фотокатализатор—РД (ФС, МГ) — за 2 ч. Во всех случаях фотокаталитическая реакция удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка. Для определения оптимального количества фотокатализатора в исследуемых реакциях его концентрацию увеличивали при неизменной концентрации субстрата. Установлено, что с увеличением концентрации фотокатализатора до 2 г/л наблюдается рост констант скорости де-

струкции красителей. Дальнейшее повышение количества фотокатализатора не приводило к увеличению k_d , поэтому реакции проводили при концентрации фотокатализатора 2 г/л.

Модифицированные образцы оказались фотокаталитически активными в реакциях деструкции исследованных красителей (табл. 2).

Облучение водных растворов красителей в присутствии этих фотокатализаторов вызывает уменьшение концентрации красителя в растворе. Скорость процесса зависит от состава фотокатализатора. Появление новых полос поглощения в спектрах красителей в процессе разложения не зафиксировано. Исследованные красители фотолизируются и в отсутствие катализатора, однако скорость разложения, как видно из первой строки табл. 2, значительно ниже, чем с катализатором, и ею можно пренебречь.

При исследовании фотокаталитической активности образцов обнаружен синергетический эффект: комбинированные образцы проявили более высокую активность по сравнению с исходными TiO₂ и BaTiO₃. Такое увеличение k_d можно объяснить появлением гетеропереходов между фазами, которые вызывают разделение зарядов при УФ-облучении и увеличивают время их жизни, затрудняя рекомбинацию зарядов [16]. Кроме того, титанат бария имеет высокую константу диэлектрической проницаемости (20—25 на 10 кГц), благодаря чему разделение зарядов может сохраняться длительное время [16, 20]. Среди комбинированных образцов наиболее активным оказался 2BaTiO₃/TiO₂, содержащий 10 % TiO₂ и 90 % BaTiO₃ (рис. 2).

Константы скорости фотореакций деструкции красителей увеличиваются с повышением ко-

Т а б л и ц а 2
Константы скорости деструкции ($k_d \cdot 10^{-4}$, с⁻¹) и величина сорбции красителей (a , %) в присутствии фотокатализаторов

Образец	СФ		ФС		РД		МГ	
	k_d	a	k_d	a	k_d	a	k_d	a
—	0.27	—	0.14	—	0.17	—	0.29	—
1BaTiO ₃ /TiO ₂	2.32	3.3	0.52	2.1	2.10	5.1	2.21	10.4
2BaTiO ₃ /TiO ₂	2.50	3.8	0.64	2.9	3.97	9.3	2.32	10.4
3BaTiO ₃ /TiO ₂	2.40	3.7	0.43	1.8	2.74	4.3	1.14	8.7
4BaTiO ₃ /TiO ₂	2.21	3.2	0.50	0.9	2.30	4.0	0.92	7.9

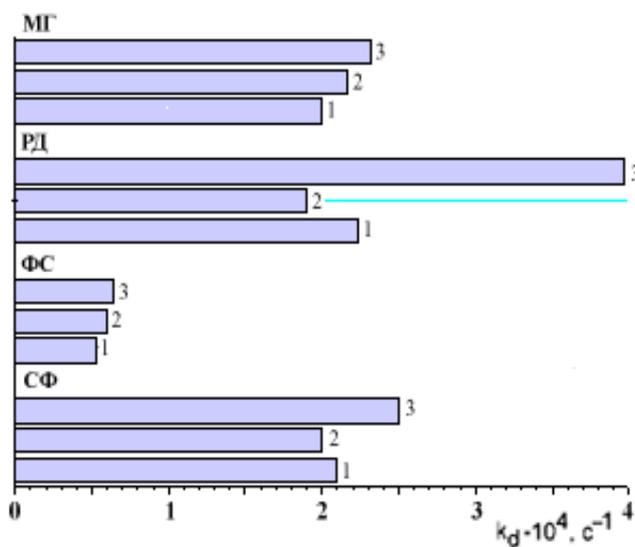


Рис. 2. Фотокаталитическая активность в реакциях деструкции красителей: 1 — TiO₂; 2 — BaTiO₃; 3 — 2BaTiO₃/TiO₂.

личества адсорбированного вещества (табл. 2), и это свидетельствует о том, что в первую очередь фотокаталитической деструкции подвергаются адсорбированные на поверхности катализатора молекулы субстрата. Наибольшую сорбционную способность в исследованных реакциях также проявил образец 2BaTiO₃/TiO₂.

Таким образом, комбинированные материалы на основе двойных систем диоксид титана—титанат бария являются перспективными фотокатализаторами, которые можно использовать для очистки промышленных стоков от различных органических загрязнителей, в частности устойчивых в окружающей среде красителей.

ВЫВОДЫ. Удельная поверхность и средний объем пор в мезопористых образцах диоксида титана зависят от доли титаната бария: в диапазоне от 3 до 20 % удельная поверхность и средний объем пор возрастают, а средний радиус пор уменьшается. По сравнению с чистыми TiO₂ и BaTiO₃ комбинированные образцы демонстрируют синергетический эффект фотокаталитической активности в деструкции органических красителей. Этот эффект можно объяснить появлением гетеропереходов между фазами, что увеличивает эффективность разделения зарядов и время их жизни при УФ-облучении. Наиболее активным оказался комбинированный образец,

содержавший 10 % TiO₂ и 90 % BaTiO₃. Комбинированные материалы на основе двойных систем диоксид титана—титанат бария являются перспективными фотокатализаторами для очистки промышленных стоков от различных органических загрязнителей.

РЕЗЮМЕ. Отримано мезопоруваті зразки діоксиду титану, модифікованого титанатом барію. Зі збільшенням частки титанату барію в зразках питома поверхня та середній об'єм пор збільшуються, а середній радіус пор зменшується. При дослідженні фотокаталітичної активності порошоків у реакціях деструкції органічних барвників виявлено синергетичний ефект для комбінованих зразків, який можна пояснити появою гетеропереходів між фазами, що викликають розподіл зарядів при УФ-опроміненні та збільшують час їхнього життя. Встановлено, що константи швидкості деструкції барвників зростають зі збільшенням їх сорбції. Найбільшу фотокаталітичну та сорбційну активність виявив зразок, що містив 10 % TiO₂ і 90 % BaTiO₃.

SUMMARY. Mesoporous samples of titanium dioxide modified by barium titanate were obtained. Pore volume and specific surface area of the samples are rising and pore radius decreasing with increasing of barium titanate content. A synergistic effect was found for photocatalytic activity of combined samples, which can be explained by the appearance of heterojunctions between phases, causing charge separation under UV irradiation and increase of their lifetime. It was established that the rate of dye degradation increases with rise of their adsorption. The highest photocatalytic and sorption activities was shown by the sample containing 10 % TiO₂ and 90 % BaTiO₃.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kondrakov A.O., Ignatev A.N., Frimmel F.H. et al. // Appl. Catal. B: Environmental. -2014. -**160–161**. -P. 106–114.
2. Sansotera M., Persico F., Pirola C. et al. // Appl. Catal. B: Environmental. -2014. -**148–149**. -P. 29–35.
3. Antoniou M.G., Dionysiou D.D. // Catal. Today. -2007. -**124**, № 3–4. -P. 215–223.
4. Szabo-Bardos E., Markovics O., Horvath O. et al. // Water Res. -2011. -**45**, № 4. -P. 1617–1628.
5. Bard A.J. // J. Photochem. -1979. -**10**, № 1. -P. 59–75.
6. Kamat P.V. // Chem. Rev. -1993. -**93**, № 1. -P. 267–300.
7. Hoffmann M., Martin S., Choi W., Bahnemann D. // Ibid. -1995. -**95**. -P. 69–96.
8. Gomathi D.L., Krishnamurthy G. // J. Phys. Chem. A. -2011. -**115**, № 4. -P. 460–469.

9. Liu J., Sun Yu., Li Zh. // Cryst. Eng. Comm. -2012. -№ 14. -P. 1473—1478.
10. Gomathi D.L., Krishnamurthy G. // J. Environ. Sci. Health B. -2008. -**43**, № 7. -P. 553—561.
11. Wang W.P., Yang H., Xian T. // Engineering and Medicine. -2012. -**4**, № 6. -P. 479—483.
12. Stanca S.E., Muller R., Urban M. // Catal. Sci. Technol. -2012. -**2**, № 7. -P. 1472—1479.
13. Халявка Т.А., Цыба Н.Н., Катинус Е.И. // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 10. -С. 3—7.
14. Двернякова А.А., Новицкая Г.Н., Чмель Л.Л., Шимановская В.В. // Там же. -1984. -**50**, № 3. -С. 231—237.
15. Шимановская В.В., Стрелко В.В., Торчун Н.М. // Там же. -1990. -**56**, № 12. -С.1255—1257.
16. Vajidar K.J., Chen D.H., Gossage J.L. et al. // Chem. Eng. Technol. -2007. -**30**, № 4. -P. 1—8.
17. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. -1938. -**60**, № 2. -P. 309—319.
18. Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // Ibid. -1951. -**73**, № 3. -P. 373—380.
19. Lowell S., Shields J.E. Powder Surface Area and Porosity. -London: Chapman & Hall, 1998.
20. Golego N., Studenikin S.A., Cocivera M. // Chem. Mater. -1998. -**10**, № 7. -P. 2000—2005.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 07.05.2014