

УДК 544.526.5

Т.А.Халявка, В.В.Шимановская, Н.Н.Цыба, Е.И.Капинус

### ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОБРАЗЦОВ $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ И $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ , ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

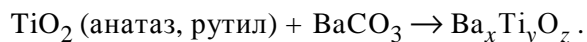
Термическим методом синтезированы мезопористые порошки  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  и  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ . Исследованы их структурные и фотокаталитические свойства. Установлено, что средний объем пор и средний радиус пор титанатов бария увеличивается по сравнению с исходными анатазом и рутилом. Выяснено, что в реакциях деструкции красителей образцы титаната бария проявляют более высокую фотокаталитическую активность по сравнению с чистым анатазом и рутилом. Константы скорости деструкции красителей в присутствии титанатов бария увеличиваются в 2 раза с ростом pH раствора от 2 до 8. При увеличении концентрации фотокатализатора до 2 г/л константа скорости деструкции возрастает и при дальнейшем повышении содержания титаната бария  $\geq 2$  г/л остается неизменной.

**ВВЕДЕНИЕ.** Известными фотокатализаторами на сегодняшний день являются диоксид титана и оксид цинка, которые могут быть использованы для деструкции экологически опасных органических соединений — пестицидов, гербицидов, ПАВ и др. Однако квантовые выходы фотокаталитических реакций в присутствии этих фотокатализаторов низкие ( $\leq 3\%$ ). Для повышения квантового выхода существуют два пути — получение и изучение свойств новых материалов или модифицирование существующих.

Титанаты щелочно-земельных металлов являются перспективными фотокатализаторами благодаря их химической стойкости, фотоактивности в реакциях деструкции красителей, хлорорганических соединений, пестицидов [1—5]. Важным заданием остается поиск оптимальных условий проведения фотореакций — pH, соотношение твердой и жидкой фаз и др.

Цель нашей работы — получение образцов титаната бария ( $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  и  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ) термическим методом, изучение их физико-химических свойств и фотокаталитической активности в реакциях деструкции красителей, а также поиск оптимальных условий проведения реакций.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Дисперсные порошки титаната бария ( $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  и  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ) были получены термическим методом по описанной ранее в работе [6] методике по схеме:



Эквимольные смеси исходных компонен-

тов  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{TiO}_2$  (рутильной или анатазной модификации) нагревали при температуре 600, 900, 1100 и 1300 °С. Для синтеза использовали исходные вещества  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , которые имели высокую химическую чистоту по примесям: Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, V, Co и др. (не менее  $1 \cdot 10^{-4}\%$  каждой).

Исходные анатаз и рутил получены путем термического гидролиза тетрахлорида титана в растворе HCl в присутствии зародышей — частиц  $\text{TiO}_2$  соответствующей кристаллической модификации [7]. После фильтрации образцы промывали водой с последующим прокаливанием при 300 °С. Анатаз и рутил представляли собой поликристаллические порошки высокой степени химической чистоты, с примесью катионов не более  $10^{-5}\%$  мол. Содержание примесей определено химико-спектральным методом.

Такой метод синтеза титанатов бария привлекает простотой, доступностью и возможностью легко варьировать соотношения исходных материалов, что позволяет получать образцы с заданными свойствами.

Синтезированные образцы — это титанаты бария с химическими формулами  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  и  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  (табл. 1), что было подтверждено рентгенофазовым анализом, проведенным на дифрактометре Philips PW 1830 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, монохроматор) [8]. Исследованием дифрактограмм смеси анатаза и  $\text{BaCO}_3$ , прокаленного при 600 и 900 °С (рис. 1), было установлено образование  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ .

Размеры кристаллитов полученных материалов были рассчитаны по уширению наибо-

Т а б л и ц а 1

**Образцы титанатов бария, полученные термическим методом**

№	Образец	Исходный TiO <sub>2</sub>	T, °C	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г
1	Рутил	Рутил	300	14.8
2	Анатаз	Анатаз	300	35.8
3	Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub>	Анатаз	1100	2
4	Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub>	Рутил	1100	4
5	Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub>	Анатаз	1300	11
6	Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub>	Рутил	1300	7
7	BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Анатаз	1100	2
8	BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Рутил	1100	3
9	BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Анатаз	1300	4
10	BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Рутил	1300	3

П р и м е ч а н и я. T — температура термообработки; S<sub>уд</sub> — удельная поверхность.

лее интенсивных отражений на рентгенограммах по уравнению Дебая–Шеррера [9] и составляли 15–20 нм.

Исследование полученных при 20 °С изотерм сорбции–десорбции азота для исходных образцов анатаза и рутила, а также для синтезированных титанатов бария показало наличие петли гистерезиса (рис. 2), что свидетельствует о мезопористой структуре порошков [10].

Средний объем пор и средний радиус пор полученных образцов титанатов бария увеличивается по сравнению с исходными анатазом и рутилом. Так, например, исходные анатаз и рутил имели средний объем пор 0.06 и 0.11 см<sup>3</sup>/г соответственно, а титанаты бария — от 0.15 до 0.17 см<sup>3</sup>/г. Средний радиус пор анатаза и рутила 3.72 и 1.47 нм, для титанатов бария он составляет от 4 до 4.72 нм. Удельные поверхности (S<sub>уд</sub>) полученных образцов (BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> и Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>) составляют от 2 до 11 м<sup>2</sup>/г (табл. 1). Для смеси, прокаленной при 600 и 900 °С, величина удельной поверхности уменьшалась от 23 до 9.

Фотокаталитическая активность полученных образцов, а также исходных анатаза и рутила была изучена на примере деструкции катионного красителя сафранина. Сорбционное равновесие в системе фотокатализатор–сафранин устанавливалось за 1 ч.

Во всех случаях фотокаталитическая реак-

ция удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка. Для определения оптимального количества фотокатализатора в исследованных реакциях его концентрацию увеличивали при неизменной концентрации субстрата. Зависимость константы скорости реакции деструкции сафранина ( $k_d$ ) от концентрации катализатора (C) показывает, что при низких значениях C (≤ 2 г/л) наблюдается рост константы скорости деструкции сафранина с увеличением содержания фотокатализатора в растворе с последующим ее выходом на плато при концентрациях титаната бария вблизи 2 г/л (рис. 3). Все последующие фотокаталитические реакции проводили при концентрации титанатов бария 2 г/л.

Аналогичные зависимости наблюдаются для

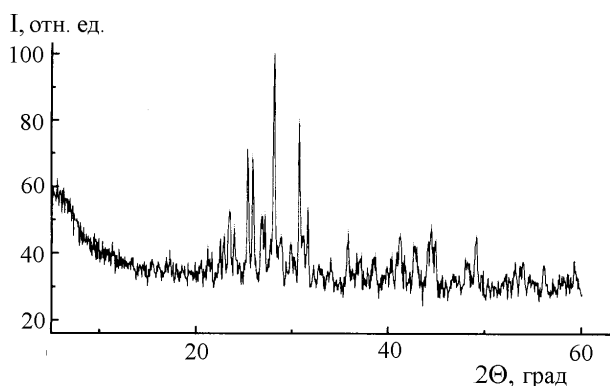


Рис. 1. Дифрактограмма титаната бария (Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>), полученного при 900 °С.

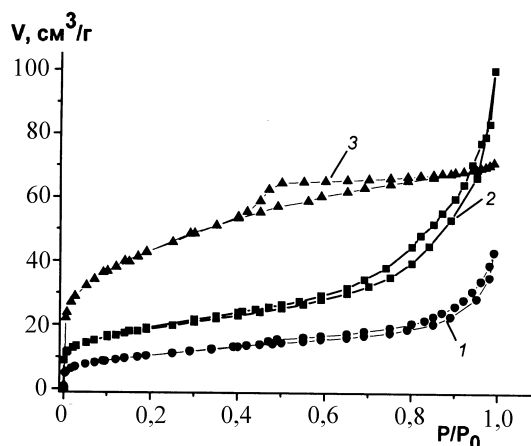


Рис. 2. Изотермы сорбции–десорбции азота, полученные при 20 °С для образцов: 1 — анатаз; 2 — Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>; 3 — рутил.

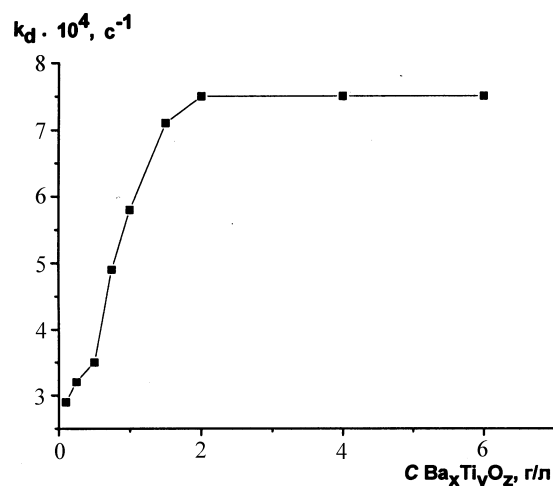
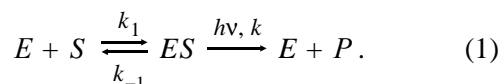


Рис. 3. Зависимость величины константы скорости деструкции сафранина от концентрации титаната бария.

деструкции ДДТ, метиленового голубого и других органических веществ на таких мелкодисперсных фотокатализаторах, как анатаз и рутил [11, 12].

На первой стадии разрушения катионных красителей происходит перенос электрона на краситель. Простейшая схема фотокаталитического процесса включает обратимое образование промежуточного комплекса катализатора (*E*) с реагирующим веществом (субстратом *S*) и разрушение этого комплекса с образованием продуктов реакции (*P*):



Применение квазистационарного приближения при  $[E] \gg [S]$  к схеме (1) с учетом уравнения материального баланса  $[E] = [E]_0 - [ES]$  позволяет выразить скорость образования продукта через концентрацию катализатора и текущую концентрацию субстрата (уравнение Михаэлиса–Ментен) [13, 14]:

$$w = k_1 k_2 \cdot C \cdot [S]_0 / (k_1 [E] + k_{-1} + k) = k \cdot C \cdot [S] / (K_m + [E]), \quad (2)$$

где  $w$  — скорость реакции;  $K_m = (k_{-1} + k) / k_1$  — константа Михаэлиса.

При  $[E] \gg [S]$  процесс подчиняется кинетическому уравнению первого порядка с константой скорости  $k_d$ , которая зависит от концент-

рации катализатора:

$$k_d = k \cdot C / (K_m + C). \quad (3)$$

При  $C \gg K_m$

$$k_d = k_{\max} = k. \quad (4)$$

В соответствии с уравнением (3) экспериментальные данные линеаризуются в координатах  $(1/k_d, 1/C)$  (рис. 3):

$$1/k_d = 1/k + K_m/k \cdot C, \quad (5)$$

что позволяет определить  $k_{\max}$  и  $K_m$ .

Обработка данных рис. 3 по уравнению (5) привела к следующим параметрам уравнения Михаэлиса–Ментен для фотокаталитической деструкции сафранина:  $K_m = 5.25 \cdot 10^{-3}$  г/л,  $k_{\max} = 7.5 \cdot 10^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Наблюдаемая константа скорости реакции зависит от природы фотокатализатора (рис. 4). Так, образцы  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  и  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  проявили более высокую фотокаталитическую активность по сравнению с исходными анатазом и рутилом. Кроме того, величина константы скорости деструкции сафранина в присутствии титанатов бария увеличивается в 1.3 раза при повышении рН от 4 до 6, а при рН от 6 до 8 — в 2 раза, что связано с поверхностными характеристиками титаната бария. Как известно [15], благодаря амфотерной природе большинства гидроксидов металлов, при разных рН наблюдаются такие равновесия:

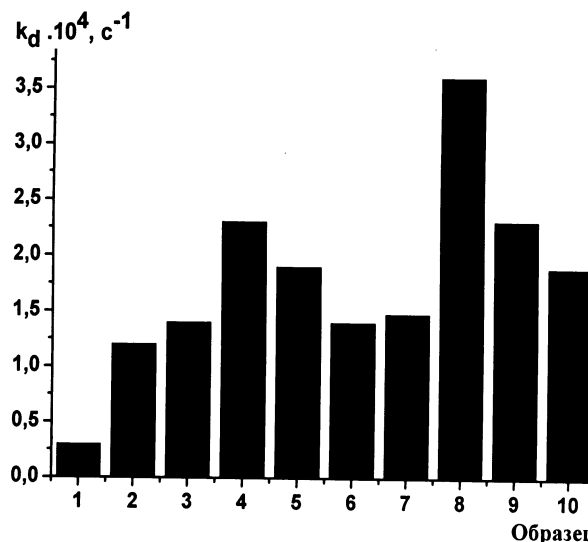
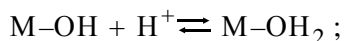


Рис. 4. Фотокаталитическая активность образцов (нумерация соответствует табл. 1).



Точка нулевого заряда поверхности оксида металла определяется как рН, при котором концентрация протонированных и депротонированных поверхностных групп равна. Для титанатов бария изоэлектрические точки могут варьироваться в пределах рН, которые зависят от соотношения Ва/Тi. Авторами работ [16, 17] установлено, что изоэлектрическая точка титаната бария находится в пределах рН от 4 до 6, где позитивный заряд поверхности ниже рН 4, а негативный — выше рН 6. Так как сафранин является катионным красителем, он лучше аккумулируется на отрицательных центрах фотокатализатора, то есть при рН > 6, что и наблюдается в нашем случае.

Установлено, что титанаты бария, полученные при 1100 °С с использованием рутила (образцы 4 и 8, табл. 1), проявили более высокую фотокаталитическую активность в исследованной реакции деструкции сафранина по сравнению с образцами 3 и 7, которые были получены с использованием анатаза (рис. 4, табл. 1). Наоборот, образцы, полученные при 1300 °С с применением анатаза (5 и 9), оказали более высокую фотокаталитическую активность по сравнению с образцами 6 и 10, где для синтеза использовали рутил (рис. 4, табл. 1). Такие различия в фотокаталитической активности образцов можно объяснить изменением их структуры и поверхностных характеристик во время синтеза. Как известно [18, 19], при повышении температуры прокаливания происходит изменение химической природы поверхности образцов, удаляется поверхностная вода и уменьшается количество ОН<sup>-</sup>-групп. Кроме того, появляются дефекты в структуре, вследствие чего возможно возникновение дополнительных электронных состояний, принимающих участие в фотокаталитическом процессе.

Среди титанатов бария самым активным в реакции деструкции сафранина оказался Ва<sub>2</sub>Тi<sub>9</sub>О<sub>20</sub>, полученный с использованием анатаза при 900 °С. Средний объем пор этого образца составлял 0.15 см<sup>3</sup>/г, средний радиус пор 4.72 нм,

Т а б л и ц а 2

Сравнение фотокаталитической активности фотокатализаторов в реакциях деструкции красителей

Краситель	Константа скорости деструкции красителя, $k_d \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$			
	Без катализатора	Рутил	Анализ	Ва <sub>2</sub> Тi <sub>9</sub> О <sub>20</sub>
Сафранин	0.27	0.3	1.2	7.5
Феносафранин	0.20	0.3	2.3	7.2
Хризофенин	0.01	0.8	1.5	1.45
Метиленовый голубой	0.09	1.0	3.0	3.5
Иргафор (солибилизован через тритон)	Не разрушается	0.69	0.71	0.75

удельная поверхность — 9 м<sup>2</sup>/г. Кроме реакции деструкции сафранина, этот образец был исследован в реакциях деструкции феносафранина, хризофенина, метиленового голубого и иргафора (табл. 2). Во всех случаях его активность была выше по сравнению с анатазом и рутилом.

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, с помощью термического метода синтеза были получены мезопористые порошки титанатов бария с химическими формулами Ва<sub>2</sub>Тi<sub>9</sub>О<sub>20</sub> и ВаТi<sub>4</sub>О<sub>9</sub> и размерами кристаллитов 15—20 нм. Удельная поверхность образцов варьировалась от 2 до 11 м<sup>2</sup>/г. Средний объем пор и средний радиус пор полученных образцов титанатов бария увеличивается по сравнению с исходными анатазом и рутилом.

Образцы Ва<sub>2</sub>Тi<sub>9</sub>О<sub>20</sub> и ВаТi<sub>4</sub>О<sub>9</sub> проявили более высокую фотокаталитическую активность в реакции деструкции красителей по сравнению с исходными анатазом и рутилом. Во всех случаях фотокаталитическая реакция удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка. Величина константы скорости деструкции красителей в присутствии титанатов бария повышается с увеличением рН раствора, что связано с наличием на поверхности порошка амфотерных групп, улучшающих аккумуляцию красителя на фотокатализаторе при определенных значениях рН. Кроме того, наблюдается рост константы скорости деструкции сафранина с увеличением концентрации фотокатализатора в растворе с последующим ее выходом на плато при концентрациях титаната бария около 2 г/л.

РЕЗЮМЕ. Термічним методом синтезовано мезопоруваті порошки  $BaTi_4O_9$  та  $Ba_2Ti_9O_{20}$ . Досліджено їх структурні та фотокаталітичні властивості. Встановлено, що середній об'єм пор та середній радіус пор титанатів барію збільшується у порівнянні з вихідними анатазом та рутилом. З'ясовано, що в реакціях деструкції барвників зразки титанату барію проявляють більш високу фотокаталітичну активність у порівнянні з чистим анатазом та рутилом. Константи швидкості деструкції барвників у присутності титанатів барію збільшуються в 2 рази з підвищенням рН розчину від 2 до 8. При збільшенні концентрації фотокаталізатора до 2 г/л константа швидкості деструкції зростає та при подальшому підвищенні вмісту титанату барію  $\geq 2$  г/л залишається незмінною.

SUMMARY. Mesoporous  $BaTi_4O_9$  and  $Ba_2Ti_9O_{20}$  powders were synthesized by thermal method. Structure and photocatalytic characteristics of these materials were studied. Average pores volume and average pores radius was found to increase as compared with original anatase and rutile. Compared to pure anatase and rutile barium titanate exhibit enhanced photocatalytic activity. Rate constant of dye destruction over barium titanates increases by factor two with increasing solution pH from 2 to 8. Photocatalyst concentration increasing in solution up to 2 g/l results in the rise of destruction rate constant followed by dependence flating out at barium titanate concentration more than 2 g/l.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gomathi D. L., Krishnamurthy G. // J. Phys. Chem. A. -2011. -**115**, № 4. -P. 460—469.
2. Liu J., Sun Yu., Li Zh. // Cryst. Eng. Comm. -2012.

- № 14. -P. 1473—1478.
3. Gomathi D.L., Krishnamurthy G. // J. Environ. Sci. Health B. -2008. -**43**, № 7. -P. 553—561.
4. Wang W.P., Yang H., Xian T. et al. // Engineering and Medicine. -2012. -**4**, № 6. -P. 479—483.
5. Stanca S.E., Moller R., Urban M. et al. // Catal. Sci. Technol. -2012. -№ 2. -P. 1472—1479.
6. Двернякова А.А., Новицкая Г.Н., Чмель Л.Л., Шимановская В.В. // Укр. хим. журн. -1984. -**50**, № 3. -С. 231—237.
7. Шимановская В.В., Стрелко В.В., Торчун Н.М. // Там же. -1990. -**56**. -С. 1255—1257.
8. Chenga C.-M., Yangb Ch.-F., Lob Sh.-H., Tseng T.-Y. // J. Europ. Ceram. Soc. -2000. -**20**. -P. 1061—1067.
9. Гинье А. Рентгенография кристаллов. -М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. -С. 392—394.
10. Lowell S., Shields J.E. Powder Surface Area and Porosity. -London: Chapman & Hall, 1998.
11. Капинус Е.И., Викторова Т.И., Халаяка Т.А. // Теорет. и эксперим. химия. -2009. -**45**, № 2. -С. 104—107.
12. Капинус Е.И., Викторова Т.И. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 12. -С. 102—106.
13. Березин И.В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. -М.: Высш. шк., 1977.
14. Варфоломеев С.Д., Зайцев С.В. Кинетические методы в биохимических исследованиях. -М.: Изд-во МГУ, 1982.
15. Stumm W., Morgan J.J. Aquatic Chemistry. -New York: Wiley, 1981.
16. Blanco-Lopez M.C., Rand B., Riley F.L. // J. Eur. Ceram. Soc. -2000. -**20**. -P. 107—118.
17. Jean J.H., Wang H.R. // J. Mater. Res. -1998. -**13**, № 8. -P. 2245—2250.
18. Gesenhues U. // J. Phys. Chem. Solid. -2007. -**68**, № 2. -P. 224—235.
19. Халамейда С.В. // Хімія, фізика та технологія поверхні. -2010. -**1**, № 4. -С. 441—449.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

Поступила 07.02.2013