

Т.А.Халывка, С.В.Камышан, Н.Н.Цыба

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ

Получены мезопористые композитные образцы  $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ . Установлено, что с увеличением доли титаната стронция в композитах удельная поверхность и средний объем пор уменьшаются, а средний радиус пор возрастает. Композитные образцы проявили повышенную фотокаталитическую активность в деструкции органических красителей по сравнению с чистыми  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SrTiO}_3$ , что можно объяснить повышением генерации пар электрон–дырка и свободных радикалов, принимающих участие в фотокаталитическом процессе, а также подавлением рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок на границе раздела фаз  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{TiO}_2$ .

**Ключевые слова:** диоксид титана, титанат стронция, фотокатализ, красители.

**ВВЕДЕНИЕ.** Наиболее известным и широко применяемым фотокатализатором является  $\text{TiO}_2$  [1–3]. Однако в чистом полупроводнике высокая степень рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок [4] существенно снижает его фотокаталитическую активность. Увеличению времени жизни пары электрон–дырка может способствовать интенсивное облучение или сильное поглощение фотонов, количество центров рекомбинации на фотокатализаторе, которыми могут быть различные примеси, дефекты кристаллической структуры [5].

Одним из путей повышения фотокаталитической активности диоксида титана является получение двойных систем. В таких материалах наблюдается более продуктивное разделение зарядов и увеличение их времени жизни путем межфазового переноса зарядов. Кроме того, в комбинированной системе можно достигнуть синергетического эффекта.

Таким образом, поиск новых систем 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 [6–11].

Цель нашей работы — получение и исследо-

вание характеристик, а также фотокаталитической и сорбционной активности диоксида титана, титаната стронция и комбинированных образцов  $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$  по отношению к катионным красителям.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Образцы получали прокаливанием смеси полимера тетрабутоксититана (IV) (Aldrich), лимонной кислоты, рицинового масла, а также добавок титаната стронция (0.1, 0.2, 0.3 и 0.5 г, соответственно, образцы  $0.1\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $0.2\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $0.3\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$  и  $0.5\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ ). Перед прокаливанием смесь тщательно перемешивали до получения однородной массы. Для получения чистого диоксида титана брали такую же смесь, но без добавок титаната стронция. Этот метод синтеза позволяет легко варьировать соотношения компонентов в образцах. Смеси прокаливали при  $500^\circ\text{C}$  в течение 2 ч в присутствии кислорода воздуха в муфельной печи со скоростью нагрева 2 град/мин. После охлаждения порошки тщательно растирали до однородной массы.

Рентгенофазовый анализ исходных диоксида титана и титаната стронция выполняли на дифрактометре ДРОН-4-07 (Россия) при  $\text{CuK}\alpha$ -излучении (с медным анодом и никелевым фильтром) в отраженном пучке и геометрии регистрации по Брегу–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  $S_{\text{уд}}$  по изотер-

мам сорбции–десорбции азота применяли метод Брунауэр–Эммета–Теллера (БЭТ) [12]. Радиус пор ( $R_{cp}$ ), а также объем пор ( $V_{cp}$ ) рассчитывали по десорбционным ветвям изотерм по методу Баррета–Джойнера–Халенды [13].

Как модельные соединения для исследования фотокаталитической и сорбционной активности полученных образцов были использованы фотохимически устойчивые соединения — органические красители (сафранин Т (СФ), родамин Б (РД)).

В качестве меры фотокаталитической активности образцов применяли константу скорости ( $k_d$ ) реакции деструкции красителей. Перед облучением суспензии фотокатализатора в водном растворе субстратов выдерживали в темноте до установления сорбционного равновесия. Концентрацию исследованных субстратов во время эксперимента определяли с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2450 при  $\lambda = 520$  нм для СФ и  $\lambda = 554$  нм для РД. Константы скорости деструкции красителей находили по кинетическому уравнению первого порядка.

Облучение водных растворов красителей проводили с помощью УФ-лампы 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.** Кристаллическая структура полученных образцов была изучена с помощью рентгенофазового анализа. На дифрактограммах (рис. 1) видны хорошо выраженные узкие рефлексы, указывающие на образование кристаллизованного материала.

Исследование дифрактограммы образца чистого диоксида титана показало наличие интенсивных четко выраженных рефлексов, характерных для кристаллической решетки анатаза и рутила. Так, на дифрактограмме (рис. 1, *a*) видно наличие пиков  $2\Theta = 25.5, 37.8, 40.0, 54.0, 55.0$ , которые относят к фазе анатаза. Пики  $2\Theta = 27.4, 41.2$  соответствуют фазе рутила. На дифрактограмме модифицированного образца (рис. 1, *б*) присутствуют пики, относящиеся как к диоксиду титана (анатаз и рутил), так и к титанату стронция:  $2\Theta = 32.5, 46.8, 52.5, 58.1, 68.1$  [14, 15].

В отличие от авторов работы [10], которые синтезировали макропористые  $TiO_2$ – $SrTiO_3$ -фотокатализаторы, мы получили мезопористые

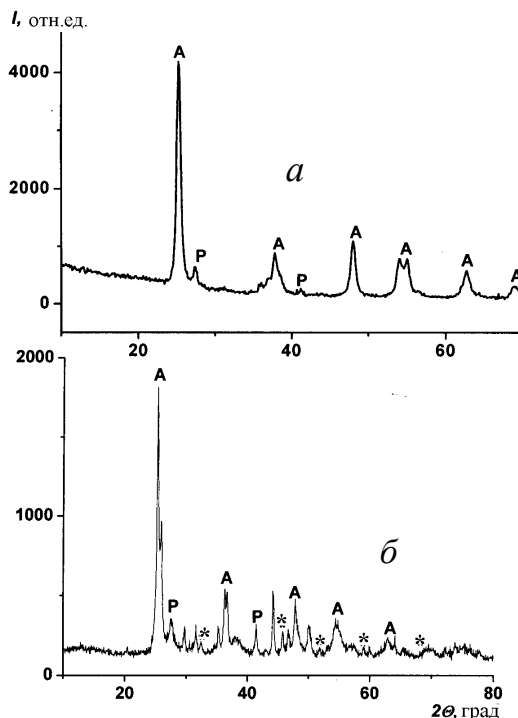


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $TiO_2$  (*a*) и  $0.5SrTiO_3/TiO_2$  (*б*, \* — пики, соответствующие  $SrTiO_3$ ).

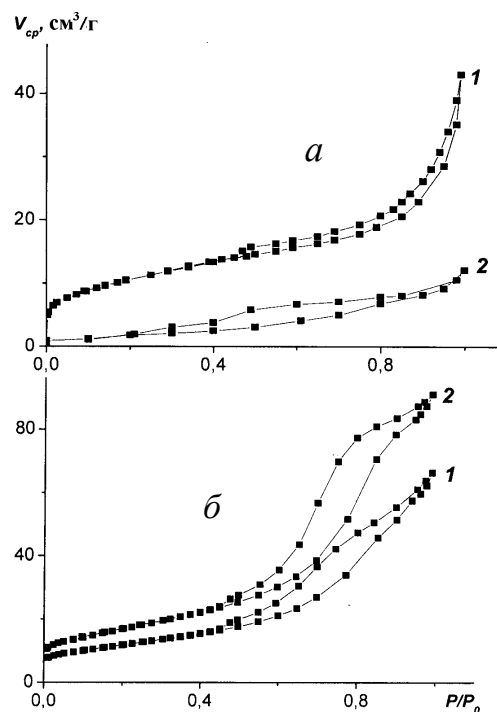


Рис. 2. Изотермы сорбции–десорбции азота, полученные при  $20^\circ C$  для образцов: *a* —  $TiO_2$  (1),  $SrTiO_3$  (2); *б* —  $0.1SrTiO_3/TiO_2$  (1),  $0.5SrTiO_3/TiO_2$  (2).

Т а б л и ц а 1

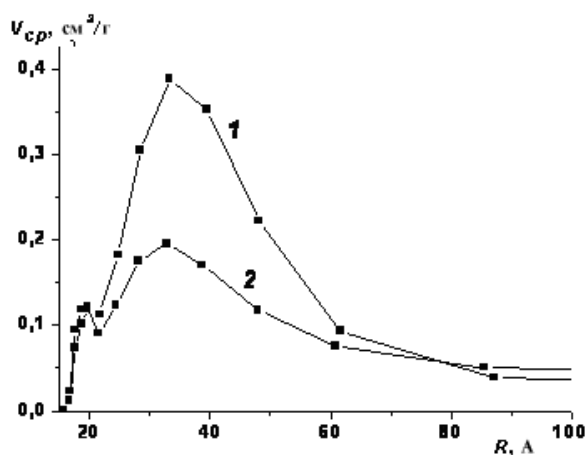
## Характеристики исследуемых образцов

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{cp}$ , см <sup>3</sup> /г	$R_{cp}$ , нм
TiO <sub>2</sub>	43.4	0.13	5.89
SrTiO <sub>3</sub>	5.10	0.02	19.0
0.1SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	61.0	0.14	4.63
0.2SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	55.6	0.13	4.80
0.3SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	48.2	0.11	4.88
0.5SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	41.0	0.10	5.0

порошки. Это подтверждается тем, что изотермы сорбции–десорбции азота, полученные при 20°C для синтезированных нами образцов, отличаются отсутствием области микропор на адсорбционной ветви изотермы и наличием петли гистерезиса во всех случаях (рис. 2) [16].

Основные результаты обработки изотерм приведены в табл. 1. По сравнению с исходным диоксидом титана и титанатом стронция комбинированные образцы имеют более высокую удельную поверхность. В ряду образцов от 0.1SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> до 0.5SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> удельная поверхность уменьшается от 61.0 до 41.0 м<sup>2</sup>/г, средний объем пор — от 0.14 до 0.10 см<sup>3</sup>/г, а средний радиус пор, наоборот, увеличивается от 4.63 до 5.0 нм.

Область распределения пор по размеру для комбинированных образцов представлена на рис. 3. Как видно, наблюдается бимодальное распределение пор в области 1–2 и 3–6 нм с преобладанием пор большего радиуса.

Рис. 3. Распределение пор по размеру для комбинированных образцов 0.1SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (1) и 0.5SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (2).

Сорбционное равновесие в системе фотокатализатор—СФ устанавливалось примерно за 1 ч, а для систем фотокатализатор—РД — за 2 ч. Во всех случаях фотокаталитическая реакция удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка.

При облучении водных растворов красителей в присутствии исследованных фотокатализаторов наблюдается уменьшение концентрации субстрата в растворе. Скорость процесса зависит от состава фотокатализатора. Появления новых полос поглощения в спектрах всех исследованных красителей в процессе разложения не было зафиксировано.

В реакции деструкции СФ более активным оказался диоксид титана по сравнению с титанатом стронция, а в случае РД — наоборот (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Константы скорости ( $k_d \cdot 10^{-4}$ , с<sup>-1</sup>) деструкции и величина сорбции ( $a$ , %) красителей в присутствии фотокатализаторов

Образец	СФ		РД	
	$k_d$	$a$	$k_d$	$a$
—	0.27	—	0.17	—
TiO <sub>2</sub>	1.2	31.8	2.1	1.4
SrTiO <sub>3</sub>	0.63	13.4	2.74	3.27
0.1SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	2.02	31.6	3.3	1.1
0.2SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	2.34	32.2	3.6	1.6
0.3SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	1.6	31.0	2.57	1.2
0.5SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	1.3	39.4	2.11	1.1

Повышенная фотокаталитическая активность титаната стронция по сравнению с TiO<sub>2</sub> также зафиксирована в реакции деструкции красителя метиленового оранжевого [17] и в деструкции монооксида азота [18].

По сравнению с чистыми диоксидом титана и титанатом стронция комбинированные образцы оказались более фотокаталитически активными в исследованных реакциях (табл. 2). Среди комбинированных образцов наибольшую фотокаталитическую и сорбционную активность в исследованных реакциях проявил образец 0.2SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, в отличие от работы [6], в которой наибольшую фотоактивность в реакциях разложения бензола в газе и метилоранжа в растворе выявил образец, содержащий пять весовых процен-

тов титаната стронция. В работе [11] авторы также обнаружили повышение фотокаталитической активности диоксида титана, модифицированного титанатом стронция путем нанесения, в реакции деструкции метиленового голубого.

Повышение фотокаталитической активности комбинированных образцов можно объяснить соотнесением энергетической зоны, которая принимает участие в передаче электрона и повышении генерации пар электрон–дырка и свободных радикалов, принимающих участие в фотокаталитическом процессе, подавлении рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок на границе раздела фаз  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , а также нано-нано гетероагрегатов [9].

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

**РЕЗЮМЕ.** Отримано мезопоруваті композитні зразки  $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ . Встановлено, що зі збільшенням частки титанату стронцію в композитах питома поверхня та середній об'єм пор зменшуються, а середній радіус пор збільшується. Композитні зразки виявили підвищену фотокаталітичну активність у деструкції органічних барвників у порівнянні з чистими  $\text{TiO}_2$  та  $\text{SrTiO}_3$ , що можна пояснити підвищенням генерации пар электрон–дірка та вільних радикалів, які беруть участь у фотокаталітичному процесі, а також пригніченням рекомбінації фотогенерованих електронів та дірок на межі розподілу фаз  $\text{TiO}_2$  та  $\text{SrTiO}_3$ .

**Ключові слова:** діоксид титану, титанат стронцію, фотокаталіз, барвники.

**SUMMARY.** Mesoporous composite samples of  $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$  were obtained. Pore volume and specific surface area of the samples are decreasing and pore radius rising with increasing of strontium titanate content. Com-

posite samples showed higher photocatalytic activity in the destruction of organic dyes, compared with pure  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SrTiO}_3$ , which can be explained by an increase in the generation of electron–hole pairs and free radicals involved in the photocatalytic process, as well as the suppression of recombination of photogenerated electrons and holes at the interface  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{TiO}_2$ .

**Keywords:** titanium dioxide, strontium titanate, photocatalysis, dyes.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sansotera M., Persico F., Pirola C. et al. // Appl. Catal. B: Environ. -2014. -**148–149**, № 27. -P. 29–35.
2. Sampaio M.J., Marques R.R.N., Tavares P.B. et al. // J. Environ. Chem. Engin. -2013. -**1**, № 4. -P. 945–953.
3. Szabo-Bardos E., Markovics O., Horvath O. et al. // Water Res. -2011. -**45**, № 4. -P. 1617–1628.
4. Kamat P.V. // Chem. Rev. -1993. -**93**. -P. 267–300.
5. Hoffmann M., Martin S., Choi W. et al. // Ibid. - 1995. -**95**. -P. 69–96.
6. Wang L., Wang Zh., Wang D. et al. // Solid State Sci. -2014. -**31**. -P. 85–90.
7. Wang W.P., Yang H., Xian T. et al. // Engin. Med. -2012. -**4**, № 6. -P. 479–483.
8. Халявка Т.А., Цыба Н.Н., Камышан С.В., Катинус Е.И. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 11. -С. 14–18.
9. Халявка Т.А., Камышан С.В., Тарасов В.Ю. // Вісн. Східноукр. нац. ун-ту ім. В.Даля. -2014. -**216**, № 9. -С. 50–54.
10. Ruzimuradov O., Nurmanov S., Hojamberdiev M. et al. // Mater. Lett. -2014. -**116**. -P. 353–355.
11. Tsumura T., Sogabe K., Toyoda M. // Mater. Sci. Engin.: B. -2009. -**157**, №1–3. -P. 113–115.
12. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. -1938. -**60**, № 2. -P. 309–319.
13. Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // Ibid. -1951. -**73**, № 3. -P. 373–380.
14. Fernandez-Hevia D., de Frutos J., Caballero A.C. et al. // J. Appl. Phys. -2002. -**92**, № 5. -P. 2890–2898.
15. Сохраби Анараки Х., Гапоненко Н.В., Руденко М.В. и др. // Физ. техн. полупров. -2014. -**48**, № 12. -С. 140–142.
16. Lowell S., Shields J.E. Powder Surface Area and Porosity. -London: Chapman & Hall, 1998.
17. He H.Y. // Inter. J. Environ. Res. -2009. -**3**, № 1. -P. 57–60.
18. Wang J., Yin S., Zhang Q. et al // J. Mater. Chem. -2003. -**13**. -P. 2348–2352.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

Поступила 30.06.2015