

УДК 544.526.5

## ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМБИНИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ $\text{TiO}_2$ В РЕАКЦИЯХ ДЕСТРУКЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ

Тарасов В.Ю., Халявка Т.А., Заика Р.Г., Зубцов Е.И.

## PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF COMBINED SAMPLES BASED ON $\text{TiO}_2$ IN DYES DESTRUCTION

Tarasov V.Yu., Khalyavka T.A., Zaika R.G., Zubcov E.I.

*Получены мезопористые комбинированные образцы порошков на основе  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  и фуллеренов. Комбинированные образцы по сравнению с исходными  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SrTiO}_3$  оказались более фотокаталитически активными в реакциях деструкции органических красителей. Установлено, что константы скорости деструкции красителей возрастают с увеличением их сорбции.*

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

**1. Введение.** По данным ООН, сегодня каждый десятый житель планеты не имеет доступа к чистой воде. К 2050 году треть всех доступных источников пресной воды будет загрязнена неочищенными стоками. Потребление воды промышленности вырастет к 2025 году на 55%. Уже сейчас сельское хозяйство планеты потребляет на 15-35% больше воды, чем позволяют ее запасы. При этом 95% питьевой воды в Украине непригодно для употребления. [1].

Перспективным методом для глубокой очистки сточных и природных вод в химической, нефтехимической промышленности, на транспорте, цветной и черной металлургии и других отраслях промышленности является фотокатализ [2-4]. Во многих случаях без этого метода невозможно выдержать санитарные требования по сохранению чистоты в водоеме или технические условия на качество воды при повторном использовании в замкнутых циклах водного хозяйства, так как этот метод позволяет полностью минерализовать токсины.

**2. Анализ последних исследований и публикаций.** Наиболее известным и широко применяемым фотокатализатором является  $\text{TiO}_2$  [2-4]. Он привлекает своей дешевизной, нетоксичностью и, кроме того, после окончания

реакции его можно легко отделить от раствора фильтрованием или центрифугированием.

Однако в чистом полупроводнике наблюдается высокая степень рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок [5, 6], которая 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 [7].

Экспериментально показано, что в монокристаллах фуллерена  $\text{C}_{60}$  существуют дефекты. Так, в работе [8] методами термоактивационной спектроскопии выявлено, что спектр ловушек свободных носителей заряда в монокристаллах  $\text{C}_{60}$  имеет тонкую структуру и содержит, по меньшей мере, два максимума при  $0,28 \pm 0,03$  и  $0,20 \pm 0,03$  эВ ниже дна зоны проводимости. Дефекты SW, как и дефекты любой другой природы, представляют собой метастабильные атомные структуры [9]. Таким образом, эти материалы могут быть использованы для получения фотокатализаторов.

Кроме того, системы полупроводник-полупроводник, являются активными фотокатализаторами [10-14].

Таким образом, поиск новых систем весьма актуален, а создание на их основе более эффективных фотокатализаторов для очистки окружающей среды от токсичных веществ является важной прикладной задачей [10-14].

**3. Цель исследования.** Получение и исследование характеристик, а также фотокаталитической и сорбционной активности диоксида титана, титаната стронция, комбинированных образцов  $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$  и

SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/фуллерен по отношению к катионным красителям.

**4. Результаты исследований.** Дисперсный порошок титаната стронция был получен спеканием оксидов стронция и титана при 1200 °С. Исходный анатаз был получен путем термического гидролиза тетрахлорида титана в растворе HCl в присутствии зародышей – частиц TiO<sub>2</sub> соответствующей кристаллической модификации [15]. После фильтрации образцы промывали водой с последующим прокаливанием при 300° С. Анатаз представлял собой поликристаллический порошок высокой степени химической чистоты, с содержанием примесей катионов не более 10<sup>-5</sup> м.д., %. Содержание примесей было определено химико-спектральным методом.

Фуллерен вполне можно рассматривать в качестве одной из разновидностей сажевых частиц [9]. Образцы синтезировали термическим разложением природного газа в расплаве хлорида натрия при температуре 1300°С [16]. Такой сажевый материал состоит из отдельных замкнутых частиц, где первичными являются шаровые глобулы диаметром в десятки и сотни Å, которые способны химически связываться друг с другом.

Образцы модифицировали по методике, описанной в работе [17]. Полученные образцы обозначили SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Фуллерен.

Изотермы сорбции-десорбции азота, были получены при 20 °С для синтезированных образцов с помощью прибора Quantachrom NovaWin2.

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

Выбор этих соединений был определен тем, что на сегодняшний день остро стоят проблемы очистки сточных текстильных вод от красителей.

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.

В качестве меры фотокаталитической активности образцов мы использовали 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 спектрофотометрически с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2450 при  $\lambda = 520$  нм для СФ,  $\lambda = 519$  нм для ФС,  $\lambda = 554$  нм для РД и  $\lambda = 609$  нм для ИН. Константы скорости деструкции красителей определяли по кинетическому уравнению первого порядка.

## 5. Анализ и обсуждение результатов

Изотермы сорбции-десорбции азота, полученные при 20 °С для синтезированных образцов диоксида титана, титаната стронция, а также их смесей, отличаются отсутствием области микропор на адсорбционной ветви изотермы, что свидетельствует о мезопористой структуре порошков [16].

Сорбционное равновесие в системе фотокатализатор – СФ устанавливалось примерно за 1 час, а для систем фотокатализатор - РД (ФС, ИН) за два часа.

Во всех исследованных случаях фотокаталитическая реакция удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка.

Для определения оптимального количества фотокатализатора в исследованных реакциях его концентрацию увеличивали при неизменной концентрации субстрата. Было установлено, что с увеличением концентрации фотокатализатора до 2 г/л наблюдается рост констант скорости деструкции красителей. Дальнейшее повышение количества фотокатализатора не приводило к увеличению  $k_d$ , поэтому реакции проводили при концентрации фотокатализатора 2 г/л.

При облучении водных растворов красителей в присутствии исследованных фотокатализаторов наблюдается уменьшение концентрации красителя в растворе. Скорость процесса зависит от состава фотокатализатора. Появления новых полос поглощения в спектрах всех исследованных красителей в процессе разложения не было зафиксировано, что указывает на отсутствие фотоактивных продуктов разложения и показано на примере деструкции РД (рис. 1).

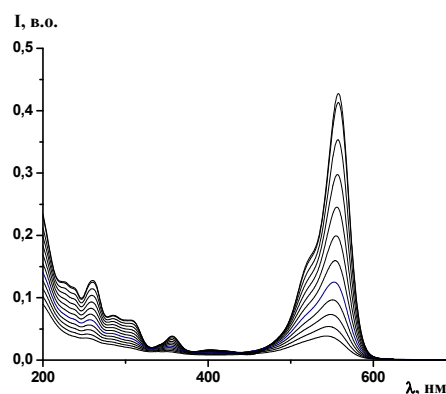


Рис. 1. Изменение спектров поглощения водного раствора РД в присутствии порошка SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/фуллерен

Наши комбинированные образцы оказались более фотокаталитически активными во всех исследованных реакциях деструкции красителей (табл.).

Среди них наибольшую активность во всех случаях проявил образец SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/фуллерен содержащий 10% SrTiO<sub>3</sub>, 85% TiO<sub>2</sub> и 5%

фуллеренов, что показано на примере деструкции сафранина (рис. 2).

Полученный синергетический эффект можно объяснить разделением зарядов между фазами при УФ облучении [6, 7, 17].

Константы скорости фотореакций деструкции красителей увеличиваются с повышением количества адсорбированного вещества (табл.). Такая корреляция свидетельствует о том, что в первую очередь фотокаталитической деструкции подвергаются адсорбированные на поверхности катализатора молекулы субстрата.

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

Образец	СФ		ФС		РД		ИН	
	$k_d$	$a$	$k_d$	$a$	$k_d$	$a$	$k_d$	$a$
-	0,27	-	0,14	-	0,17	-	Не разруш.	-
TiO <sub>2</sub>	1,2	31,80	0,82	1,4	2,1	1,4	0,06	1,1
SrTiO <sub>3</sub>	0,63	13,40	0,49	3,32	7,43	2,27	0,14	5,0
SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	1,04	29,60	0,99	2,1	3,6	2,1	0,13	4,8
SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /фуллерен	1,34	30,21	1,12	1,1	4,34	1,07	0,15	5,2

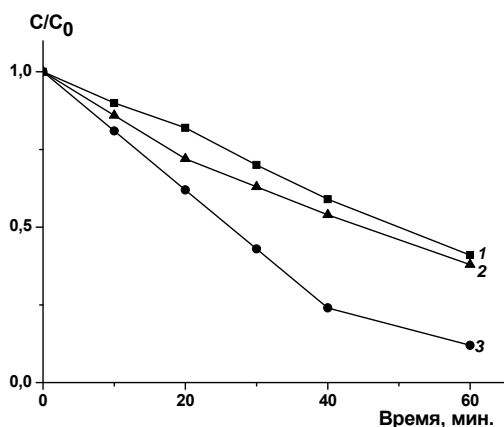


Рис. 2. Кинетические кривые деструкции СФ:  
1 – SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, 2 – TiO<sub>2</sub>, 3 – SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/фуллерен

Таким образом, комбинированные материалы: диоксид титана - титанат стронция - фуллерен являются перспективными фотокатализаторами, которые можно использовать для очистки промышленных стоков от различных органических загрязнителей, в частности устойчивых в окружающей среде красителей.

## 6. Выводы

При исследовании фотокаталитической активности в реакциях фоторазложения устойчивых 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.

## Литература

1. Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development : A Rapid Response Assessment. United Nations Environment Programme / [Corcoran, E., C. Nellemann, E. Baker, R. Bos, D. Osborn, H. Savelli (eds).]. — UN-HABITAT, GRID-Arendal, 2010. — 85 p. — ISBN: 978-82-7701-075-5
2. Sansotera M. Decomposition of perfluorooctanoic acid photocatalyzed by titanium dioxide: Chemical modification of the catalyst surface induced by fluoride ions / M. Sansotera, F. Persico, C. Pirola, W. Navarini, A. D. Michele, C. L. Bianchi // Applied Catal. B: Environ. — 2014. — V. 148–149, № 27. — P. 29-35.
3. Sampaio M. J. Tailoring the properties of immobilized titanium dioxide/carbon nanotube composites for photocatalytic water treatment / M. J. Sampaio, R. R. N. Marques, P. B. Tavares, J. L. Faria, A. M. T. Silva, C. G. Silva // J. Environ. Chem. Engin. — 2013. — V. 1, № 4. — P. 945-953.
4. Szabó-Bárdos E. Photocatalytic degradation of benzenesulfonate on colloidal titanium dioxide / E. Szabó-Bárdos, O. Markovics, O. Horváth, N. Törő, G. Kiss // Water Research. — 2011. — V. 45, № 4. — P. 1617-1628.
5. Bard A. J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors / A. J. Bard // J. Photochem. — 1979. — V. 10. — P. 59–75.
6. Kamat P. V. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces / P. V. Kamat // Chem. Rev. — 1993. — V. 93. — P. 267–300.
7. Hoffmann M. Environmental applications of semiconductor photocatalysis / M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann // Chem. Rev. — 1995. — V. 95. — P. 69-96.
8. Лопатин Д.В. Дефектная структура молекулярных комплексов фуллерена C<sub>60</sub> / д.в. лопатин // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки . - 2012. - №5. — URL : <http://cyberleninka.ru/article/n/defektnaya-struktura-molekulyarnyh-kompleksov-fullerena-c-60> (дата обращения: 03.07.2015).
9. Березкин В.И. Фуллерены как зародыши сажевых частиц / Березкин В.И. // Физика твердого тела. — 2000. — том 42, вып. 3. — с. 567-572 — URL : <http://journals.ioffe.ru/ft/2000/03/p567-572.pdf>
10. Gomathi D. L. TiO<sub>2</sub> - and BaTiO<sub>3</sub> - assisted photocatalytic degradation of selected chloroorganic compounds in aqueous medium: correlation of reactivity / orientation effects of substituent groups of the pollutant molecule on the degradation rate / D. L. Gomathi, G. Krishnamurthy // J. Phys. Chem. A. - 2011. — 115, №4. — P. 460–469.
11. Wang W. P. Photocatalytic degradation of methyl red by BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles via a direct hole oxidation mechanism / W. P. Wang, H. Yang, T. Xian, et. al. // Engineering and Medicine. — 2012. — V. 4, № 6. - P. 479-483.
12. Халявка Т.А. Исследование фотокаталитической активности образцов BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> и Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>, полученных термическим методом / Т. А. Халявка, Н. Н. Цыба, Е. И. Капинус // Украинский химический журнал. — 2013. — т. 79, № 10. — С. 3-7.
13. Chang C. A. Photocatalytic reaction of acetaldehyde over SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles / C. A. Chang, B. Ray, D. K. Paul, D. Demydov, K. J. Klabunde // J. Molec. Catal. A: Chem. — 2008. — V. 281, № 1–2. — P. 99–106.
14. He H. Y. Comparison study of photocatalytic properties of SrTiO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> powders in decomposition of methyl

- orange / H. Y. He // *Inter. J. Environ. Res.* – 2009. – V. 3, № 1. – P. 57-60.
15. Шимановская В.В. Получение диоксида титана / В. В. Шимановская, В. В. Стрелко, Н. М. Торчун // *Укр. хим. журн.* - 1990. - т. 56, № 12. - С.1255-1257.
  16. Тарасов В. Ю. Пиролиз в жидком высокотемпературном теплоносителе [Elektronische Ressource] : Технология переработки углеводородов и угля. Пиролиз метана в расплаве NaCl / Вадим Юрьевич Тарасов ; Марат Аронович Гликин. - Saarbrücken : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. - 97 с. - ISBN 3-659-29772-0
  17. Vajidar K.J. Photocatalytic oxidation of PCE and butyraldehyde over titania modified with perovskite optical crystal BaTiO<sub>3</sub> / K. J. Vajidar, D. H. Chen, J. L. Gossage, K. Li, X. Ye, G. Gadiyar, B. Ardoin // *Chem. Eng. Technol.* – 2007. – V. 30, № 4. – P. 1–8.

### References

1. Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development : A Rapid Response Assessment. United Nations Environment Programme / [Corcoran, E., C. Nellemann, E. Baker, R. Bos, D. Osborn, H. Savelli (eds).]. — UN-HABITAT, GRID-Arendal, 2010. – 85 p. – ISBN: 978-82-7701-075-5
2. Sansotera M. Decomposition of perfluorooctanoic acid photocatalyzed by titanium dioxide: Chemical modification of the catalyst surface induced by fluoride ions / M. Sansotera, F. Persico, C. Pirola, W. Navarrini, A. D. Michele, C. L. Bianchi // *Applied Catal. B: Environ.* – 2014. – V. 148–149, № 27. – P. 29-35.
3. Sampaio M. J. Tailoring the properties of immobilized titanium dioxide/carbon nanotube composites for photocatalytic water treatment / M. J. Sampaio, R. R. N. Marques, P. B. Tavares, J. L. Faria, A. M. T. Silva, C. G. Silva // *J. Environ. Chem. Engin.* – 2013. – V. 1, № 4. – P. 945-953.
4. Szabó-Bárdos E. Photocatalytic degradation of benzenesulfonate on colloidal titanium dioxide / E. Szabó-Bárdos, O. Markovics, O. Horváth, N. Törő, G. Kiss // *Water Research.* – 2011. – V. 45, № 4. – P. 1617-1628.
5. Bard A. J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors / A. J. Bard // *J. Photochem.* – 1979. – V. 10. – P. 59–75.
6. Kamat P. V. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces / P. V. Kamat // *Chem. Rev.* – 1993. – V. 93. – P. 267–300.
7. Hoffmann M. Environmental applications of semiconductor photocatalysis / M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95. – P. 69-96.
8. Lopatin D.V. Defektnaja struktura molekulyarnyh kompleksov fullerena C60 / d.v. Lopatin // *Vestnik Tambovskogo universiteta. Serija: Estestvennye i tehniczeskie nauki* . - 2012. - №5. – URL : <http://cyberleninka.ru/article/n/defektnaya-struktura-molekulyarnyh-kompleksov-fullerena-c-60> (data obrashhenija: 03.07.2015).
9. Berezkin V.I. Fullereny kak zarodyshi sazhevyh chastic / Berezkin V.I. // *Fizika tverdogo tela.* – 2000. – tom 42, vyp. 3. – s. 567-572 – URL : <http://journals.ioffe.ru/ftt/2000/03/p567-572.pdf>
10. Gomathi D. L. TiO<sub>2</sub> - and BaTiO<sub>3</sub> - assisted photocatalytic degradation of selected chloroorganic compounds in aqueous medium: correlation of reactivity / orientation effects of substituent groups of the pollutant molecule on the degradation rate / D. L. Gomathi, G. Krishnamurthy // *J. Phys. Chem. A.* - 2011. – 115, №4. – P. 460–469.
11. Wang W. P. Photocatalytic degradation of methyl red by BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles via a direct hole oxidation mechanism / W. P. Wang, H. Yang, T. Xian, et. al. // *Engineering and Medicine.* – 2012. – V. 4, № 6. - P. 479-483.
12. Haljavka T.A. Issledovanie fotokataliticheskoj aktivnosti obrazcov BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> i Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>, poluchennyh termicheskim metodom / T. A. Haljavka, N. N. Cyba, E. I. Kapinus // *Ukrainskij himicheskij zhurnal.* – 2013. – t. 79, № 10. – S. 3-7.
13. Chang C. A. Photocatalytic reaction of acetaldehyde over SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles / C. A. Chang, B. Ray, D. K. Paul, D. Demydov, K. J. Klabunde // *J. Molec. Catal. A: Chem.* – 2008. – V. 281, № 1–2. – P. 99–106.
14. He H. Y. Comparison study of photocatalytic properties of SrTiO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> powders in decomposition of methyl orange / H. Y. He // *Inter. J. Environ. Res.* – 2009. – V. 3, № 1. – P. 57-60.
15. Shimanovskaja V.V. Poluchenie dioksida titana / V. V. Shimanovskaja, V. V. Strelko, N. M. Torchun // *Ukr. him. zhurn.* - 1990. - t. 56, № 12. - С.1255-1257.
16. Tarasov V. Ju. Piroлиз v zhidkom vysokotemperaturnom teplonositele [Elektronische Ressource] : Tehnologija pererabotki uglevodorodov i uglja. Piroлиз metana v rasplave NaCl / Vadim Jur'evich Tarasov ; Marat Aronovich Glikin. - Saarbrücken : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. - 97 s. - ISBN 3-659-29772-0
17. Vajidar K.J. Photocatalytic oxidation of PCE and butyraldehyde over titania modified with perovskite optical crystal BaTiO<sub>3</sub> / K. J. Vajidar, D. H. Chen, J. L. Gossage, K. Li, X. Ye, G. Gadiyar, B. Ardoin // *Chem. Eng. Technol.* – 2007. – V. 30, № 4. – P. 1–8.

### Тарасов В. Ю., Халявка Т. А., Заика Р. Г., Зубцов Е. И. Фотокаталітична активність комбінованих зразків SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> в реакціях деструкції барвників

*Отримано мезопоруваті комбіновані зразки порошоків на основі TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub> та фулеренів. Комбіновані зразки у порівнянні з вихідними TiO<sub>2</sub> та SrTiO<sub>3</sub> виявилися більші фотокаталітично-активними в реакціях деструкції органічних барвників. Встановлено, що константи швидкості деструкції барвників зростають зі збільшенням їх сорбції.*

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

### Tarasov V. Yu., Khalyavka T. A., Zaika R. G., Zubcov E. I. Photocatalytic activity of SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> combined samples in dyes destruction

*Mesoporous combined samples based on TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and fullerenes were obtained. Combined samples showed higher photocatalytic activity in the reactions of organic dyes degradation compared with TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub>. It was established that the rate of dye degradation increases with rise of their adsorption.*

**Key words:** titanium dioxide, strontium titanate, fullerenes, photocatalysis, dyes.

**Тарасов Вадим Юрійович** – к.т.н., доцент, доцент кафедри загальної та фізичної хімії Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. [vatarasov@rambler.ru](mailto:vatarasov@rambler.ru)

**Халявка Тетяна Олександрівна** – к.х.н., доцент, науковий співробітник Інституту сорбції і проблем ендоекології НАН України, м. Київ. [takhalyavka@ukr.net](mailto:takhalyavka@ukr.net)

**Заїка Раїса Григорівна** – к.т.н., доцент, декан факультету хімічної інженерії, завідувач кафедри загальної та фізичної хімії Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. [ofx\\_kaf@sti.lg.ua](mailto:ofx_kaf@sti.lg.ua)

**Зубцов Євген Іванович** – к.т.н., доцент кафедри технології неорганічних речовин і екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. [mining\\_07@mail.ru](mailto:mining_07@mail.ru)

*Рецензент: Галстян Г.А.* – д.х.н., професор.

Стаття подана 12.01.2015