

## Охрана окружающей среды

УДК 541.145:541.14

**Сахненко Н.Д.**, докт. техн. наук, проф.,  
**Ведь М.В.**, докт. техн. наук, проф., **Быканова В.В.**, аспирант

**Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков**

ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина, e-mail: foggymorning1@rambler.ru

### Фотокаталитические свойства пленок оксида титана (IV) в средах различной кислотности

Синтезированы пленки оксида титана (IV) на пористом керамическом носителе. Исследована фотокаталитическая активность данных пленок в реакции окисления азокрасителя метилового оранжевого под действием ультрафиолетового излучения при разных величинах pH среды. Определены константы скорости в разных средах и порядок реакции. *Библ. 9, рис. 6.*

**Ключевые слова:** пленки оксида титана (IV), пористая керамика, фотокатализатор, азокраситель.

Оксид титана (IV) является уникальным материалом, сочетающим свойства широкозонного полупроводника с высокой химической инертностью, нетоксичностью, невысокой стоимостью, что позволяет использовать его в различных областях техносферы. Большой потенциал имеет  $\text{TiO}_2$  как фотокатализатор для обезвреживания токсичных органических соединений, содержащихся в сточных и потребительских водах, газовых выбросах. Однако в настоящее время широкого промышленного применения такие технологии не получили, поскольку разработки находятся на стадии лабораторных исследований [1].

Особое внимание при разработке технологий фотокаталитической деструкции следует уделить способу получения оксида титана (IV). Сульфатный и хлоридный методы производства  $\text{TiO}_2$  из концентратов (ильменит, сфен, титаносодержащая руда) позволяют синтезировать порошок продукта, выделение которого из суспензий в жидкофазных фотокаталитических

процессах затруднено. В газофазных процессах применение порошка  $\text{TiO}_2$  приводит к таким проблемам, как унос частиц в реакторе, недостаточная освещенность катализатора и т.д., что также негативно сказывается на проведении процесса. Наиболее целесообразным является синтез пленок  $\text{TiO}_2$  на различных неметаллических носителях либо оксидных покрытиях на сплавах титана.

Существует множество методов, позволяющих получать металлоксидные пленки различной морфологии, толщины и свойств: золь-гель технология [2]; электрофоретическое осаждение [3]; реактивное испарение [4]; химическое осаждение из газовой фазы [5] и др. Установлено, что метод синтеза, тип и состав прекурсоров, наличие примесей влияют не только на физико-химические свойства самих пленок, но и на селективность фотокатализатора [6].

Важную роль для промышленной эксплуатации фотокатализаторов имеет состав водных стоков предприятий, которые могут быть кис-

лотными либо щелочными. Поэтому установление оптимальных параметров функционирования пленочных фотокатализаторов в средах с различной кислотностью является актуальной задачей и представляет практический интерес.

### Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов использовали порошок оксида титана (IV) (Aldrich) квалификации ЧДА с размером частиц 25 нм. Покрытия оксидом титана (IV) получали методом однократной пропитки керамического пористого носителя — пластин шамота ( $50 \times 50 \times 5$  мм) заданного состава, % (мас.):  $\text{SiO}_2$  — 55,29;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 42,00;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 1,40;  $\text{K}_2\text{O}$  — 0,85;  $\text{CaO}$  — 0,27;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0,19.

Предварительная подготовка и активация поверхности носителя включала в себя пропитку дистиллированной водой и обезжиривание в водном растворе гидроксида натрия концентрацией  $0,40 \text{ г/дм}^3$  при температуре  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . После тщательной промывки водой пластины в течение 10 мин обрабатывали в растворе хлорида олова концентрацией  $2 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$  при температуре  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . После промывки водой шмот погружали на 3 мин в подкисленный раствор хлорида железа (III) при температуре  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  следующего состава,  $\text{г/дм}^3$ :  $\text{FeCl}_3$  — 0,36;  $\text{HCl}$  — 0,60. Затем после промывки теплой водой ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) до pH промывной воды 7, проводили непрерывную пропитку активированного носителя суспензией  $\text{TiO}_2$  с содержанием твердой фазы анатаза  $0,30 \text{ г/дм}^3$ . Заключительная операция включала в себя высушивание образца при температуре  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 100 мин.

Состав пленок исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2,0 в области углов  $2\Theta$  от  $8$  до  $70^\circ$  в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении.

Фотокаталитические свойства полученных покрытий тестировали в модельной реакции окисления водного раствора красителя метилового оранжевого (МО) концентрацией  $2 \cdot 10^{-2} \text{ г/дм}^3$  ( $C_0$ ) под действием ультрафиолетового облучения. Предварительно данный раствор с фотокатализатором выдерживался в темноте в течение 24 ч для установления адсорбционного равновесия.

В качестве источника ультрафиолетового излучения использовали люминесцентную лампу DeLux EVT-01 общей мощностью 26 Вт с диапазоном волн 315–400 нм. В качестве окислителя применялся раствор пероксида водорода концентрацией  $3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ .

Фотокаталитический реактор (рис.1) представлял собой термостатируемую вертикальную

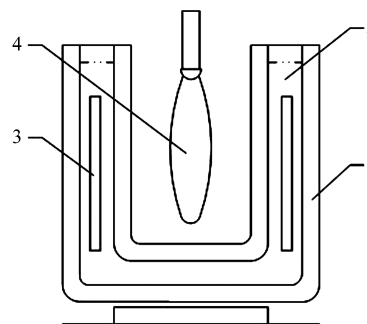


Рис.1. Фотокаталитическая ячейка: 1 — термостат; 2 — рабочий раствор; 3 — пластины фотокатализатора; 4 — источник ультрафиолетового излучения.

цилиндрическую ячейку с закрепленным источником излучения и пластинами фотокатализатора внутри ячейки.

Величину pH модельной среды варьировали от 2 до 11 добавлением соляной кислоты либо гидроксида натрия. Степень разложения красителя контролировали фотокалориметрически при отборе проб через равные промежутки времени для измерения оптической плотности растворов на фотоэлектрокалориметре КФК-2. Измерения оптической плотности проводили с синим светофильтром в кювете толщиной 5,06 мм.

### Результаты и их обсуждение

На дифрактограмме системы  $\text{TiO}_2$ /шмот (рис.2) отмечены фоновые пики, характеризующие состав пористого носителя и дифракционные пики, относящиеся к оксиду титана (IV). Так, пики при  $2\Theta = 31,1$  и  $40^\circ$  соответствуют оксидам алюминия и кремния, а пик при  $2\Theta = 38,95^\circ$  может быть отнесен к плоскости решетки анатаза. Ширина указанного пика дает основания предполагать наличие наночастиц  $\text{TiO}_2$ . Пики, которые можно было бы отнести к  $\text{TiO}_2$  в фазе брукита или к таким оксидным формам титана, как  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , на дифрактограмме отсутствуют.

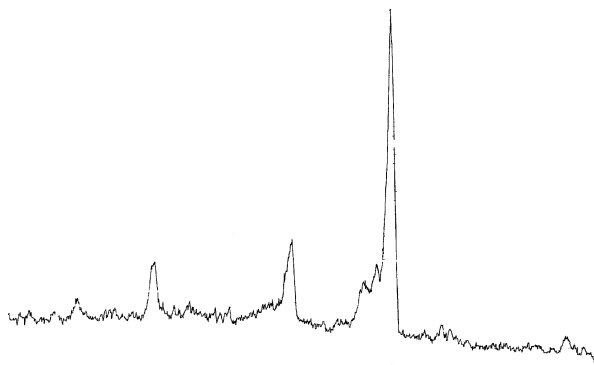


Рис.2. Дифрактограмма системы  $\text{TiO}_2$ /пористый носитель.

Для оценки степени эффективности фотодеструкции модельного раствора на системе  $\text{TiO}_2$ /шамот проводился эксперимент без участия  $\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2$  в нейтральной среде. Установлено, что наличие системы  $\text{TiO}_2$ /шамот в растворе под действием ультрафиолетового облучения существенно влияет на процесс деструкции метилоранжа (рис.3). Зависимость отношения концентрации метилоранжа  $C$  к его исходной концентрации  $C_0$  от времени облучения при разных значениях pH свидетельствуют о существенном влиянии кислотности среды на эффективность процесса.

Максимальная степень разложения красителя достигается в нейтральной среде при pH 7. С увеличением pH от 2 до 7 степень фоторазложения метилоранжа в течение первых двадцати минут изменяется от 23,3 до 65,0 %. Таким образом, смещение равновесия сопряженной пары протонированная – депротонированная форма метилоранжа в растворе приводит к уменьшению фотохимической стабильности системы и, как следствие, степень фотодеструкции повышается. При повышении pH в интервале 7–12 эффективность фотокатализатора вновь падает от 65,0 до 19,2 %. Причины такого характера процесса фотокаталитической деструкции можно объяснить, анализируя механизм реакций, протекающих в кислой и щелочной средах.

Основой для установления влияния кислотности среды на фотодеструкцию является диаграмма распределения гидроксокомплексов Ti (IV) от pH среды (рис.4) [7].

Из приведенной диаграммы следует, что оксид титана (IV) наиболее устойчив при pH 2, а с повышением pH происходит параллельное образование ионов  $\text{TiOH}_3^+$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ . На этом основании можно предположить, что в щелочной среде  $\text{TiO}_2$  нестабилен и подвергается частичному растворению, в част-

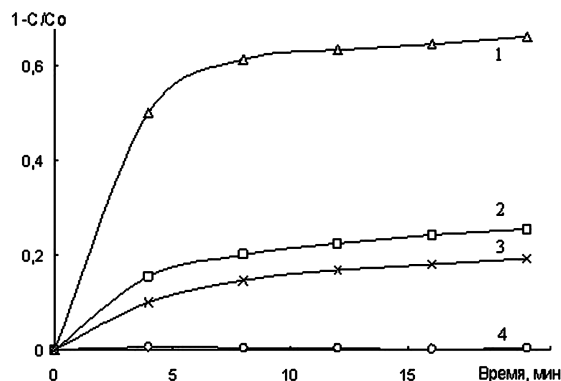


Рис.3. Зависимость степени деструкции метилоранжа от времени УФ облучения при разных pH: 1 – 7; 2 – 2; 3 – 11, а также без фотокатализатора и УФ облучения при pH 7 (4). Условия процесса:  $C_0 = 2 \cdot 10^{-2}$  г/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{р-ра}} = 0,4$  дм<sup>3</sup>;  $T = 298$  К.

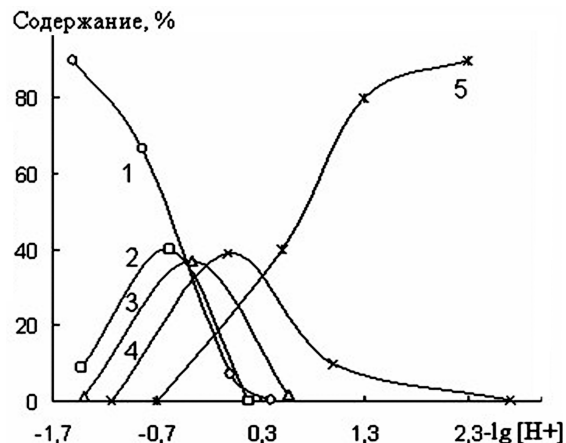
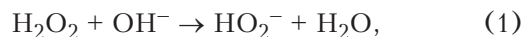


Рис.4. Диаграмма распределения гидроксокомплексов Ti (IV) в зависимости от концентрации ионов водорода: 1 –  $\text{Ti}_4^+$ ; 2 –  $\text{TiOH}_3^+$ ; 3 –  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ ; 4 –  $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ ; 5 –  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ .

ности, возможны частичное химическое растворение кислотного оксида  $\text{TiO}_2$  и некоторая деструкция носителя, состоящего из кислотного оксида  $\text{SiO}_2$  и амфотерного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В кислой среде растворению подвергается только оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это обуславливает большую степень фотодеструкции в кислой среде по сравнению с щелочной.

В щелочной среде процесс фотоокисления лимитируется образованием гидропероксидного аниона  $\text{HO}_2^-$ :

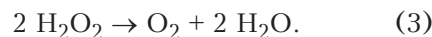


который на следующей стадии взаимодействует с пероксидом водорода:



что приводит к снижению концентрации радикальных групп  $\text{OH}^\cdot$ , обеспечивающих эффективный фотокатализ.

Известно [8], что пероксид водорода в щелочной среде является нестабильным и разлагается с образованием кислорода и воды, также лимитируя процесс фотоокисления:



Кроме того, содержание необходимых  $\text{OH}^-$ -групп может значительно снижаться за счет реакции взаимодействия пероксида водорода с гидроксидом натрия [9]:



Полученные зависимости  $dC/dt$  дают возможность рассчитать константы скорости реакции фотоокисления метилового оранжевого при разных значениях pH среды. Для реализации

расчета были построены зависимости  $\ln C/C_0 = f(t)$  (рис.5).

Линейный характер представленных зависимостей свидетельствует о том, что реакция фотокаталитического окисления метилоранжа имеет первый порядок. Скорость реакции фотокаталитического окисления метилового оранжевого  $r$  определяется по формуле:

$$r = -dC/dt = k_{\text{эксп}} C_t, \quad (5)$$

где  $k_{\text{эксп}}$  — экспериментальное значение константы скорости,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $C_t$  — концентрация красителя в момент времени  $t$ ,  $\text{моль}/\text{дм}^3$ .

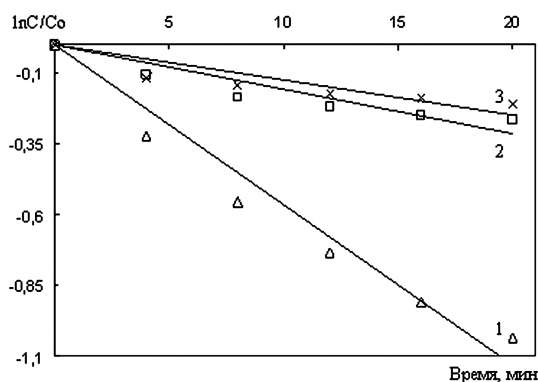


Рис.5. Зависимость логарифма концентрации от времени в реакции фотокаталитического окисления метилоранжа при разных pH: 7 — 1; 2 — 2; 3 — 11.

Это позволяет рассчитать константы скорости фотокаталитического окисления метилового оранжевого ( $k_{\text{эксп}}$ ) в зависимости от pH среды,  $\times 10^2 \text{ мин}^{-1}$ : 2 — 1,57; 7 — 5,65; 11 — 1,23.

Проведенные расчеты свидетельствуют о влиянии кислотности среды на кинетические параметры. Наибольшая константа скорости зафиксирована в нейтральной среде.

Таким образом, представленные механизмы дают основание утверждать, что в процессе фотокаталитического окисления метилоранжа в кислой и щелочной средах протекают параллельные основному процессу конкурирующие реакции, которые приводят к ингибированию всей фотодеструкции в целом. Установлено, что в данном процессе имеет место деструкция носителя и каталитически активного слоя. Полученные результаты свидетельствуют, что в нейтральной среде обеспечивается самая высокая степень фотодеструкции метилового оранжевого и стабильность носителя и каталитического слоя.

### Выводы

Тестирование синтезированных методом пропитки пористого керамического носителя пленок  $\text{TiO}_2$  в модельной реакции фотоокисле-

ния метилоранжа под действием ультрафиолетового облучения А в различных средах показало, что степень разложения красителя при pH 7 достигает 65,0 % уже в течение первых 20 мин.

Установлено, что снижение скорости разложения водного раствора красителя в щелочной среде обусловлено протеканием параллельных конкурирующих реакций, а также деструкцией каталитически активного слоя и носителя.

Показано, что реакция фотокаталитического окисления метилового оранжевого имеет первый порядок. Рассчитаны константы скорости в зависимости от кислотности среды.

Полученные данные позволяют рекомендовать систему  $\text{TiO}_2$ /шамот в качестве фотокатализатора для обеззараживания нейтральных сточных вод и перейти к созданию технологий, адаптированных к промышленным нуждам.

### Список литературы

1. Rauf M.A., Meetani M.A., Hisaindee S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of  $\text{TiO}_2$  doped with selective transition metals // Desalination. — 2012. — Vol. 276. — P. 13–27.
2. Chaure N.B., Ray A.K., Capan R. Sol-gel derived nanocrystalline titania thin films on silicon // Semiconductor Science Technology. — 2005. — Vol. 20. — P. 788–792.
3. Peralta-Hernandez J.M., Manriquez J., Meas-Vong Y. Photocatalytic properties of nano-structured  $\text{TiO}_2$ -carbon Films obtained by means of electrophoretic deposition // Journal of Hazardous Materials. — 2007. — Vol. 147. — P. 588–593.
4. Кузнецова Г.Н. Тонкопленочные диэлектрические покрытия и некоторые методы их исследования. — Л.: Ленинград. технол. ин-т, 1986. — 56 с.
5. Sun H., Wang C., Pang S., Li X., Tao Y., Tang H., Liu M. Photocatalytic  $\text{TiO}_2$  films prepared by chemical vapor deposition at atmosphere pressure // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2008. — Vol. 354. — P. 1440–1443.
6. Строюк А.Л., Крюков А.И., Кучмий С.Я. Получение и применение в нанофотокатализе твердотельных полупроводниковых материалов с размерными эффектами // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. — 2010. — Т. 8, № 1. — С. 1–78.
7. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979. — 192 с.
8. Daneshvar N., Behnajady M.A., Khayyat M. UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  treatment of rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters and kinetic modeling // Desalination. — 2008. — Vol. 230. — P. 16–26.
9. Филиппова Н.И., Матафонова Г.Г., Батоев В.Б. Обесцвечивание растворов азокрасителя ультрафиолетовым излучением ХеВг-эксциламп // Вестник Моск. гос. ун-та тонких хим. технол. — 2009. — Т. 4, № 5. — С. 56–59.

**Сахненко М.Д.**, докт. техн. наук, проф.,  
**Ведь М.В.**, докт. техн. наук, проф., **Биканова В.В.**, аспірант  
 Національний технічний університет «Харківський політехнічний  
 інститут», Харків  
 вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна, e-mail: foggytorming1@rambler.ru

## Фотокаталітичні властивості плівок титан (IV) оксиду у середовищах різної кислотності

Синтезовано плівки титан (IV) оксиду на поруватому керамічному носії. Досліджено фотокаталітичну активність даних плівок у реакції окиснення азобарвника метилового жовто-гарячого під дією ультрафіолетового випромінювання з різними величинами рН середовища. Визначено константи швидкості у різних середовищах та порядок реакції. *Бібл. 9, рис. 5.*

**Ключові слова:** плівки оксиду титану (IV), порувата кераміка, фотокаталізатор, азобарвник.

**Sakhnenko N.D.**, Doctor of Technical Science, Professor,  
**Ved M.V.**, Doctor of Technical Science, Professor,  
**Bykanova V.V.**, PhD Student

The National Technical University of Ukraine «Kharkov Polytechnical  
 Institute», Kharkov  
 21, Frunze St., 61002 Kharkov, Ukraine, e-mail: foggytorming1@rambler.ru

## Photocatalytic Properties of Titanium (IV) Oxide Films in Media with Different Acidity Levels

The Titanium (IV) oxide films were synthesized on the porous ceramic carrier. Photocatalytic activity of these films was studied in the reaction of methyl orange azo dye oxidation under the effect of ultraviolet radiation with various pH levels. Velocity constants were determined in different media as well as the sequence of the reaction. *Bibl. 9, Fig 5.*

**Key words:** Titanium (IV) oxide films, porous ceramics, photocatalyzer, azo dye.

### References

1. Rauf M.A., Meetani M.A., Hisaindee S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals. *Desalination*, 2012, 276, pp. 13–27.
2. Chaure N.B., Ray A.K., Capan R. Sol-gel derived nanocrystalline titania thin films on silicon. *Semiconductor Science Technology*, 2005, 20, pp. 788–792.
3. Peralta-Hernandez J.M., Manriquez J., Meas-Vong Y. Photocatalytic properties of nano-structured TiO<sub>2</sub>-carbon Films obtained by means of electrophoretic deposition. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147, pp. 588–593.
4. Kuznecova G.N. The thin dielectric films and some methods of their researches. Leningrad : Leningradskij Tehnologicheskij Institut, 1986, 56 pp. (Rus.)
5. Sun H., Wang C., Pang S., Li X., Tao Y., Tang H., Liu M. Photocatalytic TiO<sub>2</sub> films prepared by chemical vapor deposition at atmosphere pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354, pp. 1440–1443.
6. Stroyuk A.L., Crucov A.I., Cuchmiy S.Ya. The production and application of solid-state semiconductors with size effects in nanophotocatalysis. *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies*, 2010, 8 (1), pp. 1–78. (Rus.)
7. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. The metal ions hydrolysis in diluted solutions. Moscow : Atomizdat, 1979, 192 p. (Rus.)
8. Daneshvar N., Behnajady M.A., Khayyat M. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of rhodamine B in aqueous solution : Influence of operational parameters and kinetic modeling. *Desalination*, 2008, 230, pp. 16–26.
9. Phillipova N.I., Matafonova G.G., Batoev V.B. Decoloration of azo dye solutions by ultraviolet radiation XeBr-lamp. *Vestnik Moscovskogo Gosudarstvennogo Universiteta Tonkich Himicheskikh Tehnologij*, 2009, 4 (5), pp. 56–59. (Rus.)

Received September 5, 2013