

но одинаковое содержание ангидрида бора в этих системах.

По температурным зависимостям динамической вязкости от температуры в координатах Арениуса ($\eta = \eta_0 \exp E_\eta / RT$) были рассчитаны энергии активации вязкого течения (E_η). Для составов растворителей $PbO-B_2O_3-BaO-BaF_2$, $0.40B_2O_3-0.45BaO-0.15BaF_2$, $BaO-0.6B_2O_3$, $BaO-B_2O_3$ E_η соответственно равна 40.8, 58.7, 115.8, 105.9 кДж/моль. Зависимости вязкости от температуры для двух последних составов взяты из работы [6].

Различные величины E_η в составах 1 и 2 можно объяснить сравнением температурных зависимостей вязкости для чистых оксидов свинца (PbO) и бора. В интервале температур 1173—1473 К величина температурного градиента вязкости для B_2O_3 на два порядка выше, чем для PbO [8]. В состав растворителя 1 входит PbO , в состав 2 PbO не входит, а содержание B_2O_3 в два раза меньше, чем в составе 2. Это и приводит к разнице в величинах E_η . Составы 3 являются бинарными бор-бариевыми системами и имеют достаточно высокие E_η . Однако сопоставление величин E_η для составов 2 и 3 нельзя объяснить различным (составы 3) или примерно одинаковым (составы 2 и $BaO-0.6B_2O_3$) содержанием B_2O_3 . Вероятно, бинарные бор-бариевые системы склонны к ассоциированию в расплаве в виде разных по составу боратов (BaB_xO_y), вязкость которых не только высока, но и имеет высокие температурные градиенты [8].

Таким образом, результаты выполненного анализа показали, что растворы-расплавы на основе растворителя состава 2 можно опробовать для получения наноразмерных частиц гексаферрита бария методом быстрой закалки.

Донецкий национальный университет

Поступила 20.04.2011

УДК 544.526.5 + 549.514.6.352.26

Т.О. Халявка

ФОТОКАТАЛИТИЧНА ТА СОРБЦІЙНА АКТИВНІСТЬ ТИТАНЦИНКОВИХ І ТИТАНКАДМІЄВИХ КОМПОЗИТИВ

Синтезовано титанцинкові та титанкадмієві композитні матеріали. Досліджено їх структурні, сорбційні та фотокаталітичні властивості. Встановлено, що в усіх зразках наявна фотокаталітично активна фаза анатазу. Композитні матеріали виявили підвищену фотокаталітичну та сорбційну активність у порівнянні

© Т.О. Халявка, 2011

РЕЗЮМЕ. Визначено величини в'язкості склоутворюючого розплаву $B_2O_3-BaO-BaF_2$ в інтервалі температур 1320—1420 К. Після швидкого закаливання розчинника виконано рентгенофазовий аналіз продуктів кристалізації. Отримані результати порівняно з подібними характеристиками для інших оксидних систем.

SUMMARY. In the temperature range 1320—1420 K the values of viscosity of glass forming melt $B_2O_3-BaO-BaF_2$ are determined. After rapid quenching of solvent was performed X-ray analysis of the products of crystallization. The results are compared with similar characteristics for other oxide systems.

1. Моренко В.В., Лыгина Е.С., Марченко В.И. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 8. -С. 98—100.
2. Моренко В.В., Белый А.В., Игнатов А.В. // Там же. -2004. -70, № 12. -С. 80—83.
3. Моренко В.В. // Вісн. Донецького ун-ту. Сер. А: Природничі науки. -2009. -Вип. 1. -С. 278—281.
4. Halbedel B., Krieger U., Georgi Ch. et al. // The 15th Riga and 6th PAMIR Conf. on Fundamental and App. MHD Electromagnetic processing of materials. -2006. -P. 261—264.
5. Toyoda T., Kitagawa K., Yamawaki K. et al. // J. Ceram. Soc. Japan. -2004. RacRim5 Special Issue. -112, № 5. -P. 1455—1458.
6. Витинг Л.М., Хасанов В.В., Бурцева О.Г. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. -2000. -41, № 1. -С. 37—38.
7. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. -Новосибирск: Наука, 1970.
8. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. -М.: Наука, 1978.
9. Reference database "Powder diffraction file compiled by the Joint committee on powder diffraction standards". -№ 24—86.
10. Reference database "Powder diffraction file compiled by the Joint committee on powder diffraction standards". -№ 4—452.

з чистим діоксидом титану по відношенню до барвників метиленового блакитного та тетрахлорфлуоресцеїну і біхромат-аніонів, що пов'язано з розвинутою питомою поверхнею, утворенням нових типів кислотних центрів та гетеропереходів між різними фазами у композитах. Величини констант швидкості фотокаталітичних реакцій зростають зі збільшенням кількості сорбованої речовини.

ВСТУП. Серед екологічних проблем однією з найбільш важливих є очистка водних стоків. Стічні води — це не чисті стабільні розчини, а суміш розчинених, колоїдних та завислих у воді домішок органічного та неорганічного характеру.

Глибоку очистку водних стоків від забруднювачів можуть забезпечити фотокаталітичні методи. Відомим нетоксичним, хімічно стійким фотокаталізатором є діоксид титану. Багато робіт проводиться у напрямку підвищення його фотокаталітичної активності. Крім того, важливим є отримання матеріалів з розвинутою питомою поверхнею, що сприятиме концентруванню забруднювача на поверхні матеріалу з подальшою його фотокаталітичною деструкцією. Одним із шляхів досягнення цієї мети є синтез композитних матеріалів на основі TiO_2 . Інтерес викликають системи, які складаються із декількох напівпровідників з різною шириною забороненої зони [1—3]. У таких матеріалах можна досягти більш продуктивного розподілу зарядів та підвищення часу їх життя завдяки наявності міжфазових переносів. Напівпровідниками, які виявилися фотокаталітично активними, є оксид цинку [4, 5] та сульфід кадмію [6—8] (менше уваги приділялося їх сорбційним властивостям).

Метою роботи було з'ясування впливу модифікування діоксиду титану цинковою та кадмієвою фазами на фотокаталітичні і сорбційні властивості таких матеріалів по відношенню до забруднювачів різних класів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Титанвмісні композити були отримані при прожарюванні суміші полімеру тетрабутоксид титану (IV) (Aldrich) (3 г), лимонної кислоти (0.06 г), рицинового масла (2 мл), а також добавок ZnO (0.51, 1 і 1.5 г). Відповідно одержані зразки $1\text{ZnO}/\text{TiO}_2$, $2\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ та $3\text{ZnO}/\text{TiO}_2$. У випадку з кадмієвмісними зразками брали такі ж матеріали, але замість оксиду цинку використовували сіль кадмію (хлорид кадмію), також 0.51, 1 та 1.5 г і отримали зразки $1\text{Cd}/\text{TiO}_2$, $2\text{Cd}/\text{TiO}_2$, $3\text{Cd}/\text{TiO}_2$. Для одержання чистого діоксиду титану брали таку ж суміш, але без добавок цинку та кадмію. Суміші прожарювали при 500°C протягом 2 год у присутності кисню повітря в муфельній печі зі швидкістю

нагріву $2^\circ\text{C}/\text{хв}$. Після охолодження порошки ретельно розтирали до однорідної маси. Для порівняння у роботі використовували чистий цинкіт.

Рентгенофазовий аналіз, який проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 при $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні (з мідним анодом та нікелевим фільтром) у відбитому пучку і геометрії реєстрації по Бреґу–Брентано ($2\Theta=10\text{—}60^\circ$), підтвердив наявність фази анатазу у всіх зразках. На відміну від роботи [9], де різноманітні добавки при отриманні діоксиду титану попереджають фазовий перехід анатазу в рутил, у нашому випадку при дослідженні дифрактограм були знайдені піки, які відносяться до фази рутилу. Така ж фаза у цинквмісних зразках була знайдена авторами [10] та в кадмієвмісних — у роботі [11]. Характерні для рутилу дифракційні піки більш виражені для композитних матеріалів.

Встановлено, що в цинквмісних матеріалах присутня фаза цинкіту (ZnO). Про рівномірний розподіл оксиду цинку в діоксиді титану може свідчити зсув спектрів поглинання порошків (рис. 1) у короткохвильову область, що погоджується з літературними даними [10]. Інтенсивних піків, характерних для титанатів цинку, не знайдено. Для кадмієвмісних зразків наявні піки, що відносять до титанату кадмію.

Синтезовані нами зразки мають високу питому поверхню за азотом ($S_{\text{пит}}$), великий радіус ($r_{\text{пор}}$)

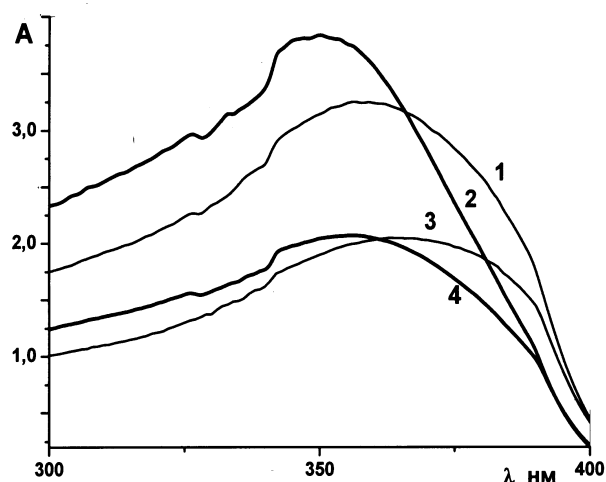


Рис. 1. Спектри поглинання цинквмісних зразків: 1 — TiO_2 ; 2 — $2\text{ZnO}/\text{TiO}_2$; 3 — $1\text{ZnO}/\text{TiO}_2$; 4 — $2\text{ZnO}/\text{TiO}_2$.

Т а б л и ц я 1

Характеристики отриманих композитів

Зразок	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$r_{\text{пор}}$, нм	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г
TiO ₂	50	4.87	0.12
1ZnO/TiO ₂	80	3.53	0.14
2ZnO/TiO ₂	127	2.36	0.15
3ZnO/TiO ₂	139	2.16	0.15
1Cd/TiO ₂	94	3.13	0.12
2Cd/TiO ₂	71	4.36	0.11
3Cd/TiO ₂	86	4.10	0.11

та об'єм пор ($V_{\text{пор}}$) (табл. 1). Для композитних зразків питома поверхня зростає приблизно в 1.5—2.5 рази. Найбільшими значеннями $S_{\text{пит}}$ характеризуються зразки 2ZnO/TiO₂ та 3ZnO/TiO₂. Як видно з табл. 1, наявність цинкиту у зразках сприяє збільшенню об'єму пор від 0.12 до 0.15 см³/г. У випадку кадмійвмісних зразків об'єм пор майже не змінюється, а їх середній радіус зменшується. Для цинквмісних зразків у порівнянні з чистим діоксидом титану середній радіус пор зменшується від 4.87 до 2.16 нм. Область розподілу пор за розмірами зсувається в сторону менших значень для композитних зразків (рис. 2).

Фотокаталітичну активність досліджували на прикладі реакції деструкції катіонного барвника метиленового блакитного (МБ) та аніонного — тетрахлорфлуоресцеїна (ТХФ). Дані речовини є моделями барвників, що забруднюють водні стоки у виробництві фарб, текстильній промисловості тощо.

Третьою модельною сполукою було обрано біхромат калію. Біхромат-іони є високотоксичними і канцерогенними забруднювачами, джерелом яких є промислові процеси, такі як гальванохімія, виробництво фарб, дублення шкіри. Відновлення Cr(VI) до Cr(III) сприяє зниженню токсичності та виділенню хрому в осад у лужному середовищі, що дозволяє легко видалити його з води. Таким чином, біхромат-іони є реальною моделлю водних стоків ряду промислових виробництв.

Перед фотокаталітичним експериментом встановлювали сорбційну рівновагу у системах. Для біхромату калію рівновага встановлювалася за 1 год, для метиленового блакитного — за 2, тетрахлорфлуоресцеїну — за 0.5 год.

Найбільша кількість МБ сорбується на діоксиді титану (71.4 %, табл. 2), незважаючи на його

найменше значення питомої поверхні. Скоріш за все, це пов'язано зі структурними характеристиками цього зразку (табл. 1). Серед композитів найбільш сорбційно активним по відношенню до МБ виявився зразок 2ZnO/TiO₂.

У випадку з аніонним барвником ТХФ найбільшу сорбційну активність виявили кадмійвмісні зразки, що може бути пов'язано з їх структурними характеристиками (табл. 1).

Біхромат-аніони найкраще сорбуються на цинквмісних зразках, зокрема найактивнішим виявився зразок 3Zn/TiO₂ (45 %), що також може бути пов'язано з появою нових кислотних сорб-

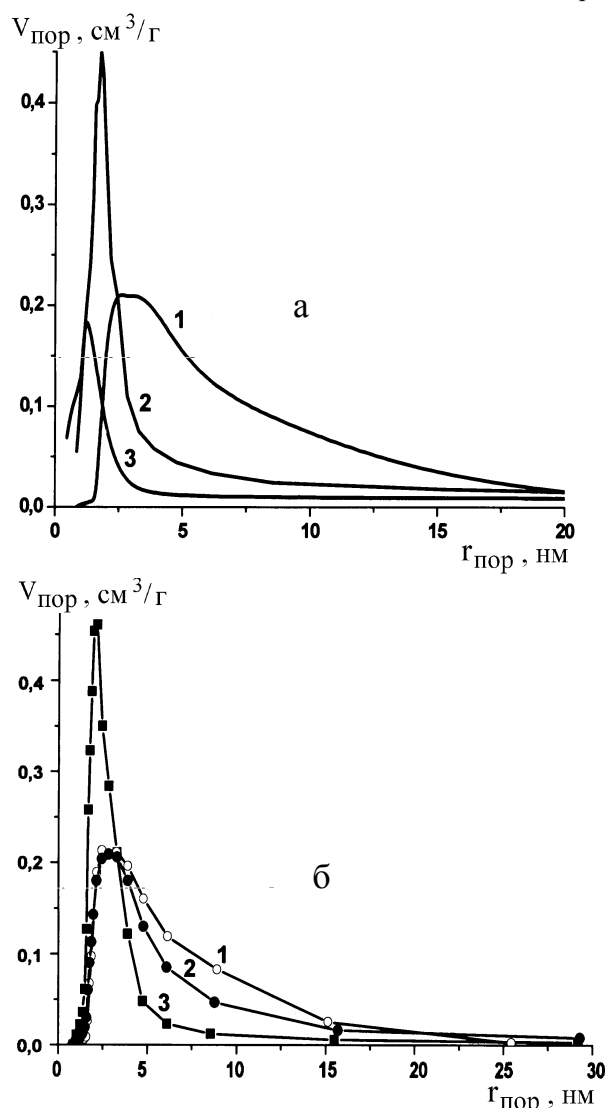


Рис. 2. Розподіл пор за розмірами. а: 1 — TiO₂; 2 — 1ZnO/TiO₂; 3 — 3ZnO/TiO₂; б: 1 — TiO₂; 2 — 2Cd/TiO₂; 3 — 2Cd/TiO₂.

Т а б л и ц я 2

Константи швидкості фотокаталітичної деструкції (k_d) та величина сорбції (a) досліджених речовин у присутності синтезованих фотокаталізаторів

Зразок	МБ		ТХФ		Біхромат-аніони	
	$k_d \cdot 10^3, c^{-1}$	$a, \%$	$k_d \cdot 10^3, c^{-1}$	$a, \%$	$k_d \cdot 10^3, c^{-1}$	$a, \%$
—	0.06	—	0.61	—	0.09	—
TiO ₂	0.20	71.4	0.83	64.7	0.12	23.0
ZnO	0.03	11.0	0.8	2.0	0.1	2.0
1ZnO/TiO ₂	0.44	29.3	2.71	34.0	0.26	38.0
2ZnO/TiO ₂	1.38	66.5	1.37	31.3	0.16	26.0
3Zn/TiO ₂	0.21	18.8	3.14	43.9	0.36	45.0
1Cd/TiO ₂	0.48	20.6	1.38	94.7	0.22	7.9
2Cd/TiO ₂	0.59	40.0	1.45	74.4	0.23	15.6
3Cd/TiO ₂	0.24	12.2	0.74	89.3	0.17	15.0

ційних центрів на поверхні цинквмісних композитів [10]. В усіх випадках найменшу сорбційну активність виявив цинкіт.

Опромінення водних розчинів МБ та біхромату УФ-світлом лампи ПРК-1000 не приводило до змін у їх спектрах поглинання. У випадку ТХФ спостерігалось падіння концентрації барвника, але повної деструкції не відбувалося. Присутність фотокаталізатора при опроміненні сприяла повній деструкції барвників та перетворенню Cr(VI) до Cr(III), що підтверджувалося спектрофотометричним аналізом. Так, при опроміненні водних розчинів K₂Cr₂O₇ спостерігається зменшення смуги поглинання біхромат-іонів при 350 нм та поява нової смуги при 550 нм, що характерна для іонів Cr(III). Швидкість процесу залежала від складу та структури фотокаталізатора.

У присутності порошку діоксиду титану величина швидкості фотокаталітичних перетворень на порядок збільшується (табл. 2). На відміну від [4, 5], TiO₂ у даних реакціях мав більш високу фотокаталітичну активність, ніж оксид цинку.

У всіх випадках підвищену фотокаталітичну активність виявили композити у порівнянні з активністю чистих оксидів титану та цинку (табл. 2). Для кадмійвмісних зразків найактивнішим був 2Cd/Ti у всіх реакціях. Якщо порівнювати активність композитів, то в цілому цинквмісні зразки є більш активними в усіх досліджуваних реакціях. Величини констант швидкості фотореакцій зростають зі збільшенням кількості сорбованої речо-

вини (табл. 2), що свідчить про те, що у першу чергу фотокаталітичній деструкції піддаються сорбовані на поверхні каталізатора молекули субстрату.

Підвищення значень k_d для композитних матеріалів у порівнянні з чистими оксидами пов'язано як з ростом питомої поверхні, так і з появою нових типів кислотних центрів [10], які сприяють адсорбції та подальшій деструкції адсорбованих молекул. Крім того, гетеропереходи між фазами TiO₂ та ZnO, а також TiO₂ та кадмієвою фазою викликають розподіл зарядів при УФ-опроміненні та збільшують час їх життя.

ВИСНОВКИ. Синтезовано цинк- та кадмійвмісні композитні матеріали на основі діоксиду титану з високою питомою поверхнею. Рентгенофазовий аналіз підтвердив наявність фази анатазу

в усіх зразках, а також цинкіту в цинквмісних композитах. Композитні матеріали виявили високу фотокаталітичну та сорбційну активність по відношенню до барвників метиленового блакитного та тетрахлорфлуоресцеїну і біхромат-аніонів, що пов'язано з ростом питомої поверхні, утворенням нових типів кислотних центрів та гетеропереходів між різними фазами у композитах. Величини констант швидкості фотокаталітичних реакцій зростають зі збільшенням кількості сорбованої речовини, що свідчить про те, що в першу чергу фотокаталітичній деструкції піддаються сорбовані на поверхні каталізатора молекули субстрату.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы титанцинковые и титанкадмиевые композитные материалы. Исследованы их структурные, сорбционные и фотокаталитические характеристики. Установлено, что во всех образцах присутствует фотокаталитически активная фаза анатаза. Композитные материалы проявили повышенную фотокаталитическую и сорбционную активность по сравнению с чистым диоксидом титана в отношении красителей метиленового голубого, тетрахлорфлуоресцеина и бихромат-анионов, что связано с их развитой удельной поверхностью, образованием новых типов кислотных центров и гетеропереходов между разными фазами в композитах. Величины констант скоростей фотокаталитических реакций возрастают с увеличением количества сорбированного вещества.

SUMMARY. Titanzinc and titancadmium composites were synthesised. It was investigated its structural, photo-

catalytic and sorption possibilities. The photocatalytic active phase anatase was founded in all spaces. The composites showed more higher photocatalytic and sorption activities as compared with pure titanium dioxide against dyes methylene blue, tetrachlorfluoresceine and bichromate-anions which connect with its developed specific surface, formation of new types of acid centers and heterojunctions between different phases in composites. The rate of photocatalytic reactions increases with rise of substrate adsorption.

1. Serpone N., Maruthamuthu P., Pichat P. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. -1995. -**85**, № 3. -P. 247—255.
2. Lin C.-F., Wu C.-H., Omm Z.-N. // J. Hazard. Mater. -2008. -**154**, № 1-3. -P. 1033—1039.
3. Houskova V., Stengl V., Bakardjieva S., Murafa N. // J. Phys. Chem. Solids. -2008. -**69**, № 6. -P. 1623—1631.

4. Lizama C., Freer J., Baeza J., Mansilla H.D. // Catal. Today. -2002. -**76**, № 2-4. -P. 235—246.
5. Houskova V., Stengl V., Bakardjieva S. et al. // J. Phys. Chem. Solids. -2007. -**68**, № 5. -P. 716—720.
6. Dattaa A., Priyama A., Bhattacharyya S.N. et al. // J. Col. Int. Sci. -2008. -**322**, № 1. -P. 128—135.
7. Стрюк А.Л., Коржак А.В., Раевская А.Е. и др. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. -2003. -**1**, № 1. -С. 571—596.
8. Jing D., Guo L. // J. Phys. Chem. B. -2006. -**110**, № 23. -P. 11139—11145.
9. Antonelli D.M., Ying J.Y. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. -1995. -**34**, № 18. -P. 2014—2017.
10. Ptashko T., Smirnova N., Eremenko A. et al. // Ads. Sci. Technology. -2007. -**25**, № 1-2. -P. 35—43.
11. Andronic L., Enesca A., Vladuta C., Duta A. // Chem. Eng. J. -2009. -**152**, № 1. -P. 64—71.

Національний педагогічний університет
ім. М.П. Драгоманова, Київ

Надійшла 24.05.2011

УДК 621.315.592:535

Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів (мол.), І.В. Горічок

ТЕРМОДИНАМІКА ВЛАСНИХ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ ТЕЛУРИДУ СТАНУМУ

Методом термодинамічних потенціалів проведено аналіз домінуючих точкових дефектів, а також рівноважної концентрації вільних носіїв заряду та ступеня відхилення від стехіометрії SnTe у залежності від технологічних факторів двотемпературного відпалу — температури відпалу T та тиску пари халькогену P_{Te_2} . Розраховано енергії утворення моновакансій металу і халькогену.

Телурид стануму SnTe — вузькощілинний напівпровідник, із широкою областю гомогенності, повністю зміщеною на боці халькогену (~1 % ат. Te) [1]. Останнє визначає високу концентрацію вільних носіїв заряду (~ 10^{20} см⁻³) і стабільний p -тип провідності [1, 2]. Концентрація власних точкових дефектів, як і інших параметрів (енергії утворення дефекту, енергії його іонізації, зміни частоти коливань атомів в області дефекту), залежить від технологічних умов отримання та наступної високотемпературної обробки. У зв'язку з цим актуальною залишається проблема уточнення моделей точкових дефектів, що визначають основні фізико-хімічні властивості SnTe. На цей час відсутня єдина думка про переважаючий вид і зарядовий стан дефектів, які визначаються відхиленням від стехіометрії у телуриді стануму [2].

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. У даній роботі для аналізу домінуючих точкових дефектів у SnTe використано термодинамічний метод, що базується на розв'язку системи рівнянь рівності хімічних потенціалів компонентів у системі кристал—пара.

Рівноважні концентрації точкових дефектів у кристалі при двотемпературному відпалі безпосередньо визначали з системи рівнянь, що описують рівновагу в гетерогенній багатокомпонентній системі при заданих тиску P і температурі T [3]:

$$\sum \mu_i^{s(g)} = 0, \quad (1)$$

де $\mu_i^{s(g)}$ — хімічний потенціал i -го компоненту ($i = \text{Sn}, \text{Te}$) у парі g чи кристалі s .

Хімічний потенціал газу становить [4]:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0. \quad (2)$$