

УДК 544.47 / 544.723 / 546.824

СООТНОШЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ К РАЗЛИЧНЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ КРАСИТЕЛЯМ

Викулова М.А., Ковалева Д.С., Третьяченко Е.В., Гоффман В.Г., Гороховский А.В.

*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов,
e-mail: vikulovama@yandex.ru*

Проведен синтез ряда нанокompозитных порошков путем обработки базовой и протонированной форм полититаната калия (ПТК и ПТКП, соответственно) в водных растворах солей переходных металлов. Была исследована сорбционная и фотокаталитическая активность (фотораспад) полученных полупроводниковых материалов по отношению к пяти модельным органическим красителям, относящимся к различным классам. На основании полученных результатов проанализированы возможности использования синтезированных продуктов в качестве фотокатализаторов распада органических соединений или фотоактивных полупроводников, сенсibilизированных органическими красителями.

Ключевые слова: полититанаты калия, нанокompозиты, органические красители, адсорбция, фотокатализ, сенсibilизаторы

RELATION BETWEEN SOPTION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF MODIFIED POTASSIUM POLYTITANATES TO DIFFERENT ORGANIC DYES

Vikulova M.A., Kovaleva D.S., Tretyachenko E.V., Goffman V.G., Gorokhovskiy A.V.

*Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov,
e-mail: vikulovama@yandex.ru*

A series of nanocomposite powders was produced by the treatment of the basic and protonated forms of the potassium polytitanate (PPT and PPTP respectively) in the aqueous solutions of transition metal salts. Sorption and photocatalytic activity of the obtained powders were investigated in the case of five model organic dyes corresponded to different groups. Possibilities to use the synthesized products as photocatalysts or photoactive semiconductor materials sensitized with organic dyes were analyzed taking into account the obtained results.

Keywords: potassium polytitanates, nanocomposites, organic dyes, adsorption, photocatalysis, sensitizers

В настоящее время, использование нанопорошков полупроводниковых материалов в значительной степени связано с двумя направлениями:

1) производство высокоэффективных фотокатализаторов разложения органических соединений загрязняющих воду, в частности – различных красителей [4, 6, 8];

2) изготовление фотоактивных слоев приборов и устройств фотовольтаики [5, 7, 9].

При этом требования к материалу в каждом из этих случаев различны. Если в первом случае необходимо, чтобы материал обладал одновременно и высокой сорбционной, и высокой фотокаталитической активностью, то во втором случае высокая сорбционная способность должна сопровождаться низкой активностью субстрата в процессе фотодеградациии сорбированного на его поверхности соединения.

В качестве полупроводникового фотокатализатора чаще всего рассматривается TiO_2 , но высокая скорость рекомбинации электронно-дырочных пар на его поверхности, а также активность лишь в УФ-области солнечного спектра ограничивают его промышленное использование.

В настоящей работе в качестве гетерогенных катализаторов предлагается использовать слоистые полититанаты калия (ПТК), характеризующиеся большим межслойным расстоянием [10]. В результате, они обладают высокой сорбционной емкостью, благодаря чему при обработке полититанатов калия в водных растворах солей переходных металлов могут быть получены композитные наноматериалы, фотокаталитическая активность которых под действием солнечного излучения в видимой области спектра выше, чем у исходного ПТК [1, 2].

Задачей исследования является параллельное изучение сорбционной и фотокаталитической активности базовой и протонированной форм полититаната калия, модифицированных в водных растворах солей переходных металлов, по отношению к различным видам органических красителей с целью выявления перспектив их использования в качестве фотокатализаторов или полупроводниковых материалов для изготовления систем фотовольтаики, преобразующих световую энергию в электрическую.

Материалы и методы исследования

Образцы базового полтитаната калия получены в расплаве солей в соответствии с методикой, описанной в работе [10]. Протонирование ПТК проводили при $t = 25^\circ\text{C}$, для чего водную суспензию базового полтитаната калия обрабатывали серной кислотой при постоянном перемешивании. Затем твердую фазу отделяли центрифугированием и тщательно промывали дистиллированной водой, а полученный протонированный полтитанат калия (ПТКП) высушивали при температуре 40°C . Для получения композиционных материалов на основе ПТК и ПТКП, модифицированных переходными металлами, порошки базового или протонированного полтитаната калия обрабатывали в водном растворе сульфата соответствующего металла (Fe^{3+} , Ni^{2+}) в соответствии с методикой работ [1, 2] при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение определенного времени (3–18 ч). Затем центрифугированием отделяли твердую часть и просушивали при 40°C .

Анализ фотокаталитической активности модифицированных ПТК проводили с использованием 3 катионных красителей: метиленовый синий (МС), метиловый фиолетовый (МФ) и родамин 6Ж (РЖ); и 2 анионных: метиловый оранжевый (МО) и ализариновый красный С (АК).

Для исследования фотокаталитической активности полтитанатов калия, модифицированных переходными металлами, к навеске фотокатализатора (0,2 г) добавляли 0,2 л водного раствора красителя (исходная концентрация метилового оранжевого 10 мг/л, ализаринового красного С и родамина 6Ж – 20 мг/л, метиленового синего и метилового фиолетового – 40 мг/л). В течение 1 часа полученную суспензию выдерживали в темноте для установления адсорбционного равновесия, а затем подвергали облучению видимым светом в течение 5 часов. Для контроля снижения концентрации красителя через каждый час отбирали пробы (5 мл), центрифугировали их для удаления взвешенных частиц катализатора, а остаточное содержание красителя в растворе определяли спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра Evolution-3000 при длине волны, соответствующей максимуму поглощения красителя [1, 2].

Эффективность фотокаталитического разложения исследуемых красителей при облучении видимым светом в присутствии модифицированных полтитанатов калия определяли с помощью традиционно используемого для этой цели уравнения [3] в логарифмических координатах:

$$\lg\left(\frac{C_0}{C}\right) = at + b,$$

где a – эффективность фоторазпада адсорбированных частиц красителя, мин^{-1} ; b – логарифм адсорбционной емкости Γ (мг/г) соответствующего полтитаната калия.

Результаты исследования и их обсуждение

Фотокаталитическая деградация красителя осуществляется в два этапа: предварительная адсорбция молекулы красителя на катализаторе и ее последующий фоторазпад за счет фотогенерируемых носителей заряда. Таким образом, для сравнения механизма дей-

ствия различных фотокатализаторов и оценки роли каждого из этих процессов необходимо сопоставить значения параметров a и b . Результаты, полученные для различных видов модифицированных и немодифицированных видов ПТК, представлены на рис. 1–5.

Сорбционная емкость полтитанатов калия, модифицированных переходными металлами, за исключением ПТКП-Fe, по отношению к ализариновому красному С снижается, а фотокаталитическая активность увеличивается (кроме ПТК-Ni) по сравнению с чистыми образцами ПТК и ПТКП. Также установлено, что сорбционная емкость образцов на основе ПТКП гораздо выше, чем у фотокатализаторов на основе базового полтитаната калия (рис. 1).

По отношению к метиловому оранжевому все катализаторы проявили низкую сорбционную способность. Однако отмечено, что адсорбция МО на чистых ПТК и ПТКП выше, чем на модифицированных ионами металлов, а также, что сорбционная емкость образцов на основе ПТКП гораздо выше, чем на основе базового полтитаната калия. Низкая величина фоторазпада красителя обусловлена очень низкой величиной адсорбции (рис. 2).

Установлено, что различные модификации полтитаната калия эффективно обесцвечивают водные растворы метиленового синего. При этом адсорбция красителя на образцах, модифицированных переходными металлами ниже, чем на исходных базовом и протонированном ПТК. В то же время эффективность фотокаталитического разложения МС в присутствии полтитанатов калия, модифицированных Ni^{2+} , возрастает, ПТКП-Fe – не изменяется, а ПТК-Fe – снижается, по сравнению с немодифицированными катализаторами (рис. 3).

Метиловый фиолетовый, как и МС, характеризуется хорошей сорбцией на полтитанатах калия, при этом краситель лучше сорбируется на немодифицированных ПТК и ПТКП, кроме ПТКП-Ni. Отмечено также, что у модифицированных образцов на основе ПТК эффективность фоторазложения МФ выше, а на основе ПТКП – ниже, чем у немодифицированных катализаторов (рис. 4).

ПТК-Ni и ПТК-Fe показали более высокую сорбционную способность по отношению к РЖ, чем ПТК, а ПТКП-Ni и ПТКП-Fe – более низкую, чем ПТКП. Однако эффективность фоторазложения красителя в присутствии катализаторов, модифицированных соединениями переходных металлов, выше, чем в присутствии исходных полтитанатов калия (рис. 5).

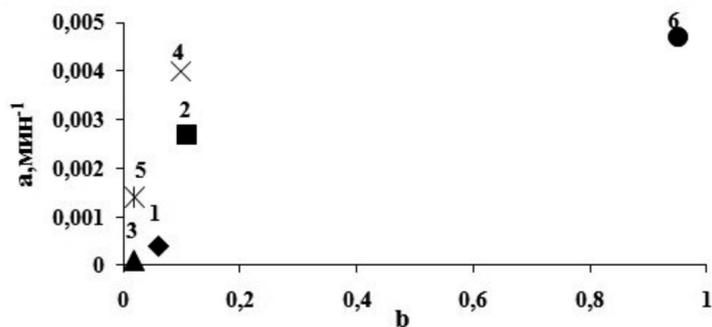


Рис. 1. Зависимость величины относительной адсорбции от эффективности фотокаталитической деградации АК в присутствии:
1 – ПТК, 2 – ПТКП, 3 – ПТК-Ni, 4 – ПТКП-Ni, 5 – ПТК-Fe, 6 – ПТКП-Fe

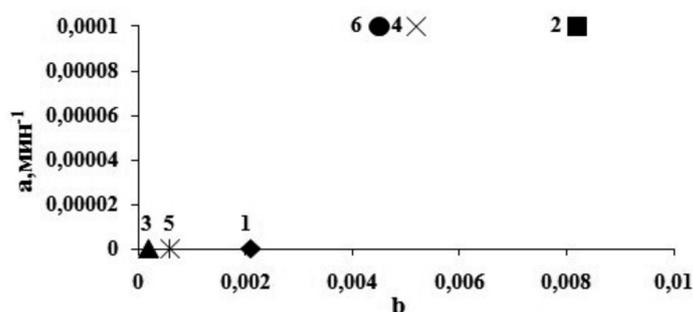


Рис. 2. Зависимость величины относительной адсорбции от эффективности фотокаталитической деградации метилового оранжевого в присутствии:
1 – ПТК, 2 – ПТКП, 3 – ПТК-Ni, 4 – ПТКП-Ni, 5 – ПТК-Fe, 6 – ПТКП-Fe

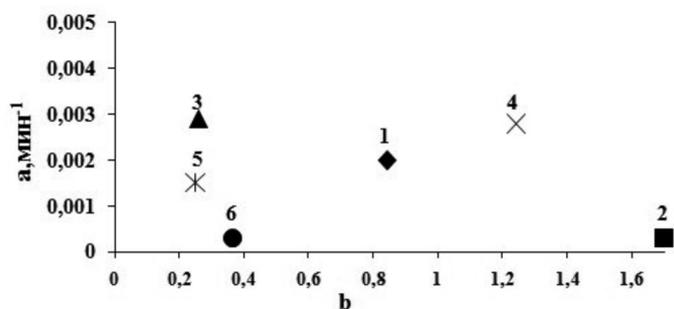


Рис. 3. Зависимость величины относительной адсорбции от эффективности фотокаталитической деградации метиленового синего в присутствии:
1 – ПТК, 2 – ПТКП, 3 – ПТК-Ni, 4 – ПТКП-Ni, 5 – ПТК-Fe, 6 – ПТКП-Fe

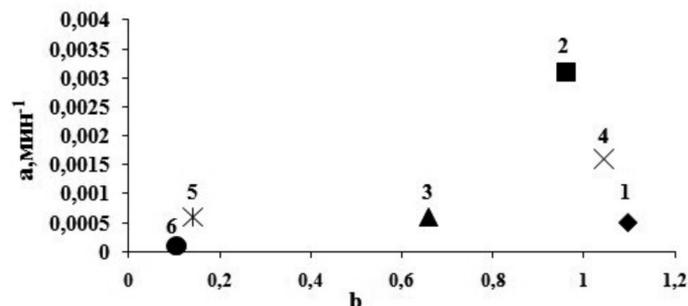


Рис. 4. Зависимость величины относительной адсорбции от эффективности фотокаталитической деградации метилового фиолетового в присутствии:
1 – ПТК, 2 – ПТКП, 3 – ПТК-Ni, 4 – ПТКП-Ni, 5 – ПТК-Fe, 6 – ПТКП-Fe

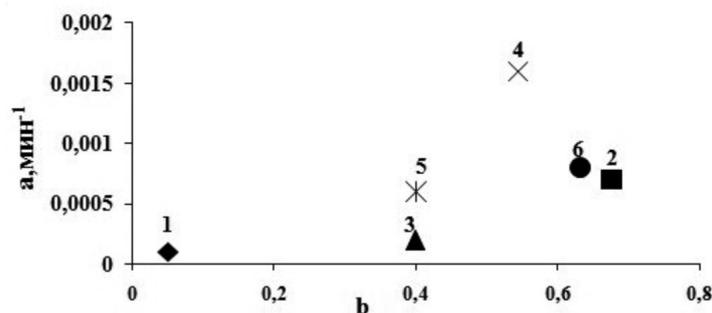


Рис. 5. Зависимость величины относительной адсорбции от эффективности фотокаталитической деградации родамина 6Ж в присутствии:

1 – ПТК, 2 – ПТКП, 3 – ПТК-Ni, 4 – ПТКП-Ni, 5 – ПТК-Fe, 6 – ПТКП-Fe

Выводы

1. Полититанаты калия, модифицированные в растворах солей переходных металлов, обладают меньшей величиной сорбционной емкости по отношению к органическим красителям, по сравнению с немодифицированными ПТК и ПТКП, что, в соответствии с данными работы [9] может быть обусловлено блокированием части поверхности полититаната калия наночастицами оксидно-гидроксидных комплексов переходного металла.

2. Для использования в качестве катализатора процессов фоторазложения катионных красителей целесообразно использовать нанопорошки ПТКП и ПТКП-Ni, характеризующиеся сочетанием высокой сорбционной способности (для различных красителей, $b = 0,7 - 1,7$) и фотокаталитической ($a = 0,0015 - 0,003 \text{ мин}^{-1}$) активности.

3. Для очистки от анионных красителей более перспективна система ПТКП-Fe, в которой, при высокой сорбционной способности по отношению к данной группе красителей ($b = 0,1 - 0,95$), фотокаталитическая активность относительно невелика ($a = 0,0001 - 0,0005 \text{ мин}^{-1}$).

4. В качестве полупроводниковых материалов для изготовления систем фотовольтаики перспективными выглядят нанопорошки систем ПТКП-РЖ, ПТКП-Fe-РЖ, ПТК-МФ и ПТКП-МС, в которых высокая сорбционная емкость по отношению к катионному красителю ($b = 0,7 - 1,7$) сочетается с низкой фотокаталитической ак-

тивностью полупроводникового материала ($a = 0,0001 - 0,0005 \text{ мин}^{-1}$).

5. В случае анионного красителя привлекательного сочетания сорбционной и фотокаталитической активности носителя для исследованных систем не наблюдается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 15-13-00089).

Список литературы

1. Гороховский А.В. Влияние химического состава на фотокаталитическую активность полититанатов калия, интеркалированных ионами никеля // Журнал прикладной химии. – 2013. – № 3. – С. 371–378.
2. Третьяченко Е.В. Адсорбционные и фотокаталитические свойства модифицированных полититанатов калия // Нанотехника. – 2012. – № 3. – С. 56–59.
3. Ahmed S.R. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review // Journal of Environmental Management. – 2011. – № 92. – P. 311–330.
4. Akpan U.G., Hameed B.H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – № 170. – P. 520–529.
5. Bach U. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies // Nature. – 1998. – № 395. – P. 583–585.
6. Chen F. Photocatalytic performance of a visible light TiO₂ photocatalyst prepared by a surface chemical modification process // Catalysis Com. – 2009. – № 10. – P. 1510–1513.
7. Grätzel M. Dye-sensitized solar cells. Review // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. – 2003. – № 4. – P. 145–153.
8. Konstantinou I.K., Albanis T.A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review // Applied Catalysis B: Environmental. – 2004. – Т. 49, № 1. – P. 1–14.
9. Law M. Nanowire dye-sensitized solar cells // Nature Materials. – 2005. – № 4 – P. 455–459.
10. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO₂/K₂O molar ratio // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 91, № 9. – P. 3058–3065.