

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 532.135

СИНТЕЗ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2020 г. К. В. Иванов^а, *, О. В. Алексеева^а, А. В. Агафонов^а

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: ivk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 07.05.2020 г.

После доработки 25.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

С использованием растворного метода синтеза в среде уксусной кислоты получен предшественник $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и отожжен при 100, 200, 400, 600, 800 и 1100°C. Прокаленные порошки исследованы физико-химическими методами анализа. По данным рентгенофазового анализа, полностью сформированная кристаллическая структура $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ существует при 1100°C, размер частиц полученного порошка составляет 1–10 мкм. Термический анализ с учетом масс-спектрометрической системы анализа паровой фазы выявил механизм протекающих процессов. Показано влияние высушенного при 100°C порошка предшественника и $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ на фотокаталитическую активность в процессе деколорирования красителя родамина Б. Установлена кинетика модели псевдопервого и псевдвторого порядка адсорбции родамина В на образцах, отожженных при 100 и 1100°C.

Ключевые слова: термическая обработка, синтез, кинетика, фотокаталитическая активность

DOI: 10.31857/S0044457X20100098

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям фотокаталитической активности материалов со структурой перовскита с целью создания фотокатализаторов [1, 2], применяемых в системах очистки водных и воздушных сред от органических молекул (красителей, фармацевтических соединений) и бактерий [3–5]. Особый интерес представляет разработка фотокатализаторов, активных под воздействием видимого света. Однако широко известный диоксид титана, используемый в качестве фотоактивного материала, имеет ограничения вследствие его низкой фоточувствительности в видимой области спектра из-за большой ширины запрещенной зоны. Одним из методов, позволяющих расширить область поглощения TiO_2 в видимую область спектра, является легирование диоксида титана переходными металлами или другими веществами. В ряде таких исследований были изучены металлооксиды [6], гибридные [7], гетероструктурированные [8] и другие системы.

В литературе приводятся сведения об исследовании материалов со структурой перовскита, таких как BaTiO_3 [9], SrTiO_3 [10], CaTiO_3 [11], LaFeO_3 [12] и др., обладающих хорошей фотокаталитической активностью. Однако они имеют большие запрещенные зоны (>3 эВ) и могут быть активированы только в ультрафиолетовом свете

[13]. Авторами [14] установлено, что $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) имеет две запрещенные зоны: 1.93 и 2.21 эВ. Поэтому изучение фотокаталитических свойств ССТО, представляющего собой двойной кубический перовскит [15], полученный разными способами, является актуальной задачей, так как он сочетает фотокаталитические свойства TiO_2 [16], проявляющего высокую активность в ультрафиолете, и CuO , поглощающего видимый свет. Комбинация свойств этих оксидов в ССТО должна способствовать фотокаталитической активности в видимом свете, возникающей в результате переноса заряда в видимом свете из основного в возбужденное состояние.

Известно, что диоксид титана обладает антимикробными и антигрибковыми свойствами преимущественно под действием света [17]. Легирование TiO_2 ионами металлов или создание наноразмерных композитов с использованием различных оксидов (CuO , Ag_2O и др.) приводит к появлению у них антимикробной активности в темноте [18–20]. Использование таких материалов, как $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, позволяет создавать покрытия на текстильных материалах медицинского назначения и средствах защиты дыхательных путей.

Следует отметить, что в литературе в основном представлены работы по исследованию диэлектрической проницаемости ССТО вследствие его

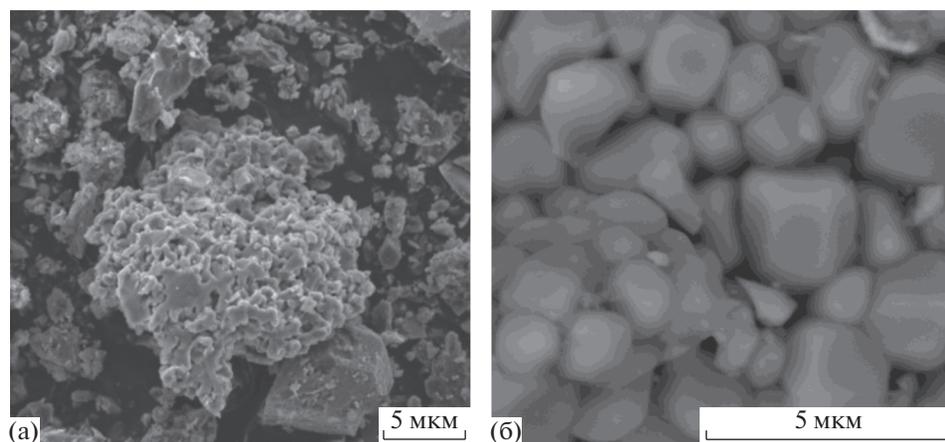


Рис. 1. СЭМ-изображения порошка при 100 (а) и 1100°C (б).

возможного применения в микроэлектронике [21, 22].

Цель настоящей работы – синтез, изучение структуры и фотокаталитических свойств ССТО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза предшественника керамического порошка ССТО применяли жидкофазный метод в среде уксусной кислоты. В качестве исходных реагентов использовали $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ (в стехиометрическом соотношении $\text{CaO} : \text{CuO} : \text{TiO}_2 = 1 : 3 : 4$) и ледяную уксусную кислоту (все реактивы фирмы SIGMA-Aldrich). Методика синтеза заключалась в приготовлении водного раствора $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и раствора ацетата кальция в результате взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с CH_3COOH (лед.). Полученные растворы смешивали и перемешивали в течение 1 ч при 85°C. К однородному раствору по каплям добавляли $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ и выдерживали в течение 1 ч при непрерывном нагревании (85°C) и перемешивании. Раствор высушивали в сушильном шкафу при 100°C до постоянной массы и отжигали в воздушной среде при температурах 200, 400, 600, 800 и 1100°C.

Образцы термически обработанных порошков исследовали с помощью физико-химических методов анализа. Морфологию порошков изучали методом электронной сканирующей микроскопии (микроскоп Vega3 SBH Tescan). Термический анализ синтезированного порошка проводили на приборе Netzsch STA 409 C/CD. Рентгеноструктурный анализ синтезированных порошков выполняли на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, напряжение 40 кВ). ИК-спектры порошков синтезированных соединений в виде таблеток с KBr регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 80v. Фотокаталитическую ак-

тивность порошка изучали спектрофотометрически при облучении раствора родамина в суспензии 0.043 г порошка фотокатализатора в кварцевой термостатируемой ячейке объемом 1 л ультрафиолетовым светом. Источником ультрафиолетового излучения служила ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом излучения при 365 нм. Установка подробно описана в работе [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

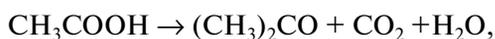
Физико-химические характеристики полученных материалов

На рис. 1а, 1б приведены электронные изображения поверхностей полученных порошков и отожженных в течение 1 ч при 100 и 1100°C. Из микрофотографий видно, что материалы имеют полидисперсную структуру. Термически обработанный образец при температуре 100°C и приложенном напряжении 5.0 кВ в процессе измерения представляет собой сочетание агломератов в виде неупорядоченной и пластинчатой структуры. Размер этих зерен составляет 500 нм–8 мкм. Прокаливание при температуре 1100°C и приложенном напряжении 15.0 кВ в ходе съемки приводит к появлению более крупных агломератов, имеющих округленную кубическую форму и размеры от 1 до 10 мкм, что обусловлено процессами спекания и формированием кристаллической структуры. Поверхность полученного материала представляет собой развитую структуру с небольшим количеством пор.

Исследования изменения кристаллической структуры синтезированного порошка в процессе термической обработки, проведенные методом рентгенофазового анализа (рис. 2), позволили установить процесс формирования фазы ССТО в интервале от 100 и 1100°C.

Зародышеобразование кристаллитов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ наблюдается при температуре 400°C , о чем свидетельствуют соответствующие рефлексы $2\theta = 29.57^\circ, 38.47^\circ, 49.38^\circ$ и 61.45° . Дальнейшее увеличение температуры обработки сопровождается появлением новых рефлексов на рентгенограмме и ростом кристаллической фазы ССТО, формирование которой завершается при 1100°C ($2\theta = 29.57^\circ, 34.45^\circ, 38.47^\circ, 42.36^\circ, 49.38^\circ, 52.53^\circ, 61.45^\circ, 72.32^\circ, 74.92^\circ$). Как видно из рис. 2, в порошках присутствуют примеси карбоната кальция ($2\theta = 47.53^\circ, 48.52^\circ$), диоксида титана в фазе рутила ($2\theta = 27.46^\circ, 34.88^\circ, 36.12^\circ, 41.28^\circ, 44.08^\circ, 54.37^\circ, 56.68^\circ, 68.82^\circ, 69.07^\circ$), а также оксида кальция ($2\theta = 64.71^\circ, 67.97^\circ$) и титаната кальция ($2\theta = 33.4^\circ, 59.68^\circ$). Их существенное количество фиксируется у порошка, отожженного при 800°C . Размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера ($D = 0.94\lambda / (B \cos\theta)$), при 800°C равен 31 нм , при 1100°C – 35 нм .

Термический анализ синтезированного порошка (рис. 3), выполненный совместно с идентификацией масс-спектров газовой фазы по ионным токам (рис. 4), позволяет детально рассмотреть тепловые процессы, протекающие в материале при термодеструкции. На термограмме можно выделить три этапа. Первый этап – нагревание образца до температуры $\sim 320^\circ\text{C}$, которое сопровождается потерей 36.5% массы, связанной с удалением воды, ацетатных групп и ацетона, о чем свидетельствуют данные масс-спектров ионных токов. Образование ацетона, фиксируемое на рис. 4, обусловлено, по-видимому, разложением избытка уксусной кислоты при нагревании:



а также ацетатов, находящихся в синтезированном порошке.

Участок кривой термогравиметрического анализа от 320 до 600°C (второй этап) обусловлен убылью массы (7.4%) вследствие разложения комплексов изобутилата титана с уксусной кислотой до диоксида титана и продуктов деструкции органических соединений. Последующее изменение массы образца при температурах 600 – 1000°C (третий этап) отвечает разложению карбоната кальция, присутствующего в материале в виде промежуточного продукта, и образованию непосредственно $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Общая убыль массы образца составляет 48.5% .

В ИК-спектрах синтезированного порошка (рис. 5) в интервале температур 100 – 800°C присутствуют полосы поглощения адсорбционной воды в диапазоне 3670 – 3250 см^{-1} .

При нагревании порошка от 100 до 200°C при 1580 и 1430 см^{-1} фиксируется наличие бидентатной ацетатной мостиковой группы углерода. При дальнейшем отжиге порошка она разрушается.

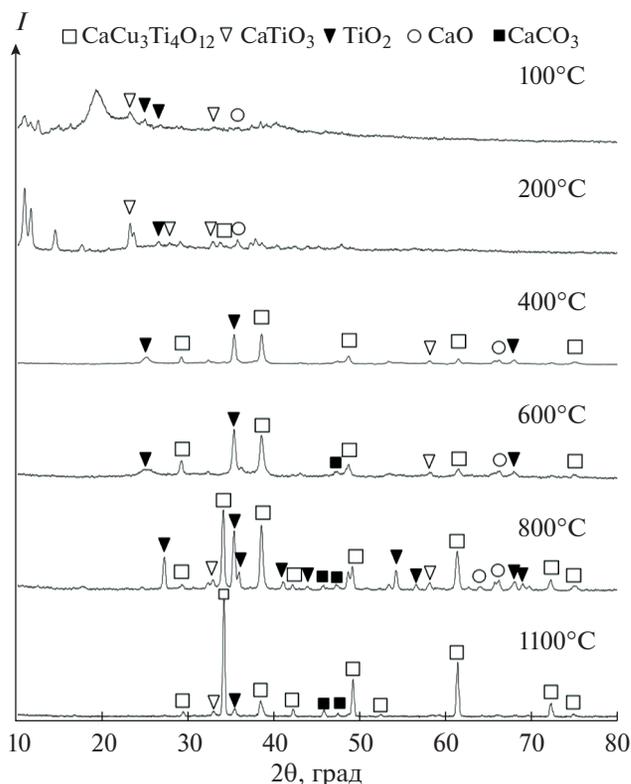


Рис. 2. РФА синтезированного термически обработанного порошка.

Далее, вероятно, происходит формирование карбонатных групп, соответствующих колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ при 1456 и 860 см^{-1} , что подтверждается методами рентгенофазового и термогравиметрического анализа с учетом отходящих газов.

В ИК-спектре порошка, отожженного при 800 и 1100°C , присутствуют полосы при $561, 516$ и 441 см^{-1} , свидетельствующие о наличии ССТО. Авторы [24] полагают, что эти колебания относятся к ионам титана ($\text{Ti}-\text{O}$ 653 – 550 см^{-1} и $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 495 – 436 см^{-1}).

Фотокаталитические измерения

Фотокаталитическая активность порошка – предшественника ССТО, высушенного при 100°C , и порошка $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, полученного в результате термического отжига при 1100°C , была изучена на примере реакции фотокаталитического декolorирования красителя родамина Б.

На рис. 6 представлено изменение спектров поглощения водного раствора родамина Б под действием ультрафиолетового излучения лампы высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом при 365 нм . Максимум поглощения родамина Б составил 552 нм . Как видно из рис. 6, с увеличением времени облучения водного раствора интенсивность максимума уменьшается, при этом

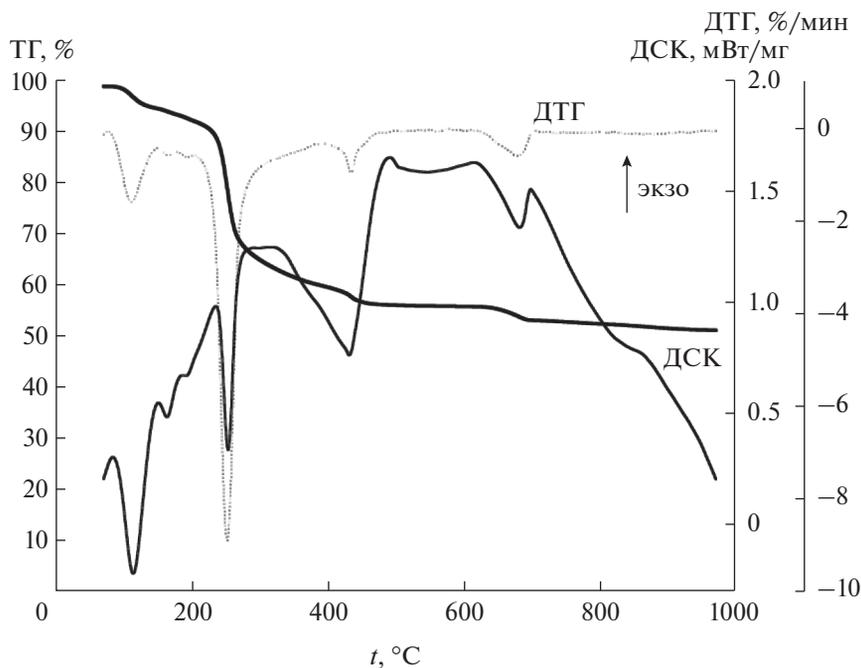


Рис. 3. Термограмма синтезированного порошка.

наблюдается изменение цвета раствора от ярко-фиолетового до прозрачного. Из спектров адсорбции видно смещение максимума полосы поглощения (особенно на рис. 6а), связанное, по-видимому, с воздействием порошка, содержащего органические группы, в частности ацетатные, которые оказывают влияние на смещение длины волны в процессе облучения водной суспензии, а также вследствие деколорирования раствора (рис. 6б).

Результаты эффективности фотокаталитического разложения родамина Б на рис. 7 показывают, что наиболее полная деградация красителя в водном растворе происходит при использовании

в качестве фотокатализатора порошка ССТО, полученного термической обработкой предшественника при 1100°C . В этом случае деколорирование красителя составило 84.4%, тогда как при использовании порошка, отожженного при 100°C , – 52.1%. Разница в величинах фотокаталитической активности порошков, вероятно, обусловлена различиями в фазовом составе, степени кристалличности и наличии активных центров.

Для анализа процесса адсорбции красителя использовали общую кинетическую модель хи-

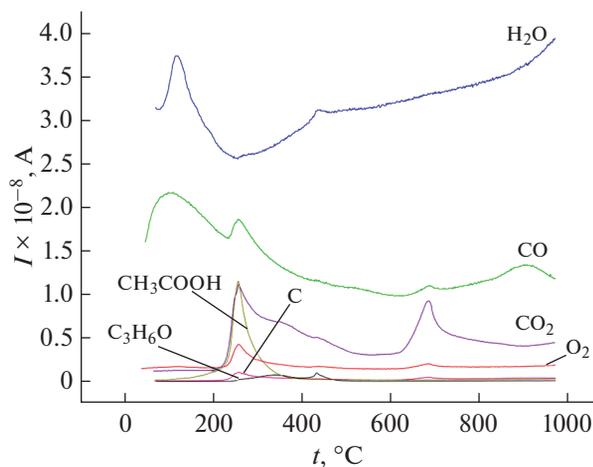


Рис. 4. Ионные токи синтезированного порошка.

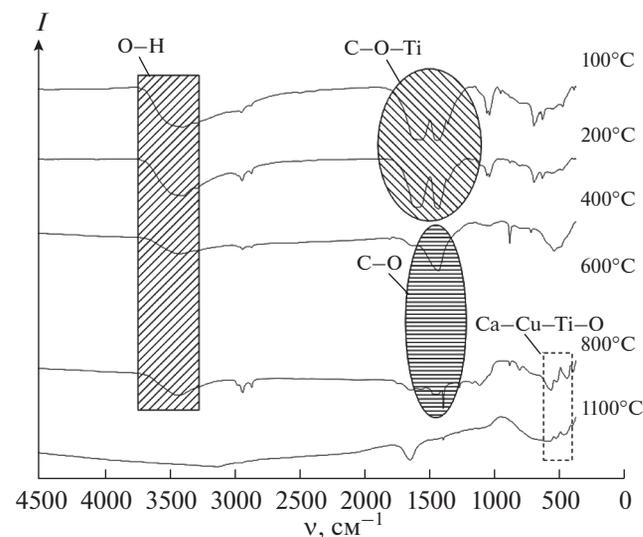


Рис. 5. ИК-спектры отожженного порошка.

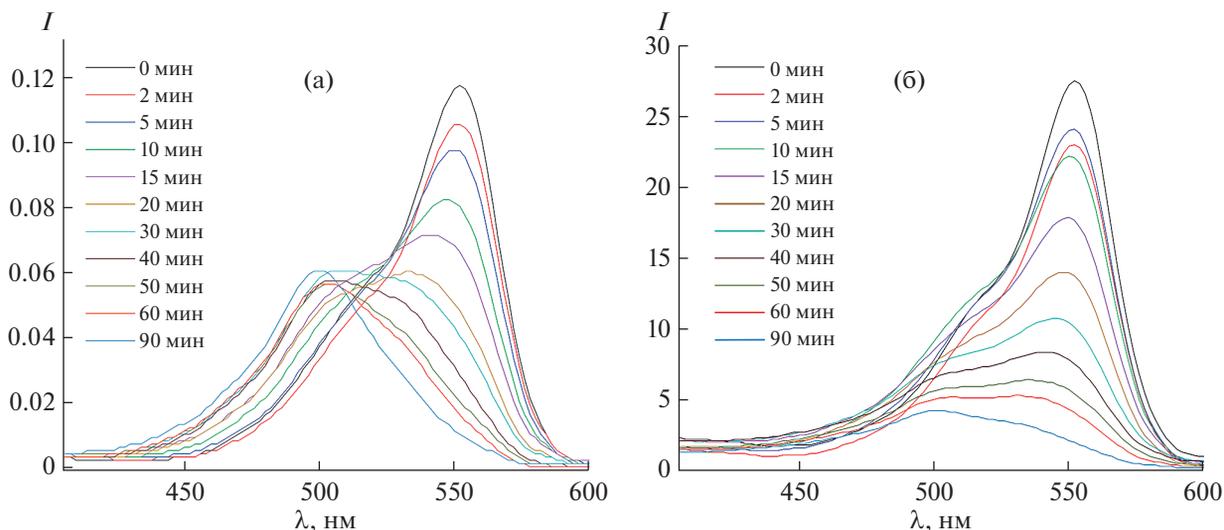


Рис. 6. Спектры абсорбции родамина Б под действием ультрафиолета в водном растворе порошком, отожженным при 100 (а) и 1100°C (б).

мических реакций, а именно Лагергрена псевдопервого и псевдвторого порядка. Модель скорости псевдопервого порядка, предложенная Лагергреном [25], выражается уравнением:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t,$$

где q_e и q_t (мг/г) – количество адсорбированного родамина Б в состоянии равновесия и в определенный момент времени соответственно; t – время контакта (мин); k_1 – константа скорости псевдопервого порядка (мин⁻¹), определяемая по наклону участка $\ln(q_e - q_t)$ к t .

Линеаризованная модель псевдвторого порядка выражается следующим уравнением [26]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e},$$

где k_2 – константа псевдвторого порядка, г/(мг мин).

Согласно приведенному на рис. 8 графику кинетики модели псевдопервого порядка, значения R^2 (коэффициент корреляции) адсорбции родамина Б на образцах находятся в диапазоне от 0.65 до 0.94. Экспериментально наблюдаемая кинетика адсорбции для порошка, высушенного при 100°C, недостаточно описывается моделью псевдопервого порядка в силу линейных зависимостей лишь при малых временах контакта фаз. Полученный вид зависимости в указанных координатах свидетельствует, по всей видимости, о смешанной диффузионной кинетике процесса сорбции и не позволяет однозначно выявить лимитирующую стадию. Константы скорости для кинетической модели псевдопервого порядка для порошка – предшественника ССТО, высушенно-

го при 100°C, составили 0.00814 мин⁻¹, а для Са-Сu₃Ti₄O₁₂ – 0.02261 мин⁻¹.

По результатам кинетики модели адсорбции родамина В (рис. 9) псевдвторого порядка, значение R^2 для образца, отожженного при 100°C, составило 0.99837, а при 1100°C – 0.93415, константа скорости равна соответственно 0.02 и 0.06. В итоге модель псевдопервого порядка достаточно хорошо описывает кинетику ССТО, полученного термической обработкой при 1100°C. Модель псевдвторого порядка согласуется с образцом, высушенным при 100°C, свидетельствуя о том, что адсорбция включает как химическую, так и физическую сорбцию [26].

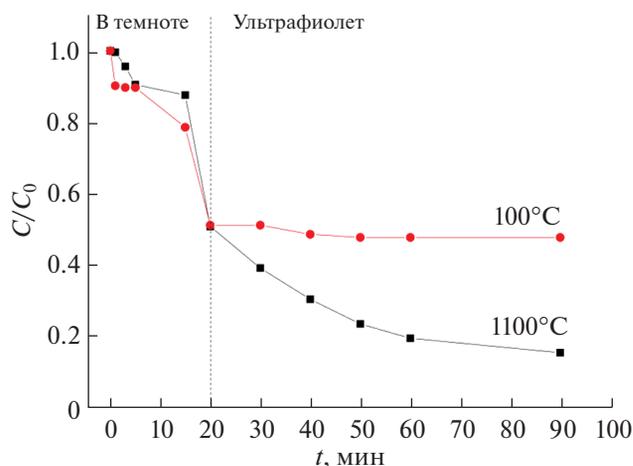


Рис. 7. Фотокаталитическое разложение родамина Б на катализаторах порошков, отожженных при 100 и 1100°C, в темноте и под действием ультрафиолета.

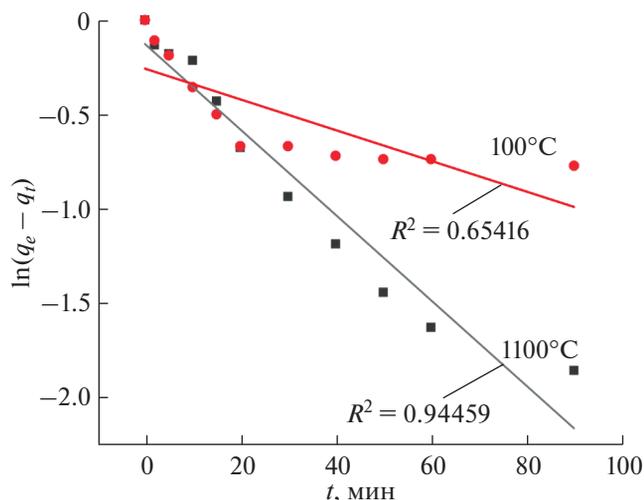


Рис. 8. Кинетика модели псевдопервого порядка адсорбции родамина В на образцах, отожженных при 100 и 1100°C.

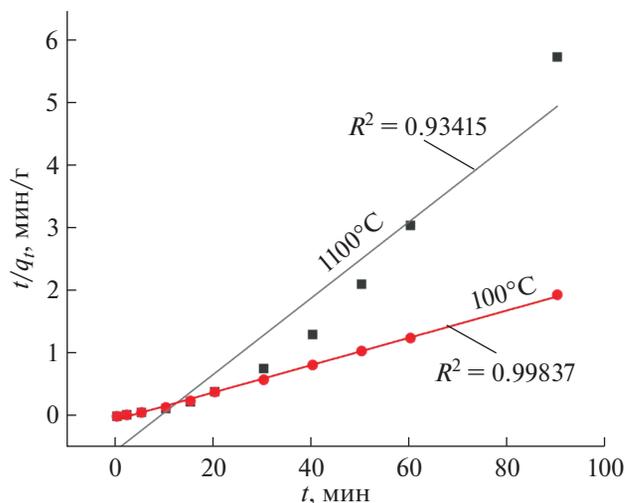


Рис. 9. Кинетика модели псевдвторого порядка адсорбции родамина В на образцах, отожженных при 100 и 1100°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соединение $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ получено при термической обработке при 1100°C предшественника, синтезированного растворным методом. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что размеры частиц синтезированного порошка, высушенного при 100°C, составляют 1–2 мкм, а ССТО – 2–5 мкм. Комплексом методов физико-химического анализа установлено протекание процессов в ходе термической обработки синтезированного материала. Выявлено, что формирование фазы $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ завершается к 1100°C. Кинетика процессов адсорбции для порошка с кристаллической фазой $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ соответствует модели псевдопервого порядка, а предшественника – модели псевдвторого порядка. Обнаружено, что в первые 15 мин более 30% родамина В удаляется под действием полученных образцов в темноте. Наиболее высокая фотокаталитическая активность проявляется у порошка с кристаллической фазой ССТО, где удаление родамина В составляет ~84.4%.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаем благодарность центру коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по государственному заданию

№ 01201260483 и частичной поддержке гранта РФФИ № 18-43-370015.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huerta-Flores A.M., Sánchez-Martínez D., Hernández-Romero M.R. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2019. V. 368. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.09.025>
2. Hu Y., Mao L., Guan X. et al. // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2020. V. 119. P. 109527. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109527>
3. Ahmad J., Majid K. // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 3246. <https://doi.org/10.1039/C7NJ03617E>
4. Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 263. <https://doi.org/10.1134/s0036023620020138>
5. Ellert O.G., Nikolaev S.A., Maslov D.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1403. <https://doi.org/10.1134/s0036023618110049>
6. Wan W., Zhang R., Ma M. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 754. <https://doi.org/10.1039/C7TA09227J>
7. Yang X., Wen Z., Wu Z. et al. // Inorg. Chem. Front. 2018. V. 5. P. 687. <https://doi.org/10.1039/C7QI00752C>
8. Su Z., Li H., Chen P. et al. // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. P. 5105. <https://doi.org/10.1039/C7CY01207A>
9. Li J., Zhang G., Han S. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 723. <https://doi.org/10.1039/C7CC07636C>

10. *Wu Z., Zhang Y., Wang X. et al.* // *J. Chem.* 2017. V. 41. P. 5678.
<https://doi.org/10.1039/C7NJ00522A>
11. *Иванов К.В., Агафонов А.В., Алексеева О.В.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. № 6. С. 83.
<https://doi.org/10.6060/tcct.20165906.5384k>
12. *Xu K., Feng J.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 45369.
<https://doi.org/10.1039/C7RA08715B>
13. *Zhang G., Liu G., Wang L.* // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. P. 5951.
<https://doi.org/10.1039/C5CS00769K>
14. *Clark J.H., Dyer M.S., Palgrave R.G. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 1016.
<https://doi.org/10.1021/ja1090832>
15. *Kushwaha H.S., Madhar N.A., Ilahi B. et al.* // *Sci. Reports.* 2016. V. 6. P. 18557.
<https://doi.org/10.1038/srep18557>
16. *Ribeiro L.N., Fonseca A.C.S., Silva E.F.M. et al.* // *Chem. Eng. Process: Process Intensification.* 2020. V. 147. P. 107792.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107792>
17. *Li J., Wu Z., Su M. et al.* // *J. Vacuum.* 2020. V. 176. P. 109346.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109346>
18. *He X., Zhang G., Wang X. et al.* // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 18. P. 16185.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.196>
19. *Jin Y., Dai Z., Liu F. et al.* // *Water Res.* 2013. V. 47. № 5. P. 1837.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.003>
20. *Chen S., Guo Y., Zhong H. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 256. P. 238.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.006>
21. *Liu P., Lai Y., Zeng Y. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 650. P. 59.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.247>
22. *Homes C.C., Vogt T., Shapiro S.M. et al.* // *Science.* 2001. V. 293. P. 673.
<https://doi.org/10.1126/science.1061655>
23. *Gerasimova T.V., Evdokimova (Galkina) O.L., Kraev A.S. et al.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 235. P. 185.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.08.015>
24. *Kretly L.C., Almeida A.F.L., Fachine P.B.A. et al.* // *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* 2004. V. 15. P. 657.
25. *Lagergren S.* // *Kung Sven Vetén Hand.* 1898. V. 24. P. 39.
<https://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000038920.30408.77>
26. *Ho Y.S., McKay G.* // *Process Biochem.* 1999. V. 34. P. 451.
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)