

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ  
МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 532.135

ВЛИЯНИЕ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО  
ТИТАНАТА БАРИЯ

© 2023 г. К. В. Иванов<sup>а</sup>\*, А. В. Плотвина<sup>б</sup>, А. В. Агафонов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

<sup>б</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

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

Поступила в редакцию 07.07.2022 г.

После доработки 31.08.2022 г.

Принята к публикации 31.08.2022 г.

Предложена методика синтеза нанокompозита на основе титаната бария, модифицированного добавками нанодисперсного магнетита, золь-гель методом в среде уксусной кислоты с последующим отжигом при температуре 800°C. Физико-химический анализ продуктов синтеза показал, что фазой матрицы после отжига является титанат бария с примесью карбоната бария, а помимо магнетита содержатся незначительные включения гематита и вюститита. С помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии определен элементный состав наноразмерных образцов. Показано влияние концентрации вводимого  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на морфологический и фазовый состав композитов. Методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота определена удельная площадь поверхности и тип пористости прокаленных образцов. Изучено влияние порошков  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% и  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% на адсорбционную способность и фотокаталитическую активность в процессе деколорирования красителя родамина Б из водного раствора в темноте, а также под действием ультрафиолета. Кинетика адсорбции в темновой области и фотокаталитического разложения под действием ультрафиолета красителя родамина Б в водной суспензии полученных композитов проанализирована с помощью кинетических моделей псевдопервого и псевдovторого порядка.

*Ключевые слова:* титанат бария, наноматериалы, фотокаталитическая активность, золь-гель синтез

DOI: 10.31857/S0044457X22601134, EDN: GVLNHB

ВВЕДЕНИЕ

Титанат бария ( $\text{BaTiO}_3$ ) – материал со структурой перовскита [1, 2] – является сегнетоэлектриком с высокой диэлектрической проницаемостью, достигающей 10000 при температуре Кюри 120°C.  $\text{BaTiO}_3$  широко применяется в многослойных конденсаторах, термисторах, пьезоэлектрических преобразователях и различных электрооптических устройствах. В связи с миниатюризацией электронных компонентов различных устройств интерес к материалам на основе титаната бария неуклонно растет [3–5]. Обычно  $\text{BaTiO}_3$  получают путем твердофазного спекания порошков  $\text{TiO}_2$  и  $\text{BaO}$  ( $\text{BaCO}_3$ ) при температуре ~1200°C [6]. Недостатком керамического подхода для получения  $\text{BaTiO}_3$  является существенная неоднородность, возникающая при механическом смешении порошков  $\text{TiO}_2$  с  $\text{BaO}$  ( $\text{BaCO}_3$ ). Среди методов синтеза титаната бария можно выделить жидкофазные. К таким относятся соосаждение, гидротермальный, золь-гель синтез и др. В отли-

чие от традиционного керамического подхода, жидкофазные методы вследствие молекулярного смешения в растворах позволяют получить однородные по составу порошки, переходящие в титанат бария при существенно более низких температурах (~800°C).

Расширение областей практического применения титаната бария может быть связано с его фотоактивностью. Ширина запрещенной зоны  $\text{BaTiO}_3$  сопоставима с шириной запрещенной зоны диоксида титана и составляет ~3 эВ [7, 8]. В ряде работ показано, что титанат бария может быть использован в качестве фотокатализатора для фотодеструкции различных типов органических загрязнителей как в ультрафиолетовой, так и в видимой области спектра [3, 9, 10]. Изучение фотокаталитической активности титаната бария продемонстрировало размерный эффект, при котором порошки  $\text{BaTiO}_3$  микрометрового размера [11] уступают в фотокаталитической эффективности наноразмерным частицам [12, 13]. Это может

быть связано с ростом удельной площади поверхности наноматериала.

Повысить эффективность  $\text{BaTiO}_3$  в качестве фотокатализатора можно изменением ширины его запрещенной зоны, используя для этого допирование кристаллической решетки различными металлами [14–16]. Менее изучен подход, состоящий в использовании композитов титаната бария с другими оксидами [3]. Известно, что создание композитов диоксида титана с оксидами железа приводит к смещению его фотокаталитической активности в сторону видимого света [17, 18].

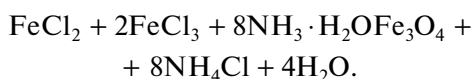
Оксид железа(II, III) находит применение при создании магнитных сорбентов для удаления загрязняющих веществ в катализе в качестве наполнителя магнитных жидкостей [19], в биомедицине для адресной доставки лекарств, магнитной гипертермии и сепарации клеток [20]. Также  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  может представлять интерес в качестве наполнителя композиционных материалов [21] с целью придания им магнитно-восприимчивых свойств.

Цель работы заключалась в выявлении закономерностей влияния оксида железа(II, III) на физико-химические и фотокаталитические свойства нанодисперсного композиционного материала на основе титаната бария.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение композиционного материала, состоящего из титаната бария и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , включало два этапа: на первом был получен порошок оксида железа(II, III), на втором этот порошок был введен в реакционную систему на стадии жидкофазного смешения прекурсоров титаната бария. Методика синтеза приведена на рис. 1. Все используемые реактивы производства фирмы SIGMA-Aldrich.

**Синтез оксида железа(II, III).** Наночастицы оксида железа(II, III) были получены методом соосаждения. Процесс образования  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  можно описать уравнением:



Для этого 0.366 г хлорида железа(III) и 0.134 г хлорида железа(II) растворяли в 100 мл дистиллированной воды. Молярное соотношение хлоридов железа(II и III) в смеси составляло 1 : 2. Полученный водный раствор нагревали при 60°C, затем приливали 2 мл 25%-ного гидроксида аммония. Полученный раствор перемешивали в течение 15 мин. Далее проводили декантацию с последующей промывкой осадка до pH 7. Полученный материал высушивали при 85°C в сушильном шкафу [22].

**Синтез предшественника титаната бария.** Синтез предшественника  $\text{BaTiO}_3$  проводили золь-гель методом. Для этого к восьмиводному гидроксиду бария ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) в количестве 3.71 г приливали 17 мл ледяной уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) и 10 мл изопропилового спирта ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) и затем перемешивали при 85°C до образования прозрачного раствора. Далее по каплям добавляли тетрабутилат титана ( $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ ) в количестве 4 г. Содержимое реакционной колбы выдерживали при постоянном перемешивании в течение 1 ч. Описанная методика синтеза основана на данных, приведенных в работе [23]. Используя этот метод синтеза, мы опирались на результаты предшествующих исследований, показавших, что наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  устойчивы в среде уксусной кислоты [24, 25].

**Синтез композиционного материала.** К полученному золь-гелю предшественника титаната бария добавляли свежеприготовленный порошок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин и выдерживали при 85°C до сухого остатка. Таким образом, были синтезированы образцы, содержащие 1 и 10% массовой доли оксида железа(II,III). Затем высушенные до постоянной массы порошки отжигали на воздухе при температуре 800°C.

Термически обработанные материалы исследовали с помощью физико-химических методов анализа. Рентгеноструктурный анализ синтезированных порошков выполняли на дифрактометре D2 Phaser ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, напряжение 30 кВ). ИК-спектры синтезированных образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 80v. Эффективный размер частиц в суспензиях изопропилового спирта определяли методом динамического рассеяния света на приборе Zetazizer Nano (Malvern Instruments Ltd., Великобритания). Морфологию порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе Quattro S с системой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS Thermo Fisher Scientific). Удельную поверхность и количественные характеристики пористой структуры отожженных образцов синтезированного порошка оценивали на основе анализа низкотемпературных (77 К) изотерм адсорбции-десорбции паров азота. Изотермы регистрировали с помощью высокоскоростного газового сорбционного анализатора Quanta-Chrome Nova 1200 (США).

Фотокаталитическую активность материалов изучали спектрофотометрически при облучении 0.0006 г родамина Б в суспензии 0.06 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.

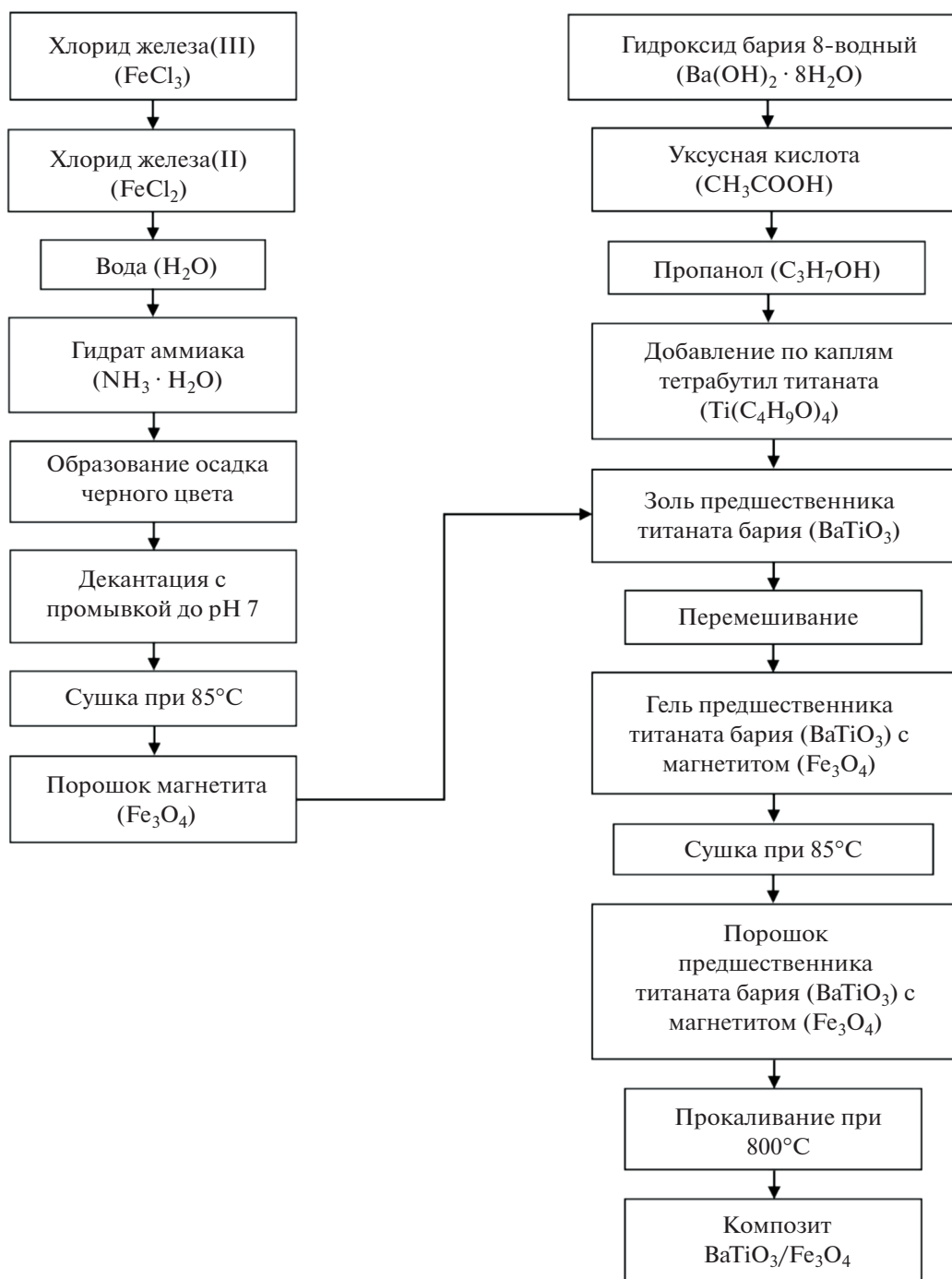


Рис. 1. Схема синтеза порошка  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Подробное описание установки и анализа проб приведено в работе [26]. Определение интенсивности максимумов поглощения анализируемых растворов роданина Б в области от 400 до 600 нм проводили на спектрофотометре LEKI SS2107UV.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Морфология и элементный анализ.** На рис. 2 приведены результаты исследования методом

сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) композиционного материала  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , содержащего 1 и 10 мас. % оксида железа(II, III), а также порошка  $\text{BaTiO}_3$ . Все образцы отожжены при  $800^\circ\text{C}$ . Для титаната бария и композита на его основе с содержанием 10%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  прикладываемое напряжение составило 10 кВ, а для допируемого 1%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 30 кВ. Порошок  $\text{BaTiO}_3$  представляет собой агломераты размером от 50 до 250 нм, включающие

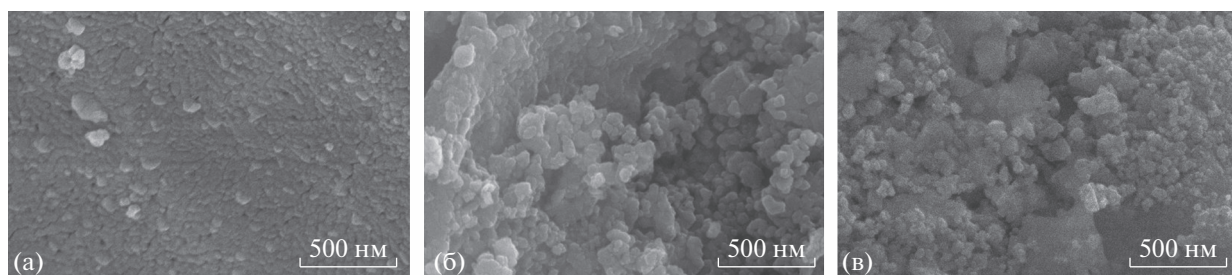


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия керамических порошков: а –  $\text{BaTiO}_3$ , б –  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1%, в –  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10%.

частицы кубической формы. Композит, содержащий магнитные частицы, в значительной степени агломерирован, размеры агрегатов составляют от 60 до 300 нм для  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% и от 65 до 300 нм для  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10%.

Результаты энергодисперсионной спектроскопии представлены на рис. 3. Полученные спектры показывают, что для титаната бария помимо элементов O, Ti, Ba и композиционного материала  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  наряду с O, Ti, Ba, Fe присутствует углерод. Причем с ростом массовой доли оксида железа(II, III) в составе композита его количество растет.

На рис. 4 представлены данные о дисперсности исследуемых порошков по размерам в зависимости от массовой доли содержания  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Видно, что образцы имеют мономодальный характер с размером 100–350 нм для  $\text{BaTiO}_3$ , 100–550 нм для  $\text{BaTiO}_3$ , допированного 1%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , и 100–470 нм для  $\text{BaTiO}_3$  с 10%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . При сопоставлении среднего размера частиц полученных порошков (204 нм  $\text{BaTiO}_3$ , 220 нм  $\text{BaTiO}_3$  с 1%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 223 нм  $\text{BaTiO}_3$  с 10%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) видно, что с ростом содержания вводимого оксида железа(II, III) наблюдается его увеличение. Такое изменение, по всей видимости, вызвано влиянием массовой доли  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на процессы спекания, протекающие в ходе термической обработки материала при 800°C. Анализ данных СЭМ с малоугловым рассеянием лазерного излучения показывает, что размеры частиц сопоставимы.

**Физико-химические характеристики образцов.** Результаты рентгенофазового анализа порошков, отожженных в воздушной среде при 800°C в течение 1 ч, приведены на рис. 5. Видно, что образец титаната бария включает в себя только фазу  $\text{BaTiO}_3$  (JCPDS 31-0174) [27].

Для порошков композитов помимо основной фазы титаната бария наблюдаются рефлексы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS 19-0629) ( $2\theta = 35.67^\circ, 43.05^\circ$ ), гематита ( $2\theta = 23.91^\circ, 24.31^\circ, 33.23^\circ$ ) и вюститита ( $2\theta = 42.05^\circ$ ) [28]. Как показывают результаты, с ростом доли  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  степень кристалличности и ко-

личество фаз оксидов железа увеличиваются. (Вероятно, рост интенсивности рефлексов оксидов железа обусловлен их большим содержанием в составе образца.) В этих случаях происходит образование фазы карбоната бария:  $2\theta = 19.46^\circ, 19.97^\circ, 27.71^\circ, 33.75^\circ, 34.10^\circ, 34.61^\circ, 44.18^\circ, 46.77^\circ$  (COD 9013804), степень кристалличности которой больше для образца  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10%. (Появление карбонатных примесей в материалах может быть связано с образованием диоксида углерода при разложении уксусной кислоты на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , который катализирует ее термическое разложение с образованием  $\text{CO}_2$  и поликонденсатов) [29]. Влияние оксида железа(II, III) на структуру титаната бария в составе композита проявляется на рентгеновских дифрактограммах. Известно, что для кубической сингонии  $\text{BaTiO}_3$  на рентгенограмме присутствует один рефлекс при  $45^\circ$ . В данном случае для композита  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% при  $2\theta = 45^\circ$  и  $56.1^\circ$  (JCPDS 31-0174, JCPDS 05-0626) наблюдаются сдвоенные максимумы, свидетельствующие о содержании в образце наряду с кубической тетрагональной фазы [30, 31].

ИК-спектры порошка титаната бария и композиционных материалов на его основе приведены на рис. 6. В интервале от 3700 до 3300  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектрах всех образцов наблюдается широкая полоса с максимумами при 3427 (для  $\text{BaTiO}_3$ ) и 3438  $\text{cm}^{-1}$  (для  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% и  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10%), характеризующая колебания O–H-групп. По всей видимости, ее наличие обусловлено адсорбцией воды из окружающей среды. В спектрах исследуемых порошков присутствует полоса при 1426  $\text{cm}^{-1}$ , которая отвечает адсорбированной группе  $\text{CO}_3^{2-}$  вследствие протекания реакции на воздухе [32, 33]. Слабое колебание при 1059  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах композитов также соответствует  $\text{CO}_3^{2-}$  [33]. Таким образом, видно, что с увеличением содержания оксида железа(II, III) в образце количество карбонатных групп растет. Этот факт согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Полоса при 1749  $\text{cm}^{-1}$  в образцах титаната бария с оксидом железа связана с адсорбированным  $\text{CO}_2$  [34].

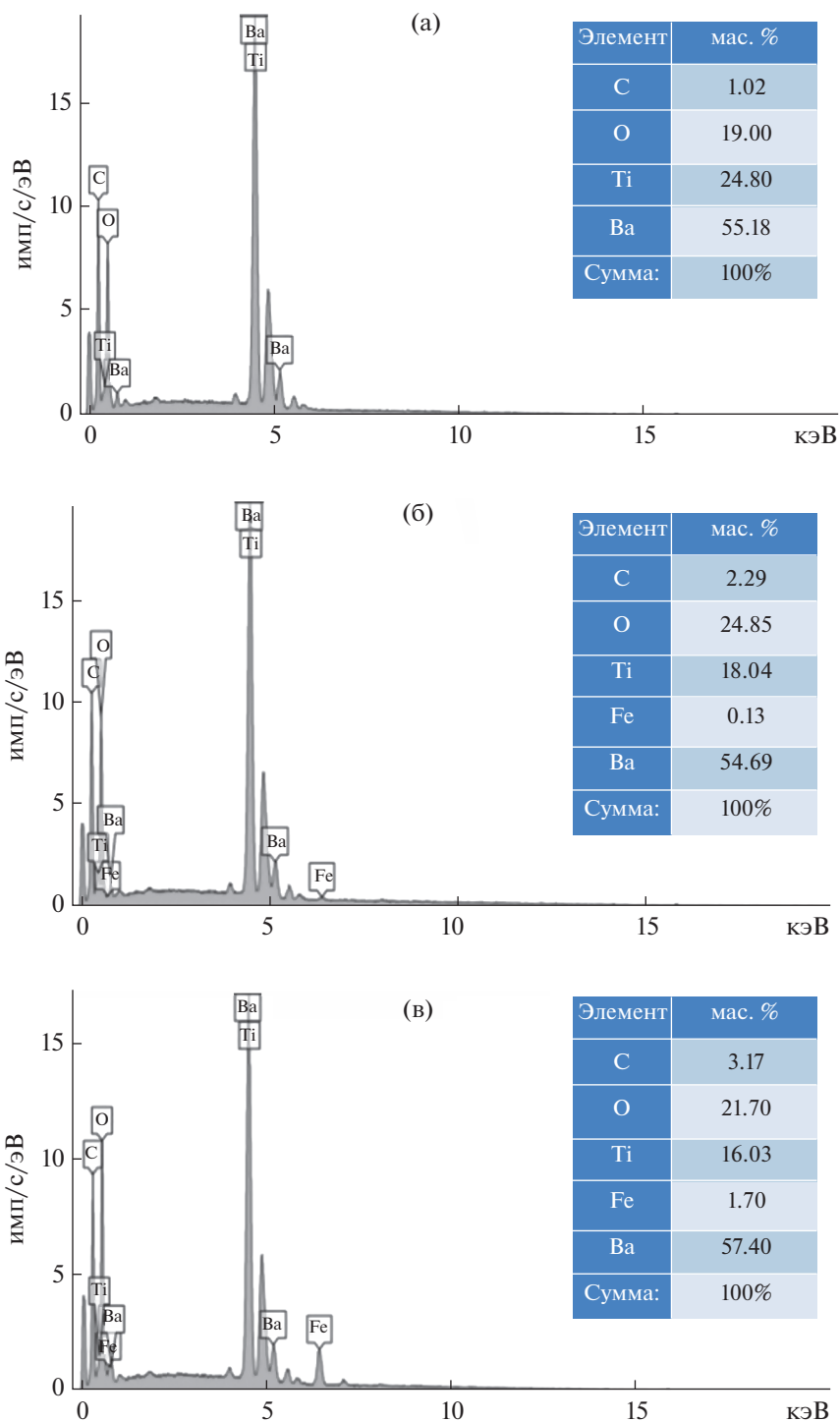


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры керамических порошков: а –  $\text{BaTiO}_3$ , б –  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1%, в –  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10%.

Широкие пики при  $450$  и  $536 \text{ см}^{-1}$  и слабая полоса при  $850 \text{ см}^{-1}$  в спектре порошке титаната бария обусловлены колебаниями металл–кислород (M–O) и характеризуют  $\text{BaTiO}_3$  [35, 36]. Допирование оксидом железа(II, III) приводит к смещению колебаний полос в диапазоне от  $550$  до  $420$

$\text{см}^{-1}$ , вместе с этим наблюдается увеличение их интенсивности при  $850 \text{ см}^{-1}$ , что характеризует изменение связи в структуре образцов.

Исследования пористости отожженных образцов титаната бария и композиционных материалов на его основе, проведенные методом низко-

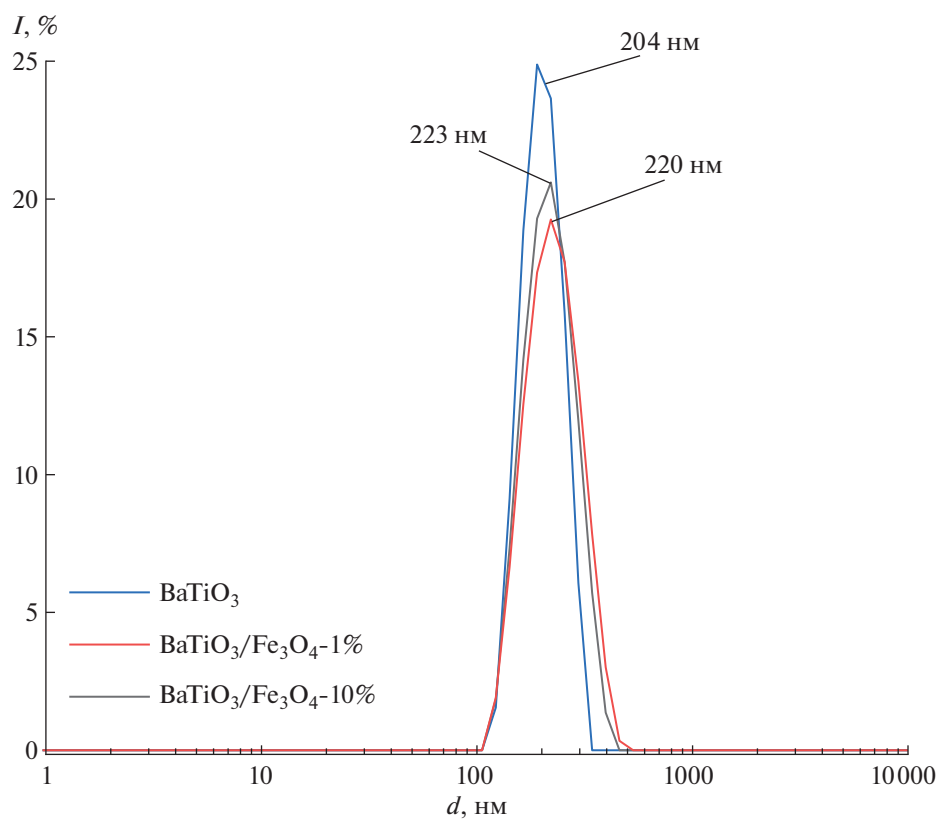


Рис. 4. Распределение частиц порошка по размерам в зависимости от допирования  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

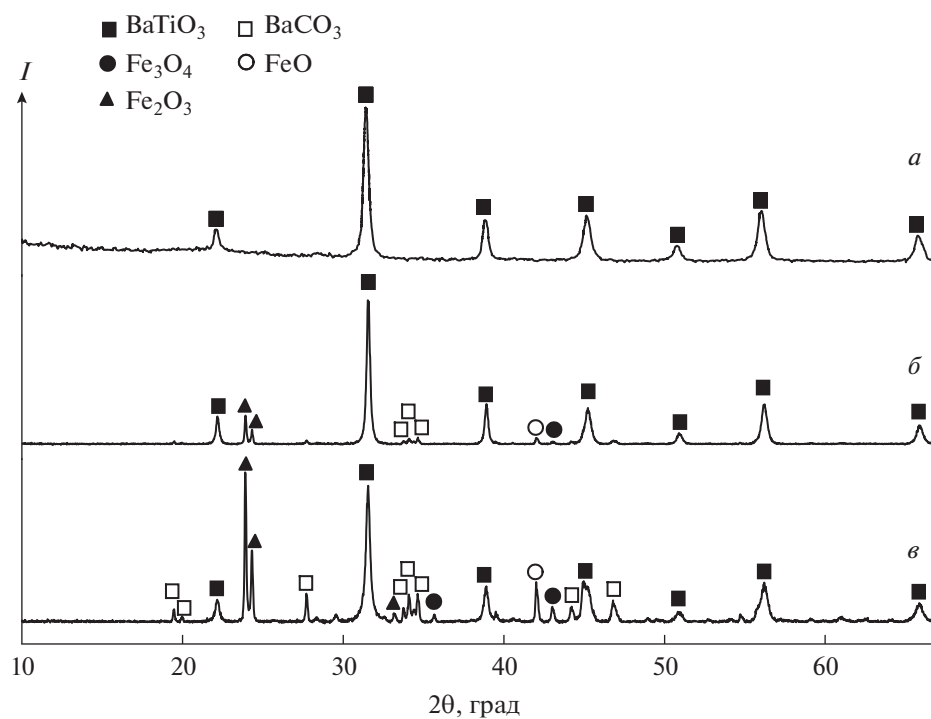
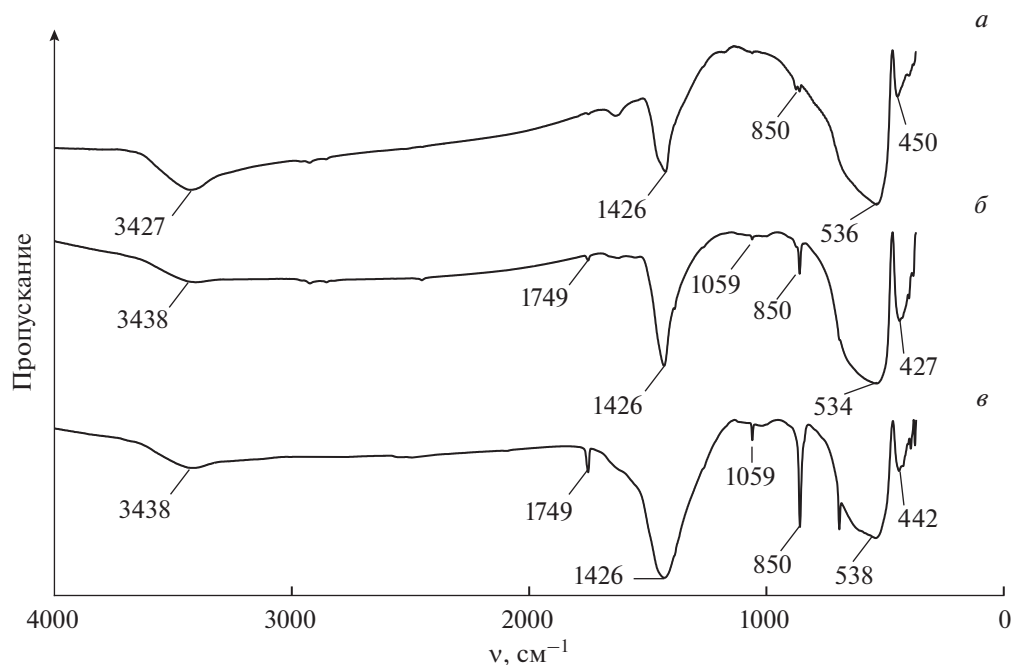


Рис. 5. Рентгенофазовый анализ термически обработанных порошков  $\text{BaTiO}_3$  (а),  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% (б) и  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% (в) при  $800^\circ\text{C}$ .



**Рис. 6.** ИК-спектры термически обработанных порошков BaTiO<sub>3</sub> (а), BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1% (б) и BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-10% (в) при 800°C.

температурной адсорбции-десорбции азота (рис. 7), показали, что независимо от степени допирования Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> полученные изотермы относятся к типу IV по классификации IUPAC [37]. Следует отметить, что приведенные в табл. 1 параметры пористости и результаты распределения пор по размерам (рис. 7) прокаленных при 800°C образцов характеризуют в них наличие микро- и мезопор.

Как видно из табл. 1, с ростом массовой доли оксида железа(II, III) значения  $S_{\text{ВЕТ}}$  и  $S_{\text{ВН}}$  изменяются не линейно, что, по всей видимости, обусловлено влиянием формирующихся карбонатных групп и количеством допируемого Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. При этом между  $S_{\text{ВЕТ}}$  и  $S_{\text{ВН}}$  также наблюдается различие в полученных значениях. Эта разница, по-видимому, связана с тем, что модели ВЕТ и ВН основаны на разных предположениях [38].

Что касается объема и диаметра пор образцов, определенных по модели DFT, то в данном случае наибольшее значение  $V_{\text{пор}}$  и  $D_{\text{пор}}$  наблюдается для композита, содержащего 1% оксида железа(II, III). Общий объем пор, приведенный в таблице, определен при относительном давлении 0.99.

**Фотокаталитические измерения.** Фотокаталитическая активность порошков BaTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1% и BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-10%, отожженных при 800°C, была изучена на примере реакции декolorирования красителя родамина Б под действием ультрафиолетового излучения лампы вы-

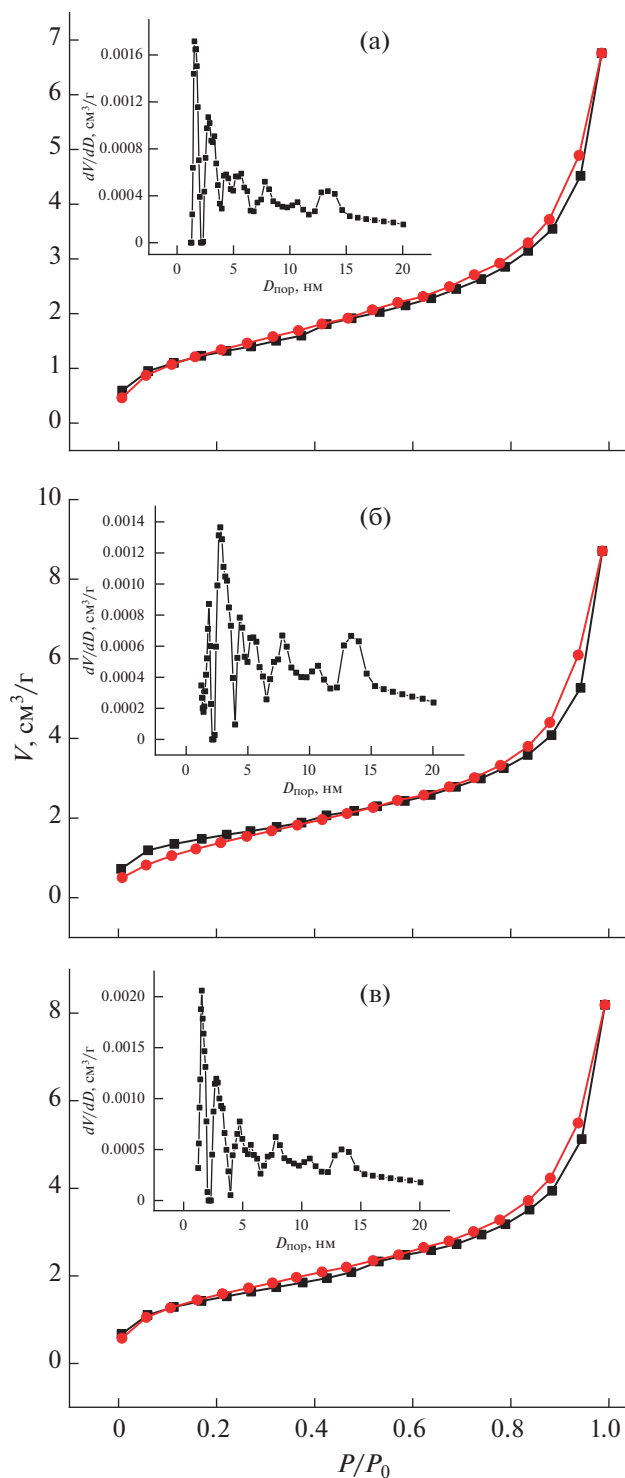
сокого давления мощностью 250 Вт с длиной волны 365 нм (рис. 8). С увеличением времени облучения для всех образцов наблюдается уменьшение интенсивности спектров поглощения.

На рис. 9 представлены исследования фотокаталитической активности порошков в водном растворе родамина Б. Как следует из рисунка, темновая адсорбция красителя на образцах катализатора в течение 30 мин практически не зависит от концентрации Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в композите. С началом облучения и в течение последующих 90 мин краситель эффективно разлагался в суспензии. Вполне очевидно, что скорость разложения красителя увеличивается с ростом концентрации Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в композите.

В целом процесс облучения фотокатализатора BaTiO<sub>3</sub> протекает в несколько стадий. Действие

**Таблица 1.** Параметры пористости прокаленных при 800°C образцов

Параметр	BaTiO <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub> / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -1%	BaTiO <sub>3</sub> / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -10%
$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	4.62	5.45	5.38
$S_{\text{ВН}}$ , м <sup>2</sup> /г	2.91	3.57	3.06
$D_{\text{пор}}$ , нм	1.543	2.769	1.543
$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	0.007	0.009	0.008
$V_{\text{общ}}$ , см <sup>3</sup> /г	0.01045	0.01347	0.01267



**Рис. 7.** Изотермы адсорбции-десорбции азота термически обработанных порошков  $\text{BaTiO}_3$  (а),  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% (б) и  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% (в) при  $800^\circ\text{C}$ .

света приводит к образованию дырок, имеющих положительный заряд, в валентной зоне и электронов в зоне проводимости. Затем происходит частичная рекомбинация и движение фотогенерированных электронов и дырок, инициирую-

щих окислительно-восстановительные реакции, на поверхность фотокатализатора [39]. В случае композиционного материала можно предположить, что такая зависимость связана с ростом концентрации оксида железа(II, III) на поверхно-



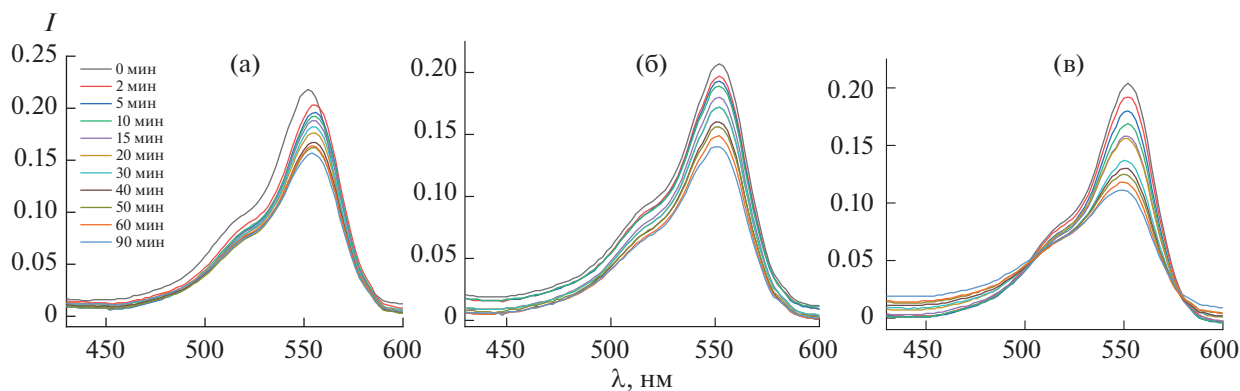


Рис. 8. Спектры абсорбции родамина Б под действием ультрафиолета в водном растворе порошков BaTiO<sub>3</sub> (а), BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1% (б), BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-10% (в).

сти композита BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и улучшенным разделением носителей заряда, возникающим из-за гетероперехода. При облучении ультрафиолетом электроны, генерируемые в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, который имеет более высокую зону проводимости, мигрируют к титанату бария, обладающему меньшей энергией. Фотогенерируемые дырки мигрируют в обратном направлении. Эти процессы приводят к разделению зарядов. Подобный механизм предлагался ранее для допированных титанатов щелочноземельных металлов [3].

Таким образом, процент деколорирования красителя с помощью используемых катализаторов BaTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1% и BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-10% по истечении 90 мин ультрафиолетового облучения составляет 27, 33 и 46% соответственно несмотря на увеличение фотокаталитической активнос-

сти в исследуемых образцах с ростом размера частиц. Относительное увеличение разложения красителя для композиционного материала BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-10% по сравнению с BaTiO<sub>3</sub> и BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1% может быть обусловлено тетрагональной сингонией титаната бария, влияние которой рассмотрено в работе [30]. Вместе с этим увеличение примесных фаз и карбонатных групп, по всей видимости, оказывает влияние на фотогенерируемые электроны, улучшая при этом разделение зарядов. В целом снижение концентрации родамина Б в растворе вызвано как разложением под действием УФ-облучения, так и за счет адсорбции наноразмерными порошками исследуемых материалов.

Для анализа процесса адсорбции красителя под действием УФ-облучения использовали общую кинетическую модель химических реакций псевдопервого (1) и псевдвторого порядка (2) [40, 41]:

$$A_t = A_{\text{eq}} [1 - e^{-k_1 t}], \quad (1)$$

$$A_t = A_{\text{eq}} \frac{k_2 A_{\text{eq}} t}{1 + k_2 A_{\text{eq}} t}, \quad (2)$$

где  $k_{1,2}$  – кинетические константы;  $A_{\text{eq}}$  – равновесная концентрация родамина Б в твердой фазе.

На рис. 10 приведены зависимости скорости деколорирования от времени в рамках модели псевдопервого и псевдвторого порядка. Видно, что обе модели хорошо описывают адсорбцию красителя. Однако, согласно экспериментальным данным (табл. 2), основываясь на коэффициенте детерминации ( $R^2$ ), модель псевдвторого порядка для всех исследуемых катализаторов является предпочтительной. В данном случае адсорбция включает как химическую, так и физическую сорбцию.

Из данных табл. 2 видно, что для анализируемых образцов константы скорости реак-

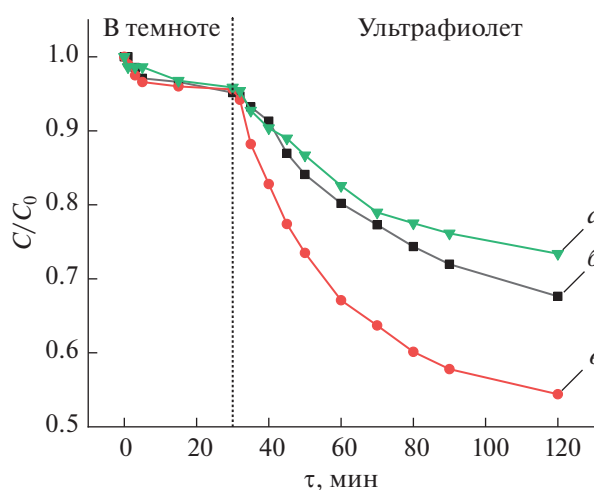
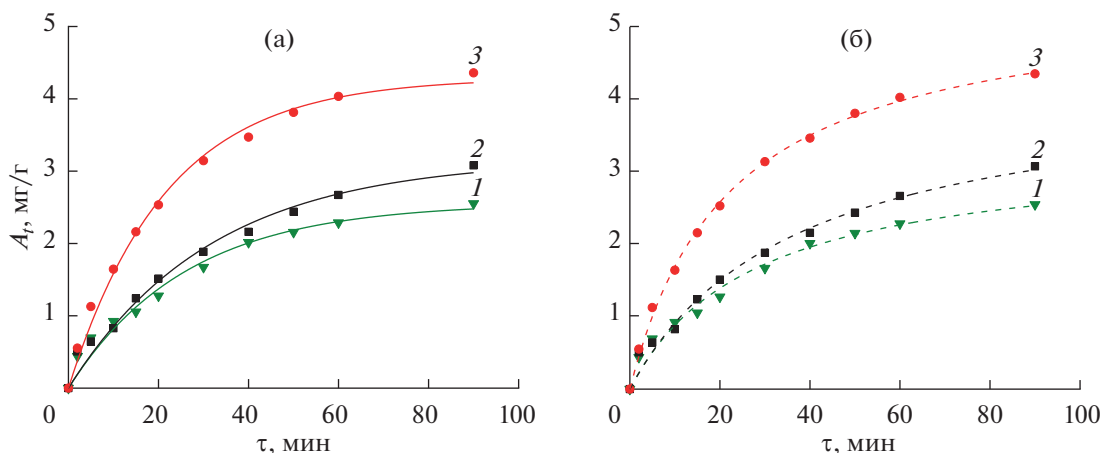


Рис. 9. Зависимости изменения концентрации родамина Б в растворе от времени в темновых условиях и в процессе облучения ультрафиолетом на 0.06%-ных водных суспензиях порошков BaTiO<sub>3</sub> (а), BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1% (б) и BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-10% (в).



**Рис. 10.** Описание кинетики фотодеструкции родамина Б в суспензиях фотокатализаторов с помощью моделей (а) псевдопервого порядка и (б) псевдвторого порядка на образцах  $\text{BaTiO}_3$  (1),  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% (2) и  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% (3), отожженных при  $800^\circ\text{C}$ .

ции ( $k_1$  и  $k_2$ ) в ряду  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1% и  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% увеличиваются.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе золь-гель методом с последующей термообработкой был получен композиционный материал  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  с различным содержанием оксида железа(II, III). Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота изучены физико-химические характеристики образцов. Определена наноразмерность частиц порошков. Установлено, что введение оксида железа(II, III) приводит к изменениям в структуре композита, а именно – к росту карбонатных групп. Для титаната бария в случае  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10% по-

мимо кубической сингонии присутствует тетрагональная. Выявлено, что исследуемые материалы обладают фотокаталитическими свойствами, зависящими от концентрации  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , с ростом которой, видимо, происходит увеличение фотогенерируемых электронов, усиление сегнетоэлектрической поляризации и уменьшение рекомбинации вследствие гетероперехода.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают 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 № 122040500044-4.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рентгенофазовый анализ синтезированного порошка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

ИК-спектр синтезированного порошка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

**Таблица 2.** Параметры уравнений кинетических моделей, характеризующих процесс фотодеструкции родамина Б в суспензиях полученных порошков под действием УФ-излучения

Параметр	$\text{BaTiO}_3$	$\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1%	$\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -10%
Модель псевдопервого порядка			
$A_{\text{eq}}$ , мг/г	2.558	3.165	4.290
$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	0.038	0.040	0.046
$R^2$	0.976	0.983	0.993
Модель псевдвторого порядка			
$A_{\text{eq}}$ , мг/г	3.312	4.267	5.455
$k_2$ , г/(мг мин)	0.036	0.038	0.045
$R^2$	0.983	0.988	0.998

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Drdlik D., Marak V., Maca K. et al.* // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. Issue 17. P. 24599. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.105>
2. *Sasikumar S., Saravanakumar S., Asath Bahadur S. et al.* // *Optik (Stuttg)*. 2020. V. 206. P. 163752. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163752>
3. *Solis R.R., Bedia J., Rodriguez J.J. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 409. P. 128110. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128110>
4. *Su Y.P., Sim L.N., Coster H.G.L. et al.* // *J. Memb. Sci.* 2021. V. 640. P. 119861. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119861>
5. *Ravanamma R., Muralidhara Reddy K., Venkata Krishnaiah K. et al.* // *Mater. Today Proc.* 2021. V. 46. P. 259. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.646>
6. *Sandi D., Supriyanto A., Anif et al.* // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2016. V. 107. P. 012069. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/107/1/012069>
7. *Dang N.V., Dung N.T., Phong P.T. et al.* // *Phys. B: Condens. Matter.* 2015. V. 457. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.09.046>
8. *Lal M., Sharma P., Ram C.* // *Optik (Stuttg)*. 2021. V. 241. P. 166934. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166934>
9. *Senthilkumar P., Jency D.A., Kavinkumar T. et al.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. P. Accsuschemeng.9b00679. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00679>
10. *Phoon B.L., Lai C.W., Juan J.C. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. № 28. P. 14316. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.166>
11. *Wang W.P., Yang H., Xian T. et al.* // *Adv. Sci. Eng. Med.* 2012. V. 4. № 6. P. 479. <https://doi.org/10.1166/asem.2012.1215>
12. *Thamima M., Andou Y., Karuppuchamy S.* // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 1. P. 556. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.194>
13. *Lee W.W., Chung W.-H., Huang W.-S. et al.* // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2013. V. 44. № 4. P. 660. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.01.005>
14. *Jiang X., Wang H., Wang X. et al.* // *Sol. Energy.* 2021. V. 224. P. 455. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.06.032>
15. *Tomar R., Prajapati R., Verma S. et al.* // *Mater. Today Proc.* 2021. V. 34. P. 608. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.543>
16. *Liu K., Mi L., Wang H. et al.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 15. P. 22055. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.226>
17. *Mohan H., Ramasamy M., Ramalingam V. et al.* // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 412. P. 125330. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125330>
18. *Rocha V.M. da S., Pereira M. de G., Teles L.R. et al.* // *Mater. Sci. Eng. B.* 2014. V. 185. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.02.004>
19. *Niculescu A.-G., Chircov C., Grumezescu A.M.* // *Methods.* 2022. V. 199. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2021.04.018>
20. *Landfester K., Ramirez L.P.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 2003. V. 15. № 15. P. S1345. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/15/304>
21. *Mishra P., Patnaik S., Parida K.* // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. № 4. P. 916. <https://doi.org/10.1039/c8cy02462f>
22. *Evdokimova O.L., Fedulova (Savicheva) A.D., Evdokimova A.V. et al.* // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2020. V. 11. № 2. P. 371. <https://doi.org/10.1134/S2075113320020100>
23. *Agafonov A.V., Ivanov K.V., Davydova O.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. № 7. P. 1025. [Агафонов А.В., Иванов К.В., Давыдова О.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1087.] <https://doi.org/10.1134/S0036023611070035>
24. *Shendy S.A., Shahverdiqadeh G.H., Babazadeh M. et al.* // *Silicon.* 2020. V. 12. № 7. P. 1735. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00252-z>
25. *Bennett J.A., Parlett C.M.A., Isaacs M.A. et al.* // *Chem-CatChem.* 2017. V. 9. № 9. P. 1648. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601269>
26. *Иванов К.В., Алексеева О.В., Агафонов А.В.* // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 5. С. 519. [Ivanov K.V., Alexseeva O.V., Agafonov A.V. // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. № 5. P. 494. <https://doi.org/10.1134/S0020168520040068>] <https://doi.org/10.31857/S0002337X20040065>
27. *Sardarian P., Naffakh-Moosavy H., Afghahi S.S.S.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 441. P. 257. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.05.074>
28. *Alfredo Reyes Villegas V., Isaías De León Ramírez J., Hernandez Guevara E. et al.* // *J. Saudi Chem. Soc.* 2020. V. 24. № 2. P. 223. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2019.12.004>
29. *Bell J.L.S., Palmer D.A., Barnes H.L. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1994. V. 58. № 19. P. 4155. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90271-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90271-2)
30. *Cui Y., Sun H., Briscoe J. et al.* // *Nanotechnology.* 2019. V. 30. № 25. P. 255702. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab0b00>
31. *Kim D.H., Lee S.J., Theerthagiri J. et al.* // *Chemosphere.* 2021. V. 283. № June. P. 131218. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131218>
32. *More S., Khedkar M.V., Kulkarni G.D. et al.* // *Optik (Stuttg)*. 2021. V. 247. P. 167913. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167913>
33. *Khalameida S., Sydorhuk V., Skubiszewska-Zięba J. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. V. 101. № 2. P. 779. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0755-3>
34. *Mullens J., Van Werde K., Vanhoyland G. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2002. V. 392–393. P. 29. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(02\)00067-9](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(02)00067-9)

35. *Khirade P.P., Birajdar S.D., Raut A.V. et al.* // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 10. P. 12441.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.021>
36. *Agafonov A.V., Ivanov K.V., Davydova O.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. № 7. P. 1025. [*Агафонов А.В., Иванов К.В., Давыдова О.И. и др.* // *Журн. неорганической химии.* 2011. Т. 56. № 7. С. 1087.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023611070035>
37. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. P. 603.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1515/iupac.57.0007>
38. *Ivanov K.V., Noskov A.V., Alekseeva O.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 4. P. 490. [*Иванов К.В., Носков А.В., Алексеева О.В. и др.* // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 4. С. 464.]  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21040139>  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621040136>
39. *Panahi G., Park M.* // *J. Energy Chem.* 2022. V. 73. P. 160.  
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.06.023>
40. *Mohammed N., Grishkewich N., Berry R.M. et al.* // *Cellulose.* 2015. V. 22. № 6. P. 3725.  
<https://doi.org/10.1007/s10570-015-0747-3>
41. *Alekseeva O.V., Noskov A.V., Agafonov A.V.* // *Cellulose.* 2022. V. 29. P. 3947.  
<https://doi.org/10.1007/s10570-022-04546-1>