

УДК 691.316 DOI: 10.37279/2413-1873-2021-22-67-78

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЫШЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА ЗА СЧЕТ ПРИМЕНЕНИЯ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (VI)

Бахтин¹ А.С., Любомирский² Н.В., Бахтина³ Т.А., Николаенко⁴ В.В., Гавриш⁵ В.М.

Институт «Академия строительства и архитектуры»

^{1,2,3,4}ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», г. Симферополь, ул. Киевская, 181,
⁵ Севастопольский государственный университет, г. Севастополь, ул. Университетская 33E-mail: ¹aleserba@gmail.com; ²niklub.ua@gmail.com; ³t.bakhtina83@gmail.com; ⁴v1told@mail.ru; ⁵vmgavrish@sevsu.ru

Аннотация: В работе приведены результаты экспериментальных исследований по определению возможности повышения фотокаталитической активности диоксида титана за счет применения оксида вольфрама (VI), путем тестирования разложения родамина Б как органического загрязнителя в водных растворах под действием УФ-излучения, в том числе в видимом спектре. В качестве фотокатализаторов использовался промышленный диоксид титана рутильной модификации и триоксид вольфрама, полученный методом биологического синтеза за счет использования жизнедеятельности тионовых бактерий (*Thiobacillus ferrooxidans*). Установлено, что концентрация красителя в растворе со смесью TiO₂ и WO₃ в соотношении 1:1 под действием естественного солнечного излучения снизилась на 85 % после 28 дней исследования в сравнении с 30 % и 42 % для растворов с чистыми WO₃ и TiO₂ соответственно.

Предмет исследования: Изменение фотокаталитической активности порошков TiO₂ и WO₃ путем тестирования разложения родамина Б как органического загрязнителя в водных растворах под действием УФ-излучения, в том числе в видимом спектре.

Материалы и методы: В работе применялся метод колориметрического теста основанный на разложении родамина Б как органического загрязнителя в водных растворах под действием естественного солнечного излучения. Морфология частиц и элементный состав фотокатализаторов определялись на сканирующем электронном микроскопе PHENOM ProX (Thermo Fisher Scientific) с интегрированной системой энергодисперсионного анализа. Распределение частиц по размерам исследовали методом лазерной дифракции на анализаторе Partica LA-960 (HORIBA). Концентрацию красителя в растворах определяли на спектрофотометре ПЭ-5400УФ (ООО «Экохим»).

Результаты: Установлено, что смесь TiO₂ и WO₃ показывает большую степень снижения концентрации красителя родамина Б в растворе в сравнении с чистыми фотокатализаторами. Так концентрация красителя в растворе со смесью TiO₂ и WO₃ в соотношении 1:1 под действием естественного солнечного излучения снизилась на 85 % после 28 дней исследования в сравнении с 30 % и 42 % для растворов с чистыми WO₃ и TiO₂ соответственно.

Выводы: Проведенные исследования позволили установить, что возможно повышение фотокаталитической активности диоксида титана за счет применения оксида вольфрама (VI), в том числе в видимом спектре солнечного излучения.

Ключевые слова: фотокатализаторы; TiO₂, WO₃, фотокаталитическая активность, фотодegradация, УФ-излучение, видимый свет.

ВВЕДЕНИЕ. АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ

Экологическое строительство и формирование безопасной и комфортной среды жизнедеятельности – одни из самых актуальных мировых трендов в строительной отрасли, составляющие понятие «устойчивое развитие». Наиболее существенным отличительным признаком, повышающим экологизацию строительства, в особенности городского является применение «умных» строительных материалов и изделий. При этом изготовление таких строительных композитов на основе вторичного сырья и наделение их дополнительными специальными свойствами, например, гетерогенной фотокаталитической активностью, эффектом самоочищения поверхности под действием внешних факторов (УФ-излучение) является актуальным трендом в борьбе с загрязнением окружающей среды и повышением долговечности данных материалов.

Современная производственная деятельность человека порождает определенные проблемы

экологической безопасности. Одной из проблем является тенденция увеличения концентрации загрязняющих вредных веществ в окружающей среде, превышающих установленные ПДК. В частности, к контролируемым вредным веществам относят оксид азота (II)(IV), оксид углерода, диоксид серы, бенз(а)пирен, формальдегид, а также летучие органические вещества (ЛОВ). Источниками загрязнения вышеперечисленных отходов и вредных соединений в основном являются предприятия черной и цветной металлургии, топливной, энергетической и химической промышленности, предприятия по производству строительных материалов, изделий и конструкций, а также автотранспорт.

Еще одной проблемой является коррозионная стойкость, а соответственно и долговечность различных строительных материалов, изделий и конструкций. Согласно данным Всемирного института по борьбе с коррозией (NACE International), рост агрессивности атмосферы и природных сред за счет промышленных выбросов и загрязнений сопровождается усилением

коррозионных процессов различных строительных композитов. При этом 50 % коррозионных процессов обусловлено биокоррозией за счет появления новых видов бактерий и штаммов плесневых грибов. В результате агрессивных коррозионных процессов, существенно снижается долговечность различных строительных композитов и изделий, что в свою очередь наносит определенный экономический ущерб.

Таким образом, для решения обозначенных проблем направление разработки и эффективного применения фотокаталитически активных строительных материалов является одним из наиболее актуальных на текущий момент. Данное направление все чаще используется на этапах современного проектирования зданий и сооружений в рамках концепции «зеленого» строительства [1], поскольку строительные конструкции являются доминирующими элементами в густонаселенных и промышленных территориях, имеют большую площадь поверхности, а соответственно и эффективность протекания окислительно-восстановительных реакций на этой поверхности. Прогнозируется, что количество зданий к 2050 году увеличится в три раза по сравнению с 2010 годом [2], что в свою очередь будет способствовать росту потребления «умных» строительных материалов и изделий, способных дать уникальный положительный ответ на внешние раздражители, например УФ-излучение [3,4]. Наиболее изученным фотокатализатором, используемым в производстве строительных материалов и изделий для наделяния их фотокаталитической активностью является диоксид титана (TiO_2). Это объясняется его высокой химической стабильностью, совместимостью с вяжущими веществами и коммерческой доступностью. Практическое применение диоксида титана в качестве фотокатализатора началось в 1972 году, когда авторы [5] использовали его для расщепления воды. Различные исследователи сообщают, что под действием УФ-излучения TiO_2 может эффективно уменьшать количество загрязняющих веществ, таких как оксиды азота (NO_x), ароматические соединения, аммиак и альдегиды [6,7,8]. Что касается строительных материалов и изделий, то TiO_2 обычно включается в объем строительных композитов, однако его можно наносить и на поверхность в качестве покрытия [3,4,9]. Активное исследование фотокаталитических строительных материалов началось в начале 1990-х годов, а различные фотокаталитические строительные изделия для мощения и покрытия на основе гидравлических связующих позже были запатентованы Mitsubishi Materials Corporation и Italcementi SpA [10,11,12]. При этом следует отметить, что в области строительного материаловедения все лабораторные исследования и опытные практические применения с получением фотокаталитически активных материалов (поверхностей) велись с применением диоксида титана, как наиболее массового и коммерчески относительно доступного фотокатализатора.

Эффективность фотохимического процесса является сложной функцией нескольких основных факторов: (1) эффективное поглощение солнечного света, (2) быстрое разделение заряда после поглощения света для предотвращения электронно-дырочной рекомбинации, (3) отделение продукта от поверхности фотокатализатора и (4) долговременная стабильность фотокатализатора [4,8,13,14,15]. Анализ указанных факторов позволяет определить, что наиболее существенное влияние на фотокаталитическую активность оказывает фактор эффективного поглощения солнечного света. Существует три полиморфа TiO_2 : анатаз (искаженная тетрагональная кристаллическая структура), рутил (также тетрагональная) и брукит (ромбическая кристаллическая структура) из которых только рутил и анатаз являются привлекательными для практического применения. Известно, что анатазная модификация проявляет большую фотокаталитическую активность по сравнению с рутильной структурной формой TiO_2 , но вместе с тем является более дорогостоящей и менее распространенной [16]. Однако, за счет особенностей зонной структуры TiO_2 независимо от полиморфной формы этот материал проявляет свои фотокаталитические свойства только при воздействии электромагнитного излучения УФ диапазона т.е. с длиной волны до 400 нм, что позволяет использовать лишь около 9 % интенсивности излучения солнечного света. По этой причине разработка материалов на основе диоксида титана с более эффективным использованием видимого диапазона (длина волны до 700 нм) электромагнитного излучения является актуальной задачей. Постоянные исследования в этой области направлены на повышение фотокаталитической эффективности TiO_2 путем получения наноструктурированного TiO_2 , легирования неметаллами (C, N, S и I) и ионами металлов (Ag, Au, Cr, Mn, Fe и Ni), а также получение различных нанокомпозитов за счет применения модифицирующих полупроводников [17]. Результаты этих исследований показывают, что возможно увеличение фотокаталитической активности диоксида титана, за счет направленного синтеза наноструктур заданного фазового состава и морфологии, а также создание композитов с наночастицами металлов и полупроводников. Однако существенным недостатком разработанных методов и составов является невозможность их промышленного масштабирования ввиду либо сложности осуществления синтеза, либо стоимости исходных компонентов (например наночастиц Ag, Au), в результате чего эти фотокатализаторы имеют крайне узкую область применения за счет своей высокой стоимости.

При прогнозируемом спросе на строительные изделия обладающие фотокаталитической активностью, индустрия производства строительных материалов и изделий потребует значительное количество фотокатализаторов,

обладающих повышенной фотокаталитической активностью, в том числе в видимой части спектра и с относительно низкой стоимостью. Получить такой фотокатализатор возможно за счет использования рутильной структурной модификации TiO_2 , как более распространенной промышленной формы и ее модификации полупроводниковыми материалами с энергиями дна зоны проводимости и потолка валентной зоны большими или меньшими чем у диоксида титана. В первом случае появляется возможность переноса неравновесных электронов с частицы модифицирующего полупроводника на TiO_2 , а фотогенерированных дырок - в обратном направлении. Такой механизм возможен как в хорошо изученном композитном материале CdS/TiO_2 , так и в гораздо менее изученной системе CuO/TiO_2 . Во втором случае неравновесные электроны с TiO_2 будут переноситься на модифицирующий полупроводник, а неравновесные дырки - с модификатора на диоксид титана. Примером такого модифицирующего полупроводника может служить оксид вольфрама (VI).

Оксид вольфрама (VI) относится к числу стратегических видов сырья РФ. Производится из шеелитсодержащих руд по комбинированным схемам, включающим получение флотацией низкосортных черновых шеелитовых концентратов с последующей автоклавно-содовой переработкой. Является полупродуктом для получения карбида вольфрама и металлического фольфрама и в конечном потреблении используется для производства твердых сплавов, сталей и суперсплавов. На данный момент производителями WO_3 в Российской Федерации являются два предприятия ОАО «Гидрометаллург» (г. Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика) и ОАО «Кировградский завод твердых сплавов» (г. Кировград, Свердловская область), более 95 % которого перерабатывается в металлический вольфрам и карбид фольфрама, используемые для получения конечной продукции - быстрорежущего инструмента, буровых коронок. Таким образом, сложившаяся система потребления и производства оксида вольфрама (VI) на внутреннем рынке обуславливает дефицит и значительную стоимость данного вида сырья, в связи чем необходимо прибегать к использованию импортных концентратов, объем которых в общей структуре потребления достигает 20 %.

В этой связи, в мировой научной среде ведутся активные исследования в направлении разработки нетрадиционных методов получения различных нанопорошков металлов, а именно биологические методы синтеза. Эти методы относятся к экологически чистым методам получения наночастиц металлов по сравнению с традиционными (физическими и химическими). По сути это симбиоз биологии и нанотехнологии, основанный на принципах и химических особенностях живых организмов, который

относится к функциональным применениям биомолекул в нанотехнологии [18]. Широкий спектр биологических ресурсов, доступных в природе, включая растения и растительные продукты, водоросли, грибы, дрожжи, бактерии и вирусы, может быть использован для синтеза. Наночастицы, синтезированные биологическим методом, обладают более высокой каталитической реакционной способностью и большей удельной поверхностью в сравнении с аналогичными частицами полученными физическими или химическими методами. Различные бактерии имеют разные механизмы действия, однако в основном наночастицы формируются следующим образом: ионы металлов сначала адсорбируются на поверхности или внутри микробных клеток, а затем восстанавливаются до наночастиц с помощью ферментативных или неферментных методов. Список видов бактерий и варианты их вовлечения во внутриклеточный и внеклеточный синтез наночастиц многообразны и приведены в обзорах [19,20].

Следует отметить, что, несмотря на перспективность и возрастающий интерес к биологическим методам синтеза наноматериалов, вопросы их промышленного масштабирования все еще остаются открытыми. Проблему промышленного масштабирования данных методов удалось решить в Севастопольском государственном университете, где на базе научно-образовательного центра «Перспективные технологии и материалы» организовано опытно-промышленное получение порошков WO_3 , WC , W , TiC , смесь $TiC+WC$ методом биологического синтеза [21,22,23,24,25]. Суть технологии получения указанных порошков заключается в использовании микробиологического метода переработки скрапа твердосплавных материалов и реализуется с использованием минимального технологического оборудования, относительно малыми эксплуатационными расходами и обеспечением экологической безопасности [26]. Эффективность применения полученных по данной технологии порошков WO_3 , WC , W , TiC , смеси $TiC+WC$ исследовалась в различных практических приложениях, в том числе в строительном материаловедении [27,28,29,30], а полученные положительные результаты подтвердили эффективность их использования в получении бетонов и строительной керамики с повышенными эксплуатационными характеристиками.

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы является определение возможности повышения фотокаталитической активности промышленного диоксида титана, в том числе в видимом спектре за счет применения WO_3 , полученного методом биологического выщелачивания вольфрамсодержащего вторичного сырья.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования использовали диоксид титана рутильной модификации марки $TiO_2 - 271$, являющегося продуктом ООО «Титановые инвестиции» (г.Армянск, Республика Крым), крупнейшего производителя диоксида титана в восточной Европе и странах СНГ.

Значения показателей качества диоксида титана марки $TiO_2 - 271$, установленные нормативной документацией представлены в табл. 1.

Образец порошка WO_3 для исследований был предоставлен НОЦ «Перспективные технологии и материалы» Севастопольского государственного университета. Поскольку данный порошок не

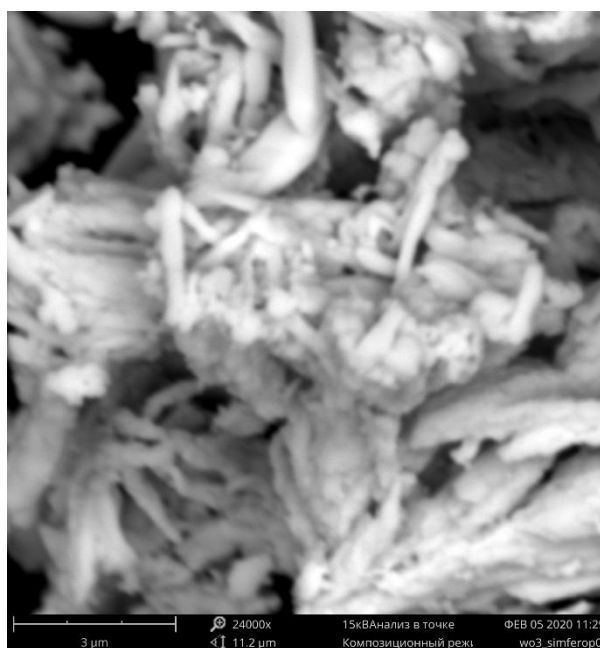
является массовым продуктом промышленного производства основные характеристики данного порошка (морфология частиц, элементный состав) определялись в лабораторных условиях НОЦ «Перспективные технологии и материалы». Морфология поверхности образцов порошка WO_3 анализировалась на сканирующем электронном микроскопе PHENOM ProX (Thermo Fisher Scientific) с интегрированной системой энергодисперсионного анализа. Максимальное увеличение 150 000, разрешение 10 нм, ускоряющее напряжение 5, 10, 15 кВ. Для анализа морфологии частиц использовали программное обеспечение Particle Metric, позволяющее анализировать изображения частиц. Результаты анализа представлены на рис. 1.

Таблица 1. Регламентированные значения показателей качества диоксида титана марки $TiO_2 - 271$
Table 1. Regulated values of quality indicators of $TiO_2 - 271$ grade titanium dioxide

| № п/п | Наименование показателя качества | Значение |
|-------|--|----------|
| 1 | Содержание TiO_2 , не менее, % мас. | 94 |
| 2 | Массовая доля рутильной формы не менее, % | 97 |
| 3 | Массовая доля веществ, растворимых в воде, не более, % | 0,2 |
| 4 | Остаток на сите с сеткой 45 мкм не более, % мас. | 0,01 |
| 5 | Диспергируемость, не более, мкм | 12 |



1



2

Рис. 1. SEM-изображения частиц порошка WO_3 : 1 – увеличение 13500x; 2 – увеличение 24000x.
Fig. 1. SEM-images of WO_3 powder particles: 1 – increase 13500x; 2 – increase 24000x.

Анализ изображений показывает, что порошок WO_3 представлен как отдельными частицами игольчатой и чешуйчатой формы, так и их агрегатами. При этом следует отметить, что одна из плоскостей трехмерной конфигурации частицы

имеет размер нанометрического диапазона (до 100 нм), что позволяет отнести данный порошок к наноматериалам.

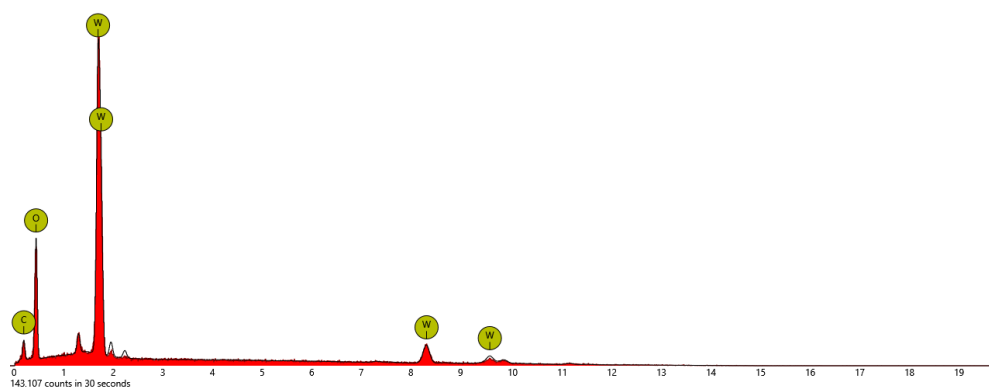
Элементный состав исследуемого порошка полученного методом биологического синтеза

определяли с помощью интегрированной в микроскоп системы энергодисперсионного анализа. Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 2. Анализ данных табл. 2 показывает, что

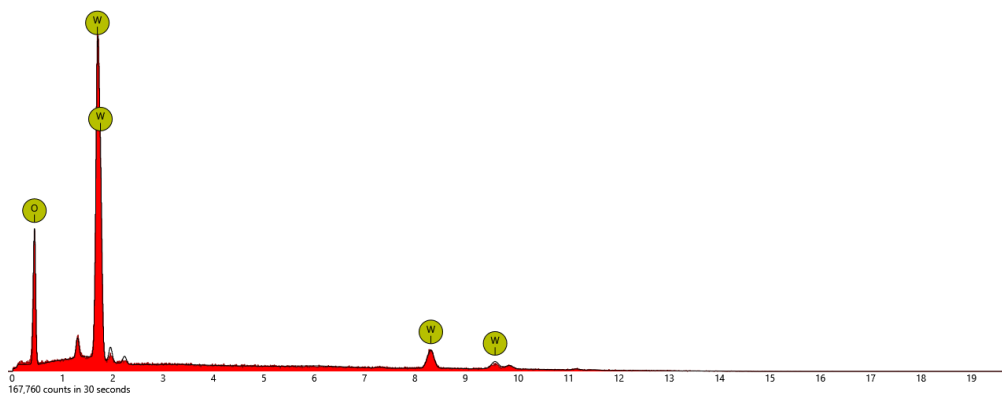
исследуемый порошок более чем на 99 % состоит из триоксида вольфрама, что говорит о высокой степени чистоты данного порошка.

Таблица 2. Результаты определения элементного состава WO₃ с помощью энергодисперсионного анализа
Table 2. The results of determining the elemental composition of WO₃ using energy dispersion analysis

| Для увеличения 13500x | | | | | Для увеличения 24000x | | | | |
|-----------------------|--------------|--------------|-----------------|------------------|-----------------------|--------------|--------------|-----------------|------------------|
| Element Symbol | Atomic Conc. | Weight Conc. | Oxide Symbol | Stoich. wt Conc. | Element Symbol | Atomic Conc. | Weight Conc. | Oxide Symbol | Stoich. wt Conc. |
| W | 15,19 | 67,44 | WO ₃ | 99,26 | W | 14,43 | 65,96 | WO ₃ | 100,00 |
| O | 82,63 | 31,93 | | | O | 85,57 | 34,04 | | |
| C | 2,18 | 0,63 | | | | | | | |



1



2

Рис. 2. Спектры полученные для участков исследования: 1 – увеличение 13500x; 2 – увеличение 24000x.
Fig. 2. Spectra obtained for the study sites: 1 – increase 13500x; 2 – increase 24000x.

В аналитическом литературном обзоре отмечалось, что наиболее существенное влияние на фотокаталитическую активность оказывает фактор эффективного поглощения солнечного света частицами фотокатализатора. Фактор поглощения излучения в свою очередь также определяется следующими основными критериями: генезис фотокатализатора, полиморфная форма, размер частиц. В связи с этим, в лабораторных условиях инжинирингового центра «Биопозитивное строительство и ресурсосбережение» Института

«Академия строительства и архитектуры» (структурное подразделение) Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского для исследуемых порошков (TiO_2 и WO_3) дополнительно определялся параметр распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции. Данный анализ проводили на анализаторе размера частиц Partica LA-960 (HORIBA). Результаты анализа представлены на рис. 3.

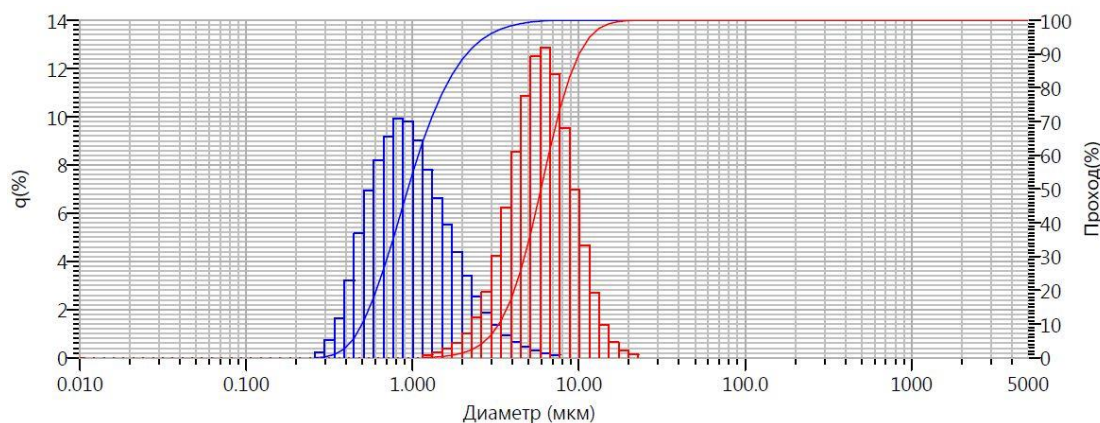


Рис. 3. Гранулометрический состав частиц порошков: синий – TiO_2 ; красный – WO_3 .

Fig. 3. Granulometric composition of powder particles: blue – TiO_2 ; red – WO_3 .

Определение распределения размеров частиц TiO_2 показало, что его гранулометрический состав составляют частицы размером от 0,3 до 7,2 μm . Общий средний геометрический размер частиц исследуемой пробы составил 0,98 μm . То же исследование для WO_3 показало, что его гранулометрический состав составляют частицы размером от 1,3 до 22,7 μm . Общий средний геометрический размер частиц исследуемой пробы составил 5,8 μm .

Данные о распределении размеров частиц WO_3 полученные методом лазерной дифракции согласуются с данными сканирующей электронной микроскопии (см. рис. 1). На изображениях идентифицируются агломераты с размером описанной окружности порядка 5-7 μm , которые и определяет лазерный анализатор.

Общий вид исследуемых порошков представлен на рис. 4.



Рис. 4. Общий вид исследуемых порошков: белый – TiO_2 ; желто-зеленый – WO_3 .

Fig. 4. The general appearance of the powders studied: white – TiO_2 ; yellow-green – WO_3 .

Фотокаталитическая активность данных порошков оценивалась путем тестирования разложения родамина Б как органического загрязнителя в водных растворах под действием УФ-излучения, в том числе в видимом спектре. Для этого готовили водный раствор с массовой концентрацией родамина Б 500 мг/л. Полученный раствор разливали в четыре стеклянные колбы объемом 50 мл. Одну колбу оставляли в качестве

раствора сравнения, а в три других добавляли исследуемые порошки из расчета 0,5 г порошка на одну колбу. При этом, в две колбы помещали чистые порошки соответственно TiO_2 и WO_3 , а в третью их смесь в соотношении $TiO_2 : WO_3 = 1 : 1$. Для удобства последующего анализа и описания результатов колбы с растворами были маркированы в соответствии с табл. 3.

Таблица 3. Обозначение колб с приготовленными растворами

Table 3. Designation of flasks with prepared solutions

| Состав | Раствор сравнения с родамином Б | Раствор с порошком TiO_2 | Раствор с порошком WO_3 | Раствор со смесью порошков TiO_2 и WO_3 в соотношении $TiO_2 : WO_3 = 1 : 1$ |
|-------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------|--|
| Обозначение колбы | 1 | 2 | 3 | 4 |

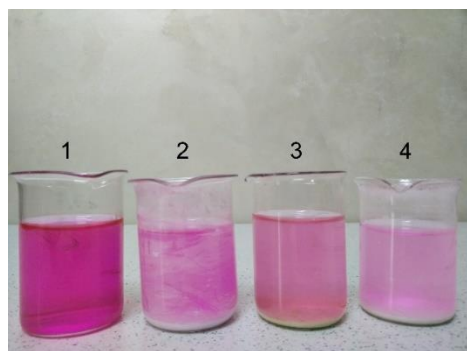
Облучение полученных растворов проводили в естественных условиях для чего колбы были выставлены на открытую площадку, воспринимающую прямое солнечное излучение в течение всего светового дня. В результате приготовленные растворы родамина Б с фотокатализаторами подвергались воздействию всего спектра электромагнитного излучения Солнца. Эффективность фотодеградации родамина Б оценивалась периодическим измерением его концентрации в растворах на спектрофотометре ПЭ-5400УФ (ООО «Экохим»), а также фотофиксацией изменения интенсивности окраски

раствора в колбах. Общий цикл исследований составил 28 дней, в течение каждого светового дня анализируемые растворы периодически перемешивались. Изменение концентрации родамина Б определяли по формуле:

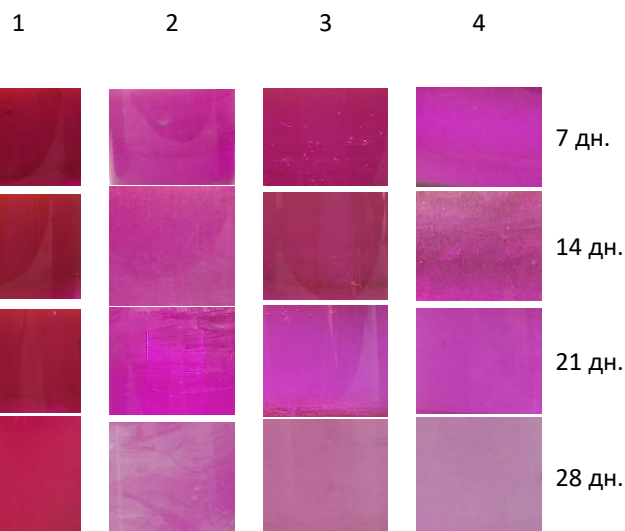
$$\Delta C = \frac{C_i}{C_0} \quad (1)$$

где C_i – концентрация родамина Б в растворе в различные интервалы времени;
 C_0 – исходная концентрация родамина Б.

Общий вид растворов после 28 дней выдержки в естественных условиях



(I)



(II)

Рис. 5. Общий вид интенсивности окраски растворов после 28 дней выдержки в естественных условиях (I) и динамика изменения окраски в течение 28 дней (II)

Fig. 5. General view of the color intensity of solutions after 28 days of exposure in vivo (I) and the dynamics of color change within 28 days (II)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

На рис. 5 и 6 показаны результаты определения фотокаталитической активности исследуемых порошков путем тестирования разложения родамина Б как органического загрязнителя в водных растворах под действием естественного солнечного излучения. Детальный анализ рис. 5 показывает, что интенсивность окраски приготовленных растворов с исследуемыми фотокатализаторами и их смесью снижается в зависимости от вида фотокатализаторов и времени исследований. Наибольшее снижение интенсивности окраски на 28 день исследования наблюдается в колбе 4 содержащей смесь TiO_2 и

WO_3 в соотношении 1:1. Если рассматривать изменение интенсивности окраски для чистых фотокатализаторов, можно отметить, что визуально в колбе 3 цвет более насыщен в сравнении с колбой 2. Это подтверждает более эффективную фотокаталитическую активность TiO_2 . Также с течением времени интенсивность окраски в колбах 2 и 3 снижается, что свидетельствует о протекании процесса фотодеградации красителя в растворах как с TiO_2 так и с WO_3 . Данные качественного протекания процесса фотодеградации красителя в растворах с исследуемыми фотокатализаторами, подтверждается количественными исследованиями определения концентрации родамина Б в растворах на спектрофотометре представленными на рис. 6.

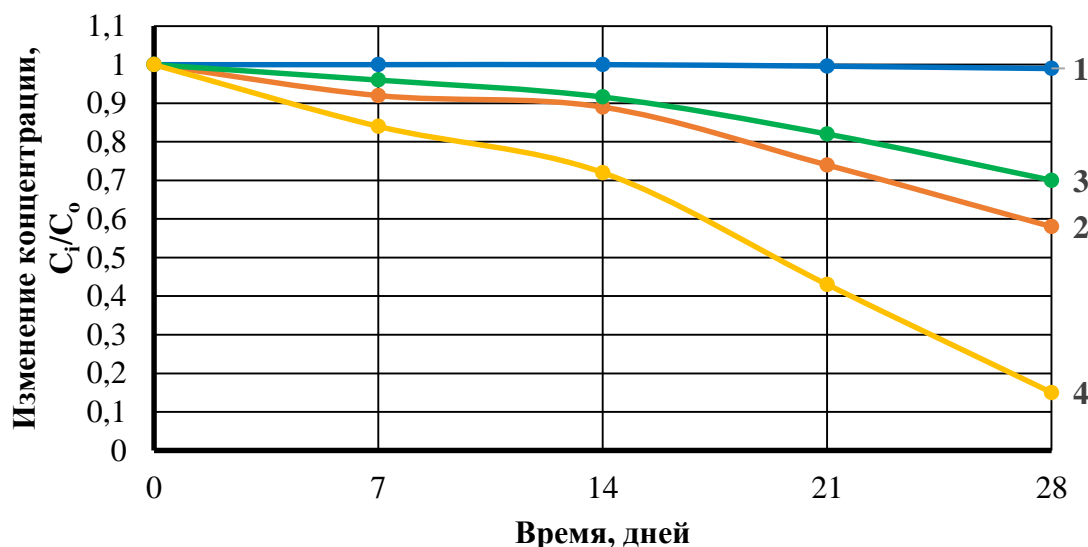


Рис. 6. Изменение концентрации родамина Б в растворах в соответствии с принятой маркировкой (см. табл. 3).

Fig. 6. The change in the concentration of rhodamine B in solutions in accordance with the accepted labeling (see Table 3).

Данные представленные на рис. 6 свидетельствуют о снижении концентрации красителя в приготовленных растворах, за счет его разложения фотокатализаторами под действием естественного солнечного излучения. При этом концентрация красителя в колбе 1 без фотокатализаторов практически не изменилась в течение всего периода исследований, а концентрация в колбах 2, 3 и 4 снизилась на 42 %, 30 % и 85 % соответственно. Необходимо отметить, что угол наклона кривых 2, 3, 4 к оси абсцисс в период между 7 и 14 днями исследований уменьшается, что говорит о снижении эффективности протекания процесса фотокатализа. После 14 дней угол снова повышается. При этом, количественное замедление снижения концентрации в абсолютных единицах более выражено для раствора с чистым TiO_2 . Детальный анализ этого периода исследований показал, что в это время наблюдалась дождливая погода с высокой облачностью. Соответственно, повышенная облачность рассеивала часть УФ-излучения, тогда как видимая часть спектра практически безпрепятственно достигала земной поверхности. В

результате мощность УФ-излучения, в которой эффективно работает диоксид титана снизилась, что обусловило снижение фотокаталитической активности данного фотокатализатора. В свою очередь динамика снижения концентрации красителя в растворе с WO_3 практически не изменилась, что говорит о фотокаталитической активности WO_3 в видимой части спектра.

ВЫВОДЫ

В результате проведения экспериментальных исследований в лабораторных условиях получены результаты, подтверждающие теоретические предположения повышения фотокаталитической активности промышленного TiO_2 за счет применения WO_3 , в том числе в видимом спектре солнечного излучения, а также доказана высокая эффективность оксида вольфрама (VI), полученного методом биологического синтеза, при использовании его в области гетерогенного фотокатализа.

Установлено, что смесь TiO_2 и WO_3 показывает наибольшую степень снижения концентрации

красителя родамина Б в растворе в сравнении с чистыми фотокатализаторами. Так концентрация красителя в растворе со смесью TiO_2 и WO_3 в соотношении 1 : 1 под действием естественного солнечного излучения снизилась на 85 % после 28 дней исследования в сравнении с 30 % и 42 % для растворов с чистыми WO_3 и TiO_2 соответственно.

Выявлено, что снижение мощности солнечного УФ-излучения за счет его рассеивания естественными погодными условиями (изменение облачности) снижает фотокаталитическую активность TiO_2 тогда, как активность WO_3 почти не изменяется.

Проведенные исследования и полученные положительные результаты могут служить основой для практического применения исследованных фотокатализаторов в области строительного материаловедения, в частности проектирования сырьевых составов и получения строительных изделий с фотокаталитическими свойствами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Крым в рамках научного проекта № 20-43-910002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bogue, R. (2014), "Smart materials: a review of capabilities and applications", *Assembly Automation*, Vol. 34 No. 1, pp. 16-22. <https://doi.org/10.1108/AA-10-2013-094>.
2. Gopalan, A.-I.; Lee, J.-C.; Saianand, G.; Lee, K.-P.; Sonar, P.; Dharmarajan, R.; Hou, Y.-I.; Ann, K.-Y.; Kannan, V.; Kim, W.-J. Recent Progress in the Abatement of Hazardous Pollutants Using Photocatalytic TiO_2 -Based Building Materials. *Nanomaterials* 2020, 10, 1854. <https://doi.org/10.3390/nano10091854>.
3. Chen, J.; Poon, C.-S. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Build. Environ.* 2009, 44, 1899–1906. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.01.002>
4. Hanus, M.J.; Harris, A.T. Nanotechnology innovations for the construction industry. *Prog. Mater. Sci.* 2013, 58, 1056–1102. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.04.001>.
5. Fujishima, A., Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238, 37–38 (1972). <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
6. Addamo, M., Augugliaro, V., Bellardita, M. et al. Environmentally Friendly Photocatalytic Oxidation of Aromatic Alcohol to Aldehyde in Aqueous Suspension of Brookite TiO_2 . *Catal Lett* 126, 58–62 (2008). <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9596-0>.
7. Palmisano, L.; Augugliaro, V.; Bellardita, M.; Di Paola, A.; García López, E.; Loddo, V.; Marci, G.; Palmisano, G.; Yurdakal, S. Titania photocatalysts for selective oxidations in water. *ChemSusChem* 2011, 4, 1431–1438. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100196>
8. Tsai, S.-J.; Cheng, S. Effect of TiO_2 crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants. *Catal. Today* 1997, 33, 227–237. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00152-6).
9. Cassar, L.; Beeldens, A.; Pimpinelli, N.; Guerrini, G. Photocatalysis of cementitious materials. In *Proceedings of the International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials*, Florence, Italy, 8 October 2007; pp. 131–145.
10. Murata, Y.; Obata, H.; Tawara, H.; Murata, K. NOx-Cleaning Paving Block. U.S. Patent No. 5,861,205, 19 January 1999.
11. Cucitore, R.; Cangiano, S.; Cassar, L. High Durability Photocatalytic Paving for Reducing Urban Polluting Agents. U.S. Patent No. 8,039,100, 18 October 2011.
12. Alfani, R. Coatings Based on Hydraulic Binders with an Optimal Rheology and High Photocatalytic Activity. U.S. Patent No. 8,377,579, 19 February 2013.
13. Bellardita, M.; Di Paola, A.; Megna, B.; Palmisano, L. Determination of the crystallinity of TiO_2 photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2018, 367, 312–320. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.08.042>.
14. Folli, A.; Macphee, D. Photocatalytic Concretes—The interface between photocatalysis and cement chemistry. *Cement and Concrete Research.* 2016, 85, 48 – 54. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.03.007>.
15. Cassar, L. Photocatalysis of Cementitious Materials: Clean Buildings and Clean Air. *MRS Bulletin* 29, 328–331 (2004). <https://doi.org/10.1557/mrs2004.99>.
16. Структура цементного камня с диспергированным диоксидом титана в суточном возрасте / Н.П. Лукутцова и др. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2016.- № 11.- С. 13-17. <https://doi.org/10.12737/22432>.
17. Haider, A.J.; Jameel, Z.N.; Al-Hussaini, I.H.M. Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia* 2019, 157, 17–29. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159>.
18. Chokriwal, A. Biological Synthesis of Nanoparticles Using Bacteria and Their Applications / A. Chokriwal, M.M. Sharma, A. Singh // *Am. J. PharmTech Res.* – 2014. – V. 4. – P. 38–61.
19. Ghashghaei, S. The Methods of Nanoparticle Synthesis Using Bacteria as Biological Nanofactories, their Mechanisms and Major Applications / S. Ghashghaei, G. Emtiazi // *Current Bionanotechnology.* – 2015. – V. 1. – P. 3–17. DOI: 10.2174 / 2213529401999140310104655
20. Bekele ET, Gonfa BA, Sabir FK. Use of Different Natural Products to Control Growth of Titanium Oxide Nanoparticles in Green Solvent Emulsion, Characterization, and Their Photocatalytic Application. *Bioinorganic Chemistry and Applications.* 2021, (6626313), 1–17. <https://doi.org/10.1155/2021/6626313>.
21. Гавриш В.М. Влияние нанопорошка, полученного из лома твердых сплавов марки ГТК, на эксплуатационные свойства эпоксидного клея / В.М. Гавриш, Г.А. Баранов, Е.А. Храброва, Т.В. Чайка, О.П. Гавриш // Энергетические установки и

технологии. 2016. Т. 2. № 3. С. 64-69.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=27518630>.

22. Гавриш В.М. Применение микробиологического выщелачивания для отвалов полиметаллических руд с целью извлечения Ni, Cu, Ti, Cr, Mn, Mo / В.М. Гавриш, С.А. Федорова, Е.А. Храброва // *Экология и развитие общества*, №4(19), 2016. – С. 22 – 27.

23. Дербасова Н.М. Микробиологическая деструкция отходов, образующихся при производстве и переработке боеприпасов / Н.М. Дербасова, В.М. Гавриш, О.П. Гавриш // *Актуальные вопросы ядерно-химических технологий и экологической безопасности: сборник статей по материалам научно-практической конференции (15 – 18 июня 2016 г., г. Севастополь)*. – Севастополь: СевГУ, 2016. – С. 206 – 208.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27270483>.

24. Гавриш В.М., Гавриш О.П., Баранов Г.А., Храброва Е.А. Использование биотехнологических методов для утилизации и переработки различных видов отходов. Сборник статей по материалам научно-практической конференции с международным участием *Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность*, 2017, С. 268–272.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32364169>.

25. Gavrish V, Chayka T, Baranov G. On the issue of the techniques to produce mass and low-price tungsten oxide nanopowder. *Procedia Manufacturing*. 37, 2019, 306–310.
<https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.12.052>.

26. Чайка Т.В. Исследования разделения карбида вольфрама и кобальта в результате микробиологической деструкции вольфрамкобальтовых отходов /Т.А.Чайка, Н.М. Дербасова В.М. Гавриш // *Вестник Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт»*. Серия: Машиностроение. 2013. № 3 (69). С. 125-130.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26154856>.

27. V Gavrish et al 2020 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1652 012008.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1652/1/012008>.

28. V Gavrish et al 2017 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 168 012013.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/168/1/012013>.

29. Федорова С.А., Гавриш В.М., Гавриш О.П., Чайка Т.В., Баранов Г.А. Определение оптимальных концентраций добавок нанопорошков тугоплавких металлов для увеличения прочностных характеристик бетона / *Энергетические установки и технологии*. 2019. Т. 5. № 1. С. 151-155.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37145028>.

30. V. Gavrish et al. 2021 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1866 012008.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1866/1/012008>.

REFERENCES

1. Bogue, R. (2014), Smart materials: a review of capabilities and applications, *Assembly Automation*, Vol. 34 No. 1, pp. 16-22. <https://doi.org/10.1108/AA-10-2013-094>.

2. Gopalan, A.-I.; Lee, J.-C.; Saianand, G.; Lee, K.-P.; Sonar, P.; Dharmarajan, R.; Hou, Y.-I.; Ann, K.-Y.; Kannan, V.; Kim, W.-J. Recent Progress in the Abatement of Hazardous Pollutants Using Photocatalytic TiO₂-Based Building Materials. *Nanomaterials* 2020, 10, 1854.
<https://doi.org/10.3390/nano10091854>.

3. Chen, J.; Poon, C.-S. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Build. Environ.* 2009, 44, 1899–1906.
<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.01.002>

4. Hanus, M.J.; Harris, A.T. Nanotechnology innovations for the construction industry. *Prog. Mater. Sci.* 2013, 58, 1056–1102.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.04.001>.

5. Fujishima, A., Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238, 37–38 (1972).
<https://doi.org/10.1038/238037a0>.

6. Addamo, M., Augugliaro, V., Bellardita, M. et al. Environmentally Friendly Photocatalytic Oxidation of Aromatic Alcohol to Aldehyde in Aqueous Suspension of Brookite TiO₂. *Catal Lett* 126, 58–62 (2008).
<https://doi.org/10.1007/s10562-008-9596-0>.

7. Palmisano, L.; Augugliaro, V.; Bellardita, M.; Di Paola, A.; García López, E.; Loddo, V.; Marci, G.; Palmisano, G.; Yurdakal, S. Titania photocatalysts for selective oxidations in water. *ChemSusChem* 2011, 4, 1431–1438. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100196>

8. Tsai, S.-J.; Cheng, S. Effect of TiO₂ crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants. *Catal. Today* 1997, 33, 227–237.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00152-6).

9. Cassar, L.; Beeldens, A.; Pimpinelli, N.; Guerrini, G. Photocatalysis of cementitious materials. In *Proceedings of the International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials*, Florence, Italy, 8 October 2007; pp. 131–145.

10. Murata, Y.; Obata, H.; Tawara, H.; Murata, K. NO_x-Cleaning Paving Block. U.S. Patent No. 5,861,205, 19 January 1999.

11. Cucitore, R.; Cangiano, S.; Cassar, L. High Durability Photocatalytic Paving for Reducing Urban Polluting Agents. U.S. Patent No. 8,039,100, 18 October 2011.

12. Alfani, R. Coatings Based on Hydraulic Binders with an Optimal Rheology and High Photocatalytic Activity. U.S. Patent No. 8,377,579, 19 February 2013.

13. Bellardita, M.; Di Paola, A.; Megna, B.; Palmisano, L. Determination of the crystallinity of TiO₂ photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2018, 367, 312–320.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.08.042>.

14. Folli, A.; Macphee, D. Photocatalytic Concretes—The interface between photocatalysis and

- cement chemistry. *Cement and Concrete Research*. 2016, 85, 48 – 54.
[=https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.03.007](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.03.007).
15. Cassar, L. Photocatalysis of Cementitious Materials: Clean Buildings and Clean Air. *MRS Bulletin* 29, 328–331 (2004).
<https://doi.org/10.1557/mrs2004.99>.
16. Lukutsova N.P., Pykin A.A., Postnikova O.A., Golovin S.N., Borovik E.G The structure of cement stone with dispersed titanium dioxide in daily age / *Bulletin of Belgorod State Technological University named after. V.G. Sshukhov*. – 2016. – № 11. – P. 13-17. <https://doi.org/10.12737/22432>.
17. Haider, A.J.; Jameel, Z.N.; Al-Hussaini, I.H.M. Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia* 2019, 157, 17-29. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159>.
18. Chokriwal, A. Biological Synthesis of Nanoparticles Using Bacteria and Their Applications / A. Chokriwal, M.M. Sharma, A. Singh // *Am. J. PharmTech Res*. – 2014. – V. 4. – P. 38-61.
19. Ghashghaei, S. The Methods of Nanoparticle Synthesis Using Bacteria as Biological Nanofactories, their Mechanisms and Major Applications / S. Ghashghaei, G. Emtiazi // *Current Bionanotechnology*. – 2015. – V. 1. – P. 3-17.
DOI: 10.2174 / 2213529401999140310104655
20. Bekele ET, Gonfa BA, Sabir FK. Use of Different Natural Products to Control Growth of Titanium Oxide Nanoparticles in Green Solvent Emulsion, Characterization, and Their Photocatalytic Application. *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2021, (6626313), 1–17.
<https://doi.org/10.1155/2021/6626313>.
21. Gavrish V.M., Baranov G.A., Khrabrova E.A., Chajka T.V., Gavrish O.P. The effect of the nanopowder, derived from of TTK brand alloy solid, on the epoxy glue performance properties // *Energeticheskie ustanovki i tekhnologii (Energy Plants and Technologies)*. 2016. V. 2. No 3. P. 64–69. (in Russ.). <https://elibrary.ru/item.asp?id=27518630>.
22. Gavrish V.M., Fedorova S.A., Khrabrova E.A. Application of microbiological leaching for polymetallic ore dumps in order to extract Ni, Cu, Ti, Cr, Mn, Mo / Gavrish V.M., Fedorova C.A., Khrabrova E.A. // *Ecology and development of society*, No 4(19), 2016. – P. 22-27.
23. N.M. Derbasova, V.M. Gavrish, O.P. Gavrish Microbiological destruction of wastes, appearing at production and processing of live ammunitions / N.M. Derbasova, V.M. Gavrish, O.P. Gavrish // *Topical issues of nuclear chemical technologies and environmental safety: a collection of articles based on the materials of the scientific and practical conference (June 15-18, 2016, Sevastopol)*. – Sevastopol: Sevastopol State University, 2016. – P. 206-208. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27270483>.
24. V.M. Gavrish, O.P. Gavrish, G.A. Baranov, E.A. Khrabrova. Use of biotechnological methods for utilization and processing of various waste species. Collection of articles based on the materials of the scientific and practical conference with international participation Environmental, industrial and energy security, 2017, P. 268–272. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32364169>.
25. Gavrish V, Chayka T, Baranov G. On the issue of the techniques to produce mass and low-price tungsten oxide nanopowder. *Procedia Manufacturing*. 37, 2019, 306–310. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.12.052>.
26. Chaika T., Derbasova N., Gavrish V. Research division of tungsten carbide and cobalt as a result of microbiological waste destruction of tungstencobalt waste / Chaika T., Derbasova N., Gavrish V.// *Mechanics and Advanced Technologies*. 2013. No 3 (69). P. 125-130. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26154856>.
27. V Gavrish et al 2020 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1652 012008. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1652/1/012008>.
28. V Gavrish et al 2017 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 168 012013. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/168/1/012013>.
29. S.A. Fedorova, V.M. Gavrish, O.P. Gavrish, T.V. Chaika, G.A. Baranov Determination of optimal concentrations of additives of nanopowders of refractory metals to increase the strength characteristics of concrete / *Power plants and technologies*. 2019. T. 5. No 1. P. 151-155. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37145028>.
30. V. Gavrish et al. 2021 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1866 012008. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1866/1/012008>.

INVESTIGATION OF INCREASING THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TITANIUM DIOXIDE DUE TO THE USE OF TUNGSTEN (VI) OXIDE

Bakhtin¹ A.S., Lyubomirskiy² N.V., Bakhtina³ T.A., Nikolaenko⁴ V.V., Gavrish⁵ V.M.

^{1,2,3,4}Institute «Academy of Construction and Architecture» of the V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Kiyevskaya St., 181,

⁵Sevastopol State University, Sevastopol, Universitetskaya St., 33,

E-mail: ¹aleserba@gmail.com; ²niklub.ua@gmail.com; ³t.bakhtina83@gmail.com; ⁴v1told@mail.ru; ⁵vmgavrish@sevsu.ru

Abstract. The paper presents the results of experimental studies to determine the possibility of increasing the photocatalytic activity of titanium dioxide through the use of tungsten (VI) oxide, by testing the decomposition of rhodamine B as an organic pollutant in aqueous solutions under the influence of UV radiation, including in the visible spectrum. Industrial titanium dioxide of rutile modification and tungsten trioxide obtained by biological synthesis due to the use of the vital activity of thionic bacteria (*Thiobacillus ferrooxidans*) were used as photocatalysts. It was found that the dye concentration in a solution with a mixture of TiO₂ and WO₃ in a ratio of 1: 1 under the influence of natural solar radiation decreased by 85% after 28 days of study compared with 30% and 42% for solutions with pure WO₃ and TiO₂, respectively.

Materials and methods: The method of colorimetric test based on the decomposition of rhodamine B as an organic pollutant in aqueous solutions under the influence of natural solar radiation was used in the work. The morphology of the particles and the elemental composition of the photocatalysts were determined using a scanning electron microscope PHENOM ProX (Thermo Fisher Scientific) with an integrated energy dispersion analysis system. The particle size distribution was studied by laser diffraction on a Partica LA-960 analyzer (HORIBA). The concentration of the dye in the solutions was determined using a PE-5400UF spectrophotometer (Ecohim LLC).

Results: It was found that the mixture of TiO₂ and WO₃ shows a greater degree of reduction in the concentration of the rhodamine B dye in solution in comparison with pure photocatalysts. Thus, the dye concentration in a solution with a mixture of TiO₂ and WO₃ in a ratio of 1: 1 under the influence of natural solar radiation decreased by 85% after 28 days of study compared with 30% and 42% for solutions with pure WO₃ and TiO₂, respectively.

Conclusions: The conducted studies allowed us to establish that it is possible to increase the photocatalytic activity of titanium dioxide due to the use of tungsten (VI) oxide, including in the visible spectrum of solar radiation.

Key words: photocatalyst; TiO₂, WO₃, photocatalytic activity, photodegradation, UV radiation, visible light.