

PACS numbers: 68.37.Lp, 78.40.Na, 78.67.Sc, 81.05.Je, 81.16.Pr, 81.65.Mq, 82.65.+r

Фотокаталітичні властивості наноконкомпозитів анатаз/брукіт

В. О. Коцюбинський¹, А. Б. Груб'як², Б. К. Остафійчук²,
М. А. Годлевська¹, С. І. Воробйов³, В. В. Мокляк², С. В. Федорченко¹

¹*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57,*

76025 Івано-Франківськ, Україна

²*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,*

бульв. Акад. Вернадського, 36,

03142 Київ, Україна

³*Сумський державний університет,*

вул. Римського-Корсакова, 2,

40007 Суми, Україна

Роботу присвячено дослідженню фотокаталітичних властивостей синтезованих гідротермальною метою ультрадисперсних систем на основі анатазу та брукіту. Проаналізовано перебіг фотодеструкції метилену блакитного та формальдегіду. Встановлено зв'язки фотокаталітичної активності одержаних матеріалів із їхніми фазовим складом, структурно-морфологічними й оптичними характеристиками. Виявлено, що найвищою фотокаталітичною активністю при деструкції метилену блакитного володіє матеріал з максимальним вмістом брукіту (93 мас.%) з частинками складної морфології, злами та ребра яких слугують центрами перебігу реакцій окиснення. У випадку деструкції формальдегіду найбільшою фотокаталітичною активністю володіє композит анатаз/брукіт (масове співвідношення фаз — 3:1), що, ймовірно, пов'язане зі збільшенням ефективності розділення фотогенерованих носіїв зарядів і підвищенням квантового виходу реакції за умови існування межі поділу фаз між поліморфами діоксиду титану в межах однієї частинки матеріалу.

The photocatalytic properties of hydrothermally obtained anatase/brookite nanocomposite are studied. The influence of phase composition, structure, morphology, and optical characteristics of synthesized materials on their photocatalytic characteristics is investigated. Methylene blue and formaldehyde photooxidation reactions are analysed. The maximal photocatalytic activity in the case of methylene blue oxidation is detected for material with the highest brookite content (93 mass.%) with particles of complex morphology. The anatase/brookite composite (with the phase mass ratio

3:1) has the highest activity for formaldehyde aqueous-solution destruction as a result of both the separation-efficiency increase for photogenerated charge carriers and the quantum-yield enhancement as a consequence of the anatase/brookite phase boundaries' presence within the bulk of the one particle.

Работа посвящена исследованию фотокаталитических свойств синтезированных гидротермальным методом ультрадисперсных композитов анатаз/брукит. Анализировалась фотодеструкция метилена синего и формальдегида. Установлены связи фотокаталитической активности полученных материалов и их фазового состава, структурно-морфологических и оптических характеристик. Максимальной фотокаталитической активностью при деструкции метилена синего обладает материал с максимальным содержанием брукита (93 масс.%) с частицами сложной морфологии, изломы и ребра которых служат центрами реакций окисления. При деструкции формальдегида максимальная скорость окисления зафиксирована при использовании композита анатаз/брукит (массовое соотношение фаз — 3:1), что, по всей вероятности, связано с увеличением эффективности разделения фотогенерированных носителей зарядов и повышением квантового выхода реакции при условии существования границ раздела фаз между полиморфами диоксида титана в пределах одной частицы материала.

Ключові слова: діоксид титану, анатаз, брукіт, фотокаталіза, метиленовий блакитний, формальдегід.

Key words: titanium dioxide, anatase, brookite, photocatalyst, methylene blue, formaldehyde.

Ключевые слова: диоксид титана, анатаз, брукит, фотокатализ, метиленовый голубой, формальдегид.

(Отримано 17 серпня 2017 р.)

1. ВСТУП

Поєднання високої каталітичної активності, яка визначається відносно великим часом життя фотогенерованих носіїв заряду, фотокорозійної стійкості та порівняно низької вартості робить діоксид титану одним із найефективніших з відомих сьогодні матеріалів для гетерогенної каталізи [1]. Водночас TiO_2 характеризується низькою квантовою ефективністю через слабе розділення фотогенерованих носіїв заряду. Останнім часом увага дослідників спрямовується на усунення цього недоліку завдяки використанню діоксиду титану різного фазового складу та морфології з акцентом на вивчення ультрадисперсних і мезопористих систем [2]. Зменшення лінійних розмірів частинок веде до скорочення шляхів дифузії носіїв від області їх генерації до зони перебігу

поверхневої реакції. Водночас, при зменшенні розмірів частинок зростає питома площа поверхні матеріалу, що уможливорює кількісно підвищити число реакційних поверхневих центрів. В результаті спостерігається ріст квантової ефективності процесу генерації електронно-діркової пари та, як наслідок, покращуються фотокаталітичні характеристики матеріалів, що особливо важливо для ефективних фотокаталізаторів, призначених для очистки навколишнього середовища від органічних забруднювачів [3]. Ще одним шляхом є пошук оптимального співвідношення між поліморфними модифікаціями діоксиду титану (анатазом, рутилом і брукітом), при якому композитний матеріал характеризується максимальною фотокаталітичною активністю. Максимально вивченими на сьогодні можна вважати фотокаталітичні властивості анатазу (зокрема Degussa P25) та композиту анатаз/рутил [1, 4]. Водночас, монофазний брукіт і композит анатаз/брукіт розглядаються зараз як перспективні матеріали для фотокаталітичної деструкції органічних молекул [5]. Ріст швидкості фотоокиснення органічних молекул для випадку застосування композиту анатаз/брукіт, в порівнянні з монофазним анатазом, можна пов'язати з наявністю хемічно активних меж між фазами анатазу та брукіту [6]. При цьому механізми перебігу реакцій фотоокиснення та вплив морфологічних і розмірочутливих оптичних характеристик матеріалу на його фотокаталітичні властивості у водних розчинах залишаються не вивченими.

Таким чином, метою роботи стали дослідження взаємозв'язку структурно-морфологічних і фотокаталітичних властивостей нанодисперсних композитів анатаз/брукіт, одержаних методом гідротермального оброблення продуктів гідролізу тетрабутоксиду титану.

2. СИНТЕЗА МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

Зразки діоксиду титану синтезувалися золь-гель-методом із застосуванням підходів, висвітлених у [7]. На першому етапі здійснювалася гідроліза 0,5 М-розчину тетрабутоксиду титану (97%, Sigma-Aldrich) шляхом його змішування із 1 М-розчином гідроксиду амонію $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25% водний розчин, чда) при температурі 25°C. Кінцеве значення рН реакційного середовища становило 13,5. Процес супроводжувався формування суспензії білого кольору. Одержаний продукт змішували із водним розчином NaCl. Сформований колоїд витримувався в реакторі високого тиску впродовж 24 год. при температурі 180°C та тиску близько 2 МПа. Утворений осад промивався до нейтрального значення рН стічних вод і висушувався на повітрі при температурі 80°C впродовж 15 год. Було одержано чотири системи зразків матеріалів, які відрі-

знялися молярною концентрацією застосованого при синтезі розчину NaCl. Концентраціям 0 М, 0,17 М, 0,25 М та 0,5 М NaCl відповідають зразки, промарковані S0, S1, S2 та S3 відповідно. Кожний з вихідних зразків додатково відпалювали на повітрі при температурах 200 та 400°C впродовж 2 год. Маркування відпалених матеріалів включало температуру відпалу.

Дослідження фазового складу та кристалічної структури синтезованих матеріалів проводили методом дифракції X-променів у випроміненні мідного аноду з фокусуванням за Бреґгом–Брентано (дифрактометр ДРОН-3.0). Середній розмір областей когерентного розсіяння (ОКР) розраховувався із застосуванням формули Шеррера. Прямі спостереження морфології синтезованих матеріалів здійснювалися методом трансмісійної електронної мікроскопії (прилад ПЕМ-125К). Інформація про величину питомої площі поверхні одержувалися методом низькотемпературної адсорбції азоту (прилад Quantachrome Autosorb Nova 2200e). Оптичні спектри поглинання у діапазоні довжин хвиль 200–600 нм одержувалися за кімнатної температури (спектрофотометр ULAB 102 UV).

Фотокаталітичні властивості матеріалів вивчалися за зміною концентрації водних розчинів метилену блакитного (МБ) та формальдегіду у присутності фотокаталізатора під дією ультрафіолетового та видимого випромінень. Вибір МБ зумовлений тим, що він належить до класу азобарвників, які широко застосовуються в промисловості та присутні у промислових стоках. Формальдегід і його похідні застосовуються при виробництві полімерних матеріалів, багатоатомових спиртів, ізопрену і є одними з основних органічних забруднювачів довкілля.

Концентрацію розчинів визначали фотометричною методом із застосуванням спектрофотометру ULAB 102 UV та стандартизованих методик аналізу. Як джерело УФ-випромінення, використовувалася лампа ПРК-1000; інтенсивність спектру випромінення лампи — 3,2 Вт/м². Перед проведенням експерименту лампу прогрівали протягом 30 хв. для стабілізації спектральних характеристик. При експериментах 50 мг діоксиду титану додавали до 100 мл розчину МБ (початкова концентрація розчину $C_0 = 40$ мг/л) і перемішували магнетною мішалкою в темряві протягом 30 хв. для встановлення рівноваги адсорбції/десорбції. Одержану суспензію піддавали впливу УФ-випромінення при постійному перемішуванні. З періодичністю кожні 30 хв. з фотокаталітичного реактора відбирались проби (у 6–8 мл), які центрифугувалися протягом 10 хв. із частотою у 8000 об/хв. для відділення порошку TiO₂. Контроль за зміною концентрації барвника проводили фотометричною методом при довжині хвилі падаючого світла у 670 нм, що відповідає максимуму поглинання для МБ.

Для вивчення процесу деструкції водного розчину формальдегіду внаслідок фотокаталітичної дії синтезованих зразків під впливом світла видимого діапазону використовували плівки діоксиду титану. Пастоподібну суміш, виготовлену змішуванням порошку діоксиду титану з оцтовою кислотою та додаванням ПАР (Triton X) й полівініліденфториду, наносили на поверхню К-скла. Плівки товщиною у 40–50 мкм і площею у 4 см² висушували на повітрі при температурі 200°C протягом 3 год. У кювету із 25 мл розчину формальдегіду (початкові концентрації формальдегіду становили 0,40–0,42 мг/л) занурювали одержану плівку й освітлювали розчин ксеноновою лампою InfoLight H1 5000K 50W Xenon протягом 5 хв. Після освітлення визначали масовий вміст формальдегіду за допомогою спектрофотометра при довжині хвилі падаючого світла у 414 нм.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відповідно до результатів X-променевої аналізи (рис. 1) встановлено, що в матеріалі, одержаному за умови присутності NaCl в реакційному середовищі, наявні фази анатазу та брукіту з частинками або агломератами стрижнеподібної форми розмірами у 20–120 нм (рис. 2), тоді як матеріал, синтезований без додавання розчину NaCl, являє собою монофазний анатаз із середнім розміром ОКР близько 18 нм при розмірах призматичних частинок у 25–40 нм [8]. Вміст фази брукіту для вихідного зразка S1 становить близько 45 мас.%, збільшуючись для зразка S2 до 93 мас.%. При подальшому зростанні концентрації NaCl при синтезі до 0,5 М в матеріалі знову домінує фаза анатазу (77 мас.%) (зра-

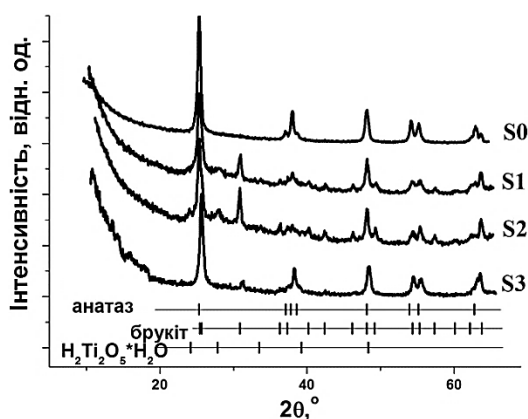
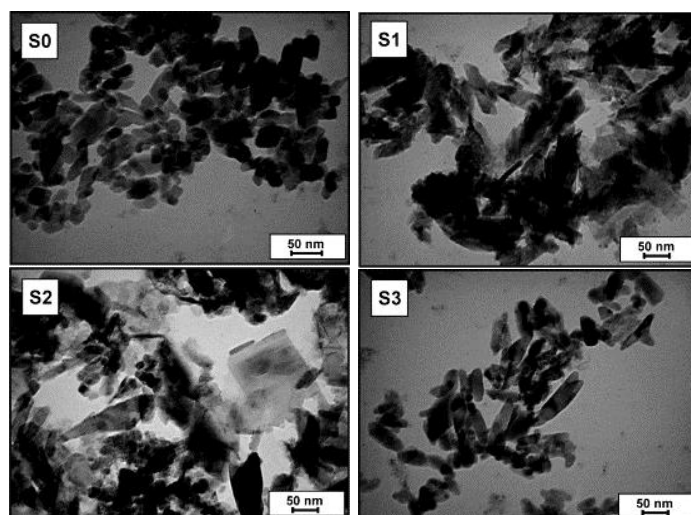


Рис. 1. Експериментальні дифрактограми синтезованих зразків діоксиду титану.¹

Рис. 2. ТЕМ-зображення частинок матеріалів S0, S1, S2, S3.²ТАБЛИЦЯ. Фазовий склад, питома площа поверхні композитів анатаз–брукіт і кінетичні характеристики реакції розкладу МБ й формальдегіду.³

Зразок	Фазовий склад, %		Питома площа поверхні, м ² /г	K (МБ), хв ⁻¹	t _{1/2} (МБ), хв.	K (Ф), хв ⁻¹	t _{1/2} (Ф) (МБ), хв.
	Анатаз	Брукіт					
S0	100	0	45	0,0063±0,0004	110,00	0,0781±0,0005	8,87
S0(200)	100	0	52	0,0050±0,0002	138,6	—	—
S0(400)	100	0	42	0,0046±0,0003	150,7	—	—
S1	55±3	45±4	48	0,0143±0,0006	48,5	0,2253±0,0001	3,08
S1(200)	56±3	44±3	31	0,0087±0,0008	79,7	—	—
S1(400)	52±5	48±4	36	0,0041±0,0006	169,0	—	—
S2	7±2	93±4	57	0,0167±0,0017	41,5	0,0965±0,0003	7,18
S2(200)	8±2	92±3	47	0,0194±0,0008	35,7	—	—
S2(400)	8±3	92±4	43	0,0191±0,0023	36,3	—	—
S3	77±5	23±3	66	0,0086±0,0007	80,6	0,253±0,0004	2,74
S3(200)	75±3	25±3	55	0,0092±0,0007	75,3	—	—
S3(400)	79±4	21±3	49	0,0072±0,0006	96,3	—	—

зок S3).

Середні розміри ОКР для фаз брукіту й анатазу систем S1–S3

змінюються в діпазонах 5–12 нм і 10–30 нм відповідно. При цьому спостерігається ріст величини питомої площі поверхні зі збільшенням відносного вмісту домішки NaCl в реакційному середовищі при синтезі (табл.).

Зіставляючи одержані дані, можна стверджувати, що всі одержані матеріали формуються частинками, які є полікристалічними агломератами.

Ізотермічний відпал на повітрі при температурах 200 та 400°C незначно впливає на фазовий склад і морфологічні характеристики одержаних матеріалів (табл.). Для зразка S0 після відпалу при температурі 200°C спостерігається збільшення питомої площі поверхні, зумовлене кристалізацією аморфної складової. Водночас, ріст температури відпалу спричиняє систематичне зменшення величини питомої площі поверхні зразків систем S1–S3.

Оптичні спектри поглинання синтезованих матеріалів S0–S3, перебудовані в координатах $(\alpha h\nu)^m - (h\nu)$ (рис. 3; α — коефіцієнт оптичного поглинання матеріалу; h — Планкова стала; ν — частота падаючого світла; m — коефіцієнт, що визначає тип оптичного переходу), уможливили одержати інформацію про тип оптичних переходів і значення ширини забороненої зони. Встановлено, що

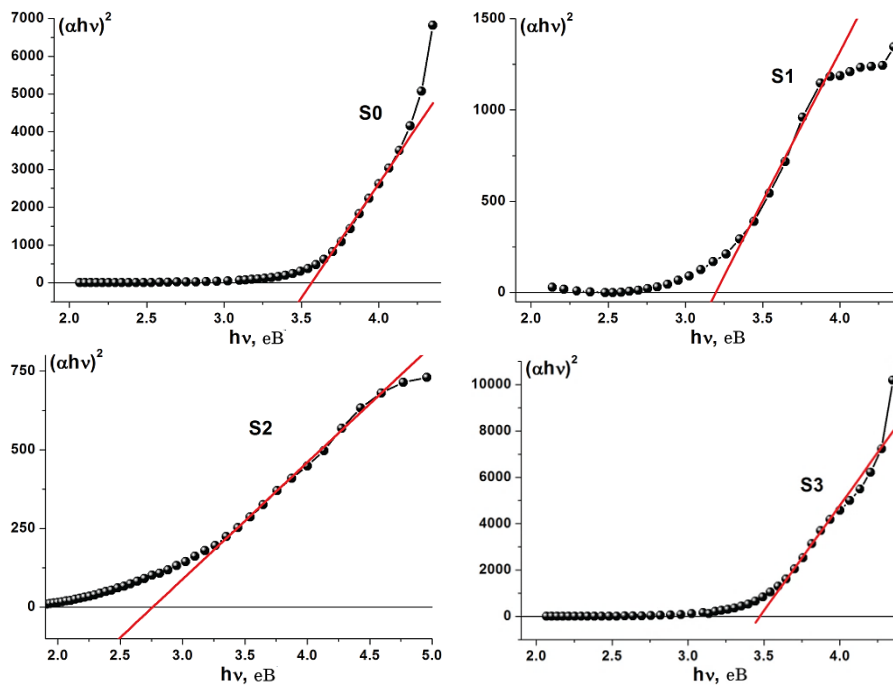


Рис. 3. Побудови Таука для визначення оптичної ширини забороненої зони матеріалів S0, S1, S2 та S3.⁴

для всіх зразків характерними є прямозонні оптичні переходи ($m = 1/2$), причому для систем S0 та S3, для яких домінувальною є фаза анатазу, значення ширини забороненої зони становить близько 3,5 еВ, що є близьким результатом до літературних даних, згідно з якими значення ширини забороненої зони для прямозонних оптичних переходів у випадку мікрокристалічного анатазу становить 3,1–3,2 еВ [9]. Водночас, для мікрокристалічного анатазу ймовірною є присутність непрямих оптичних переходів з енергіями 2,91 еВ, 3,05 еВ і 3,19 еВ [10], що, однак, не спостерігається в нашому випадку.

Водночас, для матеріялу S1, в якому вміст брукіту становить близько 45 мас.%, інтегральна ширина забороненої зони становить 3,2 еВ, а для матеріялу S2, де брукіт домінує (близько 92%), ширина забороненої зони зменшується до 2,5 еВ.

Для брукіту експериментальні значення ширини забороненої зони в літературі значно різняться. Зокрема, згідно з [11], для прямозонних оптичних переходів це значення становить 3,4 еВ. В роботі [12] для прямозонних переходів одержано значення 3,29 еВ, проте в ряді робіт фіксується непрямозонний характер оптичного поглинання, і значення ширини забороненої зони лежить

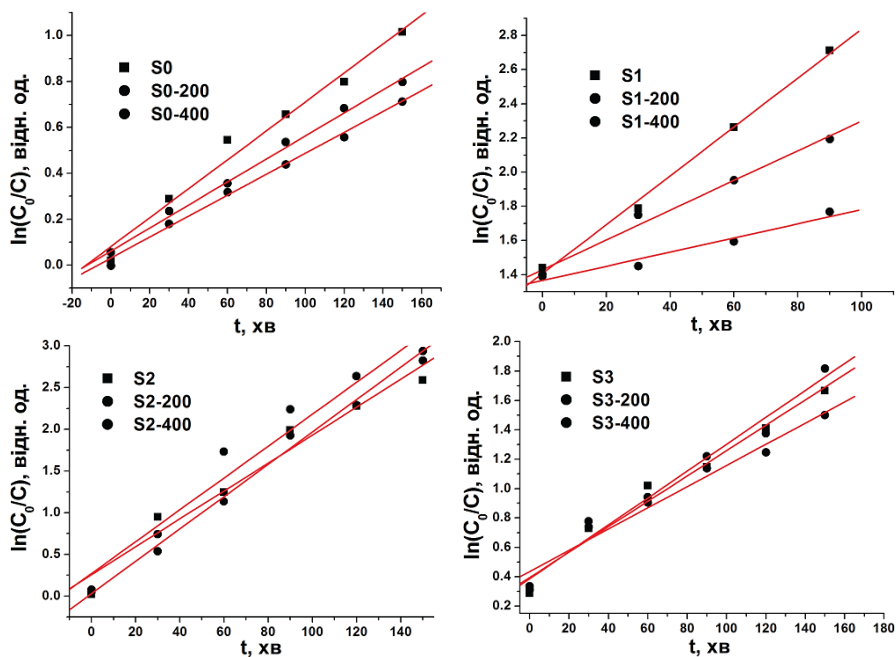


Рис. 4. Залежність логарифма відносної концентрації метиленового блакитного від часу опромінення для випадку застосування у якості фотокаталізаторів зразків S0, S1, S2 та S3.⁵

ув околі 1,9 еВ [13]. Зафіксоване в нашому випадку значення ширини оптичної забороненої зони для композитних матеріалів анатаз/брукіт (системи S1, S2) може пояснюватися ефектами квантового обмеження в наночастинках розмірами менше 5–7 нм [14], що передбачає наявність частинок таких розмірів у складі агломератів композитів.

Для дослідження фотокаталітичних властивостей синтезованих систем діоксиду титану аналізувалися кінетичні характеристики процесу фотокаталізи, які визначали з експерименту, а саме, константа швидкості реакції (K) та час піврозпаду ($t_{1/2}$). Для розрахунку константи швидкості реакції та концентрації реагуючої речовини у будь-який момент часу використовували рівняння:

$$C = C_0 \exp(-Kt), \quad (1)$$

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (2)$$

де C_0 — початкова концентрація органічного забруднювача в розчині, C — концентрація в момент часу t . Час піврозпаду $t_{1/2}$, при якому $C = C_0/2$, визначали за формулою:

$$t_{1/2} = \frac{1}{K} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{\ln 2}{K} \approx \frac{0,693}{K}. \quad (3)$$

Залежності зміни відносної концентрації МБ від часу опромінення в присутності синтезованих матеріалів представлено на рис. 4; результати аналізу одержаних даних узагальнено в табл. Фотокаталітичні реакції деструкції МБ можна віднести до псевдопершого порядку. Максимальною фотокаталітичною активністю володіє зразок S2, причому для матеріалів, одержаних при вищих температурах відпалу, спостерігається збільшення швидкості реакції окиснення. Для цього зразка відповідно до прямих спостережень методом ТЕМ (рис. 2) частинки матеріалу характеризуються складною морфологією з наявністю зламів і ребер, які, ймовірно, можуть слугувати центрами перебігу реакцій. Зразок S1, для якого вмісти фаз брукіту й анатазу близькі, також характеризується порівняно високим значенням кінетичних параметрів реакції деструкції МБ.

Кінетичні криві процесу деструкції формальдегіду (рис. 5) свідчать, що дана реакція також відноситься до псевдопершого порядку. Виявлено, що швидкість фотодеструкції формальдегіду є на порядок вищою, порівняно з МБ для усіх систем зразків. Максимальною фотокаталітичною активністю володіє зразок S3 (табл.), для якого зафіксовано найвище значення питомої площі поверхні, а співвідношення фаз анатаз/брукіт дорівнює 3:1.

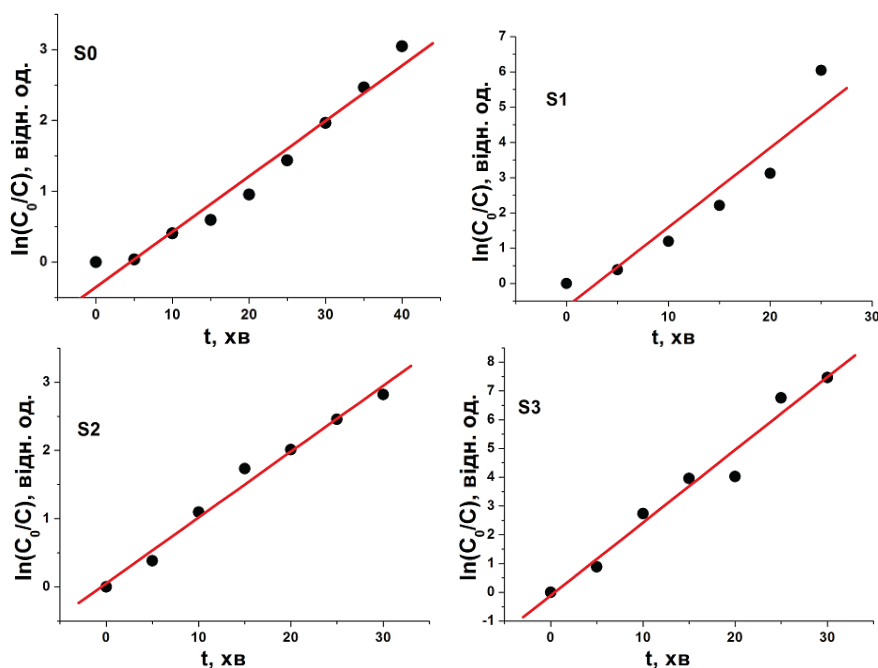


Рис. 5. Залежність логарифма відносної концентрації формальдегіду від часу опромінення для випадку застосування у якості фотокаталізаторів зразків S0, S1, S2 та S3.⁶

Прямой кореляції між фотокаталітичною активністю зразків та їх питомою площею поверхні не спостерігається, однак чітко простежується залежність фотокаталітичних властивостей від фазового складу матеріалів. Зразки композиту анатаз/брукіт (S1, S3) характеризуються вищими кінетичними параметрами деструкції формальдегіду, ніж матеріали монофазного анатазу (S0) чи то брукіту (S2). Ймовірну причину цього зумовлено ростом ефективності розділення фотогенерованих електронно-діркових пар у композитному матеріалі і, як наслідок, збільшенням квантового виходу реакції.

4. ВИСНОВКИ

Нанодисперсний композит анатаз/брукіт одержано гідротермальною методою в умовах лужного середовища в присутності NaCl у вигляді частинок-агломератів стрижнеподібної форми розмірами у 50–150 нм. Зафіксовано прояви впливу розмірних ефектів на ширину забороненої зони анатазу. Встановлено, що максимальною фотокаталітичною активністю в реакції окиснення МБ воло-

діє матеріял з максимальним вмістом фази брукіту, для якого ширина забороненої зони для прямих дозволених оптичних переходів є мінімальною (2,5 еВ). В реакціях фотодеструкції розчину формальдегіду найвищу фотокаталітичну активність проявляють композитні матеріяли анатаз/брукіт, що, ймовірно, пов'язане з підвищенням ефективності розділення фотогенерованих електронно-діркових пар для випадку двофазности складу частинки-агломерату складної морфології.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. U. I. Gaya and A. H. Abdullah, *J. Photochem. Photobiol. C*, **9**, No. 1: 1 (2008).
2. U. G. Akpan and B. H. Hameed, *J. Hazard. Mater.*, **170**, No. 2: 520 (2009).
3. M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, and M. H. Entezari, *Appl. Catal. B*, **125**: 3319 (2012).
4. B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, and R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. A*, **216**, No. 2: 179 (2010).
5. Z. Li, S. Cong, and Y. Xu, *ACS Catalysis*, **4**, No. 9: 3273 (2014).
6. T. Ozawa, M. Iwasaki, H. Tada, T. Akita, K. Tanaka, and S. Ito, *Colloid and Interface Science*, **281**, No. 2: 510 (2005).
7. M. G. Mizilevska, V. O. Kotsyubynsky, and O. H. Tadeush, *J. Nano-Electron. Phys.*, **7**, No. 1: 1028-1 (2015).
8. V. O. Kotsyubynsky, M. G. Mizilevska, A. B. Hrubiak, S. I. Vorobiov, M. M. Kyzlyshyn, and V. M. Sachko, *J. Nano-Electron. Phys.*, **9**, No. 2: 2009-1 (2017).
9. J. Pascual, J. Camassel, and H. Mathieu, *Phys. Rev. B*, **18**, No. 10: 5606 (1978).
10. N. Serpone, D. Lawless, and R. Khairutdinov, *Phys. Chem.*, **99**, No. 45: 16646 (1995).
11. M. Koelsch, S. Cassaignon, J. Guillemoles, and J. Jolivet, *Thin Solid Films*, **403–404**, No. 1: 312 (2002).
12. A. Di Paola, G. Cufalo, M. Addamo, M. Bellardita, R. Campostrini, M. Ischia, R. Ceccato, and L. Palmisano, *Colloids Surf. A*, **317**, Nos. 1–3: 366 (2008).
13. R. Zallen and M. P. Moret, *Solid State Commun.*, **137**, No. 3: 154 (2006).
14. R. K. Madhusudan, S. V. Manorama, and A. R. Reddy, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, No. 1: 239 (2003).

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str.,
76025 Ivano-Frankivsk, Ukraine

²G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36, Academician Vernadsky Blvd.,
03142 Kyiv, Ukraine

³Sumy State University,
2, Rymtsky-Korsakov Str.,
40007 Sumy, Ukraine

¹ Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the titanium dioxide samples.

² **Fig. 2.** TEM-image of synthesized TiO₂ nanoparticles.

³ **TABLE.** Phase composition and surface area of the anatase/brookite composite; kinetic characteristics of the methylene blue and formaldehyde destruction.

⁴ **Fig. 3.** Tauc plots for direct-band gap calculating of the S0, S1, S2 and S3 samples.

⁵ **Fig. 4.** Curves of methylene blue degradation using the S0, S1, S2 and S3 titania samples as photocatalysts.

⁶ **Fig. 5.** Curves of formaldehyde degradation using the S0, S1, S2 and S3 titania samples as photocatalysts.