

ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ Fe/TiO₂ ПЛІВОК ПІД ДІЄЮ ОПРОМІНЕННЯ УФ ТА ВИДИМИМ СВІТЛОМ

О. Русина², О. Ліннік², Н. Смірнова¹, Г. Єременко¹, Х. Кіш²

¹Інститут хімії поверхні НАН України

вул. Ген. Наумова 17, 03164 Київ-164; e-mail: anperet@mail.kar.net

²Факультет неорганічної хімії Університету м. Нюрнберг, Німеччина

Методами електронної мікроскопії, рентгенівської, оптичної та Месбауерівської спектроскопії досліджено структуру та властивості оксидних плівок Fe/Ti=1:1, синтезованих золь-гель методом з хлориду заліза (III) та тетраізонпроксиду титану. Показано, що плівки складаються з Fe₂Ti₂O₇ фази. Синтезовані плівки демонструють каталітичну активність в реакціях фотомінералізації діхлороцтової кислоти та фотовідновлення азоту під дією УФ та видимого світла. В присутності етанолу та слідів кисню на Fe/Ti плівках молекулярний азот відновлюється до амоніаку та нітрат-іона, як проміжний продукт зафіксовано гідразин.

Structure and properties of the oxide films Fe/Ti=1:1 prepared by a sol-gel method from iron(III) chloride and titanium tetraisopropoxide were studied using TEM, EDX, and XRD as well as optical absorption and Mössbauer spectroscopy. The films have been shown to be Fe₂Ti₂O₇ phase. They demonstrate a photocatalytic activity in the processes of dichloroacetic acid photomineralization and N₂ photoreduction under UV as well as visible light irradiation. In the presence of ethanol and traces of oxygen, dinitrogen is reduced to ammonia and nitrate-ion, hydrazine being found to be an intermediate product.

Вступ

Серед напівпровідників, що застосовуються в фотокаталізі, діоксид титану виявився найбільш придатним для вирішення проблем довкілля як найбільш фотоактивний, нетоксичний, дешевий, хімічно та біологічно інертний та фотостабільний [1, 2]. Останнім часом перевага надається покриттям та плівкам на основі діоксиду титану, розроблені зручні золь-гель методи синтезу [3, 4] функціональних матеріалів для фотокаталізу та оптоелектроніки [5, 6]. Зусилля дослідників спрямовано на розширення спектрального діапазону fotocутливості TiO₂ на видиму ділянку сонячного спектру шляхом модифікування органічними (молекулами барвників) [7] або неорганічними (3d-метали, зокрема Fe³⁺) сенсібілізаторами [8-10]. Фіксація азоту є другим найбільш важливим хімічним процесом в природі після фотосинтезу. М'які умови ферментативних реакцій стимулювали велику кількість досліджень синтезу та реакційної здатності комплексів N₂ з перехідними металами в умовах термічної активації [11-13].

В роботі досліджено фотокаталітичну активність синтезованих золь-гель методом залізовмісних плівок на основі діоксиду титану зі співвідношенням Fe:Ti=1:1 в реакції фотомінералізації діхлороцтової кислоти та фотовідновлення азоту під дією УФ та видимого світла.

Експериментальна частина

Синтез плівок із співвідношенням Fe/Ti 1:1. 2,5 г FeCl₃ розчиняли в 54 мл абсолютного етанолу і додавали 4,5 мл Ti(*i*-OC₃H₇)₄. Після 10 хв. інтенсивного перемішування з розчину витягували плівки на скляний субстрат (зі швидкістю 6 см/хв.), залишали при кімнатній температурі 15-20 хв. для гідролізу і прожарювали на повітрі при 600°C 20 хв.

Кристалічна структура була визначена за допомогою дифракції рентгенівських променів (XRD). Товщину плівок TiO₂ визначали, використовуючи електронний мікроскоп.

Електронні спектри поглинання TiO₂ і Fe-TiO₂ плівок реєстрували за допомогою спектрофотометра Hitachi U 3000.

Мікроструктура плівок досліджена за допомогою електронного мікроскопа (Philips CM 12 TEM/STEM) з напругою прискорення 120 кВ. Дисперсійний EDX-мікроаналіз за допомогою рентгенівських променів виконано на приладі EDAX-8800, детектор з Be-вікнами.

Швидкість фотокаталітичного окиснення діхлороцтової кислоти вивчена за допомогою рН-метричного титруванням розчином NaOH. Реакційний розчин складався з 0,2525 г (2,5 мл) KNO₃, 0,1 мл (0,151 г) CHCl₂COOH, 1 мл 1н NaOH, який розводили водою до 250 мл. Стандартний рівень рН=3 підтримували 0,1н розчином NaOH, використовуючи автоматичний потенціостат. Реактор охолоджували проточною водою, пропускали через реактор 10 л кисню на годину.

В експериментах по *фотовідновленню азоту* через реактор, що містив 3 плівки, занурені в водно-спиртову суміш, і опромінювався світлом ртутної лампи з $\lambda \geq 320$ нм, або $\lambda \geq 430$ нм з використанням відповідних фільтрів, пропускали азот. Кількість амонію, яка утворилась, визначали колориметричним методом [14], нітриту та нітрату визначали за допомогою іонної хроматографії.

Результати та їхнє обговорення

Електронна мікроскопія свідчить, що залізовмісні плівки на основі діоксиду титану зі співвідношенням Fe:Ti=1:1 складаються з наноструктурної матриці завтовшки біля 300 нм, яка містить 15-20% кубічних кристалів з середнім діаметром 150 нм. Співвідношення Fe:Ti:O дорівнює 1:1:3,5. Такий склад підтверджує присутність фази Fe₂Ti₂O₇ (титанату заліза, який раніше був зафіксований лише як проміжна фаза при термообробці ільменіту в атмосфері кисню при 700°C). Ці результати узгоджуються з даними по дифракції рентгенівських променів: пікі з $2\theta = 26,53; 31,63; 41,19; 54,01; 56,17^\circ$ і відповідно, $d=3,36; 2,85; 2,23; 1,70; 1,64 \text{ \AA}$ (рис. 1, а) не можуть бути віднесені ані до рутилу, ані до гематиту, і є характерними для Fe₂Ti₂O₇ фази ($d= 3,37; 2,87; 2,20; 1,70; 1,64 \text{ \AA}$).

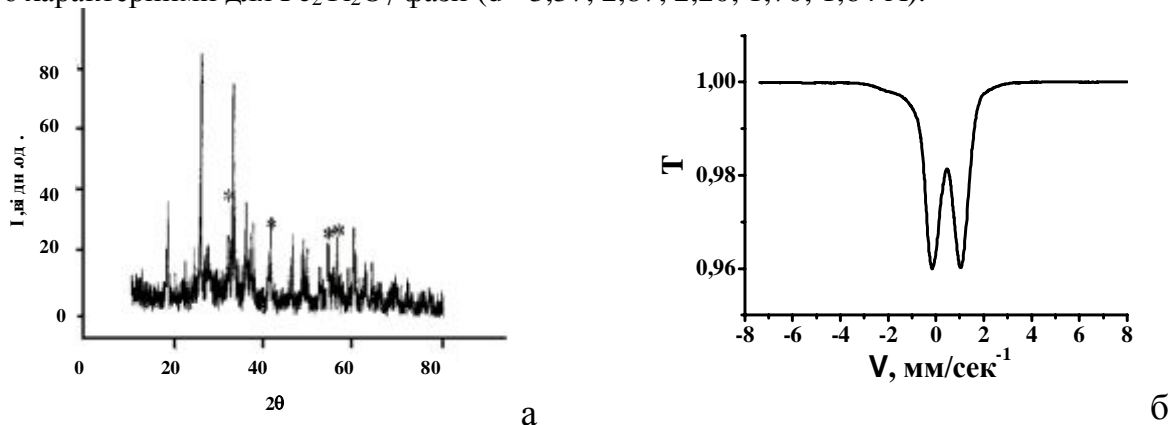


Рис. 1. Дифрактограма (а; * - рефлекси Fe₂Ti₂O₇ фази) та Мессбауерівський спектр (б) Fe:Ti=1:1 плівки

Месбауерівський спектр (рис. 1, б) містить дублет біля δ (відносно α -Fe) = 0,462 мм/с, $\Delta E_Q = 0,910$ мм/с, ширина ліній 0,294 мм/с, що свідчить про присутність гексакоординованих Fe(III) іонів. Хоча такі значення майже збігаються з характерними для псевдобрукіту, співвідношення компонентів Fe:Ti=1:1 вказує на іншу сполуку. Відсутні і будь-які ознаки Fe(III) оксидної фази, для якої відоме [15] значно менше значення ΔE_Q (0,24 мм/с).

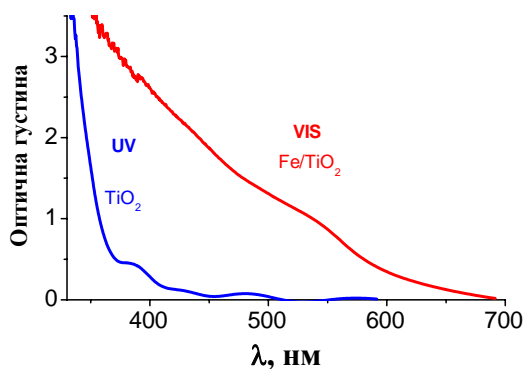


Рис. 2. Спектри поглинання TiO_2 та Fe/Ti=1:1 плівок.

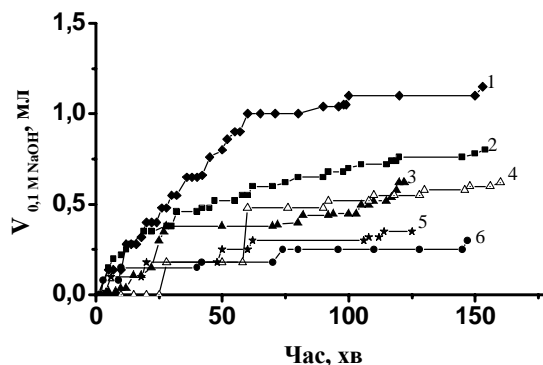


Рис. 3. Фотомінералізація діхлороцтової кислоти на TiO_2 (1,4) та Fe:Ti=1:1 плівках (2,3,5,6) під дією опромінення УФ ($\lambda > 320$ нм – 1,2,4,6) та видимим світлом ($\lambda > 420$ нм – 3,5).

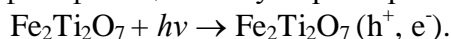
$\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ плівки мають яскраво-червоне забарвлення, спектр поглинання зсувається в червону область спектру в порівнянні з TiO_2 плівкою (рис. 2).

Під дією УФ-світла TiO_2 -частки в присутності O_2 фотокаталітично окиснюють діхлороцтову кислоту за наступною схемою:



Опромінення розчину діхлороцтової кислоти в присутності плівок TiO_2 і Fe/TiO₂ та кисню призводить до звільнення протонів. Максимальна кількість H^+ спостерігається після 2,5 год. опромінення (рис. 3). Тонкі плівки діоксиду титану і Fe/TiO₂ є більш ефективними фотокаталізаторами, ніж два (і більше) покриття. На Fe/Ti плівках фоторозклад відбувається як під дією УФ ($\lambda > 320$ нм), так і видимого світла ($\lambda > 420$ нм), хоча і з дещо нижчою ефективністю. Активність може бути відновлена за допомогою прожарювання плівки на повітрі при 500°C.

Під дією УФ опромінення Fe/TiO₂ плівок в водно-спиртовій суміші при постійному пропусканні азоту спостерігалось утворення амоніаку в кількості 3-17 мкмоль/л в залежності від складу розчину. Вихідні концентрації амоніаку вимірювались перед кожним експериментом і були на рівні слідових кількостей – менше 2 мкмоль/л. Найбільша концентрація амоніаку виявилась під час опромінення суміші з вмістом 75% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. За таких умов експерименту через 90 хв. опромінення було виявлено ацетальдегід, концентрація якого досягала 13 мкмоль/л через 24 год. Плівки неактивні як в чистому етанолі, так і в водному середовищі. Для перевірки, чи не пов'язаний індуктивний період формування амоніаку з утворенням інтермедіату, розчин перевіряли на наявність гідразину та виявили його утворення протягом перших хвилин реакції з максимальною концентрацією через 20 хв. Треба зазначити, що приготований в аналогічних умовах оксид заліза(III) не продукує амоніаку в усьому діапазоні співвідношень $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ плівки активно каталізували фотофіксацію азоту і при опроміненні видимим світлом:



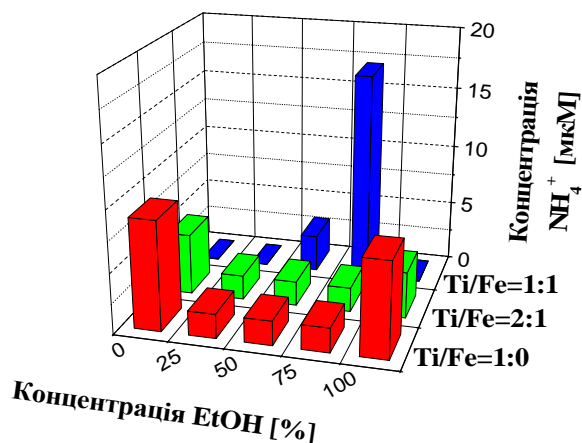
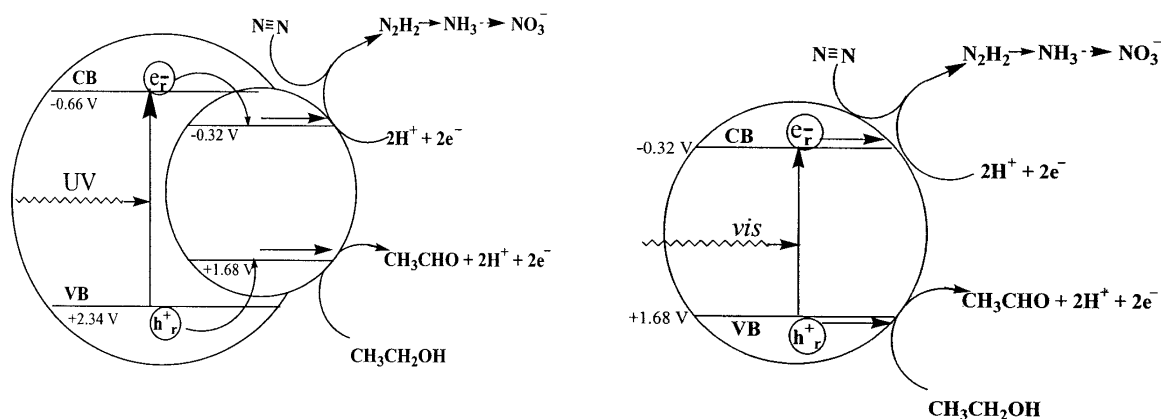


Рис. 4. Залежність концентрації амоніаку від вмісту етанолу в воді та співвідношення Fe/Ti в плівках під час УФ-опромінення ($\lambda > 320$ нм) протягом 90 хв.

Фотогенеровані електрони зони провідності відновлюють воду до атомарного водню, який далі відновлює молекулярний азот. Дірки валентної зони, що утворюються при опроміненні, окиснюють етанол до гідроксиетилрадикалу і далі до ацетальдегіду.

Наступним кроком реакції у випадку, коли азот замінювали повітрям, є окиснення амоніаку до нітрит-, а потім до нітрат-іонів, що виявлялись в кількості 45 мкмоль/л на плівках та 7 мкмоль/л в розчині.

Механізми фотофіксації азоту під дією УФ та видимого світла запропоновані на основі енергетичних діаграм для TiO_2 та $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ плівок, побудованих за результатами прямих електрохімічних вимірів потенціалів плоских зон [12]:



Висновки

Синтезовано рівномірно-пористі, тонкі Fe/TiO₂ плівки на скляних субстратах, які містять нанокристаліти титанату заліза Fe₂Ti₂O₇ та анатазу. Фотоокиснення діхлороцтової кислоти та фотовідновлення азоту на синтезованих плівках відбувається під дією як УФ-, так і видимого світла. Проміжними продуктами фотовідновлення азоту є амоній та гідразин. Максимальну кількість амонію зафіксовано для Ti:Fe= 1:1 (після термообробки при 600°C) в 75% етанолі. Спостерігали формування NO_x⁻ на поверхні плівок і в розчині. Після промивки водою плівка може бути використана вдруге і втретє.

Література

1. Bahnemann D.W., Bockelmann D., Goslich R., Hilgendorff M. // Aquatic and Surface Photochemistry / G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby, Eds. - Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1994.
2. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. TiO₂-Photocatalysis: Fundamentals and Applications. - BKC Inc, 1999.
3. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science. - New York: Academic Press, 1990.
4. Dislich H. // Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Performs, Electronics and Specialty Shapes / L.C. Klein, Ed. - Park Ridge, NJ: Noyes Publication, 1988.
5. Maçêdo M.A., Dall'Antonia L.H., Valla B., Aegerter M.A. Electrochromic smart windows // J. Non-Cryst. Solids. – 1992. – V. 147-148. – P.792-798.
6. Tachibana Y., Rubtsov I., Montanari I., Yoshihara K., Klug D.R., Durrant J.R. Transient luminescence studies of electron injection in dye sensitised nanocrystalline TiO₂ films // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2001.- V. 142. - P.215-220.
7. Kamat P., Chouvet, J-P., Fessenden R.W. Photosensitization of a TiO₂ semiconductor with a chlorophyll analog. // J. Phys. Chem. - 1986. - V. 90. - P.1389-1393.
8. Litter M.I., Navio J.A. Comparison of the photocatalytic efficiency of TiO₂, iron oxides and mixed Ti(IV)-Fe(III) oxides: photodegradation of oligocarboxylic acids // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1994. - V. 84. - P.183-193.
9. Litter M.I., Navio J.A. Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors // J. Photochem. Photobiol A: Chem. – 1996. - V. 98. - P.171-181.
10. Smirnova N., Eremenko A., Rusina O., Hopp W., Spanhel L. Synthesis and characterization of photocatalytic porous Fe³⁺/TiO₂ layers on glass // J. Sol-Gel Sci. Techn. - 2001. - V. 21. - P.109-113.
11. Soria J., Conessa J.C., Augugliaro V., Palmizano L., Schiavello M., Sclafani A. Dinitrogen photoreduction to ammonia over titanium dioxide powders doped with ferric ions // J. Phys. Chem. - 1991. - V. 95. - P.274-282.
12. Rusina O. PhD Thesis Institut fur Anorganische chemie, Universitat Erlangen-Nurnberg, 2001.
13. Rusina O., Linnik O., Eremenko A., Kisch H. Nitrogen photofixation on nanostructured titanate films // Chem. Eur. J. – 2003. –V. 9, N 2. - P.561-565.
14. Kruse J. Mellon M.G. Colorimetric method for the determination of micromolar NH₃ concentrations // Sewage and Industrial Wastes. - 1952. – V. 24. – P.1098-1100.
15. Goldanski V.I., Herber R.H. Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy. - New York, London: Acad. Press, 1968.