

И.Н. Иваненко, Т.А. Донцова, И.М. Астрелин, В.В. Троць

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОСТРУКТУР TiO_2

Национальный технический университет
"Киевский политехнический институт", Украина
irinaivanenko@hotmail.com

Представлен технологичный и экономичный низкотемпературный метод синтеза TiO_2 , который позволяет целевым образом влиять на структурно-сорбционные характеристики и фотокаталитическую активность образцов не за счет изменения температуры конечной обработки, а путем варьирования добавок осадителя и модификатора. Этим методом получен нанодисперсный TiO_2 с развитой удельной площадью поверхности и высокой фотокаталитической активностью по отношению к красителям анионного и катионного типов. Отдельные полученные образцы TiO_2 проявляют активность даже более высокую, чем коммерческие продукты.

Ключевые слова: золь-гель технология, модификация, наноструктуры, титан (IV) оксид, удельная площадь поверхности, фотокаталитическая активность.

Введение. Научно-технические технологии охраны окружающей среды предусматривают использование TiO_2 как фотокатализатора, способного обезвреживать органические загрязняющие вещества в воздушных и водных средах за счет образования свободных OH^\cdot -радикалов в ходе фотореакции [1 – 7].

Одним из перспективных направлений повышения активности фотокатализаторов является уменьшение среднего размера частиц, при котором увеличивается площадь поверхности, а следовательно, возрастает доступность активных поверхностных центров. Кроме этого, размер частиц играет ключевую роль в фотокаталитических процессах, так как при уменьшении размеров частиц катализатора снижается скорость рекомбинации электронно-дырочной пары.

© И.М. Иваненко, Т.А. Донцова, И.М. Астрелин, В.В. Троць, 2016

Наиболее широко и успешно используемым методом синтеза нанодисперсных порошков TiO_2 является золь-гель технология, которая позволяет синтезировать наночастицы высокой чистоты при относительно низких температурах с однородным гранулометрическим составом и развитой поверхностью [1, 6, 8 – 12].

Цель данной работы – изучение влияния условий низкотемпературного золь-гель синтеза на структуру, морфологию и фотокаталитическую активность нанодисперсного TiO_2 .

Методика эксперимента. При синтезе наноструктур TiO_2 исходный 15%-ный раствор $TiCl_3$ в хлоридной кислоте, доведенный водой до pH 0,8, оставляли на 7 сут для гидролиза. Далее на основе этого раствора готовили 5 образцов, условия синтеза которых приведены в табл. 1.

Специального осаждения при синтезе образца 1 не проводили, а полученный коллоидный раствор центрифугировали, осадок высушивали при комнатной температуре и растирали в агатовой ступке.

Таблица 1. Условия синтеза образцов TiO_2

Образец	Прекурсор	$\tau_{\text{гидр}}$, ч	Осадитель	Модификатор	$T_{\text{синтеза}}$, °C
1	$TiCl_3$ (pH 0,8)	168	–	–	20
2	То же	168	NH_4OH до pH 9,4	–	20
3	" – "	0	То же	–	20
4	" – "	168	–	K_2SO_4	20
5	" – "	168	–	KF	20

При синтезе образца 2 $TiOCl_4$, который не полностью прогидролизировал, осаждали 10%-ным раствором NH_4OH до pH 9,4, оставляли на один час для старения, декантировали, промывали от хлорид-ионов, центрифугировали, высушивали и измельчали.

Во время синтеза образца 3 исходный раствор $TiCl_3$ не подвергали гидролизу, а сразу осаждали гидроксидом аммония и оставляли на один час для старения. Образованный осадок промывали до исчезновения реакции на хлорид-ионы, центрифугировали, высушивали и измельчали.

Образец 4 синтезировали в присутствии SO_4^{2-} при мольном соотношении $(Ti^{3+}): (SO_4^{2-}) = 1:2$. При синтезе образца 5 к исходному раствору добав-

ляли фторид калия из расчета $(\text{Ti}^{3+}):(\text{F}^-) = 1:2$. Далее (в обоих случаях) образованный раствор оставляли на 7 сут для гидролиза. Затем образец 4 осаждали изопропиловым спиртом (образец 5 не осаждали) и твердую фазу TiO_2 отделяли от маточного раствора центрифугированием. Полученный осадок отмывали водой, центрифугировали, высушивали при комнатной температуре и измельчали до порошкообразного состояния.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV в медном CuK_α -излучении ($\lambda = 0,154184$ нм) со скоростью 0,02 град/с при напряжении 40 кВ и величине тока 40 мА. Размер кристаллитов (нм) определяли по формуле Шерера. Расшифровку дифрактограмм и идентификацию фаз проводили при помощи стандартных карточек TiO_2 №21-1272, №21-1276 и №29-1360 (картотека JCPDS). Соотношение фаз в образцах определяли как отношение сумм высот максимумов, принадлежащих к каждой отдельной фазе.

Размер частиц определяли на просвечивающем электронном микроскопе ПЕМ 125К с ускоряющим напряжением 80 кВ.

Структурно-сорбционные характеристики образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции – десорбции азота на приборе Quantachrome® ASiQwin™ при $-195,6^\circ\text{C}$. Удельную площадь поверхности ($S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) и распределение пор по радиусам рассчитывали на программном обеспечении прибора по методу теории функциональной плотности (Density Functional Theory, DFT-метод).

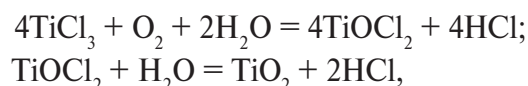
При изучении рН поверхности образцов 50 мг порошка TiO_2 помещали в 70 см^3 бидистиллированной воды и измеряли начальное значение рН (рН 0) и после трехчасового контакта при непрерывном перемешивании (рН 3).

Для фотокаталитических экспериментов в стеклянный стакан емкостью 100 см^3 помещали 50 мг порошка TiO_2 , приливали 70 см^3 раствора красителя с концентрацией 25 $\mu\text{моль}/\text{дм}^3$, включали мешалку, а потом на пять минут ультрафиолетовую лампу с длиной волны 368 нм и мощностью 11 Вт. После центрифугирования и декантации определяли оптическую плотность раствора (A) и рассчитывали степень его обесцвечивания (X , %):

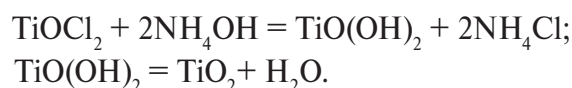
$$X = (A_0 - A_i)/A_0,$$

где A_0 – оптическая плотность исходного раствора красителя; A_i – то же после излучения.

Результаты и их обсуждение. Как показано в [1,6,7], Ti(III) переходит в Ti(IV) вследствие гидролиза:



а также в результате действия осадителя:



Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов TiO_2 , результаты которого представлены в виде дифрактограмм на рис. 1, позволил выявить следующее.

Гидролиз раствора TiCl_3 с рН 0,8 в течение 7 сут в отсутствие какого-либо осадителя или модификатора способствует образованию чистой рутильной фазы (см. рис. 1, кривая 1) [11].

Использование осадителя (NH_4OH до рН 9,4) после гидролиза этого же раствора создает условия для образования не только рутила, но и анатаза практически в равном соотношении (см. рис.1, кривая 2).

В отсутствие стадии гидролиза кристаллическая фаза не образуется вообще: образец 3, синтезированный осаждением раствора TiCl_3 без дальнейшего гидролиза, оказался рентгеноаморфным (см. рис.1, кривая 3).

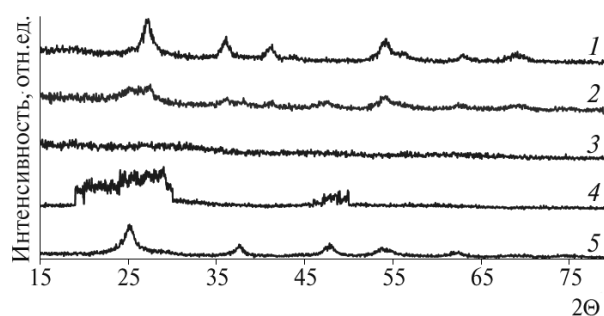


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов TiO_2 .

В результате синтеза без осадителя, но с модификатором образуется анатазная модификация, причем модифицирование F^- обеспечивает формирование чистого анатаза [11], а добавление SO_4^{2-} создает

условия для кристаллизации смеси анатаза и брукита (2:3) (см. рис.1, кривые 4 и 5).

Как видно из данных табл. 2, практически все полученные порошки имеют развитую поверхность.

Таблица 2. Характеристики синтезированных образцов TiO_2

Образец	Фазовый состав	$S_{уд}$, м ² /г	$d_{пор}^{cp}$, нм	Размер кристаллитов (РФА), нм
1	Рутил	270	12,5	6,2
2	Анатаз:рутил=1:1	270	7,2	6,3
3	Аморфный	430	3,0	—
4	Анатаз:брукит=2:3	5	28,5	1,2
5	Анатаз	355	9,0	6,0

Наибольшую поверхность имеет образец 3, т.е. аморфный TiO_2 , синтезированный без стадии гидролиза. Наименьшей же удельной площадью поверхности обладает образец 4 смешанного анатазно-брукитного состава, синтезированный без осадителя, но с модификатором K_2SO_4 .

Образцы 1 и 2 имеют одинаковую площадь поверхности, несмотря на некоторые отличия в синтезе и разницу в фазовом составе. Из этого следует, что на тип кристаллической решетки образующегося TiO_2 влияет именно осадитель, а не длительность гидролиза.

Высоких значений площади поверхности можно достичь также и без осадителя, как показывает анализ $S_{уд}$ образцов 4 и 5, которые синтезировали без осадителя, но с модификатором. Причем наиболее эффективным из исследованных модификаторов оказался фторид калия, в присутствии которого не только образуется чистый анатаз, но и формируется достаточно развитая поверхность фотокатализатора TiO_2 . Из этого следует, что природа модификатора влияет не только на фазу, но и на структурно-сорбционные свойства образующегося TiO_2 .

Таким образом, при наличии стадии гидролиза в процессе синтеза TiO_2 формированию его развитой поверхности способствуют и осадитель без модификатора, и модификатор без осадителя.

Как видно из рис. 2, а, глобулярные образования образца 1 состоят в основном из кристаллических частичек (о чем свидетельствуют полу-

прозрачность и серая окраска). Сами глобулы имеют размер 100 – 250 нм и окружены отсоединенными стержнеподобными частицами TiO_2 , средний размер которых составляет ~15 нм в ширину и 50 нм в длину.

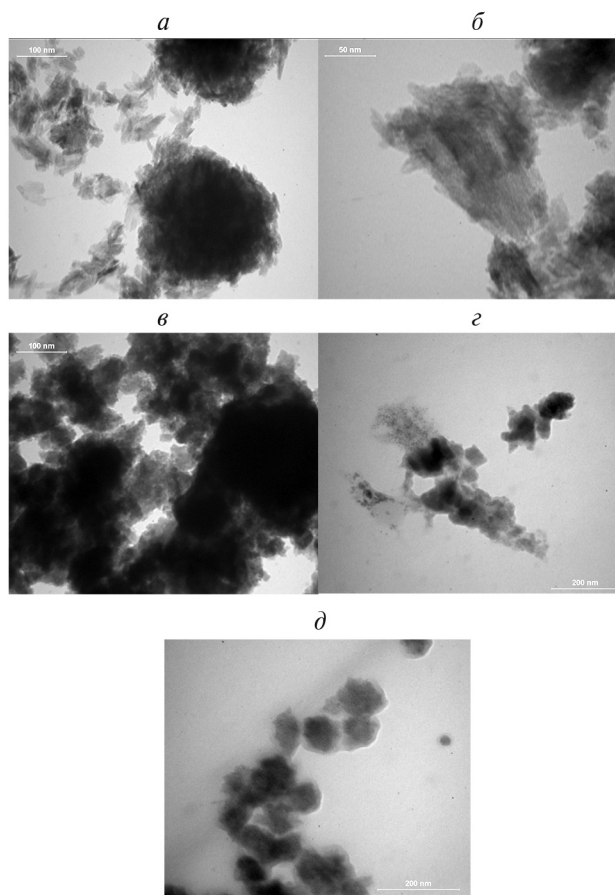


Рис. 2. ПЭМ-изображения образцов: а – 1; б – 2; в – 3; г – 4; д – 5.

На рис. 2, б показаны агрегаты образца 2, состоящие из кристаллических стержней TiO_2 размером 20 – 30 нм в ширину и 70 – 80 нм в длину.

На ПЭМ-изображении образца 3 (см. рис. 2, в) видны глобулы, объединенные в более крупные агломераты аморфного TiO_2 размером 800 – 1000 нм, по краям которых только начинает формироваться кристаллическая фаза. Средний размер глобул образца 3 находится в диапазоне 250 – 500 нм. Аморфный состав конгломератов подтверждается также данными РФА этого образца.

Частички образца 4 (см. рис. 2, з) имеют форму неидеальных сфер, что объясняется наличием стадии осаждения спиртом после гидролиза.

На образце 5 (см. рис. 2, д) видны частички почти сферической (а не стержнеподобной) формы со средним размером от 30 до 70 нм. Каждая частичка TiO_2 со всех сторон окружена оболочкой, вероятно гидратной, поскольку высушивание этого образца проводили при комнатной температуре.

Для характеристики материалов с развитой поверхностью использовали величину рН поверхности, результаты измерения которой для синтезированных образцов приведены в табл. 3.

Таблица 3. рН поверхности образцов TiO_2 , высушенных при комнатной температуре

Образец	pH_0	pH_3
1	5,8	4,8
2	5,8	7,2
3	5,8	8,0
4	5,8	2,9
5	5,8	3,4
Degussa P25	5,8	6,2

Как видно из табл. 3, при первом контакте с образцами значения рН водной суспензии во всех случаях одинаковые – 5,8. После трехчасового контакта значения рН суспензии существенно изменяются, причем по-разному для образцов, синтезированных различными способами.

Так, рН суспензий после контакта с образцами 2 и 3 сдвигается в щелочную область: для образца 2 – на 1,7, а для образца 3 – на 2,2 единицы. Щелочная реакция поверхности образцов 2 и 3 объясняется методикой их синтеза, в частности осаждением с помощью раствора NH_4OH (см. табл. 1).

Остальные образцы (1, 4, 5) показывают кислую реакцию, поскольку гидролиз во время синтеза проводили без осадителя, т.е. при низких значениях рН.

Для сравнения были проведены измерения рН суспензии с образцом Degussa P25 и установлено, что рН его поверхности изменяется всего на 0,4 единицы и смещается в щелочную область.

На наш взгляд, это объясняется тем, что синтезированные образцы высушивали при комнатной температуре, а потому на их поверхности содержится определенное количество адсорбированной воды и гидратированных ионов. Понятно, что, попадая в раствор, такие материалы изменяют рН среды, а значит, непосредственно влияют на протекание процессов на поверхности раздела фаз.

После дополнительного высушивания образцов при 110°C в течение одного часа и проверки их рН по описанной выше методике (табл. 4) изменение рН после трехчасового контакта с водой оказалось более заметным в сравнении с образцами, высушенными при комнатной температуре.

Как видно из данных табл. 4, тенденция изменения рН поверхности образцов, высушенных при 110°C, сохранилась такой же, как и для образцов, высушенных при комнатной температуре: щелочную реакцию показали образцы 2 и 3. Остальные подкисляли среду, хоть и не так существенно.

Таблица 4. рН поверхности образцов TiO₂, высушенных при 110°C

Образец	рН ₀	рН ₃
1	5,9	4,4
2	5,9	6,9
3	6,0	7,1
4	6,1	3,7
5	6,0	3,8

Стабилизация рН поверхности образцов после дополнительной термической обработки объясняется испарением адсорбционной воды и разрушением гидратной оболочки ионов, которые содержались на поверхности образцов и влияли на рН, переходя в раствор.

Из пяти синтезированных и исследованных образцов TiO₂ фотокаталитическую активность по отношению к конго красному показал только образец 1, причем степень обесцвечивания красителя на нем составила 100%. Образцы 2 и 3 не адсорбировали раствор конго красного, а образцы 4 и 5 вообще изменяли его окраску с красной на синюю.

В отношении метиленового синего порошки TiO₂ вели себя совершенно иначе (рис. 3). Так, образец 1 в способности к обесцвечиванию

метиленового синего благоприятных результатов не показал: максимально зафиксированная степень превращения не превышала 13,5%.

Образец 2, наоборот, показал высокую активность по метиленовому синему ($X = 88,5\%$), но, как уже упоминалось, по отношению к конго красному фотокаталитической активности не проявлял вовсе.

Образец 3 по способности удалять красители очень похож на образец 2: он обесцвечивал метиленовый синий почти на 91 % и совершенно не был активен по отношению к конго красному.

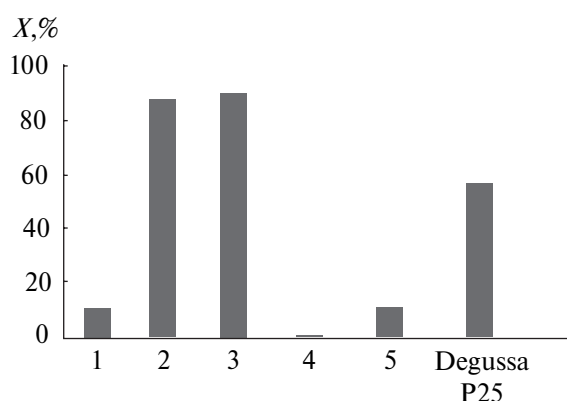


Рис. 3. Фотокаталитическая активность (X , %) синтезированных образцов по отношению к метиленовому синему.

Образец 4 не обесцвечивал ни метиленовый синий, ни конго красный. Более того, конго красный при контакте с образцом 4 менял свою окраску с красной на синюю, что объясняется низким значением pH поверхности этого образца (см. табл. 3). Невысокая фотокаталитическая активность образца 4 объясняется низкими значениями удельной площади поверхности, а также изоляцией кристаллов TiO_2 серосодержащими частичками, которые, агрегируя, образуют глобулы округлой формы размером ~ 1 мкм [7].

Степень обесцвечивания раствора метиленового синего образцом 5 составляла 17%, в то время как обесцвечивание раствора конго красного не наблюдалось.

Фотокаталитическую активность синтезированных наноструктур TiO_2 сравнивали с эталонным фотокатализатором Degussa P25, который обесцвечивал раствор метиленового синего на 60, а конго красного на 83%.

В результате среди пяти синтезированных и исследованных образцов фотокаталитическую активность к анионному красителю конго

красному проявил лишь образец 1, но со степенью обесцвечивания 100%. Это объясняется, по нашему мнению, не только развитой поверхностью и фазовым составом данного образца (см. табл. 2), но и кислым рН его поверхности, способствующим сорбции красителя анионного типа.

В отношении катионного красителя метиленового синего фото-каталитическую активность не проявил только образец 4 (анатазно-брукитный с самым низким рН поверхности). Анатазно-рутильный и аморфный же образцы 2 и 3 с более щелочной поверхностью (соответственно рН 7,2 и 8) показали степень разложения метиленового синего даже более высокую, чем коммерческий образец Degussa P25 (рН 6,2).

Таким образом, представленный низкотемпературный метод синтеза TiO_2 является технологически и экономически целесообразным, поскольку позволяет получать фотокатализаторы с высокой активностью по отношению к красителям и анионного, и катионного типов, а отдельные полученные образцы TiO_2 проявляют активность даже более высокую, чем коммерческие продукты [11].

Выводы. Представлен низкотемпературный синтез наноструктур TiO_2 по золь-гель технологии с возможностью целевым образом влиять на структурно-сорбционные характеристики и фотокаталитическую активность не за счет изменения температуры конечной обработки, а путем варьирования добавок осадителя и модификатора. Установлено, что благодаря осаждению формируется структура рутила, а модифицирование способствует формированию анатазной модификации. Показано, что при синтезе без осадителя при одинаковой продолжительности гидролиза образуются образцы с одинаковой (достаточно развитой) площадью поверхности и размером частичек, но разным распределением пор по радиусу, причем наименьшие поры (7,2 нм) образуются при использовании осадителя NH_4OH . В отсутствие стадии гидролиза формируется наибольшая удельная площадь поверхности (430 $\text{m}^2/\text{г}$), однако кристаллическая фаза не образуется вообще.

Впервые доказано влияние рН поверхности порошков TiO_2 на их фотокаталитическую активность, а также показано, что даже чистый анатаз с удельной площадью поверхности 355 $\text{m}^2/\text{г}$, кристаллитами 6 нм и средним размером пор 9 нм, но с рН поверхности 3,4 может оказаться абсолютно неэффективным катализатором процессов фотодеструкции красителей как катионного, так и анионного типов.

Высокое сродство к метиленовому синему как к красителю катионного типа показали образцы со щелочным рН поверхности. При исследе-

дованим фотокаталітичної активності цих образців походила адсорбція красителя, що можна пояснити електростатическими силами взаємодії катіона красителя і поверхні фотокаталізатора. Аналогічна ситуація спостерігалась для зразка, який проявляв кислотну реакцію при дослідженні хімії поверхні і частинки якого проявляли схильність до конго червоного як красителю аніонного типу.

Резюме. Представлено технологічний і економічний низькотемпературний метод синтезу TiO_2 , який дозволяє цільовим чином впливати на структурно-сорбційні характеристики і фотокаталітичну активність зразків не за рахунок зміни температури кінцевої обробки, а шляхом варіювання добавок осаджувача та модифікатора. Цим методом отримано нанодисперсний TiO_2 з розвинутою питомою площею поверхні і високою фотокаталітичною активністю по відношенню до барвників аніонного та катіонного типів. Окремі отримані зразки TiO_2 проявляють активність навіть більш високу, ніж комерційні продукти.

I.N. Ivanenko, T.A. Dontsova, I.M. Astrelin, V.V. Trots

LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS, STRUCTURAL AND SORPTION CHARACTERISTICS AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO_2 NANOSTRUCTURES

Summary

The technological and economical low-temperature method for synthesis of TiO_2 , which allows target affect to structural and sorption characteristics and photocatalytic activity of samples is not due to changes in finishing temperature, and by varying of precipitant and modifiers additives are presented. Nanosized TiO_2 with developed surface area and high photocatalytic activity against dyes anionic and cationic types by this method were obtained. Individual samples of obtained TiO_2 exhibit even higher activity than the commercial products.

Список использованной литературы

- [1] *Soboleva N.M., Nosonovich A.A., Goncharuk V.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2007. – 29, N 2. – С. 72 – 89.

- [2] *Xiaobo Ch., Mao S.* // Chem. Rev. – 2006. – **111**, Iss. 7. – P. 2656 – 2672.
- [3] *Nozik A.J.* // Nature. – 2002. – **36**, Iss. 11. – P. 2703 – 2710.
- [4] *Prasad G., Chandra Babu K.S., Srivastava O.* // Int. J. Hydr. Eng. – 2007. – **148**. – P. 172 – 177.
- [5] *Nazeeruddin M. K., Gratzel M. J.* // Photochem. Photobiol., A. – 2001. – **145**. – P. 252 – 257.
- [6] *Ahmad A., Awan G. H., Aziz S.* // Pakistan Eng. – 2009. – **283**. – P. 3107 – 3116.
- [7] *Chen X., Mao S. S.* // Chem. Rev. – 2007. – **107**. – P. 2891 – 2959.
- [8] *Thompson T. L., Yates Jr. J. T.* // Ibid. – 2006. – **106**. – P. 4428 – 4453.
- [9] *Hafizah N., Sopyan I.* // Int. J. Photoenergy. – 2009. – **78**. – P. 40 – 48.
- [10] *Pookmanee P., Phanichphant S.* // J. Ser. Proc. Res. – 2009. – **2**. – P. 167 – 170.
- [11] *Будзуляк І.М., Гуменюк Л.М., Ільницький Р.В., Соловко Я.Т.* // Фізико-хімія тв. тіла. – 2011. – **12**, № 2. – С. 428 – 32.
- [12] *Пат. 88862 Україна, МПК С 01 G 23/053(2006.01)* / В.В. Троць, Т.А. Донцова, І.М. Іваненко, І.М. Астрелін. – Опубл. 10.04.2014, Бюл. №7.

Поступила в редакцію 08.07.2014 г