

PACS numbers: 68.55.-a, 78.30.Hv, 78.40.Na, 78.66.-w, 78.67.Pt, 81.16.Hc, 82.50.Nd

## Синтез, структура, оптичні та фотокаталітичні властивості радіаційно-стійких потрійних $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ -золь–гель- плівок та порошків

Н. В. Вітюк\*, Н. П. Смірнова\*, Г. М. Єременко\*, Т. О. Буско\*\*,  
О. П. Дмитренко\*\*, М. П. Куліш\*\*

\*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Київ, Україна

\*\*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
фізичний факультет,  
вул. Володимирська, 64/1,  
01601, МСП, Київ, Україна

Золь–гель-методом синтезовано потрійні плівки  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  та відповідні порошки. Методами РФА та Раманової спектроскопії визначено кристалізацію одночасно двох фаз: анатазу та шріланкіту. З використанням оптичної спектроскопії розраховано значення енергії ширини забороненої зони потрійних плівок і порошків. Методами ЕПР та еліпсометрії досліджено дефектну структуру  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ -систем і вплив на неї високоенергетичного опромінення. Показано, що плівки  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  і відповідні порошки залишаються активними після високоенергетичного опромінення в процесі фотовідновлення йонів  $\text{Cr(VI)}$ .

The ternary  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  films and respective powders are prepared using low-temperature sol–gel method. By means of the methods of XRD and Raman spectroscopy, simultaneous crystallization of two phases, namely, anatase and shrilankite, is determined. Using optical spectroscopy, values of energy bandgap for ternary films and powders are estimated. Defect structure of the  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  systems and the influence of high-energy radiation on it are investigated by means of EPR and ellipsometry. As shown, the  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  films and respective powders remain active after high-energy irradiation during photoreduction of the  $\text{Cr(VI)}$  ions.

Золь–гель-методом синтезовані тройные плёнки  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  и соответствующие порошки. Методами РФА и рамановской спектроскопии определена кристаллизация одновременно двух фаз: анатаза и шриланкита. С использованием оптической спектроскопии рассчитаны значения

энергии ширины запрещённой зоны тройных плёнок и порошков. Методами ЭПР и эллипсометрии исследована дефектная структура  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ -систем и влияние на неё высокоэнергетического облучения. Показано, что как плёнки  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ , так и соответствующие порошки остаются активными после высокоэнергетического облучения в процессе фотовосстановления ионов  $\text{Cr(VI)}$ .

**Ключові слова:** золь-гель-технологія, анатаз, високоенергетичне опромінення, дефектна структура, фотокаталізатор.

**Key words:** sol-gel processing, anatase, high-energy irradiation, defect structure, photocatalyst.

**Ключевые слова:** золь-гель-технология, анатаз, высокоэнергетическое облучение, дефектная структура, фотокаталізатор.

*(Отримано 23 липня 2015 р.)*

## 1. ВСТУП

Наноконпозити на основі діоксиду титану останнім часом привертють багато уваги через їх унікальну структуру та фотокаталітичні, бактерицидні та інші властивості. Відомо три кристалічні модифікації діоксиду титану: брукіт, анатаз та рутил. Фаза анатазу має найбільшу фотоактивність. Багато робіт проведено по оптимізації каталітичних властивостей  $\text{TiO}_2$  для використання в процесах фотодеградації органічних забруднювачів у воді за допомогою модифікованого діоксиду титану у вигляді порошку чи тонких плівок [1–3].

Використання фотокаталітичної методи очищення повітря є найбільш привабливим, тому що дозволяє знешкодити токсичні органічні речовини при їх низькій концентрації в повітрі. Для їх деградації найбільш зручним є використання як фотокаталізаторів плівок та покриттів на основі нанорозмірного  $\text{TiO}_2$  [4–6].

Підвищення фотокаталітичної активності, механічної, хімічної та термічної стійкості  $\text{TiO}_2$  досягається його комбінуванням з оксидами  $\text{ZrO}_2$  та  $\text{SiO}_2$  [2–4]. Додавання до  $\text{TiO}_2$  оксидів цирконію, алюмінію, кремнію приводить до збільшення питомої поверхні при відпалі зразків за рахунок сповільнення спікання матеріалу і запобігання фазового переходу анатазу в рутил, який є менш фотоактивним [5]. Змішані оксиди виявляються більш активними, завдяки утворенню нових активних центрів поверхні, присутності йонів Zr, Si в кристалічній матриці  $\text{TiO}_2$ . Це обумовлено зміною швидкості рекомбінації зарядів та переносу електронів на межі розділу фаз [6]. Наночастинки напівпровідників, модифіковані шляхетними металами, також показують високу

фотокаталітичну ефективність у фотопроцесах. Шляхетні метали, такі як Pd, Pt, Au, Ag, нанесені на поверхню оксиду у вигляді плівок або введені в матрицю  $\text{TiO}_2$  в формі наночастинок, створюють високе значення бар'єру Шоттки і таким чином виступають пастками електронів. Це сприяє процесам розділення фотогенерованих електронно-діркових пар та міжфазного переносу електронів [2].

Системи типу  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  важко синтезувати традиційним методом плавлення через використання високих температур, які потрібні під час синтезу. Це пояснюється тим, що такі багатокомпонентні системи будуть схильні до фазового розділення. Перевагу має золь-гель-метод [7], за допомогою якого можна одержати гомогенні зразки при низьких температурах за відносно коротким проміжком часу.

В літературі розглядають можливість існування в  $\text{TiO}_2$  кисневих вакансій, які можуть утворювати три типи  $F^{2+}$ -,  $F^+$ -,  $F^-$ -центрів [8], йонів  $\text{Ti}^{3+}$  [9], міжвузлових атомів Ti у тетраедричних  $i_t(\text{Ti})$  і октаедричних  $i_o(\text{Ti})$  порах тетрагональної ґратки анатазу [10]. При наявності таких центрів спостерігається значне зростання густини електронних станів у забороненій зоні  $\text{TiO}_2$ . При йонізувальному опроміненні високоенергетичними частинками, коли стає можливим зміщення атомів, дефектна структура в об'ємі і на поверхні наночастинок може істотно змінюватися за рахунок радіаційного генерування нових дефектів донорного та акцепторного типів, вільних і заряджених радикалів та ін., а також через деструкцію та релаксацію вже наявних точкових дефектів структури [11]. А оскільки дефекти в структурі та на поверхні фотокаталізаторів суттєвим чином впливають на їх фотокаталітичні властивості, необхідним є провести вивчення парамагнетних центрів, які утворюються в процесі синтезу, подальшої їх температурної обробки та високоенергетичного опромінення; дослідити вплив високоенергетичного опромінення на структурні, спектральні та фотокаталітичні властивості індивідуальних та змішаних оксидів металів.

В даній роботі синтезовано нанорозмірні фотокаталізатори шляхом комбінування діоксиду титана з оксидами цирконію та кремнію, з підвищеною термічною, хімічною, механічною і радіаційною стабільністю та досліджено можливості їх використання в забруднених, агресивних та радіаційних середовищах.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Непористі плівки потрійної системи  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  готували золь-гель-методом. При спільній гідролізі  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$  та  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (Aldrich) з використанням ацетилацетону (AcAc) як

комплексоутворювача для сповільнення швидкості гідролізу алкоксидів Ti та Zr. Молярне співвідношення компонентів реакційної суміші для одержання плівок з співвідношенням основних компонентів 21:9:70 мол.% було наступним:  $\text{Ti}(\text{OPr})_4^i$ :  $\text{Zr}(\text{OPr})_4^i$ :  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ : асас:  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  = 1:0,4:3,3–0,6:0,85:15,6:36.

На першому етапі для попередньої гідролізи окремо готували розчини етоксисилану та ацетилацетонатів титану і цирконію. Для цього до суміші 2 мл етилового спирту, 0,2 мл 12 н. соляної кислоти та 0,38 мл дистильованої води додавали розрахований об'єм ТЕОС, після чого розчин залишали перемішували протягом 16 год. До суміші 2 мл етилового спирту з 0,25 мл ацетилацетону та 0,2 мл дистильованої води додавали розрахований об'єм ізопропоксиду титана, після чого розчин залишали перемішували протягом 1,5–2 год. До суміші 2 мл етилового спирту, 0,25 мл ацетилацетону, 0,2 мл 12 н соляної кислоти та 0,2 мл дистильованої води додавали розрахований об'єм ізопропоксиду цирконію, після чого розчин залишали перемішувати протягом 30–40 хв.

На другому етапі до розчину ацетилацетонату титана після предгідролізи додавали розчин ацетилацетонату цирконію та залишали перемішувати протягом 1,5–2 години.

На третьому етапі суміш ацетилацетонатів титану та цирконію додавали до розчину тетраетоксисилану та перемішували протягом 1,5–2 години.

Таким чином, одержували прекурсори для нанесення плівок на необхідні субстрати.

Плівки наносили на відповідні субстрати методом занурювання–витягування із швидкістю витягування 1,5 мм/с. Після нанесення плівки гідролізували на повітрі протягом 2 год. і прожарювали в муфельній печі при 500°C (4 год.). Швидкість нагріву — 2 град/хв.

Відповідні порошки були одержані після желювання прекурсорів  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  та пропечені при температурі 600°C. Швидкість нагріву при прожарюванні порошоків була менша, ніж для плівок, для видалення великої кількості органічних залишків, і складала 0,3 град/хв.

Оптичні спектри поглинання плівок  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda Bio 35 у діапазоні довжин хвиль 200–1000 нм.

Спектри дифузного відбиття потрійних  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  порошоків реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda Bio 35 з інтегрувальною сферою Labsphere RSA-PR-20 у діапазоні довжин хвиль 200–1000 нм. У якості стандартного зразка порівняння використовували 'Spectralon'. Спектри поглинання були одержані із відповідних спектрів відбиття за формулою

Кубелки–Мунка [12]:

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} = \alpha / S,$$

де  $R_{\infty}$  — дифузне відбиття від нескінченно товстого шару порошку (порядку 2–3 мм);  $\alpha$  — коефіцієнт поглинання [см<sup>-1</sup>] та  $S$  — фактор розсіяння, що переважно не залежить від довжини хвилі для частинок з розміром більше довжини хвилі світла.

Кристалічну структуру TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> плівок та порошоків визначали за допомогою дифракції Рентгенових променів. Дифрактограми зразків TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випроміненні CuK<sub>α</sub>-лінії аноду з ніклевим фільтром у відображеному пучку і геометрії знімання за Бреггом–Брентано. Середній розмір кристалів для анатазу визначали за розширенням окремо розміщеної лінії (200), для шріланкіту — за розширенням найбільш інтенсивної і окремо розміщеної лінії (111) згідно з рівнянням Шеррера  $d = k\lambda / \beta \cos\theta$  з використанням методу апроксимації з урахуванням її дублетности по автоматизованій методиці.

Дефектну структуру потрійних порошоків та вплив на неї високоенергетичного опромінення було вивчено методом електронного парамагнетного резонансу. Спектри реєстрували за допомогою радіоспектрометра BRUCKER ELEXIS E-500 (в X-діапазоні). Всі вимірювання проводили на постійній частоті  $\cong 9,8$  ГГц при кімнатній температурі. Перед реєстрацією ЕПР-спектрів всі зразки були продуті аргоном та запаєні в ЕПР-ампули.

Високоенергетичне опромінення проводилося за допомогою приладу ІЛУ-6 (прискорювач електронів), з енергією електрону 1,9 МеВ, струмом пучка електронів  $I = 4$  МА та дозою опромінення від 0,5 до 4,0 МГр.

Термічні дослідження порошоків TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> виконували на дериватографі марки Q-1500 фірми МОМ (Угорщина) з комп'ютерною реєстрацією даних в області температур 15–1000°C. Швидкість нагріву зразків складала 10°C за хвилину. Одночасно реєстрували криві диференціальної термічної аналізи (ДТА), термогравіметрії (ТГ) та диференціальної термогравіметрії (ДТГ).

Спектри оптичної провідності плівок були одержані методом спектральної еліпсометрії. З одержаних еліпсометричних параметрів  $\psi$  та  $\Delta$  розраховувались оптичні сталі  $n$  і  $\chi$ . Оптична провідність визначалася на основі оптичних сталих  $\sigma(E) = n\chi\nu$  ( $\nu$  — частота світла). Виміри проводилися в діапазоні енергій 1–5 еВ та куті падіння світла 72°.

Фотокаталітичну активність нанорозмірних TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-композитів було досліджено в реакціях фотовідновлення біхро-

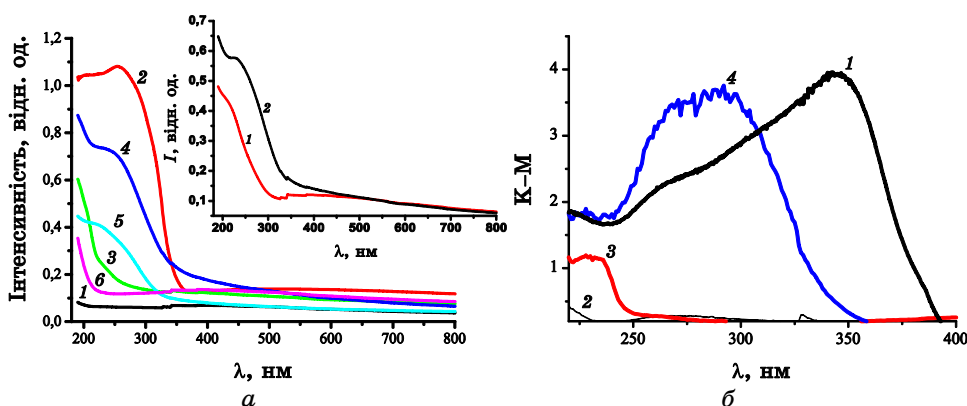
мат-йонів у присутності електронодонору  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  [13]. При фотовідновленні біхромат йонів вихідна концентрація  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  та електронодонору  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  становила  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Опромінення розчинів проводили у термостатичному кварцовому реакторі (40 мл). Температура реакційного середовища —  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ . Опромінення проводили в присутності однієї плівки з фотокатализатором масою  $4 \pm 1$  мг чи відповідного порошку в розрахунку 1 г фотокатализатора/1 л розчину. При опроміненні реакційна суміш перемішувалася за допомогою магнетної мішалки на повітрі. Контроль за відновленням йонів  $\text{Cr(VI)}$  та утворенням йонів  $\text{Cr(III)}$  здійснювали по зміні оптичної густини розчину на довжині хвилі 350 нм та 550 нм відповідно.

У якості джерела УФ-світла використовували ртутну лампу високого тиску ДРТ 1000. Спектри поглинання розчинів до і після опромінення досліджували за допомогою спектрофотометра Lambda UV-Vis (Perkin Elmer) в кварцовій кюветі товщиною 1 см. рН розчину задавали додаванням  $\text{HClO}_4$  і контролювали йономіром И-120.1.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

З оптичних спектрів поглинання (рис. 1) для плівок по краю смуги поглинання були розраховані значення ширини забороневої зони для індивідуальних, подвійних та потрійних оксидів



**Рис. 1.** *a* — оптичні спектри поглинання плівок після термообробки при температурі  $500^\circ\text{C}$ : 1 —  $\text{SiO}_2$ , 2 —  $\text{TiO}_2$ , 3 —  $\text{ZrO}_2$ , 4 —  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  (70/30), 5 —  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  (70/30), 6 —  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  (70/30); на вставці оптичні спектри поглинання плівок при  $500^\circ\text{C}$ : 1 —  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  (21/9/70), 2 —  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  (49/21/30); *b* — оптичні спектри поглинання порошків 1 —  $\text{TiO}_2$ , 2 —  $\text{SiO}_2$ , 3 —  $\text{ZrO}_2$ , 4 —  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ .<sup>1</sup>

**ТАБЛИЦЯ 1.** Значення енергії забороненої зони відповідних плівок та порошків.<sup>2</sup>

Плівки		Порошки	
Зразки	$E_g$ , eV	Зразки	$E_g$ , eV
TiO <sub>2</sub>	3,5	TiO <sub>2</sub>	3,3
ZrO <sub>2</sub>	5,4	ZrO <sub>2</sub>	5,1
SiO <sub>2</sub>	> 6,2 (8,9*)	SiO <sub>2</sub>	> 6
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	4,0	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	3,7

Примітка: \* літературні дані [15].

(табл. 1). Спектри поглинання плівок індивідуальних оксидів (рис. 1, а, криві 1–3) ілюструють зсув краю смуги поглинання в довгохвильову область при переході від оксиду кремнію SiO<sub>2</sub> до ZrO<sub>2</sub> і далі до TiO<sub>2</sub>, що відповідає зміні енергії ширини забороненої зони  $E_g$  оксидів Si, Zr та Ti [14, 15]. Додавання до SiO<sub>2</sub> оксидів з меншим значенням  $E_g$ , а саме TiO<sub>2</sub> чи ZrO<sub>2</sub> (рис. 1, криві 5, 6) зумовлює появу поглинання в ближній УФ-області спектру внаслідок ліганд–метал-переносу електрона ( $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ ,  $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ ) при збудженні електронів з валентної зони в зону провідності. Це явище можна віднести до сенсibilізації плівок діоксиду кремнію до світла з меншою енергією, особливо у випадку плівок SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. З іншого боку, при допуванні діоксиду титана ZrO<sub>2</sub> (рис. 1, крива 4) спостерігається короткохвильовий зсув краю смуги поглинання TiO<sub>2</sub>, що відповідає збільшенню ширини забороненої зони  $E_g$  змішаного оксиду, внаслідок як можливого утворення змішаної фази, так і прояву квантово-розмірного ефекту для менших кристалітів TiO<sub>2</sub>.

Як було показано [16], введення діоксиду цирконію у невеликих кількостях в матрицю діоксиду титану при золь–гель-синтезі плівок TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> приводило до підвищення термічної стійкості плівок до прожарювання при високих температурах. Такий вплив діоксиду цирконію може бути пояснений тим, що поперше ZrO<sub>2</sub> чинить сповільнювальний вплив на процеси кристалізації діоксиду титану [16, 17], а, по-друге, формування великої кількості зв'язків Ti–O–Zr при утворенні твердого розчину цирконію в TiO<sub>2</sub> зменшує лабільність та спікання оксидної матриці [18–20]. Діоксид кремнію також має свій вплив на процес кристалізації діоксиду титану, так як в чистому вигляді діоксид титану є нестійким до температурних перетворень в неактивну форму рутилу та до агресивних середовищ, а утворення чисельних Ti–O–Si зв'язків сповільнює кристалізацію діоксиду титану, що підвищує його фотокаталітичну активність [21].

Відомо, що кристалізація та ріст кристалітів діоксиду титану

сповільнюються в присутності  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  чи  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [22]. Аналогічні зміни характерні для спектрів плівок  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  та  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  при порівнянні зі спектрами плівок немодифікованих оксидів  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZrO}_2$ . Значення енергії потрійних композитів є проміжним між значенням забороненої зони для індивідуальних діоксидів титану та цирконію.

На вставці у рис. 1 представлено спектри поглинання плівок потрійної системи з різним вмістом компонентів. Очевидно, що зміна співвідношення компонентів, а саме збільшення вмісту діоксиду титана, приводить до змін у спектрах поглинання плівок потрійної системи  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ . Батохромний зсув краю смуги поглинання для системи з вищим вмістом  $\text{TiO}_2$  відповідає росту кристалів останнього. Значення ширини забороненої зони  $E_g$ , розраховані за положенням краю смуги поглинання, представлено в табл. 1.

На рисунку 1, б представлено спектри поглинання порошоків діоксидів титану, цирконію, кремнію та змішаних  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  оксидів, одержані із спектрів дифузного відбиття.

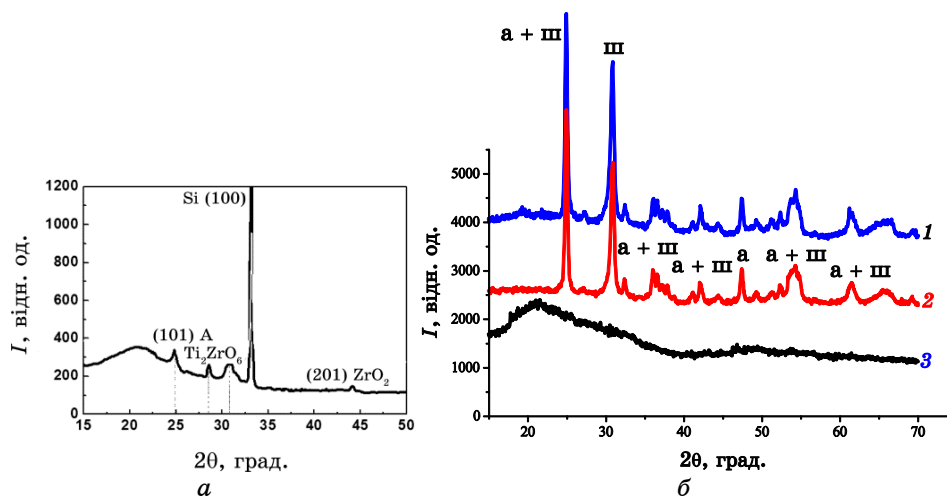
Поглинання в УФ-області відповідає переносу заряду від  $\text{O}^{2-}$  до  $\text{Ti}^{4+}$  при збудженні електрону із валентної зони ( $2p - \text{O}$ ) та його переносу в зону провідності ( $3d - \text{Ti}$ ) [23]. Змішані оксиди виявляють максимум смуги поглинання при енергіях дещо вищих у порівнянні з  $\text{TiO}_2$ . Це може означати, що перенесення заряду  $\text{O}^{2-} \Rightarrow \text{Zr}^{4+}$  накладається або є змішаним з переносом електрону  $\text{O}^{2-} \Rightarrow \text{Ti}^{4+}$  [23].

За допомогою спектрів оптичного поглинання (рис. 1, б) по краю смуги поглинання розраховано значення ширини забороненої зони для індивідуальних та потрійних порошоків, яких наведено в табл. 1. З таблиці 1 бачимо, що значення енергії забороненої зони для порошоків  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  є проміжне між значеннями індивідуальних оксидів титану та цирконію, як і у випадку плівок, що може свідчити про утворення спільних зв'язків між компонентами. Порівнюючи значення енергії забороненої зони для плівок (табл. 1) та аналогічних порошоків бачимо, що для порошоків відповідні значення менші, що свідчить про те, що порошки мають кристали меншого розміру, що узгоджується з даними РФА.

Кристалічна та коливна структура  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  плівок та порошоків визначали за допомогою метод РФА та КРС відповідно. Початок кристалізації порошоків  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  визначали методом термогравіметрії.

Потрібно відзначити, що процеси кристалізації на порошках відбуваються повільніше і при більш високій температурі, ніж на плівках. Це відбувається внаслідок вигорання органічних залишків при прожарюванні порошоків. Оскільки плівки тонкі (тов-





**Рис. 2.** *a* — дифрактограма 6-шарових плівок, синтезованих золь-гель-методом  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  після термообробки при  $500^\circ\text{C}$ ; *b* — дифрактограма порошку  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ , одержаного після желювання розчину прекурсорів і пропеченого при різних температурах: 1 —  $600^\circ\text{C}$ , 2 —  $700^\circ\text{C}$ , 3 —  $800^\circ\text{C}$ .<sup>3</sup>

щина одношарової плівки близько 170 нм [24]), тому процес кристалізації на їх поверхні відбувається при більш низьких температурах. На рисунку 2 зображено дифрактограми потрійних плівок та порошоків.

За положенням головних смуг встановлено, що як в плівках, так і в порошках відбувається кристалізація декількох фаз одночасно:  $\text{TiO}_2$  в фазі анатазу та  $\text{Ti}_2\text{ZrO}_6$  у фазі шріланкіту, з розміром кристалів 8–12 нм. В плівках кристалізація відбувається після термообробки при температурі  $500^\circ\text{C}$ , а в порошках потребує значно вищої температури —  $700^\circ\text{C}$ .

Дані термічного аналізу та термогравіметрії зразків  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  з різним вмістом  $\text{SiO}_2$  наведено на рис. 3. Розширений пік в області температур  $100\text{--}200^\circ\text{C}$  рис. 3, *a* відноситься до видалення фізично сорбованої води та початку видалення органічної компоненти, що супроводжується екзотермічним ефектом. Завершення видалення органічних залишків відбувається до температури  $580^\circ\text{C}$ . При подальшому підвищенні температури крива ДТГ (рис. 3, *a*) виходить на пряму лінію, що свідчить про процеси кристалізації в даних зразках. Як було зазначено вище, процеси кристалізації на порошках відбуваються при більш високих температурах порівняно з плівками через вигорання більшої кількості органічних залишків.

Найбільша втрата ваги (рис. 3, *b*) відбувається в діапазоні тем-

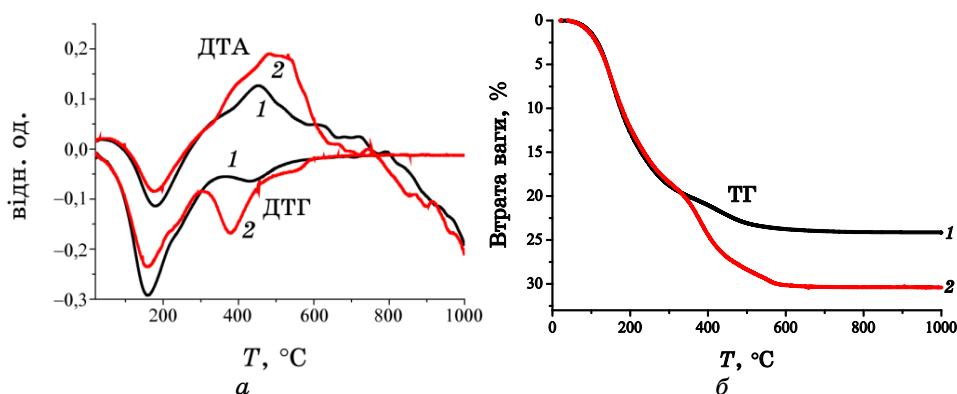


Рис. 3. *a* — термограми порошоків: TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (30%) (1) та TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (70%) (2); *б* — термогравіметричні криві порошоків TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> з різним вмістом SiO<sub>2</sub>: 30 ваг.% (1), 70 ваг.% (2).<sup>4</sup>

ператур 50–480°C (22%) для зразка TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> з вмістом діоксиду кремнію 30 ваг.% та 50–580°C (30%) при вмісті SiO<sub>2</sub> 70 ваг.%.

Методом комбінаційного розсіяння світла (КРС) встановлено, що для порошоків TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> характерні коливні моди, які згідно літературних даних [25] відповідають анатазу (рис. 4) з'являються при більш високих температурах (800°C), що узгоджується з даними РФА.

З досліджень УФ-фотоелектронної спектроскопії плівок TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> показано, що, як і у випадку потрійних порошоків, утворюються кисневі вакансії з різним числом захоплених електронів, та йони Ti<sup>3+</sup> [26]. Максимуми смуг поглинання спектральної залежності оптичної провідності  $\sigma(E)$  потрійних плівок TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (рис. 5) пов'язані з F<sup>2+</sup>-, F-центрами, які знаходяться при 1,2 еВ та 2,7 еВ відповідно.

У спектрі оптичної провідності потрійної плівки з'являється екстремум при 1,5 еВ, що відповідає наявності міжвузлових атомів в октаедричних (*i*<sub>o</sub>(Ti)) порах. Смуга поглинання, що вказує на присутність йонів *i*<sub>v</sub>(Ti) виникає при 1,7 еВ. Не виключено, що максимум оптичної провідності  $\sigma(E)$  при 2,9 еВ для потрійної плівки також обумовлений наявністю поверхневих станів біля дна зони провідності TiO<sub>2</sub>.

Варто зазначити, що для потрійної плівки спектральна залежність  $\sigma(E)$  також істотно змінюється в діапазоні енергій вище 3,0 еВ. Можна припустити, що така перебудова спектрів обумовлена виникненням нових зв'язків Zr, Si з киснем в результаті заміщення ними йонів Ti<sup>4+</sup>, що приводить до зміщення енергетичних рівнів  $\Gamma_3$  і  $X_{1b}$  в TiO<sub>2</sub>. Це, в свою чергу, впливає на ширину забо-

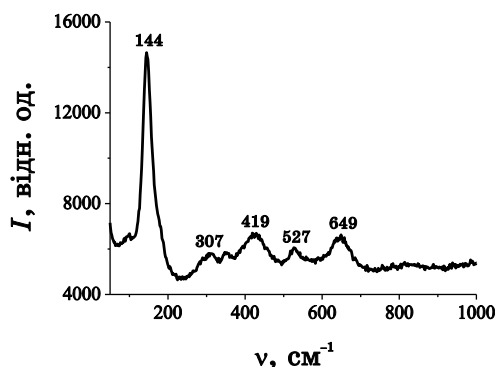


Рис. 4. Спектри КРС порошоків  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  після термообробки при температурі  $800^\circ\text{C}$ .<sup>5</sup>

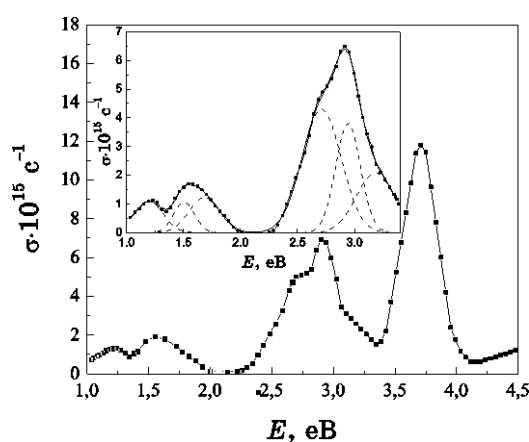


Рис. 5. Спектральна залежність оптичної провідності  $\sigma(E)$  потрійної плівки  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ . (На вставці наведено розклад  $\sigma(E)$  на Гауссові компоненти в діапазоні 2,2–3,4 еВ.)<sup>6</sup>

роненої зони, яка зсувається в бік більших енергій, що також відмічалось при дослідженнях оптичного поглинання (рис. 1). Дійсно, в спектрі  $\sigma(E)$  для плівки  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  максимум смуги поглинання, яка відповідає непрямому зон-зонному переходу  $\Gamma_3 \rightarrow X_{1b}$  та визначає ширину забороненої зони, знаходиться при енергії 3,3 еВ, що узгоджується з даними оптичного поглинання. Разом з тим, видно перекриття смуг поглинання з максимумами при 2,9 еВ і 3,3 еВ. Причиною такого перекриття може бути присутність поверхневих станів ( $\cong 2,9$  еВ) та наявність Урбахового хвоста, обумовленого нанокристалічним станом анатазу  $\text{TiO}_2$ .

Вивчення парамагнетних центрів порошоків  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  та

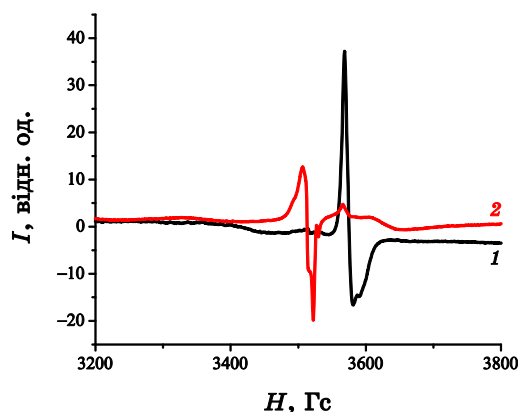


Рис. 6. Спектри ЕПР порошку  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  до (1) та після (2) високоенергетичного опромінення.<sup>7</sup>

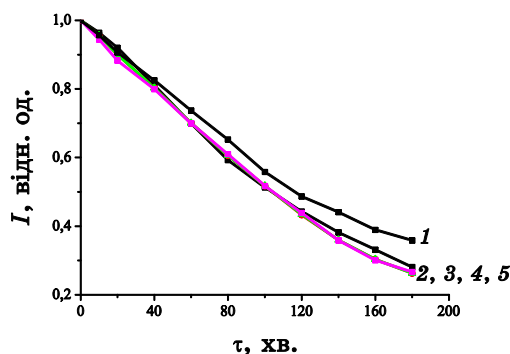
впливу на них високоенергетичного опромінення використовували метод електронного парамагнетного резонансу. При дослідженні потрійної системи  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  було встановлено, що відбувається кристалізація двох фаз одночасно: діоксиду титану в фазі анатазу та цирконату титану у фазі шріланкіту ( $\text{Ti}_2\text{ZrO}_6$ ) (фаза рутилу не утворюється). Зі спектрів ЕПР потрійної системи (рис. 6, крива 1) видно, що після термічної обробки при  $600^\circ\text{C}$  відбувається формування лише сигналу з аксіальною симетрією, характерною для  $\text{Ti}^{3+}$  центрів, які утворюються на діоксиді титану в фазі анатазу [27, 28] при відповідних  $g$ -факторах:  $g_{\perp} = 1,9715$  та  $g_{\parallel} = 1,9633$ .

Після високоенергетичного опромінення характер сигналу де-що змінюється. По-перше, зменшується інтенсивність сигналу, якій відповідає  $\text{Ti}^{3+}$  центрам, що говорить про відновлення такого роду дефектів при високоенергетичному опроміненні. По-друге, після опромінення, як бачимо з рис. 6, крива 2, відбувається формування інших дефектів в області більш низьких полів. Це кисневі вакансії, які, згідно з [27, 28], можна віднести до вакансій, що утворюються на поверхні  $\text{TiO}_2$ .

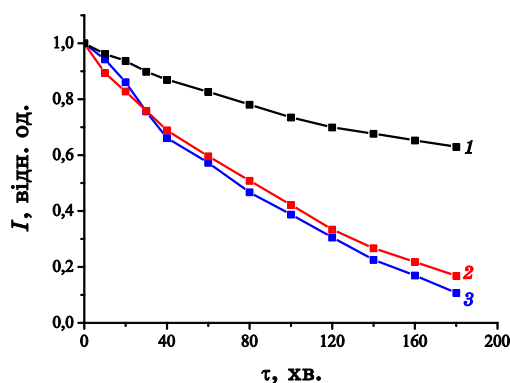
#### 4. ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ

Дослідження фотокаталітичної активності потрійних плівок та порошоків  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  і впливу на неї високоенергетичного опромінення проводили в процесі фотовідновлення йонів  $\text{Cr(VI)}$  (рис. 7 та 8).

Порівнюючи фотокаталітичну активність одержаних золь-гель-методом тонких нанорозмірних плівок  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  з ак-



**Рис. 7.** Кінетичні криві фотовідновлення біхромату калію в присутності EDTA 1:1 на плівках  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ , опромінених пучком електронів з  $E = 1,9$  МеВ та різними дозами: 1 — неопромінений, 2 — 0,5 МГр, 3 — 1 МГр, 4 — 2 МГр, 5 — 4 МГр.<sup>8</sup>



**Рис. 8.** Кінетичні криві фотовідновлення біхромату калію в присутності порошоків потрібної системи  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ , пропечених при температурі  $600^\circ\text{C}$ : 1 — контроль, 2 — до опромінення та 3 — після високоенергетичного опромінення пучком електронів з  $E = 1,9$  МеВ та дозою 4,0 МГр.<sup>9</sup>

тивними подвійними системами в процесі фотовідновлення біхромату калію встановлено, що плівки  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  в процесі фотовідновлення йонів  $\text{Cr(VI)}$  до йонів  $\text{Cr(III)}$  мають константу швидкості фоторозкладу приблизно в 1,2 рази більшу на відміну від подвійних систем (табл. 2).

Для дослідження впливу високоенергетичного опромінення на фотокаталітичну активність плівок  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ , в процесі фотовідновлення йонів  $\text{Cr(VI)}$ , плівки були опромінені пучком електронів з дозами від 0,5 до 4,0 МГр. З кінетичних кривих розраховано константи швидкості фотокаталітичного відновлення біх-

**ТАБЛИЦЯ 2.** Константи швидкості в процесі фотовідновлення біхромату калію в присутності подвійних та потрійних плівок.<sup>10</sup>

Зразок	SiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>
Константа швидкості $k \cdot 10^2, \text{ хв}^{-1}$	0,50	0,51	0,55	0,60

**ТАБЛИЦЯ 3.** Константи швидкості [хв<sup>-1</sup>] в процесі фотовідновлення біхромату калію в присутності плівок TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, опромінених пучком електронів  $E = 1,9 \text{ MeV}$  з різними дозами.<sup>11</sup>

Зразок\доза	0 МГр	0,5 МГр	1,0 МГр	2,0 МГр	4,0 МГр
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	$0,60 \cdot 10^{-2}$	$0,67 \cdot 10^{-2}$	$0,66 \cdot 10^{-2}$	$0,68 \cdot 10^{-2}$	$0,67 \cdot 10^{-2}$

ромату калію в присутності плівок TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (табл. 3). Після опромінення з дозою 0,5 МГр має місце прискорення фотокаталітичного процесу.

З літератури відомо, що для порошоків TiO<sub>2</sub> при підвищенні дози опромінення більше ніж 0,5 МГр відбувається зниження їх фотокаталітичної активності через низьку термічну стійкість не модифікованого TiO<sub>2</sub> [29]. При підвищенні дози опромінення плівок TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> вище 0,5 МГр зменшення константи швидкості фотовідновлення йонів Cr(VI) не відбувається (рис. 5), що свідчить про стійкість плівок до високоенергетичного опромінення та про можливість використання саме плівок TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, в якості фотокаталізаторів, в радіаційних середовищах.

При дослідженні впливу високоенергетичного опромінення на фотокаталітичну активність порошоків потрійної системи було встановлено, що як і у випадку з відповідними плівками активність зберігається (табл. 4).

Як було зазначено вище, до та після високоенергетичного опромінення на поверхні порошоків TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, відбувається формування різних типів дефектів на поверхні TiO<sub>2</sub>. Те, що потрійні плівки та порошки лишаються фотоактивними після високоенергетичного опромінення, свідчить про стійкість структури таких зразків та відсутність руйнування ґратниці TiO<sub>2</sub>.

**ТАБЛИЦЯ 4.**<sup>12</sup>

Зразок	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> неопромінений	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> після високоенергетичного опромінення
Константа швидкості $k, \text{ хв}^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$

## 5. ВИСНОВКИ

Синтезовано тонкі (товщина шару 160 нм), прозорі нанокристаличні плівки  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  золь-гель-методом, з високою термічною, хімічною та радіаційною стійкістю. Вивчено зв'язок між структурою, електронними та фотокаталітичними властивостями залежно від складу.

Встановлено за допомогою методи РФА, що запропонована метода синтези забезпечує одночасне утворення  $\text{TiO}_2$  з структурою анатазу та цирконату титану зі структурою шріланкіту, з розміром частинок  $y \cong 8\text{--}12$  нм.

Показано, що структура плівок  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  та порошоків відповідного складу зберігається після високоенергетичного опромінення. При опроміненні  $\beta$ -електронами ( $E = 1,9$  МеВ) з різними дозами (від 0,5 до 4,0 МГр) фотокаталізатори  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  залишаються активними в процесі фотовідновлення біхромат йонів.

Для тонкої плівки  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  в межах забороненої зони встановлено присутність локальних енергетичних станів, обумовлених власними точковими дефектами ( $F^{2+}$ -,  $F$ -центри та міжвузлові атоми Ti в тетраедричних та октаедричних порах ґратниці анатазу).

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. S. Lee, S. S. Hong, and M. Mohseni, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **242**: 135 (2005).
2. Yu. I. Gnatyuk, J. V. Manujlov, N. P. Smirnova, and A. M. Eremenko, *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, **7**, No. 1: 107 (2006) (in Ukrainian).
3. I. M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, D. Andreeva et al., *J. of Catal.*, **220**: 127 (2003).
4. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**: 69 (1995).
5. M. A. Fox and M. Dulay, *Chem. Rev.*, **83**: 341 (1995).
6. P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, **93**: 207 (1993).
7. G. Mountjoy, M. A. Holland, G. W. Wallidge et al., *Phys. Chem. B*, **107**: 7557 (2003).
8. J. Chem, L.-B. Lin, and F. Q. Jing, *J. Phys. Chem. Solids*, **62**: 1257 (2001).
9. P. Jeske, G. Haselhorst, T. Weyhermuller et al., *Inorg. Chem.*, **33**: 2462 (1994).
10. J. Nowotny, T. Bak, M. K. Nowotny, and L. R. Sheppard, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 18492 (2006).
11. T. O. Busko, O. P. Dmytrenko, N. P. Kulish, N. M. Belyi, N. V. Vityuk, A. M. Eremenko, N. P. Smirnova, and V. V. Shlapatskaya, *Voprosy Atomnoi Nauki i Tekhniki. Ser.: Physics of Radiation Effect and Radiation Materials Science* (92), No. 2: 43 (2008) (in Russian).
12. S. Boldish and W. White, *Amer. Mineralogist*, **83**: 865 (1998).
13. U. Siemon, D. Bahnemann, J. J. Testa et al., *J. Photochem. and Photobiol. A*:

- Chem.*, **148**: 247 (2002).
14. G. Lucovsky, J. G. Hong, and C. C. Fulton, *Microelectron. Reliab.*, **45**: 827 (2005).
  15. S. Kamiyama, T. Miura, and Y. Nara, *Thin Sol. Films*, **515**: 1517 (2006).
  16. N. Vityuk, Ya. Dyvynskiy, N. Smirnova et al., *Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni*, **9**: 76 (2003) (in Ukrainian).
  17. K. Yo. Jung and S. B. Park, *Mater. Lett.*, **58**: 2897 (2004).
  18. U. Troitzsch, A. G. Christy, and D. J. Ellis, *J. Phys. Chem. Minerals*, **32**: 504 (2005).
  19. S. Ananta, R. Tipakontitukul, and T. Tunkasiri, *Mater. Lett.*, **57**: 2637 (2003).
  20. A. E. McHale and R. S. Roth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, No. 11: 827 (1986).
  21. O. Yakymenko, N. Smirnova, and A. Eremenko, *Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni*, **9**: 87 (2003) (in Ukrainian).
  22. J. Kim, K. C. Song, S. Focillias, and S. E. Pratsinis, *J. Europ. Ceram. Society*, **21**: 2863 (2001).
  23. Y. Xu and M. Schoonen, *Amer. Mineralogist*, **85**: 543 (2000).
  24. N. V. Vityuk, I. S. Petryk, O. P. Linnik et al., *Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni*, **15**: 267 (2009) (in Ukrainian).
  25. W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**: 912 (2000).
  26. A. A. Lysachenko, V. N. Kuznetsov, M. N. Zakharov et al., *Kinetika i Kataliz*, **45**: 205 (2004) (in Russian).
  27. Ch. P. Kumar, N. O. Gopal, T. Ch. Wang et al., *J. Phys. Chem. B*, **110**: 5223 (2006).
  28. N. V. Vitiuk, A. M. Eremenko, N. P. Smirnova, and I. P. Bykov, *Poverkhnost'*, Iss. 2(17): 161 (2010) (in Ukrainian).
  29. J. Jun, M. Dhayal, J.-H. Shin et al., *Rad. Phys. and Chem.*, **75**: 583 (2006).

\*O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,  
General Naumov Str., 17,  
03164 Kyiv, Ukraine

\*\*Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
Faculty of Physics,  
Volodymyrska Str., 64/1,  
01601 Kyiv, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. (a) Visible absorption spectra of films after heat treatment at 500°C: 1—SiO<sub>2</sub>, 2—TiO<sub>2</sub>, 3—ZrO<sub>2</sub>, 4—TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (70/30), 5—SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (70/30), 6—SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (70/30); visible absorption spectra of films at 500°C (insert): 1—TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (21/9/70), 2—TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (49/21/30); (b) visible absorption spectra of powders: 1—TiO<sub>2</sub>, 2—SiO<sub>2</sub>, 3—ZrO<sub>2</sub>, 4—TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

<sup>2</sup> TABLE 1. Energy gap widths for respective films and powders.

<sup>3</sup> Fig. 2. (a) Diffraction pattern of 6-layers' TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sol-gel films after heat treatment at 500°C; (b) diffraction pattern of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> powder obtained after precursor gelling and baking thoroughly at: 1—600°C, 2—700°C, 3—800°C.

<sup>4</sup> Fig. 3. (a) Thermogram of powders: TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (30%) (1) and TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (70%) (2); (b) thermogravimetric curves of the TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> powders with: 30 mol.% SiO<sub>2</sub> (1), 70 mol.% SiO<sub>2</sub> (2).

<sup>5</sup> Fig. 4. Raman spectra of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> powders after heat treatment at 800°C.

<sup>6</sup> Fig. 5. Spectral dependence of optical conductivity,  $\sigma(E)$ , of ternary TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> film. (The insert shows the Gauss components of optical conductivity,  $\sigma(E)$ , in region of  $E = 2.2$ – $3.4$  eV.)



- 
- <sup>7</sup> Fig. 6. EPR spectra of  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  powder before (1) and after (2) high-energy irradiation.
- <sup>8</sup> Fig. 7. Curves of potassium dichromate photoreduction kinetics in the presence of EDTA on the  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  film system after electron irradiation ( $E = 1.9$  MeV) with different doses: 1—0 MGy, 2—0.5 MGy, 3—1 MGy, 4—2 MGy, 5—4 MGy.
- <sup>9</sup> Fig. 8. Curves of potassium dichromate photoreduction kinetics in the presence of ternary-system  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  powders after heat treatment (baking thoroughly) at 600°C: 1—reference specimen, 2—before irradiation, 3—after high-energy electron-beam irradiation ( $E = 1.9$  MeV and dose of 4.0 MGy).
- <sup>10</sup> TABLE 2. Rate constants for the photoreduction of potassium dichromate in the presence of binary and ternary films.
- <sup>11</sup> TABLE 3. Rate constants [ $\text{min}^{-1}$ ] for the photoreduction of potassium dichromate in the presence of the  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  films after electron-beam irradiation ( $E = 1.9$  MeV) with different doses.
- <sup>12</sup> TABLE 4.