

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

УДК 541.145

СТРУКТУРА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА TiO₂ И TiO₂/CdS НАНОКОМПОЗИТОВ

М.А. Жуковский, Ю.И. Гнатюк, Н.П. Смирнова, А.М. Еременко

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164*

Синтезированы TiO₂/CdS гетероструктуры на основе мезопористых TiO₂ пленок. Предложен метод качественной оценки структуры поверхности покрытий по адсорбции красителя метиленового голубого. Определен оптимальный режим термообработки исходных TiO₂ пленок (673 K) для получения активных фотокатализаторов. Показано, что TiO₂/CdS пленки более эффективны, чем TiO₂ в реакции фотовосстановления Cr(VI) до Cr(III) при облучении излучением как УФ, так и видимого диапазона.

TiO₂/CdS heterostructures were prepared on the base of mesoporous TiO₂ films. The simple methods for monitoring of porous structure of TiO₂ covering via xantene dye methylene blue adsorption were proposed. Optimal condition of the temperature treatment (673 K) of mesoporous titania films for active photocatalyst production was established. TiO₂/CdS films was found more effective in Cr(VI) to Cr(III) photoreduction then TiO₂ under VIS as well as UV irradiation.

Введение

Применение фотокаталитических технологий для очистки воды и воздуха от загрязнителей органического и неорганического происхождения в последние годы широко изучается многими исследователями [1 – 4]. Мезоструктурированные пленки и порошки диоксида титана обладают повышенной фотокаталитической активностью в окислительно-восстановительных процессах, что обусловлено более развитой удельной поверхностью этих образцов по сравнению с непористыми аналогами [3, 4]. Следует отметить, что большинство работ касается синтеза мезопористых образцов индивидуальных оксидов [5, 6]. Чаще всего в качестве фотокатализатора используется диоксид титана, обладающий биологической и химической инертностью, высокой окислительной силой и коррозионной устойчивостью. Один из методов повышения эффективности полупроводниковых фотокатализаторов состоит в получении полупроводниковых гетероструктур с разными значениями ширины запрещенной зоны, в которых положение энергетических уровней способствует эффективному разделению фотогенерированных зарядов между двумя контактирующими частичками. Кроме того, важно, чтобы полученные гетероструктуры были чувствительны к свету, что ведет к снижению затрат энергии [7].

Целью работы было получение мезопористых пленочных фотокатализаторов TiO₂ со стабильной пористой структурой и TiO₂/CdS гетеросистем, чувствительных к свету.

Экспериментальная часть

Мезопористые пленки диоксида титана синтезировали золь-гель методом аналогично описанной ранее методике [4]. В качестве исходных реагентов использовали изопропоксид титана ($\text{Ti}(\text{OPr}_4)_3$) (Aldrich), структурообразующий агент – триблок-сополимер Pluronic P123 (Aldrich), комплексообразователь ацетилацетон (acac) 99 % (Aldrich), HCl 36,6 % (х.ч.) как катализатор и этиловый спирт в качестве растворителя. Пленки наносили на стеклянные субстраты методом «dip-coating» со скоростью вытягивания 1,5 мм/с. После нанесения пленки выдерживали на воздухе (2 ч) с дальнейшим отжигом при 623, 673 и 773 К.

Адсорбцию красителя метиленового голубого (МГ) на пленках TiO_2 проводили из водных растворов ($C_{\text{МГ}}=1,3 \cdot 10^{-5}$ г/л) при $\text{pH} = 10$ на протяжении 24 ч. После этого пленки промывали дистиллированной водой и регистрировали их спектры на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35.

Степень гидрофильности поверхности оценивали по значению контактного угла смачивания.

Композиты TiO_2/CdS получали путем осаждения частичек CdS на поверхность нанокристаллических пленок TiO_2 при разложении тиомочевины в щелочном растворе (NH_4OH , 25 %), содержащем соль кадмия ($\text{CdSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.)) [8].

Ширину запрещенной зоны (E_g) TiO_2 и CdS рассчитывали по экстраполяции линейных участков зависимостей $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim f(h\nu)$ и $(\alpha h\nu)^2 \sim f(h\nu)$ к оси абсцисс как для полупроводников с непрямыми и прямыми межзонными переходами соответственно.

Фотокаталитическая активность мезопористых пленок TiO_2 и TiO_2/CdS была исследована в реакции фотовосстановления бихромат-ионов в присутствии электронодонора Na_2EDTA ($\text{pH}=2\dots 4$). Облучение системы проводили в кварцевом реакторе при постоянной температуре и перемешивании светом ртутной лампы высокого давления ПРК-1000. Для выделения излучения с длиной волны 365 и >390 нм использовали светофильтры УФ Т-60 и ЖС-10 соответственно.

Результаты и обсуждение

Как было показано ранее [4], пленки TiO_2 , синтезированные золь-гель методом с применением Pluronic P123 в качестве темплата и ацетилацетона как комплексообразователя, характеризуются мезопористой структурой, которая сохраняется после термообработки при 773 К, обеспечивая высокую удельную поверхность и пористость покрытий. Для качественной оценки структуры поверхности синтезированных образцов была проведена адсорбция МГ из водного раствора ($\text{pH}=10$). Согласно [9] молекула МГ занимает посадочную площадку $\sim 60 \text{ \AA}^2$ и может быть использована для определения удельной поверхности дисперсных материалов. Авторы [10] использовали этот краситель для оценки доступности пор в темплатоструктурированных кремнеземных пленках. На рис. 1 представлены спектры поглощения водного раствора МГ (а) и красителя, адсорбированного на поверхности пленок TiO_2 (б), предварительно прокаленных при температурах 623, 673 и 773 К. Для МГ, адсорбированного на поверхности пленок TiO_2 , наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 660 нм и 570 нм, характерными для мономерной и димерной формы красителя соответственно [10], соотношение интенсивностей димерной и мономерной форм красителя в спектре перераспределяется в пользу димерной формы по сравнению с исходным раствором. Перераспределение интенсивности и отмечаемый гипсохромный сдвиг полосы поглощения димеров МГ от 614 нм в водном растворе красителя до 570 нм и далее до 540 нм для МГ, адсорбированного на поверхности пленок, свидетельствует об образовании агрегатов МГ на гидрофильной поверхности TiO_2 и изменениях электронной структуры красителя, что ранее было описано как эффект метахромазии (изменение цвета) [11]. Зависимость угла смачивания

поверхности пленок TiO_2 от температуры отжига образцов представлена в таблице. Уменьшение угла смачивания при повышении температуры предварительной термообработки согласуется с данными дериватографии [4]. Основная потеря массы для порошков диоксида титана, полученных желированием соответствующих прекурсоров после нанесения пленок, отмечается при термообработке от 473 до 643 К, что соответствует удалению темплата, незначительная потеря массы происходит и при нагревании выше этой температуры, что может быть отнесено к разложению остаточных углеродсодержащих групп (например, ацетилацетонатных). При этом ИК спектры (не приведены) свидетельствуют о достаточно высокой степени гидроксильирования поверхности даже после прокаливании при 773 К.

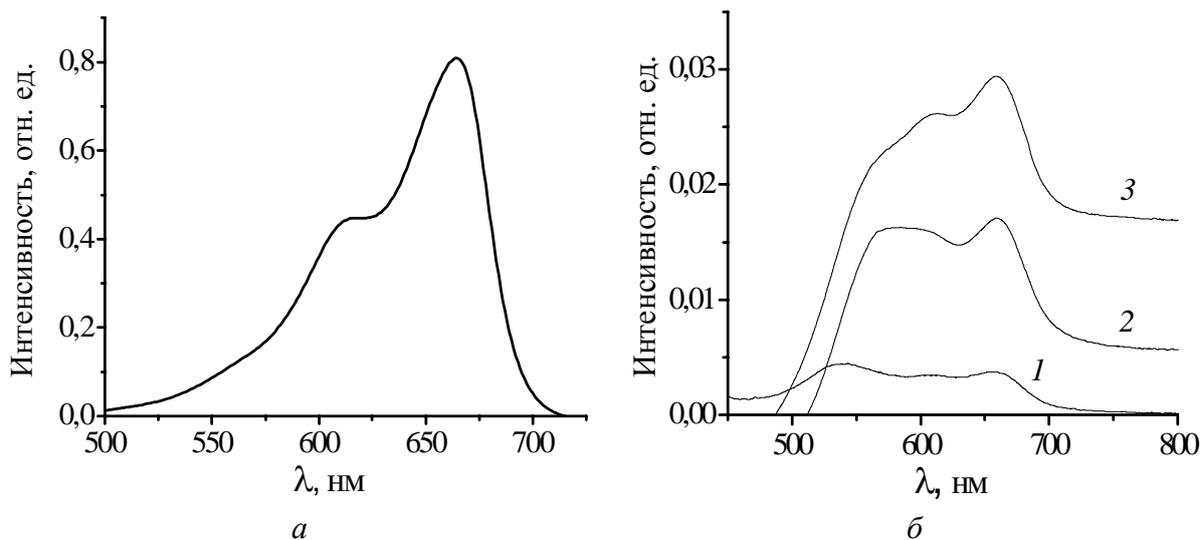


Рис. 1. Спектры поглощения: *a* – водного раствора МГ $1,3 \cdot 10^{-5}$ г/л; *б* – МГ адсорбированного (в течение 24 ч) на пленках TiO_2 после термообработки при: 773 (1), 623 (2), 673 К (3).

Адсорбционная способность пленок TiO_2 по отношению к МГ (рис. 1, *б*) изменяется нелинейно в зависимости от температуры отжига пленок ($673 > 623 > 773$ К), что говорит о недостаточности температуры 623 К для полного выжигания органических составляющих геля (угол смачивания 23°) и формирования пор, а повышение температуры до 773 К приводит к спеканию пористой структуры, уменьшению удельной поверхности и в результате к снижению количества адсорбированного красителя. О повышении гидрофильности пленки после прокаливании при 773 К свидетельствует как уменьшение угла смачивания, так и изменение цвета образца с адсорбированным красителем из-за усиления тенденции к агрегированию. Авторы [12] предлагают использовать этот эффект для создания сенсоров на влажность.

Таблица. Зависимость угла смачивания поверхности пленок TiO_2 и количества адсорбированного красителя от условий термообработки

Температура прокаливании образца, К	Угол смачивания, град	Количество адсорбированного МГ, 10^{-4} моль/г
623	23	0,07
673	17	0,12
773	10	0,012

Образование на поверхности пленок димеров красителя и ассоциатов неизвестного состава не дает возможности определить удельную поверхность образца, однако позволяет качественно оценить, обладает ли пленка развитой поверхностью. В данном случае можно заключить, что оптимальной для сохранения структуры мезопористых TiO_2 пленок, является термообработка при температуре 673 К. С учетом того, что при этом обеспечивается достаточно высокая степень кристалличности (до 80 %) и в образцах присутствует только фотокаталитически активная модификация – анатаз [4], такой режим термообработки использовали для получения TiO_2/CdS гетероструктур.

Синтезированные пленки TiO_2 после термообработки обладают высокой оптической прозрачностью в широком спектральном диапазоне 350 – 600 нм (рис. 2, кривая 1). Композиты TiO_2/CdS окрашены в желтый цвет, характерный для сульфида кадмия, который имеет полосу поглощения с длинноволновым краем при $\lambda = 517$ нм (рис. 2, кривая 2). При осаждении CdS на поверхность пленки, прокаленной при 773 К, полоса поглощения в видимой области значительно слабее, что соответствует уменьшению количества CdS на непористой поверхности (как и в случае МГ).

Значение E_g (рис. 3) для мезопористых пленок TiO_2 составляет 3,5 эВ, что превышает значение $E_g = 3...3,2$ эВ для массивных кристаллов TiO_2 (анатаз) и отвечает формированию нанокристаллического диоксида титана. Значение $E_g = 2,4$ эВ для химически осажденного CdS не превышает величину, известную для объемнокристаллического сульфида кадмия [13]. Таким образом, при нанесении сульфида кадмия на TiO_2 пленку можно ожидать, что фотогенерированное разделение зарядов в таком материале будет происходить при облучении светом видимого диапазона спектра.

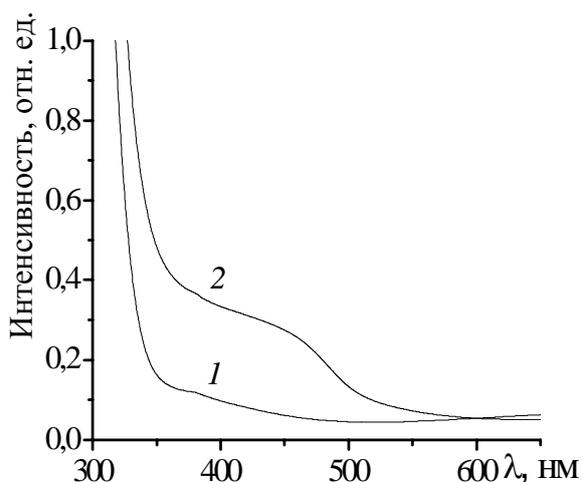


Рис. 2. Спектры поглощения пленок TiO_2 (1) и TiO_2/CdS (2).

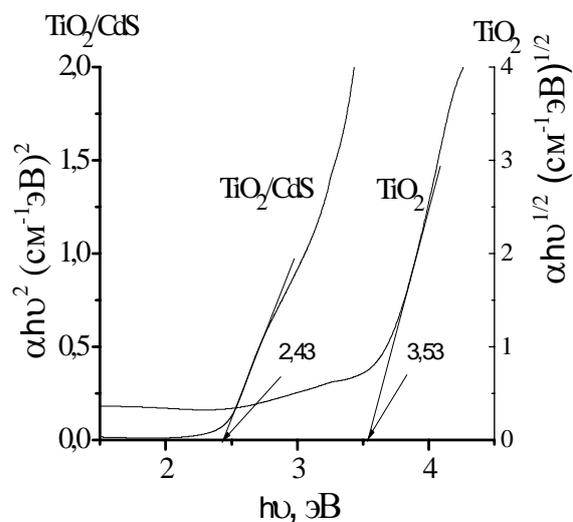


Рис. 3. Зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ и $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для TiO_2 и TiO_2/CdS пленок.

Облучение водных растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в кислой среде (pH=2) в присутствии мезопористых TiO_2 и TiO_2/CdS пленок приводило к уменьшению интенсивности полосы поглощения бихромат-ионов при 350 нм и появлению новой полосы при 550 нм, которая отвечает появлению ионов Cr(III). Такие изменения в спектрах поглощения растворов свидетельствуют о том, что синтезированные мезопористые пленки являются эффективными фотокатализаторами в процессе восстановления ионов Cr(VI) до Cr(III).

Фотокаталитическое восстановление бихроматов-ионов в присутствии пленок TiO_2 показало, что условия термообработки пленок влияют на их фотокаталитические свойства. Повышение температуры термообработки образцов от 623 до 673 К приводит к росту их

фотокаталитической активности, а дальнейшее повышение температуры отжига до 773 К – к ее снижению (рис. 4) в соответствии с изменением структуры пленок и их адсорбционной емкостью по отношению к МГ.

Под действием УФ облучения фотовосстановление ионов Cr(VI) до Cr(III) с большей скоростью проходило на TiO₂/CdS пленках (рис. 4) вследствие более эффективного разделения фотогенерированных зарядов и увеличения числа фотогенерированных дырок и OH• радикалов, как было показано в [8]. Замедление фотореакции после 80 мин облучения может быть результатом окислительной фотокоррозии CdS, в которой, как известно [8], принимают участие оба типа фотогенерированных зарядов – электроны зоны проводимости и дырки валентной зоны полупроводника. При облучении системы светом $\lambda \geq 400$ нм (рис. 5.) высокая активность наблюдалась для чувствительных к видимому диапазону пленок TiO₂/CdS в отличие пленок TiO₂, которые не поглощают в видимой области. Дно зоны проводимости CdS на 0,5 эВ ниже, чем TiO₂, поэтому сенсбилизация диоксида титана к излучению видимого диапазона может протекать как при прямом инжектировании электронов зоны проводимости CdS в TiO₂, так и при замедлении рекомбинации зарядов, возникших при фотовозбуждении CdS.

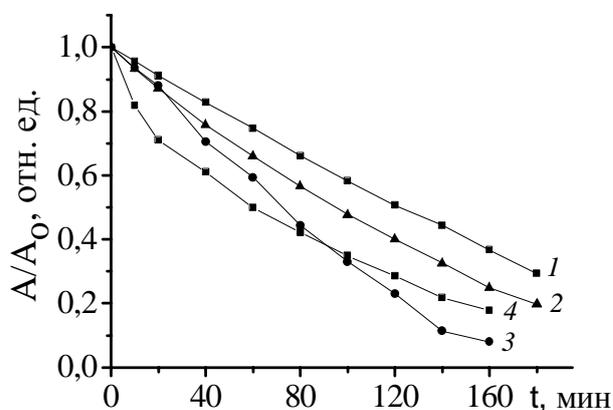


Рис. 4. Кинетические кривые фотовосстановления Cr(VI) до Cr(III) (pH=2) при облучении системы УФ светом в присутствии пленок TiO₂ после термообработки при температурах: 623 (1), 773 (2), 673 (3), TiO₂/CdS 673 К (4).

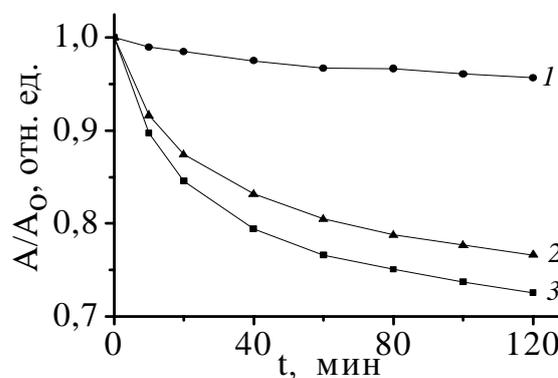


Рис. 5. Кинетические кривые фотовосстановления Cr(VI) до Cr(III) (pH=4) при облучении системы видимым светом в присутствии пленок: TiO₂ 773 (1), TiO₂/CdS 773 (2), TiO₂/CdS 673 К (3).

Выводы

Оптически прозрачные мезопористые TiO₂ пленки с гидрофильной поверхностью, синтезированные золь-гель методом, сохраняют развитую пористую структуру при термообработке до 673 К и могут быть сенсбилизированы к видимому диапазону облучения нанесением на поверхность частиц CdS. При фотовосстановлении ионов Cr(VI) наиболее активны пленки TiO₂ с развитой поверхностью, которые характеризуются максимальной адсорбционной емкостью по отношению к красителю – метиленовому голубому. Гетероструктуры CdS/TiO₂ проявляют повышенную фотокаталитическую активность по сравнению с TiO₂ образцами под действием УФ и света вследствие более эффективного разделения фотогенерированных зарядов.

Литература

1. Environmental application of semiconductor photocatalysis / M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann // Chem. Rev. – 1995. – V. 95. – P. 69 – 96.

2. Colon G., Hidalgo M.C., Navio J.A. Influence of carboxylic acid on the photocatalytic reduction of Cr(IV) using commercial TiO₂ // *Langmuir*. – 2001. – V. 17. – P. 7174 – 7177.
3. Sol-gel processed functional nanosized TiO₂ and SiO₂ based films for photocatalytic and other applications / N. Smirnova, A. Eremenko, V. Gayvoronsky, I. Petrik, Yu. Gnatyuk, G. Krylova // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* – 2004. – V. 32. – P. 357 – 362.
4. Design and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂/ZrO₂ thin films / Yu. Gnatyuk, N. Smirnova, A. Eremenko, V. Ilyin // *Ads. Sci. & Technol.* – 2005. – V. 23. – P. 497–508.
5. General predictive synthesis of cubic, hexagonal and lamellar silica and titania mesostructured thin films / P. Alberius, K. Frindell, R. Hayward, E. Kramer, G. Stucky, B. Chmelka // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 3284 – 3294.
6. Antonelli D.M., Ying J.Y. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by modified sol-gel method // *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.* – 1995. – V. 34. – P. 2014 – 2017.
7. Kang M.G., Han H.-E., Kim K.-J. Enhanced decomposition of 4-chlorophenol in aqueous solution by deposition of CdS on TiO₂ // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. – 1999. – V. 125 – P. 119 – 125.
8. Dona J.M., Herrero J. Chemical bath deposition of CdS thin films: electrochemical in situ kinetic studies // *J. Electrochem. Soc.* – 1992 – V. 139. – P. 2810 – 2814.
9. Еременко Б.В., Баран А.А. Определение удельной поверхности дисперсной фазы лиофобных зелей и суспензий методом адсорбции метиленового голубого из растворов // *Укр. хим. журн.* – 1969. – Т. 35, №8. – С. 814 – 816.
10. Bergman K., O`Konski C.T. A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite // *J.Phys.Chem.* – 1963. – V. 67, N10. – P. 2169 – 2177.
11. Функционализация кремнеземных пленок на поверхности стекла / Т.И. Левченко, Д.Б. Наседкин, Н.И. Ковтюхова, Ю.В. Плюто, А.И. Сенкевич, А.П. Шпак, И.В. Плюто // *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур* – Т. 1. – 2007 – С. 317 – 332.
12. Stathatos E., Lianos P., Tsakiroglou C. Metachromatic effects and photodegradation of basic blue on nanocrystalline titania films // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – P. 9103 – 9107.
13. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ / Под ред. А.В. Новоселовой, М.: Наука, 1979. – 349 с.