ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 546.05

ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТИТАНУ ОКСИДУ, ОТРИМАНОГО ГІДРОЛІТИЧНИМ СПОСОБОМ

Кутузова А.С., Донцова Т.А.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Отримано порошки титану (IV) оксиду гідролітичним способом із різним співвідношенням вихідних реагентів. Одержані порошки досліджували дифракційними методами аналізу, електронною мікроскопією та ІЧ-спектроскопією. Визначено, що синтезовані порошки TiO_2 є нанокристалічними з розмірами агрегатів в діапазоні 300÷600 нм. Виявлено, що при зменшенні кількості титанового прекурсору точка нульового заряду зменшується. Встановлено, що вміст титанового прекурсору значно впливає на фазовий склад порошків та їх адсорбційно-фотокаталітичні властивості.
Ключові слова: титану (IV) оксид, гідролітичний спосіб, наночастинки, точка нульового заряду, сорбція, фотокаталіз.

Постановка проблеми. Останніми роками основна увага при дослідженні каталітичних процесів приділяється використанню напівпровідників як фотокаталізатори для видалення органічних та неорганічних забрудників з водних або газофазних систем в процесах екологічного каталізу, підготовки питної води тощо [1]. В основі даного методу очищення рідин чи газів лежить окиснення забрудників, в основному органічних, до нетоксичних речовин або навіть повна так звана «мінералізація». Найбільше дані процеси мають перспективу застосування для знешкодження стоків, що містять барвники, пестициди, відходи харчових підприємств тощо [2]. Однак, фотокаталітичні методи й досі не отримали широкого впровадження через недосконалість самих фотокаталізаторів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Серед багатьох неорганічних матеріалів, які розглядаються як фотокаталізатори, найбільшої популярності отримав титану (IV) оксид (TiO_2). Вперше фотокаталітичну активність TiO_2 виявили Фуджишима і Хонда у 1972 році, при використанні в фотоелектрохімічному процесі, ефективність якого не перевищувала 10% [3]. Титану (IV) оксид відрізняється високою фоточутливістю і володіє прийнятною шириною забороненої зони (Eg = 3,2 eV). Він утримує домінуючу позицію у фотокаталізі оскільки він також є хімічно і біологічно інертним і має низьку вартість та належить до числа найбільш часто використовуваних фотокаталізаторів [4-6].

Титану (IV) оксид існує у вигляді кількох модифікацій. У природі зустрічаються кристали тетрагональної (анатаз, рутил) і ромбічної сингоній (брукіт) [7; 8]. Вважається, що анатазна модифікація TiO_2 – це найбільш ефективна модифікація як в фотостимулюючих каталітичних, так і в фотоелектричних реакціях. Посилення фотоактивності у анатазу може бути приписано вищому розташуванню рівня Фермі (на 0,1 еВ) в порівнянні з рутилом. Крім того, може грати свою роль різниця в ступенях гідроксилювання поверхні [9]. Вважається, що рутильна фаза має слабкі фотокаталітичні властивості, проте рутильна фаза може бути як активною так і неактивною в залежності від методу отримання титану (IV) оксиду [10; 11]. Одним з найбільш популярних методів отримання нанорозмірних частинок оксидів металів є гідроліз металовмісних прекурсорів, наприклад, їх алкооксидів, хлоридів або сульфатів [12; 13].

Отже, на наш погляд, фотокаталітичний метод з використанням хімічно стабільних, нетоксичних та високофотоактивних до широкого спектру органічних забрудників фотокаталізаторів, значною перевагою якого є повна так звана «мінералізація» органічних полютантів, і досі є вкрай актуальним напрямком дослідження.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. Незважаючи на велику кількість публікацій, що присвячені синтезу та властивостям різноманітних фотокаталізаторів, в тому числі, на основі титану (IV) оксиду, до кінця так і не встановлено, що саме чинить істотний вплив на фотокаталітичну активність TiO_2.

Мета статті. Метою даного дослідження було характеризація та виявлення фотокаталітичних властивостей порошків титану (IV) оксиду, отриманих гідролітичним методом за різного співвідношення прекурсору титану (IV) оксиду і води.

Виклад основного матеріалу. Як вихідні реагенти використовували прекурсор титану (IV) оксиду, отриманого перегонкою розчину титану (IV) хлориду в абсолютизований бутиловий спирт.

Синтез титану (IV) оксиду проводили гідролізом прекурсору титану (IV) оксиду у воді. Суміш при інтенсивному перемішуванні нагрівали до температури 96°С і витримували протягом 40 хвилин для осадження титану (IV) оксиду. Потім одержану суміш висушували при температурі 80°С впродовж 6 годин.

Перший зразок TiO_2 отримували гідролізом прекурсору титану (IV) оксиду у воді у відношенні 1:5 у перерахунку на чистий титан. Зразки

© Кутузова А.С., Донцова Т.А., 2016

2 і 3 отримували аналогічним чином із співвідношенням прекурсору титану (IV) оксиду і води 1:7,5 та 1:10, відповідно. Зразок 4 отримували гідролізом прекурсору титану (IV) оксиду у воді у відношенні 1:10 у перерахунку на чистий титан, але прекурсор титану (IV) оксиду і воду попередньо окремо нагрівали до температури 96°С, після чого змішували і витримували протягом 40 хвилин для осадження титану (IV) оксиду.

Отримані зразки TiO_2 досліджували на рентгенівському дифрактометрі IV Rigaku з CuKa випромінюванням. Розмір частинок отриманих зразків визначали на просвічуючому електронному мікроскопі ПЭМ 100-01. Сорбційні та фотокаталітичні властивості вивчали вимірюванням оптичного поглинання метиленового синього на спектрофотометрі UV-5800 (PC). Властивості отриманих зразків TiO_2 порівнювали з властивостями P25-TiO_2 Aeroxide (80% анатазу, 20% рутилу) виробництва Evonik.

Дифрактограми зразків 1÷4 TiO_2 зображені на рисунку 1.

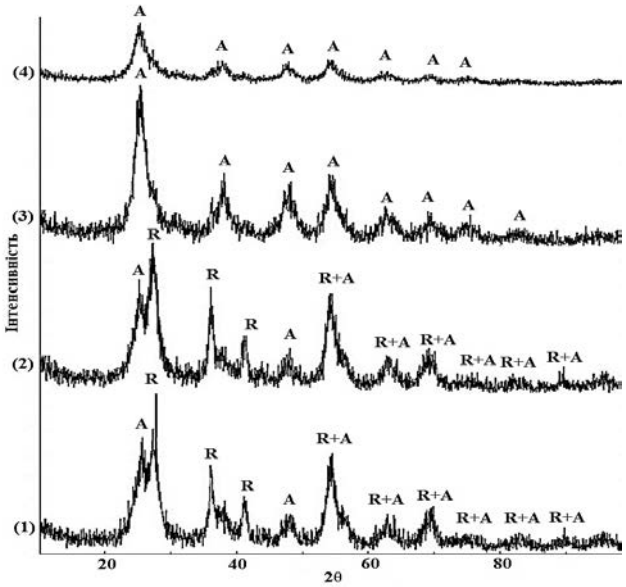

Рис. 1. Дифрактограми зразків 1-4 TiO_2

Таблиця 1

Результати рентгенофазового аналізу

Зразок	Фаза	Вміст фази, %	Розмір кристалітів, нм
1	анатаз	15,9	5,7
	рутил	84,1	2,38
2	анатаз	17,8	–
	рутил	82,2	2,89
3	анатаз	100	3,04
4	анатаз	100	3,0

Згідно рисунку 1, найінтенсивніші піки на дифрактограмі зразка 1 (кути 2θ: 25,8; 48,2 град) відповідають фазі анатазу, кути 2θ: 27,2; 36,1; 41,4 – фазі рутилу, а кути 2θ: 37,7; 54,5; 63,0; 69,5; 75,3; 83,0 – суміші фаз анатазу і рутилу. Дифрактограма зразку 2 аналогічна. Найінтенсивніші піки на дифрактограмі зразка 3 (кути 2θ: 25,2; 37,8; 47,9; 54,3 град) відповідають фазі анатазу. Дифрактограма зразку 4 аналогічна. Результати рентгенофазового аналізу наведено в таблиці 1. Отже, запропонований метод синтезу TiO_2 дозволяє отримувати нанопорошки з різним вмістом фаз, при чому зі зменшенням кількості титанового прекурсору вміст анатазу збільшується.

ПЕМ-зображення зразків 1÷4 титану (IV) оксиду наведені на рисунку 2. З рисунку 2 можна побачити, що частинки титану (IV) оксиду характеризуються полікристалічною структурою та мають губчатоподібну форму з розмірами агрегатів 300÷600 нм.

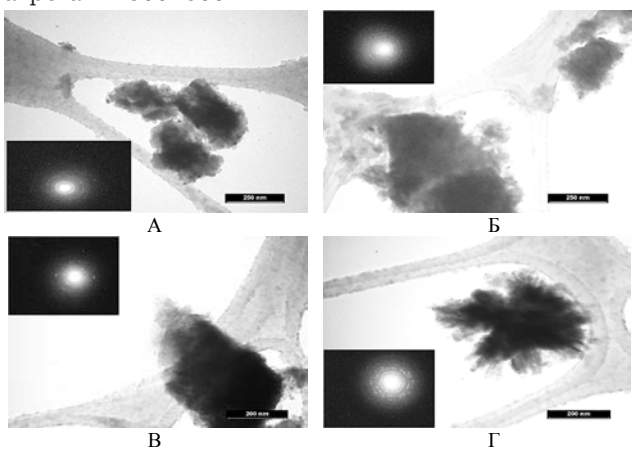

Рис. 2. ПЕМ зображення зразків TiO_2: А – зразок 1, Б – зразок 2, В – зразок 3, Г – зразок 4

Визначення точки нульового заряду (ТНЗ) було проведено за кривими потенціометричного титрування. Дані криві в присутності фонового електроліту з трьома різними концентраціями для зразка 1 наведено на рисунку 3.

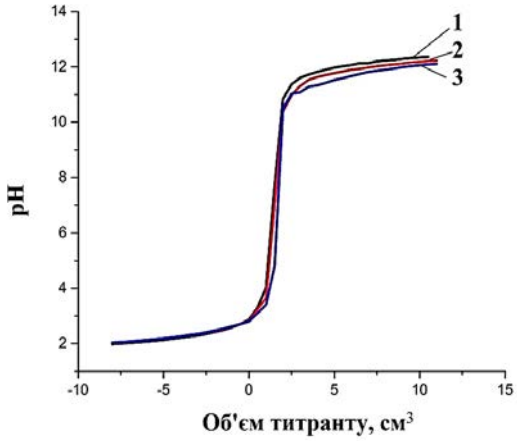

Рис. 3. Криві потенціометричного титрування зразка 1: 1 – крива титрування розчину NaCl (0,1 моль/дм³), 2 – крива титрування розчину NaCl (0,01 моль/дм³), 3 – крива титрування розчину NaCl (0,001 моль/дм³)

Криві потенціометричного титрування для зразків 2÷4 титану (IV) оксиду, а також зразка P25-TiO_2 Aeroxide аналогічні. Отримані значення pH точок нульового заряду зразків наведено в таблиці 2. Як видно з таблиці 2, із зменшенням вмісту титанового прекурсору значення pHТНЗ зменшується.

Сорбційні властивості зразків титану (IV) оксиду було досліджено на модельних розчинах метиленового синього. Зміну концентрації метиленового синього в залежності від тривалості процесу сорбції для кожного зразка титану (IV) оксиду наведено на рисунку 4.

Таблиця 2

Точки нульового заряду зразків

Зразок	pHТНЗ
1	2,7
2	2,69
3	2,68
4	2,44
P25	2,76

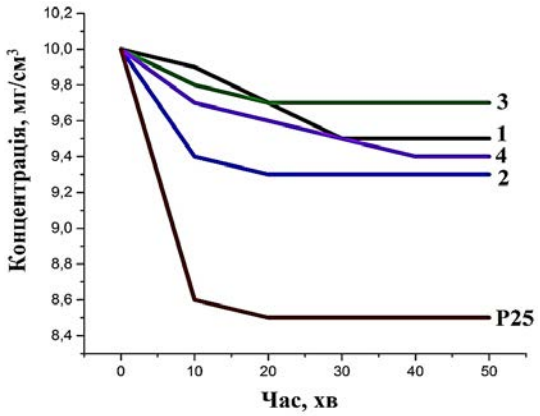

Рис. 4. Зміна концентрації метиленового синього внаслідок процесу сорбції на TiO_2: 1 – зразок 1; 2 – зразок 2; 3 – зразок 3; 4 – зразок 4; P25 – зразок P25-TiO_2 Aeroxide

Виходячи з даних, наведених на рисунку 4, найкращі сорбційні властивості має зразок P25, а серед синтезованих – зразок 2.

Дослідження фотокаталітичних властивостей зразків титану (IV) оксиду було проведено також на модельних розчинах метиленового синього. Дослідження проводили аналогічно сорбційним за одним тільки виключенням – додатково використовували УФ-випромінювання (254 нм, потужність 9 Вт). Зміну концентрації метиленового синього в залежності від тривалості процесу фотокаталізу для кожного зразка титану (IV) оксиду наведено на рисунку 5. Як можна бачити з рисунку 5, зразок P25 та зразок 1 повністю знебарвлюють розчин метиленового синього, при чому зі збільшенням $pH_{ТНЗ}$ TiO_2 його фотокаталітична властивість покращується.

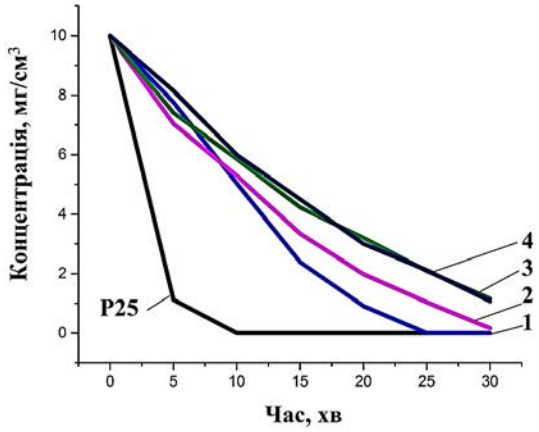

Рис. 5. Зміна концентрації метиленового синього внаслідок фотокаталізу TiO_2: 1 – зразок 1; 2 – зразок 2; 3 – зразок 3; 4 – зразок 4; P25 – зразок P25-TiO_2 Aeroxide

Висновки і пропозиції. Гідролітичним методом синтезовано наноікристалічні порошки TiO_2 з розмірами агрегатів 300÷600 нм. Виявлено, що зі зменшенням вмісту титанового прекурсору збільшується вміст фази анатазу та зменшується точка нульового заряду. Встановлено, що точка нульового заряду суттєво впливає на фотокаталітичні властивості TiO_2.

Наступним кроком необхідно більш детально дослідити хімію поверхні частинок TiO_2 на їх фотокаталітичні властивості, використовуючи модельні розчини з полютантами різного генезису.

Список літератури:

1. Ibhadon A. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications [Text] / A. Ibhadon, P. Fitzpatrick // 2 C-Tech Innovation. – 2013. – № 3. – P. 12-21.
2. Sharma S. A general review on advanced oxidation processes for waste water treatment [Text] / S. Sharma, J. P. Ruparelia, L. P. Manish // Nirma University, Ahmedabad. – 2011. – Vol. 08-10. – P. 1-7.
3. Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [Text] / A. Fujishima, K. Honda // Nature. – 1972. – Vol. 238. – № 3. – P. 37-38.
4. Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии [Текст] / Ю. В. Плесков. – М.: Химия. – 1990. – 176 с.
5. Hafizah N. Nanosized TiO_2 photocatalyst powder via sol-gel method: effect of hydrolysis degree on powder properties [Text] / N. Hafizah, I. Sopyan // Int. J of Photoen. – 2009. – Vol. 78. – P. 40-48.
6. Thompson T. L. Surface science studies of the photoactivation of TiO_2 – New photochemical processes [Text] / T. L. Thompson, Jr. J. T. Yates // Chem. Rev. – 2006. – Vol. 106. – P. 4428-4453.
7. Diebold U. The surface science of titanium dioxide [Text] / U. Diebold // Surf. Sci. Rep. – 2003. – Vol. 48. – Pp. 53-229; Suryakanth J., Arivazhagan V., Manonmani M. et. al. Functionalisation of MWCNT with SnO_2 through sol-gel route // Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials. – 2011. – Vol. 3. – № 2. – P. 31–38.
8. Li J.-G. Anatase, Brookite and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties [Text] / Ji-Guang Li, Takamasa Ishigaki, Xudong Sun // J. Phys. Chem. C – 2007. – Vol. 111. – № 13. – Pp. 4969-4976.
9. Reyes-Coronado D., Rodrнguez-Gattorno G., Espinosa-Pesqueira M.E., Cab C., de Coss R., Oskam G. // Phase-pure TiO_2 nanoparticles: anatase, brookite and rutile [Text] // Nanotechnology. – 2008. – Vol. 19. – № 14. – P. 1-5; Bongani S., Gerald F., David E. et. al. Self-Catalytic Growth of Tin Oxide Nanowires by Chemical Vapor Deposition Process // Journal of Nanomaterials. – 2013. – № 5. – P. 3–10.
10. Zhang Q. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO_2 powders prepared by $TiCl^4$ hydrolysis [Text] / Q. Zhang, L. Gao, J. Guo // Appl Catal B Environ. – 2000. – Vol. 26. – P. 207-215.
11. Sclafani A. Influence of the preparation methods of titanium dioxide on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion [Text] / A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello // J. Phys Chem. – 1990. – Vol. 94. – P. 829-832.

12. Septawendar R. Effect of the hydrolysis catalyst NH4OH on the preparation of calcia stabilized zirconia with sugar as a masking agent at low temperatures [Text] / R. Septawendar, B.S. Purwasasmita, S. Sutardi // Journal of the Australian Ceramic Society. – 2013. – Vol. 49. – № 1. – P. 101-108.
13. Mahshid S. Synthesis of TiO_2 nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution [Text] / S. Mahshid, M. G. Sasani, M. Askari et al. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2006. – Vol. 9. – № 2. – P. 65-68.

Кутузова А.С., Донцова Т.А.
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНА ОКСИДА, ПОЛУЧЕННОГО ГИДРОЛИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Аннотация
Получены порошки титана (IV) оксида гидролитическим способом с различным соотношением исходных реагентов. Полученные порошки исследовали дифракционными методами анализа, электронной микроскопией и ИК-спектроскопией. Определено, что синтезированные порошки TiO_2 являются нанокристаллическими с размерами агрегатов в диапазоне 300÷600 нм. Выявлено, что при уменьшении количества титанового прекурсора точка нулевого заряда уменьшается. Установлено, что содержание титанового прекурсора значительно влияет на фазовый состав порошков и их адсорбционно-фотокаталитические свойства.
Ключевые слова: титана (IV) оксид, гидролитический способ, наночастицы, точка нулевого заряда, сорбция, фотокатализ.

Kutuzova A.S., Dontsova T.A.
National Technical University of Ukraine
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF TITANIUM OXIDES OBTAINED BY HYDROLYTIC METHODS

Summary
The titanium (IV) oxide powders were obtained using hydrolytic method with different ratio of the initial reagents. The obtained powders studied by diffraction methods of analysis, electron microscopy and infrared spectroscopy. The synthesized TiO_2 powders are nanocrystalline with unit size in the range 300÷600 nm. It was found that zero point charge decreases with the decreasing of the Titania precursor content. It was established that Titania precursor content significantly influences the phase composition of powders and their adsorption-photocatalytic properties.
Keywords: titanium (IV) oxide, hydrolytic method, nanoparticles, zero point charge, sorption, photocatalysis.