

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ФОТОЧУТЛИВИХ ВУГЛЕЦЬВМІСНИХ ПЛІВОК ДІОКСИДУ ТИТАНУ

Н.В. Вітюк¹, Н.П. Смірнова¹, Т.О. Буско², М.П. Куліш²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, nvityuk@gmail.com

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Просп. Академіка Глушкова, 2/1, Київ, 03127, Україна

Золь-гель методом, з використанням α -терпніюлу як джерела вуглецю, синтезовані C-TiO₂ плівки. З використанням методів РФА та КР встановлено, що в плівках формується лише фаза анатазу. Для C-TiO₂ плівок після температурної обробки при 200⁰С в спектрах КР спостерігається смуга коливання при 1604 см⁻¹, що свідчить про присутність в плівках вуглецю. Одержані C-TiO₂ плівки є ефективними фотокаталізаторами в окисно-відновних процесах. Найбільшу активність при опроміненні видимим світлом виявили плівки з співвідношенням компонентів 2,5 після термообробки як при 200, так і при 500⁰С.

Вступ

Сенсibiliзація напівпровідникового фотокаталізатора TiO₂ до видимого світла є перспективним напрямком для суттєвого збереження енергії та можливості використання сонячного світла для його активації. Для сенсibiliзації TiO₂ використовуються різні допанти: іони перехідних металів, органічні молекули барвників тощо, які або вводять в матрицю TiO₂, або адсорбують на його поверхні. Протягом останніх років великий інтерес викликає фотокаталізатор TiO₂, модифікований вуглецем, який має цікаві фотокаталітичні властивості [1–6]. Активно вивчаються вуглецеві радикали (CR), що широко застосовуються, наприклад, алкіл-радикали є високореактивними хімічними частинками. В роботах [1, 3, 4] показано, що при модифікуванні діоксиду титану вуглецем відбувається заміщення атомів кисню на атоми вуглецю в ґратці TiO₂ та формується домішковий рівень С2р біля дна валентної зони діоксиду титану. Авторами [1, 4, 7, 8] при вивченні кристалічної структури було встановлено формування кристалічної фази як анатазу, так і рутилу. В роботах [2, 9–12] при синтезі золь-гель методом з'ясовано, що відбувається формування лише анатазу. Але в кожному з зазначених випадків процедура приготування вуглецевмісних зразків дуже трудомістка, розрахована на довгий час одержання та потребує дотримання багатьох інших умов, таких як висока температура, тиск, інертна атмосфера (Ar, N₂) та ін. [1, 3, 4, 7]. Тому розробка умов синтезу, що дозволяє отримати фотокаталізатор, чутливий до видимого світла без використання високих температур, є актуальним. В даній роботі золь-гель методом синтезовані тонкі вуглецевмісні плівки (C:TiO₂) та досліджено вплив використаного модифікатора на структурні, оптичні і фотокаталітичні властивості.

Експериментальна частина

Всі зразки синтезовано золь-гель методом з використанням алкоксиду титану Ti(OiPr)₄ (97%, Aldrich), Et(OH) (х.ч.) та α -терпніюлу (99%, Aldrich), як джерела вуглецю чи вуглецевих радикалів, при температурах обробки: 200⁰С (C:TiO₂ (200)), 250⁰С (C:TiO₂ (250)), 300⁰С (C:TiO₂ (300)) та 500⁰С (C:TiO₂ (500)) та співвідношенням C:TiO₂ (0,8; 1,7; 2,5). Час термообробки зразків складав: 1 год до та 0,5 год при зазначених температурах.

Кристалічну структуру С:TiO₂ плівок та порошоків визначали за допомогою дифракції рентгенівських променів. Дифрактограми зразків С:TiO₂ реєстрували на дифрактометрі Дрон-4-07 у випромінюванні CuK_α лінії аноду з нікелевим фільтром у відображеному пучку і геометрії знімання по Бреггу – Брентано. Середній розмір кристалів для анатазу визначали за уширенням окремо розміщеної лінії (200).

Для спектروفотометричних досліджень плівки наносили на кварцові та кремнієві підкладки. Використовували шестишарові покриття, які були одержані послідовним нанесенням після висушування кожного шару при кімнатній температурі.

Фотокаталітичну активність вуглецьмісних плівок TiO₂ досліджено в двох тестових реакціях – фотовідновлення біхромат-іонів в присутності донора електронів Na₂ЕДТА та фотоокиснення антибіотика тетрацикліну (ТС). Суміш Cr(VI) / Na₂ЕДТА цікава тим, що додавання донора електронів сприяє гетерогенному фотокаталітичному відновленню Cr(VI) [13]. Така суміш може також бути використана як модель для реальних стічних вод, де часто разом присутні окисник і відновник.

При фотовідновленні біхромат-іонів вихідна концентрація K₂Cr₂O₇ у водному розчині становила 4·10⁻⁴ моль/л; концентрація донора електронів Na₂ЕДТА – 4·10⁻⁴ моль/л. При фотоокисненні водного розчину антибіотика (ТС) вихідна концентрація його становила 2·10⁻⁵ моль/л. Опромінення розчинів проводили у термостатованому кварцовому реакторі (40 мл). Температура реакційного середовища – 22 ± 1 °С. Опромінення проводили в присутності однієї плівки з фотокаталізатором масою 4 ± 1 мг. При опроміненні реакційна суміш перемішувалася за допомогою магнітної мішалки на повітрі.

Як джерело УФ-світла використовували ртутну лампу високого тиску ДРТ-1000. Для опромінення розчинів видимим світлом використовували світлофільтр ЖС-10, що відрізає УФ світло нижче довжини хвилі 400 нм. Спектри поглинання розчинів до і після опромінення досліджували за допомогою спектروفотометра Lambda UV-Vis (Perkin Elmer) в кварцовій кюветі товщиною 1 см. рН розчину задавали додаванням НСlO₄ і контролювали іономіром И-120.1.

Результати та обговорення

Методом РФА досліджено кристалічну структуру вуглецьмісних плівок TiO₂. Встановлено, що С:TiO₂ плівки після термічної обробки при 200⁰С рентгеноаморфні. Можливо формуються частинки з розміром менше 2 нм, оскільки з літератури відомо, що при введенні в прекурсор під час синтезу α-терпініолу формуються частинки меншого розміру і розподіл таких частинок більш вузький, ніж за його відсутності [14]. Вже для плівок С:TiO₂ (300) в спектрах РФА спостерігаються піки, що відповідають кристалізації TiO₂ в фазі анатазу, з середнім розміром кристалів близько 4 нм.

На рис.1 а наведено спектри плівок С:TiO₂ (500) з різним вмістом вуглецю. За положенням головних смуг встановлено, що відбувається кристалізація TiO₂ в фазі анатазу з середнім розміром кристалів, 17, 8 і 11 нм для співвідношення компонентів в плівках С:TiO₂ 0,8; 1,7 і 2,5 відповідно. На рис. 1 б наведено спектри комбінаційного розсіювання плівок С:TiO₂ (500) з різним співвідношенням компонентів. За положенням головних коливальних мод встановлено, що відбувається кристалізація TiO₂ в фазі анатазу.

В спектрах КР плівок С:TiO₂ (200) спостерігається полоса коливання на 151 см⁻¹, що відповідає TiO₂ в фазі анатазу і згідно [15] свідчить про формування частинок TiO₂ меншого розміру ніж після термічної обробки при температурі 500⁰С. Коливання в області 1604 см⁻¹ є характерним для вуглецю [7]. В спектрах плівок на рис. 1 б коливання, характерні для вуглецю, відсутні, а мають місце лише коливання, характерні для TiO₂.

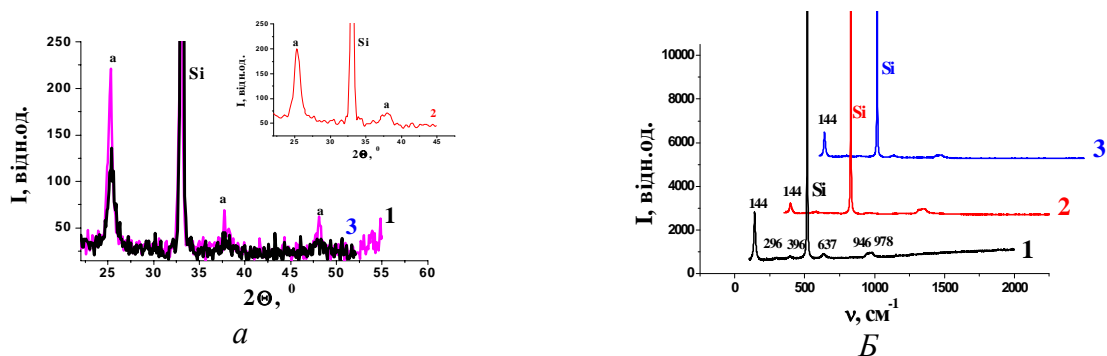


Рис. 1. а) спектри РФА плівок С:TiO₂ (500): 1 – 0,8; 2 – 1,7; 3 – 2,5; б) спектри КР плівок С:TiO₂ (500): 1 – 0,8; 2 – 1,7; 3 – 2,5.

При вивченні оптичних властивостей плівок С:TiO₂ при різних співвідношеннях компонентів та температурах обробки з використанням спектрів оптичного поглинання (рис. 2) розраховані значення енергії забороненої зони (E_{33}) (табл. 1). При температурі обробки плівок 200⁰С значення E_{33} менше за 3,2 еВ, що згідно з [6] свідчить про заміщення атомів кисню атомами вуглецю та можливість формування С2р рівня орбіталей в забороненій зоні діоксиду титану і про можливість активації напівпровідника світлом з меншою енергією.

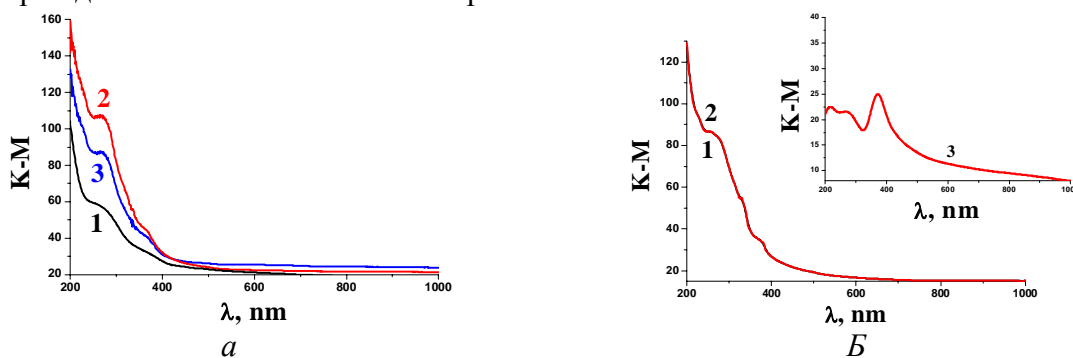


Рис. 2. Спектри поглинання: а–плівок С:TiO₂ (200) та б–С:TiO₂ (500) з співвідношенням компонентів: 0,8 (1), 1,7 (2), 2,5 (3).

Для плівок С:TiO₂ після термічної обробки при 500⁰С значення E_{33} відповідає нанорозмірному TiO₂ в фазі анатазу. За даними спектрів КР після термічної обробки при температурі 500⁰С коливання, що відповідають вуглецю, відсутні. Це свідчить про те, що вуглець в даному випадку на формування E_{33} не впливає.

Таблиця 1. Значення енергії забороненої зони (E_{33}) в залежності від співвідношення компонентів та температури обробки вуглецьвмісних плівок TiO₂

С:TiO ₂	0,8	0,8	1,7	1,7	2,5	2,5
T, ⁰ С	200	500	200	500	200	500
E_{33} , еВ	2,7	3.2	2,7	3.2	2,8	2,5; 3,2

На рис. 3 наведені кінетичні криві процесу фотовідновлення іонів Cr(VI) до Cr(III) в присутності С:TiO₂ плівок з різним співвідношенням компонентів та різною температурою обробки. Встановлено, що найбільш активними в цьому процесі є плівки С:TiO₂ (200) з співвідношенням компонентів 1,7 (рис. 3 а, крива 3) ($k = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$). Після обробки плівок С:TiO₂ при температурі 500⁰С більш ефективними фотокатализаторами є плівки з співвідношенням 0,8 (рис. 3 б, крива 2) ($k = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$).

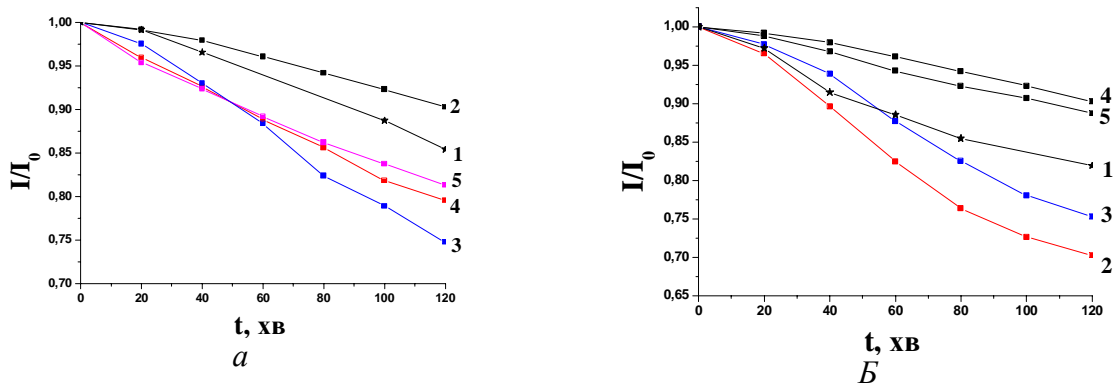


Рис. 3. Кінетичні криві фотовідновлення іонів Cr(VI) до Cr(III) при УФ-опроміненні в присутності плівок C:TiO₂ після термічної обробки при 200⁰C (а) та 500⁰C (б); C:TiO₂: 1 –0; 2 – 0,8; 3 – 1,7; 4 – 2,5; 5 – 7.

Вплив кількості модифікатора на фотокаталітичні властивості плівок C:TiO₂ під видимим світлом досліджували в реакції фотовідновлення іонів хрому. З'ясовано, що порівняно з TiO₂ плівками, одержаними без використання α-терпініюлу, плівки C:TiO₂ є більш активними (рис. 4). При термічній обробці плівки при температурі 200⁰C і співвідношенні C:TiO₂ 2,5 ($k = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$) (крива 4) різниця ефективності фотокаталізаторів майже в п'ять разів більша ніж у плівки TiO₂ ($k = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$) (крива 1). А у випадку термообробки при температурі 500⁰C плівки з співвідношенням компонентів 2,5 ($k = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$) вдвічі ефективніші порівняно з не модифікованими ($k = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$).

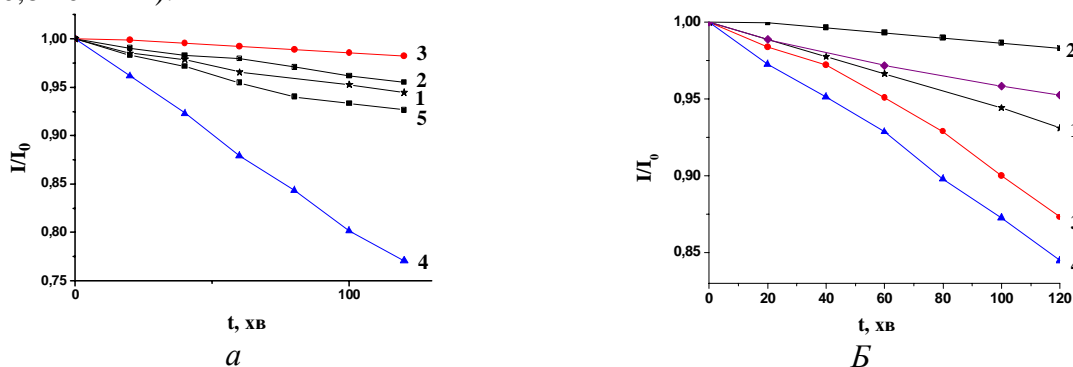


Рис.4. Кінетичні криві фотовідновлення іонів Cr(VI) до Cr(III) під видимим світлом в присутності плівок TiO₂ (1) та C:TiO₂ в співвідношеннях: 0,8 (2); 1,7 (3); 2,5 (4); 7 (5) після термічної обробки при температурі 200⁰C (а) та 500⁰C (б).

При підвищенні вмісту джерела вуглецю в TiO₂ плівках до співвідношення C:TiO₂ 7 в обох випадках спостерігається зниження їх фотокаталітичної активності. Синтезовані вуглецьвмісні плівки є активними фотокаталізаторами і в реакції окиснення.

Таблиця 2. Значення константи швидкості реакції фотоокиснення антибіотику ТС під УФ-опроміненням в присутності плівок C:TiO₂ в залежності від співвідношення компонентів та температури їх обробки

C:TiO ₂	0,8	0,8	1,7	1,7	2,5	2,5
T, ⁰ C	200	500	200	500	200	500
k · 10 ³ , хв ⁻¹	2,9	3,0	1,6	1,4	1,6	1,1

Фотоокиснення антибіотику тетрацикліну (ТС) в присутності C:TiO₂ плівок під УФ-опроміненням відбувається при співвідношенні компонентів 0,8 (табл. 2) як для плівок після термообробки при 200, так і 500⁰C. При подальшому підвищенні вмісту вуглецю в плівках відбувається зниження їх фотокаталітичної активності.

Як вже було зазначено вище, згідно з [4] в плівках C:TiO₂ відбувається заміщення атомів кисню атомами вуглецю в ґратці TiO₂, що дає змогу використовувати такого типу фотокатализатор при опроміненні видимим світлом. Можливий механізм сенсibiliзації діоксиду титану в вуглецьвмісних плівках TiO₂ зображено на схемі 1.

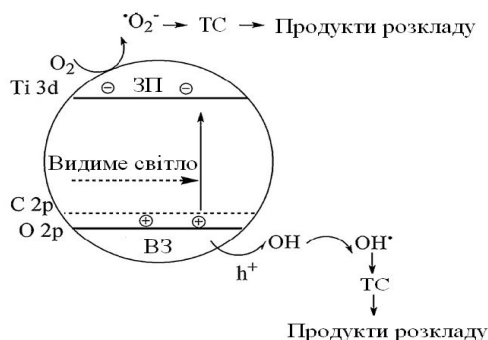


Схема 1. Механізм сенсibiliзації TiO₂ до видимого світла за присутності в плівках вуглецю [4].

Як видно зі схеми, при заміщенні атомів кисню відбувається формування C2p рівня біля валентної зони TiO₂, що дає змогу активувати напівпровідник світлом з меншою енергією.

Висновки

Методом КР та РФА встановлено, що в плівках C:TiO₂ діоксид титану кристалізується в фазі анатазу. При температурі обробки 500⁰С розмір частинок становить ~ 10 нм, при температурі обробки 200⁰С – < 2 нм. Для плівок C:TiO₂ (200⁰С) в спектрах КР спостерігається пік, що відповідає вуглецю при 1604 см⁻¹. Одержані золь-гель методом плівки C:TiO₂ є більш ефективними фотокатализаторами ніж вихідний TiO₂ в окисно-відновних процесах як під УФ-опроміненням, так і під дією видимого світла. Найбільшу активність при опроміненні видимим світлом виявили плівки з співвідношенням компонентів 2,5 як при температурі обробки 200, так і 500⁰С.

Література

1. Park Yi., Kim W., Park H. Carbon-doped TiO₂ photocatalyst synthesized without using an external carbon precursor and the visible light activity // Appl. Catal. B. – 2009. – V. 91. – P. 355–361.
2. Li Yu., Hwang D.-S., Lee N.H., Kim S.-J. Synthesis and characterization of carbon-doped titania as an artificial solar light sensitive photocatalyst // Chem. Phys. Lett. – 2005. – V. 404. – P. 25–29.
3. Wong M.-S., Hsu Sh.-W., Koteswara Rao K., Kumar Ch.P. Influence of crystallinity and carbon content on visible light photocatalysis of carbon doped titania thin films // Mol. Catal. A: Chem. – 2008. – V. 279. – P. 20–26.
4. Wu Yo., Zhang J., Xiao L., Chen F. Properties of carbon and iron modified TiO₂ photocatalyst synthesized at low temperature and photodegradation of acid orange 7 under visible light // Appl. Surf. Sci. – 2010. – V. 256, N. 13. – P. 4260–4268.
5. Yang J., Bai H., Jiang Qi., Lian J. Visible-light photocatalysis in nitrogen-carbon-doped TiO₂ films obtained by heating TiO₂ gel-film in an ionized N₂ gas // Thin Solid Films. – 2008. – V. 516. – P. 1736–1742.
6. Mai L., Huang Ch., Wang D. Effect of C doping on the structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films // Appl. Surf. Sci. – 2009. – V. 255. – P. 9285–9289.
7. Ye X.J., Zhong W., Xu M.H. The magnetic property of carbon-doped TiO₂ // Phys. Lett. A. – 2009. – V. 373. – P. 3684–3687.
8. Xiao Qi, Ouyang L. Photocatalytic activity and hydroxyl radical formation of carbon-doped TiO₂ nanocrystalline: Effect of calcinations temperature // Chem. Eng. – 2009. – V. 148. – P. 248–253.
9. Xu J., Ao Ya., Fu D., Yuan Ch. Synthesis of fluorine-doped titania-coated activated carbon under low temperature with high photocatalytic activity under visible light // Phys. Chem. Sol. – 2008. – V. 69. – P. 2366–2370.

10. Xu Qi., Wellia D.V., Sk M.A. Transparent visible light activated C-N-F-codoped TiO₂ films for self-cleaning applications // Photochem. photobiol. A. – 2010. – V. 210. – P. 181–187.
11. Xiao Qi, Zhang J., Xiao Ch., Si Zh., Tan X. Solar photocatalytic degradation of methylene blue in carbon-doped TiO₂ nanoparticles suspension // Solar Energy. – 2008. – V. 82. – P. 706–713.
12. Gao H., Ding Cu., Dai D. Density functional characterization of C-doped anatase TiO₂ with different oxidation state // J. Mol. Struct.: Theochem. – 2010. – V. 944. – P. 156–162.
13. Wu T., Lui G., Zhao J. Photoassisted degradation of dye pollutants. V. self-photosensitized oxidative transformation of rodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO₂ dispersions // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102. – P. 5845–5851.
14. Петрик І.С., Смірнова Н.П., Фролова О.К. Синтез та оптичні характеристики нанорозмірних пористих плівок, одержаних золь-гель методом // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2004. – Вип. 10. – С. 90–94.
15. Zhang W.F., He Y.L., Zhang M.S. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals // J. Phys. D. – 2000. – V. 33. – P. 912–916.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

Н.В. Витюк¹, Н.П. Смирнова¹, Т.А. Буско², Н.П. Кулиш²

¹*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, nvityuk@gmail.com*

²*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
Прсп. Академика Глушкова, 2/1, Киев, 03127, Украина*

Золь-гель методом, с использованием α-терпиниола как источника углерода синтезированы пленки C–TiO₂. Методами РФА и КР установлено формирование в пленках только фазы анатаза. В спектрах КР пленок C:TiO₂ после температурной обработки при 200⁰C наблюдается колебание при 1604 см⁻¹, что свидетельствует о присутствии в пленках углерода. Полученные пленки C:TiO₂ являются эффективными фотокатализаторами в окислительно-восстановительных процессах. Наибольшую активность при облучении видимым светом проявляют пленки с соотношением компонентов 2,5 как после термообработки как при 200, так и 500⁰C.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PHOTONSENSITIVE CARBON-DOPED TITANIUM OXIDE FILMS

N.V. Vityuk¹, N.P. Smirnova¹, T.O. Busko², M.P. Kulish²

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine, nvityuk@gmail.com*

²*National Kyiv Shevchenko University, Department of Physics, Ukraine
2/1, Academician Glushkov Avenue, Kyiv, 03127, Ukraine*

C-TiO₂ films were synthesized by sol-gel method using α-terpinol as a source of carbon. The anatase phase in the films was determined using XRD and Raman techniques. For C-TiO₂ films after treatment at 200⁰C in the Raman spectra fluctuations are observed in the 1604 cm⁻¹, which indicate the presence of carbon in the films. C-TiO₂ films obtained are effective photocatalysts for redox processes. The most active films on irradiation with visible light were those with the C–TiO₂ ratio of 2,5 after treatment at 200⁰C and 500⁰C.