

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ ПЛІВОК ДЛЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ Cr(VI) У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Н. Вітюк, Я. Дивінський, Г. Єременко, Н. Смірнова, О. Оранська

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164
e-mail: annerem@mail.kar.net*

Золь-гель методом з алкоксидів цирконію та титану синтезовані міцні прозорі $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ плівки завтовшки до 600 нм на скляних субстратах. Завдяки застосуванню ацетилацетону як комплексоутворюючого агента, що контролює швидкість гідролізу, забезпечено стабільність прекурсорів та утворення гомогенного покриття, стійкого в лужному та кислому середовищі. Найбільш активними в фотореакції відновлення токсичних іонів Cr(VI) до нетоксичних - Cr(III) виявилися плівки з співвідношенням $\text{ZrO}_2:\text{TiO}_2$ (30:70) та структурою твердого розчину заміщення.

Crack-free abrasion-resistant $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ transparent films with thickness up to 600 nm on the glass substrates were prepared by the low-temperature sol-gel process from the Zr and Ti alkoxides by using acetylacetone as a chelating agent. The complexing agent controlled the rate of hydrolysis of the precursor alkoxides, resulting in the formation of homogeneous transparent films stable in strong base and acid conditions. The films with $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ ratio 30 : 70 are high active in the photoreduction of toxic Cr(VI) ions to non-toxic Cr(III) ions .

Вступ

Останнім часом проблеми видалення токсичних небезпечних хімічних речовин, таких, як важкі метали та радіоактивні ізотопи, із промислових стоків та забруднених територій визначені як інтернаціональні пріоритети. Одним з найбільш токсичних забруднювачів довкілля є Cr(VI) , присутній в великій кількості у відходах різноманітних виробництв.

Багато досліджень присвячено каталітичній активності TiO_2 - фотокатализатора, який застосовується для очищення води та повітря при вирішенні проблем знищення мікроорганізмів, очищення масел, відновлювального нанесення важких металів – Pt^{4+} , Rh^{3+} , Cr^{6+} з водних розчинів на поверхні [1]. Диоксид цирконію (ZrO_2) також застосовують в гетерогенному каталізі [2], але в реакціях фотоокиснення активність ZrO_2 зразків загалом нижча, ніж TiO_2 .

Механізм фотокаталітичної дії допованого TiO_2 остаточно не з'ясований, його зумовлюють як структурні і оптичні властивості, так і хімія поверхні, що залежать від способу одержання. Отримані золь-гель методом композити, в яких фотоактивний нанорозмірний диоксид титану комбінується з іншими оксидами, такими як диоксиди кремнію, цирконію, церію, ніобію мають кращу термічну, механічну, хімічну стабільність, більш розвинену поверхню, ніж чистий TiO_2 . Подвійні Ti/Zr -оксиди є найбільш перспективними матеріалами з високою температурною і хімічною стійкістю та поліпшеними фотокаталітичними властивостями [3, 4].

Недоліком застосування TiO_2 каталізаторів у вигляді порошків є великі затрати на приготування стійких суспензій маленьких частинок TiO_2 в розчині та їх відокремлення від продуктів реакції. Успішним розв'язанням цих проблем є використання TiO_2 у вигляді плівок, які можуть знайти широке застосування в практиці, зокрема для контролю за хромвмісними забрудненнями електронної індустрії.

В цій роботі отримані $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ плівки з вмістом 5–95% ZrO_2 на скляних субстратах, методами електронної та рентгенівської спектроскопії вивчено їх структуру та досліджено фотокаталітичну активність в реакції фотовідновлення Cr(VI) в присутності EDTA.

Експериментальна частина

Для синтезу $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ плівок використовували $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ та $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (Aldrich) без подальшого очищення, ацетилацетон та ізо-пропанол (х.ч.) додатково дистилювали. Для отримання стабільного прекурсор до буюксиду цирконію додавали ацетилацетон, як комплексоутворювач, у співвідношенні 1:1, потім цю суміш додавали по краплинах при інтенсивному перемішуванні до суміші $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ з ацетилацетоном (1:1) та 1 н. HNO_3 в ізопропанолі. З отриманого прозорого розчину, який містив 8% $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$, наносили плівки на попередньо очищені скляні субстрати. Плівки витримували 1 год. при кімнатній температурі для завершення процесу гідролізу, а потім послідовно прожарювали при 100, 300 та 600°C. Вміст ZrO_2 в композитах становив від 5 до 95% мас. Для порівняння, так само було синтезовано плівки ZrO_2 та TiO_2 .

Сpektри дифузного відбиття вимірювали за допомогою спектрометра Perkin-Elmer Lambda Bio-40 з інтегруючою сферою Spectralon.

Кристалічну структуру Ti/Zr систем визначали за допомогою дифракції рентгенівських променів (XRD) з CuK_α випроміненням.

Фотокаталітичний експеримент. Було досліджено фотовідновлення дихромату калію на плівках TiO_2 із вмістом 5–50% ZrO_2 в порівнянні з плівками ZrO_2 та TiO_2 (P-25 Дегусса). Фотовідновлення проводили у кварцовому реакторі із водяним охолодженням при енергійному перемішуванні таким чином, щоб під час реакції суміш була насичена повітрям (киснем). Як джерело світла використовували лампу ДРТ-1000 з довжиною хвилі 254 нм. Опромінення проводилося при $\text{pH}=2$ (HNO_3 , 65%), при цьому адсорбція дихромату калію на плівках з різним ваговим співвідношенням ZrO_2 і TiO_2 в кислому середовищі не відбувалася. EDTA використовувався як донор електронів, з розрахунку 0,0116 г (10^{-4} М) на 40 мл $4 \cdot 10^{-3}$ М розчину дихромату калію. В лужному середовищі при $\text{pH}=9-10$ процес відновлення не відбувався. Максимальний час опромінення – 140 хв. В реактор занурювали дві плівки на скляних субстратах площею приблизно 28,5 см², масою ~0,00225 г кожна і витримували в темнових умовах при перемішуванні протягом ~30 хв. (час, достатній для встановлення рівноваги). Аналіз на вміст іонів хрому VI і III виконувався шляхом вимірювання спектрів поглинання розчину під час опромінення на довжинах хвиль 350 та 550 нм відповідно. Проби відбирались через кожні 20 хв. Після опромінення розчин набував фіолетового забарвлення, властивого $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$; pH розчину не змінювався.

Результати та їхнє обговорення

Оптичні спектри поглинання.

Сpektри поглинання $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ плівок виявляють послідовний зсув границі смуги поглинання зі збільшенням вмісту TiO_2 від чистого ZrO_2 (300 нм) до TiO_2 (370 нм). Такий зсув в короткохвильовий бік для плівки диоксиду титану (370 нм) в порівнянні з об'ємною фазою TiO_2 (400 нм) свідчить про наявність нанорозмірних частинок TiO_2 . Розраховані з

положення границі смуги поглинання величини ширини забороненої зони дорівнюють 4,02 еВ для ZrO_2 та 3,3 еВ для TiO_2 . Зразки з концентрацією ZrO_2 5-50% мас. мають проміжні значення цієї величини, що, як відомо, для ZrO_2 змінюється від 3,25 до 5,1 еВ, залежно від методу одержання [5]. У випадку TiO_2 ширина забороненої зони збільшується від 3 еВ для об'ємного зразка до 3,2 еВ для нанорозмірного анатазу. Оптична прозорість отриманих плівок біля 99%.

Структурний аналіз плівок.

Одержані нами Zr/Ti плівки однорідні, прозорі і мають високу корозійну стійкість у кислому та лужному середовищах. Наведена на рис. 2, а дифрактограма плівки $TiO_2:ZrO_2$ (70:30) (крива 1) не дає можливості впевнено виявити наявності або відсутності кристалічної структури. Чутливість методу недостатня, щоб розрізнити піки кристалічної фази на тлі широкої безструктурної смуги (крива 2), яка належить скляній підкладці. Для чистих плівок TiO_2 та ZrO_2 вдається розрізнити поодинокі піки, які належать анатазу (крива 3) та тетрагональній фазі диоксиду цирконію (крива 4), відповідно. Для більш детального аналізу використовували порошки, одержані з прекурсорів після нанесення плівок.

Зразок порошку $TiO_2:ZrO_2$ (70:30) (рис. 2, б) після додаткової відмивки та термообробки при 100, 300 та 600°C, згідно з даними рентгенофазового аналізу, є частково кристалічним і має структуру анатазу з параметрами тетрагональної ґратки, які було уточнено по лініях (101) та (220), що мають значення: $a=3,8204 \text{ \AA}$, $c=9,7258 \text{ \AA}$ (ASTM 84-1286: $a=3,7822 \text{ \AA}$, $c=9,5023 \text{ \AA}$). Число формульних одиниць в елементарній комірці анатазу дорівнює 4, а значення, розраховане на підставі хімічного складу та густини досліджуваного зразка, складає 4,08, що в межах похибки експерименту дає змогу віднести цей зразок до твердих розчинів заміщення [6].

Як було показано раніше, змішані титаноцирконієві композити, одержані при спільному гідролізі відповідних алкоксидів, формують велику кількість $Zr-O-Ti$ зв'язків з утворенням $ZrTiO_4$ після термообробки при 650°C, тоді як взаємодія між оксидами цирконію і титану супроводжується утворенням титанату цирконію лише після термообробки при 1500°C [3]. Отриманий з алкоксиду цирконію у присутності ацетилацетону в ізопропанолі гель утворює метастабільний тетрагональний диоксид цирконію після прожарювання при 500°C. Стабільна щільна моноклінна фаза кордериту диоксиду цирконію утворюється після 650°C [7].

Адсорбція іонів хрому з розчинів.

На поверхні одержаних нами TiO_2/ZrO_2 плівок в кислому середовищі адсорбція іонів $Cr(VI)$ не відбувається, можливо, внаслідок низької питомої поверхні плівок та нерозвинутої пористої структури. Як зазначали автори [8-11], іони $Cr(VI)$ осаджуються на поверхні дисперсного диоксиду титану та силікагелю, утворюючи внутрішній подвійний шар Гельмгольца поблизу протонованих OH -груп поверхні у формі CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$ або $Cr_2O_7^{2-}$, та реагуючи з недисоційованими OH -групами. В інтервалі рН від 8 до 4,8 кількість осадженого $Cr(VI)$ збільшується, при подальшому зниженні рН - помітно зменшується. Серед EDTA комплексів металів – $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Ni(II)$, $Cd(II)$, $Zn(II)$ та $Cr(III)$ – останній відрізняється найменшою здатністю до фотосорбції на поверхні TiO_2 [11].

Фотокаталітичні властивості плівок в реакції відновлення $Cr(VI)$.

Опромінення розчину дихромату калію в кислому середовищі в присутності EDTA, як донора електронів, та TiO_2/ZrO_2 плівок, як каталізатора (рис. 3), призводить до зменшення смуги при 350 нм, що відповідає поглинанню $Cr(VI)$ іонів, та зростанню поглинання в області 550 нм завдяки утворенню $Cr(III)$ іонів. Після опромінення розчин

набував фіолетового кольору $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$, рН розчину не змінився. Слід зауважити, що частково процес фотовідновлення іонів $\text{Cr}(\text{VI})$ в присутності EDTA відбувається в умовах гомогенної фотореакції, у відсутності фотокаталізатора, аналогічно зазначеному в [12]. В темнових умовах цей процес не відбувається.

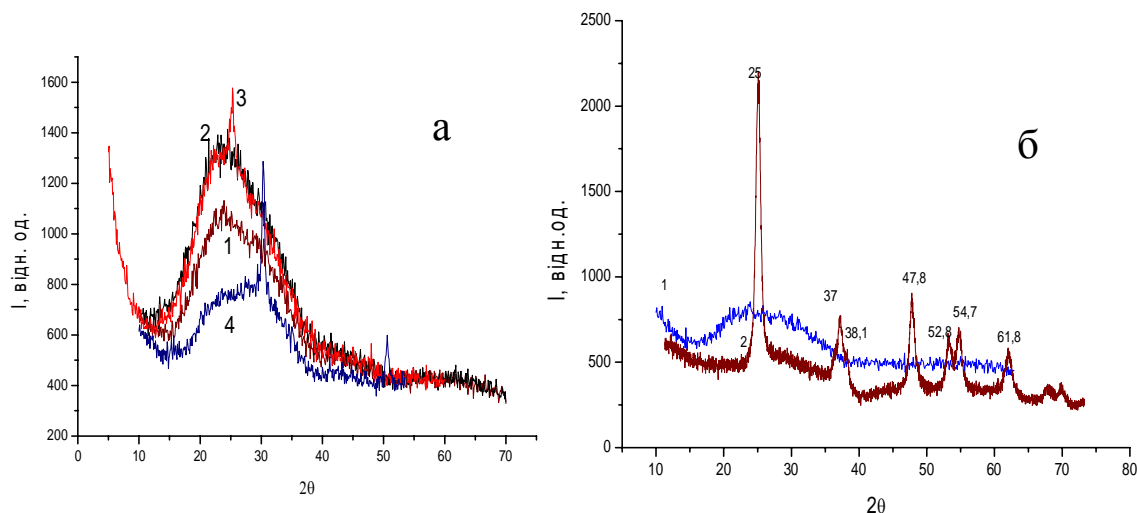
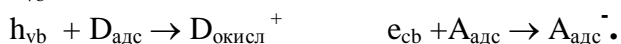
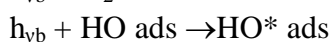
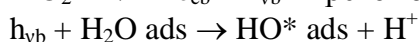
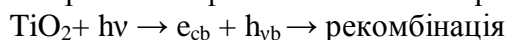


Рис. 2: Дифрактограми: **а** плівки $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$ (70:30) (1), TiO_2 (3) та ZrO_2 (4) після термообробки при 600°C , скляний субстрат без плівки (2); **б** порошоків $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$ (70:30): вихідного (1), та після термообробки при 600°C (2).

Механізм реакцій.

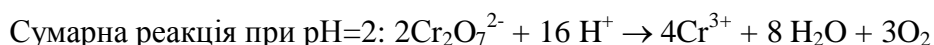
Відомо, що при $\text{pH}=7$ окиснювальний потенціал $\text{TiO}_2=+2,6$ В, відновлювальний потенціал $-0,4$ В відносно нормального водневого електрода (НВЕ) [9]; таким чином, дірки валентної зони TiO_2 спроможні мігрувати до поверхні каталізатора та окиснювати адсорбовані молекули або компоненти в розчині. Одночасно електрони зони провідності здатні відновлювати велику кількість окисників, у тому числі іони $\text{Cr}(\text{VI})$. Таким чином, гетерогенний фотокаталітичний процес є складною послідовністю реакцій



Тут D, A – донор та акцептор. Зазвичай, A – це розчинений кисень, що утворює супероксидний радикал-аніон O_2^- та призводить до додаткового формування OH^* .

Процес окиснювальної деградації EDTA відбувається за участю дірок валентної зони або OH^* -радикалів, що призводить до утворення карбоксильного радикалу як первинного продукту окиснення: $\text{RCOOH} + h^+(\text{OH}^*) \rightarrow \text{RCOO} + \text{H}^+(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{CO}_2$. Відновлення кисню також прискорює окиснення EDTA через утворення радикалів OH^* .

Реакція фотовідновлення $\text{Cr}(\text{VI})$ до $\text{Cr}(\text{III})$ є триелектронною. Ступені відновлення, запропоновані в [6] для порошоків діоксиду цирконію, дають стабільний кінцевий продукт: $\text{Cr}(\text{VI}) \rightarrow \text{Cr}(\text{V}) \rightarrow \text{Cr}(\text{IV}) \rightarrow \text{Cr}(\text{III}), \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \frac{1}{4} \text{O}_2 + \text{H}^+$.



Присутність EDTA, одночасно з молекулами води, уповільнює процес електронно-діркової рекомбінації в напівпровіднику та прискорює процес відновлення.

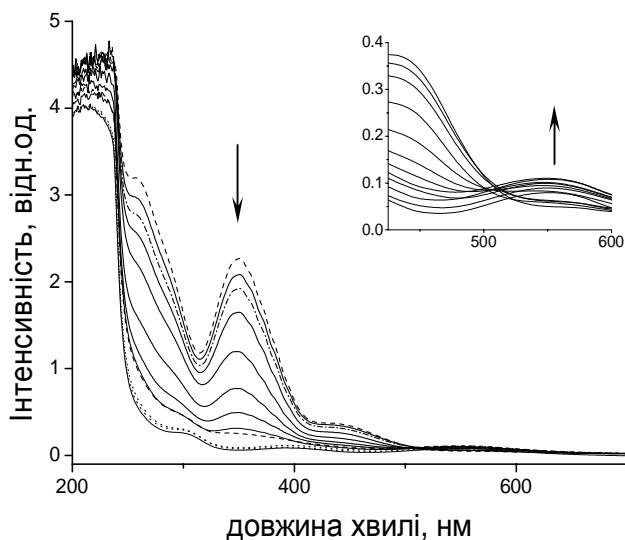


Рис. 3. Зміна спектрів поглинання розчину $K_2Cr_2O_7$ ($4 \cdot 10^{-3}$ M) та EDTA (10^{-4} M) під час опромінення в присутності TiO_2/ZrO_2 плівок (спектри реєстрували кожні 20 хв).

Фотокаталітична активність синтезованих плівок зростає зі збільшенням концентрації ZrO_2 від 5 до 25% і потім майже не змінюється при 30–100% ZrO_2 . Ефективність відновлення $Cr(VI)$ в присутності EDTA зростає. В той час, коли каталітична активність ZrO_2 та TiO_2 плівок дещо знижується від циклу до циклу (відмивка водою та прожарювання при температурі 100, 300, 500°C після кожного циклу), змішані композити $TiO_2:ZrO_2$ (70:30) мають стабільну активність. Константа швидкості реакції невисока – $0,07-0,09$ $хв^{-1}$, однак з урахуванням малої кількості бінарного оксиду в тонкій плівці ($\sim 0,0025$ г), швидкість відновлення можна вважати задовільною. Плівки залишаються активними після 5 циклів опромінення та коррозійно стійкими - іони Zr та Ti не виявляються в розчині після проведення фотореакції.

Згідно з [13], невеликі домішки ZrO_2 уповільнюють процеси кристалізації в TiO_2 і підвищують температуру переходу фотокаталітично активної фази - анатазу в рутил; крім того, в таких зразках термообробка менше впливає на порувану структуру. Дослідження впливу властивостей TiO_2 на його активність в реакції фотовідновлення $Cr(VI)$ виявили, що кристалічна структура каталізатора більше впливає на цей процес, ніж адсорбційна здатність [14]. Відомий ефект дезактивації порошку P-25 (фотокаталітичного стандарту) в процесі одночасного відновлення $Cr(VI)$ та окиснення саліцилової кислоти [16]. Причина полягає у високому вмісті вуглецевих домішок та іонів $Cr(VI)$, адсорбованих на поверхні порошку диоксиду титану в процесі першого циклу фотореакції (20-40% від загальної кількості). Очевидно, це не спричиняє дезактивацію бінарних плівок, які мають невелику поверхню і не адсорбують іони $Cr(VI)$ в умовах проведення фотореакції. Таким чином, утворення твердого розчину заміщення під час синтезу плівок поліпшує їхню структуру та хімічну стійкість при збереженні високої фотокаталітичної активності.

Висновки

Застосування змішаних титаноцирконієвих систем дає змогу підвищити ефективність процесів фотоперетворення в системі $Cr(VI)$ -EDTA за рахунок зміни електронної структури, можливої появи домішкових рівнів, відповідальних за процеси

поглинання, та утилізації світла, а саме внаслідок формування нової фази твердого розчину. Стабільні прозорі плівки Ti/Zr, одержані методом золь-гель техніки, з різним співвідношенням компонентів, мають фотокаталітичну активність в процесі відновлення Cr(VI) до Cr(III) у водному середовищі в присутності EDTA. Крім того, створення таких фотокаталізаторів у вигляді міцних прозорих плівок є принципово новим перспективним підходом до практичного застосування. Використання плівок допоможе уникнути процесу фільтрування порошкових каталізаторів після кожного циклу фотокаталізу, регенерація для повторного циклу дуже проста та ефективна – промивка та прожарювання.

Література

1. Hoffmann M., Martin S., Choi W., Bahnemann D. Environmental applications of semiconductor photocatalysis// *Chem. Rev.* – 1995. - V.95. - P.69-96.
2. Botta S., Navio J., Hidalgo M., Respreto G., Litter M. Photocatalytic properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ semiconductors prepared by sol-gel technique// *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 1999. - V.129. – P.89.
3. Kanno Y. Discussion on the double oxides formation in the systems of ZrO₂-TiO₂, ZrO₂-SiO₂, and TiO₂-SiO₂// *J. Mater. Sci. Letters.* - 1990. - V.9. - P.765-767.
4. Fu X., Clark L., Yang Q., Anderson M. Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂// *Environ. Sci. Technol.*- 1996. - V.30. - P.647-653.
5. Sato S., Kadowaki T. Photocatalytic activities of metal oxide semiconductors for oxygen isotope exchange and oxidation reactions// *J. Catal.* – 1987. - V.106. - P.295-302.
6. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. - М.: Металлургия, 1970. - 351 с.
7. Guinebretiere R., Dager A., Lecomte A., Vesteghem V. Tetragonal zirconia powders from the zirconium *n*-propoxide-acetylacetonate-water-isopropanol system// *J. Non-Cryst. Solids.* - 1992. - V.147-148. - P.542-547.
8. Spanos N., Slavov S., Kordulis Ch., Lycourghiotis A. Mechanistic aspects of the deposition of the Cr(VI) species on the surface of TiO₂ and SiO₂// *Colloids and Surfaces: A.* - 1995. - V.97. - P.109-117.
9. Lin W.-Y., Wei Ch., Rajeshwar K. Photocatalytic reduction and immobilization of hexavalent chromium at titanium dioxide in aqueous basic media// *J. Electrochem. Soc.* - 1993. - V.140, N9. - P.2477-2482.
10. Fu H., Lu G., Li S. Adsorption of chromium(VI) ions on to TiO₂ from aqueous solution// *Adsorpt. Sci. Technol.* - 1998. - V.16, N2. - P.117-126.
11. Madden Th., Datur A., Fulton M., Prairie M., Majumdar S., Stange B. Oxidation of metal-EDTA complexes by TiO₂ photocatalysis// *Environ. Sci. Technol.* - 1997. - V.31, N12. - P.3475-3481.
12. Colon G., Hidalgo M., Navio J. Photocatalytic deactivation of commercial TiO₂ samples during simultaneous photoreduction of Cr(IV) and photooxidation of salicylic acid// *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2002. – V.138. – P.79-85.
13. Kim J., Song K.Ch., Foncillas S., Pratsinis S.E. Dopants for synthesis of stable bimodally porous titania// *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2001. - V.21. - P.2863-2872.
14. Shourong Z., Yangdong W., Wei M., Bingkun W., Quihua X. The influence of TiO₂ characteristics on the catalytic Cr(VI) photoreduction// *Technol. and Environ. Chem.* - 1999. - V.69. - P.263-272.