

ФОТОКАТАЛІТИЧНА ДЕГРАДАЦІЯ РОДАМІНУ 6Ж НА $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ НАНОКОМПОЗИТАХ

О. Якименко, Н. Смірнова, Г. Єременко

*Інститут хімії поверхні, Національна академія наук
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164, Україна
e-mail: annerem@mail.kar.net*

Фотокаталітичні властивості $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ плівок, синтезованих золь-гель методом, в реакціях фотодеградації ксантенового барвника - родаміну 6Ж (Р6Ж) під дією УФ та видимого світла досліджено за допомогою електронної та ^1H ЯМР спектроскопії. Поліпшена ефективність змішаних Ti/Si зразків пояснюється збільшенням питомої площі поверхні в порівнянні з промисловим фотокаталізатором P-25 та впливом наноагрегатів TiO_2 при адсорбції барвника на поверхні.

The photocatalytic properties of sol-gel derived Ti/Si films have been estimated by measuring the photodegradative oxidation of xantene dye - Rhodamine 6G under UV and visible light. Proton NMR and UV-VIS spectroscopic evidences are presented to demonstrate the route of dye phototransformation. The enhancement of the efficiency of mixed Ti/Si samples can be explained on the basis of increased surface area in comparison with that of commercial photocatalyst P-25 and preferential adsorption of the dyes on the silica part near the TiO_2 nanoaggregates.

Вступ

Фотодеградація багатьох органічних забруднювачів докільля в колоїдах та суспензіях TiO_2 підтверджена численними дослідженнями [1-3], але складності, які виникають на практиці при відділенні частинок напівпровідника після проведення процесу (особливо для найбільш активних, з розмірами 30-300 мкм) істотно знижують економічний ефект від застосування фотокаталізу. Головний підхід до вирішення цієї проблеми - це нанесення частинок каталізатора на зручний носій - скло, оптичні волокна, силікагель, цеоліти [4-11].

Попри велику кількість робіт, присвячених проблемі використання TiO_2 та $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ композитів в процесах фоторозкладу органічних забруднень [6-11], залишаються нез'ясованими питання взаємозв'язку між способом синтезу, структурою каталізаторів та їхньою фотокаталітичною активністю.

Виходячи із викладеного вище, метою цієї роботи було одержання нових наноструктурних напівпровідникових фотокаталізаторів - прозорих $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ плівок на скляних субстратах, дослідження їхньої структури та оптичних характеристик, виявлення взаємозв'язку між методом синтезу та активністю композитів в реакції фоторозкладу барвників. Ксантеновий барвник - Р6Ж - це представник синтетичних органічних пігментів, що є небезпечними для навколишнього середовища. Він широко використовується як лазерний барвник, як біологічна мітка, у виробництві паперу, у текстильній та лакофарбовій промисловості, тобто існує велика кількість джерел його надходження в докільля. Фоторозклад водних розчинів R6G можна також розглядати як тестову реакцію для оцінки активності каталізаторів [6, 7, 11].

Експериментальна частина

Синтез TiO_2/SiO_2 плівок. Плівки синтезували двома методами: в першому випадку (метод I) тетраізопропоксид титану (ТІПТ) додавали до попередньо гідролізованого тетраетоксисилану (ТЕОС) в присутності етанолу, деіонованої води та HCl як каталізатора; в другому випадку (метод II) прозорі Ti/Si золі готували додаванням (по краплині) ТІПТ до стабільного колоїду диоксиду кремнію Ludox з розміром частинок SiO_2 40 нм (Aldrich) в присутності HCl; після 4 годин перемішування з цих розчинів витягували плівки на скляні субстрати. Для одержання порошків розчини були висушені в роторному випарнику при $60^\circ C$, порошки та плівки послідовно прожарювались при 100, 300 та $500^\circ C$.

Кристалічну структуру Ti/Si систем визначали за допомогою дифракції рентгенівських променів з CuK_α випромінюванням та аналізу тонкої структури передкрайового поглинання рентгенівських променів, що був детально описаний в [12], для порошків, отриманих висушуванням прекурсорів.

Фотокаталітичний експеримент. Як джерело світла застосовували ртутну лампу ПРК-1000 з $\lambda=254$ нм або 500 Вт лампу, яка випромінює в спектральному діапазоні $420 < \lambda < 700$ нм. Опромінення проводили в реакторі, який містив 15 мл водного розчину РБЖ (початкова концентрація $2,5 \times 10^{-5}$ моль/л). Як фотокаталізатор застосовували синтезовані нами TiO_2/SiO_2 композити у вигляді тонких прозорих плівок. Розчин постійно енергійно перемішували, він був насичений повітрям під час реакції. Реактор охолоджувався до $15^\circ C$. Зміну концентрації барвника встановлювали за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda-35, в максимумі поглинання РБЖ за допомогою калібрувального графіку. При відсутності каталізатора концентрація РБЖ не змінювалась протягом 8 годин опромінення, тобто реакція фоторозкладу не йшла. За нульову точку брали концентрацію розчину після встановлення рівноваги в темнових умовах. Фотокаталітичну активність композитів порівнювали з ефективністю процесу на плівках, одержаних нанесенням порошку TiO_2 Degussa P-25 (80% анатазу та 20% рутилу, середній розмір частинок 30 нм і площа поверхні за БЕТ $50 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$).

¹H ЯМР спектри реєстрували за допомогою спектрометра Varian 300.

Результати та їхнє обговорення

Структура зразків. Рентгенофазові дослідження показують, що 10-30% Ti/Si-I плівки, одержані звичайним золь-гель методом, є рентгеноаморфними. В той час як в Ti/Si-II зразках з невеликим вмістом TiO_2 (до 10%), окрім аморфної фази, виявлено кристаліти анатазу з середнім розміром від 3 до 10 нм, при збільшенні концентрації TiO_2 до 25% в рентгенограмах чітко виявляються піки, характерні для структури анатазу з розміром частинок 10-13 нм. Подальше зростання концентрації призводить до збільшення частинок і утворення масивної фази TiO_2 . Аналіз тонкої структури передкрайового поглинання рентгенівських променів (K-смуги Ti), більш чутливий до координаційного оточення іонів титану, показує, що в Ti/Si-I зразках при вмісті титану до 10% переважають чотирикоординовані іони титану, тобто вони містять максимальну кількість Ti-O-Si зв'язків, збільшення концентрації призводить до появи структури, характерної для шестикоординованих іонів Ti, як в анатазі. Це є ознакою формування нанокристалітів анатазу в матриці SiO_2 . В Ti/Si-II зразках шестикоординовані іони Ti наявні уже при вмісті $Ti < 1\%$, слід зауважити, що в цьому випадку вони розташовані на поверхні частинок SiO_2 і доступні молекулам адсорбату [13]. При вмісті $TiO_2 > 30\%$ на поверхні кремнезему ($S_{\text{пит.}} \sim 130 \text{ м}^2/\text{г}$) утворюється окрема фаза анатазу з розміром частинок $\sim 40\text{-}50$ нм, що зменшує площу поверхні, доступної молекулам адсорбату.

Спектральні дослідження TiO_2/SiO_2 плівок. Для всіх TiO_2 та TiO_2/SiO_2 покриттів, які досліджуються, спостерігався короткохвильовий зсув краю смуги поглинання в

порівнянні з відомими для масивного TiO_2 . Це є характерним проявом квантоворозмірних ефектів, що виявляється в розширенні забороненої зони в нанокристалічних частинках ($<150\text{\AA}$) напівпровідників. За даними [11], при зменшенні розмірів частинок TiO_2 (анатаз) від 4 до 1 нм ширина забороненої зони зростає від 3,2 до 4 еВ, що повинно призвести до появи дірок з високим окиснювальним потенціалом і, таким чином, підвищити ефективність процесів фотодеградації органічних речовин (під дією УФ опромінення). Оцінка ширини забороненої зони (ΔE_g) для зразків Ti/Si-II з вмістом TiO_2 10, 20, 30% дає, відповідно, 4, 3,9, 3,7 еВ (зі зростанням вмісту титану частинки TiO_2 збільшуються).

Фоторозклад родаміну бЖ. При опроміненні водного розчину родаміну бЖ в присутності плівок P25 та $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ спостерігалось знебарвлення розчину, без істотного зсуву або перерозподілу інтенсивності смуг поглинання. Результати дослідження представлені у вигляді залежностей відносної оптичної густини (D/D_0) в максимумі поглинання (526 нм) від часу опромінення в хвилинах під дією УФ $\lambda=254$ нм (рис. 1, а) та видимого світла $420<\lambda<700$ нм (рис. 1, б). Виявилось, що фоторозклад йде досить ефективно не лише на TiO_2 , але і на $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ наноконкомпозитах з вмістом TiO_2 10 - 30%.

В обох випадках найбільш активними є Ti/Si-II плівки (10-30% TiO_2); вони виявились кращими, ніж плівка із P-25 Degussa, яка використовувалась в фотокаталітичних експериментах як стандарт, і активнішими, ніж плівка, одержана звичайним золь-гель методом (Ti/Si-I) у присутності кислоти як каталізатора. Це пов'язано з характеристиками поверхні Ti/Si-II плівок, що забезпечується умовами синтезу, коли, починаючи з найменших концентрацій титану, на поверхні частинок SiO_2 утворюються нанокристаліти TiO_2 , доступні молекулам адсорбату [13]. При більшій питомій площі поверхні $S_{\text{пит.}} \sim 130 \text{ м}^2/\text{г}$ для Ti/Si-II порошоків та $200 \text{ м}^2/\text{г}$ для Ti/Si-I зразків, адсорбція в другому випадку втричі менша, що може бути наслідком утворення під час золь-гель синтезу в кислому середовищі мікропор, недоступних молекулам барвника. Для плівок II ефективність фотокаталізу зростає зі збільшенням вмісту TiO_2 (кр. 3-5).

Константа швидкості реакції під дією УФ опромінення, розрахована за кінетичним рівнянням I порядку для P-25, дорівнює $-0,0014 \text{ хв}^{-1}$, а для 30% $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ плівок (масою 0,001 г) $-0,0009$ та $-0,003 \text{ хв}^{-1}$ для Ti/Si – I та Ti/Si – II відповідно.

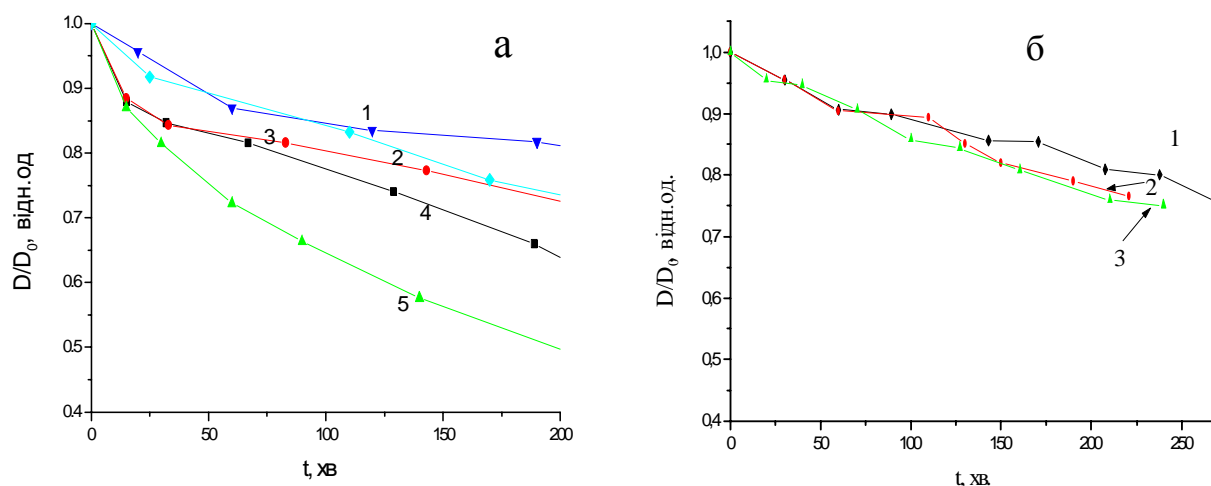


Рис. 1. Криві фоторозкладу під дією УФ (а) та видимого світла (б) $2,5 \cdot 10^{-5}$ М водного розчину Р6Ж на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ плівках, одержаних методом I – (1), методом II – (3-5) з вмістом 10 (3), 20 (4), 30% TiO_2 (1, 5). Крива 2 – P-25 (100% TiO_2).

Відомо, що першою стадією фоторозкладу багатьох барвників, наприклад родаміну Б та метиленового блакитного, є деетилування - поступове відщеплення етильних груп з відповідним короткохвильовим зсувом спектрів поглинання та утворенням безбарвних похідних [2, 3, 8, 14]. Для з'ясування механізму розкладу Р6Ж методом ^1H ЯМР контролювали структуру молекули під час опромінення. Спектри ^1H ЯМР (рис. 2) демонструють сигнали від протонів Р6Ж до (а) та після (б) УФ опромінення в присутності $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ нанокмозитів. Під час фоторозкладу спостерігається як поява нових сигналів в області значень хімічного зсуву - 5,5; 4,6 та 2,2-1,1 м.ч. (CH_3 - та аналогічні групи), так і зникнення характеристикних для Р6Ж сигналів з $\delta=3,95$ м.ч. ($-\text{CH}_2-$) та 8,3-6,6 м.ч. (протони ароматичного кільця) Таким чином, деетилування та руйнування ароматичного хромофору відбуваються одночасно (під дією як УФ, так і видимого світла).

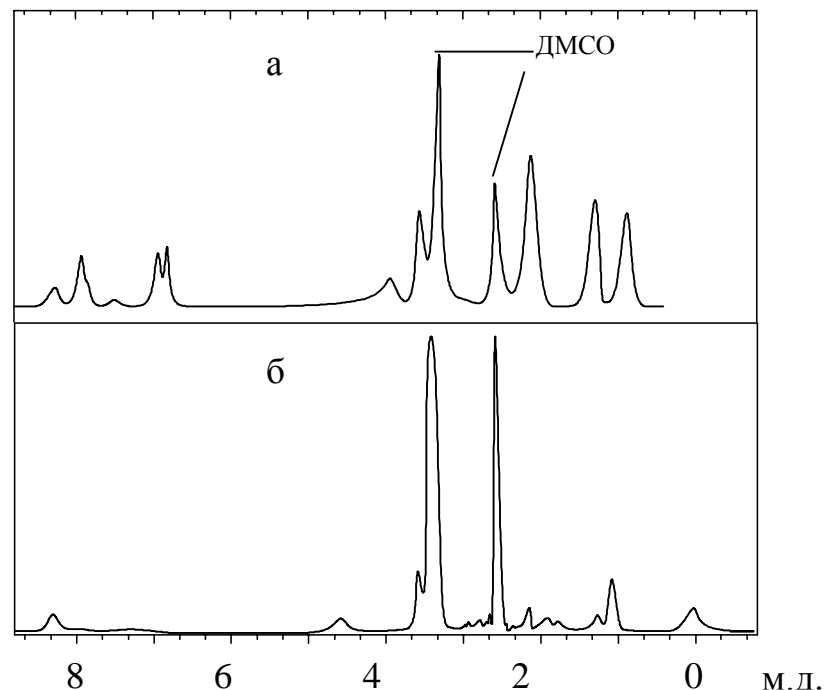
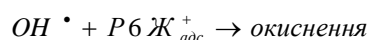
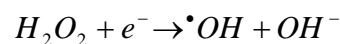
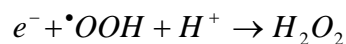
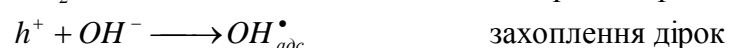
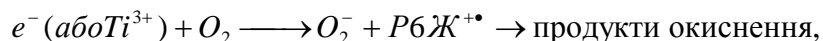


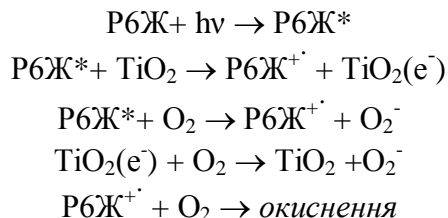
Рис. 2. ^1H ЯМР спектри Р6Ж до (а) та після (б) УФ опромінення протягом 210 хв.

Механізм фоторозкладу ксантенових барвників на TiO_2 та $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ композитах під дією УФ та видимого світла. Важливим є питання механізму фоторозкладу барвників. За літературними даними [2, 3, 8], існує два можливі механізми перенесення заряду в напівпровідникових частинках: (1) - пряме збудження напівпровідника, (2) - інжекція заряду із збудженого стану адсорбованої молекули в зону провідності напівпровідника - це так званий процес самосенсибілізації. Очевидно, у нашому експерименті при опроміненні УФ світлом має місце шлях (1):





тому що ширина забороненої зони TiO_2 дорівнює 3,2 еВ, тобто для того, щоб виникла пара електрон (в зоні провідності) та дірка (у валентній зоні), як цього потребує перший шлях, необхідно опромінення з $\lambda < 385$ нм, а у випадку застосування видимого світла можливий лише шлях (2):



Головним агентом окиснення барвника в обох випадках є вільний гідроксил-радикал (OH^\bullet).

В літературі дискутується механізм фоторозкладу барвників на TiO_2/SiO_2 композитах, згідно з яким барвник адсорбується на кремнеземній частині і генеровані світлом активні гідроксил-радикали (OH^\bullet) рухаються від TiO_2 частинок до молекул барвника. В цьому випадку збільшення поверхні поліпшує адсорбцію барвника і, таким чином, забезпечує більш високу каталітичну активність TiO_2/SiO_2 , в порівнянні з чистим TiO_2 , але адсорбція не є необхідною умовою [6-8], фоторозклад в водному середовищі спостерігається і на TiO_2 плівках, які барвник практично не адсорбують. Не існує прямої залежності між площею поверхні та активністю каталізатора, велике значення має структура та морфологія поверхні. Так, покриття поверхні TiO_2 моношаром SiO_2 [11] дозволило значно підвищити каталітичну активність фоторозкладу Р6Ж, але лише під дією УФ опромінення, при дії видимого світла фоторозклад на спостерігався. Автори [4] помітили, що активність каталізаторів, отриманих нанесенням TiO_2 на SiO_2 частинки, зростає зі збільшенням дисперсності кремнезему. Саме цей ефект і пояснює, на нашу думку, більшу ефективність процесу фоторозкладу Р6Ж на Ti/Si -II зразках – адсорбція тетраізопропоксиду титану на частинках SiO_2 (40 нм) під час синтезу створює умови для формування великої кількості наночастинок TiO_2 , найбільш активних у фотокаталізі, на поверхні, доступній молекулам адсорбату.

Можливо, як і для фотореакцій за участю інших нанесених напівпровідників [15], на перший план виходить електронна взаємодія напівпровідник – носій, яка істотно змінює ширину забороненої зони напівпровідника.

Висновки

TiO_2/SiO_2 фотокаталізатори, одержані у вигляді тонких прозорих плівок, каталітично активні. За їх участю відбувається ефективний фоторозклад водних розчинів Р6Ж під дією УФ та низькоенергетичного видимого світла, що дуже важливо для практичного застосування таких систем. Активність порошоків і плівок залежить від умов одержання, які визначають їхню структуру та морфологію поверхні. Золь-гель зразки містять два типи активних поверхневих центрів – 4-координовані Ti центри та TiO_2 агрегати. Більша частина атомів титану в Ti/Si -II зразках 6-координована і розташована на поверхні.

Запропонована схема розкладу Р6Ж під дією видимого світла включає сенсibilізацію наночастинок TiO_2 адсорбованими молекулами барвника.

Методами електронної та 1H ЯМР спектроскопії доведено, що відбувається повна мінералізація барвника, деетилювання та руйнування ароматичного хромофору відбуваються одночасно.

Література

1. Kornman C., Bahnemann D., Hoffmann M. On the photolysis of aqueous solutions of organic molecules in the presence of TiO₂ suspensions// *Environ. Sci. Technol.* - 1991. - V.25, N3. - P.494-501.
2. Wu T., Liu G., Zhao J., Hidaka H., Serpone N. Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO₂ dispersions// *J. Phys. Chem.* - 1998. - V.102. - P.5845-5851.
3. Wu T., Liu G., Zhao J., Hidaka H., Serpone N. Evidence for H₂O₂ generation during the TiO₂ assisted photodegradation of dyes in aqueous dispersions under visible light illumination// *J. Phys. Chem.* - 1999. - V.102. - P.5845-5851.
4. Xu Y., Zheng W., Liu W. Enhanced photocatalytic activity of supported TiO₂: dispersing effect of SiO₂// *J. Photochem. Photobiol A*: 1999. - V.122. - P.57-60.
5. Gao X., Wachs I.E. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties// *Catalysis Today.* - 1999. - V.51. - P.233-254.
6. Anderson C., Bard A.J. An improved photocatalyst of SiO₂/TiO₂ prepared by a sol-gel synthesis// *J. Phys. Chem.* - 1995. - V.99. - P.9882-9885.
7. Anderson C., Bard A.J. Improved photocatalytic activity and characterisation of mixed TiO₂/SiO₂ and TiO₂/Al₂O₃ materials// *J. Phys. Chem.* - 1997. - V.101. - P.2611- 2616.
8. Ying Ma, Jian-nian Yao J. Photodegradation of rhodamine B catalyzed by TiO₂ thin films// *Photochem. Photobiol.* - 1998. - V.116. - P.167-170.
9. Dagan G., Sampath S., Lev O. Preparation and utilization of organically modified silica-titania photocatalysts for decontaminations of aquatic environments// *J. Chem. Mater.* - 1995. - V.7. - P.446-453.
10. Matthews L., Avnir D. The incorporation of titania into modified silicates for solar photodegradation of aqueous species// *Sol-Gel Science and Technology.* - 1997. - V.8. - P.619-623.
11. Tada H., Akazawa M., Kubo Ya., Ito S. Enhancing effect of SiO_x monolayer coverage of TiO₂ on the photoinduced oxidation of rhodamine 6G in aqueous media// *J. Phys. Chem.* - 1998. - V.102. - P.6360-6366.
12. Kim W.B., Choi S.H., Lee J.S. Quantitative analysis of Ti-O-Si and Ti-O-Ti bonds in Ti-Si binary oxides by the linear combination of XANES// *J.Phys. Chem. B.* - 2000. - V.104, N36. - P.8670-8678.
13. Smirnova N., Eremenko A., Yakimenko O., Staruch G., Williams S., Worrall D.R. Effect of titania-silica binaries on the photonics of anthracene in presence of coadsorbed electron donor N,N-dimethylaniline// XIX IUPAC symposium on photochemistry (Budapest, Hungary, July 14-19, 2002). - P.210. substrate
14. Zhang T., Oyama T., Aoshima A., Hidaka H., Zhao J., Serpone N.. Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation// *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 2001. - V.140. - P.163-172.
15. Weiß H., Fernandes A., Kisch H. Electronic semiconductor-support interaction – a novel effect in semiconductor photocatalysis// *Angew. Chem.* - 2001. - V.40, N20. - P.3825-3827.