

СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

Н.В. Витюк, И.С. Петрик, О.П. Линник, А.М. Еременко, П.П. Горбик

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, 03164 Киев-164
E-mail: Vityuk@univ.kiev.ua; annaerem@voliacable.com.*

Золь-гель методом синтезированы плёнки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ с различным содержанием золота. Методами сканирующей электронной и атомной силовой микроскопии показано, что с увеличением содержания золота и толщины пленки происходит рост и агрегация наночастиц золота. Исследован процесс фоторазложения красителя родамина Б в присутствии синтезированных плёнок. Показано, что фотокаталитическая активность плёнки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ с 5 % содержанием золота почти в 10 раз выше, чем плёнки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$.

The $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ films with the different gold contents were prepared by sol-gel method. The surface structure of the films was investigated using SEM and AFM methods. The increase of the gold mol. percent in the film brought to the growth and aggregation of the gold nanoparticles. The considerable growth of the gold nanoparticles was observed in the films obtained by multilayer covering. From the dye RB photodegradation experiments it followed that the film with 5 % of gold in $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ exhibited in ten-time higher photocatalytic activity than $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ film.

На протяжении нескольких десятилетий, в научных и промышленных целях использующих энергию света, наиболее эффективным катализатором является полупроводник – диоксид титана [1, 2]. Большинство исследований сфокусировано на его уникальных свойствах в процессах фотокаталитического обезвреживания токсических соединений [3 – 5]. Однако практическое использование требует дальнейшего улучшения фотокаталитической активности TiO_2 . Поэтому, в последние несколько лет, были синтезированы и исследованы комбинированные фотокатализаторы на основе диоксида титана ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$) [5 – 8]. Это позволило повысить его механическую, химическую и термическую устойчивость, а также увеличить удельную поверхность при термообработке образцов за счёт замедления спекания материала и предотвращения фазового перехода анатаза в рутил [9]. Повышение фотокаталитической активности таких материалов по сравнению с индивидуальными оксидами связывают как с увеличением удельной поверхности, так и с возникновением новых кислотных центров.

Частицы благородных металлов, нанесённые или внедрённые в матрицу полупроводников, имеют высокое значение энергии барьера Шоттки и таким образом выступают ловушками электронов, что способствует процессам разделения фотогенерированных электронно-дырочных пар и межфазного переноса электронов [10]. Из вышесказанного следует, что наночастицы полупроводников, модифицированных благородными металлами, показывают высокую фотокаталитическую эффективность в фотопроцессах [11, 12].

Таким образом, целью данной работы был синтез плёнок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ модифицированных наночастицами золота и исследование их оптических свойств, структуры и морфологии поверхности, а также фотокаталитической активности плёнок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ в зависимости от концентрации золота.

Экспериментальная часть

Плёнки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ были синтезированы золь-гель методом при совместном гидролизе тетроиетропроксидов титана и циркония, а также тетраэтоксисилана ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 97 % $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 70 % $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 98% Aldrich) в присутствии ацетилацетона (асас, 99 %, Aldrich) как комплексообразователя и HCl (х.ч.), в качестве стабилизатора. Для получения плёнок, которые содержат наночастицы золота, к золю $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ после предгидролиза добавляли тетрахлороауратную кислоту ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99,9 %, Aldrich) в определенных количествах для получения плёнок с 1; 3,4; 5; 7 мол. % содержанием золота. Золь наносили на предварительно очищенные стеклянные субстраты методом “dip-coating” со скоростью вытягивания 1,5 мм/с. В течение 2 ч плёнки подвергались гидролизу на воздухе, после чего прокаливались до температуры 773 К на протяжении 4 ч. Многослойные пленки были получены аналогично с температурным интервалом между слоями в 573 К.

Оптические спектры поглощения плёнок и растворов родамина Б регистрировали с помощью спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda Bio-40. Рельеф поверхности плёнок и размер частиц были исследованы с помощью атомной силовой микроскопии (АСМ) с использованием NanoScope IIIa, Digital Instrument, США и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе LEO1530.

Фотоокисление водных растворов органического красителя родамина Б (РБ) ($C_m = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) проводили в кварцевом реакторе объёмом 40 мл с водяным охлаждением при энергичном перемешивании при доступе воздуха. Источником ультрафиолетового (УФ) и видимого излучения служила лампа ДРТ-1000 ($\lambda = 254$ нм). Облучение проводилось при $\text{pH} = 6 - 7$. Контроль за содержанием красителя РБ осуществлялся по изменению спектров поглощения на длине волны 554 нм во время облучения. Время облучения было постоянным и составляло 180 мин. Пробы отбирались через каждые 20 мин.

Оптические свойства плёнок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, модифицированных наночастицами золота. Оптические спектры поглощения плёнок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ модифицированных наночастицами золота приведены на рис. 1.

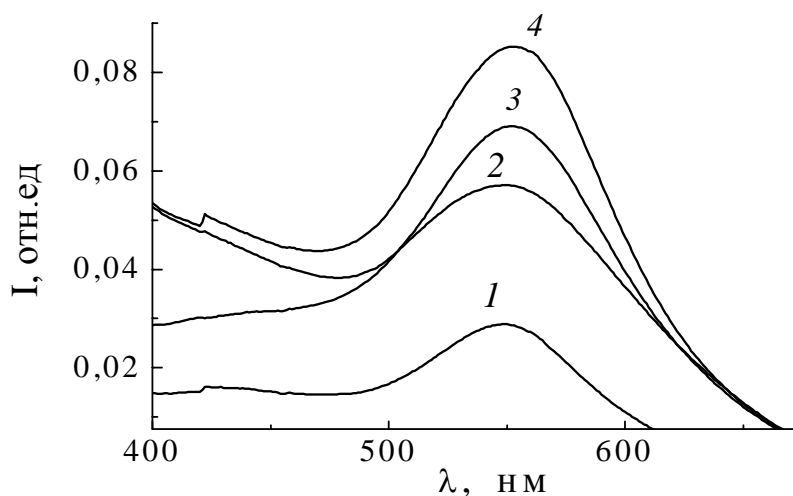


Рис. 1. Оптические спектры поглощения плёнок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ с различным процентным содержанием золота: 1 — 1 %, 2 — 3,4 %, 3 — 5 %, 4 — 7 %.

Максимум поглощения в области 548 нм согласно [13 – 19] в спектрах плёнок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ отвечает полосе поверхностного плазмонного резонанса (ППР), наночастиц золота [20]. Наличие данной полосы в спектрах плёнок подтверждает восстановление ионов золота (III) углеводородными радикалами в процессе термообработки образцов при 773 К с образованием наночастиц золота. Положение максимума полосы ППР последовательно смещается в область больших длин волн (от 549 до 554 нм), как с ростом концентрации золота от 1 до 7 мол. % в плёнках, так и с толщиной плёнки (от 553 до 580 нм). Максимум полосы ППР плёнок с повторным нанесением слоев более существенно сдвинут в красную область, чем максимум пленки с 7 мол. % золота (рис. 1 и 2). Такой сдвиг полос ППР, согласно [13, 17, 21], означает увеличение размера наночастиц Au. Следовательно, размер наночастиц золота на поверхности многослойной пленки (3,4 мол. % золота) намного превышает размер частиц металла в $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ (7 мол. % золота) образцах. (рис. 3).

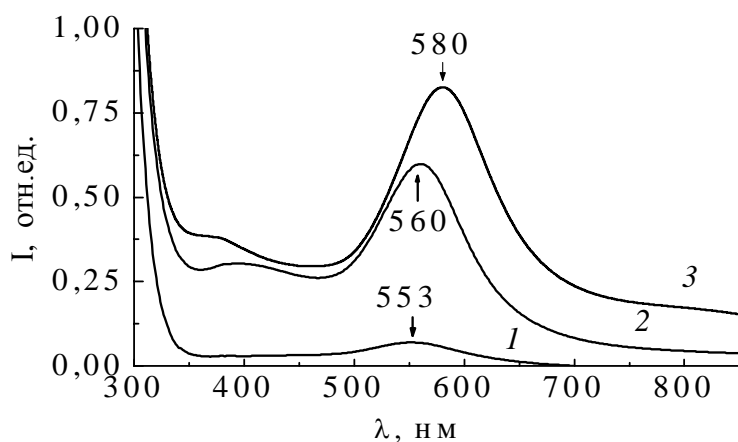


Рис. 2. Оптические спектры поглощения плёнок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/3,4\% \text{ Au}$:
1 – 1 слой;
2 – 4 слоя;
3 – 5 слоёв.

По данным СЭМ снимков [8], поверхность плёнок, содержащих 3,4 % золота, покрыта частичками золота разной формы – трёхгранные пирамиды (что также видно и из АСМ (рис. 3) со средним размером 13 – 15 нм), сферы и трубки.

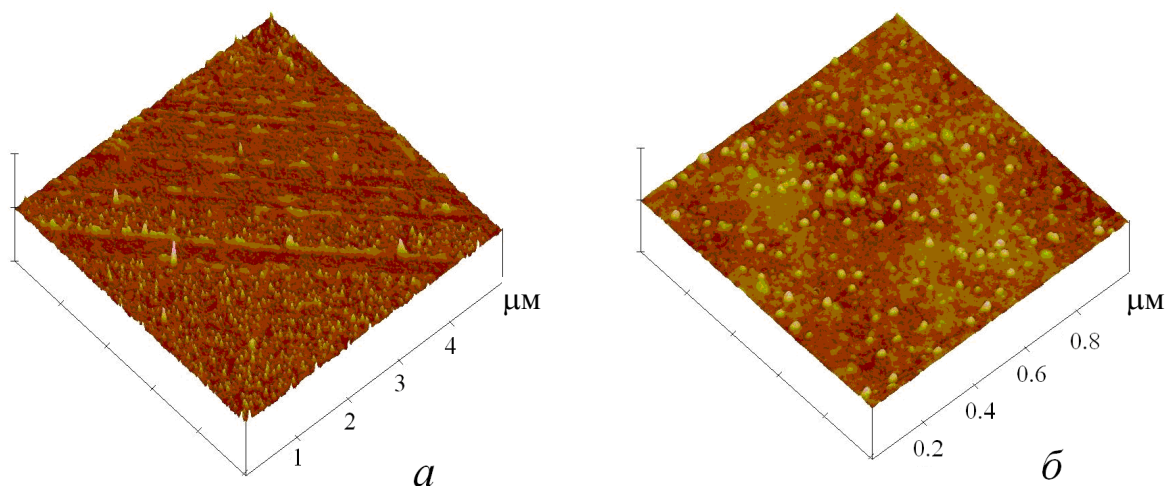


Рис. 3. АСМ снимок для плёнки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/3,4\% \text{ Au}$: а) 1 слой; б) 5 слоёв.

Используя СЭМ изображения рассчитали, что средний размер наночастиц золота при разном его содержании в однослойной пленке составляет около 15 нм. Как видно из АСМ снимков (рис. 3, а) подтверждающие СЭМ результаты, размер частиц для однослойной плёнки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/3,4\% \text{ Au}$ составил около 15 нм с глубиной залегания 2 –

4 нм, т.е. поверхность частично заселена наночастицами золота. В случае 5 слойной плёнки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/3,4\% \text{ Au}$, поверхность плёнки полностью покрыта наночастицами золота, со средним размером около 22 нм и глубиной залегания от 0,5 до 2 нм. На поверхности 5-ти слойной плёнки образуются и крупные кристаллы золота размером около 293 нм в диаметре и 196 нм высотой (рис. 3, б). Такое насыщение поверхности плёнок наночастицами приводит в результате к понижению фотокаталитической активности [21].

Фотокаталитическая активность. Для исследования фотокаталитической активности плёнок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ с разным содержанием золота была использована тестовая реакция фоторазложения красителя РБ. При облучении фотокаталитической системы наблюдается постепенное уменьшение концентрации красителя в растворе со временем, как показано на рис. 4.

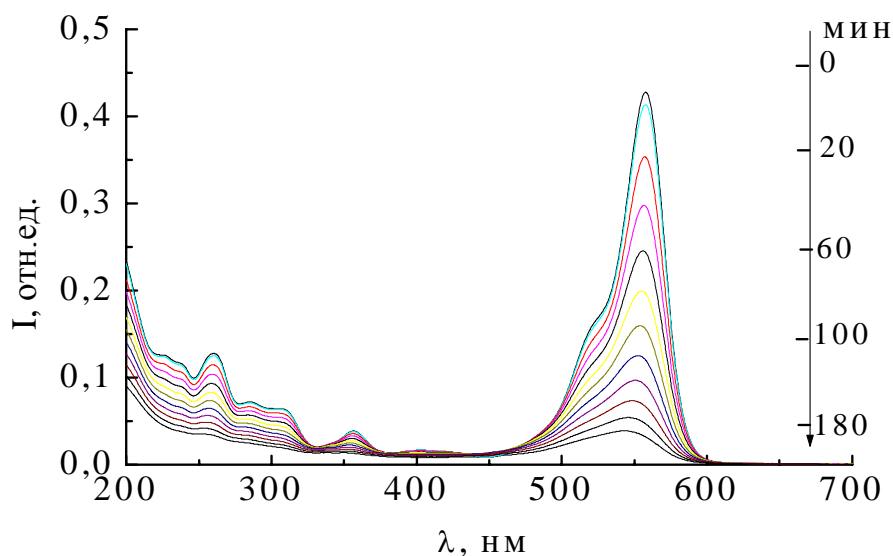


Рис. 4. Падение оптической плотности со временем в спектрах поглощения красителя РБ, под действием УФ - видимого излучения, в присутствии катализатора $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/3,4\% \text{ Au}$.

Разложение красителя сопровождается незначительным сдвигом максимума полосы поглощения красителя (до 5 нм) в синюю область. Согласно [22], сдвиг максимума поглощения РБ при облучении отвечает дезилированию молекулы красителя, которое осуществляется преимущественно на поверхности катализатора, а процесс деградации хромофора протекает преимущественно в растворе.

Как показано в [8], плёнки тройной системы $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, модифицированные наночастицами золота, в четыре раза активнее, чем плёнки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, как можно увидеть из табл. 1.

Таблица 1. Константы скорости фоторазложения РБ в присутствии катализаторов.

Образец	Константы скорости, $\text{k} \cdot 10^2 \text{ мин}^{-1}$
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	0,14
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/5\% \text{ Ag}$	0,20
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/3,4\% \text{ Au}$	0,63

Сопоставляя фотокаталитические активности плёнок тройной системы, модифицированные наночастицами золота и серебра, установлено, что в присутствии плёнки со-

державшей серебро константа скорости разложения красителя меньше. Согласно [8], это связано с размещением наночастиц серебра в объеме пленки, а не на поверхности, что приводит к меньшей вероятности захвата или разделения электронов.

На рис. 5 представлены кинетические кривые процесса фоторазложения РБ в присутствии катализаторов $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ с разной концентрацией золота. Видно, что плёнки, содержащие 1; 3,4 и 7 % золота с одинаковой степенью способствуют фоторазложению красителя.

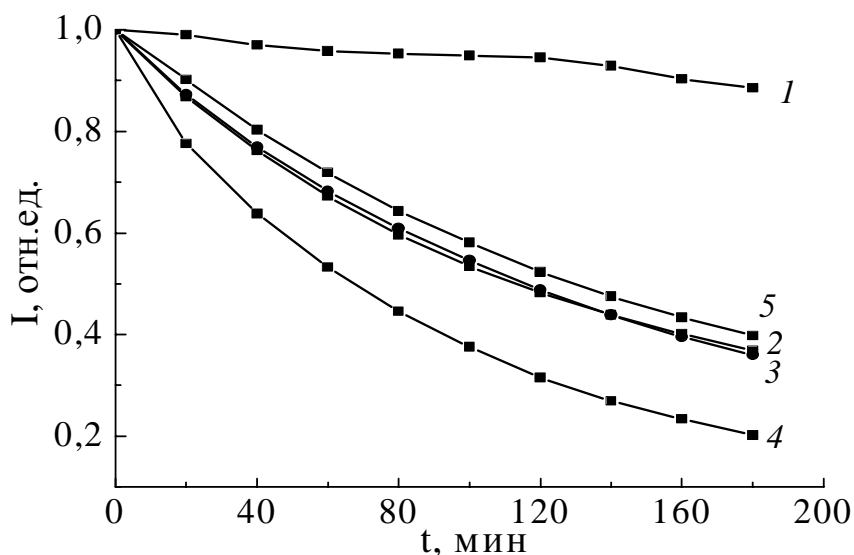


Рис. 5. Кинетические кривые фоторазложения РБ в присутствии плёнок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ с различным содержанием золота: 1 – холостой; 2 – 1 %; 3 – 3,4 %; 4 – 5 %; 5 – 7 %.

В присутствии плёнки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ с 5 мол. % концентрацией золота, константа скорости фоторазложения красителя РБ возрастает практически в два раза (табл. 2, рис. 5, кривая 4). Этот факт, а так же АСМ снимки в [21] свидетельствуют о важной роли размера, количества и равномерности распределения наночастиц золота на поверхности в фотопроцессах. Вероятнее всего, при низком заполнении поверхности наночастицами золота (1 и 3,4 %) на поверхности плёнок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$, процесс рекомбинации более эффективен, чем в пленках содержащих 5 % золота. Дальнейшее увеличение концентрации золота (>5 %) сопровождается агрегацией наночастиц, что в свою очередь приводит как к экранированию поверхности от попадания света, так и к препятствию прямого контакта молекул красителя с поверхностью катализатора.

Таблица 2. Константы скорости фоторазложения РБ в присутствии катализаторов $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ с разным % содержанием золота.

Процентное содержание золота в плёнках $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$:	Константы скорости, $\text{k} \cdot 10^2 \text{ мин}^{-1}$
1,0	0,60
3,4	0,63
5,0	1,02
7,0	0,53

Кинетические кривые фоторазложения РБ с использованием однослойной и пяти-слойной плёнок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/3,4 \text{ \% Au}$ представлены на рис. 6. В присутствии многослойной плёнки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/3,4 \text{ \% Au}$ константа скорости фоторазложения красителя

уменьшается в два раза ($k = 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$), что также подтверждает важную роль количества металла в пленке способствующей эффективности процесса.

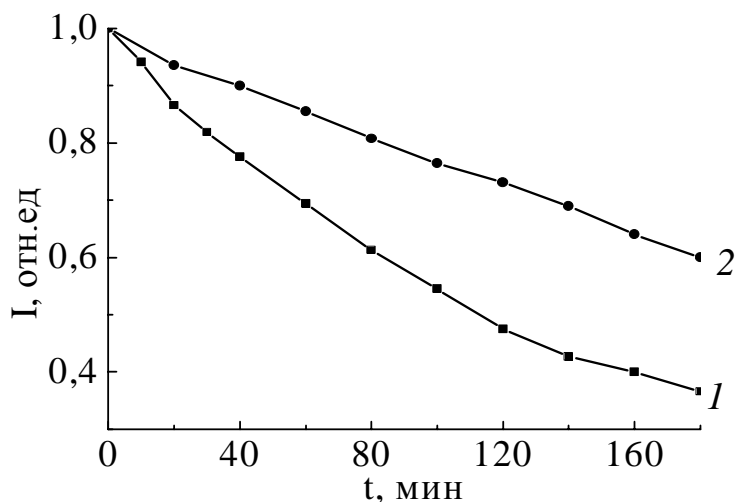


Рис. 6. Кинетические кривые фоторазложения РБ в присутствии плёнок $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/3,4\% \text{ Au}$: 1 – 1 слой; 2 – 5 слоёв.

Увеличение нанесённых на плёнку слоёв приводит к утолщению плёнки, а также к возрастанию содержания золота, которое в процессе термического восстановления диффундирует на поверхность с образованием агломератов наночастиц Au. Как и в случае с увеличением концентрации Au в пленке образование агломератов приводит к уменьшению скорости реакции [21].

Выводы

1. Низкотемпературным золь-гель методом были получены $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ и $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ пленки допированные наночастицами золота. Методами СЭМ и АСМ показано, что плёнки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ имеют гладкую поверхность с равномерно распределёнными наночастицами золота.
2. Плёнки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ обладают более высокой фотокаталитической активностью в процессе фоторазложения красителя РБ по сравнению с недопированными плёнками.
3. Процентное содержание наночастиц золота в плёнках $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ влияет на скорость фоторазложения РБ. Наиболее эффективное фоторазложение красителя протекает в присутствии плёнки с содержанием золота 5 мол. %.

Литература

1. Environmental applications of semiconductor photocatalysis / M. Hoffman, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann // Chem. Rev. – 1995. – V. 95. – P. 69 – 96.
2. Photocatalytic activity in the 2,4-Dinitroaniline decomposition over TiO_2 sol-gel derived catalysts / T. Lopez, R. Gomez, E. Sanchez, F. Tzompanzi // J. Sol-Gel Sci. and Technol. – V. 22. – 2001. – P. 99 – 107.
3. Yu J.C., Yu J., Zhao J. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO_2 thin films by sulphuric acid treatment // Appl. Catal. B: Environ. – V. 36. – 2002. – P. 31 – 43.
4. Catalytic and photocatalytic oxidation of ethylene on titania-based thin films / M.E. Zorn, D.T. Tompkins, W.A. Zelter, M.A. Anderson // Environ. Sci. Technol. – V. 34. – 2000. – P. 5206 – 5210.
5. Catalytic and photocatalytic oxidation of ethylene on titania-based thin films / M.E. Zorn, D.T. Tompkins, W.A. Zelter, M.A. Anderson // Environ. Sci. Technol. – V. 34. – 2000. – P. 5206 – 5210.

6. Гнатюк Ю.І., Смірнова Н.П., Єременко Г.М. Золь-гель синтез та дослідження структури мезопористих плівок бінарних цирконій-титанових оксидів// Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2004. – Вип. 10. – С. 95 – 99.
7. Золь-гель синтез $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ плівок для фото каталітичного відновлення Cr(VI) у водному середовищі / Н. Вітюк, Я. Дивінський, Г. Єременко, Н. Смірнова, О. Оранська // Хімія, фізика та технологія поверхні – 2003. – Вип. 9. – С. 76 – 81.
8. Процессы фотоиндуцированного переноса электрона на поверхности титанокремнезёмов / А.М. Ерёмченко, Н.П. Смирнова, Г.Н. Старух, О.А. Ханина // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2006. – Вып. 11/12. – С. 298 – 311.
9. Синтез, оптические и фотокаталитические свойства наноразмерных плёнок на основе диоксидов кремния, титана и циркония с наночастицами благородных металлов / А.М. Ерёмченко, Н.П. Смирнова, Г.В. Крылова, Ю.И. Гнатюк, Н.И. Суровцева, Н.В. Витюк, Т.С. Пташко, Е.В. Мануйлов, А.М. Кордубан, П.П. Горбик, А.П. Шпак // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. – Киев: Наук. думка, 2007. – Т. 1. – С. 333 – 365.
10. Antonelli D.M., Ying J.Y. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO_2 by modified sol-gel method // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1995. – V. 34. – P. 2014 – 2017.
11. Subramanian V., Wolf E., Kamat P.V. Semiconductor-metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO_2 films?// *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 11439 – 11446.
12. Синтез, структурні та оптичні характеристики плівок TiO_2/Ag активних у фотоокисненні родаміну Б / Ю.І. Гнатюк, Є.В. Мануйлов, Н.П. Смірнова, Г.М. Єременко // Хімія і фізика твердого тіла. – 2007. – Т. 7, № 1. – С. 107 – 112.
13. Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO_2 thin films for azo-dye degradation / I.M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, D. Andreeva, S. Kitova, S.G. Neophytides, P. Falaras // *J. of Catalysis.* – 2003. – V. 220. – P. 127 – 135.
14. Selvan S.T., Ono Y., Nogami M. Polymer-protected gold clusters in silica glass // *J. Mater. Lett.* – 1998. – V. 37. – P. 156 – 161.
15. Ung T., Liz-Marzan L.M., Mulvaney P. Gold nanoparticle thin films // *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects.* – 2002. – V. 202. – P. 119 – 126.
16. Kim F., Song J.H., Yang P. Photochemical Synthesis of Gold Nanorods // *J. American Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 14316 – 14317.
17. El-Sayed I.H., Huang X., El-Sayed M.A. Surface plasmon resonance scattering and absorption of anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles in cancer diagnostics: applications in oral cancer // *Nano Lett.* – 2005. – V. 5, № 5. – P. 829 – 834.
18. Sol-gel synthesis and characterization of Ag and Au nanoparticles in SiO_2 , SiO_2 , and ZrO_2 thin films / M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer, L. Vasanelli // *J. American Ceram. Soc.* – 2000. – V. 83, № 10. – P. 2385 – 2393.
19. Preparation of gold microcrystal-doped oxide optical coatings through adsorption of tetrachloroaurate ions on gel films / J. Matsuoka, R. Naruse, H. Nasu, K. Kamiya // *J. of Non-crystalline solids.* – 1997. – V. 218. – P. 151 – 155.
20. In-situ synthesis of noble metal nanoparticles in ultrathin TiO_2 -gel films by a combination of ion-exchange and reduction processes / J. He, I. Ichinose, T. Kunitake, A. Nakao // *Langmuir.* – 2002. – V. 18. – P. 10005 – 10010.
21. Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO_2 thin films for azo-dye degradation / I.M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, D. Andreeva, S. Kitova, S.G. Neophytides, P. Falaras // *J. of Catalysis.* – 2003. – V. 220. – P. 127 – 135.
22. Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO_2 under visible and UV light irradiation / H. Sung-Suh, J. Choi, H. Hah, S. Koo, Y. Bae // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2004. – V. 163. – P. 37 – 44.