

Є. В. Мануйлов, Н. П. Смірнова, Г. М. Єременко

Синтез, структура та фотокаталітичні властивості TiO_2 та TiO_2/ZnO плівок, модифікованих наночастинками золота

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. Т. Картеєм)

Функціональні покриття на основі TiO_2 , що модифіковані наночастинками золота, синтезовано методами фото- й термовідновлення іонів золота, розподілених в об'ємі або адсорбованих на поверхні плівок. Плівки схарактеризовані методами дифракції рентгєнівських променів, електронної мікроскопії в режимі пропускання та оптичної спектроскопії. Каталітична активність у фотоокисненні органічного барвника значно поліпшується для TiO_2/ZnO зразків з рівномірно розподіленими наночастинками золота.

Матеріали на основі TiO_2 , модифікованого наночастинками благородних металів, зокрема золота, представляють інтерес як ефективні каталізатори [1]. Подібні наноконізати привертають увагу дослідників своїми оптичними [2], сенсорними [3], електро- й фотокаталітичними властивостями [4]. Наукові публікації присвячені вивченню фотокаталізаторів, в яких наночастинки благородних металів діють як центри розподілу/акумуляції зарядів [5, 6], або так званих плазмонних фотокаталізаторів, де каталітичні властивості підсилюються завдяки взаємодії поля наночастинки з оточенням [7]. У наших попередніх дослідженнях [4, 8] було показано, що на електро- й фотокаталітичні властивості напівпровідникових плівок, модифікованих наночастинками срібла, впливають розмір частинок, їх концентрація, локалізація в оксидній матриці, що значною мірою визначаються умовами синтезу. Тому метою роботи була розробка методів модифікації плівок TiO_2 та TiO_2/ZnO наночастинками золота та дослідження впливу умов синтезу на їх оптичні, структурні і фотокаталітичні властивості.

Матеріали та методи досліджень. Зразки TiO_2 , TiO_2/ZnO (1% Zn) було синтезовано темплатним золь-гель методом [9], як джерело Au^{3+} іонів брали HAuCl_4 . Для рентгєнофазового аналізу плівок, знятих зі скляних субстратів, використовували дифрактометр "ДРОН-4-07". Просвічувальну електронну мікроскопію (ПЕМ) проведено на електронному мікроскопі JEM-100CXII. Спектри поглинання плівок та розчинів реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda Bio 35.

Фотокаталітичну активність зразків було досліджено на прикладі реакції деструкції Родаміну Б під дією УФ світла (лампа ПРК-1000). Вміст барвника під час опромінення контролювали за зміною інтенсивності в максимумі поглинання при 520 нм. Порядок реакції визначали за кінетичною кривою зменшення кількості вихідної речовини, константу швидкості реакції ($k_d \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$) розраховували за формулою реакції першого порядку.

Результати та їх обговорення. Для синтезу плівок з рівномірним розподілом наночастинок золота по об'єму (рис. 1, зразки 1, 1') застосовували золь-гель метод: до стандартного золю для отримання TiO_2 або TiO_2/ZnO плівок додавали хлороауратну кислоту, плівки наносили на скляні субстрати, а потім піддавали термообробці при 500 °C. Отримані

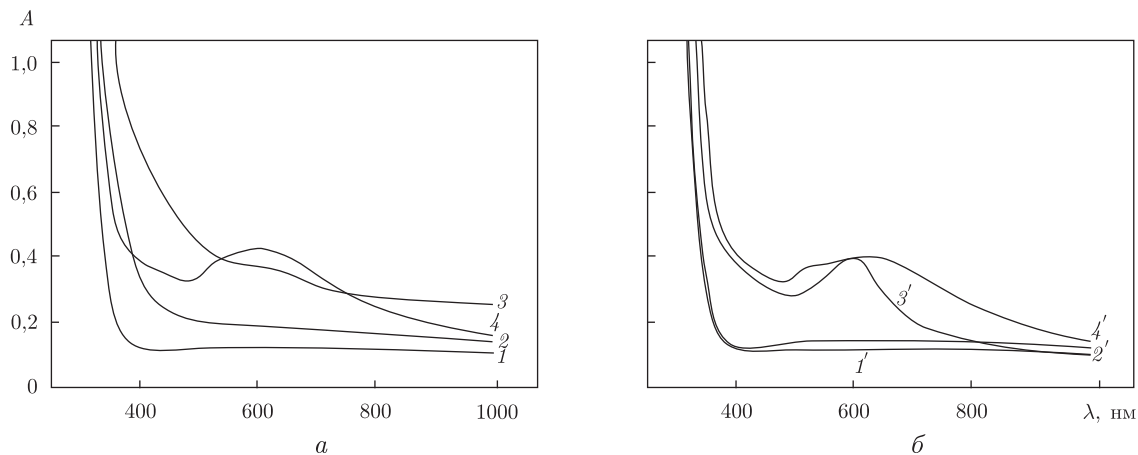


Рис. 1. Спектри поглинання плівок: *a* — TiO_2 (1), 3% Au/TiO_2 (I-т) (2), 3% Au/TiO_2 (I-фт) (3), Au/TiO_2 (II-ф) (4); *б* — 1% ZnO/TiO_2 (1'), 1% $\text{ZnO}/3\% \text{Au}/\text{TiO}_2$ (I-т) (2'), 1% $\text{ZnO}/3\% \text{Au}/\text{TiO}_2$ (I-фт) (3'), 1% $\text{ZnO}/\text{Au}/\text{TiO}_2$ (II-фт) (4')

таким чином плівки (зразки I-т) із золотом мали світло-коричневий колір, але не виявляли (див. рис. 1; 2, 2') характерної для наночастинок Au смуги поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Послідовне фотовідновлення (УФ-опромінення протягом 30 с) та термообробка (зразки I-фт) виявились успішнішими — безбарвні плівки, що містили іони золота, при опроміненні набували рожевого забарвлення (див. рис. 1; 2, 2'), а подальше прожарювання надавало їм блакитного кольору з відповідною смугою ППР близько 600 нм (3, 3').

Плівки з наночастинками золота, розподіленими по поверхні (зразки II-фт), отримували сорбцією Au^{3+} іонів на плівки TiO_2 та TiO_2/ZnO з розчину хлороауратної кислоти при рН 4. Після сорбції зразки сушили та опромінювали протягом 60 с ртутною лампою ПРК-1000 на повітрі з подальшою термообробкою. Для підвищення концентрації золота описану процедуру повторювали кілька разів (у даному досліді — до досягнення оптичної густини 0,4 для I-фт плівок з вмістом золота 3%). Колір зразків наближався до темно-синього. Для зразків II-ф ще до прожарювання спостерігається характерна смуга ППР з максимумом близько 560 нм. Після прожарювання в спектрах спостерігається два максимуми поглинання при 530 й 650 нм, які більш виражені для цинковмісних плівок (див. рис. 1, б; 4'), тобто утворюються частинки золота двох розмірів або різної форми [2].

Електронограми (рис. 2, вставки) показують, що всі зразки складаються з кристалічної фази діоксиду титану — анатазу та металевого золота в кубічній модифікації. Аналізом ПЕМ-зніmkів доведено, що найменший розмір наночастинок золота, які локалізовані в приповерхневому шарі плівки, виявляється для золь-гель плівок $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ I-фт (див. рис. 2, б), а найбільший (до 500 нм) — для термовідновлених зразків (а). $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ II-фт (в) плівки характеризуються нерівномірним розподілом наночастинок Au на поверхні.

На дифрактограмах немодифікованих TiO_2 й TiO_2/ZnO плівок (рис. 3, а) наявні тільки інтенсивні чітко виражені рефлекси, що характерні для кристалічної ґратки анатазу. В $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ I-фт плівках (див. рис. 3, б), крім рефлексів анатазу, відзначаємо високоінтенсивні рефлекси металевого золота кубічної структури. Введення наночастинок золота не погіршує кристалічності матеріалів, а у випадку цинковмісних зразків сприяє появі нових піків, що відповідають фазі $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ [10] (див. рис. 3, б). З використанням рівняння Шерре-

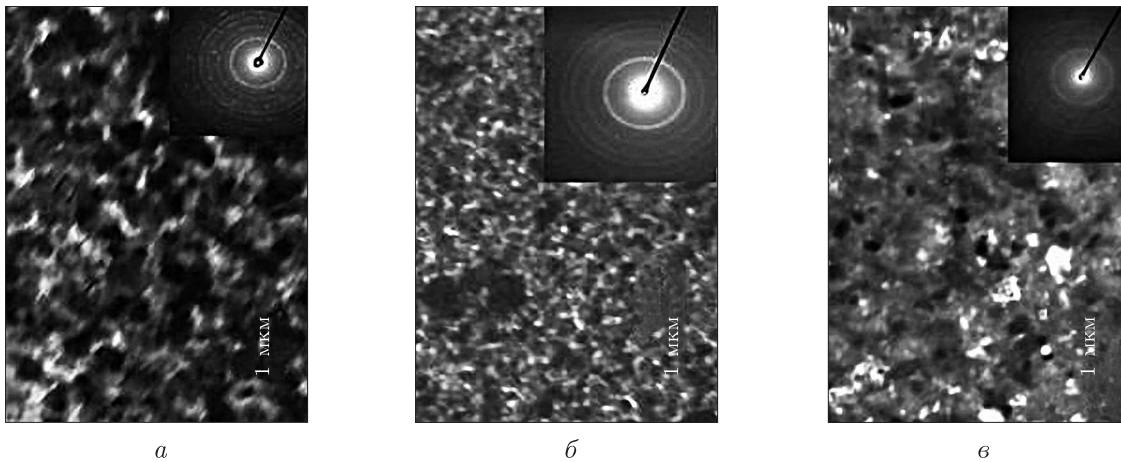


Рис. 2. ПЕМ-знімки та електронограми (вставки) плівок: Au/1% Zn/TiO₂ (I-т) (а); Au/1% Zn/TiO₂ (I-фт) (б); Au/1% Zn/TiO₂ (II-фт) (в)

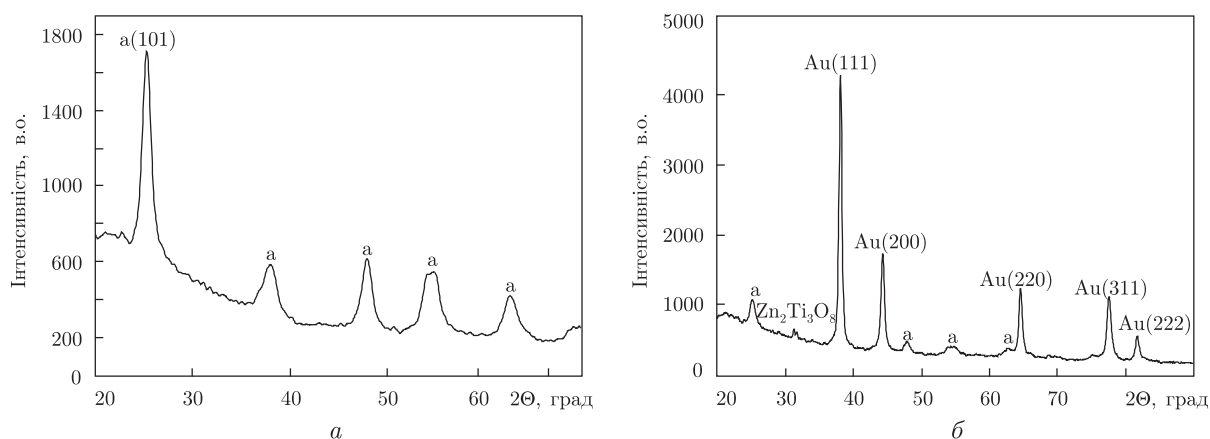


Рис. 3. Дифрактограми плівок: 1% Zn/TiO₂ (а) та 3% Au/1% Zn/TiO₂ (б)

ра за уширенням найбільш інтенсивної лінії (101) розраховано розмір кристалітів анатазу, що становив для 1% Zn/TiO₂ 9 нм, для 3% Au/1% Zn/TiO₂ I-фт плівки — 11–12 нм та розмір наночастинок Au — 20 нм.

Фотокаталітичну активність синтезованих плівок оцінювали в реакції окиснення родаміну Б під дією УФ-опромінення. Фотоокиснення, як і у випадку плівок, модифікованих сріблом [8], проходить з повним розкладом хромофорної системи без утворення стійких напівпродуктів. Встановлено, що реакція описується кінетичним рівнянням першого порядку. На рис. 4 зіставлені константи швидкості фоторозкладу в присутності синтезованих плівок. Процес проходить більш ефективно для цинковмісних плівок, імовірно, внаслідок розділення фотоіндукованих зарядів між TiO₂- та Zn₂Ti₃O₈-фазою, що добре узгоджується з попередніми результатами [4, 9]. Крім того, іони цинку в матриці TiO₂ є дефектами структури, які виступають центрами локалізації модифікуючих іонів Au³⁺, а після фотовідновлення — наночастинок золота [1, 9], про це свідчить більш інтенсивна ППР (див. рис. 1). Зниження активності для зразків, отриманих термовідновленням (див. рис. 4, зразки 3, 7, 8), може бути наслідком укрупнення наночастинок Au (що супроводжується зниженням інтенсив-

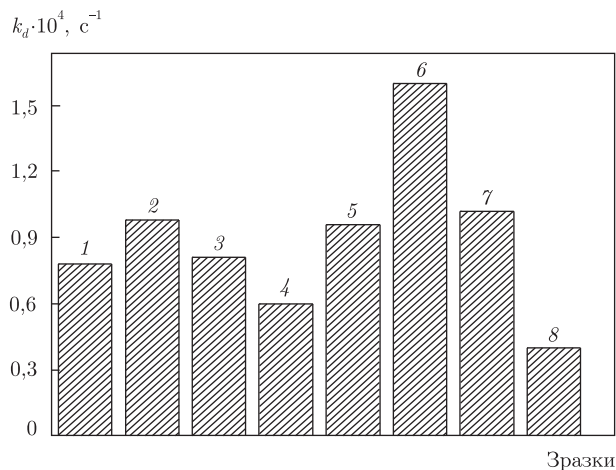


Рис. 4. Фотокаталітична активність плівок: 1 – TiO₂; 2 – Au/TiO₂ (I-фт); 3 – Au/TiO₂ (II-фт); 4 – Au/TiO₂ (I-т); 5 – TiO₂/1% ZnO; 6 – Au/TiO₂/1% ZnO (I-фт); 7 – Au/TiO₂/1% ZnO (II-фт); 8 – Au/TiO₂/1% ZnO (I-т) у реакції деструкції родаміну Б при УФ-опроміненні

ності ППР або її відсутністю) та екранування ними значної частини поверхні каталізатора (див. ПЕМ-знімок; рис. 2, в). Найбільшу фотокаталітичну здатність виявили золь-гель плівки Au/TiO₂/ZnO I-фт (див. рис. 4; зразок 6), які характеризуються найменшим розміром частинок (та інтенсивною ППР). Раніше було показано, що наночастинки благородних металів на поверхні TiO₂ поліпшують ефективність розділення та перенесення фотогенерованих зарядів як пастки для електронів [4–6]. Оптимальні умови для цього забезпечує метод синтезу I-фт – введення іонів золота на золь-гель стадії з подальшим фотовідновленням сприяють рівномірному розподілу наночастинок розміром < 20 нм у плівці, а термообробка, що необхідна для кристалізації TiO₂ в анатаз, збагачує наночастинками поверхневий шар [11]. Для змішаного оксиду TiO₂/ZnO ці тенденції підсилюються завдяки стабілізації наночастинок золота біля дефектів структури при золь-гель синтезі або закріплення на більш сильних кислотних центрах поверхні змішаного оксиду при адсорбції, як це раніше було показано для Au/M_xO_y/TiO₂ [1] каталізаторів окиснення CO та Ag/ZnO/TiO₂ [4] електро- й фотокаталізаторів. Підвищення концентрації золота зменшує активність плівки внаслідок укрупнення частинок та екранування поверхні.

Таким чином, розроблено методи синтезу нанокompatитів Au/TiO₂ та Au/1% Zn/TiO₂ з рівномірно розподіленими в об'ємі наночастинками золота. В присутності золота прискорюється кристалізація оксидів – у плівці з незначним вмістом цинку (1%) виявлено фазу Zn₂Ti₃O₈. Синергетичний вплив легування діоксиду іонами цинку та модифікування наночастинками Au на підвищення швидкості фоторозкладу барвника родаміну Б полягає в збільшенні часу життя фотогенерованих зарядів як при розділенні між оксидними фазами, так і захваті електронів наночастинками золота.

1. Ma Z., Overbury S., Dai S. Au/M_xO_y/TiO₂ catalysts for CO oxidation: Promotional effect of main-group, transition, and rare-earth metal oxide additives // J. Mol. Catalysis. A: Chem. – 2007. – **273**. – P. 186–197.
2. Kelly K., Coronado E., Zhao L., Schatz G. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape and dielectric environment // J. Phys. Chem. B. – 2003. – **107**. – P. 668–677.
3. Manera M. G., Spadavecchia J., Buso D. et al. Optical gas sensing of TiO₂ and TiO₂/Au nanocomposite thin films // Sensors and Actuators B. – 2008. – **17**. – P. 107–115.

4. Воробець В. С., Мануйлов Є. В., Гнатюк Ю. І. та ін. Електро- та фотокаталітичні властивості електродів на основі мезопористих плівок $\text{TiO}_2\text{-ZnO-Ag}$ // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2008. – В. 14. – С. 382–390.
5. 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. – 105. – P. 11439–11448.
6. Kozuka H., Zhao G., Yoko T. Sol-gel preparation and photoelectrochemical properties of TiO_2 films containing Au and Ag metal particles // Thin Solid Films. – 1996. – 277. – P. 147–154.
7. Awazu K., Fujimaki M., Rockstuhl C. et al. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – 130. – P. 1676–1680.
8. Gnatyuk Yu., Manuilov E., Smirnova N. et al. Sol-gel produced mesoporous Ag/ TiO_2 coatings effective in rhodamine B photooxidation / Ed. R. Kassing et al. NATO Science Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry. Functional properties of Nanostructured Materials. – Berlin: Springer, 2006. – Vol. 223. – P. 485–490.
9. Ptashko T., Smirnova N., Eremenko A. et al. Synthesis and photocatalytic properties of mesoporous TiO_2/ZnO films with improved hydrophilicity // Adsorpt. Sci. and Technol. – 2007. – 25, No 1./2. – P. 35–43.
10. Shi Z. M., Lin L. N. Influence of $\text{La}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ doping on phase transformation and crystal growth in TiO_2 – 15% ZnO gels // J. Non-Cryst. Solids. – 2009. – 355. – P. 213–220.
11. Krylova G. V., Gnatyuk Yu. I., Smirnova N. P. et al. Ag nanoparticles deposited onto silica, titania and zirconia mesoporous films synthesized by sol-gel template method // J. Sol. – Gel. Sci. Technol. – 2009. – 50. – P. 216–228.

Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 03.04.2009

E. V. Manuilov, N. P. Smirnova, A. M. Eremenko

Synthesis, structure, and photocatalytic properties of TiO_2 and TiO_2/ZnO films modified with gold nanoparticles

TiO_2 -based functional coatings doped with Au nanoparticles are prepared via photo- or thermoreduction of Au ions introduced into bulk or adsorbed on the film surface. The films are characterized by X-ray diffraction, transition electronic microscopy, and UV-Vis spectroscopy. Catalytic activity in photooxidative decomposition of organic dyes remarkably enhances for TiO_2/ZnO samples with homogeneously distributed noble metal nanoparticles.