

НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 678.01:537.311

**А.Г. Жигоцкий¹, М.Н. Загорный¹, А.В. Рагуля¹,
Е.Ф. Рында², Н.А. Мищук²**

¹Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03142

²Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины
г. Киев, просп. Академика Вернадского, 42, Украина, 03142

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОИАНИЛИНА И ДИОКСИДА ТИТАНА

Ключевые слова: фотодеструкция, метиленовый синий, адсорбция, полианилин, фотокатализатор, диоксид титана

Исследована фотокаталитическая активность наноконпозитов полианилина с диоксидом титана в зависимости от дисперсности и концентрации оксидной фазы (25–98 масс.%). Методом фотоколориметрии с использованием красителя метиленового синего при УФ-облучении в области 200–400 нм суспензий наноконпозитов установлена корреляция между степенью деструкции красителя и динамикой адсорбции его на поверхности частиц наноконпозита. Полученные результаты объясняются на основе представлений об электронных переходах в полупроводниковой *n*-*p*-паре диоксид титана — полианилин и участии в фото-процессе окислительной среды.

Введение

Разработка новых эффективных нанокристаллических и нанопористых фотокатализаторов предусматривает интенсивное расширение исследований в области синтеза, изучения структуры и свойств таких материалов. В этом отношении значительный интерес представляют композиты на основе полупроводниковых оксидов и полимеров [1], в частности TiO_2 и полианилина (ПАн) [2–5].

Совместное использование *n*-полупроводника TiO_2 и ПАн обусловлено их специфической электронной структурой. TiO_2 характеризуется наличием кислородных вакансий, причем химическая и структурная дефектность существенно увеличивается при переходе к наноструктурному размеру его частиц. Поскольку процесс взаимодействия УФ-облучения с композитным катализатором проис-

© А.Г. ЖИГОЦКИЙ, М.Н. ЗАГОРНЫЙ,
А.В. РАГУЛЯ, Е.Ф. РЫНДА,
Н.А. МИЩУК, 2009

ходит на электронном уровне, то электронная структура компонентов и характер их взаимодействия на интерфейсах полупроводника могут играть решающую роль в фотокаталитическом процессе. Полианилин — полимер с системой сопряженных связей, который в зависимости от химического состава и особенностей структуры может обладать комплексом различных оптических, электрических, каталитических и других свойств [6].

В данной работе представлены результаты исследования фотокаталитической активности нанокompозитов полианилина с TiO_2 в зависимости от их состава и дисперсности оксидной фазы посредством определения обесцвечивания и деструкции красителя метиленового синего (МС) при УФ-облучении суспензий нанокompозитов.

Методика эксперимента

В качестве исходных порошков использовали TiO_2 анатазной модификации фирмы “Aldrich” с размером частиц 5 нм и удельной поверхностью $140 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ (TiO_2 -I); TiO_2 , полученный в ИПМ НАН Украины методом неизотермического синтеза из гидроксида титана, с размером частиц 20–25 нм и удельной поверхностью $108 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ (TiO_2 -II) и TiO_2 марки AV-01-SF фирмы “Precheza” с размером частиц 100–120 нм и удельной поверхностью $15,5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ (TiO_2 -III).

ПАН синтезировали способом окислительной полимеризации [6]. Синтез систем ПАН/ TiO_2 осуществляли путем окислительной полимеризации мономера гидрохлорида анилина *in situ* в присутствии TiO_2 разной дисперсности в количестве 5–98 масс.% [7].

Для определения фотокаталитической активности порошков нанокompозитов ПАН в суспензиях использовали краситель метиленовый синий марки “ч.д.а.” ТУ 6-09-29-76 в виде водных растворов с концентрацией $40 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ при pH 9,2. При определении оптической плотности и остаточной концентрации красителя в суспензиях в зависимости от химического состава композита и продолжительности контакта (5–60 мин) компонентов без УФ-облучения и при таком

облучении образцы предварительно подвергали центрифугированию в течение 15 мин при $8000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. Оптическую плотность растворов красителя измеряли при помощи фотоэлектрического колориметра КФК-2МП при длине волны 590 нм и толщине слоя раствора 0,5 см. Остаточную концентрацию красителя определяли по калибровочным графикам оптическая плотность/концентрация красителя, полученным при соответствующих максимуму поглощения длинах волн. УФ-облучение суспензий нанокompозитов с красителем проводили ртутной лампой высокого давления марки СВД-120А при интенсивности $18,9 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ в диапазоне длин волн 200–400 нм.

Содержание углерода в суспензиях композитов полианилина после УФ-облучения определяли на анализаторе TOC-VCSN фирмы “Shimadzu” (Япония).

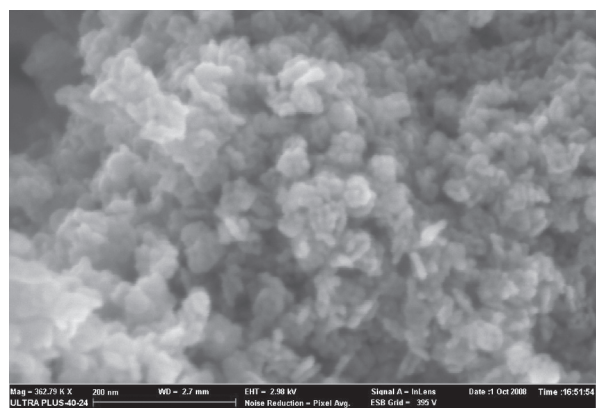
pH водных растворов МС измеряли ионометром универсальным И-130 (Россия).

Электронно-микроскопические исследования порошков ПАН и его композитов осуществляли с помощью электронного просвечивающе-сканирующего микроскопа высокого разрешения “Ultra Plus Karl Zeiss” (Германия).

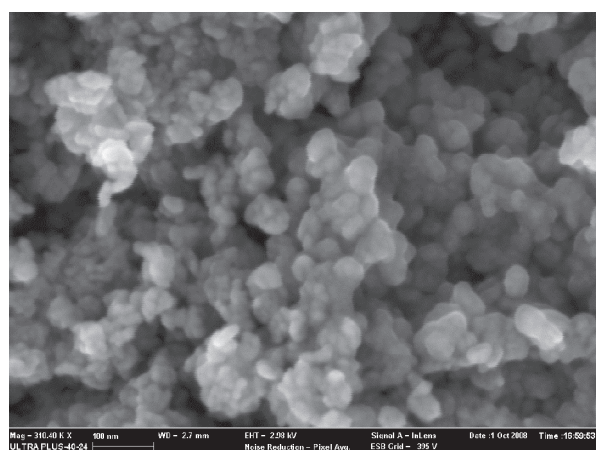
Обсуждение результатов

Данные электронно-микроскопических исследований показывают, что частицы ПАН наноразмерные, неправильной формы, пористые с размером пор 10–15 нм (рис. 1а). Из рис. 1б видно, что частицы композита ПАН+95% TiO_2 -I имеют сферическую форму и размер 60–80 нм. Композит ПАН+95% TiO_2 -III составляют крупные (400–500 нм) частицы удлиненной формы (рис. 1в).

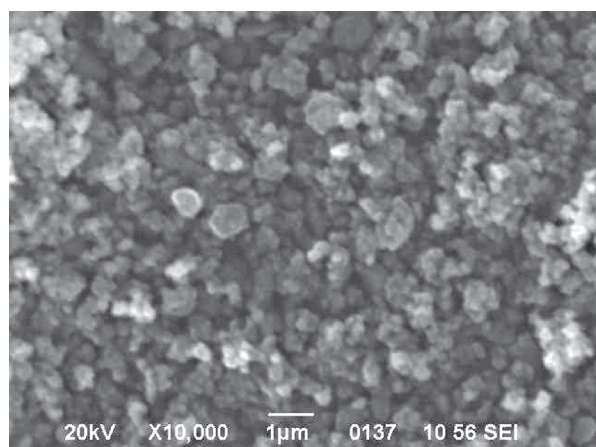
Ультрафиолетовое облучение суспензий порошков композитов ПАН в присутствии МС сопровождается сначала резким (в течение первых 5–10 мин), а затем незначительным уменьшением остаточной концентрации красителя (рис. 2). Исключение составляет образец ПАН+95% TiO_2 -III за счет большего размера и меньшей эффективной удельной поверхности частиц фотокатализатора. Следует отметить,



а



б



в

Рис. 1. Морфологические характеристики композитов полианилина различного химического состава по данным сканирующей электронной микроскопии: а — ПАН; б — ПАН+95% TiO₂-I; в — ПАН+95% TiO₂-III

что при УФ-облучении данного образца в течение 1 ч остаточная концентрация МС не изменяется.

Первичным актом процесса фотокаталитического обесцвечивания и деструкции красителя является адсорбция его молекул на поверхности частиц композитов ПАН. Как следует из рис. 3, темновой контакт частиц с растворами красителя в течение 1 ч по относительному изменению концентрации МС от времени (степени адсорбции красителя А, %) аналогичен облучению их суспензий. При этом адсорбция МС на поверхности порошков уже через 10 мин практически не изменяется.

С целью определения характера взаимодействия МС с поверхностью фотокатализатора в процессе облучения суспензий провели эксперименты с повторным контактом частиц ПАН с растворами МС при предварительном центрифугировании образцов. Как следует из данных табл. 1, при повторном УФ-облучении суспензии ПАН понижается степень обесцвечива-

Таблица 1. Степень деструкции МС в суспензиях ПАН после УФ-облучения

№ суспензии	Продолжительность УФ-облучения, мин	Степень деструкции МС, %
1	10	77,8
2	60	81,3
3*	60 + 60	58,5

*Суспензия № 3 получена из суспензии № 2 после ее УФ-облучения в течение 60 мин, центрифугирования, диспергирования седиментационного осадка в том же объеме свежего раствора красителя и проведения УФ-облучения в течение 60 мин

Таблица 2. Остаточная концентрация МС и содержание общего углерода в растворах МС после УФ-облучения суспензий ПАН/TiO₂ в течение 60 мин

Система	Остаточная концентрация МС, мг/л	Общий углерод, мг л ⁻¹
ПАН+25% TiO ₂ -I	5,0	5,0
ПАН+50% TiO ₂ -I	4,5	6,2
ПАН+95% TiO ₂ -I	4,0	8,5
ПАН+98% TiO ₂ -I	2,8	9,9
ПАН+95% TiO ₂ -III	28,8	—

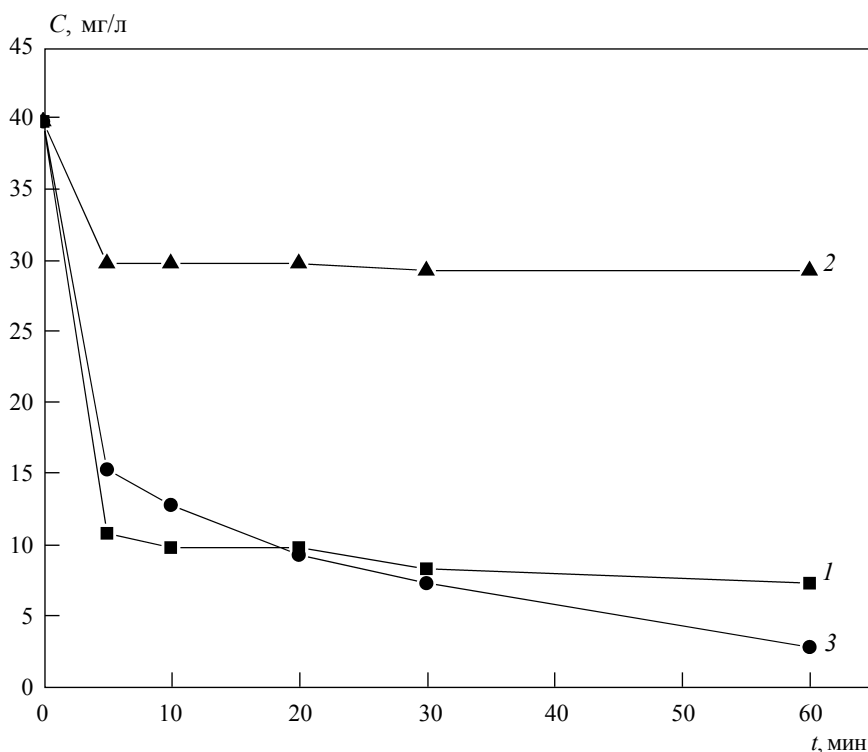


Рис. 2. Кинетика процесса обесцвечивания растворов метиленового синего при УФ-облучении суспензий, содержащих порошки: 1 — ПАН; 2 — ПАН+95% TiO₂-III; 3 — ПАН+95% TiO₂-II

ния и деструкции красителя. Это может свидетельствовать о том, что часть адсорбированных молекул красителя или продуктов его деструкции при облучении суспензий десорбируется в процессе эксперимента, а также о динамическом характере процесса адсорбции МС в суспензии на поверхности частиц полимера. Уменьшение степени деструкции МС, вероятно, обусловлено хемосорбцией продуктов деструкции и уменьшением концентрации активных центров на поверхности.

Анализ зависимости остаточной концентрации МС от содержания TiO₂-I в суспензиях при УФ-облучении в течение 1 ч показывает, что с увеличением содержания TiO₂ в композитах степень деструкции красителя увеличивается особенно интенсивно при содержании 98 масс.% TiO₂-I в композите (табл. 2). Как видно из полученных данных, содержание общего углерода в суспензиях после облучения увеличивается. Это может свидетельствовать о том, что происхо-

дит химическая деструкция МС с образованием низкомолекулярных соединений различной степени окисления, в том числе летучих. Эффект деструкции красителя существенно слабее в системе ПАН+95% TiO₂-III с размерами частиц TiO₂ 100–120 нм.

В процессе исследования фотокаталитической активности нанокompозитных порошков происходит взаимодействие молекул МС с поверхностью частиц ПАН, образующих на TiO₂ адсорбционные слои различной протяженности и плотности в зависимости от условий полимеризации и состава реакционной системы. Поэтому в процессе УФ-облучения суспензии композита возможен также непосредственный контакт раствора МС с TiO₂, каталитическое влияние которого, естественно, будет усиливаться по мере увеличения его содержания в нанокompозите. Таким образом, следует рассмотреть возможность влияния каждого компонента на исследуемый объект. Необходимо

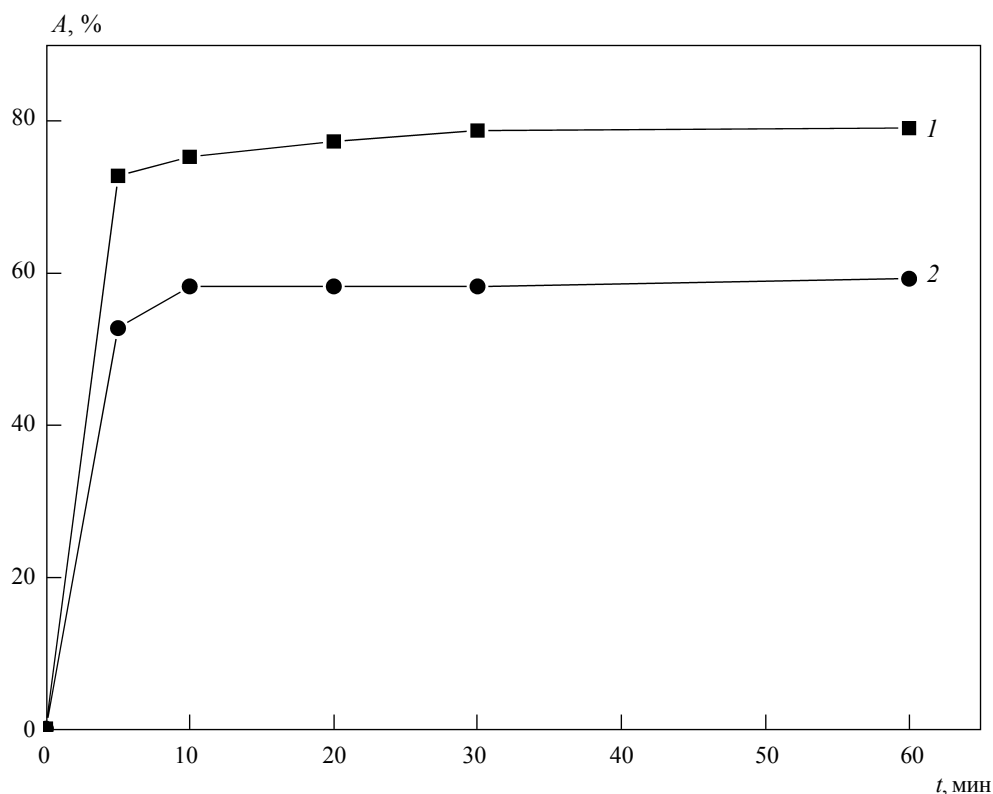


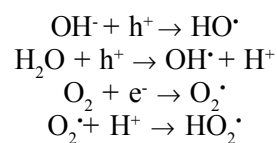
Рис. 3. Кинетика процесса адсорбции метиленового синего на порошках: 1 — ПАн; 2 — ПАн+95% TiO₂-II

отметить, что эксперименты проводятся в окислительной среде, которую создают водные растворы, наличие кислорода в воздухе, образование озона при УФ-облучении системы. Далее УФ-облучение в интервале длин волн 200–400 нм воздействует на облучаемый объект с энергией 500–300 кДж·моль⁻¹ [9, 10]. При этом следует отметить, что энергия связей С—С, С—N, С=C соответственно составляет 245, 203 и 420 кДж·моль⁻¹. Несмотря на такое сильное энергетическое воздействие, в исследованных условиях УФ-облучения не наблюдается заметного внешнего изменения растворов МС в отсутствие ПАн или нанокompозита TiO₂-ПАн, что может свидетельствовать об определенном рассеивании излучаемой энергии. При этом происходит переход молекул красителя в возбужденное синглетное или триплетное состояние. При воздействии кванта УФ-излучения возбужденные электроны в валентной зоне кри-

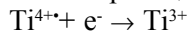
сталлов полупроводника n-типа TiO₂ переходят в зону проводимости, при этом в валентной зоне появляется электронная вакансия (дырка) в соответствии со схемой, приведенной в работе [8]:



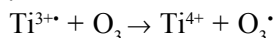
Переходящая на поверхность частиц TiO₂ система электрон—дырка может участвовать в многочисленных реакциях с адсорбированными на поверхности частиц гидроксильными группами воды, кислородом воздуха с образованием гидроксильных и других кислородсодержащих радикалов, обладающих сильным окислительным и разрушающим действием относительно органических и неорганических веществ [11]:



К активным центрам TiO_2 принадлежат ионы Ti^{3+} , уже имеющиеся в анатазной модификации диоксида титана и образующиеся при УФ-облучении в соответствии с реакцией:



При взаимодействии Ti^{3+} с образующимся при УФ-облучении озоном происходит окисление его до Ti^{4+} :



Процесс генерирования радикалов окислителей $\text{O}_2 \cdot$, $\text{O}_3 \cdot$, $\text{HO} \cdot$, $\text{HO}_2 \cdot$ существенно усиливается, если на поверхности частиц диоксида титана адсорбированы вещества, являющиеся ловушками для электронов, тогда концентрация дырок, обладающих сильным окислительным действием, резко увеличивается.

В связи с особенностями частично кристаллической структуры и наличием положительно заряженных групп такие ловушки могут возникать в адсорбционных слоях ПАН.

Характер обесцвечивания растворов МС в присутствии порошков ПАН при УФ-облучении показывает, что подобные процессы могут происходить и в этом случае. Полианилин способен проявлять свойства p-полупроводника [6]. В связи с этим интерфейсы в данных нанокompозитах представляют собой полупроводниковую пару n–p TiO_2 — полианилин (ПАН в допированной форме). В этом случае при УФ-облучении осуществляются n–p-переходы электронов из валентной зоны TiO_2 в зону проводимости ПАН.

Возможность образования ловушек в определенных местах на поверхности интерфейсов фотокатализатора способствует генерации носителей зарядов и усилению каталитической активности нанокompозитов TiO_2 /ПАН, как это наблюдается при содержании в системе ПАН+98% TiO_2 -I. При этом ПАН выполняет функцию сенсibilизатора.

Таким образом, нанокompозиты ПАН, синтезированные методом окислительной полимеризации *in situ*, обладают фотокаталитической активностью, усиливающейся с повышением дисперсности и концентрации ультрадисперсных порошков TiO_2 анатазной модификации.

Выводы

Методами фотоколориметрии и химического анализа исследован процесс обесцвечивания водных растворов красителя метиленовый синий в присутствии нанокompозитов TiO_2 /ПАН с концентрацией оксидной фазы 25–98 масс.% при УФ-облучении в области длин волн 200–400 нм.

Установлена корреляция между изменениями степени обесцвечивания растворов МС и его адсорбцией на поверхности частиц фотокатализатора. При этом максимальная скорость процессов наблюдается в первые 5–10 мин контакта компонентов и обусловлена окислительной деструкцией красителя.

Фотокаталитическая активность нанокompозитов полианилина в значительной мере определяется концентрацией и дисперсностью полупроводникового компонента системы и достигает максимальной величины для композитов с концентрацией частиц TiO_2 98 масс.% и размером 5 нм. Полученные результаты объясняются на основе представлений об электронных переходах полупроводниковой пары TiO_2 — полианилин.

Досліджено фотокаталітичну активність нанокompозитів поліаніліну з діоксидом титану залежно від дисперсності й концентрації оксидної фази (25–98 мас.%). Методом фотоколориметрії з використанням барвника метиленового синього при УФ-опроміненні в області 200–400 нм суспензій нанокompозитів встановлено кореляцію між ступенем деструкції барвника та динамікою адсорбції його на поверхні частинок нанокompозиту. Отримані результати пояснюються на основі уявлень про електронні переходи в напівпровідниковій n–p-парі діоксид титану — поліанілін та участі у фотопроцесі окислювального середовища.

Ключові слова: фотодеструкція, метиленовий синій, адсорбція, поліанілін, фотокатализатор, діоксид титану

The photocatalytic activity of polyaniline nanocomposites in dependence on particles dispersion and concentration oxide phase (25–98 mas.%) was investigated. The photocolorimetric method with the using methylene blue for the nanocomposite suspensions UV-irradiation at the region 200–400 nm stated, that the maximum photoactivity is for composites with concentration 98 mas.% and particles size TiO_2 5 nm. The correlation between degree destruction and its dynamic adsorption on the surface nanocomposite particles was stated. The obtained results are explaining on the basis of features of electron transitions at dioxide titanium-polyaniline semiconducting n–p pair and for the photoprocess of oxidized medium.

Key words: photodestruction, methylene blue, adsorption, polyaniline, photocatalyst, titanium dioxide

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. — М.: Химия, 2000. — 672 с.
2. Characterisation and dielectric properties of polyaniline-TiO₂ nanocomposites / A. Dey, S. De, A. De, S.K. De // Nanotechnology. — 2004. — V. 15. — P. 1277–1283.
3. Xiong S., Wang Qi, Xia H. Template synthesis of polyaniline / TiO₂ bilayer microtubes // Synth. Met. — 2004. — V. 146. — P. 37–42.
4. Zhang H., Zong R, Zhao J. Dramatic visible photocatalytic degradation performances due to synergetic effect of TiO₂ with PANI // Environ. Sci. Technol. — 2008. — V. 42. — P. 3803–3807.
5. Синтез текстурированного полианилина в присутствии органических и неорганических допантов различного химического состава / Загорный М.Н., Жигоцкий А.Г., Лашкарев Г.В. и др. // Наноструктурное материаловедение. — 2008. — № 1. — P. 14–19.
6. Polyaniline: A Historical survey / E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsuntavis // Synth. Met. — 1990. — V. 36. — P. 139–182.
7. Загорный М.Н., Лобунец Т.Ф. Формирование оксидсодержащих композитов на основе полианилина // Современные проблемы физического материаловедения. — 2007. — Вып. 16. — С. 64–68.
8. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. — М.: Химия, 1980. — 488 с.
9. Химия синтетических красителей / Под ред. К. Венкатарамана. — Т. 2. — Л.: Госхимиздат, 1957. — С. 805–1664.
10. Химия синтетических красителей / Под ред. К. Венкатарамана. — Т. 4. — Л.: Химия, 1975. — 490 с.
11. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / Под ред. В.В. Гончарука. — К.: Наукова думка, 2005. — 400 с.

ОБЪЯВЛЕНИЕ

С 1 января 2010 года журнал “Наноструктурное материаловедение” объявляет конкурс на лучшую статью по тематике издания для студентов, аспирантов и молодых ученых.

В состав жюри конкурса войдут члены редколлегии журнала, для рецензирования материалов будут привлечены ведущие специалисты в области наноструктурного материаловедения.

Победителя ожидает приз, а статья, занявшая первое место, будет опубликована в одном из номеров.

*Редакция журнала
“Наноструктурное
материаловедение”*

ЗАУВАЖЕННЯ

У надрукованій у другому номері журналу за цей рік статті “Енергетичний перерозподіл валентних електронів в анатазі TiO₂ внаслідок зменшення розмірів наночастинок” Зауличного Я.В., Фої О.О., Бекенева В.Л. та ін. із вини авторів на рис. 2 (стор. 106) було припущено помилку щодо позначення спектрів: штриховану криву має бути позначено цифрою 1, а суцільну — цифрою 3.

Із тієї ж причини в статті “Дослідження сорбційних властивостей активованих вуглеволоконистих матеріалів. Ч. I. Вплив окиснення на сорбцію металів” О.В. Щербицької, В.М. Клевцова, В.Д. Кліпова та ін. слід змінити нумерацію кривих: на рис. 1б (стор. 78) криву, позначену 2*, вважати за 1*, а криву, позначену 1*, вважати за 2*; на рис. 3б (стор. 81) ізотерму адсорбції Cs, позначену як 2*, вважати за 3*.