ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 4 (2006) С. 726-730

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 4 (2006) P. 726-730

УДК 541.183

ISSN 1729-4428

Т.С. Пташко, Н.П. Смірнова, Г.М. Єременко

Синтез, структура та фотокаталітична активність алюміній-вмісних мезопористих TiO_2 плівок

Інститут хімії поверхні НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, 03164, Україна.
E-mail: smirnat@i.com.ua

Золь-гель методом з використанням неіонного триблоксополімеру Pluronic P123 як темплату синтезовано мезопористі наноструктурні алюміній-вмісні TiO_2 плівки, методами електронної мікроскопії, рентгенівської та оптичної спектроскопії, адсорбції-десорбції гексану вивчена їх структура та оптичні властивості, досліджена каталітична активність в реакції фоторозкладу 2,4-динітроаніліну.

Ключові слова: мезопористі плівки, алюміній-вмісний діоксид титану, фотокаталіз, 2,4-динітроанілін.

Стаття поступила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005

Вступ

Фоторозкладу небезпечних для навколишнього середовища органічних речовин за допомогою напівпровідникових каталізаторів, найчастіше діоксиду титану, присвячується останнім часом велика кількість робіт [1-4]. Висока фотокаталітична активність діоксиду титану, а саме його окиснювальні/відновлювальні властивості як напівпровідникового каталізатора базуються на розділенні зарядів під дією УФ-опромінення. Фотогенеровані електрони і дірки беруть участь в редокс процесах з адсорбованими на поверхні напівпровідника молекулами води, кисню, органічними речовинами в розчині, іонами металів, або рекомбінують. Зусилля дослідників направлені на запобігання процесам швидкої рекомбінації, збільшення ефективної поверхні каталізаторів, збільшення їх адсорбційної здатності. Проте, звичний порошковий фотокаталіз має такі обмеження як неконтрольована агрегація наночасточок та потреба у розділенні реакційної суміші після проведення очистки. Цю проблему можна вирішити шляхом одержання плівок TiO_2 з розвинутою поверхнею на прозорих субстратах [5-7]. Легування TiO_2 оксидами цирконію, алюмінію, кремнію, як зазначається в [5,8], призводить до збільшення питомої поверхні при прожарюванні зразків за рахунок сповільнення спікання матеріалу і запобігання фазового переходу анатазу в рутил. Змішані оксиди виявляються більш активними завдяки утворенню нових активних центрів поверхні [4, 5], присутність іонів металу в кристалічній матриці TiO_2 значно впливає на фотокаталітичну активність змінюючи швидкість рекомбінації зарядів та переносу електронів на межі розподілу фаз [2].

Останнім часом розроблено велике число методик одержання впорядкованих мезопористих матеріалів з використанням супрамолекулярно організованих молекул поверхнево активних речовин, як темплату [9-11], але синтез змішаних оксидів з рівномірним розподілом компонентів залишається в центрі уваги.

У даній роботі, золь-гель методом одержано мезопористі Al –вмісні плівки диоксиду титану з використанням амфіфільного триблок сополімеру оксидів етилену та пропілену Pluronic P123 як темплату та соляної кислоти як каталізатора. Проведено аналіз структурно-сорбційних характеристик та морфології мезопористих плівок у залежності від вмісту домішкового оксиду та використання темплатного агенту. Фотоактивність плівок досліджена в процесі розкладу 2,4-динітроаніліну, як важливого забруднювача, що є вихідною сполукою при синтезі великого числа барвників.

I. Експериментальна частина

Мезопористі плівки TiO_2 та TiO_2/Al_2O_3 (0,3-10%) приготовані золь-гель методом при спільному гідролізі тетраізопропоксидів титану та алюмінію ($Ti(OiPr)_4$, 97%, Aldrich; $Al(OiPr)_3$, 70%, Aldrich) в присутності триблоксополімеру Pluronic P123 (Aldrich), як темплату та соляної кислоти (Укрреахим, ХЧ), як каталізатора. Молярне

співвідношення компонентів реакційної суміші було наступним: $Ti(OiPr)_4$: $Al(OiPr)_3$: P123 : HCl : H_2O : C_2H_5OH = 1 – 0.9 : 0 – 0.1 : 0,05 : 0,5 : 10 : 41. Золь наносили на попередньо приготовані скляні субстрати методом “dip-coating” з швидкістю витягування від 0,1 мм/с до 25 мм/с. Далі плівки гідролізували на повітрі протягом 2 год. і були прожарені до 400°С із швидкістю нагріву 3°С/хв, і витримуванням при максимальній температурі прожарювання протягом 4 год. Рельєф поверхні плівок було досліджено з допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на електронному мікроскопі LEO 1530.

Мезопориста структура плівок виявлялася малокутовою дифракцією рентгенівських променів (1–8°) на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu K_α випромінювання). Ізотерми адсорбції – десорбції гексану були зняті при 20°С на вакуумній адсорбційній установці для оцінки питомої поверхні плівок і розподілу пор за розміром. Зразки попередньо були вакуумовані при 200°С протягом 2 год. Фотоокиснення 2,4-динітроаніліну проводили у кварцевому реакторі із водяним охолодженням при енергійному перемішуванні таким чином, щоб під час реакції суміш була насичена повітрям (киснем). Як джерело світла використовували лампу ДРТ-125. Опромінення проводилося при початковому pH=7. Аналіз на вміст 2,4-динітроаніліну виконувався під час опромінення шляхом вимірювання спектрів поглинання розчину на довжині хвилі 346 нм (ε=1,09*10^4 л/моль$^{-1}$*см$^{-1}$) за допомогою спектрометра Perkin-Elmer Lambda 35.

II. Результати та обговорення

За основу методики синтезу було обрано схему запропоновану в [8], де зазначалося, що найбільш стійка гексагональна мезоструктура була отримана при співвідношенні темплат/Ti = 0,05/1 та H_2O/Ti = 10/1. Але, на відміну від раніше запропонованої методики, у нашому випадку джерелом титану та алюмінію були вибрані алкоксиди, замість високотоксичних летких хлоридів металів. Вода вводилася в систему із концентрованої соляної кислоти (12 н), pH золю ~ 1-2. Висока кислотність забезпечила стабільність прекурсорів впродовж кількох тижнів без суттєвої зміни в`язкості (6,5-7мПа·с), що дозволило оптимізувати процес витягування плівок на скляний субстрат. Як відомо [12], товщини плівки (і, відповідно, маса) залежить від швидкості витягування: чим більше швидкість, тим товща плівка. Залежність маси плівки після прожарювання при 500°С від швидкості витягування представлена на рис. 1. Вона збільшується майже лінійно при зростанні швидкості руху субстрату від 1 до 10мм/с, а потім виходить на плато. Товщина плівок при швидкості витягування 7 мм/сек за даними еліпсометрії становила 250 нм, маса ~ 8 мкг/см^2. Оптична прозорість плівок в видимій області висока, біля 95%. Усі вони мають високу адгезію до скляного субстрату. Більш товсті плівки, одержані при збільшенні швидкості витягування, мали більшу масу, але гірші механічні та оптичні властивості, внаслідок виділення великої кількості органічних речовин під час видалення темплату і, можливо, внаслідок розсіювання світла кристалітами більшого розміру.

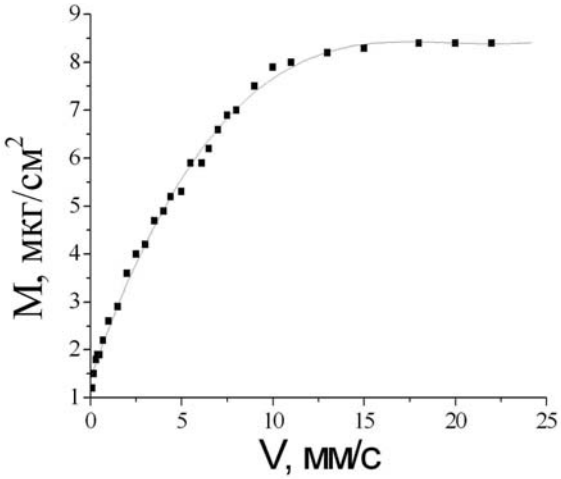

Рис. 1. Залежність маси прокалених плівок TiO_2 від швидкості витягування субстрату з прекурсору

Дифрактограми непрожарених тонких плівок діоксиду титану, легованого алюмінієм, містять 1 чіткий пік в малокутовій області при 2θ = 1,25° з міжплощинною відстанню d = 7,07 нм (обрахованою за формулою Брега), що вказує на наявність дальнього порядку одержаних мезоструктур [9]. На спектрах дифракції рентгенівських променів плівок після прокалювання при 400°С пікі в малокутовій області значень (θ = 0,49 для TiO_2 та 0,51 для TiO_2/Al_2O_3) зберігалися. В області 2θ від 20 до 70 пікі, характерні для структури анатазу, важко виділити на фоні широкого безструктурного гало, що належить скляному субстрату, на який нанесена плівка. Це може бути ознакою формування пористої структури з аморфними стінками, або утворення в стінках пор нанокристалів анатазу, які чутливість цього методу не дозволяє розрізнити.

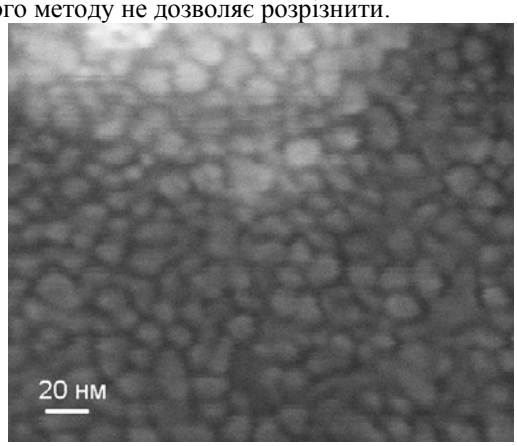

Рис. 2. СЕМ зображення прокаленої плівки TiO_2.

СЕМ знімок TiO_2/Al_2O_3 плівки, представлений на

рис. 2, показує, що вона складається переважно з дрібних щільноупакованих зерен з діаметром 15-20 нм які, вочевидь, є агрегатами мікрокристалітів TiO_2. Згідно з [8] така структура зумовлена сповільненням кристалізації легованого діоксиду титану при термообробці (400°C) в присутності домішок алюмінію. Діфрактограми порошків, отриманих з відповідних прекурсорів, після прожарювання при 500°C містять тільки пікі, що відповідають структурі анатазу.

Питома поверхня ($S_{БЕТ}$), розрахована з ізотерм адсорбції гексану за теорією БЕТ [13], для Al-вмісних зразків дещо менша, ніж для TiO_2, і є максимальною для $TiO_2/1\%Al_2O_3$ а потім зменшується зі збільшенням концентрації домішки (таблиця). Ускладнюється і розподіл пор за розмірами. Автори [8] пояснюють бімодальний розподіл наявністю пор меншого розміру всередині частинок та більших за розмірами (приблизно вдвічи) пор між частинками.

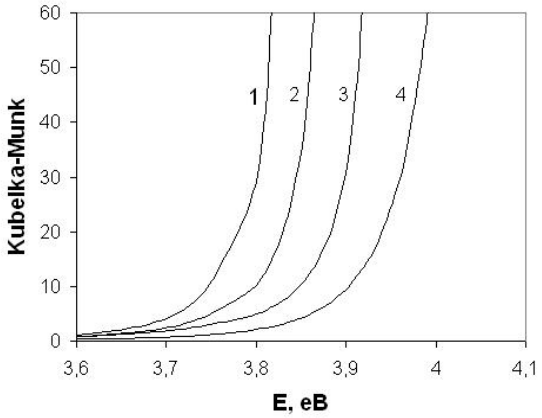

Рис. 3. Оптичні спектри поглинання TiO_2 та TiO_2/Al_2O_3 плівок.

Спектри поглинання TiO_2 та TiO_2/Al_2O_3 плівок (рис. 3) характеризуються зміщенням краю смуги поглинання в короткохвильову сторону в порівнянні з об'ємною фазою TiO_2, що може бути проявом квантоворозмірних ефектів. Згідно з літературними даними, значення ширини забороненої зони (E_g) діоксиду титану збільшується від 3,2 еВ для об'ємного зразку до 3,6-3,9 еВ для нанорозмірного анатазу [14]. Одержані нами значення E_g для TiO_2 та TiO_2/Al_2O_3 (0,3-10%) плівок (таблиця 1) становлять 3,8 – 3,9еВ, що відповідає утворенню нанорозмірних часточок кристалічного анатазу. Розміри вказаних частинок оцінені по зміщенню полоси поглинання за формулою [2, 15]:

$$E_l = \frac{h^2 \cdot n^2}{8R^2\mu} - \frac{1.78e^2}{\varepsilon \cdot R} - 0.248E_R^*.$$

де E_l – енергія локалізоції екситона на частинці; h – збільшення ширини забороненої зони по відношенню до об'ємного зразку; n – ціле число; R – радіус наночастинки; $\mu = \left(m_e^{-1} + m_h^{-1}\right)^{-1}$ (m_e і m_h – ефективні маси електрона і дірки відповідно); ε – діелектрична провідність напівпровідника; E^*_R – ефективна енергія Рідберга. Результати розрахунку наведені в таблиці.

Фотоокаталітична активність плівок в реакції фотоокиснення органічного забруднювача 2,4-динітроаніліну, який є вихідною речовиною для синтезу нітробарвників, вивчали при кімнатній температурі. Опромінення водного розчину барвника в присутності плівок диоксиду титану та TiO_2/Al_2O_3, як каталізатора, приводить до зменшення інтенсивності основних смуг поглинання 260 та 346 нм, що вказує на руйнування хромофорного ланцюга. Це складний процес, який протікає з утворенням великої кількості органічних інтермедіатів. Так, після опромінення розчину аніліну в присутності діоксиду титану як каталізатора, авторами [16] було ідентифіковано більш, ніж 30 інтермедіатів.

Процес супроводжувався зміною pH розчину з 7 в початковий момент до 6,5 – 6,4 (в залежності від зразка) після години опромінення, що є ознакою протікання повної мінералізації органічного субстрату з утворенням нітрат іонів, які були визначені якісною реакцією з дифеніламіном за появою синього забарвлення [17], CO_2 та води. Додатковим підтвердженням є зростання смуги поглинання з максимумом біля 200 нм, характерної для NO_3^- іонів [18], під час опромінення. Згідно з [18], фотоліз нітрат іонів може додатково генерувати OH радикали.

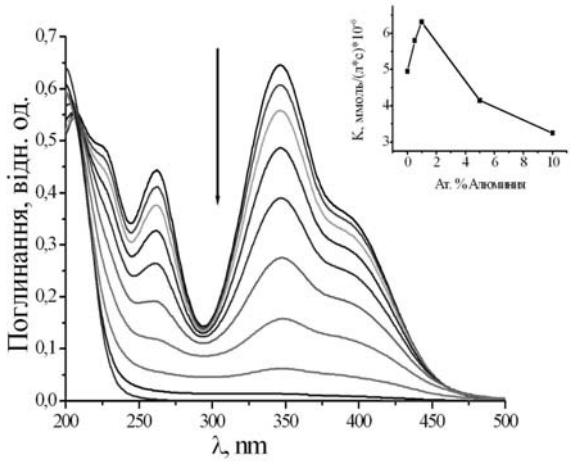

Рис. 4. Зміна спектрів поглинання розчину 2,4-динітроаніліну ($5\cdot10^{-5}$ M) під час фоторозкладу при опроміненні (λ = 254 нм, $P_0 = 3\cdot10^{-7}$ einstein·dm^{-3}·s^{-1}) в присутності TiO_2/Al_2O_3 (1%) плівки (m = $1,25\cdot10^{-3}$ г).

Спектри реєстрували через кожні 30 хв. На внутрішній диаграмі приведені константи швидкості фотоокислення 2,4-динітроаніліну в залежності від концентрації домішки Al у TiO_2/Al_2O_3 плівках.

В присутності мезопористих плівок початкова швидкість реакції, розрахована за зменшенням концентрації 2,4-динітроаніліну, була вдвічи вищою в порівнянні з плівками, синтезованими без темплату. Швидкість реакції зростала для TiO_2/Al_2O_3 плівок з невеликім вмістом домішки (до 1%) і зменшувалась при подальшому збільшенні конценрації алюмінию в зразках у відповідності до зменшення питомої поверхні плівок. Як було показано в [2], наявність оптимальної концентрації металів–допантів в нанокристалічному діоксиді титану може бути пояснена

Таблиця

Структурні характеристикі TiO_2 та TiO_2/Al_2O_3 плівок та константи швидкості фоторозкладу 2,4-дінітроаніліну

Зразок	E_g, Ев	d, нм	$S_{БЕТ}$, м^2/г	$r_{пор\ еф.}$,нм	$K\cdot10^{-6}$, ммоль/л·с
TiO_2	3,86	1,18	462	4,5; 9,5	4,95
TiO_2/Al_2O_3 (0,5%)	3,87	1,18	251	1,8; 4,5; 9,5	5,58
TiO_2/Al_2O_3 (1%)	3,83	1,22	393	1,8; 4,5; 7,5	6,30
TiO_2/ Al_2O_3 (5%)	3,88	1,16	250	1,8; 2,7; 9,5	4,14
TiO_2/ Al_2O_3 (10%)	3,95	1,10	212	2,7; 9,5	3,24

балансом між збільшенням кількості центрів захвату носіїв заряду та підвищенням швидкості рекомбінації, яка зростає експоненційно з концентрацією допанту та зменшенням відстані між центрами захвату.

На основі отриманих результатів та літературних даних [3,16,18,19] запропоновано механізм реакції фоторозкладу. Опромінення напівпровідникових каталізаторів світлом з енергією рівною або вищою, ніж значення ширини забороненої зони E_g, веде до генерації електронно-діркових пар на поверхні каталізатору:

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} TiO_2\left(h^+ + e^-\right)$$

Утворювані частинки, коли вони є на поверхні каталізатору, можуть взаємодіяти з адсорбованими органічними сполуками, даючи початок низці реакцій окиснення та відновлення.

$$e^- + O_2 \leftrightarrow \bullet O_2$$

$$h^+ + H_2O \leftrightarrow \bullet OH + H^-$$

$$h^+ + OH^- \leftrightarrow \bullet OH$$

$$h^+ + RH \leftrightarrow \bullet R + H^-$$

Радикали (·OH, $O_2\cdot^-$) є сильними окиснювачами ароматичних сполук у водних розчинах і є здатними до повного окиснення молекули 2,4-динітроаніліну через низку органічних інтермедіатів до неорганічних $NO_3^- + CO_2 + H_2O$ [17-19]:

$\cdot OH/O_2\cdot^-$ + 2,4-динітроанілін → (органічні інтермедіати) →

→ $NO_3^- + CO_2 + H_2O$.

Висновки

- Оптично прозорі мезопористі TiO_2 та TiO_2/Al_2O_3 плівки з покращеною пористою структурою отримані золь-гель методом з застосуванням соляної кислоти як каталізатору та неіонного триблоксополімеру Pluronic P123 як темплатного агенту.
- Додавання Al в матрицю TiO_2 не призводить до утворення окремої фази, сповільнює рост кристалітів та запобігає спіканню плівок, підвищуючи таким чином питому поверхню, яка зростає з вмістом Al і є максимальною для 1% TiO_2/Al_2O_3 плівок.
- Швидкість фотоокиснення 2,4-дінітроаніліну за участю мезопористих плівок є значно вищою, ніж для плівок, отриманих без темплату і підвищується додаванням невеликої кількості (до 1%) алюмінію в матрицю TiO_2, збільшення кількості допанту погіршує каталітичну активність, утворюючи центри рекомбінації зарядів.

[1] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann. Environmental applications of semiconductor photocatalysis // *Chem. Rev.*, **95**, pp. 69-96 (1995).

[2] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. // *J. Phys. Chem.*, **98**, pp. 13669-13679 (1994)

[3] T. Lopez, R. Gomez, E. Sanchez, F. Tzompantzi, L. Vera. Photocatalytic Activity in the 2,4-Dinitroaniline Decomposition Over TiO_2 Sol-Gel Derived Catalysts // *J. Sol-Gel Science and Technol.*, **22**, pp. 99-107 (2001).

[4] X. Fu, L.A. Clark, Q. Yang, M.A. Anderson. Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO_2/SiO_2 and TiO_2/ZrO_2 // *Environ. Sci. Technol.*, **30**, pp. 647-653 (1996).

[5] L. Byung-Yong, P. Sang-Hyuk, K. Misook, L. Sung-Chul, C. Suk-Jin. Preparation of Al/TiO_2 nanometer photo-catalyst film and the effect of H_2O addition on photo-catalytic performance for benzene removal // *Appl. Catal. A: General.*, **253,** pp. 371-380 (2003).

[6] M.E. Zorn, D.T. Tompkins, W.A. Zelter, M.A. Anderson. Catalytic and photocatalytic oxidation of ethylene on titania-based thin films // *Environ. Sci. Technol.*, **34**, pp. 5206-5210 (2000).

[7] Ю.І. Гнатюк, Н.П. Смірнова, Г.М. Єременко. Золь-гель синтез та дослідження структури мезопористих плівок бінарних цирконій-титанових оксидів // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. **10**, pp. 95-99 (2004).

[8] J. Kim, K.C. Song, S. Foncillas, S.E. Pratsinis. Dopants for synthesis of stable bimodally porouse titania // *J. Europ. Ceram. Society.*, **21**, pp. 2863-2872 (2001).

[9] P. Alberius, K. Frindell, R. Hayward, E. Kramer, G. Stucky, B. Chmelka. General predictive synthesis of cubic, hexagonal and lamellar silica and titania mesostructured thin films // *Chem. Mater.*, **14**, pp. 3284-3294 (2002).

[10] R. Vogel, P. Meredith, I. Kartini, M. Harvey, J.D. Riches, N. Heckenberg, M. Trau, H. Rubinsztein-Dunlop. Mesostructured dye-doped titanium dioxide for micro-optoelectronic application // *CHEMPHYSCHEM.*, **4**, pp. 595-603 (2003).
[11] H. Yun, K. Miyazawa, H. Zhou, I. Honma, M. Kuwabara. Synthesis of mesoporous thin TiO_2 films with hexagonal pore structures using triblock copolymer templates // *Adv. Mater.*, **13**(18), pp. 1377-1380 (2001).
[12] C.J. Brinker; G.W. Scherer, *Sol-Gel Science* (Academic Press, New York, 1990).
[13] С. Грег, К. Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. М.: Мир, 310 с. (1984).
[14] A. Penzkofer, E. Drotleff, W. Holzer. Optical Constant Measurements of Single-Layer Thin Films on Transparent Substrates // *Opt. Comm.*, **158,** pp. 221-227 (1998).
[15] Р.Ф. Хайрутдиінов. Химия полупроводниковых наночастиц // *Успехи химии*. **67**(2), сс. 125-139 (1998).
[16] K.T. Ranjit, I. Willner. Modified titanium dioxide photocatalysts for the photodegradation of organic substrates // *Res. Chem. Intermed*. **25,** pp. 733-756 (1999).
[17] Ю.А. Кияшко, С.А. Шапиро. *Качественный химический анализ*. Москва, 589 с. (1960).
[18] John Mack, James R. Bolton. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review // *J. Photochem. Photobiol.A: Chem.* **128,** pp. 1-13 (1999)
[19] I.M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, D. Andreeva, S, Kitova, S.G. Neophytides, P. Falaras Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO_2 thin films for azo-dye degradation // *J. Catal.*, **220**, pp. 127-135 (2003).

T.Ptashko, N. Smirnova, A. Eremenko

Synthesis, Structure and Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO_2-alumina Films

Institute of Surface Chemistry NASU, 17 Gen. Naumova Str., Kyiv, 03164, Ukraine

Optically transparent, crack-free mesoporous titania and alumina-doped titania thin film photocatalysts were fabricated by sol-gel technique, using nonionic amphiphilic block copolimer Pluronic P123 as template. The structure and optical properties of these films were characterized using SEM, low-angle XRD and UV/Vis spectroscopy, hexane adsorption investigation. Photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 and TiO_2/Al_2O_3 (0.5-10% of Al_2O_3) films estimated in the process of 2,4-dinitroaniline photomineralisation.