

Ю.І. Гнатюк, Є.В. Мануйлов, Н.П. Смірнова, Г.М. Єременко

Синтез, структурні та оптичні характеристики плівок TiO_2/Ag активних у фотоокисненні родаміну Б

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

Золь-гель методом з використанням органічного темплату Pluronic P123 синтезовано оптично прозорі, механічно стійкі мезопористі плівки діоксиду титану, що містять наночастинки срібла. Структурні та оптичні характеристики одержаних плівок досліджено методами скануючої електронної та УФ- спектроскопії. TiO_2/Ag плівки з невисоким вмістом легуючої домішки володіють вдвічі вищою каталітичною активністю у порівнянні з TiO_2 при опроміненні УФ-світлом. Наночастинки срібла виступають ефективними центрами розділення фотогенерованих зарядів. Процес розкладу молекули родаміну Б відбувається через руйнування хромофорного кільця переважно у розчині як під дією УФ- так і видимого світла.

Ключові слова: діоксид титану, наночастинки срібла, фотокаталіз, родамін Б.

Стаття постуила до редакції 16.05.2005; прийнята до друку 15.01.2006.

Вступ

Фотокаталітичні перетворення за участю напівпровідникових каталізаторів широко привернули увагу дослідників в останні декілька десятиліть. Найбільш широкоживаним каталізатором фотопроцесів являється діоксид титану завдяки своїй високій хімічній та біологічній стабільності. Велике число досліджень сфокусоване на його унікальних характеристиках в процесах фотокаталітичного знешкодження токсичних сполук: хлорфеноли, поліациени [1], нітроаніліни [2], H_2S , NO , Cr(VI) [3] та ін. в складі забруднених органічних та неорганічних речовин. Однак, практичне використання, вимагає подальшого покращення фотокаталітичної активності TiO_2 . Одними з важливих завдань у даному напрямкові є покращення процесів розділення фотогенерованих зарядів, розширення області поглинання TiO_2 у видимий діапазон спектру, підвищення питомої поверхні зразків. Розроблені методики синтезу плівкових фотокаталізаторів на основі мезопористого діоксиду титану з високими значеннями питомої поверхні [4], вивчається легування TiO_2 іонами перехідних та благородних металів [5,6].

Наночастинки напівпровідників, модифіковані благородними металами, показують високу каталітичну ефективність у фотопроцесах. Благородні метали, такі як Pt, Au, нанесені або введені в матрицю TiO_2 , мають високе значення бар'єру Шотткі і, таким чином, виступають пастками

електронів, сприяючи процесам розділення фотогенерованих електронно-діркових пар та міжфазного переносу електрону [7]. Основні дослідження матеріалів легуваних благородними металами стосуються вивчення процесу переносу електрону із зони провідності діоксиду титану до часточок благородних металів при опроміненні ультрафіолетовим світлом (УФ) і тільки незначна кількість робіт присвячена проходженню фотореакцій під дією видимого світла.

Дана робота присвячена синтезу, дослідженню структури та оптичних властивостей мезопористих плівок діоксиду титану, легуваних наночастинками срібла, високої оптичної якості. Вивчено вплив легування TiO_2 на зміну фотокаталітичної активності зразків в процесі фоторозкладу органічного барвника родаміну Б (РБ) при опроміненні системи світлом як УФ так і видимого діапазону спектру.

II. Експериментальна частина

Мезопористі плівки діоксиду титану були приготовані золь-гель методом при гідролізі тетраізопропоксиду титану $((\text{Ti}(\text{OPr})_4)_i$, 97%, Aldrich) в присутності етанольного розчину триблоксополімеру оксидів етилену та пропілену Pluronic P123 (Aldrich) як темплату та ацетилацетону (Aldrich, 99%) як комплекуютьовача. Для одержання плівок, що містять наночастинки срібла до золю після прегідролізу додавався нітрат стрібла

(PEAXIM, чда) у відповідних кількостях для досягнення атомного співвідношення $\text{Ag/Ti} = 0,01-0,1$. Після подальшого перемішування протягом 1 год., прозорий золь наносили на попередньо приготовані скляні субстрати методом “dip-coating” з швидкістю витягування 1,5 мм/с, гідролізували на повітрі протягом 2 год. і, прокалювали до 500°C (2°C/хв), з витриманням при максимальній температурі протягом 2 год.

Оптичні спектри поглинання плівок та розчинів при проведенні процесу фотоокиснення реєстрували за допомогою спектрофотометру Perkin-Elmer Lambda Bio-40 у діапазоні довжин хвиль 200-1000 нм. Дослідження рельєфу поверхні плівок виконувалося з допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на електронному мікроскопі LEO 1530.

Фотоокиснення водних розчинів органічного барвника родаміну Б (N,N,N',N' -тетраетилродамін) ($C_m = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) проводили у кварцевому реакторі із водяним охолодженням при енергійному перемішуванні, таким чином, щоб під час реакції суміш була насичена повітрям (киснем). Джерелом світла при опроміненні УФ-світлом служила лампа ДРТ-1000 ($\lambda = 254$ нм), при опроміненні видимим світлом – лампа накаливання (500 Вт). Опромінення проводилося при рН = 6-7. Контроль за вмістом родаміну Б здійснювали по зміні поглинання на довжині хвилі 554 нм (λ_{max}) ($\epsilon = 8,8 \cdot 10^4$ л/моль \cdot см $^{-1}$) під час опромінення.

III. Експериментальна частина

3.1. Структурні характеристики TiO_2 та TiO_2/Ag фотокаталізаторів

Використання органічного темплату при синтезі плівок діоксиду титану, дозволяє отримувати мезопористі покриття, внаслідок взаємодії частково гідролізованих полярних титан-оксополімерів, що можуть асоціюватися з переважно гідрофільними фрагментами поліетилен оксиду в кислому середовищі [8]. Згідно з результатами СЕМ, поверхня плівок діоксиду титану (рис. 1,а) характеризується наявністю мезорозмірних пор з середнім розміром 8-12 нм, розмір кристалітів діоксиду титану складає в середньому 10-15 нм. Дані спостереження добре узгоджуються з раніше отриманими нами результатами по адсорбції-десорбції гексану на плівках мезопористого діоксиду титану [9]. Згідно з якими, вище вказані плівки мають розвиненою питомою поверхнею ($S_{\text{БЕТ}} \sim 800$ м 2 /г) з широким розподілом пор за розмірами ($r_{\text{еф.}} = 4, 6, 14$ нм), що, імовірно, є наслідком тенденції до розупорядкування пористої структури плівок при термообробці при високих температурах.

При формуванні нанокомпозиту TiO_2/Ag (рис. 1,б), відбувається зміна мікроструктури плівок у порівнянні з нелегованим діоксидом титану. Плівка складається з частинок розмірами 15-25 нм (розмір пор 10-20 нм), які є, очевидно, агрегатами

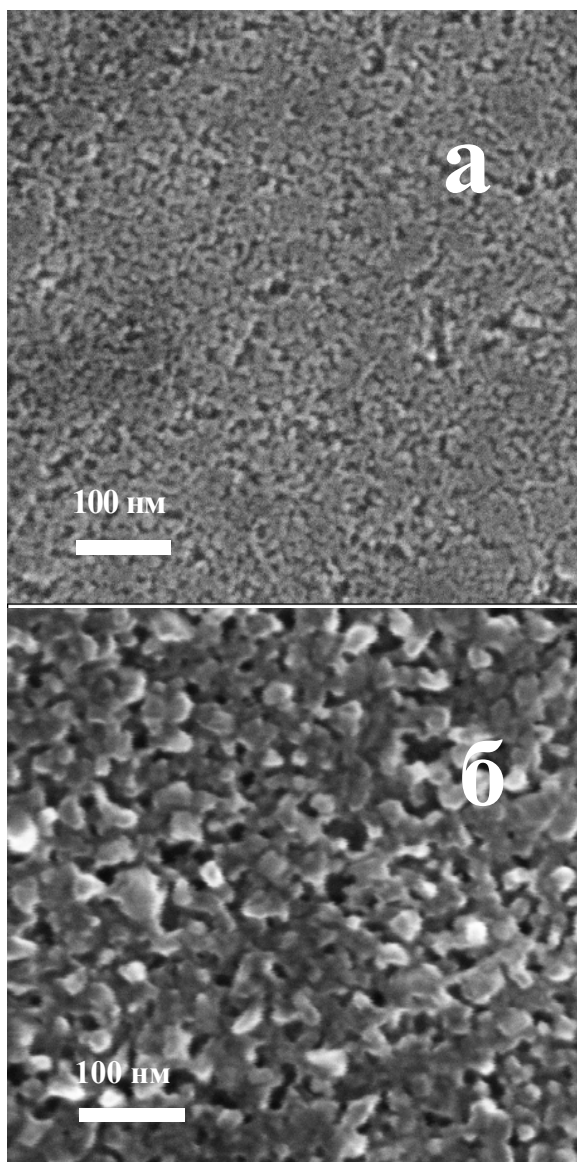


Рис. 1. СЕМ знімки поверхні мезопористих плівок TiO_2 (а) та TiO_2/Ag 5 ат.%. (б).

наночасточок TiO_2 . Як і у випадку немодифікованої плівки, зразок залишається рентгеноаморфним після термообробки, що є свідченням скоріше формування нанорозмірного анатазу ніж аморфної структури. Внаслідок великої відмінності іонних радіусів Ag^+ (1,26 Å) та Ti^{4+} (0,68 Å) формування твердого розчину, при введенні золь-гель методом іонів срібла у матрицю діоксиду титану, буде процесом малоімовірним. Рівномірно розподілені іони Ag^+ під час термообробки будуть поступово мігрувати з об'єму до поверхні TiO_2 зерен і далі до поверхні плівки в процесі втрати розчинників та органічних речовин гелем діоксиду титану і кристалізації фази анатазу. Автори в [10] при аналізі розподілу домішки срібла по профілю плівки TiO_2/Ag (8 мол.%) товщиною 120 нм показали, що атоми срібла акумулюються в поверхневому шарі товщиною 30 нм, досягаючи концентрації 20 мол.% атомів срібла на поверхні.

3.2. Оптичні властивості плівок TiO_2 та TiO_2/Ag

Оптичні спектри поглинання плівок TiO_2/Ag приведені на рис. 2 (криві 1-4) разом із спектром плівки нелегованого діоксиду титану (рис. 2, крива 5). Максимуми в області 400 нм у спектрах плівок TiO_2/Ag відповідають смугам поверхневого плазмонного резонансу (ППР), просторово обмежених електронів в наночастинках срібла [11]. Наявність даних смуг у спектрах плівок підтверджує формування наночастинок срібла при термообробці зразків. Положення максимуму смуги ППР послідовно зсувається в область менших довжин хвиль із ростом співвідношення $\text{Ag}/\text{Ti} = 0,01 - 0,1$ від 405 до 398 нм відповідно. Із оптичних спектрів, за положенням максимумів смуг ППР та ширини смуги на половині її висоти були обраховані радіуси наночастинок срібла згідно [12], які становили 4,2; 3,3; 2,5 та 2 нм для синтезованих TiO_2/Ag плівок із вмістом Ag 1, 3, 5, 10 ат.%.

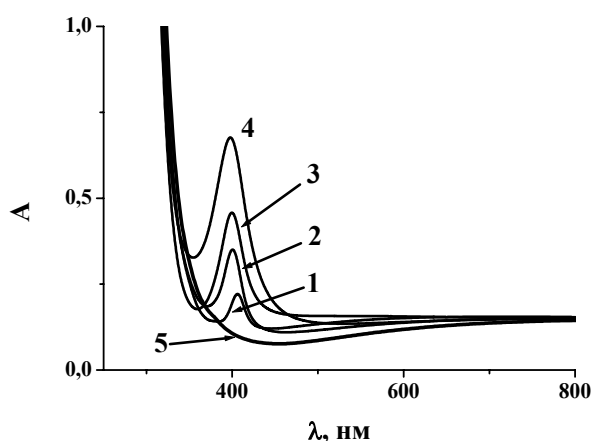


Рис. 2. Оптичні спектри поглинання плівок TiO_2/Ag (1, 3, 5, 10 ат.% Ag – криві 1-4 відповідно) та TiO_2 (крива 5).

Згідно теорії Мі, збільшення розміру наночастинок або коефіцієнту заломлення матриці може приводити до червоного зсуву смуг ППР [13]. Можна припустити, що зменшення розмірів наночастинок при збільшенні вмісту домішки срібла в плівках також відбувається за рахунок збільшення кількості центрів утворення первинних зародків наночастинок при високих концентраціях Ag. Відновлення іонів срібла при дії температури можливе внаслідок високого значення окисновідновного потенціалу для іонів Ag^+ . Як відзначається в [10], сила зв'язку Ag-O є меншою у порівнянні з Ti-O, в той же час процес зв'язування Ag-Ag і атоми срібла володіють вищою поверхневою вільною енергією ніж TiO_2 , тому при термічній обробці атоми срібла матимуть тенденцію до агломерації з формуванням частинок чи кластерів розміром 2-10 нм.

Аналізуючи оптичні спектри поглинання одержаних плівок можна одержати інформацію про вплив легуючої домішки на зміну ширини забороненої зони TiO_2 . Як видно з рис. 2, край смуги поглинання

для плівок, які містять наночастинки срібла зміщується в область коротших довжин хвиль у порівнянні з нелегованим матеріалом. Відповідно ширина забороненої зони TiO_2 для легованих плівок є вищою у порівнянні з вихідним зразком (3,5 eV для TiO_2 плівки та 3,6-3,67 eV – для TiO_2/Ag плівок, що обчислено за положенням краю смуги поглинання). Приймаючи до уваги те, що домішка срібла сповільнює ріст зерен анатазу, тим самим зменшуючи їх розмір, зсув краю смуги поглинання може бути наслідком прояву квантово розмірного ефекту для дрібніших кристалітів. Збільшення ширини забороненої зони, для легованих TiO_2 плівок, приведе до зменшення виходу фотогенерованих електронно-діркових пар, із-за зменшення кількості фотонів, здатних ініціювати фотопроекти в TiO_2 . В той же час зменшення розмірів кристалітів анатазу приведе до зростання значень питомої поверхні TiO_2/Ag плівок, що збільшує границю розділу фаз, яка приймає участь у фото процесі, тобто збільшиться кількість доступних реакційних центрів на поверхні.

3.3. Вплив легування наночастинами срібла на фотокаталітичну активність TiO_2

Фотокаталітична активність плівок TiO_2 досліджувалася в процесі фоторозкладу органічного барвника родаміну Б (РБ) у водному розчині.

При опроміненні фотокаталітичної системи УФ-світлом ($\lambda_{\text{опр}} = 254$ нм) (рис. 3) спостерігається поступове зменшення концентрації органічної молекули в розчині, як показано на кінетичних

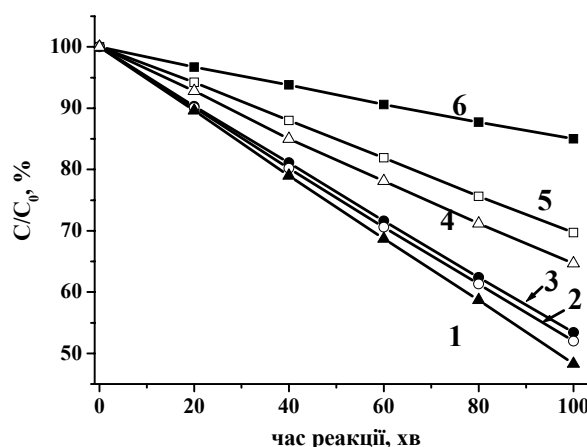


Рис.3. Кінетичні криві зміни концентрації водних розчинів родаміну Б при опроміненні УФ-світлом в присутності TiO_2 та TiO_2/Ag плівок: криві 1, 2, 3, 4 – плівки TiO_2/Ag 5, 3, 1, 10 ат.% відповідно; 5 – TiO_2 ; 6 – холостий дослід.

кривих. Розклад молекули барвника супроводжувався незначним зсувом максимуму смуги поглинання барвника (до 5 нм) в синю область. Згідно з [14] зміщення максимуму поглинання РБ при опроміненні УФ-світлом відповідає процесам деетилування молекули барвника, який відбувається переважно на поверхні каталізатору, а процес

Таблиця

Кінетичні параметри процесу фоторозкладу родаміну Б при опроміненні УФ- та видимим світлом, обчислені в наближенні псевдо-першого порядку реакції.

Зразок	УФ-світло		Видиме світло	
	k, хв ⁻¹	τ _{0,5} , год	k, хв ⁻¹	τ _{0,5} , год
Холостий дослід	1,6×10 ⁻³	7,1	5,0×10 ⁻⁵	230,1
TiO ₂	3,5×10 ⁻³	3,3	1,5×10 ⁻³	7,9
TiO ₂ /Ag 1 ат.%	6,0×10 ⁻³	1,9	5,4×10 ⁻⁴	21,5
TiO ₂ /Ag 3 ат.%	6,2×10 ⁻³	1,9	1,1×10 ⁻³	10,6
TiO ₂ /Ag 5 ат.%	6,8×10 ⁻³	1,7	7,6×10 ⁻⁴	15,2
TiO ₂ /Ag 10 ат.%	4,3×10 ⁻³	2,7	3,9×10 ⁻⁴	29,3

деградації хромофору відбувається переважно у розчині. У нашому випадкові, очевидно, переважає процес розкладу хромофорного кільця (різке зменшення оптичної густини у максимумі смуги поглинання) з подальшим доокисненням напівпродуктів. Формування нових смуг поглинання у спектрі органічного забрудника в процесі розкладу зафіксовано не було. Плівки з невисоким вмістом легуючої домішки ефективно прискорюють процес фоторозкладу РБ, у порівнянні із зразком діоксиду титану. Найвища фотокаталітична активність виявлена для плівки із вмістом Ag рівним 5 ат. %, яка була вдвічі вищою у порівнянні з чистим TiO₂. Для порівняння відносної каталітичної активності зразків, швидкість процесу фоторозкладу розраховували в наближенні псевдо-першого порядку реакції [15], при однакових умовах проведення процесу. Результати розрахунків: константи швидкості реакції k та часу напіврозкладу τ_{0,5} барвника представлені в таблиці.

Проведення процесу розкладу барвника при опроміненні видимим світлом (поза смугою поглинання TiO₂) показало, що легування діоксиду титану сріблом дещо погіршує його фотокаталітичну активність, хоча леговані зразки проявляють фотокаталітичну дію у порівнянні з холостим дослідом. Максимальною активністю серед TiO₂/Ag зразків володіла плівка з вмістом Ag рівним 3 ат.%. Це, очевидно, пов'язано із різницею механізмів проходження процесу фоторозкладу барвника при опроміненні УФ- та видимим світлом. Кінетичні параметри фоторозкладу приведені у таблиці.

При опроміненні діоксиду титану УФ-світлом відбувається збудження електронів валентної зони у зону провідності. Одночасно з електронно-дірковою рекомбінацією, частина електронів на поверхні часточок TiO₂ захоплюється молекулами кисню, з утворенням кисневих радикалів, в той час, як дірки зони провідності формують поверхнево зв'язані •ОН радикали при окисненні поверхневих OH⁻ груп та поверхневих молекул води. Таким чином, процес розділення зарядів на TiO₂ є критичним фактором, що визначає ефективність розкладу РБ при опроміненні УФ-світлом. Часточки Ag на поверхні діоксиду титану можуть виступати центрами розділення зарядів [10,14]. Процес переносу електрону із зони провідності TiO₂ до часточок металічного срібла через міжфазну поверхню є термодинамічно можливим так як рівень Фермі

діоксиду титану є значно нижчим ніж для металічного срібла [10]. Таким чином, відбувається формування бар'єру Шотткі в місцях контакту метал-напівпровідник, який покращує процес розділення зарядів і, відповідно, фотокаталітичну активність TiO₂. З іншого боку, при високому вмісті срібла, останні можуть виступати як центри рекомбінації. Як зазначалося в [10, 14], при високому вмісті срібла зростає імовірність захоплення дірок великим числом негативно заряджених часток Ag на поверхні TiO₂, що може вести до зниження його активності.

Головним механізмом фоторозкладу молекули РБ при опроміненні видимим світлом є процес, так званої, само-сенсibiliзації [14]. При опроміненні видимим світлом відбувається збудження молекули барвника, а не TiO₂, з послідовним інжектуванням електрону в зону провідності діоксиду титану і формуванням катіон радикалу (РБ^{•+}). Інжектвані електрони на TiO₂ частиках взаємодіють з адсорбованими окисниками (зазвичай O₂) з формуванням кисневих радикалів (O₂^{•-}, •ООН, •ОН) високої реакційної здатності, які далі розкладають і мінералізують РБ^{•+}. Часточки Ag на поверхні TiO₂, як і у випадкові фотоокиснення УФ-світлом, можуть діяти як пастки електронів, сприяючи процесу розділення зарядів.

З огляду на те, що наших дослідженнях не спостерігалось значної адсорбції молекул РБ на поверхні плівок, а також розклад молекули барвника відбувався, переважно, шляхом руйнування хромофорного кільця, можна припустити, що при опроміненні системи видимим світлом – стадія інжектування електрону збудженою молекулою в зону провідності TiO₂, а далі його передача на акцептор (O₂), являється лімітуючою [10,14], – остання, очевидно, являється утрудненою для зразків легованих сріблом, наночастинки якого утворюють покриття поверхні кристалітів анатазу. Як було встановлено в [7], для TiO₂ електродів, модифікованих наночастинками Au, незважаючи на поглинання останніх у видимій області, відгук фотоструму при опроміненні не відрізнявся від немодифікованого TiO₂, і не спостерігався у області λ > 400 нм. Тобто, походження фотоструму є наслідком збудження світлом міжзонних переходів в TiO₂, а не наночастинок металу.

Висновки

Вперше запропоновано золь-гель метод синтезу мезопористих плівок діоксиду титану, що містять наночастинки срібла з рівномірним розподілом на поверхні плівки. Показано, що при введенні срібла в матрицю діоксиду титану відбувається зростання ширини забороненої зони останнього, в той же час TiO₂/Ag плівки з невисоким вмістом легуючої домішки володіють вдвічі вищою каталітичною активністю у порівнянні з TiO₂ при опроміненні УФ-світлом. Наночастинки срібла виступають ефективними центрами розділення фотогенерованих зарядів. Процес розкладу молекули родаміну Б відбувається через руйнування хромофорного кільця переважно у розчині як під дією УФ- так і видимого світла. Зменшення ефективності фоторозкладу під

видимим світлом для Ag вмісних плівок може бути зумовлено блокуванням частини поверхні TiO₂ наночастинками срібла.

Подяка

Автори висловлюють подяку В. Хвангу (Лабораторія лазерної динаміки Технологічного інституту Джорджії, Атланта, США) за допомогу в реєстрації СЕМ знімків.

Гнатюк Ю.І. – аспірант Інституту хімії поверхні;
Мануйлов Є.В. – інженер 1 кат. Інституту хімії поверхні;
Смірнова Н.П. – к.х.н., ст. н. с. Інституту хімії поверхні;
Єременко Г.М. – д.х.н., пров. наук. співр. Інституту хімії поверхні.

- [1] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. Environmental application of semiconductor photocatalysis // *Chem. Rev.*, **95**, pp. 69-96 (1995).
- [2] T. Lopez, R. Gomez, E. Sanchez, F. Tzompantzi, L. Vera. Photocatalytic activity in the 2,4-dinitroaniline decomposition over TiO₂ sol-gel derived catalysts // *J. Sol-Gel Sci. & Technol.*, **22**, pp. 99-107 (2001).
- [3] 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**, сс. 95-99 (2004).
- [4] E.L. Crepaldi, G.J. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez. Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: from mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂ // *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, pp. 9770-9786 (2003).
- [5] J. Wu, C. Chen. A visible light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method // *J. Photochem. Photobiol. A.*, **163**, pp. 509-515 (2004).
- [6] A. Dawson, P.V. Kamat. Semiconductor-metal nanocomposites. Photoinduced fusion and photocatalysis of gold-capped TiO₂ (TiO₂/gold) nanoparticles // *J. Phys. Chem. B*, **105**, pp. 960-966 (2001).
- [7] V. Subramanian, E. Wolf, P.V. Kamat. Semiconductor – metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO₂ Films? // *J. Phys. Chem. B*, **105**, pp. 11439-11446 (2001).
- [8] J.C. Yu, J. Yu, J. Zhao. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO₂ thin films by sulfuric acid treatment // *Appl. Catal. B: Environ.*, **36**, pp. 31-43 (2002).
- [9] Yu. Gnatyuk, N. Smirnova, A. Eremenko, V. Ilyin. Design and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂/ZrO₂ thin films // *J. Ads. Sci. & Technol.*, (2005) In press.
- [10] C. He, Y. Yu, X. Hu, A. Larbot. Influence of silver doping on photocatalytic activity of titania films // *Appl. Surf. Sci.*, **200**, pp. 239-247 (2002).
- [11] J. He, I. Ichinose, T. Kunitake, A. Nakao. In-situ synthesis of noble metal nanoparticles in ultrathin TiO₂-gel films by a combination of ion-exchange and reduction processes // *Langmuir*, **18**, pp. 10005-10010 (2002).
- [12] А.Л. Строук, В.В. Швалагин, С.Я. Кучмий. Фотохимический синтез, спектрально-оптические и электрофизические свойства композитных наночастиц ZnO/Ag // *ТЭХ*, **40(2)**, pp. 94-99 (2004).
- [13] M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer, L. Vasanelli. Sol-gel synthesis and characterisation of Ag and Au nanoparticles in SiO₂, TiO₂ and ZrO₂ thin films // *J. Am. Ceram. Soc.*, **83(10)**, pp. 2385-93 (2000).
- [14] H. Sung-Suh, J. Choi, H. Hah, S. Koo, Y. Bae. Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ under visible and UV light irradiation // *J. Photochem. Photobiol. A.*, **163**, pp. 37-44 (2004).
- [15] I.M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, D. Andreeva, S. Kitova, S.G. Neophytides, P. Falaras. Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO₂ thin films for azo-dye degradation // *J. Catal.*, **220**, pp. 127-135 (2003).

Yu. Gnatyuk, J. Manujlov, N. Smirnova, A. Eremenko

Synthesis, Structure and Optical Properties of TiO₂/Ag Thin Films Active in Rhodamine B Photooxidation

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

Transparent mesoporous TiO₂ and Ag nanoparticles contained TiO₂ thin films were prepared via template assisted sol-gel method. Ag⁺ ions were introduced into titania sol on the preparation stage with following thermoinduced reduction to Ag⁰ state. The films were characterized by UV-Vis spectrophotometry, scanning electron microscopy (SEM) and BET surface area measurements. TiO₂/Ag films with low Ag content exhibit higher photocatalytic activity than unmodified one under UV light irradiation. Ag nanoparticles improve efficiency of charge separation and charge transfer processes, play as traps for photoinduced electrons. Rhodamine B photooxidation follows preferentially through chromophore ring degradation under UV as well as Visible light irradiation.