

УДК 54.057:546.824-31:544.478.01:544.18

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ-СИНТЕЗ И ФОТОАКТИВНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО TiO₂ СО СТРУКТУРОЙ АНАТАЗ/БРУКИТ И АМОРФНОЙ КОМПОНЕНТОЙ

© 2019 г. Н. С. Кожевникова¹, Е. С. Ульянова^{1, *}, Е. В. Шалаева¹, Д. А. Замятин^{2, 3}, А. О. Бокуняева², А. А. Юшков², В. Ю. Колосов², Л. Ю. Булдакова¹, М. Ю. Янченко¹, Т. И. Горбунова⁴, М. Г. Первова⁴, А. Н. Еняшин¹, А. С. Ворох¹

¹ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

²ФГБОУ ВО Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

³ФГБУН Институт геологии и геохимии УрО РАН им. акад. А.Н. Заварицкого, ул. Акад. Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

⁴ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620219 Россия

*E-mail: tsivileva.yekaterina@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.09.2018 г.

После доработки 20.12.2018 г.

Принята к публикации 21.12.2018 г.

Нанодисперсный TiO₂, состоящий из фаз анатаза и брукита в соотношении 3 : 1, был получен золь–гель-методом из тетрабутоксид титана при температуре ниже 100°C. Методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и КР-спектроскопии показано, что размеры частиц анатаза составляют около 6 нм, тогда как брукитные частицы состоят из кристаллического ядра диаметром 4 нм, окруженного аморфной оболочкой. В сравнении с коммерческим фотокатализатором Degussa P25, в состав которого входят фазы анатаза и рутила в таком же соотношении 3 : 1, полученный TiO₂ проявляет повышенную фотоактивность в реакции окисления гидрохинона. Квантово-химическое моделирование поверхностей анатаза, брукита и их интерфейса не обнаруживает особенностей их электронного строения, что указывает на аморфную фазу как активного участника в переносе носителей заряда при фотокаталитическом процессе.

Ключевые слова: диоксид титана, золь–гель-метод, полиморфизм, наноструктуры, фотокаталитические свойства, квантово-химические расчеты

DOI: 10.1134/S0453881119030080

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана – соединение, играющее важную роль в решении таких технологических проблем современности, как восстановление окружающей среды и переход к энергосберегающим технологиям. Материалы на основе TiO₂ широко используются в качестве фотокатализатора для разложения органических загрязнителей воды [1], бактерицидных агентов [2] и в фотовосстановлении углекислого газа [3]. В области альтернативной энергетики TiO₂ применяется в качестве матрицы фотоактивного слоя солнечных электрохимических ячеек [4].

Для улучшения фотоактивных характеристик TiO₂ активно используется полиморфизм соединения, возникающий в трех основных кристаллических модификациях – анатаза, рутила и брукита. На сегодняшний день анатаз и рутил исследо-

ваны очень подробно, на их основе созданы коммерческие фотокатализаторы. В свою очередь, брукит изучен в существенно меньшей степени, хотя было показано, что его фотокаталитические характеристики могут превосходить таковые для анатаза [5].

Сочетание двух полиморфных модификаций, например, анатаз/рутил, брукит/рутил [6], анатаз/брукит [5] или всех трех фаз [7, 8], позволяет улучшить фотокаталитическую активность за счет более эффективного пространственного разделения фотоиндуцированной пары электрон–дырка так же, как при контакте двух полупроводников в композите [9]. Наличие более чем одной фазы приводит к снижению скорости рекомбинации носителей заряда по сравнению с однофазным TiO₂ [10]. Например, одним из наиболее эффективных современных коммерческих фотокатализаторов является порошок марки Degussa (“Evonik”) P25

[11], представляющий собой смесь анатаза и рутила, как правило, в соотношении 3 : 1 [12].

В последние годы появился ряд работ [13–15], в которых экспериментально была продемонстрирована высокая каталитическая активность нанокристаллических композитов на основе сочетания анатаз/брукит. В отличие от рутила в за-прещенной зоне брукита отсутствуют “глубокие ловушки” электронов [10], что позволяет улучшить характеристики катализатора как в случае окислительных, так и восстановительных реакций. В работе [13] было показано, что при соотношении анатаза и брукита 3 : 1 в полифазном TiO_2 достигается наибольшая скорость восстановления CO_2 .

Важную роль в переносе носителей заряда в полифазном образце играют межзеренные границы – интерфейсные слои, которые могут быть частично разупорядочены. В работе [11] было обнаружено, что состав порошка Degussa P25 характеризуется неомогенностью фазового состава и может содержать до 8% аморфной фазы, при этом соотношение фаз анатаз : рутил составляет $\approx 5 : 1$. Фотокаталитическая активность самой аморфной фазы TiO_2 считается незначительной [16], однако аморфизация на поверхности частиц рутила и образование разупорядоченной фазы рутила в TiO_2 Degussa P25 приводит к значительному повышению его фотокаталитической активности не только в УФ-области оптического спектра, но и видимом диапазоне [1]. В связи с вышесказанным, можно предполагать, что наличие аморфной компоненты позволит улучшить характеристики TiO_2 , состоящего из фаз анатаза и брукита.

Важно заметить, что при разработке материала для солнечной энергетики и решения экологических проблем остро встает вопрос энергетической целесообразности синтеза. Энергозатраты на получение фотокатализатора или компонента солнечной батареи должны быть минимизированы, чтобы, в конечном счете, выгода от его использования была очевидна. В ракурсе энергосбережения применение брукита в паре с анатазом выглядит существенно выгоднее популярного рутила, синтез которого протекает при высоких температурах [17]. При получении брукитсодержащего TiO_2 исследователи также стремятся к снижению температур синтеза [15, 18], однако при постсинтетической обработке используется отжиг для устранения органических остатков и кристаллизации TiO_2 .

Целью работы являлись разработка низкотемпературного синтеза наноразмерного бифазного (анатаз/брукит) диоксида титана, исследование его структурных свойств и фотокаталитической активности с привлечением экспериментальных и расчетных первопринципных методов. В представленной работе описано получение брукитсо-

держающего TiO_2 низкотемпературным (ниже 100°C) золь–гель-методом по принципу *one-pot* в нейтральной среде с применением в качестве прекурсора *n*-бутоксид титана(IV) $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Фазовый состав и структурные характеристики нанодисперсного TiO_2 исследованы методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и оптической спектроскопии. Полученный полифазный TiO_2 испытан в качестве гетерогенного катализатора в окислительно-восстановительной реакции разложения модельного ароматического соединения – гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, индуцируемой УФ-облучением. Возможные причины фотоактивности полифазного TiO_2 рассмотрены с привлечением квантово-химических расчетов поверхностей и интерфейса в системе брукит–анатаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанодисперсные двухфазные образцы TiO_2 синтезировали золь–гель-методом по принципу *one-pot*. Смешение *n*-бутоксид титана(IV) $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ с водой проводили путем медленного добавления 10 мл H_2O к 3.4 г $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ при комнатной температуре. Полученную смесь нагревали до температуры кипения дисперсионной среды – смеси бутилового спирта BuOH с водой – при постоянном перемешивании. Образовавшийся золь выдерживали при $T = 92 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 240 мин. Дисперсионную среду удаляли путем сушки золя TiO_2 на воздухе до постоянной массы при комнатной температуре или при разных T (120, 160, 200°C) в течение 3 ч для обнаружения возможного изменения кристаллической структуры.

Кристаллическую структуру и фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгеновской дифракции. Дифракционные спектры всех образцов получены с использованием автоматического дифрактометра MAXima-X XRD-7000 (“Shimadzu”, Япония), излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), шаг по углу $2\theta = 0.03^\circ$, время выдержки в точке – 10 с. Анализ дифракционных картин был проведен путем расчета дебаевского рассеяния от отдельных фаз с помощью программы DIANNA [19]. Исследования просвечивающей микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции выполнены на приборах JEM-2100 и JEM-200CX (“JEOL”, Япония). Измерения КР проведены на КР-спектрометре Horiba LabRAM HR800 (“Horiba”, Япония). Спектры регистрировали при возбуждении лазером с длиной волны 633 нм с различным временем экспо-

зиции (от 20 до 40 с/точку) и аккумуляции (от 5 до 60), дифракционная решетка – 1800 шт/мм. Спектры оптического поглощения в диапазоне длин волн 100–800 нм получали на спектрофотометре UV-3600 (“Shimadzu”, Япония) с использованием BaSO_4 в качестве стандарта. Химический состав образцов определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа с помощью анализатора JED 2300 (“JEOL”, Япония).

Фотокаталитическую активность полученного TiO_2 в УФ-области спектра изучали в сравнении с образцом коммерческого фотокатализатора TiO_2 Degussa P25. Эффективность фотокатализатора оценивали по скорости окисления эталонного органического соединения, в качестве которого использовали гидрохинон (ГХ) (*para*-дигидроксibenзол, бензол-1,4-диол).

Рабочий раствор ГХ для фотоокисления готовили следующим образом: в мерную колбу вместимостью 25.0 см³ помещали 1.0 см³ исходного раствора ГХ с концентрацией 1×10^{-2} М, 1.5 см³ 0.5 М раствора сульфата натрия Na_2SO_4 в качестве фона-электролита и доводили до метки дистиллированной водой. Концентрация рабочего раствора ГХ составляла 4.0×10^{-4} М. Для проведения фотоокисления раствор переносили в кварцевый стаканчик с 50 мг образца, исследуемого в качестве фотокатализатора, и подвергали воздействию УФ-излучения. Растворы ГХ облучали с помощью лампы БУВ-15 (“Светотехника”, Россия), $\lambda_{\text{max}} = 253$ нм. Через дискретные промежутки времени (1–2 ч) концентрацию ГХ определяли методом вольтамперометрии на полярографе ПУ-1 (“Гомельский завод измерительных приборов”, Белоруссия), применяя трехэлектродную ячейку. В качестве индикаторного использовали стеклоуглеродный цилиндрический электрод с рабочей поверхностью 0.44 см², вспомогательный электрод и электрод сравнения – насыщенные хлоридсеребряные электроды марки ЭВЛ – 1МЗ. Скорость изменения потенциалов составляла 0.030 В/с. Аналитическим сигналом служил пик окисления системы гидрохинон/хинон при потенциале около 0.0 В, ток окисления регистрировали в дифференциальном режиме. Эксперимент заканчивали, когда концентрация ГХ уменьшалась до нуля либо переставала заметно изменяться в ходе облучения.

Для качественного анализа смеси после облучения применяли метод газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором. Гидрохинон является полярным соединением и его прямое определение вышеуказанным методом затруднено. Поэтому гидрохинон переводили и определяли в виде его диацетата. Дериватизацию

проводили уксусным ангидридом в присутствии гидрокарбоната натрия, в качестве экстрагента использовали гексан. Подробное описание методики определения гидрохинона представлено в [20].

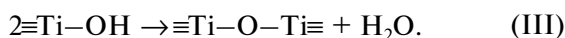
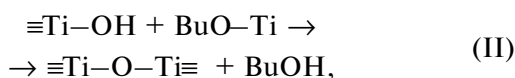
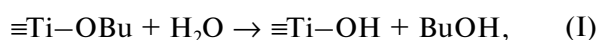
Содержание гидрохинона в водных растворах до и после УФ-облучения количественно оценивали по методу абсолютной градуировки с помощью газового хроматографа GC-2010 Plus (“Shimadzu”, Япония) с пламенно-ионизационным детектором (условия ГХ-ПИД), кварцевая капиллярная колонка ZB-5 длиной 30 м и диаметром 0.25 мм, толщина пленки – 0.25 мкм (полидиметилсилоксан, 5% фенильных групп). Начальная температура колонки была 40°C (выдержка 3 мин), далее производили нагрев со скоростью 10°C/мин, конечная температура колонки достигала 280°C (выдержка 30 мин). Температуры испарителя и детектора составляли 250 и 300°C соответственно. В качестве газа-носителя применяли азот (деление потока 1 : 30, расход через колонку – 1.0 мл/мин, ввод – 1.0 мкл).

Все квантово-химические расчеты были проведены в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием периодических условий, как имплементировано в программном продукте SIESTA 4.0 [21]. Обменно-корреляционный потенциал описывали в приближении обобщенного градиента (GGA) по схеме Педью–Бурке–Эрнцерхофа (PBE). Влияние остовных электронов учитывали с помощью метода эффективного остовного псевдопотенциала типа Трулье–Мартинса, а в качестве валентных электронных оболочек атомов принимали $4s^2 4p^0 3d^2$ для Ti и $2s^2 2p^2$ для O. В расчетах применяли базис эффективных двухэкспонентных псевдоорбиталей с введением поляризационных функций. Набор *k*-точек генерировали по методу Монкхорста–Пака с радиусом обрезания 15 Å. Сетку для численного интегрирования в реальном пространстве строили с обрезанием по энергии 300 Ry. Все расчеты осуществляли с одновременной релаксацией параметров решетки и атомных позиций с критериями сходимости, соответствующими максимальной погрешности 0.1 ГПа для каждого компонента тензора напряжений Коши и с максимальной погрешностью сил на атомах в 0.05 эВ/Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химический процесс формирования наночастиц TiO_2 в ходе золь–гель синтеза можно разделить на несколько этапов. На 1 этапе происходит смешение $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ с водой. В проведенном эксперименте исходное молярное соотношение $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 55$. На этом этапе синтеза идет

образование коллоидного раствора за счет протекания процесса гидролиза $Ti(OBu)_4$ в нейтральной среде (I) с последующей поликонденсацией мономерных соединений титана (II) и (III):



Большая концентрация H_2O была выбрана для изоляции гидролизованных частиц $\equiv Ti-OH$ (I) друг от друга и снижения скорости процессов поликонденсации, протекающих по уравнениям (II) и (III). Как было показано в [22], при низкой концентрации H_2O негидролизованные алкокси-группы сорбируются на поверхности частиц TiO_2 , препятствуя кристаллизации фазы анатаза и способствуя формированию аморфной фазы. При высокой концентрации воды в смеси повышается глубина реакции нуклеофильного замещения алкокси-групп исходного титаната гидроксильной группой воды, в результате практически все алкокси-группы в молекулах алкоксида замещаются на гидроксильные группы H_2O , что ведет к полному превращению алкоксида $Ti(OBu)_4$ в гидроксид $Ti(OH)_4$ (α -титановую кислоту) [23]. Мономеры $Ti(OH)_4$ взаимодействуют друг с другом с образованием олигомера титановой кислоты $TiO_2 \cdot 2H_2O$ со структурой, подобной плотноупакованной кристаллической частице [23].

На 2 *этапе* в химически нейтральной кипящей дисперсионной среде – азеотропной смеси бутилового спирта $BuOH$ с водой – происходит коагуляция и агломерация полимерных частиц дисперсионной фазы $Ti(OH)_4$, приводящая к формированию золя $Ti(OH)_4$. В выбранных условиях синтеза золь $Ti(OH)_4$ образуется, практически минуя процесс гелеобразования [17, 24], что свидетельствует о высокой скорости химической реакции гидролиза, характерной для нейтральной среды. На 3 *этапе* получившийся золь $Ti(OH)_4$ выдерживали при температуре кипения дисперсионной среды $T = 92 \pm 1^\circ C$ в течение 240 мин для завершения процесса старения золя $Ti(OH)_4$ и образования частиц золя TiO_2 .

На 4 *этапе* при сушке на воздухе происходит удаление дисперсионной среды и переход золя в ксерозоль. Процесс проводили при T , равной 120, 160 и $200^\circ C$, до постоянной массы в течение 3 ч. Фазовый состав образцов до сушки (золя) и после сушки (ксерозоля) контролировали методом рентгенодифракционного анализа, который показал, что температура сушки не оказывает влияния на фазовый состав полученных образцов золя и ксерозоля TiO_2 , а две фазы в образцах TiO_2 формируются уже при завершении 3 *этапа* синтеза.

Таким образом, в предложенных условиях синтеза, несмотря на высокую скорость реакции гидролиза $Ti(OBu)_4$, традиционно приводящую к увеличению размера частиц TiO_2 , удалось получить наноструктурированные образцы TiO_2 (нано- TiO_2), содержащие кристаллические фазы анатаза и брукита, в нейтральной среде при низкой температуре синтеза ($T = 92 \pm 1^\circ C$) и атмосферном давлении, без применения ультразвуковой обработки, автоклавирования и проведения дополнительной термообработки ксерозолей при высоких температурах $T \geq 400^\circ C$ [7, 13].

Структурный и фазовый состав образцов был изучен комплексно методами рентгенодифракционного анализа, рентгенофлуоресцентной микроскопии и КР-спектроскопии.

Согласно данным рентгеновской дифракции (рис. 1), образец нано- TiO_2 состоит из смеси фаз анатаза и брукита с преимущественным преобладанием фазы анатаза. Важно заметить, что пик при $2\theta = 25^\circ$ является суперпозицией рефлексов от обеих фаз, а пики при 2θ , равных 31° и 42° , относящиеся к структуре брукита, сильно перекрываются с соседними рефлексами от структуры анатаза. По этой причине фазовый анализ и оценка размеров частиц по формуле Шеррера затруднены. Для моделирования дифракционных картин в работе использовано приближение Дебая, реализованное в программе DIANNA [19]. Рентгенограмма полифазного TiO_2 представляет собой суперпозицию рассчитанных дифракционных картин от структур брукита и анатаза с заданным соотношением фаз и размером частиц.

Точность совпадения расчетной и экспериментальной картин определяли с помощью R -фактора, вычисленного по формуле: $R = \sum |I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}| / \sum I_{\text{exp}}$, где I_{exp} – экспериментальные значения интенсивности, I_{calc} – расчетные значения суперпозиции. На рис. 1 приведена экспериментальная рентгенограмма и расчетные рентгенограммы от наночастиц брукита и анатаза, суперпозиция которых продемонстрировала наименьшее значение R -фактора. Зависимость R -фактора от содержания фазы брукита в суммарной расчетной рентгенограмме приведена на верхней врезке рис. 1. Моделирование рентгеновской дифракции по формуле Дебая позволило установить наилучшее соответствие эксперименту при диаметре частиц анатаза около 6 нм, а частиц брукита – 4 нм, при этом оптимальное содержание брукита в нано- TiO_2 составляет 25%.

На рис. 2а представлены спектры комбинационного рассеяния эталонного микрокристаллического TiO_2 со структурой анатаза (кривая 1) и нано- TiO_2 , полученного золь–гель методом (кривая 2). В КР-спектре синтезированного образца нано- TiO_2 можно выделить все 6 активных коле-

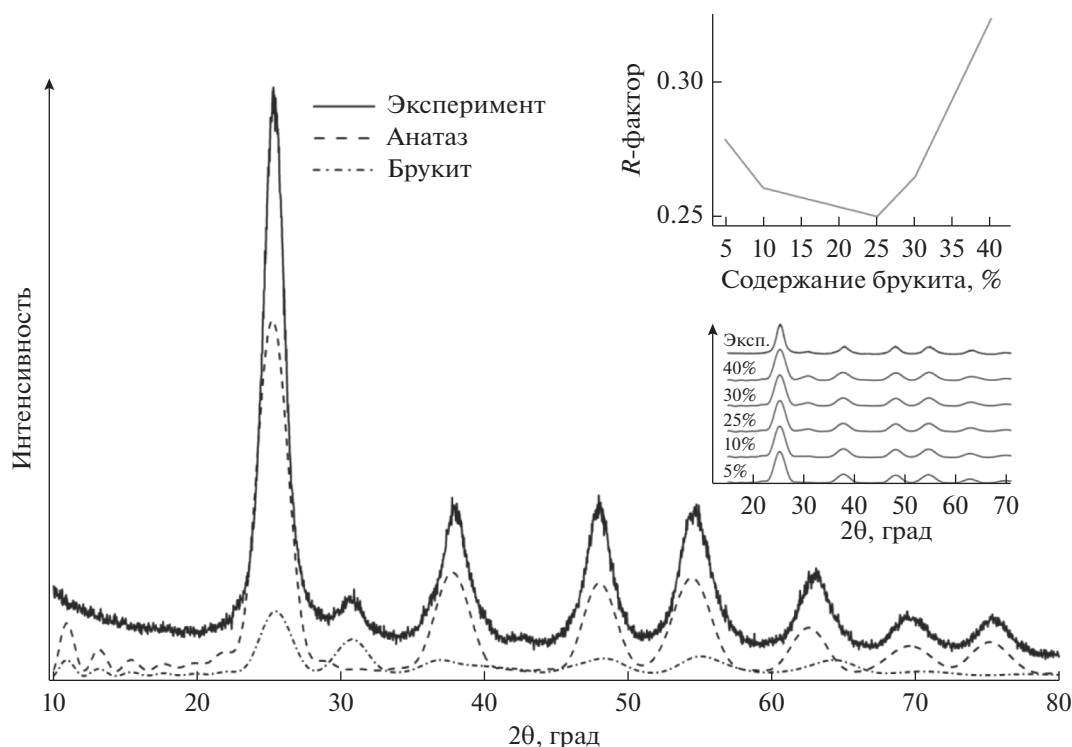


Рис. 1. Экспериментальная рентгенограмма TiO_2 и расчетные рентгенограммы для частиц анатаза и брукита. На верхней врезке приведены зависимость R -фактора от содержания доли брукита; на нижней врезке – расчетные рентгенограммы для полифазного TiO_2 с разным содержанием брукита.

бательных мод анатаза. Соответствующие им пики, как правило, смещены в сторону больших частот и размыты по сравнению с линиями эталонного образца TiO_2 и монокристаллического TiO_2 [25]. Для образца TiO_2 моды E_g анатаза располагаются вблизи частот 150 (E_{1g}), 202 (E_{2g}) и 640 (E_{3g}) cm^{-1} , мода $B_{1g(1)}$ – вблизи частоты 401 cm^{-1} , две перекрывающиеся моды $A_{1g} + B_{1g(2)}$ формируют пик с частотой 517 cm^{-1} . На вставке рис. 2а продемонстрировано смещение пика образца TiO_2 по сравнению с линией E_{1g} микрокристаллического эталона фазы анатаза. В КР-спектре TiO_2 присутствуют также слабые и сильно размытые пики, которые могут быть соотношены с модами брукитной фазы: 127 (A_{1g}), 165 (A_{1g}), 218 (B_{1u}), 245 (A_{1g}), 323 (A_{1g}), 366 (B_{2g}) и 622 (B_{1u}) cm^{-1} [26, 27]. На рис. 2б представлено разложение наиболее интенсивного пика экспериментального КР-спектра с максимумом при 150 cm^{-1} и вкладом мод анатаза E_{1g} и E_{2g} и двух мод A_{1g} брукита.

Уширение и смещение пиков свидетельствуют о влиянии размерного фактора, которое можно оценить для самого интенсивного пика анатаза E_{1g} , используя подходы теории фононного конформента [28, 29]. В соответствии с экспериментальными и расчетными зависимостями смеще-

ния моды анатаза E_{1g} от размера кристаллитов [28, 29] наблюдаемое смещение рамановской частоты до 7 cm^{-1} соответствует размеру кристаллитов порядка 6–8 нм. Аналогичную оценку дает зависимость уширения пика E_{1g} от размера кристаллитов.

Следует отметить очень слабую интенсивность пиков брукита, если принять во внимание долю этой фазы, предложенную при моделировании рентгеновских спектров. Исключение составляет пик моды A_{1g} с частотой 165 cm^{-1} (рис. 2б). Сниженные интенсивности, а также значительное смещение пика моды A_{1g} (165 cm^{-1}) в сторону больших частот (более чем на 10 cm^{-1} по сравнению с микрокристаллической фазой [26]) позволяет предположить, что размеры частиц брукита меньше, чем для анатазной компоненты, а их структура частично искажена (плохо кристаллизована). Оценка, сделанная на основании зависимостей, установленных для анатазной моды E_{1g} , дает размеры частиц брукитной фазы порядка 2–3 нм. Возможность формирования частиц с искаженной брукитной структурой была установлена ранее в работе [30], где исследовали частицы, полученные гидротермальным методом через стадию аморфного состояния оксида титана. Частицы с размером порядка 14 нм и менее имели структуру

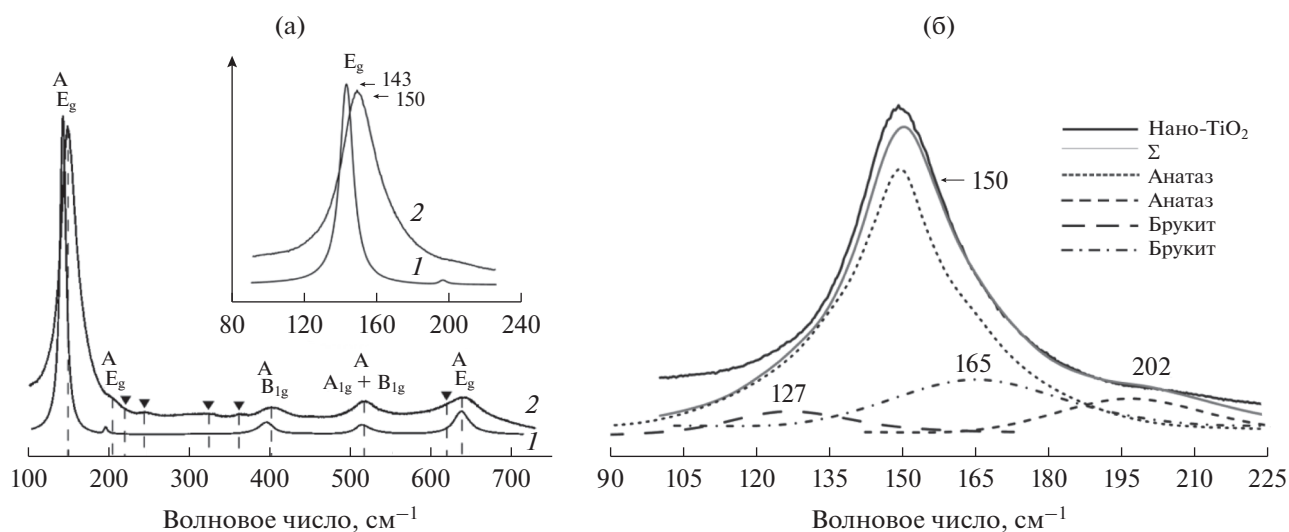


Рис. 2. а – Спектры КР эталонного TiO_2 со структурой анатаза (1) и нано- TiO_2 , полученного золь–гель-методом (2). Позиции линий брукита отмечены треугольником. На вставке – участок спектров (1) и (2) в интервале частот 100–240 см^{-1} . б – Разложение спектра с максимумом 150 см^{-1} с указанием мод анатаза (А) – E_{1g} (150), E_{2g} (202), и двух мод брукита (Б) – A_{1g} (127 и 165).

типа “ядро–оболочка”, где ядро составлял кристаллический брукит, а оболочка имела аморфноподобную структуру с межслоевым расстоянием, характерным для упаковки цепочек октаэдров в бруките [30, 31].

Для подтверждения присутствия брукитной фазы и наличия аморфной компоненты образец был исследован методом просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 3а представлена характерная электронно-дифракционная картина, полученная с конгломерата частиц образца нано- TiO_2 . На электронограмме наблюдаются несколько уширенные дебаевские кольца, соответствующие нанокристаллической структуре без какой-либо преимущественной текстуры. Все дифракционные отражения проиндексированы фазой анатаза. Малоинтенсивное дебаевское кольцо с межплоскостным расстоянием 0,29 нм соответствует рефлексу (211) брукитной фазы.

На рис. 3б и 3в приведены высокоразрешающие электронно-микроскопические изображения конгломерата частиц нано- TiO_2 . Установлено, что образец преимущественно нанокристаллический. Наблюдаются области размерами до 6–7 нм, демонстрирующие изображения плоскостей решетки анатаза с межплоскостным расстоянием $d_{(101)} = 0,35$ нм и брукита с межплоскостным расстоянием $d_{(211)} = 0,29$ нм. По краям наночастиц можно видеть слабый аморфный контраст, присутствие аморфной компоненты подтверждает диффузное кольцо на FFT (Fast Fourier Transformation)-картине (вставка на рис. 3в).

Результаты измерения поглощения в УФ-диапазоне порошком нано- TiO_2 показали, что край полосы поглощения располагается в области 373 нм (рис. 4.). С целью определения значений эффективной ширины запрещенной зоны нано- TiO_2 экспериментальные спектры поглощения были приведены к виду $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$. Зависимость коэффициента поглощения от частоты вблизи края поглощения описывается следующим уравнением: $\alpha(\nu) = [A(h\nu - E)^{1/2}]/h\nu$, где α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотона, E – оптическая ширина запрещенной зоны, A – не зависящая от частоты ν постоянная. Экстраполяцией прямолинейных участков кривых $(\alpha(\nu)h\nu)^2$ к нулевому значению оси ординат было определено значение ширины запрещенной зоны. E для TiO_2 составляет 3,32 эВ (рис. 4, вставка), что находится в пределах экспериментальных результатов от 3,1 до 3,4 эВ [32] и указывает на возможность фотовозбуждения при облучении ультрафиолетом с длиной волны менее 378 нм.

Фотокаталитическая активность нано- TiO_2 изучена в модельной реакции окисления гидрохинона (ГХ). Электрохимическое поведение пары ГХ/хинон было исследовано ранее в [33, 34] и характеризуется обратимой волной окисления/восстановления в широком диапазоне pH. По уменьшению высоты обратимой волны (в нашем случае – амплитуды пика при заданном потенциале) определяется общая концентрация хинона и ГХ для электрохимической системы ГХ/хинон (как следует из вышеизложенного, они дают общую волну окисления/восстановления).

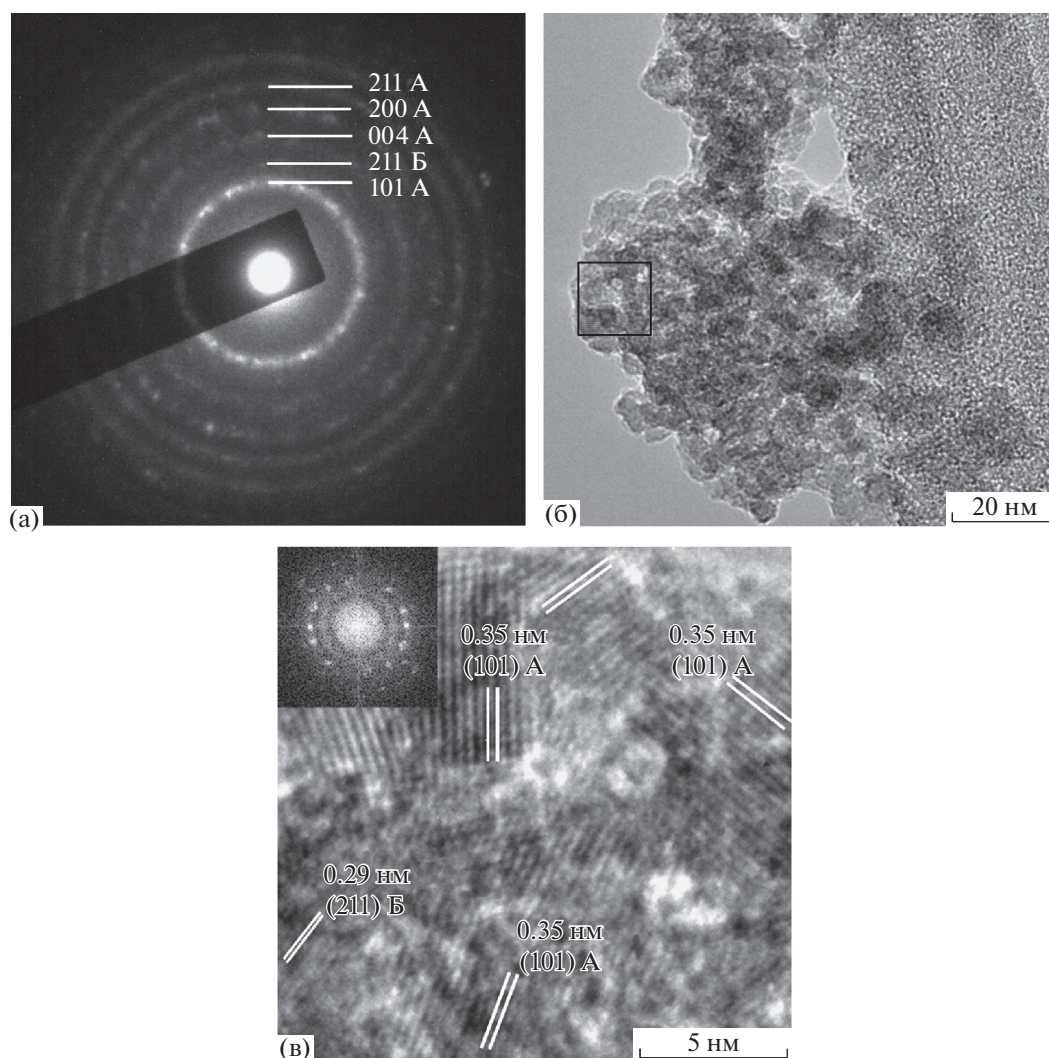


Рис. 3. а – Электронно-дифракционная картина агрегата TiO_2 (А – анатаз, Б – брукит); б и в – высокоразрешающие электронно-микроскопические изображения агрегата TiO_2 , содержащего нанокристаллическую и аморфную компоненты. На вставке: FFT-картина.

Для выбора оптимального количества фотокатализатора TiO_2 были проведены эксперименты с разным соотношением катализатор/ГХ. В табл. 1 приведены константы скорости реакции при УФ-облучении, а также значения времени полупревращения ГХ, рассчитанные по экспериментальным кинетическим кривым с использованием уравнения необратимой реакции 1-го порядка. На основании полученных значений констант скорости с учетом статистической обработки (табл. 1) было выбрано оптимальное количество фотокатализатора TiO_2 , равное 50 мг.

Результаты фотокаталитического разложения ГХ в присутствии 50 мг TiO_2 и 50 мг коммерческого фотокатализатора Degussa P25 приведены на рис. 5. Видно, что в течение первых 6 ч скорости окисления ГХ в водном растворе одинаковые для обоих катализаторов. После 6 ч облучения для на-

но- TiO_2 глубина фотокаталитического превращения ГХ растет, и после 11 ч относительное увеличение количества окисленного ГХ составляет 43 мол. % (рис. 5), свидетельствуя о лучших фотокаталитических характеристиках синтезированного TiO_2 по сравнению с Degussa P25.

Результаты исследования методом газовой хроматографии (рис. 6) также показали, что при УФ-облучении субстрата концентрация ГХ уменьшается. Установлено, что при УФ-облучении 25 мл раствора с исходной концентрацией гидрохинона 5×10^{-3} М в течение 60 ч содержание ГХ снизилось по сравнению с исходным на 19 мол. % – без добавления TiO_2 , и на 38 мол. % – в присутствии 100 мг TiO_2 . Высокие значения начальной концентрации ГХ и массы фотокатализатора обусловлены специфичностью пробопод-

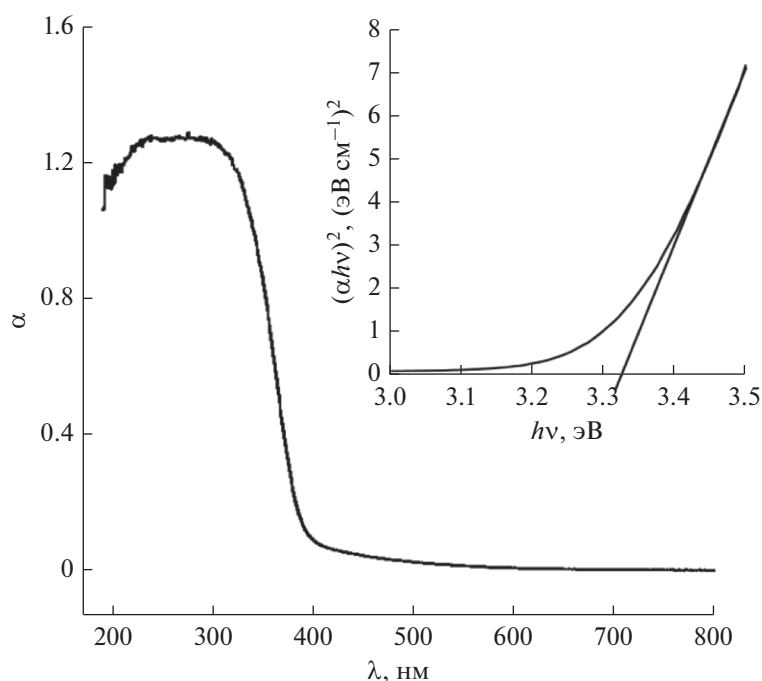


Рис. 4. Спектр оптического поглощения nano-TiO₂. На вставке приведен график определения ширины запрещенной зоны для nano-TiO₂.

готовки для анализа методом газовой хроматографии [20]. Эти результаты коррелируют с полученными нами данными методом вольтамперометрии в аналогичных условиях эксперимента, согласно которым присутствие nano-TiO₂ приводит к увеличению глубины окисления ГХ в растворе. Другие вещества, которые могли бы являться продуктами окисления ГХ, зафиксированы не были, что косвенно свидетельствует об образовании из ГХ продуктов с низкой молекулярной массой, недо-

ступных для анализа в указанных условиях. Вероятно, что такие продукты являются газообразными и формируются при распаде циклического фрагмента хинона, причем скорость их образования выше, чем скорость окисления ГХ до хинона.

На основании аналитических данных можно предложить фактическую двухстадийную схему реакции каталитического окисления ГХ:

1 стадия – ГХ в системе обратимо окисляется до хинона, высота общей волны не изменяется;

Таблица 1. Значения констант скорости реакции фотокаталитического окисления ГХ (k_s) и времени полупревращения ГХ (τ) в присутствии коммерческого фотокатализатора Degussa P25 и фотокатализатора nano-TiO₂ в разных количествах

Катализатор	$k_s \times 10^5, \text{с}^{-1}$ *($n = 7, P = 0.95$)	** $S_{\text{КВ}} \times 10^5$	*** $\epsilon, \%$	$\tau, \text{ч}$
ГХ без катализатора	1.34 ± 0.12	0.11	8.9	14.4
Degussa P25 (50 мг)	4.37 ± 0.65	0.57	15.0	4.9
Нано-TiO ₂ (10 мг)	3.46 ± 0.70	0.67	20.0	5.5
Нано-TiO ₂ (30 мг)	4.16 ± 0.54	0.52	13.0	4.6
Нано-TiO ₂ (50 мг)	4.77 ± 0.54	0.52	11.4	4.0
Нано-TiO ₂ (70 мг)	5.70 ± 1.50	1.21	26.4	3.6
Нано-TiO ₂ (100 мг)	5.91 ± 1.50	1.22	25.7	3.5

* Объем выборки n при доверительной вероятности P .

** Среднее квадратичное отклонение.

*** Относительная ошибка средней величины k_s .

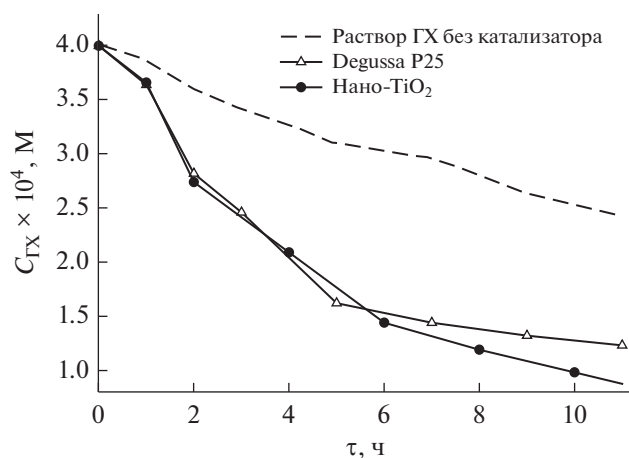


Рис. 5. Кинетические кривые фотокаталитического окисления раствора ГХ с исходной концентрацией 4.0×10^{-4} М под действием УФ-света в водном растворе в присутствии 50 мг катализатора Degussa P25 и 50 мг TiO_2 .

2 стадия – хинон необратимо окисляется с разрушением (или деструкцией) хиноидного кольца, а продукты окисления хинона не накапливаются в растворе.

Для изучения устойчивости и активности фотокатализатора TiO_2 во времени было проведено окисление ГХ в 5-ти последовательных циклах УФ-облучения свежеприготовленных растворов ГХ в присутствии одного и того же образца (50 мг) TiO_2 . В табл. 2 приведены значения констант скорости реакции после каждого цикла УФ-облучения, а также времена полупревращения ГХ, рассчитанные по экспериментальным кинетическим кривым с использованием уравнения необратимой реакции 1-го порядка. Из полученных данных следует, что катализатор TiO_2 сохраняет свою стабильность в течение нескольких циклов фотоокисления ГХ.

Таким образом, повышение фотокаталитической активности TiO_2 по сравнению с Degussa P25 можно объяснить несколькими причинами или их комплексом: электронными – вариацией ширины запрещенной зоны или времени жизни дырочных состояний; стерическими – изменением адсорбционной активности ввиду разной морфологии и размеров частиц в образцах и т.п. С привлечением квантово-химического метода нами проанализирована возможная модуляция электронной структуры TiO_2 в фазах анатаза и брукита при образовании свободных поверхностей или интерфейса анатаз/брукит.

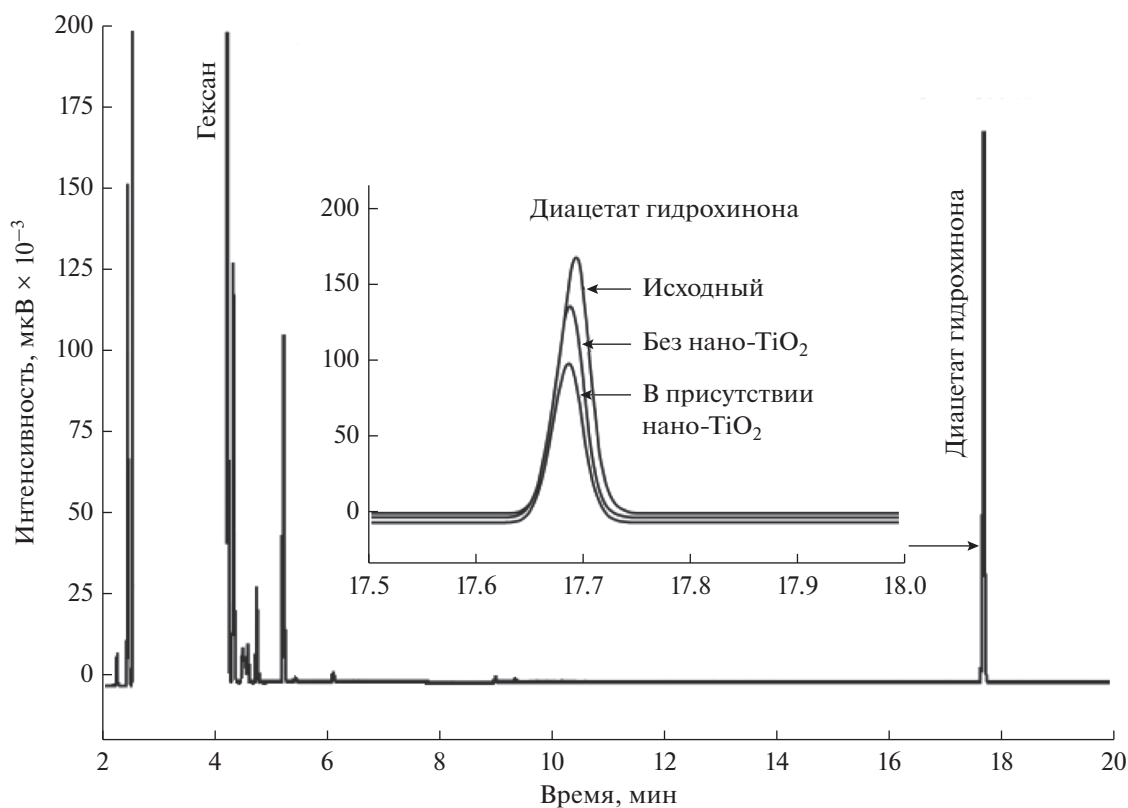


Рис. 6. Хроматограммы гексановых экстрактов водных растворов ГХ, дериватизированных уксусным ангидридом. На вставке: уменьшение площади пика диацетата ГХ в присутствии TiO_2 .

Таблица 2. Значения констант скорости реакции (k_s) и времени полупревращения ГХ (τ) на фотокатализаторе нано-TiO₂ в нескольких циклах фотокаталитического окисления ГХ

Катализатор нано-TiO ₂ (50 мг)	$k_s \times 10^5, \text{с}^{-1}$ *($n = 7, P = 0.95$)	** $S_{\text{кв}} \times 10^5$	*** $\epsilon, \%$	$\tau, \text{ч}$
1 цикл	4.77 ± 0.54	0.52	11.4	4.0
2 цикл	4.57 ± 0.62	0.58	10.1	4.2
3 цикл	4.75 ± 0.68	0.65	14.3	4.1
4 цикл	4.68 ± 0.67	0.54	14.3	4.1
5 цикл	4.71 ± 0.67	0.54	14.2	4.1

* Объем выборки n при доверительной вероятности P .

** Среднее квадратичное отклонение.

*** Относительная ошибка средней величины k_s .

Используемый метод DFT хорошо воспроизводит экспериментальные значения параметров решетки для кристаллических полиморфов. Расчетные значения: $a = 3.86 \text{ \AA}$, $c = 9.76 \text{ \AA}$; для анатаза; $a = 9.43 \text{ \AA}$, $b = 5.55 \text{ \AA}$, $c = 5.24 \text{ \AA}$ для брукита. Согласно разнице полных энергий, образование анатаза несколько более выгодно (на $\sim 0.01 \text{ эВ/TiO}_2$), чем брукита. Ширина запрещенной зоны (E) для анатаза и брукита оценена в 2.3 и 2.5 эВ, соответственно, что согласуется с результатами других теоретических исследований в рамках традиционных схем DFT [35]. Расчетные величины E занижены по сравнению с экспериментальными значениями, но качественно воспроизводят отношение для анатаза и брукита.

Для моделирования поверхностей полиморфов TiO₂ нами были выбраны ячейки слэбов с низкоиндексными поверхностями – $\sqrt{a} \times \sqrt{a}$ (001) для анатаза (24 атома) и $b \times c$ (100) для брукита (24 атома). Выбранные ячейки позволяют сфокусироваться на свойствах поверхности, а также обладают удовлетворительной соразмерностью решеток для последующего моделирования суперячейки интерфейса между анатазом и брукитом, минимальной из всех возможных (48 атомов).

Согласно расчетам энергия образования излученных свободных поверхностей TiO₂ составляет около 0.10 эВ/\AA^2 независимо от их полиморфизма. Существенной реконструкции рассматриваемых поверхностей в процессе оптимизации геометрии не наблюдается. Однако образование поверхности анатаза сопровождается заметным уменьшением ширины запрещенной зоны до 1.5 эВ на картине плотностей состояний (DOS) и повышением уровня Ферми по сравнению как с кристаллом анатаза, так и с разными формами брукита (рис. 7а). Появление же развитой поверхности у брукита практически не меняет E , которая достигает 2.6 эВ. При этом общая схема элек-

тронного строения и DOS для всех рассмотренных фаз TiO₂ сохраняется: верхняя заполненная валентная зона представлена преимущественно O2p-состояниями, а нижняя свободная – Ti3d-состояниями. Интересным оказывается взаимное расположение прифермиевских краев этих зон в зависимости от размерности TiO₂, находящегося в разных полиморфных состояниях.

Согласно теоретическим DOS и соответствующим им спектрам оптического поглощения (рис. 7б) появление электронно-дырочных пар при возбуждении в частицах анатаза должно происходить преимущественно в приповерхностной, то есть, очень узкой области частиц. При этом оказывается, что такие поверхностные состояния сильно локализованы и не влияют на величину ширины запрещенной зоны, определяемой из профиля DOS: оптическая щель для поверхности анатаза оказывается практически такой же по величине, что и для кристалла – порядка 2.5 эВ. Такая картина возбуждения несколько отличается от DOS брукитной фазы, для которой положение краев заполненных и свободных зон для случаев поверхности и объема почти не меняется. Для рассмотренного нами частного случая поверхности брукита можно ожидать, что возбуждение электронов будет происходить не только на поверхности, но и по всему объему частиц. Такая разница может объяснять большую эффективность фазы брукита в качестве фотокатализатора. Впрочем, нельзя исключить и иную причину повышенной фотоактивности брукита в сравнении с анатазом, связанную с различием скоростей рекомбинации электронно-дырочных пар [9, 10], однако подтвердить ее методом DFT на текущем этапе его развития невозможно.

В рамках того же метода DFT было рассмотрено и взаимное влияние фаз анатаза и брукита при их контакте на примере модельного интерфейса анатаз(001)||брукит(100). Энергия образования указанного интерфейса оценена в 0.076 эВ/\AA^2 , т.е. его появление менее выгодно, чем формирование чистых кристаллических фаз TiO₂, однако, более предпочтительно, чем образование свободных поверхностей, и агломерация наночастиц разных фаз не может быть полностью исключена. Оптимизированные параметры решетки интерфейса анатаз(001)||брукит(100) оказываются близкими к соответствующим параметрам решеток анатаза и брукита ($a = 5.40 \text{ \AA}$, $b = 5.58 \text{ \AA}$), а межфазное расстояние оказывается увеличенным на 1.4 \AA по сравнению с “идеальным”. Расчетные DOS и спектр оптического поглощения (рис. 7) свидетельствуют, что оптические свойства такого интерфейса не будут существенно отличаться от свойств кристаллов родительских фаз.

Важно заметить, что перенос заряда от фазы анатаза к фазе брукита в вышеуказанном интер-

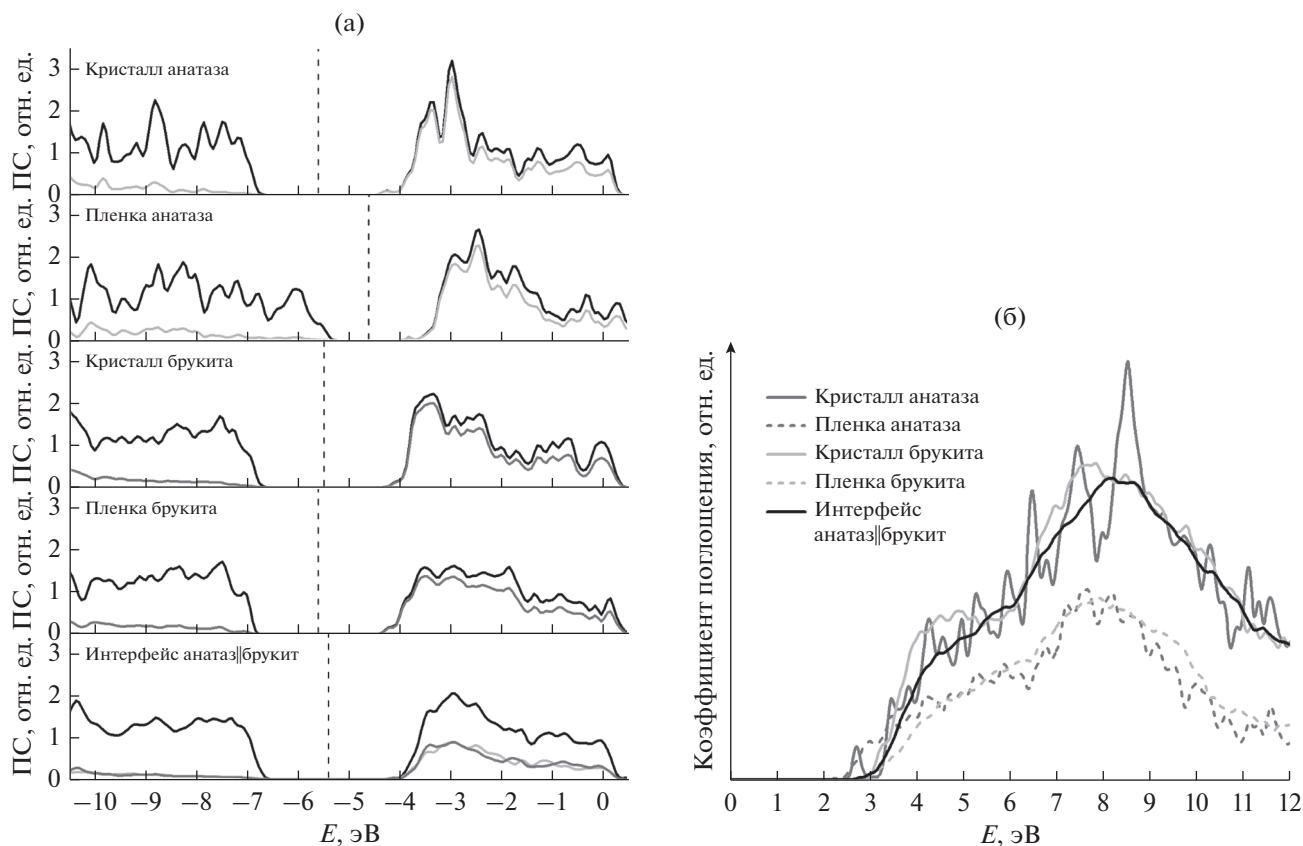


Рис. 7. Электронные свойства разных форм TiO_2 согласно квантово-химическим расчетам: плотности распределения электронных состояний (ПС) (а) и соответствующие спектры поглощения (б). Уровень Ферми на (а) отмечен пунктирной линией. Профили полных ПС даны в черном, а ПС парциальных $\text{Ti}3d$ -состояний – в светло-сером (для анатаза) или темно-сером цвете (для брукита).

фейсе очень мал (всего 0.02 е на единицу TiO_2), а величина запрещенной зоны составляет около 2.5 эВ. Таким образом, электронный фактор нельзя рассматривать как основополагающий в регулировании фотокаталитических свойств даже при возможном образовании гибридных анатазно-брукитных частиц TiO_2 .

С учетом вышесказанного, возможны две причины повышенной фотокаталитической активности: 1) – формирование электронно-дырочных пар в объеме брукитных частиц, и 2) – наличие аморфной компоненты. Согласно литературным данным [36], структура брукита обладает промежуточной по значению энергии глубиной электронных ловушек (большой, чем в анатазе, но меньшей, чем в рутиле), что обеспечивает двойную роль локализации электронов в “ловушечных состояниях”. С одной стороны, локализация приводит к снижению активности электронов, с другой – увеличивает время жизни электронов и дырок, поскольку уменьшается вероятность рекомбинации [10, 36]. В случае двухфазного TiO_2 с кристаллическим интерфейсом анатаз–брукит электрон вынужден либо участвовать в реакциях восстановления (соответственно, дырка – в реак-

циях окисления), либо рекомбинировать спустя незначительное время. Аморфный TiO_2 в силу высокого структурного разупорядочения обеспечивает наличие множества дефектов в решетке TiO_2 , которые служат “ловушками” электронов [36]. Таким образом, аморфная компонента может играть роль “депо”, где аккумулируются электроны, длительное время не испытывая рекомбинации. Вероятно, такой механизм обуславливает большую активность фотокатализатора нано- TiO_2 по сравнению с Degussa P25 при длительных временах распада гидрохинона. Сочетание брукита, анатаза и незначительной доли аморфной фазы создает синергетический эффект, обеспечивая продолжительное время жизни носителей заряда и позволяя участвовать как дыркам в реакциях окисления, так и электронам в реакциях восстановления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе продемонстрирована возможность получения образцов нанодисперсного TiO_2 в нейтральной среде при низкой температуре синтеза $T = 92 \pm 1^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении.

нии, без применения ультразвуковой обработки, автоклавирования, обработки в агрессивных средах и проведения дополнительной термообработки ксерозолей при высоких температурах $T \geq 400^\circ\text{C}$. Полученный нано-TiO₂ состоит из наночастиц анатаза размером около 6 нм и частиц брукита с кристаллическим ядром 4 нм с общим соотношением анатаз : брукит = 3 : 1, а также аморфной компоненты, вероятно, образующей разупорядоченную оболочку наночастиц. В сравнении с катализатором Degussa P25, в состав которого входят анатаз и рутил в том же соотношении 3 : 1, применение синтезированного нано-TiO₂ для окисления ГХ оказывается более выигрышным при длительных временах. Теоретические расчеты электронного строения показали, что величина оптической щели для кристаллов, поверхностей и интерфейса обоих полиморфов отличается незначительно. Следовательно, улучшение фотокаталитических характеристик нано-TiO₂ со структурой анатаз/брукит может быть связано с наличием аморфной компоненты TiO₂, обеспечивающей долгое время жизни носителей заряда.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана Российским научным фондом (Проект 17-79-20165) и выполнена в ИХТТ УрО РАН. Исследования продуктов реакции фотокаталитического окисления гидрохинона методом газовой хроматографии выполнены в рамках государственного задания ИОС УрО РАН (№ 075-00578-19-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kim Y., Hwang H.M., Wang L., Kim I., Yoon Y., Lee H. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 25212.
- Leyland N.S., Podporska-Carroll J., Browne J., Hinder S.J., Quilty B., Pillai S.C. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 24770.
- Zhao H., Liu L., Andino J.M., Li Y. // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 8209.
- Park N.-G., Schlichthörl G., Lagemaat J. van de, Cheong H.M., Mascarenhas A., Frank A.J. // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. № 17. P. 3308.
- Li Z., Cong S., Xu Y. // *ACS Catal.* 2014. V. 4. P. 3273.
- Cao Y., Li X., Bian Z., Fuhr A., Zhang D., Zhu J. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2016. V. 180. P. 551.
- Qian X., Han H., Chen Y., Yuan Y. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2018. V. 85. P. 1.
- Fischer K., Gawel A., Rosen D., Krause M., Abdul Latif A., Griebel J., Prager A., Schulze A. // *Catalysts.* 2017. V. 7. P. 209.
- Hotchandani S., Kamat P.V. // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 6834.
- Monai M., Montini T., Fornasiero P. // *Catalysts.* 2017. V. 7. P. 304.
- Ohtani B., Prieto-Mahaney O.O., Li D., Abe R. // *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry.* 2010. V. 216. P. 179.
- Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M. // *J. Catal.* 2001. V. 203. I. 1. P. 82.
- Zhao H., Liu L., Andino J.M., Li Y. // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 8209.
- Reli M., Kobielski M., Matejová L., Danisc S., Macyk W., Obalova L., Kustrowski P., Rokicinska A., Koci K. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 391. Part B. P. 282.
- Mutuma B.K., Shao G.N., Kim W.D., Kim H.T. // *J. Colloid and Interface Sci.* 2015. V. 442. P. 1.
- Ohtani B., Ogawa Y., Nishimoto S.-i. // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. № 19. P. 3746.
- Исмаилов З.Р., Цикоза Л.Т., Шишкина Н.В., Зарытова В.Ф., Зиновьев В.В., Загребельный С.Н. // *Успехи химии.* 2009. Т. 78 № 9. С. 942.
- Garcia A.P., Rocha I.C.L., dos Santos P.H.F., Basegio T.M., Pereira M.B., Clemens F.J., Alves A.K., Bergmann C.P. // *J. Nanomater.* 2016. V. 4910536. P. 1.
- Яценко Д.А., Цыбуля С.В. // *Изв. РАН. Сер. Физич.* 2012. Т. 76. № 3. С. 472.
- Bielicka-Daszkiwicz K., Hadzicka M., Voelkel A. // *ISRN Chromatography.* 2012. V. 2012. Article ID 680929. P. 1.
- Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., Garcia A., Junquera J., Ordejon P., Sanchez-Portal D. // *J. Phys. Condens. Matter.* 2002. V. 14. P. 2745.
- Yu J., Yu J.C., Ho W., Leung M.K.-P., Cheng B., Zhang G., Zhao X. // *Appl. Catal. A. General.* 2003. V. 255. P. 309.
- Yu H.F., Wang S.M. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. V. 261. P. 260.
- Scolan E., Sanchez C. // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. P. 3217.
- Zhu Ke-Rong, Zhang Ming-Sheng, Chena Q., Yina Z. // *Phys Lett.* 2005. P. 220.
- Iliev M.N., Hadjiev V.G., Litvinchuk A.P. // *J. Vibrational Spectroscopy.* 2013. V. 64. P. 148.
- Gupta S.K., Desai R., Jha P.K., Sahoo S., Kirin D. // *J. Raman Spectroscopy.* 2010. V. 41. P. 350.
- Balaji S., Djaoued Y., Robichaud J. // *J. Raman spectroscopy.* 2006. V. 37. P. 1416.
- Richter H., Wang Z.P., Ley L. // *J. Solid State Commun.* 1981. V. 39. P. 625.
- Reyes-Coronado D., Rodriguez-Gattorno G., Espinosa-Pesqueira M.E., Cab C., Coss R., Oskan G. // *J. Nanotechnol.* 2008. V. 19. P. 145605.
- Kotsyubynsky V.O., Mizilevska M.G., Hrubiak A.B., Vorobiov S.I., Kyzysyn M.M., Sachko V.M. // *J. of Nano- and Electronic Phys.* 2017. V. 9. № 2. P. 02009.
- Di Paola A., Bellardita M., Palmisano L. // *Catalysts.* 2013. V. 3. P. 36.
- Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. М.: Госхимиздат, 1959. 772 с.
- Поляков Е.В., Булдакова Л.Ю., Красильников В.Н., Янченко М.Ю., Штин А.П., Швейкин Г.М. Оценка эффективности фотокаталитического окисления гидрохинона на оксиде титана (IV) / В Сб. Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва, М.: Граница, 2007. Т. 2. С. 52.
- Beltran A., Gracia L., Andres J. // *J. Phys. Chem. B* 2006. V. 110. P. 23417.
- Vequie J.J.M., Matsunaga H., Ishiku T., Kamimura S., Ohno T., Yamakata A. // *ACS Catal.* 2017. V. 7. № 4. P. 2644.