

УДК 628.349.08

Т.А. Донцова, І.В. Бредихін

МЕХАНІЗМ ФОТОКАТАЛІЗУ НА ПОВЕРХНІ TiO₂

We discuss the mechanism of heterogeneous photocatalysis (formation of electron-hole pairs) on the TiO₂ surface (initiated by ultraviolet radiation) as well as the stage of the photocatalytic process. As a result, we determine that to increase the efficiency of the photocatalytic process in the visible light range it is necessary to reduce the band gap of catalyst based titanium oxide (IV). Based on literature data, we find that the structurally-sorption characteristics such as crystal size, the porosity (specific surface area), the degree of crystallinity mainly affect the photocatalytic activity. We analyze ways of modifying catalysts of titanium oxide (IV), which will reduce the band gap and increase the catalyst photocatalytic activity in the visible light range. We select effective methods of modifying titanium (IV) oxide (metal coating on the surface of TiO₂ and creation of nanocomposites (heterostructures) based on TiO₂) for further studies.

Вступ

Фотокаталіз належить до процесів прискорення хімічних реакцій (окиснення або відновлення), викликаних активацією каталізатора (напівпровідника), зазвичай оксиду металу, ультрафіолетовим або видимим випромінюванням. Останнім часом він стає досить розповсюдженим методом для очищення води і повітря від органічних, а в деяких випадках і від неорганічних, сполук. Як фотокаталізатори насамперед розглядають такі напівпровідникові матеріали, як TiO₂, ZnO, CdS, Fe₂O₃ і WO₃, у т.ч. модифіковані різними елементами як в об'ємі, так і на поверхні, та композити на їх основі. Серед наведених фотокаталізаторів найбільш привабливим є титану (IV) оксид (TiO₂) завдяки хімічній інертності, високій корозійній стійкості і нетоксичності. Крім цього, титану (IV) оксид пропонується використовувати як фотоанод при фотолізі води. Останній на сьогодні вважається економічно вигідним способом отримання водню (цінність переважно визначається матеріалами, з яких виготовляються електроди) [1].

Дослідженню фотокаталітичних властивостей TiO₂ присвячено багато робіт, у яких ретельно вивчали адсорбційні явища, що відбуваються на поверхні TiO₂, механізми та кінетику деградації органічних і неорганічних речовин [2–6]. В основному приділялась увага фотодеструкції окремих органічних забрудників, що є дуже важливим моментом у фотокаталітичному процесі. Проте на сьогодні до кінця так і не зрозуміло, що в кінцевому підсумку впливає на ефективність фотокаталітичного процесу на TiO₂. Тому цікаво простежити вплив методу синтезу, його умов на структурно-сорбційні ха-

рактеристики та електрону будову каталізаторів і знайти пояснення, чому за майже однакових характеристик TiO₂, синтезований різними методами, утворює каталізатори з різною фотокаталітичною активністю. Але перш ніж ретельно досліджувати вплив методів синтезу на характеристики каталізаторів на основі TiO₂, необхідно проаналізувати його структурно-сорбційні характеристики та електрону будову, що будуть сприйнятливими для майбутніх каталізаторів і проявлятимуть високу ефективність під впливом світла у видимому діапазоні.

Механізм гетерогенного фотокаталізу, що відбувається на TiO₂ при ультрафіолетовому випромінюванні, вже описаний у літературі [7–10], але необхідно було б його узагальнити і виходячи з нього визначити параметри, які б дали змогу, по-перше, збільшити наявну фотокаталітичну активність титану (IV) оксиду, а по-друге, розширити діапазон у бік видимого світла.

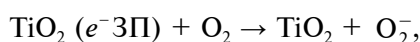
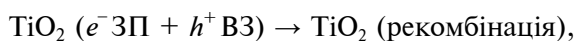
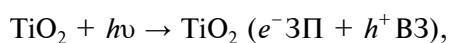
Постановка задачі

Метою роботи є узагальнення механізму фотокаталізу (утворення електрон-діркової пари) на поверхні TiO₂ і виявлення параметрів, які можуть збільшити фотокаталітичну активність цього каталізатора у видимому діапазоні світла.

Механізм фотокаталізу на поверхні TiO₂

Механізм утворення фотоактивної поверхні каталізатора включає утворення дірок у валентній зоні (h_{VB}^+) і електронів у зоні провідності (e_{CB}^-) за рахунок поглинання фотона енергії, яка більша або дорівнює ширині забороне-

ної зони ($h\nu \geq E_{BG}$) напівпровідника (для TiO_2 ширина забороненої зони дорівнює: для рутилу – 3,0 еВ, для анатазу – 3,2 еВ) [11]. При цьому дірки сприяють утворенню гідроксидних радикалів і окисненню органічних сполук, а електрони – утворенню супероксидних радикалів і реакціям розкладання та окиснення [12]. Отже, фотокаталітична активність напівпровідникових структур (зокрема, TiO_2) характеризується гідроксидними і супероксидними радикалами, які отримуються за реакціями [13]:



де ЗП – зона провідності, ВЗ – валентна зона.

Схематично механізм фотоактивації напівпровідникової частинки ультрафіолетовим випромінюванням зображено на рис. 1.

Далі утворені гідроксидні та супероксидні радикали вступають у реакції з органічними поллютантами, і відбувається окиснення останніх. Загальну схему фотокаталітичної деградації органічних поллютантів можна зобразити у вигляді

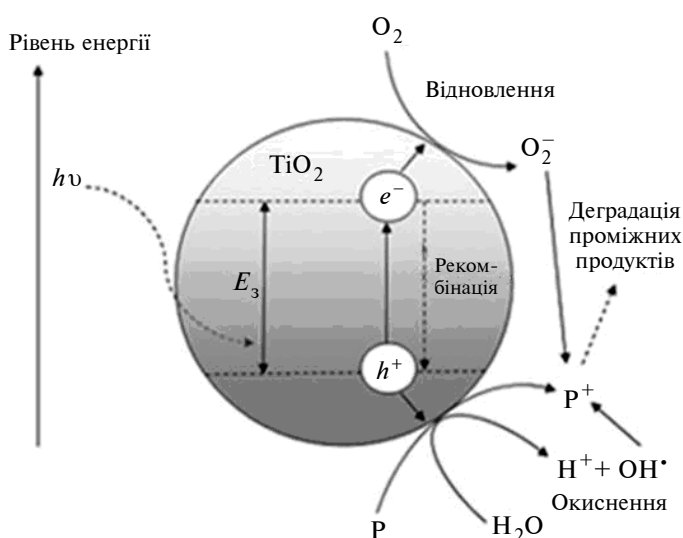
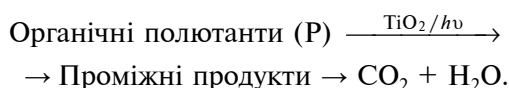


Рис. 1. Схематичне зображення механізму фотоактивації і фотокаталізу на поверхні TiO_2 [14]: P – полютанти, E_3 – ширина забороненої зони

Таким чином, перебіг фотокаталітичного окиснення органічних поллютантів відбувається за такими стадіями.

1. Перенесення маси органічного поллютанта з рідкої фази до поверхні TiO_2 .

2. Адсорбція органічного поллютанта на фотонактивовану поверхню TiO_2 (активація поверхні енергією фотонів відбувається одночасно з 1 і 2-ю стадіями).

3. Фотокаталітичні реакції на поверхні TiO_2 .

4. Десорбція продуктів (у т.ч. і проміжних) з поверхні TiO_2 .

5. Масоперенос продуктів у водне середовище.

Як видно з наведеного механізму, для ефективного проведення фотокаталітичного процесу у видимому діапазоні світла TiO_2 повинен мати високу питому площу поверхні (з метою підвищення ефективності адсорбції органічних сполук), малі розміри частинок (для зменшення рекомбінації електронів і дірок), а також меншу ширину забороненої зони. Останнє впливає з таких міркувань. Довжина хвилі світла, яка необхідна для фотоактивації поверхні титану (IV) оксиду, має бути менше 390 нм. Виходячи з цього, TiO_2 буде поглинати тільки УФ-випромінювання. Частка останнього у видимому діапазоні світла близько 4 %. Отже, такий фотокаталізатор не буде ефективним у видимому діапазоні світла. До того ж забезпечення УФ-випромінювання для перебігу фотокаталітичного процесу буде викликати додаткові енергозатрати. В той же час частка видимого природного випромінювання у спектрі становить до 43 %. Таким чином, створення каталізатора на основі титану (IV) оксиду, який би працював у видимому діапазоні випромінювання, є дуже важливою науково-практичною задачею, для розв'язання якої необхідно зменшувати ширину забороненої зони каталізатора на основі TiO_2 .

Параметри, які впливають на фотокаталітичну активність TiO_2

Як відомо, титану (IV) оксид існує в трьох модифікаціях: рутил, анатаз і брукіт (рис. 2). Серед них як фотокаталізатор традиційно використовується анатазна модифікація. Проте в літературі є відомості про збільшення фото-

каталітичної активності TiO_2 , коли він складається зі змішаних фаз, наприклад анатаз і брукіт або анатаз і рутил [15].

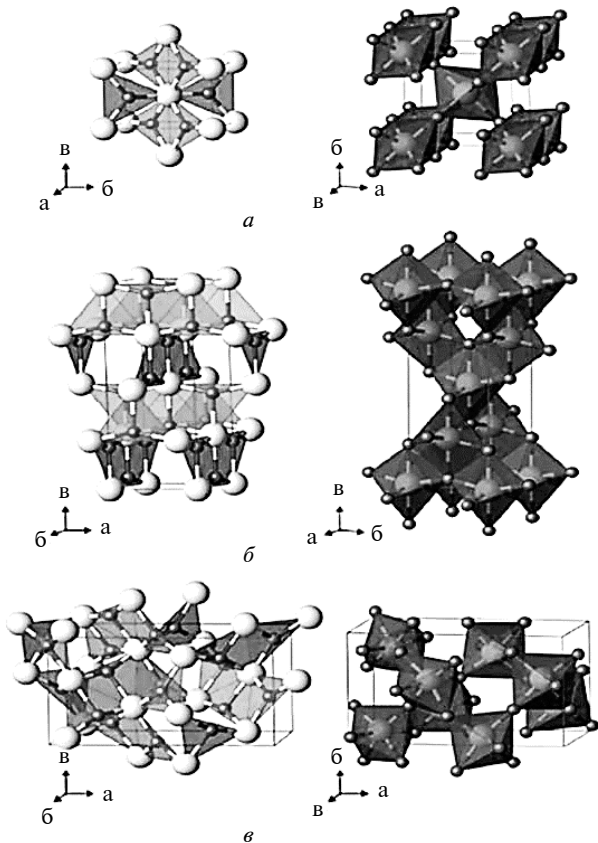


Рис. 2. Структурні блоки різних модифікацій TiO_2 : Ti_3O (ліворуч) і октаедри TiO_6 (праворуч) рутилу (а), анатазу (б) і брукіту (в) [18]

З останніх наукових публікацій [16, 17] відомо, що найбільшу фотокаталітичну активність має нестабільна модифікація брукіт. Однак, на жаль, цю модифікацію в чистому вигляді досить складно отримати в лабораторних умовах. Та все ж дослідники намагаються знайти метод синтезу і відповідні до нього умови для отримання у складі фотокаталізатора якомога більше саме брукітної модифікації.

Найбільш широко в науковій літературі вивчений фотокаталізатор Р25 виробництва фірми Degussa на основі TiO_2 , який являє собою трифазну суміш: аморфна фаза, анатаз і рутил. Його хімічний склад такий: анатаз – приблизно 80 %, рутил – близько 15 %, решта – аморфна фаза [6]. Дослідження з фотокаталітичної деструкції органічних поллютантів на цьому каталізаторі показали, що фотокаталітична активність корелює з розміром кристалітів, пористістю і ступенем кристалічності. В цілому визна-

чено, що чим нижчий розмір кристалітів і вищий ступінь кристалічності та пористість (питома площа поверхні), тим більша фотоактивність каталізатора. Для досягнення більш раціональних характеристик TiO_2 користуються різними методами синтезу і прийомами в процесі синтезу фотокаталізатора [2–10], і в цьому сенсі вже досягнуті певні успіхи.

На ступінь фотокаталітичної активності TiO_2 пропорційно впливає кількість електронів, що утворюються в зоні провідності за рахунок поглинання ультрафіолетового випромінювання. Крім цього, фотокаталітична ефективність матеріалу залежить від кількості електронів навколо енергії Фермі, а значить, ширини забороненої зони титану (IV) оксид модифікують. Модифікація досягається за рахунок допування металами, створення композитів на основі двох напівпровідників, оксидних нанесених систем тощо.

Нанесення металевих допантів (зазвичай благородних металів, а останнім часом і d-металів) на поверхню напівпровідника істотно змінює фізико-хімічні властивості поверхні, завдяки чому змінюються й фотокаталітичні властивості. Наявність металу на поверхні TiO_2 може змінювати кінцевий склад продуктів і/або швидкість фотокаталітичної реакції [19]. Фотокаталітичний процес на таких нанесених системах можливий за умови незначного покриття напівпровідника металом. У праці [20] було показано, що при масовій концентрації Pt 10 % металом покрито 6 % поверхні. Таким чином, у цьому випадку досить значна частина поверхні напівпровідника доступна для активації світлом. При цьому на контакті метал–напівпровідник виникає бар'єр Шотткі, де метал грає роль власне каталізатора за рахунок зміни електронної структури напівпровідника. Після збудження електрон мігрує до метала, яким він і захоплюється, а електрон-діркова рекомбінація пригнічується. Дірки дифундують до поверхні напівпровідника, де вступають у фотокаталітичні реакції. Зменшення електронної густини в напівпровіднику веде до збільшення кислотності гідроксидних груп на поверхні, що також впливає на фотокаталітичні властивості напівпровідника. На практиці особливо часто використовується система Pt/ TiO_2 . Нанесення платини на поверхню TiO_2 є особливо ефективним для фотокаталітичних реакцій, у яких виділяється газ.

Створення композитів (у т.ч. гетероструктур) на основі двох напівпровідників становить перспективний напрям для збільшення ефективності фотокаталітичного процесу завдяки кращому розподілу зарядів і розширенню діапазону діючого світла [21]. Так, наприклад, для композиційного фотокаталізатора CdS-TiO₂ за використання кванта світла менше 3,2 еВ (ширина забороненої зони TiO₂), але більше 2,5 (ширина забороненої зони CdS), його енергії не вистачає для прямого збудження TiO₂, однак цілком достатньо для переносу електрона з валентної зони CdS в зону провідності. Відповідно до цієї схеми дірки, що утворилися у валентній зоні CdS в результаті збудження, залишаються у частинці CdS, тоді як електрон переноситься в зону провідності TiO₂, завдяки чому і збільшується ефективність фотокаталітичного процесу. Розділені електрони і дірки потім можуть брати участь у процесі електронного переносу на поверхні за участю адсорбату.

У гетерогенному фотокаталізі беззаперечно визнана важливість ролі координаційної ненасиченості поверхневих атомів (центрів) [19]. Існує безліч прикладів того, що нанесені системи значно активніші, ніж масивні оксиди. Як правило, нанесені оксидні системи являють собою інертні чи малоактивні підкладки (SiO₂, MgO, Al₂O₃ тощо), які містять окремі атоми або іони перехідних металів. У нанесених системах атоми (іони) зазвичай добре дисперговані на поверхні носія і не утворюють поверхневої фази оксиду. Такі системи показують значну швидкість фотокаталітичної реакції порівняно з чистим TiO₂.

Існують й інші методи інтенсифікації фотокаталітичної активності та збільшення її у видимий діапазон випромінювання. Проте найбільш ефективними, на наш погляд, є метод нанесення металів на поверхню TiO₂ або

створення на основі останнього нанокompозитів. У першому випадку введення іона металу в кристалічну ґратку титану (IV) оксиду сприяє утворенню системи з однорідною електронною структурою, при змінні складу якої можна отримати заборонену зону бажаної ширини. У другому випадку створення гетероструктур з р-п, n-п, р-р-гетеропереходами дасть змогу отримати каталізатори з шириною забороненої зони в діапазоні 1–3,5 еВ.

Висновок

На підставі проведених теоретичних міркувань можна зробити висновок, що фотокаталітична активність TiO₂ залежить від багатьох структурно-сорбційних параметрів – кристалічної структури та ступеня кристалічності, співвідношень між модифікаціями (анатазу, рутилу і брукіту), а також від розподілу частинок за їх розмірами та формами, питомої площі поверхні та середнього розміру пор. При цьому для збільшення активності TiO₂ при опроміненні його видимим світлом необхідне цілеспрямоване змінення електронної будови. З урахуванням цього для отримання нових каталізаторів на основі титану (IV) оксиду необхідні оптимізація мікроструктури, кристалічної фази і морфології TiO₂ (структурно-сорбційних властивостей) та модифікація напівпровідниками, які мають меншу ширину забороненої зони, ніж у TiO₂, або іонами металів – з метою цілеспрямованого змінення електронної будови, що дасть можливість збільшити активність TiO₂ при опроміненні його видимим світлом.

У подальших дослідженнях планується створення допованих металами металооксидних структур або гетероструктур на основі титану (IV) оксиду та визначення ширини забороненої зони новостворених каталізаторів.

1. J. Zhu and M. Zäch, "Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production", *Current Opinion in Colloid&Interface Sci.*, vol. 14, no. 2, pp. 260–269, 2009.
2. Z. Guo et al., "Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater", *Chem. Eng. J.*, vol. 119, pp. 55–59, 2006.
3. J. Li et al., "Photodegradation of dye pollutants on TiO₂ nanoparticles dispersed in silicate under UV–VIS irradiation", *Appl. Catal. B: Environmental*, vol. 331, pp. 331–338, 2002.
4. N. Venkatachalam et al., "Alkaline earth metal doped nanoporous TiO₂ for enhanced photocatalytic mineralisation of bisphenol-A", *Catal. Commun.*, vol. 8, pp. 1088–1093, 2007.
5. K. Melghit and S. Al-Rabaniah, "Photodegradation of Congo red under sunlight catalyzed by nanorod rutile TiO₂", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, vol. 184, no. 3, pp. 331–334, 2006.
6. S. Bakardjieva et al., "Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment

- of homogeneously precipitated anatase”, *Appl. Catal. B: Environmental*, vol. 58, no. 2, pp. 193–202, 2005.
7. *Z.R. Ismagilov et al.*, “Synthesis and stabilization of nano-sized titanium dioxide”, *Rus. Chem. Rev.*, vol. 78, no. 9, pp. 1–13, 2009.
 8. *Y. Wang et al.*, “Low Temperature Synthesis and Photocatalytic Activity of Rutile TiO₂ Nanorod Superstructures”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 2709–2714, 2007.
 9. *Нанофотокаталізатори на основі титану (IV) оксиду: синтез та властивості (Огляд) / А.Я. Баріляк, Х.С. Бесара, Я.В. Бобицький, Я.І. Вахула // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – 10, № 3. – С. 515–523.*
 10. *Q. Sheng et al.*, “Synthesis of mesoporous titania with high photocatalytic activity by nanocrystalline particle assembly”, *Microporous and Mesoporous Mater.*, vol. 87, pp. 177–184, 2006.
 11. *J.-M. Herrmann*, “Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications”, *Topics in Catalysis*, vol. 34, no. 1-4, pp. 49–65, 2005.
 12. *R. Vinu and G. Madras*, “Environmental remediation by photocatalysis”, *J. of the Indian Institute of Sci.*, vol. 90, no. 2, pp. 189–230, 2010.
 13. *J.-Y. Park et al.*, “Structure Related Photocatalytic Properties of TiO₂”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 30, no. 2, pp. 402–404, 2009.
 14. *A. Fujishima et al.*, “Titanium dioxide photocatalysis”, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 5, pp.1–21, 2000.
 15. *M. Landmann et al.*, “The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂”, *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 24, no. 3, pp. 1–6, 2012.
 16. *A.D. Paola et al.*, “Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst”, *Catalysts*, vol. 1, no. 3, pp. 36–73, 2013.
 17. *A. Pottier et al.*, “Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media”, *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 2, pp. 1116–1121, 2001.
 18. *R.W. Wyckoff*, *Crystal Structures*. New York: John Wiley&Sons, 1963, pp. 7–83.
 19. *Артемьев Ю.М.* Введение в гетерогенный фотокатализ. – СПб: Химия, 1999. – 304 с.
 20. *R. Inaba et al.*, “Synthesis of nanosized TiO₂ particles in reverse micelle systems and their photocatalytic activity for degradation of toluene in gas phase”, *J. Molecular Catal. A: Chemical*, vol. 260, pp. 247–254, 2006.
 21. *A. Kudo*, “Photocatalyst materials for water splitting”, *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 7, no. 1, pp.31–38, 2003.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
5 червня 2013 року