

## РАЗРАБОТКА ВЫСОКОАКТИВНОГО ФОТОКАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ



И.И. Лебедева,  
Институт технической химии  
УрО РАН



И.П. Сизенева,  
Институт технической химии  
УрО РАН



Д.М. Кисельков,  
Институт технической химии  
УрО РАН

Представлены основные результаты, полученные в ходе 1-го года выполнения научного проекта по программе «УМНИК». Установлены закономерности регулирования условий синтеза (температуры, pH, химического состава реагентов, соотношения компонентов, их концентрации, введение поверхностно активных веществ, модификаторов) для направленного изменения характеристик фотокатализатора, а именно фазового состава, удельной поверхности, однородного распределения пор по размерам. Разработан способ получения фотокатализаторов на основе мезопористого диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ), допированного оксидом алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), обеспечивающий формирование развитой пористой структуры и стабилизацию анатазной структуры диоксида титана.

**Ключевые слова:** диоксид титана, оксид алюминия, допирование, фотокатализатор, гидротермальный синтез.

На поверхности  $\text{TiO}_2$ , являющегося полупроводником *n*-типа с шириной запрещенной зоны  $\sim 3,2$  эВ [11], при поглощении квантов света с энергией, равной или большей ширины запрещенной зоны, образу-

ются носители заряда – электроны и дырки, окислительно-восстановительные потенциалы которых составляют около -0,2 и +3 В относительно нормального водородного электрода (нвэ) соответственно [10].

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по договору № 1709 ГУ1/2014 и РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-96111-р\_урал\_a.

Высокое значение окислительного потенциала дырки говорит о возможности разложения до диоксида углерода, воды и минеральных кислот практически любых адсорбированных органических соединений [5, 7]. Существенным фактором, влияющим на фотокаталитическую активность  $\text{TiO}_2$ , является степень его кристалличности [18]. Время жизни свободных носителей заряда больше для  $\text{TiO}_2$  в кристаллической модификации анатаза [21].

В исследованиях [2, 6, 13] установлено, что образование метастабильной модификации  $\text{TiO}_2$  – анатаз и предотвращение ее перекристаллизации в рутил достигается за счет введения сульфат-ионов при гидролизе соляно- и азотнокислых растворов титана. В то же время в статье [16] отмечено, что присутствие на поверхности  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза хемосорбированных сульфатных групп приводит к значительному (на 20–70 %) снижению активности фотокатализаторов.

Авторами показано, что введение добавок сульфат-ионов приводит к формированию мезопористой глобулярной структуры  $\text{TiO}_2$  с однородным распределением пор по размерам, средний диаметр мезопор  $D_{\text{ВЛН}} = 3,5$  нм. Каталитическая активность в реакции фоторазложения метилового оранжевого максимальна для  $\text{TiO}_2$ , структура которого представляет собой анатаз с минимальным для полученных образцов размером кристаллитов,  $D_{\text{ОКР}} = 7$  нм [19].

Ограничением в применении фотокатализаторов на основе  $\text{TiO}_2$  является отсутствие активности в видимой области спектра, высокая скорость рекомбинации фотовозбужденных электронно-дырочных пар и низкая эффективность переноса заряда на поверхность [17]. Для повышения фотокаталитической активности  $\text{TiO}_2$  и расширения спектра его поглощения в видимую область проводят фотосенсибилизацию  $\text{TiO}_2$  методом допирования катионами переходных металлов или атомами неметаллов, способными принимать участие в поглощении видимого света и генерации зарядов в зоне полупроводниковой матрицы  $\text{TiO}_2$  [8, 14]. В рамках выполнения Проекта

№ 13-03-96111-р\_урал\_a авторами было установлено влияние способа допирования  $\text{TiO}_2$ , типа и концентрации допанта на морфологию, текстурные характеристики и фотокаталитические свойства допированных  $\text{TiO}_2$ -фотокатализаторов.

Другими факторами, оказывающими существенное влияние на эффективность  $\text{TiO}_2$ , являются доступность и стабильность его активной поверхности, морфология и размеры его агрегатов, их удельная поверхность, которые в свою очередь зависят от способов получения материала [15].

В работах [1, 20] показано, что модифицирование  $\text{TiO}_2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет увеличить температурный интервал существования анатаза и обеспечивает получение фотокатализаторов с развитой пористой структурой, что позволяет проводить предварительное концентрирование на их активной поверхности органических соединений с целью последующего гетерогенного фотохимического разложения. Привлекательностью фотокатализаторов  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с высокоразвитой пористой структурой является длительное время удерживания субстратов фотопревращения в порах и увеличение времени их контакта с фотовозбужденными полупроводниковыми наночастицами, возможность миграции фотогенерированных зарядов по системе агрегированных наночастиц, а также их накопление в местах контакта наночастиц, что приводит к снижению нежелательных рекомбинационных процессов. Фотокатализатор  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  с мезопористой структурой активен в реакциях окисления различных токсичных органических веществ [3, 4], при обессеривании дизельных топлив [12].

Следует учитывать, что использование  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не подходит для нанесения  $\text{TiO}_2$  методом термального гидролиза солей титана, поскольку в процессе синтеза происходят частичное растворение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и блокировка поверхности свеженанесенного  $\text{TiO}_2$  солями алюминия, что способствует потере его фотокаталитической активности [9].

В связи с этим в проводимых в последние годы исследованиях особое место за-

нимает разработка методов синтеза модифицированного  $TiO_2$  с заданной морфологией и микроструктурой агрегатов.

Целью 1-го года выполнения научного проекта по программе «УМНИК» было разработать способ получения и исследовать фотокаталитическую активность мезопористого  $TiO_2$ , допированного  $Al_2O_3$ .

Применение детально разработанного в лаборатории многофазных дисперсных систем ИТХ УрО РАН подхода к синтезу активного  $Al_2O_3$  с управляемой морфологией позволило обоснованно подойти к выбору оптимальных условий синтеза фотокатализаторов  $TiO_2-Al_2O_3$  на основе мезопористого  $TiO_2$  со структурой анатаза, стабилизированного  $Al_2O_3$  с развитой поверхностью.

В ходе выполнения научного проекта разработан новый подход к синтезу фотокатализаторов  $TiO_2-Al_2O_3$  с заданной пористой структурой и морфологией (рисунок), основанный на сочетании методов гомогенного гидролиза в гидротермальных условиях и темплатного синтеза.

Особенностью полученных фотокатализаторов является то, что  $TiO_2$  ведет себя как фотоактивный центр, генерируя при облучении УФ появление мощных окислителей, таких как  $OH^-$  и  $O_2^-$ , в то время как  $Al_2O_3$  обеспечивает адсорбционные центры в непосредственной близости от  $TiO_2$ . Установлено, что активный  $Al_2O_3$  увеличивает удельную поверхность фотокатализатора, при этом возрастает доступность активных центров  $TiO_2$  и повышается его фотокаталитическая активность (таблица).

Полученные фотокатализаторы  $TiO_2-Al_2O_3$  с регулируемой пористой структурой в дальнейшем будут сенсibiliзирваны за счет эффективной иммобилизации добавок на развитой поверхности фотокатализаторов. Сенсibiliзация фотокатализаторов обеспечит их эффективное использование для очистки промышленных сточных вод от токсичных органических соединений под действием излучения УФ-видимого диапазона.

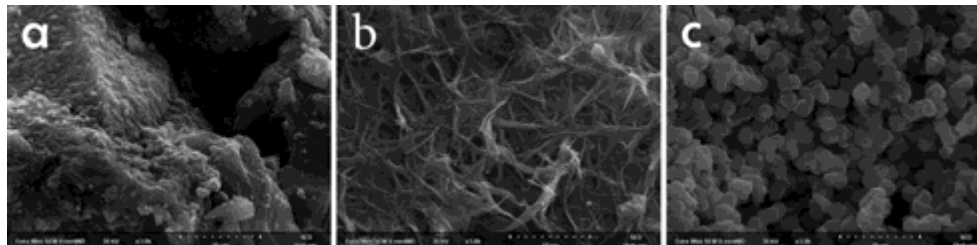


Рис. СЭМ-микрофотографии образцов  $TiO_2-Al_2O_3$ : 10Al/90Ti (a), 50Al/50Ti (b), 90Al/10Ti (c)

**Структурные характеристики и эффективность фотокатализаторов  $TiO_2-Al_2O_3$ , полученных в системе  $Al(NO_3)_3/Ti(i-PrO)_4$**

№ п/п	Образец	Фазовый состав	$f_R$ , %	$D_{кр} TiO_2$ , нм	$S_{взт}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{tot}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{вжн}$ , нм	$C_{адс}/C_0$ , %	$K_{app} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup> **
0	P25	анатаз/рутил	20	22/33	76	0,212	-	2	0,63
1	0Ti/100Al*	$\gamma-Al_2O_3$	0	-	323	0,196	2,6	0	0
2	5Ti/95Al	аморфный $TiO_2$ / $\gamma-Al_2O_3$	0	-	263	0,207	2,7; 4,6	37	0,71
3	10Ti/90Al	аморфный $TiO_2$ / $\gamma-Al_2O_3$	0	-	228	0,176	2,7; 4,6	27	0,75
4	50Ti/50Al	анатаз/ $\gamma-Al_2O_3$	0	7	219	0,452	10,1	68	1,42
5	90Ti/10Al	анатаз/ $\gamma-Al_2O_3$	0	9	109	0,303	8,6	45	1,33
6	100Ti/0Al	анатаз/рутил	22	36/55	11	0,048	9,7	11	0,35

Примечание: \* – 0Ti/100Al – соотношение Ti:Al = 0:100 (% мол.), образцы получены в гидротермальных условиях, при  $T = 90^\circ C$ , термическая обработка проводилась при  $T = 650^\circ C$

\*\* – экспериментальная константа скорости фотодеструкции салициловой кислоты, рассчитанная в рамках модели Ленгмюра-Хиншельвуда; облучение проводили с использованием люминесцентной лампы с длиной волны  $\lambda = 365$  нм, мощностью падающего излучения 2,2 Вт/м<sup>2</sup>; время экспонирования составляло 3 ч

**Библиографический список**

1. *Ascencion Montoya J., del Angel P., Viveros T.* The effect of temperature on the structural and textural evolution of sol-gel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides // *J. Mater. Chem.* – 2001. – Vol. 11. – P. 944–950.
2. *Gao L., Zhang Q.* The Promoting Effect of Sulfate Ions on the Nucleation of TiO<sub>2</sub> (Anatase) Nanocrystals // *Materials Transactions.* – 2001. – Vol. 42, № 8. – P. 1676–1680.
3. *Ismail A.A., Ibrahim I.A., Ahmed M.S.* Sol-gel synthesis of titania-silica photocatalyst for cyanide photodegradation // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 2004. – Vol. 163. – P. 445–451.
4. *Kominami H., Yukishita K., Kimura T. et al.* Direct Solvothermal Formation of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on Porous SiO<sub>2</sub> Adsorbent and Photocatalytic Removal of Nitrogen Oxides in Air over TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composites // *Topics in Catal.* – 2008. – Vol. 47. – P. 155–161.
5. *Li Y., Lee N.-H., Hwang D.-S.* Synthesis and Characterization of Nano Titania Powder with High Photoactivity for Gas-Phase Photo-oxidation of Benzene from TiOCl<sub>2</sub> Aqueous Solution at Low Temperatures // *Langmuir.* – 2004. – Vol. 20. – P. 10838–10844.
6. *Ma Z., Yue Y., Deng X., Gao Z.* Nanosized anatase TiO<sub>2</sub> as precursor for preparation of sulfated titania catalysts // *J. Molec. Catal. A.* – 2002. – Vol. 178. – P. 97–104.
7. *Ohtani B., Ogawa V., Nishimoto S.-i.* Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium (IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – Vol. 101. – P. 3746–3752.
8. *Sakthivel S., Kisch H.* Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – Vol. 42. – P. 4908–4911.
9. *Selishchev D.S., Kolinko P.A., Kozlov D.V.* Adsorbent as an essential participant in photocatalytic processes of water and air purification: Computer simulation study // *Appl. Catal., A.* – 2010. – Vol. 377. – P. 140–149.
10. *Serpone N.* Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 1995. – Vol. 38. – P. 369–379.
11. *Strehlow W.H., Cook E.L.* Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1973. – Vol. 2 (1). – P. 163–193.
12. *Wan G., Duan A., Zhao Z.* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composite-Supported Bimetallic Pt-Pd Catalysts for the Hydrodearomatization and Hydrodesulfurization of Diesel Fuel // *Energy & Fuels.* – 2009. – Vol. 23. – P. 81–85.
13. *Zhang W.-G., Zhang L.-L., Jang Z.-J. et al.* Synthetic route to the nano-sized titania with high photocatalytic activity using a mixed structure-directing agent // *Materials Chemistry and Physics.* – 2007. – Vol. 105. – P. 414–418.
14. *Zhu J., Chen F., Zhang J. et al.* Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization // *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* – 2006. – Vol. 180. – P. 196–204.
15. *Гаврилов В.Ю., Зенковец Г.А.* Влияние условий осаждения гидрогеля диоксида титана на пористую структуру ксерогеля // *Кинетика и катализ.* – 1990. – Т. 31. – Вып. 1. – С. 168–173.
16. *Иванова В.К., Максимова В.Д., Шапорева А.С. и др.* Гидротермальный синтез эффективных фотокатализаторов на основе TiO<sub>2</sub> // *ЖНХ.* – 2010. – Т. 55. – № 2. – С. 184–189.
17. *Красильников В.Н., Жуков В.П., Переляева Л.А.* [и др.] Электронная зонная структура, оптическое поглощение и фотокаталитическая активность допированного железом анатаза // *Физика твердого тела.* – 2013. – Т. 55. – Вып. 9. – С. 1788–1796.
18. *Красная книга микроструктур новых функциональных материалов / под ред. Ю.Д. Третьякова.* – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006. – Вып. 1. – 116 с.
19. *Лебедева И.И., Сизенева И.П., Кисельков Д.М., Вальцифер В.А.* Исследование влияния добавок сульфата аммония на структуру и фотокаталитическую активность диоксида титана // *ЖПХ.* – 2014. – Т. 87. – Вып. 5. – С. 554–562.
20. *Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л., Князева А.И.* Синтез и характеристика мезопористых композитов системы TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Неорганические материалы.* – 2013 – Т. 49. – № 8 – С. 844–852.
21. *Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO<sub>2</sub> / А.Ю. Степанов, Л.В. Сотникова, А.А. Владимиров [и др.] // Вестник КемГУ.* – 2013. – № 2 (54). – Т. 1. – С. 249–255.

DEVELOPMENT OF A HIGHLY ACTIVE PHOTOCATALYST  
BASED ON MESOPOROUS TITANIUM DIOXIDE  
DOPED WITH ALUMINIUM OXIDE

I.I. Lebedeva, I.P. Sizeneva, D.M. Kiselkov

*Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS*

The article reports the main results of the 1st year research project implementation in the framework of the «UMNIK» program.

Regularities of synthesis conditions control (temperature, pH, chemical composition of reagents, ratio and concentrations of components, introduction of surfactants and modifiers) were found for the directed variation of the photocatalyst characteristics, namely, phase composition, specific surface area, uniform pore size distribution. A method to obtain photocatalysts based on mesoporous titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) doped with aluminium oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was devised. The method provides formation of a developed porous structure and stabilization of the anatase structure of titanium dioxide.

*Keywords: titanium dioxide, aluminium oxide, doping, photocatalyst, hydrothermal synthesis.*

**Сведения об авторах**

*Лебедева Ирина Игоревна*, младший научный сотрудник, Институт технической химии УрО РАН (ИТХ УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; e-mail: irene.i.lebedeva@gmail.com

*Сизенева Ирина Петровна*, кандидат химических наук, научный сотрудник ИТХ УрО РАН; e-mail: i1951@yandex.ru

*Кисельков Дмитрий Михайлович*, кандидат технических наук, научный сотрудник ИТХ УрО РАН; e-mail: dkiselkov@yandex.ru

*Материал поступил в редакцию 25.05.2015 г.*