

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕЗА И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОДИСПЕРСНЫХ ТИТАНООКСИДНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СПЕКТРАЛЬНЫМИ СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ\*

И.П. Сизенева, *Институт технической химии УрО РАН*

И.И. Лебедева, *Институт технической химии УрО РАН*

Д.М. Кисельков, *Институт технической химии УрО РАН*

Разработан способ получения допированного диоксида титана анатазной модификации глобулярной структуры, термически устойчивого при температуре 600°C. Метод основан на совместном гидролизе тетрахлорида титана и небольших количеств неорганических солей железа и кобальта в аммиачной среде при комнатной температуре, в котором стабилизация анатаза происходит за счет формирования промежуточной структуры Ti-O-Me. Установлено, что допирование диоксида титана ионами переходных металлов приводит к смещению края полосы поглощения в спектрах диффузного отражения в видимую область спектра, что сопровождается снижением величины ширины запрещенной зоны. Установлено, что введение фтора в кристаллическую решетку диоксида титана не приводит к сужению запрещенной зоны, но способствует стабилизации анатазной модификации TiO<sub>2</sub> и что на ширину запрещенной зоны образцов TiO<sub>2</sub>-C существенное влияние оказывает способ получения и условия последующей термообработки.

**Ключевые слова:** диоксид титана, анатаз, допирование, морфология, спектры диффузного отражения, ширина запрещенной зоны, фотокаталитическая активность.

В настоящее время в качестве перспективного метода очистки сточных вод рассматривается фотокатализ, который может обеспечить полную минерализацию органических загрязнителей. Среди фотокатализаторов диоксид титана (TiO<sub>2</sub>) является наиболее привлекательным для решения экологических проблем вследствие химической стабильности, биологи-

ческой инертности, низкой токсичности, доступности и относительно низкой стоимости, что обуславливает необходимость разработки методов его направленного синтеза [6, 7]. Из основных модификаций TiO<sub>2</sub> наибольшей фотохимической активностью характеризуется анатаз, ширина запрещенной зоны которого составляет ~ 3,2 эВ [1, 2]. Температурный интервал

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-96111).

стабильности анатаза ограничен из-за необратимой трансформации его в рутил при нагревании свыше 600°C. Улучшение фотокаталитических свойств возможно путем введения легирующих элементов, повышающих температуру фазового перехода анатаз – рутил [11]. Применение мезопористых материалов с высокоразвитой поверхностью, способных к адсорбции токсичных веществ и их концентрированию, длительному времени удерживания в порах в контакте с фотовозбужденными частицами TiO<sub>2</sub> также способствуют усилению фотокаталитической активности [8].

Сенсибилизация TiO<sub>2</sub> к видимой области спектра путем формирования гетероструктур TiO<sub>2</sub> с иновалентными катионами переходных металлов или анионами неметаллов, в которых возможен эффективный транспорт электронов в TiO<sub>2</sub> под действием видимого света, является наиболее действенным способом. Модифицирование TiO<sub>2</sub> катионными допантами позволяет как существенно расширить спектр поглощения диоксида титана, так и увеличить окислительный потенциал образующихся радикалов и повысить квантовую эффективность за счет снижения степени рекомбинации электронов и дырок [4]. Образцы TiO<sub>2</sub>, допированные неметаллическими элементами, демонстрируют высокую фотокаталитическую активность в УФ- и видимой областях спектра [3, 5].

В данной статье рассмотрено допирование TiO<sub>2</sub> катионами переходных металлов и анионами неметаллов и его взаимосвязь с морфологией, размером частиц, фазовым составом, степенью кристалличности, площадью и состоянием поверхности, электронными свойствами, которые оказывают непосредственное влияние на фотокаталитическую активность.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез TiO<sub>2</sub>, допированного переходными металлами: железом Fe, марганцем Mn, хромом Cr, кобальтом Co и молибденом Mo – осуществляли методами гидро-

лиза соли Ti (IV) в присутствии соли переходного металла с последующей термообработкой образующихся гелей (Fe, Co) и импрегнирования (мокрой пропитки) диоксида титана раствором соли металл-допанта с последующим прокаливанием (Mn, Cr, Mo). Допирование методом пропитки проводили в условиях разработанного в ходе выполнения Проекта метода термического гидролиза тетраоксида титана TiCl<sub>4</sub> в присутствии сульфат-ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Ti:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 20:1) [9].

Допирование диоксида титана фтором F проводили совместным гидролизом минеральных солей титана и фтора TiCl<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>F в аммиачной среде при комнатной температуре, CTi = 0,3 моль/л и pH = 10.

Аморфный TiO<sub>2</sub>(C)-160 синтезировали контролируемым гидролизом изопророксида титана с последующей конденсацией частиц золя в присутствии KCl. Кристаллизацию проводили путем гидротермальной обработки при 160°C. Допированный углеродом TiO<sub>2</sub>-C-160 получали гидротермальной обработкой аморфного TiO<sub>2</sub>(C)-160 в присутствии глюкозы с последующей сушкой при 60°C. Совместным гидролизом тетраоксида титана и тетрабутиламмоний гидроксида при 0°C и pH ~ 5,5 с последующим «старением» осадка при комнатной температуре и прокаливанием при 400 и 550°C получали образцы TiO<sub>2</sub>-C-400-15, TiO<sub>2</sub>-C-400-60 и TiO<sub>2</sub>-C-550-240.

Пористую структуру фотокатализаторов изучали с помощью метода низкотемпературной (-196°C) адсорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США) после дегазации материала в вакууме при температуре 350°C в течение 3 ч. Регистрация КР-спектров осуществлялась на многофункциональном спектрометре SENTERRA (Bruker, Германия) в диапазоне 400–1200 см<sup>-1</sup>. Спектры диффузного отражения образцов регистрировали при помощи спектрофотометра Shimadzu UV-2700 с интегрирующей сферой, в диапазоне длин волн 200–800 нм. Оптическую ширину запрещенной зоны рассчитывали путем построения функции Ку-

белки–Мунка в координатах  $(K \cdot hv)^{1/2} = f(hv)$  и нахождения точки пересечения линейных участков. Содержание ионов металлов в образцах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией (Thermo Scientific, США). Содержание углерода в образцах определяли элементным анализом на анализаторе углерода, водорода, азота и серы CHNS-932 (LEKO Corporation, США).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

КР-спектры  $TiO_2$ , допированного переходными металлами, представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, в КР-спектрах всех образцов наблюдаются только моды, характерные для кристаллической решетки анатаза:  $A_{1g}$  ( $513 \text{ см}^{-1}$ ),  $2B_{1g}$  ( $399$  и  $519 \text{ см}^{-1}$ ) и  $3E_g$  ( $144$ ,  $197$  и  $639 \text{ см}^{-1}$ ). Моды, характерные для отдельных кристаллических фаз кислородсодержащих соединений переходных металлов отсутствуют, что говорит об их аморфном состоянии или возможном встраивании

ионов переходных металлов в кристаллическую решетку анатаза, вследствие близких значений ионных радиусов, например,  $68 \text{ пм}$  для  $Ti^{4+}$  и  $72$  и  $70 \text{ пм}$  для  $Co^{2+}$  и  $Mn^{3+}$  соответственно.

Для всех образцов  $TiO_2$ , допированного ионами переходных металлов, наблюдается значительное красное смещение края полосы поглощения, что может быть обусловлено переносом заряда с  $O^{2-}$  на ион металла. Происходит индуцированное ионами переходных металлов образование дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне диоксида титана и уменьшение величины ширины запрещенной зоны  $E_g$ , что позволяет увеличить чувствительность фотокатализаторов в видимой области спектра (табл. 1).

Сильное красное смещение спектра образца  $TiFeCl-2,5-0,2-600$  (рис. 2, а) можно объяснить началом выделения на его поверхности частиц примесной фазы  $Fe_2O_3$ , которая не определяется методами РФА и КР-спектроскопии. О кристаллизации железосодержащего соединения в ви-

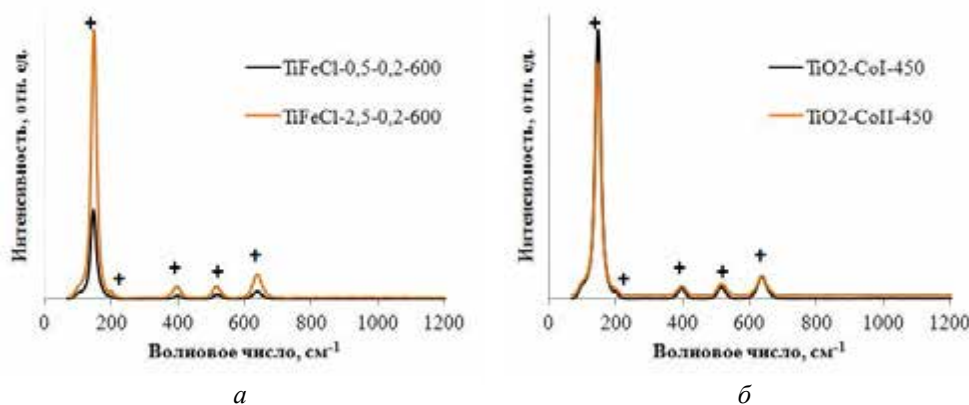


Рис. 1. КР-спектры диоксида титана, допированного переходными металлами – железом (а) и кобальтом (б), знаком + обозначены моды, характерные для анатазной модификации диоксида титана

Таблица 1

Структурные характеристики и фотокаталитическая активность диоксида титана, допированного переходными металлами

Образец	СВЕТ, $\text{м}^2\text{г}^{-1}$	$V_{\text{tot}}$ , $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	ДВЛН, нм	СА, $k_{\text{app}} \cdot 10^4$ , $\text{с}^{-1}$	МО, $k_{\text{app}} \cdot 10^4$ , $\text{с}^{-1}$	$E_g$ , эВ
$TiO_2-CoI-450$	87	0,172	5,9	0,11	0,14	3,10
$TiO_2-CoII-450$	93	0,199	6,7	0,14	0,11	3,15
$TiO_2-Cr-400$	194	0,239	3,5	0,15	0,07	3,09
$TiFeCl-0,5-0,2-400$	147	0,264	4,5	0,32	0,06	2,83
$TiFeCl-2,5-0,2-600$	45	0,096	3,4; 5,8	0,25	0,14	1,60

Фазовый состав– анатаз.

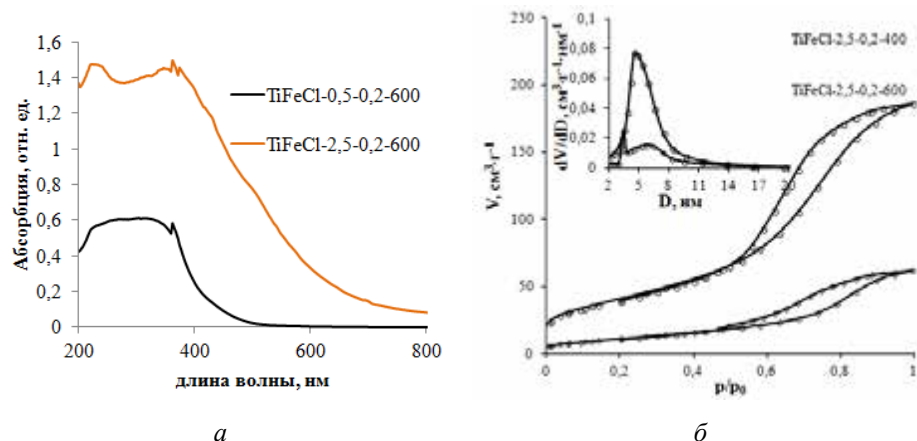


Рис. 2. Спектры диффузного отражения (а) и изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и дифференциальные ВЛН-кривые распределения пор по размерам (б) для диоксида титана, допированного железом  $Fe^{3+}$

де отдельной фазы при увеличении  $T_{\text{прокал}}$  можно косвенно судить по появлению бимодального распределения пор по размерам на кривой ВЛН для образца  $TiFeCl-2,5-0,2-600$  (рис. 2, б).

В спектрах диффузного отражения образцов  $TiO_2$ , допированного  $Co$  (рис. 3, а), наблюдаются полосы поглощения в области 650–800 нм ( $Co^{2+}_{Td}$ ), 450–550 нм ( $Co^{2+}$ ), соответствующие d-d переходам в ионах кобальта в октаэдрической и тетраэдрической координации. Полоса поглощения УФ-диапазона (< 386 нм) может быть отнесена к переходам из валентной зоны в зону проводимости диоксида титана, что соответствует переходам между уровнями  $Ti\ 3d$  и  $O\ 2p$  [10].

Введение фтора в кристаллическую решетку  $TiO_2$  не приводит к сужению запрещенной зоны (табл. 2), но способствует стабилизации анатазной модификации  $TiO_2$ .

КР-спектр образца  $TiO_2-C-1-160$  обнаруживает только моды, характерные для кристаллической решетки анатаза. Включение углерода в структуру  $TiO_2$  незначительно улучшает его удельную поверхность. В спектрах диффузного отражения не наблюдается красного смещения края полосы поглощения (рис. 4, б). Ширина запрещенной зоны образца  $TiO_2-C-550-240$ , прокаленного при  $550^\circ C$ , сокращается до 3,12 эВ (см. табл. 2).

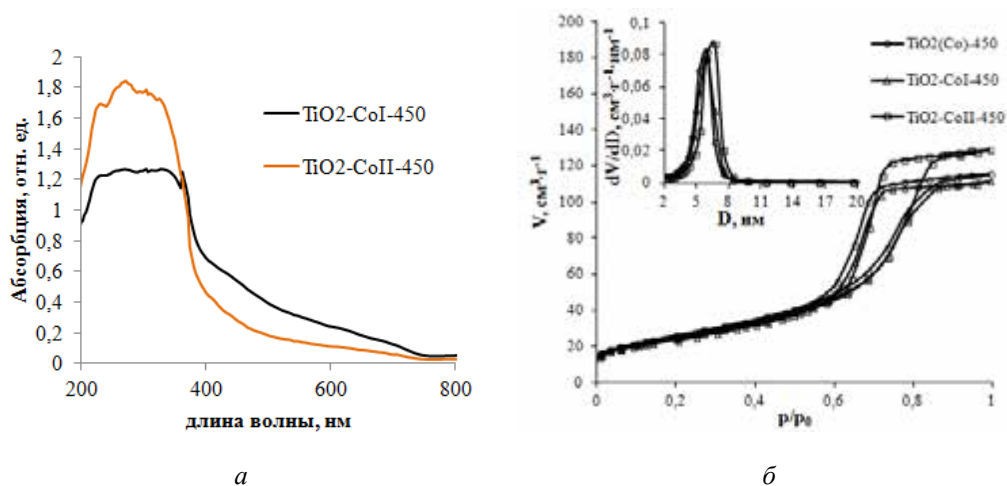


Рис. 3. Спектры диффузного отражения (а) и изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота; дифференциальные ВЛН-кривые распределения пор по размерам (б) для диоксида титана, допированного кобальтом  $Co^{2+}$

Таблица 2

Структурные характеристики и фотокаталитическая активность диоксида титана, допированного неметаллами

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2\text{ г}^{-1}$	$V_{\text{tot}}, \text{ см}^3\text{ г}^{-1}$	$D_{\text{ВН}}, \text{ нм}$	$MO, k_{\text{app}} \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$	$E_g, \text{ эВ}$
TiO <sub>2</sub> (C)-160	119	0,375	9,7	0,90	-
TiO <sub>2</sub> -C-0,5-160	145	0,393	9,9	0,33	-
TiO <sub>2</sub> -C-1-160	147	0,374	8,5	0,97	3,56
TiO <sub>2</sub> -C-400-15	160	0,178	3,5	0,45	-
TiO <sub>2</sub> -C-400-60	119	0,212	6,1; 3,4	0,29	3,24
TiO <sub>2</sub> -C-550-240	43	0,133	8,5	0,29	3,12
TiO <sub>2</sub> -F-400	82	0,234	3,4; 17,6	0,34	3,32

Фазовый состав – анатаз.

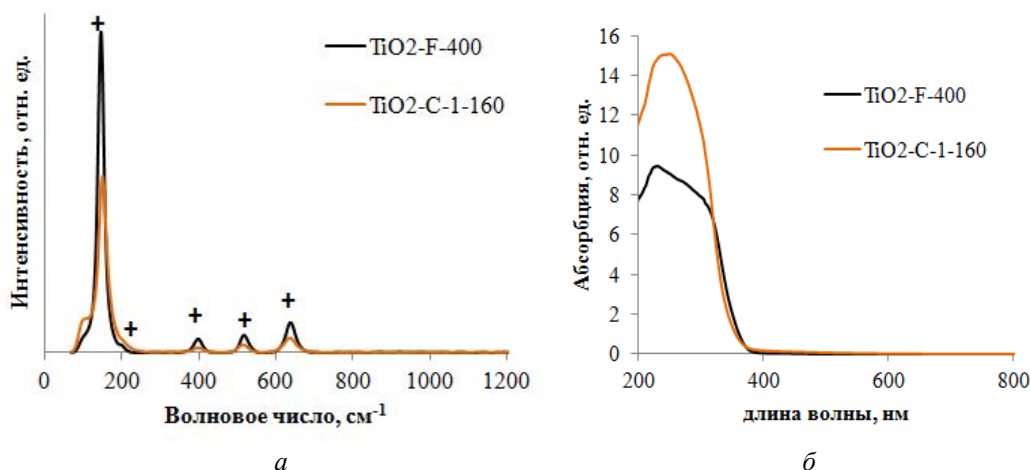


Рис. 4. КР-спектры (а) и спектры диффузного отражения (б) диоксида титана, допированного фтором и углеродом, знаком + обозначены моды, характерные для анатазной модификации диоксида титана

**ВЫВОДЫ**

В ходе выполнения Проекта разработан способ получения допированного TiO<sub>2</sub> анатазной модификации глобулярной структуры, термически устойчивого при температуре 600°C. Метод основан на совместном гидролизе тетрахлорида титана и небольших количеств неорганических солей железа и кобальта в аммиачной среде при комнатной температуре, в котором стабилизация анатаза происходит за счет формирования промежуточной структуры Ti-O-Me. В качестве стабилизаторов анатазной модификации предложено использовать неорганические соли железа в количестве  $S_{\text{Me}} = 2\text{--}6$  масс.% в пересчете на металл-допант. Допирование TiO<sub>2</sub> железом (III), кобальтом (II) позволяет увеличить температурный интервал существования анатаза на 100–300°C и обеспечивает получение фотокатализаторов с развитой пористой структурой, что позволяет

проводить предварительное концентрирование на их поверхности органических соединений с целью последующей гетерогенной фотохимической деструкции.

Использование разбавленных растворов допантов приводит к равномерному распределению допанта по поверхности катализатора за счет улучшения взаимной растворимости компонентов при допировании способом мокрой пропитки. Так были получены Co, Cr и Mo, допированные TiO<sub>2</sub>, характеризующиеся красным смещением края полосы поглощения в видимую область и сужением запрещенной зоны полупроводника.

Введение фтора в кристаллическую решетку диоксида титана способствует стабилизации анатазной модификации TiO<sub>2</sub>. На ширину запрещенной зоны образцов TiO<sub>2</sub>-C оказывает влияние способ получения и условия последующей термообработки.

**Библиографический список**

1. *Anpo M., Takeuchi M.* The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation // *J. Catal.* – 2003. – Vol. 216. – P. 505–516.
2. *Carp O., Huisman C.L., Reller A.* Photoinduced reactivity of titanium dioxide // *Progress in Solid State Chemistry.* – 2004. – Vol. 32. – P. 33–177.
3. *Chen D., Jiang Z., Geng J.* [et al.] Carbon and nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> with enhanced visible-light photocatalytic activity // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – Vol. 46. – P. 2741–2746.
4. *Choi W., Termin A., Hoffmann M.R.* The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – P. 13669–13679.
5. *Ho W., Yu J.C., Lee S.* Synthesis of hierarchical nanoporous F-doped TiO<sub>2</sub> spheres with visible light photocatalytic activity // *Chem. Commun.* – 2006. – Vol. 1115. – P. 1115–1117.
6. *Mills A., Huntle Le.* An overview of semiconductor photocatalysis // *J. Photocatal. Photobiol. A: Chemistry.* – 1997. – Vol. 108. – P. 1–35.
7. *Zhang J., Ayusawa T., Minagawa M.* [et al.] Investigations of TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the decomposition of NO in the flow system: the role of pretreatment and reaction conditions in the photocatalytic efficiency // *J. Catal.* – 2001. – Vol. 198. – P. 1–8.
8. *Лебедева И.И., Сизенева И.П., Целище Ю.Г.* [и др.] Формирование и структурно-фазовые превращения мезопористых ксерогелей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гидротермальных условиях // *Неорганические материалы.* – 2016 – Т. 52. – № 10. – С. 1073–1080.
9. *Лебедева И.И., Сизенева И.П., Кисельков Д.М., Вальцифер В.А.* Исследование влияния добавок сульфата аммония на структуру и фотокаталитическую активность диоксида титана // *Журн. прикл. хим.* – 2014. – Т. 87. – Вып. 5. – С. 554–562.
10. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. Ч. 2. – М.: Мир, 1987. – 447 с.
11. *Сизенева И.П., Лебедева И.И., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н.* Способ получения мезопористого диоксида титана анатазной модификации. Заявка на патент РФ № 2015157160.

**THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF SYNTHESIS AND CATALYTIC PROPERTIES OF NANO-DISPERSED TITANIUM OXIDE PHOTOCATALYSTS MODIFIED WITH SPECTRAL SENSIBILIZING ADDITIVES**

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

*Institute of Technical Chemistry UB RAS*

A method of producing doped titanium dioxide of anatase modification of a globular structure is developed, which is thermally stable at a temperature of 600°C. The method is based on the co-hydrolysis of titanium tetrachloride, and small amounts of cobalt and iron inorganic salts in ammonium medium at room temperature, wherein anatase stabilization occurs through the formation of an intermediate structure Ti-O-Me. It has been found that doping of titanium dioxide by transitional metal ions leads to a shift of the absorption band edge in the diffuse reflectance spectra to the visible region of the spectrum, which is accompanied by a decrease in the value of the band gap. It has been established that the introduction of fluorine into the crystal lattice of titanium dioxide does not lead to a narrowing of the band gap, but helps to stabilize the anatase modification of TiO<sub>2</sub> and that the width of the band gap of TiO<sub>2</sub>-C samples significantly depends on the receiving method and subsequent heat treatment conditions.

*Keywords:* titanium dioxide, anatase, doping, morphology, diffuse reflectance UV-vis spectra, band gap, photocatalytic activity.

**Сведения об авторах**

*Сизенева Ирина Петровна*, кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт технической химии УрО РАН (ИТХ УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; e-mail: i1951@yandex.ru

*Лебедева Ирина Игоревна*, младший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН; e-mail: irene.i.lebedeva@gmail.com

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

*Материал поступил в редакцию 21.10.2016 г.*