

ХИМИЯ

УДК 541.145

Л. Ю. САДОВСКАЯ, Т. В. СВИРИДОВА, Т. М. ЯКИМЕНКО,
член-корреспондент Д. В. СВИРИДОВ

ПЛАНАРНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ С ФУНКЦИЕЙ НАКОПЛЕНИЯ
ФОТОГЕНЕРИРОВАННОГО ЗАРЯДА

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
lyubov.sadovskaya.93@mail.ru; sviridova@bsu.by; Yakimenka@bsu.by; sviridov@bsu.by

Показано, что наноструктурированные пленки $\text{TiO}_2 : \text{MoO}_3$ способны под действием УФ-облучения накапливать фотоиндуцированный заряд при облучении за счет генерации восстановленных форм MoO_3 (водородных бронз). Окисление указанных восстановленных форм в контакте с воздухом сопровождается генерацией активных форм кислорода, вследствие чего пленки $\text{TiO}_2 : \text{MoO}_3$ сохраняют окислительную способность и патофизиологическую активность в течение длительного времени (свыше 3 ч) после завершения облучения.

Ключевые слова: аккумулярующие фотокатализаторы, диоксид титана, триоксид молибдена.

L. Yu. SADOVSKAYA, T. V. SVIRIDOVA, T. M. YAKIMENKO, D. V. SVIRIDOV

PLANAR PHOTOCATALYSTS WITH THE FUNCTION OF PHOTO-PRODUCED CHARGE ACCUMULATION

Belarusian State University, Minsk, Belarus
lyubov.sadovskaya.93@mail.ru; sviridova@bsu.by; Yakimenka@bsu.by; sviridov@bsu.by

It is shown that nanostructured $\text{TiO}_2 : \text{MoO}_3$ films are capable to accumulate the charges induced under UV irradiation due to the generation of reduced forms of molybdenum oxide (hydrogen bronzes). Oxidation of these reduced forms in the air condition is accompanied by the generation of reactive oxygen species, due to which $\text{TiO}_2 : \text{MoO}_3$ films retain the oxidation ability and the pathophysiological activity for a long time after irradiation completion.

Keywords: accumulating photocatalysts, titanium dioxide, molybdenum trioxide.

Введение. Характерная для широкозонных оксидов (прежде всего для TiO_2) способность к генерации активных форм кислорода (гидроксильных радикалов, супероксид-ионов) при УФ-облучении как результат протекания фотокаталитических процессов с участием неосновных и основных носителей заряда открывает возможность создания фотокаталитических покрытий, способных обеспечить деструктивное фотоокисление адсорбированных загрязнений органической природы и, таким образом, обладающих способностью к самоочищению и самостерилизации [1–4]. Вследствие малого времени жизни фотогенерированных активных форм кислорода на оксидной поверхности (единицы секунд в случае ОН-радикалов и менее 20 мин в случае O_2^- [5]) окислительная и патофизиологическая активность таких покрытий проявляется только при облучении, что ограничивает спектр их возможных приложений. Цель настоящего исследования состояла в рассмотрении возможности создания условий для накопления фотогенерированных зарядов в фотокаталитических покрытиях, представляющих собой комбинацию диоксида титана (фотогенерирующая компонента) и слоистого оксида переходного металла (триоксида молибдена), способного восстанавливаться при малых перенапряжениях с образованием водородных бронз H_xMoO_3 переменного состава; при этом слоистое строение пластинчатых кристаллов MoO_3 создает благоприятные условия для транспорта протонов в объеме кристалла при восстановлении.

Материалы и методы эксперимента. Частицы MoO_3 в виде правильных пластинчатых кристаллов были получены в сольвотермических условиях путем поликонденсации молибденовой кислоты (0,2 М), синтезированной методом ионного обмена [6]. Дисперсный MoO_3 (средний размер частиц 3 мкм) вводился в коллоидный раствор диоксида титана (средний размер частиц 6–10 нм), полученный путем медленного титрования 2,5 М TiCl_4 в 0,65 М HCl водным раствором аммиака при 0 °С до конечного значения $\text{pH} \sim 5$ с последующей ультразвуковой пептизацией [3]. Пленки фотокатализаторов TiO_2 и $\text{TiO}_2 : \text{MoO}_3$ наносили пульверизацией водных коллоидов на горячую (~ 200 °С) подложку из глазурованной керамики с последующим прогревом при 450 °С. Поверхность глазури предварительно травили в CH_3COOH для того, чтобы исключить диффузию ионов натрия в оксидный слой, что может негативным образом сказаться на фотокаталитической активности последнего [7].

В качестве тестовой реакции, позволяющей оценить фотокаталитическую (окислительную) активность полученных оксидных композитов, использовалась фотодеструкция родамина 6Ж, который наносился на поверхность исследуемого образца в количестве $2 \cdot 10^8$ молекул/см² из водного раствора. Источником облучения служила выделенная линия 365 нм ртутной лампы высокого давления ДРК-120, интенсивность облучения составляла ~ 10 мВт/см². За изменением поверхностной концентрации красителя в процессе облучения и в темновых условиях после прекращения облучения следили по величине оптического отражения на длине волны, соответствующей максимуму оптического поглощения красителя. Измерения проводили с помощью денситометра ДО-1, полученная величина отражения R пересчитывалась по формуле Кубелки–Мунка [8] в величину, пропорциональную поверхностной концентрации красителя: $\Gamma \sim (1 - R)^2 / 2R$.

Электрохимические и фотоэлектрохимические измерения выполнялись с помощью потенциостата PGstat 204 (Autolab); в этом случае пленка композита наносилась на поверхность проводящего стекла из смешанного оксида олова-индия. Для определения относительной концентрации активных форм кислорода, генерированных на поверхности фотокатализатора, облученные образцы помещались в кювету спектрофлуориметра Robin Yvon, в которую впрыскивался водный ($\text{pH} 9$) раствор люминола (4 мг/мл), содержащий 10^{-4} М FeSO_4 , и регистрировалась вспышка быстро спадающей во времени люминесценции; площадь под этой кривой пропорциональна поверхностной концентрации активных форм кислорода [3; 4].

Результаты и их обсуждение. Приведенные на рис. 1 кинетические кривые свидетельствуют о том, что переход от пленки TiO_2 к пленке $\text{TiO}_2 : \text{MoO}_3$ сопровождается значительным увеличением скорости фотоокисления адсорбированного красителя.

Поскольку в условиях фотоэлектрохимической ячейки (при приложении потенциала к фотокаталитическому покрытию, нанесенному на проводящую подложку из смешанного оксида индия-олова) пленка $\text{TiO}_2 : \text{MoO}_3$ обеспечивает большую эффективность генерации фототока (рис. 2), то можно заключить, что в случае наногетерогенного фотокатализатора обеспечивается большая эффективность разделения фотогенерированных зарядов (и, соответственно, меньший уровень рекомбинации) вследствие захвата частицами MoO_3 фотоэлектронов, генерированных в TiO_2 . При этом

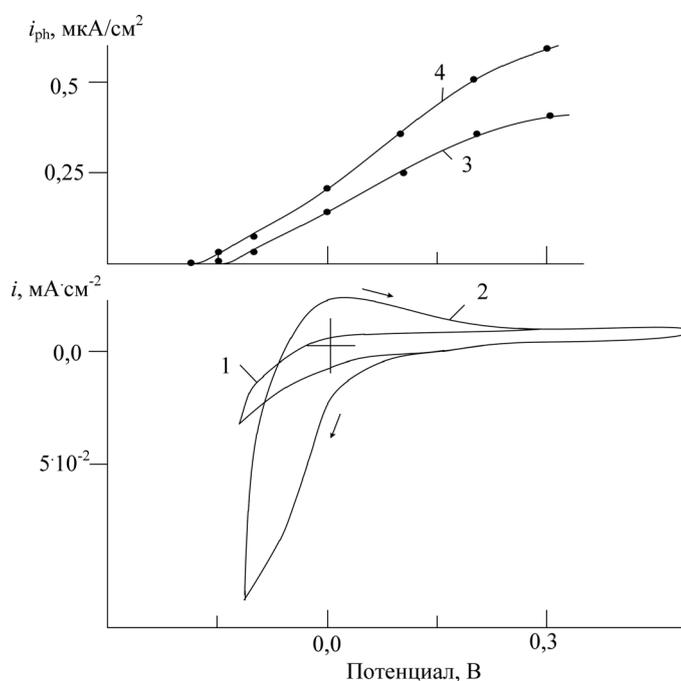


Рис. 1. Циклические вольтамперометрические кривые (1, 2) и поляризационные зависимости фототока (3, 4) для пленок TiO_2 (1, 3) и $\text{TiO}_2 : \text{MoO}_3$ (2, 4). Электролит: деаэрированный 0,25 М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1$ М CH_3COONa , $\text{pH} 3$. Скорость развертки потенциала $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$

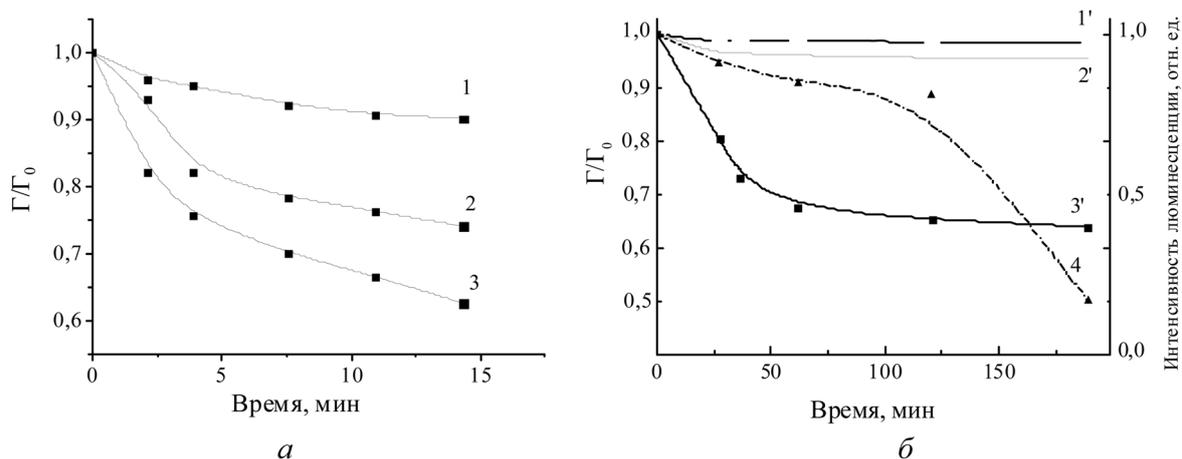


Рис. 2. Относительное изменение поверхностной концентрации зондового красителя Родамин 6Ж в результате фото-окисления при УФ-облучении (а) и в результате темного окисления после экспонирования в течение 30 мин (б) на поверхности керамической подложки (1, 1'), TiO_2 (2, 2'), $\text{TiO}_2 : \text{MoO}_3$ (3, 3'); относительное изменение интенсивности хемолуминесценции люминола в фентоновском растворе, контактирующем с предварительно экспонированной поверхностью фотокатализатора $\text{TiO}_2 : \text{MoO}_3$ (4)

необратимый характер захвата фотоэлектронов триоксидом молибдена определяется возможностью восстановления последнего.

Циклические поляризационные кривые, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что композит $\text{TiO}_2 : \text{MoO}_3$, в отличие от TiO_2 , восстанавливается при катодных потенциалах, окисляясь на обратном ходе потенциодинамической кривой. При этом, как видно из рис. 2, потенциал начала восстановления MoO_3 лежит аноднее потенциала начала протекания фототока. Таким образом, величина фото-эдс, развиваемая в случае наногетерогенного фотокатализатора $\text{TiO}_2 : \text{MoO}_3$, будет достаточной для того, чтобы обеспечить восстановление частиц MoO_3 в матрице TiO_2 . Последнее обстоятельство обеспечивает накопление заряда, генерированного при облучении, в виде восстановленных оксидных форм (водородных бронз). Дальнейшее окисление указанных восстановленных состояний кислородом воздуха сопровождается генерацией пероксидных соединений, о чем свидетельствует наличие всплеск люминесценции (рис. 2), наблюдающихся в течение длительного времени (около 3 ч) при приведении предварительно экспонированного фотокатализатора $\text{TiO}_2 : \text{MoO}_3$ в контакт с содержащим люминол раствором Фентона.

Вследствие этого пленки $\text{TiO}_2 : \text{MoO}_3$ сохраняют окислительную активность после прекращения облучения, что подтверждается кинетическими кривыми темного окисления тестового красителя на поверхности предварительно облученного фотокатализатора (рис. 1).

Таким образом, наличие у наноструктурированных пленок $\text{TiO}_2 : \text{MoO}_3$ как высокой активности в процессах прямого окисления органических веществ, так и способности к накоплению фотоиндуцированного заряда и генерации активных форм кислорода после прекращения облучения, открывает возможность создания самоочищающихся и самодезинфицирующихся покрытий пролонгированного действия (т. е. способных функционировать как при облучении, так и длительное время после его прекращения).

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X16-074).

Список использованной литературы

1. Fujishima, A. Titanium dioxide photocatalysis / A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Truk // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rew. – 2000. – Vol. 1. – P. 1–21.
2. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis / Z. Huang [et al.] // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2000. – Vol. 130. – P. 163–170.
3. Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes / E. V. Skorb [et al.] // J. Photochem. Photobiol. – 2008. – Vol. 193. – P. 97–103.

4. Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-loaded TiO_2 and $\text{TiO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ nanocomposite / E. V. Skorb [et al.] // *Appl. Catal. Env.* – 2008. – Vol. 53. – P. 222–226.
5. Generation and deactivation processes of superoxide formed on TiO_2 film illuminated by very weak UV light in air or water / K. Ishibashi [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – P. 4934–4938.
6. *Sviridova, T. V.* Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis / T. V. Sviridova, L. I. Stepanova, D. V. Sviridov // *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications* / ed. by M. Ortiz [et al.]. – NY: Nova Sci. Publishers, 2012. – P. 147–179.
7. *Tada, H.* Dependence of TiO_2 photocatalytic activity upon its film thickness / H. Tada, M. Tanaka // *Langmuir.* – 1997. – Vol. 13. – P. 360–364.
8. *Wedland, W.* *Reflectance Spectroscopy* / W. Wedland, H. Hecht. – NY: Intersci. Publ., 1966.

Поступило в редакцию 20.01.2016