
СИНТЕЗ, СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ДИСПЕРСІЙ $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$

Н.В. ВІТЮК,¹ Г.М. ЄРЕМЕНКО,¹ Н.П. СМІРНОВА,¹ Т.О. БУСКО,²
М.П. КУЛІШ,² О.П. ДМИТРЕНКО,² В.О. ГОЛУБ³

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
(Вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164; e-mail: nvityuk@gmail.com)

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64, Київ, 01601)

³Інститут магнетизму НАН України
(Бульв. Академіка Вернадського, 36-б, Київ 03680)

УДК 535.016, 544.478.023.5
© 2011

Золь-гель методом синтезовано порошки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (21/9/70 мол.%) з використанням різних джерел діоксиду кремнію. Методом РФА встановлено, що у всіх синтезованих композитах відбувається одночасна кристалізація двох фаз (анатазу та шриланкіту). Методом ЕПР досліджено парамагнітні центри, що формуються на поверхні анатазу, і вплив високоенергетичного опромінення на зміну дефектної структури відповідних зразків. Встановлено зв'язок між дефектною структурою потрійних композитів та їх фотокаталітичною активністю.

1. Вступ

Матеріали на основі SiO_2 , доповані TiO_2 та/або ZrO_2 , мають покращені порівняно з індивідуальними оксидами фізичні властивості: наднизьке температурне розширення, високий показник заломлення та інші [1, 2]. У оптичній промисловості [3] такі матеріали синтезують як антивідбиваючі тонкоплівкові покриття з потрібним значенням показника заломлення. Властивості таких матеріалів дуже залежать від методу синтезу, їх хімічного складу, гомогенності та кристалічної структури. Широко застосований золь-гель метод синтезу оксидних нанорозмірних матеріалів полягає у гідролізі прекурсору алкоксиду металу з подальшою конденсацією. Золь-гель метод дозволяє досяг-

ти високого ступеня гнучкості в утворенні змішаних оксидів, оскільки їх властивості можуть бути свідомо змінені за допомогою маніпуляції з параметрами їх синтезу. Гомогенність складу контролюється через тип алкоксидів, температуру розчину та концентрацію прекурсору, тоді як ступінь гідролізу сильно впливає як на ступінь гідроксилування поверхні, так і на структурні аспекти. Процес старіння розчину, сушка та подальша термічна обробка зумовлюють додатковий контроль структури матеріалів [4].

Як відомо, комбінування діоксиду титану з діоксидами кремнію та цирконію дає можливість підвищити питому поверхню синтезованих зразків, одержати частинки анатазу малого розміру і підвищити температуру фазового переходу анатазу у рутил [3].

Попередньо нами було синтезовано бінарні $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ плівки з різним вмістом діоксиду цирконію. Встановлено, що найбільш фотокаталітично активними у процесі відновлення іонів шестивалентного хрому були зразки з 30 %-ним вмістом діоксиду цирконію [5]. У процесах фотокаталітичної очистки, фотодеструкції органічних забруднень при маніпуляції з великими об'ємами водних розчинів, адсорбційно-каталітичної деструкції та ін. більш доцільно використовувати дисперсні матеріали на основі діоксиду титану та його композитів, без використання субстратів, на яких, зазвичай, закріплюються плівкові матеріали такого ж складу. У даній роботі було використано саме таке спів-

відношення між діоксидом титану та цирконію з додаванням 70 %-ного діоксиду кремнію. Роль SiO_2 в таких композитах полягає у збільшенні питомої поверхні зразків, підвищенні їх термічної стабільності та рівномірності розподілу наночастинок активної фази по поверхні. Метою даної роботи було синтезувати активні в окисно-відновних процесах фотокатализатори $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (21/9/70 мол.%) з використанням різних джерел SiO_2 , для вивчення впливу природи SiO_2 на структурні, оптичні, фотокаталітичні властивості та на стійкість до високоенергетичного опромінення.

2. Експериментальна частина

У даній роботі синтезовано порошки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ з використанням тетраізопропоксидів титану і цирконію як джерела Ti та Zr відповідно та різних джерел SiO_2 (ТЕОС, стабільний колоїд SiO_2 Ludox, 30 % суспензія у воді, $S_{\text{пит.}} = 220 \text{ м}^2/\text{г}$, pH = 8,9, Aldrich та силікагель марки Davisil, $S_{\text{пит.}} = 480 \text{ м}^2/\text{г}$, 99 % Aldrich). При спільному гідролізі $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ та $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ / Ludox / Davisil з використанням ацетилацетону (AcAc) як комплексоутворювача для сповільнення швидкості гідролізу алкоксидів Ti та Zr були одержані вихідні розчини. Після желювання розчинів було отримано відповідні порошки. Всі зразки прожарювали при $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, швидкість нагрівання становила 0,3 град/хв.

Питому поверхню порошків $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ визначали по адсорбції аргону (метод BET) на установці "Kelvin-1042" (Costech International Instruments).

Кристалічну структуру $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ порошків визначали за допомогою дифракції рентгенівських променів. Дифрактограми зразків $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ реєстрували на дифрактометрі Дрон-4-07 у випромінюванні CuK_α лінії анода з нікелевим фільтром у відображеному пучку і геометрії знімання по Бреггу–Брентано.

Структуру парамагнітних центрів для одержаних зразків досліджено методом ЕПР (радіоспектрометр Bruker Elexis E-500 (в X-діапазоні) на сталій частоті – 9,867152 ГГц) при кімнатній температурі. Перед реєстрацією спектрів зразки продували аргоном. Розрахунок g -факторів проводили за формулою: $h\nu = g\beta H$, де H – напруженість магнітного поля, ν – частота, h – стала Планка, β – одиниця атомного магнетизму – магнетон Бора (відносна похибка g дорівнює $\pm 0,001$). Значення g -факторів в спектрах ЕПР визначали згідно з [6].

Високоенергетичне опромінення проводили за допомогою приладу ЛІУ-6 (прискорювач електронів) з енергією електронів 1,9 МеВ, струмом пучка електронів $I = 4 \text{ МА}$ та дозою опромінення від 0,5 до 4,0 МГр.

Спектри дифузного відбиття потрійних порошків $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda Bio 35 з інтегруючою сферою Labsphere RSA-PR-20 у діапазоні довжин хвиль 200–1000 нм. У ролі стандартного зразка порівняння використовували "Spectralon". Спектри поглинання одержано із відповідних спектрів відбиття за формулою Кубелки–Мунка.

Фотокаталітичну активність нанорозмірних $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ композитів було досліджено в реакціях фотовідновлення біхромат-іонів у присутності донора електронів $\text{Na}_2\text{ЕДТА}$ аналогічно [7]. Така суміш може також бути використана як модель для очистки стічних вод, де часто разом присутні окисник і відновник.

При фотовідновленні біхромат іонів вихідна концентрація $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у водному розчині та $\text{Na}_2\text{ЕДТА}$ становила $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Опромінення розчинів проводили у термостатованому кварцовому реакторі (40 мл). Температура реакційного середовища – $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Опромінення проводили у присутності фотокатализатора масою 4 ± 1 мг. Під час опромінення реакційна суміш перемішувалася за допомогою магнітної мішалки на повітрі. У ролі джерела УФ-світла використовували ртутну лампу високого тиску ДРТ 1000. Спектри поглинання розчинів до і після опромінення досліджували за допомогою спектрофотометра Lambda UV-Vis (Perkin Elmer) в кварцовій кюветі товщиною 1 см. Контроль за вмістом біхромат іонів здійснювали по зміні оптичної густини розчину на довжині хвилі 350 нм, що відповідає іонам Cr(VI) під час опромінення. Константи швидкості реакції розраховували за кінетичним рівнянням псевдопершого порядку з відносною похибкою $\kappa \pm 0,1$. pH розчину задавали додаванням HClO_4 і контролювали іономіром I-120.1.

3. Результати та обговорення

На рис. 1, а–в схематично зображено розподіл компонентів у матриці SiO_2 , одержаній з використанням різних джерел діоксиду кремнію. При співосажденні всіх трьох алкоксидів (рис. 1, а) відбувається рівномірний розподіл компонентів з утворенням великої кількості спільних зв'язків. При використанні колоїду SiO_2 Ludox, 30%, коли частинки діоксиду кремнію вже сформовані і мають певний розмір ($\sim 30 \text{ нм}$),

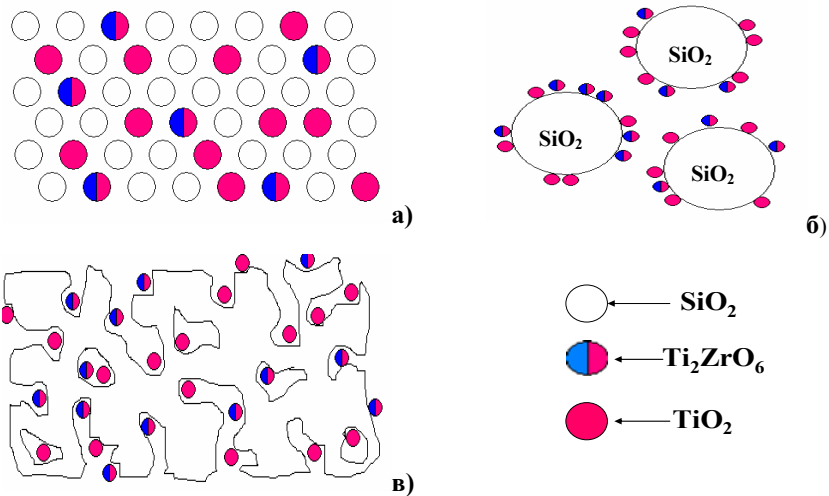


Рис. 1. Схематичне зображення розподілу компонентів у порошках $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ при використанні різних джерел діоксиду кремнію: тетраетоксисилану, ТЕОС (а); колоїду SiO_2 Ludox, 30% (б); силікагелю “Davisil” (в)

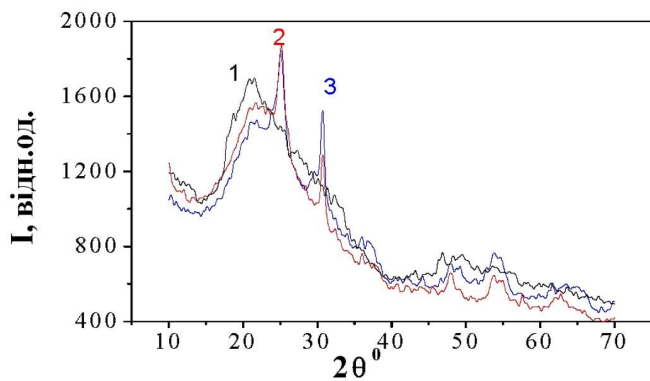


Рис. 2. Дифрактограми порошоків $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ після температурної обробки при температурі $600\text{ }^\circ\text{C}$, синтезованих з використанням різних джерел SiO_2 : 1 – $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (ТЕОС); 2 – $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (Ludox); 3 – $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (Davisil)

гідроліз алкоксидів та осадження оксидів титану та цирконію відбувається на частинках SiO_2 (рис. 1,б). При використанні “Davisil” відбувається імпрегнація суміші алкоксидів в пори та на поверхню силікагелю.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що у порошках $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, одержаних золь-гель методом, відбувається кристалізація двох фаз одночасно: діоксид титану у фазі анатазу та твердий розчин цирконату титану у фазі шриланкіту (Ti_2ZrO_6) [8, 9].

Як видно з рис. 2, для порошоків $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, одержаних з використанням ТЕОС, при температурі обробки $600\text{ }^\circ\text{C}$ тільки починається процес кристалізації, для двох інших зразків (з використанням як джерела SiO_2 стабільного 30 %-ного колоїду SiO_2 ,

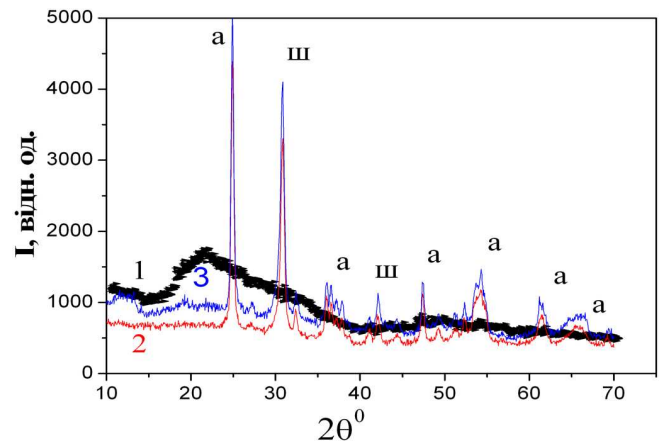


Рис. 3. Дифрактограма $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (ТЕОС) порошку, отриманого золь-гель методом, після желвання прекурсору і прокаленого при різних температурах: 1 – $600\text{ }^\circ\text{C}$; 2 – $700\text{ }^\circ\text{C}$; 3 – $800\text{ }^\circ\text{C}$

Ludox (крива 2 на рис. 2) або силікагелю марки Davisil (крива 3 на рис. 2) при цій самій температурі у спектрах РФА вже спостерігаються основні піки, які відповідають утворенню двох фаз: анатазу та шриланкіту.

За подальшого прожарювання порошку $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (ТЕОС) до температур $700\text{ }^\circ\text{C}$ (крива 2 на рис. 3) та $800\text{ }^\circ\text{C}$ (крива 3 на рис. 3) кристалічність зразку та розмір кристалів зростає (криві 2 та 3 на рис. 3), про що також свідчить і поява основних піків, які відповідають формуванню діоксиду титану в фазі анатазу (а) та цирконата титану в фазі шриланкіту (ш).

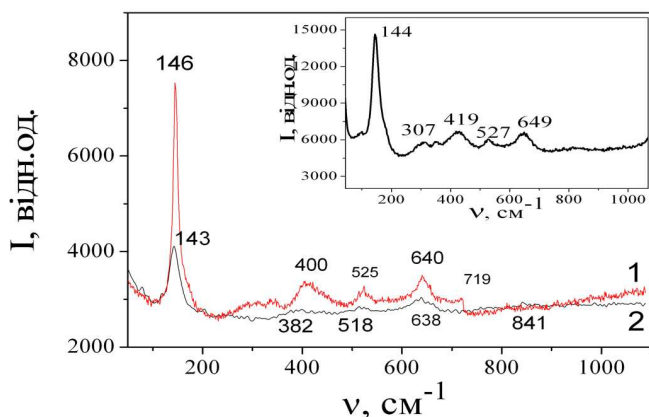


Рис. 4. Спектри раманівського зсуву порошоків після термообробки при температурі 600 °С: 1 – TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (Davisil); 2 – TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (Ludox); на вставці – порошок TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (TEOS) після термообробки при температурі 800 °С

При дослідженні методом раманівського розсіювання порошоків TiO₂/ZrO₂/SiO₂ встановлено, що спостерігаються коливання, які згідно з [10] відповідають анатазу (рис. 4). Як видно з рис. 4, для порошоків TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (TEOS) кристалізація починається за більш високих температур, що узгоджується з даними РФА. Також можемо бачити з рис. 4, що залежно від використаного джерела SiO₂ для синтезу порошоків TiO₂/ZrO₂/SiO₂ відбувається зсув коливальних мод у бік більших значень, що згідно з [10] свідчить про збільшення розміру кристалів. Таким чином, під час використання як джерела SiO₂ Ludox та Davisil не відбувається змішування алкосидів на молекулярному рівні. Їх гідроліз, імовірно, протікає на поверхні сформованих частинок кремнезему, кристалізація оксидів титану та цирконію починається при більш низьких температурах і розмір частинок, що утворюються, більший, ніж у випадку використання TEOS.

Спектри поглинання порошоків діоксидів титану, цирконію, кремнію та змішаних TiO₂/ZrO₂/SiO₂ оксидів (рис. 5), одержані зі спектрів дифузного відбиття за формулою Кубелки–Мунка [11]:

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} = \alpha / S,$$

де R_{∞} – дифузне відбиття від нескінченно товстого шару порошку (порядку 2–3 мм), α – коефіцієнт поглинання (см⁻¹) та S – фактор розсіяння, що переважно не залежить від довжини хвилі для частинок з розміром, більшим довжини хвилі світла.

Поглинання в УФ-області відповідає перенесенню заряду ліганд–метал від O²⁻ до Ti⁴⁺ при збудженні

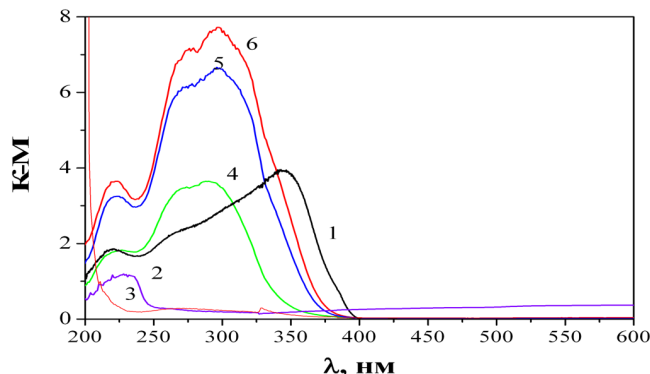


Рис. 5. Спектри поглинання порошоків після термообробки при температурі 600 °С: 1 – TiO₂; 2 – ZrO₂; 3 – SiO₂; 4 – TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (TEOS); 5 – TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (Ludox); 6 – TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (Davisil), при відповідному % співвідношенні компонентів в потрійних системах, (21/9/70)

електрона із валентної зони (2p-O) та його переносу в зону провідності (3d-Ti) [12]. Змішані оксиди виявляють максимум смуги поглинання при енергіях децю вищих за TiO₂. Це може означати, що перенесення заряду O²⁻ ⇒ Zr⁴⁺ накладається або є змішаним з перенесенням електрона O²⁻ ⇒ Ti⁴⁺ [12].

За допомогою спектрів поглинання (рис. 5) по краю смуги поглинання розраховано значення енергії ширини забороненої зони для індивідуальних та потрійних порошоків, які наведено в табл. 1. Як видно з таблиці, значення енергії для TiO₂/ZrO₂/SiO₂ є проміжним між значеннями для індивідуальних оксидів титану та цирконію, що може свідчити про утворення спільних зв'язків між компонентами.

Як відомо з літератури [13], при іонізуючому опроміненні відбувається утворення таких структурних дефектів, як координаційно-ненасичені атоми Ti, кисневі вакансії, OH радикали та ін., мають важливе значення для каталітичної дії фотокаталізаторів на основі TiO₂. Для чіткого розуміння впливу термічної обробки та високоенергетичного опромінення на формування поверхневих дефектів проведено дослідження дефектної структури методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).

Для вивчення парамагнітних центрів (ПЦ) порошоків TiO₂/ZrO₂/SiO₂ та впливу на них високоенер-

Т а б л и ц я 1. Значення енергії ширини забороненої зони для порошоків

Зразок	$E_{зз}$, eV	Зразок	$E_{зз}$, eV
TiO ₂	3,3	TiO ₂ /ZrO ₂ /SiO ₂ (TEOS)	3,7
ZrO ₂	5,1	TiO ₂ /ZrO ₂ /SiO ₂ (Ludox)	3,6
SiO ₂	>6	TiO ₂ /ZrO ₂ /SiO ₂ (Davisil)	3,5

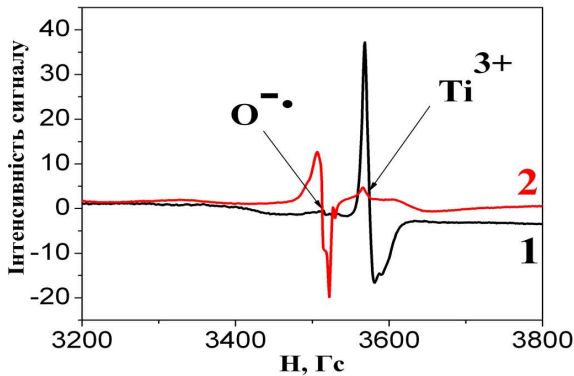


Рис. 6. Спектри ЕПР порошку $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(\text{TEOS})$ до (1) та після (2) високоенергетичного опромінення

гетичного опромінення важливим є дослідити утворення ПЦ та їх зміну під впливом опромінення для індивідуальних оксидів [14].

Зі спектрів ЕПР потрібної системи (рис. 6, спектр 1) бачимо, що після термічної обробки відбувається формування лише сигналу з аксіальною симетрією, характерною для Ti^{3+} -центрів з g -факторами: $g_{\perp} = 1,971$ та $g_{\parallel} = 1,963$, які утворюються на діоксиді титану в фазі анатазу [15 – 23].

Після високоенергетичного опромінення характер сигналу дещо змінюється. По-перше, зменшується інтенсивність сигналу, що відповідає Ti^{3+} -центрам, що свідчить про відновлення такого роду дефектів при високоенергетичному опроміненні. По-друге, після опромінення (рис. 6, спектр 2) відбувається формування інших дефектів в області більш низьких полів. Це кисневі вакансії, які згідно з [15–23] утворюються на поверхні анатазу (TiO_2).

Для потрібної системи $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, синтезованої з використанням колоїдного розчину SiO_2 – Ludox, як і для системи $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(\text{TEOS})$, після термічної обробки при температурі $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігається анізотропний сигнал в області високих полів (рис. 7, спектр 1), з відповідними g -факторами: $g_{\perp} = 1,996$ та $g_{\parallel} = 1,958$. Такий сигнал згідно з [24] можна віднести до утворення на поверхні анатазу Ti^{3+} -центрів.

Після високоенергетичного опромінення у спектрах ЕПР (рис. 7, спектр 2) відбувається поява нового сигналу, характерного для опроміненого SiO_2 [14], що означає формування дефектів, а саме кисневих вакансій, як на поверхні, так і в об'ємі діоксиду кремнію [25–31]. Сигнал, який відповідає утворенню Ti^{3+} -центрів, також присутній, але зсунутий в область більш високих полів, з відповідними g -факторами: $g_{\perp} = 1,945$ та $g_{\parallel} = 1,923$.

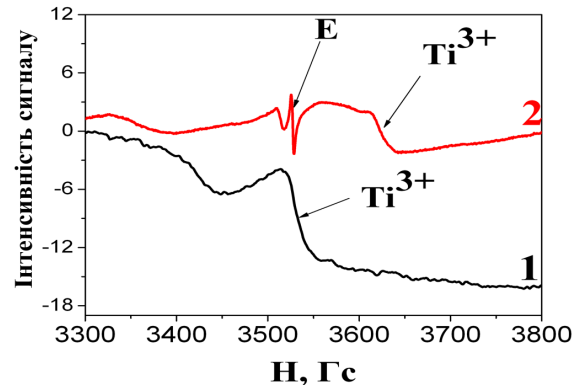


Рис. 7. Спектри ЕПР порошку $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (Ludox) до (1) та після (2) високоенергетичного опромінення

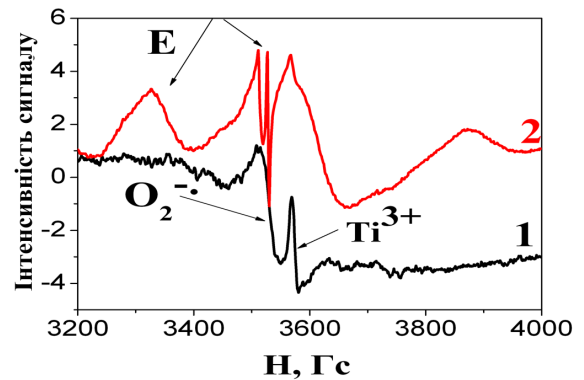


Рис. 8. Спектри ЕПР порошку $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (Davisil) до (1) та після (2) високоенергетичного опромінення

Для порошку системи $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, синтезованої з використанням силікагелю марки Davisil, після термічної обробки спостерігається два сигнали (рис. 8, спектр 1). По-перше, анізотропний сигнал у більш високих полях, як і в попередніх випадках, відповідає формуванню на поверхні діоксиду титану Ti^{3+} -центрів з відповідними g -факторами: $g_{\perp} = 1,972$ та $g_{\parallel} = 1,959$. По-друге, сигнал спостерігається в області більш низьких полів і відповідає утворенню кисневих вакансій на поверхні діоксиду титану.

Після високоенергетичного опромінення такої системи відбувається, як і в попередньому випадку, формування нового сигналу, який згідно з [27] можна віднести до утворення об'ємних (P_b) та поверхневих (E') дефектів на SiO_2 . Сигнал в області більш високих полів, який можна віднести до вакансій типу Ti^{3+} , у спектрі ЕПР зникає, що, у свою чергу, приводить до зниження фотокаталітичної активності відповідних порошків.

Універсальна природа формування двох типів носіїв заряду в об'ємі напівпровідників при опроміненні

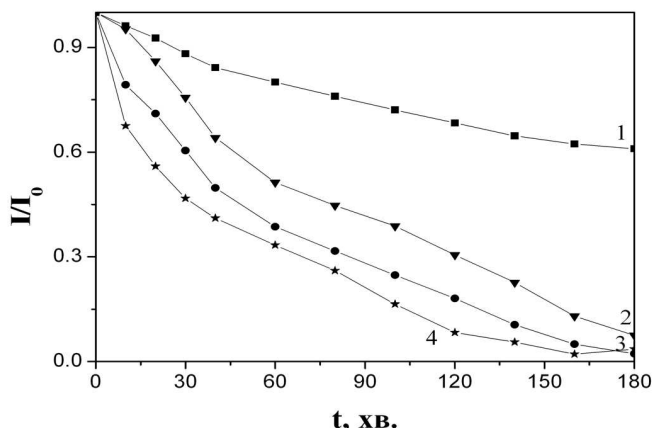
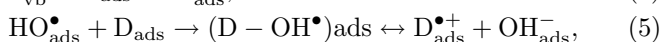
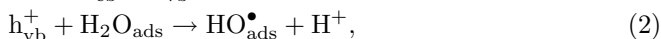


Рис. 9. Кінетичні криві фотовідновлення біхромату калію в присутності EDTA на порошках потрійної системи після термообробки при температурі 600 °С: 1 – контроль; 2 – TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (TEOS); 3 – TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (Ludox); 4 – TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (Davisil) (I/I_0 відповідає зміні інтенсивності максимуму поглинання біхромат іонів з часом УФ-опромінення)

світлом з енергією $E \geq E_g$ дозволила запропонувати їх у ролі ефективних фотокаталізаторів процесів очистки води від шкідливих органічних речовин та іонів важких металів. Загальновідомий механізм генерації зарядів для проведення фотокаталітичного процесу наведено за допомогою рівнянь (1)–(6) у роботі [32]:



де SC – напівпровідник, D та A – донор та акцептор відповідно; h^+ та e^- – фотогенеровані дірка та електрон відповідно.

У процесі фотовідновлення біхромату калію у присутності потрійної системи з використанням TEOS, Ludox, Davisil, прокалених при температурі 600 °С (рис. 9), спостерігається повне відновлення іонів шестивалентного хрому до іонів тривалентного хрому.

З кінетичних кривих фотовідновлення біхромату калію розраховано константи швидкості, які наведено в табл. 2. Також у таблиці наведено розраховані значення питомої поверхні для порошоків системи TiO₂/ZrO₂/SiO₂.

Як бачимо з рис. 9 та табл. 2, найбільшу питому поверхню та більш ефективний фотокаталіз демон-

струє каталізатор, синтезований з використанням силікагелю марки Davisil (схема 1). Також бачимо, що питома поверхня зразків TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (Ludox) та TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (Davisil) набагато перевищує значення питомої поверхні зразка TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (TEOS). Незважаючи на таку велику різницю у значеннях питомої поверхні (190, 165 та 4 м²/г), активність отриманих фотокаталізаторів у фотовідновленні іонів Cr(VI) відрізняється не так суттєво. Це означає, що на різницю в фотокаталітичній активності впливає не стільки значення питомої поверхні, скільки дефекти, які утворюються в синтезованих зразках. Як зазначено вище, при синтезі порошоків з використанням тетраетоксисилану у процесі спільного гідролізу відбувається рівномірний розподіл компонентів та формування найбільшої кількості парамагнітних центрів (Ti³⁺) на поверхні фотокаталізатора. Саме утворення таких центрів у процесі термічної обробки і приводить до значної фотокаталітичної активності відповідних зразків.

Під дією високоенергетичного опромінення на поверхні порошоків TiO₂/ZrO₂/SiO₂, синтезованих з використанням різних джерел SiO₂, відбувається формування різних типів дефектів. Оскільки для зразків TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (Ludox) та TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (Davisil) це об'ємні дефекти (P_b -центри), які є глибокими пастками електронів, то і фотокаталітична активність цих зразків буде знижуватись.

На рис. 10 наведено кінетичні криві процесу відновлення іонів Cr(VI) у присутності фотокаталізаторів TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (TEOS), TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (Ludox), TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (Davisil) після β -опромінення.

З кінетичних кривих розраховано константи швидкості порошоків TiO₂/ZrO₂/SiO₂, які наведено у табл. 3. Як видно з рис. 10 та табл. 3, константа швидкості для зразків TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (Ludox) та TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (Davisil) після високоенергетичного опромінення зменшується приблизно в 2 рази. Таке зниження активності фотокаталізаторів підтверджує важливість утворення структурних дефектів та їх вплив на процеси розділення зарядів при УФ-опроміненні.

Т а б л и ц я 2. Залежність констант швидкості у процесі фотовідновлення біхромату калію від питомої поверхні зразка

Зразок	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Константа швидкості $k, \text{ хв}^{-1}$
1. TiO ₂ /ZrO ₂ /SiO ₂ (TEOS)	< 4	$1,2 \cdot 10^{-2}$
2. TiO ₂ /ZrO ₂ /SiO ₂ (Ludox)	165	$1,8 \cdot 10^{-2}$
3. TiO ₂ /ZrO ₂ /Si ₂ (Davisil)	190	$2,6 \cdot 10^{-2}$

Фотокаталітична активність потрійних $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (TEOS) порошоків після високоенергетичного опромінення зростає у процесі відновлення іонів Cr(VI) , внаслідок утворення активних центрів на поверхні анатазу, які сприяють зменшенню швидкості процесів рекомбінації зарядів.

4. Висновки

Досліджено кристалічну структуру отриманих золь-гель методом порошоків $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$. Встановлено, що відбувається кристалізація двох фаз одночасно: діоксиду титану у фазі анатазу та цирконату титану у фазі шриланкіту.

Кристалізація порошоків $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ з використанням тетраетоксисилану у ролі джерела SiO_2 починається пізніше, ніж для $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (Ludox) та $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (Davisil), що відповідає даним, отриманим за допомогою методів РФА та раманівської спектроскопії.

При дослідженні парамагнітних центрів та впливу на них високоенергетичного опромінення встановлено, що при використанні різних джерел SiO_2 утворюються різні типи парамагнітних центрів. У випадку порошку $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (TEOS), це Ti^{3+} -центри та кисневі вакансії на поверхні анатазу, а у випадку зразків $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (Ludox) та $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (Davisil) до опромінення це – Ti^{3+} -центри та кисневі вакансії на поверхні анатазу; після опромінення – це Ti^{3+} -центри на поверхні анатазу та кисневі вакансії на поверхні (E -центри) та в об'ємі (P_b -центри) діоксиду кремнію.

Такі відмінності у формуванні відповідних дефектів структури для потрійних систем $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, синтезованих з використанням різних носіїв SiO_2 , в свою чергу, по-різному впливають на їх фотокаталітичну активність. У випадку неопромінених зразків найбільшу активність виявляють порошки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (Davisil), значення питомої поверхні яких найвища. Після опромінення активність зразка $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (Davisil) знижується в 2,5 рази внаслідок утворення дефектів на

Т а б л и ц я 3. Константи швидкості у процесі фотовідновлення біхромату калію у присутності порошоків $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ після високоенергетичного опромінення

Зразок	Константа швидкості k , хв^{-1}
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (TEOS)	$2,5 \cdot 10^{-2}$
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (Ludox)	$1,1 \cdot 10^{-2}$
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (Davisil)	$1,0 \cdot 10^{-2}$

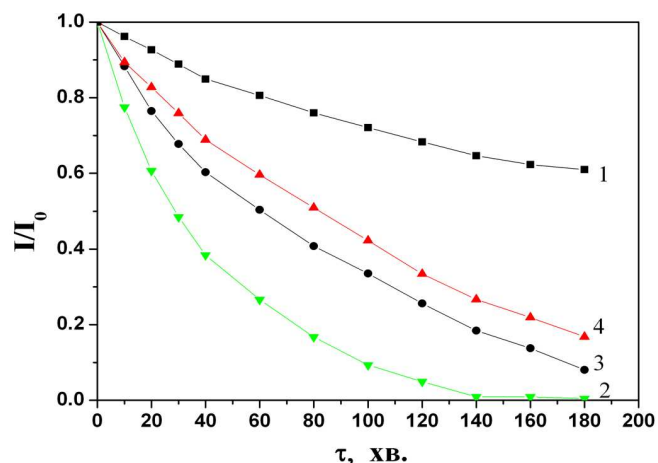


Рис. 10. Кінетичні криві фотовідновлення біхромату калію у присутності EDTA на порошках потрійної системи після термообробки при температурі $600\text{ }^\circ\text{C}$ після високоенергетичного опромінення: 1 – контроль; 2 – $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (TEOS); 3 – $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (Ludox); 4 – $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (Davisil)

поверхні та в об'ємі діоксиду кремнію на відміну порошоків $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (TEOS), для яких відбувається підвищення фотокаталітичної активності, що свідчить про стійкість даної системи до високоенергетичного опромінення та можливості її використання у високорадіаційних середовищах.

Автори роботи висловлюють свою подяку співробітнику Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, к.х.н., с.н.с. О.І. Оранській за допомогу при роботі на дифрактометрі Дрон-4-07, співробітнику радіологічного центру Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, к.х.н. В.В. Шлапацькій за допомогу при проведенні високоенергетичного опромінення зразків.

1. C.J. Brinker and A.J. Hurd, J. Phys. III (Paris) **4**, 1231 (1994).
2. M. Itoh, H. Hattori, and K. Tanabe, J. Catalys. **35**, 225 (1974).
3. P.N. Gunawidjaja, M.A. Holland, G. Mountjoy, D.M. Pickup, R.J. Newport, and M.E. Smith, Solid State Nucl. Magn. Reson. **23**, 88 (2003).
4. J.B. Miller and I. Ko, Catalys. Today **35**, 269 (1997).
5. Н. Вітюк, Я. Дивінський, Н. Смірнова, Г. Єременко, О. Оранська, Хімія, фізика та технологія поверхні Вип. 9. 76 (2003).
6. Л.А. Блюменфельд, В.В. Воеводский, А.Г. Семёнов, *применение электронного парамагнитного резонанса в химии* (Сибирское отделение АН СССР, Новосибирск, 1962).

7. U. Siemon, D. Bahnemann, J.J. Testa, D. Rodriguez, I. Litter, and N. Bruno, *J. Photochem. Photobiol. A* **148**, 247 (2002).
8. U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2003).
9. J.-Ch. Buhl and A. Willgallis, *J. Cryst. Res. Technol.* **24**, 263 (1989).
10. W.F. Zhang, Y.L. He, M.S. Zhang, Z. Yin, and Q.Chen, *J. Phys. D* **33**, 912 (2000).
11. S. Boldish and W. White, *Am. Mineralogist* **83**, 865 (1998).
12. A. Dawson and P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **105**, 960 (2001).
13. Т.О. Буско, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Н.М. Бельгий, Н.В. Витюк, А.М. Еременко, Н.П. Смирнова, В.В. Шлапацкая, № 2, 32 2008.
14. Н.В. Вітюк, Г.М. Єременко, Н.П. Смірнова, І.П. Биков, *Вплив високоенергетичного опромінення на формування дефектів в індивідуальних та змішаних оксидах SiO₂-TiO₂-ZrO₂* Поверхня В.2 (17) – С. 131 (2010).
15. R. Scotti, M.D. Arienzo, A. Testino, and F. Morazzoni, *Appl. Catal. B* **82**, 58 (2008).
16. J.-M. Coronado, A.J. Maira, A. Martinez-Arias, J.C. Conesa, and J. Soria, *J. Photochem. Photobiol. A* **150**, 213 (2002).
17. C.P. Kumar, N.O. Gopal, T.C. Wang, M.-S. Wong, and S.C.Ke. *J. Phys. Chem. B* **110**, 5223 (2006).
18. R.F. Howe and M. Gratzel, *J. Phys. Chem.* **89**, 4495 (1985).
19. P. Meriaudeau, M. Che, and C.K. Jorgensen, *Chem. Phys. Lett.* **5**, 131 (1970).
20. J. Kiwi, J.T. Suss, and S. Szopiro, *Chem. Phys. Lett.* **106**, 135 (1984).
21. Y. Li, D.S. Hwang, N.H. Lee, and S.J. Kim, *J. Phys. Chem. Lett.* **404**, 25 (2005).
22. M. Aundaithai and T.R.N. Kutty, *Mater. Res. Bull.* **23**, 1675 (1988).
23. D. Zwingel, *Solid State Commun.* **26**, 775 (1978).
24. J. Soria, J. Sanz, I. Sobrados, J.M. Coronado, F. Fresno, and M.D. Hernandez-Alonso, *Catalys. Today* **129**, 240 (2007).
25. G. Buscarino and S. Agnello, *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 577 (2007).
26. P.V. Sushko, S. Mukhopadhyay, A.M. Stoneham, and A.L. Shluger, *Microelectr. Eng.* **80**, 292 (2005).
27. S. Angello, N. Chiodini, A. Paleari, and A. Parlato, *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 573 (2007).
28. D.L. Griscom, *Phys. Rev. B.* **20**, 1823 (1979).
29. M. Boero, A. Pasquarello, J. Sarnthein, and R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 887 (1997).
30. T. Uchino, M. Takahashi, and T. Yoko, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5522 (2001).
31. V.V. Afanas'ev and A Stesmans, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 2285 (2000).
32. H. Fu, G. Lu, and S. Li, *J. Photochem. Photobiol. A* **114**, 81 (1998).

Одержано 31.01.2011

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ TiO₂/ZrO₂/SiO₂

Н.В. Витюк, А.М. Еременко, Н.П. Смирнова, Т.О. Буско, М.П. Кулиш, О.П. Дмитренко, В.О. Голуб

Резюме

Золь-гель методом были синтезированы порошки TiO₂/ZrO₂/SiO₂ (21/9/70 мол.%) с использованием различных источников диоксида кремния. Методом РФА установлено, что во всех синтезированных композитах происходит одновременная кристаллизация двух фаз (анатаза и шриланкита). Методом ЭПР исследованы парамагнитные центры, формирующиеся на поверхности анатаза и влияние высокоэнергетического облучения на изменение дефектной структуры образцов. Установлена связь между дефектной структурой тройных композитов и их фотокаталитической активностью.

SYNTHESIS OF NANO-SIZED TiO₂/ZrO₂/SiO₂ DISPERSIONS AND STUDY OF THEIR STRUCTURAL, OPTICAL, AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

N.V. Vityuk¹, G.M. Eremenko¹, N.P. Smirnova¹, T.O. Busko², M.P. Kulish², O.P. Dmytrenko², V.O. Golub³

¹O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (17, General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine; e-mail: nvityuk@gmail.com),

²Taras Shevchenko National University of Kyiv (64, Volodymyrs'ka Str., Kyiv 01601, Ukraine),

³Institute of Magnetism, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (36-b, Vernadsky Blvd., Kyiv 03142, Ukraine)

Summary

The sol-gel method was applied to synthesize TiO₂/ZrO₂/SiO₂ powders (a content of 21:9:70 mol.%) with the use of various silicon dioxide sources. Using the X-ray fluorescence analysis (XFA), we found that two phases (the anatase and srilankite ones) are crystallized simultaneously in all synthesized composites. The electron paramagnetic resonance (EPR) method was used to study the paramagnetic centers, which are formed on the anatase surface, and the influence of high-energy radiation on a change of the defect structure in corresponding specimens. A relationship between the defect structure of ternary composites and their photocatalytic activity has been established.