

А.Я. Барияк¹, Х.С. Бесага², Я.В. Бобицький, Я.І. Вахула²

Нанопотокаталізатори на основі титану (IV) оксиду: синтез та властивості (Огляд)

¹Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького,

²Національний університет «Львівська політехніка», вул. Степана Бандери, 12, м.Львів: tusja@e-mail.ua

Проведено огляд літературних даних, що стосуються, різновидностей, методів синтезу, фізико-хімічних властивостей та фотокаталітичної здатності нанопотокаталізатора TiO_2 . Проаналізовано відомі можливі способи добування TiO_2 неметалами з метою підвищення його фотокаталітичної здатності у видимому діапазоні спектру.

Ключові слова: титану (IV) оксид; титану (IV) оксид, допований сіркою; нанопотокаталізатори.

Стаття постуила до редакції 03.04.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

В останні роки значну увагу дослідників привертають нанокристалічні оксидні матеріали. Серед них, насамперед, домінує титану (IV) оксид (ТО), високодисперсні порошки якого успішно використовуються для виготовлення газових сенсорів, функціональної діелектричної кераміки, барвників і ін. Такий інтерес до щораз ширшого застосування оксиду титану зумовлено його нерозчинністю у кислотах та високою хімічною стабільністю. Проте велику перспективу TiO_2 пов'язують з його високою фотокаталітичною здатністю, яка дозволяє реалізовувати низку фізико-хімічних процесів, з утворенням нетоксичних продуктів [1].

Майбутні технології очищення навколишнього середовища, також передбачають використання ТО як фотокаталізатора, що здатний утилізувати органічні забруднювачі із води, повітря та інших середовищ за рахунок утворення вільних ОН-радикалів впродовж реакції перетворення [2-5]. Відомо, що порошинки оксиду титану здатні діяти бактерицидно [6,7] і навіть пригнічувати ракові клітини [8,9] під впливом УФ світла.

Ті чи інші властивості оксиду титану залежать від його структурно-морфологічних особливостей та хімічних різновидностей. Це в свою чергу залежить від технологічних умов синтезу та поверхневих модифікацій.

Дана робота присвячена огляду найважливіших аспектів синтезу, основних властивостей, методів модифікації та пошуку нових сфер застосування квазінанорозмірного фотокаталізатора TiO_2 .

I. Методи синтезу нанопорошків титану (IV) оксиду

Відомі дослідження багатьох авторів, серед яких [10-15, 18-22], де були отримані нанопорошки ТО. Саме ці дослідження варті аналізу, позаяк методи одержання, вихідні компоненти та кінцеві властивості синтезованих продуктів були різними.

1.1. Нанопорошки TiO_2 , отримані золь-гель методом

Найпоширенішою технологією отримання нанопорошків TiO_2 є золь-гель технологія [1, 10-15], яка дозволяє синтезувати наночастинки високої чистоти при відносно низьких температурах, з однорідним гранулометричним складом та високою питомою поверхнею [16]. Золь-гель процес може відбуватися в середовищі двох типів: водному, який містить солі металів, і спиртовому, який містить алкоголяти металів [17].

Так в роботі [1] синтезовано нанокристалічні порошки ТО золь-гель технологією із наступним надкритичним сушінням гелю. Проведено дослідження їх фотокаталітичних властивостей у взаємозв'язку із умовами синтезу, фазовим складом, величиною питомої поверхні, електрофізичними властивостями. ТО синтезували із водних розчинів різних сполук титанату: нітрату, сульфату, комплексної титан шавлевої кислоти, а також гелів ТО (аморфного і отриманого золь-гель методом). В таблицях 1, 2, 3 представлені характерні властивості нанопорошків ТО, отриманих із вище перерахованих сполук. Діаграма (рис.1) ілюструє фотокаталітичну

Таблиця 1

Властивості нанопорошків TiO_2 , отриманих високотемпературним гідролізом водних розчинів $\text{H}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ [1]

Зразок	Вихідна сполука	Умови синтезу, Т, t	Розмір частинок, нм ($\pm 10\%$)		Площа питомої поверхні, $\text{м}^2/\text{г}$ ($\pm 5\%$)	Фазовий склад
			РФА	ПЕМ		
4-С-1	0.07 М	150°C, 10 хв	13	120*	65	a-TiO ₂ -70%
	$\text{H}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$					p-TiO ₂ -30%
4-С-2		150°C, 6 год	14	150*	57	a-TiO ₂ -60%
						p-TiO ₂ -40%
4-С-3		250°C, 6 год	30	25x70	42	p-TiO ₂ -100%
4-С-4	0.28 М	150°C, 10 хв	35	120*	166	a-TiO ₂ -100%
4-С-5	$\text{H}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	150°C, 1 год	40	150*	135	a-TiO ₂ -100%
4-С-6		150°C, 6 год	20	42	79	p-TiO ₂ -100%
4-С-7		250°C, 10 хв	35	320*	43	a-TiO ₂ -95%
						p-TiO ₂ -5%
4-С-8		250°C, 1 год	45	310*	30	a-TiO ₂ -90%
						p-TiO ₂ -10%
4-С-9		250°C, 6 год	50	60-120	25	a-TiO ₂ -100% (мезопористий)

Таблиця 2

Властивості нанопорошків TiO_2 , отриманих високотемпературним гідролізом водних розчинів TiOSO_4 [1]

Зразок	Вихідні сполуки	Умови синтезу, Т, t	Розмір частинок, нм ($\pm 10\%$)		Площа питомої поверхні, $\text{м}^2/\text{г}$ ($\pm 5\%$)	Фазовий склад
			РФА	ПЕМ		
4-S-1	0.25 М	250°C, 10 хв	16	20	100	a-TiO ₂ -100%
4-S-2	TiOSO_4	250°C, 6 год	18	24	79	a-TiO ₂ -100%
4-S-3		150°C, 10 хв	10	8	211	a-TiO ₂ -100%
4-S-4		150°C, 6 год	14	16	134	a-TiO ₂ -100%
4-S-5	0.44 М	250°C, 6 год	20	28	98	a-TiO ₂ -100%
	TiOSO_4					
4-S-6	0.25 М	250°C, 10 хв	24	26	43	a-TiO ₂ -100%
	TiOSO_4					
4-S-7	в 1 М H_2SO_4	250°C, 6 год	анатаз-20 рутил-30	-10	78	a-TiO ₂ -85%
				-100		p-TiO ₂ -15%

Таблиця 3

Властивості нанопорошків TiO_2 , отриманих високотемпературним гідролізом водних розчинів $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ [1]

Зразок	Вихідна сполука	Умови синтезу	Розмір частинок, нм ($\pm 10\%$)		Площа питомої поверхні, $\text{m}^2/\text{г}$ ($\pm 5\%$)	Фазовий склад
			РФА	ПЕМ		
4-N-1	0.25 М	250°C, 10 хв	10	12	150	a- TiO_2 -100%
4-N-2	$\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$	250°C, 6 год	50	70	—	a- TiO_2 -5%
						p- TiO_2 -95%
4-N-3	0.5 М р-р	250°C, 6 год	65	100-200	22	p- TiO_2 -100%
4-N-4	$\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$	250°C, 30 хв	70	100	—	p- TiO_2 -100%
		4.0 ГПа				

здатність нанопорошків TiO_2 , одержаних із водних розчинів різних сполук.

Нанопорошок TiO_2 (розмір зерен ~ 38 нм, питома поверхня $359 \text{ m}^2/\text{г}$) із високою фотоактивністю отриманий золь-гель методом з прекурсора – тетрабутилтитанату. Одержаний нанопорошок складається лише з фази анатазу і показує суттєве зміщення спектру поглинання з УФ у видиму область [10].

Авторами [11] отримані стабільні наночастинки TiO_2 шляхом гідролізу тетрабутилтитанату золь-гель методом у зворотніх міцелах і додецилбензолсульфонат натрію – з петролейним ефіром в якості розчинника. Наночастинки TiO_2 залишаються стійкими в зворотніх міцелах більш ніж 180 днів, а їх розміри складають 15-60 нм.

Нанопорошки TiO_2 зі структурою ядро-оболонка і порожнисті наночастинки TiO_2 із різним співвідношенням діаметр/довжина синтезовані золь-гель методом і осадженням шарами, використовуючи нанониткоподібні кристали целюлози як шаблону. У процесі росту покривного шару форма наночастинок не зберігала форму шаблону із строгим співвідношенням діаметр/довжина. Форма частинок суттєво залежала від товщини покриття. Показано, що кінцеву форму частинок і відношення діаметр/довжина частинки можна змінити шляхом підбору відповідного шаблону і товщини покриття при пошаровому і золь-гель синтезі [12].

В роботі [13] нанопорошок TiO_2 отримано шляхом гідролізу в кип'ячій воді розчину $\text{Ti}(\text{O}(\text{Bu})_4$ в етанолі з додатком поверхнево-активної речовини (ПАР). Дослідження характеристик порошку показали, що ПАР відіграє важливу роль у процесі його одержання. Кристалічною фазою порошку при відсутності випалу є анатаз. Розміри частинок порошку, приготованого в кислому розчині, більші, ніж приготованого в лужному.

Для одержання мезопористих порошків TiO_2 з високою питомою поверхнею і високою

каталітичністю використовували модифікований золь-гель метод, використовуючи гідрохлорид лауриламiна, алкоксид металу і ацетил ацетон [14]. Розмір кристалітів у отриманих порошків складав 5-15 нм, питома поверхня 44-80 $\text{m}^2/\text{г}$. Порошки мали вузький розподіл пор за розмірами при середньому діаметрі пор 3-6 нм. Даний метод синтезу дозволяє одержувати наноструктуровані матеріали при м'яких умовах.

В свою чергу, темплатний золь-гель метод з нагріванням дозволив синтезувати продукт у вигляді наностержнів, які складаються із наночастинок TiO_2 рутилу і анатазу [15].

1.2. Нанопорошки TiO_2 , отримані гідротермальним методом

У роботах [18-22] застосовувався гідротермальний метод синтезу порошків оксиду титану, який базується на обробці вихідних компонентів у гідротермальних умовах і включає селективне осадження. Це забезпечує більш широкі можливості контролю властивостей кінцевих продуктів [23].

Так вперше були отримані дисперговані правильні двійникові кристали рутилу за гідротермальної обробки ниткоподібних кристалів гексатитанату калію розчином 1 М HCl , що привело в результаті до зміни просторового розміщення структурних одиниць. Доведено, що початкова структура вихідних матеріалів значно впливає на процес зародкоутворення, ріст кристалів і їх морфологію в ході гідротермального процесу [18].

Нанотрубки на основі гідратованого TiO_2 є новим і перспективним матеріалом в плані функціональних можливостей, який залишається на сьогоднішній день мало вивченим. В роботі [19] подано умови формування нанотрубок, наностержней і нанопорошків гідратованого TiO_2 в термальних умовах. Властивості матеріалу суттєво корелюють із умовами його отримання. Підкреслюється, що

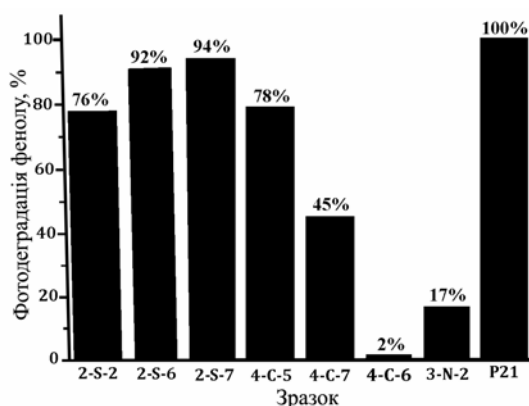


Рис. 1. Ступінь фотодеградації фенолу після 90 хв УФ опромінення з використанням зразків ТО, отриманих з різних сполук.

визначальним параметром в процесі синтезу нанотрубок TiO_2 є тривалість гідротермальної обробки.

Можна стверджувати, що гідротермальний синтез із поліетиленгліколем є порівняно недорогим і простим методом отримання мезопористого порошку TiO_2 із водного розчину [20]. Мезопористий порошок диоксиду титану із структурою анатазу був отриманий гідротермальним синтезом із недорогого водного розчину $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ і нетоксичного поліетиленгліколю як темплатного агента. Темплатний метод передбачає використання реакції заміщення між гідрофільною поверхнею гнучкої стержне- чи черв'якоподібної міцели і гідротермальним продуктом $\text{Ti}(\text{OH})_4$, в результаті якої утворюється неорганічний оксидний каркас. Мезопориста канална структура з діаметром пор від 3 до 18 нм була отримана завдяки додавання невеликої кількості поліетиленгліколю (200). Отриманий порошок показав хороший результат при фотокаталітичному розкладі газоподібного формальдегіду.

Автори роботи [21] мезопористий TiO_2 отримали темплатним методом, який дозволяє синтезувати оксид титану з високою питомою поверхнею із-за наявності пор заданого розміру і форми. Для синтезу оксиду титану використовують неіонну ПАР – триблок-сополімер P123, титановмісний прекурсор – ізопропілат титану, розчинник – дистильовану воду, підвищувач ефективності поліконденсації – NH_4F . За даними РФ-аналізу, всім зразкам властива кристалічна структура, яка складається із суміші анатазу і брукіту. Отримані зразки піддавали ультразвуковій обробці, внаслідок якої частинки кристалічної фази набували менших розмірів. Питома поверхня одержаного порошку складала 210-320 m^2/g . Підтверджено, що найбільшу фотокаталітичну здатність проявляють зразки з максимальною питомою поверхнею.

Придатні для фотокаталізу TiO_2 нанопорошки з високою кристалічністю і великою питомою площею поверхні були синтезовані гідротермальним методом у присутності цетилдиметилбромідів і подальшою обробкою аміаком. Одержані нанокристаліти були

досить стійкі до термічного спікання. Збільшення температури випалу до 900 °С показало підвищення вмісту кристалів анатазу без будь-якої фази рутилу. Питома поверхня зразків складає 196 і 125 m^2/g , при випалі за температури 700 і 800 °С відповідно. Фотокаталітична здатність одержаного продукту була явно вище, ніж у комерційного Degussa P25 при фотодеградації метиленового синього і фенолу у воді при опроміненні ультрафіолетовим світлом. Зразок випалений при 800 °С показав найвищу фотокаталітичну активність [22].

Таким чином, аналізуючи результати різних груп дослідників, можна зробити висновок, що структурні властивості порошку ТО в меншій мірі залежать від методу синтезу: розмір, форма частинок, вид кристалічної фази, величина площі питомої поверхні зразків в основному залежить від типу вихідних реагентів, технологічних умов процесу одержання, режимів сушіння і випалу.

Як вже було зазначено, діоксид титану окрім своєї хімічної і біологічної стабільності набуває щораз більшої популярності як перспективний фотокаталізатор. Однак ефективне його практичне використання вимагає подальшого покращення його фотокаталітичної активності. Пріоритетним завданням у даному напрямку є розширення області поглинання TiO_2 у видимий діапазон спектру та підвищення питомої поверхні наночастинок.

II. Нанопорошки титану (IV) оксиду для фотокаталізу, доповані неметалами

Висока фотокаталітична активність у видимому діапазоні спектру безперечно дасть можливість використати, як ініціатори, джерела сонячної та альтернативної енергії у подібних реакціях розкладу. З цією метою активно ведуться дослідження можливості модифікації наночастинок шляхом допування диоксиду титану перехідними і благородними металами, а також неметалами.

Досить цікавими, на наш погляд, є результати низки наступних робіт [24-38], автори яких займалися розробкою технологічних умов одержання нанодисперсних порошків TiO_2 для фотокаталізу, допованих неметалами.

2.1. Нанопорошок TiO_2 , допований вуглецем

Ефективний мезопористий нанокристалічний фотокаталізатор - С-допований TiO_2 , був синтезований шляхом прямого регулювання карбонізації із використанням титану тетраклориду і діетаноламіну як прекурсорів. Результати рентгенодіагностичної фотоелектронної спектроскопії показали, що атоми кисню у гратці TiO_2 були замінені атомами вуглецю і сформували С-Тi-ОС структури [24]. В результаті область оптичного поглинання отриманих зразків порошків була зміщена у видиму область спектру.

2.2. Нанопорошок TiO_2 , допований бором

Автори робіт [25,26,27] одержували і досліджували диоксид титану, допований бором. На відміну від азоту, вуглецю і катіону сірки, атом бору заміщує атом кисню у просторовій структурі TiO_2 . Вихідними матеріалами для одержання В- TiO_2 служили ізопропоксид титану та борна кислота [27]. Процес отримання продукту здійснюється методом вакуумного розпилювання розчину у спеціальному реакторі. Атоми бору вбудовуються у ґратку оксиду титану, утворюють нові хімічні зв'язки, в результаті чого В- TiO_2 значно поглинає видиме світло, захоплюючи червону область спектру, порівняно із чистим TiO_2 . (рис. 2).

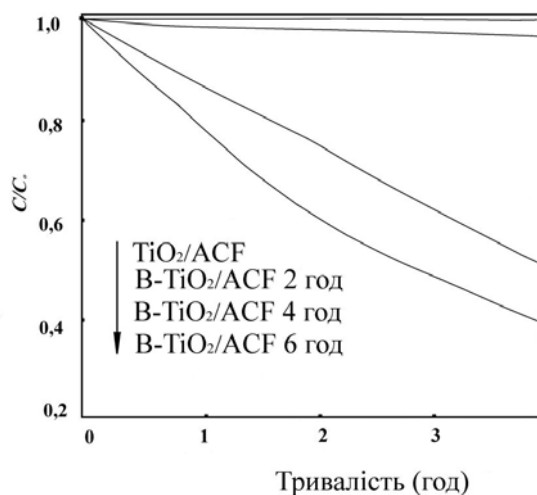


Рис. 2. Оцінка фотокаталітичної здатності зразків чистого TiO_2 і В- TiO_2 [27] (ACF – активоване вуглецеве волокно).

2.3. Нанопорошок TiO_2 , допований азотом

Крім вище приведених варіантів допущення, значну увагу привертають роботи, присвячені одержанню нанопорошку TiO_2 , допованого азотом [28-31].

Мультитипні наночастинки TiO_2 , допованого азотом були приготовані в результаті стимулювання розпаду суміші гідроксиду титану та карбаміду за обробки при температурі $400\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год. Отримані дані свідчать про те, що такі порошки проявляють сильну здатність до поглинання видимого світла в результаті різномісних зв'язків азоту у N-дованому TiO_2 (N-Ti-O та Ti-O-N). Фотокаталітична здатність оцінювалася фотодеградацією газоподібного толуолу при опроміненні видимим світлом. Дія зразку порошку, приготованого із рідинного гідроксиду титану і сечовини (очевидна реакція із константою швидкості $K = 0.045\text{ }^{-1}$) була значно вища, ніж в інших зразках, включаючи P25 ($K = 0.0013\text{ }^{-1}$). Високу активність можна пояснити синергетичним ефектом від поглинання видимого світла, значним ступенем кристалізації, великою поверхнею та значною кількістю гідроксильних груп [28].

Дві серії зразків TiO_2 , допованих азотом, з різним співвідношенням фаз анатазу і рутилу були

приготовані подрібненням суміші TiO_2 (P25) і $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ на повітрі та в газоподібній атмосфері NH_3 відповідно. У порівнянні з повітрям, NH_3 атмосфера відіграє важливу роль у затримці перетворення кристалів анатазу у рутил у механохімічній реакції між TiO_2 і $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. На відміну від теоретичних прогнозів про TiO_2 , виявлено, що N- TiO_2 з підвищеним вмістом рутилу демонструє високу фотокаталітичну здатність під час розкладу забруднювача Родаміна Б під дією УФ- та видимого світла ($\lambda > 420\text{ нм}$). Разом з тим кількість води і гідроксильних груп, адсорбованих поверхнею N- TiO_2 , мало корелює з їх кристалічними фазами та фотокаталітичною здатністю. Більш розвинена поверхня разом із зниженим максимумом валентної зони рутилу через допущення TiO_2 азотом вважаються ключовими чинниками, що спричинили більш високу фотоактивність N- TiO_2 із підвищеним вмістом рутилу [29].

Авторами [30] були отримані зразки N-дованого TiO_2 , використовуючи прекурсор TiCl_4 або TiOSO_4 . Їх фотокаталітична дія була перевірена за допомогою фотодеградації 4-нітрофенолу під дією УФ і видимого світла. Зміщення поглинання у видимому діапазоні світла спостерігалися в зразках, отриманих із TiCl_4 . Дві області поглинання були помічені в зразках, отриманих з TiOSO_4 та їх випалі при $400\text{ }^\circ\text{C}$: основний край TiO_2 , і другий, ще пов'язаний з присутністю локальних розривів у смугах, що викликають активність у видимому світлі.

Нанорозмірний азот-легований TiO_2 був приготований золь-гель методом з тетрабутоксититану (ТБТ) та етилдiamiну (ЕДА) як прекурсорів, етанолу як розчинника і крижаної оцтової кислоти як інгібітора. Отримані результати свідчили про те, що кристалічна фаза отриманого N- TiO_2 є анатаз, а край поглинання виразно зміщений в червону область спектру. Співвідношення ЕДА / ТБТ та температура випалу мають однозначний вплив на спектральні залежності поглинання отриманих зразків. Коли відношення ЕДА / ТБТ складає 1: 10, а температура випалу – $600\text{ }^\circ\text{C}$, коефіцієнт поглинання

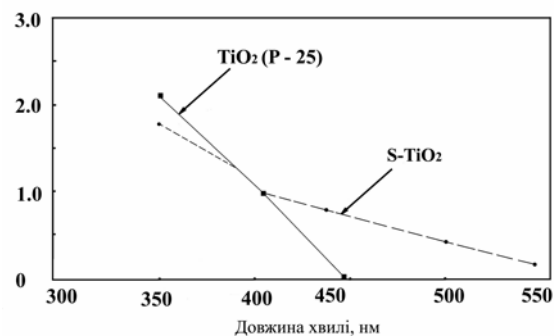


Рис. 3. Оцінка фотокаталітичної активності S- TiO_2 під дією видимого світла [35].

у видимій частині спектру підготовлених зразків є найбільшим [31].

Отже, всі зразки оксиду титану, допованого азотом, що отримували різними способами, характеризуються високою фотокаталітичною здатністю під дією видимого світла, яка є значно більшою порівняно з чистим TiO_2 .

2.4. Нанопорошок TiO_2 , допований сіркою, для фотокаталізу

Спостерігається більша активність дослідників, які працюють у напрямку підвищення фотокаталітичності у видимому діапазоні спектру TiO_2 за рахунок його допування сіркою [32-38]. Це пов'язано, як буде зазначено нижче, із доступністю сірковмісної сировини, і з високою результативною фотокаталітичною здатністю готового продукту.

Так авторам [32] вдалось отримати діоксид титану, легований сіркою, який проявляє також сильний антибактеріальний ефект під дією видимого світла. Новий фотокаталізатор здатен ефективно пригнічувати бактерії *Micrococcus lylae* і основні грам-позитивні бактерії. Результати диференціально-термічного аналізу (ДТА) підтверджують утворення під час опромінення видимим світлом в структурі сполуки гідроксильних радикалів, які є чинником утворення значної бактерицидної активності

Заслужовує також на увагу робота [33], в якій S-TiO_2 виступає частиною фотоелектрода S-допований TiO_2/Ti . Результати досліджень показали, що S^{4+} та S^{6+} , були розосереджені на поверхні наночастинок TiO_2 . Допування сіркою у відповідній кількості дозволяє використати фотоелектроди $\text{S-TiO}_2/\text{Ti}$ у видимому діапазоні спектру. Проведені тести показали, що оптимальними умовами для виготовлення фотоелектродів $\text{S-TiO}_2/\text{Ti}$ є такі: концентрація Na_2SO_3 – 750 мг/л; напруга 160 В; джерело опромінення - ксенонова лампа.

Унікальним, у технологічному відношенні, є TiO_2

модифікований сіркою, що отриманий шляхом обробки прекурсорів (ксерогелів) TiO_2 в надкритичних умовах у рідині CS_2 /етанол. Проведені аналізи показали, що сірка входить у ґратку TiO_2 з утворенням S-Ti-O зв'язків. У ході рідкофазного фотокаталітичного розкладу метиленового синього (МБ) при опроміненні видимим світлом ($\lambda > 420$ нм), одержаний S-допований TiO_2 проявляє набагато більшу здатність до фотокаталізу, ніж нелегований TiO_2 , отриманий при надкритичних умовах і спрямованому випалі, і, навіть, ніж N-допований TiO_2 , теж отриманий за надкритичних умов. Сприятливий ефект на фотокаталітичну здатність крім надкритичних умов і S-модифікації здійснює високоефективна поверхня. Вона являє собою пористі канали у добре закристалізованій фазі анатазу. Окрім того зразки відрізняються відмінною термостабільністю і сильним поглинанням видимого світла при високій квантовій ефективності. Максимальна активність була отримана при молярному співвідношенні S / Ti 1,8 %, що майже в 8 разів є вищою, ніж у комерційно доступному P25 [34].

Найбільш вичерпними з наукової точки зору в області допування сіркою оксиду титану є публікації авторів [35-38].

У роботі [35] синтезовано порошок TiO_2 , допований сіркою (S^{4+}), який володіє фотокаталітичною активністю під дією видимого світла (рис. 3). Для синтезу такого порошку використовували титан ізопропоксид, тіосечовину і етанол. Тіосечовину і титанізопропоксид розчиняли в етиловому спирті. Отриманий розчин піддавали випарюванню, сушінню та випалу, в результаті чого одержано жовтий дрібнодисперсний порошок.

Встановлено, що із збільшенням температури від 400 до 700 °C і тривалості випалу від 3 до 10 год питома поверхня одержаного порошку зменшується від 88 до 7,5 м²/г, а вміст анатазу у структурі зменшується від 100 до 0 %.

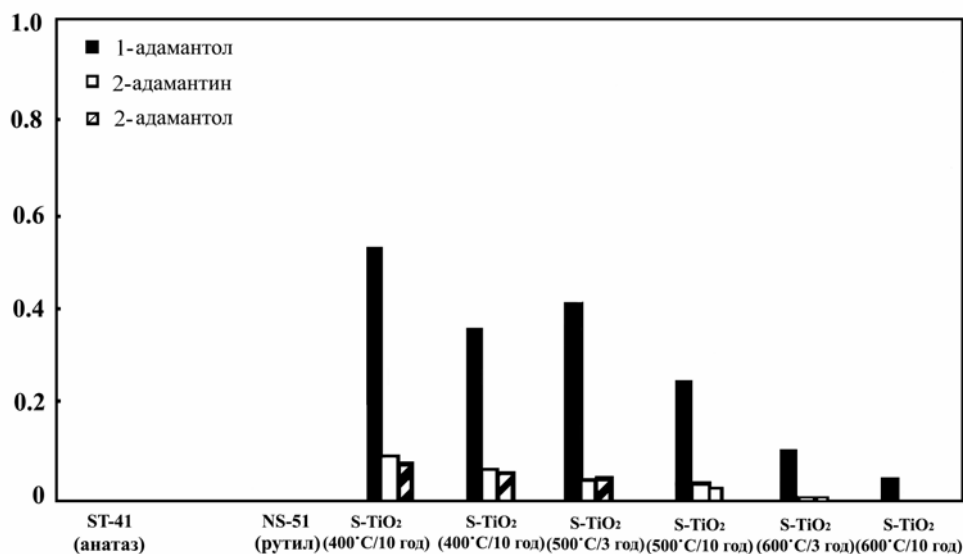


Рис. 4. Оцінка фотокаталітичної активності S-TiO_2 при окисненні адамантину.

Структурне розташування атомів сірки, які увійшли у ґратку оксиду титану досліджені з допомогою РФА, який показав, що атоми S^{2-} присутні у невипалених зразках; суміш атомів S^{4+} і S^{6+} розташовані у структурній ґратці порошку S-TiO₂, випаленого за температури вище 400 °С; лише атоми S^{4+} присутні у порошок після промивання його деіонізованою водою і HCl.

У роботі також оцінена фотокаталітична активність S-TiO₂ під дією видимого світла з довжиною хвиль більш ніж 500 нм при окисненні метилену блакитного, розпаді 2-пропанолу та адамантину (рис. 4). Як видно з наведених діаграм, S-TiO₂, який випалений за 400 °С протягом 3 год, показує найбільшу фотокаталітичну активність.

Отже, авторами успішно отримано порошок S-TiO₂, в кристалічній сітці якого чотиривалентні атоми сірки заміщують атоми титану, а відносно висока фотокаталітична активність під дією світла із довжиною хвиль більш ніж 500 нм є передумовою ширшого застосування.

У роботі [36] використано гідротермальний метод синтезу фотокаталізатора – допованого сіркою TiO структури анатазу. На відміну від попередніх, у даній роботі титановмісним прекурсором для синтезу S-TiO₂ служив бутил титанат, а сірковмісним – тролоамін.

Нанопорошок S-TiO₂, який також відрізняється високою фотокаталітичною здатністю під дією видимого світла, одержано в роботі [37]. Титановмісним прекурсором служив TiCl₄, сірковмісним – тіосечовина, ПАР - поліетиленгліколь (6000). Порошок S-TiO₂ отримували випалюванням висушених зразків за температури 550 °С протягом 0,5 год.

Основною кристалічною фазою в одержаному порошок є анатаз. За даними РФА піки TiS₂ присутні у зразках, які витримані 6 год в автоклаві за температури 180 °С, а вже у випалених зразках такі піки зникають. Середній розмір кристалів S-TiO₂ становить 9,8 нм.

Доведено, що порошок TiO₂ має набагато гірше поглинання (лише до 350 нм) порівняно з отриманим S-TiO₂ (до 650 нм).

Автори [38] досліджували фотокаталітичну здатність одержаного S-допованого і N-допованого TiO₂ підчас розкладу води на кисень і водень під дією видимого світла, використовуючи етанол і іони заліза Fe³⁺ як донори і акцептори електронів. S- і N-допований порошок TiO₂ із структурою анатазу чи рутилу був приготований наступним чином. Тіосечовина (для допування сіркою) чи сечовина (для допування азотом) змішувалась у агатовій ступці із будь-яким видом порошку TiO₂, який має структуру анатазу чи рутилу. Змішаний порошок поміщався у корундовий тигель і випалювався за температури 400-600 °С протягом 3 год. Після випалу порошок промивався дистильованою водою. Одержаний порошок був жовтого кольору. Встановлено, що порошок, випалений за температури вище 600 °С, не поглинає видиме світло. У роботі проведений аналіз залежності питомої поверхні порошоків, отриманих

різними дослідниками, від температури, при якій він випалений: питома поверхня S- і N-допованого порошку TiO₂, який має структуру анатазу, випаленого за температури 400 °С, складає 120 м²/г і 90 м²/г; питома поверхня S-допованого порошку TiO₂ із структурою рутилу, випаленого за температури 500 °С, складає 52,5 м²/г, 32,2 м²/г і 5,4 м²/г; питома поверхня N-допованого порошку TiO₂, який має структуру рутилу, випаленого за температури 600 °С, складає 26,3 м²/г і 4,9 м²/г. Як видно, питома поверхня порошоків зменшується із підвищенням температури випалу. Розклад води, що здійснений за участі S-допованого і N-допованого TiO₂, показав, що більшу фотокаталітичну здатність має порошок із структурою анатазу.

Отже, у роботах [35] і [37] одержані порошки S-TiO₂, які відрізняються достатньо високими експлуатаційними характеристиками: високим значенням площі питомої поверхні, мінімальним розміром кристалів, переважаючою кристалічною фазою зразків є анатаз. А головне, готові продукти показують високі результати при фотокаталітичному розкладі окремих шкідливих сполук. Якщо ж порівнювати технології синтезу у розглянутих роботах, то вони є принципово різні і в плані вихідних компонентів, і в плані режимів самого процесу отримання. Але, як свідчать результати РФА, у порошок S-TiO₂, одержаного дослідниками [37], присутня сполука TiS₂. Разом з тим встановлено, що порошок TiO₂, допований катіонами сірки, поглинає видиме світло набагато більше ніж порошок TiO₂, допований азотом, вуглецем і аніонами сірки [35]. Крім того, технологія одержання S-TiO₂, запропонована у роботі [35], є простішою і доступнішою.

Висновки

Вибір технології одержання продукту, в даному випадку нанопорошку фотокаталізатора TiO, слід пов'язати не тільки з його кінцевими властивостями, але і з енергоздатністю процесу отримання. Встановлено, що найбільш придатною для синтезу TiO є золь-гель технологія, що підтверджують роботи багатьох авторів, в яких одержані наночастинки високої чистоти при відносно низьких температурах з однорідним гранулометричним складом та великою питомою поверхнею.

Крім того, вагомим моментом є те, що структура вихідних матеріалів значно впливає на процес зародкоутворення, ріст кристалів, і в кінцевому результаті на властивості TiO і його фотокаталітичну здатність в тому числі. Зокрема з-поміж вихідних сполук TiOSO₄, H₂[TiO(C₂H₄)₂], TiO(NO₃)₂, на основі першої отримано нанопорошок з найкращими фотокаталітичними властивостями.

Підтверджено те, що найвищу фотокаталітичну здатність проявляє TiO, у структурі якого переважаючою кристалічною фазою є анатаз. Навіть незначний вміст рутилу (5 мас. %) спричиняє різкий спад фотокаталітичної здатності.

Прослідковується тенденція, що із збільшенням температури і тривалості випалу зразків, зменшується їх питома поверхня і вміст анатазу (навіть до 0 мас. %), тому процес випалу найкраще вести за мінімально можливих температур і мінімальною тривалістю.

Перспективним рішенням є використання УЗ обробки для досягнення заданих розмірів кристалічної фази.

Проте вище перерахованих аспектів недостатньо для того, щоб заставити «працювати» ТО у видимій області спектру. Перевіреною метою є допущення ТО хімічними елементами. Є підстави твердити, що найкращим допущеним агентом служить сірка. ТО, доповнений сіркою простий у одержанні і проявляє

високу результуючу фотокаталітичну здатність. Важливим при синтезі S-TiO₂ є те, щоб іони, які увійшли у ґратку ТО були S⁴⁺, а не S⁶⁺ і S²⁻, оскільки перші в найбільшій мірі сприяють підвищенню фотокаталітичної здатності. Щоб у кінцевому продукті залишались лише іони S⁴⁺ необхідно випалений порошок промити HCl і деіонізованою водою.

Таким чином, нескладні хімічні методи синтезу високоефективних у видимому діапазоні спектру фотокаталізаторів на основі нанодисперсного TiO₂ є перспективним і потребує подальшого вдосконалення і впровадження.

- [1] Ю.В. Коленько. Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов // *автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 02.00.01 „Неорганічна хімія”*, Москва, 26с (2004).
- [2] Tae Young Kim [and alls]. A study of photocatalysis of TiO₂ coated onto chitosan beads and activated carbon // *Chem. Intermed*, 4-6 (31), pp.343-358(2005).
- [3] D. M. Blake. *Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compound from water and air*. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO (United States). 76 p. (1994).
- [4] M. M. Halmann, *Photodegradation of Water Pollutants*. CRC Press, Florida, USA, pp. 213-217 (1996).
- [5] D. F. Ollis and H. El-Akabi (Eds), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier, Amsterdam (1993).
- [6] H. N. Pham, T. McDowell and E. Wilkins. *Toxic Hazard*. J. Environ. Sci, Eng. Health **A30** p. 627. (1995).
- [7] R. W. Wills, J. T. Gray, P. J. Fedorka-Cray, K. J. Yoon, S. Ladely and J. J. Zimmerman, J. Synergism between porcine reproductive and respiratory syndrome virus (PRRSV) and salmonella choleraesuis in swine // *Vet. Med. Sci.* **71**, pp. 177-192 (2000).
- [8] R. Cai, Y. Kubota, T. Shuin, H. Sakai, K. Hashimoto and A. Fujishima. Induction of Cytotoxicity by Photoexcited TiO₂ Particles // *Cancer Research*, **52**, pp. 2346-2348 (1992).
- [9] Y. Kubota, T. Shuin, C. Kawasaki, M. Hosaka, H. Kitamura, R. Cai, H. Sakai, K. Photokilling of T-24 Human Bladder Cancer Cells with Titanium Dioxide // *Br. J. Cancer*, **70**, pp. 1107-1111 (1994).
- [10] Mao Liqun, Li Qinglin, Dang Hongxin, Zhang Zhijun. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ with high photoactivity and large specific surface area by sol-gel method // *Mater. Res. Bull.*, **40** (2), pp. 201-208 (2005).
- [11] Wan Tao, Wang Yuechuan. Получение наночастиц оксида титана «золь-гель» - методом в обратных мицеллах // *Technol*, **34**(5), pp. 464-469 (2005).
- [12] Nelson Kimberly, Deng Yulin. The shape dependence of core-shell and hollow titania nanoparticles on coating thickness during layer-by-layer and sol-gel synthesis // *Nanotechnology*, **13** (17), pp. 3219-3225 (2006).
- [13] Xing Guang-jian, Yao Wang, Chen Guang-hua, Li Ying, Yan Hong. Получение нанопорошка TiO₂ путем гидролиза титаната в присутствии поверхностно-активного вещества // *J. Beijing Univ. Technol*, **30** (3), pp. 354-358 (2004).
- [14] Pavasupree Sorapong, Suzuki Yoshikazu, Pivsa-Art Sommai, Yoshirfwa Susumu Preparation and characterization of mesoporous MO₂ (M = Ti, Ce, Zr and Hf) nanopowders by modified sol-gel method // *Ceram. Int.*, **31** (7), pp. 959-963 (2005).
- [15] L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, M. Tanemura. Heating-sol – gel template process for the growth of TiO₂ nanorods with rutile and anatase structure // *Appl. Surface Scr.*, **238** (1-4), pp. 175-179 (2004).
- [16] S. Sakka, T. Yokko. Ceramic prodotti da metallor-ganici // *Ceramurgia*, **21** (1), pp. 24-31 (1991).
- [17] C. W. Turner. Sol-gel process – principles and applications // *Amer.ceram. Soc. Bull.*, **70** (9), pp. 1287-1490 (1991).
- [18] He Ming, Lu Lei, Lu Xiaohua, Feng Xin. Large-scale hydrothermal synthesis of twinned rutile titania // *J. Amer. Ceram. Soc.*, **90** (1), pp. 319-321 (2007).
- [19] Каталитические и сенсорные свойства нанотрубок диоксида титана / А.В. Григорьева, Е.А. Гудилин, Л.Е. Дерлюкова, Т.А. Ануфриева, С.М. Бадалян, М.Н. Румянцева, Ю.Д. Третьяков: Всеукраинская конференция молодых ученых «Современное материаловедение: материалы и технологии», Киев, Ноябрь 2008. – 4с.

- [21] Tan Ruiqin, He Yu, Zhu Yongfa, Xu Boqing, Lili Cao. Hydrothermal preparation of mesoporous TiO₂ from Ti(SO₄)₂ with poly(ethylen glycol) as template // *Journal of Materials science*, **38**, pp. 3973-3978 (2003).
- [22] [21]. М.В. Харламова, И.В. Колесник, А.С. Шапорев [и др.] Модификация структуры мезопористого оксида титана путем экстракции темплата растворителем // *Межд. науч. Журнал «Альтернативная энергетика и экология»*, **57** (1), С. 43-48 (2008).
- [23] Tian G, Fu H, Jing L, Tian C. Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO(2) with high crystallinity and large surface area // *J Hazard Mater*, **161**(2-3), pp. 1122-1130, (2008).
- [24] A. J. Monhemius, B. C. M. Steele. Powders by Hydrothermal Synthesis // *Novel. Ceram. Fabr. Process and Appl. Met: Basic Sci. Sec. Inst. Ceram., Cambridge*, **9-11**, pp. 35.
- [25] Yu Huang, Wingkei Ho, Shuncheng Lee, Lizhi Zhang, Guisheng Li, Jimmy C Yu Langmuir. Effect of carbon doping on the mesoporous structure of nanocrystalline titanium dioxide and its solar-light-driven photocatalytic degradation of NO_x // *The ACS journal of surfaces and colloids*, **24** (7), pp. 3510-3516 (2008).
- [26] S.C.Moon, H. Mametsuka, S. Tabata, E. Suzuli. Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO₂ and B/TiO₂ // *Catalysis Today*, **58** (2-3), pp.125-132(2000).
- [27] W.Zhao, W.H. Ma, C.C. Chen, J.C. Zhao, Z.G Shuai. Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni₂O₃/TiO₂-xBx under visible irradiation // *Journal of American Chemical Society*, **12**(15), pp. 4782-4783 (2004).
- [28] Xing-wang Zhang, Le-cheng Lei. Development of supported boron-doping TiO₂ catalysts by chemical vapor deposition // *Journal of Zhejiang University*, **1** (9), pp. 109-112 (2008).
- [29] Fan Donga, Weirong Zhaoa, Zhongbiao Wu and Sen Guoa. Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO(2) nanoparticles prepared by thermal decomposition // *J Hazard Mater*, **162**(2-3), pp. 763-770 (2009).
- [30] R Jin, Z Wu, Y Liu, B Jiang, H Wang. The role of crystal phase in determining photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ // *J Colloid Interface Sci*, **329** (2), C. 331-338 (2009).
- [31] M Sathish, RP Viswanath, CS Gopinath. Preparation of N-doped TiO(2): characterization and photocatalytic performance under UV and visible light // *Phys Chem Chem Phys*, **11**(20), pp. 4084-4093 (2009).
- [32] Pu Guang, Yu Xue, Guang Pu, Xi Fen. Preparation of N-doped nanosize TiO₂ and spectral analysis // *English Abstract, Journal Article*, **28**(2), pp. 370-373 (2008).
- [33] C Yu Jimmy, Ho Wingkei, Yu Jianguo, Yip Hoyin, Po Keung Wong, Jincai Zhao Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania // *Environmental science & technology*, **39**(4), pp.1175-1179 (2005).
- [34] F Wei, L Ni, P Cui. Preparation and characterization of sulfur-doped TiO(2)/Ti photoelectrodes and their photoelectrocatalytic performance // *J Hazard Mater*, **156** (1-3), pp. 135-140 (2008).
- [35] G Liu, X Wang, Z Chen, HM Cheng, GQ Lu. Supercritical preparation of a highly active S-doped TiO₂ photocatalyst for methylene blue mineralization // *Environ Sci Technol*, **41** (12), pp. 4410-4414 (2007).
- [36] Teruhisa Ohno, Miyako Akiyoshi, Tsutomu Umabayashi, Keisuke Asai [and others]. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light // *Applied Catalysis*, **265**, C. 115-121 (2004).
- [37] Pat. 101053839 Republic of Chine, EC: IPC: B01J27/04; B01J27/04. Sulfur doped titanium dioxide photocatalyst with anatase structure water-heating preparation method / Wang Zhiyu Zhao; inventor. - №200710068653; appl. 2007.05.18; publ. 17.10.2007.
- [38] Yu Jiaoxian, Liu Suwen, Xiu Zhiliang, Yu Weina, Feng Guangjian. Synthesis of sulfur-doped TiO₂ by solvothermal method and visible-light photocatalytic activity // *Journal of Alloys and Compounds*, **471** (1-2), 23-25 (2008).
- [39] Kazumoto Nishijima, Takaaki Kamai, Naoya Murakami, Toshiki Tsubota, Teruhisa Ohno. Photocatalytic Hydrogen or Oxygen Evolution from Water over S- or N-Doped TiO₂ under Visible light // *International Journal of Photoenergy*, **3**(14), C. 517-524 (2008).

A.Y. Barilyak¹, K.S. Besaga², Y.V. Bobitckiy², Y.I. Vakhula²

Nanophotocatalysts on the Basis of TiO₂: Synthesis and Properties

¹ Lviv national medical university named after Danylo Galytskyi,

² Nacional University of «Lviv polytechnic», Bandery Str., 12, Lviv, e-mail: tusja@e-mail.ua

The review of literary information which touch, varieties, methods of synthesis, physical and chemical properties and photocatalytic ability of TiO₂ photocatalysts is conducted. The known possible methods of doping of TiO₂ by non-metals are analysed with the purpose of increase of him photocatalytic ability in the visible range of spectrum.

Key words: titanium (IV) oxide; S-doped titanium (IV) oxide; photocatalysts.