УДК 544.478.01

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-1-92-102

А.Б. Исаев¹, Ф.Ф. Оруджев¹, Н.С. Шабанов^{1, 2}, Р.В. Илканаев¹, М.А. Касумов¹

Гидротермальный синтез нанотрубок анатаза и исследование их фотокаталитической активности под давлением кислорода*

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; abdul-77@yandex.ru;

² Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45

Исследована фотокаталитическая активность нанотрубок анатаза, синтезированных гидротермальным способом при окислении красителя прямого черного 2С (ПЧ) под давлением кислорода. Показано, что скорость фотокаталитического окисления ПЧ зависит от температуры прокаливания TiO_2 и давления кислорода. С увеличением температуры прокаливании нанотрубок TiO_2 происходит формирование анатаза с последующим переходом в рутил при температуре более 800 °С, изменяются размер кристаллитов фазы анатаза и объем пор образца. Исследована кинетика фотокаталитического окисления ПЧ в присутствии нанотрубок TiO_2 под давлением кислорода, а также долговременная стабильность при многократном его использовании в качестве фотокатализатора.

Ключевые слова: *нанотрубки, гидротермальный синтез, анатаз, фотокаталитическая активность, давление, кислород.*

Введение

Диоксид титана считается наиболее перспективным материалом для использования в фотокатализе из-за наличия большой ширины запрещенной зоны, нетоксичности, низкой стоимости, доступности и стабильности [1]. Фотокатализаторы на основе диоксида титана применяют в различных областях защиты окружающей среды: очистка сточных вод от различных органических соединений, антибактериальная защита, защита от биообрастания, очистка газообразных выбросов и т. д. [2–4]. Таким образом, получение диоксида титана различными методами в настоящее время привлекает большое внимание [5–9]. Нанотрубки диоксида титана с использованием гидротермального метода впервые были получены в работе [10, 11]. Механизм формирования нанотрубок заключается в том, что наночастицы вступают в реакцию с водным раствором концентрированного гидроксида натрия с образованием титаната натрия со слоистой структурой с последующим превращением в нанотрубки [12, 13].

Прокаливание при высоких температурах на воздухе выше 300 °С приводит к переходу аморфной фазы TiO_2 в фазу анатаза [14, 15]. Увеличение температуры прокаливании приводит к появлению фазы рутила [16]. Чем выше температура прокаливании, тем быстрее происходит формирование фазы рутила [17]. Полный переход аморфной

* Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП Дагестанского государственного университета «Аналитическая спектроскопия» и Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

фазы диоксида титана в анатаз способствует повышению эффективности переноса электронов вдоль стенок нанотрубок, что приводит к увеличению эффективности переноса заряда [18].

Таким образом, получение нанотрубок TiO_2 гидротермальным способом и исследование влияния на их структуру различных параметров все еще являются актуальной проблемой. Зависимость стабильности кристаллической фазы и долговечности фотокаталитической активности нанотрубок TiO_2 от температуры отжига показывает необходимость дальнейших исследований.

В данной работе исследовано влияние температуры отжига аморфных нанотрубок TiO_2 на пористость, размер кристаллитов и образование различных фаз. Кроме того, исследовано влияние температуры отжига и количество циклов использования на фотокаталитическую активность нанотрубок анатаза.

Методика эксперимента

Для получения нанотрубок диоксида титана 50 г исходного порошка TiO_2 помещали в автоклав, футерированный фторопластом, и приливали 400 мл 10 М NaOH. Автоклав герметизировали и выдерживали при температуре 130 °С и давлении 0,3–0,4 МПа в течение 24 часов. После этого автоклав охлаждали естественным путем до комнатной температуры. Полученный образец в виде титаната натрия фильтровали, промывали дистиллированной водой до достижения нейтральной среды. Затем осадок титаната натрия обрабатывали 0,1 М раствором HCl (pH 1,6) и промывали дистиллированной водой до достижения значения pH 7. Образовавшийся порошок, представляющий собой нанотрубки аморфного диоксида титана, высушивали на воздухе и использовали для дальнейших исследований. Отжиг аморфного диоксида титана осуществляли в муфельной печи при различных температурах [19].

Изображения поверхности синтезированного образца получили с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 с микрозондовым анализатором ISYS с системой EDX (Leica Micro-systems Wetzlar GmbH, Германия). Рентгенофазовый анализ осуществлялся на дифрактометре Empyrean series 2 фирмы PANalytical B.V. (Нидерланды). Обработка данных дифракционных пиков проводили с использованием программного обеспечения HighScore Plus и базы данных PDF-2. Расчёт размеров кристаллитов производили с помощью формулы Дебая–Шеррера из уширения рефлексов на дифрактограммах:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где d – средний размер кристаллитов, λ – длина волны использованного излучения $\lambda (\text{CuK}\alpha) = 1,54051 \text{ \AA}$, β – ширина пика на половине высоты, θ – дифракционный угол, $k = 0,9$ [20].

Площадь поверхности нанотрубок TiO_2 измеряли по изотерме адсорбции азота при 77 К с использованием анализатора «Sorbi-MS» (ЗАО «Мета», Россия). Фотокаталитическую активность исследовали при окислении красителя прямого черного 2С. В качестве источника УФ-излучения применяли ртутную лампу ДРЛ 250 с длиной волны 365 нм производства ООО «Светотехника» (Саранск), с которой предварительно был снят верхний слой люминофора. Более подробно методика исследования фотокаталитической активности полученных образцов была описана нами ранее в работе [21].

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлено изображение образца наноразмерных 3D структуры TiO_2 , полученных гидротермальным способом и отожженных при температуре 700°C . Гидротермальная обработка приводит к образованию частиц с различной морфологией. Полученный образец аморфного диоксида титана представляет собой конгломерат нанотрубок, а также пластин, не до конца сформированных в нанотрубки рис. 1 (А). Такая морфология поверхности нанодисперсного порошка TiO_2 позволяет получить образец с высокой площадью поверхности и пористостью. Энергодисперсионные спектры образца наноразмерного TiO_2 показывают элементный состав. Как видно из рис. 1 (В), на спектре видны только пики, соответствующие титану и кислороду с небольшими примесями натрия. Наличие натрия указывает на недостаточно полное промывание синтезированных образцов 3D структур TiO_2 .

Рис. 1. Микрофотография образца наноразмерного TiO_2 (А) и его энергодисперсионный спектр (В), прокаленного при температуре 700°C

Исследование образцов нанотрубок диоксида титана с использованием рентгенофазового анализа показало, что при температурах отжига 100–200 °С нанодисперсный порошок TiO_2 является рентгеноаморфным. Это видно из рис. 2, где представлена зависимость содержания фазы анатаза и размеров кристаллитов от температуры отжига. Начиная с температуры отжига 300 °С наблюдается процесс кристаллизации аморфной фазы в фазу анатаза. При температуре 800 °С процесс кристаллизации анатаза завершается, о чем свидетельствует тот факт, что содержание кристаллической фазы составляет 100 %. Наиболее интенсивно происходит кристаллизация анатаза при температурах от 200 до 400 °С [22]. Повышение температуры отжига способствует укрупнению кристаллитов, что объясняется спеканием и агломерацией более мелких кристаллитов.

Рис. 2. Зависимость содержания фазы анатаза и размеров кристаллитов от температуры отжига

Удельную поверхность и пористость нанотрубок анатаза определяли по изотерме низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2 . Полученные изотермы адсорбции-десорбции N_2 относятся к IV типу по классификации IUPAC, что говорит о наличии мезопор в образцах. На кривых адсорбции-десорбции наблюдалась петля гистерезиса, которая свидетельствует о капиллярной конденсации жидкого N_2 внутри нанотрубок анатаза. Обобщенные данные в виде зависимости удельной площади поверхности и удельного объема пор, определенных по изотермам адсорбции азота, представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, удельная площадь поверхности и удельный объем пор уменьшаются при термообработке от 100 до 800 °С. Данные хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа.

Рис. 3. Зависимость удельной площади поверхности и удельного объема пор образцов нанотрубок анатаза от температуры отжига

Фотокаталитическую активность полученных образцов нанотрубок диоксида титана оценивали при окислении красителя прямого черного 2С при облучении УФ-светом. В качестве основного параметра, характеризующего удаление красителя из раствора, была взята оптическая плотность. На рис. 4 приведена зависимость оптической плотности раствора ПЧ с концентрацией 100 мг/л от времени обработки и содержания нанотрубок TiO_2 , прокаленных при различных температурах. Увеличение температуры прокаливания нанотрубок диоксида титана приводит к повышению степени обесцвечивания раствора ПЧ. Максимальная степень обесцвечивания при времени обработки 50 мин. наблюдается для образца, прокаленного при температуре 700 °C, и составляет 77 %, что на 41 % выше, чем для образцов, прокаленных при температуре 800 °C (рис. 4 (вставка)).

Рис. 4. Изменение оптической плотности раствора ПЧ при фотокаталитическом окислении на диоксиде титана, обработанном при различных температурах, °С: 1 – 300, 2 – 500, 3 – 700, 4 – 800

Наибольшую активность проявляет нанодисперсный порошок TiO_2 отожженный при температурах 600–700 °С, что объясняется большей кристалличностью фазы анатаза и размерами кристаллитов. Невысокая фотокаталитическая активность нанопорошка отожжённого при температурах 300–500 °С, может быть объяснена наличием аморфности и дефектами в кристаллической структуре, способствующих рекомбинации генерированных электрон-дырочных пар [23]. Уменьшение фотокаталитической активности

для образцов нанотрубок диоксида титана, отожженных при 800 °С, связано с изменением их структуры и частичным превращением фазы анатаза в рутил [24].

Из полученных экспериментальных данных по изменению оптической плотности раствора от времени фотокаталитического окисления при облучении УФ-светом были получены кинетические параметры процесса. В табл. 1 представлены рассчитанные значения констант скоростей и начальные скорости реакции фотокаталитического окисления ПЧ. Из табличных данных видно, что фотокаталитическое окисление ПЧ протекает интенсивнее с использованием в качестве фотокатализатора нанодисперсного TiO_2 отожженного при температуре 700 °С. Это свидетельствует о том, что при данной температуре отжига TiO_2 , достигаемое сочетание кристалличности и размеров кристаллитов способствует более эффективному разделению зарядов, при котором предотвращается рекомбинация генерируемых электрон-дырочных пар.

Таблица 1. Влияние температуры прокаливания TiO_2 на кинетические параметры фотокаталитического окисления ПЧ

Температура прокаливания, °С	Константа скорости, $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$	Скорость реакции, $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$	R2
100	0,006	$9,8\cdot 10^{-4}$	0,9858
500	0,018	$2,8\cdot 10^{-3}$	0,9783
700	0,033	$5,1\cdot 10^{-3}$	0,9590
800	0,008	$1,2\cdot 10^{-3}$	0,9595

Для определения активности диоксида титана при длительном использовании и возможности его повторного использования в нескольких циклах фотокаталитического окисления красителей нами были проведены исследования по окислению ПЧ в течение нескольких циклов. Полученные результаты в виде зависимости оптической плотности раствора от времени облучения в течение 6 циклов приведены на рис. 5.

Как видно из рис. 5, с увеличением количества циклов фотокаталитической обработки раствора красителя ПЧ активность диоксида титана немного уменьшается. Уменьшение активности фотокатализатора со временем, по-видимому, связано с образованием на поверхности нанотрубок диоксида титана в качестве продуктов деструкции красителя ПЧ полимерных соединений, отравляющих поверхность катализатора. При использовании нанотрубок диоксида титана в течение 360 минут при окислении красителя ПЧ в виде 6 циклов их активность снижается с 88 % эффективности при первом цикле до 80 % степени обесцвечивания раствора после 6 цикла.

Рис. 5. Изменение фотокаталитической активности нанотрубок диоксида титана при окислении красителя ПЧ

Одной из практических проблем в использовании TiO₂ как фотокатализатора является потеря энергии при рекомбинации электронов и дырок, приводящей к низкой эффективности фотоокисления. Поэтому предотвращение рекомбинации электронов и дырок является очень важным аспектом. Одной из технологий, позволяющих эффективно предотвращать рекомбинацию электронов и дырок, является добавление акцепторов электронов непосредственно в реакционную среду.

В качестве эффективного акцептора электронов в фотокаталитических системах нами был использован молекулярный кислород, с помощью которого в системе задавалось избыточное давление. Результаты изучения влияния давления кислорода на фотокаталитическое окисление ПЧ представлены на рис. 6.

Рис. 6. Влияние давления кислорода на степень обесцвечивания раствора ПЧ при фотокаталитическом окислении на TiO_2 (при $P = 0$ МПа, $T = 90^\circ\text{C}$; при $P = 0,1\text{--}0,5$ МПа, $T = 130^\circ\text{C}$, $m_{\text{кат.}} = 0,1$ г TiO_2 , $\tau = 30$ мин.)

Как видно из рис. 6, повышение давления кислорода приводит к значительному увеличению степени фотокаталитического окисления молекул ПЧ. Это связано с интенсивным образованием различных кислородсодержащих активных частиц в ходе протекания процесса, выход которых увеличивается с ростом давления [25]. При этом температура реактора поднималась от 25 до 90°C при атмосферном давлении и до 130°C при повышенных давлениях кислорода. При достижении температуры процесса 130°C в течение 15 минут далее ее поддерживали путем искусственного охлаждения.

Заключение

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные показывают, что наибольшую фотокаталитическую активность проявляют нанотрубки анатаза, отожженные при температурах от 600 до 700°C . Увеличение эффективности фотокаталитического окисления ПЧ под избыточным давлением кислорода связано с образованием активных кислородсодержащих частиц, участвующих в окислении адсорбированных молекул красителя ПЧ. Кроме того молекулярный кислород выполняет в системе роль акцептора, захватывая генерированные при УФ-облучении на кристаллах анатаза электроны и уменьшая тем самым рекомбинацию. Нанотрубки анатаза, синтезированные гидротермальным способом, сохраняют фотокаталитическую активность в течение длительного времени при небольшом уменьшении.

Литература

1. Nakata K., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications // J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. – 2012. – V. 13, № 3. – P. 169.
2. Hsin-Hung Ou, Shang-Lien Lo. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application // Sep. Purif. Technol. – 2007. – V. 58, № 1. – P. 179.
3. Zheng X., Chen Y., Wu R. Long-Term Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles on Nitrogen and Phosphorus Removal from Wastewater and Bacterial Community Shift in Activated Sludge // Environ. Sci. Technol. – 2011. – V. 45, № 17. – P. 7284.
4. Gaya U.I., Abdullah A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems // J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. – 2008. – V. 9, № 1. – P. 1.
5. Yan J., Zhou F. TiO₂ nanotubes: Structure optimization for solar cells // J. Mater. Chem. – 2011. – V. 21. – P. 9406.
6. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // Chem. Rev. – 1995. – V. 95, № 3. – P. 735.
7. Roy P., Berger S., Schmuki P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – V. 50, № 13. – P. 2904.
8. Ángel-Sánchez K., Vázquez-Cuchillo O., Salazar-Villanueva M., Sánchez-Ramírez J.F., Cruz-López A., Aguilar-Elguezabal A. Preparation, characterization and photocatalytic properties of TiO₂ nanostructured spheres synthesized by the Sol–Gel method modified with ethylene glycol // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2011. – V. 58. – P. 360.
9. Bavykin D.V., Parmon V.N., Lapkin A.A., Walsh F.C. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes // J. Mater. Chem. – 2004. – V. 14. – P. 3370.
10. Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K. Formation of Titanium Oxide Nanotube // Langmuir. – 1998. – V. 14, № 12. – P. 3160.
11. Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing // Adv. Mater. – 1999. – V. 11, № 15. – P. 1307.
12. Yao B.D., Chan Y.F., Zhang X.Y., Zhang W.F., Yang Z.Y., Wang N. Formation mechanism of TiO₂ nanotubes // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 82, № 2. – P. 281.
13. Иванов В.К., Максимов В.Д., Шапоров А.С., Баранчиков А.Е., Чурагулов Б.Р., Зверева И.А., Третьяков Ю.Д. Гидротермальный синтез эффективных фотокатализаторов на основе TiO₂ // Журнал неорг. химии. – 2010. – Т. 55, № 2. – С. 184–189.
14. Vijayan B., Dimitrijevic N.M., Rajh T., Gray K. Effect of Calcination Temperature on the Photocatalytic Reduction and Oxidation Processes of Hydrothermally Synthesized Titania Nanotubes // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114, № 30. – P. 12994.
15. Kolen'ko Y.V., Kovnir K.A., Gavrilov A.I., Garshev A.V., Frantti J., Lebedev O.I., Churagulov B.R., Van Tendeloo O.G., Yoshimura M. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanorods of Various Titanates and Titanium Dioxide // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110, № 9. – P. 4030.
16. Albu S.P., Tsuchiya H., Fujimoto S., Schmuki P. TiO₂ Nanotubes – Annealing Effects on Detailed Morphology and Structure // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – № 27. – P. 4351.
17. Suzuki Y., Yoshikawa S. Synthesis and thermal analyses of TiO₂-derived nanotubes prepared by the hydrothermal method // J. Mater. Res. – 2004. – V. 19, № 4. – P. 982.

18. Zhu K., Neale N.R., Halverson A.F., Kim J.Y., Frank A.J. Effects of Annealing Temperature on the Charge-Collection and Light-Harvesting Properties of TiO₂ Nanotube-Based Dye-Sensitized Solar Cells // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114, № 32. – P. 13433.
19. Gupta S.M., Tripathi M. A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route // Cent. Eur. J. Chem. – 2012. – V. 10, № 2. – P. 279.
20. Abdullah A.M., Al-Thani N.J., Tawbi K., Al-Kandari H. Carbon/nitrogen-doped TiO₂: New synthesis route, characterization and application for phenol degradation // Arab. J. Chem. – 2016. – V. 9, № 2. – P. 229.
21. Исаев А.Б., Алиев З.М., Адамадзиева Н.К., Алиева Н.А., Магомедова Г.А. Фотокаталитическое окисление азокрасителей на наночастицах Fe₂O₃ под давлением кислорода // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 7–8. – С. 106.
22. Cui L., Hui K.N., Hui K.S., Lee S.K., Zhou W., Wan Z.P., Thuc C.H. Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes // Mater. Lett. – 2012. – V. 75. – P. 175.
23. Sreekantan S., Wei L.C. Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method // J. Alloy Compd. – 2010. – V. 490, № 1–2. – P. 436.
24. Poudel B., Wang W.Z., Dames C., Huang J.Y., Kunwar S., Wang D.Z., Banerjee D., Chen G., Ren Z.F. Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires // Nanotechnology. – 2005. – V. 16, № 9. – P. 1935.
25. Jean-Marie Herrmann B.Y., Disidier J., Picha P. Oxygen Species Ionosorbed on Powder Photocatalyst Oxides from Room-temperature Photoconductivity as a Function of Oxygen Pressure // J. Chem. SOC., Faraday Trans. I. – 1981. – V. 77. – P. 2815.

Поступила в редакцию 12 февраля 2018 г.

UDC 544.478.01

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-1-92-102

Hydrothermal synthesis of anatase nanotubes and investigation of their photocatalytic activity under oxygen pressure

A.B. Isaev¹, F.F. Orudzhev¹, N.S. Shabanov^{1,2}, R.V. Ilkanaev¹, M.A. Kasumov¹

¹ Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; abdul77@yandex.ru;

² Analytical Center of Common Access, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 45

The photocatalytic activity of hydrothermal synthesized anatase nanotubes was studied at the oxidation of the C.I. direct black 22 (DB) dye under oxygen pressure. It is shown that the rate of photocatalytic DB oxidation depends of the TiO₂ calcination temperature and the oxygen pressure. With an increase the TiO₂ nanotubes calcination temperature the anatase structure is formed and transformed to rutile phase at the temperature of more than 800 °C herewith the size of the anatase phase crystallites and the pore volume of the sample changes. The kinetics of photocatalytic oxidation of DB in the presence of TiO₂ nanotubes under oxygen pressure has been studied, as well as long-term stability with repeated use of TiO₂ as a photocatalyst.

Keywords: *nanotubes, hydrothermal synthesis, anatase, photocatalytic activity, pressure, oxygen.*

Received 12 February, 2018