

УДК 544-169:54.061:54.062:54.063

ПОЛУЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО АНАТАЗА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ

Оболенская Л.Н., Доморошина Е.Н., Савинкина Е.В., Кузьмичева Г.М.

*Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва, e-mail: galkuz@orc.ru*

Для повышения фотокаталитической активности и сдвига спектрального отклика в видимую область синтезированные сульфатным методом образцы диоксида титана с нано-анатазом были модифицированы марганцем (IV). Показано влияние способа модифицирования на состав исходных образцов с нано-диоксидом титана, температуры и длительности отжига на фазовый переход нано-анатаз – нано-рутил и на их соотношение в образце, а также на размер областей когерентного рассеяния. Комплексное исследование структурных и фотокаталитических свойств исходных и отожженных при разных температурах образцов позволило сделать вывод о связи их фотокаталитических свойств с содержанием нано-рутила в составе образцов и с размерами областей когерентного рассеяния: максимальная фотокаталитическая активность достигается при размере областей когерентного рассеяния $D \sim 55 \dots 60$ Å, а присутствие рутила ухудшает фотокаталитические свойства.

Ключевые слова: нано-анатаз, модифицирование марганцем, фотокатализ при видимом свете

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF NANOSIZED ANATASE MODIFIED BY MANGANESE (IV)

Obolenskaya L.N., Domoroschina E.N., Savinkina E.V., Kuzmicheva G.M.

Lomonosov State University of Fine Chemical Tehnology, Moscow, e-mail: galkuz@orc.ru

To improve the photocatalytic activity and shift the spectral response in the visible region the samples of nanosized titanium dioxide with nano-anatase were synthesized by the sulfate method and modified with manganese (Mn (IV)). The influence of the method of modifying on the composition of the initial samples with nano-titanium dioxide and the temperature and annealing time on the phase transition of nano-anatase – nano-rutile and their ratio in the sample, as well as the size of the coherent scattering was obtained. Comprehensive study of the structural and photocatalytic properties of the original and annealed at different temperatures samples allowed conclusion the relationship between their photocatalytic properties, amount of nano-rutile in the samples and the size of the coherent scattering: the maximum of photocatalytic activity was achieved when the size of the coherent scattering was $D \sim 55 \dots 60$ Å and the presence of rutile worsened photocatalytic properties.

Keywords: nanosized anatase, modification with manganese(IV), visible light photocatalysis

Диоксид титана считается наиболее эффективным фотокатализатором для разложения широкого круга органических и неорганических токсичных веществ [3], причем фотокаталитические свойства наноразмерного анатаза признаются лучшими [7]. Однако такой фотокатализатор может работать лишь под действием УФ-излучения с длиной волны < 386 нм, что соизмеримо с шириной запрещенной зоны анатаза (3,2 eV соответствует 387 нм) [5]. При уменьшении ширины запрещенной зоны TiO_2 или появлении в ней примесных энергетических уровней «красная граница» фотопоглощения сдвигается в сторону более длинноволнового видимого диапазона (т.е. максимальная длина волны «рабочей» спектральной области увеличивается, а минимально необходимая для фотовозбуждения энергия квантов уменьшается). Для приготовления фотокатализаторов на основе диоксида титана, активных под видимым светом, используют преимущественно фотосенсибилизацию, в частности, допирование [2] или модифицирование [8]. Допирование, как правило, проводится при

повышенных температурах, что удается избежать модифицированием диоксида титана. При этом используются органические красители, а также окрашенные неорганические и координационные соединения.

Цель работы – модификация диоксида титана марганцем(IV) для повышения фотокаталитической активности образцов и сдвига спектрального отклика в видимую область.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования были образцы, полученные сульфатным методом [1], условия модифицирования которых приведены в таблице.

Рентгеновская съёмка образцов с вращением проведена на дифрактометре HZG-4 (Ni – фильтр): $\text{CuK}\alpha$ на дифрагированном пучке в пошаговом режиме (время набора импульсов 10 с, величина шага $0,02^\circ$, интервал углов $2 \dots 80^\circ 2\theta$). Качественный фазовый анализ образцов проведен с использованием базы данных JCPDS PDF-2 и оригинальных работ. При расчете размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) применяли формулу Дебая–Шеррера (уширение дифракционных пиков обусловлено только размерным эффектом): $D, \text{ \AA} = K\lambda/\beta \cos \theta$, где λ – длина волны, $2\theta \sim 25^\circ$, β – ширина пика на по-

ловине высоты, $K = 0,9$. Стандартное отклонение величины $D \pm 5\%$. Соотношение рутила и анатаза в образцах определялось по уравнению: $x_p, \% = 1 \cdot 100 / (1 + 0,794I_a/I_p)$, где $x_p, \%$ – содержание рутила в смеси, I_a и I_p – интегральные интенсивности соответственно 101 и 110 рефлекса анатаза и рутила [9].

Условия получения образцов

Образец	Условия получения
1	1) Нагревание смеси 7,35 г $TiOSO_4 \cdot H_2O \cdot H_2SO_4$ (Aldrich, 2012) с 40 мл воды до $t = 91^\circ C$ и выдерживание (при перемешивании) при $t = 95-98^\circ C$ в течение 16 мин с последующим термостатированием суспензии при $t = 80 \pm 0,5^\circ C$ в течение 4 ч; 2) ввод в реакционную смесь через 1 ч термостатирования 10 М раствора H_2O_2 (5 мл), а через 2,5 ч термостатирования – 0,05 М раствора $KMnO_4$ (20 мл); 3) отделение осадка вакуумным фильтрованием (через несколько суток), промывание его водой и ацетоном, высушивание в шкафу ($t \sim 100^\circ C$, 1 ч), УФ облучение (125 Вт) в течение 1 ч
5	1) Диспергирование 0,24 г промышленного нано- TiO_2 (марки HombifineN) в 0,05 М растворе $KMnO_4$ (24 мл) и выдерживание полученной суспензии (при перемешивании) при $t = 56-60^\circ C$ в течение 10 мин; 2) УФ-облучение реакционной смеси (125 Вт, при перемешивании) в течение 1 ч; 3) отделение осадка вакуумным фильтрованием (через несколько суток), промывание его водой и ацетоном, высушивание в шкафу ($t \sim 100^\circ C$, 1 ч), УФ-облучение (125 Вт) в течение 1 ч
6	1) Нагревание смеси 7,35 г $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ (СССР, 1990) с 40 мл воды до $t = 98^\circ C$ и выдерживание (при перемешивании) при $t = 97-102^\circ C$ в течение 25 мин с последующим введением в реакционную смесь 10 М раствора H_2O_2 (10 мл) и (через 2 мин перемешивания реакционной смеси) – 0,01 М раствора $KMnO_4$ (40 мл); 2) термостатирование полученной суспензии при $t = 75 \pm 0,5^\circ C$ в течение 5 ч; 3) отделение осадка вакуумным фильтрованием (через несколько суток), промывание его водой и ацетоном, высушивание в шкафу ($t \sim 100^\circ C$, 1 ч)
9	1) Нагревание смеси 3,85 г $TiOSO_4 \cdot H_2O \cdot H_2SO_4$ (Aldrich, 2012) с 20 мл воды до $t = 88^\circ C$ и выдерживание (при перемешивании) при $t = 90-94^\circ C$ в течение 4 мин до просветления реакционной смеси (т.е. до превращения суспензии в коллоидный раствор); 2) выдерживание реакционной смеси (при перемешивании) при $t = 88-92^\circ C$ в течение 2,5 мин и охлаждение полученного прозрачного (при любом угле наблюдения) золь в ледяной бане (до $t = 0^\circ C$); 3) смешение 0,6 М раствора ацетата марганца (II) (32 мл) и 0,9 М раствора перманганата калия (32 мл) и выдерживание полученной суспензии (при перемешивании и облучении галогеновой лампой мощностью 250 Вт) при $t \sim 76^\circ C$ в течение 1 ч (до исчезновения фиолетовой окраски жидкой фазы) 4) отделение осадка вакуумным фильтрованием (через несколько суток), промывание его водой и ацетоном, высушивание в шкафу ($t \sim 100^\circ C$, 1 ч), УФ облучение (125 Вт) в течение 1 ч; 5) диспергирование 0,282 г полученного в п. 4 порошка в титанооксидном золе, полученном в п. 2 и термостатирование суспензии при $t = 80 \pm 0,5^\circ C$ в течение 7 ч; 6) отделение осадка вакуумным фильтрованием (через несколько суток), промывание его водой и ацетоном, высушивание в шкафу ($t \sim 100^\circ C$, 1 ч)
12	Промышленный фотокатализатор $TiO_2(Mn^{IV})$ (Aldrich, 2012, CAS № 13463-67-7)

Фотокаталитическая активность образцов изучена на модельной реакции фотокаталитического разложения красителя метилового оранжевого (MeO) [10]: исходная концентрация водного раствора MeO (c_0) – 1,04 ммоль/л, массовая концентрация суспендированного фотокатализатора – 0,4 г/л. Отношение текущей концентрации MeO (после облучения смеси в течение τ минут галогеновой лампой мощностью 250 Вт) к исходной (величина c/c_0) контролировали спектрофотометрически по изменению интенсивности полосы поглощения MeO при длине волны около 490–510 нм.

Результаты исследования и их обсуждение

Серия 1

В данной серии в качестве исходного был взят модифицированный марганцем (IV) образец 1 (таблица), дифрактограмма которого представлена на рис. 1,а.

Образец 1 содержит в основном нанокристаллический анатаз с $D = 60(3) \text{ \AA}$. При отжиге этого образца при $t = 400^\circ C$

с увеличением длительности выдержки при этой температуре от 1 ч (образец 2) до 7 ч (образец 4) увеличивается содержание рутила (соответственно от ~ 61,5% до ~92%). При этом по сравнению с образцом 1 в образцах 2 и 4 величина D для анатаза больше ($D = 265(13) \text{ \AA}$). На дифрактограммах образцов 3 и 4 появляется дифракционное отражение при $2\theta \sim 11,5^\circ$ (межплоскостное расстояние $d \sim 7,72 \text{ \AA}$). Фазовый анализ не позволил по одному отражению уверенно определить примесную фазу, но тем не менее данный рефлекс характерен для фаз $H_xTi_2O_7$, в частности, $H_2Ti_2O_7$ (JCPDS № 47-0561), $H_3Ti_2O_7 \cdot xH_2O$ (JCPDS № 47-0124), $Ti_2O_7 \cdot nH_2O$, $Ti_2(OH)_2$, $Ti_4O_7(OH)_2 \cdot xH_2O$ (JCPDS № 48-1278) и титанатов. В любом случае эта фаза (в дальнейшем будем называть эту фазу с $2\theta \sim 12^\circ$ «гидролизный диоксид титана») содержит группы OH или (и) H_2O , и содержание ее увеличивается при переходе от образца 3

к образцу 4. Данный факт свидетельствует о том, что изучаемые материалы представляют собой совокупность сравнительно слабо взаимодействующих нано-кристаллических частиц анатаза и рентгеноаморфных частиц «гидролизного диоксида титана», причем при отжиге они переходят

сначала в аморфное, а потом и в наноразмерное состояние.

Как видно из рис. 1, д, фотокаталитические свойства ухудшаются при переходе от образца 1 ($k = 0,08685 \text{ мин}^{-1}$) к образцу 4: $k = 0,00206 \text{ мин}^{-1}$ для образца 2 и $k = 0,00046 \text{ мин}^{-1}$ для образца 4.

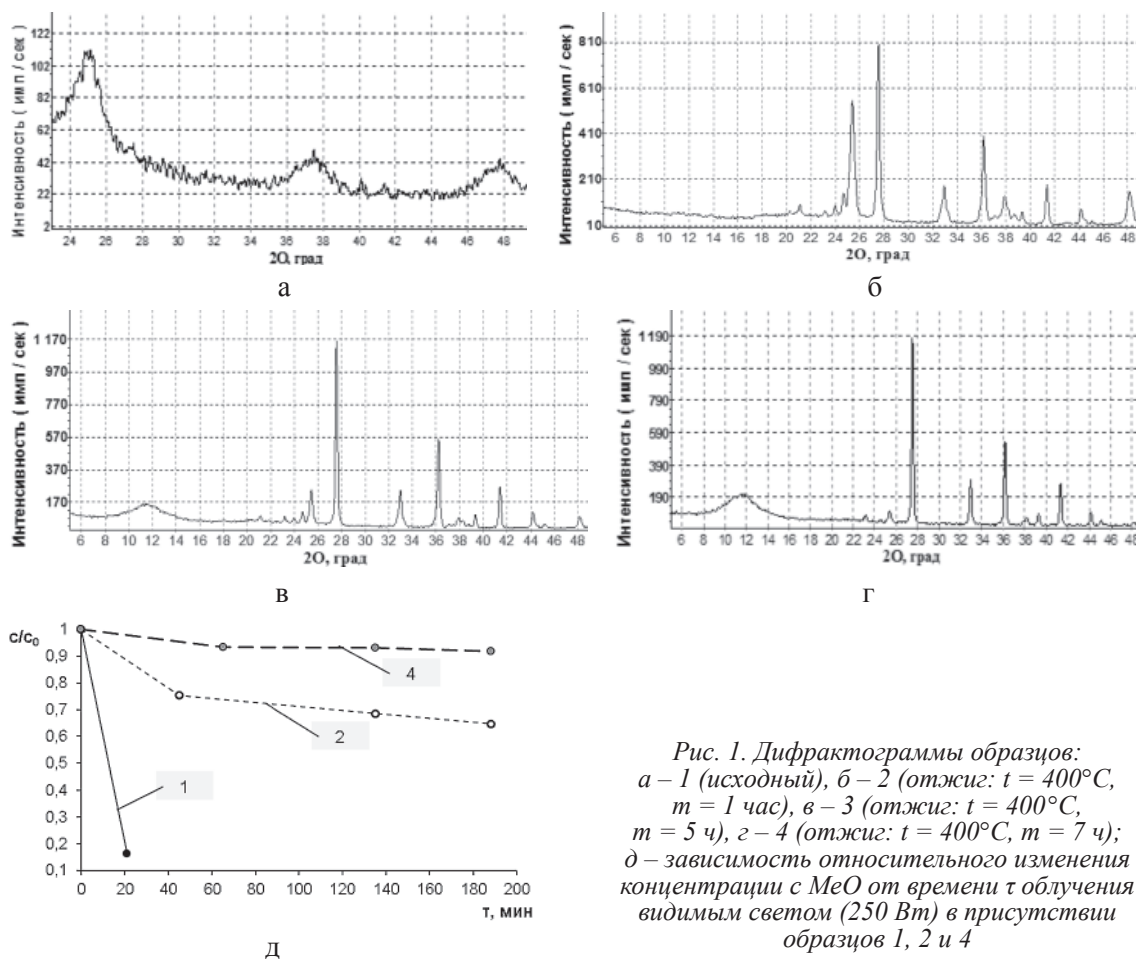


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: а – 1 (исходный), б – 2 (отжиг: $t = 400^\circ\text{C}$, $t = 1$ час), в – 3 (отжиг: $t = 400^\circ\text{C}$, $t = 5$ ч), г – 4 (отжиг: $t = 400^\circ\text{C}$, $t = 7$ ч); д – зависимость относительного изменения концентрации с MeO от времени t облучения видимым светом (250 Вт) в присутствии образцов 1, 2 и 4

Такое изменение свойств может быть связано с увеличением размеров ОКР нано-анатаза или (и) увеличением содержания фазы рутила.

Серия II

В данной серии в качестве исходных были взяты коммерческий образец Nombifine N и полученный нами образец с наноразмерным анатазом, которые были модифицированы марганцем (IV) (соответственно образцы 5 и 6) (рис. 2). Оба образца содержат только наноразмерный анатаз с размерами ОКР: $D = 80(4) \text{ \AA}$ (образец 5) и $D = 55(3) \text{ \AA}$ (образец 6).

По фотокаталитическим свойствам образец 6 сопоставим с образцом 1 (серия I) и лучше по сравнению с образцом 5 – Nombifine (Mn^{IV}). Необходимо отметить, что по результатам работы [4] модифицированный марганцем коммерческий образец

Nombikat оказался наиболее перспективным по сравнению с другими диоксидами титана в качестве катализаторов для низкотемпературного каталитического восстановления NO .

Серия III

Данная серия представлена двумя образцами (таблица, рис. 3), которые отличаются как составами (образец 7: ~65% нано-анатаз и ~35% гидролизный диоксид титана; образец 8 – ~65% нано-анатаз и ~35% нано-рутил), так и размерами ОКР: ($D = 25(3) \text{ \AA}$ для образца 7 и $D = 100(5) \text{ \AA}$ для образца 8).

Фотокаталитические свойства значительно ухудшаются при переходе от образца 7 ($k = 0,022 \text{ мин}^{-1}$) к образцу 8 ($k = 0,019 \text{ мин}^{-1}$). Такое изменение свойств может быть связано и (или) с увеличением размеров ОКР, и (или) с присутствием на-

но-рутила. Если сравнить эти результаты с результатами, полученными при изучении образцов 1 и 6, можно сделать предварительный вывод, что гидролизный диоксид титана не оказывает заметного влияния на

скорость фотореакции, во-первых, а, во-вторых, существенную роль в появлении фотокаталитических свойств действительно играет размер ОКР, причем величина $D \sim 25 \text{ \AA}$ явно мала для их оптимизации.

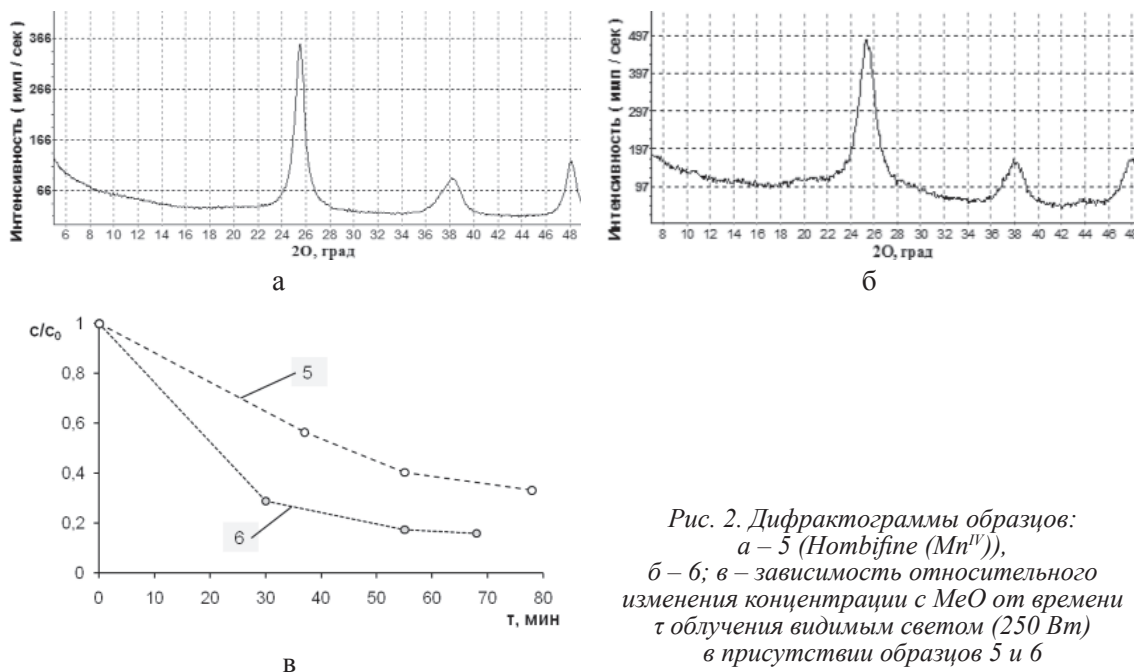


Рис. 2. Дифрактограммы образцов: а – 5 (Hombifine Mn^{IV}), б – 6; в – зависимость относительного изменения концентрации с MeO от времени t облучения видимым светом (250 Вт) в присутствии образцов 5 и 6

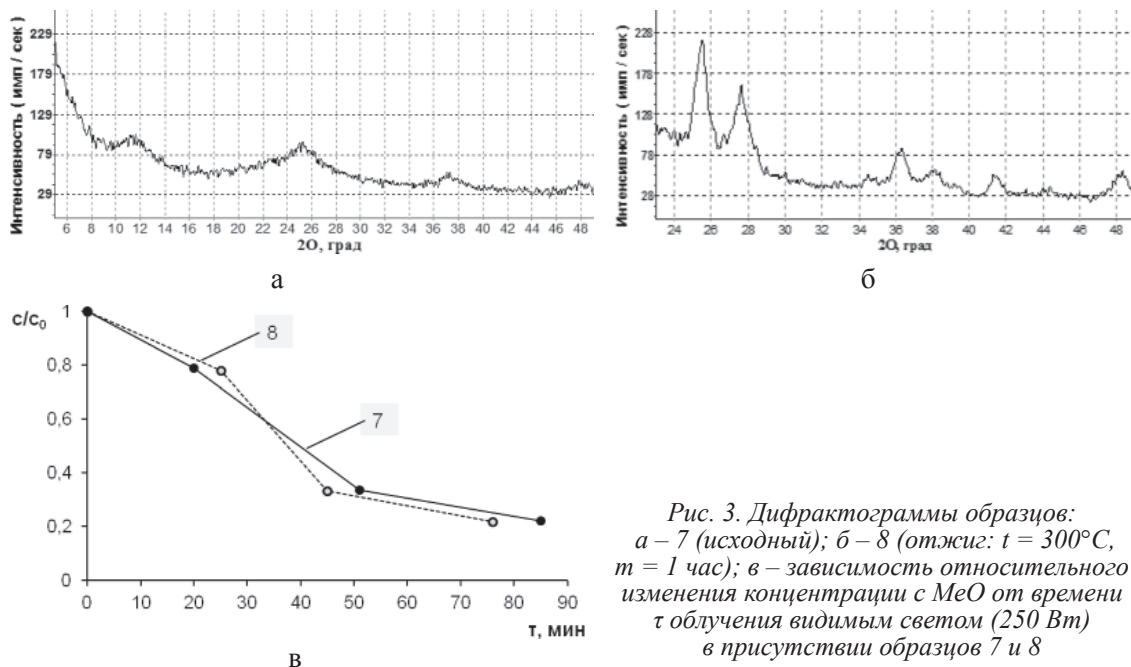


Рис. 3. Дифрактограммы образцов: а – 7 (исходный); б – 8 (отжиг: $t = 300^\circ\text{C}$, $t = 1$ час); в – зависимость относительного изменения концентрации с MeO от времени t облучения видимым светом (250 Вт) в присутствии образцов 7 и 8

Необходимо отметить, что в данном случае уже при $t = 300^\circ\text{C}$ в образце 8 присутствует нано-рутил в количестве $\sim 35\%$. Результаты исследования образцов серий I и III свидетельствуют о том, что переход из нано-анатаза в нано-рутил в модифицированных Mn (IV) образцах начинается при бо-

лее низких температурах (по крайней мере, не выше 300°C), чем в «немодифицированных» образцах, причем степень трансформации структуры анатаза в структуру рутила увеличивается с увеличением длительности нагрева. Полученные нами результаты не противоречат данным работы [9].

Серия IV

Образец 9 представляет собой начальную стадию образования nano-диоксида титана: основная доля принадлежит гидролизованному диоксиду титана (~84%), а на долю nano-анатаза и nano-рутила приходится соответственно ~6% и ~10% (рис. 4,а). Необходимо обратить внимание, что уже в данном образце присутствует nano-рутил, образование которого при данных условиях синтеза обусловлено большой концентрацией MnO_2 в растворе (см. таблицу). При отжиге образца 9 при $t \approx 400^\circ C$ в течение первого часа (образец 10) увеличивается содержание nano-рутила (~65%) (рис. 4,б), а при продолжении отжига при той же температуре (образец 11) содержание nano-рутила достигает уже 100% (рис. 4,в). В этом же ряду образцов наблюдается увеличение размеров ОКР: $D = 70(4) \text{ \AA}$ (образец 9) и $D = 90(4) \text{ \AA}$ (образец 10) для nano-анатаза, $D = 160(8) \text{ \AA}$ (образец 9) для nano-рутила.

Фотокаталитические свойства образцов 9 и 10 оказались хуже, чем у образцов 1 и 6, но значительно лучше, чем у коммерческого образца TiO_2 , содержащего 1% Mn фирмы Sigma Aldrich (обра-

зец 12, рис. 4,г), который содержит ~75% рутила ($D = 275(14) \text{ \AA}$) и ~25% анатаза ($D = 275(14) \text{ \AA}$). Таким образом, основываясь на полученных данных, можно сделать вывод, что фотокаталитические свойства коррелируют с размерами ОКР, и максимальная фотокаталитическая активность достигается при $D \sim 55...60 \text{ \AA}$.

Известно, что с размерами наночастиц (во многих работах наночастицы приравниваются к кристаллитам, а они, в свою очередь, к размерам ОКР), связана ширина запрещенной зоны, являющаяся одним из основных параметров фотокатализатора: по мере уменьшения ширины запрещенной зоны TiO_2 увеличивается сдвиг края его фотопоглощения в видимую область (в сторону больших длин волн) и наоборот. В работе [6] исследована связь ширины запрещенной зоны TiO_2 с размерами наночастиц, а в [7] найдено, что при уменьшении размеров наночастиц от 29 до 17 нм ширина запрещенной зоны уменьшается, а для размеров 3,8; 4,9 и 5,7 нм – увеличивается на 0,05; 0,012 и 0,036 эВ соответственно, что связывается с наличием агрегации.

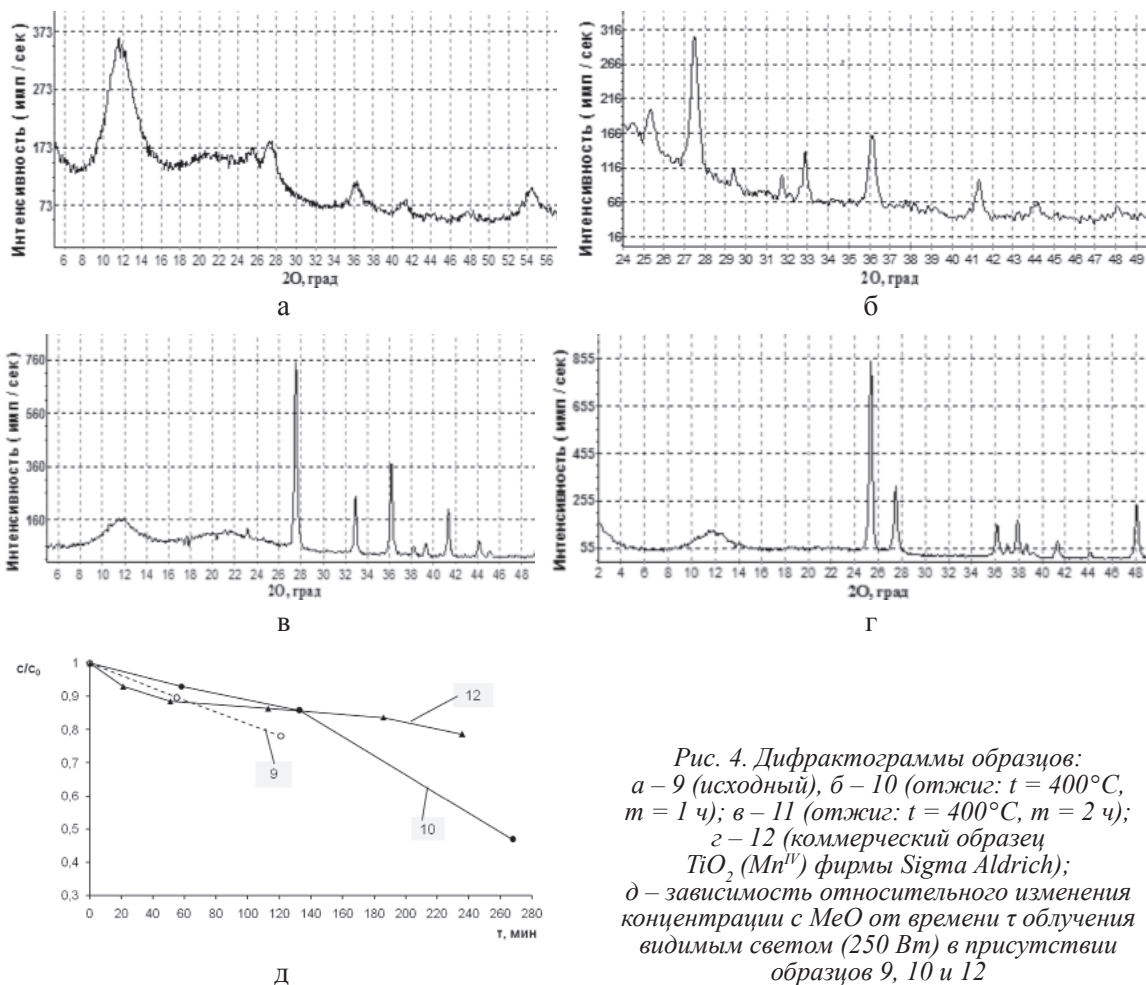


Рис. 4. Дифрактограммы образцов: а – 9 (исходный), б – 10 (отжиг: $t = 400^\circ C$, $t = 1$ ч); в – 11 (отжиг: $t = 400^\circ C$, $t = 2$ ч); г – 12 (коммерческий образец TiO_2 (Mn^{IV}) фирмы Sigma Aldrich); д – зависимость относительного изменения концентрации с MeO от времени t облучения видимым светом (250 Вт) в присутствии образцов 9, 10 и 12

Отсюда следует, что скорость фотореакции будет определяться размерными параметрами нанобъектов, что и было показано в данной работе для модифицированных Mn(IV) образцов с нано-анатазом, а оптимальный размер способствует наилучшему соотношению скоростей рекомбинации пар электрон–дырка в объеме и на поверхности.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.1621.

Список литературы

1. Кузьмичева Г.М. Получение, характеристика и свойства наноразмерных модификаций диоксида титана со структурами анатаза и η -TiO₂ // Кристаллография. – 2010. – Т. 55. № 5. – С. 913–918
2. Banerjee A.N. The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO₂-based nanostructures // *Nanotechnology, Science and Applications*. – 2011. – Vol. 4. – P. 35–65
3. Chen X., Mao S.S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. № 7. – P. 2891–2959
4. Ettireddy P.R. Surface characterization studies of TiO₂ supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH₃ // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. Vol. 76. P. 123–134.
5. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects// *AAPPS Bulletin*. – 2007. – Vol. 17. № 6. – P. 12.
6. Kormann C., Bahnemann D.W., Hoffmann M.R. Preparation and Characterization of Quantum-Size Titanium Dioxide // *J. Phys. Chem.* 1988. – Vol. 92. – P. 5196–5201
7. Lin H. Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – Vol. 68. – P. 1–11
8. Pei D., Luan J. Development of Visible Light-Responsive Sensitized Photocatalysts// *International Journal of Photoenergy*. – 2012. – Vol. 2012. – ID 262831.

9. Riyas S., Krishnan G., Mohandas P.N. Polymorphism in TiO₂ under the influence of CuO and MnO₂ // *Journal of Ceramic Processing Research*. – 2006. – Vol. 7. № 4. – P. 301–306.

10. Savinkina E.V., Kuzmicheva G.M., Obolenskaya L.N. A novel titania-based photocatalyst for water purification// *Int. J. Energy Environ.* – 2012. – Vol. 6, № 2. – P. 268–275.

References

1. Kuzmicheva G.M., Savinkina E.V., Obolenskaya L.N., Belogorokhova L.I., Mavrin B.N., Chernobrovkin M.G., Belogorokhov A.I. *Crystallography Reports*, 2010, Vol. 55, no. 5, pp. 913–918.
2. Banerjee A.N. *Nanotechnology, Science and Applications*, 2011, Vol. 4, pp. 35–65.
3. Chen X., Mao S.S., *Chem. Rev.*, 2007, Vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959.
4. Ettireddy P.R., Ettireddy E., Mamedov S., Boolchand P., Smirniotis P.G., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, Vol. 76, pp. 123–134.
5. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A., *AAPPS Bulletin*, 2007, Vol. 17, no. 6, pp. 12.
6. Kormann C., Bahnemann D.W., Hoffmann M.R. *J. Phys. Chem.* 1988, Vol. 92, pp. 5196–5201.
7. Lin H., Huang C.P., Ismat Shah W. Li, C. Ni, S., Tseng Yao-Hsuan. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, Vol. 68, pp. 1–11.
8. Pei D., Luan J. *International Journal of Photoenergy*, 2012, Vol. 2012, ID 262831.
9. Riyas S., Krishnan G., Mohandas P.N. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2006, Vol. 7, no. 4, pp. 301–306.
10. Savinkina E.V., Kuzmicheva G.M., Obolenskaya L.N. *Int. J. Energy Environ.*, 2012, Vol. 6, no. 2, pp. 268–275.

Рецензенты:

Аминов Т.Г., д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва;

Чернышев В.В., д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва.

Работа поступила в редакцию 11.01.2013.