УДК 535.317.1:621.9.048

**Л. Ю. САДОВСКАЯ, Т. В. СВИРИДОВА,
Т. М. ЯКИМЕНКО, Д. В. СВИРИДОВ**

НАНОГЕТЕРОГЕННЫЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С ПРОЛОНГИРОВАННОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Продемонстрирована возможность создания гибридных оксидных фотокаталитических систем с пролонгированной окислительной активностью за счет комбинирования нанодисперсного диоксида титана с редокс-активным триоксидом молибдена, фотовосстановление которого при облучении обеспечивает накопление фотоиндуцированного заряда. Окисление образующихся при этом восстановленных форм триоксида молибдена кислородом воздуха в отсутствие облучения сопровождается генерацией активных форм кислорода.

The possibility of synthesis of hybrid oxide photocatalytic systems with prolonged oxidation activity has been demonstrated by means of combining nanodispersed titania particles with redox-active molybdenum trioxide capable to accumulate photoinduced charges due to its photoreduction. Oxidation of thus generated reduced forms of molybdenum oxide in the dark conditions yields reactive oxygen species.

Ключевые слова: диоксид титана; триоксид молибдена; фотокатализ; сольвотермический синтез; окислительная активность; ультрафиолетовое излучение.

Keywords: titanium dioxide; molybdenum trioxide; photocatalys; solvothermal synthesis; oxidation activity.

Актуальность поиска новых способов синтеза полупроводниковых оксидных материалов, способных выступать в роли фотокаталитических систем, обусловлена возможностью создания на их основе высокоэффективных технологий безреагентного уничтожения патогенных микроорганизмов в водных и воздушных средах, а также самостерилизующихся и самоочищающихся покрытий. Благодаря высокой фотокаталитической активности и фотокоррозионной стабильности наноструктурный диоксид титана рассматривается в последнее время в качестве одного из наиболее перспективных полупроводниковых фотокатализаторов [1]. В основе биоцидной активности диоксида титана лежит действие различных форм активного кислорода (радикалов $\cdot OH$ и $\cdot O_2^-$), а также пероксида водорода, которые в условиях облучения образуются с участием как фотоэлектронов из зоны проводимости, так и фотодырок из валентной зоны [2].

В настоящее время исследования в области гетерогенного фотокатализа сосредоточены на поиске эффективных способов получения диоксида титана в виде наноструктурных пленок, а также на поиске возможностей комбинирования TiO_2 с другими оксидами, способными обеспечить повышение эффективности фотокатализа, и металлическими наночастицами, увеличивающими патофизиологическую активность системы в целом. Эти подходы открывают широкие перспективы по целенаправленному дизайну фотокаталитических систем и их адаптации к различным практическим приложениям [3, 4]. В частности, можно ожидать, что использование частиц оксидов переходных элементов, демонстрирующих ярко выраженную способность к фотовосстановлению (как прямому, так и в составе гетероструктур, включающих фотоактивный полупроводник) с последующим реверсированием за счет взаимодействия с молекулярным кислородом, сопровождающимся образованием пероксидных соединений, обеспечит продолжительную генерацию активных форм кислорода после прекращения облучения.

Очевидно, что благодаря слоистому строению оксидов переходных элементов, имеющих развитую систему внутренних каналов для переноса заряд-компенсирующих ионов (прежде всего, ионов водорода), будет доступна высокая эффективность аккумулирования фотогенерированных зарядов в системах такого рода. Это аккумулирование способно нивелировать распространенный недостаток разрабатываемых в настоящее время гибридных фотокаталитических систем, заключающийся в том, что в отсутствие облучения они не проявляют окислительную и антимикробную активность. Данный недостаток существенно ограничивает возможность их использования для обеспечения режима стерильности в производственных помещениях и помещениях медицинского назначения.

Дисперсные оксиды переходных металлов, пригодные для модифицирования диоксид-титанового фотокатализатора, как правило, получают с применением золь-гель технологий, а также различного рода методов, использующих реакции гидролиза органического прекурсора или легко гидролизующегося субстрата. В то же время сольвотермический синтез, основанный на проведении поликонденсации оксокислот переходных элементов в контролируемых условиях, открывает широкие возможности по получению нано- и микродисперсных оксидных фаз, способных к комбинированию с диоксидом титана в составе композитного фотокатализатора [5].

Цель настоящего исследования – создание наногетерогенных фотокаталитических систем, представляющих собой комбинацию фотоактивного нанокристаллического диоксида титана с нано- и микродисперсным оксидом молибдена, способным восстанавливаться при облучении за счет захвата электронов, генерированных в диоксиде титана, выполняющем роль фотоактивной компоненты гетероструктуры, а затем в процессе окисления молекулярным кислородом генерировать пероксид водорода в отсутствие облучения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основы гетерогенных пленочных фотокатализаторов был использован диоксид титана в виде водного коллоидного раствора, синтезированный методом контролируемого гидролиза $TiCl_4$ [6]. По данным рентгенографического анализа диоксид титана представлял собой нанокристаллический анатаз с размером областей когерентного рассеяния 3–4 нм (рис. 1).

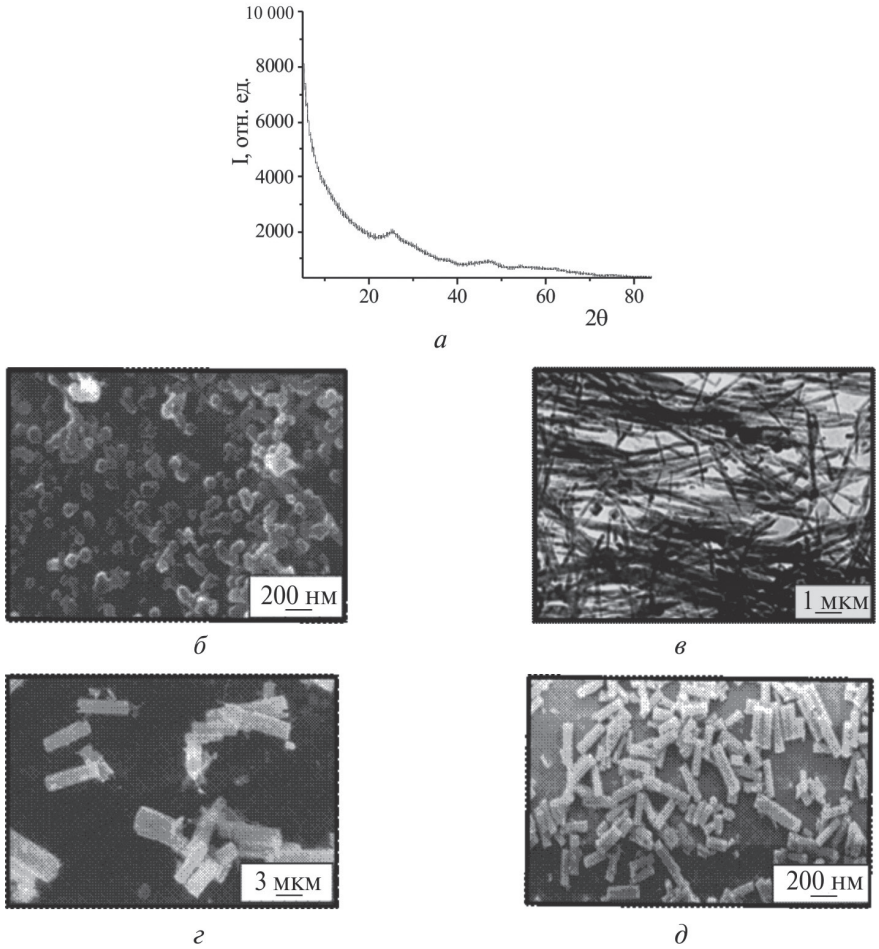

Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма диоксида титана, используемого в качестве основы фотокатализаторов (*а*) и микрофотографии (СЭМ – *б*, *г*, *д* и ПЭМ – *в*) частиц триоксида молибдена шарообразной формы (*б*), в виде усов (*в*), микро- (*г*) и ультрамикропризм (*д*)

Золи и суспензии триоксида молибдена, необходимые для получения наногетерогенных пленок TiO_2–MoO_3, синтезировали сольвотермическим и гидротермальным методами из водных растворов молибденовой оксокислоты.

В работе были использованы фазы триоксида молибдена с частицами с формой, близкой к шарообразной (размером 100–250 нм), а также в виде мультимикронных усов, микро- и ультрамикропризм (рис. 1). Детали синтеза подробно изложены ранее [5].

Окислительную активность фотокатализаторов исследовали в условиях облучения ртутной лампой (линия 365 нм), а также после прекращения облучения, измеряя величину диффузного отражения в области поглощения красителя Родамин 6G, нанесенного на поверхность слоя фотокатализатора, которую пересчитывали в величину, пропорциональную поверхностной концентрации красителя (Г).

Исследование размерно-морфологических характеристик частиц оксидных фаз, используемых для конструирования гетерогенных фотокатализаторов, проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1420 (метод СЭМ) и просвечивающего электронного микроскопа LEO 906E (метод ПЭМ, прямое препарирование).

Фотоэлектрохимическое исследование пленочных фотокатализаторов TiO_2 и TiO_2–MoO_3 выполняли в потенциостатических условиях с использованием потенциостата Autolab PGSTAT 101. Электродом сравнения и вспомогательным электродом служили хлорсеребряный и платиновый электроды соответственно. Полученные значения фототока представляли собой разность между током в условиях облучения и в его отсутствие.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования кинетики фотоокисления красителя Родамин 6G на поверхности пленочных фотокатализаторов TiO_2–MoO_3 (рис. 2) позволяют заключить, что способность к накоплению фотогенерированного в диоксид-титановой фазе заряда напрямую зависит не только от размера частиц триоксида молибдена, но и от их структурной организации. Наиболее эффективным с точки зрения повышения фотоактивности диоксид-титанового фотокатализатора в условиях непрерывного УФ-облучения оказывается промотирование его дисперсным триоксидом молибдена призматической морфологии. Последнее обстоятельство может быть объяснено слоистым строением, характерным для использованного гексагонального триоксида молибдена [5], что обеспечивает эффективный перенос заряд-компенсирующих ионов (протонов) в оксид-молибденовой фазе и создает благоприятные условия для захвата фотоэлектронов из TiO_2 за счет протекания редокс-превращения Mo(VI) → Mo(V).

Фотоактивность гибридных фотокатализаторов TiO_2–MoO_3 существенно зависит от содержания в них оксид-молибденовой фазы и может как превышать фотоактивность индивидуального TiO_2, достигая максимума при содержании MoO_3 16,6 мол. %, так и уступать ей (рис. 3).

Результаты выполненного эксперимента показывают, что наибольшее повышение окислительной активности фотокатализатора TiO_2–MoO_3 в отсутствие актиничного излучения удается достичь в случае промотирования фазы TiO_2 триоксидом молибдена в виде ультрамикропризм (рис. 4).

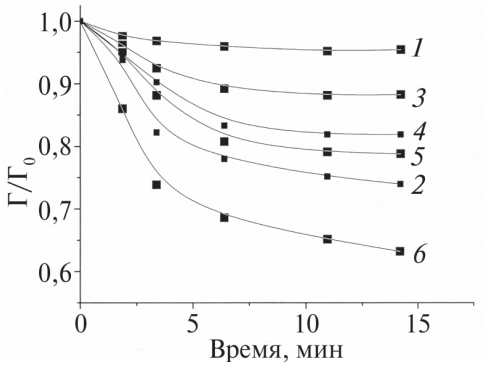

Рис. 2. Зависимость относительной поверхностной концентрации Родамина 6G от продолжительности непрерывного УФ-облучения на поверхности немодифицированной подложки (*1*), нанокристаллического TiO_2 (*2*), наногетерогенных фотокатализаторов TiO_2–MoO_3 с различным типом частиц оксид-молибденовой фазы: шарообразные (*3*) и иглоподобные (*4*) частицы; микропризмы (*5*); ультрамикропризмы (*6*). Содержание оксид-молибденовой фазы в наногетерогенном фотокатализаторе – 16,6 мол. %

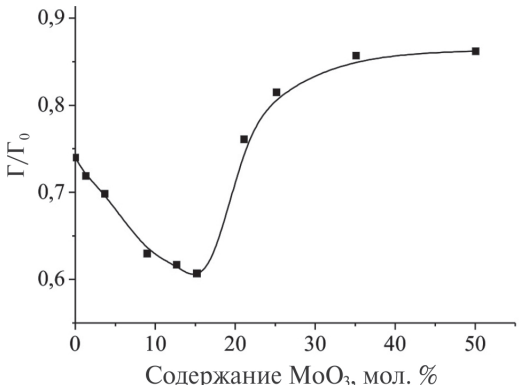

Рис. 3. Изменение относительной поверхностной концентрации Родамина 6G на поверхности фотокатализаторов TiO_2–MoO_3 при УФ-облучении в зависимости от содержания микропризм MoO_3. Время облучения 15 мин

Последнее находится в хорошем соответствии с результатами выполненного фотоэлектрохимического исследования, свидетельствующего о том, что переход от пленок на основе индивидуального TiO_2 к композитным пленкам TiO_2–MoO_3 сопровождается повышением эффективности разделения фотогенерированных зарядов (величина фототока в случае композита выше на ~30 %). Это является следствием характерного для ультрамикропризм

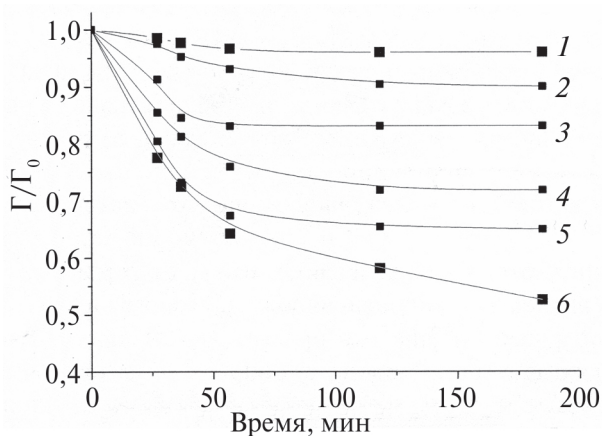

Рис. 4. Изменение относительной поверхностной концентрации Родамина 6G после УФ-облучения в течение 10 мин на поверхности немодифицированной подложки (*1*), пленки TiO_2 (*2*) и фотокатализаторов TiO_2–MoO_3 с различным типом частиц MoO_3: сферолиты (*3*); иглоподобные(*4*); микропризмы (*5*) и ультрамикропризмы (*6*). Содержание оксид-молибденовой фазы в фотокатализаторе – 16,6 мол. %

MoO_3 слоистого строения высокого отношения «поверхность – объем», что обеспечивает наиболее благоприятные условия для захвата фотогенерированных электронов оксид-молибденовой фазой и накопления заряда за счет образования водородных бронз переменного состава H_xMoO_3.

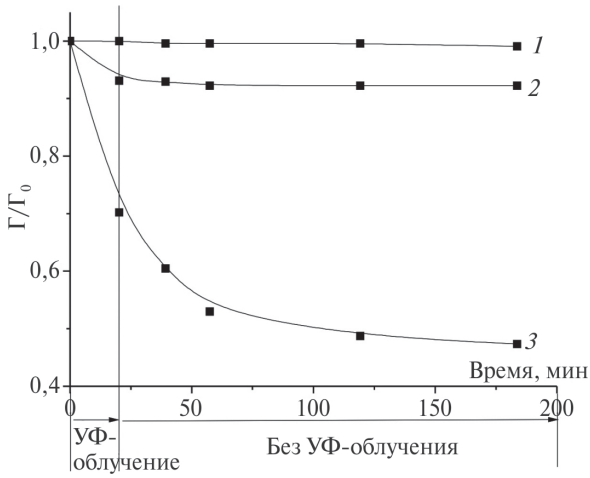

Рис. 5. Изменение относительной поверхностной концентрации Родамина 6G при УФ-облучении и после его прекращения в случае немодифицированной подложки (*1*), пленки TiO_2 (*2*) и наногетерогенного фотокатализатора TiO_2 – ультрамикропризмы MoO_3 (16,6 мол. %) (*3*)

Анализ кинетических кривых, представляющих собой зависимости относительной поверхностной концентрации красителя на поверхности планарного фотокатализатора в условиях УФ-облучения и после его прекращения, показывает, что в случае индивидуального диоксида титана расходование активных форм кислорода, обеспечивающих окислительную деструкцию молекул органического красителя, наблюдается в течение нескольких минут после прекращения актиничного излучения. В случае гибридных фотокаталитических систем наведенная окислительная активность является выраженно пролонгированной во времени и сохраняется в течение длительного временного промежутка (более 2 ч), постепенно снижаясь во времени (рис. 5). Сохранение окислительной активности после облучения может быть связано с аккумулированием фотогенерированного заряда с образованием восстановленных форм триоксида молибдена и их постепенным окислением кислородом воздуха с генерированием активных форм кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненного исследования позволяют заключить, что совмещение в рамках единой фотокаталитической системы фотоактивного наноструктурного диоксида титана с нанокристаллическим триоксидом молибдена, отличающимся выраженно слоистой структурой, обеспечивает создание фотокаталитических систем с наведенной окислительной активностью, сохраняющих способность окислять органические соединения длительное время после прекращения облучения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Fujishima A., Rao T. N., Truk D. A.* Titanium dioxide photocatalysis // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2000. Vol. 1. P. 1–21.

2. *Sunada K., Watanabe T., Hashimoto K.* Studies on photokilling of bacteria on TiO_2 thin film // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2003. Vol.156. P. 227–233.

3. *Agrios A. G., Pichat P.* State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO_2 // J. Appl. Electrochem. 2005. Vol. 35. P. 655–663.

4. *Shchukin D. G., Sviridov D. V.* Photocatalytic processes in spatially confined micro- and nanoreactors // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2006. Vol. 7. P. 23–26.

5. *Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V.* Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis // M. Ortiz, T. Herrera (eds.), Molybdenum: Characteristics, Production and Applications, Nova Sci. Publishers, N. Y., 2012. P. 147–179.

6. *Skorb E. V., Ustinovich E. A., Kulak A. I., Sviridov D. V.* Photocatalytic activity of $TiO_2 : In_2O_3$ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2008. Vol. 193. P. 97–102.

Поступила в редакцию 06.03.2016