

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ПОРОШКА ДИОКСИДА ТИТАНА В ФОТОКАТАЛИЗЕ

Г.А. Воронова

Томский политехнический университет

E-mail: voronova@tpu.ru

*Исследованы структурные особенности, физико-химические свойства электровзрывного порошка  $TiO_2$  с использованием методов рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, термического анализа, оптической спектроскопии. Установлено, что фотокаталитическая активность электровзрывного порошка  $TiO_2$  выше в сравнении с активностью коммерческого образца  $TiO_2$  марки Degussa P25. Сделано предположение о влиянии структурных особенностей и кристаллического строения электровзрывного порошка  $TiO_2$  на фотокаталитические свойства.*

### Ключевые слова:

Фотокатализ, фотокаталитическое окисление, электровзрывной нанопорошок, диоксид титана.

### Введение

Фотокатализ с участием дисперсных полупроводников является быстро развивающейся областью исследований, имеющей хорошие перспективы использования для очистки воды и воздуха [1–3]. В настоящее время практическое применение фотокатализа ограничено, главным образом, малой чувствительностью фотокатализаторов к видимому свету и низкой скоростью фотокаталитических реакций. Среди фотокатализаторов широкозонный полупроводник n-типа  $TiO_2$  является наиболее перспективным для широко круга фотокаталитических реакций вследствие своей активности, нетоксичности, стойкости к электрохимической и фотохимической коррозии. Из основных модификаций  $TiO_2$  (рутил, анатаз) наибольшей фотохимической активностью характеризуется анатаз, ширина запрещенной зоны которого составляет ~3,2 эВ [3, 4]. Предполагается, что большая активность анатаза по сравнению с рутилом связана с более высоким положением уровня Ферми, способности лучше адсорбировать кислород и высокой степени гидроксильирования [3]. Максимум поглощения  $TiO_2$  находится в ближней УФ-области ( $\lambda < 400$  нм). Большинство исследований посвящено изучению фотокаталитических процессов с участием коммерческого катализатора  $TiO_2$  Degussa P25 [4–6], активность которого часто принимается за эталонную.

Одним из перспективных методов получения широкой гаммы порошков неорганических материалов (металлов, сплавов, химических соединений и др.) является технология, основанная на процессе электрического взрыва проводника (ЭВП, ЭВП-технология) [7]. В получаемых частицах формируются размерные, структурные, фазовые, дефектные и другие энергетически насыщенные состояния [7].

Метод получения порошка  $TiO_2$  электрическим взрывом титановой проволоки в атмосфере, содержащей кислород [7, 9–11], позволяет получать частицы размером от 10 до 300 нм и контролировать химический, фазовый состав и структуру порошка.

Применение порошков, полученных электрическим взрывом, как фотокатализаторов весьма перспективно из-за наличия большого количества дефектов, и как следствие, поверхностных активных центров. Эти исследования являются новыми и могут расширить области применения порошков.

Целью данной работы было комплексное исследование структурных особенностей, физико-химических и фотокаталитических свойств электровзрывного порошка  $TiO_2$ .

### Методы исследования

Электровзрывной порошок  $TiO_2$  (ЭВП  $TiO_2$ ) получен в лаборатории ООО «Передовые порошковые технологии» РИТЦ СО РАН, г. Томск с помощью электрического взрыва титанового проводника в атмосфере аргона, содержащей кислород (15 об. %). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проведен с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000 ( $CuK_{\alpha}$ -излучение). Количественный анализ фазового состава выполнен с использованием баз данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Площадь удельной поверхности образцов измерена по методу БЭТ с использованием низкотемпературной адсорбции аргона. Запись оптических спектров ЭВП  $TiO_2$  проведена с помощью спектрофотометра UV-160A SHIMADZU. Размеры частиц образцов были оценены путем анализа микрофотографий, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Philips CM30. Для термического анализа образцов использовали дериватограф NETZSCH STA 409 PG/PC. Нагрев проводился в воздухе до 1000 °С со скоростью 10 град/мин.

Для проведения фотоэлектрохимических и фотокаталитических исследований образцы были нанесены на электропроводящую подложку, согласно [6]. Нанесение ЭВП  $TiO_2$  на подложку позволяет избежать стадии фильтрования суспензии при проведении эксперимента. В качестве подложки использовали пластинку из стекла марки Л-23 с нане-

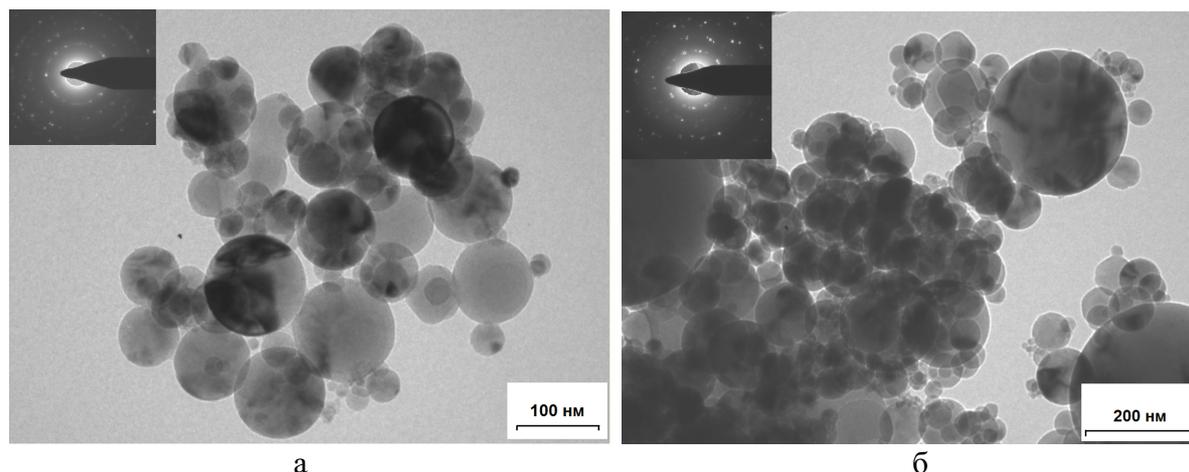


Рис. 1. Микрофотографии ЭВП  $\text{TiO}_2$ : а) отдельный агломерат, б) край крупного агломерата, содержащий крупные частицы с диаметром более 200 нм

сенным проводящим слоем  $\text{SnO}_2$ , допированного ионами фтора [6]. Рабочая толщина полученного покрытия составила 0,6 мкм. Полученные покрытия облучали УФ-излучением под углом  $90^\circ$  и регистрировали возникающий фототок. Для облучения использовано излучение калиброванной ртутной лампы высокого давления Zeiss ST41, снабженной интерференционным фильтром 365 нм. Для измерения интенсивности излучения использован метод ферриоксалатной актинометрии [12]. Интенсивность излучения  $P$  после светофильтра составила  $2,0 \cdot 10^8$  квант/с.

Фототок  $I_\phi$  на рабочем электроде (разница светового  $I_c$  и темнового  $I_t$  токов) регистрировался полярографически (полярограф ПУ-1) с использованием трехэлектродной схемы [13]: электрод сравнения  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (3М раствор  $\text{KCl}$ ), вспомогательный электрод – платина, рабочий электрод – стекло/ЭВП  $\text{TiO}_2$ . В качестве фонового электролита использован 1 мМ раствор шавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в 1 мМ растворе  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Фотокаталитическая активность ЭВП  $\text{TiO}_2$  была исследована в процессе разложения  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  с использованием проточного метода [14]. Изменение концентрации  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $C_0=1$  мМ) определялось по убыли концентрации общего органического углерода (о.о.у.) с помощью автоматического анализатора TOC Shimadzu 5000, снабженного автодозатором. В проточный реактор помещалась стеклянная пластинка с нанесенным на внутреннюю поверхность слоем ЭВП  $\text{TiO}_2$  толщиной 0,6 мкм. Пластинка с внешней стороны освещалась ртутной лампой под углом  $90^\circ$ . Раствор  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  подавался с помощью микронасоса с регулируемой скоростью потока. Эксперименты проведены при 300 К.

ЭВП  $\text{TiO}_2$  представляет собой порошок светлосерого цвета. Результаты исследования структуры ЭВП  $\text{TiO}_2$  с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) приведены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что частицы имеют преимущественно правильную сферическую форму. Формируемые частицы порошка ЭВП  $\text{TiO}_2$  (с размерами от 30 до 350 нм) значительно агломерированы. На рис. 2 представлена гистограмма распределения частиц ЭВП  $\text{TiO}_2$  по размерам, полученная из анализа данных ПЭМ.

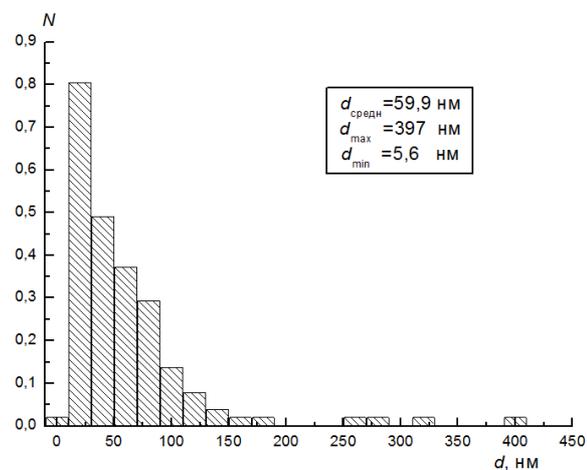


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц ЭВП  $\text{TiO}_2$  по размерам по данным ПЭМ. Обозначения:  $d$  – диаметр частиц,  $N$  – доля частиц от общего числа измерений

Распределение имеет мономодальный характер. Максимум распределения составляют частицы с диаметром 20...30 нм. Среднечисловой диаметр частиц составил 60 нм. Встречаются частицы более крупного размера, диаметр которых достигает 350...400 нм, что связано с особенностями технологии получения [7, 9, 10]. Таким образом, согласно имеющейся классификации материал можно отнести к наноструктурному. Эффективность процесса фотоиндуцированного возникновения носителей заряда для образца ЭВП  $\text{TiO}_2$ , состоящего из агломератов частиц разного размера, может быть выше.

Величина площади удельной поверхности  $S_{уд}$  составила  $17 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для образца сравнения  $\text{TiO}_2$  Degussa P25  $S_{уд}=55 \text{ м}^2/\text{г}$ . Микродифракционные картины для ЭВП  $\text{TiO}_2$  (рис. 1, вставки) представляют собой кольца, состоящие из отдельных разрешенных рефлексов. Подобная микродифракционная картина характерна для нанокристаллических систем.

На рис. 3 приведены рентгенодифрактограммы образцов. В табл. 1 приведены данные РФА.

$I$ , усл. ед.

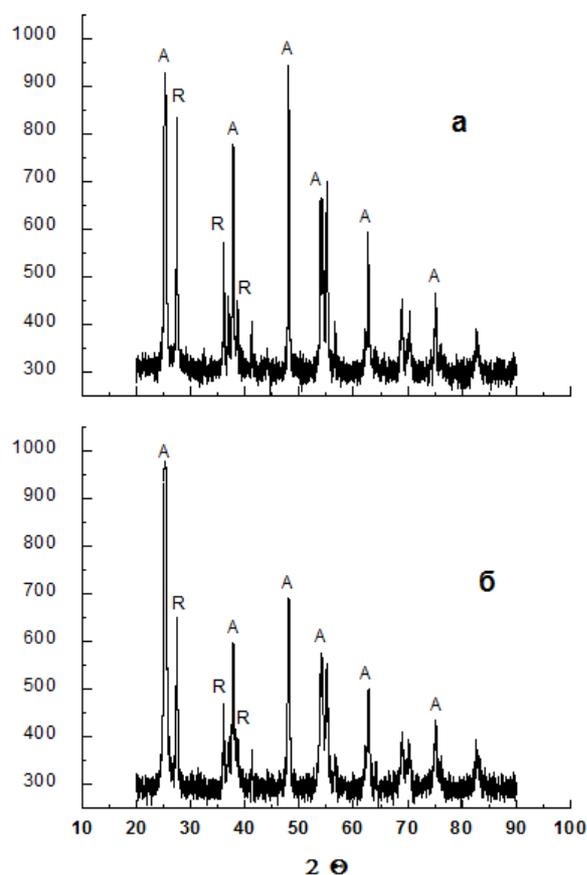


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы образцов  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 (а) и ЭВП  $\text{TiO}_2$  (б). Условные обозначения фаз: А – анатаз, R – рутил

Согласно данным рентгеновской дифракции обнаруженные фазы хорошо окристаллизованы, содержание фаз для образцов отличается незначительно (табл. 1). Недоокисленный металлический титан не обнаружен. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определен по методу Шерера. В ЭВП  $\text{TiO}_2$  ОКР анатаза в 2 раза больше, а рутила – в 2 раза меньше по сравнению с подобными значениями для  $\text{TiO}_2$  Degussa P25. Таким образом, различия между образцами заключаются в размерах кристаллитов обнаруженных фаз.

По данным термического анализа ЭВП  $\text{TiO}_2$  не окисляется при нагревании в воздухе до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , что свидетельствует об отсутствии в составе металлического титана.

Спектр оптического поглощения образца ЭВП  $\text{TiO}_2$  приведен на рис. 4. Максимум поглощения со-

ставляет  $354 \text{ нм}$ . Фотокаталитическая активность ЭВП  $\text{TiO}_2$ , таким образом, проявляется под действием излучения с длиной волны менее  $400 \text{ нм}$  [3].

Таблица 1. Структурные характеристики образцов ЭВП  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 по данным РФА

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %	Размеры ОКР, нм
ЭВП $\text{TiO}_2$	Анатаз	77	52,0
	Рутил	23	20,17
$\text{TiO}_2$ Degussa P25	Анатаз	84	27,65
	Рутил	16	41,75

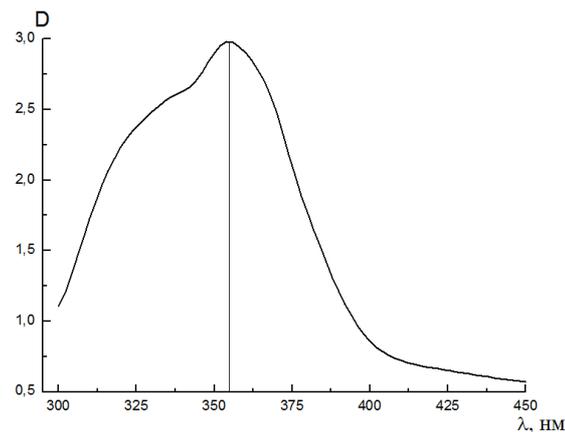


Рис. 4. Спектр оптического поглощения образца ЭВП  $\text{TiO}_2$

Для доказательства полупроводниковой природы фотокаталитической активности ЭВП  $\text{TiO}_2$  на рис. 5 приведена вольтамперная характеристика (ВАХ) рабочего электрода, покрытого слоем ЭВП  $\text{TiO}_2$  толщиной  $0,6 \text{ мкм}$  на электропроводящей подложке. Возникающий при периодическом УФ-освещении рабочего электрода фототок ( $I_\phi$ ) регистрировался как разница светового и темнового тока:  $I_\phi = I_c - I_m$ , где  $I_c$  – световой ток (при УФ-освещении),  $I_m$  – темновой ток (без УФ-освещения).

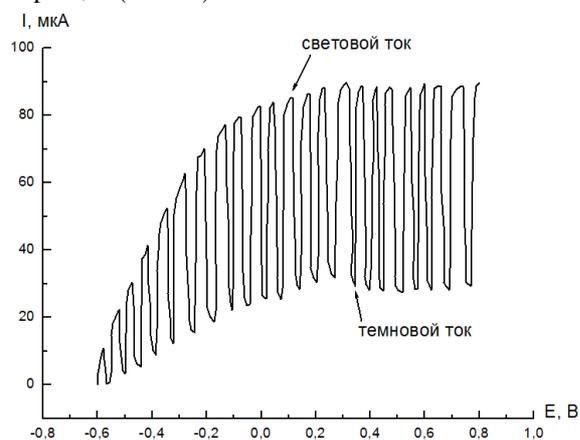
Увеличение приложенного потенциала  $E$  от  $-0,6$  до  $0,8 \text{ В}$  приводит к возрастанию  $I_\phi$  и при значениях  $E=0,3 \text{ В}$   $I_\phi$  достигает максимального значения  $40...45 \text{ мкА}$ . Дальнейшее увеличение  $E$  не приводит к заметному изменению как  $I_c$  и  $I_m$ , так и  $I_\phi$ . Вид ВАХ рабочего электрода показывает, что при значениях  $E \geq 0,3 \text{ В}$  эффективность фотоиндуцированного процесса образования электронно-дырочных пар на ЭВП  $\text{TiO}_2$  максимальна.

Приложенный потенциал препятствует рекомбинации носителей заряда. ВАХ электрода использовались для расчета квантового выхода внутреннего фотоэффекта ( $\Phi$ ).

Квантовый выход внутреннего фотоэффекта для ЭВП  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 рассчитан согласно [13, 14]. Расчет  $\Phi$  позволяет количественно оценить эффективность преобразования поглощенных квантов в величину возникающего тока на рабочем электроде по формуле:

$$\Phi = \frac{I}{F P S},$$

где  $I$  – ток, А,  $F$  – постоянная Фарадея (96484 Кл/моль),  $P$  – интенсивность излучения, Вт/см<sup>2</sup>,  $S$  – освещаемая поверхность электрода, см<sup>2</sup>. Расчет показал, что в сравнимых условиях для ЭВП TiO<sub>2</sub>  $\Phi=0,04$ , в то время как для TiO<sub>2</sub> Degussa P25  $\Phi=0,02$ . Подобные различия могут быть связаны с особенностями кристаллической структуры образцов (табл. 1).



**Рис. 5.** Фототок на электроде стекло/F:SnO<sub>2</sub>/ЭВП TiO<sub>2</sub> в растворе 1 мМ Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub> и 1 мМ К<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при периодическом УФ-облучении

Фотокаталитические свойства образцов исследованы в модельной реакции разложения Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub>. Экспериментальные данные представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Активность ЭВП TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> Degussa P25 в фотокаталитическом окислении Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub> (C<sub>0</sub>=1 мМ)

V, мл/ч	ЭВП TiO <sub>2</sub>			TiO <sub>2</sub> Degussa P25		
	C (о.о.у.), мМ	ΔC (о.о.у.), %	k·10 <sup>3</sup> , моль·с <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup>	C (о.о.у.), мМ	ΔC (о.о.у.), %	k·10 <sup>3</sup> , моль·с <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup>
6,5	0,24	87,9	1,17	0,18	91,0	0,23
22,8	0,54	72,9	3,42	0,17	91,5	0,71
40,8	1,03	48,3	4,06	0,18	91,0	1,35
80,4	1,51	24,4	4,04	0,34	83,0	2,24
162,8	1,75	12,7	4,26	0,72	64,0	3,16

Фотокаталитическое разложение Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub> – одностадийная двухэлектронная окислительно-вос-

становительная реакция, продуктами которой являются углекислый газ и вода [6]. Для повышения эффективности процесса на электропроводящую подложку с нанесенным слоем ЭВП TiO<sub>2</sub> прилагали потенциал 0,6 В для повышения эффективности процесса фотоиндуцированного разделения носителей заряда.

Исследованные образцы проявляют фотокаталитическую активность в процессе разложения Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub> (табл. 2). При увеличении скорости подачи раствора V (мл/ч) степень превращения Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub> в расчете на содержание общего органического углерода (о.о.у.) в растворе на выходе из реактора снижается, что связано с уменьшением времени контакта. Степень превращения Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub> ΔC (о.о.у.), % в исследованных условиях для образца TiO<sub>2</sub> Degussa P25 выше, что особенно заметно при малых временах контакта. Подобное различие вероятно связано с тем, что величина площади удельной поверхности образцов отличается почти в три раза: 17 и 55 м<sup>2</sup>/г для ЭВП TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> Degussa P25 соответственно.

Скорость реакции V (моль/с·см<sup>2</sup>) для ЭВП TiO<sub>2</sub> выше, чем для коммерческого катализатора TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (табл. 2) во всем исследованном диапазоне. Превосходящая активность ЭВП TiO<sub>2</sub> связана с наличием в составе частиц разного размера, существованием агломератов из таких частиц, а также различиями в кристаллической структуре.

### Выводы

Структурные особенности и физико-химические свойства обуславливают высокую каталитическую активность ЭВП TiO<sub>2</sub> в процессе фотокаталитического разложения Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub> в растворе. Применение ЭВП TiO<sub>2</sub> является перспективным для фотокаталитического разложения органических соединений, содержащихся в воде.

*Автор выражает благодарность д.т.н. М.И. Лернеру за представленные образцы TiO<sub>2</sub>, а также лаборатории каталитических исследований Томского государственного университета и лично д.х.н. О.В. Водянкиной за помощь при обсуждении результатов.*

*Работа выполнена при поддержке гранта CRDF (Y3-MP-16-03).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mills A., Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 1997. – V. 108. – P. 1–35.
- Mills A., Lee S.-K. A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 2002. – V. 152. – P. 233–247.
- Anpo M., Takeuchi M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation // Journal of Catalysis. – 2003. – V. 216. – P. 505–516.
- Carp O., Huisman C.L., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide // Progress in Solid State Chemistry. – 2004. – V. 32. – P. 33–177.
- Bauer R., Waldner G., Fallmann H., Hager S., Klare M., Krutzler T., Malato S., Maletzky P. The Photo-Fenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV process for waste water treatment – novel developments // Catalysis Today. – 1999. – V. 53. – № 1. – P. 131–144.
- Byrne J.A., Eggins B.R. Photoelectrochemistry of oxalate on particulate TiO<sub>2</sub> electrodes // J. Electroanal. Chem. – 1998. – V. 457. – P. 61–72.
- Лернер М.И. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов: технология производства, характеристики, области применения: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. – Томск, 2007. – 31 с.
- Kupriyanov L.Yu., Galyamov B.Sh., Zav'yalov S.A., Negin A.E. The Structure and Electrophysical and Sensor Properties of Fractal Ag-

- gregates of Titanium Oxide Nanoparticles // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2004. – V. 78. – № 4. – P. 515–521.
9. Лернер М.И., Давыдович В.И., Сваровская Н.В. Зависимость дисперсности нанопорошков металлов и процесса их агломерации от температуры газовой среды при электрическом взрыве проводников // Физическая мезомеханика. – 2004. – № 7. – Ч. 2. – С. 340–343.
  10. Лернер М.И. Образование наноразмерной фазы при электрическом взрыве проводников // Известия вузов. Физика. – 2006. – Т. 49. – № 6. – С. 91–95.
  11. Куприянов Л.Ю. Возможности нанотехнологий для создания новых типов высокочувствительных сенсоров // Нанотехника. – 2004. – № 1. – С. 30–35.
  12. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. – М.: Мир, 1968. – 671 с.
  13. Waldner G., Pourmodjib M., Bauer R., Neumann-Spallart M. Photo-electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol and oxalic acid on titanium dioxide electrodes // Chemosphere. – 2003. – V. 50. – P. 989–998.
  14. Krysa J., Keppert M., Waldner G., Jirkovsky J. Immobilized particulate TiO<sub>2</sub> photocatalysts for degradation of organic pollutants: Effect of layer thickness // Electrochimica Acta. – 2005. – V. 50. – P. 5255–5260.

Поступила 12.02.2009 г

УДК 544.54;628.16

## РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА И ОБМЕНА ПРИ ДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ НА ГРАНИЦУ РАЗДЕЛА ФАЗ МЕТАЛЛ – РАСТВОРЫ СОЛЕЙ

Н.Б. Шахова, Г.Г. Савельев, Н.А. Яворовский, Т.А. Юрмазова

Томский политехнический университет

E-mail: danilenko@tpu.ru

*Определены продукты химических реакций, происходящих при действии импульсных электрических разрядов на границу раздела фаз железо – растворы солей, содержащих ионы Ni<sup>2+</sup> и HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Показано, что в формировании продуктов принимают участие локально инициируемые нагреванием реакции гидролиза и обмена, происходящие без изменения степени окисления растворённого вещества.*

### Ключевые слова:

*Импульсный электрический разряд, электроэрозия, диспергирование, оксиды и гидроксиды железа, очистка воды, химические реакции.*

### Введение

В работах [1–3] показано, что при действии импульсных электрических разрядов на растворы солей NaH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в слое гранул железа имеет место восстановительное действие разряда, а в растворах MnSO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> – окислительное. Это связано с тем, что часть энергии электрического разряда расходуется на диспергирование гранул металла, которые фактически представляют собой электроды, распределенные по объему водного раствора, с образованием высокодисперсного металла. Другая часть энергии расходуется на разложение среды с образованием радикалов OH·. Продукты этих воздействий в зависимости от наличия тех или других реагентов проявляют соответствующие окислительно-восстановительные свойства.

Возможны и другие пути расходования энергии электрического разряда на возбуждение химических реакций. В частности, тепловая энергия, которая выделяется в микронных областях, как непосредственно из плазмы электрического разряда, так и при остывании нагретых до 2000 °С [4] частиц металла, вызывает локальное повышение температуры раствора и может ускорить (сделать возможными) реакции обмена и гидролиза, в том числе и

без изменения степеней окисления элементов растворённого вещества.

Однако пока роль локального нагревания в осуществлении химических реакций в электрических разрядах не выяснена. Очевидно, что роль теплового канала должна сильно возрасти, если исключить реакции окисления-восстановления.

В настоящей работе исследована роль этого теплового канала в возбуждении химических реакций действием импульсных электрических разрядов на границу раздела фаз Fe – растворы. Для этого исследованы системы, в которых не происходит окисление или восстановление растворённых веществ, – растворы, содержащие Ni<sup>2+</sup> и HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

### Экспериментальная часть

Опыты проводили на установке и по методике [1–3] при 20 °С. В качестве рабочих растворов применяли растворы, содержащие ионы HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Ni<sup>2+</sup> концентрацией от 10 до 500 мг·л<sup>-1</sup>, для приготовления которых использовали дистиллированную воду и соли: Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O квалификации «х.ч.».

В качестве гранул, на поверхности которых происходят микроразряды, использовали стружки