

13.1

Фотокаталитические свойства в видимой области света композиционных микрочастиц Ti/TiN/TiO₂, полученных электродуговым синтезом

© М.Х. Гаджиев¹, Ф.Ф. Оруджев², А.Э. Муслимов³, М.В. Ильичев¹

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

² Дагестанский государственный университет, Научно-исследовательская лаборатория „Smart materials“, Махачкала, Россия

³ Федеральный научно-исследовательский центр „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия
E-mail: makhach@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 июля 2022 г.

В окончательной редакции 9 января 2023 г.

Принято к публикации 16 января 2023 г.

Предложена методика электродугового синтеза композиционных микрочастиц металл–полупроводник–диэлектрик на основе титана, нитрида титана и рутила с производительностью до 10 g/min. С использованием дифракционных и микроскопических методов изучены морфология и структурно-фазовый состав синтезируемых микрочастиц. На примере деградации метиленового синего продемонстрирована фотокаталитическая активность синтезированных микрочастиц в видимом диапазоне излучения и предложен ее возможный механизм.

Ключевые слова: титан, рутил, нитрид титана, микрочастицы, фотокатализ, видимый свет.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.07.54912.19321

Разработка нового класса фотокатализаторов видимого диапазона, обладающих повышенной эффективностью в процессах деградации органических загрязнителей, является одним из актуальных направлений экологического катализа. Используемый сегодня в промышленных масштабах фотокатализатор TiO₂ (P25, фирма „Degussa“) активен исключительно в ультрафиолетовом диапазоне, занимающем не более 5% солнечного спектра. Для повышения чувствительности фотокатализаторов на основе TiO₂ в видимом диапазоне предлагается несколько подходов. Одним из них является формирование композитных структур металл/TiO₂, в которых эффективность повышается благодаря переносу заряда между металлом и TiO₂ [1,2]. Например, композитная структура Au/TiO₂ [3] демонстрирует повышенную фоточувствительность в видимой области благодаря механизму резонансного переноса энергии [4], в основе которого лежит поверхностный плазмонный резонанс на наночастицах Au: усиление локального электромагнитного поля облегчает генерацию e⁻/h⁺-пар на дефектах и их скоплениях вблизи полупроводниковой поверхности [5]. Другой подход связан с легированием TiO₂ неметаллической примесью. Использование N-допирования TiO₂ [6] показало наибольшую эффективность фотокатализатора из-за близких структурных характеристик O и N (поляризуемость, электроотрицательность и ионные радиусы). Повышенная фоточувствительность N-допированного TiO₂ в видимой области связана с формированием нового энергетического состояния N2p в запрещенной зоне TiO₂, которое в конечном итоге уменьшает ее ширину до 2.5 eV [7]. Более детальный

анализ [8] показал, что такое значительное уменьшение ширины запрещенной зоны достигается при внедрении примеси азота в решетку TiO₂. В случае внедрения атомов азота в замещающее положение в решетке TiO₂ ширина запрещенной зоны уменьшается до 3.06 eV. Также рассматривается вариант с обратным легированием наночастиц TiN кислородом [9], однако в этой же работе показано, что у гибридного фотокатализатора TiN/TiO₂ коэффициент поглощения видимого света выше, как и фотокаталитическая (ФК) активность в этом диапазоне. Проводимость TiN близка к металлической, и одна из полос плазмонного поглощения приходится на видимую область [10], поэтому в системе TiN/TiO₂ наблюдается ФК-активность, характерная для системы металл–TiO₂. Следует заметить, что во всех указанных примерах максимальную эффективность демонстрировали наночастицы, наноконпозиты. Вместе с тем не менее важным требованием является высокая производительность, экономичность, что в случае нанобъектов не совсем тривиальная задача. Как нам представляется, использование композитных микрообъектов со структурой металл–полупроводник–диэлектрик при их достаточной эффективности может являться предпочтительным с точки зрения соотношения между ценой и качеством. С этой точки зрения оптимальной может быть методика модифицирования поверхности микрочастиц титана с образованием композиционной структуры типа Ti/TiN/TiO₂. Одним из эффективных и экономичных методов модифицирования поверхности служит электродуговая плазменная обработка. Преимуществами являются возможность модифицирования поверхности объектов

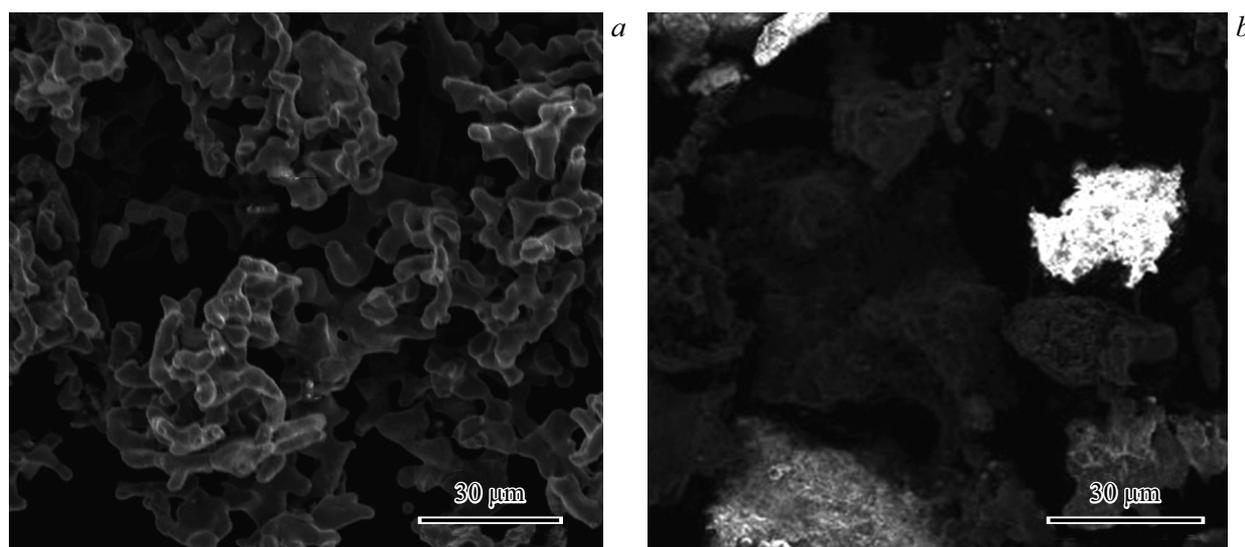


Рис. 1. РЭМ-изображения микрочастиц титана до (а) и после (б) плазменной обработки.

любой сложности, механическая прочность покрытия, а также контроль химического состава с использованием плазмообразующего газа и окружающей атмосферы. При наличии надежного генератора низкотемпературной плазмы [11], в разрядном промежутке которого создается высокоэнтальпийный плазменный поток рабочих газов с температурой от тысяч до десятков тысяч градусов, имеется возможность окислять и азотировать металлические микрочастицы.

В работе изучены возможности применения плазмы электрической дуги для синтеза композиционных фоточувствительных микрочастиц металл–полупроводник–диэлектрик на основе титана, исследованы их морфология и структурно-фазовый состав, а также фотоактивность в видимом диапазоне излучения.

В качестве образца для исследований использовался порошок титана коммерческого производства марки осч. На первоначальном этапе проводились микроскопический и рентгенофазовый анализ исходного порошка. Микроскопические исследования осуществлялись на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL (Япония), оснащенный энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором. Картины рентгеновской дифракции (РД) снимались на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды) в геометрии Брэгга–Брентано. Использовалось излучение от медного анода ($\text{CuK}_{\alpha 2}$, 1.54 Å). Далее образец порошка титана обрабатывался в прианодной области генератора плазмы с использованием плазмотрона с вихревой стабилизацией и расширяющимся каналом. Плазменная обработка проводилась в открытой атмосфере. Методика и теоретические расчеты процесса плазменной обработки частиц достаточно подробно описаны в [12]. Параметры процесса обработки генератора были следующими: расход азота 1.5 g/s, расход транспортирующего газа 0.2 g/s, расход порошка 10 g/min, сила тока дуги 150 А,

температура плазмы в зоне подачи порошка ~ 10 кК, частицы вылетают из сопла плазмотрона со скоростью 50–60 m/s.

Фотокаталитические характеристики образцов оценивались в процессе фотодеградации метиленового синего (МС) в водном растворе ($1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Использовался стеклянный химический стакан объемом 50 ml. Эксперименты проводились при облучении видимым светом (металл-галогеновая лампа мощностью 70 W (Osram)). Постоянная температура в реакционном сосуде (26°C) поддерживалась за счет вентиляции и контролировалась термометром. Для проведения фотокаталитической реакции к 20 ml водного раствора МС добавляли 20 mg фотокатализатора. Перед включением света стакан помещали в темный бокс на 75 min для достижения адсорбционного равновесия. Перед началом эксперимента суспензию подвергали ультразвуковой обработке для дегазации фотокатализатора. Весь процесс осуществлялся при перемешивании на магнитной мешалке. Источник света был расположен над реактором на расстоянии 10 cm. Отбор проб (5 ml) проводился каждые 15 min, частицы отделялись от раствора центрифугированием при 14 000 rpm в течение 2 min на лабораторной центрифуге ПЭ-6926 (ООО „Экросхим“). Концентрация МС измерялась с помощью спектрофотометра СФ-2000 по характерному пику поглощения МС при длине волны 663.7 nm. После измерения раствор сливали обратно в реактор и продолжали процесс. Для сравнения раствор МС тестировался в аналогичных условиях без фотокатализатора (фотолиз). Концентрация МС определялась по закону Бугера–Ламберта–Бера.

Исходный порошок титана состоял из микрочастиц различной формы (рис. 1, а): цельные и пористые. Частицы имели большой разброс латерального размера (20–120 μm). По данным РД (рис. 2) исходный порошок представлял собой низкотемпературную α -фазу Ti с

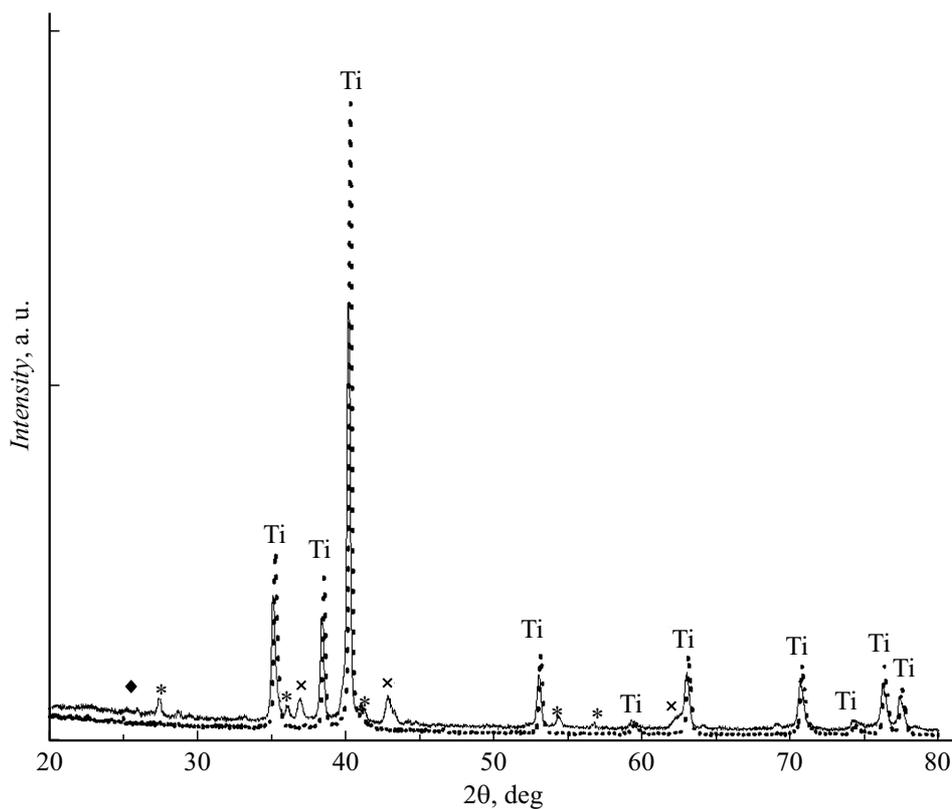


Рис. 2. Кривые РД порошков титана до (пунктирная линия) и после (сплошная линия) плазменной обработки. Звездочкой обозначен рутил TiO_2 , ромбом — анатаз TiO_2 , крестиком — TiN .

гексагональной плотноупакованной решеткой (JCPDS card N 44-1294). После обработки, согласно данным РЭМ (рис. 1, *b*), изменяется морфология пористых микрочастиц: снижается пористость и увеличивается шероховатость. При этом морфология цельных частиц практически не претерпевает изменений. Поскольку время нахождения частиц в области воздействия плазмы минимальное (скорость пролета 50–60 м/с), успевают разогреваться только пористые микрочастицы. Плазменная обработка приводит к изменению состава приповерхностного слоя микрочастиц за счет протекания интенсивных термохимических процессов, а также к изменению морфологии пористых микрочастиц. Изменение состава после обработки подтверждается данными РД (рис. 2). Основной в композиционных микрочастицах по-прежнему остается α -фаза Ti . Кроме того, формируется высокотемпературная фаза рутила TiO_2 (JCPDS card N 21-1276), нитрида титана TiN (JCPDS card N 38-1420), а также низкотемпературная фаза анатаза TiO_2 (JCPDS card N 21-1272), присутствие которой подтверждается дополнительными исследованиями с использованием поверхностно-чувствительных методов.

Данные энергодисперсионного рентгеновского микроанализа подтверждают присутствие азота (2.6 at. %) в микрочастицах порошка титана после плазменной обработки, однако его точное количественное содержание оценить сложно, поскольку спектральные линии

азота и титана частично перекрываются. Таким образом, результаты исследований косвенно подтверждают формирование в процессе плазменной обработки микрочастиц титана в азотной плазме электрической дуги композиционных микрочастиц состава Ti/TiN/TiO_2 с доминирующей в приповерхностных слоях фазой рутила и центральным ядром металлического титана. Кратковременное воздействие плазмы, несмотря на очень высокую температуру, не позволяет достаточно разогреваться глубоко залегающим слоям микрочастиц титана, и в них частично сохраняется фаза анатаза.

Далее была исследована фотокаталитическая активность синтезированных композиционных микрочастиц. Исследовалось фотокаталитическое окисление MC в процессе облучения видимым светом металлгалогеновой лампы (рис. 3, *a, b*). Предварительный эксперимент по темновой адсорбции в аналогичных условиях показал уменьшение концентрации MC за 75 мин примерно на 36% как для необработанных микрочастиц Ti , так и для микрочастиц Ti после плазменной обработки. Как показано на рис. 3, *a*, в холостом эксперименте без какого-либо фотокатализатора (фотолит) наблюдается уменьшение концентрации MC на 40%. Необработанные микрочастицы титана не проявили ФК-активности (на рис. 3 обозначено как Ti). Степень деградации MC 40% обусловлена эффектом от фотолитиза. Для композиционных микрочастиц харак-

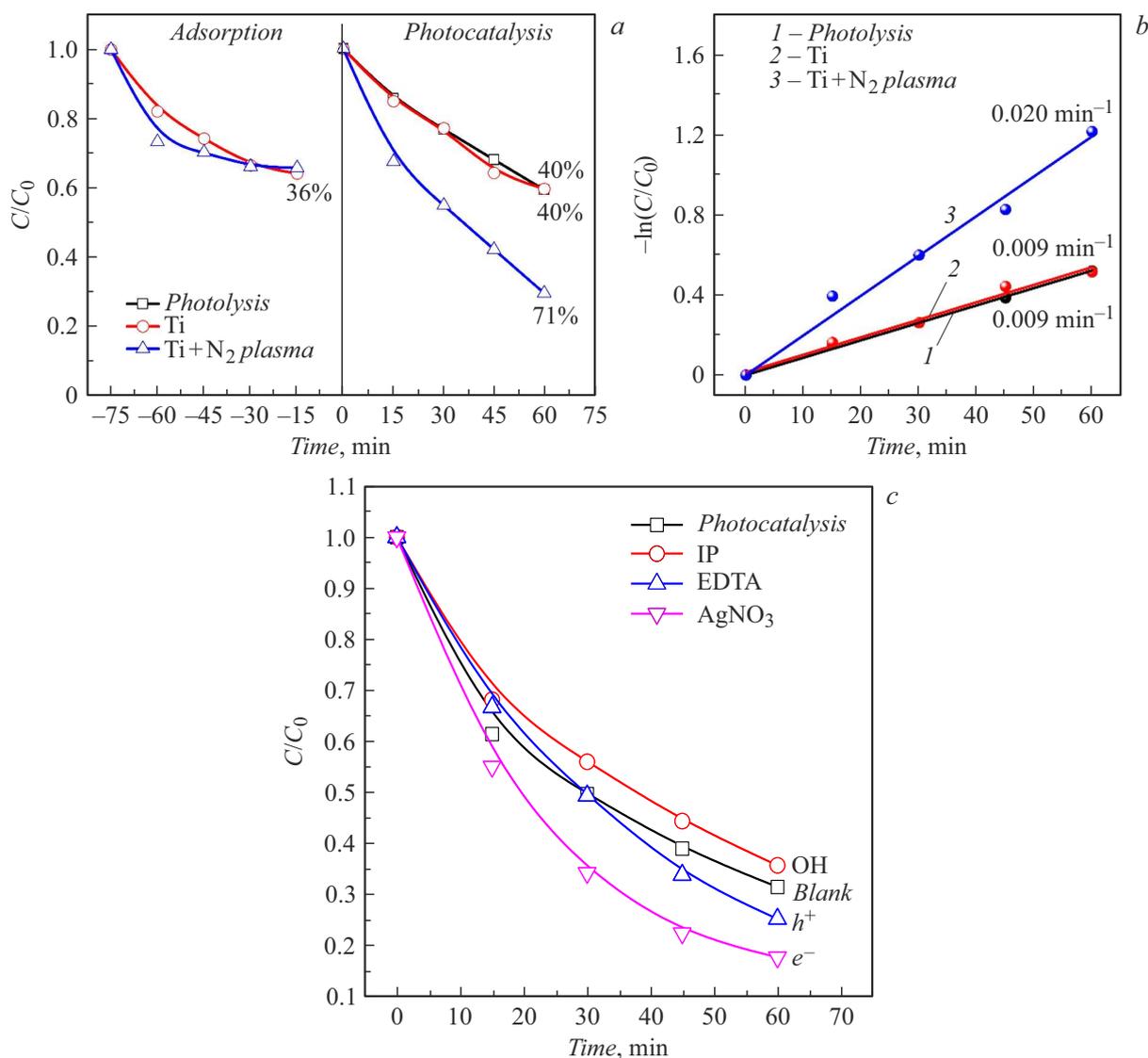
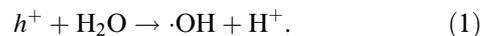


Рис. 3. *a* — кинетические кривые разложения МС ($1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 20 ml) в темноте и при облучении видимым светом; *b* — полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых разложения МС; *c* — кинетические кривые разложения МС ($1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 20 ml) при облучении видимым светом с использованием композиционных микрочастиц и различных поглотителей.

теристики деградации заметно улучшились: около 71% МС разложилось при облучении видимым светом в течение 60 min (на рис. 3 обозначено как $Ti+N_2$ plasma). Можно сделать вывод, что перестройка структурно-фазового состава микрочастиц титана с образованием композиции металл–полупроводник–диэлектрик создаст условия для повышения ФК-активности в видимом свете.

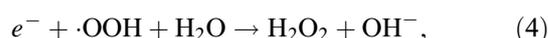
Важным является понимание возможного механизма активности фотокатализатора при облучении видимым светом. С этой целью были проведены эксперименты с поглотителями активных окислительных „частиц“ (рис. 3, *c*). В качестве поглотителей гидроксильных радикалов ($\cdot\text{OH}$), электронов (e^-) и дырок (h^+) использовали 0.1 mM изопропилового спирта (IP), AgNO_3 и этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA) соответственно.

На рис. 3, *c* представлены данные по ФК-активности при облучении видимым светом. Видно, что добавление изопропилового спирта в качестве поглотителя OH незначительно уменьшило ФК-активность. Это свидетельствует о слабом вкладе OH в общий процесс, что может быть связано с образованием только поверхностно-связанных OH на рутиловом компоненте, как было показано в работе [13]. Соответственно их роль ограничивается только поверхностными реакциями. Известно, что основным путем генерации гидроксильных радикалов является реакция



Однако эта реакция маловероятна. Для ее протекания необходима генерация электрон-дырочных пар в TiO_2 при облучении видимым светом, что невозможно с

учетом ширины запрещенной зоны рутила (порядка 3 eV). По нашему мнению, незначительное количество поверхностных гидроксильных радикалов в системе может образоваться по следующему механизму:



Преимущественное протекание этого механизма должно также свидетельствовать о значительной роли супероксидных анион-радикалов ($\cdot O_2^-$) в ФК-активности, как было показано в работе [14]. Большое количество электронов при этом может генерироваться за счет поверхностного плазмонного резонанса в TiN. Добавление поглотителей дырок приводит к незначительному ускорению реакции. Это может свидетельствовать о том, что электрон-дырочные пары все же генерируются в системе при облучении видимым светом. Однако скорость рекомбинации настолько высока, что дырки не успевают вступать в химические реакции. О высокой скорости рекомбинации зарядов в рутиле сообщалось ранее [15]. Таким образом, улавливание дырок ограничивает рекомбинацию и, как следствие, приводит к усилению ФК-активности. Добавление поглотителей электронов также приводит к ускорению ФК-процесса, что, вероятно, объясняется ослаблением рекомбинации $e-h$ -пар, меняется направление реакции в сторону дырочного механизма. Еще одной возможной причиной усиления ФК-активности при добавлении $AgNO_3$ может быть фотокаталитическое восстановление наночастиц серебра на поверхности композиционных микрочастиц. О возможности такого эффекта упоминалось ранее в [16]. Это также является доказательством генерации большого количества горячих электронов на поверхности микрочастиц при фотовозбуждении.

В работе предложена методика электродугового синтеза композиционных микрочастиц металл–полупроводник–диэлектрик на основе титана, нитрида титана и оксида титана с производительностью порядка 10 g/min. С использованием дифракционных и микроскопических методов изучены морфология и структурно-фазовый состав синтезируемых микрочастиц. На примере деградации МС продемонстрирована фотоактивность синтезированных микрочастиц в видимом диапазоне излучения и предложен возможный механизм фотоактивности. Представленная в работе методика синтеза фотоактивных композиционных микрочастиц при увеличении производительности может найти широкое применение в области производства недорогих и доступных фотокатализаторов видимого диапазона излучения в промышленных масштабах.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственных заданий ФГБУ ОИВТ РАН (в части воздействия плазмы) и ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН (в части исследования структуры и свойств образцов), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-21-00068).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ф.Ф. Оруджев, Ф.Г. Гасанова, З.М. Алиев, А.Б. Исаев, Рос. нанотехнологии, **7** (9-10), 44 (2012). [F.F. Orudzhev, F.G. Gasanova, Z.M. Aliev, A.B. Isaev, Nanotechnologies in Russia, **7** (9-10), 482 (2012). DOI: 10.1134/S1995078012050102].
- [2] F.F. Orudzhev, A.B. Isaev, N.S. Shabanov, F.G. Gasanova, A.K. Idrisova, D.P. Babaeva, Int. J. Electrochem. Sci., **13**, 4548 (2018). DOI: 10.20964/2018.05.08
- [3] B.-Y. Wang, Y.-S. Hsiao, P.-C. Wei, Y.-T. Liu, C.-C. Chu, V.K.S. Hsiao, Catalysts, **12** (5), 564 (2022). DOI: 10.3390/catal12050564
- [4] X.-C. Ma, Y. Dai, L. Yu, B.-B. Huang, Light Sci. Appl., **5** (2), e16017 (2016). DOI: 10.1038/lsa.2016.17
- [5] J. Nie, J. Schneider, F. Sieland, L. Zhou, S. Xia, D.W. Bahnemann, RSC Adv., **8** (46), 25881 (2018). DOI: 10.1039/c8ra05450a
- [6] S. Du, J. Lian, F. Zhang, Trans. Tianjin Univ., **28** (1), 33 (2022). DOI: 10.1007/s12209-021-00303-w
- [7] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, M.H. Cho, New J. Chem., **40** (4), 3000 (2016). DOI: 10.1039/c5nj03478g
- [8] R. Asahi, Science, **293** (5528), 269 (2001). DOI: 10.1126/science.1061051
- [9] C. Li, W. Yang, Q. Li, J. Mater. Sci. Technol., **34** (6), 969 (2018). DOI: 10.1016/j.jmst.2017.06.010
- [10] G.V. Naik, J.L. Schroeder, X. Ni, A.V. Kildishev, T.D. Sands, A. Boltasseva, Opt. Mater. Express, **2** (4), 478 (2012). DOI: 10.1364/ome.2.000478
- [11] Э.Х. Исакаев, О.А. Синкевич, А.С. Тюфтяев, В.Ф. Чиннов, ТВТ, **48** (1), 105 (2010). [E.Kh. Isakaev, O.A. Sinkevich, A.S. Tyuftyaev, V.F. Chinnov, High Temp., **48** (1), 97 (2010). DOI: 10.1134/S0018151X10010141].
- [12] Л.А. Домбровский, Э.Х. Исакаев, В.Н. Сенченко, В.Ф. Чиннов, В.В. Щербakov, ТВТ, **50** (2), 163 (2012). [L.A. Dombrovskii, E.H. Isakaev, V.N. Senchenko, V.F. Chinnov, V.V. Scherbakov, High Temp., **50** (2), 145 (2012). DOI: 10.1134/s0018151x12020046].
- [13] D.L. Shieh, Y.S. Lin, J.H. Yeh, S.C. Chen, B.C. Lin, J.L. Lin, Chem. Commun., **48** (19), 2528 (2012). DOI: 10.1039/C2CC16960F
- [14] C. Li, W. Yang, L. Liu, W. Sun, Q. Li, RSC Adv., **6** (76), 72659 (2016). DOI: 10.1039/c6ra15435b
- [15] K. Ozawa, M. Emori, S. Yamamoto, R. Yukawa, S. Yamamoto, R. Hobara, I. Matsuda, J. Phys. Chem. Lett., **5** (11), 1953 (2014). DOI: 10.1021/jz500770c
- [16] J. Schneider, D.W. Bahnemann, J. Phys. Chem. Lett., **4** (20), 3479 (2013). DOI: 10.1021/jz4018199