

УДК 541.145

Фотокаталитические и фотоэлектрохимические свойства мезопористых микросфер диоксида титана

А. Л. Стрюк¹, Н. И. Ермохина¹, А. В. Коржак¹, Н. С. Андриюшина¹,
А. В. Козицкий¹, П. А. Манорик¹, В. Г. Ильин¹, А. М. Пузий²,
В. И. Сапсай³, Н. Н. Щербатюк³

¹ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

² Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев 03164, Украина

³ Институт ботаники НАН Украины
ул. Терещенковская, 2, Киев 01601, Украина

Установлено, что мезопористые микросферы, образованные нанокристаллами анатаза размером порядка 10 нм, проявляют фотокаталитическую активность в реакциях выделения H₂ из водно-этанольных смесей и газофазного окисления бензола кислородом воздуха, а также активность в процессе генерации тока в фотоэлектрохимической ячейке при действии УФ-света или же в составе гетероструктур TiO₂/CdS при их облучении видимым светом. Показано, что во всех указанных случаях эффективность фотопроцессов с участием мезопористых микросфер значительно превышает таковую непористого нанокристаллического TiO₂ Evonik P25. Обсуждены возможные причины повышенной фотоактивности исследованных микросфер.

Ключевые слова: TiO₂, золь-гель синтез, фотокатализ, фотоэлектрохимия, выделение водорода, окисление бензола, солнечные ячейки.

Современные подходы, направленные на повышение эффективности фотокаталитических систем на основе наноструктурированных полупроводников, в частности диоксида титана, связаны с целенаправленной пространственной организацией фотокатализатора для придания ему пористости, повышения эффективности пространственного разделения и последующего транспорта фотогенерируемых носителей заряда, а также создания условий для более эффективного поглощения света [1—6]. Весьма успешным оказалось применение в качестве фотокатализатора мезопористого TiO₂, который во многих случаях демонстрирует более высокую фотоактивность по сравнению с непористым нанокристаллическим TiO₂ [1, 3—6]. В частности, ранее нами было показано [7, 8], что мезопористый диоксид титана является более эффективным фотокатализатором восстановления воды до H₂ этанолом, чем непористый препарат TiO₂ Evonik P25, широко применяемый в качестве *de facto* стандарта для

сравнения фотокаталитических свойств различных полупроводниковых наноматериалов [6].

В последнее время совершенствование фотокаталитических систем на основе мезопористого TiO₂ связывают с его пространственной организацией в трехмерные (3D) материалы, в частности в сферические образования микрометрового масштаба (размером 0,5—10 мкм) [1, 2, 4—6]. Наиболее распространенными подходами к получению таких микросфер являются золь-гель и сольвотермические методы в сочетании с последующим отжигом при 450—500 °С [9—14]. Фазовый состав, кристалличность, размер и форма продуктов этих процессов очень чувствительны к строению прекурсора Ti(IV), природе растворителя, условиям золь-гель превращения. Использование темплатов, введение различных добавок, оказывающих влияние на взаимодействие между частицами TiO₂ при формировании пористого каркаса, позволяют достичь широкого

разнообразия микросфер TiO_2 с иерархической организацией [5, 7—21].

Возможность проникновения светового потока в глубь пористых микросфер в сочетании с многократным светопреломлением и отражением в их объеме увеличивает вероятность поглощения света, что приводит к существенному росту фотоактивности TiO_2 [4, 5], в частности в процессах деструкции красителей [9—12, 18, 22] и ряда других органических соединений [3, 13—17, 19], окисления NO_x [21], а также восстановления Cr(VI) [10], CO_2 [20] и воды [23]. В фотоэлектрохимических системах электроды на основе пористых микросфер (MS) TiO_2 могут генерировать более высокий фототок, чем аналогичные по составу фотоаноды, изготовленные из непористого нанокристаллического TiO_2 [23, 24]. Отметим, что полученные на сегодня данные убедительно показывают преимущества пористых микросфер TiO_2 в качестве фотокатализаторов и делают актуальным дальнейший поиск новых подходов к формированию таких структур и управлению их текстурными характеристиками.

Ранее нами были предложены подходы к получению мезопористых нанокристаллических микросфер TiO_2 путем сочетания золь-гель синтеза в присутствии эфира дибензо-18-крауна-6 в качестве темплата с гидротермической обработкой [25, 26]. Показано, что введение в реакционную смесь небольшой добавки ПАВ оказывает значительное влияние на степень кристаллизации, текстуру и морфологию полученных образцов TiO_2 . В настоящей работе рассмотрены фотокаталитические и фотоэлектрохимические свойства мезопористых микросфер TiO_2 , полученных в соответствии с указанными выше подходами, в частности с применением небольшой добавки пальмитиновой кислоты.

Экспериментальная часть

В работе использовали тетрабутоксид титана(IV), *n*-бутанол, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, этилцеллюлозу, аскорбиновую кислоту («Sigma Aldrich»), пальмитиновую кислоту, дибензо-18-краун-6 («Fluka»), нанокристаллический TiO_2 P25 («Evonik»), этанол, изопропанол, бензол, глицерин и Na_2SO_4 («Химлаборреактив»), а также пластины FTO (проводящий слой допированного фтором SnO_2 на стекле) с удельным сопротивлением 9 Ом/см^2 («Sigma Aldrich»).

Мезопористые микросферы TiO_2 получены модифицированным золь-гель методом аналогично [25, 26] путем гидролиза тетрабутоксид титана в бутаноле в присутствии комплекса натрия с дибензо-18-краун-6 $[\text{Na}(\text{DB}_{18}\text{C}_6)]\text{Cl}$ (необходимость ис-

пользования комплекса обусловлена низкой растворимостью дибензо-18-краун-6 в бутаноле) с введением (или без) небольшой добавки пальмитиновой кислоты. Мольные доли тетрабутоксид титана, соли краун-эфира, пальмитиновой кислоты и бутанола составляли соответственно 1,00; 0,12; 0,04 и 78,00. Гидролиз происходит под действием влаги воздуха без перемешивания при комнатной температуре до тех пор, пока не прекращается увеличение слоя образующегося осадка. Полученный продукт подвергали гидротермической обработке (ГТО) при $175 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч, сушили в течение нескольких дней при комнатной температуре и 1 ч при $90 \text{ }^\circ\text{C}$, после чего отжигали при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 4 ч. В дальнейшем микросферы, полученные с применением $[\text{Na}(\text{DB}_{18}\text{C}_6)]\text{Cl}$ без добавок и в смеси краун-эфира с пальмитиновой кислотой, обозначены соответственно как MS-1 и MS-2.

Пленки мезопористых микросфер TiO_2 и P25 на поверхности FTO формировали аналогично [27]. Сульфид кадмия наносили на поверхность TiO_2 методом SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction), который подробно описан в работе [28]. Реакцию фотокаталитического выделения водорода из водно/спиртовых смесей проводили в условиях, аналогичных описанным в работе [8], газофазного окисления бензола кислородом воздуха — в работе [29]. Фотоэлектрохимические измерения осуществляли в трехэлектродной ячейке с платиновой фольгой в качестве противоиэлектрода и хлорсеребряным электродом сравнения. Растворы облучали полным светом 35 Вт ксеноновой лампы с интенсивностью излучения у поверхности фотоанода $I = 18 \text{ мВт/см}^2$. В качестве электролита применяли водный раствор, содержащий 0,1 моль/л аскорбиновой кислоты и 0,1 моль/л Na_2SO_4 (в случае FTO/ TiO_2), или же водный раствор, содержащий 0,1 моль/л Na_2S и 0,1 моль/л Na_2SO_3 (для гетероструктур FTO/ TiO_2/CdS). Облучение осуществляли со стороны нанесенного на FTO слоя.

Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения. Просвечивающие (ПЭМ) и растровые (РЭМ) электронные микрофотографии получали на микроскопах JEM 1230 и JSM-6060 LA («JEOL») при ускоряющем напряжении 200 и 30 кВ соответственно. Изотермы адсорбции/десорбции азота регистрировали при $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ на комплексе «Autosorb-6» («Quantachrome»). Перед измерениями образец дегазировали в течение 12 ч. Удельную поверхность и распределение пор по размеру вычисляли с применением методов БЭТ и NLDFT соответственно. Спектры диффузного отражения гетероструктур FTO/ TiO_2/CdS регистрировали на спектрофотометре

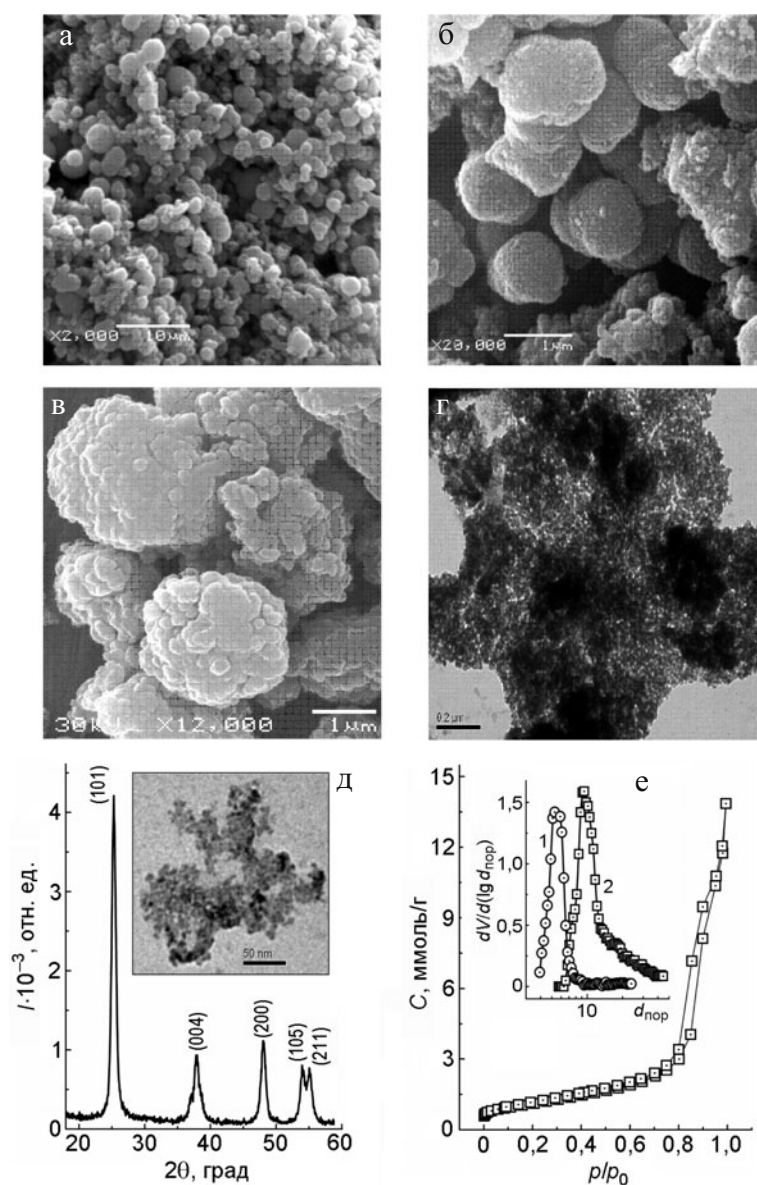


Рис. 1. РЭМ-изображения образцов MS-1 (а, б) и MS-2 (в); ТЭМ-изображения образца MS-2 (г; д, вставка), полученные при различном увеличении; дифрактограмма (д) и изотермы адсорбции/десорбции азота для образца MS-2 (е; вставка — распределение пор в образцах MS-1 (1) и MS-2 (2)).

UV-3600 («Shimadzu») с использованием сульфата бария в качестве светорассеивающего стандарта.

Результаты и обсуждение

Гидролиз тетрабутоксид титана(IV) влагой воздуха в бутаноле в присутствии комплекса $\text{Na}(\text{DB}_{18}\text{C}_6)\text{Cl}$ сопровождается выпадением геля, ГТО и последующее прокаливание которого при 500°C приводят к формированию материала, состоящего преимущественно из сферических образований размером порядка 2 мкм (рис. 1, а, б). Как видно из рис. 1, б, микросферы MS-1 имеют иерархическое строение и образованы отдельными зернами раз-

мером порядка 100 нм, которые, по данным [25, 26], сформированы первичными строительными блоками — частицами анатаза размером ~ 10 нм. Установлено, что образец MS-1 характеризуется средним размером пор 5 нм, объемом мезопор $0,33 \text{ см}^3/\text{г}$ и удельной поверхностью $84 \text{ м}^2/\text{г}$.

Как видно из рис. 1, в, введение пальмитиновой кислоты в раствор, из которого осаждается исходный гель, заметно влияет на морфологию конечного материала, полученного после ГТО геля и его последующего отжига. Агрегаты TiO_2 в образце MS-2 в целом сохраняют форму, близкую к сферической, однако характеризуются большим размером —

порядка 2 мкм и более, а также более высоким, ~200 нм, размером вторичных структурных элементов — зерен, из которых сформированы микросферы. По данным ПЭМ (рис. 1, *з*) микросферы MS-2 образованы однородными по размеру и форме наночастицами TiO₂ размером около 10 нм (см. рис. 1, *д*, вставка). В дифрактограмме полученного образца (рис. 1, *д*) наблюдается ряд рефлексов, характерных для плоскостей анатаза (101), (004), (200), (105) и (211) (JCPDS, № 21-1272). Размер частиц в образце MS-2, оцененный исходя из уширения рефлексов по уравнению Шеррера, составил ~10 нм, что согласуется с данными ПЭМ. Таким образом, микросферы MS-2, полученные в присутствии [Na(DB₁₈C₆)]Cl и небольшой добавки пальмитиновой кислоты, имеют иерархическое строение, т. е. образованы субъединицами размером ~200 нм, которые, в свою очередь, состоят из нанокристаллов анатаза размером ~10 нм.

Изотермы адсорбции и десорбции азота для образца MS-2 имеют вид, характерный для изотерм типа IV, и образуют типичную для мезопористых материалов петлю гистерезиса в области относительного давления $p/p_0 > 0,8$ (рис. 1, *е*). По данным адсорбционных измерений микросферы MS-2 характеризуются удельной поверхностью 88 м²/г и объемом мезопор 0,50 см³/г. Максимум распределения пор по размеру в образце MS-2 расположен при 9 нм (рис. 1, *е*, вставка, кривая 2). Помимо этого, в MS-2, в отличие от микросфер MS-1 (рис. 1, *е*, вставка, кривая 1), присутствует значительное количество пор с размером 10—30 нм и более.

Фотокаталитические свойства микросфер TiO₂. Ранее нами были изучены фотокаталитические системы для выделения водорода из водно/этанольных смесей при действии УФ-света на мезопористый диоксид титана, модифицированный фотоосажденными наночастицами металлов (Cu, Ni, Ag) [7, 8]. В таких системах наночастицы металла выполняют роль сокатализатора, который акцептирует фотогенерируемые в зоне проводимости TiO₂ электроны и ускоряет их перенос на молекулы воды, причем наиболее активным сокатализатором оказались наночастицы Cu, сформированные *in situ* в результате фотокаталитического восстановления Cu(II) этанолом. Одновременно происходит заполнение дырок валентной зоны TiO₂ путем переноса электронов от молекул этанола.

Облучение образца MS-2 УФ-светом ($\lambda = 310\text{—}390$ нм) в аналогичной системе, содержащей водно/этанольную смесь (2 % об. H₂O) и CuCl₂, также приводит к быстрому фотоосаждению наночастиц меди, наблюдаемому визуально как изменение окраски образца от белой до темно-коричневой, и выде-

лению молекулярного водорода, причем скорость этого процесса сохраняется неизменной на протяжении всего периода измерения (рис. 2, *а*, кривая 1). В аналогичных условиях образец TiO₂ P25 характеризуется существенно более низкой фотокаталитической активностью (ср. кривые 1 и 2 (рис. 1, *а*)). Как видно из рис. 2, *б*, выделение H₂ с участием мезопористых микросфер TiO₂ происходит со скоростью, в 3 раза более высокой, чем в аналогичной системе на основе TiO₂ P25. Следует отметить, что исследованный коммерческий препарат P25 состоит из смеси нанокристаллических анатаза (~80 %) и рутила (~20 %) со средним размером частиц 20—25 нм и удельной поверхностью порядка 50 м²/г [6] — почти вдвое более низкой, чем в образцах MS-1 и MS-2. Высокую фотокаталитическую активность P25, как правило, связывают с возможностью пространственного разделения фотогенерируемых разноименных носителей заряда между нанокристаллами анатаза и рутила вследствие небольшой разницы в величине потенциала зоны проводимости этих модификаций TiO₂ [6]. Несмотря на то что микросферы TiO₂ состоят лишь из анатаза и обладают более развитой поверхностью, в рассматриваемых условиях они превосходят P25 и по величине удельной скорости фотокаталитического восстановления воды (рис. 2, *б*). По-видимому, как и в изученных нами ранее системах на основе мезопористого TiO₂ [7, 8], повышенная фотоактивность микросфер TiO₂ обусловлена наличием точек контакта между неплотно агрегированными нанокристаллами диоксида титана в их составе, способствующего электронному транспорту по сети контактирующих частиц полупроводника к наночастицам меди, на которых и происходит восстановление воды. Несколько более высокую активность MS-1 по сравнению с MS-2 можно связать с характерной для MS-1 более регулярной формой микросфер, позволяющей полнее реализовать эффект множественного лучепреломления/светорассеяния в объеме микросферы и достичь более интенсивного поглощения света [4, 5].

Реакция газофазного окисления весьма устойчивого субстрата — бензола часто рассматривается как тестовый процесс для выяснения перспективности применения того или иного полупроводникового материала в технологиях экологического фотокатализа [6]. В отсутствие фотокатализаторов бензол сохраняет устойчивость к окислению кислородом воздуха при достаточно длительном облучении (рис. 2, *в*, кривая 3). Однако в присутствии микросфер TiO₂ (кривая 1) и P25 (кривая 2) при облучении наблюдается постепенное снижение концентрации C₆H₆ в газовой фазе, причем скорость

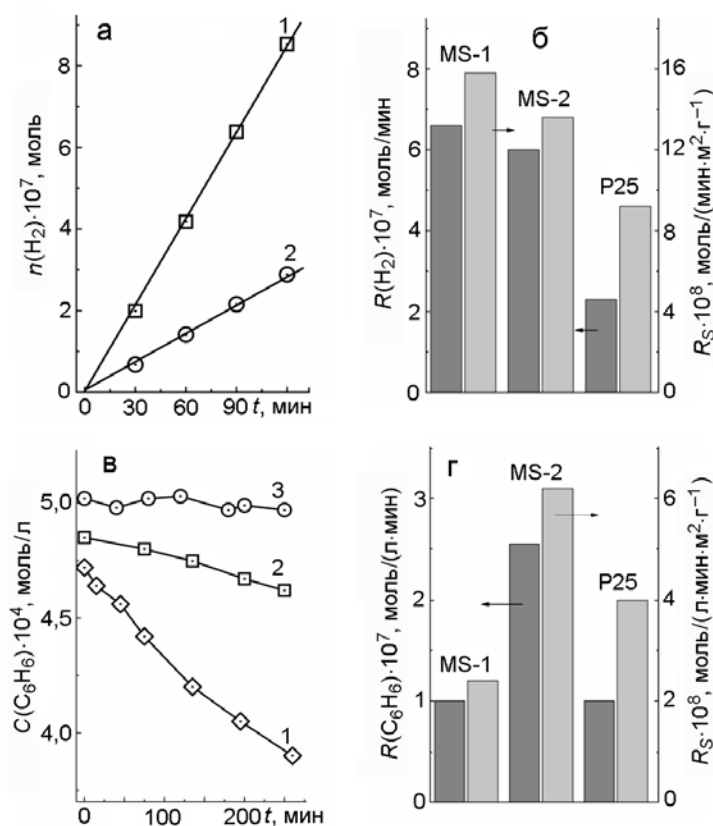


Рис. 2. Кинетические кривые накопления водорода в результате фотокаталитического восстановления воды этанолом (а) и фотокаталитического окисления паров бензола кислородом воздуха (б) в присутствии образца MS-2 (1) и TiO₂ Evonik P25 (2) (3 получена при облучении реакционной смеси в отсутствие фотокатализаторов); скорость (темно-серые столбцы) и удельная скорость (светло-серые столбцы) фотокаталитического выделения H₂ (б) и окисления C₆H₆ (г) с участием образцов MS-1, MS-2 и P25.

этого процесса, как и в рассмотренной выше реакции восстановления воды, сохраняется практически неизменной в изученном временном интервале.

Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 2, а, а также данные рис. 2, г показывают, что окисление бензола с участием микросфер MS-2 происходит почти в 2,5 раза быстрее, чем в присутствии препарата P25, причем образец MS-2 превосходит P25 и по величине удельной скорости данного фотопроцесса (рис. 2, г). В то же время образец MS-1 по скорости фотокаталитического окисления бензола практически эквивалентен P25, однако уступает ему по величине удельной скорости фотопроцесса. Анализ полученных данных позволяет заключить, что наличие контакта между отдельными неплотно агрегированными нанокристаллами TiO₂, столь значимое в процессе выделения водорода (см. выше), в рассматриваемой фотокаталитической системе, по-видимому, играет второстепенную роль, в то время как ключевым фактором служит размер мезопор. По-видимому, в образце MS-2, харак-

теризуемому более крупными мезопорами с широким их распределением по размеру, создаются более благоприятные условия для транспорта кислорода к адсорбированным в порах фотокатализатора бензолу и интермедиатам его окисления.

Фотоэлектрохимические свойства микросфер TiO₂. Фотоэлектрохимические свойства микросфер диоксида титана исследовались в ячейках двух типов, в первом из которых осуществляли непосредственное фотовозбуждение TiO₂ УФ-светом. В ячейке второго типа электронно-дырочные пары генерируются при действии видимого света на слой сенсibilизатора — наночастиц CdS, после чего происходит перенос электрона от сульфида кадмия в зону проводимости TiO₂ и далее — в электрохимическую цепь. Заполнение дырки валентной зоны TiO₂ (в первом случае) или CdS (во втором случае) происходит путем окисления присутствующего в системе электронодонора — аскорбиновой кислоты (TiO₂) или Na₂S (CdS). В последнем случае в системе присутствует также Na₂SO₃, который повышает

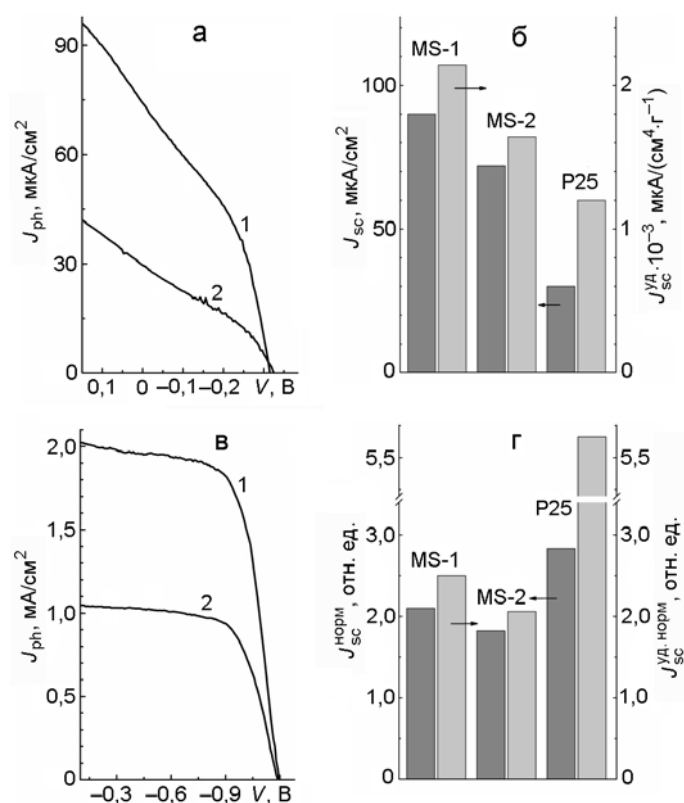


Рис. 3. Вольтамперограммы, полученные при освещении электродов FTO/MS-2 (а, 1), FTO/P25 (а, 2), FTO/MS-2/CdS (в, 1), FTO/P25/CdS (в, 2), состав ячеек и электролита приведен в тексте статьи; плотность фототока короткого замыкания J_{sc} (темно-серые столбцы) и удельная плотность фототока короткого замыкания $J_{sc}^{уд}$ (светло-серые столбцы) для фотоэлектродов на основе образцов MS-1, MS-2 и P25 (б) в ячейке с донором — аскорбиновой кислотой, а также их гетероструктур с CdS в ячейке с парой Na_2S/Na_2SO_3 (г; значения J_{sc} нормированы на интегральную экстинкцию гетероструктур TiO_2/CdS в диапазоне $\lambda > 400$ нм).

проводимость электролита и связывает элементарную серу, образующуюся в результате окисления сульфид-анионов.

Следует отметить, что фотохимические процессы в ячейке первого типа, по сути, подобны процессам, происходящим в фотокаталитической системе для получения молекулярного водорода, с той лишь разницей, что фотогенерируемые в TiO_2 электроны, попадая на электрод-коллектор, отводятся в электрохимическую цепь и последующее восстановление воды происходит на платиновом противоэлектроде. Таким образом, можно ожидать, что ряд фотоактивности микросфер TiO_2 и P25 в этих системах будет подобен, что согласуется с экспериментальными данными.

Как следует из вольтамперограмм, представленных на рис. 3, а, изученные фотоаноды при освещении полным светом ксеноновой лампы генерируют фототок при потенциале, более отрицательном, чем $-0,32$ В (MS-1 и MS-2) и $-0,33$ В (P25). Несколько более высокое по модулю значение

напряжения разомкнутой цепи V_{oc} (измеренное при нулевом фототоке, $J_{ph} = 0$) для образца TiO_2 P25, по-видимому, обусловлено присутствием в его составе фракции рутила, характеризующегося более отрицательным потенциалом плоских зон, чем анатаз [6]. В качестве параметра, характеризующего фотоэлектрохимическую активность исследованных фотоанодов, использовали значение плотности фототока короткого замыкания J_{sc} , определенное при $V = 0$. Из рис. 3, а видно, что фотоанод FTO/MS-2 при облучении генерирует существенно более высокий фототок, чем фотоанод на основе TiO_2 P25, во всем исследованном диапазоне потенциалов. Для электродов на основе микросфер MS-1 и MS-2 величина J_{sc} оказалась соответственно в 3 и 2,5 раза выше, чем аналогичный параметр для электрода на основе препарата P25 (рис. 3, б, темно-серые столбцы). В рассматриваемой системе мезопористые микросферы превосходят P25 и по удельной фотоэлектрохимической активности (рис. 3, б, светло-серые столбцы). Как и в случае фотокаталитического

восстановления воды этанолом, образец MS-1 по активности несколько превосходит MS-2, что, по-видимому, обусловлено более эффективным светопоглощением в микросферах MS-1, имеющих более правильную форму.

Нанесение на поверхность диоксида титана слоя наночастиц CdS методом SILAR позволяет относительно просто формировать гетероструктуры TiO_2/CdS с равномерным распределением сульфида кадмия по поверхности TiO_2 , которые демонстрируют высокие показатели фотоэлектрохимической активности [6]. На рис. 3, в представлены вольтамперограммы, полученные при освещении полным светом фотоанодов FTO/MS-2/CdS (кривая 1) и FTO/P25/CdS (кривая 2), погруженных в водный раствор $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$. При использовании электролита такого состава удается достичь относительно высокой плотности фототока, одновременно избегая фотокоррозионного разрушения слоя CdS и его блокировки элементарной серой, образующейся в результате окисления Na_2S . В аналогичных условиях несенсибилизированные фотоаноды FTO/ TiO_2 дают на два порядка меньшие величины J_{ph} (данные не показаны). Потенциал при облучении в условиях разомкнутой цепи U_{oc} для гетероструктур FTO/P25/CdS и FTO/MS-2/CdS одинаков и составляет $-1,2$ В отн. Ag/AgCl. По величине J_{sc} гетероструктура FTO/MS-2/CdS вдвое превосходит аналогичный композит на основе P25 (ср. кривые 1 и 2 (рис. 3, в)), демонстрируя и в этом случае преимущество мезопористых микросфер над непористым нанокристаллическим TiO_2 . Вместе с тем исследование таких композитов методом спектроскопии диффузного отражения показало, что количество CdS, осажденного на поверхности микросфер MS-1 и MS-2, практически в 2 раза выше, чем в случае P25. Нормирование значений J_{sc} к интегральному светопоглощению сульфида кадмия при $\lambda > 400$ нм (за пределами полосы поглощения TiO_2) показало, что в пересчете на единицу концентрации сенсибилизатора фотоанод на основе TiO_2 P25 несколько более активен, чем пленки, изготовленные из мезопористых микросфер (рис. 3, г, темно-серые столбцы), а по показателю удельной нормированной активности — существенно их превосходит (рис. 3, г, светло-серые столбцы). Учитывая, что в случае микросфер, обладающих практически вдвое более высокой удельной поверхностью, чем P25, количество осажденного CdS также приблизительно в 2 раза выше, заниженная активность гетероструктур на основе микросфер вряд ли может быть обусловлена неполным покрытием их поверхности частицами CdS. По-видимому, более высокая удельная активность гетероструктуры FTO/P25/CdS связана с

тем, что микросферы образованы нанокристаллами TiO_2 меньшего размера, для которых более высока вероятность потерь фототока в результате обратных процессов переноса электрона от частиц TiO_2 к компонентам электролита.

Таким образом, в работе на примере четырех различных систем показано, что мезопористые микросферы, сформированные в результате неплотной агрегации нанокристаллов TiO_2 анатазной модификации размером порядка 10 нм, обладают существенно более высокой фотокаталитической и фотоэлектрохимической активностью по сравнению с непористым нанокристаллическим препаратом TiO_2 Evonik P25. В то же время полученные результаты указывают на то, что причины более высокой активности микросфер TiO_2 в изученных системах различны. Так, в системах для фотокаталитического получения H_2 путем восстановления воды этанолом и в фотоэлектрохимической системе, в которой осуществляется прямое возбуждение диоксида титана УФ-светом, повышенная фотоактивность мезопористых микросфер, по-видимому, обусловлена возможностью транспорта электронов по сети контактирующих нанокристаллов TiO_2 , а также более эффективным по сравнению с TiO_2 P25 поглощением света, обусловленным явлениями множественного отражения и преломления светового потока в объеме микросфер. В реакции газофазного окисления бензола кислородом воздуха более активными являются микросферы с большим размером мезопор, в то время как повышенная фотоэлектрохимическая активность гетероструктур TiO_2/CdS на основе мезопористых микросфер диоксида титана обусловлена более высоким содержанием в них сульфида кадмия, поглощающего видимый свет и выполняющего роль сенсибилизатора.

Литература

1. Fresno F., Portela R., Suárez S., Coronado J. M. // J. Mater. Chem. A. — 2014. — 2, N 9. — P. 2863—2884.
2. Djurišić A. B., Leung Y. H., Ng A. M. C. // Mater. Horiz. — 2014. — 1. — P. 400—410.
3. Ismail A. A., Bahnemann D. W. // J. Mater. Chem. — 2011. — 21. — P. 11686—11707.
4. Nakata K., Fujishima A. // J. Photochem. and Photobiol. C. — 2012. — 13. — P. 169—189.
5. Fattakhova-Rohlfing D., Zaleska A., Bein T. // Chem. Rev. — 2014. — 114, N 19. — P. 9487—9558.
6. Крюков А. И., Строюк А. Л., Кучмий С. Я., Походенко В. Д. Нанопотокатализ. — К.: Академперіодика, 2013.

7. Korzhak A. V., Ermokhina N. I., Stroyuk A. L. et al. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2008. — **198**, N 2/3. — P. 126—134.
8. Раєвська А. Е., Коржак А. В., Стройук А. Л., Кучмий С. Я. // Теорет. і експерим. хімія. — 2009. — **45**, № 6. — С. 331—335. — [Theor. Exp. Chem. — 2009. — **45**, N 6. — P. 343—348 (Engl. Transl.)].
9. Pal S., Laera A. M., Licciuli A. et al. // Ind. Eng. and Chem. Res. — 2014. — **53**, N 19. — P. 7931—7938.
10. Yang Y., Wang G., Deng Q. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2014. — **6**, N 4. — P. 3008—3015.
11. He Z., Que W. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2013. — **15**, N 39. — P. 16768—16773.
12. Tian S., Yang H., Cui M. et al. // Appl. Phys. A. — 2011. — **104**, N 1. — P. 149—158.
13. Xie J., Bian L., Yao L. et al. // Mater. Lett. — 2013. — **91**. — P. 213—216.
14. Yanagishita T., Imaizumi M., Toshiaki K., Masuda H. // RSC Adv. — 2015. — **5**, N 52. — P. 41830—41834.
15. Guo C., Xu J., Zhang Y., He Y. // Ibid. — 2012. — **2**, N 11. — P. 4720—4727.
16. Feng Y., Li L., Ge M. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2010. — **2**, N 11. — P. 3134—3140.
17. Guo C., Ge M., Liu L. et al. // Environ. Sci. and Technol. — 2010. — **44**, N 1. — P. 419—425.
18. Liu B., Nakata K., Sakai M. et al. // Catal. Sci. and Technol. — 2012. — **2**, N 9. — P. 1933—1939.
19. Araujo P. Z., Luca V., Bozzano P. B. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2010. — **2**, N 6. — P. 1663—1673.
20. Fang B., Bonakdarpour A., Reilly K. et al. // Ibid. — 2014. — **6**, N 17. — P. 15488—15498.
21. Naldoni A., Bianchi C. L., Pirolo C., Suslick K. S. // Ultrason. Sonochem. — 2013. — **20**, N 1. — P. 445—451.
22. Hu J.-L., Qian H.-S., Hyu Y. et al. // CrystEngComm. — 2012. — **14**, N 21. — P. 7118—7122.
23. Yan K., Wu G., Jarvis C. et al. // Appl. Catal. B. — 2014. — **148/149**. — P. 281—287.
24. Li Z.-Q., Que Y.-P., Mo L.-E. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2015. — **7**, N 20. — P. 10928—10934.
25. Ermokhina N. I., Nevinskiy V. A., Manorik P. A. et al. // Mater. Lett. — 2012. — **75**. — P. 68—70.
26. Ermokhina N. I., Nevinskiy V. A., Manorik P. A. et al. // J. Solid State Chem. — 2013. — **200**. — P. 90—98.
27. Kozyskiy A. V., Stroyuk O. L., Skoryk M. A. et al. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2015. — **303/304**. — P. 8—16.
28. Malashchonak M., Streltsov E. A., Mazanik A. et al. // Thin Solid Films. — 2015. — **589**. — P. 145—152.
29. Andryushina N. S., Stroyuk O. L. // Appl. Catal. B. — 2014. — **148/149**. — P. 543—549.

Поступила в редакцію 17 июня 2015 г.

Фотокаталітичні та фотоелектрохімічні властивості мезопористих мікросфер діоксиду титану

О. Л. Стройук¹, Н. І. Єрмохіна¹, Г. В. Коржак¹, Н. С. Андрюшина¹,
А. В. Козицький¹, П. А. Манорик¹, В. Г. Гльїн¹, О. М. Пузій²,
В. І. Сапсай³, Н. Н. Щербатюк³

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

² Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ 03164, Україна

³ Інститут ботаніки НАН України
вул. Терещенківська, 2, Київ 01601, Україна

Встановлено, що мезопористі мікросфери, утворені нанокристаллами анатазу розміром порядку 10 нм, проявляють фотокаталітичну активність у реакціях виділення H₂ з водно-етанольних сумішей та газофазного окиснення бензолу киснем повітря, а також активність у процесі генерації струму у фотоелектрохімічній коміріці при дії УФ-світла або ж у складі гетероструктур TiO₂/CdS при їх опроміненні видимим світлом. Показано, що в усіх зазначених випадках ефективність фотопроцесів за участі мезопористих мікросфер значно перевищує ефективність непористого нанокристалічного TiO₂ Evonik P25. Обговорено можливі причини підвищеної фотоактивності досліджених мікросфер.

Ключові слова: TiO₂, золь-гель синтез, фотокаталіз, фотоелектрохімія, виділення водню, окиснення бензолу, сонячні комірки.

Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Mesoporous Titania Microspheres

A. L. Stroyuk¹, N. I. Ermokhina¹, A. V. Korzhak¹, N. S. Andryushina¹,
A. V. Kozitskiy¹, P. A. Manorik¹, V. G. Ilyin¹, A. M. Puziy²,
V. I. Sapsai³, N. N. Shcherbatyuk³

¹ L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

² Institute of Sorption and Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine
Vul. Generala Naumova, 13, Kyiv 03164, Ukraine

³ Institute of Botany, National Academy of Sciences of Ukraine
Vul. Tereshchenkivska, 2, Kyiv 01601, Ukraine

It was found that mesoporous microspheres formed by anatase nanocrystals with a size of around 10 nm exhibit photocatalytic activity in H₂ evolution from water–ethanol mixtures and gas-phase oxidation of benzene by air oxygen, as well as photoelectrochemical activity in current generation in photoelectrochemical cell when excited by UV light or as a part of TiO₂/CdS heterostructures when illuminated with the visible light. Efficiency of the photoprocesses with the participation of mesoporous microspheres was found to exceed considerably that of non-porous nanocrystalline TiO₂ Evonik P25. Possible origins of the advanced photoactivity of the studied microspheres are discussed.

Key words: TiO₂, sol-gel synthesis, photocatalysis, photoelectrochemistry, hydrogen evolution, benzene oxidation, solar cells.