

УДК 544.77:544.526.5+667.28

ЛАВРИНЕНКО О. М.^{1,2}, ЗАГОРНИЙ М. М.¹, ВЕМБЕР В. В.³

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України

²CNRS, Laboratoire de Physique des Solides Université Paris-Saclay Orsay 91405, France

³ Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ФОТОКАТАЛІТИЧНА ДЕСТРУКЦІЯ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ ЧАСТИНКАМИ ДІОКСИДУ ТИТАНУ ДОПОВАНОГО ЗОЛОТОМ

Нанокompозити на основі діоксиду титану, допованого золотом з концентрацією 0,2 та 0,8 мас. %, були синтезовані золь-гель методом з використанням тетраізопропоксида титану та золотохлорводневої кислоти. Термообробка осадів за $T = 600$ °C призвела до формування високодисперсних порошків анатазу, а підвищення температури до 1000–1200 °C сприяло формуванню добре окристалізованих частинок рутилу. Атоми золота розподілені в структурі порошків нерівномірно. Розмір первинних частинок анатазу не перевищував 10 нм, а рутилу – досягав 35–46 нм, поступово збільшуючись при підвищенні температури обробки. Фотокаталітичні властивості структур $TiO_2 \& Au$ були досліджені при знебарвленні розчинів органічних барвників (метиленового блакитного, родаміну Б, метиленового помаранчевого, помаранчевого Ж) з концентрацією 20 мг/дм³. Отримані наносистеми не проявили суттєвої сорбційної активності, а видиме світло викликало незначну десорбцію барвників. Водночас, під впливом УФ опромінення впродовж 60 хвилин процес знебарвлення проходив ефективно і підпорядковувався реакції псевдо-першого порядку. Найбільшу фотокаталітичну активність проявив зразок анатазу з вмістом золота 0,8 мас. %, доводячи ступінь знебарвлення розчину родаміну Б до 50 %, метиленового помаранчевого – до 81,5 %, метиленового блакитного – до 91 %, а помаранчевого Ж – до 95,2 %. Підвищення ефективності деструкції барвників може бути досягнуто при доповненні фотокаталітичного процесу каталітичним.

Ключові слова: анатаз, рутил, золото, нанокompозити $TiO_2 \& Au$, фотокаталіз, УФ опромінювання, аніонні і катіонні барвники, знебарвлення розчинів

DOI: 10.20535/2617-9741.4.2023.294330

*Corresponding author: alena.lavrynenko@gmail.com

Received 29 October 2023; Accepted 30 November 2023

Постановка проблеми. Сьогодні розробка ефективних технологій знешкодження промислових рідких відходів виробництва тканин, шкіри, паперу, пластику, косметичних виробів і продуктів харчування, які містять у своєму складі органічні барвники, належить до пріоритетних задач охорони навколишнього середовища і збереження водних ресурсів [1]. Фотокаталіз вважається одним з ефективних методів деструкції органічних барвників у водному середовищі, більшість з яких відзначається високою токсичністю та стійкістю до розкладу в умовах довкілля.

Для створення фотокаталізаторів широко використовують оксидні напівпровідникові матеріали, зокрема, оксиди титану, цинку, мангану та інших металів, які характеризуються низькою собівартістю, малою токсичністю та корозійною стійкістю в дисперсійному середовищі [2]. Наприклад, титанові фотокаталізатори з успіхом застосовують при виробництві паливних елементів, для очищення повітря і знезараження води [3]. Водночас недоліками титан оксидних каталізаторів є їх слабка фотовідповідь у діапазоні видимого світла та активність під впливом УФ опромінювання внаслідок широкої заборонної зони напівпровідника і високої швидкості електронно-діркової рекомбінації. В цілому, поліморфні модифікації оксиду титану відзначаються низькою ефективністю фотокаталітичної реакції та вірогідністю її перебігу як прямому, так і зворотному напрямку [4]. Для покращення фотокаталітичних властивостей TiO_2 впроваджують ряд стратегій, в тому числі його модифікацію благородними металами з утворенням композитів і композиційних систем [5]. Нанокompозити, які поєднують у своїй структурі плазмонні наночастинки благородних металів та напівпровідникові оксиди металів набули назву плазмонних фотокаталізаторів, головною перевагою яких є розширення робочого діапазону довжин хвиль світла від ультрафіолетового до видимого [6]. Разом з тим, такі

композиційні системи здатні забезпечувати перебіг не тільки фотокаталітичної реакції, активатором якої є абсорбція фотонів, але й класичної каталітичної реакції, активатор якої – температура [7]. Вочевидь, комбінування каталітичного і фотокаталітичного процесів може суттєво підвищити ефективність використання діоксиду титану при відновленні, деструкції і мінералізації органічних барвників у водному середовищі.

Таким чином, розробка та вдосконалення методів отримання гетерогенних фотокаталізаторів на основі діоксиду титану, модифікованого благородними металами, вивчення їх структурних характеристик й фізико-хімічних властивостей та ефективності розкладу органічних барвників є актуальною задачею сьогодення.

Аналіз попередніх досліджень. Серед благородних металів, які використовують для підвищення фотокаталітичної активності поліморфних модифікацій діоксиду титану, набуло розповсюдження золото [8], яке наносять на поверхню частинок TiO_2 хімічним осадженням та фотоосадженням [9]. Завдяки своїм нелінійно-оптичним властивостям, кластери та частинки золота здатні викликати ефект локального поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР), який є колективним коливанням високоенергетичних електронів при поглинанні видимого світла [10]. Таким чином золото одночасно відіграє роль співкаталізатора і фотосенсибілізатора для збудження TiO_2 під опроміненням видимим світлом, що збільшує концентрацію захоплених носіїв заряду і, як наслідок, посилює фотокаталітичну активність діоксиду титану [11].

З точки зору фізики, поверхня розділу співкаталізатора та напівпровідника створює гетероперехід Шоттки, який призводить до поділу зарядів і зниження швидкості рекомбінації [12]. Напрямок і ефективність поділу носіїв визначається рівнем Фермі співкаталізатора та напівпровідника за умов їх електронейтральності та ізолюваності один від одного. При цьому для вирівнювання рівня Фермі електрони мігрують з вищого рівня енергії (діоксиду титану) на нижчий (золото) [9]. В роботі [13] було показано, що атом Au адсорбується на кисневій вакансії TiO_2 , утворюючи ковалентний зв'язок з мінімальною передачею заряду. Одна вакансія кисню здатна зв'язати кластер, який складається з 3-5 атомів золота. Збільшення розміру кластеру викликає дифузію комплексу *вакансія-кластер*, який може перетинатися з іншим кластером металу або кисневою вакансією. Зазвичай, формування та стабілізація багатоатомних кластерів золота проходить на ділянках з високим вмістом кисню.

Фотокаталітична активність композитів на основі діоксиду титану, модифікованого золотом, вивчалась при розкладі ряду органічних барвників. Ключовим чинником, який визначає ефективність фотокаталізу за участі частинок композитів Au/TiO_2 , особливо під впливом видимого світла, є розмір кластерів золота, що пов'язано із ефектом ЛППР. Зокрема, в роботі [14] було показано, що допування частинок TiO_2 золотом у відношенні 2 мас.% підвищує активність деградації Метиленового Помаранчевого за умов сонячного світла в 2,5 рази порівняно із промисловим каталізатором *Degussa P-25* TiO_2 . Дослідження механізму фотокаталітичного відновлення та деструкції Метиленового Помаранчевого та Метиленового Блакитного частинками нанокompозиту Au/TiO_2 вказує на їх підвищену каталітичну активність завдяки попередній обробці діоксиду титану УФ опромінюванням та рівномірним осадженням на його поверхні 2-5 нм частинок золота. Каталітична деградація барвників відбувалася за кінетикою першого порядку згідно моделі Ленгмюра–Хіншельвуда [15]. Вплив концентрації наночастинок золота на фізичні властивості плівки діоксиду титану, зокрема, структуру, морфологію та оптичну абсорбцію, було досліджено в роботі [16]. При збільшенні концентрації наночастинок золота до критичної (10% наночастинок Au в об'ємі TiO_2) спостерігалось збільшення поглинання, зменшення ширини заборонної зони та систематичний зсув краю поглинання у видиму область. Морфологія композитної плівки представлена мікроструктурою частинок розміром ~50 нм з фазовим складом від рутилу до поліморфної суміші анатаз-рутил. Дослідження процесу розкладу Родаміну Б в присутності модифікованого золотом діоксиду титану свідчить про те, що декомпозиція барвника проходить як під впливом світла, так і в темряві, а за інтенсивністю деструкції визначено ряд активності: темрява < УФ опромінювання < видиме світло [6]. Розклад барвника в темряві пояснено перебігом каталітичної реакції, яка ініціюється частинками золота розміром менше 5 нм. Інтенсивніший розклад Родаміну Б при видимому світлі обумовлений утворенням гарячих електронів за допомогою ЛППР і ефектом переходу Шоттки та може підсилитися під впливом каталітичного процесу.

Таким чином, аналіз попередніх досліджень свідчить про принципову можливість розкладу та мінералізації органічних барвників за допомогою частинок нанокompозитів на основі модифікованого

золотом діоксиду титану завдяки комбінуванню фотокаталітичних і каталітичних процесів, ініційованих кластерами золота розміром до 5 нм.

В наших попередніх дослідженнях було проведено синтез частинок анатазу, модифікованих Ag, Pt, Pd і Au, та встановлено вплив термообробки порошків на фазові перетворення TiO_2 залежно від природи благородного металу [17]. Фотокаталітичну активність подвійних та потрійних наноконструкцій на основі діоксиду титану модифікованого благородними металами та наноцерієм було доведено нами при знебарвленні розчину Малахітового Зеленого у видимому світлі [18].

Мета дослідження – синтез і фізико-хімічні характеристики наноконструкцій на основі модифікованого золотом діоксиду титану та вивчення їх фотокаталітичної активності при деструкції ряду органічних барвників під впливом УФ опромінення.

Методика роботи. Частинки наноконструкцій на основі діоксиду титану, допованого золотом, отримували золь-гель методом з використанням тетраізопропоксида титану (ТТІР) та розчину золото хлор водневої кислоти у слабко лужному середовищі. Гідроксидний осад промивали водно-етанольним розчином, фільтрували, ліофілізували при $T = 105\text{ }^\circ\text{C}$ та термічно обробляли за температур 600, 1000, 1100 та $1200\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 2 год. Масовий вміст золота в складі композитів дорівнював 0,2 та 0,8 мас. %.

Характеристику зразків проводили методами термогравіметрії (ТГ-ДТА), рентгенофазового аналізу (РФА), скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), енергодисперсійної спектроскопії (ЕДС).

Вивчення термально-гравіметричних і диференційно-термічних властивостей ліофілізованих осадів проводили в статичній атмосфері повітря на дериватографі Q-1500D (Угорщина). Наважку масою 100 мг нагрівали зі швидкістю $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ в діапазоні температур від 20 до $1000\text{ }^\circ\text{C}$; чутливість ваг – 20 мг; ТГ – 500, ДТГ – 500 і ДТА – 250. Зразки поміщали в корундовий тигель і накривали кварцовим стаканом для створення однорідного температурного поля. Рентгенофазовий аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН 3М оснащеному мідним анодом у діапазоні кутів 2θ від 20 до $85\text{ }^\circ\text{C}$. Крок сканування становив 0,05-0,1 градусів, експозиція – 4 с, діапазон 2. Зразки відбирали при стандартній температурі. Фазовий склад визначали згідно бази даних Міжнародного комітету стандартів на порошки (JSPDS International Centre for Diffraction Data 1999). Розрахунок параметрів кристалічної решітки, області когерентного розсіювання (ОКР) та додаткових кристалографічних характеристик проводили з використанням стандартної формули Дебая-Шеррера та програм Lattice 2.0 і Wincaler. Морфологію частинок композитів та їх елементний склад вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу Mira 3 Tescan (Чехія) оснащеного ЕДС модулем (Oxford INCA x-act).

Фотокаталітичні дослідження проводили з використанням розчинів катіонних та аніонних барвників: метиленового блакитного (МБ), родаміну Б (РБ), метиленового помаранчевого (МП) та помаранчевого Ж (ПЖ) з концентрацією $20\text{ мг}/\text{дм}^3$. Наважку порошку наноконструкції (100 мг) переносили в розчин барвника (80 мл) та перемішували в темряві на магнітному перемішувачі протягом 40 хв, що забезпечувало досягнення системою сорбційно-десорбційної рівноваги. Активність частинок наноконструкції під впливом видимого світла оцінювали після 30 хв перемішування суспензії під лампою видимого світла. Для вивчення фотокаталітичної активності під впливом УФ опромінення використовували портативну лампу Хе 15А потужністю 300 Вт. Відбір зразків проводили після 20, 40 та 60 хв опромінення в режимі перемішування суспензії. Частинки наноконструкції осаджували дією відцентрованого поля потужністю 10 g протягом 20 хв. Вимірювання оптичної густини розчинів здійснювали на спектрометрі UV-Vis-NIR Spectrometer Spectro в діапазоні довжин хвиль від 200 до 800 нм з використанням пластикових кювет 10 мм. Математичну обробку результатів вимірювання проводили за інтенсивністю максимальних піків кожного із барвників при відповідних довжинах хвиль (МП – 465 нм; РБ – 554 нм; ПЖ – 478 нм; МБ – 668 нм). Концентрації барвника визначали за попередньо побудованими калібрувальними кривими.

Ступінь знебарвлення розчинів (D, %) оцінювали за стандартним рівнянням:

$$D, \% = (1 - C/C_0) * 100,$$

де C – залишкова концентрація барвника, C_0 – вихідна концентрація барвника.

Згідно отриманих результатів було проведено розрахунок кінетичних залежностей знебарвлення розчинів.

Виклад основного матеріалу.

1. Характеристика частинок нанокмпозитів на основі допованого золотом діоксиду титану Термогравіметричний аналіз

На Рис. 1 наведено дані термально-гравіметричного аналізу порошку допованого золотом діоксиду титану, отриманого в системі тетраізопропоксиду титану і золотохлорводневої кислоти. Хід кривої ДТА свідчить про те, що за $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ в гідроксидному осаді закінчується процес видалення сорбційно-зв'язаної води, що супроводжується основною втратою маси зразка (17,7%) з максимумом при $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ на кривій ДТГ. В діапазоні температур $310\text{--}440\text{ }^{\circ}\text{C}$ проходить деструкція ТТІП з випалюванням органічної речовини та кристалізацією анатазу. Враховуючи низьку концентрацію ауруму (III) в складі осаду, рефлекс, який відповідає дегідроксилюванню гідроксиду ауруму з формуванням оксидної фази Au_2O_3 при $T \sim 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, перекривається ендоефектом (до $310\text{ }^{\circ}\text{C}$), який описує гідроліз ТТІП. В діапазоні температур $440\text{--}485\text{ }^{\circ}\text{C}$ можливе утворення проміжної фази – бета модифікації діоксиду титану. Формування кластерів золота проходить за температур $640\text{--}730\text{ }^{\circ}\text{C}$. Утворення рутилу починається за температури $830\text{ }^{\circ}\text{C}$.

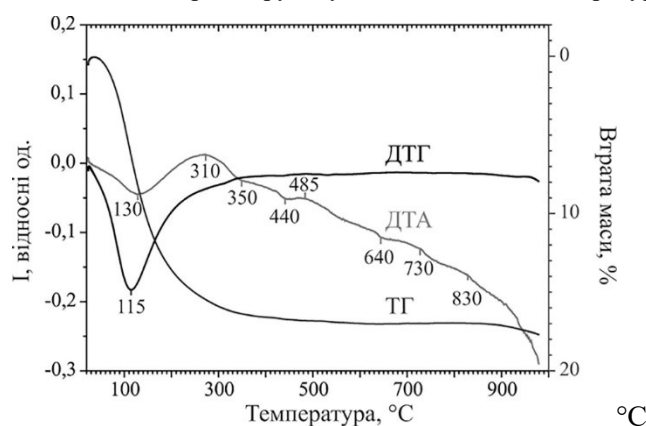


Рис. 1 – Термограма осаду, отриманого в системі тетраізопропоксид титану – золотохлорводнева кислота.

Рентгенофазовий аналіз

З даними рентгенофазового аналізу, нанокмпозити $\text{TiO}_2\&\text{Au}$, які підлягали обробці за температури $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, кристалізуються в структурі анатазу (JCPDS файл № 21-1272) не залежно від масового вмісту золота. На дифрактограмах (Рис. 2 а, б) видно розширення рефлексів анатазу, що свідчить про нанометровий розмір частинок, та відсутність піків малої інтенсивності (< 6 імпульсів) і характеристичних піків (004) і (112), які прилягають до відбиття (103). Розрахунки кристалічної решітки анатазу проводили по відбиттю від (101) і (103) площин; результати розрахунків представлені в Таблиці 1. Параметр a обох композитів практично однаковий, а параметр c менший для композиту $\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,2 мас.%). Ступінь тетрагональності (співвідношення c/a), який характеризує деформацію кристалічної решітки, для зразка $\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,8 мас.%) не відрізняється від даного показника для стандартного зразка анатазу (JCPDS файл № 21-1272), або незначною мірою перевищує його в зразку $\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,2 мас.%). Водночас для обох зразків спостерігається зсув (101) рефлексу в бік більших кутів порівняно із стандартним зразком, для якого $d_{(101)} = 0,35129\text{ нм}$. Область когерентного розсіювання (ОКР), або розмір первинних частинок полікристалічних порошоків композиту, отриманих при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ становить $8,6\text{--}9,2\text{ нм}$. Відсутність рефлексів золота пояснюється порогом чутливості методу РФА, який не дає змоги ідентифікувати фази з вмістом $< 5\%$ від маси порошку. По аналогії з системою $\text{TiO}_2\&\text{Ag}$, золото може бути як розподіленим в кристалічній структурі анатазу (титан оксидної матриці) формі атомів або наночастинок металу [19], так і локалізованим на поверхні анатазу у формі острівців кластерів, що перешкоджатиме росту частинок діоксиду титану.

Підвищення температури обробки порошоків нанокмпозиту $\text{TiO}_2\&\text{Au}$ до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ і вище призводить до утворення іншої титан оксидної фази – рутилу (JCPDS файл № 02-0494). На дифрактограмах (Рис. 2 в, г) видно звуження та підсилення рефлексів, що свідчить про збільшення розміру первинних частинок та ступеня кристалічності зразків. За даними розрахунків, збільшення температури прожарювання зразків від 1000 до

1200 °C призводить до поступового зростання параметрів a і c кристалічної решітки, водночас, ступінь тетрагональності (a/c) залишається незмінним. При цьому положення (110) рефлексу рутилу поступово зсувається в бік малих кутів, але не досягає значення стандартного зразка (JCPDS файл № 02-0494), для якого $d_{(110)} = 0,32400$ нм. При підвищенні температури обробки порошоків збільшується ОКР частинок від 35 до 46 нм. Вочевидь, що збільшення розміру частинок нанокompозиту призводить до зменшення площі питомої поверхні порошоків, що, в свою чергу, негативно впливатиме на перебіг фото-каталітичних реакцій.

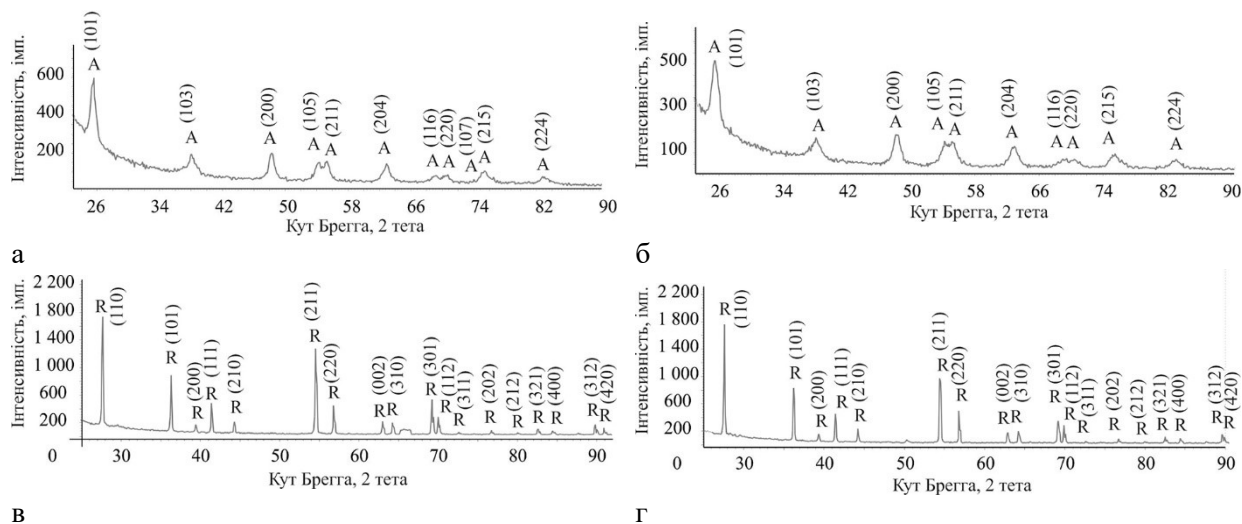


Рис. 2 – Дифрактограми порошоків допованого золотом діоксиду титану (А – анатаз; R – рутил): а – $\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,2 мас.%), 600 °C; б – $\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,8 мас.%), 600 °C; в – $\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,8 мас.%), 1000 °C; г – $\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,8 мас.%), 1200 °C.

Таблиця 1 – Вплив температури обробки нанокompозитів $\text{TiO}_2\&\text{Au}$ на структуру, параметри кристалічної решітки та розмір первинних частинок (ОКР) діоксиду титану

Склад композиту	Оксид титану	T, °C	Параметри кристалічної решітки					
			a, нм	c, нм	c/a (A) / a/c (P)	V, нм ³	ОКР, нм	$d_{(101)}$, нм / $d_{(110)}$, нм
$\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,2 мас.%)	Анатаз	600	0,3757	0,9460	2,52	0,133	9,6	0,34919
$\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,8 мас.%)	Анатаз	600	0,3758	0,9428	2,51	0,133	8,2	0,34906
	Рутил	1000	0,4558	0,2946	1,55	0,061	35,0	0,32228
	Рутил	1100	0,4571	0,2945	1,55	0,061	36,7	0,32320
	Рутил	1200	0,4579	0,2950	1,55	0,062	43,1	0,32338

* - через роздільник «/» позначені параметри, які характеризують анатаз / рутил

Сканувальна електронна мікроскопія

На Рис. 3 наведені СЕМ зображення порошоків нанокompозитів на основі діоксиду титану, модифікованого золотом (0,8 мас.%). Анатаз, отриманий після термообробки за $T = 600$ °C, являє собою пухкі агрегати наночастинок (Рис. 3 а), які легко переходять у високодисперсний стан в водному дисперсійному середовищі та набувають колоїдної стійкості при контакті з молекулами органічних барвників. При підвищенні температури обробки порошоків до 1000-1200 °C анатаза модифікація діоксиду титану перекристалізується на рутильну. На Рис. 3 б показані тетрагональні частинки рутилу, які характеризуються високим ступенем кристалічності, розвитком граней кристалів та відсутністю агрегації. Такі тенденції ще більше проявляються в порошках, отриманих при 1200 °C (Рис. 3 в). Вплив температури прожарювання порошоків проявляється в тому, що структури, отримані при 1000 °C наближені до двовимірних об'єктів з розміром індивідуальних частинок до 500 нм (0,5 мкм), а структури, які підлягали термообробці при $T = 1200$ °C набувають явно вираженої форми тривимірних об'єктів з розміром індивідуальних частинок понад 1 мкм.

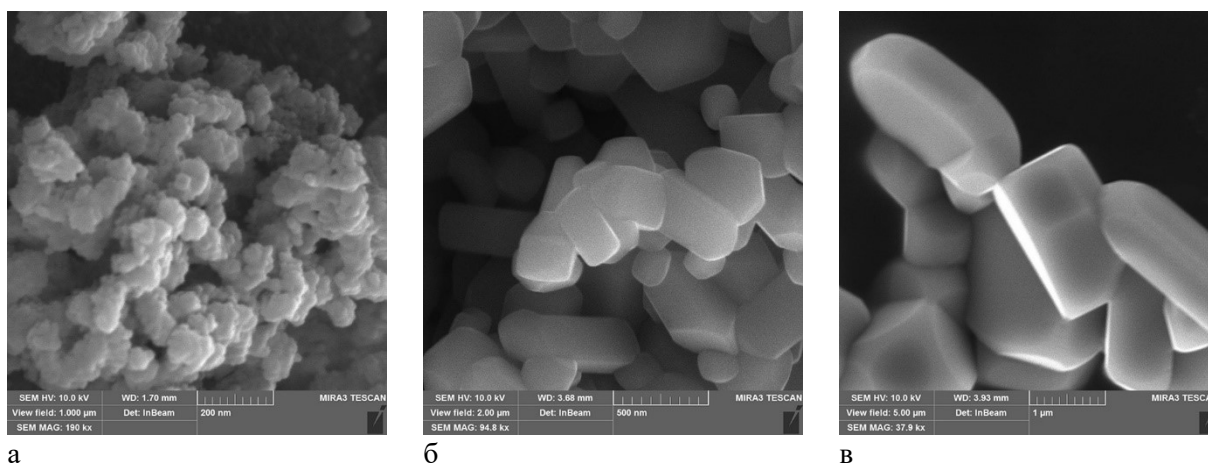


Рис. 3 – Морфологія нанокompозитів на основі діоксиду титану допованого золотом (0,8 мас.%), які були отримані після обробки порошків за Т, °С: а – 600 (анатаз); б – 1000 (рутил); в – 1200 (рутил).

Енергодисперсійна спектроскопія

Дослідження хімічного складу порошків нанокompозитів на основі діоксиду титану, допованого золотом, проводили методом ЕДС. Результати вимірювання представлені в Таблиці 2. Слід зазначити, що масовий вміст елементів приведено до 100 %, що обумовлює невідповідність наведених даних стехіометричному складу нанокompозитів. Додатково, з метою отримання якісних СЕМ зображень високодисперсного порошку анатазу (600 °С) для його фіксації на основі було проведено напилення поверхні зразка золото-паладієвим сплавам, що пояснює наявність в спектрах (1) і (2) відповідних елементів. В зразку анатазу наявна домішка сірки, яка випалюється при прожарюванні порошку за Т 1000 °С і вище. Карбон належить до елементів основи. Аналіз спектрів зразків рутилу (3-13) свідчить про те, що золото розподілено в складі порошку нерівномірно і, може бути пов'язано з формуванням кластерів в титан-оксидній матриці. Типові ЕДС спектри порошків, термічно оброблених за різних температур, наведені на Рис. 4.

Таблиця 2 – Хімічний склад нанокompозитів на основі TiO_2 , допованого золотом, за даними ЕДС

Спектр	Елементи, мас. %						Сума
	С	О	S	Ti	Au	Pd*	
<i>TiO₂&Au (0,8 мас. %), 600 °C</i>							
1	3,88	21,17	2,25	39,97	16,61	16,11	100
2	4,23	25,84	1,76	36,55	16,06	15,56	100
<i>TiO₂&Au (0,8 мас. %), 1000 °C</i>							
3	2,07	39,38	–	46,17	12,38	–	100
4	1,87	42,82	–	55,31	–	–	100
5	3,79	36,10	–	60,11	–	–	100
6	1,21	21,31	–	66,29	11,18	–	100
<i>TiO₂&Au (0,8 мас. %), 1100 °C</i>							
7	3,74	6,58	–	84,14	5,53	–	100
8	1,31	32,96	–	65,73	–	–	100
9	1,59	38,38	–	60,03	–	–	100
<i>TiO₂&Au (0,8 мас. %), 1200 °C</i>							
10	1,43	14,34	–	61,51	22,72	–	100
11	0,59	8,48	–	83,64	7,29	–	100
12	0,61	16,40	–	82,99	–	–	100
13	1,59	39,39	–	59,02	–	–	100

* – золото-паладієвий сплав було використано при підготовці зразка анатазу для отримання якісного СЕМ зображення.

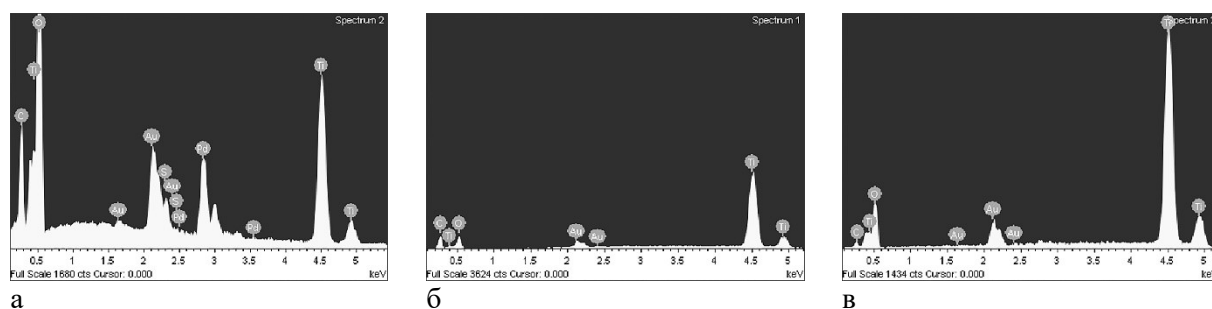


Рис. 4 – ЕДС спектри порошоків нанокompозитів $\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,8 мас. %), які були термооброблені за T , °C: а – 600; б – 1100; в – 1200.

Таким чином, при використанні тетраізопропоксиду титану і розчину HAuCl_4 хімічним методом проведено синтез порошоків нанокompозиту на основі діоксиду титану, допованого золотом з концентрацією Au(III) 0,2 і 0,8 мас.%. Термообробка ліофілізованих осадів при 600 °C призвела до утворення високодисперсного порошку анатазу з ОКР до 10 нм. Підвищення температури обробки порошоків до 1000-1200 °C сприяло перетворенню анатазу на рутил з ОКР понад 30 нм. Золото розподілене в структурі порошоків нерівномірно і, вірогідно, локалізується в формі кластерів на поверхні частинок композиту або дисперговане в титан діоксидній матриці в формі атомів золота. Елементний склад порошоків відповідає складу композитів. Залишки сірки видаляються при обробці порошоків за $T > 600$ °C. Анатаз утворює пухкі нанометрові агрегати, які легко диспергуються у водному середовищі. Рутил представлений добре обмеженими кристалами розміром понад 1 мкм.

2. Дослідження фотокаталітичної активності нанокompозитів на основі допованого золотом діоксиду титану при знебарвленні органічних барвників

Аналіз розчинів, проведений після досягнення в суспензіях сорбційно-десорбційної рівноваги (40 хв в темряві) свідчить про те, що частинки нанокompозитів діоксиду титану, допованого золотом, проявляють незначну сорбційну активність в розчинах МБ та МП (Таблиця 3). Максимальний ступінь знебарвлення розчину Метиленового Блакитного зафіксовано в присутності частинок $\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,2 мас.%) після термічної обробки порошку за $T = 600$ °C. Водночас сорбційна активність порошоків діоксиду титану допованого золотом щодо вилучення ПМ та ПЖ відсутня, за виключенням зразку $\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,8 мас.%) 600 °C в розчині ПЖ. Більше того, під впливом видимого світла спостерігається незначна десорбція молекул барвників в усіх системах за виключенням систем $\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,8 мас.%) 1100 °C в розчинах ПЖ і МБ. При цьому в жодному експерименті не визначено зміну кольору суспензії, що могло б свідчити про цілковитий розклад барвника.

Таблиця 3 – Ступінь знебарвлення розчинів внаслідок сорбції молекул органічних барвників на частинках діоксиду титану допованого золотом

Характеристика зразка	Ступінь знебарвлення розчинів барвників, %			
	Метиленовий блакитний	Родамін Б	Метиленовий помаранчевий	Помаранчевий Ж
$\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,2 мас.%) 600 °C	28,5	–*	7,5	–
$\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,8 мас.%) 600 °C	4,0	–	13,25	5,75
$\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,8 мас.%) 1100 °C	3,5	–	4,7	–

* - сорбція відсутня

Результати дослідження ступеня знебарвлення розчинів барвників під впливом УФ опромінування суспензії впродовж 60 хв наведені в Таблиці 4. Отримані дані вказують на те, що для всіх барвників найбільшу активність проявляє зразок $\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,8 мас.%) 600 °C, утворюючи ряд активності: РБ < МП < МБ < ПЖ. В той же час, для зразка $\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,2 мас.%) 600 °C ряд ефективності деструкції барвників дещо інший: РБ < ПЖ < МП < МБ. Вірогідною причиною цієї відмінності може бути як вміст золота в структурі анатазу, так і відмінність в електродинамічних властивостях частинок композитів. Зокрема, точка нульового заряду частинок $\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,2 мас.%) 600 °C визначена при $\text{pH} = 3,09$, а частинок $\text{TiO}_2\&\text{Au}$ (0,8 мас.%) 600 °C,

відповідно, при рН = 2,89. Отже, в нейтральних розчинах барвників частинки мають негативний електрокінетичний потенціал, але подальший контакт частинок в суспензії барвника призводить до зміни значення рН середовища. Зокрема, для суспензій МО та ОЖ значення рН знижується від 7,0 та 6,5 до 3,15 та 3,21, відповідно, що призводить до поступового зменшення електрокінетичного потенціалу частинок в процесі фото каталізу. В розчинах катіонних барвників заряд частинок нанокompatитів $TiO_2 \& Au$ набуває негативного.

Таблиця 4 – Ступінь знебарвлення розчинів органічних барвників після 60 хвилин УФ опромінювання суспензії діоксиду титану допованого золотом

Характеристика зразка	Ступінь знебарвлення розчинів барвників, %			
	Метиленовий блакитний	Родамін Б	Метиленовий помаранчевий	Помаранчевий Ж
$TiO_2 \& Au$ (0,2 мас.%) 600 °C	77,2	31,5	75,8	58,3
$TiO_2 \& Au$ (0,8 мас.%) 600 °C	91,0	50,0	81,5	95,2
$TiO_2 \& Au$ (0,8 мас.%) 1000 °C	25,5	–*	< 2	5,5

* - дослідження не проводилось

Кінетичні залежності знебарвлення аніонних і катіонних барвників під впливом УФ опромінювання представлені на Рис. 5. Коефіцієнт кореляції одиниця визначено для суспензії ПЖ та 0,98 для суспензії МП в присутності частинок, що вказує на псевдо-перший порядок реакції для частинок $TiO_2 \& Au$ після термообробки при 600 °C (Рис. 5а). Для катіонних барвників псевдо-перший порядок реакції визначено для всіх систем за виключенням $TiO_2 \& Au$ (0,2 мас.%, 600 °C).

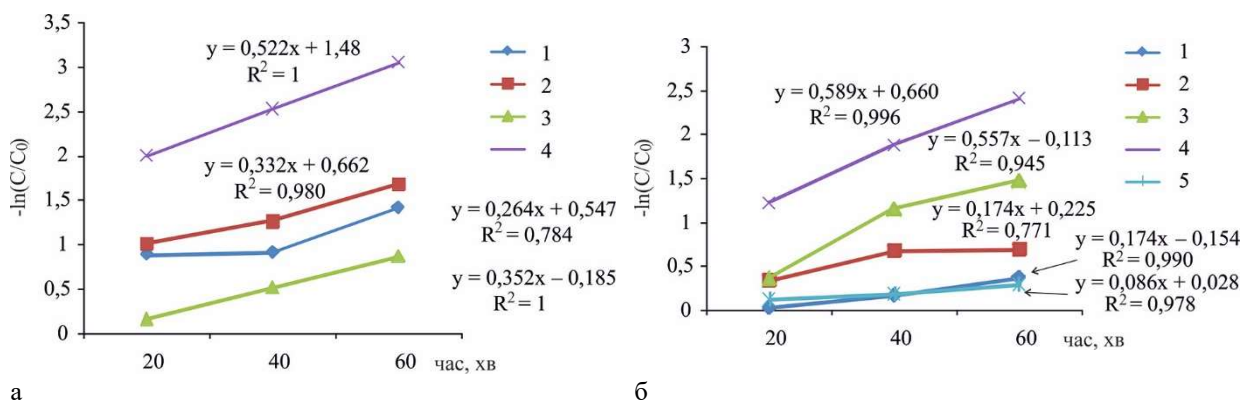


Рис. 5 – Кінетичні залежності деструкції барвників під впливом УФ опромінювання суспензії:

а – аніонні барвники, де цифрами позначено: 1 – $TiO_2 \& Au$ (0,2 мас.%, 600 °C), МП; 2 – $TiO_2 \& Au$ (0,8 мас.%, 600 °C), МП; 3 – $TiO_2 \& Au$ (0,2 мас.%, 600 °C), ПЖ; 4 – $TiO_2 \& Au$ (0,8 мас.%, 600 °C), ПЖ;

б – катіонні барвники, де цифрами позначено: 1 – $TiO_2 \& Au$ (0,2 мас.%, 600 °C), РБ; 2 – $TiO_2 \& Au$ (0,8 мас.%, 600 °C), РБ; 3 – $TiO_2 \& Au$ (0,2 мас.%, 600 °C), МБ; 4 – $TiO_2 \& Au$ (0,8 мас.%, 600 °C), МБ; 5 – $TiO_2 \& Au$ (0,8 мас.%, 1100 °C), МБ.

Таким чином проведені дослідження свідчать про перспективність використання частинок анатазу, модифікованого золотом за концентрації 0,2-0,8 мас.% для знебарвлення органічних аніонних і катіонних барвників, відповідно, метиленового помаранчевого і помаранчевого Ж та метиленового блакитного і родаміну Б, під впливом УФ опромінювання. Очікувано, що для підвищення ефективності розкладу означених барвників може бути доцільним як збільшення часу УФ обробки суспензії, так і проведення каталітичного процесу шляхом підвищення температури системи.

Висновок. Нанокompatитні порошки на основі діоксиду титану, допованого золотом (0,2–0,8 мас.%) були отримані методом золь-гель синтезу з використанням тетраізопропоксиду титану і розчину $HAuCl_4$. Температурна обробка осаду при 600 °C призводить до формування частинок високодисперсного анатазу з

ОКР до 10 нм, а при підвищенні температури до 1000–1200 °С в складі осаду кристалізуються частинки рутил з ОКР понад 30 нм. Золото розподілене в структурі порошоків нерівномірно. Елементний склад нанокompatитів відповідає заявленому. Найбільшу фотокаталітичну активність проявляє анатаз з 0,8 мас.% золота. Проведені дослідження свідчать про перспективність використання частинок модифікованого золотом анатазу для знебарвлення органічних аніонних і катіонних барвників під впливом УФ опромінення. Для підвищення ефективності розкладу органічних барвників в присутності частинок TiO₂&Au доцільне збільшення часу УФ обробки суспензії та проведення в ній додаткового каталітичного процесу.

Перспективи подальших досліджень. Подальше дослідження буде спрямоване на підсилення фотокаталітичної деструкції органічних барвників за участі частинок модифікованого золотом діоксиду титану шляхом проведення додаткового каталітичного процесу.

Подяка: Олена Лавриненко підтримується програмою PAUSE, національною надзвичайною програмою для вчених і митців у вигнанні, яку проводить Collège de France.

Список використаної літератури

1. Zangeneh H., Zinatizadeh A.A.L., Habibi M. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *J Ind Eng Chem.* 2015. **26**:1–36. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.043>
2. Joshi N.Ch, Gururani P., Gairola Sh.P. Metal Oxide Nanoparticles and their Nanocomposite-based Materials as Photocatalysts in the Degradation of Dyes. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2022, 12(5):6557 – 6579. <https://doi.org/10.33263/BRIAC125.65576579>
3. Lee S.-Y., Park S.-J. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013. 19(6). pp. 1761–1769
4. Syrek K., Grudzień J., Sennik-Kubiec A., Brudzisz A., Sulka G.D. Anodic Titanium Oxide Layers Modified with Gold, Silver, and Copper Nanoparticles Hindawi. *Journal of Nanomaterials*. 2019, Article ID 9208734, 10 pages <https://doi.org/10.1155/2019/9208734>
5. Khaki M.R.D., Shafeeyan M.S., Raman A.A.A., Daud W.M.A.W. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation – A review. *J. Environ. Manag.* **2017**, 198, 78–94.
6. Sescu, A.M.; Favier, L.; Lutic, D.; Soto-Donoso, N.; Ciobanu, G.; Harja, M. TiO₂ Doped with Noble Metals as an Efficient Solution for the Photodegradation of Hazardous Organic Water Pollutants at Ambient Conditions. *Water*. 2021, 13:19. <https://dx.doi.org/10.3390/w13010019>
7. Lee S.Y., Kang D., Jeong S., Do H. T., and Kim J. H. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye by TiO₂ and Gold Nanoparticles Supported on a Floating Porous Polydimethylsiloxane Sponge under Ultraviolet and Visible Light Irradiation // *ACS Omega* 2020, 5, 4233–4241 <https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.9b04127>
8. Pal N.K., Kryschi C. Improved photocatalytic activity of gold decorated differently doped TiO₂ nanoparticles: A comparative study *Chemosphere* 144 (2016) 1655–1664 <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.060>
9. Iliev V., Tomova D., Bilyarska L., Tyuliev G. Influence of the size of gold nanoparticles deposited on TiO₂ upon the photocatalytic destruction of oxalic acid *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 263 (2007) 32–38.
10. Rahulan, K. M., Ganesan, S., Aruna, P. Synthesis and Optical Limiting Studies of Au-doped TiO₂ Nanoparticles *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 2 2011: 025012 – 025017
11. Thomas J., Chitra K. R. Nanogold Doped TiO₂ Nanotubes: Efficient Solar Photocatalysis Naik G. K., Mishra P. M., Parida K. Green synthesis of Au/TiO₂ for effective dye degradation in aqueous System. // *Chemical Engineering Journal* 229 (2013) 492–497 for the Degradation of Endosulfan Materials *Focus* 2014 Vol. 3, № 3 pp. 233–238, doi:10.1166/mat.2014.1165
12. Ran J., Zhang J., Yu J., Jaroniec M., and Qiao S. Z., Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting, *Chemical Society Reviews*, 2014 vol. 43, no. 22, pp. 7787–7812
13. Wahlström E., Lopez N., Schaub R., Thostrup P., Rønneau A., Africh C., Lægsgaard E., Nørskov J. K., and Besenbacher F. Bonding of gold nanoclusters to oxygen vacancies on rutile TiO₂ (110). *Physical review letters*, 2003. 90(2): 026101.
14. Naik G. K., Mishra P. M., Parida K. Green synthesis of Au/TiO₂ for effective dye degradation in aqueous System. // *Chemical Engineering Journal* 229 (2013) 492–497
15. Khan M.M., Lee J., Cho M.H. Au@TiO₂ nanocomposites for the catalytic degradation of methyl orange and methylene blue: An electron relay effect // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 1584–1590

- Mukherjee S., Chakraborty S., Samanta A., Jite Ghosh J., Mukhopadhyay A.K. Band gap tuning in gold nanoparticle decorated TiO₂ films: effect of Au nanoparticle concentration *Mater. Res. Express* 4 (2017) 065016
 - Lavrynenko O.M., Pavlenko O.Y., Zahornyi M.M., Korichev S.F. Characteristics of Nanostructures Formed during the Heat Treatment of Titanium (IV) Isopropoxide Precipitates in the Presence of Noble Metals. // 2022 *IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2022, pp. NSS19-1-NSS19-6, doi: 10.1109/NAP55339.2022.9934132.
 - Lavrynenko O. M., Zahornyi M. M., Paineau E., Pavlenko O. Yu. Synthesis of active binary and ternary TiO₂-based nanocomposites for efficient dye photodegradation. *Applied Nanoscience*. 2023. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02909-z>
 - Evcin A., Arlı E., Baz Z., Esen R., Sever E.G. Characterization of Ag-TiO₂ Powders Prepared by Sol-Gel Process. *Acta Physica Polonica A*. 2017. 132 (3). 608-611. DOI: 10.12693/A Phys Pol A.132.608
-

Olena Lavrynenko, Maksim Zahornyi, Valeriia Vember

PHOTOCATALYTIC DESTRUCTION OF ORGANIC DYES BY TITANIUM DIOXIDE PARTICLES DOPED WITH GOLD

Nanocomposites based on titanium dioxide doped with gold in concentrations of 0.2 and 0.8 wt.% were obtained by the sol-gel method using titanium tetraisopropoxide and chlorauric acid. Thermal treatment of precipitates at T = 600 °C led to the formation of highly dispersed anatase powders and increasing the temperature to 1000-1200 °C contributed to the formation of well-crystallized rutile particles. The gold in the structure of the powders is heterogeneously distributed. The size of the primary particles of anatase did not exceed 10 nm, and that of rutile reached 35-46 nm, gradually increasing with increasing processing temperature. The photocatalytic properties of TiO₂&Au structures were studied during the decolorization of solutions of organic dyes (Methylene Blue, Rhodamine B, Methyl Orange, Orange G) with a concentration of 20 mg/dm³. The resulting structures did not show significant sorption activity, and visible light caused a slight desorption of the dyes. At the same time, under the influence of UV irradiation for 60 minutes, the decolorization process took place effectively and was subject to a pseudo-first-order reaction. The biggest photocatalytic activity was shown by the sample of anatase with a gold content of 0.8 wt.%. When it was added into the solution, the degree of decolorization of Rhodamine B reached up to 50%, Methyl Orange - up to 81.5%, Methylene Blue - up to 91%, and Orange G - up to 95.2%. Increasing the efficiency of the destruction of dyes can be achieved by supplementing the photo-catalytic process with a catalytic one.

Keywords: anatase, rutile, gold, TiO₂&Au nanocomposites, photocatalysis, UV irradiation, anionic and cationic dyes, decolorization of solutions

Acknowledgements : Olena Lavrynenko is supported by the PAUSE program, a national emergency program for scientists and artists in exile, run by the Collège de France

References

- Zangeneh H., Zinatizadeh A.A.L., Habibi M. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *J Ind Eng Chem*. 2015. 26:1–36. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.043>
- Joshi N.Ch, Gururani P., Gairola Sh.P. Metal Oxide Nanoparticles and their Nanocomposite-based Materials as Photocatalysts in the Degradation of Dyes. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2022, 12(5):6557 – 6579. <https://doi.org/10.33263/BRIAC125.65576579>
- Lee S.-Y., Park S.-J. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013. 19(6). pp. 1761–1769
- Syrek K., Grudzień J., Sennik-Kubiec A., Brudzisz A., Sulka G.D. Anodic Titanium Oxide Layers Modified with Gold, Silver, and Copper Nanoparticles Hindawi. *Journal of Nanomaterials*. 2019, Article ID 9208734, 10 pages <https://doi.org/10.1155/2019/9208734>
- Khaki M.R.D., Shafeeyan M.S., Raman A.A.A., Daud W.M.A.W. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation – A review. *J. Environ. Manag.* 2017, 198, 78–94.

6. Sescu, A.M.; Favier, L.; Lusic, D.; Soto-Donoso, N.; Ciobanu, G.; Harja, M. TiO₂ Doped with Noble Metals as an Efficient Solution for the Photodegradation of Hazardous Organic Water Pollutants at Ambient Conditions. *Water*. 2021, 13:19. <https://dx.doi.org/10.3390/w13010019>
7. Lee S.Y., Kang D., Jeong S., Do H. T., and Kim J. H. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye by TiO₂ and Gold Nanoparticles Supported on a Floating Porous Polydimethylsiloxane Sponge under Ultraviolet and Visible Light Irradiation // *ACS Omega* 2020, 5, 4233–4241 <https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.9b04127>
8. Pal N.K., Kryschi C. Improved photocatalytic activity of gold decorated differently doped TiO₂ nanoparticles: A comparative study *Chemosphere* 144 (2016) 1655e1664 <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.060>
9. Iliiev V., Tomova D., Bilyarska L., Tyuliev G. Influence of the size of gold nanoparticles deposited on TiO₂ upon the photocatalytic destruction of oxalic acid *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 263 (2007) 32–38 (Bulgarian)
10. Rahulan, K. M., Ganesan, S., Aruna, P. Synthesis and Optical Limiting Studies of Au-doped TiO₂ Nanoparticles *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 2 2011: 025012 – 025017
11. Thomas J., Chitra K. R. Nanogold Doped TiO₂ Nanotubes: Efficient Solar Photocataly Naik G. K., Mishra P. M., Parida K. Green synthesis of Au/TiO₂ for effective dye degradation in aqueous System. // *Chemical Engineering Journal* 229 (2013) 492–497st for the Degradation of Endosulfan Materials *Focus* 2014 Vol. 3, № 3 pp. 233–238, doi:10.1166/mat.2014.1165
12. Ran J., Zhang J., Yu J., Jaroniec M., and Qiao S. Z., Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting, *Chemical Society Reviews*, 2014 vol. 43, no. 22, pp. 7787–7812
13. Wahlström E., Lopez N., Schaub R., Thostrup P., Rønnow A., Africh C., Lægsgaard E., Nørskov J. K., and Besenbacher F. Bonding of gold nanoclusters to oxygen vacancies on rutile TiO₂ (110). *Physical review letters*, 2003. 90(2): 026101.
14. Naik G. K., Mishra P. M., Parida K. Green synthesis of Au/TiO₂ for effective dye degradation in aqueous System. // *Chemical Engineering Journal* 229 (2013) 492–497
15. Khan M.M., Lee J., Cho M.H. Au@TiO₂ nanocomposites for the catalytic degradation of methyl orange and methylene blue: An electron relay effect // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 1584–1590
16. Mukherjee S., Chakraborty S., Samanta A., Jite Ghosh J., Mukhopadhyay A. K. Band gap tuning in gold nanoparticle decorated TiO₂ films: effect of Au nanoparticle concentration *Mater. Res. Express* 4 (2017) 065016
17. Lavrynenko O.M., Pavlenko O.Y., Zahornyi M.M, Korichev S.F. Characteristics of Nanostructures Formed during the Heat Treatment of Titanium (IV) Isopropoxide Precipitates in the Presence of Noble Metals. // *2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2022, pp. NSS19-1-NSS19-6, doi: 10.1109/NAP55339.2022.9934132.
18. Lavrynenko O. M., Zahornyi M. M., Paineau E., Pavlenko O. Yu. Synthesis of active binary and ternary TiO₂-based nanocomposites for efficient dye photodegradation. *Applied Nanoscience*. 2023. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02909-z>
19. Evcin A., Arlı E., Baz Z., Esen R., Sever E.G. Characterization of Ag-TiO₂ Powders Prepared by Sol-Gel Process. *Acta Physica Polonica A*. 2017. 132 (3):608-611. DOI: 10.12693/A Phys Pol A.132.608