



## Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544.169: 546.824-31

### PHOTOELECTROCATALYTIC DEGRADATION OF AMINOAZODYES OF TITANIUM DIOXIDE WITH SURFACE $Ti^{3+}$ STATES

<sup>1,2\*</sup>Georgii V. Sokolsky, <sup>3\*</sup>Maksym N. Zahornyi, <sup>3</sup>Tatyana F. Lobunets, <sup>3</sup>Nadiya I. Tyschenko, <sup>3</sup>Alexander. V. Shyrokov, <sup>3</sup>Andrey V. Ragulya, <sup>4</sup>Serhii V. Ivanov, <sup>2</sup>Nadezhda V. Gayuk, <sup>5</sup>Vladimir E. Sokol'skii, <sup>2</sup>Luiza V. Zudina

<sup>1</sup>National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kiev Polytechnic Institute", prosp. Victory 37, 03056, Kiev, Ukraine

<sup>2</sup>National Aviation University, Cosmonaut Komarov Avenue 1, 03058, Kiev, Ukraine

<sup>3</sup>Institute for Problems in Materials Science, Str. Krzhizhanovskyy, 3, 03142 Kiev, Ukraine

<sup>4</sup>National Academy of Culture and Arts, st. Lavrskaya, 9, Bldg. 15, Kiev, 01015, Ukraine

<sup>5</sup>Taras Shevchenko Kyiv National University, Vladymyrska Str. 64/13, 01601, Kyiv, Ukraine

Received 4 July 2019; accepted 10 October 2019; available online 20 December 2019

#### Abstract

Process of photoelectrocatalytic aminoazodye methyl orange (MO) degradation was studied in a neutral salt electrolyte under UV irradiation with the titanium dioxide photoelectrocatalyst of nanodispersed morphology and anatase structure synthesized by developed by authors technology from metatitanic acid  $TiO(OH)_2$  suspension. The activity was also compared with standard samples (P25 with anatase / rutile phase ratio of 80 : 20, pure rutile). The phase composition, unit cell parameters, and dispersion of the samples were determined. The results of thermogravimetric measurements, characteristics of porosity were also analyzed. The presence of  $Ti^{3+}$  defects for the synthesized sample could be the reason of band gap decrease in this semiconductor to 2.75 eV and growth of MOs anode oxidation currents under UV irradiation at high scan rates (above 50 mV/s) and potentials below 500 mV (CSE) comparing with standard samples. The photoelectrocatalytic activity of samples is defined by nanodispersity, crystallite morphology, pore size distribution, varies symbatically with the concentration of  $Ti^{3+}$ , surface hydroxide groups.

*Key words:* titanium dioxide; photoelectrocatalysis; degradation; aminoazo dye.

### ФОТОЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА ДЕГРАДАЦІЯ АМІНОАЗОБАРВНИКІВ ДІОКСИДОМ ТИТАНА З ПОВЕРХНЕВИМИ СТАНАМИ $Ti^{3+}$

<sup>1,2\*</sup>Георгій В. Сокольський, <sup>3\*</sup>Максим М. Загорний, <sup>3</sup>Тетяна Ф. Лобунець, <sup>3</sup>Надія І. Тіщенко, <sup>3</sup>Олександр В. Широков, <sup>3</sup>Андрій В. Рагуля, <sup>4</sup>Сергій В. Іванов, <sup>2</sup>Надія В. Гаюк, <sup>5</sup>Володимир Е. Сокольський, <sup>2</sup>Луїза В. Зудіна

<sup>1</sup>Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», просп. Перемоги 37, 03056, Київ, Україна

<sup>2</sup>Національний авіаційний університет, Проспект космонавта Комарова 1, 03058, Київ, Україна

<sup>3</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, 3, Кржижанівського, Київ, 03142, Україна

<sup>4</sup>Національна академія керівництва кадрів культури і мистецтв, вул. Лаврська, 9, корп. 15, Київ, 01015, Україна

<sup>5</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, 01601, Київ, Україна

#### Анотація

Вивчено процес фотоелектрокаталітичної деградації аміноазобарвника метилоранжа (МО) під дією УФ-опромінення в нейтральному солевому електроліті з використанням каталізатора – титан (IV) оксиду нанодисперсної морфології зі структурою анатаза, синтезованого із суспензії гідратованого титан (IV) оксиду  $TiO(OH)_2$ . Порівняно активність стандартних зразків (P25 із співвідношенням фаз анатаз/рутил 80 : 20, чистого рутила). Рентгенографічним методом визначені фазовий склад, параметри елементарної комірки, дисперсність зразків. Проаналізовані результати термогравіметричних вимірювань, характеристики поруватості. Показана присутність дефектів  $Ti^{3+}$  для синтезованого зразка, що може бути причиною зменшення ширини забороненої зони напівпровідника до 2.75 eV і збільшення струмів анодного окиснення МО в умовах УФ-опромінення при високих швидкостях сканування (від 50 мВ/с) і потенціалах до 500 мВ (ХСЕ) порівняно із стандартними зразками. Фотоелектрокаталітична активність зразків визначається нанодисперсністю, морфологією кристалітів, розподілом пор за розмірами та змінюється симбатно з концентрацією  $Ti^{3+}$ , поверхневих гідроксильних груп.

*Ключові слова:* діоксид титану; фотоелектрокаталіз; деградація; аміноазобарвник.

\*Corresponding author: Tel.: +380954074913; e-mail address: [georgii.sokolsky@gmail.com](mailto:georgii.sokolsky@gmail.com), [m.zahornyi@gmail.com](mailto:m.zahornyi@gmail.com)

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081914

## ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ АМИНОАЗОКРАСИТЕЛЕЙ ДИОКСИДОМ ТИТАНА С ПОВЕРХНОСТНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ $Ti^{3+}$

1,2\*Георгий В. Сокольский, 3\*Максим Н. Загорный, 3Татьяна Ф. Лобунец, 3Надежда И. Тищенко, 3Александр В. Широков, 3Андрей В. Рагуля, 4Сергей В. Иванов, 2Надежда В. Гаюк, 5Владимир Э. Сокольский, 2Луиза В. Зудина

<sup>1</sup>Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», просп. Победы 37, 03056, Киев, Украина

<sup>2</sup>Национальный авиационный университет, Проспект космонавта Комарова 1, 03058, Киев, Украина

<sup>3</sup>Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ, 3, Кржижановского, Киев, 03142, Украина

<sup>4</sup>Национальная академия руководящих кадров культуры и искусств, ул. Лаврская, 9, корп. 15, Киев, 01015, Украина

<sup>5</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, 01601, Киев, Украина

### Аннотация

Изучен процесс фотоэлектрокаталитической деградации аминоазокрасителя метилоранжа (МО) под действием УФ-излучения в нейтральном солевом электролите с использованием катализатора – диоксида титана нанодисперсной морфологии со структурой анатаза, синтезированного из суспензии гидратированного диоксида титана  $TiO(OH)_2$ . Сравнивались активность стандартных образцов (P25 с соотношением фаз анатаз/рутил 80:20, чистого рутила). Определен фазовый состав, параметры элементарной ячейки, дисперсность образцов рентгенографическим методом. Проанализированы результаты термогравиметрических измерений, характеристики пористости. Присутствие дефектов  $Ti^{3+}$  показано для синтезированного образца, что может быть причиной уменьшения ширины запрещенной зоны полупроводника до 2.75 эВ и увеличения токов анодного окисления МО в условиях УФ-облучения при высоких скоростях сканирования (от 50 мВ/с) и потенциалах до 500 мВ (ХСЭ) по сравнению со стандартными образцами. Фотоэлектрокаталитическая активность образцов определяется нанодисперсностью, морфологией кристаллитов, распределением пор по размерам, изменяется симбатно с концентрацией  $Ti^{3+}$ , поверхностных гидроксильных групп.

*Ключевые слова:* диоксид титана; фотоэлектрокатализ; деградация; аминоазокраситель

### ВВЕДЕНИЕ

Фотоэлектрокатализ (ФЭК) получил значительное распространение после открытия эффекта Хонда-Фуджимы в 1972 году [1]. Эти исследователи впервые показали возможность фотоэлектрокаталитического разложения воды при помощи ячейки с инертным катодом и диоксид титановым анодом со структурой рутила. Являясь эффективным и экономичным способом реализации химических процессов с использованием фотонов, ФЭК особенно целесообразен для применения в случае химических реакций, запрещенных термодинамически. Фотоны здесь поглощаются фотоэлектрокатализатором, чаще всего в неоднородной твердой или твердой среде. ФЭК привлекает все большее внимание как метод очистки воздуха или воды [2–6].

Фотокатализ и электрокатализ, или их комбинация являются особенно полезными для устранения биологически токсичных, устойчивых к деградации материалов, таких как ароматические вещества, пестициды, компоненты нефтепродуктов и летучие органические соединения в сточных водах [7–10]. Материалы-токсиканты в значительной степени превращаются в стабильные неорганические соединения (вода, диоксид

углерода и соли), то есть проходят минерализацию [11].

Как показано в предыдущих публикациях [12], наноразмерный  $TiO_2$  является активным фотокатализатором благодаря высокой химической стабильности и фотокаталитической активности. Фотоэлектрокаталитическая деградация органических соединений во многих случаях является более эффективной, чем фотокатализ благодаря использованию дополнительных электрохимических параметров управления фотокаталитическим редокс процессом – силы тока и электродного потенциала.

Ранее нами были успешно получены композиты ПАН- $TiO_2$  методом полимеризации *in situ* [13; 14]. Частицы проявляли фотокаталитический эффект при разложении фенола под воздействием ультрафиолетового излучения и видимого света по сравнению с наночастицами чистого анатаза  $TiO_2$ . Превосходный фотокаталитический эффект ПАН- $TiO_2$  объясняется синергизмом между ПАН и  $TiO_2$ , который способствует эффективности миграции фотогенерированных носителей на границе раздела ПАН- $TiO_2$ .

Диоксид титана может существовать в виде 8 полиморфных модификаций [15; 16], где наиболее стабильными и

фотокаталитически активными являются анатаз и рутил [16]. Как известно, образцы с соотношением фаз анатаз : рутил 80 : 20 используются под коммерческим названием P25 как активные фотокатализаторы. В то же время существенная зависимость функциональных свойств нестехиометрических оксидов от происхождения, дисперсности, формы частиц материала вызывает интерес к поиску новых методов синтеза активных фотоэлектрокатализаторов на основе диоксида титана.

Целью данного исследования было изучение активности композитных электродов на основе диоксида титана различного происхождения и фазового состава в процессе фотоэлектрокаталитической деградации метилоранжа (MO) при УФ-облучении в сравнении с темновым режимом, проанализировать эффективность использования образца диоксида титана, синтезированного из отечественного сырья – суспензии гидратированного диоксида титана  $TiO(OH)_2$ , по сравнению с коммерческими образцами. В работе изучены физико-химические свойства соответствующих материалов с помощью химического и рентгенофазового анализов, электронной микроскопии, УФ-спектроскопии.

### МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучены свойства диоксида титана, полученного в Институте проблем материаловедения НАН Украины (образец №1). Сырьем для получения образца №1 была суспензия гидратированного диоксида титана  $TiO(OH)_2$  (метатитановая кислота), которая является продуктом промежуточной стадии переработки титановых концентратов и шлаков на ПАО «Сумыхимпром». Для получения  $TiO_2$  анатазной формы суспензию нагревали до температуры 700 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Привлекали также стандартные образцы диоксида титана различных производителей: №2 – реактив (рутил Huntsman TR-92, (США)), №3 – реактив с соотношением фаз анатаза/рутил 80:20 (P25 Evonic (Германия)).

Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра ДРОН-3М в  $Cu-K\alpha$  излучении ( $\lambda = 0.154187$  нм). Электронно-микроскопические исследования осуществляли с помощью просвечивающего

микроскопа JEOL JEM1400. Термогравиметрические исследования порошков  $TiO_2$  проводили на дериватографе марки Q-1000 со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Исследование пористой структуры порошков проводилось адсорбционно-структурным статическим объемным методом на приборе ASAP 2000M (Accelerated Surface Area and Porosimetry System), предназначенного для определения изотерм адсорбции азота. На основании полученных изотерм рассчитывали суммарный объем пор ( $V$ ,  $cm^3/g$ ), удельную поверхность ( $S$ ,  $m^2/g$ ), в том числе методом Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. – BET ( $S_{BET}$ ,  $m^2/g$ ), суммарные объем ( $V_{mez}$ ,  $cm^3/g$ ) и поверхность ( $S_{mez}$ ,  $cm^2/g$ ) мезопор согласно теории Barrett E.P., Joyner L.S., Halenda P.P. (BJH). Диапазон измерения данного метода находится в интервале эквивалентных размеров пор от 0.3 до 300 нм.

Были изучены спектры поглощения образцов в диапазоне 190 – 400 нм на спектрофотометре Shimadzu UV-2401PC. Вместо обычных кварцевых кювет нами были использованы УФ-прозрачные пластинки полиметилметакрилата. Пластинки вырезали на лазерном станке по параметрам кювет; толщина оргстекла составила – 3 мм. Масса нанесенной суспензии по методике [17] составляла 0.75  $mg/cm^2$ . На пластинку полиметилметакрилата толщиной 3 мм наносили слой вазелина из расчета 0.75  $mg/cm^2$ . Затем добавляли навеску образца диоксида титана и снимали спектр поглощения суспензии в УФ-диапазоне. Масса твердой фазы (опытные образцы) – 3.0 мг, масса жидкой фазы (вазелин) – 15.0 мг.

Основным методом исследования фотоэлектрокаталитических свойств  $TiO_2$  в процессе анодного окисления органических соединений был выбран метод вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (потенциодинамический метод). Использовались также методы циклической вольтамперометрии (ЦВА) и потенциостатический. Хроновольтамперограммы регистрировали на универсальном потенциостат-гальваностате IPC-PRO, состоящем из измерительного блока потенциостата, ПЭВМ с программой IPC2000. Программное обеспечение IPC2000 предназначено для управления процессом измерений на потенциостате-гальваностате, приема данных от потенциостата-гальваностата и их дальнейшей математической обработки.

Электродный потенциал измеряли относительно стандартного хлорид-серебряного электрода сравнения (ХСЭ). Поляризационные измерения проводили от значения стационарного потенциала. Скорость сканирования потенциала при потенциодинамических исследованиях составляла  $0.001 - 0.5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Методика изготовления пастового углеродного электродного материала для фотоэлектрокаталитической деструкции включала несколько последовательных стадий. Образец оксида предварительно перетирали в ступке, затем вместе с постепенно введенным графитом спектральной чистоты для улучшения электропроводности в соотношении графит :  $\text{TiO}_2$  50 : 50 или 70 : 30 соответственно. Добавляли фторпластовую эмульсию (Merck, 60% (мас.)) до пластификации полученной электродной массы в ходе перетирания, подпрессовывали с постоянным усилием на медный тококоллектор диаметром 0.3 см. Масса навески электродной активной массы

находилась в пределах 10 мг. Капилляр Луггина подводили максимально близко к краю рабочего электрода 3-электродной ячейки. Вспомогательным электродом служила стеклоглеродная пластинка площадью в 10 раз большей, чем рабочий электрод. Измерения проводили в растворе  $10^{-4} \text{ М}$  МО с  $0.1 \text{ М}$  KCl электролитом в темновых условиях и при включенном УФ-излучении. Для этого ячейка помещалась в закрытую емкость с УФ-лампой (OSRAM, PURITEC HNS 6WT5 G5, 212 мм) на расстоянии 5 см. Регистрировали также кривые в фоновом электролите  $0.1 \text{ М}$  KCl без метилоранжа для оценки эффектов, связанных с фотоэлектрохимическим окислением метилоранжа с и без продувания аргоном.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы фотоэлектрокаталитизаторов изучались физико-химическими методами. Результаты исследований показаны на Рис. 1 а, б, также сведены в Табл. 1, 2.

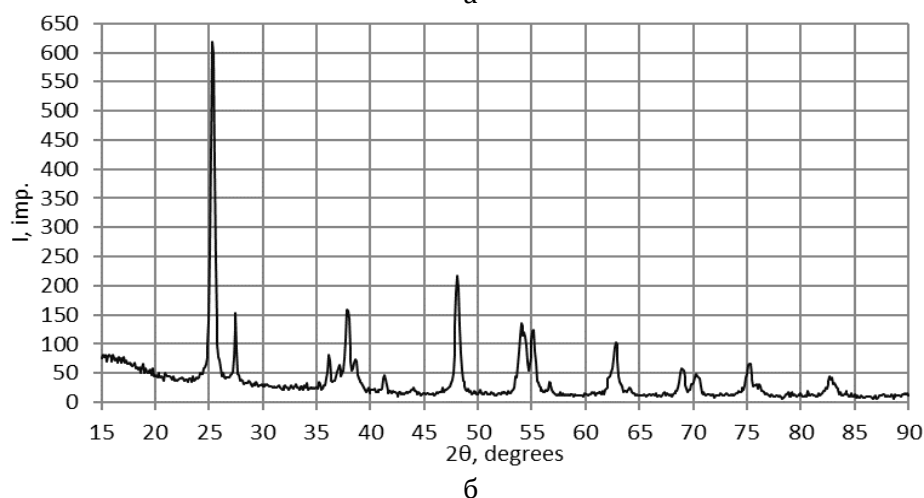
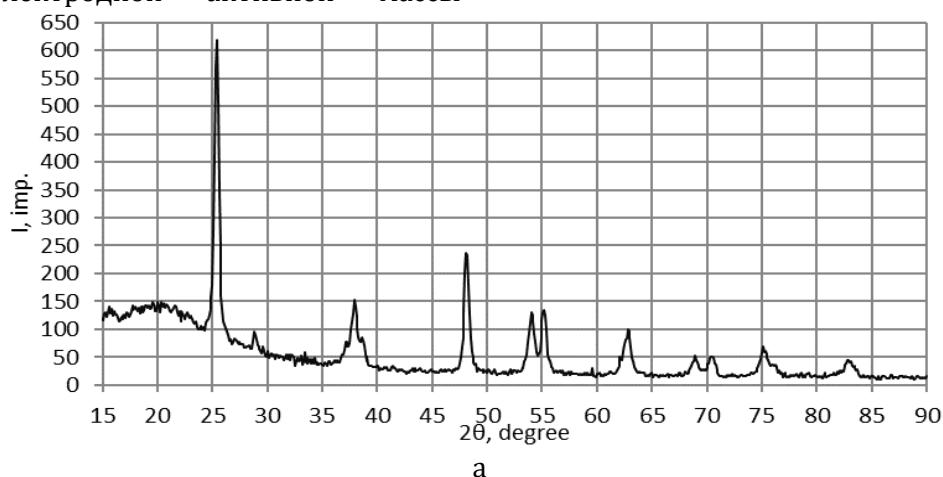


Fig. 1. XRD-patterns of samples 1 (a); 3 (b) on  $\text{Cu-K}\alpha$  irradiation

Рис. 1. Рентгенограммы образцов №1 (а); №3 (б) на  $\text{Cu-K}\alpha$  излучении

Table 1

X-ray phase analysis of some studied TiO<sub>2</sub> samples

Таблица 1

Рентгенофазовый анализ некоторых исследуемых порошков TiO<sub>2</sub>

Образец, №	Фазы	2θ, град	d, нм	hkl	D <sub>ср</sub> кристаллитов, нм	Параметры решетки, нм	
						a	c
ИПМ (№1)	анатаз	37.05	0.2426	103	19.4	0.37881	0.95176
		37.92	0.2374	004			
		38.56	0.2328	112			
		48.10	0.1890	200			
Evonic (№3)	рутил	36.13	0.2486	101	34.41	0.4590	0.2958
		39.13	0.2302	200			
		41.31	0.2186	111			
		43.92	0.2062	210			
	анатаз	37.02	0.2429	103	26.34	0.37860	0.9492
		37.88	0.2375	004			
		38.61	0.2332	112			
		48.10	0.1892	200			

Table 2

## General porosity parameters of studied samples

Таблица 2

## Общие характеристики пористости исследованных порошков

Образец, №	V	S <sub>exter.</sub>	ВЕТ		ВН		
			S <sub>ВЕТ</sub>	D <sub>ср</sub>	V <sub>мез</sub>	S <sub>мез</sub>	D <sub>ср</sub>
	см <sup>3</sup> /г	м <sup>2</sup> /г	м <sup>2</sup> /г	нм	см <sup>3</sup> /г	м <sup>2</sup> /г	нм
1	0.1910	53.67	57.3	13.3	0.2325	69.1	13.5
3	0.1208	37.85	51.9	12.5	0.1646	51.29	12.8

Структура образцов подтверждена данными рентгенофазового анализа (Табл. 1). Образец №1, полученный из суспензии гидратированного диоксида титана TiO(OH)<sub>2</sub>, по фазовому составу является чистым анатазом. Стандартные образцы имеют структуру анатаза с примесью 20 % фазы рутила – №2 и чистого рутила – №3. Порошок TiO<sub>2</sub> (№1) имеет тетрагональную объемно-центрированную элементарную ячейку с параметрами решетки a = 0.37881 нм c = 0.95176 нм; порошок TiO<sub>2</sub> Evonic (№3) – двухфазный с тетрагональной объемно-центрированной элементарной ячейкой и параметрами решетки a = 0.37861 нм c = 0.9492 нм и модификации рутил – с тетрагональной примитивной элементарной ячейкой и параметрами решетки a = 0.4590 нм c = 0.2958 нм.

Интерес представляют данные о дисперсности образцов и форме кристаллитов, полученные рентгенографически и электронно-микроскопически. Показано, что дисперсность максимальна для синтезированного образца №1. Данный

образец состоит из мягких агрегатов размером от 50 нм до 500 нм, средний размер неагрегированных практически моно-дисперсных частиц которых составляет 10 нм. Образец TiO<sub>2</sub> №3 (Evonic) состоит из неоднородных агрегатов сферических кристаллитов, более крупных по сравнению с №1 и с размерностью около 25–35 нм (Рис. 2).

Результаты исследования пористой структуры порошков показывают значительно более развитую поверхность мезопор для образца №1, а также удельную поверхность. В фотоэлектрокатализе, как и в катализе, оптимальное распределение пор по размерам играет определяющую роль в обеспечении переноса заряда и массопереноса соответственно. Выявлено еще одно важное отличие изученных образцов: интенсивный сигнал парамагнитного иона Ti<sup>3+</sup> в твердой решетке оксида присутствует на спектрах ЭПР только анатазного образца № 1. Влияние дефектных позиций Ti<sup>3+</sup> на поверхностные состояния очевидно, исходя из размерности частиц данного образца около 10 нм.

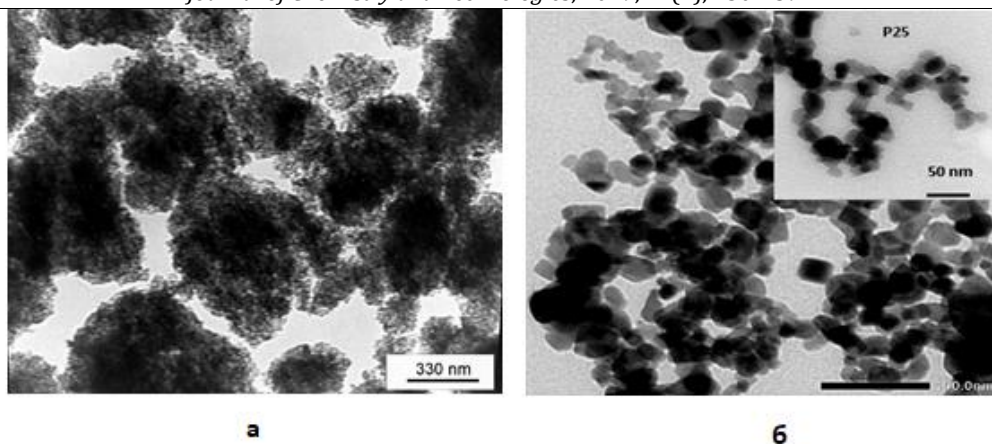


Fig. 2. Electron microscopy images  $\text{TiO}_2$  particles of samples 1(a), 3 (b)

Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение частиц порошков  $\text{TiO}_2$  №1(a), №3 (б)

Известно, что дефекты  $\text{Ti}^{3+}$  могут являться результатом фиксирования УФ-генерированных электронов на катионных позициях-ловушках в диоксиде титана. Причину образования значительной концентрации парамагнитных центров  $\text{Ti}^{3+}$  в решетке оксида образца №1 следует искать в условиях температурного режима обработки (в диапазоне до  $700^\circ\text{C}$  реализуется частичное восстановление  $\text{Ti}^{4+}$  и потеря кислорода, которая начинается с поверхности зерен материала). Известно также, что разновалентные состояния в решетке оксидных катализаторов являются активными центрами катализа. Стехиометрический  $\text{TiO}_2$  отличается значительно худшими фотокаталитическими свойствами. Наличие поверхностных дефектов  $\text{Ti}^{3+}$  уменьшает ширину запрещенной зоны диоксида титана и способствует тому, что фотокаталитический процесс может инициироваться фотонами ближе к краю видимого диапазона [18].

На основании спектров поглощения образцов в диапазоне 190 – 400 нм проведены оценки ширины запрещенной зоны для прямого и непрямого перехода в координатах Таута [19]  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ ,  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  с помощью экстраполяции ее линейного участка на ось абсцисс. Оказалось, что ширина запрещенной зоны минимальна для образца №1 и составляет в ряду образцов № 1–3 в случае непрямого перехода 2.75, 3.0, 3.5 эВ соответственно.

Согласно результатам термогравиметрии, потеря веса, отвечающая химически сорбированной воде, является максимальной в образце №1. По сравнению с образцом №3 Evonic образец №1 имеет большую потерю веса в области хемосорбированной воды –

0.5 % и 0.25 % соответственно, а потери объемных гидроксильных групп приблизительно одинаковы (диапазон до  $200^\circ\text{C}$  обычно связывают с гидроксильными группами поверхности гидратированных оксидов, а до  $400^\circ\text{C}$  – гидроксильными группами объема материала [20]). Эти данные согласуются с большей удельной поверхностью и объемом пор образца №1 по сравнению с №3.

Метод ЦВА позволяет исследовать способность химических соединений к окислительной деградации, в частности, МО к анодному фотоэлектрокаталитическому окислению. Проводили регистрацию вольтамперных зависимостей сначала в темновом режиме и, последовательно, при включенном источнике УФ-излучения. Режим потенциостатирования выбирали, ориентируясь на эффекты ЦВА-кривых. Различные скорости сканирования были использованы для определения диапазона потенциалов, где происходит фотоэлектрохимическое окисление, и оценки его кинетики. Изученное окно сканирования потенциала (–1.4 – +1.6 В) соответствует области стабильности водного электролита, использованного в работе.

Несмотря на использование источника ультрафиолетового излучения малой мощности (6 Вт), фотоэлектрокаталитический эффект проявлялся максимально при высоких скоростях сканирования потенциала (более 0.050 В/с в диапазоне потенциалов электрода –1.0 – +0.5 В) по сравнению с темновыми условиями для образца №1 (Рис. 3), что позволяет значительно увеличить ток окисления при отсутствии значительных изменений в этих же условиях для стандартных образцов №2, 3. Наблюдаемый

процесс фотоэлектрокаталитического окисления сопоставим со скоростью сканирования  $0.1 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$  (т.к. проявляется максимально при этой скорости сканирования потенциала) и является относительно быстрым. Максимальный рост силы тока анодного окисления составляет около 5–10 % для образцов  $\text{TiO}_2$  №2–3. На Рис. 3 приведены кривые анодного окисления с/без УФ-облучения на электроде с образцом №1 за вычетом кривой, снятой с фоновым электролитом  $0.1 \text{ М КСl}$  без метилоранжа.

МО часто используется как модель минерализации органических красителей. Возможные пути механизма деградации рассмотрены в [21; 22]. Как показано в предыдущих публикациях, наноразмерный  $\text{TiO}_2$  является отличным фотокатализатором благодаря высокой химической стабильности и фотокаталитической активности [23].

Фотоэлектрокаталитические процессы изучали потенциостатически при потенциалах, отвечающих эффектам линейной вольтамперометрии (Рис. 4). Нами были выбраны потенциалы 0, 250, 500, 1000 мВ. Возрастание скорости процесса при УФ-облучении наблюдалось по-разному в данном диапазоне потенциалов. При 250 мВ вклад фототока является устойчивым и максимальным (он составляет около 50 % от общей величины). При более высоких потенциалах (500, 900) фототоки существенно возрастают сначала, однако со временем процесс замедляется и эффект фототока нивелируется, вероятно, в силу блокировки поверхности продуктами окисления МО. Сложность данного процесса подтверждает релаксация тока в промежутке между импульсами анодного окисления. Имеет место появление максимумов катодного фототока после ступеньки тока при 250 мВ (Рис. 4), закономерное изменение их природы и интенсивности по мере увеличения потенциала (последовательно появляются и исчезают около четырех таких максимумов, что согласуется с сложным механизмом окисления МО [21]). Таким образом, установлено изменение механизма процесса при переходе от потенциостатирования от 0 В до 1.0 В для анатазного образца №1, в то же время

изменения отсутствовали для стандартных образцов 2–3.

Таким образом, образец №1 анатазной модификации по набору физико-химических свойств представляется перспективным материалом для изучения его фотоэлектрокаталитических свойств в процессах деградации органических соединений. Более высокая фотоэлектрокаталитическая активность образца №1 может объясняться тем, что в частицах размером 10 нм при УФ-облучении время выхода электрона на поверхность не превышает 10 пкс, тогда как прямая электрон-дырочная рекомбинация в кристаллах ряда полупроводников, в том числе и диоксида титана, характеризуется величиной  $\tau_{\text{rec}}$  порядка 100 нс. Благодаря такому большому различию между  $\tau_{\text{migr}}$  и  $\tau_{\text{rec}}$  первичное разделение фотогенерированных зарядов в нанокристалле проходит весьма эффективно, они достигают поверхностных ловушек и далее расходятся в процессах облучения [24].

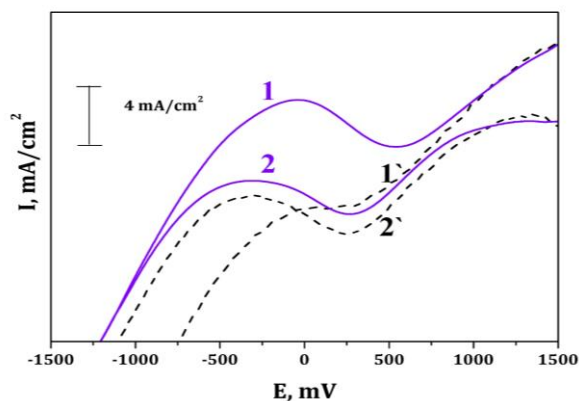


Fig. 3. Polarisation potentiodynamic curves 1, 2 (1', 2') registered on working electrode with  $\text{TiO}_2$  sample 1 and 30/70 ratio with graphite, under UV irradiation at potential scan rates 0.1; 0.050 V / s respectively (----- - dash line designates polarization curve without UV) with subtracted background current of 0.1 M KCl on the same electrode

Рис. 3. Поляризационные потенциодинамические кривые 1, 2 (1', 2'), зарегистрированные на рабочем электроде с образцом диоксида титана №1 в соотношении 30/70 с графитом при УФ-облучении на скоростях сканирования потенциала 0.1; 0.050 В / с (----- - кривые снятые аналогично в темновых условиях) за вычетом тока фонового деаэрированного электролита 0.1 М КСl в этих же условиях

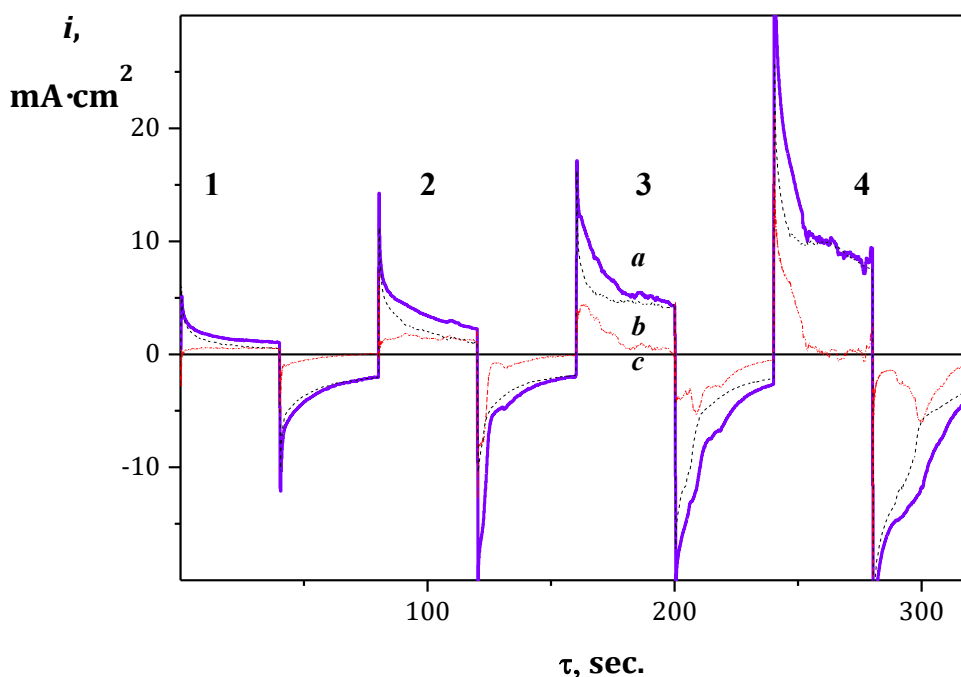


Fig. 4. Potentiostatic curves: a – under UV irradiation, violet colour; b – darkness conditions, black colour; c – difference ( $c = a - b$ ), red colour, short dot line registered at 0 (1), 250 (2), 500 (3), 900 (4) mV potential steps and -1200 mV between them on working electrode with  $\text{TiO}_2$  sample 1 and 30/70 ratio with graphite

Рис. 4. Потенциостатические кривые: а – под действием ультрафиолетового излучения, фиолетовый цвет; б – темновые условия, черный цвет; с – разность ( $c = a - b$ ), красный цвет, короткий пунктир, зарегистрированные при 0 (1), 250 (2), 500 (3), 1000 (4) мВ ступеньках потенциала и -1200 мВ между ними на рабочем электроде из  $\text{TiO}_2$ , образец №1, в соотношении 30/70 с графитом

## ВЫВОДЫ

Таким образом, проведено изучение диоксида титана различного происхождения и фазового состава в процессе фотоэлектрокаталитической деградации аминоазокрасителя, показана эффективность использования образца диоксида титана, синтезированного из отечественного сырья – суспензии гидратированного диоксида титана  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  – по сравнению с коммерческими образцами. В рамках исследования проведена характеристика образцов методами РФА, ТГ, ДТГ, ТЭМ, ЭПР и адсорбционно-структурным статическим объемным методом. Изучены углероднопастовые электроды  $\text{TiO}_2$ /графит на основе образца анатаза, синтезированного из суспензии гидратированного диоксида титана  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  в сравнении со стандартным образцом рутила и смеси рутил:анатаз 20:80. Подтверждено наличие фотоэлектрокаталитического эффекта диоксида титана в процессе деградации аминоазокрасителя при УФ-облучении в солевом электролите. Выявлено потенциодинамическими и потенциостатическими измерениями, что УФ-излучение малой мощности позволяет значительно увеличивать ток окисления при

высоких скоростях сканирования (от 50 мВ/с) и потенциалах до 500 мВ для синтезированного образца № 1 при отсутствии значительных изменений в этих же условиях для стандартных образцов № 2–3. Синтезированный образец  $\text{TiO}_2$  показал максимальную эффективность фотоэлектрокаталитического процесса. Следует связывать этот эффект с влиянием дефектных позиций  $\text{Ti}^{3+}$ -центров поверхности вследствие уменьшения ширины запрещенной зоны полупроводника. Перспективным вариантом также может быть допирование диоксида титана другими катионами, прежде всего марганцем. Следует применять композитные материалы на основе  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MnO}_2$  вследствие их взаимодополняющих свойств окислителя, электрокатализатора, и фотоэлектрокатализатора [25]. В целом как углеродные пастовые электроды с  $\text{TiO}_2$ , так и проводящие полимерные композиты  $\text{TiO}_2$  с ПАН представляют собой многообещающие методы борьбы с загрязнением окружающей среды. Учитывая синергизм, зафиксированный нами ранее для композитов ПАН- $\text{TiO}_2$  при фотокаталитическом разложении фенола под воздействием ультрафиолетового



излучения и видимого света, отметим, что полианилиновая пленка является хорошим сенсбилизатором, и под воздействием УФ-излучения также может быть перспективна для использования в фотоэлектрокатализе.

### Библиографические ссылки

- [1] Fujishima A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode / A. Fujishima, K. Honda // *Nature (London)*. – 1972. – 238. – P. 37–38.
- [2] Stability and Synergistic Effect of Polyaniline / TiO<sub>2</sub> Photocatalysts in Degradation of Azo Dye in Wastewater / V. Gilja, K. Novakovic, J. Travas-Sejdic, Z. Hrnjak-Murgic // *Nanomaterials*. – 2017. – 412. – P. 1–16.
- [3] Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design / D.A. Keane, K.G. McGuigan, P.F. Ibáñez [et al.] // *Catal. Sci. Tech.* – 2014. – 4. – P. 1211–1226.
- [4] Lyulyukin M. N. Hygienic aspects of TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: air purification analysis using a total hazard index / M. N. Lyulyukin, P. A. Kolinko, D. S. Selishchev, D.V. & Kozlov//*Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – 220. – P. 386–396.
- [5] Solar-light photocatalytic disinfection using crystalline/amorphous low energy band gap reduced TiO<sub>2</sub> / Y. Kim, H.M. Hwang, L. Wang [et al.] // *Sci. Rep.* – 2016. – 6. – P. 25212.
- [6] TiO<sub>2</sub> faceted nanocrystals on the nanofibers: homojunction TiO<sub>2</sub> based Z-scheme photocatalyst for air purification / Y. Duan, L. Liang, K. Lv, Q. Li, M. & Li // *Applied Surface Science*. – 2018. – 456. – P. 817–826.
- [7] Doped manganese (IV) oxide in processes of destruction and removal of organic compounds from aqueous solutions / G. V. Sokolskii, S. V. Ivanov, N. D. Ivanova [et al.] // *J. Water Chem. Technol.* – 2012. – 34. – P. 227 – 233.
- [8] Photoelectrocatalytic vs. Photocatalytic Degradation of Organic Water Born Pollutants / I. Papagiannis, G. Koutsikou, Z. Frontistis [et al.] // *Catalysts*. – 2018. – 8. – P. 455.
- [9] Enhanced visible-light-driven photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* using  $\gamma$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalyst synthesized using a hydrothermal-calcination approach / G. Li, X. Nie, J. Chen [et al.] // *Water Res.* – 2015. – 86. – P. 17–24.
- [10] Mechanism and kinetics of phenol photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation in a TiO<sub>2</sub>-nanotube fixed-bed microreactor / L. Suhadolnik, A. Pohar, B. Likozar, M. & Čeh // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – 303. – P. 292–301.
- [11] Photocatalytic Hydrogen Evolution Using Ni–Pd/TiO<sub>2</sub>: Correlation of Light Absorption, Charge-Carrier Dynamics, and Quantum Efficiency / A. Luna, D. Dragoie, K. Wang, P. Beaunier // *J. Phys. Chem. C*. – 2017. – 121. – P. 14302–14311.
- [12] A study of the photocatalytic activity of titanium dioxide nanopowders / A. G. Zhigotskii, E. F. Rynda, N. A. Mishchuk [et al.] // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2008. – 81. – P. 1942–1948.
- [13] Zahorny M. Functional nanocomposites based of titanium dioxide / M. Zahorny. – Monogr. Lambert Academic Publishing, 2018. – 157 p.

- [14] Фотокаталитические свойства нанокompозитов на основе полианилина и диоксида титана / А. Г. Жигоцкий, М. Н. Загорный, А. В. Рагуля [и др.] // *Наноструктурное материаловедение*. – 2009. – 3. – P. 86–92.
- [15] Structural properties of TiO<sub>2</sub> nanomaterials / A. Kusior, J. Banas, A. Trenczek-Zajac, P. Zubrzycka, A. Micek-Ilnicka, M. & Radecka // *Journal of Molecular Structure*. – 2018. – 1157. – P. 327–336.
- [16] High-pressure polymorphs of anatase TiO<sub>2</sub> / T. Arlt, M. Bermejo, M. A. [et al.] // *Physical Review B*. – 2000. – 61. – P. 14414.
- [17] Xin Q. A new in vitro method to determine sun protection factor/ Q. Xin, Z. Xiaomin, C. Zhihua. // *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*. – 2016. – 67. – P. 101–108.
- [18] Ti<sup>3+</sup> in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application / L. Xiong, J. Li, B. Yang and Y. Yu. // *Journal of Nanomaterials*. – 2012. – P. 13.
- [19] Tauc J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si / J. Tauc // *Materials Research Bulletin*. – 1968. – 3. – P. 37–46.
- [20] Cobalt Additives Influence on Phase Composition and Defect Structure of Manganese Dioxide Prepared from Fluorine Containing Electrolytes / G. Sokolsky, S. Ivanov, N. Ivanova [et al.] // *Acta Physica Polonica A*. – 2010. – 117(1). – P. 86–90.
- [21] Zahorny M. N. Nanosized Powders as Reinforcement for Photoactive Composites (Overview) / M. N. Zahorny // *Powder Metall Met Ceram.* – 2017. – 56. – P. 130–147.
- [22] Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension of mesoporous titania nanoparticles / K. Dai, H. Chen, T. Peng [et al.] // *Chemosphere*. – 2007. – 69. P. 1361–1367.
- [23] Rashed M. N. Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO<sub>2</sub> under different solar irradiation sources / M. N. Rashed, A. A. & El-Amin // *International Journal of Physical Sciences*. – 2007. – 2(3). – P. 73–81.
- [24] Нанофотокатализ / А. И. Крюков, А. Л. Стрюк, С. А. Кучмий, В. Д. Походенко. – Киев: Академперіодика, 2013. – 618 с.
- [25] ORR Electrocatalysis on Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>-Doped Manganese (IV) Oxides / G. Sokolsky, L. Zudina, E. Boldyrev [et al.] // *Acta Physica Polonica A*. – 2018. – 4. – P. 133.

### References

- [1] Fujishima, A., Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature (London)*, 238, 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [2] Gilja, V., Novakovic, K., Travas-Sejdic, J., Hrnjak-Murgic, J.Z. (2017). Stability and Synergistic Effect of Polyaniline / TiO<sub>2</sub> Photocatalysts in Degradation of Azo Dye in Wastewater. *Nanomaterials*, 412, 1–16. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [3] Keane, D.A., McGuigan, K.G., Ibáñez, P.F., Polo-López, M.I., Byrne, J.A., Dunlop, P.S., Pillai, S.C. (2014). Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design. *Catal. Sci. Tech*, 4, 1211–1226.

- <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cy/c4cy00006d/unauth#!divAbstract>
- [4] Lyulyukin, M. N., Kolinko, P. A., Selishchev, D. S., Kozlov, D. V. (2018). Hygienic aspects of TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: air purification analysis using a total hazard index. *Applied Catalysis B: Environmental*, 220, 386–396.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337317307579>
- [5] Kim, Y., Hwang, H.M., Wang, L., Kim, I., Yoon, Y., Lee, H., (2016). Solar-light photocatalytic disinfection using crystalline/amorphous low energy bandgap reduced TiO<sub>2</sub>. *Sci. Rep.* 6, 25212.  
<https://www.nature.com/articles/srep25212>
- [6] Duan, Y., Liang, L., Lv, K., Li, Q., & Li, M. (2018). TiO<sub>2</sub> faceted nanocrystals on the nanofibers: homojunction TiO<sub>2</sub> based Z-scheme photocatalyst for air purification. *Applied Surface Science*, 456, 817–826.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433218316957>
- [7] Sokolskii, G. V., Ivanov, S. V., Ivanova, N. D., Boldyrev, E.I., Lobunets, T.F., Tomila, T. (2012). Doped manganese (IV) oxide in processes of destruction and removal of organic compounds from aqueous solutions. *J. Water Chem. Technol.*, 34, 227–233.  
<https://doi.org/10.3103/S1063455X12050037>
- [8] Papagiannis, I., Koutsikou, G., Frontistis, Z., Konstantinou, I., Avgouropoulos, G., Mantzavinos, D., & Lianos, P. (2018). Photoelectrocatalytic vs. Photocatalytic Degradation of Organic Water Born Pollutants. *Catalysts*, 8(10), 455.  
<https://www.mdpi.com/2073-4344/8/10/455>
- [9] Li, G., Nie, X., Chen, J., Jiang, Q., An, T., Wong, P.K., Yamashita, H. (2015). Enhanced visible-light-driven photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* using  $\gamma$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalyst synthesized using a hydrothermal-calcination approach. *Water Res.* 86, 17–24.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135415300373>
- [10] Suhadolnik, L., Pohar, A., Likozar, B., Čeh, M. (2016). Mechanism and kinetics of phenol photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation in a TiO<sub>2</sub>-nanotube fixed-bed microreactor. *Chemical Engineering Journal*, 303, 292–301.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716308348>
- [11] Luna A., Dragoe, D., Wang, K., Beaunier, P., Kowalska, E., Ohtani, B., Uribe, D. B., Valenzuela, M. A., Remita, H., Colbeau-Justin, C. (2017). Photocatalytic Hydrogen Evolution Using Ni–Pd/TiO<sub>2</sub>: Correlation of Light Absorption, Charge-Carrier Dynamics, and Quantum Efficiency. *J. Phys. Chem. C.*, 121, 14302–14311.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01167>
- [12] Zhigotskii, A. G., Rynda, E. F., Mishchuk, N. A., Kochkodan, V. M., Ragulya, A. V., Klimenko, V. P., Zagornyi, M. N. (2008). A study of the photocatalytic activity of titanium dioxide nanopowders. *Russ. J. Appl. Chem.*, 8, 1942–1948.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427208120021>
- [13] Zahornyi, M. (2018). Functional nanocomposites based of titanium dioxide, *Monogr. Lambert Academic Publishing*, 157 p.
- [14] Zhigotskii, A.G., Zahornyi, M.N., Ragulya, A.V., Rynda, E.F., Mishchuk, N.A. (2009). [Photocatalytic properties nanocomposites based on polyaniline and dioxide titanium]. *Nanostr. Mater.*, 3, 86–92 (in Russian).  
<http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/62665>
- [15] Kusior, A., Banas, J., Trenczek-Zajac, A., Zubrzycka, P., Micek-Ilnicka, A., & Radecka, M. (2018). Structural properties of TiO<sub>2</sub> nanomaterials. *Journal of Molecular Structure*, 1157, 327–336.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022286017316848>
- [16] Arlt, T., Bermejo, M., Blanco, M. A., Gerward, L., Jiang, J. Z., Olsen, J. S., & Recio, J. M. (2000). High-pressure polymorphs of anatase TiO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 61(21), 14414.  
<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.61.14414>
- [17] Xin, Q. Xiaomin, Z., Zhuhua, C. (2016). A new in vitro method to determine sun protection factor. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 67, 101–108.  
<http://journal.sconline.org/abstracts/cc2016/cc067n02/p00101-p00108.html>  
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29394013>
- [18] Xiong, L., Li, J., Yang, B., Yu, Y. (2012). Ti<sup>3+</sup> in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic. *Application Journal of Nanomaterials*, Article ID 831524, 13 p.  
<http://dx.doi.org/10.1155/2012/831524>
- [19] Tauc, J. (1968) Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3, 37–46.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8)
- [20] Sokolsky, G., Ivanov, S., Ivanova, N. (2010) Cobalt Additives Influence on Phase Composition and Defect Structure of Manganese Dioxide Prepared from Fluorine Containing Electrolytes. *Acta Physica Polonica A*, 117(1), 86–90.  
<http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.117.86>
- [21] Zahornyi, M. N. (2017) Nanosized Powders as Reinforcement for Photoactive Composites (Overview). *Powder Metall Met Ceram.*, 56, 130–147.  
<https://doi.org/10.1007/s11106-017-9880-x>
- [22] Dai, K., Chen, H., Peng, T., Dingning, K., Huabing, Yi. (2007). Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension of mesoporous titania nanoparticles. *Chemosphere*, 69, 1361–1367.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.021>
- [23] Rashed, M. N., & El-Amin, A. A. (2007). Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO<sub>2</sub> under different solar irradiation sources. *International Journal of Physical Sciences*, 2(3), 73–81.
- [24] Kryukov, A. I., Stroyuk, A.L., Kuchmiy, S.A., Pokhodenko, V.D. (2013). [Nanophotocatalysis]. Kyiv: Academic Periodicals (in Russian).
- [25] Sokolsky, G., Zudina, L., Boldyrev, E., Miroshnikov, O., Gauk, N., & Kiporenko, O. (2018). ORR Electrocatalysis on Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>-Doped Manganese (IV) Oxides. *Acta Physica Polonica, A*, 133(4).