

PACS numbers: 61.43.Gt, 68.43.Nr, 78.30.-j, 78.40.-q, 78.67.Rb, 81.07.Bc, 82.50.Hr

## **Мезопоруваті наноккомпозити на основі діоксиду титану та вуглецю як перспективні фотокаталізатори для очистки води**

М. В. Бондаренко<sup>1</sup>, Т. О. Халявка<sup>1</sup>, Н. Д. Щербань<sup>2</sup>, М. М. Циба<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 13,  
03164 Київ, Україна*

<sup>2</sup>*Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України,  
просп. Науки, 31,  
03028 Київ, Україна*

Одержано нанорозмірні композитні фотокаталізатори на основі діоксиду титану та вуглецю. Матеріали охарактеризовано з використанням методів РФА, СЕМ, ВЕТ, УФ- та видимої спектроскопії, а також ІЧ-спектроскопії. Рентгенофазовий аналіз показав наявність фази анатазу в усіх зразках. Встановлено, що композити складаються із округлих агломератів розмірами біля 2 мкм, та, залежно від методу одержання, розміри їхніх кристалітів змінюються від 15 до 29 нм. Дослідження ізотерм сорбції–десорбції азоту для синтезованих порошків показало наявність петлі гістерезису, що свідчить про їх мезопорувату структуру. В спектрах поглинання наноккомпозитів спостерігається батохромний зсув, а ширина забороненої зони зменшується у порівнянні з чистим діоксидом титану. Виявлено відмінності у коливних спектрах порошків, одержаних різними методами. Композитні зразки характеризуються більш високою фотокаталітичною активністю в деструкції органічних барвників сафраніну Т та родаміну при УФ- та видимому опроміненні у порівнянні з  $\text{TiO}_2$ . Це може бути пов'язано з участю вуглецю в інгібуванні процесу рекомбінації електронів і дірок, продовженням життя зарядів, збільшенням ефективності міжфазового розподілу зарядів на межі фаз діоксид титану–вуглець, а також з формуванням додаткових електронних рівнів.

Nanoscale composite materials based on titanium dioxide and carbons are obtained. The samples are characterized by means of XRD, SEM, BET, UV-VIS and IR spectroscopy. X-ray analysis reveals the phase of anatase in all composites. As established, the composites consist of roundish agglomerates of about 2 microns in size and, depending on the method of preparation, their crystallite sizes vary from 15 to 29 nm. Analysis of ni-

trogen sorption–desorption isotherms for the synthesized samples shows the presence of a hysteresis loop, which is the evidence for mesoporous structure of the powders. Absorption spectra of nanocomposites show a bathochromic shift as compared with the absorption band of pure  $\text{TiO}_2$ . As found, the modification of titanium dioxide with carbon leads to band-gap narrowing of composites. The differences in the vibrational spectra of powders obtained by different methods are revealed. Nanocomposite samples show higher photocatalytic activity in the destruction of organic dyes safranin T and rhodamine under UV and visible irradiation compared to pure titanium dioxide. It may be concerned with the participation of carbon in the inhibition of electron–hole recombination, prolongation of charges lifetime, increasing of efficiency of interfacial charge separation from  $\text{TiO}_2$  to carbon and formation of doping electronic states. Composite materials based on titanium dioxide and carbons are proved to be perspective photocatalysts for industrial waste purification of various organic impurities, which are stable in the environment.

Получены наноразмерные композитные фотокатализаторы на основе диоксида титана и углерода. Материалы охарактеризованы с использованием методов РФА, СЕМ, ВЕТ, УФ- и видимой спектроскопии, а также ИК-спектроскопии. Рентгенофазовый анализ показал наличие фазы анатаза во всех образцах. Установлено, что композиты состоят из округлых агломератов размерами около 2 мкм, и, в зависимости от метода получения, размеры их кристаллитов изменяются от 15 до 29 нм. Исследование изотерм сорбции–десорбции азота для синтезированных порошков показало наличие петли гистерезиса, что свидетельствует об их мезопористой структуре. В спектрах поглощения нанокompозитов наблюдается bathochromic сдвиг, а ширина запрещенной зоны уменьшается по сравнению с чистым диоксидом титана. Выявлены различия в колебательных спектрах порошков, полученных различными методами. Композитные образцы проявили более высокую фотокаталитическую активность в деструкции органических красителей сафранина Т и родамина при УФ- и видимом облучении по сравнению с  $\text{TiO}_2$ . Это может быть связано с участием углерода в ингибировании процесса рекомбинации электронов и дырок, продлении жизни зарядов, увеличении эффективности межфазового разделения зарядов на границе фаз диоксид титана–углерод, а также формировании дополнительных электронных уровней.

**Ключові слова:** нанокompозити, діоксид титану, вуглець, барвники, фотокатализ.

**Key words:** nanocomposites, titanium dioxide, carbon, dyes, photocatalysis.

**Ключевые слова:** нанокompозиты, диоксид титана, углерод, красители, фотокатализ.

*(Отримано 1 грудня 2016 р.)*

## 1. ВСТУП

На сьогоднішній день актуальною проблемою є пошук нових нанорозмірних матеріалів на основі напівпровідників з можливістю їх практичного використання, зокрема, для вирішення проблем очистки та захисту навколишнього середовища, перетворення сонячної енергії в хімічну та електричну, створення сенсорів і приладів нанофотоніки та ін.

Однією з наростаючих проблем сьогодення є очищення стічних вод, для вирішення якої використовують хімічні, фізичні та біологічні методи. Перспективним методом є фотокаталітичний, а найбільш відомим широкозонним напівпровідником вважається діоксид титану. Останнім часом увага дослідників прикута до вирішення проблеми розширення діапазону поглинання світла діоксидом титану у видиму область. Значного прогресу було досягнуто шляхом введення різноманітних добавок у його ґратницю. Як допант також використовують вуглець, найчастіше, графен [1, 2], вуглецеві нанотрубки [3], додавання яких сприяє створенню додаткових енергетичних рівнів, зменшенню ширини забороненої зони [3] та покращенню поглинання у видимій області [4].

Таким чином, метою нашої роботи було одержання різними методами та характеристика наноккомпозитів на основі діоксиду титану і активованого вугілля з підвищеною фотокаталітичною активністю по відношенню до органічних барвників при УФ- та видимому опроміненні.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для одержання композитних зразків першим методом було приготовлено вихідні суміші: полімер тетрабутоксититан (IV) (Aldrich) (3 г) або титан (IV)-етилат, лимонна кислота, гліцерин, а також добавки вуглецю, одержаного за методикою, описаною в [5],  $C_1$  (0,05 г) та  $C_2$  (0,05 г). Одержані зразки було позначено як  $1C_1/TiO_{2\text{бут}}$ ,  $1C_2/TiO_{2\text{бут}}$ ,  $C_1/TiO_{2\text{ет}}$ ,  $C_2/TiO_{2\text{ет}}$ . Порошки одержували при ступінчатому нагріванні ( $200^\circ$ ,  $300^\circ$ ,  $400^\circ$  і  $500^\circ\text{C}$ ) у присутності кисню повітря. Перед прожарюванням, суміші перемішували до однорідної маси. Для одержання чистого діоксиду титану ( $TiO_{2\text{бут}}$ ,  $TiO_{2\text{ет}}$ ), використовували ту ж саму суміш, але без додавання активованого вугілля. Після охолодження одержані порошки розтирали до одержання однорідної маси.

Для одержання зразків діоксиду титану, модифікованого вуглецем, другим, а саме, механохімічним способом використовували анатаз, одержаний за методикою [6] та  $C_1$ . Механохімічне оброблення проводили в планетарному кульовому млині Pulverisette-6 фірми 'Fritsch' на повітрі протягом 2–10 год. Місткість

(250 мл) та кулі (10 куль діаметром у 15 мм, загальна маса куль — 130 г) були виготовлені із  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Співвідношення маси куль до наважки складало 13. У чистий анатаз було добавлено 0,02 та 0,05% активованого вугілля. Одержані зразки позначено, як 1С/ $\text{TiO}_{2\text{мех}}$ , 2С/ $\text{TiO}_{2\text{мех}}$ . Чистий анатаз піддали такому ж обробленню.

Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі «ДРОН-4-07» (Росія) із  $\text{CuK}_\alpha$ -випроміненням (з мідним анодом та нікелевим фільтром) у відбитому пучку та геометрії реєстрації по Бреґґу–Брентано ( $2\Theta = 10\text{--}70^\circ$ ). Дифрактограми усіх зразків реєстрували в ідентичних умовах. Розміри кристалітів  $D_{hkl}$  розраховані по розширенню найбільш інтенсивної смуги з використанням рівняння Дебая–Шеррера [7]. Міжплощинна відстань ( $d$ , нм) була розрахована за допомогою рівняння Вульфа–Брегґа [7].

Величини питомої поверхні зразків ( $S_{\text{пит}}$ ), а також розподіл пор було визначено за допомогою приладу Quantachrom NovaWin2. Питому поверхню зразків ( $S_{\text{пит}}$ ) визначали методом Брунауер–Еммета–Теллера (БЕТ) за ізотермами сорбції–десорбції азоту [8]. Радіус пор ( $R_{\text{cp}}$ ), а також об'єм пор ( $V_{\text{cp}}$ ) обраховували за десорбційними гілками ізотерм за методом Баррета–Джойнера–Халенди [9].

СЕМ-знімки порошоків були одержані за допомогою сканувального електронного мікроскопа (SEM JSM + 6490 LV, JEOL, Японія) з інтегрованою системою електронно-зондового аналізу INCA Energy на базі енерго- і хвильодисперсійних спектрометрів (EDS + WDS, OXFORD, Великобританія) і детектором HCL Channel (OXFORD).

Спектри поглинання зразків реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda Bio 35 у діапазоні хвиль 200–1000 нм. Значення ширини забороненої зони  $E_g$  оцінювалося із залежностей  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  при екстраполяції лінійної ділянки спектру до перетину з віссю абсцис, тобто при  $(\alpha h\nu) = 0$ .

ІЧ-спектри одержаних порошоків реєстрували на Фур'є-спектрометрі «Perkin Elmer Spectrum One» у частотному діапазоні 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Фотокаталітичну активність порошоків ( $c = 2$  г/л) вивчали на прикладі модельних реакцій деструкції барвників сафраніну Т (СФ) ( $c = 0,03$  г/л) і родаміну (РД) ( $c = 0,03$  г/л) у водних розчинах при рН 5,8. Опромінення суспензій проводили в реакторі в присутності кисню повітря при перемішуванні магнітною мішалкою. Як джерела світла використовували УФ-лампу БУВ-30 потужністю у 30 Вт з максимумом випромінення при 254 нм і високо інтенсивну натрійову розрядну лампу GE Lucalox (Угорщина) потужністю у 70 Вт, яка випромінює тільки у видимій області спектра з максимумами випромінення при 568, 590 і 600 нм.

Концентрацію досліджених субстратів під час експерименту визначали спектрофотометрично (Lambda 35, Perkin Elmer Instruments) при  $\lambda = 520$  нм для СФ і  $\lambda = 555$  нм для РД. Константи швидкості реакцій визначали по кінетичному рівнянню першого порядку.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Топографічні зображення поверхні порошків, які було одержано з використанням сигналів вторинних електронів, свідчать про те, що матеріали являють собою агломерати сферичної форми розмірами близько 1–3 мкм (рис. 1). Електронні знімки зразків, одержані з використанням відбитих електронів підтверджують їх однорідний склад поверхні (рис. 1).

Дослідження складу композитних матеріалів С/TiO<sub>2</sub>, одержаних першим способом, за допомогою рентгеноспектрального аналізу на основі методу енергетичної дисперсії електронів показало, що у спектрі характеристичного рентгенівського випромінення, що виникає при взаємодії електронного зонду з поверхнею зразку присутні піки Титану, Карбону та Оксигену (рис. 2). На енергодисперсійній карті розподілу елементів видно, що вони розташовуються рівномірно (рис. 2).

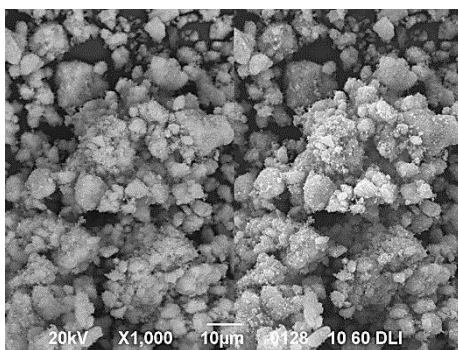
На дифрактограмах одержаних порошків присутні інтенсивні піки, що відносять до фотокаталітично активної фази анатазу (рис. 3), подібно до робіт [10–12]. Піки, що відносяться до рутилу або брукиту, відсутні.

Розміри кристалітів в агломератах порошків, розраховані за рівнянням Дебая–Шеррера, складають від 15 до 25 нм (табл. 1).

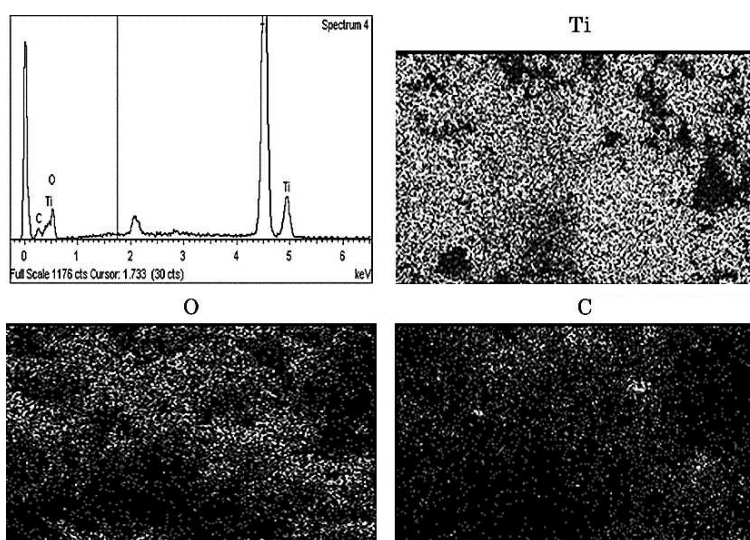
Дослідження ізотерм сорбції–десорбції азоту для порошків, одержаних першим методом, використовуючи тетрабутоксититан (IV) (рис. 4, а), титан (IV)-етилат (рис. 5, а), та другим (механохімічним) методом (рис. 6, а) показало наявність петлі гістерезису, що свідчить про мезопорувату структуру порошків.

Ізотерми відповідають типу IV класифікації IUPAC для мезопоруватих матеріалів. Форма петлі гістерезису відрізняється для порошків, одержаних першим методом із різних прекурсорів. Так, у випадку використання тетрабутоксититану (IV) наявний Н<sub>1</sub>-тип петлі гістерезису (рис. 4, а), а при використанні титан (IV)-етилату — Н<sub>2</sub>-тип (рис. 5, а). Для порошків С/TiO<sub>2</sub>, одержаних механохімічним способом, спостерігається Н<sub>1</sub>-тип петлі гістерезису (рис. 6, а). Ізотерми зразків вугілля С<sub>1</sub> та С<sub>2</sub> характеризуються Н<sub>4</sub>-типом петлі гістерезису.

Для композитних порошків, одержаних першим методом із тетрабутоксититану (IV) (рис. 4, б), спостерігається більш вузький розподіл пор у порівнянні з чистим діоксидом титану (табл. 2).



**Рис. 1.** СЕМ-знімки композиту 1C<sub>1</sub>/TiO<sub>2</sub> в режимі вторинних електронів (ліворуч) та відбитих електронів (праворуч).<sup>1</sup>

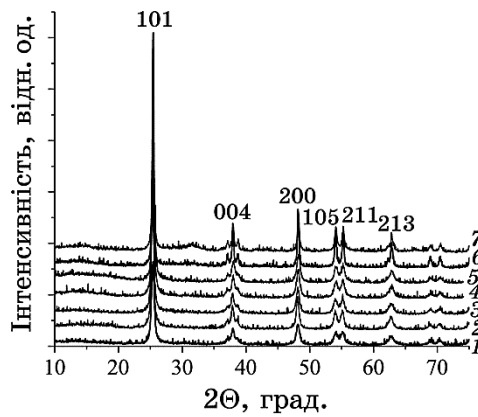


**Рис. 2.** Енергодисперсійний спектр порошку 1C<sub>1</sub>/TiO<sub>2</sub> (верхній лівий кут) та енергодисперсійна карта розподілу елементів Ti, O та C (на прикладі 1C<sub>1</sub>/TiO<sub>2</sub>).<sup>2</sup>

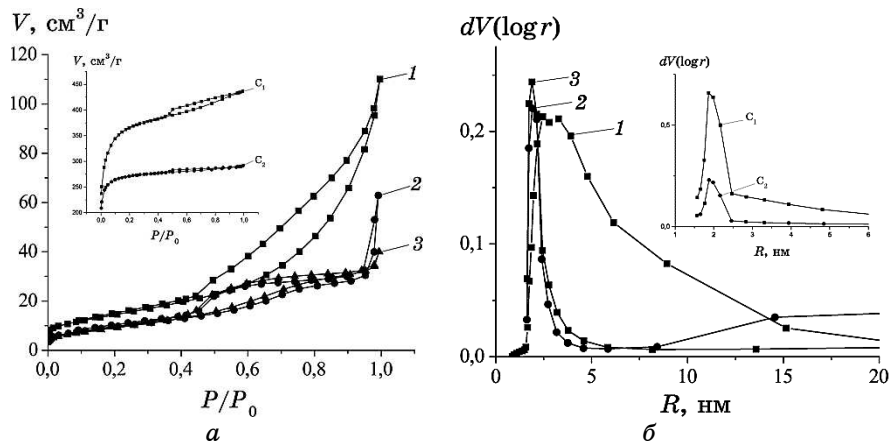
Композити, одержані із титан (IV)-етилату, мають близькі до чистого TiO<sub>2</sub> значення радіуса пор (рис. 5, б, табл. 2). Порошки, одержані механохімічним методом, характеризуються на порядок більшим розміром та об'ємом пор, ніж матеріали, одержані першим методом. (рис. 6, б).

У порівнянні з діоксидом титану питома поверхня зразків системи C/TiO<sub>26ут</sub> при додаванні C<sub>1</sub> а C<sub>2</sub> зменшується, а систем C/TiO<sub>2ет</sub> та C/TiO<sub>2мех</sub> — збільшується.

Спектри поглинання нанокompозитів показують батохромний



**Рис. 3.** Дифрактограми порошків: 1 —  $\text{TiO}_{2\text{ет}}$ , 2 —  $\text{C}_1/\text{TiO}_{2\text{ет}}$ , 3 —  $\text{C}_2/\text{TiO}_{2\text{ет}}$ , 4 —  $\text{C}_1/\text{TiO}_{2\text{ввт}}$ , 5 —  $\text{C}_2/\text{TiO}_{2\text{ввт}}$ , 6 —  $\text{TiO}_{2\text{мех}}$ , 7 —  $2\text{C}/\text{TiO}_{2\text{мех}}$ .<sup>3</sup>



**Рис. 4.** Ізотерми сорбції-десорбції азоту для зразків  $\text{C}/\text{TiO}_2$ , одержаних першим методом, використовуючи тетрабутоксититан (IV) (а): 1 —  $\text{TiO}_{2\text{ввт}}$ , 2 —  $\text{C}_2/\text{TiO}_{2\text{ввт}}$ , 3 —  $\text{C}_1/\text{TiO}_{2\text{ввт}}$  (вставка:  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ), та розподіл пор (б): 1 —  $\text{TiO}_{2\text{ввт}}$ , 2 —  $\text{C}_2/\text{TiO}_{2\text{ввт}}$ , 3 —  $\text{C}_1/\text{TiO}_{2\text{ввт}}$  (вставка:  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ).<sup>4</sup>

зсув у порівнянні зі смугою поглинання чистого  $\text{TiO}_2$  (рис. 7). Край поглинання  $\text{TiO}_2$  знаходиться близько 380 нм, а композитних зразків — близько 420 нм. Додавання вуглецю також призводить до звуження ширини забороненої зони композитів (від 3,39 еВ для чистого  $\text{TiO}_{2\text{ет}}$  до 3,36 еВ ( $1\text{C}_2/\text{TiO}_{2\text{ет}}$ ) та від 3,37 еВ ( $\text{TiO}_{2\text{мех}}$ ) до 3,35 еВ ( $2\text{C}/\text{TiO}_{2\text{мех}}$ ), а також появи додаткових енергетичних рівнів в забороненій зоні  $\text{TiO}_2$ , що приводить до сенсibiлізації  $\text{C}/\text{TiO}_2$ -композитів до видимої області спектра [13].

У коливних спектрах композитних зразків, одержаних першим

ТАБЛИЦЯ 1. Рентгенографічні параметри зразків.<sup>5</sup>

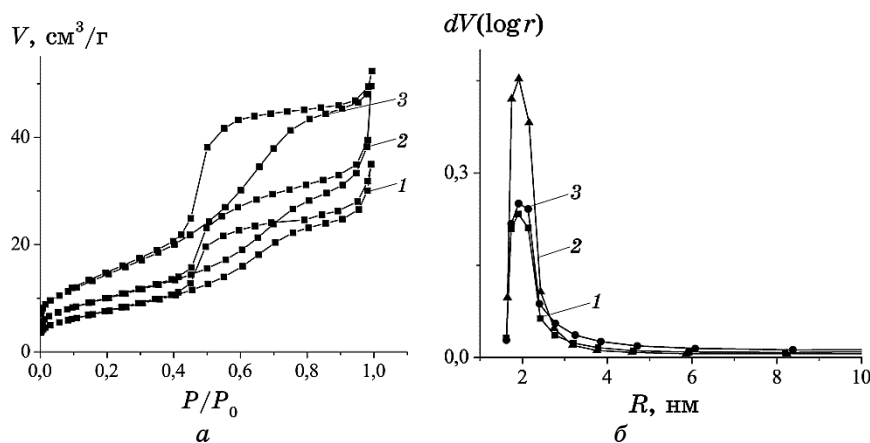
Зразок	Параметри комірки, Å	Міжплощинна відстань $d$ , нм	Розмір блоків $D_{hkl}$ , нм
		(Індекс Міллера, $hkl$ )	
TiO <sub>2</sub> вихідний для мех	$a = 3,71627$	0,350	29,4
	$c = 9,32328$	(101)	(101)
2C/TiO <sub>2</sub> мех	$a = 3,77532$	0,349	25,2
	$c = 9,39305$	(101)	(101)
TiO <sub>2</sub> бут	$a = 3,77744$	0,353	11,7
	$c = 9,20344$	(101)	(101)
C <sub>1</sub> /TiO <sub>2</sub> бут	$a = 3,77304$	0,350	15,0
	$c = 9,39874$	(101)	(101)
C <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> бут	$a = 3,76589$	0,350	15,7
	$c = 9,43419$	(101)	(101)
TiO <sub>2</sub> ет	$a = 3,70939$	0,350	14,6
	$c = 9,31095$	(101)	(101)
C <sub>1</sub> /TiO <sub>2</sub> ет	$a = 3,71618$	0,351	19,3
	$c = 9,32920$	(101)	(101)
C <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ет	$a = 3,71393$	0,351	15,6
	$c = 9,30882$	(101)	(101)

методом із різних прекурсорів (рис. 8), спостерігаються смуги при 3300 см<sup>-1</sup> (валентні коливання зв'язків у кристалізаційній воді), 2340 см<sup>-1</sup> (вуглекислий газ, фізично сорбований на поверхні [14, 15]), 1630 см<sup>-1</sup> (деформаційні зв'язки у сорбованій воді [16]), піки в області 1300–1500 см<sup>-1</sup> (зв'язки вуглецю з киснем [17]), піки 910–1090 см<sup>-1</sup> (Ti–O-зв'язки) та при 500–900 см<sup>-1</sup> (зв'язки Ti–O–Ti) [11, 18]. У коливних спектрах зразків, одержаних із тетрабутилату титану (рис. 8, б) спостерігаються піки при 2850 та 2930 см<sup>-1</sup>, які відносять до валентного коливання C–H- і –CH<sub>2</sub>-зв'язків.

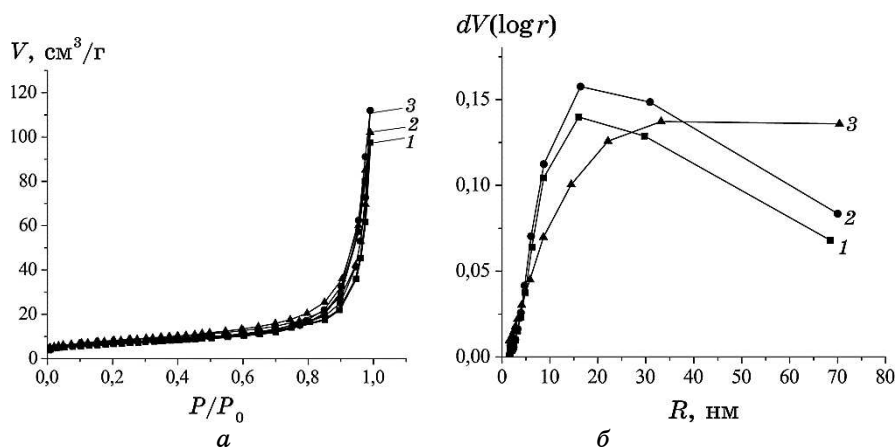
Для зразків, одержаних механохімічним методом (рис. 9) наявні піки при 3380 см<sup>-1</sup> (валентні коливання зв'язків у кристалізаційній воді), 2360 см<sup>-1</sup> (вуглекислий газ, фізично сорбований на поверхні), 1630 см<sup>-1</sup> (деформаційні зв'язки у сорбованій воді) та піки від 500 до 1000 см<sup>-1</sup> (Ti–O- та Ti–O–Ti-зв'язки). Піки в області 1300–1500 см<sup>-1</sup>, що відповідають зв'язкам Карбону з Оксигеном, відсутні.

Фотокаталітичну активність одержаних матеріалів було досліджено в реакціях деструкції сафраніну Т та родаміну. Перед опроміненням системи фотокаталізатор–барвник витримували в темряві до встановлення сорбційної рівноваги. При опроміненні водного розчину барвників УФ-світлом відбувався фотохімічний процес деструкції барвників, а при їх опроміненні видимим світ-





**Рис. 5.** Ізотерми сорбції-десорбції азоту для зразків  $\text{C}/\text{TiO}_2$ , одержаних першим методом, використовуючи титан (IV)-етилат (а), та розподіл пор (б): 1 —  $\text{TiO}_{2\text{ет}}$ , 2 —  $\text{C}_1/\text{TiO}_{2\text{ет}}$ , 3 —  $\text{C}_2/\text{TiO}_{2\text{ет}}$ .<sup>6</sup>



**Рис. 6.** Ізотерми сорбції-десорбції азоту для зразків  $\text{C}/\text{TiO}_2$ , одержаних механохімічним методом, (а) та розподіл пор (б): 1 —  $\text{TiO}_{2\text{мех}}$ , 2 —  $1\text{C}/\text{TiO}_{2\text{мех}}$ , 3 —  $2\text{C}/\text{TiO}_{2\text{мех}}$ .<sup>7</sup>

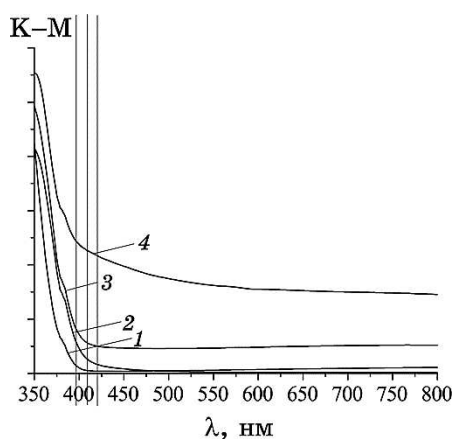
лом (у відсутності та у присутності діоксиду титану) руйнування барвників не було зафіксовано.

При опроміненні водного розчину барвника у присутності фотокатализаторів спостерігається зменшення його концентрації у розчині; швидкість процесу залежить від складу катализатора (рис. 10).

Так, у присутності порошку діоксиду титану величина швидкості фотодеструкції барвників при УФ-опроміненні на порядок

ТАБЛИЦЯ 2. Текстульні характеристики зразків.<sup>8</sup>

Зразок	$S_{sp}$ , м <sup>2</sup> /Г	$V_{tot}$ , см <sup>3</sup> /Г	$R$ , нм
C <sub>1</sub>	1386,0	0,68	9,8
C <sub>2</sub>	1064,0	0,45	8,5
TiO <sub>2бут</sub>	53,2	0,17	6,4
1C <sub>1</sub> /TiO <sub>2бут</sub>	34,8	0,06	3,6
1C <sub>2</sub> /TiO <sub>2бут</sub>	35,5	0,09	5,5
TiO <sub>2ет</sub>	28,4	0,05	3,8
1C <sub>1</sub> /TiO <sub>2ет</sub>	53,9	0,08	3,0
1C <sub>2</sub> /TiO <sub>2ет</sub>	36,2	0,07	4,2
TiO <sub>2мех</sub>	23,6	0,15	12,8
1C/TiO <sub>2мех</sub>	25,0	0,17	13,9
2C/TiO <sub>2мех</sub>	28,5	0,16	11,1

Рис. 7. Спектри поглинання зразків: 1 — TiO<sub>2ет</sub>, 2 — 2C<sub>2</sub>/TiO<sub>2ет</sub>, 3 — 1C<sub>2</sub>/TiO<sub>2бут</sub>, 4 — C<sub>1</sub>/TiO<sub>2мех</sub>.<sup>9</sup>

збільшувалася, аніж швидкість фотохімічного процесу (рис. 10). Композитні зразки C/TiO<sub>2</sub> проявили більш високу фотокаталітичну активність у порівнянні з чистим діоксидом титану (рис. 10). Крім того, вони проявили активність при видимому опроміненні. Фотокаталітична реакція задовільно описується кінетичним рівнянням першого порядку. У всіх досліджених системах найактивнішими виявилися зразки, одержані першим методом (рис. 10).

Підвищення фотокаталітичної активності модифікованих зразків може бути пов'язано зі зменшенням ширини забороненої зони, міжфазовим розподілом зарядів, з участю вуглецю в інгібуванні процесу рекомбінації електронів та дірок, які беруть участь

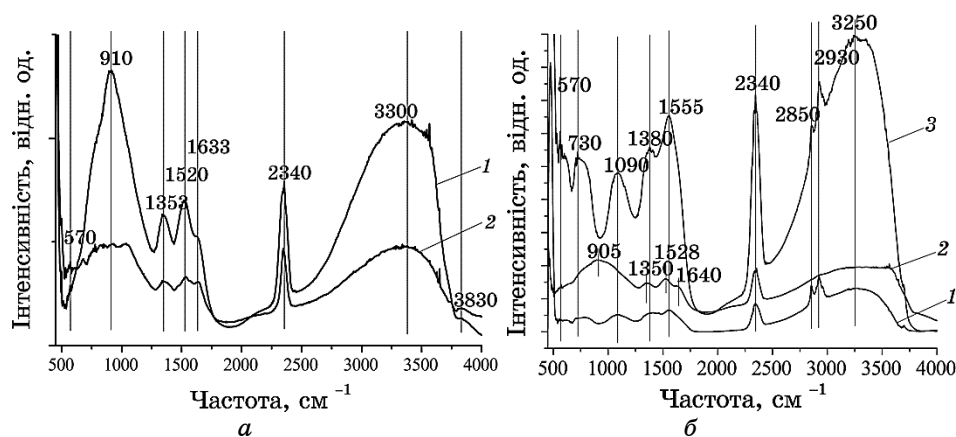


Рис. 8. ІЧ-спектри зразків, одержаних із: *a* — титан (IV)-етиляту: 1 —  $1C_2/TiO_{2ет}$ , 2 —  $1C_1/TiO_{2ет}$ ; *б* — тетрабутоксититану (IV): 1 —  $1C_2/TiO_{2бвт}$ , 2 —  $TiO_{2бвт}$ , 3 —  $1C_2/TiO_{2бвт}$ .<sup>10</sup>

в деструкції субстратів, та подовження тривалості їх існування. Так, автори [12] стверджують, що часткове перенесення заряду із вуглецевих наночастинок на  $TiO_2$  відбувається за участю міжфазових зв'язків і електрон-акцепторні островки на вуглецевих наночастинках полегшують міжфазний розподіл зарядів.

Механізм підвищення фотокаталітичної активності  $C/TiO_2$  на видимому світлі можна пояснити формуванням додаткових енергетичних рівнів в забороненій зоні  $TiO_2$ , що підтверджується дослідженнями спектрів поглинання одержаних наноконкомпозитів (рис. 7), та приводить до сенсibiliзації  $C/TiO_2$ -композитів до видимої області спектра [4].

#### 4. ВИСНОВКИ

Таким чином, було одержано мезопоруваті наноконкомпозитні матеріали на основі діоксиду титану та вуглецю різними методами. Дослідження за допомогою рентгенофазового аналізу довели наявність фотокаталітично активної фази анатазу в усіх зразках. Встановлено, що розміри кристалітів наноконкомпозитів зростають у порівнянні з чистим діоксидом титану та різняться у залежності від способу одержання.

Дослідження ізотерм сорбції–десорбції азоту порошоків показало наявність петлі гістерезису, що свідчить про їх мезопорувату структуру. Форма петлі гістерезису відрізняється, залежно від методу одержання фотокаталізатора. Композити, одержані механохімічним способом, характеризуються на порядок більшим ро-

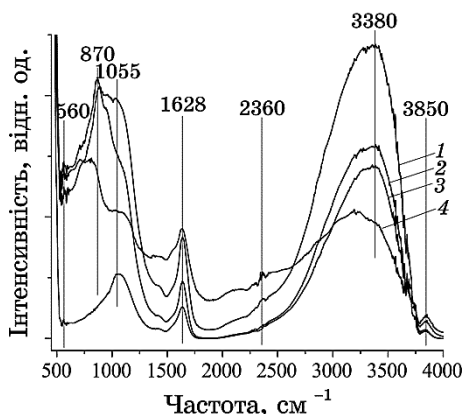


Рис. 9. ІЧ-спектри зразків, одержаних механохімічним методом: 1 —  $\text{TiO}_{2\text{мех}}$ , 2 —  $1\text{C}/\text{TiO}_{2\text{мех}}$ , 3 —  $2\text{C}/\text{TiO}_{2\text{мех}}$ , 4 —  $3\text{C}/\text{TiO}_{2\text{мех}}$ .<sup>11</sup>

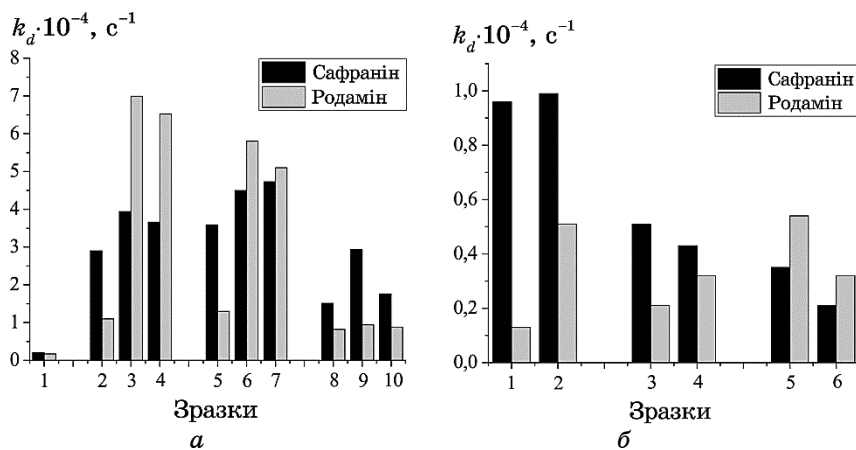


Рис. 10. Фотокаталітична активність порошоків в реакціях деструкції барвників при (а) УФ-опроміненні: 1 — фотохімічний процес, 2 —  $\text{TiO}_{2\text{бвт}}$ , 3 —  $\text{C}_1/\text{TiO}_{2\text{бвт}}$ , 4 —  $\text{C}_2/\text{TiO}_{2\text{бвт}}$ , 5 —  $\text{TiO}_{2\text{ет}}$ , 6 —  $\text{C}_1/\text{TiO}_{2\text{ет}}$ , 7 —  $\text{C}_2/\text{TiO}_{2\text{ет}}$ , 8 —  $\text{TiO}_{2\text{мех}}$ , 9 —  $1\text{C}/\text{TiO}_{2\text{мех}}$ , 10 —  $2\text{C}/\text{TiO}_{2\text{мех}}$ ; (б) видимому опроміненні: 1 —  $\text{C}_1/\text{TiO}_{2\text{бвт}}$ , 2 —  $\text{C}_2/\text{TiO}_{2\text{бвт}}$ , 3 —  $\text{C}_1/\text{TiO}_{2\text{ет}}$ , 4 —  $\text{C}_2/\text{TiO}_{2\text{ет}}$ , 5 —  $1\text{C}/\text{TiO}_{2\text{мех}}$ , 6 —  $2\text{C}/\text{TiO}_{2\text{мех}}$ .<sup>12</sup>

зміром та об'ємом пор, ніж матеріали, одержані першим методом.

У коливних спектрах порошоків виявлені піки, характерні для валентних коливань зв'язків у кристалізаційній воді, вуглекислого газу, фізично сорбованого на поверхні, деформаційних зв'язків у сорбованій воді, зв'язків  $\text{Ti}-\text{O}$  та  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ . На відміну від зразків, одержаних першим способом, для механохімічних

композитів відсутні піки, що відповідають зв'язкам Карбону з Оксигеном.

Спектри поглинання наноккомпозитів показують батохромний зсув, а ширина забороненої зони композитів зменшується, порівняно з  $\text{TiO}_2$ . Композитні зразки виявили підвищену фотокаталітичну активність у реакції деструкції сафраніну Т та родаміну у водних розчинах при УФ- та видимому опроміненні. Отже, матеріали складу  $\text{C}/\text{TiO}_2$  можуть бути перспективними фотокаталізаторами для екологічного каталізу, а саме можуть бути використані для очистки стічних вод від органічних забруднювачів, зокрема, від стійких в навколишньому середовищі барвників.

Автори висловлюють подяку провідному науковому співробітнику ІСПЕ НАН України, к.х.н. В. В. Сидорчуку за допомогу в одержанні зразків діоксиду титану, модифікованих вугіллям механохімічним методом.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. P. K. Dubey, P. Tripathi, R. S. Tiwari, A. S. K. Sinha, and O. N. Srivastava, *Intern. J. Hydrogen Energy*, **39**: 16282 (2014).
2. Ch. H. Kim, B.-H. Kim, and K. S. Yang, *Carbon*, **50**: 2472 (2012).
3. M. Barberio, P. Barone, A. Imbrogno, S. A. Ruffolo, M. L. Russa, N. Arcuri, and F. Xu, *J. Chem. Chem. Eng.*, **8**: 36 (2014).
4. R. Leary and A. Westwood, *Carbon*, **49**: 741 (2011).
5. В. А. Трихліб, В. В. Стрелко, *Способ одержання мікро-, мезопористого вуглецевого адсорбенту*, Патент 1639892 SU. МКІ, В22 F9/02, 9/14 (Бюлетень, № 16 (2016)); V. A. Trykhlіb and V. V. Strelko, *Sposib Oderzhannya Mikro-, Mezoporystogo Vugletsevogo Adsorbentu*, Patent 1639892 SU. МКІ, V22 F9/02, 9/14 (Bulletin, No. 16 (2016)) (in Ukrainian).
6. В. В. Шимановская, В. В. Стрелко, Н. М. Торчун, *Укр. хім. журн.*, **56**, № 12: 1255 (1990); V. V. Shimanovskaya, V. V. Strelko, and N. M. Torchun, *Ukr. Khim. Zhurn.*, **56**, No. 12: 1255 (1990) (in Russian).
7. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов* (Москва: Гос. изд-во физ.-мат. лит.: 1961); A. Guinier, *Rentgenografiya Kristallov* (Moscow: Gos. Izd-vo Fiz.-Mat. Lit.: 1961) (Russian translation).
8. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, No. 2: 309 (1938).
9. E. P. Barret, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, No. 3: 373 (1951).
10. Sh. Wang, L. Zhao, L. Bai, J. Yan, Q. Jiang, and J. Lian, *J. Mater. Chem. A*, **2**: 7439 (2014).
11. A. Ansyn-Casaos, I. Tacchini, A. Unzue and M. T. Martínez, *Appl. Surf. Sci.*, **270**: 675 (2013).
12. C. Lin, Y. Song, L. Cao, and Sh. Chen, *Nanoscale*, **5**: 4986 (2013).
13. M. V. Bondarenko, T. A. Khalyavka, S. V. Camyshan, and I. S. Petrik, *Chem., Phys. and Technol. of Surf.*, **7**, No. 4: 432 (2016).

14. E. T. Bender, P. Katta, A. Lotus, S. J. Park, G. G. Chase, and R. D. Ramsier, *Chem. Phys. Lett.*, **423**: 302 (2006).
15. L. E. Davies, N. A. Bonini, S. Locatelli, and E. E. Gonzo, *Latin Amer. Appl. Res.*, **35**: 23 (2005).
16. Z. Ding, G. Q. Lu, and P. F. Greenfield, *J. Phys. Chem. B*, **104**, No. 19: 4815 (2000).
17. C. H. Cheng, J. Lehmann, J. E. Thies, S. D. Burton, and M. H. Engelhard, *Org. Geochem.*, **37**: 1477 (2006).
18. Z. W. Qu and G. J. Kroes, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 8998 (2006).

<sup>1</sup>*Institute for Sorption and Problems of Endoecology, N.A.S. of Ukraine, General Naumov Str., 13, UA-03164 Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*L. V. Pisarzhevsky Institute of the Physical Chemistry, N.A.S. of Ukraine, Nauky Ave., 31, UA-03028 Kyiv, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. SEM images of the composite 1C<sub>1</sub>/TiO<sub>2</sub> mode of secondary electrons (left) and reflected electrons (right).

<sup>2</sup> Fig. 2. Energy-dispersive spectrometry (EDS) spectrum of 1C<sub>1</sub>/TiO<sub>2</sub> powder (upper left corner) and EDS elemental mapping of Ti, O and C (for example 1C<sub>1</sub>/TiO<sub>2</sub>).

<sup>3</sup> Fig. 3. XRD spectrum for: 1—TiO<sub>2et</sub>, 2—C<sub>1</sub>/TiO<sub>2et</sub>, 3—C<sub>2</sub>/TiO<sub>2et</sub>, 4—C<sub>1</sub>/TiO<sub>2but</sub>, 5—C<sub>2</sub>/TiO<sub>2but</sub>, 6—TiO<sub>2mech</sub>, 7—2C/TiO<sub>2mech</sub>.

<sup>4</sup> Fig. 4. Isotherms of nitrogen sorption-desorption for the samples obtained by first method using titanium (IV) tetrabutoxide (a) and pore size distribution (b): 1—TiO<sub>2but</sub>, 2—C<sub>2</sub>/TiO<sub>2but</sub>, 3—C<sub>1</sub>/TiO<sub>2but</sub> (insets: C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>).

<sup>5</sup> TABLE 1. X-ray parameters of samples.

<sup>6</sup> Fig. 5. Isotherms of nitrogen sorption-desorption for the samples obtained by first method using titan (IV) ethylate (a) and pore size distribution (b): 1—TiO<sub>2et</sub>, 2—C<sub>1</sub>/TiO<sub>2et</sub>, 3—2/TiO<sub>2et</sub>.

<sup>7</sup> Fig. 6. Isotherms of nitrogen sorption-desorption for the samples obtained by mechanochemical method (a) and pore size distribution (b): 1—TiO<sub>2mech</sub>, 2—1C/TiO<sub>2mech</sub>, 3—2C/TiO<sub>2mech</sub>.

<sup>8</sup> TABLE 2. Texture characteristics of the samples.

<sup>9</sup> Fig. 7. UV-Vis diffuse reflectance spectra of samples: 1—TiO<sub>2et</sub>, 2—2C<sub>2</sub>/TiO<sub>2et</sub>, 3—1C<sub>2</sub>/TiO<sub>2but</sub>, 4—C<sub>1</sub>/TiO<sub>2mech</sub>.

<sup>10</sup> Fig. 8. IR spectra of the samples obtained using titan (IV) ethylate (a): 1—1C<sub>2</sub>/TiO<sub>2et</sub>, 2—1C<sub>1</sub>/TiO<sub>2et</sub>; titanium (IV) tetrabutoxide (b): 1—1C<sub>2</sub>/TiO<sub>2but</sub>, 2—TiO<sub>2but</sub>, 3—1C<sub>2</sub>/TiO<sub>2but</sub>.

<sup>11</sup> Fig. 9. IR spectra of the samples obtained by mechanochemical method: 1—TiO<sub>2mech</sub>, 2—1C/TiO<sub>2mech</sub>, 3—2C/TiO<sub>2mech</sub>, 4—3C/TiO<sub>2mech</sub>.

<sup>12</sup> Fig. 10. Photocatalytic activity of powders in the reactions of dyes destruction under (a) UV irradiation: 1—photochemical process, 2—TiO<sub>2but</sub>, 3—C<sub>1</sub>/TiO<sub>2but</sub>, 4—C<sub>2</sub>/TiO<sub>2but</sub>, 5—TiO<sub>2et</sub>, 6—C<sub>1</sub>/TiO<sub>2et</sub>, 7—C<sub>2</sub>/TiO<sub>2et</sub>, 8—TiO<sub>2mech</sub>, 9—1C/TiO<sub>2mech</sub>, 10—2C/TiO<sub>2mech</sub>; (b) visible light: 1—C<sub>1</sub>/TiO<sub>2but</sub>, 2—C<sub>2</sub>/TiO<sub>2but</sub>, 3—C<sub>1</sub>/TiO<sub>2et</sub>, 4—C<sub>2</sub>/TiO<sub>2et</sub>, 5—1C/TiO<sub>2mech</sub>, 6—2C/TiO<sub>2mech</sub>.