

УДК 544.6:544.5

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ НА ГРАНИЦЕ ДИОКСИД ТИТАНА–ВОДА

Федоренко А. А., Кляшторная О.С., Першина Е.Д., Сергеев М.О.

*Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: katherinpersh@gmail.com*

В статье приведены результаты изучения электрохимической активности гетерогенных систем на основе диоксида титана. Экспериментально обнаружены фотокаталитические эффекты в водных средах, которые являются результатом двух гетерогенных фотохимических реакций – с реализацией фотолиза воды на границе $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и образованием каталитического комплекса. Кинетическими методами подтверждена возможность электрохимической генерации сульфата титана(III) в сернокислой среде.

Ключевые слова: диоксид титана, гидратация, гетерогенный каталитический комплекс, фотоэффект, пероксид водорода, сульфат титана(III).

ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллические функциональные материалы на основе диоксида титана привлекают внимание исследователей благодаря целому ряду уникальных физико-химических свойств. Обладая высоким коэффициентом преломления, диоксид титана используется в фотооптических устройствах [1]. TiO_2 применяется в газовых сенсорах для определения CO , NO_2 и других соединений, для количественного измерения концентраций кислорода и угарного газа при высоких температурах ($>600\text{ }^\circ\text{C}$), а также для совместного определения концентраций CO/O_2 и CO/CH_4 [2]. В качестве катализатора TiO_2 используется в реакциях селективного восстановления оксидов азота NO_x до N_2 [1], разложения летучих органических соединений (включая диоксины [3]), при производстве водорода [4], в синтезе Фишера–Тропша [2], в окислении угарного газа кислородом [2], в окислении сероводорода до серы и восстановлении SO_2 до S с помощью CO [5]. Результаты работ фотоэлектрохимического расщепления воды на поверхности TiO_2 [6] инициировали значительный научный интерес к изучению фотокаталитических свойств диоксида титана. Поэтому целью исследования являлось изучение электрохимической восстановительной активности гетерогенных систем на основе диоксида титана в водной среде в условиях фотоактивации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для решения поставленной задачи собрали установку для измерения фототоков согласно схеме на рис. 1 [7], в которой в качестве насыпной мембраны

использовался диоксид титана, массой 1–2г, класса «ч», марки К-21. В катодное и анодное пространство заливалась дистиллированная вода, полученная двойной перегонкой в кварцевом дистилляторе. С помощью этого устройства фиксировали значения темнового тока и фототока. Время облучения системы не превышало 15 минут. Напряжение на аноде не превышало 0,9 В.

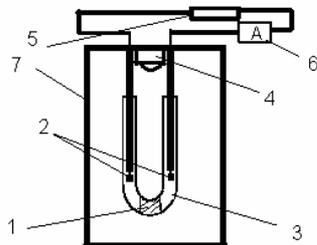


Рис. 1. Схема устройства для измерения фотоэлектрической активности в присутствии воды: 1 – исследуемый образец, диоксид титана, 2 – платиновые электроды, опущенные в кварцевую трубку, 3 – дистиллированная вода или раствор электролита, 4 – ультрафиолетовая лампа, 5 – источник питания, 6 – чувствительный миллиамперметр, 7 – светоизоляционный корпус.

Размер частиц и фракционный состав фотокаталитических материалов определяли с использованием седиментационного анализа. Для этого были приготовлены 0,5% суспензии исследуемого порошка, которые вносились в калиброванный цилиндр с дистиллированной водой. Перемешивание проводилось до тех пор, пока весь порошок не распределится равномерно по всему объему воды. Затем в суспензию быстро вносилась измерительная чашечка торсионных весов с одновременным включением секундомера. Аналогичный эксперимент проводился в чистой дистиллированной воде. При измерении отмечались показания весов $m_{изм}$ с интервалами времени в 30 с, затем интервалы увеличивались до 1 мин.

Расчет размера частиц проводился по следующей формуле:

$$r = \sqrt{\frac{KH}{\tau}}, \quad (1)$$

$$K = \frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)}; \quad (2)$$

где: K – постоянная, зависящая от свойств частицы и дисперсионной среды, r – радиус частицы, H – высота столба суспензии, τ – время, η – вязкость дисперсионной среды, ρ и ρ_0 – плотность воды и частиц диоксида титана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Размер и степень гидратации частиц диоксида титана определяют его фотохимическую активность, а также скорость и степень образования

полититановых кислот. Седиментационный анализ показал, что в воде средний размер частиц дисперсии исследуемого TiO_2 находится в пределах 11–15 мкм (табл. 1), что соответствует размерам агрегатов ксерогелей Н-титанатов [8, 9].

Таблица 1
Результаты седиментационного анализа порошка диоксида титана

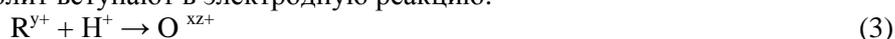
Путь, пройденный верхней границей дисперсии в воде, см	11±0,01
Время смещения верхней границы дисперсии, мин	5±0,05
Насыпная плотность вещества, г/см ³	4,1±0,2
Расчетный диаметр частиц, образующих верхнюю границу дисперсии, мкм	15± 0,1

О появлении Н-титанатов свидетельствует изменение кислотности воды над насыпной мембранной, которая смещается от значения рН 6,75 до 3,5. При замене воды на 0,1 н. раствор H_2SO_4 такого значительного изменения рН раствора не наблюдалось (табл. 2). Обнаруженные изменения соответствуют областям рН стабилизации полититановых кислот на основе $Ti(SO_4)_2$ и $TiOSO_4$ [9].

Таблица 2
Изменения темнового (ТТ) и фототока (ФТ) в исследуемых системах

Образец	рН	$\Delta TТ$, А	$\Delta \Phi T$, А	$\Delta \Phi T / \Delta TТ$ %
TiO_2-H_2O	3.55	$24.33 \cdot 10^{-3}$	$1.22 \cdot 10^{-3}$	5%
$TiO_2-H_2SO_4$	2.35	2,45	1,23	5%

При преобразовании света в электрический ток (табл. 2) происходит формирование полупроводникового суспензионного электрода (TiO_2), усиливающего окислительно-восстановительную реакцию. Механизм формирования такой окислительно-восстановительной системы основан на дополнительном образовании неосновных носителей заряда (протонов) при освещении полупроводника, которые на границе раздела фаз полупроводник–электролит вступают в электродную реакцию:



Основные носители e^- переносятся из приповерхностной области полупроводника в его объём и далее через внешнюю цепь к металлическому электроду, где обеспечивают катодную реакцию типа:



В этом случае электрический ток в электролите формируется ионами окислителя Ox^{z-} , движущимися от полупроводника к металлу. Такими ионами могут являться супероксид-ионы, которые появляются в результате взаимодействия адсорбированного атмосферного кислорода с поверхностью Н-титанатов и в

избытке протонов способствует появлению пероксида водорода [9]. Наличие H_2O_2 в системе с платиновыми электродами приводит к электрокаталитическим эффектам, которые подтверждаются кинетическими исследованиями (рис. 2). Экспериментально полученные порядки восстановительных (катодных) реакций на начальном этапе близки к значению 2, что подтверждает наличие в системе бимолекулярных реакций по типу 1–3. Снижение порядка реакции до нуля подтверждает гетерогенную реакцию выделения с поверхности электрода водорода (8), который может образовывать каталитический комплекс адатомов водорода (8) с поверхностью платины (порядок реакции 0,7). Появление такого комплекса катализирует образование пероксида водорода (9) [10]. Таким образом, фотоэлектрокаталитическая реакция в системе TiO_2-H_2O является результатом двух гетерогенных фотохимических и электрохимических реакций: фотолиза воды на поверхности диоксида титана и образования пероксида водорода [11]:



и дополнительной электрокаталитической генерацией пероксида водорода в катодном пространстве:



что и является причиной длительного (более 2 часов) монотонного возрастания катодного тока.

В сернокислотной среде (избыток протонов) кинетика изменения фототока имеет более сложный характер, и начальной стадией является образование каталитического комплекса по типу (9), который приводит к генерации пероксида водорода (порядок реакции 0,8). Последующими стадиями являются распад пероксида водорода и молекул воды (порядок 1,7), гомолитический распад воды инициирует появление в системе активных частиц [9]. Эти стадии и вызывают резкое повышение порядка реакций до 5,7 (рис. 3). Активные частицы генерируют сульфат титана(III):



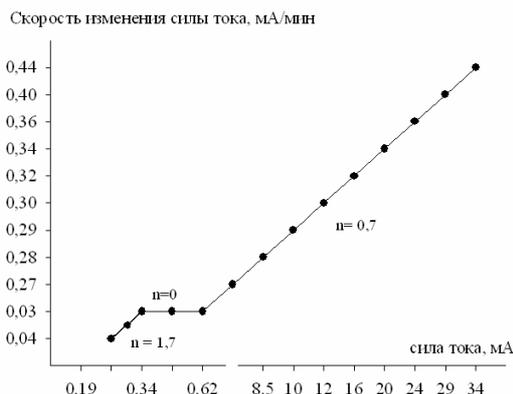


Рис. 2 Кинетика изменения фототока и порядки электродных реакций в системе TiO_2-H_2O

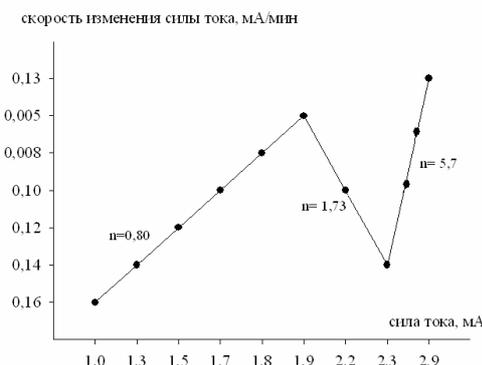


Рис. 3 Кинетика изменения фототока и порядки электродных реакций в системе $TiO_2-H_2SO_4$

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установлено, что средний размер частиц дисперсии исследуемого TiO_2 в воде находится в пределах 11–15 мкм, что соответствует размерам агрегатов ксерогелей Н-титанатов.
2. Эффект преобразования света в электрический ток свидетельствует о реализации дополнительного полупроводникового электрода на основе TiO_2 .
3. Экспериментально обнаружены фотокаталитические эффекты в водных средах, которые являются результатом сложных гетерогенных фотоэлектрохимических реакций с реализацией фотолиза воды и образованием пероксида водорода.
4. Кинетическими методами подтверждена возможность электрохимической генерации сульфата титана(III) в сернокислотной среде.

Список литературы

1. Действующие образцы электролитических солнечных батарей на органических красителях [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://mrc.org.ua/tio2>
2. Химическая энциклопедия в 5 т. / [Шалимов Б.Н.]. – М.: Большая Рос. Энцикл., 1998. – Т.5. – 1998. – С. 332–333.
3. Савинов Е.Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха. / Е.Н. Савинов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т.6, № 11. – С. 52–56.
4. Фотокатализ [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki/Фотокатализ>
5. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. / А.Н. Теренин. – Л.: Наука, 1967. – 616 с.
6. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон – М.: Мир, 1980. – 488с.
7. Пат. №:75113. Украина, Устройство для измерения фотоокислительной активности минеральных и биологических веществ / Е.Д. Першина (Укр) – № 20120510; Заявлено 10.04.2012.; Опубл.26.11.2012, Бюл.№ 21
8. Горощенко Я.Г. Химия титана. / Я.Г. Горощенко. –К.: Наук. думка, 1970. – 416с.
9. Синтез, будова та електрохімічні властивості рентгеноаморфного H_2TiO_3 . / І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9(1) – С. 36–50.

10. Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики. / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. –М.: Высш. шк., 1984. – 463 с.
11. Christensen P.A. The photoelectrocatalytic oxidation of aqueous nitrophenol using a novel reactor / P.A. Christensen, T.A. Egerton, S.A.M. Kosa [et. al.] // Journal of Applied Electrochemistry. – 2005. – № 35. – P. 683–692.

Федоренко А. А. Фотоелектрохімічні ефекти на межі діоксиду титану–вода / А.А. Федоренко, О.С. Кляшторна, Е.Д. Першина [та ін.] // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 1. – С. 344-349.

У статті наведені результати вивчення електрохімічної активності гетерогенних систем на основі діоксиду титану. Експериментально виявлені фотокаталітичні ефекти у водних середовищах, які є результатом двох гетерогенних фотохімічних реакцій, з реалізацією фотолізу води на кордоні TiO_2-H_2O і утворенням каталітичного комплексу. Кінетичними методами підтверджено можливість електрохімічної генерації сульфата титану(III) у сірчанокислотному середовищі.

Ключові слова: діоксид титану, гідратація, гетерогенний каталітичний комплекс, фотоелектричний ефект, пероксид водню, сульфат титану III.

Fedorenko A.A. Photoelectrochemical effects at the border of titanium dioxide-water / A.A. Fedorenko, O.S. Klyashornaya, E.D. Pershina [et al.] // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2013. – Vol. 26 (65), No. 1. – P. 344-349.

The electrochemical activity of heterogeneous systems based on titanium dioxide was investigated in this work. Photocatalytic effects have been experimentally detected in aqueous media. Detectable effects based on two heterogeneous photochemical reactions to the implementation of the photolysis of water on the border TiO_2-H_2O and on the formation of the catalytic complex. Kinetic methods confirmed the possibility of electrochemical generation of titanium sulfate(III) in sulfuric acid media.

Keywords: titanium dioxide, hydration, a heterogeneous catalyst complex, the photoelectric effect, hydrogen peroxide, titanium sulfate(III).

Поступила в редакцію 28.01.2013 г.