

## Фотодеградація бензолу у водному розчині на допованому нітрогеном $\text{TiO}_2$ , нанесеному на силікагель

О.В. Санжак, Д.В. Браженик, Ф.А. Азімов, В.О. Зажигалов

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13;  
E-mail: Sanzhakalena@bigmir.net

Процес фотокаталітичної деструкції бензолу досліджували на серії  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  каталізаторів. Синтез зразків проводили методом одностадійного нанесення  $\text{TiO}_2$  з використанням  $\text{TiCl}_4$  та сечовини на поверхню силікагелю марки КСГС. Було досліджено вплив температурної обробки (300–600 °С) на властивості отриманих зразків. Фізико-хімічними методами встановлено утворення на поверхні носія нанорозмірного шару нітрогеновмісного оксиду титану. Показано, що синтезовані нанесені зразки проявляють фотокаталітичну активність в деградації бензолу при опроміненні видимим світлом, на відміну від масивного оксиду титану, який є неактивним в цьому діапазоні. Встановлено залежність фотоактивності зразків від температури їх термообробки. Високу активність відмічено для зразка, прожареного при 500 °С. Підвищення температури термічної обробки до 600 °С веде до зниження активності синтезованих зразків, що може бути пов'язано як зі зменшенням кількості нітрогену в матриці оксиду титану, так і з агломерацією частинок оксиду та його частковим переходом в неактивний в фотопроцесах рутил.

**Ключові слова:**  $\text{N-TiO}_2$ , силікагель, бензол, фотокаталітична деструкція, допування

### Вступ

Однією з важливих проблем сьогодення є очищення стічних і промислових вод. Промислові стоки можуть містити практично всі існуючі хімічні речовини: важкі метали, феноли, формальдегіди, органічні розчинники (ксилол, бензол, толуол). Фотокаталітичне окиснення є однією з найбільш екологічно чистих технологій переробки органічних токсичних забруднюючих речовин безпосередньо під дією сонячного опромінення.

Відомо, що  $\text{TiO}_2$  є одним з ефективних фотокаталізаторів для деструкції екологічно небезпечних речовин. Він демонструє високу фотокаталітичну активність, стабільні хімічні властивості і має відносно низьку вартість [1]. Основним недоліком цього каталізатора є поглинання лише в УФ зоні спектру, яка складає менше 5 % всього сонячного випромінювання [2], що значно звужує його практичне використання. Для підвищення його ефективності у видимій області спектру, одним з перших, було запропоновано його допування катіонами перехідних металів [3, 4], але основними недоліками отриманих матеріалів були їх низька термічна стабільність та схильність до формування центрів рекомбінації носіїв заряду [5]. Після публікації роботи [6], значну увагу привернула перспектива допування діоксиду титану атомами неметалів (зокрема такими як N [7], C [8], S [9], P [10] та F [11]). Серед цих домішок нітроген вважається найбільш ефективним

допантом завдяки тому, що має близький до кисню розмір, здатність утворювати метастабільні центри  $A\dot{X}$  та малу енергію іонізації [12].

З іншого боку, при фотокаталізі під дією опромінення знаходиться лише зовнішня поверхня каталізатора, тому масивний каталізатор фактично відіграє роль носія. Виходячи з цього, перспективним є створення нанесених систем, на поверхні яких знаходиться фотоактивна фаза, а як носії можуть бути використані механічно міцні гранули та пласкі профільні композити. Використання нанесених каталізаторів дає можливість збільшити їх робочу поверхню, в першу чергу зовнішню поверхню, на яку потрапляє випромінювання, підвищити їх термічну і механічну стійкість та полегшити їх видалення з реакційної суміші.

У даній роботі реалізовано одностадійний синтез нітрогеновмісного діоксиду титану, нанесеного на силікагель, та досліджено його каталітичну активність в реакції фотодеструкції бензолу.

### Матеріали та методи

Як оксидний носій використовували силікагель марки КСГМ ( $S_{\text{num}} = 530 \text{ м}^2/\text{г}$ ) з діаметром гранул 1–3 мм, попередньо оброблений в розчині  $\text{HNO}_3$  та промитий 3 рази дистильованою водою. В колбі (на льодяній бані) змішували 2 мл  $\text{TiCl}_4$  (5,6 М) з 40 мл насиченого розчину сечовини (при одержанні зразка  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  сечовину не додавали) та при постійному перемішуванні додавали 50 г силікагелю (теоретична кількість діокси-

Таблиця 1. Структурно-сорбційні характеристики синтезованих зразків

Зразок	$S_{\text{птг}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{сум}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мікро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$R_{\text{пор}}, \text{нм}$
SiO <sub>2</sub>	530	0,46	0,41	0,02	1,68
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	488	0,39	0,36	0,02	1,62
N-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 400	470	0,35	0,33	0,02	1,61
N-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 500	478	0,41	0,38	0,02	1,71
N-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 600	498	0,45	0,40	0,02	1,80

ду титану становить близько 0,9 ваг. %). Після перемішування протягом 1 год зразки сушили при 90 °С та прожарювали на повітрі при 400–600 °С впродовж 3 год. (Символ при зразку визначає температуру його попередньої обробки).

Властивості синтезованих зразків досліджували з використанням ІЧ-спектроскопії, низькотемпературної адсорбції нітрогену та спектроскопії в УФ та видимій області. ІЧ-ФП спектри реєстрували при кімнатній температурі в атмосфері повітря на спектрометрі Spectrum One (Perkin Elmer) в діапазоні 4500–400 см<sup>-1</sup> в режимі пропускання (масове співвідношення зразок/КBr = 1:20). Ізотерми адсорбції–десорбції азоту при 77 К одержано з використанням приладу NOVA-2200e Gas Sorption Analyzer (Quantachrome Corp., США). За даними адсорбції методом BET та з кривих десорбції за методом ВІН розраховано питому поверхню та розподіл пор за розмірами. Для дослідження оптичних властивостей зразків використовували спектроскопію в УФ та видимій області (UV-2450 Shimadzu). В зв'язку з тим, що діоксид титану є непрямим напівпровідником [13], ширину забороненої зони зразків оцінювали по дотичним лініям на графіку, побудованому в координатах модифікованої функції Кубелки-Мунка та довжини випромінювання. В цьому випадку оціночний розрахунок можна зробити, використовуючи рівняння  $E_g = hc/\lambda$ , де  $h$  – стала Планка,  $c$  – швидкість світла та  $\lambda$  – довжина хвилі червоного зсуву.

Морфологія поверхні зразків досліджена методом скануючої електронної мікроскопії на приладі JSM-6490 при попередньому напиленні на поверхню зразків наночастинок золота.

Дослідження складу поверхні методом рентгенофотоелектронної спектроскопії (РФЕС) проводили на спектрометрі, обладнаному напівсферичним аналізатором (SES R 4000, GammaData Scienta) та відкаліброваному згідно з ISO 15472:2001 (ІКФХП ПАН, м. Краків, Польща). Для збудження зразка застосовували анод з магнію, з енергією K<sub>a</sub>-лінії 1253,6 еВ. Спектри калібрували по лінії C 1s-електронів з енергією зв'язку електронів 285 еВ. Спектри було проаналізовано та обчислено за допомогою програмного забезпечення CasaXPS 2.3.10. Фон апроксимували за алгоритмом Ширлі, а детальні спектри описували за допомогою функції Фойта.

Активність синтезованих зразків була досліджена в

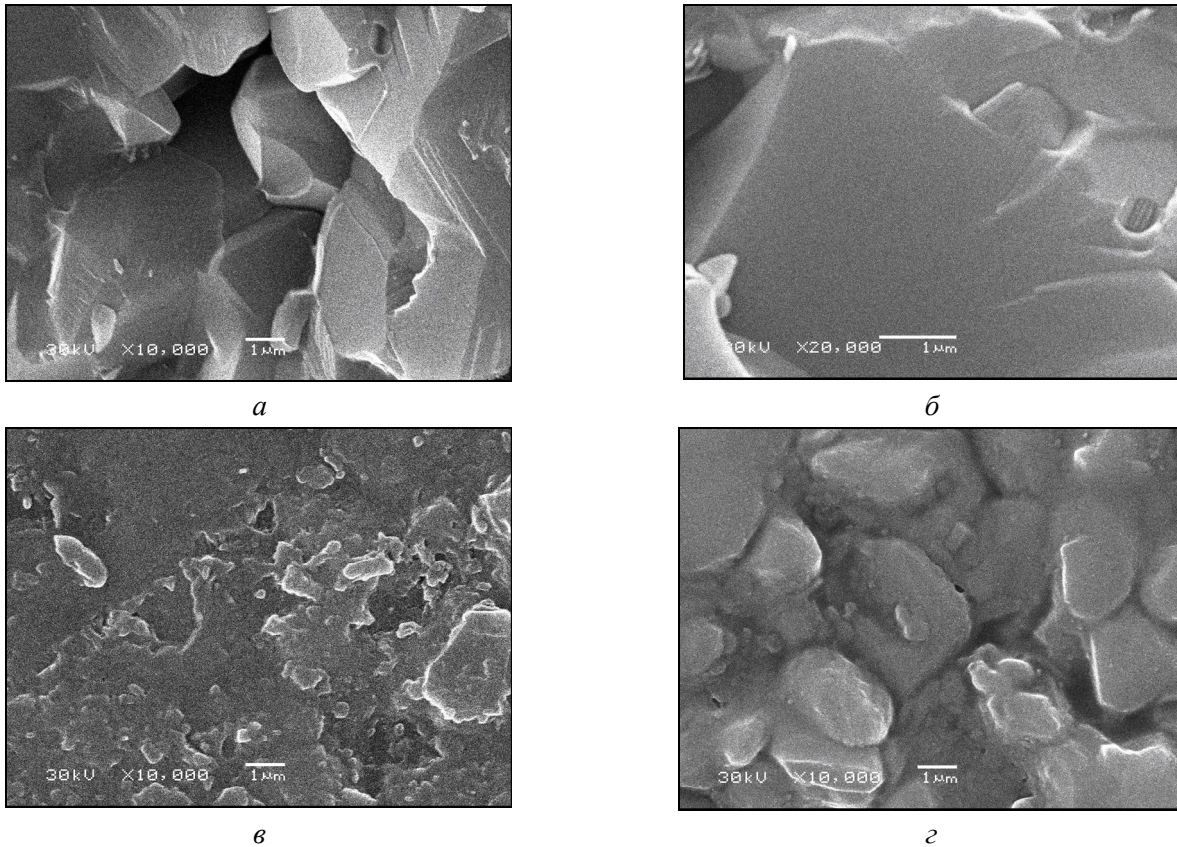
реакції фотодеструкції водних розчинів бензолу (50 ГДК). Аналіз вмісту бензолу у вихідній суміші та після проведення фотокаталітичної реакції проводили на газовому хроматографі SelmiChrom-1, обладнаному ПД. Для аналізу використовували метрову колонку, заповнену Porapak-Q, яка дозволяє аналізувати не лише бензол, але й інші органічні продукти його окиснення.

Для досліджень фотокаталітичної активності було сконструйовано експериментальну установку з декількох послідовно з'єднаних кварцових трубок, які було заповнено каталізатором. Сумарна кількість каталізатора у реакційних трубках становила 15 г. Ці кварцові трубки розміщували по периметру, біля стінок циліндричного реактору, в центрі якого було джерело опромінення, в якості яких використовували 125 Вт ртутну або 70 Вт натрієву лампи високого тиску, вертикально розміщені в кварцовому проточному холодильнику. Для досягнення сорбційної рівноваги усі зразки витримували у темряві при подачі робочого розчину впродовж 60 хв. Циркуляцію робочого розчину (бензол–вода) у реакторі (кварцових трубках з каталізатором) та охолодження холодильника здійснювали за допомогою перистальтичного насоса з паралельними каналами.

#### Результати та їх обговорення

Результати дослідження структурно-сорбційних параметрів синтезованих зразків наведено у табл. 1. З наведених даних видно, що нанесення на поверхню силікагелю як чистого, так і нітрогенвмісного TiO<sub>2</sub> та його обробка при різних температурах практично не впливають на структурно-сорбційні властивості носія. Незначне зменшення значення питомої поверхні, об'єму пор та їх середнього радіуса ( $R_{\text{пор}}$ ), у порівнянні з вихідним носієм, може бути пов'язано з тим, що нанесений активний компонент лише частково покриває макро та мезопори, звужуючи їх. Таким чином, одержані результати показують, що основна маса активного компонента знаходиться на зовнішній поверхні носія.

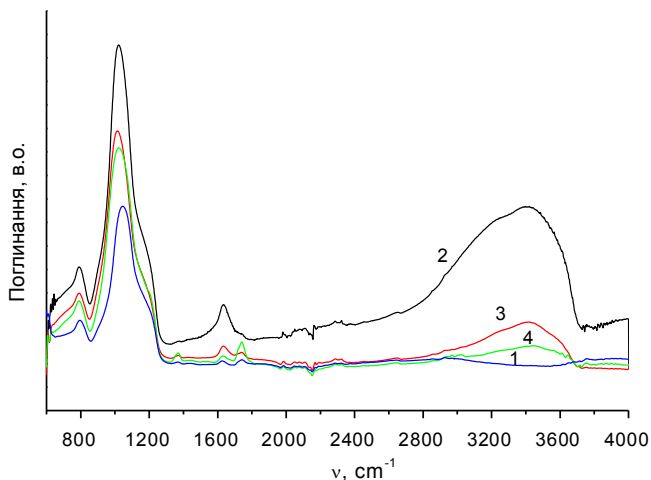
Покриття поверхні носія активним компонентом демонструють також дані, одержані методом СЕМ (рис. 1). Як можна побачити, поверхня вихідного зразка TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> практично покрита активним компонентом (рис. 1, б), але його термічна обробка веде до деякого відновлення морфології вихідного носія, при цьому на поверхні носія залишається шар активного компонента, що можна побачити з порівняння даних, представлених на рис. 1, а та г). Теоретичний розраху-



**Рис. 1.** Мікрофотографії поверхні зразків (СЕМ): *а* – вихідний  $\text{SiO}_2$ , *б* –  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , *в* –  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  400, *г* –  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  500

нок покриття поверхні носія оксидом титану, проведений з даних про питому поверхню зразка, кількість нанесеного титану та прийнятого з кристалографічних даних  $\text{TiO}_2$  розміру однієї структурної одиниці  $\text{O-Ti-O}$  –  $0,5 \text{ nm}^2$ , показує, що на поверхні носія знаходиться близько 100 моношарів оксиду. Це еквівалентно покриттю оксидом титану товщиною близько 40–50 нм.

На рис. 2 наведено ІЧ-спектри нанесених на силікагель зразків  $\text{TiO}_2$ . В ІЧ-діапазоні всі зразки мають прак-



**Рис. 2.** ІЧ-спектри зразків  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  та  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$ , прожарених при 400–600 °С. 1 –  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ; 2 –  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  400; 3 –  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  500; 4 –  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  600

тично ідентичні смуги коливань. Інтенсивний пік в межах  $600\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$  може бути віднесений до сильних поздовжніх коливань зв'язків  $\text{Ti-O}$  та  $\text{Ti-O-Ti}$ . Піки, що знаходяться при  $3400$  і  $1620 \text{ cm}^{-1}$  відносяться до коливань гідроксильних груп на поверхні і зв'язку  $\text{O-H}$  у складі дисоційованої чи молекулярно-сорбованої води, відповідно [14]. Варто відмітити, що інтенсивність даних піків у зразка  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  400 значно вища, ніж у випадку інших зразків, що вказує на більшу кількість поверхнево-сорбованої води та гідроксильних груп, що відіграють важливу роль у фотокаталітичних реакціях. Відомо, що гідроксильні групи можуть захоплювати фотоіндуковані дірки ( $h^+$ ) при опроміненні та утворювати гідроксильні радикали ( $\cdot\text{OH}$ ), яким притаманна висока окисна здатність. Інтенсивний пік в межах  $1020\text{--}1050 \text{ cm}^{-1}$  може бути віднесений до атомів нітрогену, вбудованих в матрицю діоксиду титану [15], а піки при  $1740 \text{ cm}^{-1}$  відповідають оксигенвмісним сполукам нітрогену ( $\text{N}_x\text{O}_y$ ) [15].

Результати дослідження зразків методом РФЕС наведено у табл. 2. Вони показують, що для спектру  $\text{Si } 2p$ -електронів не фіксується жодних змін при нанесенні оксиду титану чи нітрогенвмісного оксиду титану.

Лише один пік з  $E_{\text{зв}}$ , яка дорівнює  $104,0 \pm 0,3 \text{ eV}$ , і має значення, характерне для оксиду кремнію, фіксується у всіх досліджених зразках. Для спектру  $\text{O } 1s$ -електронів, як вихідного носія, так і зразка з нанесеним

Таблиця 2. Характеристики синтезованих зразків за методом РФЕС та ширина забороненої зони

Зразок	Енергія зв'язку електронів, еВ (РФЕС)			E <sub>зв</sub> , еВ
	O 1s	Ti 2p <sub>3/2</sub>	N 1s	
P-25	Не досліджували			3,3
SiO <sub>2</sub>	529,7; 531,4; 534,4	–	–	Не досліджували
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	529,9; 531,6; 534,7	459,2	–	2,7
N–TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 400	527,6; 529,6; 531,3; 534,2; 535,8	457,9; 459,1; 460,3	396,1; 398,2; 400,3	2,53
N–TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 500	527,9; 529,9; 531,7; 534,6; 536,0	458,0; 459,1; 460,5	398,4; 400,5	2,12
N–TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 600	528,0; 530,0; 531,6; 534,7	458,3; 459,3	400,2	2,06

оксидом титану, характерна наявність трьох піків, які відповідають кисню решітки оксидів ( $529,7 \pm 0,2$  еВ), карбонатному кисню C=O ( $531,4 \pm 0,3$  еВ) та кисню гідроксильних груп ( $534,4 \pm 0,3$  еВ), який має найбільшу інтенсивність. Після одночасного впровадження нітрогену та оксиду титану в спектрі O1s-електронів одержаного зразка (після його прогріву при 400 °C) фіксується наявність 5 піків, при цьому три з них за значенням енергії зв'язку електронів відповідають ідентифікованим вище. Одночасно, в спектрі з'являється пік з  $E_{зв} = 535,8$  еВ, який характерний для адсорбованого зарядженого кисню (O<sup>-</sup> чи O<sub>2</sub><sup>-</sup>), та пік з низьким значенням енергії зв'язку ( $527,6$  еВ). Останній пік може бути пов'язаний з існуванням N–O-зв'язків, з трансфером електронної густини з азоту на кисень. Про утворення подібних угруповань може свідчити також і наявність в спектрі N 1s-електронів піку з енергією зв'язку більше ніж 400 еВ. Одночасно, в спектрі Ti 2p-електронів було зафіксовано наявність піку з  $E_{зв} = 457,9$  еВ, який може характеризувати присутність оксинітридів титану. Про це свідчить також величина розщеплення між основним піками 2p<sub>3/2</sub>- та 2p<sub>1/2</sub>-електронів, яка дорівнює 5,3 еВ, що значно менше ніж у титану у вигляді металу (6,2 еВ) або його оксиду (5,7 еВ), але більше ніж для його нітриду (4,8 еВ).

Одночасно, в спектрі Ti 2p<sub>3/2</sub>-електронів існує пік з енергією зв'язку 459,1 еВ (оксид титану), характерний і для TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, та з'являється низько інтенсивний пік з  $E_{зв} = 460,3$  еВ, для якого значення величини розщеплення дорівнює 4,9 еВ, що може свідчити про формування нітриду титану. На користь цього свідчить і наявність піку N 1s-електронів з енергією зв'язку 396, 1 еВ (пік з  $E_{зв} = 398,2$  еВ може бути віднесений до елементного азоту чи C–N-зв'язків), який має значення, характерне для нітридів металів.

При збільшенні температури обробки зразка до 500 °C практично не відбувається змін в спектрах O1s-, Ti 2p<sub>3/2</sub>-електронів, лише в інтенсивності окремих компонентів, а в спектрі N 1s-електронів фіксується відсутність піку, пов'язаного з нітридом титану.

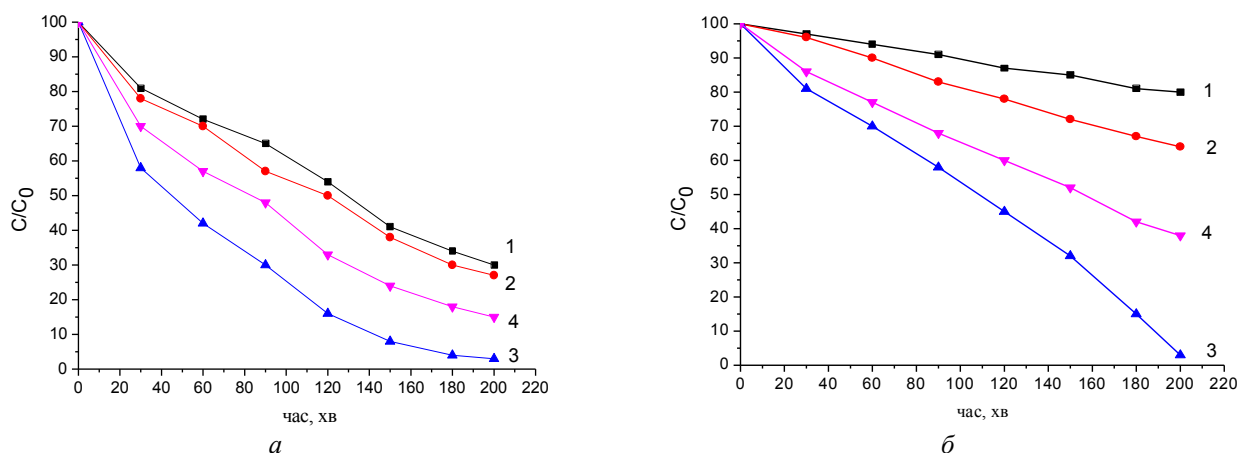
Температурна обробка зразка при 600 °C веде до зміни спектрів всіх цих елементів. Так, в спектрі O 1s-електронів зникає пік, пов'язаний з присутністю адсор-

бованих заряджених форм кисню ( $535,8 \pm 0,2$  еВ), дуже низьку інтенсивність має пік з  $E_{зв} = 528,0$  еВ (N–O), а максимальну інтенсивність демонструє пік кисню решітки оксидів (530,0 еВ). В спектрі N 1s-електронів спостерігається дуже слабкий (на рівні шуму) сигнал при 400,2 еВ від N–O груп. Одночасно, в спектрі Ti 2p-електронів присутні піки при 459,3 еВ (величина розщеплення 5,9 еВ) та 458,3 еВ (величина розщеплення 5,5 еВ). Перший з них характеризує наявність оксиду титану (максимальна інтенсивність) а другий – оксинітриду титану. Деякий зсув  $E_{зв}$  оксинітриду до 458,3 еВ при одночасному збільшенні величини розщеплення, може свідчити про збільшення вмісту кисню в оксинітриді титану.

Як відомо, TiO<sub>2</sub> має значну ширину забороненої зони (3,0–3,3 еВ), що дозволяє йому брати участь у фотокаталітичних процесах лише під дією УФ-випромінення. Допування діоксиду титану нітрогеном дозволяє зменшити значення ширини забороненої зони [16]. Встановлено, що для синтезованих зразків нанесення діоксиду титану та модифікування TiO<sub>2</sub> сечовиною і прожарювання його при різних температурах веде до значного звуження ширини забороненої зони (для порівняння в табл. 2 наведені дані для відомого найбільш активного TiO<sub>2</sub> фотокалізатора – P-25 фірми Degussa). Необхідно відмітити, що одержані результати не зовсім узгоджуються з літературними даними [17–20], одержаними для масивних зразків TiO<sub>2</sub>, допованих нітрогеном, для яких розрахована величина ширини забороненої зони була близькою до значення TiO<sub>2</sub>. Причиною цього може бути формування на поверхні носія тонкого нанорозмірного шару активного компоненту, який містить крім оксиду нітрид та оксинітрид титану. Одночасно відомо, що властивості нанорозмірних структур можуть значно відрізнятися від їх масивних аналогів (TiO<sub>2</sub>) [21].

Результати, одержані при фотокаталітичній деградації бензолу в його водному розчині, наведено на рис. 3. Слід вказати, що жодних проміжних органічних сполук деградації (окиснення) бензолу в продуктах реакції не було встановлено, а хроматографічний аналіз оксидів вуглецю у водному розчині при низькій вихідній концентрації бензолу не дає змоги отримати





**Рис. 3.** Фотодеструкція водних розчинів бензолу (50 ГДК) при опроміненні УФ (а) та видимим (б) світлом. 1 – TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>; 2 – N-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 400; 3 – N-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 500; 4 – N-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 600

кількісні дані. Встановлено, що під дією УФ- та видимого випромінювання серед синтезованих зразків нанесених катализаторів найменшу активність демонструє зразок, який не містить нітрогену. Одночасно слід відмітити, що на відміну від масивного TiO<sub>2</sub> він виявляє активність при опроміненні видимим світлом. Допування нітрогеном збільшує активність нанесених зразків, серед яких найменшу активність виявляє прожарений при 400 °С. Варто відмітити, що після прожарювання даний зразок відрізнявся інтенсивним коричневим забарвленням, що може свідчити про наявність в поверхневому шарі нітриду титану (дані РФЕС). Найбільшу активність при використанні обох джерел випромінювання було зафіксовано на зразку N-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 500. Двократне зменшення вмісту бензолу у розчині при опроміненні ртутною лампою було досягнуто менш ніж за 60 хв, в той час як при опроміненні натрієвою лампою – лише за дві години. В той же час, повне перетворення бензолу, незалежно від типу опромінення, досягається після 3,5 год реакції. Таке підвищення активності катализатора при опроміненні видимим світлом може бути пов'язано з активацією активних центрів катализатора в процесі реакції.

Як показують дані, наведені на рис. 3, підвищення температури термічної обробки до 600 °С негативно впливає на активність катализатора, його активність нижча ніж у зразка, термічно обробленого при 500 °С. Це може бути пов'язано як з частковим заміщенням титану [21], що власне і показують дані РФЕС, а також з фазовим переходом оксиду титану у рутил та агрегацією частинок TiO<sub>2</sub> [22, 23].

Таким чином, встановлено, що формування нітридів та оксинітридів, їх відносний вміст в поверхневому шарі нанесених катализаторів (після температурної обробки) впливає на фотокаталітичні властивості синтезованих зразків.

#### Висновки

У даній роботі показано, що нанесений на силікагель нітрогенвмісний TiO<sub>2</sub> демонструє високу фотока-

талітичну активність в реакції деградації бензолу у водному розчині при опроміненні видимим світлом, на відміну від масивного діоксиду титану. Встановлено, що температура прожарювання зразків суттєво впливає на їх активність в процесі фотодеструкції бензолу у водному розчині. Показано, що оптимальною температурою термічної обробки зразків є 500 °С, що може бути пов'язано з формуванням оптимального шару оксинітриду титану на поверхні носія.

#### Література

1. S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*. 2009. 147. 1–59.
2. X. Qiu, C. Burda. Chemically synthesized nitrogen-doped metal oxide nanoparticles. *Chemical Physics*. 2007. 339. 1–10.
3. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemannt. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 1995. 95(1). 69–96.
4. C. Wang, D.W. Bahnemannt, J.K. Dohrmann. A novel preparation of iron-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Chem. Commun.* 2000. 16. 1539–1540.
5. W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.* 1998. 98(51). 13669–13679.
6. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*. 2001. 293(5528). 269–271.
7. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> powders. *J. Phys. Chem. B*. 2003. 107(23). 5483–5486.
8. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. Carbon-doped anatase TiO<sub>2</sub> powders as a visible-light sensitive photo-

catalyst. *Chem. Lett.* 2003. 32(8). 772–773.

9. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Appl. Phys. Lett.* 2002. 81. 454–456.

10. L. Lin, W. Lin, Y.X. Zhu, B.Y. Zhao, Y.C. Xie. Phosphor-doped titania – a novel photocatalyst active in visible light. *Chem. Lett.* 2005. 34(3). 284–285.

11. Xiaoxia Lin, Fei Rong, Degang Fu, Chunwei Yuan. Enhanced photocatalytic activity of fluorine doped TiO<sub>2</sub> by loaded with Ag for degradation of organic pollutants. *Powder Tech.* 2012. 219. 173–178.

12. C.H. Park, S.B. Zhang, S.H. Wei. Origin of *p*-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective. *Phys. Rev. B.* 2002. 66. 073202.

13. F.P. Koffyberg, K. Dwight, A. Wold. Interband transitions of semiconducting oxides determined from photoelectrolysis spectra. *Solid State Comm.* 1979. 30(7). 433–437.

14. L. Ren, X. T. Huang, F. L. Sun, H. Xe. Preparation and characterization of doped TiO<sub>2</sub> nanodandelion. *Mat. Lett.* 2007. 61. 427–431.

15. H. Li, J. Li, Y. Huo. Highly Active TiO<sub>2</sub>N Photocatalysts Prepared by Treating TiO<sub>2</sub> Precursors in NH<sub>3</sub>/Ethanol Fluid under Supercritical Conditions. *J. Phys. Chem. B.* 2006. 110(4). 1559–1565.

16. A. Y. Choi, Ch.-Hee Han. FTIR Investigation of Sonochemically N-Doped TiO<sub>2</sub> Nano Powder. *JNN.* 2016. 16(10). 11109–11112.

17. Colmenares J. C., Xu Y. *Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Green Applications*. Berlin, Springer, 2016. 419 p.

18. G. Wei, M. Tingli. *Low-cost nanomaterials*. London, Springer, 2014. 488 p.

19. M. Bellardita, M. Addamo, A. Di Paola. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> systems. *Journal of Hazardous Materials.* 2010. 174(1–3). 707–713.

20. Anderson C., Bard A. An Improved Photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Prepared by a Sol-Gel Synthesis. *Journal of Physical Chemistry.* 1995. 99(24). 9882–9885.

21. Крюков А.И., Строюк А.Л., Кучмий С.Я., Походенко В.Д. Нано-фотокатализ. К.: Академперіодика, 2013. – 618 с.

22. V.-C. Nguyen, T.-V. Nguyen. Photocatalytic decomposition of phenol over N-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst under natural sunlight. *Journal of Experimental Nanoscience.* 2009. 4(3). 233–242.

23. Geshan Zhang, Yong Cai Zhang, Mallikarjuna Nadagouda, Changseok Han, Kevin O'Shea, Said M. El-Sheikh, Adel A. Ismail, Dionysios D. Dionysiou. Visible light-sensitized S, N and C co-doped polymorphic TiO<sub>2</sub> for photocatalytic destruction of microcystin-LR. *Appl. Catal. B.* 2014. 144. 614–621.

24. Chee Yang Teh, Ta Yeong Wu, Joon Ching Juan. Facile sonochemical synthesis of N,Cl-codoped TiO<sub>2</sub>: Synthesis effects, mechanism and photocatalytic performance. *Catal. Today.* 2015. 256(2). 365–374.

## References

1. S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today.* 2009. 147. 1–59.

2. X. Qiu, C. Burda. Chemically synthesized nitrogen-doped metal oxide nanoparticles. *Chemical Physics.* 2007. 339. 1–10.

3. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 1995. 95(1). 69–96.

4. C. Wang, D.W. Bahnemann, J.K. Dohrmann. A novel preparation of iron-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Chem. Commun.* 2000. 16. 1539–1540.

5. W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.* 1998. 98(51). 13669–13679.

6. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science.* 2001. 293(5528). 269–271.

7. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> powders. *J. Phys. Chem. B.* 2003. 107(23). 5483–5486.

8. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. Carbon-doped anatase TiO<sub>2</sub> powders as a visible-light sensitive photocatalyst. *Chem. Lett.* 2003. 32(8). 772–773.

9. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Appl. Phys. Lett.* 2002. 81. 454–456.

10. L. Lin, W. Lin, Y.X. Zhu, B.Y. Zhao, Y.C. Xie. Phosphor-doped titania – a novel photocatalyst active in visible light. *Chem. Lett.* 2005. 34(3). 284–285.

11. Xiaoxia Lin, Fei Rong, Degang Fu, Chunwei Yuan. Enhanced photocatalytic activity of fluorine doped TiO<sub>2</sub> by loaded with Ag for degradation of organic pollutants. *Powder Tech.* 2012. 219. 173–178.

12. C.H. Park, S.B. Zhang, S.H. Wei. Origin of *p*-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective. *Phys. Rev. B.* 2002. 66. 073202.

13. F.P. Koffyberg, K. Dwight, A. Wold. Interband transitions of semiconducting oxides determined from photoelectrolysis spectra. *Solid State Comm.* 1979. 30(7). 433–437.

14. L. Ren, X. T. Huang, F. L. Sun, H. Xe. Preparation and characterization of doped TiO<sub>2</sub> nanodandelion. *Mat. Lett.* 2007. 61. 427–431.

15. H. Li, J. Li, Y. Huo. Highly Active TiO<sub>2</sub>N Photocatalysts Prepared by Treating TiO<sub>2</sub> Precursors in NH<sub>3</sub>/Ethanol Fluid under Supercritical Conditions. *J. Phys. Chem. B.* 2006. 110(4). 1559–1565.

16. A. Y. Choi, Ch.-Hee Han. FTIR Investigation of Sonochemically N-Doped TiO<sub>2</sub> Nano Powder. *JNN.* 2016. 16(10). 11109–11112.

17. Colmenares J. C., Xu Y. *Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Green Applications*. Berlin,

Springer, 2016. 419 p.

18. G. Wei, M. Tingli. *Low-cost nanomaterials*. London, Springer, 2014. 488 p.

19. M. Bellardita, M. Addamo, A. Di Paola. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> systems. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. 174(1–3). 707–713.

20. Anderson C., Bard A. An Improved Photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Prepared by a Sol-Gel Synthesis. *Journal of Physical Chemistry*. 1995. 99(24). 9882–9885.

21. Kryukov A.I., Stroyuk A.L., Kuchmii S.Ya, Pokhodenko V.D. Nanophotocatalysis (Rus). K., Akadempriodika, 2013. – 618 p.

22. V.-C. Nguyen, T.-V. Nguyen. Photocatalytic decomposition of phenol over N-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst under natural sunlight. *Journal of Experimental Nanoscience*.

2009. 4(3). 233–242.

23. Geshan Zhang, Yong Cai Zhang, Mallikarjuna Nadagouda, Changseok Han, Kevin O'Shea, Said M. El-Sheikh, Adel A. Ismail, Dionysios D. Dionysiou. Visible light-sensitized S, N and C co-doped polymorphic TiO<sub>2</sub> for photocatalytic destruction of microcystin-LR. *Appl. Catal. B*. 2014. 144. 614–621.

24. Chee Yang Teh, Ta Yeong Wu, Joon Ching Juan. Facile sonochemical synthesis of N,Cl-codoped TiO<sub>2</sub>: Synthesis effects, mechanism and photocatalytic performance. *Catal. Today*. 2015. 256(2). 365–374.

Надійшла до редакції 24.10.2018

## Фотодеградация бензола в водном растворе на допированном азотом TiO<sub>2</sub>, нанесенном на силикагель

*Е.В. Санжак, Д.В. Бражник, Ф.А. Азимов, В.А. Зажигалов*

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,  
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13;  
e-mail: Sanzhakalena@bigmir.net*

Процесс фотокаталитической деструкции бензола исследован на серии N-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов. Для синтеза образцов использован метод одностадийного нанесения TiO<sub>2</sub> с применением смеси TiCl<sub>4</sub> и мочевины на поверхность силикагеля марки КСГС. Изучено влияние термообработки (300–600 °С) на свойства полученных образцов. Физико-химическими методами установлено формирование наноразмерного слоя оксида титана, в котором присутствует азот, на поверхности носителя. Показано, что синтезированные нанесенные образцы проявляют фотокаталитическую активность в деградации бензола при освещении видимым светом, в отличие от массивного оксида титана, который является неактивным в этом диапазоне. Установлена зависимость фотоактивности образцов от температуры их термообработки, высокую активность показал образец, прокаленный при 500 °С. Повышение температуры термической обработки до 600 °С ведет к снижению активности синтезированных образцов, что может быть связано как с уменьшением количества азота в матрице оксида титана, так и с агрегацией частиц оксида и его частичным переходом в неактивный в фотопроцессах рутил.

**Ключевые слова:** N-TiO<sub>2</sub>, силикагель, бензол, фотокаталитическая деструкция, допирование

## Photodegradation of benzene in aqueous solution using nitrogen doped TiO<sub>2</sub> supported on silica gel

*O.V. Sanzhak, D.V. Brazhnyk, F.A. Azimov, V.A. Zazhigalov*

*Institute for sorption and problems of endoecology, NAS of Ukraine,  
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine;  
E-mail: Sanzhakalena@bigmir.net*

The purification of industrial wastewater is one of the most important problems nowadays. Industrial wastes can contain practically all existing chemical substances: heavy metals, phenols, formaldehyde, organic solvents (xylene, benzene, and toluene) etc. The photocatalysis is one of the environmental friendly technologies used for the removal (degradation) of the toxic organic pollutants which can be realized directly under the solar radiation. As result, great attention is paid to the use of titanium dioxide as effective photocatalyst for hazardous substances destruction. The disadvantage of this catalyst connected with its absorption of UV radiation, which is only 5 % of the sunshine spectrum. So, one of the main goals for an increase of the TiO<sub>2</sub> usage as effective photocatalyst is the shift its absorption spectrum in the visible region. Consequently the intensive studies are connected with titania doping by various impurities, including nitrogen. Another technological disadvantage of TiO<sub>2</sub> is its using in form of dispersed (particles with mm or μm size) powders.

The photocatalytic decomposition of benzene was carried out on N-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts. For the synthesis of samples, the method of one-step deposition of TiO<sub>2</sub> using a mixture of TiCl<sub>4</sub> and urea on the surface of silica gel was used. The effect of heat treatment (300–600 °C) on the properties of the obtained samples was studied. Physicochemical methods established the formation of a nanosized layer of titanium oxide, in which nitrogen is present, on the surface of the support. It was shown that the synthesized supported samples exhibit photocatalytic activity in the degradation of benzene under visible light irradiation, unlike massive titanium oxide, which is inactive in this range. From the comparison of photocatalytic activity of N-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> samples prepared by different annealing temperature, it was found that sample annealed at 500 °C was the most active. Increasing of the heat treatment temperature to 600 °C leads to a decrease in the activity of the synthesized samples. This may be due to both a decrease in the amount of nitrogen in the titanium oxide matrix and the aggregation of oxide particles and its partial transformation to inactive rutile phase.

**Key words:** N-TiO<sub>2</sub>, silica, benzene, photocatalytic decomposition, doping