

УДК 539.216.2, 541.145

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОКРЫТИЙ ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА НА АЛЮМИНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2017 г. А. В. Баглов^{1,*}, Н. М. Денисов¹, В. Е. Борисенко¹,
В. В. Углов², А. А. Малашевич²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Беларусь, 220013 Минск, ул. П. Бровки, 6

²Белорусский государственный университет, Беларусь, 220030 Минск, пр. Независимости, 4
*e-mail: baglov@bsuir.by

Поступила в редакцию 23.11.2016 г.

Покрyтия из диоксида титана, содержащие кристаллические частицы диоксида титана размером 10–20 и 100–300 нм или их комбинацию, сформированы золь-гель-методом на поверхности алюминиевой подложки. Рентгенофазовый анализ пленок зафиксировал присутствие в них диоксида титана преимущественно в кристаллической фазе анатаза. По разложению тестового органического красителя (Родамин Б) в водном растворе в условиях его облучения УФ-светом установлено, что наибольшей фотокаталитической активностью обладают покрытия, содержащие одновременно нано- и субмикронные частицы диоксида титана.

Ключевые слова: фотокаталитическая активность, диоксид титана, золь-гель-метод, наночастицы

DOI: 10.7868/S0002337X17110112

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана (TiO_2) считается оптимальным полупроводниковым материалом для использования в качестве фотокатализатора благодаря его высокой химической стабильности, невысокой стоимости, широкой распространенности, нетоксичности для человека и окружающей среды. Он хорошо изучен в связи с его использованием при изготовлении датчиков газа и влажности [1], фотокатализаторов [2–5], антибактериальных покрытий [6], электрохромных материалов [7, 8], солнечных элементов [9–12], оптических волноводов [13] и тонкопленочных конденсаторов [14, 15].

Золь-гель-метод синтеза TiO_2 хорошо зарекомендовал себя в получении тонкопленочных покрытий на различных подложках [14–16]. Его достоинствами являются технологическая простота, однородность формируемых покрытий, точный контроль их состава. Однако ограничивающим фактором в этом методе остается возможность получения покрытий толщиной более 300 нм с развитой наноструктурированной поверхностью, что особенно актуально для фотокаталитических применений этого материала.

Целью данной работы является разработка экспериментальной золь-гель-технологии формирования на алюминиевых подложках покрытий из TiO_2 толщиной до 2 мкм с развитой поверхностью

с использованием нано- и субмикронных кристаллических частиц TiO_2 , добавляемых в исходный золь, исследование структуры, фазового состава и фотокаталитических свойств этих покрытий. Алюминий в качестве материала подложки для фотокаталитического покрытия представляет особый практический интерес благодаря его высокой электро- и теплопроводности, пластичности, коррозионной стойкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на подложках размером 16×25 мм, вырезанных из фольги толщиной 1 мм из алюминия технической чистоты марки А0 (ГОСТ 11069-2001). Предварительная подготовка поверхности алюминия включала следующие операции химической обработки:

— очистка от органических загрязнений промыванием в пропанол-2 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) при 20 °С в течение 2 мин;

— очистка от неорганических загрязнений (для улучшения микрорельефа поверхности и ее смачиваемости) травлением в 10%-ном водном растворе гидроксида натрия (NaOH) при 45 °С в течение 1 мин.

После каждого этапа химической обработки образцы промывали в дистиллированной воде

и высушивали в потоке теплого (около 60 °С) воздуха.

Покрытия из TiO_2 на поверхности алюминиевой подложки формировали золь-гель-методом с использованием четырех составов золь. Первый – базовый состав – включал 0,788 г тетраизопропоксида титана ($\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$) в качестве прекурсора, 3,7 г этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и 3,7 г бутанола-1 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) в качестве растворителя, 0,166 г ацетилацетона ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) в качестве стабилизатора и 0,1 г дистиллированной воды для гидролиза прекурсора. Второй состав формировали диспергированием в базовом составе порошка коммерческих наночастиц TiO_2 Degussa (Evonik) P90 (размер частиц 10–20 нм, 90% анатаз, 10% рутил). В третьем составе в качестве добавки в золь использовали стандартный порошок из частиц TiO_2 с размером 100–300 нм (субмикронных частиц), который обычно добавляют в органические краски для придания им белого цвета. Четвертый состав включал добавки обоих типов частиц в весовой пропорции 1:1. Массовая

доля частиц TiO_2 в золе во всех случаях составляла 7,4%.

Нанесение золь на алюминиевые подложки проводили методом окунания. Образцы вертикально погружали в золь со скоростью 10 мм/с на 1 мин, после чего извлекали с такой же скоростью. Затем их высушивали на воздухе при 200 °С в течение 3 мин. Операции погружения в золь, извлечения и сушки осуществляли 4 раза для формирования 4 слоев пленки TiO_2 . Для удаления остатков растворителя и синтеза TiO_2 образцы подвергали термообработке в муфельной печи при 500 °С на воздухе в течение 30 мин. Толщина сформированных таким образом покрытий, оцененная при помощи растровой электронной микроскопии, составляла порядка 200 нм при использовании золя без добавок и 1,5–2 мкм при использовании экспериментальных составов золя с добавками частиц различного размера.

Структуру поверхности экспериментальных образцов анализировали с помощью растровой

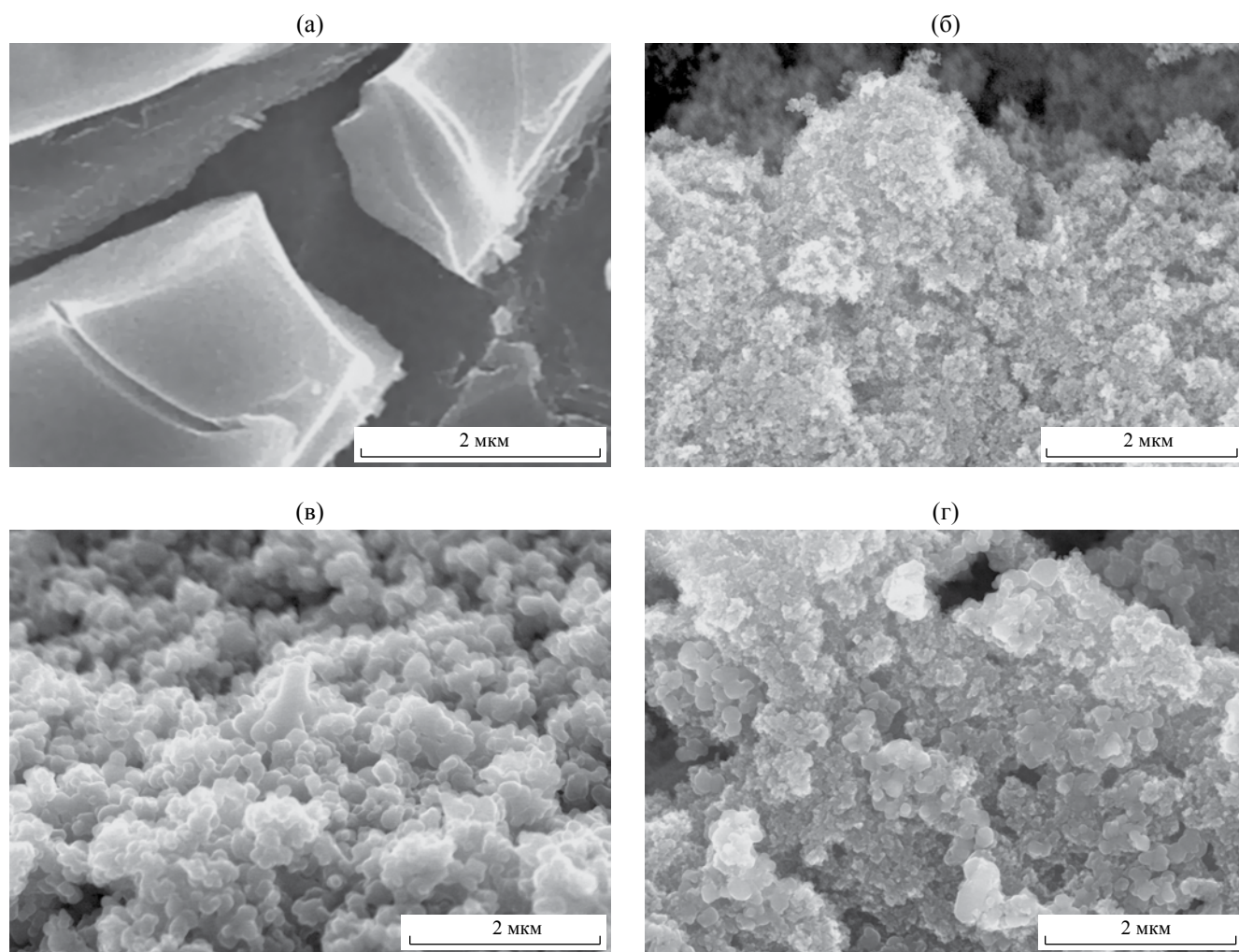


Рис. 1. Поверхность покрытий, сформированных из базового золя (а), базового золя с добавлением частиц TiO_2 размером 10–20 нм (б), частиц TiO_2 размером 100–300 нм (в) и комбинации этих частиц (г).

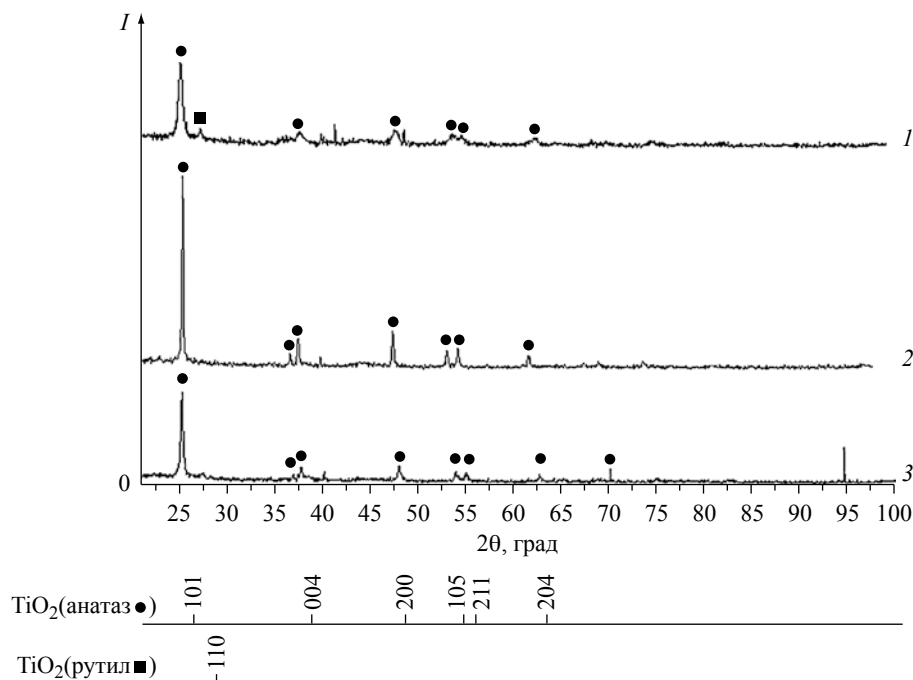


Рис. 2. Дифрактограммы покрытий, сформированных из базового золя с добавлением частиц TiO_2 размером 10–20 нм (1), частиц TiO_2 размером 100–300 нм (2) и комбинации этих частиц (3).

электронной микроскопии (РЭМ). Рентгенофазовый анализ (РФА) (дифрактометр ДРОН-4, CuK_α -излучение, $\lambda = 1,54179 \text{ \AA}$) использовали для определения состава сформированных покрытий. Их фотокаталитическую активность оценивали по разложению тестового красителя Родамина Б в водном растворе (10 мг/л), облучаемом УФ-светом от ртутной газоразрядной лампы (I-линия, $\lambda = 365 \text{ нм}$). Для этого 3 г тестового раствора наливали в чашку Петри диаметром 35 мм. Затем в раствор полностью погружали образец. Ртутную газоразрядную лампу мощностью 8 Вт располагали на расстоянии 40 мм от поверхности образца. Длительность экспозиции составляла 120 мин. В процессе экспонирования раствор перемешивали, размещая чашку Петри на электромеханическом встряхивателе с орбитальной траекторией встряхивания (диаметр орбиты 4,5 мм) и частотой вращения 180 об/мин. Изменение концентрации красителя в растворе определяли по оптическим спектрам его поглощения в диапазоне длин волн 300–900 нм, записанным на одноканальном спектрофотометре Proscan MC122 при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура поверхности покрытий, полученных с использованием четырех различных составов золь, показана на рис. 1.

Покрытие, сформированное из базового золя (рис. 1а), состоит из плоских островков размером

2–5 мкм с расстояниями между ними 1–3 мкм. Вероятно, образование этих островков связано с различием в коэффициентах термического расширения Al ($23,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и TiO_2 ($9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), приводящим к возникновению механических напряжений в исходной гель-пленке при ее термообработке при 500 °С. Их релаксация сопровождается нарушением исходной сплошности покрытия.

Покрытия, сформированные из золь, содержащих нано- и субмикронные частицы TiO_2 , (рис. 1б–1г), являются сплошными, имеют зернистую структуру и достаточно развитый рельеф поверхности. Размер зерен соответствует размеру частиц, добавленных в исходный золь. При использовании добавок с двумя типоразмерами частиц TiO_2 структура покрытия представляет собой агломераты из субмикронных частиц, на поверхности которых располагаются наночастицы. Такая гибридная поликристаллическая структура способствует созданию благоприятных условий для релаксации механических напряжений, возникающих вследствие разницы в коэффициентах термического расширения материала подложки и материала покрытия.

РФА показал, что доминирующей кристаллической фазой TiO_2 во всех сформированных покрытиях является анатаз с преимущественной ориентацией кристаллитов (101) (рис. 2). Присутствие рутила надежно установлено лишь в случае использования порошка Degussa P90, в котором данная фаза присутствует исходно. При этом в покрытиях, содержащих частицы обоих типоразмеров, а также

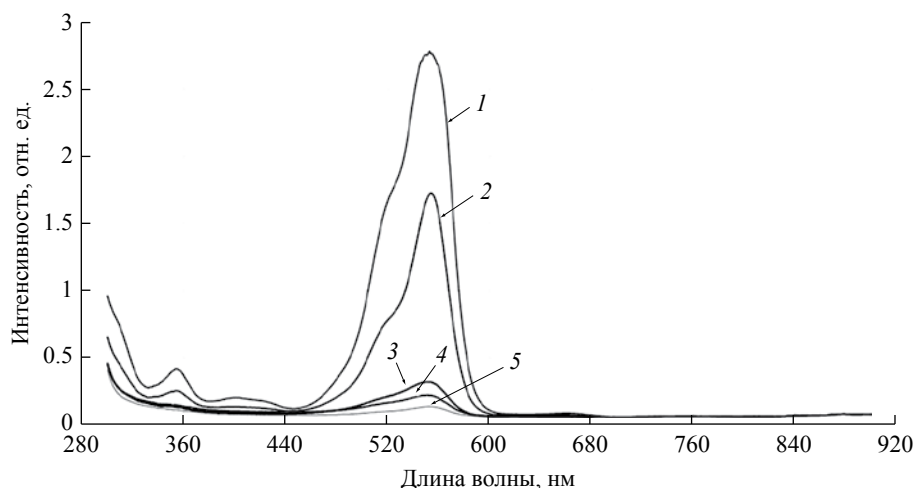


Рис. 3. Оптические спектры поглощения водного раствора Родамина В до (1) и после облучения УФ-светом с длиной волны 365 нм в присутствии фотокаталитических покрытий из TiO_2 на алюминиевой подложке из зольей, не содержащих частиц TiO_2 (2) и содержащих наночастицы TiO_2 размером 10–20 нм (3), субмикронные частицы TiO_2 размером 100–300 нм (4) и комбинацию этих частиц (5).

в покрытиях из субмикронных частиц интенсивность сигнала от рутила находится в пределах уровня шумов. Это может быть связано с эпитаксиальной перестройкой кристаллической решетки наночастиц со структурой рутила, конденсирующихся в процессе термообработки на поверхности субмикронных частиц со структурой анатаза.

Фотокаталитическая активность сформированных покрытий, оцененная по степени разложения Родамина В в водном растворе в условиях его облучения УФ-излучением, существенно зависит от состава исходного золя. Как видно из спектров поглощения этого раствора, представленных на рис. 3, наиболее интенсивно разложение красителя происходит в присутствии покрытия, содержащего одновременно нано- и субмикронные частицы TiO_2 .

Относительное уменьшение концентрации Родамина В в растворе при идентичных условиях облучения, оцененное по отношению пиковой интенсивности поглощенного излучения в облученном растворе к пиковой интенсивности поглощения излучения в исходном растворе (на длине волны 556 нм), составило: для базовой композиции – 38%, в присутствии наночастиц – 89%, в присутствии субмикронных частиц – 92% и при одновременном присутствии нано- и субмикронных частиц – 95%. Сопоставляя эти результаты с данными электронной микроскопии структуры поверхности экспериментальных образцов и принимая во внимание практическую идентичность фазового состава сформированных покрытий, можно заключить, что покрытия, содержащие одновременно нано- и субмикронные частицы TiO_2 , имеют наибольшую эффективную площадь поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Добавление нано- и субмикронных кристаллических частиц TiO_2 в титансодержащий золь, используемый для создания фотокаталитически активных покрытий, позволяет решать две практически важные задачи. Во-первых, получать сплошные покрытия на подложках из материала с коэффициентом термического расширения, значительно отличающимся от коэффициента термического расширения TiO_2 . При этом присутствие в исходной композиции уже сформированной кристаллической фазы позволяет ограничить режим термообработки максимальной температурой 500 °С, что дает возможность использовать в качестве материала подложки алюминий, стекло и другие недорогие материалы. Во-вторых, добавки наночастиц TiO_2 позволяют получать более развитую поверхность покрытий, что актуально для интенсификации фотокаталитических процессов с их использованием. Наилучший результат достигается, когда в составе исходного золя присутствуют частицы двух типоразмеров – наночастицы (10–20 нм) и субмикронные частицы (100–300 нм), поскольку в процессе термообработки наночастицы конденсируются на поверхности субмикронных частиц, увеличивая таким образом общую поверхность покрытия, доступную для фотокаталитических реакций.

Использование исследованной комбинации покрытие/подложка перспективно в системах фотокаталитической очистки воды и воздуха от органических загрязнений и патогенных микроорганизмов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Д.В. Жигулина за электронно-микроскопический анализ образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cosnier S., Senillou A., Gratzel M., Comte P., Vlachopoulos N., Renault N.J., Martelet C.* Aglucocebiosensor Based on Enzyme Entrapment within Polypyrrole Films Electrodeposited on Mesoporous Titanium Dioxide // *J. Electroanal. Chem.* 1999. V. 469. Iss. 2. P. 176–181.
2. *Sun W., Zhang S., Liu Z., Wang C., Mao Z.* Studies on the Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution over Pt/PEG-Modified TiO₂ Photocatalysts // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2008. V. 33. Iss. 4. P. 1112–1117.
3. *Liau L.C.-K., Chang H., Yang T.C.-K., Huang C.-L.* Effect of poly(ethylene glycol) Additives on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Films Prepared by Sol-Gel Processing and Low Temperature Treatments // *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* 2008. V. 39. Iss. 3. P. 237–242.
4. *Линник О.П., Жуковский М.А., Старух Г.Н., Смирнова Н.П., Гапоненко Н.В., Ашариф А.М., Хорошко Л.С., Борисенко В.Е.* Фотокаталитическое разложение тетрациклина гидрохлорида на поверхности пленок диоксида титана, модифицированного наночастицами золота // *Журн. прикл. спектроскопии.* 2014. Т. 81. № 6. С. 901–906.
5. *Liang K., Tay B.K., Kupreeva O.V., Orekhovskaya T.I., Lazarouk S.K., Borisenko V.E.* Fabrication of Double-Walled Titania Nanotubes and Their Photocatalytic Activity // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2014. V. 2. P. 991–995.
6. *Denisov N.M., Baglov A.V., Borisenko V.E., Drozdova E.V.* Preparation and Antibacterial Properties of Composite Nanostructures from Titanium and Copper Oxides // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. Iss. 5. P. 523–528.
7. *Dinh N.N., Quyen N.M., Chung D.N., Zikova M., Truong V.-V.* Highly-Efficient Electrochromic Performance of Nanostructured TiO₂ Films Made by Doctor Blade Technique // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2011. V. 95. Iss. 2. P. 618–623.
8. *Campus F., Bonhôte P., Grätzel M., Heinen S., Walder L.* Electrochromic Devices Based on Surface-Modified Nanocrystalline TiO₂ Thinfilms Electrodes // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 1999. V. 56. Iss. 3–4. P. 281–297.
9. *O'Regan B., Gratzel M.* A Low Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films // *Nature.* 1991. V. 353. P. 737–740.
10. *Zaban A., Micic O.I., Gregg B.A., Nozik A.J.* Photosensitization of Nanoporous TiO₂ Electrodes with InP Quantum Dots // *Langmuir.* 1998. V. 14. Iss. 12. P. 3153–3156.
11. *Argazzi R., Bignozzi C.A., Heimer T.A., Castellano F.N., Meyer G.J.* Light-Induced Charge Separation Across Ru(II)-Modified Nanocrystalline TiO₂ Interfaces with Phenothiazin Donors // *J. Phys. Chem.* 1997. V. 101. Iss. 14. P. 2591–2597.
12. *Deng H.H., Lu Z.H., Mao H.F., Xu H.J.* The Liquid Junction Cell Based on the Nanostructured TiO₂ Electrode Sensitized with Zinc Tetrasulfonatedphthalocyanine // *Chem. Phys.* 1997. V. 221. Iss. 3. P. 323–331.
13. *Negishi N., He F., Matsuzawa S., Takeuchi K., Ohno K.* Waveguide Type Photoreactor for Water Purification // *C.R. Chim.* 2006. V. 9. Iss. 5–6. P. 822–828.
14. *Woo J.-C., Chun Y.-S., Joo Y.-H., Kim C.* The Dry Etching Property of TiO₂ Thin Films Using Metal-Insulator-Metal Capacitor in Inductively Coupled Plasma System // *Vacuum.* 2012. V. 86. Iss. 12. P. 2152–2157.
15. *Rathee D., Kumar M., Arya S.K.* Deposition of Nanocrystalline Thin TiO₂ Films for MOS Capacitors Using Sol-Gel Spin Method with Pt and Al Top Electrodes // *Solid State Electron.* 2012. V. 76. P. 71–76.
16. *Bu S., Jin Z., Liu X., Yang L., Cheng Z.* Fabrication of TiO₂ Porous Thin Films Using Peg Templates and Chemistry of the Process // *Mater. Chem. Phys.* 2004. V. 88. Iss. 2–3. P. 273–279.