

УДК 541.145

Синтез, структура и фотокаталитическая активность нанокристаллических пленок TiO_2

*Н. П. Смирнова*Институт химии поверхности НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина

Золь-гель методом из тетраалкоксититана в присутствии кислотных и щелочных катализаторов синтезированы стабильные прекурсоры с содержанием TiO_2 10–24 %, из которых получены нанокристаллические пленки со структурой анатаза на стеклянном субстрате. Структурные характеристики пленок исследованы с помощью электронной микроскопии, оптической спектроскопии, рентгеноструктурного и термогравиметрического анализа. Показано, что с увеличением концентрации TiO_2 в прекурсоре увеличивается толщина пленок, однако их фотокаталитическая активность в реакции фотоминерализации дихлоруксусной кислоты уменьшается.

В последнее время золь-гель процесс находит все более широкое применение для получения композитов, пористых материалов и покрытий с уникальными свойствами [1–3]. Известно, что золь-гель технология весьма удобна для получения прозрачных материалов с высокой гомогенностью, что достигается благодаря смешиванию компонентов на молекулярном уровне в исходном растворе. Свойства покрытий зависят от условий приготовления золь, скорости гидролиза и поликонденсации, наличия модификаторов, вязкости, pH и т. д. Оксид титана находит наибольшее применение по сравнению с другими оксидами, благодаря высокой химической стойкости, высокому индексу рефракции, электрическому сопротивлению и др. Размер частиц TiO_2 является одним из важнейших факторов для получения новых материалов [4–7], так как известно, что наноструктурные материалы демонстрируют уникальные каталитические, оптические, магнитные и электрические свойства. В ряде работ описано получение тонких пленок TiO_2 методом золь-гель техники [7–13]. Синтезу, спектральным характеристикам и фотокаталитическим свойствам нанокристаллических порошков, покрытий и композитов посвящены многие исследования, однако некоторые аспекты приготовления и стабилизации наноструктурных пленок TiO_2 не совсем понятны, особенно

корреляции между параметрами исходного золя и свойствами готовой пленки.

В настоящей работе исследованы условия золь-гель синтеза стабильных высококонцентрированных зольей TiO_2 , пригодных для приготовления прозрачных пленок TiO_2 , перспективных в фотокатализе, и изучены их спектральные и структурные характеристики, фотокаталитическая активность.

Методика эксперимента

Процесс приготовления золь (метод I) включал растворение алкоксида титана в изопропиловом спирте. Этот раствор добавляли по каплям к раствору катализатора (кислоты или основания) и необходимого количества воды в изопропанол на ледяной бане при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой для проведения процесса гидролиза (таблица). Обычно исходная концентрация коллоидных растворов составляла 4 % в перерасчете на TiO_2 , раствор кипятили с обратным холодильником при 80 °C в течение 1,5–2 ч, а затем отгоняли часть растворителя с помощью роторного испарителя, чтобы повысить концентрацию TiO_2 , которая варьировалась от 8 до 20 %. Полученный раствор кипятили с обратным холодильником при 160–170 °C в течение 1–2 ч, чтобы стабилизировать частицы, образовавшиеся в прекурсоре.

Условия синтеза прекурсоров и свойства полученных пленок

№	Ti(OAlk) ₄ моль	Катализатор моль	H ₂ O моль	Растворитель Моль C ₂ H ₅ OH i-C ₃ H ₇ -OH	BuEtOH MeEtOH моль	TiO ₂ % мас	Крист. структ. диаметр частиц после 500 °С	Тол- щина пленки нм	Фото- актив- ность
Метод I									
1	Ti(OiPr) ₄ 1	DEA 1	1–4	16	MeEtOH 4	12–20	Анализ 140 Å	200–600	+
2	1	2	1–4	16	4	20	осыпается		
3	1	TMAOH 0,1–1	2	C ₂ H ₅ OH 10	BuEtOH 1	8	выпадает в осадок		
4	1	CH ₃ COOH 1–3	2	1–4	1–4	8–14	осыпается		
5	Ti(OBu) ₄ 1	HNO ₃ 0,03		C ₂ H ₅ OH 16	–	10	анатаз	150	+
Метод II									
6	Ti(OBu) ₄ 1	HCl 0,2	200	–	MeEtOH 20	1*	анатаз после 80 °С	200	

* – после высушивания при 80 °С на воздухе 75% порошок, растворимый в воде.

Другой метод приготовления концентрированного золь титана (метод II) включает растворение Ti(OBu)₄ в бутоксиэтаноле (BuEtOH) или метилцеллозолье (MeEtOH) с начальной концентрацией TiO₂ 4% в присутствии HCl с отношением H/Ti = 0,2, затем золь разбавляли, добавляя соответствующее количество воды до концентрации 1 %. Воду упаривали на ротаторном испарителе при 80 °С. Высушенный порошок с содержанием оксида титана 75% растворяли в воде с образованием стабильного золь TiO₂ с концентрацией до 40 % [14]. Чтобы получить качественную пленку, в полученный золь добавляли BuEtOH до концентрации 20%.

Пленки наносили на стеклянные субстраты, которые предварительно тщательно очищались (ультразвуковая очистка, обработка сурфактантом, мойка в деионизированной воде, сушка). Для получения пленки субстрат погружали в раствор, вытягивали с определенной постоянной скоростью, сушили на воздухе или в вакуумном сушильном шкафу последовательно при 100 и 300 °С, затем прокачивали на воздухе при 500 °С 1–3 ч. Скорость вытягивания варьировали от 6,9 до 27,9 см/мин, применяя в основном один цикл покрытия. Для приготовления пленок применялась контролируемая электроникой аппаратура, сопряженная с камерами, в которых поддерживается определенная газовая среда, необходимая для созревания пленок.

Кристаллическая структура TiO₂ покрытий была определена методом XRD (дифракция рентгеновских лучей). Толщину пленок TiO₂ определяли с использованием электронного

микроскопа. Спектроскопический анализ TiO₂ покрытий был проведен с помощью спектрофотометра Hitachi U 3000. Микроструктура этих пленок была исследована с применением трансмиссионного (TEM) и сканирующего (SEM) электронного микроскопа (микроскоп модели Philips CM 12 TEM/STEM) с ускоряющим напряжением 120 кВ. EDX – микроанализ с помощью дисперсных рентгеновских лучей был проведен на EDAX-8800, детектор с Be – окнами; термический анализ – DTA и TG – на анализаторе Setaram TAG 24 со скоростью нагрева 10 К/мин.

Результаты и обсуждение

Рентгенограммы образцов. Пленки TiO₂ были первоначально рентгеноаморфными и при температуре 500 °С кристаллизовались в структуру анатаза. Первичные XRD исследования тонких покрытий на стеклянной подложке не определили присутствие кристаллической фазы из-за малой массы, поэтому в дальнейшем использовались порошкообразные образцы. XRD спектры образцов, полученных по методике I с добавлением от 1 до 4 молекул воды на 1 молекулу алкоксида Ti, и прокаленных при 120–200 °С, показывают отсутствие кристаллической фазы. После прокалывания при 500 °С, в образцах обнаруживаются пики, характерные для структуры анатаза (рис. 1, а).

Образование наночастиц анатаза, синтезированных без кипячения и термообработки прекурсора, происходит при гидролизе в присут-

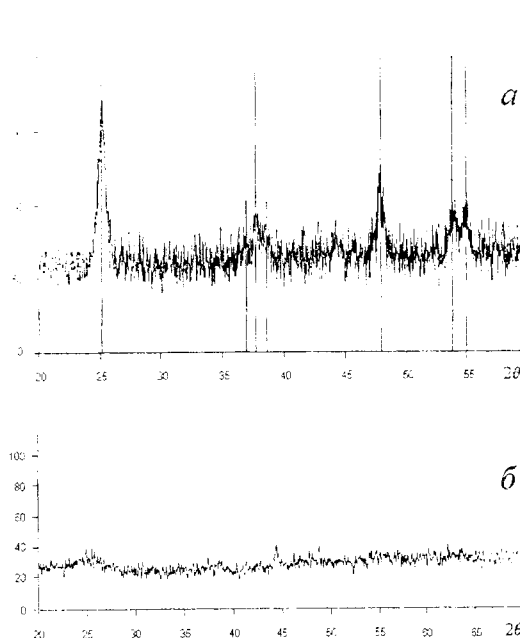


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных по методике I (а) после прокаливания при 500 °С и II (б) – 80 °С.

вии избытка воды (метод II). В рентгенограмме наблюдается слабый пик анатаза после прокаливания при 80 °С в течение 1 ч. Наночастицы анатаза образуются в растворе прекурсора без высокотемпературного прокаливания (рис. 1, б). Анализ рентгенограмм с использованием уравнения Шерера дает размер частиц 60 Å.

Термогравиметрический анализ

На рис. 2 представлены результаты термогравиметрического анализа геля диоксида титана (метод I), предварительно прокаленного при 200 °С и исследованного в порошкообразной форме. Определено, что прекурсор находится в рентгеноаморфном состоянии. Образец теряет вес до 600 °С с пиками при 120 (8 %), 380 (14 %) и 580 °С (20 %). TG кривые показывают, что все существенные потери веса в этом образце находятся ниже 600 °С, например, потеря воды при 120 °С и пиролиз негидролизированных органических компонентов в структуре, а именно остаточные бутоксигруппы при 380 °С и аминогруппы (DEA) при 580 °С [12]. Удалить органические компоненты трудно. Однако неясный экзотермический пик, связываемый с образованием анатаза, виден на DTA кривой (рис. 2, а).

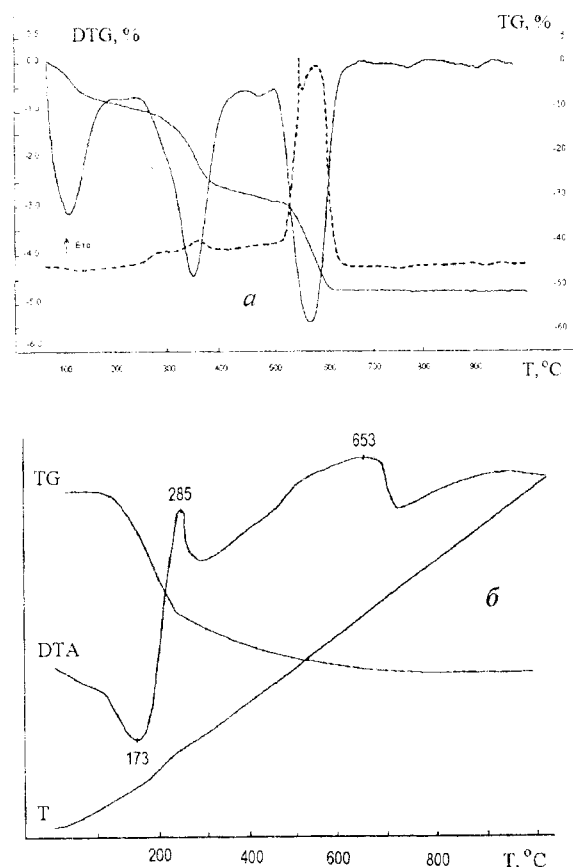


Рис. 2. Термогравиметрические кривые (TG-DTA) образцов (пленок TiO_2), полученных по методике I (а) и II (б).

Дериватограмма образца, полученного по методу II, приведена на рис. 2, б. Потеря веса, наблюдаемая между 150 и 300 °С, составляет 20,3 %. Эндотермический эффект при 173 °С в DTA может быть отнесен к удалению координированной молекулы воды, а экзотермический пик при 285 °С – к разложению органических продуктов. Слабый широкий экзотермический эффект при 650 °С, который не сопровождается уменьшением массы, вероятно, является ответственным за переход анатаза – рутил.

Спектры поглощения. Для всех исследованных образцов (коллоидных растворов и пленок) наблюдался коротковолновый сдвиг края полосы поглощения по сравнению с известным для массивного TiO_2 . Это характерно для квантово-размерных эффектов, когда частицы с размерами <150 Å уподобляются молекулам вследствие неполной делокализации валентных электронов по объему, что выражается в уширении запрещенной зоны в нанокристаллических частицах полупроводников. По данным [15] при уменьше-

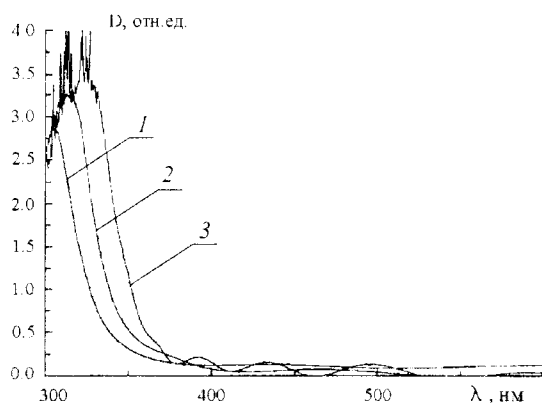


Рис. 3. Спектры поглощения пленок TiO_2 : 1 – одно, 2 – два покрытия, полученных по методике I; 3 – пленки TiO_2 , приготовленной по методике II.

нии размеров частиц TiO_2 (анатаз) от 4 до 1 нм ширина запрещенной зоны возрастает от 3,2 до 4 эВ, что должно приводить к появлению дырок с высоким окислительным потенциалом и, таким образом, повышать эффективность процессов фотодеградации хлорорганических загрязнений.

УФ-спектры поглощения прекурсоров и стабильных прозрачных титановых покрытий с различной толщиной показаны на рис. 3. Край поглощения пленок TiO_2 , приготовленных с применением 2 и 3 циклов погружения, наблюдаются в более длинноволновой области, чем TiO_2 пленок, полученных одним покрытием.

Голубой сдвиг края полосы поглощения прекурсора, полученного в присутствии большого избытка воды (рис. 3), свидетельствует об образовании частиц меньшего размера с более высокой степенью кристалличности. Рефлексы, характерные для анатаза, проявляются в рентгенограмме TiO_2 , полученного из этого прекурсора, уже после термообработки при 80 °С. Таким образом, исходный состав прекурсора TiO_2 определяет оптические свойства полученных пленок, влияя на скорость процессов гидролиза и поликонденсации, полностью их протекания.

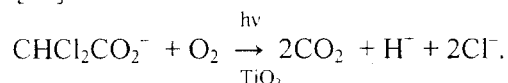
Микроструктура TiO_2 пленок

При исследовании с помощью сканирующего электронного микроскопа однородный аморфный золь, содержащий 8 % TiO_2 , оказывается аморфным в светлом поле. Возможно, размер гранул меньше 1 нм. Трансмиссионные электронные снимки и дифрактограммы пленок,

соскобленных с подложки, доказывают существование фазы анатаза. Пленка имеет пористую структуру с кристаллитами анатаза около 15 нм в диаметре и порами около 10 нм. Рентгеновский микроанализ дает спектр, содержащий только пик Ti, который относится к чистому TiO_2 . Из анализа результатов сканирующей электронной микроскопии следует, что толщина слоя 0,5–0,7 мкм. Слои однородны и состоят из частиц с диаметром 75 нм. Как определено с помощью электронной микроскопии в режиме пропускания, эти структуры состоят из одиночных гранул с диаметром 15 нм.

Фотокаталитическая активность

Фотокаталитическая активность титансодержащих композиций исследована в реакции разложения дихлоруксусной кислоты. Окисление дихлоруксусной кислоты и образование протонов может быть установлено точно с помощью титрования спиртовым раствором щелочи. Скорость фотокаталитической реакции изучена с помощью рН-метрии титрованием образующихся протонов раствором NaOH при 17 °С [16, 17]. Схема фотоминерализации дихлоруксусной кислоты в воде представлена ниже. Под действием УФ-света и TiO_2 -частицы в присутствии O_2 , фотокаталитическое окисление дихлоруксусной кислоты протекает при полном разложении по следующей схеме [16]:



Реакционный раствор состоит из 0,25 г (2,5 мл) KNO_3 , 0,1 мл (0,151 г) дихлоруксусной кислоты, 1 мл 1N NaOH, разводится водой до 250 мл, таким образом получаем 4,9 мл раствора дихлоруксусной кислоты [18]. Точное значение рН (стандартное рН3) получали, при использовании автоматического рН-метра с 0,1N раствором NaOH. Реактор охлаждали проточной водой, во время фотореакции через реактор пропускали 10 л кислорода в час. Из рис. 4, где представлены результаты фотокаталитического процесса, видно, что облучение пленок TiO_2 в присутствии дихлоруксусной кислоты и кислорода приводит к освобождению протонов вследствие разложения дихлоруксусной кислоты. Верхний предел для появления H^+ достигается после 2,5 ч облучения. Анализ этих результатов приводит к выводу, что для приведенных экспериментальных условий тонкие пленки диок-

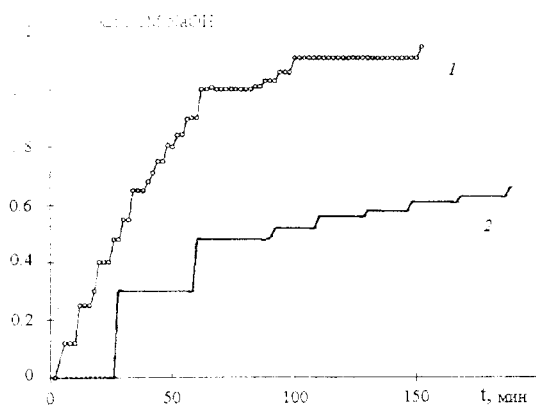


Рис. 4. Фотокаatalитическое разложение дихлоруксусной кислоты на нанокристаллических пленках TiO_2 . Кривые титрования HCl , выделившейся при фоторазложении на TiO_2 (кр. 1 – тонкая пленка, 2 – толстая).

сида титана являются более эффективными фотокатализаторами, чем два и более покрытия.

Важно выяснить роль воды на стадии синтеза прекурсора и формирования пленки, ее влияние на реакционную способность полученной пленки. Добавка воды на первой стадии гидролиза алкоксида и приготовления прекурсора может отрицательно влиять на химические, механические свойства и фотокаatalитическую активность кристаллической пленки, а именно ее гомогенность, прозрачность и стабильность. Низкое содержание воды в исходной композиции не позволяет достичь нужной вязкости для приготовления пленки хорошего качества. Тонкие пленки могут быть получены из стабильных золей с очень малым содержанием воды, даже без воды. Гидролиз протекает под воздействием атмосферной влаги во время сушки и созревания пленки. В случае огромного избытка воды (метод II) гидролиз проходит полностью уже в растворе, при сравнительно низких температурах формируются наночастицы анатаза, однако процесс получения качественных пленок из таких прекурсоров не оптимизирован и требует дополнительных исследований.

Для получения анатаза щелочной гидролиз в присутствии DEA более пригоден, чем кислотный катализ. Однако авторы [7] утверждают, что фаза анатаза формируется в присутствии кислот HCl и HNO_3 после термообработки при 500°C , а в присутствии DEA образуется рутил. Роль добавок кислоты или основания в реакции гидролиза до настоящего времени не выяснена. Согласно [11], присутствие HCl препятствует

осаждению и самоконденсации, однако известно, что большие количества HCl усиливают оба эти процесса [11]. По данным [12] значительное количество непрореагировавших алкильных групп остается в прекурсор даже с большим количеством воды и они определяются как “остаточные” алкильные группы. Это наблюдение подтверждает наличие пространственных затруднений во время реакции гидролиза, когда формирующийся полимер или частицы окружают (замуровывают) непрореагировавшие алкильные группы при увеличении степени гидролиза. Этанолamines – DEA и TEA – активно замедляют осаждение оксидов или гидроксидов из смеси алкоксида титана с водой и изопропанолом. Более того, амин может растворять выпавший осадок в спиртовом растворе сразу после образования [18], а ток этанола может конвертировать свежесформировавшийся нанокристаллический анатаз в аморфную фазу. Следует отметить, что кипячение концентрированного прекурсора в высококипящем растворителе BuEtOH или MCS в присутствии DEA сопровождается осаждением белого геля TiO_2 и последующим растворением с образованием прозрачного раствора, что было использовано для проведения термообработки алкоксида титана при 170 и 130°C соответственно, для увеличения стабильности прекурсора и улучшения качества пленок. Причина в том, что эти молекулы встраиваются в координационную сферу Ti и защищают алкильные группы от быстрого гидролиза. Гидролиз происходит во время созревания золя прекурсора на подложке и завершается после термообработки при 500°C с участием влаги и кислорода воздуха, образуется безводная пленка TiO_2 .

Концентрация TiO_2 в прекурсор влияет на качество пленок. Прозрачные, гомогенные, прочные пленки получаются при концентрации TiO_2 в исходном прекурсор не больше, чем 15%. Сильная адгезия TiO_2 пленок к поверхности стекла наблюдается при его содержании в прекурсор 10–12 %. Сушка и прокаливание приводят к уплотнению покрытий, что сопровождается структурными изменениями, такими, как образование и разрыв связей, кристаллизация. Пленки, полученные из 20 % золей, частично шелушатся после прокаливания выше 500°C . Причина, возможно, состоит в том, что при высокотемпературной термообработке из пленки удаляется большое количество газообразных продуктов, поэтому с увеличением толщины пленки становятся неомогенными, растрескиваются.

Толщина пленки не является критическим параметром для повышения фотокаталитической активности. Авторы [19] с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установили, что пленки TiO_2 неоднородны по глубине, что связано с нарушениями стехиометрии. Тонкие пленки более эффективны в реакции фотоминерализации, чем толстые, возможно из-за неравномерности в структуре толстых пленок, возникающей при длительной термообработке на субстрате.

Автор выражает благодарность проф. Еременко А. М. и докт. Л. Спанхелю за плодотворные дискуссии, а также благодарит Министерство науки и образования Германии (грант UKR – 030-96) за финансовую поддержку.

Литература

1. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-Gel Science; Acad. Press; New York, 1990.
2. Dislich H. In: Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Performs, Electronics and Specialty Shapes; Klein L.C., Ed.; Noyes Publication; Park Ridge, NJ, 1988.
3. Livage J., Henry M., Sanchez C. // Prog. Solid State Chem., 1988.– **18**.– P. 259–341.
4. Kormann C., Bahnemann D. W., Hoffmann M. R. // J. Phys. Chem. 1988.– **92**.– P. 5196– 5201.
5. Bahnemann D. W., Henglein A., Späthel L. // J. Phys. Chem. 1984.– **88**. P. 709–711.
6. Kormann C., Bahnemann D. W., Hoffmann M. R. // J. Photochem. Photobiol.– 1989.– **48**, P. 161–169.
7. Hashimoto T., Yoko T., Sakka S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1994.– **67**.– P. 653–660.
8. Houzouji T., Saito N., Kudo A., Sakata T. // Chem. Phys. Lett.– 1996.– **254**.– P.109–113.
9. Kato K., Tsuzuki A., Taoda H. et al. // J. Mater. Sci., 1994.– **29**.– P. 5911–5915.
10. Nishide T., Mizukami F. // J. Ceram. Soc. Jap.– 1992.– **100**.– P. 1106–1110.
11. Ohya Y., Tanaka T., Takahashi Y. // J. Ceram. Soc. Jap.– 1996.– **79**.– P. 825–830.
12. Terabe K., Kato K., Miyazaki H. et al. // J. Mat. Sci.– 1994.– **29**.– P. 1617–1622.
13. Yoldas B. E. // J. Mater. Sci. 1986.– **21**.– P. 1087–1091.
14. Павлова-Веревкина О. Б., Рогинская Ю. Е., Лотухова Г. В., Перцов А. В. // Коллоид. журн., 1996.– **58**, № 6.– С. 807–811.
15. Miyazaki S., Yoneyama H. // Denki Kagaku.– 1988.– **58**.– P. 37–43.
16. Bahnemann D. W. // Nachr. Chem. Tech. Lab.– 1994.– **42**.– P. 378–388.
17. Leeb I. Diploma, The Fraunhofer Institute of Silicate Chemistry, Wurzburg, 1996.
18. Takahashi Y., Matsuoka Y. // J. Mater. Sci., 1988.– **23**.– P. 2259–2266.
19. Trapalis Ch., Kozhukharov V., Samuneva B., Stefanov P. // J. Mater. Sci.– 1993.– **28**.– P. 1276–1282.

Получено 08.06.98

Синтез, структура та фотокаталітична активність нанокристалічних плівок TiO_2

Н. П. Смірнова

Золь-гель методом в присутності лужних та кислотних каталізаторів синтезовані стабільні прекурсори, які містять 10–24 % TiO_2 і є основою для одержання нанокристалічних плівок TiO_2 (анатаз). Структурні характеристики плівок досліджено методами електронної мікроскопії, оптичної спектроскопії, рентгеноструктурного та термогравіметричного аналізу. Виявлено високу фотокаталітичну активність синтезованих плівок в реакції фотомінералізації дихлороцтової кислоти та досліджено взаємозв'язок між умовами синтезу прекурсорів та властивостями плівок.

Synthesis, structure and photocatalytical activity of nanocrystalline TiO_2 films

N. P. Smirnova

The paper presents results of investigations on processing and structural characteristics of titania coatings, using titanium alkoxide as a precursor, deposited on glass substrates, through the sol-gel technology. A high stability of the titania sol solution (10–24% TiO_2) with time is achieved at the basic and acetic conditions. Structural characteristics of the films were investigated by SEM, TEM, SAD, X-ray, EDX and profilometrie measurements, as well as by optical spectroscopy methods, DTA-TG analysis. TiO_2 films demonstrate good photocatalytic activity in the process of the photomineralization of dichloroacetic acid. The influence of precursor synthesis conditions on film properties was investigated.