

УДК 539.216:546.824-31

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СТРУКТУРУ ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК ИЗ СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА И НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО TiO_2

К.В. АШУРКЕВИЧ, И.А. НИКОЛАЕНКО, В.Е. БОРИСЕНКО

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 22 ноября 2012

Экспериментально исследовано влияние добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) на пористость толстых пленок, формируемых на стеклянных подложках из пастообразных композиций, включающих в качестве основных компонентов жидкое силикатное стекло (75 масс.%) и порошок наноструктурированного диоксида титана (25 масс.%). Для повышения пористости пленок наиболее эффективно использование в качестве добавок к базовой композиции поверхностно-активных веществ. Для формирования толстых пленок из таких композиций, нанесенных на стеклянные подложки, достаточной является их термообработка при 200–400 °С в течение 20 мин на воздухе.

Ключевые слова: толстые пленки, диоксид титана, поверхностно-активные вещества.

Введение

Диоксид титана (TiO_2) известен как один из наиболее эффективных фотокаталитических материалов, не причиняющих вреда окружающей среде [1,2]. В основе его фотокаталитического действия лежит генерация электронно-дырочных пар при поглощении квантов света с энергией больше ширины запрещенной зоны этого материала (~3 eV). Образующиеся неравновесные электроны и дырки мигрируют к поверхности материала и стимулируют химические реакции на ней, что возможно использовать для фотокаталитической очистки воды и воздуха от органических загрязнений, фотолиза воды и в ряде других приложений.

Ранее мы показали [3], что толстые пленки, сформированные из композиции, состоящей из жидкого силикатного стекла и порошка наноструктурированного диоксида титана, обладают приемлемой фотокаталитической активностью. Это было оценено по фотостимулированному разложению органического красителя в водном растворе. Чтобы повысить эту активность предлагается увеличить пористость толстых пленок, достичь более высокой пористости возможно путем введения в состав композиции поверхностно-активных веществ.

Методика проведения эксперимента

В качестве подложек использовали стеклянные пластинки размером 25×75 мм толщиной 1 мм. Подготовка подложек включала обезжиривание в этиловом спирте 10 мин при комнатной температуре, обработку в хромовой смеси ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) в течение 10 мин при комнатной температуре, промывку в дистиллированной воде, сушку на воздухе при 100 °С. Подготовленные таким образом подложки сразу же использовали для нанесения на них толсто-пленочной композиции (пасты).

Базовый состав пасты включал жидкое силикатное стекло (силикатный клей) – 0,75 г, и порошок наноструктурированного диоксида титана – 0,25 г. Экспериментальные пасты созда-

вали добавляя к базовой композиции порошок металла или поверхностно-активное вещество (ПАВ). Исследовали влияние следующих ПАВ: сульфанола $C_nH_{2n+1}-C_6H_4-SO_2ONa$ (анионный), триэтанолламин $C_6H_{15}NO_3$ (катионный), гексадециламин $C_{16}H_{35}N - (CH_3(CH_2)_{14}CH_2NH_2)$ (катионный).

Приготовленные пасты шпателем наносили на свежеподготовленные стеклянные подложки. Для формирования определенной пространственной конфигурации пленки на поверхности подложки использовали контактную маску толщиной 20 мкм из полимерной пленки. После нанесения пленки маску удаляли.

Подложки с нанесенными пленками просушивали на воздухе в течение 15 мин, после чего подвергали термообработке в воздушной среде в течение 20 мин при фиксированной температуре из диапазона 200–400 °С.

Структуру поверхности и поперечного сечения сформированных толстых пленок анализировали в растровом электронном микроскопе (РЭМ). Фазовый состав определяли рентгенодифракционным анализом.

Фотокаталитические свойства сформированных толстых пленок оценивали по разложению органического красителя – метиленового синего ($C_{16}H_{18}C_4N_3S \times H_2O$), в водном растворе, подвергнутого ультрафиолетовому облучению. Концентрация красителя составляла 8×10^{-4} %, что было достаточно, чтобы исходный раствор имел насыщенный синий цвет.

Образцы толстых пленок равной площади (1 см^2) на стеклянных подложках погружали в чаши Петри, заполненные равным объемом (5 мл) красителя и помещали под ртутную дуговую газоразрядную лампу мощностью 400 Вт. Время облучения составило 8,5 ч. В группу контрольных образцов входили:

– чаша Петри с раствором красителя но без подложки с толстой пленкой, облучаемая одновременно с экспериментальными образцами (для контроля фоторазложения красителя без каталитического участия экспериментального образца);

– чаша Петри с экспериментальным образцом и раствором красителя, не подвергавшиеся облучению (для контроля разложения красителя без участия света только за счет каталитического эффекта от экспериментального образца).

Разложение красителя контролировали по изменению оптических спектров его пропускания в видимом диапазоне длин волн (540 – 720 нм).

Результаты и их обсуждение

Экспериментальное исследование толстых пленок, сформированных из композиций, содержащих ПАВ, проводили только с использованием сульфанола и гексадециламина, поскольку триэтанолламин оказался неприемлемым для получения исходной гомогенной композиции. Поверхностно-активные вещества, добавленные в базовую композицию (жидкое силикатное стекло – 0,75 г + TiO_2 – 0,25 г)

Экспериментальное исследование толстых пленок, сформированных из композиций, содержащих ПАВ, проводили только с использованием сульфанола и гексадециламина, поскольку триэтанолламин оказался неприемлемым для получения исходной гомогенной композиции.

На рис. 1 показана структура толстых пленок, сформированных из базовой композиции с добавлением различных ПАВ и алюминиевой пудры.

Установлено, что добавление сульфанола не приводит к повышению пористости формируемых толстых пленок. Наоборот, структура пленки после вжигания становится более плотной. Это сказывается и на эффекте от добавления алюминиевой пудры. Порообразование, связанное с присутствием этого металла в исходной композиции, оказывается подавленным.

Иной эффект наблюдается от добавления гексадециламина. Это ПАВ стимулирует образование пор в пленке при ее вжигании. Размер пор находится в диапазоне от нескольких мкм до десятков мкм. Работу с этим ПАВ решено продолжить с целью оценки фотокаталитической активности формируемых с его использованием толстых пленок.

Фотокаталитическую активность сформированных толстых пленок оценивали по разложению органического красителя – метиленового синего ($C_{16}H_{18}C_4N_3S \times H_2O$), в водном растворе, подвергнутом ультрафиолетовому облучению от ртутной дуговой газоразрядной лампы по методике, описанной выше.

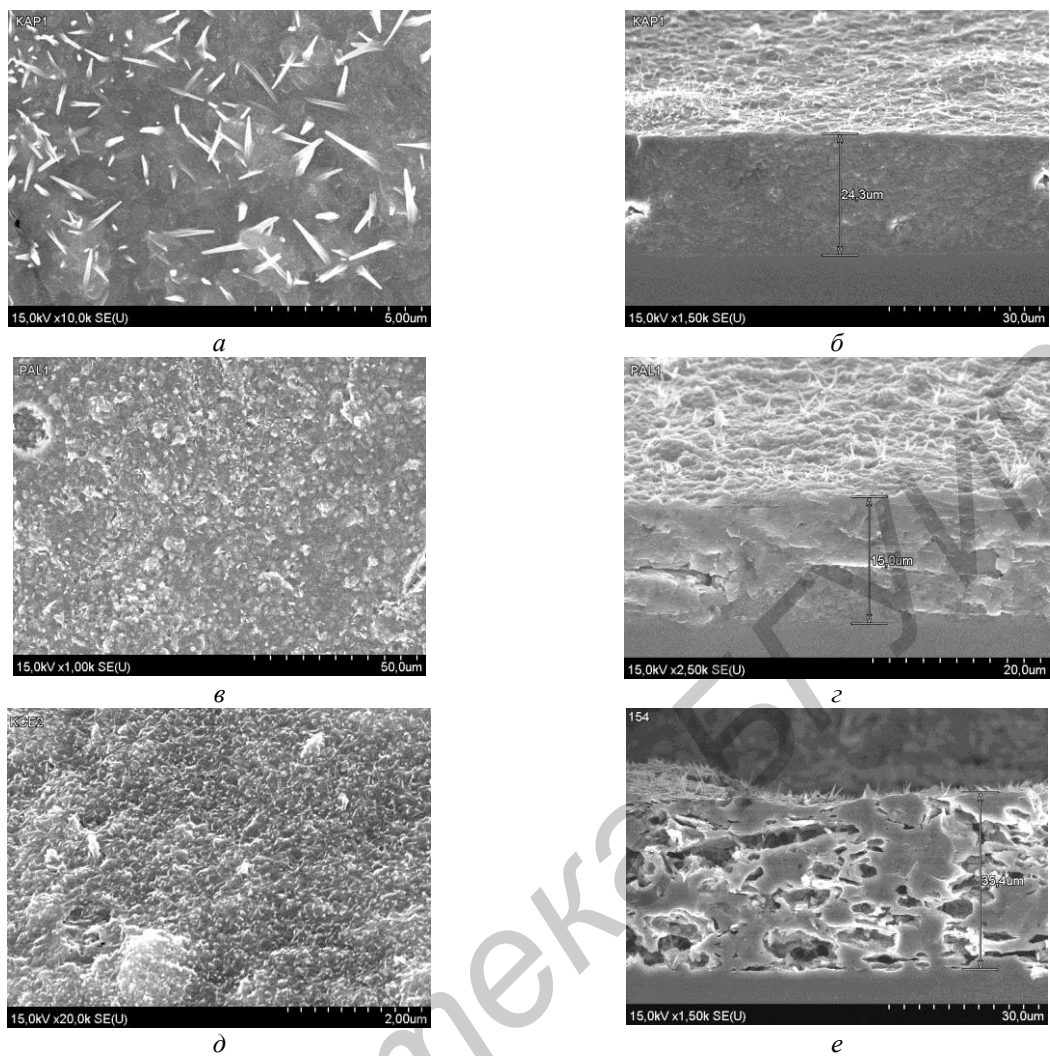


Рис. 1. Поверхность и поперечное сечение толстых пленок, сформированных из базовой композиции с добавлением ПАВ и алюминиевой пудры вжиганием при 200 °С в течение 20 мин на воздухе: *a, б* – базовая композиция + 0,03 г 5%-го раствора сульфанола; *в, г* – базовая композиция + 0,03 г 5%-го раствора сульфанола + 0,05 г Al пудры; *д, е* – базовая композиция + 0,1 г гексадециламина

Спектры пропускания растворов с красителем, находившихся в контакте с толстой пленкой, сформированной из базовой композиции с гексадециламина, представлены на рис. 2.

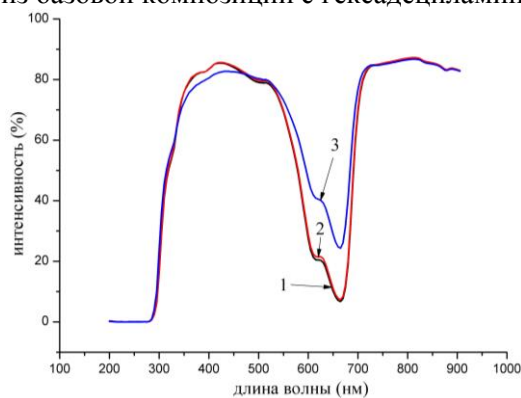


Рис. 2. Спектры пропускания раствора красителя – метиленового синего в присутствии образцов толстых пленок, сформированных из базовой композиции с гексадециламином вжиганием при 200 °С в течение 20 мин на воздухе: 1 – облученный раствор красителя без образца; 2 – необлученный раствор с образцом; 3 – раствор красителя, облученный в присутствии образца

Добавка названного ПАВ в базовую композицию, из которой изготавливались исследуемые толстые пленки, не приводит к существенной хемосорбции красителя на их поверхности при отсутствии УФ облучения. При облучении же прозрачность раствора повышается, что свидетельствует о фотокаталитическом разложении содержащегося в нем красителя.

Заключение

Проведено экспериментальное исследование влияния поверхностно-активных веществ (сульфанол, триэтанолламин, гексадециламин) на пористость толстых пленок, формируемых из пастообразных композиций, включающих в качестве основных компонентов жидкое силикатное стекло и порошок наноструктурированного диоксида титана. Установлено следующее:

– из опробованных поверхностно-активных веществ – сульфанола, триэтанолламина и гексадециламина, только гексадециламин показал свою эффективность в усилении порообразования в толстых пленках, формируемых из базовой композиции с добавлением этих веществ.

– наибольшую фотокаталитическую активность, оцененную по разложению метиленового синего в водном растворе при УФ облучении, показали толстые пленки, сформированные на стеклянной подложке из базовой композиции с добавлением гексадециламина.

Авторы выражают признательность компании АЛЬДЕС-БЕЛ за материальную поддержку выполненных исследований.

EFFECT OF INTRODUCTION SAS ON THE STRUCTURE OF THICK FILMS OF SILICATE GLASS AND NANOSTRUCTURED TiO₂

K.V. ASHURKEVICH, I.A. NIKOLAENKO, V.E. BORISENKO

Abstract

Photocatalytically active porous films as thick as 20 μm were fabricated from the paste composed of sodium silicate solute and nanodispersed TiO₂ powder and SAS fired at 200 °C on glass substrates. It was shown, that the porosity of films can be extended by the introduction of surface-active substance. The photocatalytic activity of the films was estimated by decomposition the organic dye which was aqueous solution of methylene blue subjected to ultraviolet radiation.

Список литературы

1. *Carp O., Huisman C. L., Reller. A.* / Photoinduced reactivity of titanium oxide Prog. Sol. State Chem. 2004. 32, 33–177.
2. *Vivero-Escoto J. L., Chiang Y-D., Wu K. C-W. et. al.* Recent progress in mesoporous titania materials: adjusting morphology for innovative applications, Sci. Technol. Adv. Mater. 2012. 13, 013003. P. 9
3. *Ашуркевич К.В., Николаенко И.А., Борисенко В.Е.* // Докл. БГУИР. 2012. № 6 (63). С. 51–57.