

УДК 539.216:546.824-31

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК С ДИОКСИДОМ ТИТАНА

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

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

Поступила в редакцию 20 марта 2012

Приведены результаты разработки и исследования технологии формирования фотокаталитически активных пористых толстых пленок толщиной порядка 20 мкм путем вжигания пасты из порошка нанодисперсного диоксида титана и натриевого жидкого стекла на стеклянных подложках при 200 – 400 °С. Показано, что повышение пористости уже воженных пленок может быть осуществлено путем химического растравливания в них пор и межблочных границ, увеличивая таким образом эффективную поверхность до 30 м²/г. Фотокаталитическая активность сформированные таким образом пленок подтверждена результатами разложения органического красителя – метиленового синего, в водном растворе, подвергнутом ультрафиолетовому облучению.

Ключевые слова: толстые пленки, диоксид титана, фотокаталитическая активность.

Введение

Диоксид титана (TiO₂) является одним из наиболее простым по технологии получения и в тоже время эффективным для фотокаталитических применений материалом [1]. Значительные усилия направлены на разработку технологии получения этого материала, пригодную для массового производства фотокаталитических систем, в особенности для очистки воды и воздуха.

Пленки из диоксид титана получают различными способами, среди которых наиболее часто используются электрохимическое оксидирование титана [2–9] и золь-гель технология. Электрохимическое оксидирование металлов в жидких электролитах широко используется для формирования пористых пленок из оксидов этих металлов, золь-гель технологию создания пористого диоксида титана рассматривают в качестве альтернативы электрохимическому оксидированию, поскольку ее достоинства включают использование менее агрессивных химических реагентов, простоту оборудования, отсутствие необходимости использования электроэнергии, возможность формирования покрытий на очень больших площадях. Сегодня эта технология используется главным образом для получения порошков диоксида титана с микронными и нанометровыми размерами зерен.

Вместе с этим, наиболее простым и экономически выгодным способом получения фотокаталитических поверхностей, на наш взгляд, является толсто пленочная технология. Она широко используется для производства пассивных компонентов интегральных микросхем (резисторы, конденсаторы, межсоединения). Однако ее применение для создания фотокаталитически активных толстых пленок на основе диоксида титана остается малоизученным. Выполненные в этом направлении разработки предполагают высокие температуры вжигания толсто пленочных композиций – 600...900°С. Это приводит к перестройке кристаллической решетки диоксида титана, сопровождающейся превращением фотокаталитически активной фазы со структурой анатаза в менее активный рутил.

Целью проведенной нами разработки явилось экспериментальное отыскание таких соотношений компонентов исходной толсто пленочной композиции, включающей диоксид тита-

на, которые обеспечили бы формирование из нее фотокаталитически активных толстых пленок после вжигания при температуре не выше 500°C. Результаты этой разработки и свойства полученных пленок представлены в данной статье.

Методика эксперимента

Экспериментальные толстопленочные композиции (пасты) составляли из нанодисперсного порошка диоксида титана (*Degussa P25*, размер частиц $\text{TiO}_2 \sim 25$ нм, 80% анатаз и 20% рутил) и натриевого жидкого стекла (ГОСТ 13078-81). Была подготовлена серия образцов с содержанием TiO_2 20, 25 и 30 масс.%. Смешивание компонентов и гомогенизацию пасты проводили агатовым пестиком в агатовой ступке.

В качестве подложек использовали стеклянные пластинки размером 25×75 мм толщиной 1 мм. Их 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 и сушку на воздухе при 100°C.

Для формирования определенной пространственной конфигурации толстой пленки на поверхности подложки использовали контактную маску из полимерной пленки. После нанесения пасты маску удаляли и подложки с нанесенной пленкой подвергали термообработке при 200, 250, 300, 350 и 400°C в течение 20 мин на воздухе. Толщина сформированных таким образом пленок составляла около 20 мкм.

Половину образцов дополнительно обрабатывали в 5% растворе плавиковой кислоты (HF) в течение одной минуты с целью селективного вытравливания диоксида кремния и получения более развитой поверхности пленки.

Адгезию воженных пленок оценивали по их относительной устойчивости к механическому воздействию острия стального зонда. Структуру поверхности сформированных пленок исследовали с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ), элементный состав – рентгеновским энергодисперсионным анализом, фазовый состав – рентгеновским дифракционным анализом. Пористость определяли ВЕТ-анализом.

Оптические свойства сформированных толстых пленок оценивали по спектрам их поглощения в ультрафиолетовой и видимой области спектра при комнатной температуре.

Фотокаталитические свойства сформированных толстых пленок оценивали по разложению органического красителя – метиленового синего ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$), в водном растворе, подвергнутом ультрафиолетовому облучению. Концентрация красителя составляла $8 \cdot 10^{-4}\%$, 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.

Результаты и их обсуждение

Сплошные пленки с надежной адгезией к поверхности стеклянной подложки удалось сформировать только из паст с содержанием TiO_2 20 и 25 масс.% после их вжигания во всем исследуемом диапазоне температур. При этом пленки, сформированные из паст с 25 масс.% TiO_2 , имеют наилучшую однородность по поверхности и более выраженные поры. Отмечен блочный характер воженных пленок. Размер блоков составляет от нескольких мкм до 10 мкм, однако при этом блочные пленки сохраняют свою механическую связь с подложкой. Структура пор и межблочных границ проявляется еще более отчетливо после травления в 5% растворе плавиковой кислоты.

Температура вжигания, является одним из главных технологических факторов, определяющих структуру толстых пленок. Ее роль иллюстрируют приведенные на рис. 1 РЭМ-изображения поверхности пленок, протравленных после вжигания в растворе плавиковой кислоты. Травление позволяет расширить поры и межблочные границы.

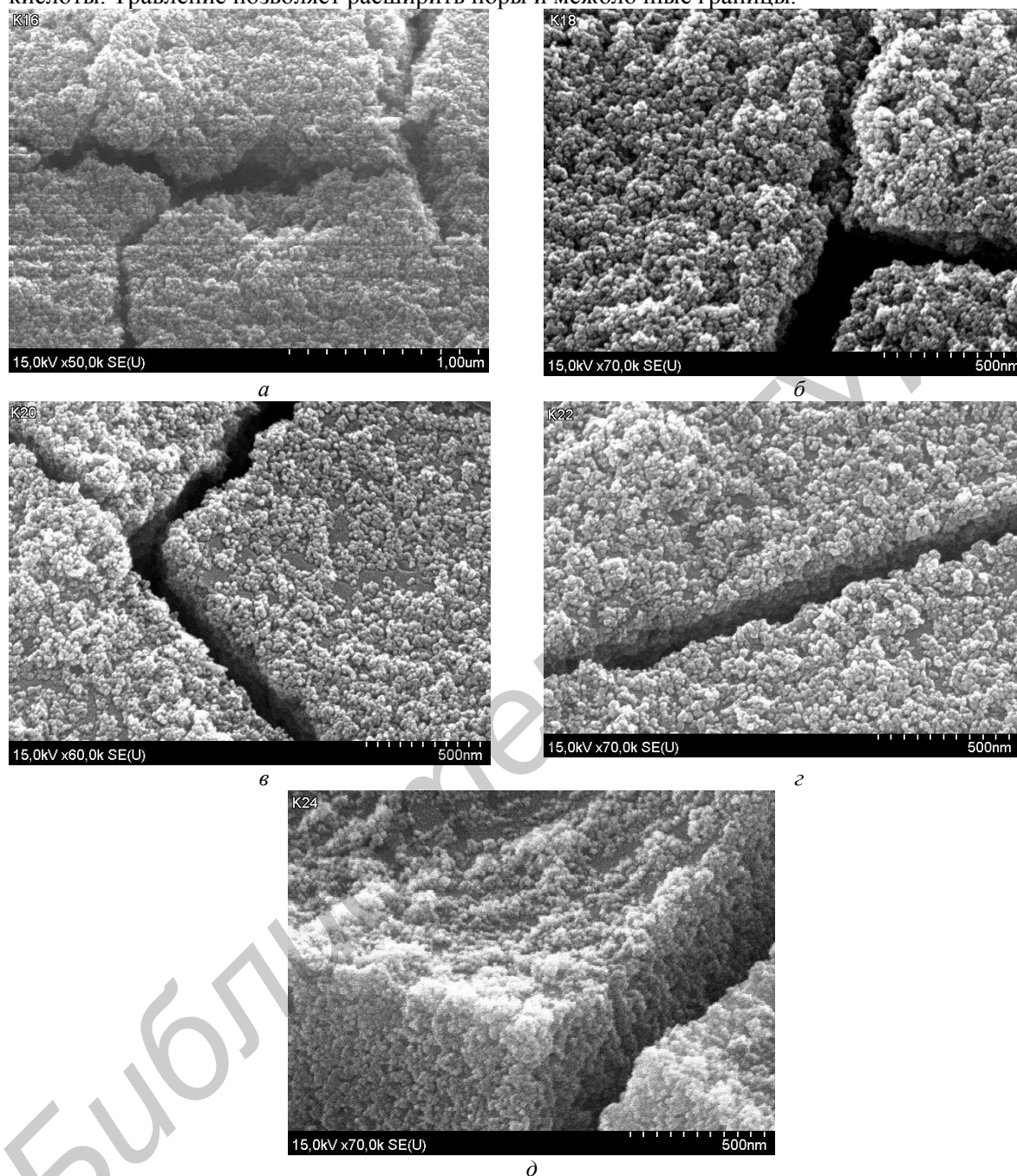


Рис. 1. Поверхность толстых пленок, содержащих 25 масс.% TiO_2 , вожженных при:
a – 200°C; *б* – 250°C; *в* – 300 °C; *г* – 350°C; *д* – 400°C
 на воздухе в течение 20 мин и подверженных травлению в 5 % растворе
 плавиковой кислоты в течение одной минуты

Анализ РЭМ-изображений показывает, что уже при 200°C формируется приемлемая пористая структура толстой пленки. При этом просматриваются отдельные частицы, связанные в единую сеть. Пленки, вожженные при данной температуре, по адгезии и механической устойчивости к царапанию не отличаются заметно от пленок, вожженных при более высоких температурах, хотя при более высоких температурах вжигания заметна агломерация частиц и образование объемных промежутков между отдельными частицами. Размер основных пор в вожженных и протравленных пленках лежит в пределах от 10 до 20 нм. Об этом свидетельствуют и

данные проведенного *BET*-анализа, показавший также, что эффективная поверхность пленок достигает $30 \text{ м}^2/\text{г}$, что на несколько порядков больше, чем можно ожидать от беспористой пленки.

Рентгеноструктурный анализ показал, что доминирующей фазой во всех исследованных пленках является анатаз, как это было заложено в исходном порошке TiO_2 . В исследованном диапазоне температур вжигания изменений в соотношении этих фаз не зафиксировано. Наличие в пленках других кристаллических фаз в количествах достаточных для рентгеновского анализа в экспериментальных образцах не обнаружено. Однако присутствие отдельных химических элементов, входящих в состав натриевого жидкого стекла, зафиксировано рентгеновским энергодисперсионным анализом (рис. 2).

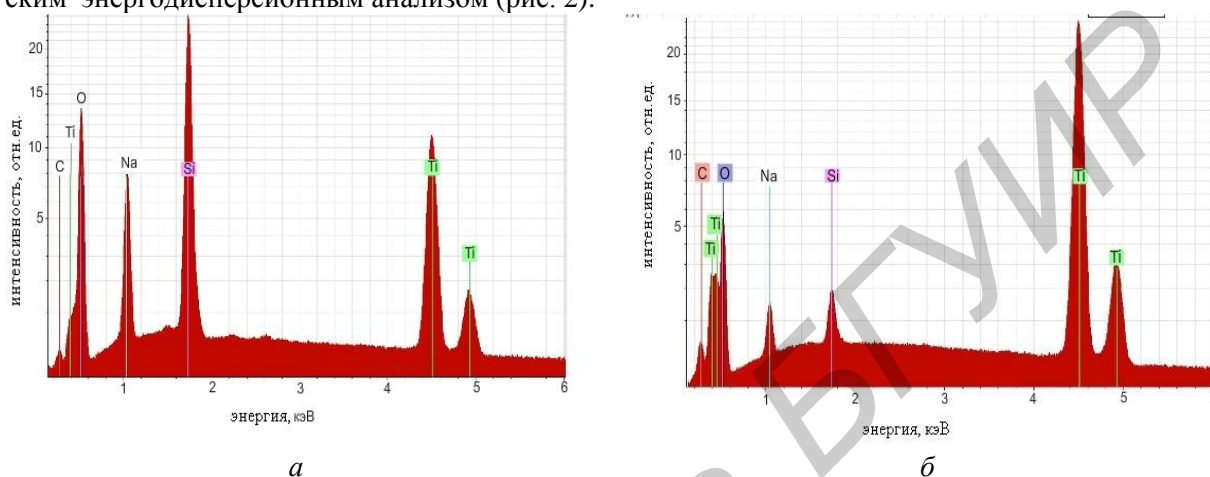


Рис. 2. Энергодисперсионный рентгеновский спектр толстой пленки, сформированной из пасты содержащей 25 масс.% TiO_2 вжиганием при 200°C в течение 20 мин:
a – до травления; *б* – после травления
 в 5% растворе плавиковой кислоты в течение одной минуты.

Наряду с Ti , O , Si в пленках имеется заметное количество Na и C , а также Ca (~ 1 масс.%), которые связаны с компонентами используемого жидкого стекла. Соотношение всех этих компонентов существенно меняется в результате травления пленок в растворе плавиковой кислоты. Количественные характеристики этих изменений для пленки, обобщены в таблице. Здесь же приведены и данные для образцов, участвовавших в последующих фотокаталитических экспериментах (пленки 3 и 4).

Соотношение химических элементов в толстых пленках, сформированной из пасты содержащей 25 масс.% TiO_2 и вожженных при 200°C в течение 20 мин

Характеристика образца	Количество химических элементов в объеме пленки, масс.%				
	Титан	Углерод	Кислород	Натрий	Кремний
1. Пленка, не подвергавшаяся травлению после вжигания	25,88	0,62	47,57	9,28	16,65
2. Пленка, подвергавшаяся травлению в плавиковой кислоте	58,04	1,02	37,51	2,21	1,21
3. Пленка, находившаяся в растворе красителя и подвергавшаяся воздействию ультрафиолетового излучения	32,95	0,99	64,82	0,29	0,83
4. Пленка, находившаяся в растворе красителя и не подвергавшаяся воздействию ультрафиолетового излучения	25,28	5,36	64,81	1,76	1,65

Травление вожженных толстых пленок в плавиковой кислоте приводит к значительному уменьшению относительного количества кремния и натрия и к двукратному увеличению относительного количества титана.

Оптические спектры поглощения толстых пленок, сформированных специально для этих исследований на подложках из плавленого кварца (рис. 3), показывают ярко выраженное поглощение излучения в диапазоне длин волн $280\text{...}380 \text{ нм}$, что целесообразно связать с по-

глошением наночастицами TiO_2 . Коэффициент поглощения, рассчитанный для этого диапазона длин волн, составляет порядка $(2...5) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Поглощение в более длинноволновой части спектра 400...1100 нм вероятнее всего связано с поглощением на свободных носителях заряда и с другими соединениями, в частности с оксидами Si, Na, Ca, также присутствующими в пленке вследствие их наличия в жидком стекле, используемом для приготовления пасты.

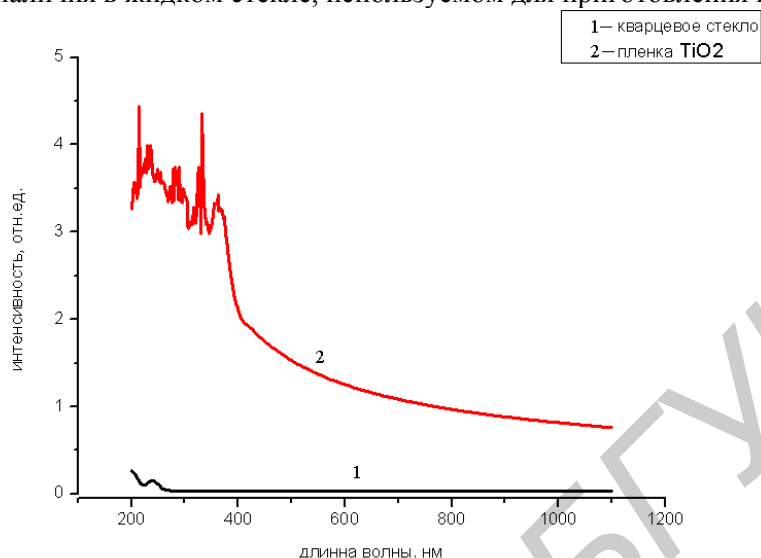


Рис. 3. Спектр поглощения кварцевой подложки и с сформированной на ней пленки из пасты, содержащей 25 масс.% TiO_2 , воженной при 200°C в течение 20 мин и протравленной в 5% растворе плавиковой кислоты в течение одной минуты

Фотокаталитический эффект от толстых пленок, содержащих диоксид титана, иллюстрируют спектры пропускания водного раствора с органическим красителем (рис. 4), разложение которого производилось одновременно при ультрафиолетовом облучении и без него.

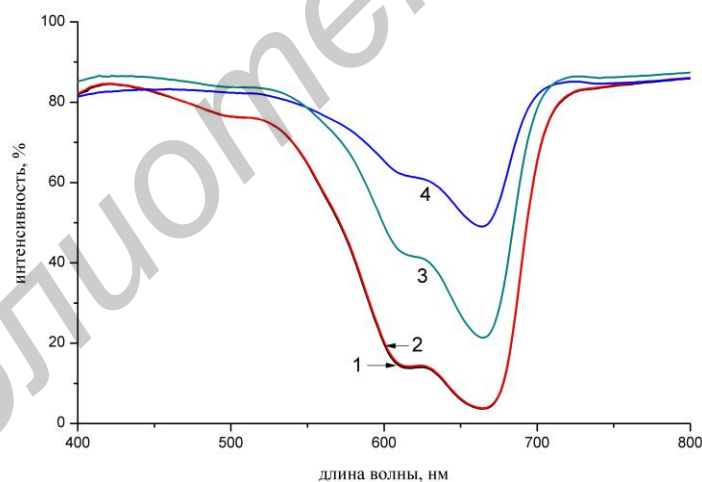


Рис. 4. Спектры пропускания водного раствора метиленового синего, находившегося в присутствии пленки диоксида титана, воженной при 200°C в течение 20 мин и подвергшейся травлению в 5% растворе плавиковой кислоты в течение одной минуты:

- 1 – исходный раствор красителя; 2 – контрольный раствор красителя, облучавшегося без экспериментально образца; 3 – раствор красителя в присутствии пленки с диоксидом титана, не подвергавшийся воздействию ультрафиолетового излучения;
- 4 – раствор красителя в присутствии пленки с диоксидом титана, подвергавшийся воздействию ультрафиолетового излучения

Увеличение пропускания раствора с красителем в присутствии пленки с диоксидом титана, не подвергавшегося ультрафиолетовому облучению (кривая 3 на рис. 4) говорит о существенной хемосорбционной способности таких пленок. Следует отметить, что как облучавшиеся, так и не облучавшиеся в растворе красителя пленки приобретают синий цвет, что свиде-

тельствует о хемосорбции красителя на поверхности пленок. Рентгеновский энергодисперсионный анализ толстых пленок с адсорбированным красителем обнаруживает в составе их поверхностного слоя значительные количества углерода и кислорода, а также серу, которые составляют основу красителя.

Просветление раствора красителя существенно больше после ультрафиолетового облучения (кривая 4 на рис. 4), что является подтверждением фотокаталитической активности наноструктурированного диоксида титана, входящего в состав сформированных толстых пленок.

Заключение

Разработан простой и эффективный метод создания неорганических пористых пленок, содержащих наноструктурированный диоксид титана, по толстопленочной технологии. В состав пастообразной композиции, используемой для формирования таких пленок, входит натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078-81) и нанодисперсный порошок диоксида титана (*Degussa P25*). Вжигание таких паст при 200...400°C обеспечивает механическую прочность и хорошую адгезию пленок к стеклянным подложкам при неизменности соотношения анатаз/рутил по отношению к исходной композиции. Создаваемые таким образом пленки принципиально пригодны для фотокаталитической очистки воды.

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

FORMATIONS AND PROPERTIES PHOTOCATALYTICALLY ACTIVE THICK FILMS WITH DIOXIDE TITANIUM

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 TiO_2 powder fired at 200 to 400°C on glass substrates. It was shown, that the porosity of films can be extended by chemical etching, that allows an increase of the effective surface up to 30 m^2/g . 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.*
2. *Gong D.C., Grimes A.O., Varghese K.W., et. al. // Mat. Res. 2001, №16. P. 3331–3334.*
3. *Ruan C., Paulose M., Varghese O.K., et. al. // Phys. Chem. 2005, №109. P 15754–15759.*
4. *Mor G.K., Shankar K., Paulos M., et. al. // Nanoletters. 2005, №5(1). P 191–195.*
5. *Ruan C., Paulose M.O., Varghese K., et. al. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2006, № 90. P. 1283–1295.*
6. *Macak J.M., Aldabergerova S., Ghicov A., et. al. // Phys. Stat. Sol. 2006, №203(10). P 67–69.*
7. *Premchand Y. D. , Djenizian T., Vacandio F., et. al. // Electroch. Comm. 2006, №8. P 1840–1844.*
8. *Shankar K., Mor G.K. ,Prakasam H.E. // Nanotechnology. 2007, №18.*
9. *Roya S.C., Paulose M., Grimes C.A. // Biomaterials. 2007, №28. P. 4667–4672.*