

УДК 661.882

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

В.В. Васькевич, Д.Л. Коваленко, А.В. Семченко, В.В. Сидский, М.А. Ковалевич

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

NANOSTRUCTURED PHOTOCATALYTIC SOL-GEL COATING BASED ON TITANIUM

V.V. Vaskevich, D.L. Kovalenko, A.V. Semchenko, V.V. Sidsky, M.A. Kovalevich

F. Scorina Gomel State University

Представлен золь-гель метод получения покрытий на основе этоксида титана. Определены оптимальные условия синтеза и описаны параметры, влияющие на свойства получаемых материалов. Проведены исследования структурных и фотокаталитических свойств покрытий на основе диоксида титана. Исследовано влияние концентрации ионов церия на морфологию поверхности сформированных титановых покрытий.

Ключевые слова: золь-гель технология, покрытие, структурные свойства, фотокаталитические свойства.

The sol-gel method for the production of coatings based on titanium ethoxide is described. The optimal synthesis conditions and the parameters affect on the properties of the resulting materials are described. Investigations of structural and photocatalytic properties have been made. The effect of the concentration of cerium ions on the surface morphology of formed titanium coatings has been discussed.

Keywords: sol-gel process, film, structural properties, photo catalytic properties.

Введение

В настоящее время наряду с увеличением темпов роста промышленного производства и хозяйственной деятельности обостряется проблема очистки воды. Существующие на сегодняшний день сорбционные, деструктивные и разделительные технологии лишь частично решают проблему загрязнения воды, так как предусматривают дополнительное обезвреживание и захоронение отходов, скапливающихся на поверхности сорбентов или фильтров в процессе очистки. Фотокаталитический метод выгодно выделяется на фоне указанных технологий и обладает комплексом положительных свойств [1]. Так, применение данного метода снижает объемы выброса в атмосферу окислителей типа хлора и озона, устраняет необходимость обезвреживания отходов, так как его реализация не связана с накоплением загрязнителей, требующих последующей утилизации [2].

Использование наноструктурированных материалов создает благоприятные предпосылки для эффективного решения задач по очистке воды от органических загрязнений и инфекционных агентов [3]. Установлено, что окислительно-восстановительные реакции на поверхности плёнок на основе диоксида титана разлагают загрязнения до экологически безопасных составляющих. Стимулирующим фактором в данных процессах выступает фотоэлектрический катализ, протекающий под воздействием излучения видимого и ультрафиолетового диапазона.

Среди наиболее перспективных технологических подходов к созданию наноструктурированных фотокаталитических покрытий на основе оксидов титана выделяется золь-гель метод, основанный на осаждении гидролизованых металлоорганических соединений титана с последующей кристаллизацией при термической обработке. Данный метод позволяет в широких пределах варьировать физико-химические свойства получаемых покрытий и достигать значительного взаимодействия компонент плёнообразующего раствора.

В этой связи актуальной представляется задача разработки методики синтеза и исследование наноструктурированных фотокаталитических золь-гель покрытий на основе металлоорганических соединений титана, для применения их в системах очистки воды и комбинированной очистки водно-воздушных смесей.

1 Экспериментальная часть

Синтез получаемых в работе покрытий можно разделить на следующие стадии:

1. Приготовление плёнообразующего раствора (смешивание исходных компонентов).
2. Созревание плёнообразующего раствора (прохождение реакций гидролиза и поликонденсации).
3. Нанесение пленки на поверхность подложки.
4. Окончательное формирование пленки (сушка и термообработка).

При проведении гидролиза различных соединений титана (алкоксидов и неорганических солей титана, главным образом оксидов) в водных и безводных растворах, первичными продуктами, при низких значениях рН, являются основные соли переменного состава. При более высоких значениях рН образуются гидратированные формы диоксида титана, которым приписывают формулу $Ti(OH)_2$ или $TiO_2 \cdot nH_2O$, где n зависит от условий старения и сушки. Свежеосажденный гидратированный диоксид титана обладает большой адсорбционной способностью по отношению, как к катионам, так и к анионам. Содержание и природа примесей в TiO_2 зависят от рН среды при осаждении, природы осадителя и исходного соединения титана. В данной работе для получения пленкообразующих растворов в качестве исходного алкосоединения был выбран этоксид титана, так как проведение гидролиза этоксида титана в безводном изопропиловом спирте с добавлением строго определенного количества ультрачистой воды в мягких условиях приводит к формированию стабильного раствора.

Пленкообразующие растворы были приготовлены следующим образом. Требуемое количество этоксида титана смешивали с безводным изопропиловым спиртом, добавляли в полученную смесь водный раствор соляной кислоты и перемешивали. Так как прохождение реакции гидролиза в системах на основе алкоксидов титана требует много времени, приготовленный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 5–7 суток. Для дополнительного исследования после созревания в полученный раствор вводили соли хлорида цинка от 1 масс. % до 5 масс. % и выдерживали раствор еще сутки для стабилизации кислотно-щелочного баланса. Готовые пленкообразующие растворы наносили на заранее подготовленные подложки из кремния, кварцевого стекла и металла методами центрифугирования и окупания. После нанесения полученные образцы помещали в муфельную печь для пошаговой термообработки на воздухе от 100°C до 800°C.

2 Результаты и их обсуждение

По описанной выше методике были получены прозрачные однородные покрытия на поверхности кремния при температурах обработки 400, 600, 700 и 800°C. Результаты рентгенофазового анализа показали, что низкотемпературный отжиг ($T \leq 400^\circ C$) не приводит к образованию активных TiO_2 частиц в полученных пленках. На дифрактограммах плёнок, сформированных на основе этоксида титана (рисунок 2.1) видно, что кристаллы TiO_2 , кристаллизующиеся в фазу брукита и выступающие в последствии в качестве активных центров в фотокаталитических реакциях, образуются при температуре $T \geq 600^\circ C$.

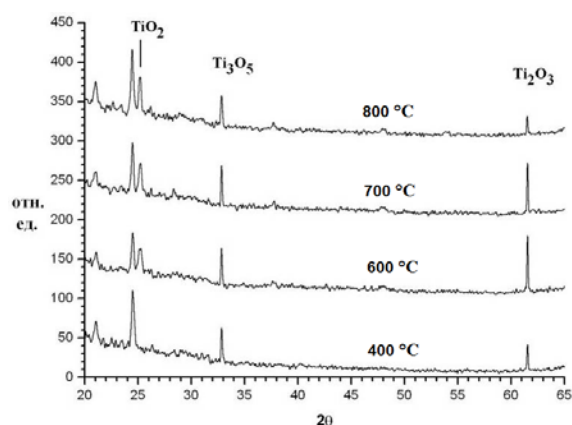


Рисунок 2.1 – Дифрактограммы золь-гель покрытий, сформированных на основе этоксида титана

При дальнейшем росте температуры термообработки до 800°C происходит увеличение интенсивности линий, обусловленных присутствием брукита в исследованных покрытиях ($2\theta = 25.24^\circ$). Данная модификация диоксида титана по фотокаталитической активности превосходит анатаз и рутил [4]. Интенсивность пиков Ti_2O_3 ($2\theta = 61.55^\circ$) снижается с увеличением температуры отжига от 600°C до 800°C. Таким образом, присутствие брукита в исследованных тонкопленочных системах обуславливает возможность их использования в качестве покрытий с самоочищающейся поверхностью, а также создание систем очистки воды на базе фильтров, выполненных из набора металлических сеток с активным фотокаталитическим покрытием.

На рисунке 2.2 представлены результаты микроскопических исследований покрытий, сформированных на основе этоксида титана, легированного ионами Се (1 масс.%). Для данного покрытия характерна пористая структура с цепочками длиной $l \approx 2,5$ мкм, составленными из пор со средним поперечным размером $d \approx 95$ нм.

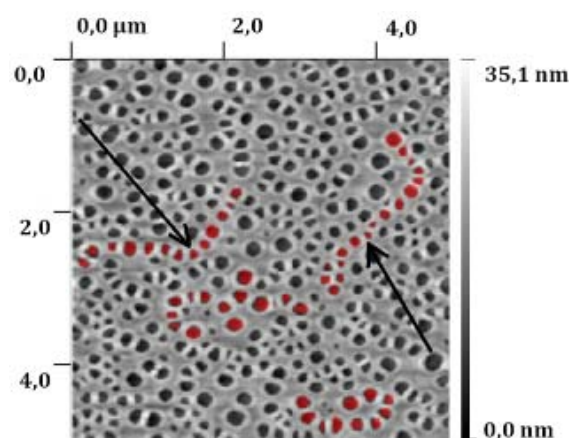


Рисунок 2.2 – Топография поверхности образца $TiO_2:Ce$ 1 масс. %. Стрелки указывают на цепочки, образованные порами

В образце с концентрацией Се 2 масс. % образуются кольцеобразные частицы (рисунок 2.3), внешний и внутренний радиусы которых составляют 460 и 250 нм соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации церия в плёнообразующем золе приводит к увеличению размеров кольцеобразных частиц, образующих менее структурированную поверхность, образуются незамкнутые кольцеобразные частицы.

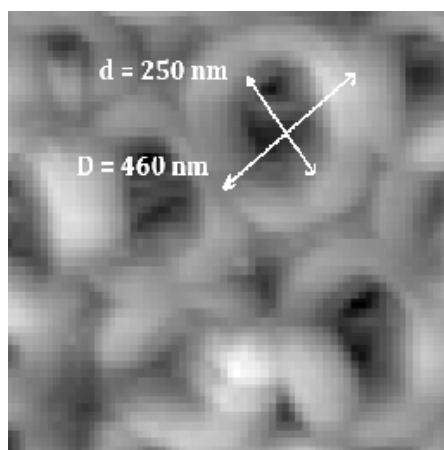


Рисунок 2.3 – Топография поверхности образца Ti:Ce – 2 масс. % (поле $1,26 \times 1,05 \text{ мкм}^2$). Внешний (D) и внутренний (d) радиусы кольцеобразных участков

Анализ статистических данных (таблица 2.1), полученных по результатам исследования морфологии поверхности плёнок методом атомно-силовой микроскопии показал, что наименьшей субшероховатостью характеризуется образец титанового покрытия, содержащий Се – 1 масс. %.

Таблица 2.1 – Результаты измерения толщины и шероховатости покрытий, сформированных на основе TiO₂

№ образца	До-пант	Содержание допанта масс. %	Толщина, нм	Субшероховатость R_a , нм
3.2.1. Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	Ce	5	141	5,69
3.2.2. Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	Ce	2	126	4,32
3.2.3. Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	Ce	1	119	3,28

С увеличением пористости структуры покрытия площадь смачиваемой поверхности увеличивается, что приводит к росту адсорбции, и в процессе фотокатализа увеличивается количество разрушаемых органических загрязнителей.

Фотокаталитическая активность полученных материалов была исследована на модельных реакциях фотокаталитического окисления метиленового синего при облучении фотонами ультрафиолетового света.

Для этих целей была изготовлена экспериментальная установка, представляющая собой

рабочую камеру с излучателем ультрафиолетового света и фильтра на основе латунных сеток с фотокаталитическим покрытием (рисунок 2.4).

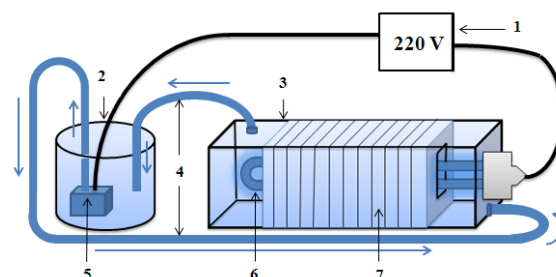


Рисунок 1.4 – Схема установки для исследования фотокаталитических свойств полученных покрытий

- 1 – источник питания;
- 2 – колба;
- 3 – рабочая камера;
- 4 – резиновые шланги;
- 5 – насос;
- 6 – УФ лампа;
- 7 – фильтр из ряда латунных сеток с фотокаталитическим покрытием

Объём рабочей камеры был смоделирован с учётом размеров источника ультрафиолетового излучения и максимальной проектируемой производительности установки, то есть с учётом необходимости обеспечения облучённости ультрафиолетовым излучением, находящимся в рабочей камере фильтра. Сборка частей камеры осуществлялась с использованием винтовых соединений. В качестве источника излучения использовалась малогабаритная люминесцентная U-образная лампа, излучающая в диапазоне ультрафиолетовой и видимой области спектра излучения от 300–450 нм. Подача раствора в рабочую камеру установки осуществлялась с помощью внутреннего компрессора SOBO WP – 330F.

Результаты исследования показали уменьшение концентрации метиленового синего в растворе до 1–2% от его первоначальной концентрации за 7 часов работы установки, что является хорошим результатом для установок с маленькой площадью рабочей поверхности фотокаталитического материала.

Заключение

Исследования структурных свойств методом рентгенофазового анализа TiO₂ плёнок, сформированных при температурах более 600°C, показали образование кристаллов TiO₂ в форме брукита, выступающих в качестве активных центров в фотокаталитических реакциях. Методом АСМ исследовано влияние концентрации ионов церия на морфологию поверхности сформированных покрытий. Установлено, что титановые плёнки, легированные церием, характеризуются

присутствием пор, размеры и количество которых зависят от концентрации соли церия в исходном пленкообразующем золе. Результаты исследования фотокаталитических свойств TiO_2 пленок, легированных церием, на примере реакции фотокаталитического окисления метиленового синего показывают снижение концентрации метиленового синего в растворе до 1–2% от его первоначальной концентрации, что является хорошим результатом для установок с маленькой площадью рабочей поверхности фотокаталитического материала. Разработанные покрытия могут найти свое применение в небольших циклических системах очистки воды в качестве окислительных фотокаталитических материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fujishima, A.* TiO photocatalysis and related surface phenomena / A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk

// *Surface Science Report.* – 2008. – Vol. 63. – P. 515–582.

2. *Артемьев, Ю.М.* Введение в гетерогенный фотокатализ / Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 1999. – 304 с.

3. *Способ получения дисперсий TiO_2 в форме наночастиц, дисперсии, полученные указанным способом, и применение дисперсий TiO_2 для придания поверхностям заданных свойств:* пат. 2399589 РФ, МПК C01G23/053. / Дж. Балди, М. Битосси, А. Барцанти // заявл. 20.01.2009; опубл. 20.09.2010. – 11 с.

4. *Xingtao, G.* Titania-silica as catalysts: molecular structure characteristics and physico-chemical properties / G. Xingtao, I.E. Wachs // *Catalysis Today.* – 1999. – Vol. 51. – P. 233–254.

Поступила в редакцию 09.11.15.