

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ПОРИСТОГО TiO₂, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ.

Студент 3 курса Петухов Д. И.

Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова

Интерес к оксиду титана связан с его уникальными физическими и химическими свойствами, такими как уникальная смачиваемость, оптические свойства, биологическая совместимость. Однако наиболее интересными, с точки зрения практического применения, оксида титана являются сенсорные и каталитические свойства. На сегодняшний день показано что, на поверхности TiO₂ могут быть окислены до CO₂ и H₂O практически любые органические соединения [1], следовательно, создание на основе оксида титана фотокатализаторов для очистки воды и воздуха от токсичных органических веществ является важной прикладной задачей. Исследования по данной теме активно проводятся в течение последних 10-15 лет. В период с 1993 по 2001 г. было проведено шесть международных конференций, посвященных методу фотокаталитической очистки, на которых приводились примеры его опытно-промышленного применения для очистки воздуха: на заводе по производству взрывчатых веществ, в цехах предприятия микроэлектроники, в салонах самолетов фирмы «Боинг», в жилых городских помещениях и тоннелях, в больницах для подавления патогенной микрофлоры в воздухе, при лечении аллергических заболеваний и астме, в фармацевтических производствах, и при уничтожении боевых отравляющих веществ. Фотокатализаторы на основе оксида титана так же могут применяться для создания самоочищающихся покрытий. Оксид титана – соединение прозрачное для видимого света, поэтому тонкие пленки из TiO₂ нанесенные на стекло будут незаметны для глаза. А само стекло, покрытое пленкой TiO₂, под действием солнечного света способно очищаться от органических загрязнений. Кроме того, стекло покрытое пленкой TiO₂ не будет запотевать. Запотевание обычно связано с плохой смачиваемостью поверхности стекла, на которой образуются мелкие капли воды, рассеивающие свет. Если же покрыть поверхность стекла тонкой пленкой оксида титана, то органические загрязнения, адсорбированные на поверхности стекла, будут окисляться под действием света, и, следовательно, вода, осевшая на такое стекло не собирается в капли, а будет растекаться по поверхности, а затем испаряться. Кроме того, оксид титана с нанесенными на него наночастицами золота можно использовать в качестве гетерогенного катализатора, данный тип катализатора способен окислять CO даже при комнатной температуре [2], вследствие этого гетерогенный катализатор Au/TiO₂ можно использовать для очистки автомобильных выхлопов от содержащегося в них угарного газа.

Оксид титана является полупроводником n-типа, и, следовательно, пленки на основе TiO₂ будут изменять свою электропроводность в результате каталитических реакций с донорными газами (NH₃, CO, H₂, CH₄) на поверхности пленки.

В настоящее время для получения оксидных пленок используются самые различные методы: нанесение из растворов (dip-coating и spin-coating), электрофорез, распыление. Однако наиболее интересной микроструктурой обладают пленки TiO₂, полученные путем анодного окисления металлического титана. Такие пленки состоят из нанотрубок оксида титана, ориентированных перпендикулярно металлической подложке, диаметр которых можно варьировать в пределах нескольких десятков нанометров в зависимости от параметров окисления. Их несомненным достоинством является открытая пористость и достаточно узкое распределение пор по размерам и довольно высокая удельная площадь поверхности.

Пористая структура таких пленок образуется в результате протекания двух конкурирующих процессов (рис. 1): электрохимическое окисление металла, при котором образуется оксид титана, который является рентгеноаморфным и содержит в своей структуре воду; с другой стороны, происходит растворение оксида в электролите,

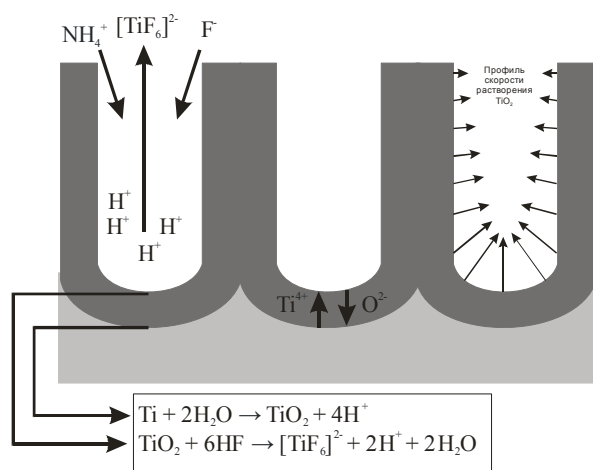


Рис.1. Механизм образования пористого TiO_2

качестве фотокатализатора для очистки воды и воздуха является достаточно перспективным. Кроме того, на основе пористой пленки оксида титана можно создать каталитически активную мембрану. Каталитическая активность такой мембраны будет достаточно высока вследствие того, что при проникновении газа через поры с диаметром менее 100 нм будет реализовываться Кнудсеновский тип диффузии [3]. При данном типе диффузии каждая молекула газа как минимум один раз столкнется со стенками поры, таким образом, вероятность протекания реакции значительно увеличивается. Кроме того, диффузионный поток через такую мембрану будет в некоторой степени селективным, поскольку поток для конкретного газа пропорционален $1/\sqrt{M}$. Таким образом, появляется возможность еще одного применения мембран - разделение смеси газов.

Методом магнетронного напыления можно нанести тонкий слой металлического титана на проводящее стекло (ITO), а затем методом анодного окисления получить пористую пленку оксида титана. Таким образом, становится возможным получить самоочищающееся незапотевающее стекло.

В рамках данной работы был осуществлен синтез и исследование свойств пленок пористого TiO_2 , полученных методом анодного окисления в двухэлектродной ячейке при различных значениях напряжения. В качестве электролита был использован 0,5% раствор NH_4F в глицерине и 0,25% раствор NH_4F в этиленгликоле. Кроме того, часть образцов была синтезирована в электролите с добавлением ПАВ – додецилсульфата натрия. Образцы были исследованы методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), термогравиметрического и дифференциально-термического анализа (ТГ и ДТА) методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Так же методом циклической вольтамперометрии была исследована принципиальная возможность использования пленок пористого TiO_2 в качестве фотокатализатора.

По данным РЭМ для образцов, окисленных в глицериновом электролите при напряжениях от 10 до 30В, среднее расстояние между центрами пор лежит в пределах от 47 до 117 нм. Толщина оксидной пленки меняется в пределах от 1 (10В) до 2.5-2.7 мкм (30В). Образцы, окисленные при низких напряжениях (10-15В), не обладают открытой пористой структурой, внутренние каналы нанотрубок закрыты сверху. Это можно объяснить тем, что в электролите есть равновесие растворение-осаждение оксида титана, а в поре наблюдается градиент pH: чем ближе к барьерному слою, тем pH меньше. Таким образом, за счет локального изменения pH комплекс $[\text{TiF}_6]^{2-}$, образованный на нижней поверхности поры может распадаться при выходе из поры с осаждением гидратированного аморфного оксида титана. Так же, за счет того, что оксид титана имеет большую атомную плотность, чем металлический титан, в пленке возникают механические напряжения.

которому способствует процесс комплексообразования ионов титана с фторид-анионами, в результате которого в раствор переходят частицы $[\text{TiF}_6]^{2-}$. Если скорость растворения TiO_2 выше скорости образования оксида, то, очевидно, будет происходить простое травление поверхности металла (электрохимическая полировка). В обратном случае будет происходить рост оксидной пленки, который будет ограничен скоростями диффузии ионов в порах.

Так как данные пленки обладают пористой структурой с размерами пор порядка 50-100 нм и высокой удельной площадью поверхности, использование их в

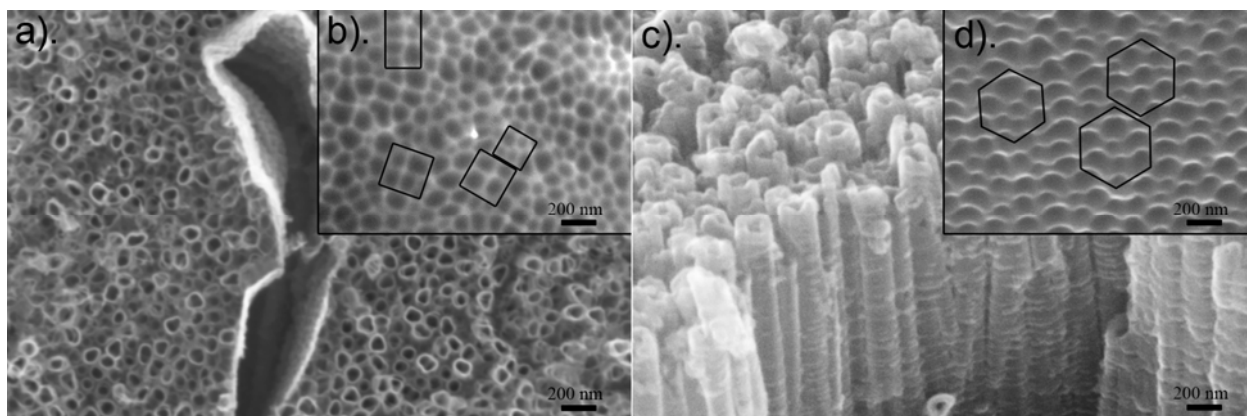


Рис.2. Микрофотографии а). Поверхность пленки окисленной при 20В ($\text{TiO}_2_{20\text{V}}$). б). Поверхность металла после отделения пленки $\text{TiO}_2_{20\text{V}}$. в). Поверхность пленки окисленной при 30В. г). Поверхность металла после отделения пленки $\text{TiO}_2_{30\text{V}}$.

При малых радиусах пор механические напряжения могут приводить к сжатию трубки и закрытию одного из её концов. Образцы, окисленные при высоких напряжениях (20-30В) обладают открытой пористостью, внутренний диаметр поры линейно зависит от напряжения, при котором проводилось окисление и изменяется в пределах от 49 (20В) до 70 (30В) нм. Данные о расстоянии между центрами пор, полученные методом МУРН, хорошо согласуются с данными полученными методом РЭМ. Кроме того, по данным МУРН удалось определить тип упорядочения пор из соотношения рефлексов, характерных для d_{100} и d_{110} . Для образцов окисленных при высоких напряжениях (25 и 30В) характерно гексагональное упорядочение пор, для образцов, окисленных при напряжениях 15-20В без добавления ПАВ характерно тетрагональное упорядочение пор.

Для образцов окисленных в растворе этиленгликоля при напряжениях от 50 до 70В внутренний диаметр пор, вычисленный из данных РЭМ, лежит в пределах от 103 до 142 нм. Среднее расстояние между центрами пор изменяется от 150 до 210 нм в зависимости от напряжения, при котором проводили окисление. Толщина пленки приблизительно равна 10 мкм. Данные о расстоянии между центрами пор, полученные методом РЭМ, хорошо согласуются с данными полученными методом МУРН. Однако на спектрах МУРН присутствует только один брэгговский пик, что позволяет сделать вывод об отсутствии в пленки дальнего порядка. Отсутствие дальнего порядка и «склеивание» верхних концов нанотрубок предположительно связано с тем, что для окисления был использован технический титан, содержащий различные химические примеси (рис. 3,4). При использовании химически чистого титана (99,99%, Goodfellow) и двухстадийного окисления (т. е. предварительное окисление с удалением пленки TiO_2 для получения структурированной поверхности металлического титана, и второе окисление для формирования упорядоченной структуры) нами был получен мембранный тип пленки с гексагональным упорядочением пор (рис. 5,6).

По данным ТГА при отжиге образца сначала происходит удаление из структуры связанной воды, и, возможно, некоторого количества глицерина, находящегося в порах, а затем, предположительно, кристаллизация оксида титана в форме анатаза, начинающаяся при температуре около 400°C. По данным рентгенофазового анализа синтезированный образец является аморфным, при отжиге на воздухе при 500°C происходит кристаллизация оксида титана в форме анатаза.

Для отожженного образца пленки оксида титана были исследованы фотокаталитические свойства. Измерение циклической вольтамперограммы проводили как при облучении пленки TiO_2 ультрафиолетовой лампой (длина волны 312 нм), так и без облучения УФ светом. При облучении пленки TiO_2 УФ светом в растворе, содержащем 100 мг/л фенола, на вольтамерограмме появляется пик при потенциалах -0.85 – 1В (относительно хлорсеребряного электрода). Предположительно этот пик соответствует реакции адсорбции органических частиц на поверхности TiO_2 .

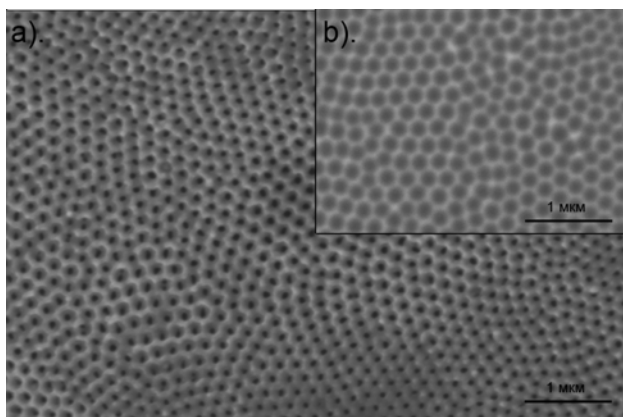


Рис.4. Микрофотография а). Поверхность пленки, окисленной при 60В в этиленгликоле (двухстадийное окисление). б). Металлическая подложка после отделения оксидной пленки (Ti 99,99%).

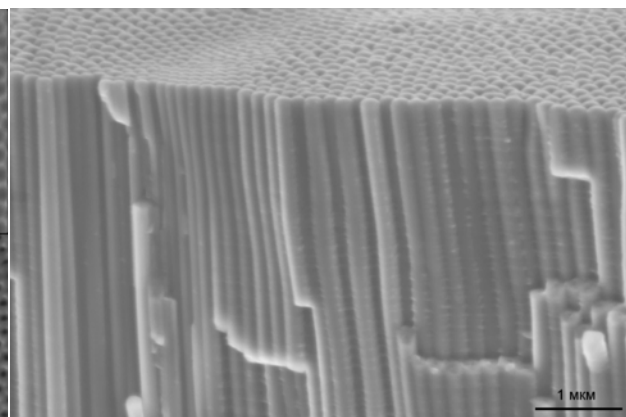


Рис.5. Микрофотография скола пленки, окисленной при 60В в этиленгликоле (Ti 99,99%).

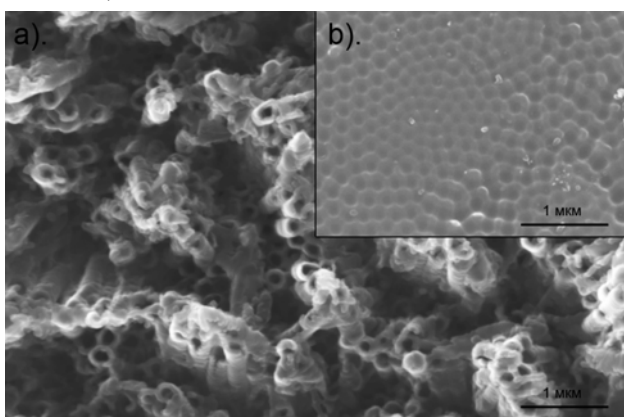


Рис.3. Микрофотография а). Поверхность пленки, окисленной при 60В в этиленгликоле. б). Металлическая подложка после отделения оксидной пленки (Технический Ti).

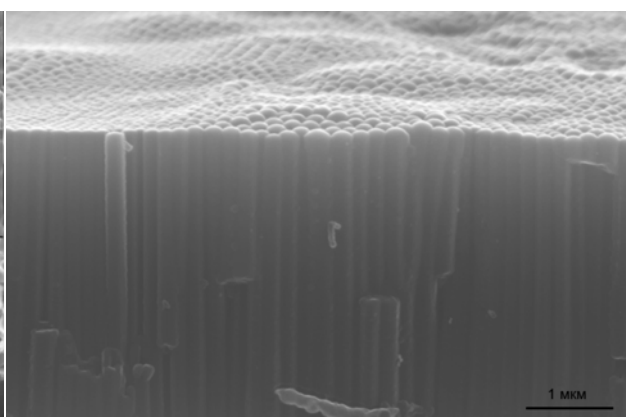


Рис.4. Микрофотография скола пленки, окисленной при 60В в этиленгликоле (Технический Ti).

Отличие вольтамперограмм в области положительных потенциалов можно отнести к реакции фотохимического окисления. Для подтверждения протекания фотохимической реакции была измерена зависимость тока от времени при постоянном потенциале равном - 0.90В относительно электрода сравнения. При включении УФ излучения сила тока протекающего между двумя электродами увеличивается. Но увеличение силы тока не связано фотовозбуждением носителей заряда, т. к. при измерении зависимости силы тока от времени при том же потенциале для буферного раствора, не содержащего фенол, ток, протекающий при облучении УФ светом, практически равен току, протекающему через цепь без облучения УФ светом. Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение тока при облучении образца УФ светом связано с протеканием фотокаталитической реакции окисления фенола.

Список литературы:

1. Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии //Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. /Ред. К.И. Замираев, В.Н. Пармон. Новосибирск: Наука, 1991.С. 7-17.
2. M. Haruta. Gold as novel catalyst in 21-st century: preparation, working mechanism and applications. // Gold bulletin. 2004. V. 37, Iss. 1-2, P. 27-36.
3. Rouquerol J., Recommendations for the characterization of porous solids. Pure Appl. Chem. vol. 66, 1994, pp. 1739-1758.