

СИНТЕЗ ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОРОЗМІРНИХ ПОРИСТИХ ПЛІВОК TiO₂, ОДЕРЖАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

І.С. Петрик¹, Н.П. Смірнова¹, О.К. Фролова²,
О.В. Турчин², С.В. Паховчишин¹, Г.М. Єременко¹

¹Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680, Київ-164, e-mail: annerem@mail.kar.net

²Інститут фізики НАН України, пр. Науки 46, 03028, Київ-28

Золь-гель методом із тетраізопропоксиду титану з використанням як розчинника α -терпінеолу та пороутворювачів з різною молекулярною масою одержано нанокристалічні плівки TiO₂ зі структурою анатазу. Товщина плівок прямо пропорційна в'язкості прекурсора, залежить від молекулярної маси пороутворювача та часу реакції. Структурні характеристики TiO₂ плівок досліджено методами рентгенівської та оптичної спектроскопії. Додавання пороутворювачів з різною молекулярною масою дозволяє збільшувати товщину плівки і регулювати розмір кристалів TiO₂ у плівках та порошках.

Nanocrystalline TiO₂ films with anatase structure were prepared by sol-gel method from titanium tetraisopropoxide using solvent α -terpineol and pore-forming agents with different molecular mass. The film thickness is proportional to viscosity of precursor, depends on molecular mass of pore-forming agent and reaction time. The films structures were characterized by XRD and optical spectroscopy methods. Addition of pore-forming agents with various molecular mass allows us to increase film thickness and control TiO₂ crystal size in films and powders.

Вступ

Здатність вступати у окисно-відновні фотореакції, сильна окиснювальні властивості фотогенерованих дірок, хімічна стійкість та нетоксичність робить TiO₂ важливим матеріалом для фоторозкладу органічних забруднювачів та створення елементів для перетворення сонячної енергії. Зокрема, плівки TiO₂ (прозоре нанокристалічне покриття з розвиненою поверхнею та контрольованою товщиною [1-4]) застосовуються в сенсibilізованих барвниками сонячних елементах, для яких максимально досягнута ефективність перетворення енергії становить 11%. Властивості плівок, одержуваних методами золь-гель технології, залежать від умов приготування золю, швидкості гідролізу і поліконденсації, рН, природи прекурсора і т.і. [5, 6], причому висока гомогенність, дуже важлива для одержання прозорих матеріалів, досягається завдяки змішуванню компонентів на молекулярному рівні в вихідному розчині.

В цій роботі досліджені прозорі наноструктурні TiO₂ плівки високої оптичної якості, приготовані золь-гель методом з використанням в'язкого розчинника α -терпінеола, який за даними [7] має гарну спорідненість до поверхні скла, добре змішується з компонентами прекурсора і не реагує з алкоксидом металу.

Експериментальна частина

Приготування розчинів. Вихідні розчини (прекурсори) для одержання TiO_2 плівок були приготовані з використанням α -терпінеолу, поліетиленгліколів PEG300, PEG600 і PEG1000 (Loba feinchemie) як пороутворювачів та оцтової кислоти як кислотного каталізатора. Готувалися два розчини. Розчин А отримували додаванням до ізопропілового спирту (УкрРеахім) при інтенсивному перемішуванні 97% тетраізопропоксиду титану (ТІРТ, Aldrich), α -терпінеолу і відповідного пороутворювача. Розчин В складався з ізопропілового спирту (0,78 моль), дистильованої води (1,11 моль) та оцтової кислоти (0,37 моль); після перемішування його по краплинах додавали до розчину А, склад якого (у молях) змінювався відповідно до таблиці 1. Концентрація TiO_2 в прекурсорі складала 4 мас.%.

Таблиця 1. Складові розчину А, використаного для одержання плівок TiO_2 .

Плівка	Компоненти розчину					
	ТІРТ	α -Терпінеол	Ізопропанол	PEG300	PEG600	PEG1000
TiO_2	0,34	2,12	4,57	-	-	-
$\text{TiO}_2(300)$	0,34	2,12	3,26	0,19	-	-
$\text{TiO}_2(600)$	0,34	2,12	3,26	-	0,09	-
$\text{TiO}_2(1000)$	0,34	2,12	3,26	-	-	0,06

Приготування плівок і порошків. З прекурсорів плівки витягувались з постійною швидкістю 9 см/хв. на скляні субстрати. Субстрати перед нанесенням плівки ретельно відмивались у соляній кислоті та дистильованій воді і просушувались у сушильній шафі (150°C). Після нанесення плівки TiO_2 вони прожарювались при 500°C протягом 1 год. У випадку багатошарових плівок термічна обробка повторювалась після нанесення кожного шару.

Порошки TiO_2 готувались з тих же прекурсорів. Гель, утворений після желювання вихідного розчину, висушували при кімнатній температурі протягом 2-3-тижнів, а потім в струмені гарячого повітря (60-70°C) протягом 40 год., періодично розтираючи. Висушені ксерогелі прожарювали при 500°C протягом 1 год., як і плівки.

Фізичні характеристики тонких плівок. Товщина і показник заломлення тонких плівок було виміряно методом багатокутової еліпсометрії на приладі ЛЕФ-3М ($\lambda=632,8$ нм). Спектри пропускання плівок реєструвались на спектрофотометрі Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS. Кристалічну структуру зразків визначали методом рентгенофазного аналізу (CuK_α). В'язкість вихідних розчинів виміряна на циліндричному ротаційному віскозиметрі при 25°C. Похибка вимірювань в'язкості не перевищувала 1%.

Результати та їхнє обговорення

Оптичні характеристики TiO_2 плівок. На рисунку 1 представлено зміни спектру пропускання плівок $\text{TiO}_2(600)$ зі збільшенням кількості шарів. Кількість інтерференційних піків збільшується із зростанням товщини плівки. За порядком інтерференційних піків у спектрах пропускання визначено залежність товщини TiO_2 плівок від кількості шарів TiO_2 (рис. 2).

Результати еліпсометричних вимірювань товщини одношарових TiO_2 плівок корелюють зі значеннями товщини, обрахованими спектральними методами, а саме: для одношарової плівки $\text{TiO}_2(300)$ – відповідно 122 та 125 нм, для зразка $\text{TiO}_2(1000)$ – відповідно 180 та 150 нм. Отже, даний метод є придатним для визначення товщини плівок.

Відхилення від лінійності можна цілком пояснити сильною залежністю в'язкості прекурсора від умов оточуючого середовища, таких як вологість, температура і т.і. [5].

Внесення пороутворювачів дозволяє одержувати плівки $\text{TiO}_2(300)$, $\text{TiO}_2(600)$, $\text{TiO}_2(1000)$ з товщиною в декілька разів більшою, ніж у плівки TiO_2 , до прекурсора якої пороутворювач не входить. Поруватість плівок змінюється від 25 (TiO_2) до 40% ($\text{TiO}_2(1000)$). Пори плівки TiO_2 утворюються в результаті вигорання органічних компонентів прекурсора, а додавання пороутворювача підвищує поруватість плівок і порошоків TiO_2 , впливає на розмір пор і кристалів TiO_2 .

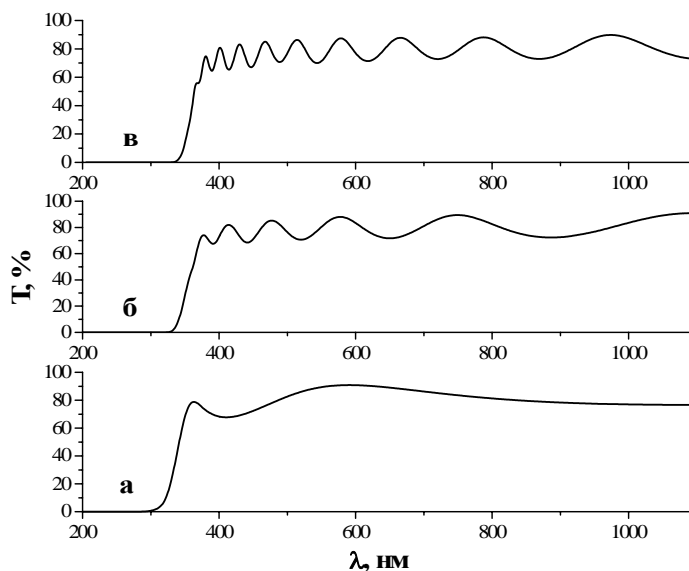


Рис. 1. Спектри пропускання одношарової (а), тришарової (б) і п'ятишарової (в) плівок $\text{TiO}_2(600)$.

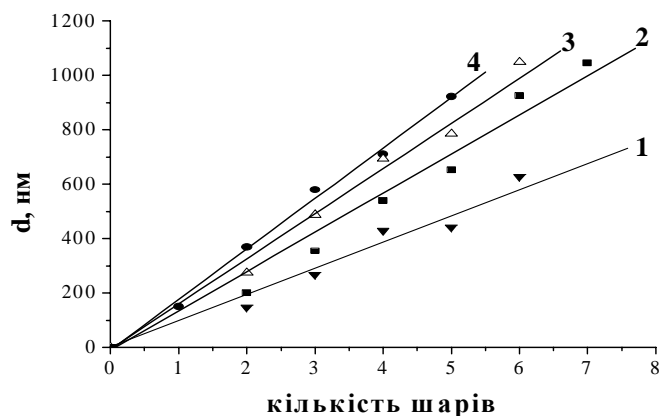


Рис. 2. Залежність товщини плівок TiO_2 (1), $\text{TiO}_2(300)$ (2), $\text{TiO}_2(600)$ (3) і $\text{TiO}_2(1000)$ (4) від кількості шарів плівки.

В'язкість прекурсора, обумовлена процесами гідролізу та поліконденсації, значно змінюється з часом. Прекурсор желеє при кімнатній температурі і помірній вологості протягом 1-2 год., а в сухому ексикаторі - 4-6 год. Співвідношення між товщиною плівки і в'язкістю розчину має лінійний характер. На рисунку 3 представлено зміну в'язкості прекурсора плівки $\text{TiO}_2(600)$ з часом і залежність товщини плівки від в'язкості розчину на момент її витягування.

В'язкість прекурсору в перші 20 хв. змінюється незначною мірою і тому плівки, що витягуються в цей проміжок часу, мало різняться за товщиною. В наступні 100 хв. в'язкість швидко змінюється і, враховуючи відому динаміку цієї зміни, можна одержати

плівку з керованою товщиною, яка може вдвічі відрізнятись від товщини плівки, одержаної зі щойно приготованого прекурсора. За лінійною областю спостерігається нелінійне швидке зростання в'язкості – з такого прекурсора вже неможливо витягнути плівку.

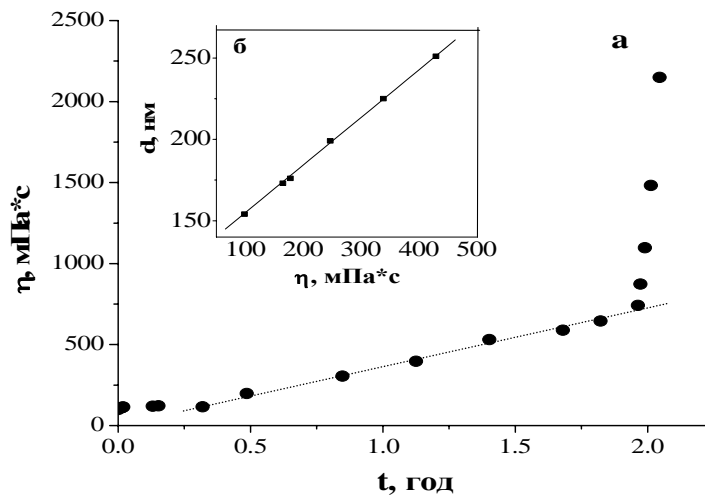


Рис. 3. Залежність в'язкості прекурсора від часу (а) і товщини плівки від в'язкості на момент нанесення плівки (б).

По краю поглинання обраховано ширину забороненої зони TiO_2 плівок, значення якої (таблиця 2) збігається з відомою з літератури шириною забороненої зони анатазу.

Таблиця 2. Оптичні характеристики TiO_2 плівок.

Зразок	Показник заломлення, n	Товщина плівки, d , нм	Ширина забороненої зони, eV
TiO_2	2,4	100	3,54
$TiO_2(300)$	2,15	122	3,47
$TiO_2(600)$	2,2	152	3,47
$TiO_2(1000)$	2,3	180	3,31

Мікроструктура TiO_2 плівок і порошоків. Методом трансмісійної електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю знайдено, що одержані плівки TiO_2 складаються з нанокристалів анатазу з розмірами від 3 до 20 нм [8]. На рентгенограмах порошоків TiO_2 , наведених на рисунку 4, присутні лише піки анатазу. Пік з найбільшою інтенсивністю відповідає грані (101) кристала анатазу. За шириною піків з використанням формулою Шерера [9] обраховано розмір частинок. Для порошку, одержаного з прекурсора $TiO_2(300)$, середній розмір кристалітів становить 12-13 нм, а з прекурсора $TiO_2(1000)$ – 17-18 нм, що майже збігається з даними електронної мікроскопії для плівок. Питома площа поверхні згідно формули, яка визначає залежність площі поверхні від розміру кристалів [9], становить 103 і 73 m^2/g відповідно.

Розроблено метод синтезу товстих прозорих плівок TiO_2 , альтернативних плівкам, виготовленим із стандартного порошку P-25 (80% - анатаз, 20% - рутил). Для застосування даних TiO_2 плівок як фотокаталізаторів та покриттів на електроди в фотохімічних сонячних елементах важливим є факт присутності в отриманих плівках лише кристалічної фази – анатазу та нанорозмірність кристалів. На відміну від стандартних плівок P-25, вони мають більшу гомогенність, міцність, прозорість, розсіюють менше світла.

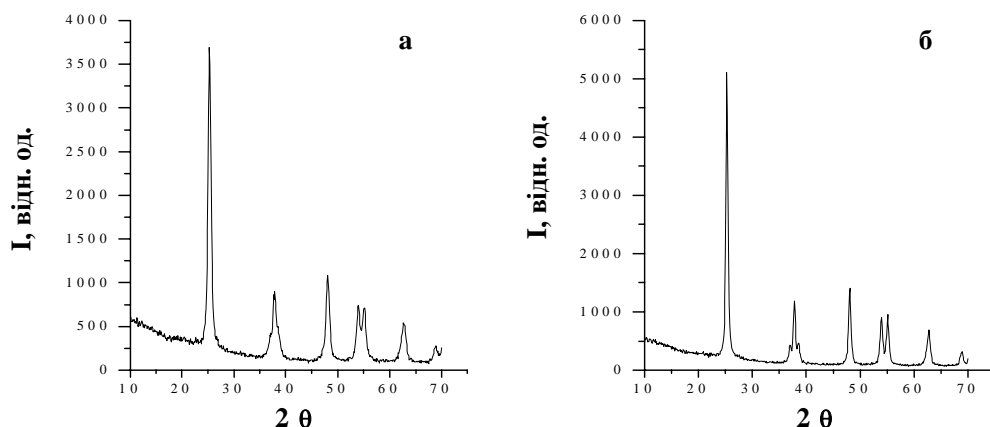


Рис. 4. Рентгенограми порошків $\text{TiO}_2(300)$ (а) і $\text{TiO}_2(1000)$ (б).

Додаванням пороутворювачів з різною молекулярною масою можна керувати такими фізичними властивостями плівок, як пористість, товщина, розмір кристалів і т.і. Встановлена лінійна залежність товщини плівок від кількості шарів TiO_2 , а також відома динаміка зміни в'язкості прекурсора та її контроль дозволяють одержувати плівки TiO_2 з керованою товщиною, що є важливим для формування електродних покриттів в фотохімічних сонячних елементах і фотокаталіторах.

Автори висловлюють подяку О.В. Стебельській за вимірювання в'язкості прекурсорів.

Література

1. Deb S.K., Ellingson R., Ferrere S., Frank A.J., Gregg B.A., Nozik A.J., Park N., and Schlichthorl G. Photochemical solar cells based on dye-sensitization of nanocrystalline TiO_2 // Word Conf. and Exhibit. on Photovoltaic Solar Energy Conversion. - Vienna (Austria). - 1998. - P.6-10.
2. Lauer mann I., Chmiel G., Dloczik L., Jestel D., Kackelhaus A., Niepmann R., and Uhlen dorf I. Dye-sensitized solar cells: stability, efficiency and upscaling // 14th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. - Barselona (Spain). - 1997.
3. Park N.-G., Schlichthorl G., van de Lagemaat J., Cheong H.M., Mascarenhasm A., and Frank A.J. Dye-sensitized TiO_2 solar cells: structural and photoelectrochemical characterization of nanocrystalline electrodes formed from the hydrolysis of TiCl_4 // J. Phys. Chem. B. - 1999. - V. 103. - P.3308-3314.
4. Ying Ma, Jian-nian Yao J. Photodegradation of rhodamine B by catalysed by TiO_2 thin films // J. Photochem. Photobiol. - 1998. - V. 116. - P.167-170.
5. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science; Acad. Press; New York, 1990.
6. Смирнова Н.П. Синтез, структура и фотокаталитическая активность нанокристаллических пленок TiO_2 // Химия, физика и технология поверхности. - 1999. - Вып. 3. - С.40-45.
7. Nobuaki Negishi and Koji Takeuchi. Preparation of TiO_2 thin film photocatalysts by dip coating using a highly viscous solvent // J. Sol-Gel Sci. Tech. - 2001. - V. 22. - P.23-31.
8. Chuiko A.A., Eremenko A.M., Smirnova N.P., Petrik I., Surovtseva N., Gayvoronskii V. Sol-gel processed functional nanosized TiO_2 - based films for photocatalysts and other applications // XII Int. Workshop on Sol-Gel Science and Technology (Sydney, Australia, 2003). - P.976.
9. Bahnemann D.W., Koluis kaya S.N., Dillert R., Kulak A.I., Kokorin A.I. Photodestruction of dichloroacetic acid catalyzed by nano-sized TiO_2 particles // Appl. Cat. B: Environmental. - 2002. - V. 36. - P.161-169.