

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ МЕЗОПОРИСТИХ ПЛІВОК БІНАРНИХ ЦИРКОНІЙ-ТИТАНОВИХ ОКСИДІВ

Ю.І. Гнатюк, Н.П. Смірнова, Г.М. Єременко

*Інститут хімії поверхні, Національна академія наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03164 Київ-164; e-mail: yuriy_gnatyuk@yahoo.com*

Золь-гель методом, з використанням неіонного амфифільного блоксополімера Pluronic P123 як темплату, синтезовано оптично прозорі, механічно стійкі впорядковані мезопористі плівки чистого та легovanого діоксидом цирконію діоксиду титану. Структурно-сорбційні та оптичні характеристики одержаних плівок охарактеризовано методами малокутової дифракції рентгенівських променів та електронної спектроскопії. Встановлено, що введення легуючої домішки діоксиду цирконію в матрицю TiO_2 сповільнює процес спікання зразків, тим самим підвищуючи питому поверхню плівок при прожарюванні до $400^\circ C$. Каталітична активність мезопористих TiO_2 та $TiO_2/(5-30\%) ZrO_2$ плівок в реакції фотовідновлення $Cr(IV)$ до $Cr(III)$ зростає із збільшенням питомої поверхні плівок.

Optically transparent, crack-free ordered mesoporous titania and zirconia-doped titania thin films were fabricated by sol-gel technique, using non-ionic amphiphilic block copolymer Pluronic P123 as template. The structural, sorptive, and optical properties of these films were characterized using low-angle XRD and UV/Vis spectroscopy measurements. An addition of zirconia into the TiO_2 matrix was found to retard sintering of the samples, thus increasing specific surface areas after calcination up to $400^\circ C$. Catalytic activity of mesoporous TiO_2 and TiO_2/ZrO_2 (5-30%) films in $Cr(IV)$ to $Cr(III)$ photoreduction grows in according to increase in specific surface area of the samples.

Вступ

Одним з найпоширеніших методів одержання мезопористих оксидних матеріалів є темплатний синтез [1, 2]. Діоксид титану привертає особливу увагу завдяки його фотохімічним, оптичним та електронним властивостям. У багатьох випадках є необхідним застосування тонких плівок діоксиду титану, наприклад, у фотокаталіз [3], фотоелектронних та оптичних пристроях [4]. Легування TiO_2 діоксидом цирконію призводить до збільшення питомої поверхні при прожарюванні зразків [5] за рахунок сповільнення спікання матеріалу і запобігання фазового переходу анатазу в рутил.

Перші синтези мезоструктурних плівок були проведені в лужному середовищі з використанням катіонних ПАР. За таких умов утворювалися структури з відносно тонкими стінками (~1 нм) та обмеженою гідротермальною стабільністю. Однак використання в подальшому неіонних амфифільних сополімерів як темплатів дозволило одержувати мезоструктури з більшими розмірами пор, товстішими стінками (3-6 нм) і кращою гідротермальною стабільністю [6]. Метою даного дослідження є синтез і дослідження мезопористих плівок TiO_2 , легovanого діоксидом цирконію, з використанням як структуроутворюючого агента амфифільного триблоксополімера Pluronic P123.

Експериментальна частина

Мезопористі тонкі плівки діоксиду титану та діоксиду титану, легованого діоксидом цирконію, приготовані золь–гель методом аналогічно [6]: тетраізопропоксид титану (97% $\text{Ti}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_4$, Aldrich) або тетраізопропоксиди титану та цирконію (70% $\text{Zr}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_4$, Aldrich) розчинялися при інтенсивному перемішуванні та охолодженні (0°C) в суміші концентрованої соляної кислоти (12 н, PEAXIM) та абсолютного етанолу (Aldrich). Після 5 хв. перемішування до прекурсора додавали розчин Pluronic P123 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CHO})_{20}\text{H}$, що позначається $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (BASF), (1 г) в етанолі (12 г). Для одержання стійкого золю додатково до розчину прекурсора додавали 5 мл 12 н HCl для створення сильно кислого середовища ($\text{pH}\approx 1\text{-}2$) та 5 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, щоб сповільнити гідроліз тетраізопропоксиду цирконію. Молярне співвідношення компонентів у вихідному розчині становило $\text{Ti}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_4 : \text{Zr}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_4 : \text{P123} : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 0,05\text{-}0,30 : 0,013 : 4,6 : 16 : 25$.

Одержаний розчин старів при кімнатній температурі та перемішуванні 10 хв. Далі з одержаного золю витягувалися плівки методом “dip-coating” на скляні субстрати з швидкістю 1,5 мм/хв. Плівки старіли при 8°C 1 год. і далі були прожарені до 400°C з швидкістю нагріву $1^\circ\text{C}/\text{хв}$, з витриманням при максимальній температурі протягом 4 год., що забезпечувало краще видалення блоксополімеру і підвищення кристалічності неорганічної сітки.

Мезопориста структура плівок виявлялася малокутовою ($1\text{-}8^\circ$) дифракцією рентгенівських променів на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu K_α випромінювання). Ізотерми адсорбції–десорбції гексану було виміряно при 20°C на вакуумній адсорбційній установці для оцінки питомої поверхні плівок і розподілу пор за розміром. Зразки попередньо були вакуумовані при 200°C впродовж 2 год. Спектри поглинання плівок (200–1100 нм) реєстрували за допомогою спектрофотометра Lambda UV/Vis Perkin Elmer.

Фотокаталітичну активність одержаних плівок було оцінено в реакції фотовідновлення іонів Cr(VI) до Cr(III) в присутності ЕДТА як електронодонора. Детальна методика експерименту представлена у роботі [7].

Результати та їхнє обговорення

Дифрактограми непрожарених тонких плівок діоксиду титану, легованого діоксидом цирконію, містять один чіткий пік в малокутовій області ($2\theta=1,25^\circ$) з міжплощинною відстанню $d=7,07$ нм (обрахованою за формулою Брега), що вказує на наявність дальнього порядку одержаних мезоструктур [8]. На спектрах дифракції рентгенівських променів плівок після прожарювання при 400°C не виявлено піків в малокутовій області, що свідчить про руйнування впорядкованої структури.

Оптичні спектри поглинання плівок TiO_2 та $\text{TiO}_2/(5\text{-}30\%) \text{ZrO}_2$ (рис. 1), прожарених при 400°C , виявляють послідовне зміщення краю смуги поглинання в область менших довжин хвиль із зростанням вмісту діоксиду цирконію. Відсутність перегинів біля краю поглинання ZrO_2 у спектрах $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ вказує на те, що одержані плівки не містять окремої фази діоксиду цирконію.

Як було нами показано раніше, спільний гідроліз алкоксидів титану та цирконію призводить, після прожарювання при 600°C , до утворення твердого розчину заміщення зі структурою анатазу (ізоморфне заміщення Ti цирконієм веде до неістотної зміни параметрів кристалічної ґратки). Окрема фаза ZrO_2 в даному температурному діапазоні не утворюється [7].

Ширина забороненої зони для синтезованих зразків, обчислена за положенням краю смуги поглинання в спектрах, становить 3,53 еВ для TiO_2 та 3,63; 3,65; 3,71 еВ для $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ з вмістом 5, 10, 30% ZrO_2 відповідно. У випадку діоксиду титану ширина забороненої зони збільшується від 3 еВ для об'ємного зразка до 3,2–4,0 еВ для нано-

розмірного анатазу [9]. Одержане нами значення для TiO_2 , що становить 3,53 еВ, відповідає, за літературними даними, утворенню нанорозмірних частинок кристалічного анатазу.

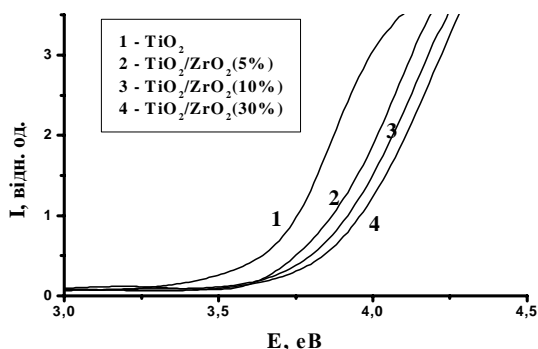


Рис. 1. Оптичні спектри плівок TiO_2 та $\text{TiO}_2/(5-30\%) \text{ZrO}_2$.

Ізотерми адсорбції-десорбції гексану при 20°C на зразках TiO_2 та $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (5, 30%), прожарених при 400°C , наведені на рис. 2; вони належать до IV типу [10], що вказує на наявність мезопористості. Ізотерми адсорбції-десорбції проявляють гістерезис типу H1 (за класифікацією ЮПАК), що характерний для структур, однорідно упакованих частинками, приблизно однаковими за розмірами та з вузьким розподілом пор [10]. Мезопориста структура зразків зберігається при прожарюванні плівок.

Питома поверхня зразка діоксиду титану, визначена методом БЕТ ($350 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), є дещо більшою у порівнянні із плівками TiO_2 , одержаними в [11] ($123 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ після кальцинування при 400°C). Відмінності у значеннях питомої поверхні зразків ми пов'язуємо з різними умовами синтезу матеріалів. Збільшення питомої поверхні для зразків $\text{TiO}_2/(5-30\%) \text{ZrO}_2$ у середньому в 2 рази порівняно з чистим TiO_2 (таблиця) свідчить про підвищену текстурну стабільність зразків діоксиду титану, легованого діоксидом цирконію (зменшення спікання зразків при прожарюванні), як показано раніше для допованих ZrO_2 порошоків TiO_2 [5].

На ізотермі адсорбції-десорбції гексану плівки $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (30%), прожареної при 400°C (рис. 2, в), видно дві петлі гістерезису, що ілюструють бімодальний розподіл пор за розмірами в області мезопористості ($d_{\text{пор}} > 2 \text{ нм}$) (рис. 3). Схожа картина для розподілу пор за розміром спостерігалася для порошку $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (10%), одержаного методом співосадження з органометалічних прекурсорів в роботі [5].

Таблиця. Значення питомої поверхні і ефективного радіусу пор для зразків TiO_2 та $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (5-30%), обчислені з ізотерм адсорбції за БЕТ

	TiO_2	$\text{TiO}_2/5\% \text{ZrO}_2$	$\text{TiO}_2/10\% \text{ZrO}_2$	$\text{TiO}_2/30\% \text{ZrO}_2$
$S_{\text{БЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	350	833	624	654
$r_{\text{пор еф}}, \text{ нм}$	8,30	8,06	8,13	3,40; 8,20

Величини розподілу пор за розмірами досліджуваних зразків при 400°C представлені на рис. 3. Зразки TiO_2 та $\text{TiO}_2/5\% \text{ZrO}_2$ мають мономодальний вузький розподіл пор за розмірами, з радіусом пор $r_{\text{пор еф}}$ 8,30 та 8,06 нм відповідно. Така картина розподілу пор за розмірами є типовою для матеріалів, синтезованих в присутності Pluronic P123 як темплату [11, 12]. Для зразка $\text{TiO}_2/30\% \text{ZrO}_2$ спостерігається бімодальний розподіл пор за розмірами. Можна припустити, що менші пори – це дрібні (5-10 нм) пори всередині частинок, а більші (12-22 нм) – пори між частинками, які утворюють неорганічний скелет одержаної плівки. Кім та ін. у роботі [5] також відзначали бімодальний розподіл пор за розміром для зразка діоксиду титану, легованого діоксидом цирконію ($\text{Zr}/\text{Ti}=0,1$), зумовлений маленькими порами всередині агрегатів (петля гістерезису при нижчих значеннях p/p_0) і більшими порами (петля гістерезису при вищих значеннях p/p_0), що є пустотами між агрегатами.

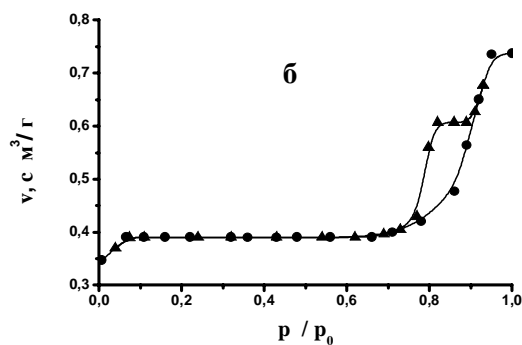
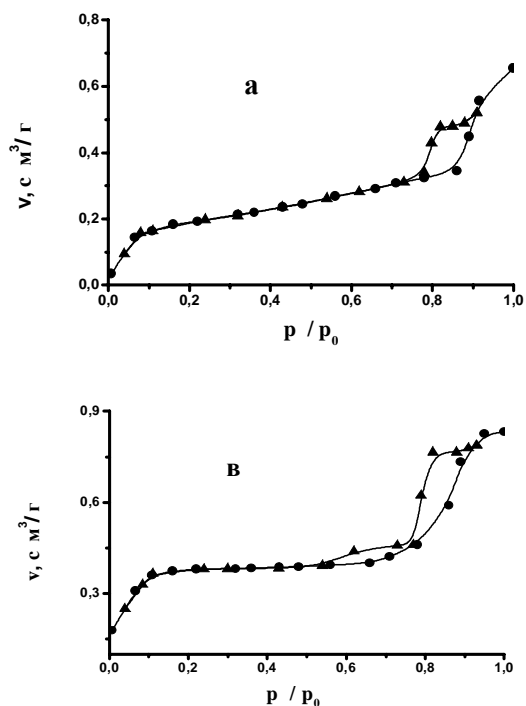


Рис. 2. Ізотерми адсорбції-десорбції гексану для зразків, прожарених при 400°C: а -TiO₂, б -TiO₂/5% ZrO₂, в -TiO₂/30% ZrO₂.

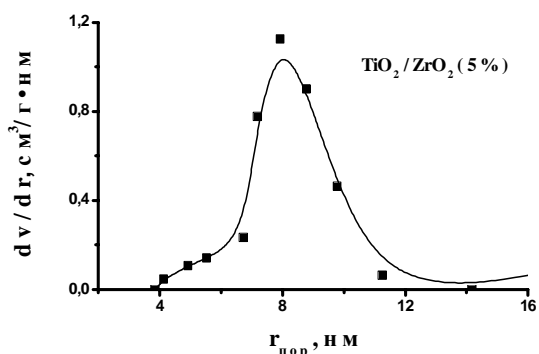
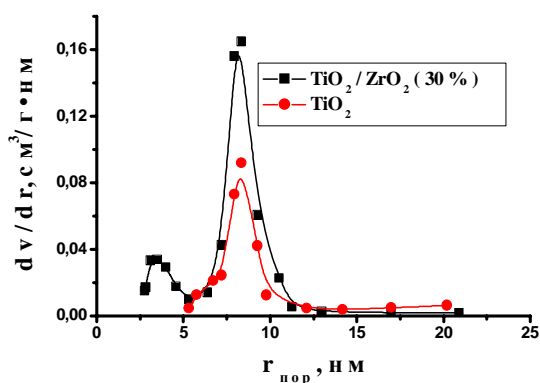


Рис. 3. Розподіл пор за розмірами для плівок TiO₂, TiO₂/5% ZrO₂ та TiO₂/30% ZrO₂, прожарених при 400°C.

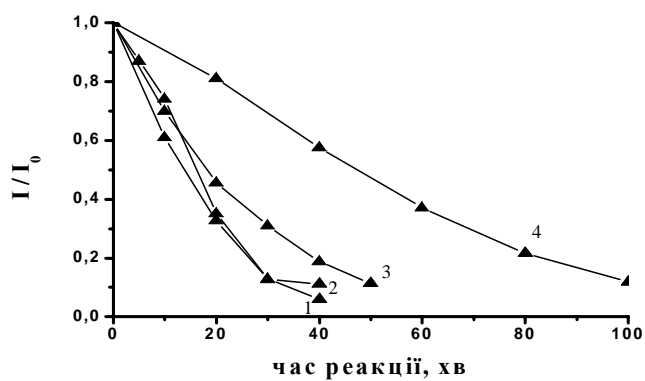


Рис. 4. Відносні швидкості відновлення Cr(VI) з K₂Cr₂O₇ (10⁻⁴ М) в присутності ЕДТА (10⁻³ М) при рН4 плівками TiO₂ (1), TiO₂/5% ZrO₂ (2), TiO₂/30% ZrO₂ (3), непори-ста плівка TiO₂ (4).

Аналізуючи залежності розподілу пор за розмірами зразків діоксиду титану та діоксиду титану, легованого діоксидом цирконію (рис. 3), можна сказати, що введення ZrO_2 запобігає зменшенню об'єму пор при термообробці зразків при високій температурі, тим самим підвищуючи значення питомої поверхні синтезованих плівок. Як зазначалося в [5], для ZrO_2 -легованого діоксиду титану характерний найвищий об'єм пор порівняно з Al_2O_3 - та SiO_2 -легованим TiO_2 , що вказує на найвищу пористість ZrO_2 -легованих порошків при прожарюванні до $750^\circ C$.

Висновки

Золь-гель методом синтезовано мезопористі плівки діоксиду титану та діоксиду титану, легованого діоксидом цирконію, із вмістом легуючої домішки 5-30 мас.%. Встановлено, що введення домішки в матрицю TiO_2 -плівок запобігає процесу спікання зразків при прожарюванні до $400^\circ C$, тим самим підвищуючи значення питомої поверхні плівок. Показано, що каталітична активність мезопористих TiO_2 та TiO_2/ZrO_2 (5-30%) плівок в реакції фотовідновлення $Cr(IV)$ до $Cr(III)$ зростає у відповідності до збільшення питомої поверхні зразків.

Автори висловлюють подяку В.Г. Ільїну за рентгеноструктурний аналіз зразків.

Література

1. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roh W.J., Beck J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // *Nature*. – 1992. – V. 359. – P.710-712.
2. Yang P., Zhao D., Margolese D.I., Chmelka B.F., Stucky G.D. Generalized syntheses of large pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks // *Nature*. – 1998. – V. 396. – P.152-155.
3. Smirnova N., Eremenko A., Rusina O., Hopp W., Spanhel L. Synthesis and characterization of photocatalytic porous Fe^{3+}/TiO_2 layers on glass // *Sol-Gel Sci.* – 2001. – V. 21. – P.109-113.
4. Maçedo M.A., Dall'Antonia L.H., Valla B., Aegerter M.A. Electrochromic smart windows // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1992. – V. 147-148. – P.792-798.
5. Kim J., Song K.C., Foncillas S., Pratsinis S.E. Dopants for synthesis of stable bimodally porous titania // *J. Europ. Cer. Soc.* – 2001. – V. 21. – P.2863-2872.
6. Alberius P., Frindell K., Hayward R., Kramer E., Stucky G., Chmelka B. General predictive synthesis of cubic, hexagonal and lamellar silica and titania mesostructured thin films // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P.3284-3294.
7. Вітюк Н., Дивінський Я., Смірнова Н., Єременко Г., Оранська О. Золь-гель синтез TiO_2/ZrO_2 плівок для фотокаталітичного відновлення $Cr(VI)$ в водному середовищі // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. - 2003. – Вип. 9. – С.76-81.
8. Yun H., Miyazawa K., Zhou H., Honma I., Kuwabara M. Synthesis of mesoporous thin TiO_2 films with hexagonal pore structures using triblock copolymer templates // *Adv. Mater.* – 2001. – V. 13, N 18. – P.1377-1380.
9. Penzkofer A., Drotleff E., Holzer W. Optical Constant Measurements of Single-Layer Thin Films on Transparent Substrates // *Opt. Comm.* – 1998. – V. 158. – P.221-227.
10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
11. Vogel R., Meredith P., Kartini I., Harvey M., Riches J.D., Heckenberg N., Trau M., Rubinsztein-Dunlop H. Mesostructured dye-doped titanium dioxide for micro-optoelectronic application // *Chem. Phys. Chem.* – 2003. – V. 4. – P.595-603.
12. Kruk M., Jaroniec M., Ko C., Ryo R. Characterization of porous structure of SBA-15 // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P.1961-1968.