

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ TiO_2 МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ СЕРЕБРА

И.С. Алексеев, И.А. Дорошенко

УДК 662.013.8:628.5

РЕФЕРАТ

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ, ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНА, ВАКУУМНОЕ МАГНЕТРОННОЕ РАСПЫЛЕНИЕ, ДИОКСИД ТИТАНА, ВЫДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА

Целью работы является определение фотокаталитической активности стекол с нанесенными на них покрытием диоксида титана. Пленки на основе титана были осаждены на стеклянные пластины методом вакуумного магнетронного распыления. В данном методе распыление титана осуществляется в результате бомбардировки мишени ионами аргона в электрическом разряде, усиленном магнитным полем. Определение фотокаталитической активности проводили по методике выделения серебра из раствора. В результате экспериментальных исследований установлено, что на покрытии $TiNO-TiO_2$ происходит активное выделение серебра в виде темного порошка, что позволило сделать вывод о фотокаталитической активности легированного диоксида титана при видимом свете с длиной волны $\lambda > 390$ нм.

ABSTRACT

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY, TITANIUM BASED FILMS, VACUUM MAGNETRON SPUTTERING, TITANIUM DIOXIDE, SILVER SELECTION

Films on the basis of the titan were besieged on glass plates by a method of vacuum magnetron dispersion. In this method dispersion of the titan is carried out as a result of target bombing by argon ions in the electric discharge, the strengthened magnetic field. When drawing coverings different modes were applied. Determination of photocatalytic activity of glasses with put on them a covering of dioxide of the titan and a covering of dioxide of the titan alloyed by nitrogen carried out by a technique of allocation of silver from solution. As a result of pilot studies it is established that on a covering of $TiNO-TiO_2$ there is an active allocation of silver in the form of dark powder that allowed to draw a conclusion on photocatalytic activity of the alloyed dioxide of the titan at visible light from a long wave $\lambda > 390$ nm.

В последнее время получает все более широкое распространение использование нанопокровов и нанопорошков диоксида титана для фотокаталитического разложения вредных органических примесей в воде и воздухе, а также уничтожения широкой гаммы вредных бактерий и вирусов.

За последние годы много полупроводников с фотокаталитическими свойствами были полностью или частично исследованы включая TiO_2 (3.2eV), $SrTiO_3$ (3.4eV), Fe_2O_3 (2.2eV), Cd (2.5eV), WO_3 (2.8eV), ZnS (3.6eV), $FeTiO_3$ (2.8eV), ZrO_2 (5eV), V_2O_5 (2.8eV), Nb_2O_5 (3.4eV), SnO_2 (3.5eV) так же как и многие другие [1–3].

Из всех известных полупроводников, обладающих фотокаталитической активностью, наиболее перспективным является диоксид титана TiO_2 , так как TiO_2 является наиболее распространенным веществом, не токсичным, с большой площадью удельной поверхности, низкой ценой, высокой химической и фотохимической стойкостью, высокой фотокаталитической активностью. Внедрение в решетку атомов других элементов позволяет повысить активность наноматериалов.

Актуальность темы состоит в том, что разработка новых наноматериалов, обладающих повышенной фотокаталитической активностью, по-

высит КПД систем фотокаталитической очистки.

Целью работы является определение влияния легирующих добавок на фотокаталитическую активность нанопокровов из диоксида титана (TiO_2).

Для достижения поставленной цели были разработаны технологические параметры и режимы нанесения покрытий из диоксида титана.

Селективная обработка поверхности часто используется в фотохимических катализаторах TiO_2 для усиления фотоактивности путем уменьшения рекомбинации электрон-дырочных пар и таким образом повышения количества переносимых зарядов.

Наиболее эффективными присадками для TiO_2 являются благородные металлы и ионы переходных металлов.

Последние исследования показали, что возможно получить фотоактивные катализаторы, работающие в видимой части спектра при замещении кислорода в кристаллической решетке TiO_2 неметаллами, такими как N , C , S , P и B [4-9].

Из всех рассмотренных неметаллов азот наиболее часто используется для легирования.

В работе пленки на основе титана были осаждены на стеклянные пластины методом вакуумного магнетронного распыления. Схематическое изображение экспериментальной установки и описание метода приведены в [10]. В данном методе распыление титана осуществляется в результате бомбардировки мишени ионами аргона в электрическом разряде, усиленном магнитным полем.

В эксперименте с последующей высокоэнергетической бомбардировкой напыленной пленки диоксида титана TiO_2 ионами азота (ионное легирование) энергия потока составляла ~ 2 кэВ при плотности потока $\sim 10^{13}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$, толщины нанесенных слоев составляли ≤ 100 нм.

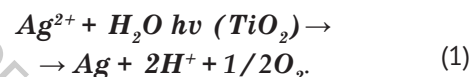
При дополнительной подаче в вакуумную камеру кислорода и/или азота (рабочее давление $\sim 10^{-1}$ Па) образуются оксиды, нитриды или оксинитриды. Отношение парциальных давлений азот/кислород составляло 3/1. Наносились как монослои, так и двухслойные покрытия в различных сочетаниях.

При нанесении покрытий применялись следующие режимы:

- подача в вакуумную камеру кислорода с последующей подачей азота (рабочее давление $\sim 10^{-1}$ Па), время облучения 3 мин (образец 1);
- подача в вакуумную камеру азота с последующей подачей кислорода (рабочее давление $\sim 10^{-1}$ Па), время облучения 3 мин (образец 2);
- подача в вакуумную камеру азота и кислорода одновременно (рабочее давление $\sim 10^{-1}$ Па), время облучения 3 мин (образец 3);
- подача в вакуумную камеру кислорода с последующей подачей ионов азота N_2^+ (рабочее давление $\sim 10^{-1}$ Па), время облучения 3 мин (образец 4);
- подача в вакуумную камеру кислорода (рабочее давление $\sim 10^{-1}$ Па), время облучения 3 мин (образец 5);
- подача в вакуумную камеру кислорода (рабочее давление $\sim 10^{-1}$ Па), время облучения 4 мин (образец 6).

В кювету помещали раствор нитрата серебра $AgNO_3$ 0,5 г/дм 3 . Расстояние ламп до раствора - 100 мм. Время облучения - 1,5 часа. Активность выделения серебра определялась визуально.

Фотокаталитическое разложение нитрата серебра на поверхности покрытия приводит к образованию в растворах наночастиц серебра черного цвета по уравнению 1 [11]:



Определение фотокаталитической активности стекол с нанесенными на них покрытием диоксида титана и покрытием диоксида титана, легированного азотом проводили в кюветах по методике описанной в статье [12]. Схема экспериментальной установки показана на рисунке 1.



Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки: 1 – УФ лампа; 2 – контрольная кювета; 3 – раствор азотнокислого серебра; 4 – кювета с образцом; 5 – покрытие; 6 – стекло

Процесс выделения серебра фиксировался на микроскопе МИ-1 с TV камерой. Рабочий объектив 5^x, 10^x, 20^x, 50^x, 100^x. Окуляр 10^x. Тубусный объектив 1^x.

В контрольных опытах на стекле без покрытия выделение серебра не наблюдалось. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

- нет выделения серебра
- + выделение серебра
- ++ хорошее выделение серебра
- +++ активное выделение серебра

Выделение частиц серебра на стекле с фотокаталитическим покрытием показано на рисунках 2, 3.

Для проведения экспериментов были использованы нанопокрyтия, легированные азотом **TiNO–TiO₂**, и исследованы спектральные распределения излучения различных источников света с частотой волны λ > 390 нм. Спектры лампы определялись спектрометром SOLAR S-100.

В связи с тем, что окислительно-восстановительный потенциал (редокс-потенциал) катионной металлической пары является более высоким, чем электрический потенциал запрещенной зоны полупроводника (диоксида титана), на поверхности нанопокрyтия выделяется металлическое серебро по уравнению (1).

В результате анализа влияния легирующих элементов на фотокаталитические свойства покрyтия из диоксида титана установлено, что легирование диоксида титана повышает фотокаталитическую активность покрyтий.

Установлено, что наиболее перспективным, в плане практической реализации и возможности реализации в процессе ионно – плазменного напыления является легирование диоксида титана атомами неметаллов (N).

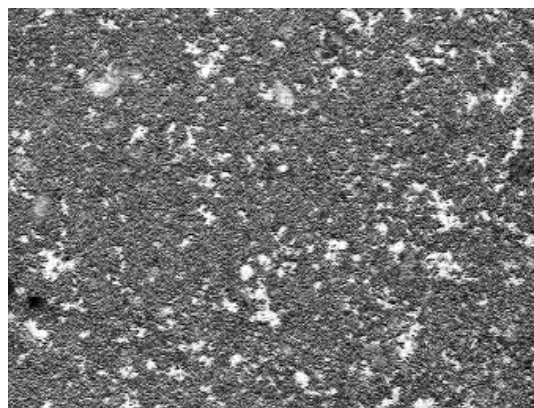


Рисунок 2 – Выделение частиц серебра на стекле с фотокаталитическим покрытием **TiO₂**. Рабочий объектив 20^x. Увеличение 200 крат

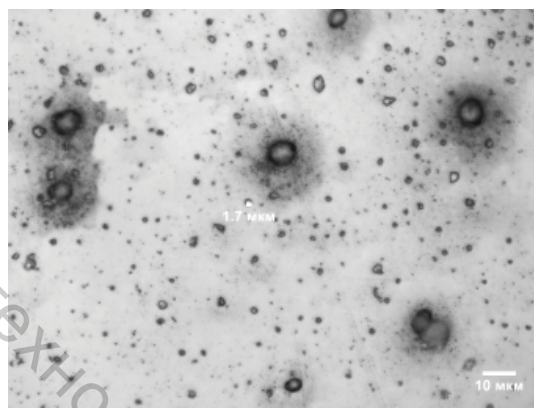


Рисунок 3 – Выделение частиц серебра на стекле с фотокаталитическим покрытием **TiO₂**. Рабочий объектив 100^x. Увеличение 1000 крат

В процессе работы получены фотокаталитические покрyтия активные при видимом свете с длиной волны λ > 390 нм. Установлено, что

Таблица 1 – Фотокаталитическая активность покрyтий

№ образца	Тип покрyтия	Толщина, нм	Освещение, УФ	Освещение, видимый свет
1	TiO₂–TiNO	20-40	+++	+
2	TiNO–TiO₂	20-40	++	++
3	TiNO	20-40	-	-
4	TiO₂–N₂⁺	20-40	++	-
5	TiO₂	20-40	++	-
6	TiO₂	80-100	++	-

наибольшей активностью обладают покрытия $TiNO-TiO_2$.

Возможное практическое применение легированных покрытий на основе TiO_2 :

1. Промышленные установки для очистки вредных выбросов предприятий, котельных, красильных цехов, мясокомбинатов и т. д.
2. Промышленные установки для очистки воздуха внутри предприятий, мест большого скопления людей (вокзалы, аэропорты, магазины, больницы, школы, детские сады и т. д.).
3. Промышленные установки для обеззараживания воздуха в сельском хозяйстве (птицефабрики, животноводческие комплексы).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований разработанные режимы позволили установить, что при подаче в вакуумную камеру азота с последующей подачей кислорода и образованием покрытия $TiNO-TiO_2$ происходит активное выделение серебра в виде темного порошка, что позволяет сделать вывод о фотокаталитической активности легированного диоксида титана при видимом свете с длиной волны $\lambda > 390$ нм.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ (REFERENCES)

1. Brinker C.J., Scherer G. W. (1990), Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing. London, Academic Press, 1990.
2. Sigmund P. (1987), Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms, 1987.
3. Burda C., Lou Y., Chen X., Samia A. C. S., Stout J., Gole J. L. (2003), Enhanced nitrogen doping in TiO_2 nanoparticles, Nano Letters, 2003, vol. 3, no. 8, pp. 1049–1051.
4. Mrowetz M., Balcerski W., Colussi A.J., Hoffmann M.R. (2004), Oxidative power of nitrogen-doped TiO_2 photocatalysts under visible illumination, Journal of Physical Chemistry, 2004, vol. 108, no. 45, pp. 17269–17273.
5. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. (2001), Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, Science, 2001, vol. 293, no. 5528, pp. 269–271.
6. Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K., (2003) Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_2-xNx powders, Journal of Physical Chemistry B, 2003, vol. 107, no. 23, pp. 5483–5486.
7. Ihara T., Miyoshi M., Iriyama Y., Matsumoto O., Sugihara S., (2003), Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping, Applied Catalysis B, 2003, vol. 42, no. 4, pp. 403–409,.
8. Yin S., Yamaki H., Komatsu M. (2003), Preparation of nitrogen-doped titania with high visible light induced photocatalytic activity by mechanochemical reaction of titania and hexamethylenetetramine, Journal of Materials Chemistry, 2003, vol. 13, no. 12, pp. 2996–3001.
9. Lin L., Lin W., Zhu Y., Zhao B., Xie Y. (2005), Phosphor-doped titania – a novel photocatalyst active in visible light, Chemistry Letters, 2005, vol. 34, no. 3, pp. 284–285.

10. Hao, W., Zheng, C., Wang T. (2002), Comparison of the photocatalytic activity of TiO_2 powder with different particle size, Journal of Materials Science Letters, 2002, vol. 21, p-p. 1627-1629.
11. Shon, H., Phuntsho, S., Okour, F. (2008), Visible Light Responsive Titanium Dioxide (TiO_2), Korean Ind. Eng. Chem., 2008, Vol. 19, No. 1, p-p. 1-16.
12. Завадич, В.П., Егоров, В.Д., Алексеев, И.С. (2008), Специальные многофункциональные нанопокрyтия из диоксида титана, Композиционные материалы в промышленности, *Материалы Двадцать восьмой международной конференции*, Ялта, 2008, С.12-13
Zavadich, V.P., Egorov, V.D., Alekseev, I.S. (2008), Special multifunctional nanocoating of titanium dioxide [Сpecial'nye mnogofunkcional'nye nanopokrytija iz dioksida titana], Kompozicionnye materialy v promyshlennosti, *Materialy Dvadcat' vos'moj mezhdunarodnoj konferencii* – Composite materials in industry, Proceedings of the Twenty eighth International Conference, Yalta, 2008, pp. 12-13

Статья поступила в редакцию 22.10.2014 г.