

Т 59 (6)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
Т 59 (6)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

Для цитирования:

Давыдова О.И., Краев А.С., Евдокимова О.Л., Герасимова Т.В., Агафонов А.В. Растворный метод получения оптически активного многослойного покрытия диоксид титана – наносеребро на полиэфирной подложке. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 78– 82.

For citation:

Davydova O.I., Kraev A.S., Evdokimova O.L., Gerasimova T.V., Agafonov A.V. Solution method for production of optically active multilayer titanium dioxide -nanosilver coatings onto polyether substrate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 78– 82.

УДК 546.3-544.7

О.И. Давыдова, А.С. Краев, О.Л. Евдокимова, Т.В. Герасимова, А.В. Агафонов

Ольга Ивановна Давыдова (✉), Антон Сергеевич Краев, Ольга Львовна Евдокимова,
Татьяна Викторовна Герасимова, Александр Викторович Агафонов

Лаборатория химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: olgaivdav@mail.ru (✉), ask@isc-ras.ru, olga_evdokimova@outlook.com, t_v_gerasimova@mail.ru, ava@isc-ras.ru

РАСТВОРНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОГО МНОГОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ ДИОКСИД ТИТАНА – НАНОСЕРЕБРО НА ПОЛИЭФИРНОЙ ПОДЛОЖКЕ

Получено фотохромное многослойное покрытие: $TiO_2/Ag/TiO_2$ на пластиковом субстрате – полиэтилентерефталате раствором методом путем послойного нанесения золь нанокристаллического диоксида титана и водного раствора комплекса серебра $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ с последующим фотолизом последнего в пленке для восстановления ионов серебра до наночастиц Ag с плазмонным резонансом. Изучены физико-химические и фотовольтаические свойства покрытия.

Ключевые слова: пленки, диоксид титана, рутил, анатаз, пептизация, растворный метод, серебро, плазмонный резонанс, наночастицы, золь-гель метод, фотолиз, фотохромный эффект

O.I. Davydova, A.S. Kraev, O.L. Evdokimova, T.V. Gerasimova, A.V. Agafonov

Olga I. Davidova (✉), Anton S. Kraev, Olga L. Evdokimova, Tatyana V. Gerasimova, Alexander V. Agafonov
Laboratory of Hybrid Nanomaterials and Supramolecular Systems, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, Russia, 153045

E-mail: olgaivdav@mail.ru (✉), ask@isc-ras.ru, olga_evdokimova@outlook.com, t_v_gerasimova@mail.ru, ava@isc-ras.ru

SOLUTION METHOD FOR PRODUCTION OF OPTICALLY ACTIVE MULTILAYER TITANIUM DIOXIDE -NANOSILVER COATINGS ONTO POLYETHER SUBSTRATE

Photochromic multilayer $TiO_2/Ag/TiO_2$ coating was prepared on plastic PET substrate using a solution method. The titanium dioxide sol was successfully produced using the titanium tetraisopropoxide as precursor and the nitric acid as peptizing agent via the low-temperature sol-gel synthesis in aqueous medium. Titanium dioxide films were prepared by a sol-gel dip coating method from a colloid solution of nanocrystalline TiO_2 sol. Thus, nanocrystalline titanium dioxide sol and an aqueous solution of silver complex $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ followed by a photolysis for the reduction of silver ions to Ag nanoparticles with a plasmon resonance have been alternately deposited layer-by-layer. In result, heterostructures possessing photochromic properties were formed. The $TiO_2/Ag/TiO_2$ coating was investigated by UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction and atomic force microscope (AFM) with different resolutions. The TiO_2 crystal phase formed during temperature dehydration possesses high photoactivity as the generated nanoparticles size of about 10 nm is an optimum for the most effective absorption of a light quantum and the generation of electron-hole pairs on the surface. It was found the use of silver nanoparticles also promotes an increase in the photoactivity of a film owing to larger water adsorption on the surface of a composite due to the nanoparticle surface effect, which is promoted by a high concentration of the photogenerated holes whose presence is confirmed by composite conductivity type. Thus, the photochromic multilayer $TiO_2/Ag/TiO_2$ coating described in this work are expected to find important applications to the fabrication of photochromic materials, optical filters or sensors.

Key words: film, titanium dioxide, rutile, anatase, peptization, solution method, silver, plasmonic resonance, nanoparticles, sol-gel, photolysis, photochromic effect

ВВЕДЕНИЕ

Прозрачные проводящие пленки оксидов переходных металлов широко используются в различных оптико-электронных приборах, таких как газовые датчики [1], фотокатализаторы [2], органические светодиоды [3], ЖК мониторы [4], в «оптических фильтрах» – системах, способных к селективному поглощению света в зависимости от диапазона длин волн [5-7]. В связи с этим, актуальными являются работы, связанные с поиском новых, перспективных пленочных материалов с необходимым набором электрических и оптических свойств. Последние исследования в этой области [8] показали, что многослойные структуры слоев металла и диэлектрика или слоёв диэлектрик/металл/диэлектрик имеют перспективные электрические и оптические свойства: низкие значения удельного сопротивления, фотохромные и фотокаталитические свойства,

высокие значения коэффициента пропускания в видимой части спектра.

В настоящей работе приводится растворный низкотемпературный метод получения многослойного оптически активного покрытия на основе слоев наноразмерного диоксида титана (полупроводника) и наносеребра: $TiO_2/Ag/TiO_2$. Диоксид титана был выбран в качестве оксидного полупроводникового слоя из-за его широких возможностей практического применения: от преобразователей солнечной энергии [9] и фотокатализаторов [10] до создания самоочищающихся противотуманных покрытий [11]. Уникальность фотокаталитической способности TiO_2 определяется близостью термодинамических параметров полиморфных модификаций TiO_2 (рутила и анатаза), высокой прочностью связи Ti-O и невысоким значением окислительно-восстановительного потен-

циала перехода состояний с различными степенями окисления титана. Необходимым фактором увеличения фотокаталитической и фотовольтаической способности диоксида титана служит повышение окристаллизованности его смешанной кристаллической структуры рутила и анатаза, которая, как правило, достигается воздействием температур порядка 400 °С и выше. Это требует высоких экономических затрат, поэтому альтернативным методом для решения указанной проблемы может служить разрабатываемый в данной работе низкотемпературный золь-гель метод получения плёнки окристаллизованного диоксида титана. Выбор наноразмерного серебра в качестве металла для многослойного покрытия связан с наличием плазмонного резонанса в спектрах поглощения серебряных наночастиц, кроме того серебро обладает низким значением удельного сопротивления, плёнки на его основе прозрачны в видимой части спектра и относительно легко получают фотолизом соединений серебра. Основой для нанесения покрытия мы выбрали полимерный субстрат – полиэтилентерефталат (ПЭТ), который, являясь хорошим диэлектриком (диэлектрическая константа 3,25), химически стоек по отношению ко многим растворителям, термостоек ($T_{\text{пл}} = 250$ °С) и по прозрачности не уступает стеклу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали изопропоксид титана $C_{12}H_{28}O_4Ti$ (98%, Aldrich), азотную кислоту (65% HNO_3 , Aldrich), изопропиловый спирт C_3H_7OH классификации «осч», нитрат серебра $AgNO_3$ «х.ч.», раствор аммиака NH_3 5М «х.ч.». Золь нанокристаллического диоксида титана был получен согласно методу, представленному в работе [12]. В водный раствор азотной кислоты, нагретый до 70 °С, приливали по каплям раствор изопропоксид титана в изопропиловом спирте ($PrOH : Ti = 3,5$; $H_2O : Ti \approx 90$; $H^+ : Ti = 0,2$), полученную смесь нагревали до 80 °С и перемешивали в течение 16 ч. Густой белый золь превращался в полупрозрачный устойчивый гель, который использовали для нанесения пленок TiO_2 . Пленки наносили на пластиковую подложку, предварительно обезжиренную раствором ПАВ и промытую водой и спиртом. Подложка опускалась в гель TiO_2 и вытягивалась специальным устройством с постоянной скоростью 8 см/мин. Затем пленка сушилась при температуре 130 °С в течение 30 мин. Далее для получения плёнки коллоидного серебра на плёнку диоксида титана наносили слой раствора аммиачного комплекса серебра, который фотоли-

зом переводится в состояние коллоидного серебра, и пленочное покрытие TiO_2/Ag приобретало фотохромные свойства [13]. На полученный слой TiO_2 наносили 0,01М раствор $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ методом вытягивания, пленка сушилась сначала на воздухе 30 мин, затем при 130 °С 60 мин, после чего покрытие подвергали УФ облучению в течение 15 мин УФ лампой мощностью 6 Вт, длиной волны облучения 366 нм. Затем в соответствии с выше изложенными операциями наносили еще слой TiO_2 . Полученное покрытие было подвергнуто структурному анализу, исследованиям УФ и видимой спектроскопии и фотополяризационным измерениям. Данные рентгеновской дифракции были получены с использованием оборудования Bruker D8 Advance с молибденовым анодом $CuK\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ нм). Спектральные характеристики были получены на спектрофотометре PG Instruments T70 + UV/Vis. Анализ микроструктуры поверхности пленок проводили с помощью атомно-силового микроскопа P47H СЗМ Solver – PRO с различным разрешением. Измерение фотополяризационных характеристик пленок проходило на установке фотоэлектрохимической поляризации [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

СЭМ изображение поверхности пленки диоксид титана/серебро, представленное на рис. 1, показывает, что образец имеет однородную структуру с размером частиц около 20 нм. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 2) использование золь-гель метода при синтезе диоксида титана с участием HNO_3 в качестве пептизатора приводит к формированию кристаллитов анатаз-брукитной модификации, что важно при формировании фотокатализатора, поскольку смесь анатаза и брукита проявляет наилучшие фотокаталитические свойства для большого числа органических соединений [15]. Таким образом, получена хорошо окристаллизованная форма TiO_2 раствором низкотемпературным методом.

Существенно увеличивает фотокаталитическую активность катализатора модифицирование его поверхности благородными металлами. Различие энергий на поверхности раздела фаз полупроводник/металл определяет переход электронов металла в запрещенную зону полупроводника, способствует вторичному протеканию электронов между металлом и электроно-акцептором. При этом увеличивается фотоактивность гибридного материала, появляется возможность возникновения фотохромного эффекта. На рис. 3 представлены спектры поглощения пленочного покрытия

TiO₂/Ag/TiO₂, в УФ и видимой части спектра. Наличие пика плазмонного резонанса ($\lambda = 480$ нм) в спектре поглощения покрытия связано с появлением на поверхности диоксида титана наночастиц серебра (Ag⁰) после УФ облучения пленки (кривая 1, рис. 3). Покрытие при этом приобретает интенсивно красно-коричневое окрашивание, характерное для коллоидного серебра. Окраска постепенно светлеет в течение 40 минут после прекращения УФ облучения, при этом снижается пик плазмонного поглощения (рис. 3, кривая 2).

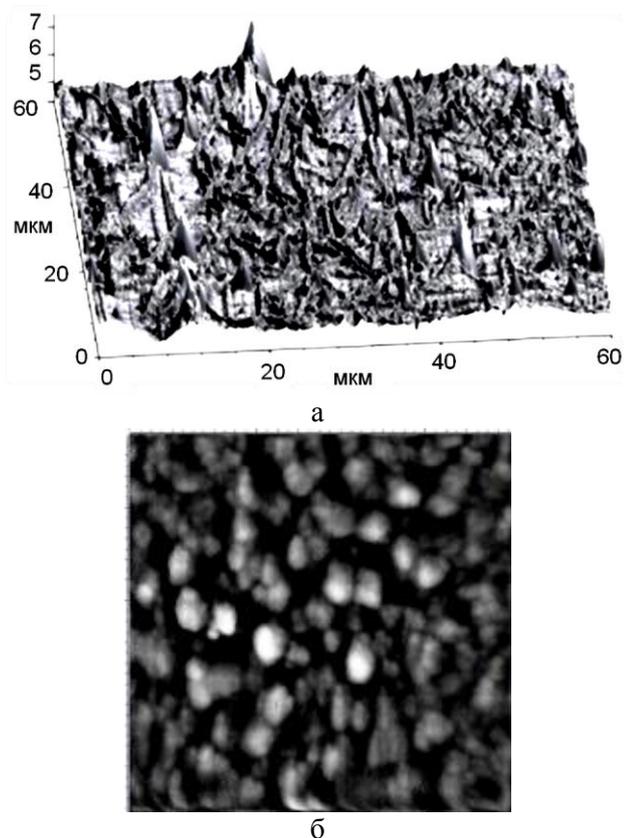


Рис. 1. 3D (а) и 2D (б) СЭМ изображения поверхности плёнки TiO₂/Ag
 Fig. 1. 3D (a) and 2D (б) SEM images of the TiO₂/Ag surface film

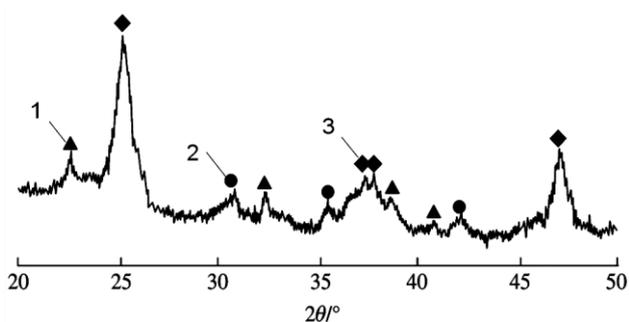


Рис. 2. Рентгенограмма покрытия TiO₂/Ag после УФ облучения: 1 – серебро, 2 – анатаз, 3 – брукит
 Fig. 2. XRD pattern of TiO₂/Ag coating after UV-irradiation: 1 – silver, 2 – anatase, 3 – brookite

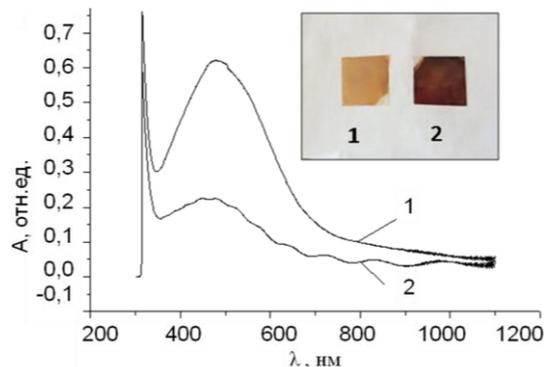


Рис. 3. Спектры поглощения покрытия TiO₂/Ag/TiO₂ в УФ и видимой части спектра сразу после обработки УФ облучением (кривая 1, фото2) и через 40 мин (кривая 2, фото1)
 Fig. 3. The UV-Vis absorption spectra of TiO₂/Ag/TiO₂ coating directly after UV - treatment (curve 1, photo 2) and after 40 min (curve 1, photo 1)

На рис. 3 приведены покрытия TiO₂/Ag/TiO₂ на полиэтилентерефталатной подложке сразу после облучения УФ лампой (изображение справа) и через 40 мин (левое изображение). Эффект фотохромного изменения окраски покрытия может быть использован для получения самоочищающейся ткани под действием УФ облучения, что продемонстрировано на рис. 4. На ткань с нанесенным многослойным покрытием TiO₂/Ag/TiO₂ воздействовали УФ лампы через круглый трафарет, появившееся пятно исчезло через 30 мин, после повторного воздействия УФ светом, последовательность обесцвечивания вновь появившегося окрашивания повторяется. После пятого цикла фотохромного окрашивания/обесцвечивания время исчезновения окраски увеличивается в 1,5-2 раза.

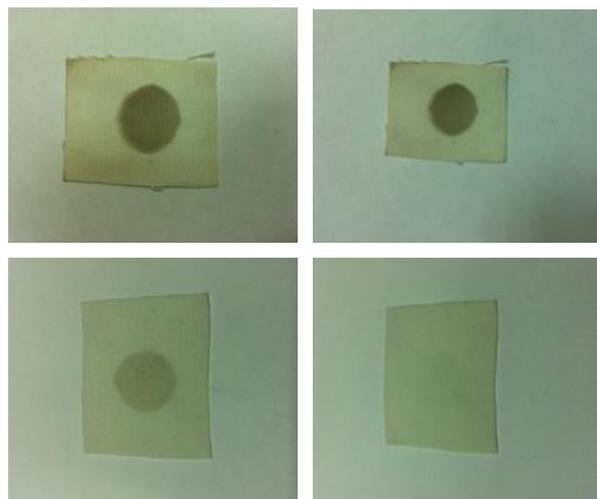


Рис.4. Фотохромное изменение окраски покрытия TiO₂/Ag/TiO₂, нанесенного на ткань, через равные промежутки времени (10 мин)
 Fig.4. Photochromic color change in the TiO₂/Ag/TiO₂ coated on fabric over regular intervals of time (10 min)

Фотохромный эффект становится возможным в связи с увеличением фотоактивности полученной структуры $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$. Оценка фотоактивности была произведена по результатам сравнительного анализа прироста фото эдс в пленках при облучении УФ-лампой, результаты представлены в таблице.

Таблица

Результаты фотополяризационных измерений пленок на основе диоксида титана и серебра
Table. Photoactivity and conductivity type of modified and non-modified titanium dioxide films

Образец	Фото эдс, мВ	Тип проводимости
TiO_2+Ag	64	p-
Ag	4,7	p-
TiO_2	15	n-

Из данных фотополяризационных измерений следует, что наибольший прирост фотоотклика (фото-эдс) наблюдается в системе TiO_2/Ag , что, по-видимому, обусловлено высоким поглощением квантов света серебряными наночастицами. Кроме того, модифицирование пленок чистого диоксида титана наночастицами серебра приводит к изменению знака величины фото-эдс, что может быть вызвано изменением стехиометрии в области контакта металл-полупроводник, а также появлением электронных ловушек при поверхностном допировании наночастицами серебра.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-43-03148).

ЛИТЕРАТУРА

1. Min B.K., Choi S.D. // Sensors Actuators. 2004. B. 98. P. 239-244.
2. Poznyak S.K., Golubev A.N., Kulak A.I. // Science 2000. V. 454. P. 396-401.
3. Nam E., Kang Y.H., Jung D., Kim Y.S. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 6245-6252.
4. Lee B.H., Kim I.G., Cho S.W., Lee S.H. // Thin Solid Films. 1997. V. 302. P. 25-30.
5. Kim S.S., Na S.I., Jo J., Kim D.Y., Nah Y.C. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. N 7. P. 073307-073311.
6. Chen C.P., Lin P.H., Chen L.C., Ke M.Y., Cheng Y.W., Huang J.J. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 245204-24510.
7. Kiristi M., Gulec A., Bozduman F., Oksuz L., Oksuz A.U., Hala A. // Thin Solid Films. 2014. V. 567. P. 32-37.
8. Neghabi M., Behjat A., Ghorashi S.M.B., Salehi S.M.A. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 5662-5667.
9. Ciston S., Lueptow R.M., Gray K.A. // J. Membrane Sci. 2008. V. 320. N 1/2. P. 101-107.
10. Krogman K., Zacharia N.S., Grillo D.M., Hammond P.T. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 1924-1930.
11. Thompson T.L., Yates J.T. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 44284453-44284458.
12. Agafonov A.V., Vinogradov V.V. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2009. V. 49. P. 180-185.
13. Tricot F., Vocanson F., Chaussy D., Beneventi D., Reynayd S., Lefkir Y. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 61305-61312.
14. Агафонов А.В., Виноградов А.В. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 7. С 79-81.
15. Gopal M., Moberly Chan W.J., De Jonghe L.C. // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 6001-6008.

REFERENCES

1. Min B.K., Choi S.D. // Sensors Actuators. 2004. B. 98. P. 239-244.
2. Poznyak S.K., Golubev A.N., Kulak A.I. // Science. 2000. V. 454. P. 396-401.
3. Nam E., Kang Y.H., Jung D., Kim Y.S. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 6245-6252.
4. Lee B.H., Kim I.G., Cho S.W., Lee S.H. // Thin Solid Films. 1997. V. 302. P. 25-30.
5. Kim S.S., Na S.I., Jo J., Kim D.Y., Nah Y.C. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. N 7. P. 073307-073311.
6. Chen C.P., Lin P.H., Chen L.C., Ke M.Y., Cheng Y.W., Huang J.J. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 245204-24510.
7. Kiristi M., Gulec A., Bozduman F., Oksuz L., Oksuz A.U., Hala A. // Thin Solid Films. 2014. V. 567. P. 32-37.
8. Neghabi M., Behjat A., Ghorashi S.M.B., Salehi S.M.A. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 5662-5667.
9. Ciston S., Lueptow R.M., Gray K.A. // J. Membrane Sci. 2008. V. 320. N 1/2. P. 101-107.
10. Krogman K., Zacharia N.S., Grillo D.M., Hammond P.T. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 1924-1930.
11. Thompson T.L., Yates J.T. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 44284453-44284458.
12. Agafonov A.V., Vinogradov V.V. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2009. V. 49. P. 180-185.
13. Tricot F., Vocanson F., Chaussy D., Beneventi D., Reynayd S., Lefkir Y. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 61305-61312.
14. Agafonov A.V., Vinogradov A.V. // Khimiya Vysokikh Energiiy. 2008. V. 42. N 7. P. 79-81 (in Russian).
15. Gopal M., Moberly Chan W.J., De Jonghe L.C. // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 6001-6008.

Поступила в редакцию 29.04.2016
Принята к опубликованию 18.05.2016

Received 29.04.2016
Accepted 18.05.2016