

І.С. Петрик¹, О.П. Лінник¹, Н.П. Смірнова¹,
Г.М. Єременко¹, Г.Я. Колбасов², В.С.Воробець²

Фотоелектрохімічні та фотокаталітичні властивості нанорозмірних плівок TiO_2 та $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$

¹Інститут хімії поверхні НАН України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164, Україна. E-mail: petrik@supermail.com.ua
²Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України,
пр. Палладіна, 32/34, Київ 03164, Україна.

Нанорозмірні плівки TiO_2 та $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ або Fe/Ti на скляних підкладках приготовано золь-гель методом. Структура та оптичні властивості даних плівок охарактеризовано методами ТЕМ, еліпсометрії, рентгенівської та оптичної спектроскопії. Питомий опір та потенціал плоских зон визначено фотоелектрохімічними вимірюваннями. Оптичні спектри та вимірювання квантового виходу фотоелектрохімічного струму свідчать про сенсibilізацію плівок $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ до видимого діапазону випромінювання.

Стаття постуила до редакції 26.05.2006; прийнята до друку 15.03.2007.

Вступ

Серед напівпровідників, що застосовуються в фотокаталізі, діоксид титану виявився найбільш придатним для вирішення проблем довкілля як фотоактивний, нетоксичний, дешевий, хімічно та біологічно інертний та фотостабільний [1]. TiO_2 – широкозонний напівпровідник і поглинає лише 5% сонячного випромінювання в УФ діапазоні, що є суттєвим обмеженням його застосування [2]. Зусилля дослідників спрямовані на сенсibilізацію TiO_2 до видимого діапазону випромінювання шляхом модифікування органічними (молекулами барвників) або неорганічними (3-d-метали, зокрема Fe^{3+}) сенсibilізаторами.

I. Експериментальна частина

Приготування плівок. Вихідний розчин (прекурсор) для одержання TiO_2 плівок було приготовано з тетраізопропоксида титану з використанням 2-пропанолу, α -терпінеолу для значного збільшення в'язкості розчину та оцтової кислоти як кислотного каталізатора. Готувалися два розчини: А: додаванням до 4,57 моль ізо-пропілового спирту ("ч") (УкрРеаХім) при інтенсивному перемішуванні 0,34 моль тетраізопропоксида Ti 97% (ТІРТ) (Aldrich) і 2,12 моль α -терпінеолу (Aldrich);

В: 0,78 моль ізо-пропілового спирту, 1,11 моль дистильованої води та 0,37 моль оцтової кислоти (УкрРеаХім). При інтенсивному перемішуванні розчин В по краплинам додавали до розчину А. Концентрація TiO_2 в прекурсорі складала 4% мас [3].

Прекурсори для одержання TiO_2 -плівок з вмістом іонів Fe^{3+} в співвідношенні 1:1 готувалися додаванням 1 молю FeCl_3 (Aldrich) до 20 молів нагрітого до температури 30-40 °С абсолютно сухого етанолу (Riedel-de-Haën) та 1 молю ТІРТ. Компоненти інтенсивно перемішувалися при температурі прекурсору 30 - 40 °С [4].

3 прекурсорів плівки витягувались з постійною швидкістю 6 см/хв на скляні підкладки. Підкладки перед нанесенням плівки ретельно відмивались у соляній кислоті та дистильованій воді і просувались у сушильній шафі ($t = 90$ °С). Після нанесення плівки TiO_2 прожарювались при 500 °С протягом однієї години. Плівки $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ прожарювались при температурі 600 °С протягом 20 хвилин.

Фізичні характеристики тонких плівок. Товщина і показник заломлення тонких плівок було виміряно методом багатокуткової еліпсометрії на еліпсометрії 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 ($\text{CuK}\alpha$) STOE/STADIP.

Спектральні залежності фотоелектрохімічного струму вимірювались комерційним спектрометром

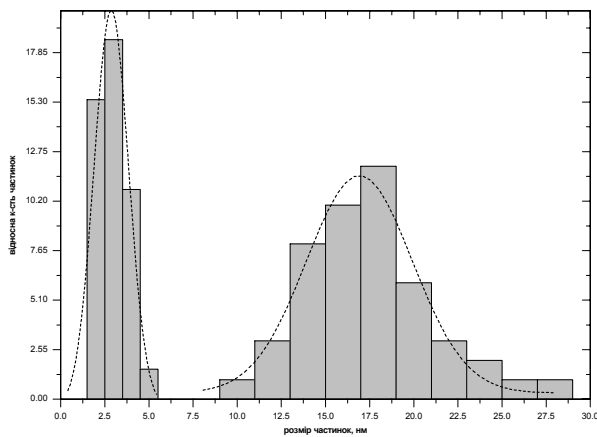


Рис. 1. Гістограми розподілу кількості кристалів за розміром у плівках TiO_2 .

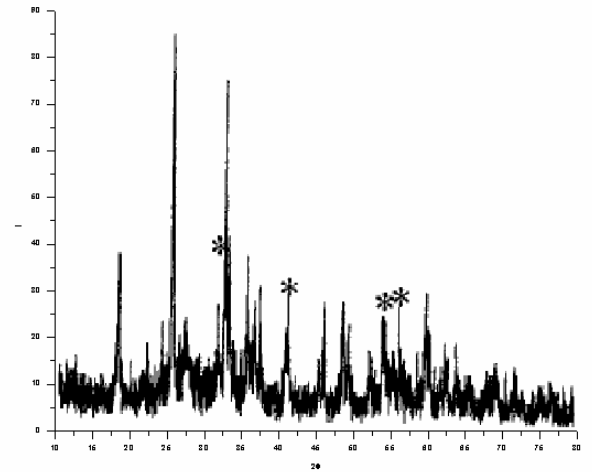


Рис. 2 Дифрактограма плівки Fe/Ti; * - $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ фаза.

KSVU-1 (LOMO, Росія) з роздільною здатністю 1 нм. Експеримент проводили при 22°C в атмосфері аргону в температурно стабілізованій кварцевій комірці з оптично прозорими планарно-паралельними вікнами. Спектри фотоструму були виміряні з використанням механічного переривача пучка випромінювання з частотою 20 Гц та синхронного детектування фотоструму і виражені квантовим виходом (електрон/фотон). Як джерело опромінування використовувалась ксенонова лампа високого тиску. Питомий опір плівок на підкладинці

Ti було виміряно за допомогою містка змінного струму VM 401. Паралельно було виміряно опір плівок на скляних підкладинках мультиметром P 386. Електрод Ag/AgCl використовувався як електрод порівняння.

II. Результати та обговорення

Структурні характеристики. Дослідження електронної мікроскопії та рентгенівської

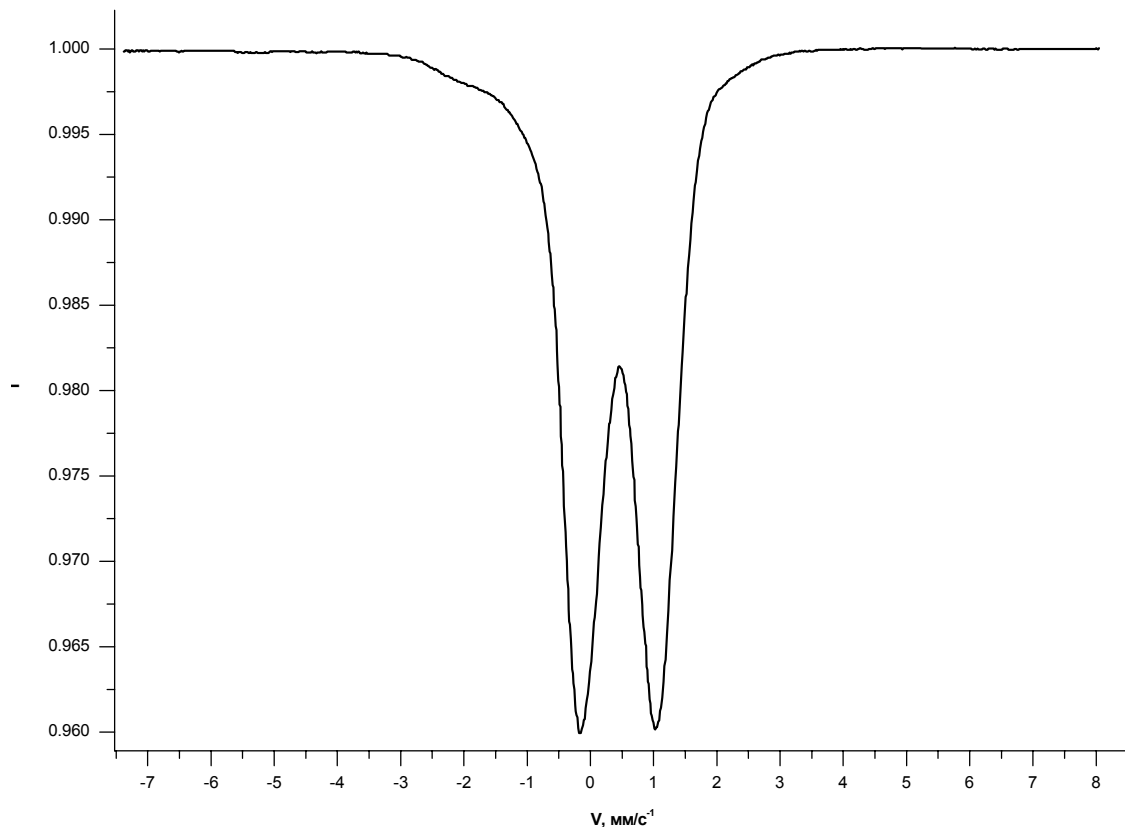


Рис. 3. Месбауерівський спектр (100К) плівки Fe/Ti.

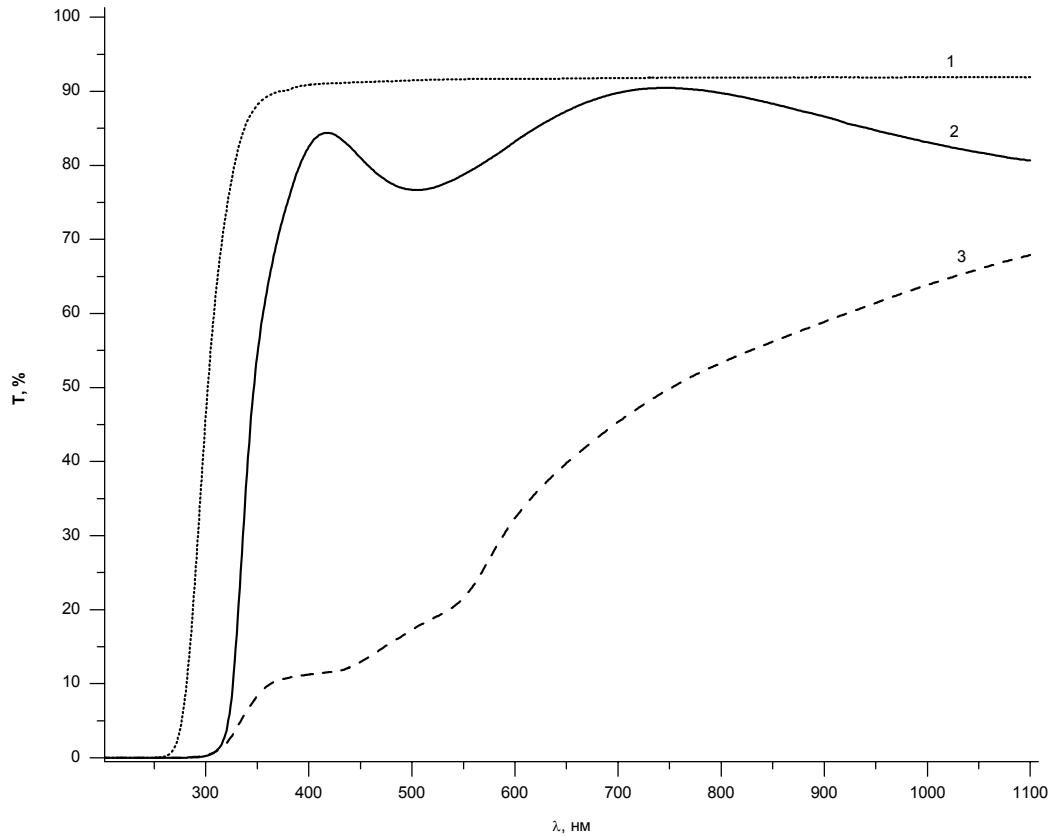


Рис.4. Спектри пропускання плівок TiO_2 (2), Fe/Ti (3) та скляної підкладки (1).

спектроскопії показали, що TiO_2 -плівки складаються лише з кристалів анатазу без домішок інших кристалічних фаз. На основі даних ПЕМ побудовано гістограму розподілу частинок за розміром (рис. 1.). Бімодальний розподіл говорить про присутність в плівках TiO_2 , поруч з кристалами з середнім розміром 16 нм, фракції кристалів, розміром до 5 нм. Така чисельна дрібна фракція може, так само як і вакансії кисню, створювати в забороненій зоні додаткові (дефектні) енергетичні рівні, а також призводити до значного збільшення співвідношення поверхня/об'єм.

Спектроскопією втрат енергії електронів встановлено, що отримані плівки не містять органічних компонентів прекурсору, або продуктів їх згорання.

Електронна мікроскопія свідчить, що залізовмісні плівки на основі діоксиду титану зі співвідношенням $\text{Fe}:\text{Ti}=1:1$ складаються з наноструктурної матриці, яка містить 15-20% кубічних кристалів з середнім діаметром 150 нм. Співвідношення $\text{Fe}:\text{Ti}:\text{O}=1/1/3,5$ було визначено методом EDX-мікроаналізу за допомогою дисперсійних рентгенівських променів. Такий склад підтверджує присутність фази $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (титанату заліза, який раніше був зафіксований тільки як проміжна фаза при термообробці ільменіту в атмосфері кисню при 700°C). Ці результати узгоджуються з даними по дифракції рентгенівських променів (рис. 2). Система піків з значеннями 2θ 18,15; 25,49; 32,59; 37,33; 46,15; 48,96; 59,85 відповідає $d = 4,97; 3,50; 2,75; 2,41; 1,97; 1,86; 1,54 \text{ \AA}$

відповідно і може бути віднесена до фази псевдобрукіту Fe_2TiO_5 та анатазу, в той час як піки, що залишились – $2\theta - 26,53; 31,63; 41,19; 54,01; 56,17$ і відповідно, $d = 3,36; 2,85; 2,23; 1,70; 1,64 \text{ \AA}$ не можуть бути віднесені ні до рутила, ні до гематиту, і є характерними для фази $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($d = 3,37; 2,87; 2,20; 1,70; 1,64 \text{ \AA}$). В Месбауерівському спектрі (рис. 3) дублет біля δ (відносно до $\alpha\text{-Fe}$) $= 0,462 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0,910 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$, ширина ліній $0,294 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$, свідчить про присутність гексакоординованих Fe^{III} іонів. Хоча такі значення майже збігаються з характерними для псевдобрукіту, співвідношення компонентів $\text{Fe}:\text{Ti}=1:1$ вказує на утворення $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Відсутні і будь-які ознаки Fe^{III} оксидної фази для якої відомо значно менше значення $\Delta E_Q = 0,24 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$.

Оптичні характеристики Спектри пропускання плівок наведено на рис. 4. Введення заліза до складу прекурсору титановмісної плівки призводить до батохромного зсуву краю поглинання у плівок з вмістом заліза в порівнянні з плівками анатазу. Край поглинання плівки TiO_2 є характерним для нанорозмірного анатазу. Товщина плівок становить 170 нм для TiO_2 та 200 нм для $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Фотоелектрохімічні властивості. Фізико-хімічні властивості напівпровідників обумовлені, насамперед, наявністю в них забороненої зони E_g . E_g одержаних плівок визначали з спектральних залежностей фотоелектрохімічного струму. Фотокаталітичні властивості напівпровідників багато в чому визначаються енергетичним положенням зони

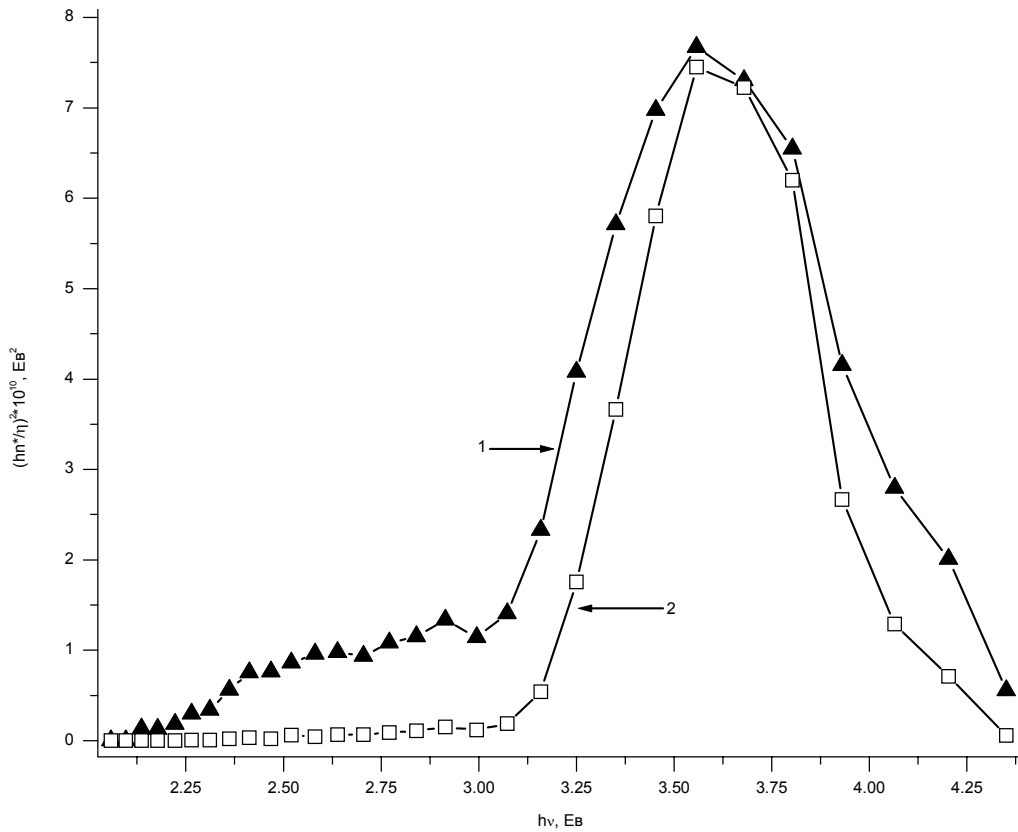


Рис. 5. Залежність $(h\nu^*/\eta)^{1/2}=f(h\nu)$ для плівок Fe/Ti (1) та TiO_2 (2).

провідності E_c і валентної зони E_v . Положення електронних зон електродів у розчині визначали зі значень потенціалу плоских зон напівпровідника $E_{\text{пз}}$. Для цих цілей проведені виміри залежності величини

фотоелектрохімічного струму від потенціалу електрода.

Квантовий вихід фотоструму η в напівпровідниках визначається за формулою:

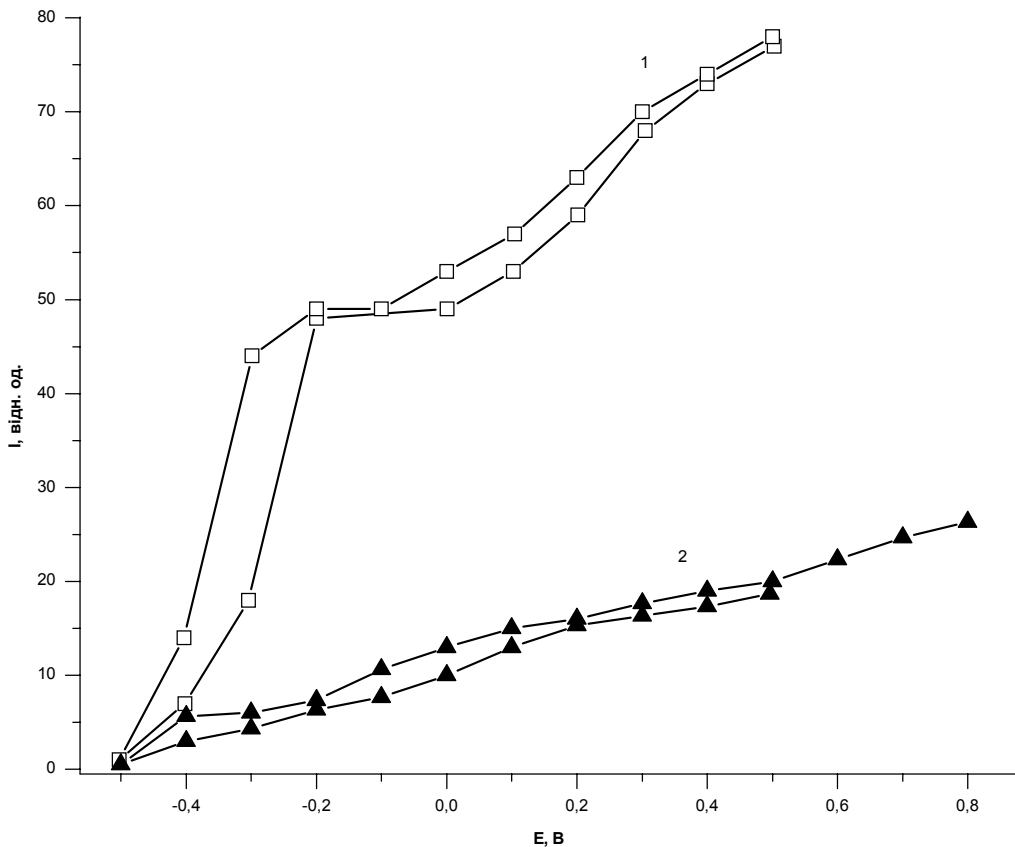


Рис. 7. Залежність фотоструму від прикладеного потенціалу для плівок Fe/Ti (2) та TiO_2

Таблиця 1

Фотоелектрохімічні характеристики плівок

Плівка	E_g , eВ	E_{fb} , В	ρ , Ом*см	ΔE_c , В	ΔE_v , В
TiO ₂	3,16	-0,50	$6,2 \cdot 10^7$	0	0
Fe/Ti	2,3	-0,50	$7,7 \cdot 10^7$	0	-0,13

$$\eta = \frac{A}{hv} (hv - E_g)^m \quad (1)$$

де $h\nu$ – енергія фотона, $m = 1/2$ для прямих переходів і $m = 2$ для непрямих переходів.

Залежності величини фотоструму від енергії падаючого випромінювання виміряні для електродів TiO₂ та Fe/Ti (плівки наносились на титанові підкладки). Для анатазу TiO₂ спостерігаються непрямі зон-зонні переходи, тому $m = 2$. Залежність $(hv \cdot \eta)^{1/2} = f(h\nu)$ (рис. 5) в довгохвильовій ділянці спектру не є лінійною, що, можливо, пов'язане з наявністю в забороненій зоні анатазу енергетичних рівнів, викликаних дефектами структури, такими як вакансії кисню, наявність фракції дрібних кристалів, для яких значно збільшується співвідношення поверхня/об'єм, а також низької інтенсивності фотоструму в даній області, що відповідає непрямому переходу в тонких плівках із-за малого коефіцієнту поглинання. Наявність фотоструму в видимій ділянці спектру залізовмісної плівки є свідченням того, що введення до складу TiO₂-плівок іонів заліза (III) сенсифікує плівку до видимого діапазону, хоча ефективність даних плівок залишається високою при опромінюванні ультрафіолетовим випромінюванням і максимальне значення фотоструму є однаковим для плівки чистого анатазу і анатазу з домішками вище вказаних з'єднань заліза.

Ширина забороненої зони плівок обрахована екстраполяцією прямої ділянки по абсцисі. Її значення наведено в таблиці 1 і складає 3,03 eВ для

плівки Fe/Ti та 3,16 eВ для плівки TiO₂. Потенціал плоских зон U_{fb} визначено вимірюваннями залежності фотоструму від прикладеного потенціалу в водному розчині 0,5 м NaCl (рис. 7). Для обох плівок потенціал плоских зон однаковий і становить -0,50 В (по відношенню до хлорсрібного електроду порівняння). Близькими є і значення темного питомого опору плівок (Таблиця 1).

Відмінності (ΔE_{fc}) між електрохімічним потенціалом електродів (потенціал рівня Фермі), що відповідає потенціалу плоских зон, та потенціалом дна зони провідності (ΔE_c) обраховано за співвідношенням

$$\Delta E_{fc} = kT/e \ln(N_c/n_0), \quad (2)$$

де n_0 і N_c – концентрація електронів та густина електронних станів в зоні провідності відповідно.

Значення ΔE_c і ΔE_v (Таблиця 1) визначені на припущенні, що рухливість та концентрація електронів не залежить від співвідношення Fe/Ti.

$$\Delta E_c = E_c - E_c^{TiO_2}; \quad (3)$$

$$\Delta E_v = E_v - E_v^{TiO_2}; \quad (4)$$

$$E_v = E_c + (e)^{-1} E_g. \quad (5)$$

Таким чином, для плівок TiO₂/Fe₂O₃ потенціал дна зони провідності E_c не змінився по відношенню до його значення для плівок TiO₂, в той час як потенціал вершини валентної зони E_v змістився у катодну область, що призводить до збільшення спектральної чутливості плівок. Крім того, ефективність фотоструму в області краю поглинання є вищою для плівок з вмістом заліза ще й тому, що у

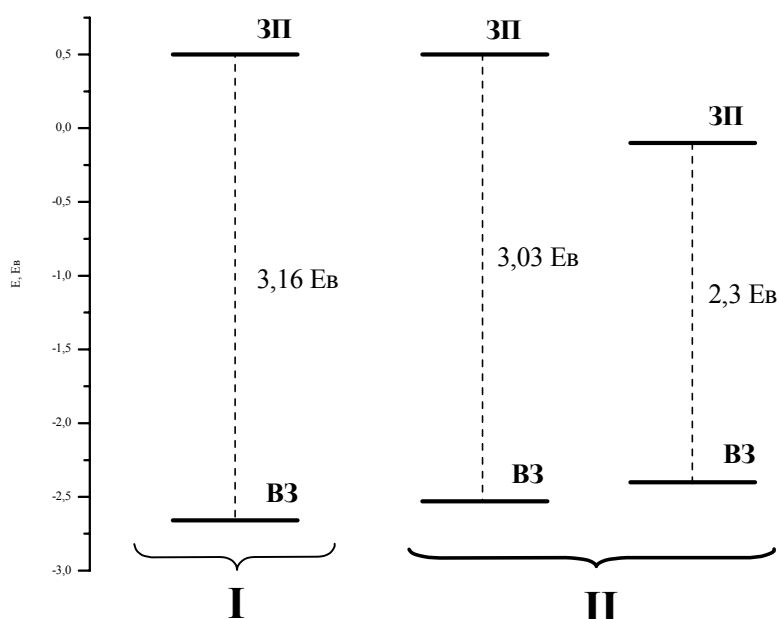


Рис. 8. Діаграми електронних рівнів плівок TiO₂ (I) і Fe/Ti (II).

фотопереносі заряду також приймають участь електронні стани з енергією у забороненій зоні напівпровідника.

Фотокаталітична активність плівок TiO_2 та Fe/Ti . Фотокаталітична активність плівок в реакції фоторозкладу дихлороцтової кислоти описана в попередніх публікаціях [4, 5]. Плівки TiO_2 розкладають дихлороцтову кислоту (CHCl_2CO_2) під дією УФ-опромінювання, в той час як Fe/Ti – під УФ та під видимим опромінюванням., що говорить про їх сенсibilізацію до видимого світла.

Положення краю поглинання плівок Fe/Ti та фотоелектрохімічні дослідження є свідченням сенсibilізації даних плівок до видимого діапазону випромінювання, про що свідчать дані фотокаталітичного експерименту (розклад дихлороцтової кислоти). Потенціал плоских зон для плівок TiO_2 та Fe/Ti однаковий і становить $-0,5$ В. Домішка іонів заліза в структурі плівки TiO_2 створює енергетичні рівні в забороненій зоні анатазу і спричиняє зміну положення його валентної зони.

III. Висновки

Синтезовано пористі, нанорозмірні, прозорі та міцні плівки TiO_2 та Fe/Ti на скляних субстратах.

Подяка: Автори висловлюють подяку професору Непійко С.А. (Мюнхен, Інститут фізики) за структурні дослідження плівок TiO_2 .

- [1] U. Diebold. The Surface science of titanium dioxide // *Surf. Sci. Rep.*, **48**, pp.53 - 229 (2003).
- [2] E. Sanches-Mora, E. Gomez-Barojas, J.M. Gracia-Jimenez, R. Silva-Gonzalez, and F. Perez-Rodriguez Synthesis and characterization of Fe_2O_3 - TiO_2 thin films grown by the sol-gel method // *Phys. Stat. Sol. (C)* **2**, pp. 116 - 120 (2004).
- [3] Nobuaki Negishi and Koji Takeuchi. Preparation of TiO_2 thin film photocatalysts by dip coating using a highly viscous solvent. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **22**, pp. 23 - 31 (2001).
- [4] N. Smirnova, A. Eremenko, O. Rusina, W. Hopp, L. Spanhel Synthesis and characterization of photocatalytic porous $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ layers on glass // *J. Sol-Gel Sci. Techn* **21**, pp. 109 - 113 (2001).
- [5] О. Русина, О. Лінник, Н. Смірнова, Г. Єременко, Х. Кіш Фотокаталітична активність нанокристалічних Fe/TiO_2 плівок під дією опромінення УФ та видимим світлом // *Хімія, фізика та технологія поверхні*, Вип. 10 сс. 85 - 89 (2004).

I.S. Petrik¹, O.P. Linnik¹, N.P. Smirnova¹, A.M. Eremenko¹,
G.Y. Kolbasov², V.S. Vorobetz²

Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of Nanosized TiO_2 and $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ Films

¹*Institute of Surface Chemistry, Ukrainian National Academy of Sciences, 17 Gen. Naumov str., Kyiv 03164, Ukraine, E-mail: smirnat@i.com.ua*

²*Institute of General & Inorganic Chemistry, Ukrainian National Academy of Sciences, 32/34 Palladin str., Kyiv, 03680, Ukraine E-mail: kolbasov@ionc.kar.net.*

The nanosized films TiO_2 and $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Fe/Ti) on the glass substrats were fabricated by sol-gel technique. The structure and optical properties of these films were characterized using TEM, ellipsometry, XRD and UV/Vis spectroscopy. Resistivity and the position of flatband potentials were estimated by photoelectrochemical measurements. The optical spectra and quantum yield measurements give evidence about sencibilization of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ films to the visible spectral range.