

Фотоиндуцированное изменение гидрофильности поверхности оксидов металлов

Рудакова А. В.

Санкт-Петербургский государственный университет

Работа посвящена исследованию изменения гидрофильности поверхности широкозонных оксидов металлов с помощью света. Предлагаемый механизм фотопроцесса включает стадии фотоактивации и фотодезактивации активных поверхностных центров, ответственных за последующую реструктуризацию адсорбированных молекул воды в полислоном гидроксильно-гидратном покрове на поверхности твердого тела и изменение свободной поверхностной энергии. Представлены примеры управления фотоиндуцированной смачиваемостью поверхности диоксида титана путем создания гетероструктурных покрытий $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ и $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ и допирования ниобием.

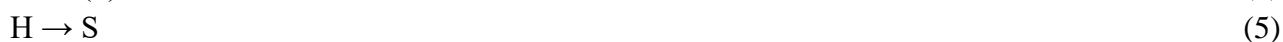
Ключевые слова: фотоиндуцированная гидрофильность, фотоактивные материалы, диоксид титана, гетероструктура II типа, допирование

Введение

В 1997 году группа японских ученых во главе с профессором А. Фуджишимой впервые продемонстрировала возможность изменения гидрофильности поверхности фотоактивных материалов путем их облучения [1]. При облучении УФ светом поверхность известного фотокатализатора диоксида титана переходила в супергидрофильное состояние, а при хранении в темноте постепенно возвращалась в первоначальное состояние. Наблюдаемое явление, получившее название эффект фотоиндуцированной супергидрофильности, нашло широкое применение при создании самоочищающихся и антизапотевающих покрытий на основе фотокаталитических материалов, содержащих диоксид титана [2–5].

В ходе исследований в рамках электронной гипотезы и модели полислоя воды был предложен механизм фотоиндуцированного гидрофильного перехода, включающий электронные процессы в твердом теле, активированные его фотовозбуждением, и последующие структурные изменения гидратно-гидроксильного покрова на поверхности твердого тела. В общем виде механизм был представлен следующим образом [6]:





Выражения (1) и (2) описывают электронные процессы соответственно фотоактивации и фотодезактивации поверхностных центров (S и S^*) электронной или дырочной природы, ответственных за гидрофильный переход, путем захвата фотоносителей определенного типа, дырок (h) или электронов (e). Выражения (3) – (5) относятся к молекулярным процессам: (3) – фотоиндуцированный переход поверхности в более высокое гидрофильное состояние (H), (4) и (5) – процессы соответственно фотостимулированной и термической дезактивации достигнутого гидрофильного состояния. Зная начальные условия (исходное число гидрофильных участков N_0 , исходное число активных центров поверхности S_0 , общее число поверхностных центров, участвующих в процессе ($S_0 + N_0$) постоянно на протяжении процесса) и учитывая, что константы скорости электронных процессов заметно выше таковых для молекулярных процессов, а также при комнатной температуре термическая дезактивация значительно медленнее фотоиндуцированной дезактивации, получили кинетическое выражение для скорости изменения количества гидрофильных участков N_0 следующего вида:

$$\Delta N(t) = N(t) - N_0 = [(A/B) \cdot S_0 - N_0] \cdot [1 - \exp\{-(C/B) \cdot t\}], \quad (6)$$

где $A = k_1 k_3 n_1$, $B = k_2 n_2 + k_3$, $C = k_1 k_3 n_1 + k_2 k_4 n_2^2 - k_3 k_4 n_2$, k_i – константа скорости i -ого процесса, n_1 и n_2 – концентрации фотоносителей противоположного знака (электроны, дырки), участвующих в 1-ом и 2-ом электронном процессе.

Анализ кинетического уравнения показывает, что гидрофильность будет нарастать ($\Delta N > 0$), если $(A/B) \cdot S_0 > N_0$, что выполняется при условии: (1) $N_0 \rightarrow 0$ (поверхность исходно гидрофобна) или (2) $A \gg B$, то есть при $n_1 \gg n_2$, активация поверхностных центров происходит преимущественно их дезактивации. Наоборот, гидрофильность будет уменьшаться ($\Delta N < 0$), если $(A/B) \cdot S_0 < N_0$, что выполняется при условии: (1) начальное состояние поверхности супергидрофильное и/или (2) $A \ll B$, то есть при $n_1 \ll n_2$, происходит преимущественно дезактивация поверхностных центров, чем их активация. Таким образом, можно заключить, что параметры фотоиндуцированного гидрофильного перехода для гладкой поверхности одного и того же фотоактивного материала можно изменить путем либо изменения ее начального гидрофильного состояния (N_0), либо изменения соотношения поверхностных концентраций носителей заряда противоположных знаков (n_1/n_2). Опираясь на сформулированный подход, мы предложили следующие способы изменения фотоиндуцированной гидрофильности поверхности оксидов металлов:

- варьирование спектрального состава действующего света для фотовозбуждения материала в области его собственного или несобственного поглощения (изменяется n_1/n_2);
- создание слоистых композитных покрытий на основе полупроводников, образующих гетероструктуру II типа (изменяется n_1/n_2);
- допирование материала металлами или неметаллами (может изменяться как n_1/n_2 , так и N_0).

Влияние спектрального состава действующего света на процесс фотоиндуцированной гидрофильности было исследовано на примере пленок диоксида циркония [7, 8]. Здесь представлены результаты по исследованию гидрофильности поверхности диоксида титана для планарных гетероструктурных систем $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}/\text{стекло}$ и $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4/\text{стекло}$ и для пленок Nb-допированного диоксида титана $x\text{-Nb-TiO}_2$.

Результаты и их обсуждение

Гидрофильность поверхности диоксида титана при воздействии света различного спектрального состава исследовали для слоистых тонких пленок диоксида титана и оксида меди(I) или ванадата висмута в сравнении с таковой для индивидуальной пленки TiO_2 . Выбор компонентов сделан, исходя из того, что оба полупроводника ($p\text{-Cu}_2\text{O}$, $E_g=2.2$ эВ; $n\text{-BiVO}_4$, $E_g=2.5$ эВ) образуют с диоксидом титана ($n\text{-TiO}_2$, анатаз, $E_g=3.2$ эВ) гетероструктуры II типа таким образом, что при фотовозбуждении системы в целом или его узкозонного компонента диоксид титана обогащается электронами в случае $\text{TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ и дырками в случае $\text{TiO}_2\text{-BiVO}_4$ (см. вставки на рис. 1). Синтез и характеристика композитных покрытий подробно описаны в работах [9, 10].

Углы смачиваемости жидкостью поверхности определяли методом лежащей капли с помощью оптического тензиометра Theta Lite (Biolin Scientific, Финляндия). Значения поверхностной свободной энергии (SFE) рассчитывали по методу Оуэнса-Вендта-Рабеля-Каелбле (OWRK) с использованием метода двух жидкостей (вода и йодистый метилен).

На рис. 1 представлены кинетические зависимости изменения угла смачивания водой поверхности исследуемых покрытий при возбуждении в области собственного поглощения обоих полупроводников (облучение УФ светом, $\lambda < 400$ нм) и только узкозонного полупроводника (облучение видимым светом, $\lambda > 420$ нм) при одинаковой интенсивности света. В табл. 1 приведены рассчитанные значения свободной поверхностной энергии до и после облучения систем светом различного спектрального состава.

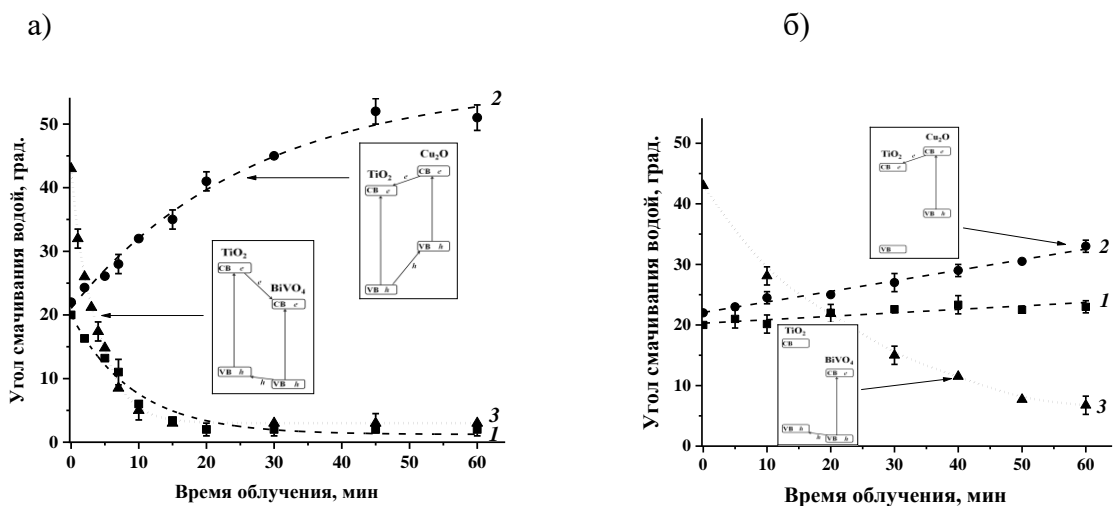


Рис. 1. Кинетические зависимости угла смачивания водой гладкой поверхности диоксида титана для тонких пленок TiO_2 (1, ■), $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (2, ●) и $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ (3, ▲) на стекле при облучении УФ (а) и видимым (б) светом. На вставках: схемы электронных переходов при фотовозбуждении соответствующих гетероструктур

Таблица 1

Углы смачивания водой поверхности диоксида титана (WCA), свободная поверхностная энергия (SFE) для образцов до и после облучения образцов ультрафиолетовым (УФ) и видимым (Вид) светом в течение 10 минут и начальная скорость УФ- и Вид-стимулированных процессов (r_0)

Образец	WCA, град. (± 1.5 град.)		SFE, мН/м (± 0.1 мН/м)			r_0 ,* град./мин		
	до облучения	после облучения		до облучения	после облучения		при облучении	
		УФ	Вид		УФ	Вид		
$\text{TiO}_2/\text{стекло}$	20.0	4.0	22.0	73.4	79.7	74.1	-1.7	+0.1
$\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}/\text{стекло}$	21.5	50.0	32.0	74.4	56.3	67.8	+1.3	+0.2
$\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4/\text{стекло}$	43.0	3.5	7.0	62.0	80.8	75.0	-8.8	-1.5

* Минус/плюс при значении скорости означают соответственно уменьшение/увеличение угла смачивания и соответственно увеличение/уменьшение гидрофильности в ходе фотопроцесса

Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии нижележащего полупроводникового слоя на смачиваемость поверхности TiO_2 в ходе облучения УФ светом за счет изменения соотношения концентрации носителей противоположного знака n_1/n_2 в диоксиде титана. Так, поверхность диоксида титана, обычно демонстрирующая фотоиндуцированную супергидрофильность (кривая 1, рис. 1а), достигает супергидрофильного состояния в системе $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ (кривая 3, рис. 1а) быстрее, чем это наблюдается для индивидуального покрытия (см. значения r_0 в табл. 1), в то время как поверхность TiO_2 для покрытия $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$, наоборот, теряет гидрофильность со временем УФ облучения (кривая 2, рис. 1а). Об этом же свидетельствует направление изменений поверхностной энергии в ходе воздействия УФ света: значение SFE увеличивается для покрытий TiO_2 и $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ и уменьшается для покрытия $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$. При облучении видимым светом (рис. 1б) гидрофильной трансформации поверхности для покрытия

диоксида титана не наблюдается, однако для покрытия $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ поверхность сохраняет свойство переходить в супергидрофильное состояние.

К настоящему времени из литературы известно, что ключевую роль в процессе фотоиндуцированного супергидрофильного перехода поверхности TiO_2 (см. схему механизма процесса, выражение (1)) играют положительно заряженные носители, то есть дырки. Этот вывод хорошо согласуется с полученными результатами, так как, согласно схемам электронных переходов в гетеросистемах, обогащение фотодырками происходит именно в системе $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$, сохраняющей способность к супергидрофильному переходу.

Влияние допирования на гидрофильность поверхности диоксида титана было исследовано на примере пленок TiO_2 , допированных ниобием. Концентрация допанта (x) варьировалась в диапазоне от 0.0 до 1.0 ат.%. Описание синтеза и характеристики покрытий x-Nb- TiO_2 представлено в работе [11].

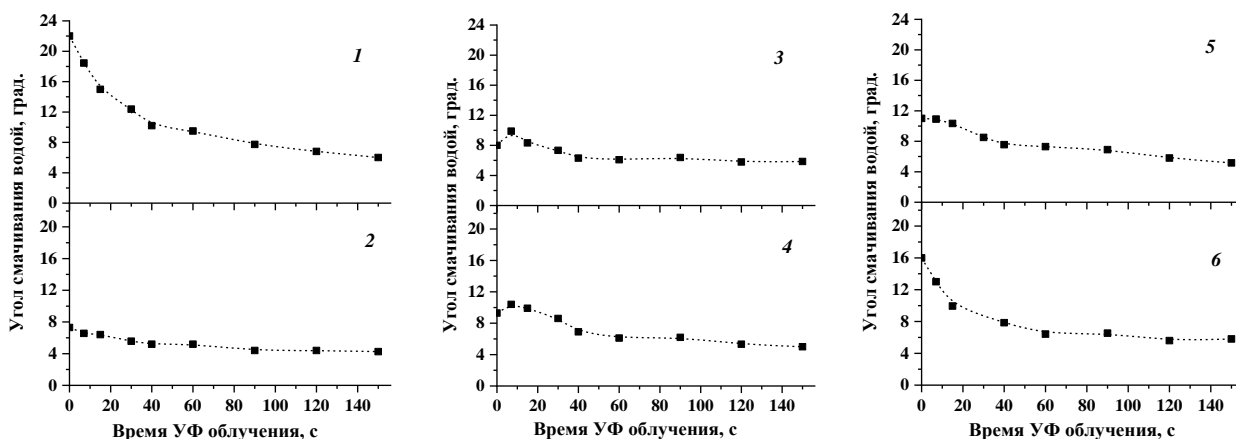


Рис. 2. Кинетические зависимости угла смачивания водой поверхности пленок диоксида титана, допированного ниобием: 1 – 0.0 ат.% Nb, 2 – 0.2 ат.% Nb, 3 – 0.4 ат.% Nb, 4 – 0.6 ат.% Nb, 5 – 0.8 ат.% Nb, 6 – 1.0 ат.% Nb. Ошибка измерения углов смачивания не превышала высоты символа квадрата

Таблица 2

Углы смачивания водой поверхности пленок диоксида титана, допированного ниобием, (WCA) до и после облучения ультрафиолетовым (УФ) светом в течение 3 минут и значения скоростей УФ-стимулированного процесса в начальный момент (r_0) и через 15 секунд УФ облучения (r_{15})

Образец	WCA, град. (± 0.5 град.)		SFE, мН/м (± 0.1 мН/м)		r_0 ,* град./с	r_{15} ,* град./с	pH_{iso} (± 0.1)
	до облучения	после УФ облучения	до облучения	после УФ облучения			
0-Nb- TiO_2	20.0	6.0	75.9	80.4	-0.4	-0.3	6.1
0.2-Nb- TiO_2	7.5	4.0	79.5	80.5	-0.1	-0.1	6.9
0.4-Nb- TiO_2	8.0	6.0	79.3	80.6	+0.7	-0.2	6.7
0.6-Nb- TiO_2	9.5	5.0	79.4	80.7	+0.4	-0.1	6.6
0.8-Nb- TiO_2	11.0	5.0	78.8	80.4	+0.1	-0.2	6.6
1.0-Nb- TiO_2	16.0	6.0	76.6	80.5	-0.6	-0.2	6.2

* Минус/плюс при значении скорости означают соответственно уменьшение/увеличение угла смачивания и соответственно увеличение/уменьшение гидрофильности в ходе фотопроцесса

Значения начального угла смачивания водой поверхности и поверхностной энергии для пленок $x\text{-Nb-TiO}_2$ (табл. 2, рис. 2) показывают, что начальное гидрофильное состояние покрытий зависит от степени допирования. Покрытия с содержанием ниобия от 0.2 до 0.8 ат.% имеют более гидрофильную поверхность по сравнению с остальными образцами. В то же время при облучении УФ светом эти покрытия практически не изменяют гидрофильного состояния, за исключением начального хода кинетических кривых (до 15 с), когда наблюдается небольшое увеличение угла смачивания. Аппроксимация кинетических кривых позволила получить значения скорости процесса фотоиндуцированного изменения угла смачивания в начальный момент времени и при времени облучения 15 секунд (табл. 2). Видно, что параметры процесса при времени облучения менее 15 секунд зависят от содержания допанта в пределах исследуемого диапазона концентраций, а при большем времени облучения ни параметры процесса, ни поверхностная энергия не зависят от такового. Таким образом, можно заключить, что в начальный момент времени на процесс значительное влияние оказывает начальное сильно гидрофильное состояние. Обратимся к анализу кинетического уравнения (6): высокое начальное состояние гидрофильности (H_0), вплоть до супергидрофильности, является условием уменьшения гидрофильности. При допировании появление ионов ниобия на поверхности диоксида титана изменяет состав гидратно-гидроксильного покрова, что оказывает влияние на начальное состояние гидрофильности. Это подтверждают значения изоэлектрической точки (pH_{iso}) (табл. 2), зависимость которых от содержания допанта демонстрирует аналогичную колоколообразную зависимость для начальной скорости процесса. Таким образом, найденные закономерности подтверждают сделанный нами вывод о влиянии допирования ниобием на состав гидратного слоя на поверхности диоксида титана и ее гидрофильность.

Заключение

На основании механизма процесса фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности оксидов металлов предложены способы управления смачиваемостью поверхности фотоактивных материалов. В работе апробированы способы, основанные на создании гетероструктурных покрытий и модифицировании материала путем допирования (изменение соотношения n_1/n_2 и начального состояния гидрофильности поверхности). Результаты по исследованию гидрофильности гетероструктурных покрытий подтвердили, что в этом случае именно изменение соотношения концентрации носителей противоположного знака влияет на параметры рассматриваемого фотопроцесса, причем для супергидрофильного перехода поверхности TiO_2 определяющую роль играют фотодырки. Допирование диоксида титана ниобием с концентрацией не выше 1 ат.% показало, что

допант оказывает основной эффект на кислотность поверхности, нежели на электронные свойства материала. В заключение следует отметить, что полученные результаты свидетельствуют о справедливости предлагаемого механизма процесса фотоиндуцированного изменения гидрофильности поверхности фотоактивных оксидных материалов.

Благодарности

Автор благодарит Научный парк и коллектив Лаборатории “Фотоактивные нанокompозитные материалы” при Санкт-Петербургском государственном университете за помощь в проведении синтеза и исследовании материалов. Автор благодарит проф. А. В. Емелина за ценные замечания и плодотворную дискуссию.

Финансирование работы

Работы по исследованию влияния допирования ниобием на гидрофильность поверхности диоксида титана выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-22-00161.

Литература

- [1] Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., *et al.* // *Nature*. 1997. V. 388. P. 431–432.
- [2] Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005. V. 44. P. 8269–8285.
- [3] Zhang L., Dillert R., Bahnemann D., Vormoo M. // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 7491–7507.
- [4] Midtdal K., Jelle B. P. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2013. V. 109. P. 126–141.
- [5] Banerjee S., Dionysiou D. D., Pillai S. C. // *Appl. Catal. B*. 2015. V. 176–177. P. 396–428.
- [6] Рудакова А. В., Емелин А. В. // *Коллоидный журнал*. 2021. Т. 83. № 1. С. 20–48.
- [7] Rudakova A. V., Maevskaya M. V., Emeline A. V., Bahnemann D. W. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. ID 34285.
- [8] Rudakova A. V., Emeline A. V., Bulanin K. M., *et al.* // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2018. V. 367. P. 397–405.
- [9] Maevskaya M. V., Rudakova A. V., Emeline A. V., Bahnemann D. W. // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. ID 1526.
- [10] Maevskaya M. V., Rudakova A. V., Koroleva A. V., *et al.* // *Catalysts*. 2021. V. 11. ID 1424.
- [11] <https://www.peeref.com/posters/10543/effect-of-nb-doping-on-the-hydrophilicity-of-tio2-thin-films>

Photoinduced change in the hydrophilicity of metal oxide surfaces

Rudakova A. V.

Saint Petersburg state university

The work is devoted to the study of light-induced changes in the surface hydrophilicity of wide-bandgap metal oxides. The proposed mechanism of the photoprocess includes stages of photoactivation and photodeactivation of active surface sites responsible for the subsequent restructuring of adsorbed water molecules in the hydroxyl-hydrated multilayer on the solid surface and change in the free surface energy. Examples of controlling photoinduced wettability of titanium dioxide surface by creating heterostructured $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ and $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ coatings and doping with niobium are presented.

Keywords: photoinduced hydrophilicity, photoactive materials, titanium dioxide, type II heterostructure, doping