

УДК 538.971

## ЭФФЕКТ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ СУПЕРГИДРОФИЛЬНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

<sup>1</sup>Рудакова А.В., <sup>1</sup>Опаричева У.Г., <sup>1</sup>Гришина А.Е., <sup>2</sup>Катаева Г.В., <sup>1</sup>Емелин А.В.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет»,  
Санкт-Петербург, e-mail: alexei.emeline@spbu.ru;

<sup>2</sup>ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ»,  
Дмитровградский инженерно-технологический институт, филиал НИЯУ МИФИ, Дмитровград

В обзоре представлен анализ литературы по проблеме фундаментального исследования эффекта фотоиндуцированной супергидрофильности, начиная с момента его открытия в 1997 году и до настоящего времени. Выявлено, что существенными трудностями при исследовании являются характеристика начального состояния и плохая воспроизводимость результатов, полученных разными исследовательскими группами. Представлены три основные гипотезы о механизме рассматриваемого феномена. Сделан вывод о том, что сегодня не существует единой, экспериментально достоверной теории о происхождении эффекта фотоиндуцированной супергидрофильности; а выводы, сделанные разными авторами на основании экспериментальных данных, не согласуются друг с другом. Достоверно показано, что на начальных стадиях фотоиндуцированного перехода поверхности в супергидрофильное состояние эффект связан с электронным фотовозбуждением твердого тела. Показано также, что при рассмотрении механизма необходимо учитывать существование полислоистого гидратного покрова нанопокрывтий и изменение поверхностной энергии в результате установления термодинамического равновесия при любом воздействии на эту систему, в том числе и УФ облучения. Последующие стадии механизма остаются неясными.

**Ключевые слова:** фотоиндуцированная супергидрофильность, гетерогенный фотокатализ, фотоактивные материалы, диоксид титана, спектральная селективность, кислотность поверхности.

## THE EFFECT OF PHOTOINDUCED SUPERHYDROPHILICITY OF METAL OXIDE SURFACES

<sup>1</sup>Rudakova A.V., <sup>1</sup>Oparicheva U.G., <sup>1</sup>Grishina A.E., <sup>2</sup>Kataeva G.V., <sup>1</sup>Emeline A.V.

<sup>1</sup>Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, e-mail: alexei.emeline@spbu.ru;

<sup>2</sup>Dimitrovgrad Branch of National Research Nuclear University MEPhI, Dimitrovgrad

In this review, the analysis of literature on fundamental exploration of the photoinduced superhydrophilicity phenomenon on the metal oxide surfaces has been presented as from its discovery in 1997 to nowadays. It was figured out that main difficulties in research are characterization of initial state and poor reproducibility of the results presented by different research groups. Three dominating in literature hypothesized mechanisms of the effect have been reviewed. It was concluded that there is no common and experimentally supported theory on the origin of photoinduced superhydrophilicity effect yet; the conclusions made by different authors contradict to each other. It was clearly shown that electronic photoexcitation of solids plays an important role at the first stages of surface photoinduced hydrophilic conversion. Also, it was shown the necessity to take into account the existence of poly-layered hydrate coverage on the surface of nanocoatings and the surface energy alteration during thermodynamic equilibrium stating under any influence, including UV irradiation. At the same time, subsequent stages of mechanism still remain elusive.

**Keywords:** photoinduced superhydrophilicity, heterogeneous catalysis, photoactive materials, titanium dioxide, spectral selectivity, surface acidity

Эффект фотоиндуцированной супергидрофильности поверхности материалов является одним из немногих примеров, история научных исследований и практического применения которого началась практически одновременно с его открытия в 1997 году группой японских исследователей [23, 24]. С тех пор активные прикладные исследования эффекта привели к созданию самоочищающихся и незапотевающих стекол, самоочищающихся материалов для внешней и внутренней отделки зданий, покрытий туннелей, автодорог и т.п.

Вместе с тем проводимые прикладные исследования до сих пор основаны, главным образом, на интуиции исследователей, так как проводимые до настоящего времени фундаментальные исследования не смогли

дать четкого ответа на вопрос о причинах и механизмах эффекта фотоиндуцированной супергидрофильности поверхности некоторых оксидов металлов.

Проблемы фундаментальных исследований эффекта связаны во многом с тем, что на сегодняшний день не существует общепринятого параметра, характеризующего эффективность процесса фотостимулированного перехода поверхности в супергидрофильное состояние. Так, в работе [16] предпринята попытка характеризовать эффективность процесса перехода поверхности в супергидрофильное состояние величиной так называемой скорости конверсии, представляющей собой скорость изменения обратной величины контактного угла. Очевидно, что использование такого параметра

не оправдано математически и не имеет физического смысла, в отличие от скорости изменения контактного угла, которая пропорциональна скорости изменения поверхностной энергии. Поэтому на сегодняшний день фактически единственными характеристиками при исследовании эффекта являются угол смачивания в 5 градусов, неформально признанным граничным значением контактного угла при переходе в супергидрофильное состояние, и время достижения этого показателя. Экспериментальные результаты показывают устойчивую зависимость времени (эффективности) достижения супергидрофильного состояния от условий эксперимента, в частности, от интенсивности и спектрального состава падающего света [10, 16], от состава окружающей атмосферы [14].

Другой существенной проблемой при исследовании эффекта фотоиндуцированной супергидрофильности поверхности синтезированных нанопокровов оксидов металлов является невозможность начального состояния поверхности, что приводит к значительному разбросу величины краевого угла смачивания (от 20 до 60 градусов). Это затрудняет проведение систематических исследований влияния различных факторов на гидрофильность поверхности и делает невозможным сопоставление результатов, полученных в разных работах. В работе [1] показано, что при отсутствии каких-либо органических загрязнений поверхности кинетика фотоиндуцированного уменьшения контактного угла не зависит от толщины нанопокровов. Вместе с этим предлагается цикл экспериментальных процедур, позволяющий получать результаты для исходных состояний поверхности с высокой степенью воспроизводимости, а именно – разброс краевого угла смачивания составляет менее 10–15 % от среднего значения в исследуемом наборе покрытий.

Анализ современного состояния фундаментальных исследований позволяет выделить три основные гипотезы о причинах, приводящих к эффекту фотоиндуцированной гидрофильности. Согласно первой гипотезе усиление гидрофильности поверхности оксидов металлов связано с фотокаталитической активностью в процессе разложения биографических или нанесенных органических загрязнений поверхности. Так, Дж. Уайт и М. Хендерсон исследовали поверхность монокристаллического  $TiO_2$  с адсорбированным монослойным покрытием 3-метилацетата, проявляющую гидрофобность [25]. Авторы продемонстрировали, что УФ облучение этой си-

стемы в присутствии кислорода приводит к удалению с поверхности органического соединения и появлению гидрофильности поверхности. Аналогичные результаты для монокристалла диоксида титана представлены в работе Дж. Йейтса [9]. Однако данные сравнительного исследования фотокаталитической активности ряда оксидов металлов в реакции разложения метилового голубого и их способности к проявлению эффекта фотоиндуцированной супергидрофильности, представленные в работах [11, 12], не согласуются с рассматриваемой гипотезой. В этих работах было показано, что не все оксиды металлов, проявляющие фотокаталитическую активность при разложении адсорбированных органических молекул, одновременно демонстрируют увеличение гидрофильности поверхности под действием света, и только покрытия из некоторых, а именно  $TiO_2$  и  $ZnO$ , способны переходить в супергидрофильное состояние.

Второе предположение относительно механизма эффекта, сделанное М. Анпо [21], связано с термическим действием света, вызывающим десорбцию внешних слабосвязанных слоев адсорбированной воды с поверхности, что делает возможным последующую реадсорбцию молекул воды, восстанавливая при этом исходную структуру гидратного покрова, и тем самым увеличивая гидрофильность поверхности. Несмотря на это, большинство исследований, проведенных в этой области, демонстрируют значительную роль именно электронного, а не термического фактора в процессе перехода поверхности в гидрофильное состояние. Так, в работе [15] представлены результаты фотоэлектрохимических исследований поверхности электрода, покрытого пленкой  $TiO_2$ , демонстрирующие зависимость вольтамперных характеристик электрода от наличия облучения и его интенсивности, а также контактного угла смачивания от потенциала образца. Вывод о необходимости электронного фотовозбуждения при переходе поверхности диоксида титана в супергидрофильное состояние подтверждается также зависимостями скорости перехода в супергидрофильное состояние и контактного угла смачивания от спектрального состава и интенсивности действующего света, полученными в работах Б. Отани [26] и А.В. Емелина [1]. Оказалось, что только облучение светом с энергией фотонов больше ширины запрещенной зоны дает положительный результат, а вид спектральной зависимости изменений поверхностной энергии и краевого угла подобен спектральным зависимостям квантовых

выходов фотоадсорбции некоторых газов на диоксиде титана [2, 3], а также фоторазложения фенолов [4, 5]. При этом в спектральных зависимостях присутствуют особенности, совпадающие с энергией первых непрямого и прямого межзонного перехода в диоксиде титана. Это указывает на то, что, по крайней мере, на начальных стадиях фотоиндуцированного перехода поверхности в супергидрофильное состояние эффект связан с электронным фотовозбуждением твердого тела.

Согласно третьей гипотезе [7, 18], эффект фотоиндуцированной супергидро-

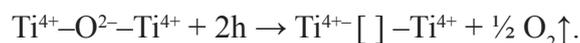
фильности объясняется электронным фотовозбуждением твердого тела, приводящего к генерации свободных электронов и дырок. Однако полагается, что следствием этого является не фотокаталитическая «очистка» поверхности от слоя органических загрязнений, как предлагается в первой гипотезе [9, 25], а разрыв поверхностной мостиковой связи  $Ti^{4+}-OH-Ti^{4+}$  при взаимодействии с фотогенерированной дыркой. В результате возможно создание нового центра адсорбции молекулы воды:



Так, например, М. Хоффманн [19, 20], изучая гидратный состав поверхности поликристаллического диоксида титана при облучении в вакууме и в атмосфере различных газов с помощью ИК фурье-спектроскопии диффузного отражения, обнаружил в спектрах образца после облучения в кис-

лороде новую полосу при  $3683 \text{ см}^{-1}$ , которую отнесли колебаниям  $OH$  радикалов, связанных с поверхностью.

Альтернативный подход, в рамках этой гипотезы, связан с разрывом обеих связей поверхностного мостикового кислорода и образованием кислородной вакансии:



Однако результаты работ [9, 25] не подтверждают возможность образования кислородных вакансий на поверхности монокристалла диоксида титана под действием УФ света и роль кислородных вакансий в усилении гидрофильности поверхности.

Интересные результаты продемонстрированы в работе [22], где методами спектроскопии генерации суммарной частоты лазерного излучения и пьезокристаллического взвешивания показано, что в реальных условиях, на атмосфере, гидратный покров поверхности диоксида титана содержит исходно до 14 монослоев, а УФ облучение приводит к увеличению гидратного покрытия до 21 монослоев. Это согласуется с результатами, полученными разными методами исследования поверхности. Так, в работе [13, 17] методами ЯМР спектроскопии и ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием было показано увеличение количества слабосвязанной воды на поверхности  $TiO_2$  после УФ облучения. Изучая интерференцию пленок  $TiO_2$  методом УФ-Вид спектроскопии, авторы работ [6, 8] обнаружили после облучения пленок УФ светом сдвиг интерференционных максимумов в коротковолновую область, что указывает на уменьшение коэффициента отражения пленок; вместе с этим атомная силовая микроскопия и рентгенно-структурный анализ показали, что толщина слоя физисорбированной воды при 90-минутной засветке увеличивается на 30 нм [8].

Изучение зависимостей гидрофильного поведения пленок  $TiO_2$  от температуры

прогрева и поверхностной кислотности также демонстрирует наличие полислоистой структуры гидратного покрова на поверхности и важности участия отдельных слоев как в формировании исходного состояния, так и в процессе фотоиндуцированного перехода в супергидрофильное состояние [1].

Таким образом, учитывая наличие мультислойного покрытия воды на исходной поверхности, трудно ожидать того, что воздействие УФ света приводит к образованию кислородных вакансий (которые активно взаимодействуют с водой) или существенную роль разрыва мостиковых связей (в силу того, что индуцированные УФ светом изменения связаны с нарастанием числа слоев слабо связанной воды). Очевидно, что вновь предлагаемые гипотезы о механизме эффекта фотоиндуцированной супергидрофильности должны быть ориентированы на механизмы изменения в структуре слабосвязанного гидратного покрова поверхности.

Исходя из термодинамического подхода, очевидно, что переход поверхности из просто гидрофильного состояния в супергидрофильное как под действием света, так и при других воздействиях, связан с повышением величины поверхностной энергии. В свою очередь, изменение поверхностной энергии связано с изменением энергии взаимодействия адсорбированных молекул воды с поверхностью и между собой и, главным образом, с изменением ее полярной составляющей, и, возможно, составляющей, отвечающей за образованием водородных связей, что приводит к увеличению

сродства поверхности пленок к молекулам воды. К сожалению, дальнейшие стадии механизма(ов) процесса(ов), приводящих к переходу поверхности в супергидрофильное состояние, остаются неясными. В работе [1] приведена оценка изменения поверхностной энергии при фотовозбуждении и показано, что только отдельные поверхностные центры (приблизительно  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  от монослоя) ответственны за эффект фотоиндуцированной супергидрофильности пленок диоксида титана.

Таким образом, настоящее состояние дел в области фундаментальных исследований эффекта фотоиндуцированной супергидрофильности при высокой практической востребованности самоочищающихся нанопокрывтий характеризуется отсутствием общепризнанного понимания причин и механизмов процесса эффекта.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ) – проект № 12-03-00456-а.*

#### Список литературы/References

- Emeline A.V., Rudakova A.V., Sakai M., Murakami T., Fujishima A. Factors affecting UV-induced superhydrophilic conversion of TiO<sub>2</sub> surface, *J. Phys. Chem. C.*, 2013. Vol. 117, no. 23, pp. 12086–12092.
- Emeline A.V., Rudakova A.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. Photostimulated reactions at the surface of wide band-gap metal oxides (ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>): Interdependence of rates of reactions on pressure–concentration and on light intensity, *J. Phys. Chem. B.*, 1998. Vol. 102, no. 52, pp. 10906–10916.
- Emeline A.V., Kuzmin G.N., Purevdorj D., Ryabchuk V.K., Serpone N. Spectral dependencies of the quantum yield of photochemical processes on the surface of wide band gap solids. 3. Gas/solid systems, *J. Phys. Chem. B.*, 2000. Vol. 104, no. 14, pp. 2989–2999.
- Emeline A.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions: Prospect for distinguishing between the two kinetic models, *J. Photochem. Photobiol. A.*, 2000. Vol. 133, no. 1-2, pp. 89–97.
- Emeline A.V., Sakai M., Murakami T., Fujishima A. Factors affecting surface hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> nanocoatings, *3d Int. Conf. Semiconductor Photochemistry: Book of Abstracts on the 3d Int. Conf. SP3.* (Glasgow, Scotland, UK, April 2010). Glasgow, 2010, pp. 11, 115.
- Emeline A.V., Rudakova A.V., Oparicheva U.G. Effects of various factors on superhydrophilicity and optical parameters of titania nanofilms, *4th Int. Conf. Semiconductor Photochemistry: Book of Abstracts on the 4th Int. Conf. SP4.* – SP4. (Prague, Czech Republic, June 23–27 2013). Prague, 2013, pp. KL6. 44.
- Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.*, 2008. Vol. 63, no. 12, pp. 515–582.
- Liu B., Wen L., Zhao X. The surface change of TiO<sub>2</sub> thin film induced by UV illumination and the effects on UV-Vis transmission spectra, *Appl. Surf. Sci.* 2008. Vol. 255, no. 5, iss. 2, pp. 2752–2758.
- Mezhenny S., Maksymovych P., Thompson T.L., Diwald O., Stahl D., Walck S.D., Yates J.T., Jr. STM studies of defect production on the TiO<sub>2</sub>(110)-(1×1) and TiO<sub>2</sub>(110)-(1×2) surfaces induced by UV irradiation, *Chem. Phys. Lett.*, 2003. Vol. 369, no. 1–2, pp. 152–157.
- Miyauchi M., Kieda N., Hishita S., Mitsuhashi T., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K. Reversible wettability control of TiO<sub>2</sub> surface by light irradiation, *Surf. Sci.* 2002. Vol. 511, no. 1–3, pp. 401–407.
- Miyauchi M., Nakajima A., Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. Photoinduced surface reaction on TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> films: Photocatalytic oxidation and photoinduced hydrophilicity, *Chem. Mater.*, 2000. Vol. 12, no. 1, pp. 3–5.
- Miyauchi M., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films, *Chem. Mater.*, 2002. Vol. 14, no. 6, pp. 2812–2816.
- Nosaka A.Y., Kojima E., Fujiwara T., Yagi H., Akutsu H., Nosaka Y. Photoinduced changes of adsorbed water on a TiO<sub>2</sub> photocatalytic film as studied by 1H NMR spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.*, 2003. Vol. 107, no. 44, pp. 12042–12044.
- Ohtsu N., Masahashi N., Mizukoshi Y., Wagatsuma K. Hydrocarbon decomposition on a hydrophilic TiO<sub>2</sub> surface by UV irradiation: Spectral and quantitative analysis using *in-situ* XPS technique, *Langmuir*; 2009. Vol. 25, no. 19, pp. 11586–11591.
- Sakai N., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K. Enhancement of the photoinduced hydrophilic conversion rate of TiO<sub>2</sub> film electrode surfaces by anodic polarization, *J. Phys. Chem. B.*, 2001. Vol. 105, no. 15, pp. 3023–3026.
- Sakai N., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K. Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO<sub>2</sub> thin film surfaces by the reciprocal of contact angle, *J. Phys. Chem. B.*, 2003. Vol. 107, no. 4, pp. 1028–1035.
- Soria J., Sanz J., Sobrados I., Coronado J.M., Maira J., Hernandez-Alonso M.D., Fresno F. FTIR and NMR study of the adsorbed water on nanocrystalline anatase, *J. Phys. Chem. C.*, 2007. Vol. 111, no. 28, pp. 10590–10596.
- Sun R.-D., Nakajima A., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K. Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO<sub>2</sub> Thin Films, *J. Phys. Chem. B.*, 2001. Vol. 105, no. 10, pp. 1984–1990.
- Szczepankiewicz S.H., Colussi A.J., Hoffmann M. R. Infrared spectra of photoinduced species on hydroxylated titania surfaces, *J. Phys. Chem. B.*, 2000. Vol. 104, no. 42, pp. 9842–9850.
- Szczepankiewicz S.H., Moss J.A., Hoffmann M.R. Electron traps and the Stark effect on hydroxylated titania photocatalysts, *J. Phys. Chem. B.*, 2002. Vol. 106, no. 31, pp. 7654–7658.
- Takeuchi M., Sakamoto K., Marta G., Coluccia S., Anpo M. Mechanism of photoinduced superhydrophilicity on the TiO<sub>2</sub> photocatalyst surface, *J. Phys. Chem. B.*, 2005. Vol. 109, no. 32, pp. 15422–15428.
- Uosaki K., Yano T., Nihonyanagi S. Interfacial water structure at as-prepared and UV-induced hydrophilic TiO<sub>2</sub> surfaces studied by sum frequency generation spectroscopy and quartz crystal microbalance, *J. Phys. Chem. B.*, 2004. Vol. 108, no. 50, pp. 19086–19088.
- Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., Watanabe T. Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature*, 1997. Vol. 388, no. 6641, pp. 431–432.
- Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., Watanabe T. Photogeneration of highly amphiphilic TiO<sub>2</sub> surfaces, *Adv. Mater.*, 1998. Vol. 10, no. 2, pp. 135–138.
- White J.M., Szanyi J., Henderson M.A. The photon-driven hydrophilicity of titania: A model study using TiO<sub>2</sub>(110) and adsorbed trimethyl acetate, *J. Phys. Chem. B.*, 2003. Vol. 107, no. 34, pp. 9029–9033.
- Yan X., Abe R., Ohno T., Toyofuku M., Ohtani B. Action Spectrum analyses of photoinduced superhydrophilicity of titania thin films on glass plates, *Thin Solid Films*, 2008. Vol. 516, no. 17, pp. 5872–5876.

#### Рецензенты:

Цыганенко А.А., д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики 2 физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург;

Туриев А.М., д.ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник кафедры электроники твердого тела физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург.

Работа поступила в редакцию 17.10.2013.