

УДК 666.1:54.057:54.14  
DOI: 10.15587/2312-8372.2019.181546

## ОДЕРЖАННЯ САМООЧИСНОГО СКЛА З ВИКОРИСТАННЯМ РОЗЧИНІВ ФТОР-КОМПЛЕКСІВ ТИТАНУ

Племянніков М. М., Корнілович Б. Ю.

## ПОЛУЧЕНИЕ САМООЧИЩАЮЩЕГОСЯ СТЕКЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРОВ ФТОР-КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА

Племянников Н. Н., Корнилович Б. Ю.

## PREPARATION OF A SELF-CLEANING GLASS USING SOLUTIONS OF TITANIUM FLUOR COMPLEXES

Plemyannikov M., Kornilovych B.

Об'єктом дослідження є силікатне скло з наноструктурованим покриттям з оксиду титану (в модифікації анатаза), яке відзначається фотокаталітичною активністю і, як наслідок, набуває здатність до самоочищення в умовах ультрафіолетового опромінювання. Існуючий промисловий метод нанесення такого покриття здійснюється піролітичним способом, але він ефективний для великомасштабного виробництва, і здійснюється для великогабаритних виробів з листового флоат-скла. Для виробництва малосерійних, або поштучних виробів, він не виправданий. Це стосується виробів складної конфігурації, і, особливо, порожнистих. У нагоді постають методи нанесення покриттів з рідкої фази. В першу чергу – золь-гель методом. Класичний такий метод потребує в якості прекурсорів алкоксиди титану, які мають високу вартість.

Більш дешевим і гнучким є метод нанесення покриття з розчинів титанфторкомплексних сполук. Як прекурсор використовується гексафтортитанат амонію, але він дорогий. Запропоновано видозмінити ланцюг хімічних перетворень, а саме: в якості первинних прекурсорів використовувати такі, що є більш дешеві і доступні. Запропоновано його одержувати штучним шляхом, – біфторидним способом.

В ході дослідження використовувалися біфторид амонію  $NH_4HF_2$  і оксид титану  $TiO_2$ , які за запропонованим методом синтезу утворюють  $(NH_4)_2TiF_6$ , його поява підтверджена рентгенофазовим аналізом.

Фторування оксиду титану біфторидом амонію відбувалося при температурі, що не перевищує  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Фторування супроводжувалося виділенням тільки парів води й аміаку.

Отримано фотокаталітичне покриття на зразках флоат-скла шляхом осадження кристалічної фази анатаза з водного розчину  $(NH_4)_2TiF_6$ . Наявність анатаза підтверджена рентгенофазовим аналізом. Розмір кристалічних

утворень не перевищує 15–20 нм. Здатність до самоочищення оцінюється тестом на гідрофільність скла і спектральними характеристиками покриття в ультрафіолетовому діапазоні.

Завдяки цьому забезпечується можливість отримання самоочисного покриття на склі, яке, у порівнянні з аналогічними відомими, не поступається за якістю і має такі переваги: дешевизна і доступність, відсутність шкідливих викидів, що відповідає принципам «зеленої хімії».

**Ключові слова:** силікатне скло, наноструктуроване покриття, самоочисне покриття,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ , рентгенофазовий аналіз, біфторидний спосіб.

Объект исследования является силикатное стекло с наноструктурированным покрытием из оксида титана (в модификации анатаза), которое характеризуется фотокаталитической активностью и, как следствие, приобретает способность самоочищаться при ультрафиолетовом облучении. Существующий промышленный метод нанесения такого покрытия осуществляется пиролитическим способом, но он эффективен для крупномасштабного производства, и осуществляется для крупногабаритных изделий из листового флоат-стекла. Для производства малосерийных или поштучных изделий он не оправдан. Это касается изделий сложной конфигурации, и, особенно, полых. В этом случае более эффективны методы нанесения покрытий из жидкой фазы. В первую очередь – золь-гель методом. Такой классический метод нуждается в использовании в качестве прекурсоров дорогостоящие алкоксиды титана.

Более дешевым и гибким становится метод нанесения покрытия из растворов титанфторкомплексных соединений. В качестве прекурсора используется гексафтортитанат аммония, но он дорогой. Предложено видоизменить цепочку химических преобразований, а именно: в качестве первичных прекурсоров использовать более дешевые и доступные. Предложено его получать искусственным путем, – бифторидным способом.

В ходе исследования использовались бифторид аммония  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и оксид титана  $\text{TiO}_2$ , которые в соответствии с предложенным методом синтеза образуют  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ , его появление подтверждено рентгенофазовым анализом.

Фторирование оксида титана бифторидом аммония происходит при температуре, не превышающей 200 °С. Фторирование сопровождается выделением только паров воды и аммиака.

Получено фотокаталитическое покрытие на образцах флоат-стекла путем осаждения кристаллической фазы анатаза из водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ . Наличие анатаза подтверждено рентгенофазовым анализом. Размер кристаллических образований не превышает 15–20 нм. Способность к самоочищению оценивается тестом на гидрофильность стекла и спектральными характеристиками покрытия в ультрафиолетовом диапазоне.

Благодаря этому обеспечивается возможность получения самоочищающегося покрытия на стекле, которое, в сравнении с аналогичными известными, не уступает по качеству и имеет такие преимущества:

дешевизна и доступность, отсутствие вредных выбросов, что отвечает принципам «зеленой химии».

**Ключевые слова:** силикатное стекло, наноструктурированное покрытие, самоочищающееся покрытие,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ , рентгенофазовый анализ, бифтордний способ.

## 1. Вступ

Скло, завдяки своїй прозорості, є унікальним матеріалом сучасного матеріалознавства. Однак не всі показники властивостей скла і виробів з нього залишаються на бажаному рівні. Їх можна досить легко поліпшити шляхом модифікування поверхні. При цьому сам поверхневий шар видозмінюється або хімічно, або фізично на дуже невелику глибину: від кількох нанометрів (нанотехнології) до кількох мікрометрів. Інкорпорація у поверхневий шар скла нанокластерів деяких речовин викликає появу нових надзвичайних властивостей скляного виробу. В першу чергу, - появу властивостей, пов'язаних з квантово-оптичними явищами. Одним з таких надзвичайних модифікуючих речовин є діоксид титану.

Сучасною актуальною науковою проблемою є створення самоочисних покриттів на склі [1]. Скло самоочищається, або легко миється з мінімальним втручанням людини, що значно скорочує витрати на технічне обслуговування. В наш час відомо декілька методів виготовлення таких покриттів [2].

Основною причиною забруднення застосування є атмосферні аерозолі. Вони потрапляють в атмосферу в результаті природних процесів (ерозії, вулканічних вивержень, пожеж), або в результаті діяльності людини (автотранспорт, промислові паливні установки, підготовка бітуму, асфальту, спалювання сміття, сигаретний дим, готування їжі, особливо смаження м'яса). Відкрите в 1997 році явище фотоіндукованої гідрофільності поклато початок створенню на основі діоксиду титану наноструктурованих прозорих покриттів для стекол, які під дією ультрафіолетового випромінювання (УФ-випромінювання) проявляють самоочисні властивості.

## 2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єктом дослідження є силікатне скло з наноструктурованим покриттям з оксиду титану (в модифікації анатаза), яке відзначається фотокаталітичною активністю і, як наслідок, набуває здатність до самоочищення в умовах ультрафіолетового опромінювання.

Діоксид титану ( $\text{TiO}_2$ ), в модифікації анатазу, використовується як високоактивний фотокаталітичний матеріал і одержав велику увагу в науковому співтоваристві протягом останніх двох десятиліть [3].

Наноструктурований діоксид титану має унікальну фотокаталітичну властивість. Її суть полягає в тому, що в об'ємі напівпровідникової частки під дією електромагнітного випромінювання УФ-діапазону генеруються електрон – діркові пари, які при виході на поверхню частки  $\text{TiO}_2$  вступають в окисно-відновні реакції з адсорбованими на ній молекулами.

Діоксид титану є напівпровідником *n*-типу провідності. Ширина забороненої зони для анатаза й рутилу становлять 3,2 еВ і 3,0 еВ відповідно [4]. Фотокаталітичні реакції ініціюються при поглинанні фотонів з енергією, рівною або перевищуючу величину ширини забороненої зони. Це призводить до переходу електрона з валентної зони напівпровідника в зону провідності з утворенням електронно-діркової пари. Найбільшу каталітичну активність у таких процесах виказує модифікація анатазу. Оптимальний розмір часток  $\text{TiO}_2$  для каталітичних процесів лежить у діапазоні від 15 до 110 нм.

Діоксид титану застосовується для створення газових сенсорів [5], у медицині в якості біосумісних і антибактеріальних покриттів [6]. Виступає в ролі каталізатора в процесах окиснення галоген-органічних сполук [7] і відновлення оксидів азоту [8].

Загальновідомий метод нанесення самоочисного покриття на основі анатаза шляхом піролізу з парогазової фази ефективний для багатотоннажного виробництва листового скла флоат-методом. Для виробництва малосерійних, або поштучних виробів, виробів складної конфігурації, і, особливо, порожнистих, він не є доцільним. У нагоді постають методи нанесення покриттів з рідкої фази. В першу чергу – золь-гель методом. Класичний такий метод потребує в якості прекурсорів алкоксиди титану, які мають високу вартість. Більш дешевий і гнучкий є метод нанесення покриття з розчинів титанфторкомплексних сполук. Як прекурсор використовується гексафтортитанат амонію, але він дорогий. В роботі запропоновано видозмінити ланцюг хімічних перетворень, а саме: в якості первинних прекурсорів використовувати такі, що є більш дешеві і доступні. В роботі запропоновано використати покриття на основі анатаза. Оскільки відомий метод, в якому як прекурсор для рідкофазного осадження використовується  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ , не є раціональним завдяки високій вартості цієї речовини.

### **3. Мета та задачі дослідження**

*Мета дослідження* полягає в розробці нового методу готування прекурсорів для нанесення на скло наноструктурованого самоочисного покриття на основі анатаза.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі задачі:

1. Запропонувати інші, менш коштовні і більш доступні прекурсори для здійснення технологічного процесу, в ланцюгу якого  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  стає проміжною речовиною, а також відповідне лабораторне обладнання і встановити параметри синтезу  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ .

2. Оцінити досконалість перебігу реакцій синтезу методом рентгенофазового аналізу синтезованої речовини.

3. Здійснити нанесення покриття на силікатне скло і переконатися, що покриття являє собою саме наноструктурований анатаз.

4. Констатувати наявність фотокаталітичної активності поверхні скла методом спектрофотометрії зразка в УФ-діапазоні і вимірюванням крайового кута змочування.

#### 4. Дослідження існуючих рішень проблеми

На сьогоднішній день існує чимало методів і технологій отримання наночасток  $\text{TiO}_2$  із різною морфологією [9]. Вони підпорядковуються двом основним напрямкам: високотемпературний синтез з газової фази і низькотемпературний синтез з рідкої фази.

Відповідно до першого напрямку найбільш розповсюдженим є метод піролізу у газовій фазі. Для одержання  $\text{TiO}_2$  високотемпературним розкладанням як газоподібні прекурсори використовуються леткі при підвищеній температурі галогеніди [10] або алкоколяти титану. У присутності парів води пари тетрахлориду титану можуть піддаватися гідролізу з утворенням високодисперсних наночасток  $\text{TiO}_2$  [11]. Залежно від того, чи супроводжуються процеси утворення  $\text{TiO}_2$  хімічними реакціями, розрізняють методи хімічного й фізичного осадження.

Прикладом хімічного осадження з газової фази може служити одержання нанокристалічних плівок  $\text{TiO}_2$  піролізом тетраізопропоксида титану (IV) у газовій суміші гелію й кисню [12]. Фізичним осадженням металевого титану при нагріванні у вакуумі з наступним окисненням газоподібним киснем можуть бути отримані кристали  $\text{TiO}_2$  на поверхні різних матеріалів [13].

Низькотемпературний синтез з рідкої фази здійснюється різними методами, серед яких найбільш розповсюджені наступні.

Гідротермальний спосіб синтезу заснований на здатності води й водяних розчинів розчиняти при високій температурі (до  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ) і тиску ( $10\text{--}80\text{ МПа}$ ) речовини, практично нерозчинні у звичайних умовах. Використовуючи гідротермальний метод синтезу можна одержувати різні модифікації  $\text{TiO}_2$  [14].

Сольвотермічний синтез здійснюється в органічних розчинниках, що мають більш високу температуру кипіння. Такий синтез наночасток  $\text{TiO}_2$  у неводних середовищах при більш високій температурі дозволяє одержувати більш дисперсні частки діоксиду титану [15].

Одним з найбільш популярних методів одержання нанорозмірних часток  $\text{TiO}_2$  є гідроліз титанвміщуючих прекурсорів, наприклад,  $\text{TiCl}_4$ , алкоксидів титану або сульфату титанілу.

Золь-гель метод, широко застосовуваний для синтезу скла і кераміки, був також адаптований для одержання різних покриттів на основі наноструктурованого  $\text{TiO}_2$ . Нанорозмірні частки  $\text{TiO}_2$  синтезують золь-гель методом за допомогою гідролізу прекурсорів титану. Для синтезу  $\text{TiO}_2$  з алкоксидів титану найбільш ефективні тетраізопропоксид титану й тетрабутоксид титану.

Золь-гель метод успішно застосовується для виготовлення кремнеземного, титанового або композиційного (гібридного) покриття [16]. Методика синтезу  $\text{TiO}_2$ , дозволяє формувати фазу анатаза навіть при низьких температурах [17], особливо коли тетраізопропоксид титану використовується в якості алкоксида, а кислота діє як електростатичний стабілізатор і каталізатор гідролізу [18].

Технології отримання наночасток  $\text{TiO}_2$  підпорядковуються двом принциповим напрямкам.

Перший напрямок, - це отримання нанопорошків, як таких. В стані ліозолів або аерозолів вони використовуються як високоефективні очисники водних або газових середовищ. Переважна більшість наукових робіт присвячена саме цьому напрямку.

Другий напрямок, - це отримання нанопокриттів на різних матеріалах.

Явище самоочищення, що розглядається в даній роботі, відбувається на основі комбінації двох ефектів: фотоіндукованих властивостей тонкої плівки  $TiO_2$ , а саме: фотокаталітична активність призводить до деградації органічних речовин, супергідрофільність забезпечує високу змочуванність поверхні.

Ефект самоочищення скла відбувається за участю води (дощі, сервісне промивання) [19].

Однак забруднення атмосферними аерозолями не єдина проблема. Додатковою проблемою є конденсація вологи, що осідає на холодній поверхні скла. Конденсація на скляних поверхнях може бути мінімізована до певного ступеня [20]. Сумісна дія цих двох ефектів призводить до усунення запотівання скла. Тонка прозора плівка фотоактивного  $TiO_2$  під дією світла руйнує органічні забруднювачі, поверхня добре змочується, і вода, що потрапляє на таку поверхню, не збирається в крапельки, а розтікається по поверхні. А потім випаровується без появи плям і смуг.

На склі вода має крайовий кут змочування, що коливається від 30 до 90 градусів. У наш час невідомі матеріали, на поверхні яких цей кут був би менше 10 градусів. І тільки плівка з діоксиду титану може досягти таких результатів. На поверхні плівки, коли її піддають ультрафіолетовому опроміненню, кут поступово зменшується й після 4...24 годин опромінення досягає майже нуля градусів. На цьому етапі, поверхня з гідрофобної стає повністю гідрофільною, і таку поверхню називають «супергідрофільною».

Під дією світла на поверхні діоксида титану руйнуються не тільки органічні молекули, але й гинуть шкідливі мікроорганізми, навіть ті, що мають стійкість до ультрафіолету.

## 5. Методи досліджень

Спектрофотометрія зразків скла здійснювалась за допомогою спектрофотометра Unicо 2100 UV (Росія). Робочій діапазон 200-1000 нм.

Рентгенофазовий аналіз здійснювався за допомогою дифрактометра ДРОН 3М UV (Росія). Випромінювання:  $CuK\alpha$ .  $U=30$  kV.  $\Delta 2\theta=0,05^\circ$ .

Ідентифікацію фаз здійснювали за допомогою картотеки JCPDS-ICDD.

Розрахунок розмірів кристалітів здійснювали за формулою Шеррера:

$$L = \frac{A \cdot \lambda_{CuK\alpha}}{\beta \cdot \cos \theta},$$

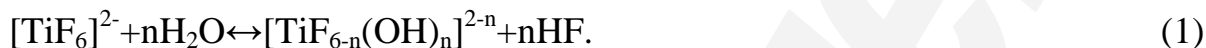
де  $A$  – безрозмірний форм-фактор (зазвичай приймається рівним 0,9);  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівських променів;  $\beta$  – уширення піка на половинній висоті ( $2\theta$ );  $\theta$  – брегівський кут.

Прилад для вимірювання крайового кута змочування – DSA 25 (Німеччина). Діапазон вимірювання 1-180°. Точність 0,1°.

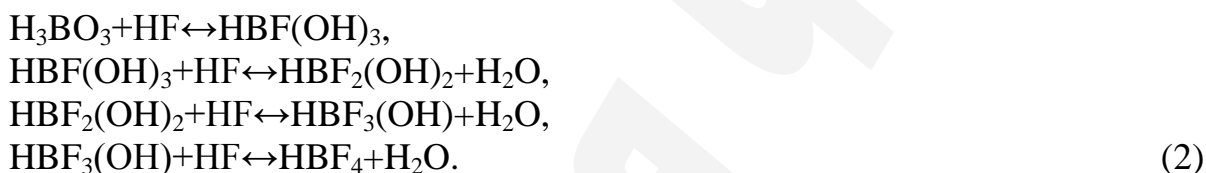
## 6. Результати досліджень

Використовується процес рідкофазового осадження. Воно здійснюється у водяному розчині. Метод осадження тонких плівок оксиду титану зі змішаних розчинів  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  і  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в літературі відомий [21, 22].

Реакція осадження полягає у рівноважному ліганд-обміні (гідролізу) іонів фторкомплекса титану:

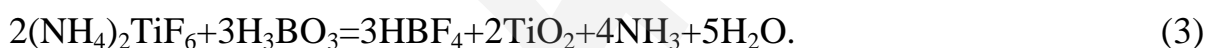


Реакція (1) зсувається праворуч, якщо іони  $\text{F}^-$  зв'язуються борною кислотою, яка легко реагує з іонами  $\text{F}^-$  у такий спосіб:



У той же час іони  $\text{F}^-$  в  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  поступово заміщаються на іони  $\text{OH}^-$ . Нарешті,  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  перетворюється в  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ . Отже, тонкі плівки оксиду титану утворюються на підложці при дегідратації різновидів  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ , що утворюються в результаті реакції гідролізу  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ .

Підсумкове рівняння прийме вигляд:



За наведеною відомою схемою здійснення хімічних перетворень прекурсором є гексафтортитанат амонію, речовина досить дорога і дефіцитна.

У роботі запропоновано її одержувати штучним шляхом, – біфторидним способом.

Фізико-хімічною основою процесу фторування біфторидом амонію є те, що  $\text{TiO}_2$  при взаємодії з  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  утворює  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ , який і стає прекурсором в схемі рідкофазового осадження.

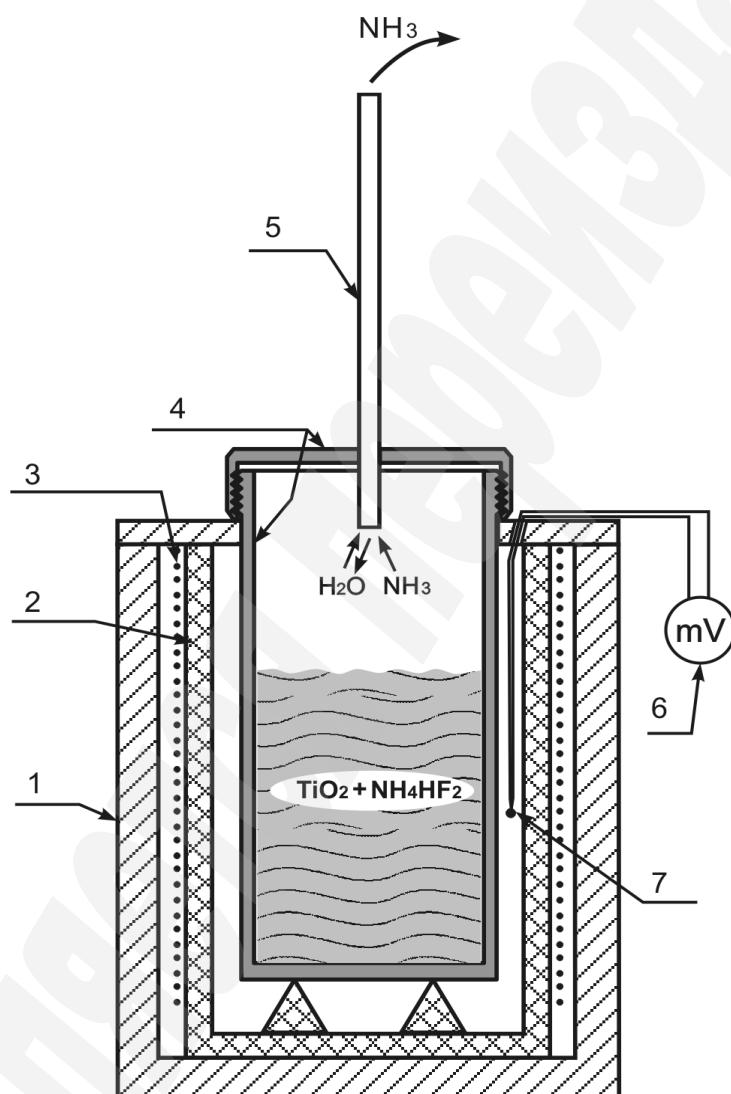
Обробка оксиду титану біфторидом амонію легко здійсненна: фторування відбувається при температурі не вище 200 °С, побічні продукти (пари води й аміаку) не містять фтору, що забезпечує екологічну безпеку процесу.

Взаємодія оксиду титану з біфторидом амонію відбувається з утворенням фторо- або оксофторотитанатів амонію. Фторування супроводжується виділенням тільки парів води й аміаку за реакцією:



Вихідні реактиви відважувалися в еквімолярному співвідношенні (1:3), розтиралися й змішувалися в порцеляновій ступці.

Для здійснення такого синтезу була зібрана лабораторна установка (рис. 1). Установка представляє собою вертикальну муфельну електропіч, в якій розташована фторопластова склянка із кришкою, що закручується, в отвір якої вставлений зворотний повітряний холодильник, що попереджає передчасне видалення води. Виділяється переважно аміак, що зсуває рівновагу вправо. (Робота під витяжкою). Здійснюється контроль температури в порожнині печі хромель-алюмелевою термопарою (ХА-термопарою). Температура підтримується на рівні  $170 \pm 10$  °С. Час обробки 5–6 годин.



**Рис. 1.** Схема установки для синтезу гексафтортитанату амонію:

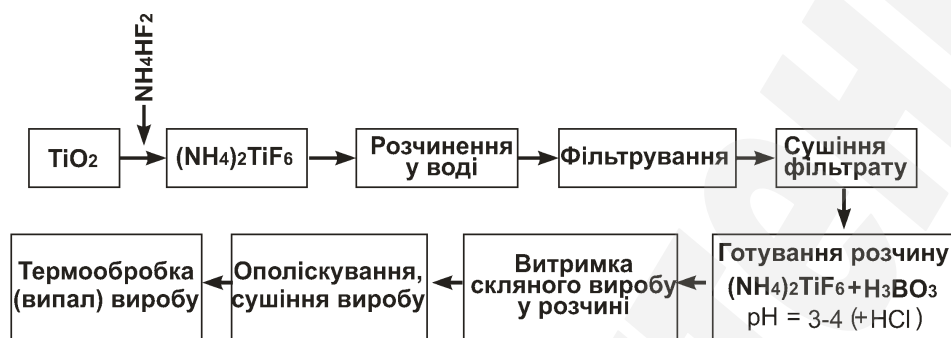
1 – шахтна піч; 2 – муфель; 3 – спіраль нагрівача; 4 – фторопластовий стакан з кришкою; 5 – зворотний холодильник; 6 – вимірювальний прилад; 7 – ХА-термопара

Після закінчення процесу продукти реакції представляли напівсуху пастоподібну масу, добре розчинну у воді. Отриманий розчин фільтрувався. Фільтрат випаровувався і висушувався. Отриманий порошок надалі використовувався для здійснення реакції (3). Для цього готувався розчин 0,1 М



$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  і  $0,3 \text{ M } \text{H}_3\text{BO}_3$ . У розчин занурювався виріб (пластина) зі скла й здійснювалась витримка тривалістю 10 годин [23–25]. В результаті скло вкривалося плівкою оксиду титану.

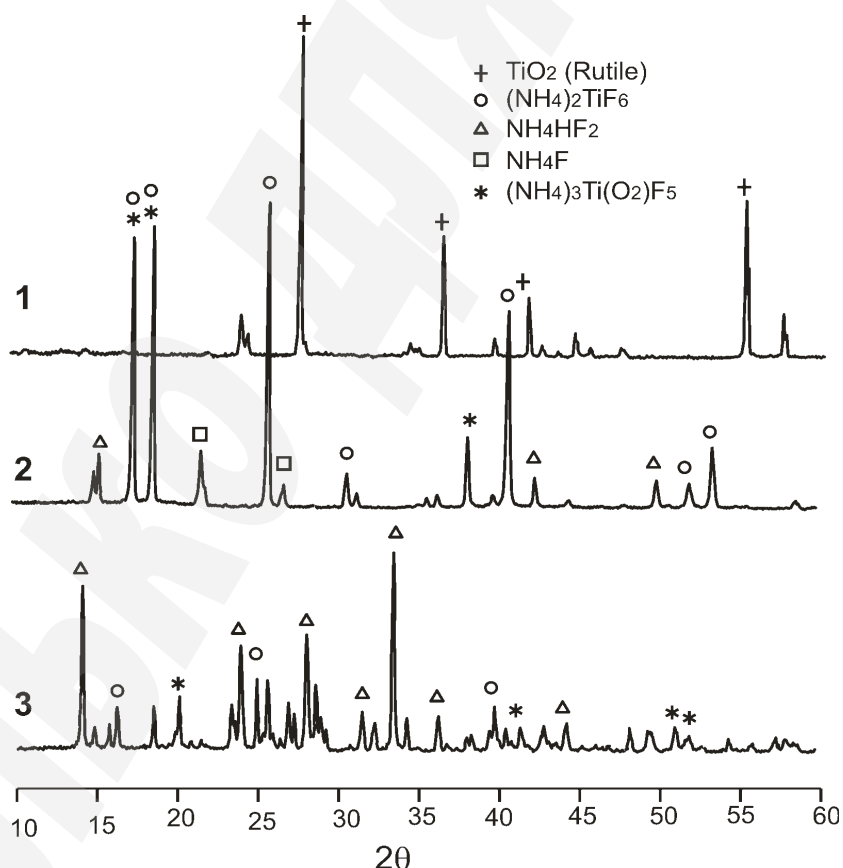
На рис. 2 наведена схема технологічних операцій і перетворень.



**Рис. 2.** Схема технологічних операцій і перетворень

Всі проміжні речовини й кінцеві продукти були піддані рентгенофазовому аналізу.

На рис. 3. наведені результати рентгенофазового аналізу (РФА) первинного оксиду титану, що спочатку перебуває в модифікації рутилу, і наступних проміжних розчинів.



**Рис. 3.** Рентгенофазовий аналіз вихідного порошку оксиду титану й наступних проміжних речовин, одержуваних у розчинах:

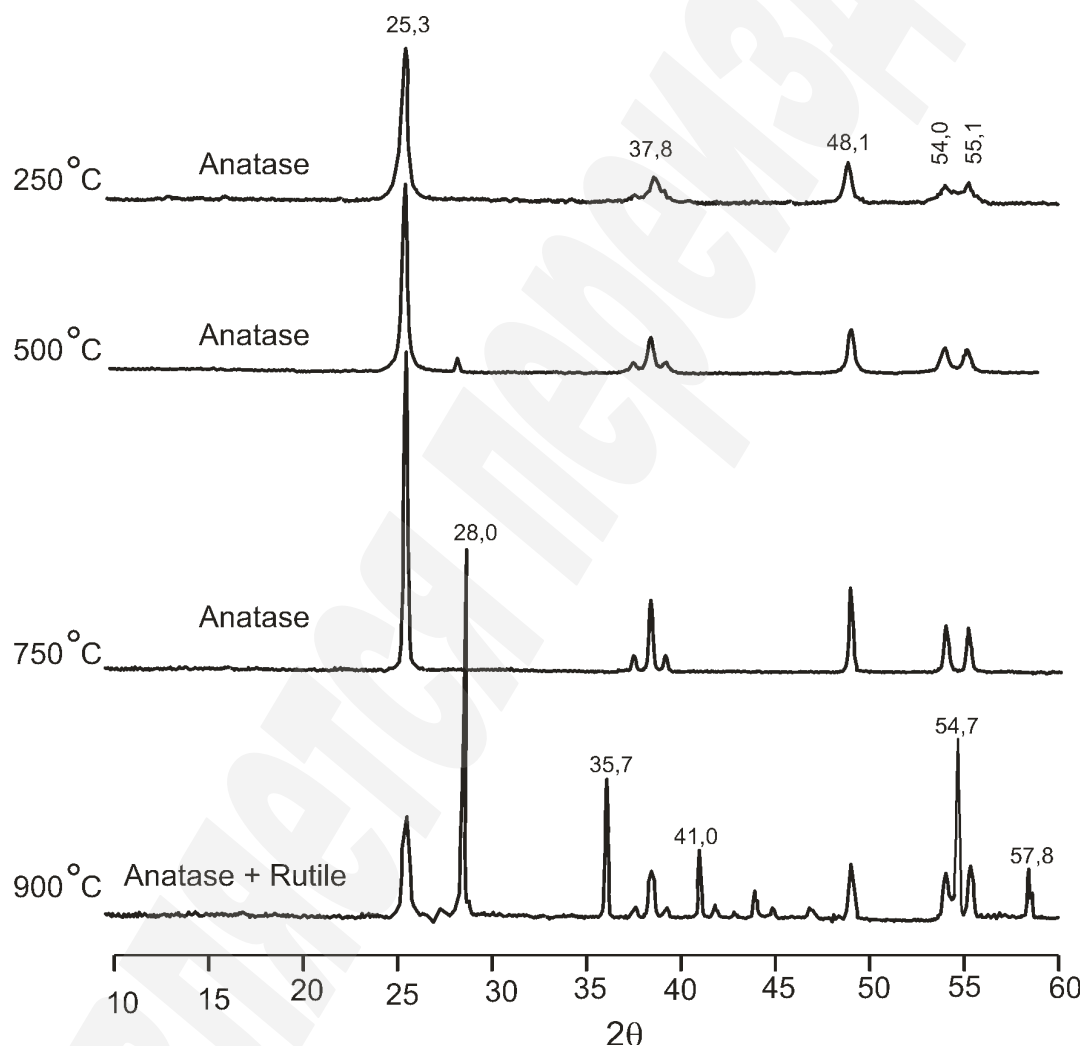
1 – вихідний діоксид титану (рутил); 2 - продукти його взаємодії  $\text{TiO}_2$  з  $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$ ; 3 – маточний розчин для осадження анатаза

Результати переконливо показують здійсненність запропонованого методу одержання гексафтортитаната амонію (рис. 3, дифрактограма 2).

Є припущення, що протікає й побічні реакції з утворенням оксофтортитаната амонію:



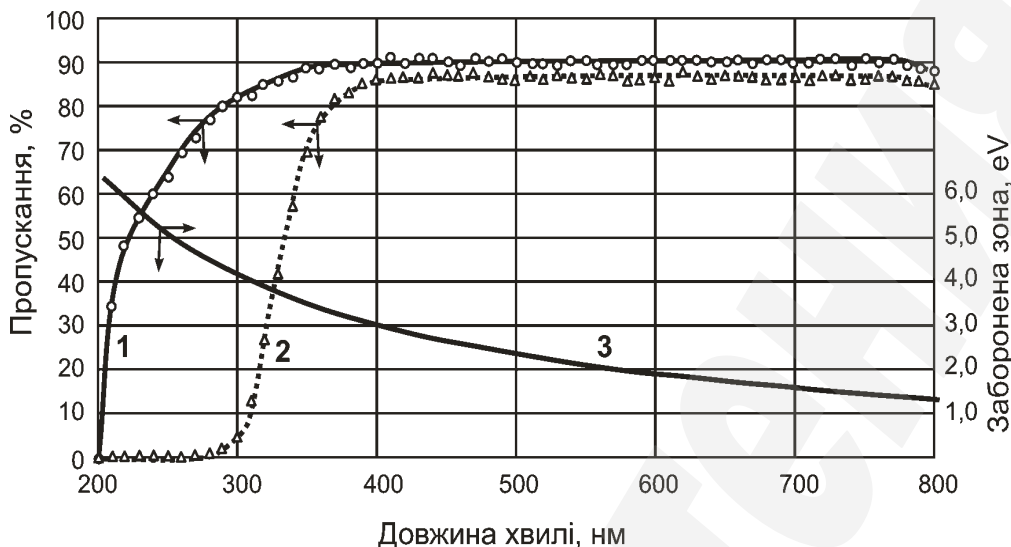
Осади, одержувані на склі, були також піддані рентгенофазовому аналізу. Кристалічна фаза анатаза вже констатується при низькотемпературному осадженні з маточного розчину. Скло з таким покриттям вже виказує фотокаталітичну активність.



**Рис. 4.** Рентгено-фазовий аналіз покриття при різних температурах наступної обробки

Як впливає з діаграми на рис. 4, інтенсивність рефлексів із збільшенням температури зростає. Однак, при температурах вище 800 °C анатаз перетворюється у рутил.

Критерієм наявності фотокаталітичного покриття анатаза на склі є взаємодія цього покриття з випромінюванням ультрафіолетового діапазону. Для констатації цього факту були проведені спектральні дослідження (рис. 5).



**Рис. 5.** Спектральні дослідження: 1 – крива пропускання кварцового скла без покриття; 2 - крива пропускання кварцового скла з покриттям; 3 – взаємозалежність ширини забороненої зони й довжини хвилі

В якості дослідного зразка використовувалася пластина із кварцового скла товщиною 2 мм. Використання саме кварцового скла диктувалося необхідною умовою прозорості в УФ-діапазоні. Для скла без покриття (рис. 5, крива 1) спостерігається досить висока прозорість у діапазоні 200÷400 нм. Для скла з покриттям (рис. 5, крива 2) спостерігається повне поглинання випромінювання в інтервалі 200÷300 нм та істотне зниження прозорості в діапазоні 300÷400 нм. Для наочності наведена взаємозалежність ширини забороненої зони від довжини хвилі (рис. 5, крива 3). Як витікає з рис. 5, висока прозорість скла з покриттям відновлюється приблизно після 380 нм, що відповідає ширині забороненої зони для анатаза в 3,2 еВ.

## 7. SWOT-аналіз результатів досліджень

*Strengths.* Запропонована альтернативна технологія нанесення на скло самоочисного покриття. В ній, натомість відомій, в якості прекурсорів в технологічній схемі перетворень замість високовартісного прекурсорів  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  використовуються значно більш дешеві реагенти:  $\text{TiO}_2$  і  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .

Синтез  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ , який стає проміжним продуктом, здійснюється за відносно низьких температур (не більше 200 °С) і без виділення токсичних фторвміщуючих речовин. Це відповідає принципам енергозбереження і екологічної безпеки технологічного процесу.

Вихід реакції одержання  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  достатньо високий (не менш 95 %). Цей продукт легко розчинний у воді. Осад, отриманий після фільтрування його розчину і сушіння, був підданий рентгенофазовому аналізу, який підтвердив наявність саме цього продукту з можливою домішкою оксофтортитаната, який не є перешкодою для нанесення покриття на скло.

Нанесення фотокаталітичного покриття на скло здійснюється зануренням зразка скла в розчин  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  і  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при кімнатній температурі і терміном

витримки декілька годин. На склі утворюється наноструктуроване покриття з анатаза. Подальша термічна обробка зразків скла є доцільною. Рентгенофазовий аналіз показав зростання вмісту наноструктурованого анатаза до температур порядку 750 °С. Розмір кристалітів, розрахованих за формулою Шеррера, становить 15–20 нм. За більш високих температур існує ризик перетворення анатаза в рутил, що не є бажаним.

Наявність фотокаталітичних властивостей покриття і, як наслідок – самоочисної властивості скла, досліджувалося опосередковано: спектральним методом і вимірюванням крайового кута змочування води на склі. Спектральне дослідження показало зникнення прозорості кварцового скла з даним покриттям в УФ-діапазоні 200–400 нм. Крайовий кут змочування скла знизився до 2–3°.

*Weaknesses.* Проте, в роботі не досліджується основна характеристика, а саме: здатність до самоочищення. Оскільки в роботі йдеться про самоочищення засклення від атмосферних забруднювачів, то такий експеримент потребуватиме тривалий термін, моделювання дії різних забруднювачів, різних ступенів зволоження скла тощо. Автори виходили з наступного аксіоматичного твердження: «супергідрофільність» є обов'язковий атрибут самоочисної здатності скла.

*Opportunities.* В останні роки фторидні технології почали інтенсивно використовуватися в різних галузях хімічної промисловості. Вони дозволяють одержувати речовини високої чистоти. Як основний реагент для фторування використовується біфторид амонію  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Велике значення має відносно невелика його вартість (5 дол. США за 1 кг). Важливим є той факт, що біфторид амонію є побічним продуктом багатьох фторидних виробництв. Широке поширення в промисловості діоксид титану також одержав завдяки відносно низькій вартості (8 дол. США за 1 кг), хімічної стабільності й нетоксичності для живих організмів. З оглядом на те, що орієнтовна ринкова вартість 1 кг гексафтортитанату амонію становить 800 дол. США, можна прогнозувати здешевлення технології нанесення даного покриття в декілька десятків разів.

*Threats.* Самоочисне скло ефективно функціонуватиме лише за умов періодичного зволоження атмосферними опадами. В іншому разі, наприклад, в закритому приміщенні, в автомобільних тунелях, таке скло потребуватиме додаткового періодичного обслуговування (миття), яке значно спрощуватиметься у порівнянні зі звичайним склом.

## 8. Висновки

1. В якості прекурсорів в технологічній схемі перетворень замість високовартісного прекурсору  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  запропоновано значно більш дешеві реагенти:  $\text{TiO}_2$  і  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Для здійснення такого синтезу запропонована лабораторна установка, яка представляє собою вертикальну муфельну електропіч з фторопластовою посудиною, в якій відбувається синтез  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ . Температура підтримується на рівні  $170 \pm 10$  °С. Час обробки 5–6 годин.

2. Встановлено, що вихід бажаного продукту реакції синтезу становить не менше 95 %. В результаті синтезу утворюється саме  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ , що підтверджується рентгенофазовим аналізом. Окрім цього вірогідне утворення

також оксофтортитанату амонію, який не є перешкодою для нанесення покриття з анатазу.

3. Здійснено нанесення покриття на силікатне скло з водного розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  і  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Встановлено, що кристалічна фаза анатаза утворюється одразу після осадження при кімнатній температурі. Подальше нагрівання скла з покриттям до температур порядку  $800^\circ\text{C}$  є доцільним, оскільки відбувається накопичення кристалічної фази анатаза. Розмір кристалічних кластерів оцінюється за формулою Шеррера в  $15\div 20$  нм.

4. Показано, що спроможність покриття до фотокаталітичної активності констатується спектрофотометричним методом і вимірюванням крайового кута змочування. Так, в першому випадку констатується повна непрозорість покриття в УФ-діапазоні, а в другому випадку констатується «супергідрофільність» скла. Крайовий кут змочування водою знижується до  $2\div 3^\circ$ .

### Література

1. Minella, M., Minero, C. (2019). Quantification of the Photocatalytic Self-Cleaning Ability of Non-Transparent Materials. *Materials*, 12 (3), 508. doi: <http://doi.org/10.3390/ma12030508>
2. Midtdal, K., Jelle, B. P. (2013). Self-cleaning glazing products: A state-of-the-art review and future research pathways. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 109, 126–141. doi: <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.09.034>
3. Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D. W. (2014). Understanding  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, 114 (19), 9919–9986. doi: <http://doi.org/10.1021/cr5001892>
4. Landmann, M., Rauls, E., Schmidt, W. G. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24 (19), 195503. doi: <http://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>
5. Karunakaran, B., Uthirakumar, P., Chung, S. J., Velumani, S., Suh, E.-K. (2007).  $\text{TiO}_2$  thin film gas sensor for monitoring ammonia. *Materials Characterization*, 58 (8-9), 680–684. doi: <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.11.007>
6. Pan, J., Leygraf, C., Thierry, D., Ektessabi, A. M. (1997). Corrosion resistance for biomaterial applications of  $\text{TiO}_2$  films deposited on titanium and stainless steel by ion-beam-assisted sputtering. *Journal of Biomedical Materials Research*, 35 (3), 309–318. doi: [http://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4636\(19970605\)35:3<309::aid-jbm5>3.0.co;2-l](http://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(19970605)35:3<309::aid-jbm5>3.0.co;2-l)
7. Wu, J.-J., Yu, C.-C. (2004). Aligned  $\text{TiO}_2$  Nanorods and Nanowalls. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (11), 3377–3379. doi: <http://doi.org/10.1021/jp0361935>
8. Wu, J.-M., Shih, H. C., Wu, W.-T., Tseng, Y.-K., Chen, I.-C. (2005). Thermal evaporation growth and the luminescence property of  $\text{TiO}_2$  nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 281 (2-4), 384–390. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2005.04.018>
9. Chen, X., Mao, S. S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, 107 (7), 2891–2959. doi: <http://doi.org/10.1021/cr0500535>
10. Chiarello, G. L., Selli, E., Forni, L. (2008). Photocatalytic hydrogen production over flame spray pyrolysis-synthesised  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Au/TiO}_2$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (1-2), 332–339. doi: <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.012>

11. Šćepanović, M., Dohčević-Mitrović, Z., Hinić, I., Grujić-Brojčin, M., Stanišić, G., Popović, Z. V. (2005). Photoluminescence of Laser-Synthesized Anatase Titanium Dioxide Nanopowders. *Materials Science Forum*, 494, 265–270. doi: <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.494.265>
12. Seifried, S., Winterer, M., Hahn, H. (2000). Nanocrystalline Titania Films and Particles by Chemical Vapor Synthesis. *Chemical Vapor Deposition*, 6 (5), 239–244. doi: [http://doi.org/10.1002/1521-3862\(200010\)6:5<239::aid-cvde239>3.3.co;2-h](http://doi.org/10.1002/1521-3862(200010)6:5<239::aid-cvde239>3.3.co;2-h)
13. Wu, J.-M., Shih, H. C., Wu, W.-T., Tseng, Y.-K., Chen, I.-C. (2005). Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO<sub>2</sub> nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 281 (2-4), 384–390. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2005.04.018>
14. Cheng, H., Ma, J., Zhao, Z., Qi, L. (1995). Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles. *Chemistry of Materials*, 7 (4), 663–671. doi: <http://doi.org/10.1021/cm00052a010>
15. Li, X.-L., Peng, Q., Yi, J.-X., Wang, X., Li, Y. (2006). Near Monodisperse TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Nanorods. *Chemistry – A European Journal*, 12 (8), 2383–2391. doi: <http://doi.org/10.1002/chem.200500893>
16. Estekhradj, S. A. Z., Amiri, S. (2017). Sol–gel preparation and characterization of antibacterial and self-cleaning hybrid nanocomposite coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 14 (6), 1335–1343. doi: <http://doi.org/10.1007/s11998-017-9932-7>
17. Maver, K., Štangar, U. L., Černigoj, U., Gross, S., Cerc Korošec, R. (2009). Low-temperature synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> photocatalytically active thin films. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8 (5), 657–662. doi: <http://doi.org/10.1039/b817475j>
18. Han, S., Choi, S.-H., Kim, S.-S., Cho, M., Jang, B., Kim, D.-Y. et. al. (2005). Low-Temperature Synthesis of Highly Crystalline TiO<sub>2</sub> Nanocrystals and their Application to Photocatalysis. *Small*, 1 (8-9), 812–816. doi: <http://doi.org/10.1002/sml.200400142>
19. Jelle, B. P., Hynd, A., Gustavsen, A., Arasteh, D., Goudey, H., Hart, R. (2012). Fenestration of today and tomorrow: A state-of-the-art review and future research opportunities. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 96, 1–28. doi: <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.08.010>
20. Gläser, H. J., Ulrich, S. (2013). Condensation on the outdoor surface of window glazing – Calculation methods, key parameters and prevention with low-emissivity coatings. *Thin Solid Films*, 532, 127–131. doi: <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.12.110>
21. Deki, S., Aoi, Y., Hiroi, O., Kajinami, A. (1996). Titanium (IV) Oxide Thin Films Prepared from Aqueous Solution. *Chemistry Letters*, 25 (6), 433–434. doi: <http://doi.org/10.1246/cl.1996.433>
22. Deki, S., Aoi, Y., Asaoka, Y., Kajinami, A., Mizuhata, M. (1997). Monitoring the growth of titanium oxide thin films by the liquid-phase deposition method with a quartz crystal microbalance. *Journal of Materials Chemistry*, 7 (5), 733–736. doi: <http://doi.org/10.1039/a607466i>
23. Gutiérrez-Tauste, D., Domènech, X., Angeles Hernández-Fenollosa, M., Ayllón, J. A. (2006). Alternative fluoride scavengers to produce TiO<sub>2</sub>films by the liquid phase deposition (LPD) technique. *J. Mater. Chem.*, 16 (23), 2249–2255. doi: <http://doi.org/10.1039/b515367k>

24. Masuda, Y., Sugiyama, T., Seo, W. S., Koumoto, K. (2003). Deposition Mechanism of Anatase TiO<sub>2</sub> on Self-Assembled Monolayers from an Aqueous Solution. *Chemistry of Materials*, 15 (12), 2469–2476. doi: <http://doi.org/10.1021/cm030255m>

25. Niesen, T. P., De Guire, M. R. (2002). Review: deposition of ceramic thin films at low temperatures from aqueous solutions. *Solid State Ionics*, 151, 61–68. doi: [http://doi.org/10.1016/s0167-2738\(02\)00604-5](http://doi.org/10.1016/s0167-2738(02)00604-5)

*The object of research is silicate glass with a nanostructured coating of titanium oxide (in the anatase modification), which is noted for photocatalytic activity and, as a result, acquires the ability to self-clean under ultraviolet irradiation. The existing industrial method of applying such a coating is carried out by the pyrolytic method, but it is effective for large-scale production, and is carried out for large-sized products from sheet float glass. For the production of small-scale, or piece products, it is not justified. This applies to products of complex configuration, and especially hollow. In the case there are methods of coating from the liquid phase. First of all, the sol-gel method. The classical such method requires titanium alkoxides, which are of high cost, as precursors.*

*Cheaper and more flexible is the method of coating from solutions of titanium fluorine complex compounds. Ammonium hexafluorotitanate is used as a precursor, but it is expensive. It is proposed to modify the chain of chemical transformations, namely: to use the cheaper and more affordable ones as primary precursors. It is proposed to obtain it artificially, using the bifluoride method.*

*During the study, ammonium bifluoride NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> and titanium oxide TiO<sub>2</sub> are used, which, according to the proposed synthesis method, form (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, its appearance is confirmed by X-ray phase analysis.*

*Fluorination of titanium oxide Ammonium bifluoride occurred at a temperature not exceeding 200 °C. Fluorination is accompanied by the release of only water vapor and ammonia.*

*A photocatalytic coating is obtained on float glass samples by precipitation of the anatase crystalline phase from an aqueous solution of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>. The presence of anatase is confirmed by X-ray phase analysis. The size of crystalline formations does not exceed 15–20 nm. The self-cleaning ability is evaluated by the hydrophilicity test of the glass and the spectral characteristics of the coating in the ultraviolet range.*

*Due to this, it is possible to obtain a self-cleaning coating on glass, which, in comparison with similar known ones, is not inferior in quality and has the following advantages: low cost and availability, absence of harmful emissions, complies with the principles of «green chemistry».*

**Keywords:** *silicate glass, nanostructured coatings, self-cleaning coating, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, X-ray phase analysis, bifluoride method.*