

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Войтко Глеб Георгиевич

**Наноструктурированные поверхности диоксида
титана для создания фотокаталитически
активных гетероструктур**

Специальность 000.00.00 —
Научно-исследовательская

Курсовая работа

Научный руководитель:
д. Хорошко Л. С.

Минск 2023

Оглавление

1	Введение	3
2	Методы получения поверхностей NS–TiO₂	4
2.1	Метод осаждения паров	4
2.2	Электрохимические методы	4
2.3	Метод сжигания раствора	5
	Литература	6
	Список литературы	6

Глава 1

Введение

Несомненно, возможность проведения таких сложных химических процессов, как инактивация бактерий или превращение CO_2 в топливо, без использования высоких давлений или повышенных температур и с использованием света в качестве единственного источника энергии, интересна не только с инженерной точки зрения, но и с фундаментальной точки зрения. По этой причине в последние десятилетия активно проводятся исследования в области создания наноматериалов для фотокатализа. Область нанотехнологий вызвала большой интерес прежде всего потому, что в наномасштабе материалы обладают многочисленными новыми и врожденными свойствами. Эти свойства, зависящие от размера, включают новое поведение фазового перехода, особые термические и механические свойства, интересную поверхностную активность и реакционную способность (катализ), а также необычные оптические, электрические и магнитные характеристики [2]. Целью этой работы ставится исследование методов получения и использования наноструктурированных поверхностей диоксида титана, рассмотрение его фотокаталитических свойств. Опубликован ряд обзоров и отчетов по различным аспектам диоксида титана, включая его свойства, получение, модификацию и применение: кратко рассмотрены важные особенности облученной поверхности TiO_2 и представлен обзор типичных фотокаталитических реакций, наблюдаемых на гетерогенных дисперсных полупроводниках, также описаны эксперименты, которые помогают определить механизм такого фотокатализа [5]. Проанализированы некоторые принципы работы гетерогенного фотокатализа TiO_2 [6].

Глава 2

Методы получения поверхностей NS–TiO₂

2.1 Метод осаждения паров

В последнее время широко исследуются методы осаждения из паровой фазы для изготовления различных наноматериалов, в том числе NS–TiO₂ (NS - наноструктурированный - англ. nanostructured). В типичном процессе толстые кристаллические пленки TiO₂ с размером зерна менее 30 нм, а также наночастицы TiO₂ с размером менее 10 нм были получены путем пиролиза изопропоксида титана в смешанной атмосфере гелия/кислорода и осуществления доставки жидкого прекурсора. При осаждении на холодных участках реактора при температурах ниже 90°C с плазменным методом осаждения паров были получены и кристаллизованы аморфные наночастицы TiO₂ с относительно высоким отношением площади поверхности к объему. Это происходит после отжига наночастиц при высоких температурах. Недостатками этого метода являются высокая температура процесса (около 1000°C), значительные размерные изменения и геометрические искажения изделий [4].

2.2 Электрохимические методы

Данный метод часто используется для получения покрытия, обычно металлического, на поверхности анода путем восстановления на катоде. Особое внимание уделяется анодному окислению титана в различных электролитах. Влияние параметров синтеза, таких как плотность тока, концентрация электролита, приложенное напряжение и время анодного окисления, широко изучалось в [7]. Нанотрубки диоксида титана можно получить на тонкой титановой фольге анодированием в HF, содержащей водные растворы различных концентраций. Массивы нанотрубок постоянной длины с различным диаметром (25–65 нм) были получены при переменных напряжениях анодирования. Также обнаружено, что по мере увеличения напряжения наблюдается дисперсные или узловатые структуры, дискретно-полые цилиндрические трубки и губкообразная пористая структура [7]. Используя двухстороннее электрохимическое окисление титана в

электролите, состоящем из воды, NH_4F и этиленгликоля, получают два высокоупорядоченных гексагональных плотноупакованных массива нанотрубок титана, разделенных тонким компактным оксидным слоем. Потенциостатическое анодирование титана в этиленгликолевом, NH_4F и водном электролите резко увеличивает скорость роста массива нанотрубок примерно до 15 мкм/ч, что представляет собой скорость роста примерно на 750–6000% выше, чем наблюдаемая, соответственно, в других полярных органических соединениях или электролитах на водной основе, ранее использовавшихся для формирования массивов нанотрубок TiO_2 [7].

2.3 Метод сжигания раствора

С помощью данного одностадийного метода получают наночастицы TiO_2 с большой площадью поверхности. NS– TiO_2 , полученный этим методом, использовался в качестве катализатора разложения текстильных отходов под действием ультрафиолетового и солнечного излучения, и было обнаружено, что он разлагает отходы быстрее, чем коммерческий катализатор Degussa P25 [8]. Более высокая активность объясняется более высоким содержанием гидроксильных ионов на поверхности катализатора, кристалличностью, расширенной до поверхности, и уменьшенной шириной запрещенной зоны. Синтез NS– TiO_2 завершается в одну стадию без последующей обработки. Полученный этим методом TiO_2 имеет размер частиц в диапазоне 8–12 нм и площадь поверхности, равную 240 м²/г. В отличие от других методов получения, максимальная температура, достигаемая в данном процессе, составляет 800°C, обеспечивает кристаллизацию материала за короткое время [2]. Из-за малого времени воздействия высокой температуры рост размеров TiO_2 затруднен и фазовых превращений в другие формы, такие как рутил и брукит, не происходит [2]. В типичном процессе сжигания прекурсор катализатора тлеет вместе с топливом в растворе. Прекурсором в данном случае является нитрат титанила $\text{TiO}(\text{NO}_3)$. Его получают нитрованием гидроксида титанила $\text{TiO}(\text{OH})$, который, в свою очередь, является продуктом гидролиза изопропоксида титанила, а топливом является глицин. Стехиометрическое количество топлива и прекурсора для полного сгорания окислительно-восстановительной смеси нитрата титанила и глицина растворяют в небольшом количестве воды. Гомогенный раствор этой смеси сжигают в муфельной печи при 350°C. Процесс горения включает дегидратацию раствора, за которой следует горение тлеющего типа. Высокая температура воздействует в течение очень короткого периода времени, сводя к минимуму образование других фаз диоксида титана, что позволяет формировать чистый анатаз (тетрагональный диоксида титана). В результате производства NS– TiO_2 данным способом выделяется большое количество газов (в молярном отношении примерно в 7 раз больше катализатора), что приводит к большей пористости и увеличению площади поверхности материала [2,8].

Литература

- [1] Juan M. Coronado • Fernando Fresno, María D. Hernández Alonso, Raquel Portela — Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications — *Springer-Verlag London 2013*
- [2] Alireza Khataee, G Ali Mansoori — Nanostructured Titanium Dioxide Materials — *2012 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.*
- [3] А.А. Гончаров, А.Н. Добровольский, Е.Г. Костин, И.С. Петрик, Е.К. Фролова — Оптические, структурные и фотокаталитические свойства наноразмерных пленок диоксида титана, осажденных в плазме магнетронного разряда — *Журнал технической физики, 2014, том 84, вып. 6.*
- [4] Lai-Chang Zhang, Liang-Yu Chen, Liqiang Wang* — Surface Modification of Titanium and Titanium Alloys: Technologies, Developments, and Future Interests — *Adv. Eng. Mater. 2020, 22, 1901258.*
- [5] M.A. Fox, M.T. Dulay — Heterogeneous photocatalysis — *Chemical Reviews, 83, 341–357, (1993).*
- [6] T. Yates, Jr, A.L. Linsebigler, G. Lu — Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms and selected results — *Chemical Reviews, 95, 735–758, (1995).*
- [7] H.E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O.K. arghese, C.A. Grimes — A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization — *Journal of Physical Chemistry C, 111(20), 7235–7241, (2007).*
- [8] K. Nagaveni, G. Sivalingham, M.S. Hegde, G. Madras, O.K. arghese, C.A. Grimes — Photocatalytic degradation of organic compounds over combustion-synthesized nano-TiO₂ — *Environmental Science and Technology, 38(5), 1600–1604, (2004).*