

Т.М. Сериков, Н.Х. Ибраев, Л.А. Болатова  
Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, Караганда,  
Республика Казахстан, [serikov-timur@mail.ru](mailto:serikov-timur@mail.ru)

### Фотокаталитические свойства пленок образованных наностержнями $\text{TiO}_2$

Процессы получения, хранения и последующего расходования молекулярного водорода представляют в настоящее время огромный интерес во всем мире. Одним из способов его получения является фотокаталитическое расщепление молекулы воды на молекулярный кислород и водород [1–3]. Для фотокаталитического расщепления воды используются различные наноматериалы, среди которых особое место отводится наноструктурам на основе диоксида титана. Несмотря на то, что множество научных работ было посвящено исследованию фотокаталитической активности наноструктур диоксида титана, поиск путей для ее улучшения ведутся и в настоящее время.

Как известно, используя различные методы синтеза можно получать наноструктуры диоксида титана, которые могут быть в виде нанотрубок, наностержней, наночастиц, нанопроволок и т.д. Использование наноструктур с одномерным транспортом электронов, таких как наностержней и нанотрубки диоксида титана, являются более перспективными, благодаря возможности контроля морфологии поверхности и толщину пленок, удельную поверхность, и т.д.

В данной работы показано, что изменение температуры при гидротермальном синтезе наностержней диоксида титана от  $120^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$  приводит к значительному изменению их фотокаталитической активности.

*Экспериментальная часть:* Пленки, образованные наностержнями  $\text{TiO}_2$  получали по методике, описанной в работе [4]. Вкратце: в сосуде из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием, объемом 50 мл заливали раствор, содержащий 15 мл деионизованной воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 15 мл соляной кислоты ( $\text{HCl}$ ) (36.5–38.0%) и 0,25 мл бутилата титана  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$  (titanium butoxide, 97%, Sigma–Aldrich). Наноструктуры  $\text{TiO}_2$  были синтезированы на стеклах с проводящим слоем FTO (TEC–8,  $8 \Omega/\text{m}^2$ ) методом гидротермального синтеза. FTO стекла очищали путем обработки ультразвуком в смеси деионизованной воды, ацетона и 2–пропанола (объемное соотношение 1: 1: 1) в течение 30 минут. Затем подготовленные FTO подложки помещали в этот же сосуд проводящей стороной вниз. Сосуд из нержавеющей стали закрывали и помещали в конвективную печь. Для получения пленок с различной морфологией и длиной меняли температуру печи и длительность синтеза от  $120^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$  и от 6 до 24 часов соответственно. Полученные образцы промывали деионизованной водой и сушили при комнатной температуре. Затем образцы прокаливали при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Изображения поверхности образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA 3LMU (Tescan, Чехия).

Для исследования фотокаталитической активности пленок были измерены величины фотоиндуцированного фототока. Фототок наноструктур с освещаемой площади в  $1 \text{ cm}^2$  измеряли при постоянном потенциале 0 В с использованием потенциостата (ЭЛИНС Р-20ХВ, Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовались наностержней  $\text{TiO}_2$ . Противоположным электродом служила платиновая фольга, а в качестве сравнения использовался электрод  $\text{AgCl}$ . Измерения проводились в электролите 0,1М  $\text{NaOH}$  в специально изготовленной фотоэлектрохимической ячейке с кварцевым окном. При регистрации фототока пленки диоксида титана облучали светом ксеноновой лампы мощностью  $45 \text{ мВт}/\text{см}^2$ .

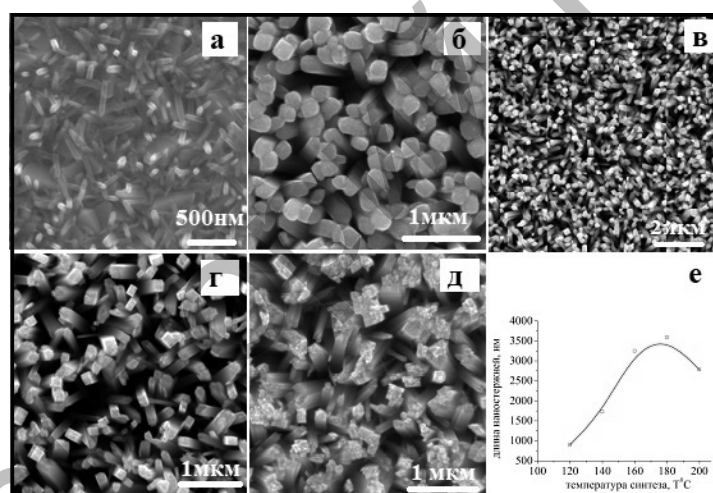
*Результаты и дискуссия:* Морфология поверхности пленок, образованных наностержнями диоксида титана, синтезированных при различных температурах и времени

синтеза в течении 24 часов, приведена на рисунке 1. Геометрические характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние времени и температуры гидротермального синтеза на геометрические характеристики наностержней  $\text{TiO}_2$  (d – диаметр)

Время синтеза, час	Температура гидротермального синтеза, $^{\circ}\text{C}$				
	120	140	160	180	200
	d, нм	d, нм	d, нм	d, нм	d, нм
6	–	25	75–90	36	40
12	–	55	150	98	100
18	45–60	105	120	70	80
24	50–67	235	90	65	73

Из рисунка (а-д) видно, что в результате гидротермального синтеза на поверхности стеклянных подложек образуются наностержни диоксида титана, расположенные перпендикулярно к поверхности стекла. При исследовании морфологии поверхности и поперечного скола образцов было обнаружено, что изменение температуры приводит к изменению и диаметра наностержней и их длины (см. рисунок 1е.). Результаты представлены в таблице 1.



а-120 $^{\circ}\text{C}$ ; б)140 $^{\circ}\text{C}$ ; в)160 $^{\circ}\text{C}$ ; г)180 $^{\circ}\text{C}$ ; д)200 $^{\circ}\text{C}$ ;

Рисунок 1– Влияние температуры синтеза наностержней на морфологию поверхности (а-д) и длину наностержней диоксида титана (время синтеза 24 часа)

Из представленных данных видно, что при увеличении температуры синтеза от 120 до 200  $^{\circ}\text{C}$  длина наностержней линейно возрастает до 180  $^{\circ}\text{C}$ , затем при температуре 200  $^{\circ}\text{C}$  уменьшается. Так, для пленки, синтезированной при температуре 180  $^{\circ}\text{C}$ , длина наностержней составляет 3,5 мкм, а для пленки из наностержней полученной при температуре 200  $^{\circ}\text{C}$  – 2,7 мкм [4]. Для определения фотокаталитической активности были измерены фототоки образцов при освещении и его отсутствии, результаты которых приведены на рисунке 2. В качестве примера были отобраны пленки, полученные при температуре 160, 180 и 200  $^{\circ}\text{C}$  синтезированные в течении 24 часов.

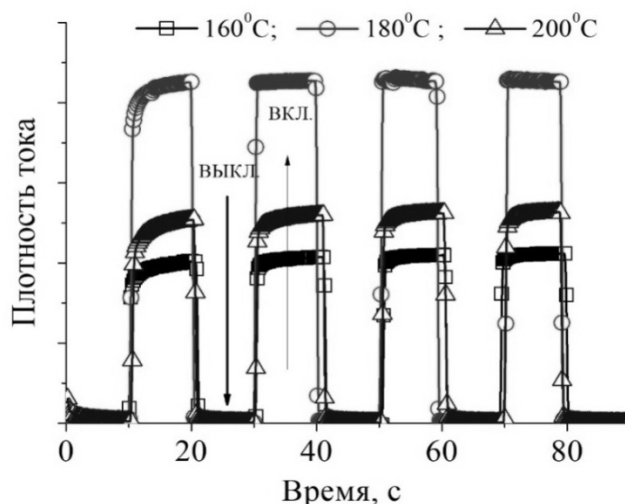


Рисунок 2– Влияние температуры синтеза наностержней на их фотокаталитическую активность

*Выводы.* Из рисунка 2 видно, что для образца, полученного при температуре 180 °С значение фототока значительно выше, чем при 160 и 200 °С. Следовательно, при освещении его поверхности генерируется больше электронов, которые так же могут участвовать в процессе фотокатализа и расщепления молекулы воды. Аналогичные результаты были получены нами, когда данные пленки были использованы в DSSC ячейках [5]. По результатам исследования на СЭМ было установлено, что при увеличении температуры синтеза происходит уменьшение диаметра наностержней, но при этом увеличивается его длина. Это приводит к увеличению количества наностержней на единице поверхности подложки и увеличивает его удельную площадь поверхности.

#### Литературы

- 1 Liu Y., Chen X., Li J. Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalysts // Chemosphere. – 2005. – Vol. 61. – P. 11–18.
- 2 Kim J.C., Choi J., Lee Y.B. Enhanced photocatalytic activity in composites of TiO<sub>2</sub> nanotubes and CdS nanoparticles // Chemical Communications. – 2006. – №48. – P. 5024–5026
- 3 Kormann C., Bahnemann D.W., Hoffmann M.R. Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions // J. Phys. Chem. – 1991. – Vol. 25. – P. 494–500
- 4 Сериков Т.М. Фотоиндуцированные электронные процессы в наноструктурированных пленках диоксида титана: диссертация доктора PhD: 6D060400 / Сериков Тимур Маратович.– Караганда.,2017.–138с.
- 5 Сериков Т.М., Ибраев Н.Х. Влияние температуры синтеза на фотовольтаические и электротранспортные свойства НС диоксида титана // ЭКСПО–2017. Технология будущего: материалы республиканской науч.–практ. конф. – Караганда, 2016. – С. 116–122.