

2. Визуализация учебной информации [электронный ресурс] // Режим доступа: [https://elib.bspu.by/bitstream/doc/10693/1/Soroka\\_PS\\_12\\_2015.pdf](https://elib.bspu.by/bitstream/doc/10693/1/Soroka_PS_12_2015.pdf). - Дата доступа: 10.01.2023.

3. Учебник физики с дополненной реальностью [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://funreality.ru/product/ar\\_textbook/](https://funreality.ru/product/ar_textbook/)

**Аужанова А.А.**, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, физико-технический факультет, гр. ФЕ-402 п/я-19, студент  
(*Научный руководитель — д.ф.-м.н., профессор Ибраев Н. Х., доктор PhD Селиверстова Е.В.*)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ Au И Ag НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА TiO<sub>2</sub>-rGO**

Диоксид титана (TiO<sub>2</sub>) – это неорганический материал, который в основном используется как белый пигмент. В сравнении с другими неорганическими материалами, диоксид титана обладает высокой стабильностью, не токсичный и также дешевый по себестоимости[1]. Диоксид титана обладает тремя полиморфными состояниями, такими как анатаз, рутил и брукит, но только анатаз используется в качестве пигмента. Также кристаллы анатаза и рутила обладают высоким показателем преломления, благодаря их высокой окислительной способности. Этот материал является отличным фотокатализатором, и его полоса поглощения находится в УФ области спектра. Минусами же являются то, что его частицы полностью рассеивают видимый свет, не поглощают в других областях спектра, кроме ультрафиолетовой и обладают низкими фотокаталитическими свойствами. Для того, чтобы улучшить его фотокаталитические свойства используют наноккомпозит на основе диоксида титана и оксида графена (TiO<sub>2</sub>-rGO).

Графен и его производные являются одним из самых тонких и прочных материалов известных человечеству, он обладает большой механической жесткостью и высокой теплопроводностью [2]. Также графен можно рассматривать как малую часть графита, так как графит представляет собой стопку листов графена связанных силой Ван-дер-Ваальса. Оксиды графена также обладает такими свойствами, как химическая стабильность хорошая упругость и прочность, непроницаемость для газов, а также он оптически прозрачный элемент. Изучение фотокаталитических свойств графена как катализатора или как вспомогательного элемента для улучшения электронных и фотонных свойств полупроводниковых материалов началось не так давно и всё еще исследуется.

Наночастицы (НЧ) благородных металлов проявляют плазмонные свойства. ЛПР НЧ металлов заключается в когерентном колебании свободных электронов зоны проводимости металлов на границе раздела двух материалов и значительном усилении электромагнитного поля вокруг НЧ, что является многообещающим эффектом для различных приложений. В присутствии плазмонных наночастиц могут быть улучшены как фотокаталитические, так и фотовольтаические характеристики полупроводников. При этом оптимизация фотореакций в присутствии плазмонов в полупроводниках приписывается росту генерации и разделения ЭДП, а также расширению фотоактивности материала в направлении видимого диапазона света

В настоящей работе проведено сравнительное исследование плазмонных наночастиц (НЧ) Ag и Au на оптические, фотокаталитические и электрофизические свойства композитных материалов на основе TiO<sub>2</sub> и восстановленного оксида графена (rGO).

Для приготовления наноккомпозита TiO<sub>2</sub>-rGO гидротермальным методом использовали 0,02 г rGO и 0,2 г TiO<sub>2</sub> с модификацией анатаза. Далее добавляли 1 мл этанола для получения пасты, которую наносили на подложки FTO методом spin-coating(при скорости вращения 3000 об/мин). НЧ Ag или Au были синтезированы методом лазерной абляции с помощью Nd:YAG лазера с  $\lambda_{ген} = 532$  нм, длительностью импульса  $\tau = 8$  нс и энергией в импульсе, равной  $\sim 73$  мДж. Время абляции составляло 15 минут. Средний размер НЧ, оцененный методом динамического рассеяния света (ZetasizerS90, Malvern), составляет  $25 \pm 5$  нм для НЧ Au, а для НЧ Ag –  $24 \pm 5$  нм. Концентрация плазмонных НЧ в наноккомпозитных пленках составляла  $10^{-12} - 10^{-10}$  моль/л.

Спектры поглощения образцов были измерены на спектрофотометре Cary-300 (Agilent). Фотокаталитическая активность образцов оценивалась по измерению величины фотоиндуцированного тока с освещаемой площади в  $1 \text{ см}^2$  с 10-секундным прерывистым включением-выключением освещения в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием потенциостат/ гальваностата CS350 со встроенным EIS анализатором (Corrtest Instruments, China).

Край полосы поглощения нанокompозитного материала приходится на 522 нм (рис. 1). Как показано в работах[3,4], bathochromный сдвиг края полосы поглощения нанокompозита  $\text{TiO}_2\text{-rGO}$  по сравнению с чистым  $\text{TiO}_2$ , является результатом уменьшения ширины, запрещенной с 3,26 эВ ( $\text{TiO}_2$ ) до 2,52 эВ ( $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ ). Уменьшение ширины запрещенной зоны способствует более высокой фотокаталитической активности нанокompозита  $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ . Максимум полосы поглощения НЧ Ag приходится на 405 нм, а НЧ Au – на 560 нм. В спектре поглощения пленок  $\text{TiO}_2\text{-rGO}$  с добавлением плазмонных НЧ полоса поглощения плазмонных НЧ не регистрируется из-за весьма малой концентрации НЧ в образце.

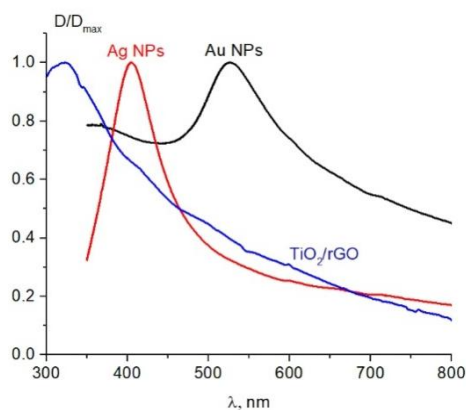


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения пленок нанокompозита  $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ , НЧ Ag и Au в этаноле.

При измерении фотокаталитической активности нанокompозитов были получены результаты, показанные на ниже (рис. 2, таблица 1).

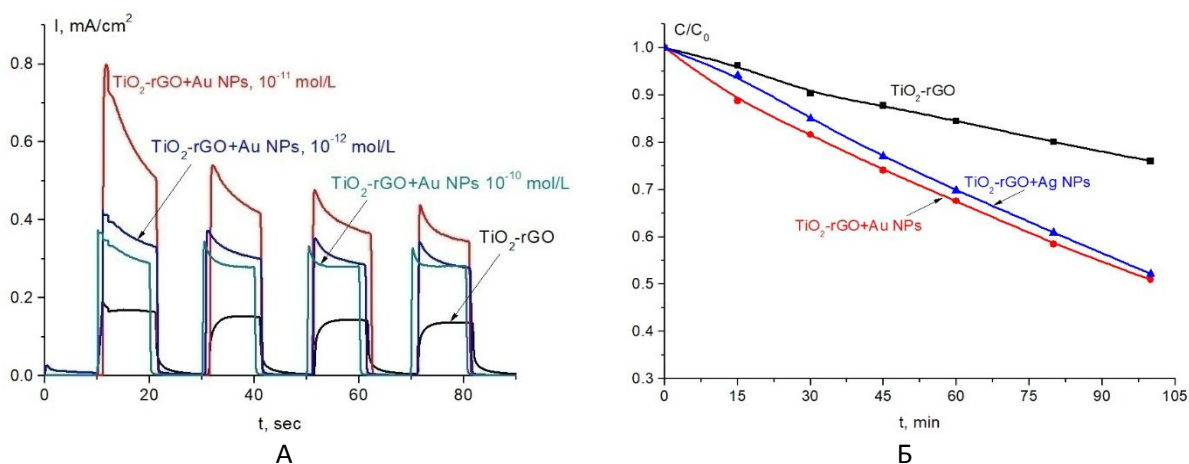


Рис. 2. (а) Переходные характеристики фототока нанокompозита  $\text{TiO}_2\text{-rGO}$  с добавлением НЧ Au различной концентрации; (б) фотодеградация МГ ( $C_{\text{кр}}=10^{-5}$  моль/л, вода) в присутствии нанокompозита  $\text{TiO}_2\text{-rGO}$  с добавлением НЧ Ag или Au,  $C_{\text{НЧ}}=10^{-11}$  моль/л.

Таблица 1. Значения плотности фототока, генерируемого пленками нанокompозита  $\text{TiO}_2\text{-rGO}$  при добавлении в них НЧ Ag или Au различной концентрации

$C_{\text{НЧ}}$ , моль/л	$I$ , $\text{mA/cm}^2$ $\text{TiO}_2\text{-rGO} + \text{НЧ Ag}$	$I/I_0$ , $\text{mA/cm}^2$ $\text{TiO}_2\text{-rGO} + \text{НЧ Ag}$	$I$ , $\text{mA/cm}^2$ $\text{TiO}_2\text{-rGO} + \text{НЧ Au}$	$I/I_0$ , $\text{mA/cm}^2$ $\text{TiO}_2\text{-rGO} + \text{НЧ Au}$
0	0.18	—	0.18	-
$10^{-12}$	0.42	2.35	0.41	2.30
$10^{-11}$	0.48	2.64	0.82	4.55
$10^{-10}$	0.42	2.33	0.35	1.94

Измерения показали, что при добавлении плазмонных НЧ наблюдается рост фототока (I), генерируемым наноккомпозитом. Максимальное увеличение фотокаталитической активности композита TiO<sub>2</sub>-rGO – в 2,6 раз – зарегистрировано при концентрации НЧ Ag, равной 10<sup>-11</sup> моль/л.

Для НЧ золота также наблюдается рост плотности фототока. Прирост значения фототока в этом случае составил 4,6 раз, что на 77% больше, чем для наноккомпозитов с НЧ Ag. Как и в случае серебряных НЧ максимальное увеличение фототока было достигнуто при концентрации НЧ Au, равной 10<sup>-11</sup> моль/л.

Также фотокаталитическая активность синтезированных плазмон-усиленных наноккомпозитных пленок была изучена по реакции фотодеградации красителя Метиленового голубого (МГ) в присутствии наноккомпозита TiO<sub>2</sub>-rGO (рис. 2б). После 100 минут облучения раствора красителя в присутствии пленки наноккомпозитной пленки TiO<sub>2</sub>-rGO деградировало 25% от общего числа молекул. Как и в случае с фототоками, присутствие плазмонных НЧ металлов ускоряет фотообесцвечивание раствора МГ. После 100 минут в растворе осталось лишь 53 и 50% молекул красителя для наноккомпозитов с НЧ Ag или Au, соответственно. Характерно, что для обоих типов НЧ скорость фоторазложения МГ имеет схожий характер. Однако для золотых НЧ её значения немного выше.

Повышение фотокаталитической активности образцов является результатом модификации их электрофизических свойств, которые были оценены из центральной дуги спектров импеданса. Были рассчитаны эффективная скорость рекомбинации  $k_{eff}$ , эффективное время жизни электрона  $\tau_{eff}$ , сопротивление электронному транспорту в пленке диоксида титана  $R_w$ , сопротивление переноса заряда  $R_k$ , связанное с рекомбинацией электрона.

Таблица 1. Зарядотранспортные параметры наноккомпозита TiO<sub>2</sub>-rGO при добавлении в них НЧ Ag или Au при концентрации 10<sup>-11</sup> моль/л.

Образец	$R_w$ , Ом	$R_k$ , Ом	$k_{eff}$ , с <sup>-1</sup>	$\tau_{eff}$ , мс
TiO <sub>2</sub> -rGO	50,0	1005,0	18,8	53,0
TiO <sub>2</sub> -rGO+НЧ Ag	42,0	154,0	554,0	1,8
TiO <sub>2</sub> -rGO+НЧ Au	38,0	128,0	7,0	140,0

Результаты показали, что наноккомпозитные пленки с добавлением плазмонных НЧ золота имеют меньшее сопротивление транспорту носителей заряда, а также сопротивление, связанное с рекомбинационными процессами. Кроме того, в присутствии плазмонных НЧ Au увеличивается эффективное время жизни носителей заряда.

Усиление фотокаталитической активности в наноккомпозитных пленках на основе TiO<sub>2</sub>-rGO и металлических НЧ можно объяснить как усилением электронного поля вблизи НЧ Ag, так и эффектом рассеяния наночастиц Ag [4-6]. Из-за локализованного плазмонного резонанса наночастиц Ag или Au также может быть повышена эффективность светосбора наноккомпозита в видимой области спектра. Кроме того, в присутствии плазмонных НЧ возможно усиление электрического поля внутри графеновой компоненты наноккомпозита, что приводит к повышенной подвижности носителей заряда [7].

#### Литература:

- [1] Tayyab Raza Shah, Chao Zhou and Hafiz Muhammad Ali//Titanium Dioxide - Advances and Applications. March 2nd, 2022. doi10.5772/intechopen.94670
- [2] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V. et al. Science. – 2004. – V. 306. – P. 666.
- [3] Ibrayev N., Zhumabekov A., Ghyngazov S., Lysenko E. Material Research Express – 2019. – Vol. 6, № 11. – P. 1-11.
- [4] Zhumabekov A., Ibrayev N., Seliverstova E.V. Theoretical and Experimental Chemistry. – 2020. – Vol. 55, № 6. – P. 398.
- [5] Maiti R., Sinha T. K., Mukherjee S., Adhikari B., Ray S. K. // Plasmonics. 2016. – V. 11. – P. 1297.
- [6] Liu Y., Cheng R., Liao L., Zhou H., Bai J., Liu G., Liu L., Huang Y., Duan X. // Nat. Comm. 2011. V. 2. P.579. doi 10.1038/ncomms1589
- [7] Echtermeyer T. J., Britnell L., Jasnó P. K., Lombardo A., Gorbachev R. V., Grigorenko A. N., Geim A. K., Ferrari A. C., Novoselov K. S. // Nat. Commun. V. 2. P. 458. doi 10.1038/ncomms1464.

**Бүлкенев С.М.**, Академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, физика-техникалық факультеті, М2-ФО-22-1к тобы, магистрант  
(Ғылыми жетекшілері - PhD, қауымд.проф. Омарова Г.С., ж.з.м. Садықова А.Е.)

## **Ag НАНОБӨЛШЕКТЕРІНІҢ ҚАТЫСУЫМЕН РУТИНДІК БОЯҒЫШПЕН СЕНСИБИЛИЗАЦИЯЛАНҒАН КҮН ҰЯШЫҒЫНЫҢ ФОТОВОЛЬТАИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

Қазіргі таңда Күннің жарығы ең көп таралған әрі сарқылмайтын энергия көзі болып табылады [1]. Күн ұяшықтарын пайдалану электромагниттік толқын ретінде үздіксіз келіп жатқан күн энергиясын баламалы энгергетикаға айналдыру көзінің бірегейі[2-3]. Әсіресе 1991 жылдан бері зерттеліп келе жатқан Гретцель ұяшықтары өзінің өзектілігін әлі жоғалтқан жоқ.  $TiO_2$  негізіндегі күн батареялары келіп түскен күн энергиясын жақсы жұтуын және келіп түскен күн сәулесінің электр тогына түрлендірудің жоғары тиімділігін көрсетеді.  $TiO_2$  кең аймақтық жартылай өткізгіштер арасында балку температурасының жоғарылығы, химиялық инерттілік, жоғары фототүрлендіру тиімділігі және фототұрақтылық сияқты физикалық және оптикалық қасиеттеріне байланысты ерекше орын алады. Сонымен қатар титан басқа жартылай өткізгіштерге қарағанда экологиялық тазалығымен, ультракүлгін жарықты жақсы жұтуымен, абсорбция және өткізгіштік қасиеттерінің жоғарылығымен тиімдірек. Оған қоса титан диоксиді жоғары тотығу қабілеті мен қоршаған ортаға қатысты химиялық тұрақтылығына байланысты кең таралған фотокатализатор болып табылады [4]. Титанның бағасы да арзан әрі онымен жұмыс жасау қауіпсіз. Дегенменде оның бірқатар өзіндік кемшіліктері бар, олардың қатарына электронды-кемтіктік жұптың әлсіз бөлінуін және жұтылу спектрінің ультракүлгін аймақта ғана болуын жатқызуға болады.  $TiO_2$  жұту спектрін көрінетін сәулелену аймағына жылжытуға бағытталған әртүрлі металдармен, органикалық және металл емес қоспалармен модификациялау оның күн сәулесінің энергиясын толыққанды пайдалануға мүмкіндік береді.  $TiO_2$  құрылымына қоспаларды енгізу плазмондық қасиетіне оң әсер ету ықтималдылығы жоғары.

Металл нанобөлшектері бар нанокұрылымды композиттер жасау арқылы плазмондық қасиеттерінің есебінен жарықтың жұтуын арттыру өте пайдалы шешім. Гретцель ұяшығында титанмен байланысқан плазмон нанобөлшектерінің беттік плазмондық резонанстық әсерінің арқасында электронды-кемтіктік рекомбинациясының жылдамдығын төмендету арқылы электронды тасымалдауды жеңілдетеді, сондықтан қабыршақтың бұл түрлеріне қазіргі уақытта барынша назар аударылуда. Бұл мақалада біз электромагниттік сәулеленудің спектрдің көріну аймағында титан диоксиді қабықшаларының плазмондық қасиетін арттыру үшін бояғыш молекулаларын (N719) және Ag нанобөлшектерін пайдалануды ұсынамыз.

$TiO_2$  нанобөлшектердің негізінде қабыршақтарды жасау үшін келесідей әдіс пайдаланылды: Пастаның негізгі құрамына полиэтиленгликоль–себацинат полимері алынған қабыршақтардың жарылуын болдырмау үшін қосылды. Полимер пастаға этиленгликольмен бірге 25 масс.% мөлшерінде  $TiO_2$  қосылды. Паста дайындау жоғары температурада (90°C) жүргізілді, себебі полимер этиленгликольде ерімейді және бөлме температурасында эмульсия пайда болады. Мұндай жағдаятта полимер ериді. Осыдан кейін  $TiO_2$  қосылып, біртекті паста қалыптастыру үшін магниттік араластырғышта 48 сағат араластырылды.

Дайын паста төсеніштің бетіне жағылып, 30 минут 100°C температурада кептірілді. FTO өткізгіш қабатымен қапталған шыны төсеніштер қолданылды. Қабыршақты қолданар алдында төсеніштер сабын ерітіндісінде мұқият жуылып, дистилденген және деионизацияланған суда шайылды. Осыдан кейін қабыршақтардың бетін иондық өңдеу арқылы тазарту жүргізілді. Қолданар алдында FTO бетіне блоктау қабаты дайындалды, оны 40 мМоль/л  $TiCl_4$  ерітіндісінде 70°C температурада тұндырылды.

Қабыршақтың қалыңдығы төсеніштің шеттеріне жабыстырылатын скотчтың көмегімен бақыланды. Скотчтың қалыңдығы шамамен 2 мкм. Жағылғаннан кейін және кептіргеннен кейін қабыршақ пеште біртіндеп, келесі температура мен уақыт бойынша қыздырылды: 325°C – 5 мин; 375°C – 5 мин; 450°C – 15 мин; 500°C – 15 мин.

Кептіргеннен кейін дайын қабыршақтар концентрациясы  $\sim 3 \cdot 10^{-4}$  моль/л болатын N719 бояғышы барерітіндіге салынды. Сорбция 70°C температурада 2 сағат бойы жүзеге асты.  $TiO_2$  қабыршақтарының сорбциядан кейін жұту спектрлері 1-суретте көрсетілген. Суреттен көретініміз, 533 нм-де бояғыштың максимум жұтылу спектріне сәйкес максимумдар байқалады. Қабыршақтар үшін бұл максимум ұзын толқынды спектрдің тұсында болады.