

ҚОЖА АХМЕТ ЯСАУИ АТЫНДАҒЫ ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҚАЗАҚ-ТҮРІК
УНИВЕРСИТЕТІ

Жаратылыстану факультеті

ӘОЖ: 517.968

Қолжазба құқығында



Қуанышбек Сабина Қайратқызы

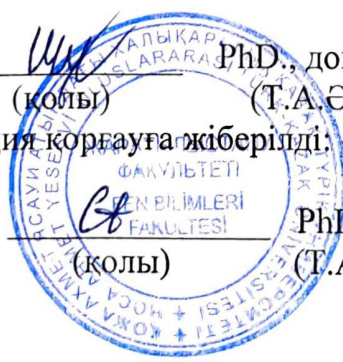
Күн энергиясын түрлендіруге арналған TiO_2 нанотүтікшелері

«7M053– Физика»

(классификатор бойынша даярлау бағытының коды мен атауы)

магистрі дәрежесін алу үшін магистрлік диссертация

Ғылыми жетекшісі:  PhD., доцент м.а. Раманкулов Ш.Ж
(қолы) (Т.А.Ә., ғылыми дәрежесі, ғылыми атағы)
Магистрлік диссертация қорғауға жіберілді: « 28 » 05 20 21 ж.
Кафедра меңгерушісі:  PhD., Сейтов Б.Ж
(қолы) (Т.А.Ә., ғылыми дәрежесі, ғылыми атағы)



Түркістан, 2021 ж.

**ҚОЖА АХМЕТ ЯСАУИ АТЫНДАҒЫ ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҚАЗАҚ-ТҮРІК
УНИВЕРСИТЕТІ**

Жаратылыстану факультеті

ӘОЖ: 517.968

Қолжазба құқығында

Қуанышбек Сабина Қайратқызы

Күн энергиясын түрлендіруге арналған TiO₂ нанотүтікшелері

«7M053– Физика»

(классификатор бойынша даярлау бағытының коды мен атауы)

магистрі дәрежесін алу үшін магистрлік диссертация

Ғылыми жетекшісі: _____ PhD., доцент Курбанбеков Ш.Р
(қолы) (Т.А.Ә., ғылыми дәрежесі, ғылыми атағы)

Магистрлік диссертация қорғауға жіберілді: « _____ » _____ 20 ____ ж.

Кафедра меңгерушісі: _____ PhD., Сейтов Б.Ж
(қолы) (Т.А.Ә., ғылыми дәрежесі, ғылыми атағы)

Түркістан, 2021 ж.

Мазмұны

Кіріспе	4
I НАНОҚҰРЫЛЫМ ТИТАН ДИОКСИДІ, ҚАСИЕТТЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ҚОЛДАНЫЛУЫ	6
1.1 Титан диоксиді нанотүтікшелері.....	6
1.2 TiO ₂ модификацияларының кристалды құрылымы.....	7
1.3 Титан диоксидінің полиморфизмі.....	9
1.4 TiO ₂ химиялық қасиеттері және қолдану аясы.....	10
II ЭКСПЕРИМЕНТ ӘДІСТЕМЕСІ	39
2.1 Титан оксидінің төмен өлшемді қабаттарын синтездеу.....	39
2.1.1 TiO 2D Нанокұрылымдарының электрохимиялық синтезі.....	41
2.1.2 Титан оксиді нанобіліктері мен нанотүтікшелерінің электрохимиялық синтезі.....	42
2.2 TiO нанокұрылымдарының бетіндегі CdS нанобөлшектерін синтездеу..	42
2.3 TiO,ZnO/Ag/CdS нанокөмпозиттерін синтездеу.....	44
2.4 Алынған үлгілерді талдау үшін пайдаланылатын жабдық.....	44
III.ЭКСПЕРИМЕНТТІК НӘТИЖЕЛЕР	50
3.1 Буларды тұндыру арқылы көміртегі қабатына тігінен тураланған TiO ₂ нанокұбырларын беттік синтездеу.....	50
3.2 TiO ₂ қабатының морфологиясын зерттеу.....	54
3.3 Фотоэлектрлік жүйеде электрондардың энергиясы мен тасымалдануын биоинспирацияланған зерттеу.....	62
Қорытынды	67
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	68

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

Магистрлік диссертациялық жұмыста сәйкес анықтамалары бар мынадай терминдер қолданылады:

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Таза және қолданбалы химияның халықаралық одағы)
МОӨ	Металл-оксидтер өткізгіші
NTS	National Traffic System (Ұлттық көлік жүйесі)
TNT	Тринитротолуол
EASA	European Union Aviation Safety Agency (Еуропалық Одақтың авиациялық қауіпсіздік агенттігі)
DSSCs	Defense Satellite Communications System (Қорғаныстық спутниктік байланыс жүйесі)
ITO	International Trade Organization (Халықаралық сауда ұйымы)
PEO	Professional employer organization (Жұмыс берушілердің кәсіптік ұйымы)
PBX	Поливинилхлорид (это искусственное полотно смешанного состава)
PVA	Patterned vertical alignment (Өрнекті тік туралау)
ITO	International Trade Organization (Халықаралық сауда ұйымы)
PVD	Physical vapor deposition (Бу фазасынан физикалық жауын-шашын)
ААЖ (EIS)	Атқарушы ақпараттық жүйе
ҰОҚ (VOC)	Ұшпа органикалық қосылыс
ЭЭФ	Электроэнцефалография
ФРЭБ (FRET)	Ферстер резонанстық энергияны беру
ЭК (ЭДС)	Электрқозғаушы күші
ҰМҚ (NWS)	Ұлттық метеорологиялық қызмет
TTP (RedOx)	Тотығу-тотықсыздану реакциялары
ЗБА (ПЗС)	Зарядтау байланысы бар аспап
LbL әдісі	Ұзын базалық акустикалық позициялау жүйесі
XRD	X-ray diffraction
ЭМӨ	Электромагниттік өріс
ФЭА	Фотоэлемент-электрондық аспап
ОКБ	Обсессивті-компульсивті бұзылыс
СЭМ	Сканерлейтін электронды микроскоп
ТЭМ (ПЭМ)	трансмиссиялық электронды микроскопия

КІРІСПЕ

Зерттеу жұмысының өзектілігі. Соңғы жылдары зерттеушілердің назарын бірқатар ерекше қасиеттері бар нанокристалды оксид материалдары қызықтырады. Мұндай қосылыстарға, әрине, TiO_2 титан диоксиді жатады, оның жоғары дисперсті ұнтақтары газ сенсорларын, диэлектрлік керамиканы, бояғыштарды және т.б. алу үшін кеңінен қолданылады. Алайда, TiO_2 -ге деген қызығушылықтың жоғарылауы оның жоғары фотокаталитикалық белсенділігі анықталғаннан кейін пайда бола бастады, бұл улы емес өнімдер пайда болатын процестерді жүзеге асыруға мүмкіндік береді. Нанокристалды оксидті материалдарды алу үшін "жұмсақ химия" деп аталатын әдістер кеңінен қолданылады, мұнда сулы да, сулы емес ерітінділер де қолданылады. Осы әдістерді қолданудың тағы бір артықшылығы: олардың жоғары экологиялық тазалығы.

Күн энергиясын электр энергиясына түрлендіру энергияның сарқылмас көзі болып табылады. Күн батареялары алғаш шыға бастағанда олардың күші өте әлсіз еді. Бұл күн батареялары өнімділігінің төмен болу себебі, олар жылу энергиясын жоғалтып, қоршаған ортаға, өзіне жұмсамай береді. Қазіргі таңда жаңа типті, яғни күн энергиясының көп мөлшерін электр энергиясына түрлендірудің жолдарын зерттеу, басты мақсаттың бірі. Ол үшін біріншіден, күн энергиясын түрлендіргіштердің физикалық сипаттамаларын зерттеуді қажет етеді.

Зерттеу жұмысының мақсаты - күн энергиясын түрлендіруге арналған TiO_2 нанотүтікшелерінің физикалық сипаттамаларын зерттеу, күн элементтерінің жоғары эффективті, қолданысқа тиімді, жоғары қуатты, күн энергиясының көп мөлшерін электр энергиясына айналдырудың қолайлы жолдары мен әдістерін зерттеу.

Зерттеу жұмысының міндеті

- күн энергиясын түрлендіруге арналған TiO_2 нанотүтікшелерінің негізіндегі жаңа әдіспен жасалынған фотоэлектрлік батареялар технологиясын жасау;

- TiO_2 нанотүтікшесінің морфологиясының өзгерісін түсіндіру

Зерттеу жұмысының объектісі: $TiO/CdS/CdS$ төмен өлшемді 1D және 2D құрылымдарының қабаттары гидротермалдық, электрохимиялық, spin-coating, layer-by-layer әдістерімен судың фотоиндукцияланған буынындағы фотоэлектрохимиялық қасиеттерін зерттеу үшін алынған.

Зерттеу жұмысының пәні: Гидротермалдық, электрохимиялық, spin-coating, dip coating, layer-by-layer әдістерімен алынған төмен өлшемді 1D және 2D TiO құрылымдарының және $TiO/CdS/CdS$ композиттерінің морфологиясының, құрылымының, оптикалық, физика-химиялық қасиеттерінің судың бөлінуінің фотоэлектрохимиялық процестеріне әсері.

Зерттеу жұмысының әдістері мен әдістемелері: Зерттеудің әдістемелік негізі наноөзектерді, нанопласттарды және TiO нанотүтіктерін, нано объектілер мен жұқа CdS қабыршақтарын, күміс нанобөлшектерді электрохимиялық,

гидротермалдық, spin-coating және layer-by-layer әдісімен синтездеу әдістемесі болып табылады; TiO қабыршақтарын және TiO/CdS/CdS композитті материалдарын сканерлеуші электронды микроскопия, рентгендік дифрактометрия, люминесцентті микроскопия әдісімен зерттеу. спектроскопия, УК/көрінетін спектроскопия, электронды импеданс спектроскопиясы, потенциостатикалық және вольтамперлік өлшеулер.

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы мен теориялық маңыздылығы: Бұл зерттеудің ғылыми жаңалығы - жарықтың әсерінен суды бөлуге арналған тиімді ФОТОСАНОДТЫ жасау үшін кең және тар зоналы жартылай өткізгіш микро- және нанокристалды материалдар мен композиттерді синтездеудің технологиялық жағдайларын эксперименттік анықтау, сонымен қатар TiO нано - ұстағыштарын (0001) электрохимиялық әдіспен сұрыптау, бұл нанопласттар мен титан оксидінің нано-ұстағыштарымен салыстырғанда жақсы электронды тасымалдау қасиеттері бар құбырлы құрылымдардың пайда болуына әкеледі.

Зерттеу жұмысының практикалық құндылығы: TiO/Ag/CdS – балама энергия үшін маңызды қасиеттерге ие жаңа наноқұрылымды материалдар және оларды күн сәулесінің әсерінен сутегі отынын шығару үшін фотоэлектрохимиялық жүйелердің элетродтары ретінде пайдалануға болады. Фотоэлектродтардың белсенді қабаттары әртүрлі химиялық реакцияларды жүзеге асыру үшін фотокаталитикалық жүйелер ретінде қызмет ете алады. Наноөзектердің, нанопласттардың және титан оксиді нанотүтікшелерінің біртекті массивтері және оларға негізделген композициялық материалдар күн элементтерінде, газ датчиктерінде, оптоэлектрондық құрылғыларда, пезоэлектрлік құрылғыларда және т. б.

Зерттеу жұмысының базасы: Зерттеу жұмысының тәжірибелік базасы Қазақстан-Британ техникалық университетінің «Нанотехнология лабораториясы» болып табылады.

Зерттеу жұмысының құрылымы мен көлемі: Дипломдық зерттеу жұмысы кіріспеден, екі бөлімнен, қорытындыдан, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Сонымен қатар, зерттеу жұмысында суреттер, кестелер көрсетілген. Жұмыстың жалпы көлемі 77-бет.

I НАНОҚҰРЫЛЫМ ТИТАН ДИОКСИДІ, ҚАСИЕТТЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ҚОЛДАНЫЛУЫ

1.1. Титан диоксиді нанотүтікшелері

Соңғы онжылдықта зерттеушілер заттардың нанокристалды жағдайына және наноматериалдарға көп көңіл бөлді, және жыл сайын осы тақырып бойынша жарияланымдар саны экспоненциалды түрде өсуде [1]. Наноматериалдар жаңа емес екенін атап өткен жөн, өйткені никель, нанопорлы цеолиттер және белсендірілген көмір сияқты заттар ондаған жылдар бойы қолданылып келеді. Бірақ, әрине, жаңа нәрсе-жақында наноөлшемді материалдардың өте кең ауқымының пайда болуы, олардың көпшілігі бірегей қасиеттерге ие және болашағы зор.

Заттың бөлшектердің мөлшерін нанометрге дейін азайту оның барлық қасиеттерінің өзгеруіне әкеледі: кристалдық тордың параметрлері, балқу температурасы, жылу сыйымдылығы, электр өткізгіштік және т.б.[2]. Сонымен қатар, жаңа оптикалық, магниттік және электронды әсерлер пайда болады, каталитикалық қасиеттері мен реактивтілігі өзгереді [3,4]. Сонымен қатар, бұл өзгерістер мен әсерлер бөлшектердің мөлшері неғұрлым аз болса, соғұрлым күшті болады [5].

"Нанобөлшек" немесе "наноөлшемді бөлшек" термині ғылыми әдебиетке 10 жыл бұрын мықтап енген, бірақ бөлшектердің қандай өлшемінен бастап наноөлшемді деп есептелетін нақты анықтама әлі жоқ. Әдебиетте бұл шаманың әртүрлі мәндері бар: нанометрлер бірліктерінен бірнеше жүз нанометрлерге дейін, яғни нанометрлік диапазонды толығымен жабады [6]. Кейбір дереккөздерде өлшем нақты реттелмейді және оның мәні көлемдік фазаның қасиеттерінен өзгеше сапалы жаңа қасиеттердің пайда болуымен анықталады [7]. Бұл мән белгілі бір физикалық құбылыстың корреляциялық радиусымен (мысалы, электрондардың, фонондардың еркін жүру ұзындығымен, өткізгіштегі үйлесімділік ұзындығымен, магниттік доменнің немесе қатты фазалық эмбрионның өлшемдерімен және т.б.) сәйкес келуі керек деп саналады [8]. Бұл жағдайда бөлшектер қазірдің өзінде кванттық мөлшерлі әсерлермен сипатталады, яғни классикалық көріністер кванттық механика заңдарымен ауыстырылады. Алайда, бұл шамалар әртүрлі заттарды және бір заттың әртүрлі қасиеттерін қарастырған кезде айтарлықтай өзгеруі мүмкін. Әдетте, бұл шаманың мәні 100 нм-ден аспайды және қазіргі уақытта зерттеушілердің көпшілігі оны нанобөлшектердің максималды мөлшерінің шекарасы ретінде қолданады [2,5], бұл IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) классификациясына сәйкес келеді. Бұл мән таза шартты және тек формальды жіктеу үшін қажет.

Әдетте нанобөлшектердің екі түрі болады: әдетте 1000 атомға дейін және мөлшері 1-5 нм болатын, кластерлер немесе нанокристалдар деп аталатын реттелген құрылымның бөлшектері және диаметрі 5-100 нм болатын, 10^3 - 10^6 атомнан тұратын нанобөлшектердің өзі [13]. Алайда, соңғы анықтама тек изотропты (сфералық) нанобөлшектерге қатысты болады. Сонымен,

филиформды және ламельді бөлшектер болуы мүмкін атомдардың саны әлдеқайда көп және шекті мәннен бір немесе екі сызықтық өлшемге ие, бірақ олардың қасиеттері нанокристалды күйдегі затқа тән болып қалады. Нанобөлшектердің сызықтық өлшемдерінің бір-біріне қатынасы негізінде олар бір, екі және үш өлшемді болып бөлінеді (сәйкесінше 1D, 2 D және 3 D нанобөлшектер) [7]. Айта кету керек, егер нанобөлшектің күрделі пішіні мен құрылымы болса, онда оның сызықтық өлшемі емес, құрылымдық элементінің мөлшері тән өлшем болады. Бұл жағдайда бөлшектер, әдетте, нанокұрылымдар деп аталады, олардың сызықтық өлшемдері 100 нм-ден едәуір асады. Нанокұрылымдардың құрылымдық элементтерінің басым анизотропиясына байланысты олар бір, екі және үш өлшемді болып бөлінеді.

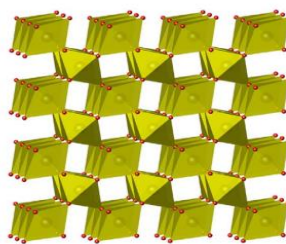
Наноматериалдардың тағы бір маңызды класы-нано-кеуекті материалдар. Олардың арасында кеуекті құрылымы 0,5-тен 2 нм-ге дейінгі цеолиттер ерекше орын алады. Цеолиттер бөліну және ион алмасу процестерінде катализатор ретінде кеңінен қолданылады.

Нанобөлшектер мен нанокұрылымдардың көптеген ерекше физикалық-химиялық қасиеттерінің болуына байланысты олардың негізінде функционалды наноматериалдарды құру үлкен қызығушылық тудырады. Жақында оксидті наноматериалдарға ерекше назар аударылды, оларға деген қызығушылық үнемі артып келеді. Бұл осындай материалдарды қолдану салаларының қарқынды дамуына байланысты.

1.2 TiO₂ модификацияларының кристалды құрылымы

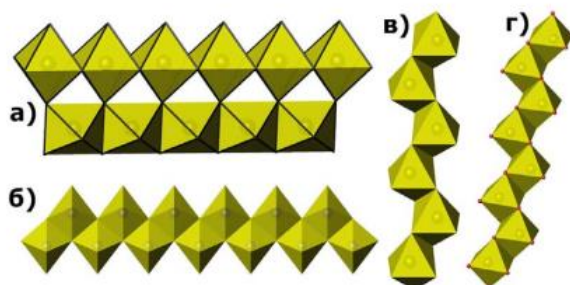
Титан диоксиді (TiO₂) табиғатта үш минерал түрінде кездеседі: рутил, анатаза және брукит, олар полиморфты модификациялар. Титан диоксидінің полиморфты модификациялары келесі кеңістіктік топтарға ие: рутил – r-TiO₂ (P₄/TRT), анатаз – A-TiO₂ (I₄/amd), брукит – b-TiO₂ (Pabc) [12]. Рутил мен анатаза тетрагональды жүйеде, брукит - ромбикада кристалданады.

Рутил жасушасындағы титан атомдары элементар жасушаның шырдары мен ортасында, оттегі атомдары негізгі жазықтықтардың диагональдары мен оларға перпендикуляр диагональдар бойымен, жасуша ортасынан өтеді. Рутил торындағы Титан деформацияланған октаэдр түрінде алты оттегі атомымен қоршалған (1.1-сурет).



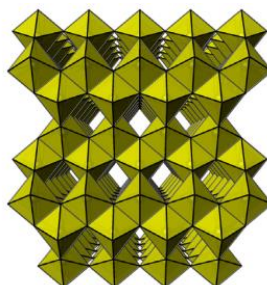
1.1-сурет – Рутилдің кристалды құрылымы

Рутил жасушасындағы екі оттегі атомы титанмен бірдей жазықтықта орналасады, ал екі оттегі атомы көрсетілген жазықтықтан жоғары және төмен $C/2$ қашықтықта орналасқан беттерде болады. Қоныстанған октаэдрлердің іргелес октаэдрлері бар екі ортақ қабырғасы бар және C осі бағытында тізбектер құрайды (1.2-сурет)



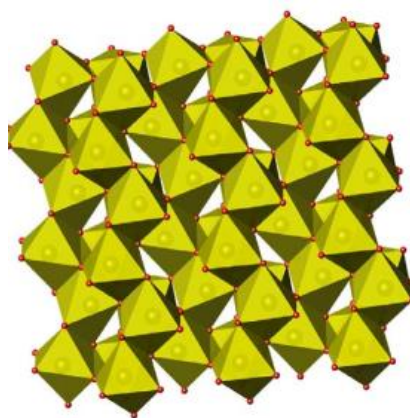
1.2-сурет – TiO_2 октаэдрлерін TiO_2 әртүрлі модификацияларындағы құрылымдарда біріктіру әдістері: а) рутил, б) анатаз, в) брукит, г) TiO_2 II (жоғары қысым фазасы)

Анатазаның кристалды торы октаэдрлердің ортасында титан атомдары бар оттегі октаэдрлерінен тұрады. Анатазаның октаэдрлері рутилден тек бір жазықтықта жатқан титан мен оттегі атомдары арасындағы қашықтықта ғана ерекшеленеді (1.3-сурет). Анатаза торындағы оттегі атомдары ең тығыз текше қаптаманы құрайды.



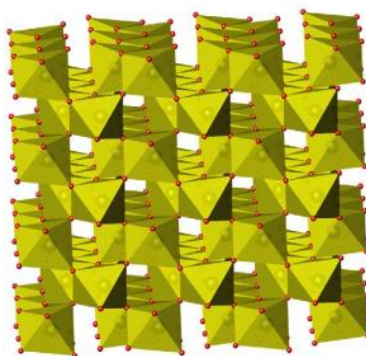
1.3-сурет – Анатазаның кристалды құрылымы

Брукиттегі оттегі атомдары (1.4-сурет) бұрмаланған төрт қабатты тығыз қаптаманы құрайды, қабаттар $\{100\}$ параллель болады. Титан атомдары октаэдрлік қуыстарда болады. Бұл ортақ қабырғалар басқа қабырғалармен салыстырғанда біршама қысқарады. Титан атомдары октаэдрлердің ортасынан біршама ығысқан ($0,2-0,1 \text{ \AA}$). Ортақ қабырғалармен байланысқан үш октаэдрдің әр тобынан екі октаэдр ось бағытында үш октаэдрмен байланысқан зигзаг тізбектерін және $\{100$ параллель Қос торларды құрайды}



1.4-сурет – Брукиттің кристалды құрылымы

Жоғарыда айтылғандай, атмосфералық қысым кезінде TiO_2 үш кристалды модификация түрінде болуы мүмкін: рутил (тетрагональды), анатаза (тетрагональды) және брукит (ромбтық). Қалыпты жағдайда TiO_2 термодинамикалық тұрақты модификациясы рутилден тұрады (1.5-сурет), ал анатаза мен брукит метастабильді болады және қызған кезде рутилге айналады [13].



1.5-сурет – TiO_2 -II жоғары қысымды фазаның кристалды құрылымы

Қатайту кезінде (бөлме температурасына дейін тез салқындату және атмосфералық қысымға дейін төмендету) бұл фаза бөлме температурасы мен атмосфералық қысым кезінде метастабильді болуы мүмкін. 4 сағат бойы 600°C температурада қызған кезде ол рутилге кері айналады.

1.3 Титан диоксидінің полиморфизмі

Атмосфералық қысым кезінде TiO_2 метастабильді модификацияларының қалыптасу процестерінің заңдылықтары қазіргі уақытта жеткілікті зерттелген жоқ. Метастабильді фазалардың төмен температурада тұрақтануына не себеп болғанын түсіндіретін бірнеше модельдер бар. TiO_2 фазалық құрамын анықтайтын негізгі фактор өлшемді фактор (артық беттік энергия мөлшері)

болып табылатын тәсіл кеңінен қолданылады [15]. Сонымен, жұмыста жүргізілген [16] нанокристалды титан диоксидінің фазалық тұрақтылығын термодинамикалық талдау кристаллиттердің мөлшері 14 нм-ден төмен болған кезде анатаздың рутилге қарағанда тұрақты екенін көрсетті. Бұл үрдіс брукитке де қатысты. Осындай факторлар ретінде синтез жүргізілетін ортада TiO_2 тиісті модификациясының тұрақтануы қарастырылады. Шындығында, әртүрлі жағдайларда төмен температурада анатазды немесе брукитті тұрақтандырудың әртүрлі механизмдері басым болуы мүмкін немесе осы механизмдердің бірлескен әрекеті көрінуі мүмкін. Айта кету керек, егер төмен температурада рутил термодинамикалық тұрақты модификациясы пайда болса, онда оның анатазға немесе брукитке ауысуы болмайды.

1.3 TiO_2 химиялық қасиеттері және қолдану аясы

Химиялық тұрғыдан титан диоксиді өте инертті. Қызған кезде оның белсенділігі артады және ол қышқылдармен, негіздермен, металдармен, сутегімен, көмірмен және т. б. сілтілі металл галогендерімен әрекеттеседі. TiO_2 полиморфты модификацияларының ішінде химиялық тұрғыдан ең белсенді анатаз, ал инертті – рутил болып келеді. Титан тұздарының ерітінділерінен негіздермен тұндыру арқылы алынған аморфты титан диоксиді $TiO_2 \cdot nH_2O$ айтарлықтай жоғары белсенділікке ие. Бөлме температурасында ол көптеген қышқылдармен әрекеттесіп, тиісті тұздардың ерітінділерін береді, ал кристалды титан диоксиді тек HF және H_2SO_4 -пен әрекеттеседі.

Бірқатар ерекше қасиеттерге ие TiO_2 кең практикалық қолданысқа ие. Титан диоксиді гетерогенді катализде [16-18], күн батареяларында сутегі мен электр энергиясын алу үшін [19-21] фотокатализатор ретінде қолданылады [22-28].

Каталитикалық белсенділікті жақсы түсіну және арттыру титан диоксидінің қасиеттерін зерттеудің негізгі қозғаушы күші болып табылады. Гетерогенді катализаторлардың көпшілігі оксид бетіне қолданылатын кішкентай металл кластерлерінен тұратындықтан, TiO_2 бетіндегі металл жүйесіне қатысты көптеген зерттеулер жүргізілді. Дәстүрлі түрде титан диоксиді V_2O_5/TiO_2 аралас катализаторының құрамдас бөлігі болып табылады, ол селективті тотығу реакцияларында қолданылады [28]. Титан диоксидінің өзі металл катализаторы үшін қолайлы ұстағыш емес, бірақ металл негізіндегі катализаторға TiO_2 -ның шамалы қоспасы оның белсенділігін едәуір арттыра алады. Бұл "жоғары металл - субстраттың өзара әрекеттесуі" деп аталатын процесс, онда металл бөлшектері тотықсыздандырылған қабаттармен ылғалданып, қалпына келеді [29]. Сонымен, титан диоксидінің бетіне қолданылатын алтынның ультра дисперсті бөлшектері CO -ны төмен температурада тотықтырады [30].

Титан диоксидінің фотоэлектрлік және фотохимиялық қасиеттері ерекше қызығушылық тудырады. Титан диоксидінің фотохимиялық қасиеттеріне үлкен

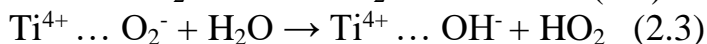
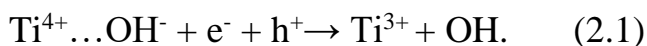
ғылыми қызығушылық тудырды себебі, қосымша энергия қолданбай титан диоксидінен электродтағы судың фотоэлектрхимиялық бөлінуіне арналған [31] жұмыс жүргізуге болады, ол бүгінгі күнге дейін жалғасуда. Өкінішке орай, титан диоксиді күн энергиясын фотохимиялық түрлендіруге арналған кішкене кванттық мүмкіндікке ие, бірақ сонымен бірге оның коллоидты суспензиясы бояғыш молекулалармен бірге күн батареяларының тиімділігін арттыратыны белгілі [32]. Бұл факт TiO_2 негізіндегі фотоэлектрхимиялық конвекторларды басқа материалдарға қарағанда экономикалық бәсекеге қабілетті деп санауға мүмкіндік берді [33].

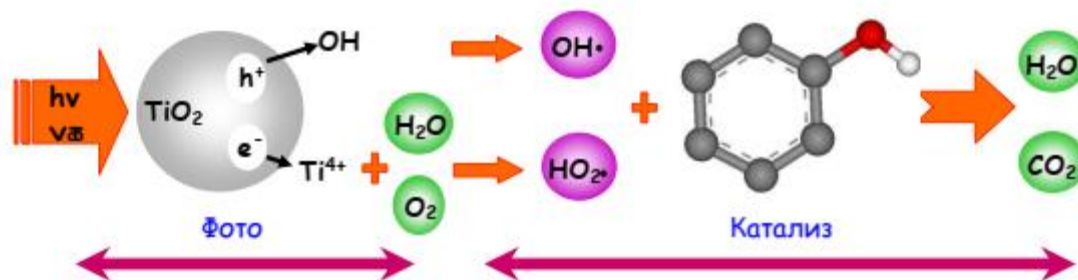
Қазіргі уақытта титан диоксидінің неғұрлым қарқынды дамып келе жатқан саласы оның фотокаталитикалық белсенділігі болып табылады. Бастапқыда TiO_2 фотокаталитикалық белсенділігі "зиянды" қасиет ретінде қарастырылды. Мысалы, TiO_2 полимер матрицасына енгізу оны соңғы дегерациялық тозуға жеткізді, бірақ кейінірек титан диоксидінің фотобелсенділігі ауада және суда органикалық ластанудың фотодеградациясы сияқты бірқатар экологиялық мәселелерді шешу үшін қолданылуы мүмкін екендігі көрсетілді. Сонымен, хош иісті қосылыстар химия өнеркәсібі мен ауылшаруашылығындағы ағынды суларды ластайтын негізгі заттардың бірі болып табылады. Ағынды суларды тазарту кезінде титан диоксидіндегі органикалық ластағыштардың фотодеградация процесі үлкен артықшылықтарға ие, атап айтқанда: экологиялық тазалық, катализдің жоғары тиімділігі, энергияны үнемдеу және судағы органикалық ластағыштардың барлық түрлерінің тиімді фотодеградациясы.

Фотокатализдің механизмін толығырақ қарастыратын болсақ, көптеген фотокатализ жұмыстарында TiO_2 , рутил және анатазаның тек екі модификациясы зерттеледі. Олардың екеуі де анатаза үшін 3,23 эВ және рутиль үшін 3,10 эВ ені шектеулі жартылай өткізгіштер (CHZZ) болып табылады. Титан диоксидінің ультракүлгін сәулеленуімен және фотонның CHZZ-ден көп энергиямен сіңуі электрон-тесік буының пайда болуына әкеледі (1.6-сурет). Егер бос зарядтар рекомбинацияланбаса, онда электрондар титан атомдарымен, ал тесіктер беттік ОН-топтарымен түсетін жер бетіне көшуі мүмкін.

Титан диоксидінің фотокаталитикалық қасиеттерін қолдану:

- Ағынды суларды тазарту [34];
- дезинфекция [35] (жұмыс бөлмелері);
- өзін-өзі тазартатын жабындар [36] (машиналық әйнек);
- мәрмәрге арналған қорғаныс жабындары [37] өте кең қолданыста.





1.6-сурет – Титан диоксидіндегі фотокаталитикалық реакция процесінің диаграммасы

Факт негізінде, TiO_2 биология мен медицинада ультракүлгін сәулемен сәулелендіру оларда ісіктің дамуын бәсеңдетуі немесе тоқтатуы сияқты қолданыстарын күтуге болады. Қазіргі уақытта фотобелсенділік пен TiO_2 қасиеттері арасында тікелей корреляция жасау мүмкін болмаса да, бірқатар параметрлер (морфология, бөлшектердің мөлшері, фазалық құрамы, кристалдану дәрежесі, ауданы және бетінің күйі, электронды қасиеттері және т.б.) оның фотокаталитикалық белсенділігіне тікелей әсер етеді [38]. Электрон саңылауының буларының пайда болуы, адсорбция және десорбция процестерінің өтуі, сондай – ақ тотығу - тотықсыздану сияқты процестердің жүзеге асырылуы осы параметрлерге байланысты. Катализатордың жоғары сипаттамаларына қол жеткізу үшін TiO_2 нанокристалды құрылымға ие болуы керек.

TiO_2 ұнтағының жоғары ақтығы, түс тұрақтылығы, көптеген еріткіштермен біркелкі араластыру мүмкіндігі бар. Алынатын титан диоксидінің негізгі бөлігі жоғары сапалы бояулар дайындау үшін, керамика, шыны, пластик, қағаз және басқа материалдар өндірісінде, ақ пигмент ретінде пайдаланылады [39]. Титан диоксиді бар бояулар өте жоғары жарық шашырау әсерімен сипатталады және материалдарды ультракүлгін сәулелерден қорғайды. Титан диоксиді мырыш оксидіне қарағанда аз уытты, сондықтан косметикалық [40] және тамақ өнеркәсібінде [41] қолданылады.

Титан диоксидінің жұқа қабықшалары бір мезгілде гидро - және олеофильділікке негізделген бірегей өзін-өзі тазарту қасиеттеріне ие, нәтижесінде TiO_2 қабатымен жабылған беттерден кез-келген ластану жаңбырмен оңай жуылады. Титан диоксиді бетінің гидрофильділігіне байланысты онымен жабылған әйнек тұманға ұшырамайды. Бұл оның әйнек, айна өндірісінде, плиткаларды жабу үшін қолданылуына негізделген.

Титан диоксиді пленкалары айтарлықтай сыну коэффициентіне ие, сонымен қатар оптикалық мөлдірлікке, ағартқыш және басқа оптикалық жабындарды жасау үшін қолданылады [42]. Рутилдің монокристалдары жоғары сыну коэффициентіне ие (алмазға қарағанда үлкен), сондықтан оларды жартылай қымбат тастар ретінде пайдалану қызығушылық тудырады.

Нанокристалды титан диоксиді сонымен қатар CO , NO_2 және т.б. газдарға газ сенсорлары үшін материал ретінде қолданылады [43,44]. Титан диоксиді жоғары диэлектрлік тұрақты, сондықтан оған негізделген фильмдерді

электроникада қолдануға болады, мысалы, варисторларда [45]. Ол медицинада биосәйкес сүйек имплантаны ретінде маңызды рөл атқарады [46,47]. Нанокристалды TiO_2 мөлдір магниттік жабындар үшін перспективалы материал болып табылады [48,49], МОП (металл-оксидтер өткізгіші) [50], сондай-ақ, литий батареялары мен электрохромды құрылғыларда қолданылады [51]. TiO_2 -барий титанатыналу үшін (BaTiO_3) - ең маңызды электрокерамикалық материал прекурсор материал болып табылады.

Титан диоксидінің (NT) нанотүтікшелері, әдетте, су тасымалдайтын лаптаушы заттардың, қоздырғыштардың фотоэлектрокаталитикалық деградациясы үшін [51], сондай-ақ қоршаған ортаның ластануымен немесе ауруларымен байланысты ұшпа органикалық қосылыстардың (VOC) каталитикалық зондтау үшін зерттеледі. Титан диоксиді (TiO_2) - бұл су фотокатализі үшін қажет жартылай өткізгіш, өйткені оның тыйым салынған аймағының ені мен жолақтың жиектерінің орналасуы Фото индукцияланған тотығу үшін өте қолайлы. Электрохимиялық анодтау-реттелген аморфты NTS массивтерін қалыптастырудың қарапайым әдістерінің бірі [52]. Аморфты NT-нің кездейсоқ атомдық орналасуы олардың кристалды әріптестеріне қарағанда әлсіз фотоэлектрокаталитикалық мінез-құлықты көрсетеді. Тазарту, әдетте, күшейтілген зарядпен және / немесе көптеген заряд тасымалдаушыларымен нақты кристалды құрылымдарды құру үшін жасалады [53].

Біздің білуімізше, электрохимиялық қасиеттерді арттыру үшін NTS кристалды құрылымының дамуы туралы ешкім хабарлаған жоқ. Бұл зерттеуде біз олардың электрохимиялық қасиеттерін салыстыру және күшейтілген электрохимиялық реакциямен кристалды құрылымды анықтау үшін ақаулы кристалды NTS (2% H_2/N_2 -NTS) және аралас оксидті анатаза-рутилді NTS (O_2 -NTS) алдық.

Бұл зерттеу әртүрлі NTS кристалды құрылымдарының пайда болуына әкелетін маңызды факторлар туралы, сондай-ақ NTS-тің осы ерекше құрылымдарын айтарлықтай әр түрлі электрохимиялық қасиеттерін көрсететін факторлар туралы хабарлайды.

Түбегейлі жаңа сипаттамалары бар материалдарды жасау наноөлшемді құрылымдарды алумен тығыз байланысты. Бұл атом-молекулалық деңгейде реттелетін және құрылымдық материалдар үшін қол жетімді емес қасиеттері бар құрылымдарды синтездеуге мүмкіндік беретін бірқатар жаңа әдістерді жасау арқылы мүмкін болды. Күн энергиясының электрохимиялық түрлендіргіштері үшін фотанодтар ретінде салыстырмалы түрде жұқа (бірнеше жүз нм) фотоактивті қабатта көрінетін жарықты тиімді сіңіретін $\text{A}_{\text{IV}}\text{B}_{\text{VI}}$ типті жартылай өткізгіш қосылыстар перспективалы болуы мүмкін.

Осы жартылай өткізгіштерде күн сәулесінің энергиясын түрлендірудің тиімділігін арттыру үшін олардың бетін түрлендірудің әртүрлі әдістерін қолдануға болады, мысалы, жартылай өткізгіш наногетероқұрылымдарды құру, сондай-ақ жартылай өткізгіштердің немесе металдардың, өткізгіш полимерлердің нанобөлшектерін (кванттық нүктелер) тұндыру және т. б. шағын өлшемді бөлшектер үлкен бөлшектерге қарағанда каталитикалық тұрғыдан

белсенді болғандықтан, жартылай өткізгіштердің беттік наноөлшемді бөлшектерінің осындай материалдарда болатын фотоэлектрохимиялық процестердің тиімділігіне оң әсерін күтуге болады.

Жаңа нанокөміртекті материал-графеннің пайда болуымен оны литий-ионды аккумуляторлар үшін электродты материал ретінде пайдалану бойынша жұмыстар пайда болды [55], отын элементтеріндегі катализаторлардың тасымалдаушысы [56], сондай-ақ оның негізінде фотоэлектрохимиялық жасушалардағы анод пен катодтың негізгі материалы [57-60].

Әр түрлі қосылыстарды анықтау үшін оларды пайдалану мүмкіндігін бағалау үшін материалдардың электрохимиялық қасиеттері зерттелді. Әдебиетте биосенсорлық платформалар ретінде қолданылатын бірқатар материалдарды табуға болады, мысалы, көміртегі материалдары, полимерлер және алтын. Алайда металл оксидтері мен металл нанокұрылымдары кеңінен қолданылады. Титан диоксидінің нанотүтікшелері (TNT) - бұл биосенсорлық платформалар ретінде қолданылатын өте тартымды электродты материалдар, олар сенсорлық технологияда көптеген пайдалы қасиеттерге ие: үлкен бет, жоғары биоактивтілік, биоактивтілік, жылу тұрақтылығы, коррозияға төзімділік, бактерияларды отарлау қабілеті, дәрі-дәрмектермен, ферменттермен және антиденелермен иммобилизация [62], [63]. Бұл құрылымдарды: электрохимиялық тотығу, өрнек әдісі және гидротермиялық өңдеу алуға болады. Ең арзан және жиі қолданылатын әдістердің бірі-электр өрісі арқылы электролит ерітіндісінде жасалған анодтау. Осы әдіспен алынған матрицаның параметрлері көптеген факторларға байланысты: фторид иондарының концентрациясы және анод потенциалы, процесс уақыты, рН және электролит түрі [64],[65], [66]. Ti/TNT қасиеттері әртүрлі атмосфераларда термиялық өңдеумен жақсарады, бұл TiO₂-ны аморфты пішінге (бастапқыда нанотүтікшелерде болады) рутилдің және/немесе анатаздың кристалды формасына айналдыруға мүмкіндік береді [67]. Аморфты нанотүтікшелердің анатазаға кристалдануы шамамен 300 °С температурада жүреді, ал рутил шамамен 450-550 °С температурада пайда болады [68], [69]. Рутилдің пайда болуы алдымен титан субстраты мен TiO₂ нанотүтікшелері арасында, содан кейін нанотүтікшелердің жоғарғы жағында және соңында олардың барлық көлемінде болады. TNT морфологиясы 600 °С-тан аспайтын жану температурасында тұрақты болып қалады. Осы температурадан жоғары нанотүтікшелер титан фольгамен байланысқан жерде деформациялана бастайды. 700-800 °С-та нанотүтікшелі құрылым толығымен жойылып, дәндердің тұрақты емес пішінін қалдырады, бұл рутилдің өзгеруіне анатаздың жоғары пайызымен және рутилдік дәндердің тез өсуіне алып келеді [71]. Күйдірудің маңызды артықшылығы - бұл оттегі бос орындарының пайда болуына әкеледі, бұл TNT өткізгіштігінің жақсаруына әкеледі және осылайша t_{i4+} - t_{i3+} - ке айналдыруға байланысты зарядтың тасымалдануын жеңілдетеді. Электропроводность TiO₂-x пропорциональна количеству кислородных вакансий. Зерттеулер көрсеткендей, аргонды тазарту TiO₂-де

ауада, оттегіде немесе азотта күйдіруден гөрі оттегі бос орындарын көбірек шығарады [72], [73].

Қазіргі уақытта бекітілген биіктіктегі TNT құрылымының электрохимиялық сипаттамасы және аргон атмосферасында тазартылған және тазартылмаған нанотүтікшелердің әртүрлі диаметрлері немесе керісінше, осы жұмыста сипатталған бекітілген диаметрмен әртүрлі биіктіктердің нәтижелері бұл жұмыста жарияланған жоқ. Көптеген еңбектерде күйдіру температурасының [74], [75], бірсатылы және екі сатылы термиялық өңдеудің әсері салыстырылды [76], ерітінділер құрамының әсері [77], фторид иондарының концентрациясы, анодпотенциалы және уақыт [78], [79] нанотүтіктердің электрохимиялық қасиеттеріне әсері зерттелді.

Авторлардың алдыңғы зерттеулерінде [80] тазарту атмосферасының TiO_2 нанотүтікшелерінің электрохимиялық қасиеттеріне әсері зерттелді, аргон күйдірген субстраттар ең жақсы өткізгіштікпен сипатталды, сондықтан ұсынылған зерттеуде дәл осы атмосфера қолданылды.

Бұл жұмыстың мақсаты титан диоксиді нанотүтікшелерінің электрохимиялық қасиеттеріне геометриямен тазарту температурасының әсерін зерттеу болды. TNT құрылымдары аргон атмосферасында екі температурада (450 және 550 °C) күйдірілді. Сонымен қатар, эталон ретінде TiO_2 қабатын электрохимиялық зерттеу жүргізілді. Термикалық модификациядан кейін TNT-ның электрохимиялық белсенді бетінің (EASA) ауданын есептеу үшін калий феррицианидін амперометриялық анықтау жүргізілді.

Бояғыш сезімтал күн батареялары (DSSCs) үлкен назар аударарлықтай, өйткені олар қаржылық жағынан қауіпсіз және жерге ыңғайлы, тиімділігі қарапайым кремний элементтерінің тиімділігімен бірдей [81]. Бояуға сезімтал күн элементі индий қалайы оксидінің (ITO) әйнек субстратындағы TiO_2 бояғышымен сіңірілген нанопорлы қабаттан немесе фторменлегіріленген қалайы оксидінен (FTO), тотықтырғыш электролиттерден және антиоэлектродтан тұрады [82]. Бөлу шекараларында электрондардың ағып кетуінсіз бір бағытты заряд ағыны энергияны түрлендірудің жоғары тиімділігі үшін қажет. Содан кейін зерттеушілер бояғышқа сезімтал күн элементтерінде TiO_2 қолдануды зерттей бастады; бұған TiO_2 нано-сымдар, нано-торлар және TiO_2 анодталған нанотүтікшелер (ATNTs) кіреді, олар пленка арқылы электронды тасымалдауды жақсартудың қызықты процесі болуы мүмкін. Тиімді бояғыш-сезімтал күн элементін қалыптастыру үшін нанобөлшектер [83], реттелген мезоқұрылымды материалдар [84], бір өлшемді құрылымдық материалдар (нанород, нанопроволока және нанотрубка) [84-86] сияқты әртүрлі морфологиясы бар фото-анодты материалдар кеңінен зерттелді. Қазіргі уақытта бояғышқа сезімтал күн батареялары үшін жоғары тиімді фотоэлектрод бояу молекулаларының көп мөлшерін жүктеу үшін жоғары беткі аймақты ғана емес, сонымен қатар жарық жинау және жылдам электронды тасымалдау үшін арнайы микроқұрылымды қажет етеді [87]. Алдыңғы жылдары полимер материалдарына олардың қатты күйдегі батареяларда, отын элементтерінде, ақылды терезелерде, датчиктерде және электрохимиялық құрылғыларда

ықтимал қолданылуына байланысты көбірек көңіл бөлінді [88]. Көптеген зерттеушілер полиэтиленоксид (PEO), полиметилметакрилат (PMMA), поливинилхлорид (ПВХ) және поливинилацетат (PVA) сияқты әртүрлі негізгі полимерлерде жұмыс істеді. Әр түрлі зерттелген гомополимерлер арасында полиэтиленоксид электронды жұптардың жоғары концентрациясы мен жылдам сегменттік динамиканың нәтижесінде Жұлдызды ион тасымалдау қасиеттерін көрсетеді. Полиэтиленоксид шамамен 60%-тік бөлме температурасында жоғары кристалдану деңгейіне жетеді. Полимерлі қоспалар материалдардың қасиеттеріне және оларды қолдануға қойылатын жаңа талаптарды орындаудың практикалық және тиімді әдісін көрсетеді [89]. Полимерге тұз қосу жылжымалы иондарды қамтамасыз етеді, ал полимерлі негізгі тізбектер полимерлі электролиттердің иондық тасымалдау процесінде шешуші рөл атқарады. Осы себептерге байланысты біз осы зерттеуде жиналған барлық 6 ұяшық үшін электролит ретінде полимер қоспасын таңдадық.

Катализденетін электрод өндірісінде қолданылатын белгілі материалдардың ішінде [90] полианилинмен қапталған FTO әйнегі антиэлектрод ретінде таңдалды [91]. Анодталған TiO_2 нанотүтікшелерін алу үшін фторид иондары болуы керек электролиттердің екі түрі қолданылды: біріншісі-сулы, екіншісі-сулы емес. Сондай-ақ, бірінші тип TiO_2 (> 1 мкл) қысқа нанотүтікшелерді құрайтыны белгілі, ал екіншісі өте ұзақ өседі [92-97]. Бұл жұмыста бояғыштарға сезімтал күн элементтерінде фотоанод ретінде пайдалану үшін ұзындығы бір микроннан асатын әртүрлі морфологиялық анодталған TiO_2 нанотүтікшелерін алудың сулы емес жолдары таңдалды.

Мезопорлы титан диоксиді (TiO_2) бояуымен сенсублизацияланған күн энергиясын түрлендіргіштер кремний негізіндегі күн элементтерімен салыстырғанда көптеген артықшылықтарға ие [98]. Сенсублизацияланған нанокристалды TiO_2 негізіндегі күн элементтері туралы алғашқы мәліметтер 1991 жылы алынды [99] және көптеген зерттеулер осы элементтердің тиімділігін арттыруға бағытталды [100]. Анатаза түріндегі титан диоксиді қазіргі уақытта ең көп қолданылатын жартылай өткізгіштердің бірі себебі, бұл оның қол жетімділігіне, арзан бағасына, экологиялық қауіпсіздігіне және химиялық төзімділігіне байланысты [101]. Қазіргі уақытта зерттеулер негізінен TiO_2 жартылай өткізгіш қасиеттерін көрінетін спектрлік диапазонда және фотокаталитикалық белсенділікте сіңірумен байланысты атап айтқанда әртүрлі металдармен және бейметалдармен допинг арқылы [102] оптикалық-электронды сипаттамаларды жақсарту мақсатына бағытталған [103]. Фотоэлектрлік түрлендіргіштерде анод материалы ретінде сенсублизацияланған TiO_2 қолдану саласындағы соңғы жұмыстар жартылай өткізгіштің тыйым салынған аймағының енін ұлғайтуға арналған [104.], өйткені бұл алшақтықтың төмендеуі бояғыштың фотокаталитикалық тотығуы нәтижесінде жасуша тұрақтылығының төмендеуіне әкеледі [105] электронды тесік жұптарының рекомбинациясын Nb^{5+} , Ga^{3+} және Y^{3+} иондарын TiO_2 тор торларына 2% дейін қосу арқылы басқаруға болатындығы туралы хабарлайды. Осы тұрғыда біз күн энергиясын эозин-у-сенсублизацияланған күн

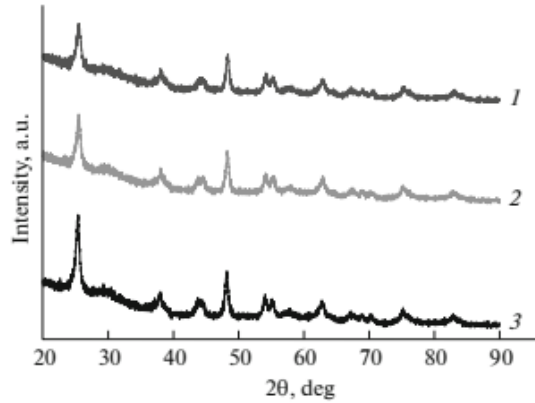
элементтеріне айналдыру тиімділігін анод материалы ретінде TiO_2 нанотүтікшелеріне және катод материалы ретінде графенопланопластинге айналдырдық.

TiO_2 нанотүтікшелері гидротермальды синтез әдісі кейіннен күйдіру арқылы дайындалды. Прекурсор ретінде рутил түрінде кристалданған [106] TiO_2 -нің P-202 (P-02) маркалы ұнтақты қолданды. Легірлеу иондары, Y және Co, 5% моль концентрациясына дейін жаңа дайындалған титан қышқылының ұнтағын иттри нитратының және кобальт нитратының ерітінділерімен сіндіру арқылы қол жеткізілді. Анод индий-қалайы оксидінің (ITO) композициялық әйнегінің бетіне таза және легірленген TiO_2 нанотүтікшелері бар пастаның берілген көлемін қолдану арқылы жасалды. Содан кейін анод эозинмен сіндірілді, өйткені бұл бояумен сенсбилизацияланған күн элементтері арзан қол жетімді бояғыштардан асып түсетіні белгілі [107]. Сонымен қатар, [108] эозиннің молекулалық құрылымын сәл өзгерту арқылы оның TiO_2 бетіндегі адсорбциясының тиімділігін бақылауға болатындығы туралы хабарланды, бұл күн батареяларының тиімділігін қосымша бақылауды қамтамасыз етеді.

Катодты функцияны мыжылған графен негізінде электрод атқарды, өйткені өте жақсы электр өткізгіштігі бар графен зарядтың берілу кедергісін төмендетеді (RKI). Мысалы, бұл туралы [109], бұл RKI термикалық қабыршақтану графеннің таразы - $11,7 \text{ ом см}^2$, бұл Pt-электродтарының мәнімен салыстырылады ($6,5 \text{ ом см}^2$). Жұмыста сипатталғандай [110], ITO әйнегінің бетіне айналдыру жабыны [111] әдісімен жағылып және органикалық қалдықтарды кетіру үшін 450°C температурада 10 минут күйдіріле отырып, графен қабығының коллоидты ерітіндісі дайындалды, сур-1 иттриймен және кобальтпен қоспаланған TiO_2 (1.7-сурет) таза нанотүтікшелері мен нанотүтікшелердің рентгендік құрылымдық суреттері ұсынылған, тән дифракциялық шыңдар, $2\theta = 25,35^\circ$ кезінде байқалады, $37,8^\circ$ және $48,05^\circ$, TiO_2 нанотүтікшелеріндегі жазықтық аралық қашықтықтар анатаза торындағы (101), (004) және (200) ұшақтарға сәйкес келетіндігін көрсетеді [15].

TiO_2 иттриймен (TiO_2/Y) және кобальтпен (TiO_2/Co) допинг рентгендік шыңдардың көрінісін өзгертпейді, бұл иттриум мен кобальттың бастапқы кристалды торға біртекті қосылғанын көрсетеді. TiO_2/Y рентгенографиясындағы шыңдардың қарқындылығы таза TiO_2 -ге қарағанда төмен, бұл кристалл торында легірленген иондардың пайда болуымен байланысты, өйткені иттрий және кобальт иондары TiO_2 тор ұяшығындағы Ti^{4+} иондарын алмастыра алады.

Кристаллит өлшемдері мен элементар ұяшық параметрлерінің мәндерін пайдалану, таза TiO_2 нанотүтікшелері үшін және иттриймен және кобальтпен қоспаланған Шеррер [113] формуласы бойынша есептелген, иттрий және кобальт иондарының радиусы титан иондарының радиусынан өзгеше болғандықтан бұл металдармен допинг кристалл торының параметрлерінің жоғарылауына және кристаллит мөлшерінің төмендеуіне әкелетіні анықталды.



1.7-сурет – Титан диоксидінің таза және легіріленген нанотүтікшелерінің дифракциялық суреттері TiO_2 : (1) мазмұны TiO_2/CO , (2) TiO_2/G , және (3) TiO_2

Зерттеудің мақсаты титанның анодты тотығуымен титан диоксиді (TiO_2) нанотүтікшелерін алу, TiO_2 нанотүтікшелерінің анодты түзілу механизмін зерттеу және олардың синтезінің оңтайлы жағдайларын анықтау болды. Қолданылған анодтау кернеуінің TiO_2 нанотүтікшелерінің морфологиясына әсері зерттелді. Бұл электролиттегі нанотүтікшелерді синтездеудің оңтайлы шарттары анодтау уақыты 70 минут болған кезде 30 В кернеуі екендігі анықталды. Бұл жағдайда түтікше диаметрі шамамен 200 нм және түтіктердің ұзындығы шамамен 350 нм болатын нанотүтікшелер алынды. Нанотүтікшелер қабырғаларының орташа қалыңдығы 50-70 нм – ден аспады, нанотүтікшелер арасындағы орташа қашықтық 100 ± 10 нм-ден аспайды. Нанотүтікшелердің пайда болуы аморфты титан оксидінің аралық тосқауыл қабатын қалыптастыру арқылы 3 кезеңде жүретіні анықталды. Синтезделген нанотүтікшелерде 500°C температурада күйдіру кезінде анатаза фазасына кристалданатын рентгеноаморфты құрылым бар.

Наноөлшемді материалдар әдеттегі материалдардан түбегейлі ерекшеленеді [114,115]. TiO_2 нанотүтікшелерінің жоғары ұйымдастырылған, тігінен бағытталған массивтері, оның морфологиясы бастапқы материалдың геометриялық параметрлерін қатар өзгертпестен үлкен ішкі бетті қамтитын титанның анодты тотығуымен синтезделген материал болып табылады.

Бұл массивтердің бағдарланған табиғатынананотүтікшелер үшін беттер арасындағы векторлық зарядты тасымалдау кезінде электрондардың ену жолдарын ерекше етеді. TiO_2 нанотүтікшелерінің массивтері зарядты тасымалдау мен тасымалдаушы тіршіліктің ерекше қасиеттеріне ие, олардың ішінде оларды сенсорларда қолдану [116-118], бояғыштармен сенсублизацияланған күн элементтерінде [119-122], судың фотоэлектролизімен сутегін алуда [123-125] әртүрлі озық қосымшаларда қолдануды көздейді. Нанотүтікшелердің өздігінен ұйымдастырылған морфологиясы фотобелсенділіктің нақты сипаттамалары бар материалдарды алуға мүмкіндік береді [126]. Бұл жұмыста TiO_2 нанотүтікшелерінің өзін-өзі

ұйымдастыру процесі, қолданылатын анодтау кернеуінің және кейінгі күйдіру температурасының құрылымға әсері зерттелді.

Қазіргі уақытта титан диоксидінің кеуекті қабықтарын зерттеу көптеген зерттеушілердің назарын аударады. Нанокұрылымды материалдар барлық басқа материалдардан қасиеттері бойынша айтарлықтай ерекшеленетіні белгілі. Тігінен бағытталған құбырлы құрылымы арқасында титан диоксиді пленкасы, электрохимиялық әдіспен синтезделген, үлкен меншікті беті бар, сондай-ақ бірегей химиялық және физикалық қасиеттерге ие. Высокая каталитическая активность TiO_2 жоғары каталитикалық белсенділігі әртүрлі газ тәрізді және сұйық ортаны улы ластанудан тазарту процестерін жүзеге асыруға мүмкіндік береді, нәтижесінде улы емес өнімдер пайда болады [127]. Сондықтан титан диоксиді адсорбциялық және фотокаталитикалық процестерде кеңінен қолданылады.

Титан диоксидінің жұқа қабықтарын алу үшін әртүрлі әдістер қолданылады (PVD, CVD, EPD) [128,129], бірақ титан диоксидінің тығыз жабындарын алудың ең қарапайым және үнемді әдісі анодты тотығудың электрохимиялық әдісі болып табылады [130]. Сонымен, электрохимиялық Анодтау жағдайларын өзгерту, оксид қабатының құрылымын басқаруға болады, бұл әдісті одан да тартымды етеді. Осылайша, анодтық тотығу әдісімен синтезделген оксид қабаты жақсы электрлік, механикалық және химиялық қасиеттері, оны әртүрлі салаларда қолдануға жарамды етеді [131-132].

Құрылған титан оксидінің құрылымы бірқатар параметрлерге байланысты, мысалы: субстрат морфологиясы, электролит құрамы, температура және тұндыру уақыты және т. б. Алайда, TiO_2 нанопорлы құрылымының сипаттамаларын анықтайтын негізгі параметр-кеуектердің диаметрі – олардың ұзындығы, қабырға қалыңдығы, орау тығыздығы және т. б. анодтау режимі және анодтау потенциалының мәні болып табылады.

Көп жағдайда нанопорлы титан оксиді негізіндегі жабындар анодтаудың тұрақты кернеуінде, яғни потенциостатикалық режимде алынады [133,134]. Титан диоксиді нанотүтікшелерінің жоғары реттелген массивін импульсті анодты тотығу арқылы алу әдісі белгілі [135]. Бұл әдіс нанотүтікшелер массивтерін ретке келтірілген орналасумен алуға мүмкіндік береді. Алайда, ол кеуектердің геометриялық параметрлерінің төмен репродуктивтілігіне ие [136] жұмыста жоғары реттелген титан оксидінің құрылымы 0,001–10 Гц жиілік диапазонында тұрақты және ауыспалы (импульстік) токтың гальваникалық жасушасына балама қолдану арқылы синтезделетіні көрсетілген. 100 Гц – 1 МГц жиілік диапазонында анодтау кернеуінің тұрақты компонентіне ауыспалы компонентті енгізу жүзеге асырылатын нанопорлы TiO_2 синтез режимі бұрын зерттелген жоқ. Бұл мақалада нанопорлы TiO_2 негізіндегі жабындардың морфологиялық сипаттамаларын зерттеу және салыстыру жүргізілді, сонымен, тұрақты компонентке электрод кернеуінің ауыспалы компонентін қолдану режимінде, потенциостатикалық режимде де синтезделеді.

Титан физиологиялық тұрғыдан тәуелсіз металдар тобына кіреді (алюминий, титан, цирконий, ниобий, тантал), яғни қоршаған ортадағы (тамақ,

су және т.б.) мұндай заттардың көп мөлшері ұзақ уақыт бойы адамның мүшелері мен тіндерінде теріс реакциялар туғызбауы мүмкін. Сондықтан физиологиялық тұрғыдан бей-жай металдар биосәйкестік тұрғысынан имплантаттар мен протездер жасау үшін ең қолайлы материалдар болып табылады [137]. Титанды әртүрлі медициналық құрылғылардың негізі ретінде кеңінен қолдану тантал, ниобий және цирконийдің әлемдік қорлары титан қорларынан бірнеше есе төмен екендігіне және нәтижесінде олардан шығарылатын өнімнің өзіндік құны өте жоғары екендігіне байланысты.

Жер қыртысында таралуы бойынша титан тоғызыншы орында. Конструкциялық материалдар үшін негіз ретінде ол алюминий, темір және магнийге жол беріп, төртінші орында тұр [138]. Алайда, титанды өсімдіктер дерлік сіңірмейді адамдар мен жануарлардың денсаулығы үшін қажетті элемент емес. Титанды адамдар үшін қауіпті канцерогендік немесе мутагендік элемент ретінде сипаттайтын мәліметтер жоқ.

Табиғатта, еркін түрде, титан пайда болмайды және тұрақты оксидті қосылыстар түрінде болады. Титан негізіндегі ең көп таралған минералдар-рутил, анатаза, брукит. Аталған минералдарда титан титан диоксиді түрінде ұсынылған. Сондай-ақ титан негізіндегі минералдар тобына перовскит, ильменит және т.б. кіреді.

Титан диоксиді-тетравалентті титанның амфотериялық оксиді. Жыл сайын өндірілетін титан минералдарының негізгі көлемі титан диоксиді өндірісі (таза титан өндірісіне титан кенінің шамамен 5% - ы кетеді). Жоғары дисперсті титан диоксиді әлемдік нарықта ең танымал тауар болып табылады. Титан диоксидін өндіруге арналған минералды шикізат-құрамында титан бар кендер: рутил, анатаз, ильменит.

Рутил және анатаза-титан диоксидін өндіруге арналған ең жоғары сапалы шикізат. Бұл түрлердегі титан диоксидінің мөлшері сәйкесінше 92-98 және 90-95% құрайды. Ресей Федерациясының аумағында тек ильменит кен орындарын игеру басым. Ильменит-бұл химиялық тұрғыдан негізінен титан мен темір оксидтерінің қоспасы болып табылатын кен. Титан диоксиді-қазіргі заманғы Өнеркәсіпте қолданылатын маңызды Бейорганикалық қосылыстардың бірі [139]. Титан диоксидінің бірегей қасиеттері әлемдік экономиканың түрлі секторларындағы техникалық прогресс деңгейін айқындайды. Титан диоксидінің ең көп таралған үш негізгі кристалды модификациясы-анатаза, рутил және брукит. Анатаза мен рутилдің кристалдық торлары тетрагональды сингонияға ие, ал брукита ромб тәрізді.

Титан диоксидінің аталған полиморфты модификацияларының кристалды құрылымының негізі TiO_6 октаэдрлері болып табылады. TiO_6 октаэдрлерінің орналасуы оларға ортақ жиектерге немесе шыңдарға ие болуға мүмкіндік береді. Рутилде, мысалы, бір октаэдрде 2 жалпы қабырға болады, ал анатазада - 4. Кристалл торларының бұл ерекшелігі анатаза мен рутилдің сипаттамасындағы айырмашылықтың себебі болып табылады. Құрылымдық модификациядағы титан диоксиді брукит ромбтық кристалды жүйеге жатады. Брукит құрылымында әр октаэдрдің екі іргелес октаэдрі бар ортақ қабырғалары

бар. Алайда, брукиит фазасындағы октаэдрлер басқа кристалды модификациялармен салыстырғанда аз ұзындыққа ие. Анатаза мен рутилмен салыстырғанда, брукииттің кристалды торы бірлік ұяшықтың күрделі құрылымымен, үлкен көлемімен және нәтижесінде тығыз деп аталады. Осы ерекшеліктерге байланысты брукиит түріндегі титан диоксиді өнеркәсіптік және тәжірибелік мақсаттарда сирек қолданылады [140]. Рутил-ең көп таралған титан минералдарының бірі. Химиялық құрамы бойынша рутил-бұл титан диоксиді, бірақ екі есе молекулалық салмағы бар, яғни бұл Ti_2O_4 диммер. Кәдімгі рутилдің тығыздығы 4,18-ден 4,28 г/см³-ге дейін. Рутил титан диоксидінің құрылымдық модификациясы ең берік және жоғары температуралы (рутилге фазалық ауысу температурасы 850 – 900 °C), ал анатаз төмен температуралы (850 °C дейін) және каталитикалық ең белсенді фаза [141].

Оптикалық, электрлік және фотокаталитикалық қасиеттері

Әдебиеттерге сәйкес, титан диоксидінің тыйым салынған аймағының ені жартылай өткізгіш ретінде оның құрылымдық өзгеруіне байланысты. Анатаза үшін бұл мән 3,2 эВ, рутил үшін – 3,0 эВ, брукиит үшін – 3,3 эВ [8] екені белгілі. Титан диоксидінің күн сәулесінің сіңіру спектрі ультракүлгін аймақпен шектелетіні белгілі (жарықтың толқын ұзындығы 400 нм-ден аз). Осылайша, қоспасыз титан диоксидінің фотокаталитикалық қасиеттерін белсендіру үшін ультракүлгін сәулемен сәулелендіру қажет. Титан диоксидінің сіңіру спектрін кеңейту (тыйым салынған аймақты ауыстыру) фотокаталитикалық процестерді белсендіру үшін күн сәулесінің энергиясын пайдалануға мүмкіндік береді.

Қазіргі уақытта титан диоксидінің электронды құрылымы жақсы зерттелген [142]. Валенттік аймақ оттегінің сыртқы р-электрондарынан тұрады, өткізгіштік аймағының түбі негізінен қоздырылған титан иондарынан тұрады [143]. Титан диоксидінің электрондық қасиеттері үшін донор ретінде жартылай қалпына келтірілген титанның болуы ерекше маңызды. Қалпына келтірілген титан деңгейі ~ 0,2-0,8 эВ өткізгіштік аймағынан төмен орналасқан [144]. Бұл қалпына келтірілген титанның болуы, көп жағдайда титан диоксидінің өткізгіштігін анықтайды.

Легірленбеген рутилдер мен анатазалардың меншікті кедергі диапазоны 104-107 Ω·см-ге тең, бірақ қалпына келтірілген титанды қалыптастыру кезінде диапазон анатаза фазасы үшін 101 Ω·см-ге дейін және рутилдер фазасы үшін 102 Ω·см-ге дейін азаяды [145]. Титан диоксидінің құрылымы өткізгіштікке тікелей әсер етеді. Себебі титан диоксидінің электронды қасиеттері негізінен кристалды құрылымға және қалпына келтірілген титанның болуына байланысты.

Интерфейсіндегі жартылай өткізгіш ретінде титан диоксиді жартылай өткізгіш электролит кеңістіктік заряд аймағында иілуге ие. Бұл иілу бетінде өздігінен пайда болады және рутил фазасына қарағанда анатаза фазасында тік иілу болады [146]. Бұл титан диоксидінің беті анатазаның құрылымдық модификациясында фотогенерация процесінде аймақтардың иілісі арқылы құрылымнан өткен тесіктерді алады. Рутил фазасындағы титан диоксидінің

бетіне жақын жерде пайда болған тесіктер мен электрондар өтетіні белгілі [147].

Құрылымдағы қоспалардың болуы тесіктер мен электрондардың концентрациясының жоғарылауына да, төмендеуіне де ықпал етуі мүмкін. Сондықтан қоспалардың болуы көлемдік заряд аймағының иілу тереңдігіне және титан диоксидінің фотокаталитикалық белсенділігіне айтарлықтай әсер етеді [148]. Титан диоксидінің фотокаталитикалық қасиеттері электромагниттік сәулеленудің әсерінен электрон-тесік жұптарының пайда болу процесіне негізделген, олар бөлшектер бетіне шыққан кезде адсорбцияланған молекулалармен тотығу реакциясына енеді. Бұл процесс барысында электрондар мен тесіктердің бір бөлігі титан диоксидінің көлемінде де, бетінде де қайта құрыла бастайды. Дәл осы рекомбинация фотокаталитикалық процестің тиімділігіне теріс әсер етеді, өйткені ол тотығу реакцияларының ағу аймағынан электрон саңылауларының жұптарын шығарады.

Барлық полиморфты модификациялардың ішінде анатазаның құрылымдық модификациясында титан диоксиді ең үлкен фотокаталитикалық белсенділікке ие екендігі белгілі [149,150]. Анатаза фазасының жоғары фотореактивті белсенділігі Ферми деңгейінің жоғары орналасуымен байланысты, бұл бөлшектердің бетіндегі гидроксил топтарының көбеюінен және оттегін сіңіру қабілетінің төмендеуінен тұрады [141]. Алайда, кейбір басылымдарда анатаза және рутил фазалары бірдей белсенділігі бар фотокаталитикалық процестер туралы ақпарат бар [142]. Сондай-ақ, рутилдің құрылымдық модификациясын фотокаталитикалық тұрғыдан титан диоксидінің ең белсенді фазасы ретінде көрсететін эксперименттердің нәтижелері бар [143].

Кейбір зерттеу топтары анатаза фазасына негізделген фотокаталитикалық жүйелердің тиімділігін атап өтеді (массаның 70% - ы 80% құрайды.) және рутила (30 масс 20%) катализаторлармен салыстырғанда тек анатаза фазасына негізделген [144]. Әдеби деректердің аталған айырмашылықтары, шамасы, эксперименттердің ерекшеліктерімен, қолданылатын ұнтақтың сипаттамаларының айырмашылығымен (бөлшектер мен кристаллиттердің мөлшері, нақты беті және т.б.), сондай-ақ фотокаталитикалық реакция нәтижелерін бағалаумен байланысты. "Evonik Industrials" (Германия) шығарған P25 титан диоксиді негізіндегі әйгілі фотокатализатор сәйкесінше 20% және 80% пропорциясында рутилден және анатазадан тұрады. P25 фотокатализаторы аналогтардан жоғары белсенділікті көрсететін фотокаталитикалық реакциялар бар, олар тек анатаза немесе рутил фазасынан тұрады [145]. P25 катализаторының тиімділігі әртүрлі құрылымдық модификациядағы ұнтақтардың болуымен түсіндіріледі, соның арқасында заряд тасымалдаушылардың бөлінуі тиімдірек болады [146].

Әдеби мәліметтерге сүйене отырып, титан диоксиді бетінің платинамен модификациясы фотокаталитикалық белсенділікті арттыруы да, төмендетуі де мүмкін екендігі белгілі [147]. Көп жағдайда бұл әсерлер платина бөлшектерін қолдану әдісіне байланысты. Каталитикалық жүйелерде титан диоксиді

субмикрон ұнтақтарымен салыстырғанда наноөлшемді бөлшектерді қолдану олардың фотохимиялық белсенділігін едәуір арттыратыны анықталды. Бұл нанобөлшектердің нақты бетіне байланысты, бұл оларға зарядтардың катализатордың бетіне өту мүмкіндігін арттыруға мүмкіндік береді, нәтижесінде тотығу реакциясының пайда болу ықтималдығы едәуір артады.

Титан мен оның оксидтерінің магниттік қасиеттері

Магнит өрісінің әртүрлі технологиялық процестерге әсері қазіргі уақытта ол белсенді түрде зерттелуде. Әсіресе көп жұмыс магнит өрісінің әртүрлі металдарға әсеріне арналған: оларды балқыту, кристалдандыру, коррозия [150]. Магнит өрістерінің көмегімен әртүрлі металдар мен қорытпаларды модификациялау саласында жүргізілген теориялық және эксперименттік зерттеулер туралы ғылыми ақпаратты талдау а.в. Комшина мен А. С. Помелникованың [146] жұмысында ұсынылған, олар қалыпты магнит өрістерінің көмегімен әртүрлі деңгейдегі құрылымдық ақаулардың динамикасына тікелей байланыссыз әсер етуі мүмкін, олардың мінез-құлқына әсер етеді, нәтижесінде материалдың макро сипаттамаларының өзгеруі және өнімнің пайдалану қасиеттері. Айнымалы магнит өрісінің ішінара тұрақтандырылған циркония диоксидінің кристалды құрылымына әсері микроөлшемді құрылым элементтерін наноөлшемдерге айналдыру арқылы заттың кристалдануымен бірге жүреді. Микротолқынды қыздыру арқылы термиялық өңдеу процесінде корундоцирконий материалының жоғары берік құрылымын қалыптастыру диэлектрик көлемінде электромагниттік өрістің электрлік және магниттік компоненттерінің кернеулігінің арақатынасына ие. ЭМӨ құрамдастарының электрлік (бастапқы қыздыру) және магниттік (кристалдық құрылымның трансформациясы) бір мезгілде әсер етуі кезінде туындайтын әсерлердің есебінен механикалық беріктік, қираудың қаттылығы мен тұтқырлығы көрсеткіштерінің жоғары деңгейі бар цирконий фазасының нанокластарымен нығайтылған корунд материалы алынды [140].

TiO₂ титан диоксидінің құбырлы наноқұрылымдары бірқатар себептерге байланысты үлкен қызығушылық тудырады. Зерттеулер көрсеткендей, TiO₂ нанотүтікшелері күн элементтерін жасау үшін коллоидты немесе титан диоксидінің кез-келген басқа түрімен салыстырғанда оларды фотокатализде қолдану үшін [143] және фотоэлектролизде [3] жақсы қасиеттерге ие [1]. Сондай-ақ, TiO₂ құбырлы наноқұрылымдарының күн сәулесінің әсерінен судың фотокаталитикалық ыдырау реакциясында сутегі генерациясы үшін жоғары тиімділігі көрсетілді [4].

Титан диоксидінің нанотүтікшелері әртүрлі тәсілдермен жасалды, атап айтқанда: үлгі ретінде пайдаланылатын нанопорлы алюминий оксидіне тұндыру [5]; үлгі ретінде гельдің пайда болуына ықпал ететін органикалық заттар қолданылатын соль-гель әдісі [6]; TiO₂ нанобөлшектері бар субстратқа шаблонды пайдаланбай тұндыру [7]; гидротермиялық синтез [8].

Әрбір әдіс өзінің артықшылықтарына ие, бірақ ең жақсы бақылау, белгілі бір геометрияның нанотүтікшелерін алуды қамтамасыз ететін, құрамында фтор

бар электролиттерде электролиттік өңдеу жасайды [9, 10]. Нанотүтікшелі TiO_2 қабаттарының электролиттік өндірісі, әдетте, құрамында фтор бар сулы ерітінділерде, глицерин немесе этиленгликоль негізіндегі ерітінділерде жүзеге асырылады. Сонымен қатар, ең ұзын нанотүтікшелі құрылымдар глицерин немесе этиленгликоль негізіндегі тұтқыр ерітінділерде алынады. Жақында [10] аралас органикалық бейорганикалық электролитте электролиттік ою арқылы пайда болған Нанотүтікшелі TiO_2 қабаттары фотоэлектрлік конверсия мен фотокатализдің жоғары тиімділігіне ие екендігі көрсетілді. Электролиттік процесті талдаудың және қалыптасатын қабаттардың қасиеттерін зерттеудің әртүрлі әдістерінің ішінде импеданс спектроскопиясы кеңінен қолданылады, өйткені ол фазалық шекараларды, электродтық шекараларды және микроқұрылым элементтерін қамтитын гетерогенді жүйелердегі зарядтардың ауысуы туралы ақпарат алуға мүмкіндік береді.

Атап айтқанда, жұмыс авторлары [11] нанотүтікшелі титан диоксиді қабаттарының әр түрлі ортада термиялық өңдеумен әр түрлі электролиттерде алынған кедергісін зерттеді.

Түбегейлі жаңа сипаттамалары бар материалдарды жасау наноөлшемді құрылымдарды алумен тығыз байланысты. Бұл атом-молекулалық деңгейде реттелетін және құрылымдық материалдар үшін қол жетімді емес қасиеттері бар құрылымдарды синтездеуге мүмкіндік беретін бірқатар жаңа әдістерді жасау арқылы мүмкін болды. Күн энергиясының электрохимиялық түрлендіргіштері үшін фотоанодтар ретінде $A_{II}B_{VI}$ типті жартылай өткізгіш қосылыстар перспективалы болуы мүмкін, себебі олар көрінетін жарықты салыстырмалы түрде жұқа (бірнеше жүз нм) фотобелсенді қабатқа тиімді сіңіреді. Осы жартылай өткізгіштерде күн сәулесінің энергиясын түрлендірудің тиімділігін арттыру үшін олардың бетін түрлендірудің әртүрлі әдістерін қолдануға болады, мысалы, жартылай өткізгіш наногетероқұрылымдарды құру, сондай-ақ жартылай өткізгіштердің немесе металдардың, өткізгіш полимерлердің нанобөлшектерін (кванттық нүктелер) тұндыру және т. б. Шағын өлшемді бөлшектер үлкен бөлшектерге қарағанда каталикалық тұрғыдан белсенді болғандықтан, жартылай өткізгіштердің беттік наноөлшемді бөлшектерінің осындай материалдарда болатын фотоэлектрохимиялық процестердің тиімділігіне оң әсерін күтуге болады. Жаңа нанокөміртекті материал-графеннің пайда болуымен оны литий-ионды аккумуляторлар үшін электродты материал ретінде пайдалану бойынша жұмыстар пайда болды [113], отын элементтеріндегі катализаторлардың тасымалдаушысы [120], сондай-ақ оның негізінде фотоэлектрохимиялық жасушалардағы анодпен катодтың негізгі материалы. Біз ті-төсемге онда қалыптасқан TiO_2 нанотүтікшелерінің қабаты бар $CdSe$ нанокомпозиттік пленкалардың/графеноксидінің фотоэлектрохимиялық қасиеттерін зерттедік.

Қазіргі уақытта ғылыми және техникалық білімнің ең кең салаларының бірі-наноөлшемді материалдарды әртүрлі қосымшаларда алу және қолдану әдістерін жасау. Қоғам наноматериалдардың қасиеттері мен қолданылуын құру және зерттеу саласындағы зерттеулерге кеңінен қызығушылық танытады.

Мұндай зерттеулер бүкіл әлемде жүргізіледі және әртүрлі өнеркәсіптік корпорациялар түрінде де, мемлекет атынан да ірі инвесторларды қаржылық қолдауға сүйенеді. Наноматериалдардың басты айырмашылығы-олардың ерекше қасиеттерін анықтайтын координаталардың біріне сәйкес 1-ден 100 нм-ге дейінгі бөлшектердің мөлшері. Нанобөлшектер-қоршаған ортадан оқшауланған тұрақты және химиялық тұрақты заттар. Нанобөлшектердің мөлшері мен пішіні әртүрлі және олардың физикалық және химиялық қасиеттерін анықтайды, олар көп жағдайда сол заттың "массивті" бөлшектерінің қасиеттерінен өте ерекшеленеді. Сондықтан қолданбалы есептерді шешу және техникалық қолдану үшін жаңа функционалды материалдар жасау үшін жүргізілетін іргелі зерттеулердің де, зерттеулердің де көп мөлшері нанобөлшектердің мөлшері мен пішінін басқаруға бағытталған және маңызды ғылыми сала болып табылады.

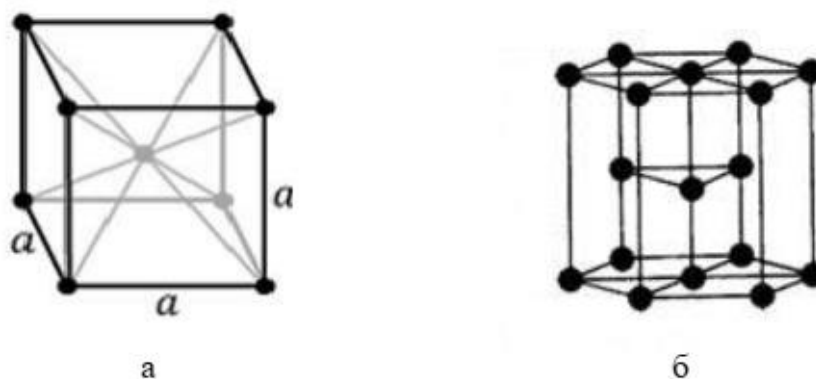
Наноөлшемді материалдарды синтездеу мүмкіндіктерін іздеу нәтижесінде нанобөлшектерді өздігінен құрастыру [120], литография [121], механохимия әдістері [122], сол-гель [123,124], шаблондарды қолдануды көздейтін әдістер [125], анодты тотығу [126-130] сияқты бірқатар синтез әдістерімен технологиялары жасалды. Жоғарыда аталған әдістер әртүрлі құрылымдық параметрлері, физика-химиялық, физика-механикалық, электронды және оптикалық қасиеттері бар нанобөлшектерді алуды қамтиды, бұл синтезделген функционалды материалдарды әртүрлі техникалық қосымшаларда қолдануға және синтез технологияларын технологиялық өндірістік тізбектерге икемді енгізуге мүмкіндік береді.

Титан диоксиді, оның ішінде наноөлшемді шамалар медицинада, фотоэлектрондық түрлендіргіштерде (ФЭП) газға сезімтал датчиктер үшін материал ретінде, органикалық ластанудан суды тазарту катализаторлары, лак-бояу индустриясы мен Косметология үшін толтырғыш және пигмент ретінде кеңінен қолданылады. Титан диоксиді негізіндегі ФЭП тиімділігі кемінде 10% арзан және жеткілікті тиімді құрылғылар болып табылады. Титан диоксиді - бұл био сәйкес материал, оны адам ағзасы қабылдамайды, сондықтан титан диоксидімен қапталған импланттарды жасау саласында әзірлемелер белсенді жүргізілуде. Ең тиімдісі-тірі ұлпалар мен импланттың ең толық адгезиясы пайда болатын титан диоксидінің кеуекті қабықшалары. Дәл осындай жабындар синтездің электрохимиялық әдістерін алуға мүмкіндік береді.

Титан диоксиді негізіндегі кеуекті материалдарды суды тазарту процестерінің катализаторы ретінде пайдалану өте перспективалы міндет болып табылады, өйткені бұл процесс күн сәулесінің әсерінен жүреді, сондықтан мұндай тазарту жүйелері толығымен автономды болуы мүмкін. Титан нитридін пленкалары сәндік жабындар, ысқылайтын беттер, микроэлектроникадағы функционалды қабаттар ретінде танымал. Мұндай пленкалар үйкеліс, тозуға төзімділік, байланыс төзімділігі, шаршау беріктігі, сәйкесінше сенімділік пен беріктік тұрғысынан пайдалану сипаттамаларының құнды кешені бар беткі қабаттарды жасауға мүмкіндік береді. Тіні қосылыстары жақсы өткізгіштікке, химиялық, температураға төзімділікке ие,

картаю процестеріне ұшырамайды, сондықтан оларды төмен ток жүйелері үшін де, жоғары ток электр жабдықтарының контактілері үшін де қолдануға болады. Мұндай жабындармен байланыс өтпелі тұрақтылықтың жоғарылауына, төмен үйкеліс пен тозуға ие болады. Тіні қосылыстарына негізделген жабындар пайдалану температурасы 600 °С дейін 30-37 ГПа дейін микроқаттылыққа ие.

Титан-ең көп таралған элементтердің бірі, оның жер қыртысындағы мөлшері алюминий, темір және магнийден кейінгі төртінші орында. Титан жоғары балқу температурасымен сипатталады-1668°С, бұл металдың тығыздығы 4510 кг/м³ құрайды. Титанның екі полиморфты модификациясы бар – төмен температуралы (1.8-сурет а) және жоғары температуралы (1.8-сурет,б) [26]. Төмен температуралы, 882° С дейін, α модификациясында $a = 0,296$ нм, $c = 0,472$ нм кезеңдері бар алтыбұрышты тығыз оралған тор бар. Жоғары температуралы модификация немесе β $a = 0,332$ нм периоды бар көлемдік центрленген текше торымен сипатталады. Титан алудың ең танымал әдісі-магний. Титан өндірісі бірнеше кезеңнен тұрады. Бірінші кезең – титан кендерін байыту, алынған титан шлактарынан балқыту және кейіннен титан тетрахлоридінің шлактарынан алу. Соңғысы магнийді қолдана отырып металл күйіне қалпына келтіріледі [27]



1.8-сурет – а-тікелей тор β -титан (ОСК параметрі $a=3,28$ Å); б – түзу тор α -титан (ГПУ параметрлері $A=2,951$ Å; $c=4,691$ Å)

Титан алудың негізгі шикізаты-титаномагнетит кендері. Олардың ішінде ильменит концентраты оқшауланған, оның құрамында 40-45% титан диоксиді және 50% темір оксиді бар, қалғаны бос тау жынысы. Жоғарыда аталған технологиялық схемадағы аралық өнімдердің бірі-титан қожы, оның құрамында 80-ден 90% - ға дейін титан оксиді және басқа оксидтердің қоспаларының аз мөлшері бар. Бұл технологияның жанама өнімі-металлургия өндірісінде қолданылатын шойын.

Титан қожын (шлак) 800 250° С температурада арнайы пештерде хлорлайды және осылайша алынған төрт хлорлы титан хлоридтердің қайнау температурасының айырмашылығына байланысты қоспаның қалған

компоненттерінен бөлінеді. Металл титан реакторларда тетрахлорлы титаннан 950-1000 °С температурада азаяды. Ол үшін магний реакторға енгізіледі, оның көмегімен магний хлориді мен титан металын қалыптастыру үшін қалпына келтіру жүреді. Көбінесе алынған титанның қатты бөлшектері біріктіріліп, сұйық магний хлориді реактордан шығарылады. Алынған титан материалы титан губкасы деп аталады. Титан губкасынан қоспаларды кетіру үшін кеуекті материал титанның оксидтерге ауысуына жол бермеу үшін вакуумда 950° С температураға дейін қызады. Осылайша алынған титанның бірнеше ақаулары бар, сондықтан ол екінші рет ериді. Қайта балқытудан кейін алынған титанның тазалығы 99,7% - ға жақындады [141]. Титан металы таза металл түрінде де (99,99%) және техникалық титан түрінде де алынады. Техникалық титан ондағы қоспалардың мөлшеріне байланысты таңбаланады. Сонымен, BT1-00 титан маркасында қоспалардың 0,10% - дан аз, BT1-0 титан маркасы 0,30% - дан аз.

Техникалық титан қысыммен жақсы өңделеді. Дәнекерлеу нүктелік немесе аргон доғалық дәнекерлеу арқылы жүзеге асырылуы мүмкін. Титанды механикалық өңдеу қатты қорытпалардан жасалған құралдармен төмен кесу жылдамдығымен және қарқынды салқындатуды қолдана отырып жүзеге асырылады. Титанның қасиеттерін жақсарту үшін легірлеуші қоспалар жиі енгізіледі, олар титанның полиморфты модификациясына әсер ету сипаты бойынша α -тұрақтандырғыштар, β -тұрақтандырғыштар және бейтарап элементтерге бөлінеді.

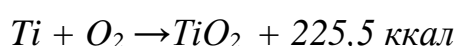
α -тұрақтандырғыштарға полиморфты α - β ауысу температурасын жоғарылататын және сәйкесінше α – пішінді титан негізіндегі қатты ерітінділердің аймағын кеңейтетін элементтер кіреді. Сонымен қатар, іс жүзінде олар көбінесе Al легірлеуші агент ретінде қолданылады, өйткені оттегі мен азотты енгізу титанның сынғыштығының жоғарылауына әкеледі. Титан қорытпасында алюминийдің болуы тығыздықтың, сутегі сынғыштығының төмендеуіне әкеледі, жоғары және қалыпты температурада материалдың серпімділік модулі мен беріктігін арттырады. Mo, Cr, V, Mn сияқты элементтерді β -тұрақтандырғыштарды титанға енгізу β -нысандағы титан негізіндегі қатты ерітінділер аймағының кеңеюіне әкеледі, өйткені олар полиморфты α - β – ету температурасын төмендетеді. Бұл легірлеуші қоспалар, әдетте, алынған қорытпалардың беріктігі мен ыстыққа төзімділігін арттырады, икемділікті төмендетсе де, жылу тұрақтылығын арттырады. Бұл жағдайда қорытпаларды термиялық өңдеу кезінде материалдардың қатаюы жүреді. Бейтарап легірлеуші элементтер полиморфты α - β ауысу температурасына аз әсер етеді және титан негізіндегі қорытпалардың фазалық құрамын өзгертпейді. Мұндай қоспаларды енгізу қажет болған жағдайда қорытпаның фазалық құрамына әсер етпестен, олар қатты ерітінділер түзетін α және β фазалардың қасиеттерін өзгерту арқылы ұсынылады. Көбінесе мұндай легірлеуші қоспалар ретінде Sn, Zr, Hf, Th қолданылады. Жоғарыда келтірілген бірқатар элементтердің ішінен қалайы мен цирконий қоспалары бар қорытпалар ең танымал. Жоғарыда айтылғандай, титан қорытпаларының қасиеттеріне титанмен бірге қатты енгізу ерітінділері мен тұрақты химиялық қосылыстар

түзуге қабілетті қоспалар әсер етеді. Мұндай қоспалық элементтерге оттегі, азот, көміртек, сутегі жатады. Қорытпада көрсетілген элементтер болған кезде материалдың қаттылығы артады, беріктік пен кірістілік шегі артады, алайда икемділік айтарлықтай төмендейді, дәнекерлеу және штамптау нашарлайды, коррозияға төзімділік төмендейді. Сондықтан олар титандағы осы қоспалардың құрамын пайыздардың жүзден, кейде мыңнан бір бөлігімен шектеуге тырысады.

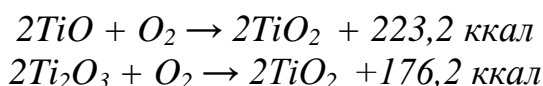
Аз дәрежеде, бірақ ұқсас түрде титан қорытпаларының қасиеттеріне темір мен кремний әсер етеді, олар титанмен алмастырудың қатты ерітінділерін құрайды. Титан негізіндегі қорытпалар алынған материалдың сапасын жақсартуға арналған әртүрлі процедураларға ұшырайды. Мысалы, тазарту, қартаю, қатайту операциялары, сондай-ақ химиялық және термиялық өңдеудің әртүрлі әдістері қолданылады. Титан мен оның қорытпаларынан жасалған бұйымдардың қызмет ету мерзімін және материалдың өзін және олардың тозуға төзімділігін арттыру үшін азоттау процедурасы жиі жасалады. Азоттандыру құрғақ, оттектен тазартылған азот ортасында жүзеге асырылады. Бұл әдіс аммиактағы титанды азоттау материалдың бүлінуіне ықпал етеді, өйткені бұл материалдың сынғыштығын арттырады. Азоттау процесі 850-950° С температурада жүзеге асырылады, процесінің ұзақтығы 10-нан 50 сағатқа дейін. Азоттау кезінде пайда болатын титан нитридінің беткі қабаты-титан нитриді және азотпен байытылған қатты ерітінді. Бұл жағдайда титан нитридінің қабаттарының қалыңдығы 0,06 – дан 0,2 мм-ге дейін өзгеруі мүмкін, мұндай жабынның қаттылығы-1200 HV. Азотпен байытылған қатты ерітінді қабатының тереңдігі 0,1-0,15мм, мұндай қабаттардың қаттылығы 500-800 HV аралығында болады. Титан нитридінің беткі қабаты көбінесе алынған материалды вакуумда 800-900 °С температурада тазарту арқылы алынады. Өнеркәсіпте VT15 титан қорытпасы ең көп қолданылады. Оны шығару формасы шыбықтардан парақтарға дейін өзгереді. Көбінесе бұл титан қорытпасы 350° С температурада жұмыс істейтін бөлшектерді жасау үшін қолданылады.

Титан қорытпалары құю өндірісінде жиі қолданылады, өйткені олар жоғары құю қасиеттеріне ие. Құюдың жоғары тығыздығы және сұйықтықтың ағып кетуі материалдың кристалдануының төмен температуралық аралығына байланысты. Сондай-ақ, титан қорытпаларынан жасалған құймалар сирек кездеседі, олар үлкен ақаулардың аздығымен сипатталады. Титан негізіндегі қорытпалардың кемшіліктері газдарды сіңіруге жоғары бейімділікті және құю қалыптарының материалымен әрекеттесуді қамтиды. Титан негізіндегі ең көп таралған қорытпалардың бірі-титан мен интерметаллидтердің қорытпасы. Бұл қорытпалар ыстыққа төзімді қорытпалар және пішінді жады бар қорытпалар болып бөлінеді. Ыстыққа төзімді қорытпалар титан алюминий жүйесіне жатады. Пішінді жады бар қорытпалар үшін негіз титан никелидтері болып табылады. Мұндай қорытпалар көбінесе ғарыш техникасында қолданылады, мысалы, өздігінен шығарылатын антенналар жасау үшін [121].

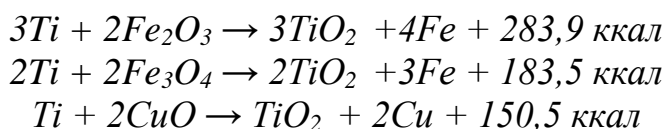
Титан диоксиді (TiO_2) өнеркәсіпте және технологияда жиі қолданылады. Титан диоксиді-бұл амфотерикалық оксид, ол негізгі сипатқа ие. Титан диоксидінің үш полиморфты кристалды модификациясы белгілі-анатаза, рутил және брукит. Барлық көрсетілген полиморфты модификациялар табиғатта тиісті минералдар түрінде кездеседі. Көбінесе табиғатта титан диоксиді ластанған күйде болады, ал минералды бояу ластаушы элементтерге байланысты байқалады, көбінесе бұл темір. Синтетикалық немесе тазартылған титан диоксиді-ақ ұнтақ, қызған кезде материал сарғыш түске ие болады. Титан алуды титан – оттегі жүйесінде жүргізуге болады. Іс жүзінде сіз титанның диоксидін таза оттегінің артық мөлшерінде ұсақталған титанды жағу арқылы немесе балқытылған титанды таза оттегінің артық мөлшерімен жағу арқылы ала аласыз. Бұл процесс келесі реакциямен сипатталған болуы мүмкін:



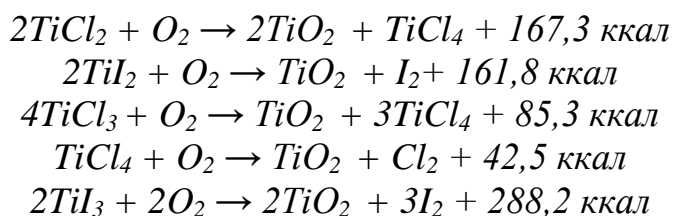
Сондай-ақ, титан диоксидінің синтезін ауада титан монооксиді немесе бір жарым титан тотығы қызған кезде жасауға болады. Бұл жағдайда процесс келесі реакция теңдеулерімен сипатталады:



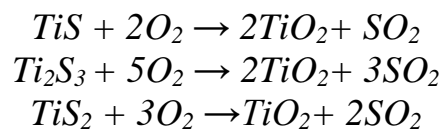
Титан диоксидін титанның өзара әрекеттесуі арқылы, көбінесе ұнтақ түрінде және әртүрлі металдардың оксидтерімен жасауға болады, негізгі шарт-бұл оксидтердің пайда болуының аз жылуы. Мұндай реакциялардың мысалы келесі теңдеулер болуы мүмкін:



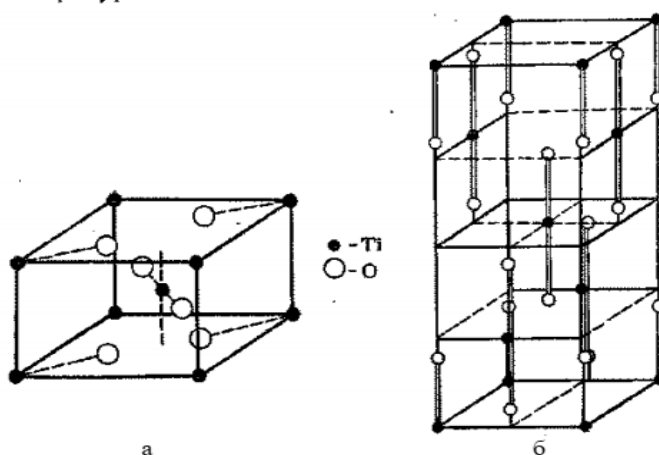
Оттегі әсерінен басқа тұздардан титан оксидін алу әдістері бірдей танымал. Мысалы, атмосферада оттегі әр түрлі титан галогенидтерін қыздырғанда титан диоксиді алынады:



Сондай-ақ, титан диоксидін күйдіру кезінде алуға болады титан сульфидтері:



Жоғарыда айтылғандай, титан диоксиді үш полиморфты кристалды модификацияда өмір сүре алады: рутилде тетрагональды сингонияның ине тәрізді кристалдары, тетрагональды сингонияның анатаза пирамидалық кристалдары және брукит орторомбиялық сингония бар. Анатаза және рутил титан диоксидінің тұрақты формалары, брукит тұрақсыз. Синтетикалық титан диоксиді әдетте анатаза немесе рутил түрінде алынады. Брукит тек табиғи түрде болады. Рутил термодинамикалық тұрақты форма болып саналады. Титан диоксидінің кристалды торлары анатаза және рутил (1.9-сурет) түрінде ұсынылған.



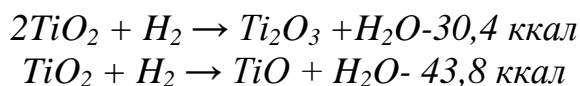
1.9-сурет – Титан диоксидінің кристалды торы: а-рутил; Б-анатаз

Титан диоксиді орналасқан пішін оның физика-химиялық қасиеттеріне қатты әсер етеді. Мысалы, алынған титан диоксидінің тығыздығы 4,190-дан 4,215 г/см³-ге дейін болуы мүмкін және оксид синтезі жүретін температураға байланысты: синтез температурасы неғұрлым жоғары болса, тығыздық соғұрлым жоғары болады.

Титанның балқу температурасы-1842 ± 6 °С, балқу температурасы-194 кал/г. титан диоксидінің электр өткізгіштігі көбінесе оксидтің стехиометриялық құрамымен анықталады. 20°С температурада TiO₂ құрамына жақын титан диоксиді үлгілерінің меншікті электр өткізгіштігі 10-11 см/м құрайды. Температураның жоғарылауымен титан диоксидінің нақты өткізгіштігі үлгілердегі оттегінің жоғарылауымен бірдей артады. Алайда, оттегінің

қысымымен титан диоксидінің электр өткізгіштігі төмендейді. Бұл тәуелділік титан диоксидінің өткізгіштік түрінің электронды екенін көрсетеді.

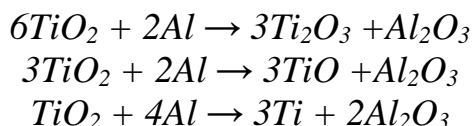
Титан диоксиді жарықты қатты сындырады және шашыратады. Жоғарыда айтылғандай, титан диоксиді амфотериялық оксид болып табылады, ол үшін негізгі қасиеттер басым. Алайда, олар өте әлсіз көрінеді. Титан диоксиді іс жүзінде суда ерімейді. Титан диоксидінің әлсіз негізгі және қышқылдық қасиеттерін және төмен ерігіштігін ескере отырып, бұл материал инертті болып саналады. Алайда титан диоксиді қарапайым заттармен өзара әрекеттесе алады. Титан диоксиді сутегі мен металдардың әсерінен қалпына келе алады, ал қалпына келтіру шарттары синтез нәтижесіне қатты әсер етеді. Осылайша титанды екі немесе үш валентті күйге дейін қалпына келтіруге болады. Мысалы, титан диоксиді шамамен 1000 °С температурада сутегімен әрекеттескенде, қысыммен бірдей реакция кезінде және 2000°С дейінгі температурада титан диоксиді титан монооксидіне дейін азаяды. Сипатталған процестер келесі реакциялармен ұсынылған:



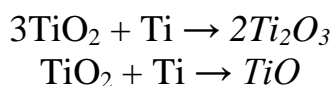
Титан диоксидін натрий буымен азайту кезінде екі және үш валентті титан оксидтерінің қоспасы, сондай - ақ натрий титанаты алынады:



Титан диоксидін алюминиймен азайту қарапайым титанға дейін созылуы мүмкін, мүмкін болатын процестер төмендегі реакциялармен ұсынылған:

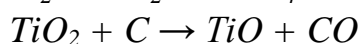
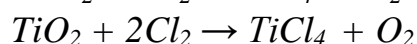
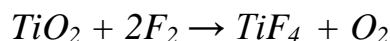
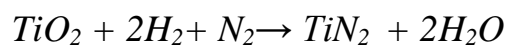


Сондай-ақ, титан диоксидін қалпына келтіруді титан металыменде жасауға болады:

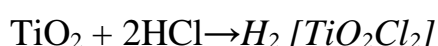


Металл емес титан диоксиді мен әрекеттескен кезде келесі реакцияларды атап өтуге болады: бұл титан диоксидінің сутегі мен азот қоспасымен реакциясы, нәтижесінде титан нитридi пайда болады, сонымен қатар фтормен реакция, нәтижесінде титан тетрафториді, титан диоксиді хлормен реакциясы, нәтижесінде титан хлориді пайда болады және оттегі шығады, көмірдің өзара

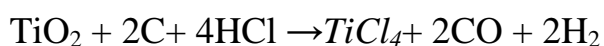
әрекеттесуі кезінде титан диоксидінің қалпына келуі жүреді. Бұл процестерді келесі реакция теңдеулерімен сипаттауға болады:



Титан диоксиді бейорганикалық қосылыстармен әрекеттесуге қабілетті. Сонымен, титан диоксиді фтор сутегімен сутегі хлоридінің реакциясы болуы мүмкін. Стандартты жағдайларда титан диоксидінің сутегі хлоридімен әрекеттесуі реакциямен сипатталуы мүмкін



800°C температурада және көмірдің қатысуымен реакция келесі схема бойынша жүреді:

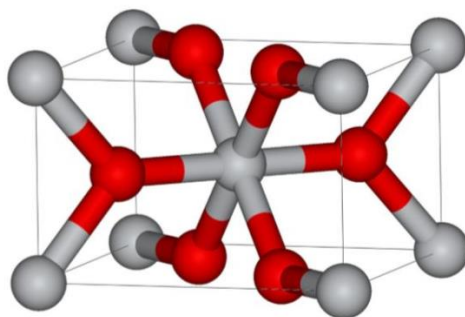


Минералды қышқылдардың сұйылтылған ерітінділерінде титан диоксиді ерімейді. Ерекшелік тек сұйылтылған гидроторлы қышқыл. Каустикалық сілтілердің концентрацияланған ерітінділерінде титан диоксиді баяу ериді. Тұздармен титан диоксиді тек жоғары температурада немесе қорытпада реакция жасай алады. Металл гидридтерімен әрекеттескенде титан диоксиді қалпына келеді. Органикалық қосылыстармен титан диоксиді тек қыздырылған кезде ғана әрекеттеседі, сондықтан оны көптеген органикалық заттарға қатысты инертті деп санауға болады. Сонымен қатар, титан диоксиді көптеген органикалық заттардың жақсы адсорбенті болып табылады, әсіресе аморфты күйде.

Титан диоксиді бірнеше модификациялар ретінде белгілі: бұл тетрагональды сингониясы бар кристалдар (анатаза, рутил) және ромбтық сингониясы жоғары қысымның тағы екі модификациясын алды — ромбтық IV және алтыбұрышты V. Рутил торындағы титан (1.10-сурет) алты оттегі атомымен қоршалған. Екі оттегі атомы титанмен бірдей жазықтықта, ал екі оттегі атомы көрсетілген жазықтықтан жоғары және төмен орналасқан беттерде орналасқан. Ұяшықта екі TiO_2 молекуласы бар. Кеңістіктегі атомдардың орналасуы 1- суретте көрсетілген.

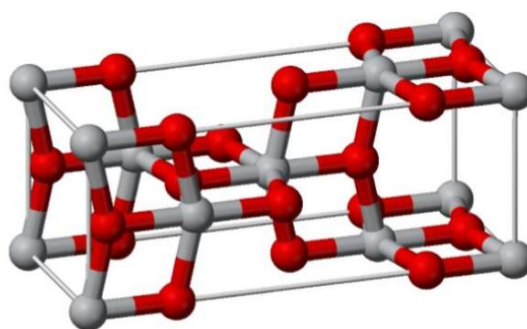
Анатаза сонымен қатар октаэдрлердің ортасында Ti атомдары бар оттегі октаэдрлерінен тұрады. Анатазаның октаэдрлері рутилден тек Ti атомдары мен оттегі арасындағы қашықтықта ерекшеленеді.

Бір жазықтықта орналасқан анатаза жасушасында төрт TiO_2 молекуласы бар. Рутильді тордың энергиясы анатаза торының энергиясынан 0.5% ерекшеленеді.



1.10-сурет – Рутильді түрдегі титан диоксиді (сұр шеңберлер – титан атомдары, қызылдар-оттегі атомдары)

Анатаза атомдарының кеңістіктегі орналасуы 1.11-суретте көрсетілген. Анатаза түріндегі титан диоксиді (1.11-сурет) (сұр шеңберлер – титан атомдары, қызылдар-оттегі атомдары) қыздырылған кезде анатаза рутилге айналады. Ауысу 300-ден 1000 оС-ге дейінгі температура диапазонында байқалады және әртүрлі TiO_2 үлгілері жағдайында әртүрлі жылдамдықпен жүреді, бұл көптеген факторлардың әсерімен түсіндіріледі: анатаза үлгісінің тарихы, ондағы әртүрлі қоспалардың құрамы, бөлшектердің мөлшері, қыздыру ұзақтығы.



1.11-сурет – Анатаза түріндегі титан диоксиді

TiO_2 кең ассортиментін қолдану үшін тамаша және танымал материалдардың бірі ретінде танымал. Бұл мақалада титан фольганы қарапайым және қымбат емес электрохимиялық анодтау әдісімен TiO_2 нанотүтіктерінің массивтерінің өсуі көрсетілген. TiO_2 нанотүтіктерінің тік бағдарланған массивтері 17 сағат бойы 30 В тұрақты кернеуде 3% салмағы HF (40%) және диметил сульфоксид (DMSO) электролит ерітіндісінде дайындалды. Дайындалған нанотүтік массивтерінің бетіндегі фотолюминесценция, кристаллик және морфология спектрометр, рентген сәулелері және FE-SEM арқылы зерттелді. Бөлме температурасында фотолюминесценцияны өлшеу TiO_2

анатозының көлемдік фазасының диапазонының (3.2 эВ) энергиясына сәйкес келетін 383 нм болатын күрт шыңды көрсетті. Дегенмен, 412 нм және 471 нм шыңдары еркін қобалжуларға қатысты, 521 сияқты, титан оксидінің нанотүтік массивтерінде бетіндегі оттегінің бос орнын қалыптастыру жатады. XRD өлшемі TiO_2 нанотүтіктерінің анатазальы фазасын көрсетті және басқа зерттеулермен жақсы сәйкестікті тапты. FESEM өлшемі ішкі диаметрі ~ 80 нм және TiO_2 нанотүтік қабырғаларының қалыңдығы ~ 20 нм болатын нанотүтік массивтерінің жақсы қалыптастырылғанын көрсетті.

Энергетикалық технологиялардың экологиялық тазалығы өте маңызды мәселе болып табылады, ол жаңартылатын энергия көздеріне, атап айтқанда, күн энергиясына көбірек назар аударылады. Күн энергиясын пайдаланудың көптеген артықшылықтары бар, олар қол жетімділікті, таусылмауды, қоршаған орта үшін толық қауіпсіздікті қамтиды. Алайда, үлкен әлеует пен кең перспективаларға қарамастан, бұл энергияның аз ғана бөлігін адамзат пайдаланады. Бұл бірқатар шешілмеген мәселелерге байланысты. Сонымен, ең танымал кремний күн ұяшықтары жоғары тиімділікке ие, бірақ олардың өндірісімен байланысты бірқатар кемшіліктері бар және салыстырмалы түрде жоғары шығындарға ие екендігі байқалады. Осыған байланысты жаңа материалдар жасау бойынша жұмыстар жүргізілуде, оларды пайдалану кремний емес күн ұяшықтарының ПӘК-ін жақсартуға мүмкіндік береді.

Күн ұяшықтарының жаңа түрлерінің бірі-бояумен сенсбилизацияланған күн ұяшықтары. Бұл типтегі батареялар өте қарапайым құрылымға ие, олар фотосенсбилизатор ретінде екі электродтан, электролиттен және органикалық бояғыштан тұрады.

Электродтардың бірі бояғышпен қаныққан нанопорлы жартылай өткізгіштен тұрады (TiO_2 , ZnO , SnO_2 және т. б.), мөлдір электр өткізгіш субстратқа қолданылады. Жақында зерттеушілердің назарының бірі титан диоксидінің нанотүтікшелері болды. Адсорбциялық, оптикалық, электрлік және каталитикалық қасиеттеріне байланысты титан диоксиді молекулалық электроникада, күн энергиясында және фотокатализде кеңінен қолданылады. Бүгінгі таңда біздің қоғам үшін маңызды міндет энергияны түрлендіру және сақтау үшін қарқынды қолданылатын тиімді құрылғыларды дамыту болып табылады. Атап айтқанда, зерттеушілердің үлкен назары энергияны сенсбилизацияланған күн батареялары (DSSC) бояғыштарымен және литий-иондық батареяларда энергияны сақтау арқылы түрлендіруге әкелді. Бір өлшемді металл оксидті нанокұрылымдар электрондардың жоғары қозғалғыштығына, тасымалдаушылардың рекомбинация жылдамдығының төмендігіне, беттің көлемге жоғары қатынасына және беткі белсенділіктің жоғарылауына байланысты қызығушылық тудырды. Олардың маңызды қосымшаларының бірі-сенсбилизацияланған күн элементтері. Шын мәнінде, анодты TiO_2 негізіндегі dssc-де электрондардың диффузиясының ұзындығы 100 мкм-ге дейін болуы мүмкін, бұл DSSC құрылғысында қолданылатын TiO_2 коммерциялық нанобөлшектеріне қарағанда төрт есе көп. Бұл бірегей зарядты тасымалдау қасиеті dssc құрылғысы үшін титан диоксидінің анодты

нанотүтікшелерін қарқынды зерттеуге ие болды. TiO 1D түтікшесі жарық шашатын әсерге ие және электронның зарядын жақсартады, бұл фотоэлектрхимиялық және фотокаталитикалық қосымшаларда маңызды проблемалар болып табылады.

Химиялық және электронды қасиеттеріне байланысты TiO_2 электрохимиялық құрылғыларда белсенді материалдар ретінде саналады. TiO_2 нанотүтікшелерінің анодты массивтері ғылыми қоғамдастықтың өндірісте оңай жасалуының, тағы басқа қасиеттері арқасында ғылыми қоғамдастықтың назарына ілікті. TiO_2 нанотүтікшелер массивінің синтезін гидротермиялық және электрохимиялық анодтау әдістерін қолдана отырып жасауға болады. Электрохимиялық анодтау синтезі оның оңай процесі мен құрылымдық қасиеттері бойынша жақсы басқарылатындығына байланысты танымал болып саналады. Анодтық тотығу дегеніміз-салыстырмалы түрде жоғары нақты беті бар Ti фольгасындағы үлкен аймақтың біртекті нанотүтікшелі массивтері үшін конфигурациялауға болатын жағдай. Реакция температурасы, қолданылатын кернеу және HF концентрациясы сияқты процесс параметрлерін өзгерту арқылы, немесе реттелетін кеуек өлшемдері бар бос тұратын нанотүтікшелер, қабырғаның ұзындығы мен қалыңдығы TiO_2 нанопорлы нанотүтікшелері алынды. Бұл мақалада электрохимиялық анодтау арқылы алынған титан нанотүтікшелерінің өздігінен реттелетін массивтері зерттеледі.

TiO_2 негізіндегі жүйелердің фотоэлектрхимиялық қасиеттері жақында үлкен назар аударды. Бұл жүйелерге деген қызығушылықтың артуы фотокатализ қағидаттарында жұмыс істейтін өзін-өзі тазартатын беттер мен қоршаған ортаны тазарту құрылғыларын құру жолдарын іздеуге бағытталған. Бұл жұмыс TiO_2 және поливинил спирті (PVA) негізіндегі композицияны зерттеуге арналған. TiO_2 синтезі 15% (TiO_2 -ге қайта есептегенде) $tiCl_4$ спирт ерітіндісінен 15% nH_4OH ерітіндісінің қатысуымен 0,1% ПВС Сулы ерітіндісіне тұндырумен $T = 60$ кезінде жүргізілді. Тұнба кептіріліп, муфель пешінде 400-800 С аралықта 1 сағат бойы күйдірілді. Алынған TiO_2 үлгілеріне рентгендік талдау DP-02 РАДИАН дифрактометрінде жүргізілді. Кристалдық құрылымды талдау негізінде когерентті шашырау (ОКР) аймағының өлшемдері есептелді, олардың мәні 1-кестеде келтірілген. Салыстыру үлгісі ретінде DEGUSSA P25 фотокатализаторы қолданылды.

TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 және т. б. сияқты металл оксидтері каталитикалық фотоанодтардың негізгі материалы ретінде кеңінен қолданылады [4].

Титан диоксиді- фото сезімталдығы УК аймағында жатқан кең көлемді жартылай өткізгіш материал. Жер бетіне күн сәулесінің УК спектрінің (шамамен 4%) шамалы бөлігі түсетіндігіне байланысты титан диоксиді атмосфераның қабаттары арқылы өтетін жарықтың абсорбциясының төмен деңгейіне ие.

TiO_2 өзінің физика-химиялық - жоғары химиялық төзімділік, төмен фотокорродиялық қасиеттерінің арқасында перспективалы фотокаталитикалық материал болып табылады. Диоксидпен судың фотокаталитикалық

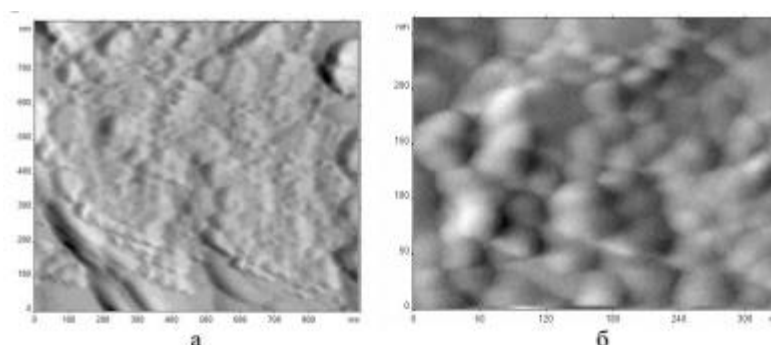
декомпозициясы процесі жартылай өткізгіштің тыйым салынған аймағының еніне тең.

Кесте 1.

TiO₂ үлгілерінің синтез шарттары және физика-химиялық сипаттамалары

№	Күйдіру температурасы, °С	Күйдіру уақыты, мин	Фотокатализатордың құрамы, %		Размер ОҚР, нм	Константа скорости реакции фотодеградация, %/мин
			рутил	анатаз		
1	400	60	3	97	21	0.99
2	500	60	2	98	22.5	1.14
3	600	60	15	85	24	0.76
4	700	60	36	64	24	0.87
5	800	60	90	10	21	0.1
6	P25 (Degusa)		12	88	30	1.10

1970-ші жылдардың басында фотоэлектрхимиялық ыдырау (1.12-сурет) ойлап тапқан Хондамен және Фуджисимамен сәтінен бастап, фотокаталитикалық белсенділік көрсететін материалдардың кең ауқымы дайындалды. Электрондық конфигурациялардың қасиеттері бойынша мұндай материалдар төрт топты құрайды: 1) d⁰ конфигурациялы металл оксидтері, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺, Mo⁶⁺ және Ti⁴⁺; 2) d¹⁰ конфигурациялы металл оксидтері (Zn²⁺, Ga³⁺, Ge⁴⁺, Sn⁴⁺, Sb⁵⁺ и In³⁺); 3) f⁰ конфигурациялы металл оксидтері, Ce⁴⁺; 4) оксидті емес фотокатализаторлар (Ta₃N₅, CdS) [2, 3].



1.12-сурет – Фотоэлектрхимиялық ыдырау

Жарық сәулеленгеннен кейін электронды-сәулелі жұптар түзіледі. Өткізгіш зонасына фотогенерациялы электрондар орналасып, Н⁺ ден Н₂ дейін қайта қалыптастырушы функциясын орындайды, ал кемтіктер жартылай өткізгіштердің зонасында Н₂О дейін О₂ және Н⁺ түзіледі.

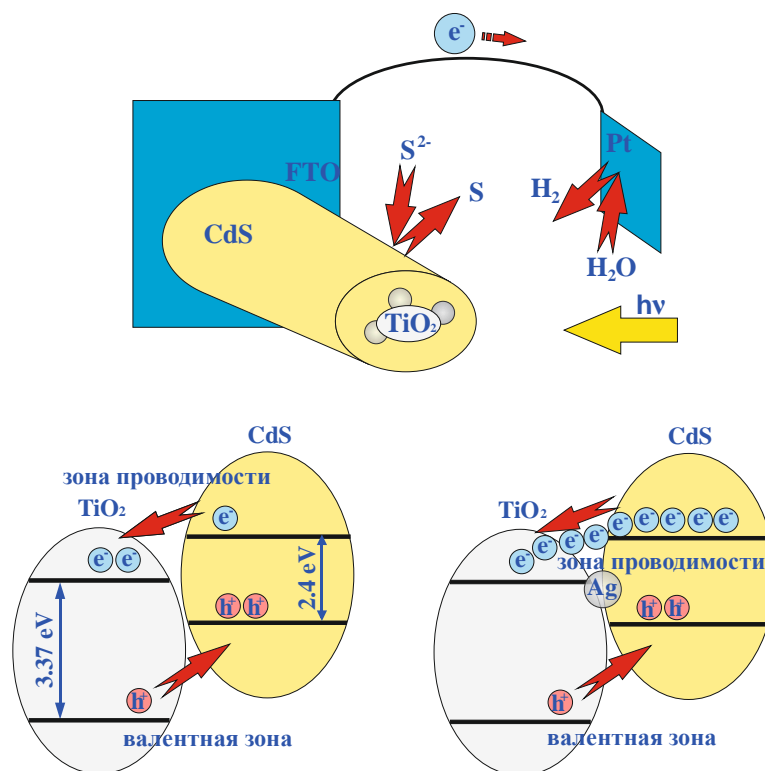
Фотокаталитикалық жүйенің жұмыс сапасы ұяшықтың кванттық шығуымен өлшенеді. $K_{\text{ВЫХ}} \text{H}_2$ және O_2 кванттық шығысы пайыздық формулалар бойынша есептеледі.

Кванттық шығуды тікелей өлшеу жолымен фотоэлектрохимиялық немесе фотохимиялық ұяшықтың жұмысын бағалауды пайдалану кезінде бөлінген газдың нақты көлемін, сондай-ақ фотокатализатор үшін түсетін фотондардың нақты санын ескеру қажет. Фотоэлектрохимиялық немесе фотохимиялық жүйенің бағалауын фотокаталитикалық тиімділікті η өлшеу арқылы жүргізу ыңғайлы.

Судың төмен мөлшерлі диоксидімен ыдырағанда алынған тәжірибелік деректер $1.5 \text{ АМ} - 100 \text{ мВт/см}^2$ сүзгіші бар жарық көзімен материалды сәулелендіру кезінде 0.4% шамасын құрайтын процестің тиімділігін η көрсетті [7]. Бұл ретте TiO_2 бөлшектерінің өлшемі мен пішіні сутегін бөлудің фотоэлектрохимиялық ұяшығының жалпы тиімділігін қалыптастыруда маңызды рөл атқаратыны анықталды [8]. Мысалы, титан диоксидінің нанобөлшектері (анатаз және рутил фазасының қоспасы) қалыңдығы 15 мкм жұқа пленка түрінде тұндырылған мөлдір өткізгіш бетіне орташа ұзындығы 3 мкм болатын TiO_2 нанотүтіктерімен салыстырғанда 10 есе аз фотокаталитикалық белсенділік бар [9]. Нанотүтіктер немесе титан наноұстағыш диоксидінің негізінде орындалған фотоэлектродтың фотокаталитикалық белсенділігіне әсер ететін маңызды фактор құрылымдардың ұзындығы болып табылады. Бұл ерекшелік жарық абсорбциясының жалпы ауданы және электролитпен фотоэлектродтың байланыс ауданына байланысты болып табылады. Нанотүтіктердің ұзындығын ұлғайтудың кері байланысы зарядпен өтетін жолды, демек, электрондық көлік уақытын арттыру болып табылады. Титан диоксидінің негізінде орындалған фотокатализатор материалында (шамамен $60-80\%$) заряд тасығыштардың көпшілігінің рекомбинация уақыты (шамамен $60-80\%$) наносекунд диапазонында жатыр [10], тасымалдағыштарды тасымалдау уақытының ұлғаюы экситондардың рекомбинация ықтималдығын арттырады, ал электр арқылы өткен жолдың ұлғаюы кезінде зарядтарды басып алу аймағына бөлшектердің түсу ықтималдығы артады, бұл фототокқа теріс әсер етеді. Заряд тасығыштарды басып алу аймағының санын басуға күйдіру арқылы құрылымдардың кристалдылығының жақсаруымен қол жеткізіледі. Фотоэлектрохимиялық ұяшық арқылы өтетін фототок тығыздығы ұяшықтың тиімділігіне тікелей әсер етеді. Электрохимиялық жүйенің 1 м КОН электролитінен тұратын $300-400 \text{ нм}$, 980 Вт/м^2 диапазонында жатқан жарықпен сәулеленуі кезінде, ұзындығы 30 мкм титан диоксидінің нанотүтік негізінде орындалған ұяшықтың ең көп фотокаталитикалық тиімділігі белгілі [11]. Жоғарыда айтылғандарды ескере отырып, титан диоксидінде немесе басқа да кең көлемді жартылай өткізгіш материалда ғана құрылған жүйенің тиімділігі, мысалы, ZnO , көрінетін жарықтың төмен абсорбциясына байланысты жоғары емес. Кең көлемді жартылай өткізгіштердің негізінде орындалған фотоэлектродтардың спектрлік сезімталдығын арттыру үшін жіңішке жартылай өткізгіш материалдармен

декорациялау (композиттер жасау), фотокатализатор материалын органикалық бояғыштармен үрлеу немесе үстіңгі плазмалық резонанстың айқын қасиеттері бар бөлшектерді енгізу әдістерін қолданады.

Кең көлемді жартылай өткізгіштердің жарық сезгіштігін кеңейту үшін композициялық төмен өлшемді материалдарды жасау негізгі және декорациялайтын жартылай өткізгіштердің арасындағы аймақтық өту ережелерін сақтауды, құлап түсетін жарыққа қатысты материал қабаттарының кезектілігін және т.б. сақтауды талап етеді. Сонымен, узкозонды жартылай өткізгіш материалды таңдау кезінде Ферми деңгейлерінің және валентті аймақтар мен өткізгіштік аймақтардың деңгейлерінің жағдайын, сондай-ақ өткізгіштіктің түрін ескеру қажет (1.14-сурет).



1.14-сурет – Композиттердегі зарядтарды тасымалдаушылардың схемалық бейнесі TiO_2/CdS , $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{CdS}$

Жартылай өткізгіш электрод материалына қосымша элементтерді енгізу жүйенің фототогының спектрлік тәуелділігінің өзгеруіне әкеледі, мысалы, титан диоксидінің массивтерін хроммен, ванадиймен легирлеу немесе ZnO қабаттарын алюминиймен және т. б. легирлеу. электрохимиялық ұяшық арқылы өтетін фототоктарды жоғарылатады.

II ЭКПЕРИМЕНТ ӘДІСТЕМЕСІ

Бұл тарауда жартылай өткізгіш материалдарды қалыптастырудың эксперименттік процедураларының егжей-тегжейлі сипаттамасы, сонымен қатар алынған үлгілерді зерттеудің сипаттамасы келтірілген. Негізгі эксперименттер TiO_2O/CdS , $TiO_2/Ag/CdS$ біркелкі жабындарды және нанокөпозиттерді құрайтын TiO_2O нанокұрылымдарының 1D және 2D массивтерін алу әдістерін әзірлеуге бағытталған. Электрохимиялық әдіспен нанобіліктер, нанопластин және нанотүтікшелер түріндегі мырыш оксиді негізіндегі фотобелсенді материалдар. TiO_2/CdS , TiO_2/Ag , $TiO_2/Ag/CdS$ нанокөпозиттері TiO_2O құрылымын CdS тар жартылай өткізгішімен, сондай-ақ нано-өлшемді күміс бөлшектерімен безендіру әдістерімен иерархиялық түрде қалыптасады.

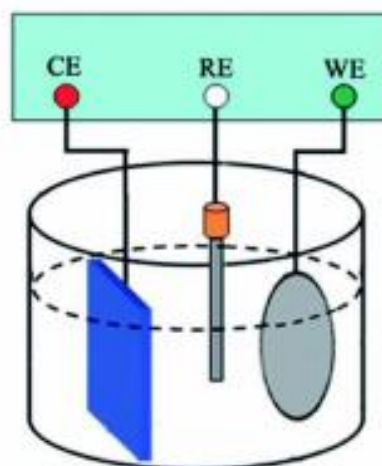
Барлық эксперименттік жұмыстарда химиялық таза коммерциялық реагенттер қолданылды.

2.1 Титан оксидінің төмен өлшемді қабаттарын синтездеу

Титан оксидінің 1D және 2D наноөлшемді массивтерін синтездеу электрохимиялық жолмен жүргізілді. Техника үш электрод ұяшығының жұмыс электродының функциясын орындайтын мөлдір өткізгіш субстраттың (ITO шыны) бетінде жұқа жабындарды қалыптастырудан тұрады. Қолдау және қарсы электродтардың функциясы сәйкесінше Ag/AgCl және платина фольгасымен орындалды. Электрохимиялық жасушаның схемалық бейнесі 2.1-суретте көрсетілген, мұнда СЕ-қарсы, РЕ-тірек және WE-жұмыс электродтары. WE және СЕ арасындағы қашықтық, сондай-ақ РЕ және СЕ арасындағы қашықтық 20 мм-ге тең болды. WE жұмыс электродының және РЕ тірек электродының арасындағы қашықтық 10 мм. электрохимиялық жасушаның сыйымдылығы 50 мл болды.

Тәжірибелік жұмыстар жүргізер алдында ITO пластиналары келесі ретпен тазартылды:

1. Сабынды сумен шаю;
2. Деионизацияланған сумен шаю (18MQ);
3. Ультрадыбыстық ваннада 15 минут бойы 96% этил спиртімен жуу;
4. Ультрадыбыстық ваннада ацетонда 15 минут бойы жуу;
5. Деионизацияланған сумен шаю (18mq).

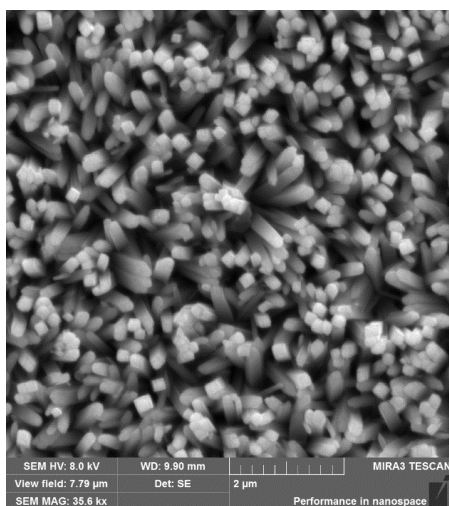


2.1-сурет – TiO наноөлшемді құрылымдарының электрохимиялық синтезін жүргізуге арналған электрохимиялық ұяшықтың схемалық бейнесі, мұнда CE-қарсы электрод, RE-тірек электрод және WE-жұмыс электрод

Судың фото ыдырауы үшін $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ нанокөмізді құрылымдарын алу. Берілген иерархиясы бар $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ төмен өлшемді көмізді материалдарды алуға гематит бөлшектерімен титан диоксидінің наноқұрылымдарын декорациялау арқылы қол жеткізілді. Көміздік үлгілердің тандемдік сәулеті кеңозонды/тарзонды жартылай өткізгіштердің спектрлік сезімталдығының таралуын есепке ала отырып орындалды. Осылайша, кең көлемді жартылай өткізгішпен жабдықталмаған жарықтың бөлігі экситондарды генерациялау үшін гематит қабатына кірді.

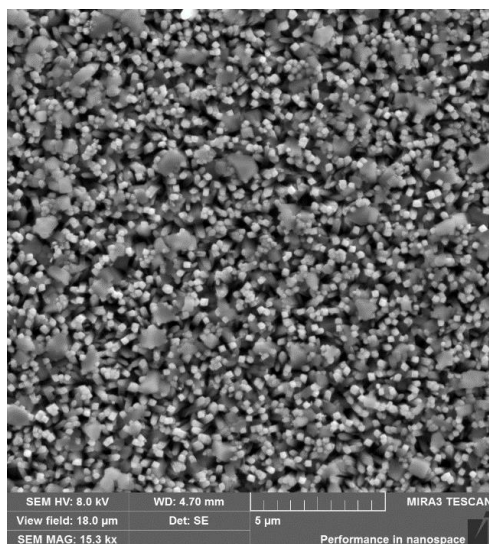
$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ нанокөмізді құрылымдарды синтездеу технологиясын дайындау. TiO_2 төмен өлшемді өзекшелерінің синтезі 12 сағат бойы 180 температурада гидротермалды әдіспен орындалды. TiO_2 наноұстағышты тұндыру үшін ерітінді (FTO glass) 30 мл тұз қышқылынан, 30 мл деиондалған Судан және 1 мл титан бутоксидінен дайындалған. Гидротермальды синтездеу жүргізілгеннен кейін, шөгінділері тазартылған сумен жуылды. Одан әрі, алынған үлгілер 2 сағат ішінде 500°C температурада күйдірілген. Титан диоксидінің төмен өлшемді пленкалары мөлдір өткізгіш беттерге 0,96 г нанобөлшектерден (өлшемі 25 нм) TiO_2 , 2 мл полиэтиленгликолардан тұратын пастаны жағу жолымен қалыптасты. TiO_2 пастасы қабаттарын жаққаннан кейін үлгілер 2 сағат бойы 500°C температурада жағылды.

Титан диоксидінің гидротермалдық синтезі арқылы алынған үлгінің морфологиясын зерттеу растрлік электрондық микроскопиямен жүзеге асырылды (2.2-сурет). TiO_2 құрылымының біркелкі массиві өзекшелерден тұрады, диаметрі 150-200 нм, негізінен төсенішке перпендикуляр бағытталған.



2.2-сурет – РЭМ гидротермалды әдіспен алынған TiO_2 наноұстағыштар бейнесі.

Fe_2O_3 наноөлшемді пленкасын алу үшін этил спиртінде 0,02 М FeCl_3 ерітіндісі дайындалды. Темір оксидінің төмен өлшемді қабаттарын жағу 1000 айн/мин жылдамдықпен айналатын темір тұзының ерітіндісін тұндыру әдісімен 1 минут ішінде жүргізілді. Жабындардың (2.3-сурет) кальцинациясы хлорды жою және темір оксидінің пайда болуы үшін жүргізілді. Осылайша, Fe_2O_3 пленкасының 5 қабатына дейін қолданылған. 450°C температурада жағу $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ гетеро құрылымдарын құру үшін жүргізілген.



2.3-сурет – $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ аз өлшемді композиттің СЭМ суреті.

2.1.1 TiO_2 наноқұрылымдарының электрохимиялық синтезі

Титан оксидінің нанопласт массивтері сулы ерітіндіде синтезделеді. Титан тұздарының концентрациясы $\text{Ti}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ электролитте 0.5М KCl

катысуымен 0,05М –0,5М шегінде ауытқиды. Эксперименттерді орындау кезінде электролит температурасы 50°С-тан 80°С-қа дейін сақталды. 0.8 –1±0,1 В. Синтез уақыты 1-30 минут болды. Пластиналық құрылымдардың электрохимиялық тұндыруынан кейін алынған үлгілер тазартылған суда мұқият жуылып, муфта пешінде 500°С температурада 2 сағат бойы тазартылды.

2.1.2 Титан оксиді нанобіліктері мен нанотүтікшелерінің электрохимиялық синтезі

TiO наноөткізгіштері үш электродты ұяшықта 0,9±0,05 В шегінде тұрақты теріс потенциал қолданылған кезде электрохимиялық синтезделді, 1D массивтерінің біркелкі жабындарының жауын-шашын концентрациясы 0,005М болатын мырыш нитратының көмегімен жүргізілді. Мырыш оксидінің наноөткізгіштері 20 минут ішінде 50°С-ден 80°С-қа дейінгі температура аралығында жүргізілді.

Мырыш оксидінің нанотүтікшелерін қалыптастыру **TiO** нанобіліктерін селективті өңдеу арқылы жүргізілді. Селективті маринадтау процесі үш электрод жасушасында потенцио статикалық режимде өтті. Жүйенің электролиті 0,05М **TiO** (NO₃)₂×6H₂O және 0.5МКCl бар ерітінді болды. Температура 70°С, уақыт 120 мин, қолданылатын кернеу 1 В.

Синтез жүргізгеннен кейін үлгілер тазартылған суда жуылып, 500°С температурада муфта пешінде тазартылды.

2.2 TiO нанокұрылымдарының бетіндегі CdS нанобөлшектерін синтездеу

TiO/CdS нанокөмпозиттік материалдары TiO массивтеріне кадмий сульфидінің жұқа қабаттарын жағу арқылы алынады. Соңғысының синтезі 2.1.1 және 2.1.2 бөлімдерінде сипатталған. TiO матрицасына жұқа CdS пленкаларын тұндыру екі тәуелсіз жолмен жүзеге асырылды. Бірінші тәсіл жұмыста сипатталған LbL қабатты адсорбция әдісі ретінде белгілі. LbL әдісіне сәйкес TiO матрицасы бар өткізгіш шыны табақ дәйекті түрде төрт контейнерге батырылды:

- 1) катиондары бар су ерітіндісі Cd²⁺ (5 мМ Cd(NO₃)₂);
- 2) иондалған су;
- 3) құрамында аниондары бар су ерітіндісі S²⁻ (5 мМ Na₂S);
- 4) иондалған су.

CdS жабындарын қабаттарға жинау үшін пайдаланылатын автоматтандырылған қондырғы 2.4-суретте көрсетілген.



2.4-сурет - LbL құрастыру үшін фотографиялық сурет орнату

Nadetech Innovation өндірген LbL құрастыру автоматтандырылған қондырғысының жұмыс тәртібі келесі параметрлерге сәйкес эксперименталды түрде таңдалған:

- субстраттың ерітіндіге батыру жылдамдығы 50 мм/мин құрайды.
- ерітіндіден субстратты алу жылдамдығы 10 мм/мин.
- әр түрлі ерітінділері бар ыдыстар арасындағы субстраттың радиалды қозғалу жылдамдығы $10^\circ/\text{сек}$.

Оңды TiO матрицасымен батыру кезінде бірінші сыйымдылыққа мырыш оксиді наномассивтерінің бетіне кадмий иондарының адсорбция реакциясы жүрді. Сүңгу уақыты 10 секунд болды. Осыдан кейін үлгілер деионизацияланған суда жуылады, екінші контейнерге 20 секунд батырылады. Бұл қадам мырыш оксиді массивтерімен әлсіз байланысқан артық кадмий иондарын кетіру үшін қажет. Кадмий сульфидінің түзілуіне үлгіні адсорбцияланған кадмий иондарының қабаты бар S^{2-} катиондары бар контейнерге 10 секунд ішінде батыру арқылы қол жеткізілді. Осыдан кейін үлгілер деионизацияланған суда жуылады, екінші контейнерге 20 секунд батырылады. Осылайша, TiO құрылымдарының массивтерінде CdS бірінші қабаты пайда болды. TiO бетіндегі CdS тұндырылған жабынының қалыңдығы батыру циклдерінің санымен басқарылды.

TiO/CdS құрылымының core/shell нанокөпозиттерін қалыптастырудың екінші әдісі spin-coating әдісімен жүргізілді. Ол үшін 96% этил спиртінде ерітілген 0.2M $CS(NH_2)_2$ және 0.2M Cd $(NO_3)_2 \times 9H_2O$ алдын ала дайындалған қоспасы кадмий сульфидінің зат тасымалдаушысы ретінде пайдаланылды. Айналдыру процесі 2000 айн/мин жылдамдықпен айналатын үстелде оның

бетіне мырыш оксиді массивімен бекітілген субстратпен жүргізілді. Жұқа CdS пленкасын қалыптастыру 0.2М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ және 0.2М $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 9\text{H}_2\text{O}$ алдын-ала айналмалы субстратты мөлшерлеуден кейін басталды. Бір қабаттың қалыптасу уақыты 5 минутқа тең болды. Айналдыру процесі бөлме температурасында жүргізілді. Қабаттардың адсорбциясынан кейін артық реагентті кетіру үшін үлгілер тазартылған суда жуылды. Адсорбцияланған реагенттердің CdS қабаттарына ауысуы үлгіні ауада 130°C температурада 30 минут қыздыру арқылы қол жеткізілді. Соңғы фильм сары түспен боялған.

2.3 TiO/Ag/CdS нанокөпозиттерін синтездеу

Күміс нанобөлшектері титан оксидінің бетіне электрохимиялық әдіспен тұндырылған. Күміс нанобөлшектерін қалыптастыру 2 минут ішінде 97-100°C температурада 0.001 М күміс нитратының және 0.038М натрий цитратының сулы ерітіндісінен гидротермалдық тәсілмен жүргізілді. Күміс нитратының сулы ерітіндісі қайнатылды, содан кейін 0.038М концентрациясы бар натрий цитратының сулы ерітіндісі тез қосылды.реагенттерді араластырғаннан кейін ерітінді сары түсті болды. Синтез 97°C температурада 2 минут ішінде жүргізілді. Синтез аяқталғаннан кейін қыздырылған ерітінді термостатталатын май салқындатқышы орналастырылды, оның температурасы (-5)°C аралығында сақталды, синтез ұзақтығы 5 минуттан асқан кезде күміс нанобөлшектердің агрегациясына байланысты ерітінді бұлтты болды. Синтез температурасының жоғарылауы коллоидты ерітіндіде күміс нанобөлшектердің пайда болу жылдамдығының артуына әкеледі. TiO/Ag композиттік материалдары 1-2 минут ішінде $1 \pm 0,1$ В теріс кернеу қолданылған кезде күміс нанобөлшектерді TiO массивтеріне электр тұндыру арқылы алынды, содан кейін үлгілерді деионизацияланған суда жуады. TiO массивтерін күміс нанобөлшектермен безендіргеннен кейін, 2.2-бөлімде егжей-тегжейлі сипатталған LbL әдісімен CdS қабаттарын тұндыру жүргізілді.

2.4 Алынған үлгілерді талдау үшін пайдаланылатын жабдық

Электрохимиялық әдістермен, сондай-ақ spin coating және LbL әдістерімен алынған үлгілердің морфологиясы мен элементтік құрамы тікелей вольфрам катоды бар JSM-6490 LA (JEOL) және MIRA 3Imu (Tescan, Чехия) электронды растрлық микроскоптарының көмегімен зерттелді (2.5-сурет). Композицияны микрозондтық талдау сканерлеуші электронды микроскоптардың энергодисперсиялық приставкаларымен жүргізілді. Электронды микроскопия-бұл субмикрон мен нанометр ауқымында кескіндер жасауға мүмкіндік беретін қуатты аспаптық негіз. Негізгі электронды сәуле қыздырылған вольфрам жіптерімен немесе өріс шығаратын мылтықпен шығарылады және әдетте 1 - ден 30 кВ-қа дейінгі кернеуді қолдану арқылы жеделдетіледі. электромагниттік линзалардың болуы сәуленің үлгіні нанометр диапазонындағы дақ мөлшеріне бағыттауға әкеледі. Электрондық сәуле үлгіге енген кезде сіңіру, шашырау

және зерттеу сияқты бірнеше процестер жүреді. Алынған үлгілердің беткі морфологиясын зерттеу қайталама электронды детектордың мәліметтерін талдау кезінде жүргізілді. Екінші электрондар жеткілікті жоғары энергиясы бар құлаған сәуленің электрондары үлгіге түскен кезде пайда болады. Екінші электрондардың энергиясы өте аз (<50 эВ) болғандықтан, сіз тек материалдың беті туралы ақпарат ала аласыз. Кері шашыраған және дифракцияланған электрондарды да анықтауға болады (мұндай электрондар бастапқы энергияның тек 20-40% жоғалтады), бірақ олар әртүрлі дифракциялық бұрыштарда көрінеді. Артық энергияны энергия дисперсиялық рентген спектроскопиясында (EDX) қолданылатын тән рентген сәулелерін шығару арқылы теңдестіруге болады. Электрондар камераның ПЗС көмегімен немесе флуоресцентті экранда анықталады.



2.5-сурет – Фото СЭМ JSM-6490 LA (JEOL)

Алынған үлгілердің фазалық құрамы мен кристалды құрылымын X'pertPRO (PANalitical, Германия) рентгендік дифрактометр 2.6-суретте көрсетілген. Кристалдық тор дегеніміз-кеңістіктегі атомдардың тұрақты үш өлшемді таралуы, материалдың сипатына байланысты өзгертін d қашықтықта бір - бірінен бөлінген параллель жазықтықтардың қатарларын қалыптастыру, кез-келген кристалды өзінің d интервалымен анықтауға болады. XRD кристалды қасиеттерді анықтауда және бағалауда маңызды рөл атқарады және үлгіні талдаудың белгілі және бұзылмайтын әдістерінің бірі болып табылады. Кристалды талдау кезінде алынған XRD спектрі кристалдың негізгі элементар жасушасының пішіні мен мөлшеріне байланысты [150-151], сондықтан материалдың қасиеттері оның құрылымына өте тәуелді. Мысалы, тригональды құрылымдағы HgS-тыйым салынған $E_g = 2,0$ эВ аймағы бар жартылай өткізгіш, бірақ мырыш тәрізді модификацияда ол $E_g = 0,5$ эВ болатын жартылай өткізгішке айналады. Сондықтан оны синтездегеннен кейін материалдың құрылымын анықтау маңызды. Материал рентгендік толқын ұзындығының

монохроматикалық сәулеленуімен сәулелендірілген кезде, сәуле материалдың атомдарымен шашырайды, бұл жоғары қарқындылықпен дифрагирленген жарықтың пайда болуына жол бермейді. Кеңістіктегі шашыраңқы жарық қарқындылығының таралуы материалдағы атомдардың орналасуымен байланысты.

Ұнтақты дифракция стандарттары жөніндегі біріккен комитет (JCPDS) бірнеше мың кристалды заттардың дифракциялық мәліметтеріне ие. Тордың параметрлері белгілі бір зат үшін ерекше болғандықтан, шыңның позицияларын (іздеу/сәйкестік) мәліметтер базасымен салыстыру материалдарды анықтауға көмектеседі. Әдетте XRD-де Cu-K α сәулеленуі $\lambda=0,154$ нм болатын жарық ретінде қолданылады.



2.6-сурет – Фоторентген-дифракциялық анализатор X ' pertPRO

Құрылған жұқа пленкалардың оптикалық өткізу спектрлері Specord@ plus (AnalytikJena) Қос сәулелі UV/Vis спектро фотометрімен өлшенеді, зерттелетін үлгі үшін ұяшықтың орналасуы детектордың алдында орналасқан, бұл Бұлтты үлгілерді талдауға мүмкіндік береді (2.7-сурет). UV/Vis спектрофотометриясы көп жағдайда бұзылмайтын құрал болып табылады және әдетте оптикалық қасиеттерді зерттеу үшін үлгілердің аз мөлшерін қажет етеді. Ультракүлгін спектрометр электронды өтулерді зерттеу және молекулалардың электронды күйін анықтау үшін қолданылады. Ультракүлгін көрінетін спектрометрлерде жарық сәулесі жартылай айна арқылы екіге бөлінеді; сәуленің жартысы үлгіні қамтитын мөлдір ұяшық арқылы, ал екінші жартысы (анықтамалық сәуле) үлгіні жоқ бірдей ұяшық арқылы бағытталады.



2.7-сурет– Фото УК-көрінетін спектрофотометр Specord ® plus

Үлгілердің вольтамп сипаттамалары жарық болмаған жағдайда және жарық болған кезде үш электрод ұяшығындағы EllinsP-2X потенциостат/гальваностат потенциостатикалық әдіспен өлшенді. Жарық көзі ксенон шамы болды, оның сәулелену спектрі күн бетінің орташа температурасына сәйкес келетін шамамен 6000K температураға дейін қыздырылған дененің сәулелену спектрімен бірдей болды. Жасушаның жұмыс істейтін электродтары синтезделген үлгі болды, платина Фольгасы және Ag/AgCl анти-поқты және тірек электродтары болды. Фотоанодқа электромагниттік сәулеленудің әсерінен жасуша арқылы өтетін токтың тығыздығы жүйенің жұмыс электродына электромагниттік сәулеленудің үзіліссіз берілуімен өлшенді. Синтезделген потенциостат/гальваностат жабындарының электрлік сипаттамаларын өлшеудегі негізгі ерекшеліктерге мыналар жатады:

- * 6 ток диапазоны
- * 1 потенциал диапазоны ($\pm 5V$):
- * 100 пА дейінгі ток рұқсаты;
- * 180 мкВ потенциалы бойынша рұқсат;
- * 10-ға тең ең аз ұсынылған жұмыс тогы;
- * 2, 3, 4 электрод тізбектері бойынша қосылу;
- * Барлық эксперименттік деректер үшін кірістірілген ұшпайтын жад;
- * Кіріктіріме функциялары мен тораптары өздігінен көрсеткіш диагностикасы.

Жұмыста алынған фотоанидтердің тозу дәрежесі RedOx реакцияларына дейін және одан кейін RES ұяшығының жұмыс ерітінділерінің электр өткізгіштігін салыстыру арқылы өлшенді. Фотонод материалы электролитте еріген кезде ерітіндінің өткізгіштігі қосымша иондардың пайда болуына

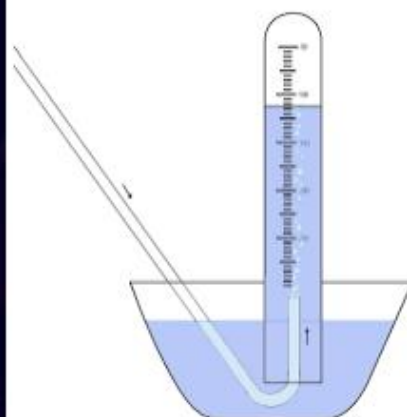
байланысты өзгереді деп саналады. Жұмыс ерітінділерінің электр Өткізгіштігін өлшеу S30 кондуктометриялық электродты электролитке батыру арқылы жүзеге асырылды (2.8-сурет) ерітінділердің электр өткізгіштік деңгейінің мәндері дисплейге шығарылады. Кондуктометрдің негізгі параметрлеріне мыналар жатады:

- өлшеу диапазоны УЭП -0.01мкСм /см .. 500 мСм/см;
- УЭП бойынша дискреттілік-0.01 мкСм /см...1мСм/см;
- Автоматты калибрлеу (буферлік ерітіндіні тану);
- Автоматты температуралық өтемақы.



2.8-сурет – S30 кондуктометрiнiң суретi

Бөлінетін газ көлемін өлшеу волюметриялық әдіспен жүргізілді. Фотоэлектрохимиялық ұяшығында пайда болғаннан кейін (2.9 а-сурет), сутегі су толтырылған және науа арқылы аударылған бюретте жиналды. Бюретка 0,10 см³ аралықпен калибрленген. Фотоэлектрохимиялық реакция нығыздағыш резеңке тескішпен жабдықталған үш тамақ колбасында, бірақ волюмерлі қондырғыда газ жинауға мүмкіндік беретін түтікте жүргізілді (2.9 В-сурет).



2.9-сурет– а) ФОТОИНДУКЦИЯЛАНҒАН судың ыдырауына арналған PEC ұяшықтары; б) волюметриялық қондырғының схемалық бейнесі

Тарауға қорытындылар

Мырыш оксиді мен $\text{TiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, TiO/CdS , $\text{TiO}/\text{Ag}/\text{CdS}$ құрылымдарының 1D және 2D синтезі бойынша тәжірибелік жұмыстарды жүргізудің қарапайым және тиімді әдістері таңдалған: электрохимиялық тәсіл, spin-coating, LbL қабаттарын қабатпен жағу техникасы және гидротермиялық және электроқозғалтқыш комбинациясы.

III. ЭКСПЕРИМЕНТТІК НӘТИЖЕЛЕР

3.1 Буларды тұндыру арқылы көміртегі қабатына тігінен тураланған TiO нанокұбырларын беттік синтездеу

Көміртекті тұқым қабатында TiO тігінен тураланған нанобөлшектерді синтездеудің бу фазасынан беткі тұндыру әдісі жасалды. Алынған үлгілерді JSM-6490 LA JEOL электронды микроскопында және X, pert MPD PRO рентгендік дифрактометрін де зерттеді. Бөлме температурасында алынған TiO үлгілерінің фотолюминесценция (ФЛ) спектрлері қозу көзі ретінде He-Cd лазерін (325 нм желісі) қолдана отырып зерттелді.

Қазіргі уақытта мырыш оксиді ерекше физикалық сипаттамаларына байланысты қысқа толқындық Жарық диодтарында, детекторларда, пьезоэлектрондық құрылғыларда, электр электроникасында және т.б. қолдану үшін маңызды материал болып табылады [145].

TiO-ны монокристалдар мен жұқа пленкалар түрінде қолданумен қатар, нано-өткізгіштердің тегістелген массивтері үшін, мысалы, пьезогенераторлар үшін [141], күн элементтері [142], газ датчиктері [143] және т.б. ұсынылады, сондықтан жоғары сапалы TiO материалын оптоэлектрондық және электрондық құрылғылар үшін бақыланатын микроқұрылыммен синтездеу өте маңызды тақырып болып табылады.

Бақыланатын микроқұрылымы бар TiO (NW) жоғары сапалы нано-сым массивтерін пайдалану үшін TiO пленкаларын өсірудің әртүрлі әдістері жасалды [144-147]. Көптеген зерттеулерде тегістелген NW TiO беттік катализделген парофазды тұндыру әдісімен өсірілді. NWS TiO мен субстрат арасындағы эпитаксиалды бағытта өсуді теңестіру сапфир, GaN, SiC және т.б. қоса алғанда, әртүрлі монокристалды субстраттарда жүзеге асырылды.

Ол үшін алтын, күміс және Палладий нанобөлшектері, сондай-ақ темір және мыс қолданылады.

Кварц, әйнек тәрізді аморфты субстраттар, ал көміртегі немесе TiO қабаты сияқты арзан катализаторлар және т.б. коммерциялық әлеуетке ие.

Бұл жұмыста NW TiO тураланған Si және SiO₂ / Si көміртегі тұқым қабаты бар субстраттарда дайындалған. NW жер үсті катализденген будың тұндыруымен өсірілді. Алынған TiO пленкаларының кристалдық құрылымы, бағыты, микроморфологиясы және фотолюминесценция спектрлері зерттелді. Тұқымдардың көміртегі қабатының NWS өсуіне TiO әсерінің физикалық механизмі талқыланды.

NW TiO Zn көзімен бу беру әдісімен өсірілді. TiO қабаттары ішкі диаметрі 20 мм және ұзындығы 480 мм болатын алюминий құбырлы пештен, алдыңғы сорғыдан және газ беру жүйесінен тұратын қарапайым бу тасымалдау жүйесімен синтезделді.

Ti көзі ретінде ~ 99,998% тазалығы бар түйіршіктелген мырыш металы қолданылды. Бұл эксперимент үшін әдетте үш субстрат қолданылды. Олардың біріншісі Ti көзінен шамамен 5 мм қашықтықта, екіншісі - 20 мм және үшіншісі - 40 мм. мырыш көзі максималды температура өрісінде, ал субстраттар

температура градиенті өрісінде орналасқан. Пеш мөрленіп, сорылды. Сорғаннан кейін тасымалдаушы газ атмосфералық ауа мен аргонның парциалды қысымының тұрақты қатынасы 2:1 болған кезде пешке жіберілді. Жалпы қысым өзгермелі параметр болды және 300-ден 30-ға дейін өзгерді.

300 торрдан жоғары қысым кезінде мырыш іс жүзінде булануды тоқтатады және TiO қабатының өсуі болмайды. Бұл құрылымдардың синтез уақытын белгілеуге мүмкіндік береді, сондықтан субстраттарды жылыту 300 торрент қысымымен жүзеге асырылды. Қажетті температураға жеткенде (550-650 °C) қысым таңдалған мәнге тез төмендеді. Синтез қысқа уақыт ішінде жүргізілді (әдетте бұл 10-20 минут). Осыдан кейін қысым 300 торреге дейін көтеріліп, пеш салқындады.

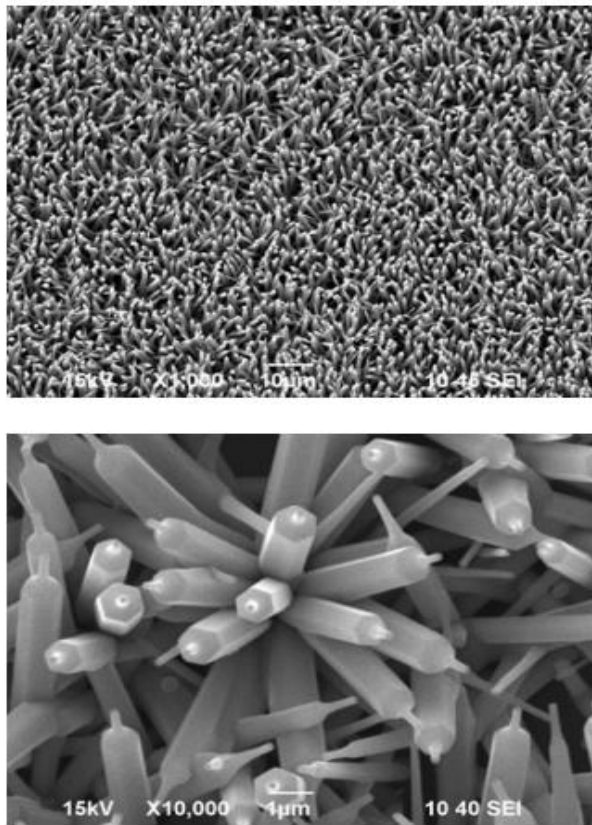
Субстрат ретінде (100) - немесе (111) - қалыңдығы 300 мкм және $\sim 3 \times 10$ мм болатын жылтыратылған кремний тақталары қолданылды. Субстраттар мұқият тазартылды, майсыздандырылды, этил спиртімен және екі рет тазартылған су мен жуылды және TiO қабатының өсуіне дейін кептіргіште кептірілді.

Бұл жұмыста таза кремний субстраттары, сондай-ақ никель, мырыш немесе көміртектің жұқа қабаттары бар субстраттар қолданылды. Қалыңдығы 50 нанометр болатын Ni немесе Ti қабаты вакуумда термиялық тұндыру арқылы жасалды. Жұқа көміртекті қабаттарды құрудың екі әдісі қолданылды. Алдымен аморфты көміртектің жұқа қабаты субстратты полимердің алкоголь ерітіндісімен ылғалдандыру арқылы жасалды. Полиэлектролит кешені полимер ретінде пайдаланылды-беттік белсенді зат (беттік-белсенді зат). PSC целлюлоза негізіндегі поликатион ерітіндісін (N, N, N-триметиламмоний, ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА Jr-400 туындысы) анион (додecil бензол сульфонатының натрий тұзы) ерітіндісіне тамшылатып қосу арқылы алынды. PSC бөлме температурасында кептіргеннен кейін si субстратының бетінде өте біртекті және жұқа пленка түзеді. Полимер пленкасының пиролизі үлкейту кезінде пайда болатыны анық.

Температура 550-600°C дейін, оның орнына жұқа көміртекті пленка пайда болады. Полимер концентрациясын ескере отырып, көміртегі қабатының қалыңдығын бағалау бірнеше нанометрге ғана мән береді. Жұқа графит қабаттарыда графиттен кремний субстратына әйгілі түтік таспасының технологиясы арқылы тартылды.

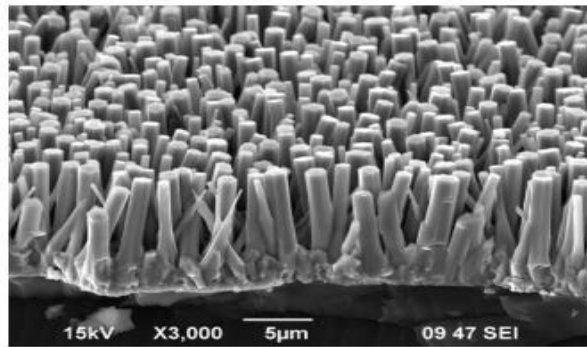
3.1-суретте 600°C температурада 20 минут ішінде және 180 торрент қысымында алынған үлгінің морфологиясы көрсетілген. Көлемдері бірдей алтыбұрышты тамырлар түріндегі құрылымдардан тұратын аймақтар табылды. Бұл тамырлардың төменгі ұштары субстратқа бекітілген. Алайда, бірдей тамырлардан тұратын аймақтар субстраттың бүкіл бетін қамтымады, бірақ бөлек нүктелерде орналасты. Біртекті NWS массивтері бар үлгілерді алу үшін титанның (немесе никельдің немесе көміртектің) алдын-ала жасалған тұқым қабаты бар субстраттар қолданылды. Ti немесе Ni тұқым қабаты субстратқа параллель жазықтықпен (002) бағытталған біртекті TiO NW монокристалды қабаттарын алуға мүмкіндік береді. Никель қабатында өсірілген TiO үлгісінің морфологиясы 2-суретте мысал ретінде көрсетілген.

Тұқымның көміртегі қабатын тұндыру NW TiO өсуін күрт арттыратыны анықталды. 3.1 -сурет. Көміртегі қабаттарының шекарасы (солжақта) және үлгінің таза беті (оңжақта) 550ос/90 Torr/15 мин бу фазасында тұндыру процесінен кейін көрсетілген. Тек газфазасында NW TiO пайда болған s NW TiO байқалады, содан кейін si субстратының таза бетіне түседі.



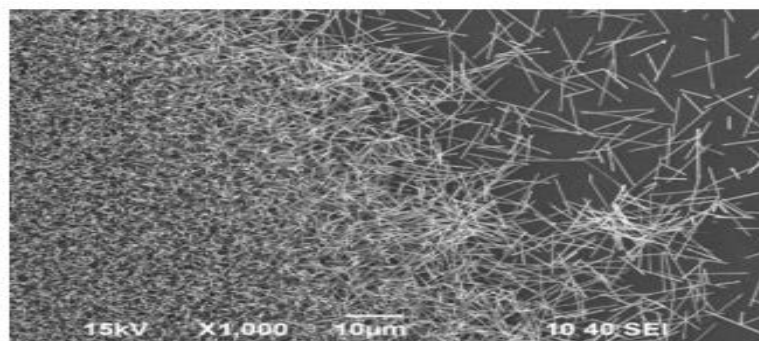
3.1-сурет– 600 ° C және 180 Torr қысымында 20 минуттық синтез кезінде таза кремний субстратында алынған TiO қабатының морфологиясы

NW бу-сұйық-қатты (VLS) механизмімен өзін-өзі катализдейтін өсу арқылы өседі. Сонымен қатар, C тұқым пленкасымен қапталған субстратқа синтезделген TiO NWS (3.2-сурет) қабаты бу - қатты механизм (VS) арқылы синтезделді. Көміртек қабаты нуклеация нүктелерінің болуын қамтамасыз етеді. Бұл субстраттың бетіндегі өсу қарқынын күрт арттырады.

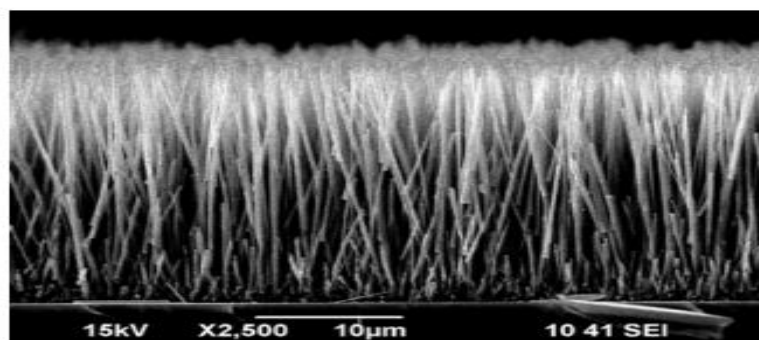


3.2-сурет – Ni каталикалық қабаты бар кремний субстратынан алынған TiO қабатының морфологиясы

Үлгілердің рентгенографиясы 3.3-суретте көрсетілген және негізгі рефлексстердің болуын көрсетеді (002) және (004), бұл TiO кендерінің жоғары реттілігін көрсетеді. Кремний субстратының рефлексстері TiO қабатының үлкен қалыңдығына байланысты байқалмады.



a

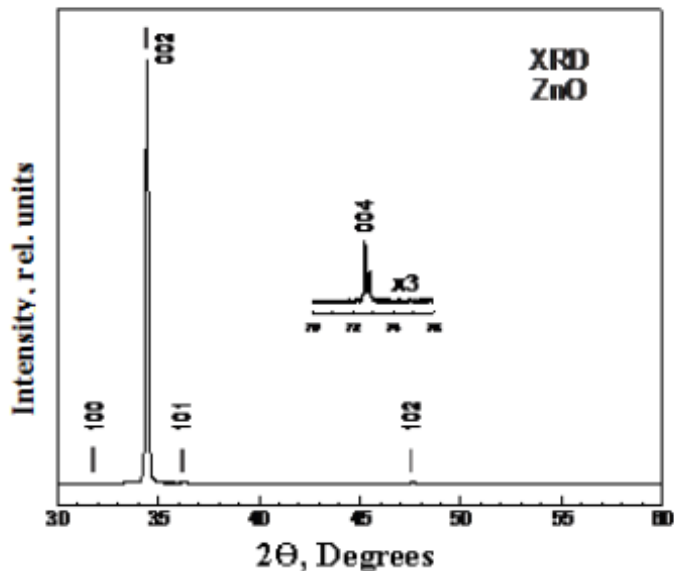


b

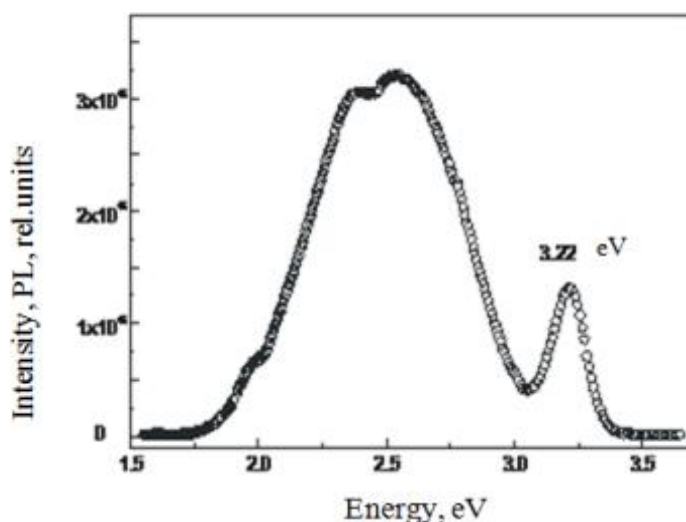
3.3-сурет – Көміртекті тұқым қабаты бар кремний субстратына қолданылатын TiO қабатының морфологиясы. а-көміртекті тұқым қабатының (сол жақта) және таза бетінің (оң жақта) шекарасы, б - көміртекті тұқым қабатында өсірілген NWS TiO бар үлгінің көлденең қимасы

Бөлме температурасында алынған TiO үлгілерінің фотолюминесценция (ФЛ) спектрлері қозу көзі ретінде He-Cd лазерін (325 нм сызығы) қолдана

отырып зерттелді (3.4-сурет). Ультракүлгін аймақтағы PL жолағының энергиясы 3,23 эВ (150 МэВ жарты шар) TiO энергетикалық саңылауына жақын (3,37 к 300 эВ) және бұл бос экситондардың рекомбинациясының нәтижесі, шамамен 2,5 эВ энергиясы бар жасыл жолақ иондалған оттегі бос орындары сияқты хостта пайда болатын торлы ақаулармен түсіндіріледі.



3.4-сурет – Көміртегі қабаты жағылған кремний төсемінде алынған TiO қабатының рентгендік деректері



3.5-сурет – Субстрат бетіндегі көміртекті тұқым қабатында өсетін PL NW TiO спектрі

3.2 TiO₂ қабатының морфологиясын зерттеу

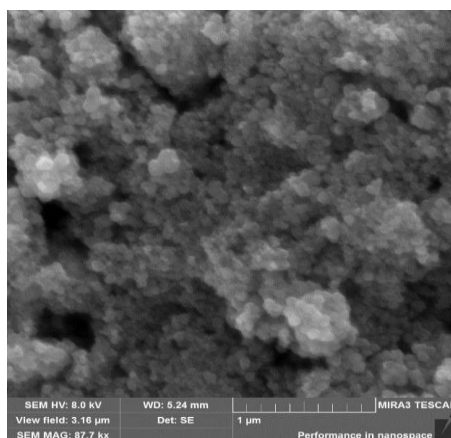
TiO₂/Fe₂O₃ пленкасының фотоэлектрохимиялық характеристикаларын өлшеу. Алынған материалдардың фотокаталитикалық белсенділігін зерттеу

потенциометриялық әдіспен жүргізілді. Фотоэлектрохимиялық ұяшық платина катодынан, Ag / AgCl тірек электродынан және жартылай өткізгіш материалдарды ток өткізгіш шыныға тұндыру нәтижесінде алынған анодтан тұрды. Платиналы катод пен фотоанод арасындағы қашықтық 2 см-ге тең болды. Ол үшін 1 см жағы бар шаршылардан басқа барлық алаңға фотоэлектрод эпоксидті шайыр жағылды. Потенциостатты фотоэлектродпен шығару байланысы графитті желіммен құрылды (3.6-сурет).



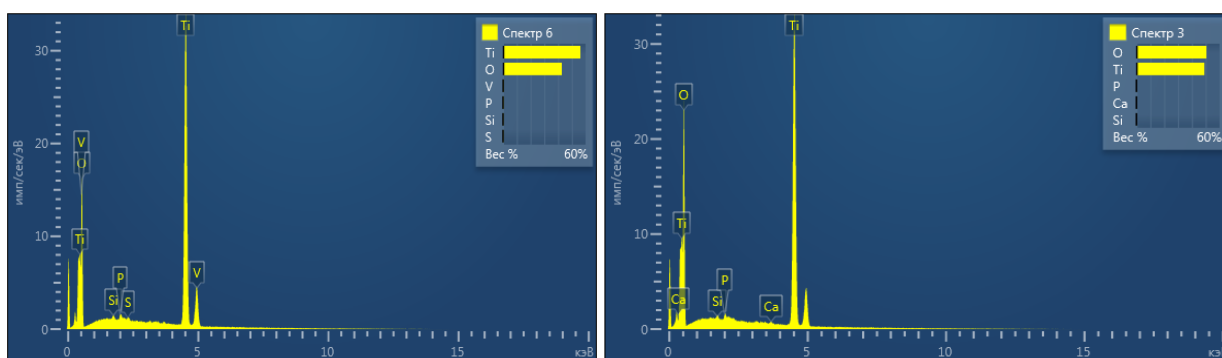
3.6-сурет – Фотоанодтың фотографиялық бейнесі.

TiO₂/CdS негізінде суды фотоыдырату арқылы планарлы гетероқұрылымдарды алу TiO₂ / CdS композиттерінің негізіндегі жұқа пленкалар титан диоксидінің нанобөлшектерін екі қадамдық иерархиялық жағу арқылы және кейіннен CdS қабатын тұндыру арқылы алынған. TiO₂/CdS композиттерінің иерархиясы УК спектрінің диоксидінің наноқұрылымдарымен абсорбция есебімен де, сондай-ақ тарзонды жартылай өткізгішэлектролит түйіспесінің құрылуын да ескере отырып қалыптасқан. TiO₂/CdS гетероқұрылымының синтезі TiO₂ наномассивінің бетіне CdS құрылымын тұндыру 0,2 м кадмий нитраты және 90°С температурада үлгіні кальцинациялаумен этил спиртінде 0,2 м тиомочевинны ерітілген ыдысқа сіңіру әдісімен жүргізілді. CdS құрылымы компоненттерінің кальцинация уақыты 1 сағат болды. CdS (3.7-сурет) пленкасын қалыптастырғаннан кейін үлгілер тазартылған суда жуылды. CdS таркозонды жартылай өткізгіштің біркелкі қабатымен TiO₂ жалпақ жартылай өткізгіш материалының наноқұрылымдарының жабын бетінің морфологиясы 5-суретте келтірілген. CdS қалыптастырған пленкасының көлденең өлшемі TiO₂ массивтерінің көлденең өлшемінен асып түсетіні түсінікті, өйткені титан диоксидінің өзектері мен бөлшектері толығымен CdS қабатымен жабылған. CdS пленкасын қалыптастыратын бөлшектердің көлемі орташа 500 нм құрайды.



3.7-сурет – CdS/TiO₂ композициялық материалдардың қабаттарының морфологиялық СЭМ бейнесі

Үлгілердің энергодисперсиялық талдауы композит бетінде титан, оттегі, кадмий және күкірт элементтерінің болуын көрсетті (3.8-сурет). ЭҚК талдау жүргізу нәтижесінде сәйкестендірілген Ca, Si, P, V элементтері төсеніш материалына жатады.



3.8-сурет – TiO₂/CdS композиттерінің элементтік таралу ЭДС анализі

Бұл зерттеу бояғыштармен сенсбилизацияланған күн батареяларының жүйелерін қолдана отырып, күлгін фотосинтетикалық бактериялардағы энергияның берілуін талдау арқылы бірегей нанокұрылымы бар фотоэлектрлік құрылғыларда энергия беру және электронды тасымалдау негіздерін түсінуге бағытталған. Ксантин бояуы (энергия доноры) мен жаңа полиметин бояуы (энергия акцепторы) арасындағы Форстер энергиясының резонанстық ауысуы бояғышқа сезімтал күн элементтерінде зерттелді, бұл тек полиметинді бояуды қолданатын жасушамен салыстырғанда энергия түрлендірудің тиімділігін екі есе арттырады. Мырыш оксидінің екі түрлі нанокұрылымында (нано ұстағыштар мен нанослойларда) электрондардың тасымалдануы спектроскопиялық әдістермен (УК-спектрометр, уақыт рұқсатымен фотолюминесценция спектроскопиясы) және электрохимиялық потенциостат әдістерімен зерттелді. Титан оксиді нано қабатының құрылымы жоғары қысқа

тұйықталу тоғын және үлкен диффузиялық ұзындығын көрсетті. Бұл іргелі зерттеу жасанды фотосистемалардың тиімді дизайнын жасауға әкеледі.

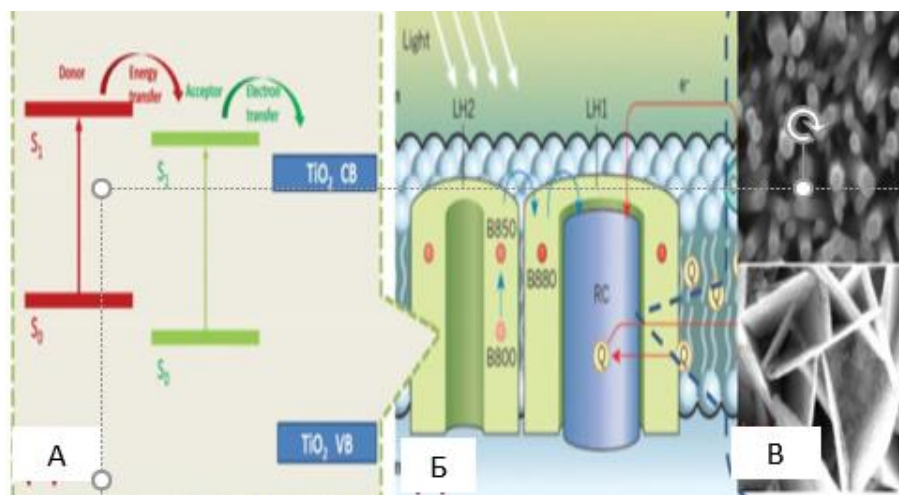
Күн панельдерін коммерциализациялау тиімділікті, тұрақтылықты, экономикалық тиімділікті және материалдардың қол жетімділігін талап етеді. Қазіргі уақытта барлық осы өлшемдерге сәйкес келетін күн элементі күн энергиясын түрлендірудің балама тетіктері арқылы ҚОЛДАНЫСТАҒЫ технологияны жетілдіруді және жаңа жолдарды дамытуды талап етеді. Перспективалы бағыттардың бірі-өсімдік хлорофилліне ұқсас Ru бояуын қолданатын және өзін-өзі жинау принципін қолданатын, бояғыштарға сезімтал күн элементі (DSSC), бұл процестің өзіндік құнын төмендетеді. DSSC күн батареяларының ерекше түрі болып табылады және энергияны 13%-ға дейін түрлендірудің тиімділігін көрсетсе де, RU бояғыштарының қол жетімділігі және сұйық негіздегі электролиттердің тұрақтылығы әлі күнге дейін күн батареяларының осы түрін дамытудағы негізгі проблемалар болып табылады.

Табиғи фотосинтетикалық жүйелер күн сәулесін жинайтын және оның энергиясын метаболикалық реакцияларды бастау үшін пайдаланатын ақуыз молекулаларымен біріктірілген табиғи бояғыштардың жақсы жиналған және тиімді жүйелерінің нәтижесі болып табылады. Күн энергиясын түрлендіру процесі күн энергиясын пайдаланудың, зарядты бөлудің және каталитикалық реакцияның маңызды кезеңдерін қамтиды. Бұл процестің ең жарқын мысалдарының бірі-күлгін фотосинтетикалық бактериялар. Жарық жинау кешендерінің екі түрін қамтитын-I (LH – I) Жарық жинау кешені және II (LH-II) Жарық жинау кешені-және бактериялардың фотосинтетикалық мембраналарында реакция орталығын (RC) қоршайды. Бұл құрастыру жүйесі фотосинтетикалық кешеннің ерекше құрылымын сақтайды, Жарық жинайтын ақуыздың жаңа түрі және энергия мен электрондардың тиімді тасымалдануын қамтамасыз ететін көлік арналары бар. B800 BCHLS, каротиноидтармен антенна ретінде әрекет ететін бактериохлорофиллдер (bchls) 800 нм күн сәулесін сіңіреді және оның энергиясын 850 BCHLS сақинасына (850 нм Жарық сіңіру) F€ orster (FRET) резонанстық энергияны беру механизмі арқылы жібереді. Жарық жинау кешендерінің құрылымын түсіну арқылы біз бастапқы қозуды беру процесі туралы түсінігімізді алға тарта аламыз, өйткені RC құрылымы бастапқы электронды тасымалдау процестерін зерттеуде төңкеріс жасады. LH-I және фотосинтетикалық RC арасындағы негізгі пигментті ақуыз кешендерінің орналасуы, электронды микроскопияның соңғы деректерімен түсіндірілген, RC-де электронды тасымалдау жүйесінің иерархиялық орналасуы негізінен цилиндрлер (немесе шыбықтар) және копланарлық құрылымдар (парақтар) түрінде ұсынылған деп болжайды. Сонымен қатар, биологиялық организмнің талғампаз құрылымымен генетикалық түрлендірілген вирустар күн батареяларын және судың бөлінуін зерттеу үшін күн энергиясын түрлендіру жүйесіне қолданылды.

Нанотехнология бізге нанокұрылымдарды табиғи фотосинтетикалық жүйеде қалай құру керектігін ұсынады. Бұл зерттеу фотосинтетикалық бактериялардан шабыт алған ерекше нанокұрылымдармен үйлескен

фотозлектрлік құрылғыда энергияны беруге және электрондарды тасымалдауға бағытталған. DSSC жүйесі энергияны беру мен электронды тасымалдауды қоса алғанда, негізгі мәселелерді зерттеуге негіз береді. Электронды тасымалдау қасиеттерін зерттеу кезінде бу фазасынан (CVD) электрохимиялық және химиялық тұндыру тәсілдерін қолдана отырып, бірегей жиналған TiO наноқұрылымдары жасалды. Жиналған наноқұрылымдар, соның ішінде бір өлшемді наноөзектер мен нанославтар сипаттамалық әдістерді (SEM, TEM және XRD), ультракүлгін спектрометр және фотолюминесценция спектроскопиясы сияқты спектроскопиялық әдістерді, сондай-ақ электрохимиялық потенциостат әдістерін қолдана отырып, электронды тасымалдау үшін зерттелді.

Органикалық бояғыштар - родамин 6G және квадрилий бояуы (SQ) - сәйкесінше энергия доноры және акцептор ретінде таңдалған (3.9-сурет). Барлық ерітінділерді дайындау үшін ионсыздандырылған су (ДИ суы) пайдаланылды. Әр түрлі морфологиясы бар ZnO оксиді наноматериалдары келесі процедуралар көмегімен синтезделді. N719 бояғыш, ITO субстраттары, термопластикалық тығыздағыш (Meltonix 1170-25, Solaronix қалыңдығы 25 мм) және электролит Solaronix-тен сатып алынды. Сигма-Олдричтен мырыш ацетаты дегидраты $[(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)]$, моноэтаноламин (C_2H_7NO) және гексаметиленететрамин ($C_6H_{12}N_4$) сатып алынды.



3.9-сурет – (А) Титания пленкасындағы ксантин бояуы мен полиметин бояғыштарынан тұратын FRET жүйесін түсіндіретін Схема; (Б) күлгін бактериялардың мембранасындағы энергия мен электронды тасымалдау схемасы, соның ішінде I(LH-I) Жарық, II (LH-II) жарық және реакция орталығы. (В) TiO морфологиясы нано-және нано-қабаты бар, күлгін бактериялардың мембранасында электронды тасымалдау үшін болған. (В) TiO морфологиясы нано-және нано-қабаты бар, күлгін бактериялардың мембранасында электронды тасымалдау үшін болған

2.2. TiO нанородтарын алу

TiO тұқымдарының қабаттарын дайындау. TiO тұқымдарының қабаттарын алу үшін алғашқы 0,5 м мырыш ацетаты дегидраты [(Ti(CH₃COO)₂•2H₂O, Sigma Aldrich)] моноэтаноламиннің (C₂H₇NO, Sigma-Aldrich) аралас ерітіндісінде және изопропил спиртінде ITO субстратына 3000 айн / мин бес рет қолданылды. Содан кейін ITO субстраттары мырыш ацетатын ZnO-ға айналдыру үшін ауада 400 ° C температурада 30 минут қыздырылды.

Гидротермиялық тұндыру. TiO нанотүтіктерін дайындау үшін TiO себілген ITO субстраттарын 25 мм Zn(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich) және 25 мм гексаметилентетраминді (C₆H₁₂N₄, Sigma-Aldrich) ерітінділерінде 10 сағат бойы 90 ° C температурада қыздыру арқылы TiO нанотүтіктерін тігінен өсіру үшін гидротермалды тәсіл қолданылды. Ақырында, алынған субстраттар сумен / этанолмен тазартылды және органикалық заттардың қалдықтарын жою үшін 30 минут ішінде 400 ° C температурада күйдірілді.

2.3. TiO наноқабаттарын дайындау

Қысқаша айтқанда, TiO наноқабаттарын синтездеу кезінде үш электродты электрохимиялық конфигурация (ITO субстратынан (жұмысшы электрод), графиттік электродтан (қарсы электрод) және қаныққан Ag / AgCl (анықтамалық электрод) тұрады) қолданылды) алты бұрышты Zn₅ (OH) ₈Cl₂ наноқабаттарының массивтерін, алдымен 1,1 В және 50 C температурада 30 минут ішінде 0,05 М Ti (NO₃)₂ және 0,1 М KCl сулы электролитке салыңыз. Кейіннен Zn₅ (OH) ₈Cl₂-ді TiO наноқабатына пиролизикалық трансформациялау ауада 400 ° C температурада жүзеге асырылды.

2.4. DSSC құрастыру

Күн батареялары бұрын сипатталған процедура бойынша дайындалып, құрастырылды. Әрқайсысының белсенді беткейінің ауданы 0,2 см² құрайтын дайын TiO фотоанодтарын қысқаша бояуды бірінші жүктеу үшін 1 сағат ішінде 50 оЕ температурада 0,5 мм N719 (Solaronix) құрғақ этанол ерітіндісіне батырған. Қарама-қарсы электрод ретінде Pt жабыны бар өткізгіш шыны субстрат қолданылды. Pt қабаты ITO әйнегінде басқа жерде сипатталғандай электро-тұндыру әдісі арқылы алынды. Жасушаның ішкі кеңістігі құрамында Z-150 йодолиті бар өте тұрақты сұйық электролитпен толтырылды (Solaronix; Тотығу-тотықсыздану жұбы: йодид / триодид; тотығу-тотықсыздану концентрациясы: 150 мм; қоспалар: иондық сұйықтық, алкилбензимидазол, тиоцианат; еріткіш: 3м ксипропионтрил).

DSSC моделіне сәйкес энергия тасымалдау және электронды тасымалдау қасиеттерін түсіну үшін жасанды имитацияланған фотожүйелердің екі түрі құрылды және зерттелді.

LAD-энергетикалық жүйені тағайындау және оны зерттеу:

Күлгін бактериялардағы FRET жүйесін имитациялау үшін ксантин бояғышынан (донор ретінде родамин) және полиметин бояғышынан (акцептор ретінде квадрат бояуы (SQ) тұратын донор-акцепторлық жүйе таңдалды. Бұл жүйе dssc-тегі TiO₂ пленкаларының бетінде рутений негізіндегі кешендерге қарағанда молярлық экстинкция коэффициенттерінің жоғарылауына

байланысты орналасқан (100,000-300,000 М-1 см-1)). Тиісті родамин концентрациясы мен квадрат бояғыштары бар үлгілерді дайындау үшін Förster (1-кесте) критикалық қашықтық пен критикалық концентрация спектрлік өлшеу деректері негізінде 2,9 нм және 10,2 М ретінде есептелді. Осы екі бояғыштың арасындағы критикалық қашықтық 2,9 нм деп анықталды, ол күлгін бактериялардың мәндерінің диапазонында орналасқан. Суретте көрсетілгендей. 1 (B), FRET күлгін бактерияның энергетикалық жүйесінде донорлық бояудың сіңу энергиясы (бактериохлорофиллдердің сіңуі (bchls), "B800 BChls", 800 нм) акцептордың сіңу энергиясынан жоғары болуы керек (b850 BCHLS 850 нм-де сіңірілуі), онда жарық жинайтын пигменттер өз энергиясын RC-ге береді. 3.10-сурет (a) донордың флуоресценция спектрі мен акцептордың жұтылу спектрі қабаттасатындығы көрсетілген, бұл электронды қозу энергиясын тиімді берудің қажетті шарты болып табылады. Родаминнің 6g және квадрат бояғыштың (SQ) сіңуі сәйкесінше 525 және 625 нм құрайды. Осылайша, родамин Förster процесі арқылы энергияны бекітілген SQ-ге тиімді беруі керек. Уақытша ажыратымдылықтағы флуоресценция спектроскопиясы донордың жұтылу жолағында толқын ұзындығы (λ_{gen}) 488 нм лазердің сәулеленуін қолдана отырып, флуоресценцияның өшу кинетикасын өлшеу үшін қолданылды. Донорлық және акцепторлық флуоресценцияның шыңдары сәйкесінше 555 және 660 нм екендігі анықталды. Осы өлшемдердегі донор мен акцептордың концентрациясы акцептор молекулаларына қозу энергиясының ең көп мөлшерін беру үшін қажетті критикалық концентрацияға сәйкес таңдалды.

Сонымен қатар, TiO₂ пленкаларында 6G родамині мен квадрат бояуы (SQ) арасындағы LADA энергиясының берілісі (1-кесте) әр түрлі компоненттік концентрациялардағы бір донор және бір акцептормен салыстырғанда зерттелген. Энергия беру тиімділігі, EFG анықтамалыққа сәйкес есептелген.

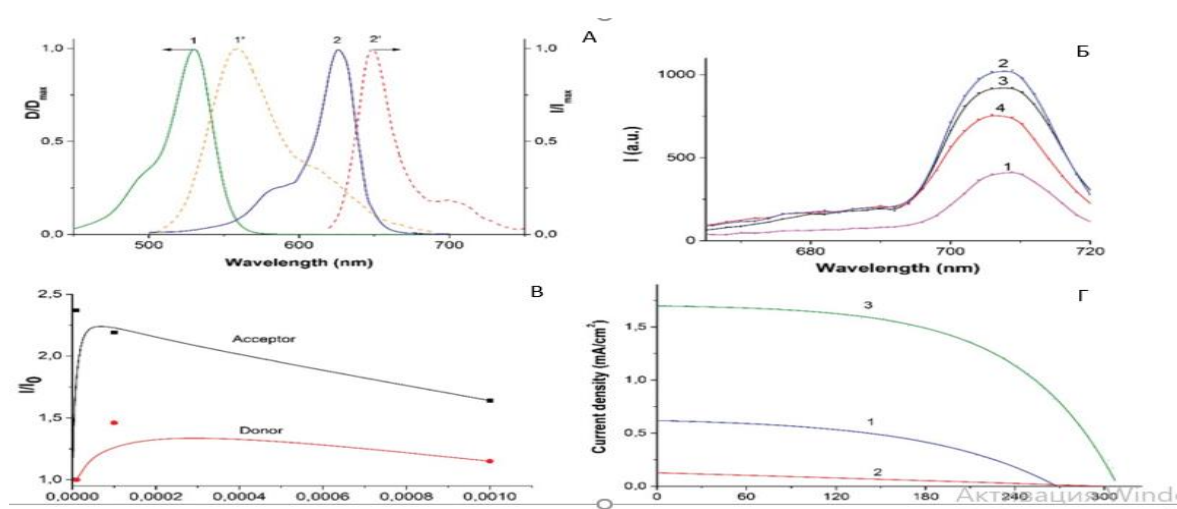
1-кестеде көрсетілгендей, акцептор молекулаларының қатысуымен қоздырылған күйде донордың өмір сүру уақыты акцептор молекулаларының концентрациясының жоғарылауымен азаяды. Акцептор молекулаларының өмір сүру уақыты донордың өмір сүру мерзіміне жақын, бұл таңдалған бояғыштар арасында энергия беру процесінің жүзеге асырылуын растайды және энергияның жоғары берілуіне қол жеткізеді.

Сол сияқты, акцепторлы флуоресценцияның интенсивтілігі (донорлық молекулалармен және онсыз, ксенон шамымен жарықтандыру кезінде) олардың TiO₂ жартылай өткізгіш пленкасының донорлық және акцепторлық молекулалармен сенсбилизациясының тиімділігіне әсерін бағалау үшін өлшенді. 3.10-сурет (B) акцептордың люминесценция қарқындылығы бір акцепторға қарағанда 2,5 есе жоғары екендігі көрсетілген. Донорлық молекулалардың немесе акцепторлық молекулалардың бір-біріне қатысты қосылуы тиісті өлшемдерде родамин немесе полиметин бояғыштарының флуоресценциясын сөндіруге әкеледі: бұл титаннан құрастырылған пленкалардың қатысуымен донор мен акцептор молекулалары арасында LADA энергиясының тиімді ауысуын түсіндіреді. 3.10-сурет (B) донор үшін де,

акцептор үшін де төмен концентрация диапазонында күшті фотолюминесценция көрсетілген.

3.10-сурет (D) SQ бояғыш молекулалары (1-қисық), жалғыз донор молекулалары (2-қисық) және донорлық-акцепторлық қосылыс (3-қисық) арқылы сенсбилизацияланған күн элементтеріне арналған ток-кернеу қисығы көрсетілген. I_{sc} күн элементтері тек SQ-мен, ал жалғыз родамин 0,62 және 0,12 mA/cm^2 болды. Күн элементі донормен және акцептормен бірге сенсбилизацияланған жағдайда, жоғарыда көрсетілген арақатынаста I_{sc} мәні 1,7 mA/cm^2 -ге дейін айтарлықтай өсті. Донор-акцептордан тұратын TiO_2 күн батареяларының энергиясын түрлендірудің тиімділігі бастапқы жасушадан 2,5 есе көп. Күн элементтерін бірлескен сенсбилизациялау үшін донорлық молекулалардың оңтайлы концентрациясы 10 ± 5 моль/л құрайды.

Күн батареясының спектрлік жарық сезгіштік қисықтары (8-суретті қараңыз) донорлық-акцепторлық жүйеге арналған жарық сезімталдығының I-V қисығының нәтижелерін растайтын жалғыз акцепторға қарағанда жоғары жарық сезгіштігін көрсетті.



донорлық шоғырлану

кернеуі

3.10-сурет– (А) донордың (родамин: 1,1') және акцептордың (шаршы бояғыш (SQ): 2,2') сіңірудің (1,2) және флуоресценцияның (1', 2') нормаланған спектрлері 10^{-5} моль/л концентрациясы кезінде 10^{-4} моль/л. (Б) акцептормен (шаршы бояғышпен (SQ) сенсбилизацияланған TiO_2 пленкаларының флуоресценция спектрлері: (1) 10^{-4} моль/л концентрациясында және энергия донорымен (родаминмен) донор мен акцептор қоспасындағы әртүрлі концентрацияларда (моль / л): (2) – 10^{-3} ; (3) – 10^{-5} ; (4) – 10^{-4} . \ Пленкалар ақ жарықпен ерекшеленеді. (В) донордың концентрациясы арқылы донордың ($K_{reg} \frac{1}{4} 565$ нм) және акцептордың ($K_{reg} \frac{1}{4} 710$ нм) қалыпқа келтірілген қарқындылығы. (Г) жалғыз акцептор молекулалары (квадрильді бояу) (1-қисық), жалғыз донор (родамин) (2-қисық) және донор-акцептор жүйесі (3-қисық), донор концентрациясы 10^{-5} моль/л.

Донорлық концентрацияның жоғарылауымен бояғыштардың флуоресценттік интенсивтілігін сөндіру родамин бояғышының молекулалық агрегациясының нәтижесі болып табылады. Донор үшін де, акцептор үшін де ең күшті сөндіру шамамен 25% құрады және донорлық концентрация 10 ± 3 моль / л болғанда тіркелді. Кеуекті титан пленкаларындағы донор мен акцептор молекулалары арасындағы дұрыс арақатынасты анықтағаннан кейін DSSC күн батареяларында жарық энергиясын электр энергиясына айналдыру бойынша одан әрі зерттеулер жүргізілді. Донорлық-акцепторлық қосылыстың сенсбилизацияланған жартылай өткізгіш қабықшаларының энергия конверсиясының тиімділігі параллельді зерттеу кезінде бір квадратты бояғышты (SQ) немесе күн батареясын өлшегішпен және потенциостатпен өлшенген родамин 6G көмегімен бағаланды.

Растрлік электрондық микроскопия көмегімен гидротермальды синтездеу жүргізілгеннен кейін, шөгінділері тазартылған сумен жуылып, одан әрі, 500°C температурада 2 сағат ішінде күйдірілген үлгілердің морфологиясы (TiO_2) біркелкі массивті өзекшелерден тұратындығы және диаметрі 150-200 нм, негізінен төсенішке перпендикуляр бағытталғаны анықталды;

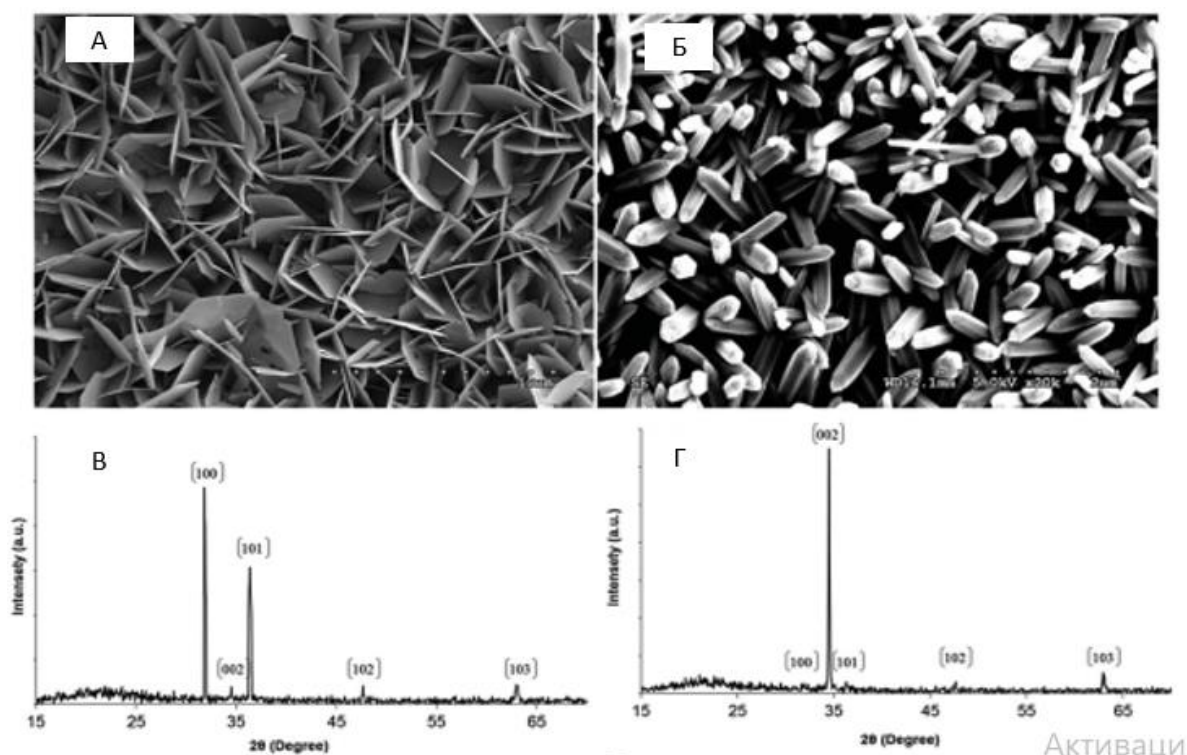
Үлгілердің энергодисперсиялық талдауы нәтижесінде композит бетінде титан, оттегі, кадмий және күкірт элементтерінің бар екені және ЭҚК талдау жүргізу нәтижесінде олар сәйкестендірілген Ca, Si, P, V элементтері төсеніш материалына жататындығы белгілі болды

3.3 Фотоэлектрлік жүйеде электрондардың энергиясы мен тасымалдануын биоинспирацияланған зерттеу

Фотосинтетикалық күлгін бактерияларды модельдеу үшін электронды тасымалдау жолдарын жобалау кезінде (3.11-сурет В, В) TiO нанокұрылымдары өзектер мен парақтармен таңдалды, өйткені әртүрлі нанокұрылымдары бар TiO оңай жасалады, электрондардың қозғалғыштығы жақсы және титаниймен тыйым салынған аймақтың құрылымы ұқсас. Бұл нанокұрылымдар электронды КС және басқа күлгін бактерияларға беру жолдарындағы негізгі агрегаттық формалар болды. TiO нано-ұстағыштары мен нано қабаттары сәйкесінше гидротермалды және электрохимиялық тұндыру әдістерімен синтезделді және сканерлейтін электронды микроскопиямен (SEM) расталды (3.11-сурет (А, б).- 3.11-сурет (с,d) наноөткізгіштер мен нано қабаттарының вюрциттің кристалды құрылымына ие екендігі көрсетілген. Полярлы жазықтық мырыш оксиді нанославтарының құрылымындағы кристалдың (0001) ерекше беті болып саналады. Полярлық жазықтықтың, ақаулардың тығыздығы мен осы нанокұрылымдардың морфологиясының электрондардың фотоэлектрлік және көліктік қасиеттеріне әсері келесі тәсілдермен бағаланды: фотолюминесценцияны зерттеу, электрохимиялық импеданс спектроскопиясы және күн элементтерінің өнімділігін өлшеуге параллель фотоэлектродтардағы бояғыштың жүктелу мөлшерін талдау. Нанродтар мен нано-қабаттар

массивінен жасалған DSSC ұяшықтарының фотоэлектрлік сипаттамалары 3.11-сурет де және 3.11-сурет (а) жоғары тұрақты электролиттердің қатысуымен, соның ішінде жоғары қайнаған органикалық еріткіш пен салыстырмалы түрде төмен тұтқырлығы бар иондық сұйықтықтардың қоспасында, RU-бояғышты(N719) қолдана отырып келтірілген.

3.11-сурет (А) NSH ұяшығының (NSH ұяшықтары) қысқа тұйықталу тогының тығыздығы нано торына (nr ұяшықтарына) қарағанда бес-алты есе көп, ал NSH ұяшығының ашық тізбегінің (VOC) кернеуі керісінше. Сонымен қатар, NSH ұяшығының толтыру коэффициенті (FF) NR ұяшығына қарағанда едәуір төмен. Күн батареяларын сынау кезінде бірдей бояғыш (N719) қолданылғандықтан, екі элементтің сапасындағы үлкен айырмашылық әр түрлі беткей аймағына және жарықтың шашырау қасиеттеріне байланысты. Мүмкін болатын түсіндірулердің бірі-нанославтың құрылымы жарықтың толқын ұзындығына жақын және жарықтың күшті шашырауын тудыруы мүмкін, осылайша ток тығыздығын арттырады, бұл одан әрі растауды қажет етеді. Тағы бір мүмкін түсініктеме-бұл фототүсірілім электрондары TiO полярлы беті арқылы TiO-ға бояу молекулаларынан тиімдірек енгізіледі, өйткені TiO нано қабаттарының массивіне үлкен бет әкеледі.

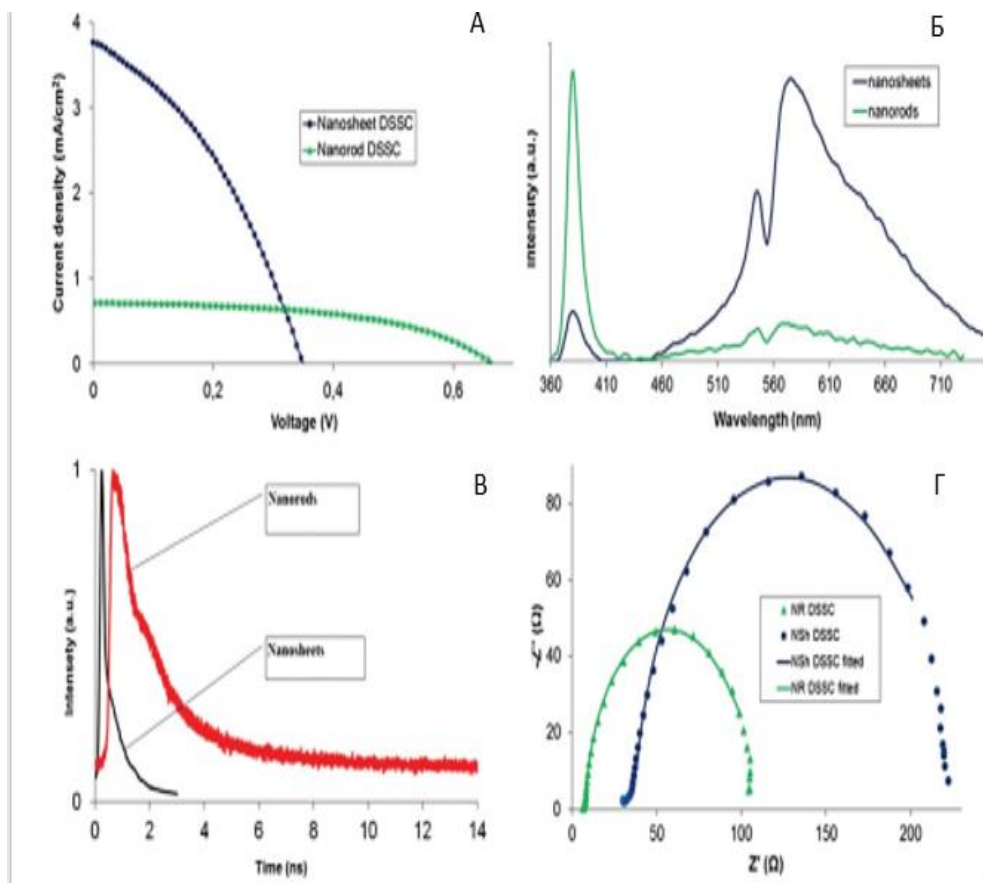


3.11-сурет – (А) TiO наноқабаты (сол жақта) және (Б) нанородта (оң жақта) массивтерінің SEM кескіндері. TiO нанородтарының және (B) наноқабаттарының рентгендік дифракция спектрлері (Г)

Бұл идеяны дәлелдеу үшін екі құрылымға салынған бояудың мөлшері ZnO пленкасынан бояу молекулаларын негізгі ерітіндіге түсіргеннен кейін

ультракүлгін сәуленің сіңуін өлшеу арқылы бағаланды. Нано-қабаттар массивінің бояғышының сіңу спектрі халықтар массивіне қарағанда едәуір үлкен (3.12-сурет), бұл жанама түрде нано-қабаттар массивінің беткі ауданы нано-жасушалар массивіне қарағанда үлкен екенін көрсетеді.

Nbnfy оксидінің ақау тығыздығы сонымен қатар жасушаның фотоэлектрлік кернеуіне айтарлықтай әсер етуі мүмкін факторлардың бірі болып табылады. Фотоэлектрлік кернеу квазини жоғарылату арқылы анықталады



3.12-сурет – (Интернеттегі түс). А) TiO (жасыл сызық) және нанолиний (көк сызық) наноөткізгіштерінің массивтеріне негізделген CSS-тің вольт-амперлік сипаттамасы. (Б) nanosloe массивтерінің (көк сызық) және TiO нанродтарының (жасыл сызық) PL қалыпқа келтірілген спектрлері. (В) TiO наноөлшемдерінің (қызыл сызық) және наноқабаттардың (көк сызық) люминесценция (ELV) шеткі жолағының ыдырау кинетикасы. (Г) Nyquist dsscs графиктері VOC офсеті бар жарықтандыру кезінде жасалған. Қатты сызықтар-бұл Dsscs TiO эквивалентті схемасының моделіне сәйкес келу нәтижелері.

Электролиттің тотығу-тотықсыздану энергиясына тең EF0 қараңғы мәніне қатысты тұрақты жарықтағы ALN жартылай өткізгіштің Ферми деңгейі. Мұны түсінудің тағы бір тәсілі-ақаулар қозған электрондарды ұстап, жартылай өткізгіштің өткізгіштік аймағында енгізілген электронның концентрациясын төмендетуі мүмкін. (1) теңдеуде көрсетілгендей, жартылай өткізгіштің

квазиферми деңгейі өткізгіштік аймағындағы электрондардың концентрациясына пропорционал, n [152]:

$$V_{oc} = E_{Fn} - E_{F0} = (k_B T/e) \ln(n/n_0)$$

Сонымен, n_T ұяшығының VOC-пен салыстырғанда NSh VOC-тің төмен мәні ақаулардың әсеріне байланысты болуы мүмкін, бұл нано қабаттары мен нано-ұстағыштардың фотолюминесценция (PL) қасиеттерімен расталды. Nanosloy (көк сызық) және nanoserzhney (жасыл сызық) PL спектрлері 380 нм кезінде шұғыл сәулелену шыңы мен 546 және 576 нм-ге центрленген екі шыңы бар кең жолақты көрсетті. 380 нм-де ультрафиолет сәулеленуі бос қозулардың рекомбинациясына немесе TiO кең жолақты саңылауының жақын шетіне сәулеленуге жатқызылған, ал көрінетін жарықтың шығуы оттегі вакансиясы немесе мырыш аралықтары туындаған ақаулармен байланысты. Сонымен қатар, қара сызық өте күшті ультракүлгін сәулеленуді және шамалы көрінетін сәулеленуді көрсетеді, ал қызыл сызық салыстырмалы түрде күшті көрінетін сәулеленуді көрсетеді. Біздің қазіргі өлшеу жағдайында олардың ультрафиолет/көрінетін сәулелену коэффициенті сәйкесінше 7,7 және 0,17 құрайды. Бұл нәтиже нано қабаттарының ақаулардың тығыздығы әлдеқайда жоғары екенін немесе әртүрлі кристалды жазықтықта орналасқан әртүрлі бұзылуларға немесе ақауларға байланысты екенін көрсетеді. (B) наноөлшемдер мен наноқабаттарға арналған люминесценцияның (ELB) шеткі жолағының ыдырау кинетикасы көрсетілген. ELB TiO субнасекундтық диапазонда ыдырайды. Көрсетілгендей күріш. 4 (B), ELB ыдырау кинетикасы нано-кернейлер үшін де, нано-қабаттар үшін де экспоненциалды емес функция болып табылады. Осы қисықтар негізінде есептелген өмір сүру уақыты "наноүйректер үшін 1,1 және 2,33 нс және наноүйректер үшін 0,71 және 1,7 нс құрайды. Көріп отырғанымыздай, наноқабаттардың ELB наноөзектерге қарағанда тез ыдырайды.

TiO₂ пленкаларына негізделген DSS-те инъекциялық электрондардың фотосуреттерінің көпшілігі наноқұрылымды TiO₂ пленкасында тұзақ күйінде болады, нәтижесінде өткізгіш электрондардың тығыздығынан едәуір асып түсетін электрондардың тығыздығы пайда болады. Бұл электрондар бөлу шекарасына жетпей және I₃ иондарына өтпес бұрын жылу өткізгіш аймаққа шығарылуы керек. Инъекциялық электрондардың фотосуреттерін түсіру және түсіру модельдері электрлік импеданс спектроскопиясы (EIS), қарқындылық модуляциясы (IMVS) бар фотоэлектрлік кернеу спектроскопиясы және фотоэлектрлік кернеудің төмендеуін өлшеу деректерімен расталды.

DSSC жасушаларындағы электронды тасымалдау қасиеттері келесі параметрлерді ескере отырып зерттелді: екі түрлі морфология және TiO наноқұрылымдарының ақауларының тығыздығы электрохимиялық импеданс спектроскопиясы (EIS) арқылы. Нәтижелер Бискерт ұсынған диффузия-рекомбинация моделіне негізделген наноқұрылымды DSSCs TiO тарату желісінің жалпы моделімен қосымша талданды. NSh және NR ұяшықтарының

импеданс деректері үшін Nyquist графиктері және сәйкестік нәтижелері суретте көрсетілген.4 (D) және тиісті электронды тасымалдау параметрлері Nyquist графиктерінен сілтеме жасау үшін алынды. Нәтижелер NSH - TiO ұяшығының өткізгіштік аймағындағы тұрақты күйдегі (ns) электрондардың тығыздығы NR - TiO ұяшығына қарағанда шамамен үш-төрт есе көп екенін көрсетеді және NSH-де электрондардың көп мөлшері енгізілгенін көрсетеді, бұл жоғары АО-ға сәйкес келеді. Сонымен қатар, NSH TiO ұяшығындағы электрондардың (teff) тиімді өмір сүру уақыты τ_{eff} TiO ұяшығынан жоғары. Әдебиетте талқыланғандай, электрондардың диффузиясының ұзындығы ($L_n = (D \tau_{eff})^{1/2}$) пропорционалды $(\tau_{eff})^{1/2}$. Диффузиялық жинау ұзындығы, L_c , қысқа тұйықталу тогын анықтайды, ол жақын диапазондағы толқын ұзындығымен жарықпен жарықтандырылады. Осылайша, NSH- TiO ұяшығындағы электрондардың жоғары тығыздығы және электрондардың ұзақ өмір сүруі белгілі бір дәрежеде ұяшықтың қысқа тұйықталу тогының жоғары болуын түсіндіреді.

Қорытынды

Зерттеу барысында біз TiO_2 пленкаларындағы родамин мен полиметин бояғыштарының молекулалары арасындағы лад энергиясының тасымалдануын және мырыш оксидтерінің әртүрлі нанокұрылымдарындағы электрондардың тасымалдануын зерттедік.

- зерттеу нәтижесінде энергия донорының флуоресценциясының ыдырау кинетикасы акцептор молекулаларының қатысуымен қоздырылған күйде донордың өмір сүру уақытының азаюын анықтады және $10 \div 4$ моль/л акцептор молекулаларының концентрациясы кезінде энергия беру тиімділігі 22% құрайтынын расталды. Ақ жарықпен жарықтандырылған кезде полиметиннің сенсбилизацияланған флуоресценциясының қарқындылығы екі есе өсті, ал оның күн батареяларының фотоэлектрлік тиімділігі родамин бояғыш молекулаларының қатысуымен 2,5 есе артты. Жасушаның тиімділігін арттырудың негізгі себебі энергияны беру процесіне тікелей байланысты екендігі анықталды.

- TiO_2 негізіндегі нанотүтікшелердің морфологиясын зерттеу нәтижесінде TiO_2 (> 1 мкл) қысқа нанотүтікшелерді құрайтыны белгілі болды. Сонымен қатар TiO_2 фотоэлектродтарынан тұратын DSSC-дың энергияны түрлендіру тиімділігі, әдетте, TiO фотоэлектродтарынан алынған элементтерден әлдеқайда жоғарылығы дәлелденді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ:

1. R.W. Siegel, E. Hu, M.C. Roco. Nanostructure Science and Technology: a Worldwide Study. NSTC, Washington, 2001, 362 P.
2. M. Rieth, W. Schommers, S. Baskoutas. Thermal Stability and Specific Material Properties of Nanosystems. // Mod. Phys. Lett. B., 2000, V. 14, N. 17-18, P. 621-629.
3. K.E. Drexler. Nanosystems, Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation. Wiley Intersci. 1992
4. Р. Андриевский Р.А., Глезер А.М.. Размерный Эффект в Нанокристаллических Материалах: II. Механические и Физические Свойства. // Физ. Металлов и Металловедение, 2000, Т. 89, №. 1, С. 91-112.
5. C. Suryanarayana. Structure and Properties of Nanocrystalline Materials. // Bull. Mat.Sci., 1994, V. 17, N. 4, P. 307-346.
6. R.W. Siegel. Nanophase Materials, Synthesis, Structure and Properties. // Springer series in materials sciences. Ed. Fujita F.E., Springer Verlag., 1994, P. 65-105.
7. P. Moriarty. Nanostructured Materials. // Rep. Prog. Phys., 2001, V. 64, N. 3, P. 297-381.
8. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.. Наночастицы Металлов в Полимерах. М.: Химия, 2000, 672 С.
9. M. Rieth, W. Schommers, S. Baskoutas. Thermal Stability and Specific Material Properties of Nanosystems. // Mod. Phys. Lett. B., 2000, V. 14, N. 17-18, P. 621-629.
10. Suryanarayana C., Koch C.C.. Nanocrystalline Materials: Current Research and Future Directions. // Hyperfine Interact., 2000, V. 130, N. 1-4, P. 5-44.
11. Y. Kawazoe. Clusters and Nanomaterials: Theory and Experiment. Springer Verlag., 2001, 755 P.
12. P. Moriarty. Nanostructured Materials. // Rep. Prog. Phys., 2001, V. 64, N. 3, P. 297-381.
13. X. Rocquefelte, F. Goubin, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, S. Jobic. Investigation of the Origin of the Empirical Relationship between Refractive Index and Density on the Basis of First Principles Calculation of the Refractive Indices of Various TiO₂ Phases. // Inorg. Chem., 2004, V. 43, P. 2246-2251.
14. U. Diebold. The Surface Science of Titanium Dioxide. // Surf. Sci. Rep., 2003, V. 48, P. 53-229.
15. D. Xing-zhao, L. Xing-zhao. Correlation between Anatase-to-Rutile Transformation and Grain Growth in Nanocrystalline Titania Powders. // J. Mater. Res., 1998, V. 13, N 9, P. 2556-2559.
16. . Hengzhong, J.F. Banfield. Thermodynamic Analysis of Phase Stability of Nanocrystalline titania. // J. Mater. Chem., 1998, V. 8, N 9, P. 2073-2076.
17. C.N. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2nd ed.. McGraw-Hill, New York, 1991. G.L. Haller, D.E. Resasco. Metal-Support

Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides. // *Adv. Catal.*, 1989, V. 36, P. 173-185.

18. A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. // *Nature*, 1972, V. 238

19. B. O'Regan, M. Gratzel. A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dyesensitized Colloidal TiO₂ Films. // *Nature*, 1991, V. 353, P. 737-740.

20. K. Rajeswar. Materials Aspects of PhotoelectroChemical Energy Conversion. // *J. Appl. Electrochem.*, 1985, V. 15. P. 1-22.

21. A. Mills, H.R. Davies, D. Worsley. Water Purification by Semiconductor Photocatalysis. // *Chem. Soc. Rev.*, 1993, V. 22. P. 417-426.

22. O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun. Photochemical Processes for Water Treatment. // *Chem. Rev.*, 1993, V. 93, P. 671-698.

23. D. Bahnemann, J. Cunningham, M.A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, N. Serpone. Photocatalytic Treatment of Waters. G. Helz, R. Zepp, D. Crosby Eds., *Aquatic and surface Photochemistry*, CRC Press, 1994, 261 P.

24. D.Y. Goswami. Engineering of the Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection Processes. K.W. Boer Ed., *Advances in Solar Energy*. American Solar Energy Society, Boulder, CO, 1995, V. 10, 165 P.

25. B. Levy. Photochemistry of Nanostructured Materials for Energy Applications. // *J. Electroceramics*, 1997, V. 1-3, P. 239-272.

26. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis // *Chem. Rev.*, 1995, V. 95, P. 69-96.

27. A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr.. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // *Chem. Rev.*, 1995, V. 95, P. 735-758.

28. C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2nd ed.. McGraw-Hill, New York, 1991.

29. G.L. Haller, D.E. Resasco. Metal-Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides. // *Adv. Catal.*, 1989, V. 36, P. 173-185.

30. M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta. Combined Effects of Small Gold Particles on the Optical Gas Sensing by Transition Metal Oxide Films. // *Catal. Today*, 1997, V. 36, P.135-141

31. A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. // *Nature*, 1972, V. 238, P 37-38.

32. B. O'Regan, M. Gratzel. A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dyesensitized Colloidal TiO₂ Films. // *Nature*, 1991, V. 353, P. 737-740.].

33. K. Rajeswar. Materials Aspects of PhotoelectroChemical Energy Conversion. // *J. Appl. Electrochem.*, 1985, V. 15. P. 1-22.

34. A. Mills, H.R. Davies, D. Worsley. Water Purification by Semiconductor Photocatalysis. // *Chem. Soc. Rev.*, 1993, V. 22. P. 417-426.

35. P.-C. Maness, S. Smolinski, W.A. Yacoby. Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism. // *Appl. Environ. Microbiol.*, 1999, V. 65, P. 4094-4098.

- 36.** Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller. Photooxidative Self-cleaning Transparent Titanium Dioxide Films on Glass. // *J. Mater. Res.*, 1995, V. 10, P. 2842-2848.
- 37.** Poullos, P. Spathis, P. Tsoumparis. Protection of Marbles Against Corrosion and Microbial Corrosion with TiO₂ Coatings. // *J. Environ. Sci. Health*, 1999, V. 34, P.1455-1459.
- 38.** A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr.. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // *Chem. Rev.*, 1995, V. 95, P. 735-758.
- 39.** D. Harris. Annual Report Kronos International, 1996, 104 P.
- 40.** J. Hewitt. Titania in the Cosmetic Industry. // *Cosmet. Toiletries*, 1999, V. 114, P. 59- 68.
- 41.** L.G. Pillips, D.M. Barbano. The Influence of Fat Substitutes Based on Protein and Titanium Dioxide on the Sensory Properties of Lowfat Milks. // *J. Dairy Sci.*, 1997, V. 80, P. 2726-2731.
- 42.** H. Selhofer. Titania-silica Glass: Composition Influence on the Structural Properties. // *Vacuum Thin Film*, 1999, August, P. 15-21.
- 43.** V. Guidi, M.C. Carrota, M. Ferroni, G. Martinelli. Preparation of Nanosized Titania Thick and Thin Films as Gas-sensors // *Sens. Actuators B*, 1999, V. 57, P. 197-200.
- 44.** G.S. Devi, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira. Synthesis of Mesoporous TiO₂-based Powders and Their Gas-sensing Properties // *Sens. Actuators B*, 2002, V. 87, P. 122- 129.
- 45.** J.R. Sambrano, J. Andres, A. Beltran, F.R. Sensato, E.R. Leite, F.M.L.G. Stamato, E. Longo. An AB initio Study of Oxygen Vacancies and Doping Process of Nb and Cr Atoms on TiO₂ (110) Surface Models. // *Int. J. Quantum Chem.*, 1997, V. 65, P. 625-631.
- 46.** C. Sittig, M. Textor, N.D. Spencer, M. Wieland, P.H. Vallotton. Surface Characterization. // *J. Mater. Sci.: Mater. Medicine*, 1999, V. 10, P. 35-46.
- 55.** J. Lausmaa, M. Ask, U. Rolander, B. Kasemo Preparation and Analysis of Ti and Alloyed Ti Surfaces Used in the Evaluation of Biological Response. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1989, V. 110, P. 647-653.
- 47.** Y. Matsumoto, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma. Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide. // *Science*, 2001, V. 291, P. 854 856.
- 48.** S.A. Chambers, S. Thevuthasan, R.F.C. Farrow, R.F. Marks, J.U. Thiele, L. Folks, M.G. Samant, A.J. Kellock, N. Ruzycki, D.L. Ederer, U. Diebold. Epitaxial Growth and Properties of Ferromagnetic Co-doped TiO₂ Anatase. // *Appl. Phys. Lett.*, 2001, V. 79, P. 3467-3469.

- 49.** E. Garfunkel, E. Gusev, A. Vul, Eds., *Fundamental Aspects of Ultrathin Dielectrics on Si-based Devices*. NATO Science Series, Kluwer, Academic Publishers, Dordrecht, 1998.
- 50.** P. Bonhote, E. Gogniat, M. Gratzel, P.V. Ashrit. *Novel Electrochromic Devices Based on Complementary Nanocrystalline TiO₂ and WO₃ Thin Films*. // *Thin Solid Films*, 1999, V. 350, P. 269-275.
- 51.** M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 331–349 / <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
- 52.** P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO₂nanotubes: Synthesis and applications, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 2904–2939, <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>
- 53.** X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals, 331 (2017) 746–750
- 54.** M.G. Beeman, U.C. Nze, H.J. Sant, H. Malik, S. Mohanty, B.K. Gale, K. Carlson, Electrochemical detection of E. Coli O157:H7 in water after electrocatalytic and ultraviolet treatments using a polyguanine-labeled secondary bead sensor, *Sensors (Switzerland)* 18 (2018), <https://doi.org/10.3390/s18051497>. 5 K. Carlson, C. Elliott, S. Walker, M. Misra, S. Mohanty, An Effective, Point-of-Use Water Disinfection Device Using Immobilized Black TiO₂ Nanotubes as an Electrocatalyst, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) H395–H401, <https://doi.org/10.1149/2.0651606jes>.
- 55.** Wang G., Shen X., Yao J., Park J. Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries. *Carbon*. 2009. 47(8): 2049
- 56.** Xin Y., Liu J., Jie X., Liu W., Liu F., Yin Y., Gua J., Zou Z. Preparation and electrochemical characterization of nitrogen doped graphene by microwave as supporting materials for fuel cell catalysts. *Electrochim. Acta*. 2012. 60: 354.3. Shao Y., Zhang S., Wang C., Nie Z., Liu J., Wang Y., Lin Y. Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction. *J. Power Sources*. 2010. 195(15): 4600.
- 57.** Ng Yu.H., Iwase A., Bell N.J., Kudo A., Amal R. Semiconductor / reduced graphene oxide nanocomposites derived from photocatalytic reactions. *Catal. Today*. 2011. 164(1): 353.
- 58.** Lim P.S., Pandikumar A., Huang N.M., Lim H.N. Reduced graphene oxide–titania nanocomposite-modified photoanode for efficient dye-sensitized solar cells. *Int. J. Energy Res.* 2015. 39(6): 812.
- 59.** Xiang Z., Zhou X., Wan G., Zhang G., Cao D. Improving energy conversion efficiency of dye-sensitized solar cells by modifying TiO₂ photoanodes with nitrogen-reduced graphene oxide. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2014.2(5): 1234.

- 60.** Shcherbakova L.G., Kolbasov G.Ya. Solonin Yu.M., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A. Proc. VIth Int. Conf. scientifique et méthodique (October 11-18, 2012, Djerba, Tunisia). P. 230. [In Russian]
- 61.** ARKUSZ K., NYCZ M., PARADOWSKA E., Electrochemical Evaluation of the Compact and Nanotubular Oxide Layer Destruction under Ex Vivo Ti6Al4V ELI Transpedicular Screw Implantation, *Materials*, 2020, 13, 176.
- 62.** JAROSZ M., PAWLIK A., SZUWARZYŃSKI M., JASKUŁA M., SULKA G.D., Nanoporous anodic titanium dioxide layers as potential drug delivery systems: Drug release kinetics and mechanism, *Coll. Surf. B. Biointer.*, 2016, 143, 447–454.
- 63.** PARADOWSKA E., ARKUSZ K., PIJANOWSKA D.G., The Influence of the Parameters of a Gold Nanoparticle Deposition Method on Titanium Dioxide Nanotubes, Their Electrochemical Response, and Protein Adsorption, *Biosensors*, 2019, 9 (4), 138.
- 64.** ARKUSZ K., KRASICKA-CYDZIK E., The effect of phosphates and fluorides included in TiO₂ nanotube layers on the performance of hydrogen peroxide detection, *Arch. Metall. Mater.*, 2018, 63, 761–768
- 65.** ARKUSZ K., PARADOWSKA E., NYCZ M., KRASICKA-CYDZIK E., Influence of thermal modification and morphology of TiO₂ nanotubes on their electrochemical properties for biosensors applications, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2018, 18, 3713–3721.
- 66.** NYCZ M., ARKUSZ K., PIJANOWSKA D.G., Influence of the silver nanoparticles (AgNPs) formation conditions onto titanium dioxide (TiO₂) Nanotubes based electrodes on their impedimetric response, *Nanomaterials*, 2019, 9, 1072.
- 67.** JAROSZ M., PAWLIK A., SZUWARZYŃSKI M., JASKUŁA M., SULKA G.D., Nanoporous anodic titanium dioxide layers as potential drug delivery systems: Drug release kinetics and mechanism, *Coll. Surf. B. Biointer.*, 2016, 143, 447–454.
- 68.** GHICOV A., TSUCHIYA H., MACAK J.M., SCHMUKI P., Annealing effects on the photoresponse of TiO₂ nanotubes, *Phys. Stat. Sol. A*, 2006, 203, 28–30.
- 69.** ZHU K., NEALE N.R., HALVERSON A.F., KIM J.Y., FRANK A.J., Effects of annealing temperature on the charge-collection and light-harvesting properties of TiO₂ nanotube-based dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 13433–13441.
- 70.** WANG Y., LIU S., HUANG K., FANG D., ZHUANG S., Electrochemical properties of freestanding TiO₂ nanotube membranes annealed in Ar for lithium anode material, *J. Solid. State. Electr.*, 2012, 16, 723–729.
- 71.** WANG Y., LIU S., HUANG K., FANG D., ZHUANG S., Electrochemical properties of freestanding TiO₂ nanotube membranes annealed in Ar for lithium anode material, *J. Solid. State. Electr.*, 2012, 16, 723–729.
- 72.** GHICOV A., TSUCHIYA H., MACAK J.M., SCHMUKI P., Annealing effects on the photoresponse of TiO₂ nanotubes, *Phys. Stat. Sol. A*, 2006, 203, 28–30.

- 73.** SALARI M., KONSTANTINOV K., LIU H.K., Enhancement of the capacitance in TiO₂ nanotubes through controlled introduction of oxygen vacancies, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 5128–5133.
- 74.** MAZAREA A., TOTEAB G., BURNEIC C., SCHMUKI P., DEMETRESCUD I., IONITAD D., Corrosion antibacterial activity and haemocompatibility of TiO₂ nanotubes as a function of their annealing temperature, *Corros. Sci.*, 2016, 103, 215–222
- 75.** WANG Y., LIU S., HUANG K., FANG D., ZHUANG S., Electrochemical properties of freestanding TiO₂ nanotube membranes annealed in Ar for lithium anode material, *J. Solid. State. Electr.*, 2012, 16, 723–729.
- 76.** SALARI M., KONSTANTINOV K., LIU H.K., Enhancement of the capacitance in TiO₂ nanotubes through controlled introduction of oxygen vacancies, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 5128–5133.
- 77.** AINOUCHEA L., HAMADOUA L., KADRIA A., BENBRAHIMA N., BRADAI D., Interfacial barrier layer properties of three generations of TiO₂ nanotube arrays, *Electrochim. Acta*, 2014, 133, 597–609.
- 78.** LI D.G., CHEN D.R., WANG J.D., LIANG P., Effect of acid solution fluoride ions anodic potential and time on the microstructure and electronic properties of self-ordered TiO₂ nanotube arrays, *Electrochim. Acta*, 2016, 207, 152–163.
- 79.** MUNIRATHINAM B., NEELAKANTAN L., Titania nanotubes from weak organic acid electrolyte: Fabrication characterization and oxide film properties, *Mat. Sci. Eng. C-Mater.*, 2015, 49, 567–578.
- 80.** ARKUSZ K., KRASICKA-CYDZIK E., The effect of phosphates and fluorides included in TiO₂ nanotube layers on the performance of hydrogen peroxide detection, *Arch. Metall. Mater.*, 2018, 63, 761–768.
- 81.** .H. Lee, S.W. Rhee and H.W. Choi, *Nano. Res. Lett.*, 7, 48 (2012); <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-48>.
- 82.** H. Kim, H. Choi, S. Hwang, Y. Kim and M. Jeon, *Nano. Res. Lett.*, 7, 53 (2012); <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-53>.
- 83.** T.H. Meen, W. Water, W.R. Chen, S.M. Chao, L.W. Ji and C.J. Huang, *J. Phys. Chem. Solids*, 70, 472 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.12.002>.
- 84.** L. Hu, S. Dai, J. Weng, S. Xiao, Y. Sui, Y. Huang, S. Chen, F. Kong, X. Pan, L. Liang and K. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 111, 358 (2007); <https://doi.org/10.1021/jp065541a>.
- 85.** J. Jiu, S. Isoda, F. Wang and M. Adachi, *J. Phys. Chem. B*, 110, 2087 (2006); <https://doi.org/10.1021/jp055824n>.
- 86.** K. Shankar, J. Bandara, M. Paulose, H. Wietasch, O.K. Varghese, G.K. Mor, T.J. LaTempa, M. Thelakkat and C.A. Grimes, *Nano Lett.*, 8, 1654 (2008); <https://doi.org/10.1021/nl080421v>.
- 87.** H. Xu, X. Tao, D.T. Wang, Y.Z. Zheng and J.F. Chen, *Electrochim. Acta*, 55, 2280 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.067>.
- 88.** A. Dey, S. Karan, A. Dey and S.K. De, *Mater. Res. Bull.*, 46, 2009 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.07.008>.

- 89.** S.K. Lim, J.W. Kim, I. Chin, Y.K. Kwon and H.J. Choi, *Chem. Mater.*, 14, 1989 (2002); <https://doi.org/10.1021/cm010498j>. X.H. Flora, M. Ulaganathan and S. Rajendran, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 7451 (2012).
- 90.** B.-K. Koo, D.-Y. Lee, H.-J. Kim, W.-J. Lee, J.-S. Song and H.-J. Kim, *J. Electroceram.*, 17, 79 (2006); <https://doi.org/10.1007/s10832-006-9941-x>.
- 91.** J. Zhang, T. Hreid, X. Li, W. Guo, L. Wang, X. Shi, H. Su and Z. Yuan, *Electrochim. Acta*, 55, 3664 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.115>.
- 92.** R. Beranek, H. Hildebrand and P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6, B12 (2003);
- 93.** H.A. Hamedani, S.W. Lee, A. Al-Sammarraie, Z.R. Hesabi, A. Bhatti, F.M. Alamgir, H. Garmestani and M.A. Khaleel, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 9026 (2013);
- 94.** J.M. Macak, L.V. Taveira, H. Tsuchiya, K. Sirotna, J. Macak and P. Schmuki, *J. Electroceram.*, 16, 29 (2006); <https://doi.org/10.1007/s10832-006-3904-0>.
- 95.** S. Yoriya, G.K. Mor, S. Sharma and C.A. Grimes, *J. Mater. Chem.*, 18, 3332 (2008); <https://doi.org/10.1039/b802463d>.
- 96.** J. Zhao, X. Wang, R. Chen and L. Li, *Solid State Commun.*, 134, 705 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.02.028>.
- 97.** A. Hochbaum and P. Yang, *Chem. Rev.*, 110, 527 (2010); <https://doi.org/10.1021/cr900075v>.
- 98.** M. Gonçalves, V. de Zea Bermudez, H. A. Ribeiro, and A. M. Mendes, *Energy Environ. Sci.* 1, 655 (2008).
- 99.** B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* 353, 737 (1991).
- 100.** Xia and S. Yanagida, *Solar. Energy* 85, 3143 (2011)
- 101.** Yan and F. Zhou, *J. Mater. Chem.* 21, 9406 (2011)
- 102.** P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 50, 2904 (2011).
- 103.** M. Pelaez and N. T. Nolan, *Appl. Catal. B: Environ.* 125, 331 (2012).
- 104.** Q. Liu, Y. Zhou, Y. Duan, M. Wang, and Y. Lin, *Electrochim. Acta* 95, 48 (2013).
- 105.** A. K. Chandiran, F. Sauvage, L. Etgar, and M. Graetzel, *J. Phys. Chem. C* 115, 9232 (2011)
- 106.** G. S. Zakharova, *Russ. J. Inorg. Chem.* 59, 24 (2014)
- 107.** A. M. Al-Kahlout, H. S. El-Ghamri, N. Al-Dahoudi, T. M. El-Agez, S. A. Taya, and M. S. Abdel-Latif, *Turk. J. Phys.* 39, 272 (2015)
- 108.** F. Zhang, F. Shi, W. Ma, F. Gao, Y. Jiao, H. Li, J. Wang, X. Shan, X. Lu, and S. Meng, *J. Phys. Chem. C* 117, 14659 (2013)
- 109.** A. Kaniyoor and S. Ramaprabhu, *J. Appl. Phys.* 109, 124308 (2011)
- 110.** S. Vadukumpully, J. Paul, and S. Valiyaveetil, *Carbon* 47, 3288 (2009)
- 111.** L. C. Schmidt, A. Pertegas, S. Gonzalez-Carrero, O. Malinkiewicz, S. Agouram, G. M. Espallargas, H. J. Bolink, R. E. Galian, and J. Pérez-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 850 (2014)
- 112.** S. Dai, Y. Wu, T. Sakai, Z. Du, H. Sakai, and M. Abe, *Nanoscale Res. J.*

- 113.** A. M. Abdullah, N. J. Al-Thani, K. Tawbi, and H. AlKandari, Arab. J.Chem. 9, 229 (2016)
- 114.** Гаджимагомедов С.Х., Фараджева М.П., Табита Ф.А., Гамматаев С.Л., Хашафа А.Х.Д., Палчаев Д.К. Получение наноструктурированных материалов на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Вестник ДГУ. – 2014. – Вып. 2. – С. 36–42.
- 115.** Фараджева М.П., Палчаев Д.К., Табита Ф.А., Рабаданов М.Х., Мурлиева Ж.Х. Синтез структур нанопорошков BiFeO_3 // Вестник ДГУ. – 2014. – Вып. 2. – С. 43–47.
- 116.** Perillo P.M., Rodríguez D.F. A room temperature chloroform sensor using TiO_2 nanotubes // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – Vol. 193. – P. 263–266.4.
- 117.** Shiwei L., Dongrong L., Jian W., Xiaogan L., Akbar S.A. A selective room temperature formaldehyde gas sensor using TiO_2 nanotube arrays // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2011. – Vol. 156. – P. 505–509.5.
- 118.** Jianjun L., Shiwei L., Yue Y., Kai L., Wencai D. Highly selective and sensitive glucose sensors based on organic electrochemical transistors using TiO_2 nanotube arrays-based gate electrodes // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2015. – Vol. 208. – P. 457–463
- 119.** Vaenas N., Bidikoudi M., Stergiopoulos Th., Likodimos V., Kontos A.G., Falaras P. Annealing effects on self-assembled TiO_2 nanotubes and their behavior as photoelectrodes in dye-sensitized solar cells // Chemical Engineering Journal. – 2013. – Vol. 224. – P. 121–127.
- 120.** Lu-Yin L., Min-Hsin Y., Keng-Wei T., Chia-Yuan C., Chun-Guey W., Kuo-Chuan H. Highly ordered TiO_2 nanotube stamps on Ti foils: Synthesis and application for all flexible dye-sensitized solar cells // Electrochemistry Communications. – 2013. – Vol. 37. – P. 71–75.
- 121.** Shang H.W., Xiao W.Z., Xu R.X., Yan Y.F., Yuan L. An Increase in Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells using Bamboo-Type TiO_2 Nanotube Arrays // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 116. – P. 26–30
- 122.** Yueli L., Yuqing C., Keqiang C., Guojie Y., Zhuoyin P., Qiaoliang B., Ruibing W., Wen C. Enhanced light-harvesting of the conical TiO_2 nanotube arrays used as the photoanodes in flexible dye-sensitized solar cells // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 146. – P. 838–844.
- 123.** Mor G.K., Varghese O.K., Wilke R.H.T., Sharma S., Shankar K., Latempa T.J., Choi K.S., Grimes C.A. P-Type Cu–Ti–O nanotube arrays and their use in self-biased heterojunction photoelectrochemical diodes for hydrogen generation // Nano Lett. – 2008. – № 8. – P. 1906–1911.
- 124.** Yongkun L., Hongmei Y., Changkun Z., Wei S., Guangfu L., Zhigang S., Baolian Y. Effect of water and annealing temperature of anodized TiO_2 nanotubes on hydrogen production in photoelectrochemical cell // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 107. – P. 313–319.
- 125.** Seabold J.A., Shankar K., Wilke R.H.T., Paulose M., Varghese O.K., Grimes C.A., Choi K.S. Photoelectrochemical properties of heterojunction

CdTe/TiO₂ electrodes constructed using highly ordered TiO₂ nanotube arrays // Chem.Mater. – 2008. –№ 20. –Р. 5266–5273.

126. ОруджевФ.Ф., ГасановаФ.Г., АлиевЗ.М., ИсаеваА.Б. Фотоэлектрокаталитическоеокислениефеноланамодифицированныхплатинойна нотрубкахTiO₂ // Российскиенанотехнологии. – 2012. –Т. 7, № 9–10. –С. 44–47.

127. Masao Kaneko, Ichiro Okuro. Photocatalysis: Science and Technology. Springer Berlin Heidelberg.Kodansha, 2002. 360 p.

128. Jeong B. S., Norton D. P., Budai J. D. Conductivity in transparent anatase TiO₂ films epitaxially grown by reactive sputtering deposition. // Solid-State Electronics 2003. no. 47 pp. 2275–2278.

129. Sima C., Waldhauser W., Lackner J., Kahn M., Nicolae I., Viespe C., Grigoriu C., Manea A. Properties of TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering // Journal of optoelectronics and advanced materials. 2007. Vol. 9, no. 5 pp. 1446 – 144.

130. Krasicka-Cydzik E. Impedance properties of anodic films formed in H₃PO₄ on selected titanium alloys // Materials Science and Engineering. 2000. no. 7 pp. 5-11.

131. Poulomi Roy, Steffen Berger, Patrik Schmuki. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications // Angewandte Chemie International Edition. 2008. Vol. 50, pp. 2904–2939.

132. Karabanov S. M., Karabanov A. S., Suvorov D. V., Gololobov G. P., Slivkin E. V., Klyagina M. A., Tarabrin D. Yu. Catalytically Active Coatings on the Basis of Titanium Dioxide for Ozone Destruction // Materials Research Society. 2015. V. 1806, pp. 31 – 40.

133. Gong D., Grimes C.A., Varghese O.K. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation // Journal of Materials Research. 2001. Vol.16, no. 12 pp. 3331-3334.

134. Takeshi Hashishin, Keisuke Misawa, Kazuo Kojima, Chihiro Yogi, Jun Tamaki. Photocatalytic properties of size-controlled titania nanotube arrays // International Journal of Electrochemistry. 2011, 7 p.

135. Patent CN 101781788 A – Method for preparing specially-shaped titanium dioxide nano-tube films. Patent CN 103924279 A – Method for preparing highly ordered titaniumdioxide nanotube array thin film by pulse anodic oxidation.

136. Ali Eftekhari. Nanostructured Materials in Electrochemistry. Weinheim: WILEY-VCH. 2008. 116 p.

137. Evaluation of the Acceptance of Glass in Bone / O.H. Andersson, G. Lui, K.Kangasniemi and J.Juhanoja // J. Mater. Sci.: Materials in Medicine. 1992.Vol. 3. P.145-150.

138. Abrahamsson I., Berglundh T., Lindhe J. The mucosal barrier following abutment is/reconnection. An experimental study indogs. // Clin Periodontol. 1997. Vol. 24(8). P. 24-27.

139. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова /С.Г. Фёдоров, А.И. Николаев и др. // Апатиты: КНИЦ РАН, 2003.С. 34-36.

- 140.** Морозов А.И. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана: дисс... канд.хим. наук.М., 2014. 316 с.
- 141.** Cromer D.T., Herrington K. The structures of anatase and rutile // *Journal American Chemical. Society.* 1955. V. 77. № 18. P. 4708-4709.
- 142.** Luca V., Djajanti S., Howe R.F. Structural and electronic properties of sol-gel titanium oxides studied by X-ray absorption spectroscopy // *Physical Review B.* 1998. V.102. №52. P. 10650-10657.
- 143.** Electronic structure of anatase TiO₂ oxide / R. Sanjines, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F.J. Levy. // *Journal of Applied Physics.* 1994.V.75. №6. P. 51-55.
- 144.** Thompson T.L., Yates J.T. Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO₂-New Photochemical Processes // *Chemical Reviews.* 2006. V.106. №10. P. 4428-4453.
- 145.** Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films / H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy // *Journal of Applied Physics.* 1994.V.75. №4. P. 2042-2047.
- 146.** A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid-solid interface / G. Lia, L. Chena, M.E. Graham, K.A. Gray // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2007. V.275. №1. P. 30-35.
- 147.** Гуревич В.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. 312 с.].
- 148.** Morrison S.R. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes.* New York; London: Plenum Press, 1980. 401p.
- 149.** Mills A., Hunte S.L. An overview of semiconductor photocatalysis // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 1997. V.108. №1. P. 1-35.
- 150.** Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results / A.L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates // *Chemical Reviews.* 1995.V. 95. P. 735-758.
- 151.** Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action / K. Tanaka, F.V. Mario Capule, T. Hisanaga // *Chemical Physics Letters.* 1991. V.187. №1. P.73-76.
- 152.** Photo-adsorption of oxygen on acid and basic TiO₂ surfaces / G. Munuera, A.R. Gonzalez-Elipe, V. Rives-Arnau, A. Navio, P. Malet, J. Sokia, J.C.Conesa, J. Sanz // *Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces.* 1985. V.21. P.113-126.