

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра Инженерной физики

Нұрбаев Беделбек Мұратұлы

Исследование фотокаталитических свойств тонких пленок диоксида титана,
полученных методом золь-гель

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Специальность 5В072300 – Техническая физика

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра инженерной физики

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой ИФ

Д-р философии (PhD)



Р.Е. Бейсенов

«25» мая 2021г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: «Исследование фотокаталитических свойств тонких пленок диоксида титана, полученных методом золь-гель»

По специальности 5В072300 – Техническая физика

Выполнил:

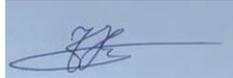
Нұрбаев Б.М.

Рецензент:

д-р философии (PhD)

Старший научный сотрудник,

ТОО «Физико-технический институт»



Н.А. Чучвага

«30» мая 2021г.

Научный руководитель:

д-р философии (PhD),

Зав. кафедрой ИФ



Р.Е. Бейсенов

«25» мая 2021г.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной
инженерииКафедра инженерной физики
5B072300 – Техническая физика

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий
кафедрой ИФД-р
философии (PhD)

 Р.Е.

Бейсенов

«24» мая 2021г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломного работы

Обучающимся: Нұрбаев Беделбек Мұратұлы

Тема: Исследование фотокаталитических свойств тонких пленок диоксида титана, полученных методом золь-гель.

Утверждена приказами ректора университета 2131-б от 24.11.2020 г., 1030-б от 20.03.2020 г.

Срок сдачи законченной работы «03» июня 2021 г.

Исходные данные к дипломному проекту: Изучение тонких пленок диоксид титана и исследование фотокаталитических, структурных, оптических и электрофизических свойств тонких пленок диоксид титана полученных методом золь-гель.

Краткое содержание дипломного проекта:

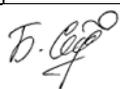
1. Нанести на стеклянных подложек тонких пленок диоксид титана методом спрей-пиролиз и спин-коутинг полученных золь-гель методом.
2. Исследовать структурных и оптических свойств при нанесенном методом спрей-пиролиз и центрифугирование прозрачных плёнок диоксид титана полученных золь-гель методом.
3. Исследование фотокаталитических свойств прозрачных пленок диоксид титана.

ГРАФИК
подготовки дипломного проекта

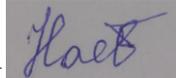
Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Общая характеристика и свойства диоксид титана	21.01.21 – 15.02.21	
Разработка тонких плёнок диоксид титана полученных методом золь-гель	17.03.21 – 12.04.21	
Исследование морфологии, оптических и структурных свойства полученных образцов	16.04.21 – 6.05.21	
Результаты исследования и их обсуждение	7.05.20 – 20.05.21	

Подписи

консультантов и нормоконтролёра на законченный дипломный проектс указанием относящихся к ним разделов проекта

Наименование разделов	Консультанты И.О.Ф. (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролёр	Сейфуллина Б.Б.	03.06.21	

Научный руководитель 

Задание приняли к исполнению обучающийся 

Дата

«03» июня 2021г.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из 40 страниц, 33 рисунков, 76 использованных источников литературы, работа состоит из введения и четырёх глав.

Целью дипломной работы являлось изучение тонких пленок диоксид титана и исследование фотокаталитических, структурных, оптических и электрофизических свойств тонких пленок диоксид титана полученных методом золь-гель.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Нанести на стеклянных подложек тонких пленок диоксид титана методом спрей-пиролиз и центрифугирование полученных золь-гель методом.
2. Исследовать структурных и оптических свойств при нанесенном методом спрей-пиролиз и центрифугирование прозрачных плёнок диоксид титана полученных золь-гель методом.
3. Исследование фотокаталитических свойств прозрачных пленок диоксид титана.

Объектом исследования являлись тонкие пленки диоксид титана осажденных методом спрей-пиролиз и центрифугирование полученных золь-гель методам.

Методами исследования:

- Фотокаталитическая активность
- Сканирующая электронная микроскопия
- Атомно-силовая микроскопия
- Оптические методы исследования (спектры поглощения и пропускания)
- Рентгеноструктурный анализ

Актуальность работы: Рост индустриализации, который вынуждает использовать невозобновляемые источники энергии, приводит к увеличению загрязнения окружающей среды. В настоящее время водород рассматривается как топливо будущего. Производство водорода фотокаталитическим расщеплением воды технологически просто, а выходящие газы экологически безопасны. TiO_2 – широкозонный полупроводник. В природе TiO_2 обычно находится в трех различных кристаллических структурах: рутил, анатаз и брукит. TiO_2 в форме анатаза является наиболее распространенным фотокатализатором выделения водорода. Однако его нельзя использовать в спектре видимого света, так как его запрещенная зона (E_g) для различных кристаллических фаз (анатаз - 3,2 эВ, рутил - 3,0 эВ и брукит - 3,3 эВ) находится в УФ области.

АҢДАТПА

Дипломдық жұмыс 40 беттен, 33 сурет, пайдаланылған 76 әдебиет көздерінен, жұмыс кіріспеден және төрт тараудан тұрады.

Дипломдық жұмысының мақсаты титан диоксидінің жұқа қабықшаларын зерттеу және золь-гель әдісімен алынған титан диоксидінің жұқа қабықшаларының фотокаталистикалық, құрылымдық, оптикалық және электрофизикалық қасиеттерін зерттеу болды.

Осы мақсатқа жету үшін келесі міндеттерді шешу қажет болды:

1. Титан диоксидін жұқа қабықшалардың шыны субстраттарына бүріккіш пиролиз және соль-гель әдісімен алынған центрифугалау әдісімен жағыңыз.
2. Соль-гель әдісімен алынған титан диоксидінің мөлдір қабықтарын спрей-пиролиз және центрифугалаудың құрылымдық және оптикалық қасиеттерін зерттеу.
3. Мөлдір титан диоксиді қабаттарының фотокаталистикалық қасиеттерін зерттеу.

Зерттеудің мақсаты - шашыратқыш пиролизбен жиналған титан диоксидінің жұқа қабықшалары және алынған зель-гель әдістерін центрифугалау.

Зерттеу әдістері:

- Фотокаталистикалық белсенділік
- Сканерлеудің электронды микроскопиясы
- Атомдық күштің микроскопиясы
- Оптикалық зерттеу әдістері (сіңіру және беру спектрлері)
- Рентгендік құрылымдық талдау

Жұмыстың өзектілігі: Қалпына келмейтін энергия көздерін қолдануға мәжбүр ететін индустрияландырудың өсуі қоршаған ортаның ластануының артуына әкеледі. Қазір сутегі болашақтың отыны ретінде қарастырылуда. Суды фотокаталистикалық жолмен бөлу жолымен сутекті өндіру технологиялық тұрғыдан қарапайым, ал түтін газдары экологиялық таза. TiO_2 - кең аралықтағы жартылай өткізгіш. Табиғатта TiO_2 әдетте үш түрлі кристалды құрылымдарда кездеседі: рутил, анатаза және брукит. Анатаза түріндегі TiO_2 сутегі эволюциясының кең таралған фотокатализаторы болып табылады. Алайда оны көрінетін жарық спектрінде қолдану мүмкін емес, өйткені оның әртүрлі кристалды фазалар үшін (анатаза - 3,2 эВ, рутил - 3,0 эВ және брукит - 3,3 эВ) тыйым салынған аймағы ультрафиолет аймағында орналасқан.

ABSTRACT

Thesis consists of 40 pages, 33 drawings, 76 used literature sources, the work consists of an introduction and four chapters.

The aim of the thesis was to study titanium dioxide thin films and study the photocatalytic, structural, optical and electrophysical properties of titanium dioxide thin films obtained by the sol-gel method.

To achieve this goal, it was necessary to solve the following tasks:

1. Apply titanium dioxide to glass substrates of thin films by spray pyrolysis and centrifugation of the obtained by sol-gel method.
2. To investigate the structural and optical properties of the spray-pyrolysis and centrifugation of transparent films of titanium dioxide obtained by the sol-gel method.
3. Investigation of the photocatalytic properties of transparent titanium dioxide films.

The object of the study was thin films of titanium dioxide deposited by spray-pyrolysis and centrifugation of the obtained sol-gel methods.

The research methods were:

- Photocatalytic activity
- Scanning electron microscopy
- Atomic force microscopy
- Optical research methods (absorption and transmission spectra)
- X-ray structural analysis

Relevance of the work: The growth of industrialization, which forces the use of non-renewable energy sources, leads to an increase in environmental pollution. Hydrogen is now being viewed as the fuel of the future. Hydrogen production by photocatalytic water splitting is technologically simple, and the flue gases are environmentally friendly. TiO_2 is a wide gap semiconductor. In nature, TiO_2 is usually found in three different crystal structures: rutile, anatase and brookite. TiO_2 in the form of anatase is the most common photocatalyst for hydrogen evolution. However, it cannot be used in the spectrum of visible light, since its forbidden zone (E_g) for various crystalline phases (anatase - 3.2 eV, rutile - 3.0 eV and brookite - 3.3 eV) is in the UV region.

СОДЕРЖАНИЯ

ВВЕДЕНИЕ	1
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	3
1.1 Диоксид титана	3
1.1.1 Структура	4
1.1.2. Наночисты TiO_2 (двумерные)	8
1.2 Фотокатализ	8
1.2.1 Гетерогенный и гомогенный фотокатализ	9
1.2.2 Фотокаталитическое расщепление воды	10
1.2.3 Фотокаталитическая активность	11
1.3 Модификации	11
1.3.1 Загрузка благородных металлов	11
1.3.2 Ионный допинг	13
1.3.3 Ионная имплантация	14
1.4 Золь-гель технология	15
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	18
2.1 Методика осаждения тонких пленок диоксида титана методом золь-гель	18
2.2 Нанесение раствора методом спрей-пиролиз и спин-коутинг	19
2.3 Методы исследования	20
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	24
3.1 Характеристики оптических свойств тонких пленок TiO_2	24
3.2 Характеристики морфологии тонких пленок TiO_2	27
3.3 Структура пленок TiO_2	31
3.4 Характеристики фотокаталитической активности	32
4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	34
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	35

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Последние десятилетие ученые и инженеры пытаются найти множество способов изготовления материалов в наномасштабе, используя преимущества их уникальных свойств, таких как более высокая прочность, меньший вес, контроль светового спектра и большой химической реакционной способности, которые значительно отличаются от их массивных и растворенных аналогов [1].

Диоксид титана, хорошо изученный полупроводник, нашел свое применение в качестве материала носителя катализатора и в фотокаталитических реакциях из-за таких преимуществ, как низкая стоимость, безвредность, устойчивость к фотоиндуцированной коррозии и простота обращения. Эти свойства делают его пригодным для использования в самоочищающихся поверхностях, противозлектродах и фотоанодах в сенсibilизированных красителями солнечных элементах, пигментах для ослабления УФ-излучения, супергидрофобном покрытии, фотокатализе, сенсibilизирующем агенте в сонодинамической и фотодинамической терапии, а также в качестве усилителя в лучевой терапии и устройствах для расщепления воды. Нанопорошки TiO_2 обычно используются в виде суспензий в водной фазе. При низких температурах порошки TiO_2 обычно имеют великолепное зерно. При нагревании твердых фаз с низкой плотностью и анатаз, и брукит превращаются в рутил, который является более термодинамически стабильной формой полиморфов TiO_2 при температурах от 473 до 1200 °C [2]. Их практическое использование ограничено из-за проблемы разделения на стадии очистки. Однако эта проблема может быть устранена путем иммобилизации наночастиц на устойчивой подложке. Это вызвало большой научный интерес к разработке тонких пленок с иммобилизованным TiO_2 . Эти тонкие пленки демонстрируют хорошие электрохимические и фотокаталитические свойства для фотокатализа. В последнее время фотокатализ широко применяется для восстановления окружающей среды, производства водорода путем фоторасщепления воды, контроля запаха и самоочищающихся стекол. Тонкие пленки TiO_2 потенциально могут быть использованы для разложения различных загрязнителей красителей. Фотокаталитическая активность тонких пленок TiO_2 также зависит от текстурных свойств, таких как толщина, шероховатость поверхности, размер зерна или частиц, распределение пор по размеру и пористость пленок. Эти текстурные характеристики тонких пленок зависят от свойств золя, таких как реакционная способность золя, вязкость, отношение воды к алкоксиду,

концентрация предшественника, комплексообразующий агент и поверхностно-активное вещество. Свойства золь можно контролировать, варьируя его состав. Спин-покрытие из золь-геля TiO_2 является обычным методом осаждения, используемым для покрытия тонких пленок TiO_2 на стеклянных подложках из-за его низкой стоимости, экспериментальной простоты и легкости масштабирования. Основным недостатком TiO_2 для оптики и фотокатализа является его активность под действием только ближнего ультрафиолетового излучения, которое составляет лишь 4% от всего солнечного спектра, достигающего поверхности Земли. Исследователи пытались настроить ширину запрещенной зоны TiO_2 не менее чем на максимум 0,5 эВ, чтобы сделать его пригодным для видимого света, который занимает 45% солнечной системы. Такая практика уменьшения ширины запрещенной зоны улучшает фотокаталитическую активность и позволяет максимизировать солнечные спектры при фотокатализе. Одним из способов повышения эффективности фотокаталитических и оптических свойств TiO_2 является создание гетерофазных структур.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Диоксид титана

Диоксид титана - амфотерный оксид четырехвалентного титана обычно он представляет собой белый порошок без запаха и вкуса с молекулярной массой около 79,87 г/моль [3]. TiO_2 является полупроводником n-типа. Диоксид титана может присутствовать в структурах анатаза, рутила (тетрагональной сингонией) и брукита (ромбической сингонией). Форма рутила может поглощать свет с длиной волны выше 415 нм (только в видимой области), в то время как формы анатаза и брукита поглощают свет с длинами волн от 385 до 390 нм. Температура его кипения составляет 2500-3000 ° С, при давлении 760 мм. рт. ст. (101 325 Па) [4], Температурой плавления 1855 °С. Эти три полиморфа обещают фотокаталитическую реакцию, основанную на его свойствах. Смешанные полиморфы TiO_2 дают хороший признак фотодegradации метиленового синего по сравнению с одиночными полиморфами [4]. А смешанный с анатасом рутил уменьшал фотогенерируемые электронные дырки и увеличивал поглощение света [5]. Смесь рутила и брукита, а также анатаза и брукита известно высокой скорости разложения органических молекул [5]. Примерно 70: 30 фаз от анатаза до рутила, 91: 9 от анатаза до брукита и 61:27:12 фаз от анатаза до рутила до брукита обеспечили высокие фотокаталитические характеристики за счет > 39% разложения метиленового синего при 1-ч. облучение УФ-светом [6]. Немногие исследователи также сообщили, что соотношение содержания анатаза торутила 70:30 демонстрирует $\geq 65\%$ фотодegradации после 1-часового облучения УФ-светом [7], в то время как чистый брукит может демонстрировать 92% degradation метиленового синего при 4-ч облучение видимым светом [8]. Таким образом, можно наблюдать, что все три полиморфа действительно действуют как реакционный агент, однако активность фотодegradации зависит от содержания фазы TiO_2 . Рутил - распространенная форма TiO_2 который стабилен при высокой температуре, в то время как фаза анатаза стабильна при низкой температуре. Фаза брукита является редкой, нестабильной, необычной и не содержит каталитических материалов. TiO_2 кристаллическая структура влияет на фотокаталитическую активность. Кристаллическая фаза TiO_2 анатаза с шириной запрещенной зоны более 3,34 эВ обладает относительно высокой реакционной способностью и химической стабильностью [9].

1.1.1 Структура

На рисунке 1 показана кристаллическая структура и строительные блоки рутила, анатаза и брукита. На рисунке 2 показано полиэдрическое представление TiO_6 TiO_2 (B) [10]. Анатаз и рутил имеют тетрагональную структуру, а кристаллические системы брукита и TiO_2 (B) являются орторомбической и моноклинной соответственно [11]. Анатаз и рутил имеют общие строительные блоки октаэдра TiO_6 в более или менее искаженной конфигурации. Структура октаэдра более искажена в анатазе, чем в рутиле (Рисунок 1). В рутиле элементарная ячейка содержит две единицы TiO_2 , а координационные числа Ti и O равны шести и три, соответственно. С другой стороны, тетрагональная элементарная ячейка анатаза содержит четыре звена TiO_2 с такими же координационными числами Ti и O, что и в рутиле. Параметры решетки известных фаз диоксида титана показаны в таблице 1. И в рутиле, и в анатазе в каждом октаэдре есть две разные длины титан-кислородных связей. Рутил имеет четыре расстояния Ti-O $1,946 \pm 0,003 \text{ \AA}$ и два расстояния $1,984 \pm 0,004 \text{ \AA}$. Анатаз также имеет четыре расстояния Ti-O $1,937 \pm 0,003 \text{ \AA}$ и два расстояния Ti-O размером $1,964 \pm 0,009 \text{ \AA}$ [12]. Объемы элементарных ячеек полиморфов составляют: $35,27 \text{ \AA}^3$ для $TiO_2(B)$, $31,12 \text{ \AA}^3$ для рутила $32,20 \text{ \AA}^3$ для брукита и $34,02 \text{ \AA}^3$ для анатаза [13].

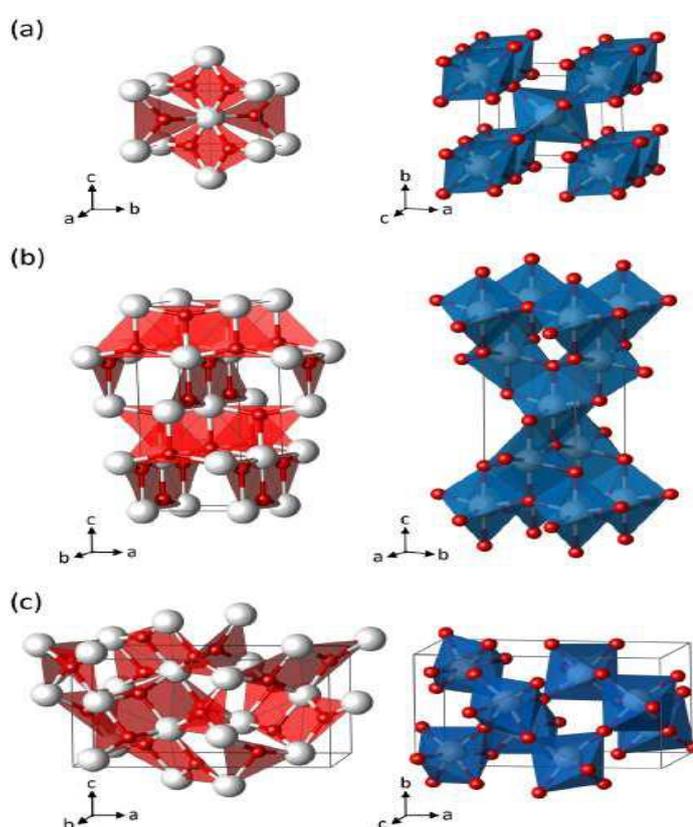


Рисунок 1 – Представление плоских строительных блоков Ti_3O (слева) и полиэдров TiO_6 (справа) для фаз TiO_2 : рутил (a), анатаз (b) и брукит (c) [14]

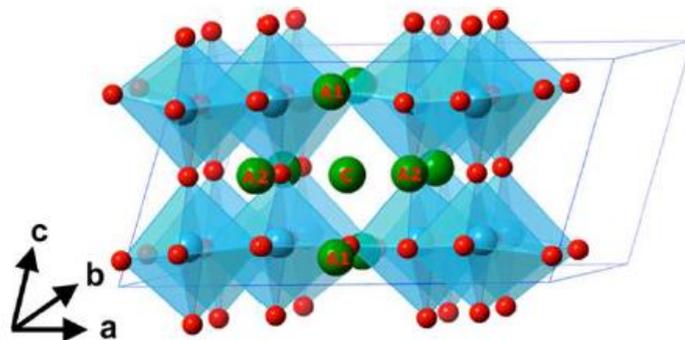


Рисунок 2 – Полиэдры TiO_6 для фазы TiO_2 (B) [14]

Таблица 1. Параметры решетки и энергия запрещенной зоны полиморфов TiO_2 [15]

Фаза	Кристалльная структура	Плотность ($г/см^3$)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Энергия запрещенной зоны (эВ)
Рутил	тетрагональная	4.24	4.5937	4.5937	2.9581	3.0
Анаказ	тетрагональная	3.83	3.7842	3.7842	9.5146	3.20
Брукит	ромбическая	3.17	9.16	5.43	5.13	3.26
TiO_2 (B)	моноклинная	3.64	12.16	3.74	6.51	

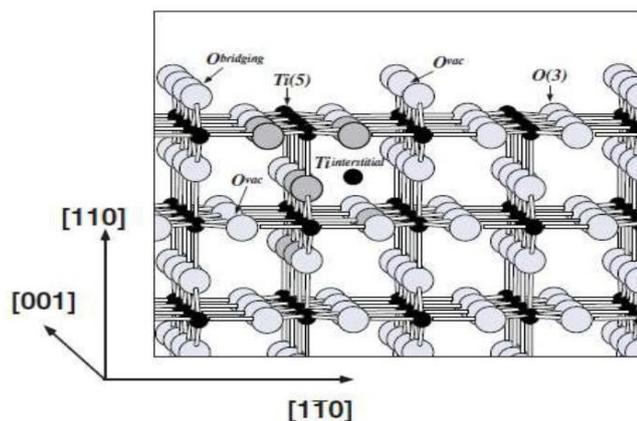


Рисунок 3 – Шаровидная модель рутилового TiO_2 (110) - (1 × 1) поверхности.

Большие легкие шары, кислород; см все шары черные, титан. Вакансии в мостиковых кислородных рядах часто встречаются на отожженных в вакууме поверхностях. Два типа объемных дефектов, которые преобладают в восстановленном TiO_2 также указаны кристаллы - кислородные вакансии и междоузлия титана [16]

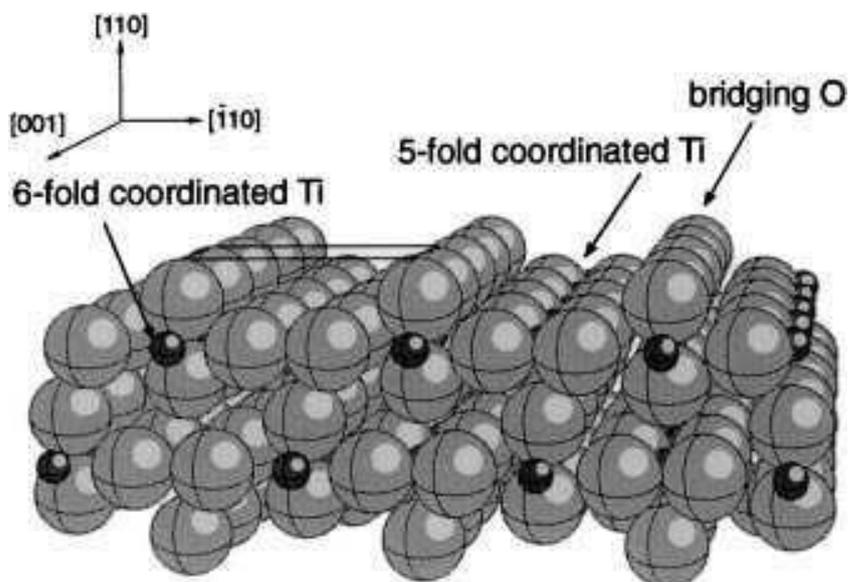


Рисунок 4 – Модель заполнения пространства объемным терминированным TiO_2 (110) - (1 × 1). Маленькие сферы представляют собой Ti, а большие сферы представляют собой O [17]

Поверхностная структура рутила TiO_2 (110) хорошо охарактеризована. Он состоит из рядов мостиковых атомов кислорода, лежащих над плоскостной поверхностью. Шарико-стержневые и заполняющие пространство модели поверхности рутила TiO_2 (110) - (1 × 1) демонстрируют двух и трехкратно скоординированные атомы кислорода на рисунках 3 и 4. Двухкоординированные атомы представляют собой так называемые мостиковые атомы кислорода, которые могут быть легко удалены термическим отжигом из-за их ненасыщенной координации. Ряды мостиковых атомов кислорода расположены непосредственно поверх 6-кратно координированных рядов Ti.

Что касается расчетов, поверхность (110) имеет самую низкую поверхностную энергию, в то время как (001) почти нестабильна. Равновесная форма макроскопического кристалла рутила представлена на рисунке 5. Равновесные формы различных структур зависят от условий синтеза из-за вариаций поверхностной энергии и поверхностного натяжения в различных средах [18]. Равновесная форма рутила в конструкции Вульфа состоит из тетрагональной призмы, ограниченной (110) и оканчивающейся парой тетрагональных пирамид, ограниченных (011). Согласно результатам, среди граней кристаллов рутила наиболее устойчивой является поверхность (110) [19].

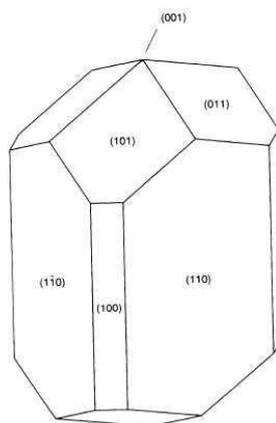


Рисунок 5 – Равновесная форма макроскопических кристаллов рутила TiO_2 используя конструкцию Вульфа [20]

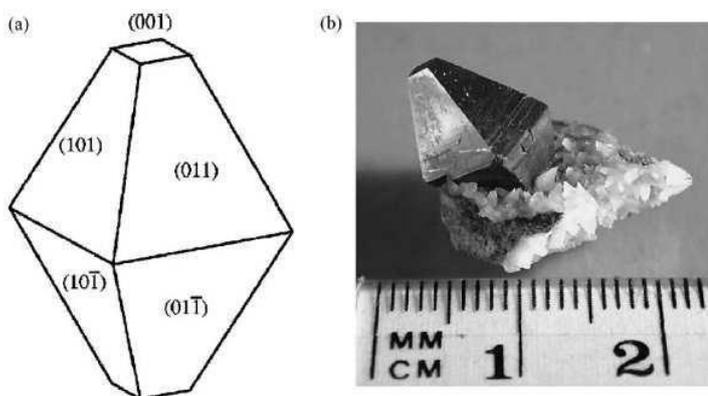


Рисунок 6 – (a) Равновесная форма кристалла TiO_2 в фазе анатаза в соответствии с конструкцией Вульфа и поверхностными энергиями. (b) Изображение кристалла минерала анатаза [21]

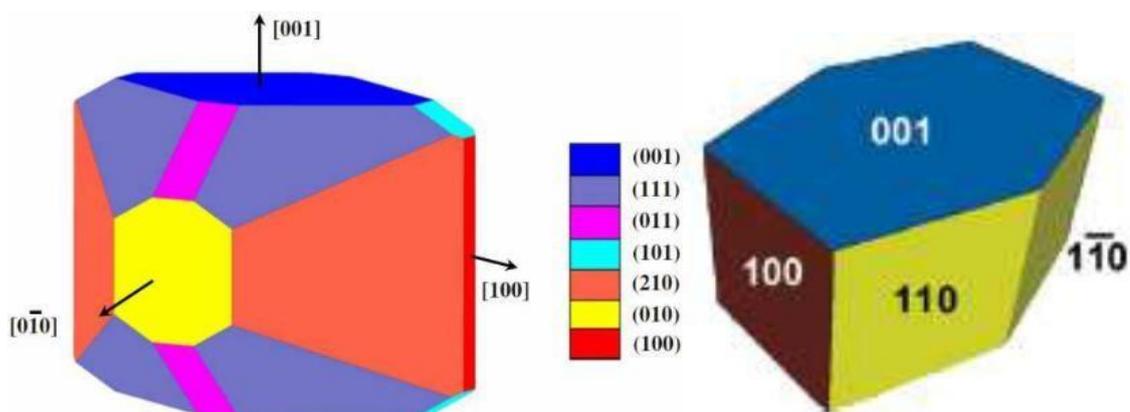


Рисунок 7 – Равновесная форма макроскопического (a) брукита [54] и (b) $\text{TiO}_2(\text{B})$ кристаллы, использующие конструкцию Вульфа и поверхностные энергии [22]

Исходя из конструкции Вульфа и поверхностных энергий, равновесная форма фазы анатаза показана на Рисунке 6 (а), и в сравнении с кристаллом минерала анатаза на Рисунке 6 (b). На рисунке 7 показана форма Вульфа кристаллов брукита и $\text{TiO}_2(\text{B})$. Равновесная кристаллическая структура брукита имеет семь различных граней. Плоская шестиугольная призма, построенная по формулам (001), (100), (110) и ($\bar{1}\bar{1}0$) является форма $\text{TiO}_2(\text{B})$

1.1.2. Нанолисты TiO_2 (двумерные)

Наночлист представляет собой наноразмерный хлопьевидный материал с плоской поверхностью и высоким соотношением сторон. Кроме того, наночлисты имеют чрезвычайно малую толщину 1–10 нм и поперечный размер от субмикронного уровня до нескольких десятков микрометров. Форма обеспечивает низкую мутность, отличную адгезию к основанию и высокую гладкость. Наночлисты демонстрируют фотокаталитические свойства, включая фотокаталитическое разложение органических молекул и супергидрофильность, под воздействием УФ-излучения. Сочетание их фотокаталитических свойств и очень гладкой поверхности привело к потенциальному применению наночлистных пленок в качестве самоочищающихся покрытий.

Наночлисты TiO_2 обычно получают в соответствии с щелочным гидротермальным процессом с использованием порошка TiO_2 в качестве прекурсора или из протонных гидратов титаната с последующим процессом прокаливании или гидро / сольвотермическими реакциями.

1.2 Фотокатализ

Есть много определений термина «фотокатализ». Самые распространенные из них следующие: «Фотокатализ - это ускорение фотореакции в присутствии катализатора». Еще одна более обогащенная версия - одинаково распространены: «Фотокатализ - это процесс образования АФК (генерируют активные формы кислорода) водной средой в присутствии твердого гетерогенного катализатора и облучения светом определенного образца». Во время фотокатализа свет с подходящей длиной волны, частотой и, следовательно, энергией, чтобы преодолеть энергетическую щель запрещенной зоны проходит на полупроводниковом фотокатализаторе, то электроны из валентной зоны возбуждаются и переходят в зону проводимости, оставляя положительные дырки в валентной зоны. Фотокатализаторы работают лучше всего, если частицы очень мелкие с большим отношением площади поверхности к объему и размером около 4–21

нм; Это означает, что наноструктурированный диоксид титана был бы идеальной формой для фотокатализатора диоксида титана.

1.2.1 Гетерогенный и гомогенный фотокатализ

Фотокатализ - это один из передовых процессов окисления, основанный на генерации очень реактивных гидроксильных радикалов, которые очень быстро и неизбирательно усиливают окисление органических веществ в воде. Гетерогенный фотокатализ включал фотоиндуцированную реакцию, ускоренную присутствием катализатора полупроводников. Одним из наименее сложных применений фотокатализа является суспендирование фотокатализатора в растворе и его облучение светом. В наноразмерной фотокаталитической системе каждая наночастица рассматривается как интегрированная система, состоящая из короткозамкнутого фотоанода и фотокатода. Эта простая система реализации предлагает преимущества невысокой стоимости. Однако простота также создает проблему низкой эффективности и эффективность за счет рекомбинации; потому что центры окисления и восстановления на наномасштабе в таких интегрированных системах часто плохо. Это приводит к рекомбинации заряда в отдельном фотокатализаторе или на поверхности обоих [23]. Кроме того, смесь продуктов окисления и восстановления вызывает опасения по поводу безопасности и дополнительных затрат на разделение смеси. Восстановление или удаление наноразмерных фотокатализаторов может быть выполнено путем иммобилизации фотокатализатора на подложке, в то же время поддерживая положительный эффект [24]. В иммобилизованной порошкообразной фотокаталитической системе субстрат не участвует в реакции, а просто служит системой поддержки. Идея не только облегчает фотокатализ в жидкости, но также открывает путь для проведения реакции в газовой фазе [25]. В случае гомогенного фотокатализа растворенные в растворе корешки могут катализировать реакцию, и реакцию можно проводить как в газовой, так и в жидкой среде [26]. Что касается фотокатализа, светопоглощающие и каталитические единицы также могут быть гомогенными молекулами, растворенными в воде, а растворенные в растворе радикалы катализируют реакцию [27].

О применении диоксида титана в фотокаталитической реакции впервые сообщили Фудзисима и Хонда [28]. Фудзисима и Хонда изучали TiO_2 как фотокатализатор для разделения воды на водород и кислород в 1972 году, он привлек значительное внимание, и были предприняты попытки улучшить его каталитические характеристики. Самым большим препятствием для использования TiO_2 в качестве фотоактивированного катализатора является

большой энергетический зазор между зоной проводимости и валентной зоной.

1.2.2 Фотокаталитическое расщепление воды

Исследования фотоэлектрокаталитических свойств TiO_2 были активизированы в 1970-х годах Фудзисимой и его сотрудниками [29], которые показали что TiO_2 может быть использован в качестве электрода в фотоэлектролитической ячейке для производства чистого водорода за счет расщепления воды [30] как показано на рисунке 8. Электрохимический фотоэлемент состоит из двух электродов: фотокатализатора TiO_2 в качестве анода и Pt в качестве катода. Когда электрод из TiO_2 облучается светом, длина волны которого совместима с шириной запрещенной зоны TiO_2 , образуются фотогенерируемые электроны и дырки [31]. Принципиальная схема фотоэлектрохимической ячейки показана на рисунке 28.

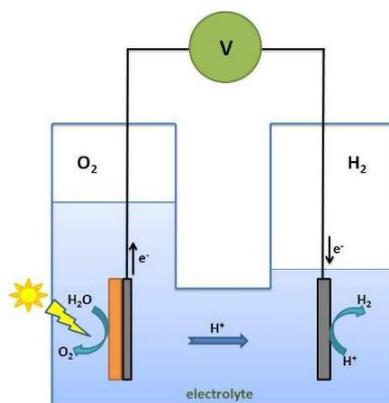
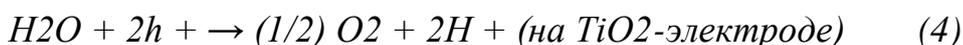


Рисунок 8 – Принципиальная схема фотоэлектрохимической ячейки [32]

Фотокаталитические реакции TiO_2 следующие:



Общая реакция такова:



Для производства водорода уровень СВ должен быть более отрицательным в электрохимическом масштабе, чем потенциал выделения водорода (E_{H_2 / H_2O}) для перемещения электронов от поверхности полупроводника к противэлектроду, в то время как уровень VB должен быть более положительным, чем уровень окисления воды (E_{O_2 / H_2O}) для

эффективного производства кислорода без приложенного потенциала. Рисунок 9 демонстрирует основной принцип общей реакции диссоциации воды на твердом полупроводниковом фотокатализаторе [33].

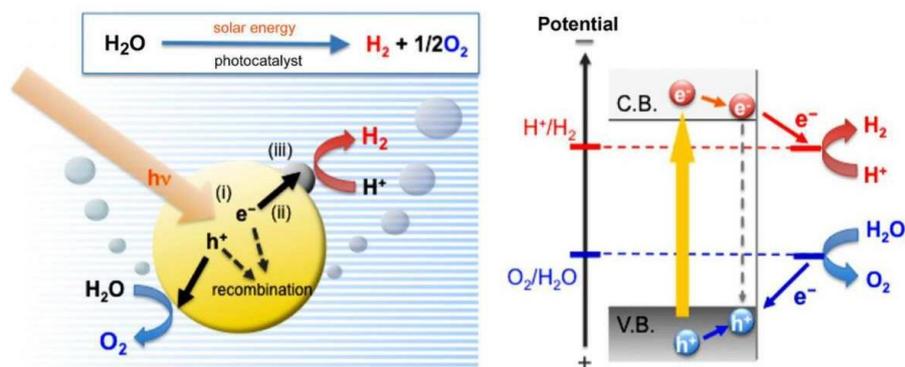


Рисунок 9 – Схематическая диаграмма, показывающая потенциалы расщепления воды, происходящего на TiO_2 поверхности [34]

Когда TiO_2 наночастицы облучаются УФ / видимым светом, получаютсЯ фотогенерированные отверстия. В результате фотогенерируемые дыры подвергаются реакции окисления с OH^- или H_2O и, таким образом, генерировать OH^\bullet . Этот радикал OH^\bullet в основном ответственен за деградацию органических соединений. Как показано в формуле, эффективный кислород, захваченный электронами (O_2), что предотвращает рекомбинацию электронов и фотогенерированных дырок. Если кислород ограничен, быстрая рекомбинация фотоэлектронов и дырок в TiO_2 снижает эффективность фотокаталитических реакций [35].

Чистый TiO_2 НЧ могут быть фотоактивированы УФ-светом. Из-за вредного воздействия ультрафиолета в медицине, которые, как сообщается, связаны с повреждением ДНК (мутации, однонитевые разрывы, двухцепочечные разрывы и т. д.), УФ обычно предпочтительнее избегать и заменять другими. Фотокаталитический отклик TiO_2 в видимом свете может быть достигнута путем химического легирования металлами или неметаллическими химическими элементами. Новые поверхностные модификации катионные стратегии могут привести к биоинтерактивным интерфейсам [36].

1.2.3 Фотокаталитическая активность

В настоящее время исследователи сосредоточены на повышении фотокаталитической активности TiO_2 путем создания нанокomпозитов с неметаллами и металлами, поскольку фотокаталитическая активность TiO_2 может быть усилен уменьшением нежелательной рекомбинации фотоиндуцированных дырок и электронов, а также расширением

фотоотклика катализатора на область видимого света. Функционирование структуры, размера и размерности данного материала является общим подходом к изучению оптических свойств. Когда размер частиц сравним или меньше, чем диаметр экситона Бора, их оптические свойства становятся зависимыми от размера из-за квантового ограничения электронов и дырок [37]. Наноструктурированные материалы широко изучаются из-за их улучшенных свойств по сравнению с их объемными аналогами. Форма и размер существенно влияют на основные характеристики и способы использования материалов. Многие научные исследователи интересовались синтезом материалов с контролируемым размером и формой [38]. Мелкодисперсный размер частиц диоксида титана перспективен для различных применений [39]. Хорошо диспергированный диоксид титана играет жизненно важную роль в солнечных элементах, люминесцентных материалах, имеет каталитическую и антибактериальную активность благодаря своим специфическим свойствам [40]. Ионы металлов, включая V, Zn, Cr, Mn, Al, Co, Fe, Ni, Ag, Au, Pt, Pd, Bi, в основном используются для легирования TiO_2 для уменьшения энергии запрещенной зоны и для красного смещения TiO_2 поглощение из УФ-области, что приводит к значительному увеличению эффективности фотокатализа УФ-излучения [41].

1.3 Модификации

Исследования модифицированного TiO_2 в основном направлены на уменьшение ширины запрещенной зоны для улучшения его фотореактивности при солнечном освещении. Описание образования новых состояний в запрещенной зоне полупроводников и локализованной и делокализованной природы связанных электронов, несомненно, является важной задачей для понимания свойств легированных оксидов [42]. Легирование вызывает образование вакансий, дефектов внедрения или замещения, которые изменяют цвет, оптические и магнитные свойства, проводимость, реакционную способность и т. Д. Легированных оксидов [43]. Легирование диоксида титана анионами, такими как N, C и S, приводит к красному смещению края поглощения легированного диоксида титана и, таким образом, вызывает поглощение более длинных волн в активном в видимом свете TiO_2 .

1.3.1 Загрузка благородных металлов

Осаждение благородного металла на полупроводниковые наночастицы является важным фактором для максимизации эффективности фотокаталитических реакций [44]. Принято считать, что благородный металл

действует как сток для фотоиндуцированных носителей заряда и способствует процессам межфазного переноса заряда. Сообщалось, что благородные и полудрагоценные металлы, включая Pt, Au, Pd, Rh, Ni, Cu и Ag, очень эффективны для усиления фотокатализа TiO_2 [45]. Поскольку уровни Ферми этих благородных металлов ниже, чем у TiO_2 , фотовозбужденные электроны могут передаваться от СВ к металлическим частицам, осажденным на поверхности TiO_2 , в то время как фотогенерированные дырки VB остаются на TiO_2 . Эти активности значительно снижают возможность рекомбинации электронов и дырок, что приводит к эффективному разделению и усилению фотокаталитических 30 реакций [46]. Karakitsou et al. [47] показали, что в ближнем УФ-диапазоне (250–400 нм) анатаз, допированный платиной, демонстрирует скорости продукции H_2 , которые выше, чем у рутильной формы, примерно в семь раз. Они пришли к выводу, что на эффективность фотокатализаторов Pt / TiO_2 существенно влияет кристаллографическая структура TiO_2 .

1.3.2 Ионный допинг

Легированный TiO_2 имеет другие свойства поверхности по сравнению с чистым TiO_2 , включая толщину слой пространственного заряда, существование и концентрация поверхностных состояний [48]. Допирование изменяет химическую природу и электронную структуру легированного оксида. Производительность TiO_2 можно улучшить за счет сужения запрещенной зоны, что приводит к увеличению фотоактивности в видимой области спектра. Было обнаружено, что пороговая фотоэнергия для активации образцов легированного диоксида титана изменяется, что приводит к тому, что смещенный в красную область край адсорбции улучшает фотореактивные свойства диоксида титана [49].

Повышение или снижение фотокаталитической активности объясняется изменением объемной электронной структуры полупроводника, что, в свою очередь, влияет на его электронно-дырочную генерацию и способность разделения при освещении [50]. Положение уровня энергии Ферми, образование новых уровней энергии за счет взаимодействия примеси внедрения с решеткой полупроводника и электропроводность полупроводника также влияет на свойства поверхности, такие как толщина слоя пространственного заряда, наличие и концентрация поверхностные состояния и потенциалы разложения, влияющие на процесс фотокоррозии. Хотя в литературе встречаются разногласия относительно объяснения красного смещения края поглощения, легированного TiO_2 , исследователи сходятся во мнении, что кислородные вакансии и связанные с ними центры

окраски являются наиболее вероятными причинами повышения светочувствительности [51].

1.3.3 Ионная имплантация

Считается, что так называемые «фотокатализаторы второго поколения», созданные методами ионной инженерии, являются наиболее эффективными для улучшения фотокаталитических свойств TiO_2 за счет изменения его электронной структуры [52]. Бомбардировка TiO_2 ионами переходных металлов приводит к инжекции этих ионов в решетку и взаимодействию с TiO_2 . Yamashita et al. изучили фотокаталитические свойства TiO_2 , имплантированного Cr^+ и V^+ . Процесс имплантации проводился с помощью ионного имплантера, состоящего из источника ионов металлов, масс-анализатора, высоковольтного ускорителя ионов (150 кэВ) и высоковакуумного насоса [53]. Они обнаружили, что ионная имплантация приводит к красному сдвигу в спектре поглощения, что приводит к более эффективному разложению NO на N_2 , O_2 и N_2O при 275 К в области видимого света [54]. Степень красного смещения зависела от имплантированного иона металла и его концентрации. V , Cr , Mn , Fe и Ni вызывали большой сдвиг полосы поглощения TiO_2 в видимую область. Имплантированные оксиды титана Al , Mg или Ti не показали никакого сдвига, что означает, что красный сдвиг зависит не только от процесса высокоэнергетической имплантации, но и от взаимодействия имплантированных ионов с TiO_2 . Порядок результирующего увеличения фотокаталитической чувствительности оказался следующим: $\text{V} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni}$ ионы. На рисунках 26 и 27 представлены УФ-видимые спектры имплантированных и химически легированных ионов Cr [52]. Это означает, что красное смещение зависит не только от процесса высокоэнергетической имплантации, но и от взаимодействия имплантированных ионов с TiO_2 . Порядок результирующего увеличения фотокаталитической чувствительности оказался следующим: ионы $\text{V} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni}$. На рисунках 26 и 27 представлены УФ-видимые спектры имплантированных и химически легированных ионов Cr [52]. Это означает, что красное смещение зависит не только от процесса высокоэнергетической имплантации, но и от взаимодействия имплантированных ионов с TiO_2 . Порядок результирующего увеличения фотокаталитической чувствительности оказался следующим: $\text{V} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni}$ ионы. На рисунках представлены УФ-видимые спектры имплантированных и химически легированных ионов Cr [52].

По сравнению с обычными катализаторами в фотокатализе используется режим фотонной активации катализатора, заменяющий механизм

термической активации. Электронные свойства полупроводников характеризуются валентной зоной и зоной проводимости, которые разделены энергетической запрещенной зоной.

1.4 Золь-гель технология

Наночастицы TiO_2 можно получить с использованием различных химических и физических методов, включая химическое осаждение из паровой фазы [55], обратную микроэмульсию [56], гидротермальный [57], золь-гель [58], сольвотермический [59], микроволновый метод [59] и гидролитическое осаждение [60]. Выбор метода определяет свойства образующегося диоксида титана. По сравнению с другими методами, которые сложны в эксплуатации, требуют высоких температур реакции и отжига и требуют много времени для получения конечного выхода, золь-гель метод является наиболее предпочтительным. Тонкая пленка TiO_2 , полученная методом золь-гель, является наиболее традиционным методом, который предлагает низкотемпературную обработку, обеспечивает высокую однородность поверхности, легкое нанесение покрытия на большую площадь поверхности и низкую стоимость [61]. Манаси [62] обнаружил, что наночастицы TiO_2 , полученные золь-гель-методом, являются высококристаллическими и имеют меньший размер кристаллитов по сравнению с наночастицами, полученными гидротермальным методом. В золь-геле предшественник, растворитель, вода и катализатор являются известными основными параметрами, которые могут контролировать свойства TiO_2 для фотокаталитической активности, такие как содержание фазы, кинетика фазового перехода, распределение частиц по размерам, площадь поверхности, морфология и кристалличность тонкой пленки TiO_2 . Однако основные свойства, которые дают преимущество золь-гель методу, включают молекулярное сходство, возможность использования различных прекурсоров, микроструктуру и контроль свойств, кристаллы высокой чистоты в низких условиях, низкую стоимость и простоту использования из-за относительно низких температур [63]. Для этого случая нанопорошки диоксида титана были приготовлены простейшим золь-гель методом. Золь-гель - это химический путь, который включает два этапа; гидролиз и конденсация [64]. Процесс золь-гель включает переход системы от жидкой «золь» (коллоидные системы с частицами размером от 10^{-7} до 10^{-5} см) в твердую стадию «гель», который образует пространственную структуру (сетку). При дальнейшей термообработке пористый гель превращается в стекло, керамику или пористое твердое тело. Один из достоинств золь-гель метода – возможность контроля легирующих компонент геля на стадии

приготовления золя. Метод центрифугирования пленкообразующих растворов весьма привлекателен, так как дает возможность формировать сравнительно однородную пленку толщиной примерно 0,1 мкм на пластине достаточно большого диаметра, что способствует развитию тонкопленочных технологий.

В последние годы TiO_2 вызывает большой интерес у исследователей. Это связано с его широкой запрещенной зоной (3,2 эВ), которая увеличивает фотокаталитическую активность при очистке воды и преобразовании солнечной энергии [65]. TiO_2 также использовался для очистки скважинной воды путем восстановления токсичных полуметаллов, таких как трехвалентный мышьяк, до пятивалентного мышьяка и шестивалентного хрома до трехвалентного хрома, которые менее токсичны [66]. В случаях, когда в воде обнаруживаются органические загрязнители, происходит минерализация без образования вторичного загрязнителя [67].

TiO_2 может поглощать только излучение с длиной волны меньше 400 (ультрафиолетовый свет), которое занимает небольшой процент солнечной системы (4%). Исследователи пытались настроить ширину запрещенной зоны TiO_2 не менее чем на максимум 0,5 эВ, чтобы сделать его пригодным для видимого света, который занимает 45% солнечной системы. Такая практика уменьшения ширины запрещенной зоны улучшает фотокаталитическую активность и позволяет максимизировать солнечные спектры при фотокатализе. Легирование полупроводников переходными металлами (серебро, золото, платина, никель и т. Д.), Использование смешанных систем двойных и тройных оксидов металлов позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны [68]. Синтезированные наночастицы TiO_2 , комбинация оксидов и сульфидов с наночастицами TiO_2 также могут увеличивать фотокаталитическую активность [69]. Это увеличивает эффективность фотокаталитического процесса за счет увеличения хемосорбции загрязнителей на поверхности [70].

В фотокаталитических приложениях TiO_2 является наиболее широко используемым полупроводником, но его характеристики ограничены из-за большой ширины запрещенной зоны, примерно 3,2 эВ для фазы анатаза в порошках. Существует несколько методов модификации TiO_2 для получения отклика в видимом свете [71]; некоторые методы включают легирование металлами [72] и неметаллами [73], а также несколько методов сенсibilизации красителями [74], квантовыми точками [75] и сопряжение других полупроводников [76], среди прочего.

Метод центрифугирования - это хорошо зарекомендовавший себя, простой и дешевый метод, который дает равномерное покрытие. Хотя тонкие

пленки TiO_2 широко используются в области фотокатализа, подробных исследований влияния золь-гелевого состава TiO_2 на получение высокоомогенных и неповрежденных (прилипающих) каталитических покрытий немного.

Поэтому в настоящей работе золь-гели TiO_2 с различными концентрациями каждого из компонентов, таких как предшественник диоксида титана, кислотный катализатор, стабилизирующий агент и поверхностно-активное вещество, готовятся в спиртовой среде. Изучено влияние концентрации компонентов в золь-геле на морфологию поверхности и топографию пленок TiO_2 для получения однородных и хорошо сцепляющихся покрытий катализатора.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методика осаждения тонких пленок диоксида титана методом золь-гель

Материалы:

TiAcAc - диизопроксид титана – бис (ацетилацетонат)

Форма: раствор

Состав: Ti, 9-10,5% гравиметрический

Реакционное соответствие: осново: титан

Тип реагента: катализатор

Концентрация: 75 % в изопропаноле

Показатель преломления: $n_{20/D}$ 1.4935

Плотность: 0,995 г/мл при 25 °С

Подготовка образцов

Образцы стекол промывались проточной водой, с последующим споласкиванием дистиллированной водой и обезжириванием органическими растворами. Раствор хелмонекс (5%, 1 часть хелмонекса и 5 частей воды) наносился и очищался щеткой с дальнейшей промывкой стекла со всех сторон (рисунок 10). Ультразвуковая очистка (рисунок 11) органическими растворителями проводилась в течение 10 минут с последующей продувкой в потоке инертного газа.



Рисунок 10 – Очистка стеклянных подложек



Рисунок 11 – Очистка в ультразвуковой ванне

Стекла просушивались в сушильном шкафу при температуре 50° С. Стекла ставились на ребрышке в чашки Петри. Открыв аргон высушивались стекла по одному с двух сторон в вытяжном шкафу.

2.2 Нанесение растворов методом спрей-пиролиз и спин-коутинг

Плитку закрыли фольгой. Стекла клали на электрическую печь при температуре 25°С. Включили вытяжку. Выставились стекла в два ряда друг с другом плотно. Включили температуру на 75° С, 100° С, 125° С, 175° С, 200° С, 225° С, 250° С, 275° С, 300° С с интервалом 2 минуты.



Рисунок 12 – Нанесение раствора методом спрей-пиролиза

Тонкие пленки TiO_2 нанесены методом спрей-пиролиза на стеклянных подложках как показано на рисунке 12. Краскопульт промывлось

изопропиловым спиртом. Запустив аргон пропустили его на бумажный фильтр на расстоянии 15-20 см. Наносили слоями с паузой в 5 секунд перед каждым слоем. После нанесения образцы отжигались в муфельной печи при температуре 500° С на 30 минут.

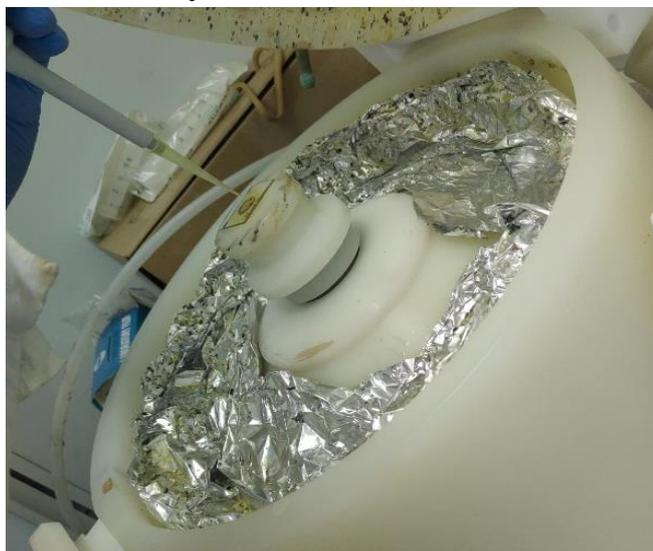


Рисунок 13 – Процесс нанесения слоев на установке спин-коутинг

Тонкая пленка TiO_2 были получены процессом нанесения, методом спин-коутинг на стекле как показано на рисунке 13. Параметры нанесения спин-коутинг 2500 оборотов в минуту, 30 секунд. Сушили образец муфельной печи 150° С 5 минут. Отжигалось образец при температуре 500° С 30 минут в муфельной печи.

2.3 Методы исследования

Оптические свойства тонких пленок TiO_2 было исследована с помощью спектроскопии УФ-видимый на системе по измерение квантовой эффективности фирмы PV Measurements, модель QEX10 (Рисунок 14). Источник света было светодиодные лампы. Режим работы было в диапазоне от 0 до 1100 нм.



Рисунок 14 – Система по измерение квантовой эффективности PV Measurements QEX10

Измерение фотокаталитической активности пленок TiO_2 , проводили на специализированной испытательной установке. Фотоэлектрохимические (ПЕС) тесты были выполнены на Elins P-40X потенциостате с трех-электродной конфигурацией: электрод сравнения Ag/AgCl , темный электрод из платиновой фольги и рабочий электрод $\text{TiO}_2/\text{стекло}$. В качестве источника освещения для ВАХ использовался имитатор солнечной энергии «МСИ-250». В качестве электролита использовали 0,5 М водный раствор КОН. Лампа ксеноновая мощность – 300 Ватт. Раствор КОН 0.1 М.



Рисунок 15 – Потенциостат-гальваностат P-40X с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24M

Морфология пленок TiO_2 была исследована на растровом электронном микроскопе фирмы JEOL, модель JSM-6490LA (Рисунок 16). Ускоряющее напряжение от 10, 20 и 30кV, увеличением от x4000, x8500, x90000, режимы

электронах, изображение в отраженных электронах в топографическом, композиционном и теневом контрасте.



Рисунок 16 – Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6490LA

Полученные тонкие пленки TiO_2 характеризовали на сканирующем зондовом микроскопе модели JSPM-5200 фирма JEOL (Рисунок 17), метод сканирования образцом, атомно-силовой и туннельный режимы работы.



Рисунок 17 – Сканирующий зондовый микроскоп JEOL JSPM-5200

Структура синтезированных пленок TiO_2 исследовалась методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре «Дрон-6» (Рисунок 18). Рентгеновский луч, полученный от анода медной трубки $\text{CuK}\alpha$ с длиной

волны $\lambda = 1.54\text{\AA}$, направляется на кристалл-монокроматор. Образец закреплялся горизонтально на одном уровне с держателем при помощи 2-х сторонней проводящей ленты. Затем образец с держателем устанавливался в анализатор. Измерения проводились в нормальных условиях при параметрах дифрактометра 40кВ и 30мА. Область значений 2θ анализировалась от 20 до 80 с шагом 0,05 и шаговым периодом 5с.



Рисунок 18 – Рентгеновский дифрактометр Дрон-6

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соотношение раствора для образцов:

1/9 диизопроксид титана 0,9 мл и 8/9 изопропиловый спирт 8,1 мл.

В методе спрей-пиролиза наносились краскопультом.

При методе спин-коутинга наносились дозатором. Объем дозатора для образцов были 0,1 мл.

На таблице 2 показано параметры осажденные тонких пленок TiO_2 нанесенных методом спрей-пиролиза и спин-коутинга.

Таблица 2. Параметры осажденные тонких пленок TiO_2

№ образца		Подложка	Метод нанесения	Количество слоев	Температура отжига, °C
1		Стекло	Спрей-пиролиз	15	500
2		Стекло	Спрей-пиролиз	25	500
3		Стекло	Спрей-пиролиз	35	500
4		Стекло	Спин-коутинг	1	500
5		Стекло	Спин-коутинг	1	300
6		Стекло	Спин-коутинг	1	300

3.1 Характеристики оптических свойств тонких пленок TiO_2

На Рисунке 23 показаны спектры поглощения образцов который были получены при температуре 500 С. Края поглощения тонких пленок TiO_2 оказались равными 360 и 410 нм, а их ширина запрещенной зоны на рисунке 24 (E_g) составила 3,19 и 3,29 эВ. E_g рассчитывалось из графиков Таука с использованием соотношения:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^\eta$$

где α , $h\nu$ и A - коэффициент поглощения, энергия падающего фотона и константа пропорциональности соответственно. η - константа, которая зависит от природы перехода ($\eta = 1/2$ для прямой запрещенной зоны анатаза TiO_2). Прямая запрещенная зона уменьшается с толщиной пленки из-за изменения высоты барьера на границах зерен, что, в свою очередь, увеличивает локализованную плотность состояний вблизи краев зоны. С

уменьшением ширины запрещенной зоны минимальная энергия, необходимая для возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости, также уменьшается и улучшает фотокаталитические характеристики.

Оптическая плотность (рисунки 19-22) рассчитано по формуле:

$$D = -\lg T$$

где T – коэффициент пропускания.

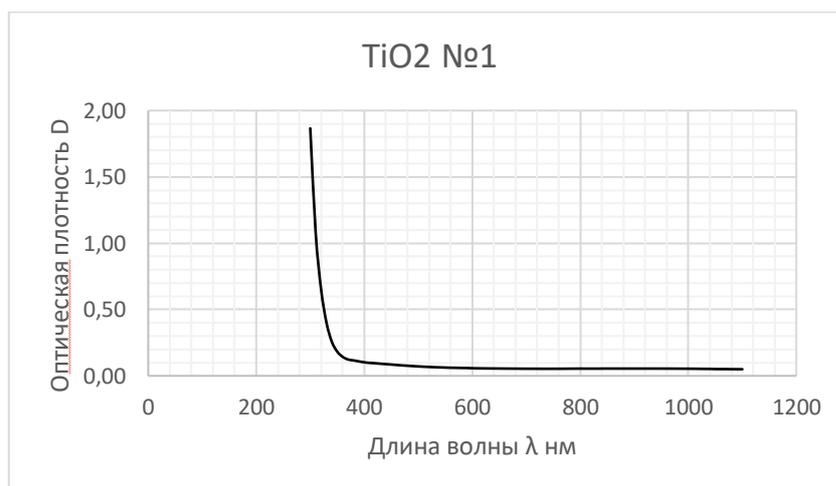


Рисунок 19 – Диаграмма оптической плотности тонких пленок TiO_2 на стеклянной подложке

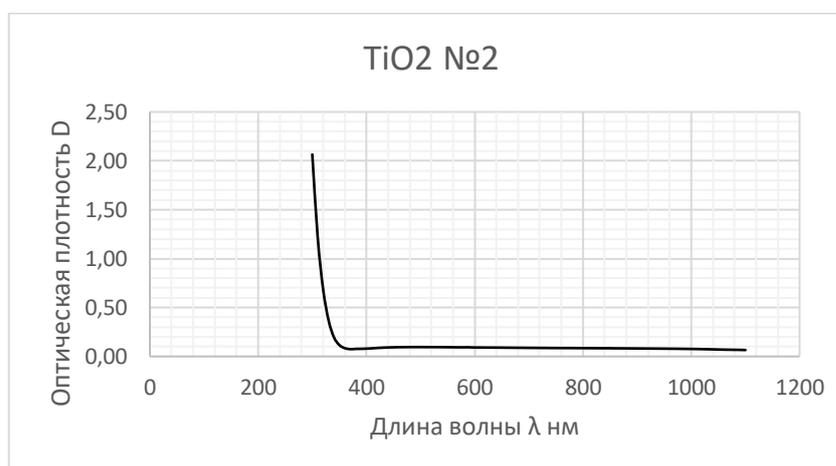


Рисунок 20 – Диаграмма оптической плотности тонких пленок TiO_2 на стеклянной подложке

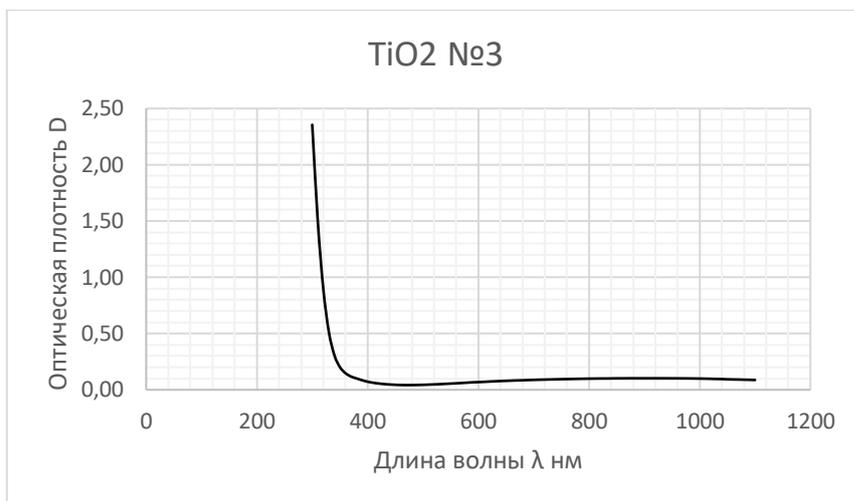


Рисунок 21 – Диаграмма оптической плотности тонких пленок TiO₂ на стеклянной подложке

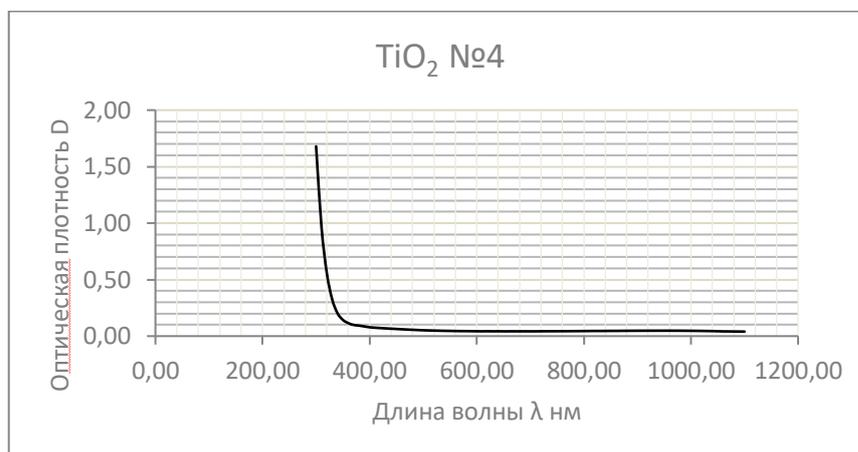


Рисунок 22 – Диаграмма оптической плотности тонких пленок TiO₂ на стеклянной подложке

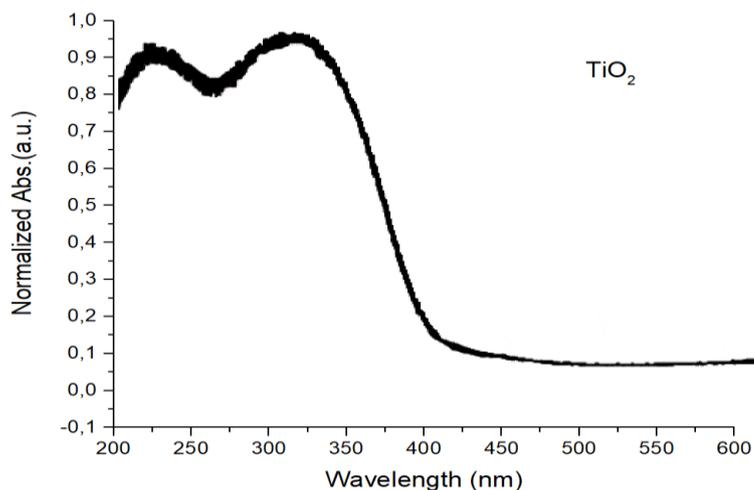


Рисунок 23 – Спектры поглощения тонких пленок TiO_2 на стеклянной подложке

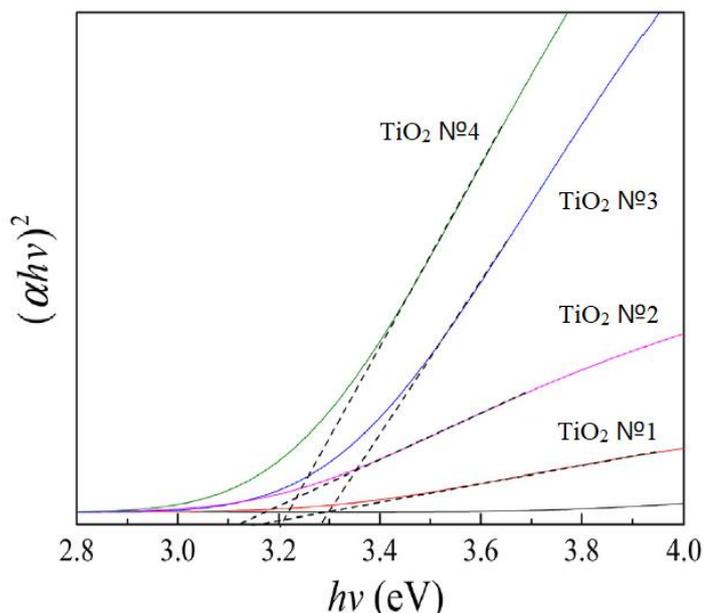


Рисунок 24 – График Таука из тонких пленок TiO_2 на стеклянной подложке.

3.2 Характеристики морфологии тонких пленок TiO_2

На СЭМ получено изображения образцов полученных методом спрей-пиролиза. На рисунках 25-27 видно, что показывают менее шероховатый поверхность образцов. Анализ показал на формирование разных толщину для образцов. Толщина №3 образца полученных методом спрей-пиролиза составляет 76 нм. Такие формы обеспечивает низкую мутность, отличную адгезию к основанию и высокую гладкость. Тонкие пленки демонстрируют фотокаталитические свойства, включая фотокаталитическое разложение органических молекул. Все из того что пленки представляет собой чрезвычайно малую толщину, примерно 100 нм.

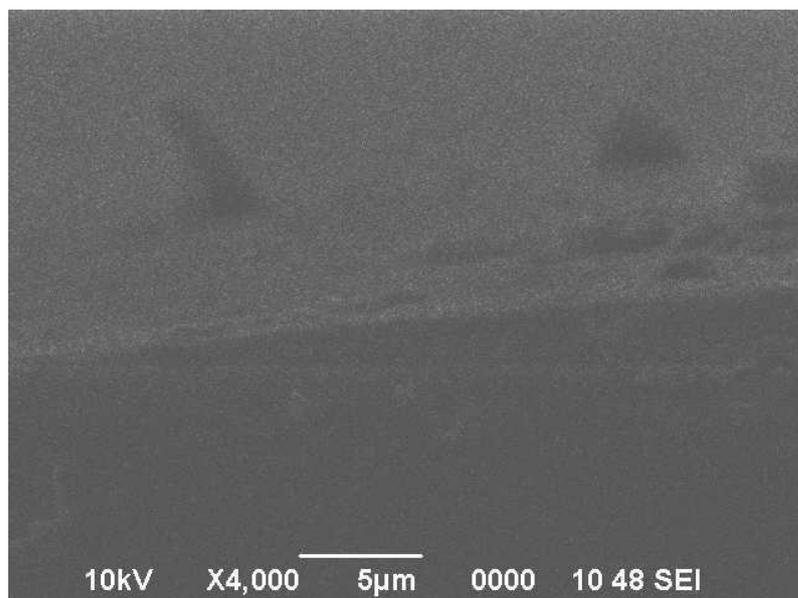


Рисунок 25 – Морфология тонких пленок TiO_2 на стеклянной подложке, №1 образец, диапазоне 5 мкм

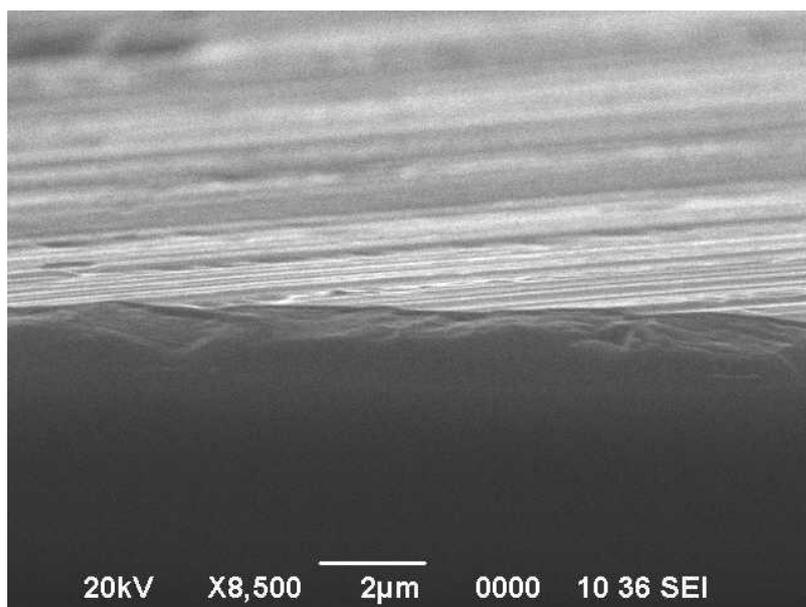


Рисунок 26 – Морфология тонких пленок TiO_2 на стеклянной подложке, №2 образец, диапазон 20 мкм

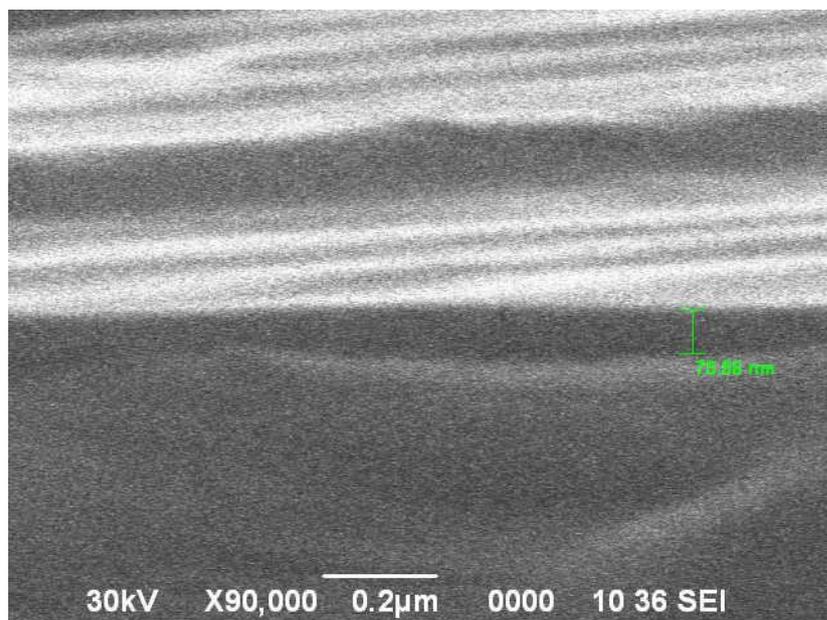


Рисунок 27 – Морфология тонких пленок TiO_2 на стеклянной подложке, №3 образец, диапазон 2 мкм

На АСМ получено рисунки образцов полученных методом спрей-пиролиза и спин-коутинг. На рисунках 28-31 видно, что рисунки показывают более гладкую поверхность образцов. На рисунке 31 показывает на формирование мелких островковых сферических кристаллитов с размерами 96 нм.

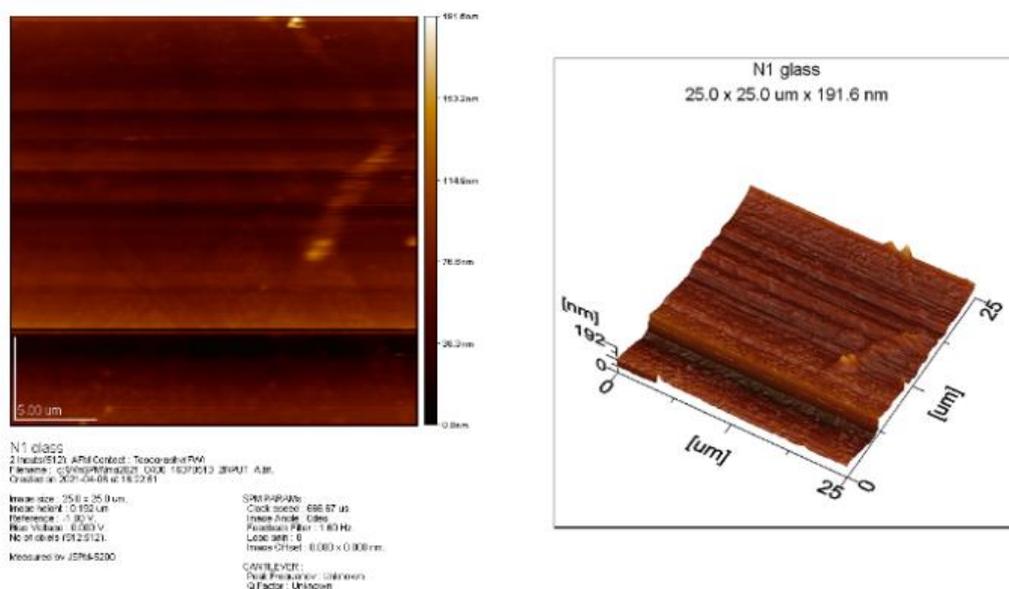
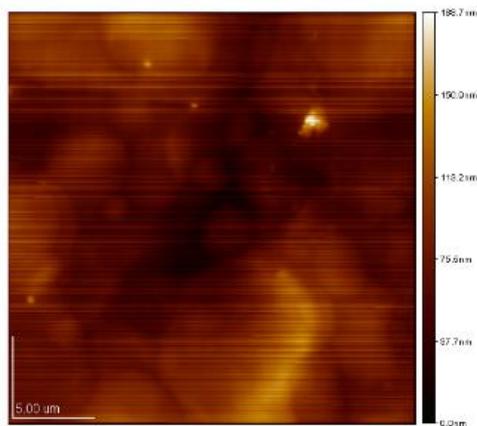


Рисунок 28 – Морфология тонких пленок TiO_2 на стеклянной подложке, №1 образец, диапазон 25 мкм



2 Inputs(512) : Topography
 2 Inputs(512) AFM Contact : Topography(FY)
 Filename : c:\msd\SPM\2021_04\27_11272511_2INPUT_BJH
 Created on 2021-04-27 at 11:33:55

Image size : 25.0 x 25.0 μm
 Image height : 0.169 μm
 Reference : -1.00 V
 Bias Voltage : 0.600 V
 No. of axes (X/Y/Z) : 3

Measured by JSPM-6000

SPM PARAMS:
 Clock speed : 686.67 us
 Image Angle : 0deg
 Feedback Filter : 1.60 Hz
 Lock gain : 0
 Image Offset : 0.000 x 0.000 nm

CANTILEVER:
 Peak Frequency : Unknown
 Q Factor : Unknown

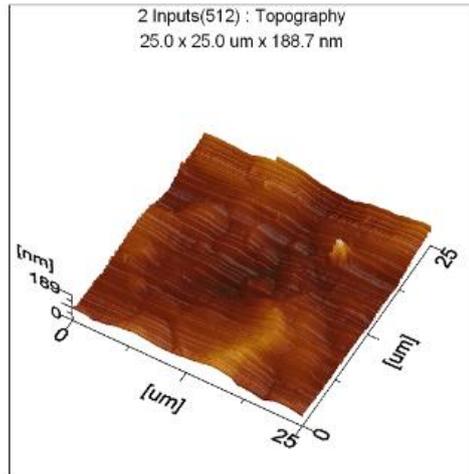
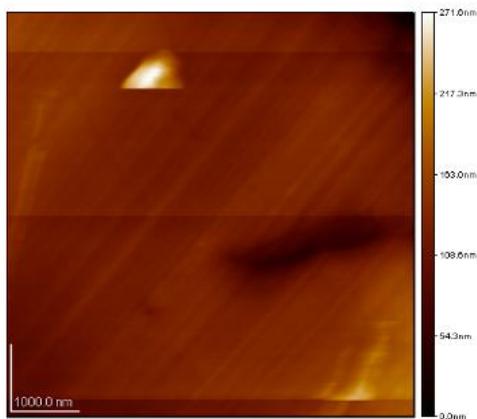


Рисунок 29 – Морфология тонких пленок TiO_2 на стеклянной подложке, №2 образец, диапазон 25 мкм



N3
 2 Inputs(512) AFM Contact : Topography(FY)
 Filename : c:\msd\SPM\2021_04\27_14463160_2INPUT_A1H
 Created on 2021-04-27 at 13:54:09

Image size : 6.00 x 6.00 μm
 Image height : 0.272 μm
 Reference : -1.00 V
 Bias Voltage : 0.000 V
 No. of axes (X/Y/Z) : 3

Measured by JSPM-6000

SPM PARAMS:
 Clock speed : 686.67 us
 Image Angle : 0deg
 Feedback Filter : 1.60 Hz
 Lock gain : 0
 Image Offset : 0.000 x 0.000 nm

CANTILEVER:
 Peak Frequency : Unknown
 Q Factor : Unknown

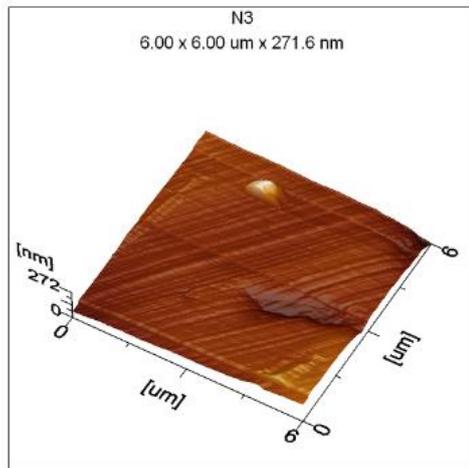


Рисунок 30 – Морфология тонких пленок TiO_2 на стеклянной подложке, №3 образец, диапазон 6 мкм

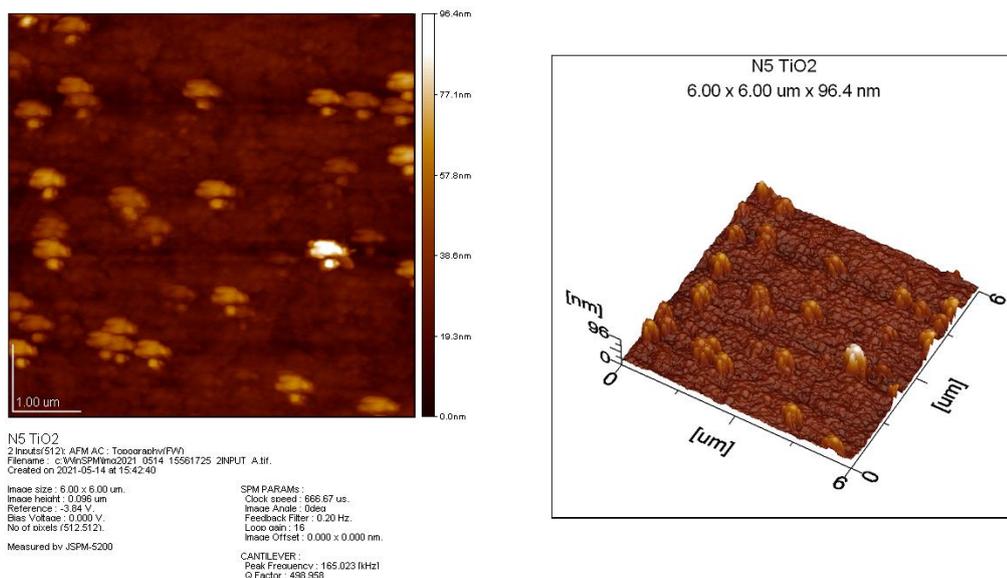


Рисунок 31 – Морфология тонких пленок TiO_2 на стеклянной подложке, №4 образец, диапазон 6 мкм

3.3 Структура пленок TiO_2

Пики XRD дают информацию о размере зерен, структуре и деформации решетки. Диаграмма рентгеноструктурный анализа тонких пленок TiO_2 на стеклянной подложке показаны на рисунке 32. Диаграмма тонких пленок TiO_2 совпадают с дифракционными картинками анатаза TiO_2 . В таблице 3 приведены параметры решетки и размер зерен анатаза тонких пленок TiO_2 . Средний размер зерен анатаза TiO_2 оценивается с помощью уравнения Шеррера.

Уравнение Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

где D - средний размер кристаллитов, K - коэффициент формы, принимаемый равным 0,94, λ - длина волны рентгеновского излучения ($\text{CuK}\alpha = 0,15418$ нм), β - полная ширина на полувысоте после построения соответствующей базовой линии, а θ - угол дифракции в положении пиков.

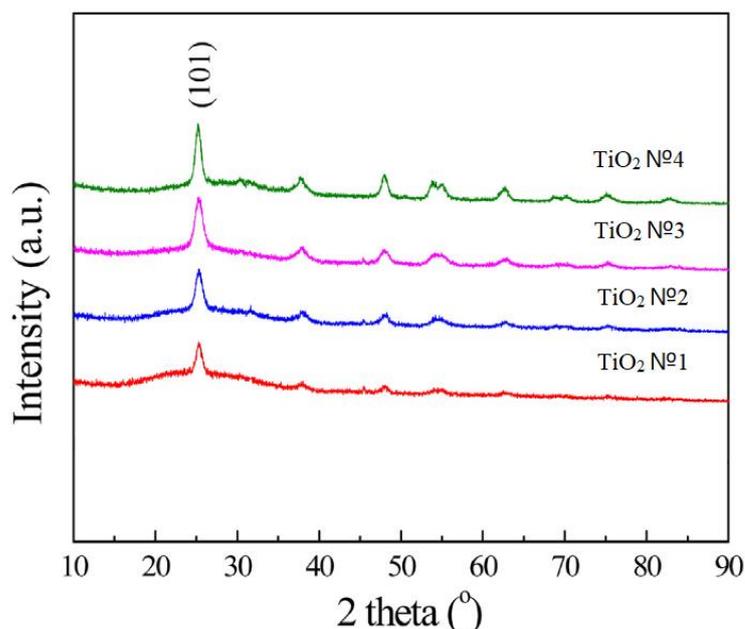


Рисунок 32 – Диаграмма рентгеноструктурного анализа тонких пленок TiO₂ на стеклянной подложке

Таблица 3. Параметры решетки и размер зерен анатаза тонких пленок TiO₂ в образцах.

Образцы	a = b (нм)	c (нм)	V (нм ³)	Размер зерен (нм)
№1	0.37257	0.93931	0.13039	8.2
№2	0.37128	0.93917	0.12947	9.8
№3	0.37197	0.93933	0.12997	11.2
№4	0.37311	0.93352	0.12995	11.4

3.4 Характеристики фотокаталитической активности

Фотокаталитическая активность была проверена путем фотодеградация КОН как показано на рисунке 25. Образцы были разного отжига по температуре. Была замечена незначительная фотокаталитическая деградация КОН в отсутствие пленок TiO₂ при освещении видимым светом, как и ожидалось. Наблюдалась значительная деградация КОН в случае тонких пленок TiO₂, что указывает на то, что эти пленки были фотокаталитически активными и, следовательно, более быстры к разложением. Фотокаталитическая активность тонких пленок TiO₂ обусловлена образованием высокоокислительных радикалов, таких как гидроксил (HO[•]), пероксид водорода (HO₂[•]) и супероксид (⁻O₂), образующихся на поверхности катализатора TiO₂ во время облучения видимым светом. На рисунке 33 представлена вольтамперные характеристики пленок TiO₂ на стекле отожженных при температуре 300 и 500 °С при облучении образцов

ксеноновой лампой 300 Вт. Из изображения мы можем видеть, что начальный потенциал выделения водорода при 300 °С появляется примерно при 0,5 В, в то же время он достигает примерно -0,6 В, для пленки отожженной при 500 °С. Плотность тока составляет приблизительно 0.94 мА/см² для образца при 300 °С и 0.96 мА/см² для 500 °С соответственно. При начальном высоком потенциале и низкой плотности тока сложно наблюдать формирование пузырьков водорода, образующиеся на электроде.

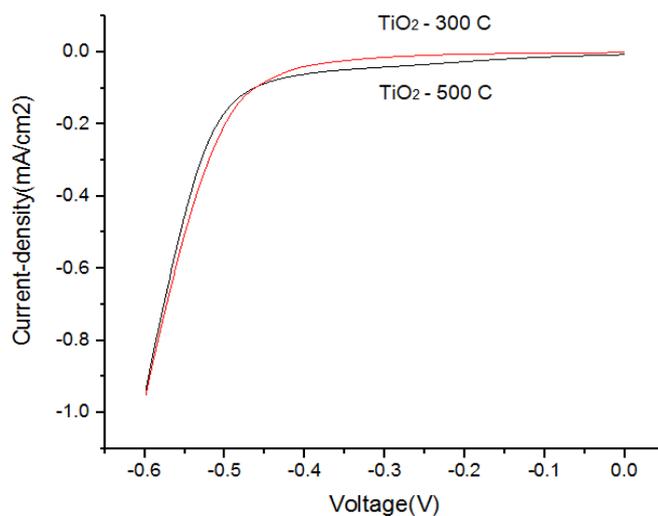


Рисунок 33 – ВАХ характеристики тонких пленок TiO₂

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работ была проведена серия экспериментов по золь-гель синтезу тонких пленок TiO_2 , исследованы характеристики образцов, а также измерена их фотокаталитическая активность. Были получены следующие результаты:

Методом золь-гель при применении спрей-пиролиза и спин-коутинге были синтезированы тонкие пленки TiO_2 с различной толщиной слоев на стеклянной подложке.

Спектры поглощения образцов пленок TiO_2 показали УФ диапазон со значением до 410 нм. В видимом спектре поглощение не обнаружено.

СЭМ анализ показал на формирование толщины слоев 76 нм для образцов, полученных методом спин-коутинг при последовательном нанесении раствора в 6 раз.

АСМ изображения образцов измеренные в полуконтактном режиме показывают на формирование мелких островковых сферических кристаллитов с размерами приблизительно 100 нм.

Рентгеноструктурный анализ тонких пленок TiO_2 показал формирование аморфной структуры в процессе синтеза наноразмерных пленок. Пиков кристалличности не определено.

При облучении образцов ксеноновой лампой 300 Вт. Выяснилось, что начальный потенциал выделения водорода при 300 °С появляется примерно при 0,5 В, в то же время он достигает примерно -0,6 В, для пленки отожженной при 500 °С. Плотность тока составляет приблизительно 0.94 мА/см² для образца при 300 °С и 0.96 мА/см² для 500 °С соответственно. При начальном высоком потенциале и низкой плотности тока сложно наблюдать формирование пузырьков водорода, образующиеся на электроде.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mourdikoudis, S., Pallares, R. M., & Thanh, N. T. K. (2018). Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale* 10, 12934.
2. Q. Zhang, C. Li, Pure anatase phase titanium dioxide films prepared by mist chemical vapor deposition, *Nanomaterials* 8 (2018) 827–839.
3. Shi, H. Magaye, R. Castranova, V. & Zhao, J. (2013). Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data. *Particle and Fibre Toxicology* 10, 15.
4. Hanaor DAH, Chironi I, Karatchevtsev I, Triani G, Sorrell CC. Single and mixed phase TiO₂ powders prepared by excess hydrolysis of titanium alkoxide. *Adv Appl Ceram* 2012, 149–58.
5. Fischer K, Gawel A, Rosen D, Krause M, Abdul Latif A, Griebel J, et al. Low-temperature synthesis of anatase/rutile/brookite TiO₂ nanoparticles on a polymer membrane for photocatalysis. *Catalysts* 2017, 209.
6. Monai M, Montini T, Fornasiero P. Brookite: nothing new under the sun? *Catalysts* 2017, 304.
7. Alzamani M, Eghdam E. Sol–gel synthesis of TiO₂ nanostructured film on SiO₂ pre-coated glass with a comparative study of solvent effect on the film properties. *J Sol-Gel Sci Technol* 2016.
8. Komaraiah D, Madhukar P, Vijayakumar Y, Ramana Reddy MV, Sayanna R. Photocatalytic degradation study of methylene blue by brookite TiO₂ thin film under visible light irradiation. *Mater Today Proc* 2016, 3770.
9. P. Sanjay, K. Deepa, J. Merline Shyla, J. Madhavan, S. Senthil, *Mater. Today: Proc.* 8 (2019) 130–135.
10. Lazzeri, M., A. Vittadini, and A. Selloni, Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. *Physical Review B*, 2001. 63(15): p. 155409.
11. Li, G., L. Li, J. Boerio-Goates, and B.F. Woodfield, High purity anatase TiO₂ nanocrystals: near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry.
12. Ocana, M., J.V. Garcia-Ramos, and C.J. Serna, Low-Temperature Nucleation of Rutile Observed by Raman Spectroscopy during Crystallization of TiO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992. 75(7): p. 2010-2012.
13. Marchand, R., L. Brohan, and M. Tournoux, TiO₂(B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇. *Materials Research Bulletin*, 1980. 15(8): p. 1129-1133.

14. Dylla, A.G., G. Henkelman, and K.J. Stevenson, Lithium insertion in nanostructured TiO₂(B) architectures. *Accounts of chemical research*, 2013. 46(5): p. 1104-1112.
15. Cromer, D.T. and K. Herrington, The structures of anatase and rutile. *Journal of the American Chemical Society*, 1955. 77(18): p. 4708-4709.
16. Diebold, U., Structure and properties of TiO₂ surfaces: a brief review. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2003. 76(5): p. 681-687.
17. Charlton, G., P. Howes, C. Nicklin, P. Steadman, J. Taylor, C. Muryn, et al., Relaxation of TiO₂ (110)-(1× 1) using surface X-ray diffraction. *Physical Review Letters*, 1997. 78(3): p. 495.
18. Gong, X.-Q. and A. Selloni, First-principles study of the structures and energetics of stoichiometric brookite TiO₂ surfaces. *Physical review B*, 2007. 76(23): p. 235307.
19. Kobayashi, M., H. Kato, and M. Kakihana, Synthesis of titanium dioxide nanocrystals with controlled crystal-and micro-structures from titanium complexes. *Nanomater. Nanotechnol*, 2013. 3: p. 1-10.
20. Ramamoorthy, M., D. Vanderbilt, and R. King-Smith, First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO₂ surfaces. *Physical Review-Section B-Condensed Matter*, 1994. 49(23): p. 16721-16727.
21. Lazzeri, M., A. Vittadini, and A. Selloni, Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. *Physical Review B*, 2001. 63(15): p. 155409.
22. Vittadini, A., M. Casarin, and A. Selloni, Hydroxylation of TiO₂ -B: insights from density functional calculations. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. 20(28): p. 5871-5877.
23. T. Lopes, P. Dias, L. Andrade, A. Mendes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 128 (2014) 399.
24. M. Liu, L. Wang, G.M. Lu, X. Yao, L. Guo, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1372.
25. M.L. Bechec, N. Costarramone, T. Pigot, S. Lacombe, *Chem. Eng. Technol.* 39 (2016) 26.
26. S. Mozia, *Sep. Purif. Technol.* 73 (2010) 71.
27. T. Ouyang, H.H. Huang, J.W. Wang, D.C. Zhong, T.B. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 738.
28. A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238 (1972) 37–38.
29. Fujishima, A., X. Zhang, and D. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 2008. 63(12): p. 515-582.

30. Fujishima, A. and X. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 2006. 9(5): p. 750-760.
31. Hashimoto, K., H. Irie, and A. Fujishima, TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005. 44(12): p. 8269-8285.
32. Ahmad, H., S.K. Kamarudin, L.J. Minggu, and M. Kassim, Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015. 43: p. 599-610.
33. Navarro Yerga, R.M., M.C. Alvarez Galvan, F. del Valle, J.A. Villoria de la Mano, and J.L. Fierro, Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation. *ChemSusChem*, 2009. 2(6): p. 471-85.
34. Abe, R., Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2010. 11(4): p. 179-209.
35. N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 85 (1995) 247–255.
36. Colmenares, J. C., Luque, R., Campelo, J. M., Colmenares, F., Karpiński, Z., & Romero, A. A. (2009). Nanostructured photocatalysts and their applications in the photocatalytic transformation of lignocellulosic biomass: An overview. *Materials* 2(4), 2228–2258.
37. Alamgir, Wasi Khan, Shabbir Ahmad, M. Mehedi Hassan, A.H. Naqvi, *Opt. Mater.* 38 (2014) 278–285.
38. V.A.F. Samson, S.B. Bernadsha, M. Mahendiran, K.L. Lawrence, J. Madhavan, M. V.A.
39. M. Hema, A. Yelil Arasi, P. Tamilselvi, R. Anbarasan, *Chem. Sci. Trans.* 2 (1) (2013) 239–245.
40. T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.* 259 (2003) 43–52.
41. S. Bouadila, S. Kooli, M. Lazaar, S. Skouri, A. Farhat, Performance of a new solar air heater with packed-bed latent storage energy for nocturnal use, *Appl. Energy* 110 (2013) 267–275.
42. Ganduglia-Pirovano, M.V., A. Hofmann, and J. Sauer, Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges. *Surface Science Reports*, 2007. 62(6): p. 219-270.
43. Finazzi, E., C. Di Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni, Excess electron states in reduced bulk anatase TiO₂: comparison of standard GGA, GGA+U, and hybrid DFT calculations. *J Chem Phys*, 2008. 129(15): p. 154113.

44. Bumajdad, A. and M. Madkour, Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. 16(16): p. 7146-7158.
45. Papp, J., H. Shen, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, Titanium (IV) oxide photocatalysts with palladium. *Chemistry of materials*, 1993. 5(3): p. 284-288.
46. Serpone, N., D. Dondi, and A. Albini, Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products. *Inorganica Chimica Acta*, 2007. 360(3): p. 794-802.
47. Karakitsou, K.E. and X.E. Verykios, Effects of altermultivalent cation doping of titan on its performance as a photocatalys for water cleavage. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993. 97(6): p. 1184-1189.
48. Zaleska, A., Doped-TiO₂: A Review. *Recent Patents on Engineering*, 2008. 2: p. 157-164.
49. Kuznetsov, V.N. and N. Serpone, On the origin of the spectral bands in the visible absorption spectra of visible-light-active TiO₂ specimens analysis and assignments. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. 113(34): p. 15110-15123.
50. Choi, J., H. Park, and M.R. Hoffmann, Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. 114(2): p. 783-792.
51. Dagherir, R., P. Drogui, and D. Robert, Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. 52(10): p. 3581-3599.
52. Anpo, M. and M. Takeuchi, The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of catalysis*, 2003. 216(1): p. 505-516.
53. Yamashita, H., M. Harada, J. Misaka, H. Nakao, M. Takeuchi, and M. Anpo, Application of ion beams for preparation of TiO₂ thin film photocatalysts operatable under visible light irradiation: Ion-assisted deposition and metal ion-implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2003. 206: p. 889-892.
54. Adachi, K., K. Ohta, and T. Mizuno, Photocatalytic reduction of carbon dioxide to hydrocarbon using copper-loaded titanium dioxide. *Solar Energy*, 1994. 53(2): p. 187-190.
55. Q. Zhang, C. Li, Pure anatase phase titanium dioxide films prepared by mist chemical vapor deposition, *Nanomaterials* 8 (2018) 827–839.
56. M.S. Lee, S.S. Park, G.-D. Lee, C.-S. Ju, S.-S. Hong, Synthesis of TiO₂ particles by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with

different hydrophilic and hydrophobic group and their photocatalytic activity, *Catal. Today* 101 (2005) 283–290.

57. A. Idris, Z. Majidnia, P. Roushenas, R. Nasiri, J.H. Almaki, Anatase TiO₂ nanoparticles synthesis for removal heavy metals from wasetewater, in: Presented at the International Science Postgraduate Conference 2014 UniversitiTeknologi Malaysia, 2014.

58. J.M. G.d. Salazar, C.N. Duduman, M.J. Gonzalez, I. Palamarciuc, M.I.B. Perez, I. Carcea, Research of obtaining TiO₂ by sol-gel method using titanium isopropoxide TIP and tetra-n-butyl orthotitanate TNB. Presented at the ModTech International Conference, 2016.

59. N.D.J. Hansen, "Microwave Assisted Synthesis of Titanium Dioxide Electrodes for Use in Polymer Dssc" Master of Science Thesis Stockholm, Applied chemistry, Sweden Japan, 2014.

60. T. Kalaivani, P. Anilkumar, Role of temperature on the phase modification of TiO₂ nanoparticles synthesized by the precipitation method, *Silicon* 10 (2017) 1679–1686.

61. Fagnern N, Leotphayakkarat R, Chawengkijwanich C, Gleeson MP, Koonsaeng N, Sanguanruang S, et al. Effect of titanium-tetra isopropoxide concentration on the photocatalytic efficiency of nanocrystalline thin films TiO₂ used for the photodegradation of textile dyes. *J Phys Chem Solids* 2012; 73(12):1483–6.

62. Karkare MM. Choice of precursor not affecting the size of anatase TiO₂ nanoparticles but affecting morphology under broader view. *Int Nano Lett* 2014; 4(3):111.

63. D. Ramimoghadam, S. Bagheri, S.B.A. Hamid, Biotemplated synthesis of anatase titanium dioxide nanoparticles via lignocellulosic waste material, *J. Biomed. Biotechnol.* 205636 (2014) 1–8.

64. N. Ismail Mohdhasmizamrazali, K.M. Amin, Hydrogen production through water splitting reaction using titanium dioxide (TiO₂) nanotubes photocatalyst, *Int. J. Eng. Technol.* 7 (2018) 455–458.

65. S.S. Al-Taweel, H.R. Saud, New route for synthesis of pure anatase TiO₂ nanoparticles via ultrasound-assisted sol-gel method, *J. Chem. Pharm. Res.* 8 (2016) 620–626.

66. T.V. Nguyena, S. Vigneswarana, J.K.H.H. Ngoa, H.C. Choib, Arsenic removal by photo-catalysis hybrid system, *Separ. Purif. Technol.* 61 (2008) 44–50.

67. M. Umar, H.A. Aziz, Photocatalytic degradation of organic pollutants in water, *Intechopen* 8 (2013) 1–14.

68. M.K. Seery, R. George, P. Floris, S.C. Pillai, Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol., A* 189 (2007) 258–263.
69. S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengl, M.J. Dianez, M.J. Sayagues, Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase, *Appl. Catal., B* 58 (2005) 193–202.
70. R.V. Prihod'ko, N. Soboleva, Photocatalysis: oxidative processes in water treatment, *J. Chem.* (2013) 1–9.
71. M. Tahir, N.S. Amin, Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels, *Energy Convers. Manag.* 76 (2013) 194–214, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.07.046>.
72. T. Barkhade, I. Banerjee, Optical properties of Fe doped TiO₂ nanocomposites synthesized by sol-gel technique, *Mater. Today Proc.* 18 (2019) 1204–1209, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.582>.
73. Y. Li, R. Fu, M. Gao, X. Wang, B–N co-doped black TiO₂ synthesized via magnesiothermic reduction for enhanced photocatalytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 28629–28637, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.121>.
74. J. Diaz-Angulo, A. Arce-Sarria, M. Mueses, A. Hernandez-Ramirez, F. Machuca-Martinez, Analysis of two dye-sensitized methods for improving the sunlight absorption of TiO₂ using CPC photoreactor at pilot scale, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 103 (2019) 104640–104647, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104640>.
75. T. Wu, C. Zhen, J. Wu, C. Jia, M. Haider, L. Wang, G. Liu, H.M. Cheng, Chlorine capped SnO₂ quantum-dots modified TiO₂ electron selective layer to enhance the performance of planar perovskite solar cells, *Sci. Bull.* 64 (2019) 547–552, <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.04.009>.
76. C.H. Nguyen, M.L. Tran, T.T. Van Tran, R.-S. Juang, Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO₂/ZnO/GO composites, *Separ. Purif. Technol.* 232 (2020) 115962–115974, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115962>.