

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева»

Горно-металлургический институт имени О. А. Байконурова

Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

Сайлаубекова Айнель Съезхановна

Получение и исследование структуры нанотрубок на основе титана

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Образовательная программа

6В07109 – Инженерная физика и материаловедение

Алматы 2025

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О. А. Байконурова
Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой
«МННФ»
У. К. Какимов
«05» 06 2025 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: Получение и исследование структуры нанотрубок на основе титана

Образовательная программа
6В07109 – Инженерная физика и материаловедение

Выполнила

Сайлаубекова Айнель Съезхановна

Рецензент:

к.ф.-м.н., профессор,
зав. кафедрой



Научный руководитель:

PhD, старший преподаватель
Шонгалова А.К.

Алматы 2025

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева»

Горно-металлургический институт имени О. А. Байконурова
Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»
Специальность 6В07109 – Инженерная физика и материаловедение

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой «МНИИФ»
У. К. Какимов
« 05 » 06 2025 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломной работы

Обучающемуся Сайлаубековой Айнель Съезхановне

Тема: «Получение и исследование структуры нанотрубок на основе титана»

Утверждена приказом № 26-П/О от «29» января 2025 г.

Срок сдачи законченной работы « 05 » 06 2025 г.

Синтез нанотрубок TiO_2 методом электрохимического анодирования и
исследование их морфологии и кристаллической структуры в зависимости от
условий проведения процесса

Перечень подлежащих разработке в дипломном проекте вопросов:

- а) Получение нанотрубок TiO_2 методом электрохимического анодирования;
- б) Допирование нанотрубок титаном стронция (SrTiO_3) методом шаровой
мельницы;
- в) Исследование поверхности и поперечного сечения образцов с помощью
СЭМ;
- г) Исследование фазы образцов с помощью рентгеновской дифракции.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных
чертежей):

- 1) Спектры рентгеновской дифракции TNT и комбинированного
 TNT@SrTiO_3
- 2) СЭМ-изображения, показывающие верхнюю поверхность массива TNT
- 3) СЭМ-изображения, показывающие вид сверху
- 4) СЭМ-изображение, показывающее вид сбоку при увеличении в 18000 раз
- 5) СЭМ-изображение, показывающее вид сбоку при увеличении в 2200 раз
- 6) СЭМ-изображения, показывающие массив TNT@SrTiO_3

Рекомендуемая основная литература:

1. P. Song, X. Zhang, M. Sun, X. Cui, и Y. Lin, «Graphene oxide modified TiO₂ nanotube arrays: enhanced visible light photoelectrochemical properties», *Nanoscale*, т. 4, вып. 5, сс. 1800–1804, фев. 2012, doi: 10.1039/C2NR11938B.S.
2. A. Khubezhov и др., «Fast and scalable fabrication of Ag/TiO₂ nanostructured substrates for enhanced plasmonic sensing and photocatalytic applications», *Appl. Surf. Sci.*, т. 670, с. 160669, окт. 2024, doi: 10.1016/J.APSUSC.2024.160669.
3. G. Ma, Y. Zhang, и T. Li, «Influences of HCl Concentration on Structure and Photocatalysed Performances of TiO₂ Nanotubes», *Integr. Ferroelectr.*, т. 161, вып. 1, сс. 123–127, 2015, doi: 10.1080/10584587.2015.1035193.
4. R. Zazpe и др., «Atomic Layer Deposition for Coating of High Aspect Ratio TiO₂ Nanotube Layers», *Langmuir*, т. 32, вып. 41, сс. 10551–10558, окт. 2016, doi: 10.1021/ACS.LANGMUIR.6B03119/ASSET/IMAGES/LARGE/LA-2016-03119G_0006.JPEG.
5. L. N. Wang и J. L. Luo, «Formation of hydroxyapatite coating on anodic titanium dioxide nanotubes via an efficient dipping treatment», *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, т. 42, вып. 11, сс. 3255–3264, ноя. 2011, doi: 10.1007/S11661-010-0484-Z/METRICS.
6. В. Д. Тембо и Е. В. Щитовская, «Фотокаталитические свойства наноструктурированных оксидных покрытий на титане», *Тенденции развития науки и образования*, т. 86, вып. 2, сс. 115–118, 2022, doi: 10.18411/TRNIO-06-2022-81.

ГРАФИК
подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Литературный обзор	01.02.2025	—
Основная часть	01.03.2025	—
Экспериментальная часть	01.04.2025	—

ПОДПИСИ
консультантов и нормоконтролера на законченную дипломную работу с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролер	Магистр технических наук, преподаватель кафедры «МНИИФ» Т.Е.Етиш	02.06.2025	

Научный руководитель  Шонгалова А.К.
Задание принял к исполнению обучающийся  Сайлаубекова А.С.

Дата " 05 " 06 2025 г.

НЕКОММЕРЧЕСКОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени К.И.САТПАЕВА»

**ОТЗЫВ
НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ**

на дипломную работу

Сайлаубекова Айнель Съезхановна

6B07109 – «Инженерная физика и материаловедение»

На тему: Получение и исследование структуры нанотрубок на основе
титана

Дипломная работа посвящена синтезу и исследованию структуры нанотрубок на основе титана, полученных методом электрохимического анодирования. Актуальность темы определяется высоким научным и практическим интересом к наноструктурированным оксидным материалам, находящим применение в таких сферах, как фотокатализ, сенсоры, очистка воды и возобновляемая энергетика.

В теоретической части работы рассмотрены физико-химические свойства диоксида титана, его модификации, механизмы образования нанотрубок и особенности процесса анодирования. Также проанализированы факторы, влияющие на морфологию и структуру TiO_2 -нанотрубок, и представлены современные подходы к их модификации для повышения функциональных характеристик.

Экспериментальная часть выполнена на высоком уровне. Студент самостоятельно освоила методику электрохимического анодирования, провела синтез нанотрубок в различных условиях и выполнила их модификацию титаном стронция с использованием шаровой мельницы. Изучение морфологии, структуры и элементного состава образцов проводилось с применением методов СЭМ и рентгенофазового анализа.

Все поставленные задачи были успешно решены. Работа выполнена грамотно, результаты обоснованы и логично изложены, оформление соответствует требованиям.

На основании проведённого анализа оцениваю работу на 90% (отлично). Считаю, что студент Сайлаубекова Айнель Съезхановна заслуживает присуждения степени бакалавра по образовательной программе 6B07109 – Инженерная физика и материаловедение.

Научный руководитель
РКИД, старший преподаватель
кафедры «МНИИФ»
Шонгалова А.К. 
«02» _____ 2025 г.

Ф КазНТУ 706-16. Отзыв научного руководителя

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Сайлаубекова Айнель Съезхановна

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Дипломная работа

Название работы: Получение и исследование структуры нанотрубок на основе титана

Научный руководитель: Шонғалова А.Қ.

Коэффициент Подобия 1: 1

Коэффициент Подобия 2: 0

Микропробелы: 0

Знаки из других алфавитов: 7

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

- ☒ Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.
- ☐ Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.
- ☐ Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.
- ☐ Обоснование:

Дата

26.05.2025



Заведующий кафедрой

Какимов У.К.

НЕКОММЕРЧЕСКОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени К.И.САТПАЕВА»

РЕЦЕНЗИЯ

на дипломную работу

Сайлаубекова Айнель Съезхановна

6B07109 – «Инженерная физика и материаловедение»

На тему: «Получение и исследование структуры нанотрубок на основе титана.»

Выполнено:

- а) графическая часть на 18 листах
б) пояснительная записка на 51 страницах

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

Дипломная работа посвящена синтезу и исследованию нанотрубок диоксида титана (TiO_2), полученных методом электрохимического анодирования. Актуальность темы связана с применением таких наноструктур в фотокатализе, очистке воды и возобновляемой энергетике.

Изучены условия анодирования и их влияние на морфологию нанотрубок. SEM-анализ показал, что при оптимальных параметрах формируются нанотрубки длиной около 19 мкм, с диаметром 105 нм, обладающие ровной структурой и открытыми порами.

Также проведено допирование нанотрубок титанатом стронция с помощью шаровой мельницы. Образована композиция TNT@SrTiO_3 без нарушения морфологии. Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие обеих фаз и высокую кристалличность.

Научная новизна дипломной работы заключается в систематическом исследовании влияния условий анодирования на морфологию и структуру нанотрубок TiO_2 , а также в получении новых данных о формировании композиционных наноструктур при механохимическом введении SrTiO_3 .

Оценка работы

Студентка Сайлаубекова Айнель Съезхановна полностью справилась с поставленными в дипломной работе задачами. Работа отличается высокой степенью самостоятельности, логичной структурой и научной обоснованностью.

К достоинствам можно отнести тщательно проведенный анализ отечественной и зарубежной литературы, систематический подход к изучению морфологии и структуры нанотрубок TiO_2 , а также успешное применение метода допирования с использованием шаровой мельницы. Практическая значимость результатов заключается в их потенциальном применении в таких актуальных областях, как фотокатализ и технологии очистки воды.

На основании выполненного анализа, качественного уровня выполнения и представленных результатов, оцениваю работу на 95% (отлично). Считаю, что студентка Сайлаубекова Айнель Съезхановна заслуживает присуждения степени бакалавра по образовательной программе 6B07109 – «Инженерная физика и материаловедение».

Рецензент

зав.лаб. ЛФЯП, к.ф.-м.н., профессор

Петрова Е. А.
« 30 » 06



АНДАТПА

«Титан негізіндегі нанотүтіктерді дайындау және құрылымын зерттеу» тақырыбындағы дипломдық жұмыс титан диоксидінің нанотүтікшелерін алу және олардың құрылымдық сипаттамаларын кешенді зерттеуге бағытталған. Жұмыстың өзектілігі TiO_2 нанотүтікшелерінің фотокатализ, сенсорлар, биомедицина және күн энергетикасы сияқты түрлі салаларда кеңінен қолданылу мүмкіндігімен байланысты.

Зерттеу барысында фторлы электролиттерде анодты тотығу әдісі қолданылып, реттелетін морфологияға ие нанотүтікше массивтері алынады. Синтез параметрлерінің (кернеу, уақыт, электролит құрамы) нанотүтікшелердің құрылымы, геометриясы және кристалдық фазасына әсері терең қарастырылады.

Алынған үлгілер сканерлеуші электронды микроскопия, рентгендік дифракция және термиялық өңдеу әдістерімен зерттеліп, олардың фазалық құрамы мен кристалдылығы анықталады. Сонымен қатар, құрылымды одан әрі модификациялау арқылы функционалдық қасиеттерін арттыру мүмкіндіктері зерттеледі.

Зерттеу нәтижелері экологиялық және энергетикалық бағыттағы жаңа функционалдық наноматериалдарды жасауға негіз бола алады. Бұл жұмыс оксидті материалдарды нанокұрылымдау және олардың практикалық қолданылуын дамытуға үлес қосады.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа «Получение и исследование структуры нанотрубок на основе титана» направлена на получение и комплексное изучение нанотрубчатых структур диоксида титана, синтезированных методом электрохимического анодирования. Актуальность темы обусловлена широким спектром применения нанотрубок TiO_2 в различных технологических и научных областях, включая фотокатализ, сенсоры, биомедицину и солнечную энергетику.

В ходе исследования применён метод анодного окисления в фторсодержащих электролитах, позволяющий формировать упорядоченные массивы нанотрубок с регулируемой морфологией. Основное внимание уделяется анализу влияния условий синтеза (напряжение, время, состав электролита) на формирование структуры, геометрию и кристаллическую фазу нанотрубок TiO_2 .

Работа включает в себя исследование полученных образцов методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и термической обработки, что позволяет оценить фазовый состав и степень кристалличности материала. Отдельное внимание уделено возможностям последующей модификации структуры и расширению её функциональных свойств.

Результаты исследования могут быть использованы при разработке новых функциональных наноматериалов, ориентированных на применение в экологически значимых и энергетических технологиях. Работа вносит вклад в развитие направлений наноструктурирования оксидных материалов и их практического применения.

ANNOTATION

The diploma work "Obtaining and studying the structure of titanium-based nanotubes" is aimed at obtaining and comprehensively studying nanotubular structures of titanium dioxide synthesized by electrochemical anodization. The relevance of the topic is due to the wide range of applications of TiO₂ nanotubes in various technological and scientific fields, including photocatalysis, sensors, biomedicine and solar energy.

During the study, the method of anodic oxidation in fluorine-containing electrolytes was used, which allows the formation of ordered arrays of nanotubes with controlled morphology. The main attention is paid to the analysis of the influence of synthesis conditions (voltage, time, electrolyte composition) on the formation of the structure, geometry and crystalline phase of TiO₂ nanotubes.

The work includes the study of the obtained samples by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and heat treatment, which allows us to evaluate the phase composition and degree of crystallinity of the material. Special attention is paid to the possibilities of subsequent modification of the structure and expansion of its functional properties.

The results of the study can be used in the development of new functional nanomaterials aimed at application in environmentally significant and energy technologies. The work contributes to the development of areas of nanostructuring of oxide materials and their practical application.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	1
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О НАНОМАТЕРИАЛАХ И НАНОСТРУКТУРАХ	15
1.2 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА	16
1.3 МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОТРУБОК TiO_2	18
1.3.1 Шаблонный метод	18
1.3.2 Гидротермальный метод	19
1.3.3 Электрохимическое анодирование	20
1.4 ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОТРУБОК TiO_2 И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ	22
1.5 ПРОБЛЕМА ШИРОКОЙ ЗАПРЕЩЁННОЙ ЗОНЫ TiO_2 И ПУТИ МОДИФИКАЦИИ	25
1.6 ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ АНОДИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ НАНОТРУБОК	26
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	27
2.1 ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ К ИССЛЕДОВАНИЮ	27
2.2 СКАНИРУЮЩИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП	30
2.3 РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ	33
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	36
3.1 Морфологические характеристики нанотрубок	36
3.2 Комбинирование TNT@SrTiO_3	39
3.3 Анализ кристаллической структуры	41
3.4 Влияние условий анодирования на параметры нанотрубок	43
3.5 Эффект термической обработки	44
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	45
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ	47
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	48
ПРИЛОЖЕНИЯ	52
Приложение А – Тезис конференции	52
Приложение Б – Грамота конференции	53
Приложение В – Сертификат Зимний Университет	54
Приложение Г – Диплом победителя в Зимнем Университете	55

Добавлено примечание ([П1]):

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наноструктурированные материалы играют ключевую роль в развитии новых технологических направлений, таких как фотокатализ, солнечная энергетика, сенсорика и биомедицина. Среди них особое внимание уделяется нанотрубкам диоксида титана (TiO_2) благодаря их высокой удельной поверхности, химической стабильности, биосовместимости и возможностям управления морфологией.

Одним из наиболее эффективных и доступных методов получения массивов упорядоченных нанотрубок TiO_2 является электрохимическое анодирование, позволяющее синтезировать структуры с высокой степенью регулярности, контролируемые геометрическими параметрами и заданными свойствами поверхности. Дальнейшее исследование структуры и условий формирования таких нанотрубок открывает новые перспективы в области создания функциональных покрытий и наноматериалов.

Актуальность

Изучение синтеза и структуры нанотрубок TiO_2 методом электрохимического анодирования представляет собой актуальную задачу в области материаловедения. Современные вызовы, такие как очистка воды, улавливание загрязняющих веществ и разработка фоточувствительных покрытий, требуют новых материалов с высокой активностью и стабильностью. Нанотрубки TiO_2 обладают рядом уникальных свойств, но для эффективного их применения необходима точная настройка структуры и кристаллической фазы.

Несмотря на большое количество работ, посвящённых TiO_2 , вопрос о влиянии параметров анодирования на морфологию и фазовый состав остаётся открытым. Отсутствие комплексного подхода к исследованию структуры синтезированных нанотрубок ограничивает возможности их оптимального применения в различных технологиях.

Цель работы

Целью данной дипломной работы является синтез нанотрубок TiO_2 методом электрохимического анодирования и исследование их морфологии и кристаллической структуры в зависимости от условий проведения процесса.

Новизна

Данное исследование фокусируется на получении и структурной характеристике TiO_2 в форме нанотрубок, синтезированных в контролируемых условиях. Новизна работы заключается в выборе параметров анодирования, способствующих формированию однородных и стабильных нанотрубчатых структур, а также в последующем термическом анализе их фазовых превращений.

Работа направлена на систематизацию данных о влиянии режима анодирования и состава электролита на формируемые наноструктуры, что может стать основой для разработки высокоэффективных функциональных материалов, используемых в фотокатализе и смарт-поверхностях.

В рамках современных подходов к модификации оксидных покрытий исследование синтеза и структуры TiO_2 нанотрубок расширяет границы применения электрохимических методов и способствует дальнейшему развитию технологий наноматериалов.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общие сведения о наноматериалах и наноструктурах

Наноматериалы и наноструктуры представляют собой уникальную категорию веществ, размеры которых варьируются от 1 до 100 нанометров. Эти материалы обладают выдающимися физико-химическими свойствами, такими как высокая прочность, повышенная реакционная способность и изменённые электромагнитные свойства, что делает их многообещающими для применения в различных областях, включая электронику, медицину, экологию и энергетику [1]. В последние годы область нанонауки и нанотехнологий претерпела значительные изменения и расширила свои горизонты, открывая новые возможности для инноваций. Например, наноматериалы на основе углерода, такие как графен и углеродные нанотрубки, привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным электрическим, тепловым и механическим свойствам [1]. Эти материалы становятся основой для создания новых продуктов, таких как улучшенные батареи, эффективные солнечные панели и целенаправленные лекарственные препараты.

Наноявления позволяют манипулировать материей на атомном и молекулярном уровнях, что даёт возможность создавать материалы с новыми свойствами и функциями. Например, в солнечной энергетике технологии на основе квантовых точек и перовскитных солнечных элементов увеличивают эффективную абсорбцию света и общую эффективность преобразования энергии. В области хранения энергии стало возможным повышение срока службы и производительности батарей и суперконденсаторов благодаря применению наноматериалов.

Одной из ключевых особенностей наноматериалов является их высокая площадь поверхности и способность к активному взаимодействию с окружающей средой. Это открывает новые перспективы в таких областях, как медицина. Например, наномедицина активно использует наноматериалы для диагностики и лечения заболеваний на клеточном уровне, позволяя разрабатывать более точные и менее инвазивные методы терапии [2], [3].

Тем не менее, с увеличением применения наноматериалов возрастает необходимость в оценке их воздействия на человеческое здоровье и окружающую среду. Исследования показывают, что взаимодействие наноматериалов с биологическими системами может вызывать образование реактивных кислородных видов, что необходимо учитывать при разработке новых медицинских технологий [4]. Исследователи акцентируют внимание на изучении нанотоксичности, что требует более детального понимания механизмов взаимодействия наноматериалов с клетками и тканями [5].

Ключевая роль наноматериалов также отмечается в таких областях, как восстановление и очистка окружающей среды. Нанотехнологии открывают новые

возможности для создания эффективных методов очистки воды и воздуха от загрязнителей, что становится всё более актуальным в условиях глобальных экологических проблем.

1.2 Структура и свойства диоксида титана

Диоксид титана (TiO_2) привлекает внимание учёных и инженеров благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и широкому спектру применений. Он широко используется в производстве фотокатализаторов, солнечных батарей и биомедицинских материалов. Основные кристаллические формы TiO_2 — это анатаз, рутил и брукит (рисунок 1), каждая из которых имеет свои отличительные характеристики, влияющие на их характеристики и применение.

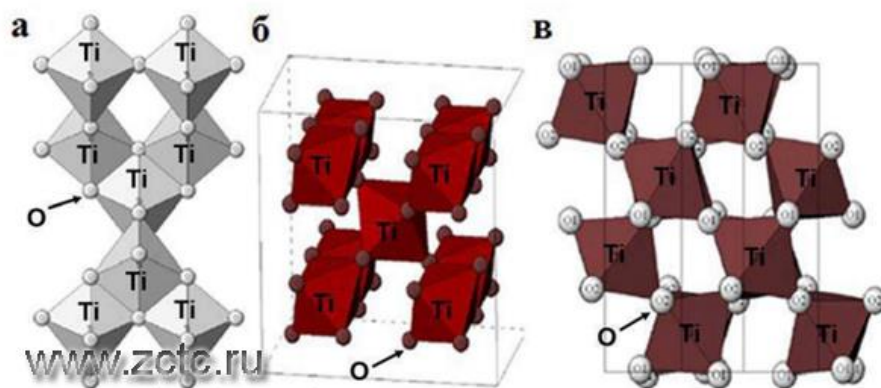


Рисунок 1 -Кристаллические формы TiO_2 анатаза (а), рутила (б) и брукита (в)[6]

Анатаз является наиболее активно изучаемой модификацией диоксида титана. Его высокая специфическая поверхность и пористость делают его идеальным для фотокаталитических реакций, особенно в процессах разложения органических загрязнителей под воздействием ультрафиолетового света. Исследования показывают, что анатаз особенно эффективен в контексте очистки воды и воздуха благодаря своей способности генерировать свободные электроны и дырки, которые участвуют в окислительно-восстановительных реакциях[7]. Запрещенная зона анатаза составляет около 3,2 эВ, что позволяет ему поглощать UV-излучение, тем самым активируя фотокаталитические пути разложения загрязняющих веществ.

С другой стороны, рутил отличается большей термической стабильностью и механической прочностью. Эти характеристики делают его предпочтительным для использования в промышленности, где требуется высокая устойчивость к разрушению и химическим воздействиям. Рутил часто используется в качестве пигмента благодаря своей высокой непрозрачности и стойкости к атмосферным воздействиям. При этом его запрещённая зона также сопоставима с анатазом, что обеспечивает совместимость с фотокаталитическими процессами.[8]

Брукит, хотя и менее распространен, также обладает интересными свойствами, включая уникальную структуру, которая может быть полезной в некоторых специализированных приложениях, таких как производство определенных типов керамики или композитных материалов.

Ключевым фактором, определяющим функциональность TiO_2 , является его способность взаимодействовать с светом. Он демонстрирует значительные фотокаталитические свойства, что делает его важным компонентом в экологии и загрязнении окружающей среды. Каталитическая активность TiO_2 , как показывает практика, может быть значительно улучшена за счет легирования различными элементами. Например, введение азота или углерода может снизить ширину запрещенной зоны и повысить реакцию материала при видимом свете. Также, согласно исследованиям, добавление металлов, таких как кобальт или палладий, может способствовать улучшению каталитических свойств и эффективности разложения загрязняющих веществ.

Важно отметить, что свойства TiO_2 могут значительно изменяться в зависимости от метода синтеза. Таким образом, использование технологий, таких как гидротермальный синтез или анодирование, позволяет контролировать размер и морфологию получаемых наноструктур, что критически важно для достижения желаемых результатов в фотокаталитических приложениях[9], [10]. Исследования показывают, что подготовка рутиловых и анатазных структур может значительно повлиять на их общую фотокаталитическую активность и эффективность [11].

Кроме того, TiO_2 демонстрирует отличные механические свойства, что делает его подходящим для использования в качестве добавки к различным материалам. Например, наночастицы диоксида титана могут улучшить прочность и устойчивость к истиранию полимерных матриц, что обеспечивает новые возможности для разработки высококачественных материалов[10].

Современные исследования в области TiO_2 показывают, что этот материал активно используется в биомедицинских приложениях благодаря своей безопасности и биосовместимости. Наноструктурированный TiO_2 демонстрирует обещающие результаты в создании антимикробных покрытий, что делает его высоким приоритетом для применения в стоматологии и других областях медицины [12], [13]. В частности, TiO_2 может использоваться для создания имплантатов и различных медицинских инструментов, которые требуют высокой устойчивости к бактериальным инфекциям и коррозии[14].

1.3 Методы синтеза нанотрубок TiO_2

1.3.1 Шаблонный метод

Метод шаблона — это широко признанный метод синтеза нанотрубок TiO_2 , использующий уже существующие структуры для управления ростом желаемых нанотрубчатых морфологий. Этот метод особенно важен из-за его способности производить хорошо упорядоченные и однородные наноструктуры с контролируемыми размерами, которые необходимы для различных применений в таких областях, как фотоэлектричество, фотокатализ и электрохимические системы.

Основная предпосылка метода шаблона заключается в использовании жертвенного шаблона — часто изготавливаемого из таких материалов, как анодный оксид алюминия (ААО) или кремний. Прекурсор TiO_2 , обычно в форме золь-геля, проникает в поры шаблона, позволяя формировать нанотрубки, которые принимают геометрические свойства шаблона. Как только осаждение достигает желаемой толщины, шаблон впоследствии удаляется, что приводит к полым нанотрубчатым структурам [15].

Особенно примечательное применение метода шаблона проиллюстрировано в статье, которые сообщили о синтезе разветвленных сетей двухслойных нанотрубок TiO_2 с использованием прозрачных проводящих оксидных субстратов, что демонстрирует полезность шаблона ААО в производстве сложных наноархитектур с улучшенными свойствами для сенситизированных красителем солнечных элементов [15]. Этот метод не только сохранил структуру шаблона, но и позволил увеличить площадь поверхности и улучшить характеристики электронного транспорта благодаря полый архитектуре нанотрубок.

Кроме того, может быть использован метод золь-гель с двойным шаблоном, в котором последовательно используются два разных шаблона для оптимизации площади поверхности и пористости нанотрубок TiO_2 . Это нововведение приводит к созданию нанотрубок TiO_2 с нанопорами в их стенках, что значительно повышает их фотокаталитическую эффективность за счет увеличения взаимодействия поверхности с реагентами.

Присущие структурные преимущества нанотрубок TiO_2 , синтезированных с помощью шаблонных методов, открывают путь для усовершенствований в различных приложениях. Например, в контексте литий-ионных аккумуляторов Цзоу и др. продемонстрировали, что размер и расположение нанотрубок TiO_2 значительно влияют на их производительность в качестве анодных материалов, где более упорядоченные структуры превосходят неупорядоченные из-за улучшенных скоростей диффузии ионов лития.

Более того, экономическая целесообразность и возможность контролировать характеристики нанотрубок, такие как толщина стенок, диаметр и

общая морфология, обеспечивают убедительные преимущества по сравнению с другими методами синтеза, такими как гидротермальное или электрохимическое анодирование. Систематически изменяя параметры шаблона, такие как размер пор, геометрия или характер процесса нанесения покрытия, ученые могут точно настраивать свойства полученных нанотрубок TiO_2 в соответствии с конкретными требованиями приложения [15].

1.3.2 Гидротермальный метод

Гидротермальный метод синтеза нанотрубок TiO_2 является универсальным и эффективным подходом, который использует условия высокого давления и температуры для облегчения преобразования прекурсоров титана в нанотрубчатые структуры. Этот процесс предлагает несколько преимуществ, включая возможность производить нанотрубки с желаемыми аспектами, такими как большая площадь поверхности, пористость и определенные кристаллографические фазы.

Гидротермальный синтез обычно начинается с диоксида титана в форме наночастиц, которые затем погружаются в сильнощелочной раствор, обычно гидроксид натрия (NaOH) или гидроксид калия (KOH), в герметичном сосуде или автоклаве. При контролируемом нагревании высокая температура (часто около 150°C) позволяет растворять оксид титана в щелочном растворе, что в конечном итоге приводит к образованию титанатных нанотрубок через серию сложных реакций [16].

Начальная стадия включает образование аморфного слоя гидроксида титана на поверхности частиц титана, который затем подвергается растворению и реорганизации в нанотрубчатые структуры, поскольку температура и давление оказывают влияние на химическое равновесие в системе [17].

Механизм образования можно разделить на несколько этапов: (1) первоначальное образование аморфной поверхности гидроксида титана; (2) растворение этого аморфного слоя, на которое влияет концентрация гидроксид-ионов, присутствующих в растворе; и (3) последующая реорганизация растворенных видов в нанотрубчатую форму по мере протекания реакции [16]. Например, было замечено, что изменение концентрации NaOH и времени реакции может существенно влиять на морфологию и размер получаемых нанотрубок. Исследования показали, что хорошо структурированные нанотрубки TiO_2 можно синтезировать путем оптимизации этих параметров [18].

Кроме того, гидротермальный метод может давать различные кристаллические фазы TiO_2 , включая рутил и анатаз, которые имеют решающее значение для адаптации фотокаталитических свойств материала. Фаза анатаза, например, более благоприятна для фотокаталитических применений из-за ее более высокой подвижности электронов и возможностей разделения зарядов [19]. Также

было исследовано производство смешанной фазы TiO_2 , которая включает как формы анатаза, так и рутила, что повышает показатели производительности фотокаталитических систем из-за синергических эффектов этих фаз [20].

Значительным преимуществом гидротермального метода является то, что он обычно устраняет необходимость в обширных термических обработках после синтеза, которые часто необходимы в других методах синтеза, таких как золь-гель обработка. Вместо этого нанотрубки диоксида титана могут быть получены непосредственно из гидротермального процесса, сохраняя свою целостность и улучшая свои структурные характеристики для различных применений в области хранения энергии, зондирования и восстановления окружающей среды [18]. Более того этот процесс позволяет вводить легирующие элементы во время синтеза. Введение ионов металлов или неметаллов может повысить фотокаталитическую эффективность и электрические свойства нанотрубок TiO_2 , в конечном итоге расширяя спектр их применения [21]. Размер синтезированных нанотрубок также может быть тонко настроен, что влияет на их реакционную способность и эффективность для таких применений, как деградация красителей и генерация водорода посредством расщепления воды [20].

1.3.3 Электрохимическое анодирование

Метод электрохимического анодирования для синтеза нанотрубок диоксида титана все больше признается за его эффективность и результативность в производстве наноструктурированных материалов с желаемыми характеристиками. Этот метод в основном характеризуется зависимостью от раствора электролита, содержащего ионы фторида, которые играют решающую роль в улучшении формирования и структурной целостности нанотрубок.

Процесс начинается с подготовки титановой подложки, обычно в форме фольги или стержня, которая служит анодом в электрохимической ячейке. Подложка погружается в раствор электролита, обычно состоящий из серной кислоты или смеси, которая может включать плавиковую кислоту, которая облегчает электрохимические реакции во время анодирования. Выбор электролита имеет решающее значение, поскольку он существенно влияет на кинетику анодирования и конечную морфологию нанотрубок TiO_2 [22].

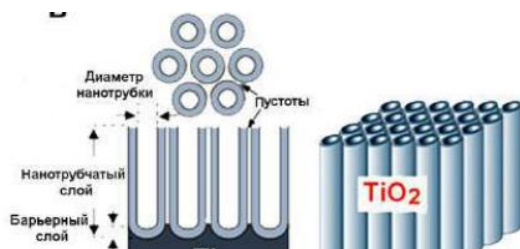


Рисунок 2 – Схема анодно-оксидного покрытия на титане[23]

После установки подается постоянный ток, что приводит к окислению титана на его поверхности. Это анодное окисление приводит к образованию слоя TiO_2 из-за электрохимических реакций, происходящих в электролите и на поверхности титана (Рисунок 2). По мере продолжения процесса оксидный слой подвергается одновременному растворению под действием поля, вызванному генерируемым электрическим полем, что приводит к образованию полых нанотрубчатых структур. Это объясняется теорией растворения под действием поля, которая объясняет, как ионы в электролите взаимодействуют с оксидом титана, способствуя непрерывному травлению анодно сформированного слоя [22].

Приложение напряжения имеет решающее значение, отмечая переход от электрически пассивной поверхности к активно окисляющейся. Могут быть колебания плотности тока, отражающие динамическую природу электрохимических реакций по мере развития оксидного слоя. Обычно ток резко возрастает по мере формирования оксидного слоя, но по мере того, как нанотрубки начинают расти, ток может стабилизироваться или колебаться в зависимости от баланса между растворением и образованием оксидного слоя. Достижение устойчивого состояния имеет важное значение, поскольку оно указывает на равновесие между этими противоположными процессами, что имеет решающее значение для создания однородных массивов нанотрубок [24]. Во время анодирования такие факторы, как напряжение, время и температура, можно регулировать для управления морфологией нанотрубок. Более высокие напряжения обычно увеличивают скорость роста и могут привести к получению нанотрубок большего диаметра, в то время как более низкие напряжения могут давать более тонкие структуры. Более длительная продолжительность анодирования обычно приводит к получению более высоких нанотрубок, а повышение температуры электролита может увеличить скорость электрохимических реакций и повлиять на кристалличность нанотрубок [22].

После завершения анодирования электрохимическая ячейка отключается от источника питания, а нанотрубки проходят этап очистки после синтеза для устранения остатков электролита и любых непрореагировавших материалов. Обычно это выполняется путем промывки дистиллированной водой и может сопровождаться термическим отжигом для улучшения кристалличности TiO_2 . Процесс отжига имеет решающее значение для достижения желаемой фазы TiO_2 , будь то анатаз или рутил, существенно влияя на фотокаталитические свойства материала [25].

Подводя итог, можно сказать, что метод электрохимического анодирования является эффективным средством для изготовления нанотрубок TiO_2 с контролируемыми размерами и морфологией. Его адаптивность к различным электрохимическим условиям делает его особенно привлекательным для исследователей, стремящихся оптимизировать производительность наноструктур TiO_2 для приложений в области преобразования энергии, фотокатализа и т. д.

Универсальность и эффективность метода подчеркивают его значимость в синтезе наноматериалов и его актуальность в материаловедении [26].

1.4 Фотокаталитические свойства нанотрубок TiO_2 и механизм действия

Диоксид титана является одним из самых многообещающих материалов с точки зрения фотокатализа, а его нанотрубки становятся центром внимания в области исследований и разработок. Нанотрубки TiO_2 отличаются высокой специфической площадью поверхности, улучшенной адсорбцией и возможностью генерации свободных радикалов, что делает их идеальными кандидатами для применения в фотокаталитических системах.

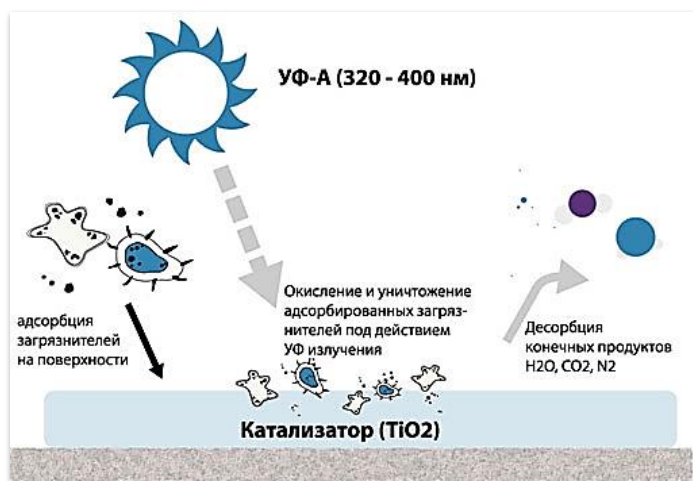


Рисунок 3 – Схема работы фотокатализа[27]

Фотокаталитическая активность TiO_2 нанотрубок обусловлена их способностью поглощать свет для активации химических реакций. При воздействии света происходит генерация электронов и дырок, которые затем участвуют в процессах разложения органических соединений. Исследования показывают, что увеличение площади поверхности и доступность активных центров в нанотрубках способствуют более высокой фотокаталитической активности по сравнению с традиционными формами TiO_2 , такими как порошки или пленки.

Ключевым аспектом фотокатализа является образование активных форм кислорода, таких как гидроксильные радикалы, которые обладают высокой реакционной способностью. В результате фотокаталитического процесса

происходит ускорение циклов окислений и восстановлений, что способствует эффективному разложению загрязняющих веществ[28]. Исследования показали, что в наноструктурированных системах TiO_2 образуется большее количество свободных радикалов, что делает их более эффективными для очистки воды от токсичных веществ, включая красители и пестициды.

Механизм фотокаталитической активности TiO_2 включает несколько ключевых этапов. Сначала происходит поглощение фотонов с энергией, достаточной для возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости. Это вызывает генерацию пары электрон-дырка, которая может инициировать окислительно-восстановительные реакции с адсорбированными молекулами воды и кислорода. Способность TiO_2 эффективно разделять электроны и дырки, что минимизирует их рекомбинацию, является важным аспектом для повышения общей эффективности фотокатализа[29].

Одним из актуальных направлений исследований является легирование TiO_2 различными металлами, что может существенно улучшить его фотокаталитические характеристики. Интересные результаты показывают, что добавление таких элементов, как серебро или медь, позволяет не только снизить уровень рекомбинации зарядов, но и увеличить активность в солнечном спектре[30]. В тексте упоминается синергетический эффект между TiO_2 и добавленными металлами, что действительно может привести к увеличению фотокаталитической активности.

Параметрическая зависимость, такая как размер и морфология нанотрубок, играет значительную роль в их эффективности. Нанотрубки с открытыми торцами обеспечивают более быстрое и эффективное проникновение реагентов, что влияет на скорости реакций[31]. Это делает топологию и архитектуру нанотрубок важными для достижения оптимальных фотокаталитических свойств.

Дополнительным преимуществом является возможность создания гибридных систем, которые комбинируют TiO_2 с другими полупроводниковыми материалами. Например, внедрение графена или других углеродных структур в системы TiO_2 позволяет значительно улучшить проводимость и обеспечить более эффективное разделение зарядов. Регулируемая структура этих гибридов способствует улучшению реакции фотокатализа в широкой области спектра света, включая видимый диапазон[21]. Диоксид титана выступает в роли одного из самых эффективных фотокатализаторов, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, которые напрямую влияют на его применение в различных областях, таких как очистка окружающей среды и солнечная энергетика. Нанотрубки TiO_2 представляют собой интересные структуры, обладающие большими специфическими площадями поверхности и возможностью генерации свободных радикалов, что делает их особенно эффективными в фотокаталитических процессах[28].

Фотокаталитическая активность TiO_2 нанотрубок основана на способности этого материала поглощать свет и инициировать химические реакции (рисунок 4). При попадании света в диапазоне энергии, достаточной для возбуждения электронов, происходит переход электронов из валентной зоны в зону проводимости, что создает пары электрон-дырка. Эти свободные электроны обладают высокой реактогенностью и могут взаимодействовать с молекулами воды и кислорода, порождая активные формы кислорода, такие как гидроксильные радикалы ($\cdot\text{OH}$) и супероксиды ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Эти активные формы являются сильными окислителями и играют ключевую роль в разложении органических загрязнителей, таких как красители и пестициды[32].

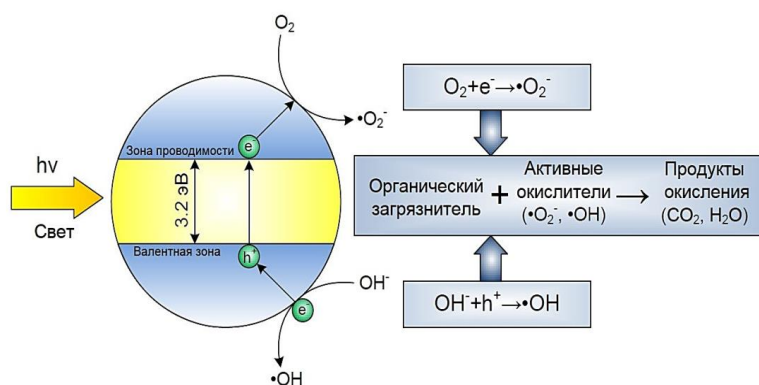


Рисунок 4 - Схема работы фотокатализатора на основе TiO_2 [33]

Недавние исследования подчёркивают и важность механизма рекомбинации зарядов. Поскольку TiO_2 обычно сталкивается с проблемой быстрой рекомбинации электронов и дырок, тяжелое легирование может предоставить дополнительные пути для разложения этих пар и предотвратить их потерю. Это крайне важно для повышения общей фотокаталитической эффективности и обеспечения более длительного действия фотокатализаторов.

Данные о поведении TiO_2 в различных условиях также показывают, что температура, pH среды и освещение оказали значительное влияние на реакционную способность и эффективность. Точечный контроль этих условий позволяет значительно увеличить выход активных форм кислорода и, следовательно, скорость реакции, что делает изучение этих факторов еще более актуальным для оптимизации фотокаталитических процессов.

1.5 Проблема широкой запрещённой зоны TiO_2 и пути модификации

Одним из наиболее распространённых подходов к модификации TiO_2 является легирование, которое включает в себя добавление различных элементов, как металлов, так и неметаллов. Например, легирование азотом (N) или углеродом (C) может существенно снизить ширину запрещённой зоны и, таким образом, увеличить поглощение света в видимом спектре[34]. Легирование TiO_2 позволяет создать новые энергетические уровни в пределах запрещённой зоны, что повышает эффективность фотокатализа, особенно в ситуациях, когда используются видимые источники света. Данные модификации также способствуют улучшению устойчивости и долговечности материала при действии света.

Другой важной техникой является создание композитов TiO_2 с другими полупроводниковыми материалами, такими как графен или халькогениды. Этот подход улучшает скорость переноса зарядов и снижает вероятность рекомбинации электронов и дырок, что критически важно для повышения общей фотокаталитической активности[35]. Например, композиты TiO_2 /графен создают синергетические эффекты, значительно улучшающие электрофизические характеристики системы.

Некоторые исследования также фокусируются на создании гетероструктур, которые представляют собой комбинации TiO_2 с другими полупроводниками, например, с оксидами металлов, такими как CuO или ZnO . Такие структуры способны эффективно работать при более низкой энергии фотонов благодаря уменьшенной ширине запрещённой зоны, что позволяет расширить диапазон доступного света для фотокатализа[36].

Параллельно исследуются альтернативные методы, такие как создание пористых структур и нанотрубок TiO_2 , которые значительно увеличивают площадь поверхности и доступ к активным местам для фотокатализа. Пористая структура позволяет ферментам и молекулам загрязняющих веществ лучше связываться с поверхностью TiO_2 , тем самым увеличивая общую скорость реакции [37]. Также получены обнадеживающие результаты по увеличению фотокаталитической активности за счёт специальной обработки поверхности, что делает TiO_2 особенно эффективным в приложениях, связанных с очисткой воды и воздуха от загрязнителей.

Хотя модификация TiO_2 открывает многообещающие перспективы, существуют и определённые ограничения, такие как снижение стабильности при длительном использовании, что может усложнить практическое применение. Краткосрочные и долгосрочные тесты на устойчивость к воздействию окружающей среды продолжают оставаться актуальными для понимания возможностей применения модифицированного TiO_2 в реальных условиях[38].

1.6 Влияние параметров анодирования на структуру нанотрубок

Напряжение анодирования является одним из основных факторов, влияющих на морфологию нанотрубок. При повышении прикладываемого напряжения, например, с 10 В до 30 В, наблюдается завершение процесса формирования трубок за более короткий срок, что может привести к большему диаметру и уменьшению высоты образующихся нанотрубок. Исследования показывают, что при напряжении около 20 В удается достичь оптимального сочетания диаметра (примерно 70 нм) и длины до 8 мкм[39]. Однако, если напряжение превышает 30 В, это может привести к неравномерному росту и дефектам, снижающим эффективность наноструктур, особенно в каталитических приложениях.

Состав электролита также существенно влияет на свойства получаемых трубок. Например, электролиты на основе фторидов, такие как КОН или NH_4F , способствуют образованию более стабильных и однородных нанотрубок по сравнению с традиционными растворами, содержащими кислоты. В исследованиях установлено, что использование 0.15 %HF в смеси с 10 % H_2SO_4 позволяет создавать нанотрубки с непрерывным спектром пор диаметром от 30 до 90 нм, что демонстрирует большую универсальность их использования [39]. Эти изменения в структуре обусловлены тем, что фториды способствуют лучшему проникновению в оксидную пленку и ускоряют ее растворение, создавая условия для формирования нанотрубок.

Время анодирования непосредственно влияет на высоту и однородность трубок. Оптимальное время для достижения желаемой структуры составляет около 1-4 часов в зависимости от напряжения и состава электролита. Например, на практике было показано, что при анодировании в течение 2 часов при 20 В с использованием КОН в качестве электролита образуются нанотрубки длиной до 8 мкм. Однако увеличение времени может привести к появлению избыточных дефектов и потере кристаллической структуры, что негативно сказывается на их фотокаталитических свойствах.

Температура анодирования - еще один важный параметр. Повышение температуры электролита, например, с 20°C до 50°C, увеличивает скорость реакции, что может привести к более быстрому росту. В некоторых исследованиях сообщается, что повышенная температура способствует увеличению кристалличности нанотрубок, однако при превышении 60°C наблюдается нестабильность структуры, что может ухудшить их механические свойства[39].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Приготовление образцов к исследованию

В качестве исходного материала использовалась титановая фольга (чистота не менее 99,6%) толщиной около 1 мм. Перед анодированием титановые образцы подвергались механической и химической очистке для удаления поверхностных загрязнений, оксидного слоя и жиров. Механическая подготовка включала шлифование поверхности наждачной бумагой с постепенным увеличением зернистости, а также последующую ультразвуковую очистку в ацетоне и этаноле в течение 10 минут в каждой среде. После этого образцы промывались дистиллированной водой и сушились в потоке воздуха.



Рисунок 5 – Получение раствора электролита при помощи магнитной мешалки (содержание: этиленгликоль, содержащем 0,5 мас.% NH_4F и 2 об.% дистиллированной воды)

Анодирование проводилось в две стадии. Первый этап электрохимического анодирования осуществлялся в электролите, приготовленном на основе безводного этиленгликоля с добавлением 0,5 мас.% фторида аммония (NH_4F) и 2 мас.% дистиллированной воды (рисунок 5). Выбор такого состава электролита обусловлен необходимостью замедленного растворения оксидной плёнки и стабильного роста трубчатой структуры. Электролит тщательно перемешивался до полного растворения компонентов, а перед проведением анодирования фильтровался для исключения возможных примесей.

Анодирование выполнялось при постоянном напряжении 60 В (рисунок 6), поддерживаемом источником питания с малым уровнем пульсаций. Время проведения первого этапа составляло 2 часа. В процессе анодирования титановый образец служил анодом, а углеродный стержень – катодом. Расстояние между электродами составляло 4 см. Температура раствора поддерживалась на уровне комнатной (около 22–25 °С) без принудительного охлаждения. В ходе электрохимической реакции на поверхности титана формировалась трубчатая структура, представляющая собой оксид титана с определённой толщиной и длиной нанотрубок, регулируемой временем анодирования и концентрацией ионов фтора в растворе.



Рисунок 6 – Электрохимическое анодирование проводилось в двухэлектродной электрохимической ячейке, где титановая фольга служила анодом, а углеродный стержень – катодом ($U=60$ В, $I=0,03$ А, $t=2$ ч.)

После завершения первого этапа анодирования образцы извлекались из электролита и помещались в ультразвуковую ванну с дистиллированной водой на 20 минут (рисунок 7). Эта процедура была направлена на удаление слабо связанных или повреждённых нанотрубок с поверхности, а также на очищение от остатков электролита. Кроме того, ультразвуковая очистка позволяла удалить верхний слой наноструктур, полученных в результате первого анодирования, создавая таким образом благоприятные условия для формирования более однородной и плотной структуры при повторном синтезе.



Рисунок 7 - Свежеприготовленные пленки нанотрубок были удалены путем ультразвуковой обработки в деионизированной воде ($t = 30$ мин.)

Второй этап анодирования проводился при тех же условиях: в том же составе электролита, при напряжении 60 В и продолжительности 2 часа. Повторный процесс анодирования обеспечивал рост новой нанотрубчатой структуры на очищенной поверхности, способствуя формированию более организованных и стабильных нанотрубок с увеличенной длиной и улучшенной морфологией. Двойной цикл анодирования является эффективным методом получения высококачественных нанотрубчатых массивов, поскольку позволяет контролировать начальный слой и способствует снижению числа дефектов.

После завершения второго этапа анодирования, полученные образцы подвергались термической обработке с целью кристаллизации аморфного слоя TiO_2 . Термическая обработка осуществлялась в муфельной печи при температуре 155°C в течение 2 часов (рисунок 8). Образцы помещались в печь непосредственно после окончания анодирования, без предварительной сушки, что позволяло избежать деформации структуры при быстром испарении воды. После окончания выдержки в печи образцы охлаждались до комнатной температуры естественным образом в атмосфере лабораторной среды. Температурный режим и продолжительность отжига были выбраны с учётом необходимости минимального изменения морфологии трубок при сохранении достаточного уровня кристалличности.



Рисунок 8 - Изготовленные массивы нанотрубок TiO_2 отжигались при 150°C в течение 2 ч

2.2 Сканирующий электронный микроскоп

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) представляет собой один из ключевых инструментов для анализа морфологических, структурных и элементных характеристик материалов на наномасштабном уровне. Принцип его работы основан на взаимодействии высокоэнергетического узко сфокусированного потока электронов с поверхностью твёрдого образца. При попадании электронного пучка на поверхность материала происходят сложные физические процессы, в результате которых формируются разнообразные сигналы, содержащие информацию о топографии, микроструктуре, элементном составе и кристаллической ориентации вещества.

В современных СЭМ-установках визуализация объектов осуществляется путём считывания сигналов, возникающих при сканировании поверхности электронным пучком. В отличие от оптических микроскопов, СЭМ не использует окуляры: формирование изображения происходит цифровым способом на основе сигнала, зарегистрированного соответствующими детекторами. Центральным элементом прибора служит электронная колонна, включающая в себя источник электронов (электронную пушку), систему электромагнитных линз, предназначенных для фокусировки и ускорения пучка, и вакуумную камеру, в которую помещается образец (рисунок 9).



Рисунок 9 – Принципиальная схема работы СЭМ [40]

Генерация электронов осуществляется за счёт термоэлектронной эмиссии (нагревание катода до высоких температур) либо за счёт автоэлектронной эмиссии, возникающей в условиях сильного электрического поля. После формирования пучка электроны проходят через систему фокусировки, формируя тонкий направленный луч, диаметр которого в современных микроскопах может достигать менее 10 нанометров. Высокое разрешение прибора напрямую зависит от диаметра пучка и его стабильности. Управление перемещением пучка осуществляется сканирующей системой, благодаря которой электронный луч последовательно обрабатывает поверхность образца, пиксель за пикселем.

Во время сканирования происходит множество взаимодействий между электронами пучка и атомами исследуемого материала. Результатом этих процессов является генерация различных сигналов: вторичных электронов, обратно рассеянных электронов, характеристического рентгеновского излучения, катодolumинесценции и теплового излучения. Вторичные электроны, обладающие низкой энергией, формируются в результате возбуждения внешних электронов атомов и служат основным источником информации о микрорельефе и морфологии поверхности. Обратно рассеянные электроны, напротив, имеют большую энергию и несут сведения о контрастах состава, поскольку их выход зависит от атомного номера вещества. Рентгеновское излучение возникает при неупругих столкновениях электронов пучка с электронами внутренних оболочек атомов, и его спектр позволяет проводить качественный и количественный элементный анализ исследуемого материала. Каждый элемент испускает характерные рентгеновские

фотоны, что делает возможным идентификацию присутствующих в образце элементов при помощи энергодисперсионной спектроскопии (EDS).

Использование СЭМ позволяет получать двумерные изображения поверхности образцов в диапазоне увеличений от $20\times$ до $30\,000\times$, а при наличии соответствующих условий и подготовки поверхности возможно достижение пространственного разрешения порядка 1–2 нм. Исследуемые области могут варьироваться по размеру от нескольких сантиметров до нескольких микрон, что делает метод универсальным при анализе как крупных фрагментов, так и отдельных наноструктур. Благодаря точному позиционированию пучка становится возможным проведение анализа конкретных участков или точек на образце, что особенно актуально при исследовании неоднородных систем.



Рисунок 10 - Внешний вид сканирующего электронного микроскопа (Физико-технический институт, г.Алматы) [41]

Одним из важных преимуществ СЭМ является возможность комплексного анализа структуры и состава образца. Например, параллельное применение энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) позволяет проводить качественный и количественный элементный анализ, в то время как метод обратного рассеяния (BSE) визуализирует распределение элементов с различным атомным номером. Кроме того, расширенные версии микроскопов включают систему электронной дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD), позволяющую изучать кристаллографическую ориентацию зёрен и фаз в материале.

С точки зрения физического воздействия на исследуемый образец, СЭМ считается условно неразрушающим методом анализа, так как большинство сигналов формируются без значительных изменений объёма материала. Исключения возможны только при очень высоких токах пучка или при анализе

чувствительных к заряду или теплу образцов, однако в большинстве случаев даже повторное сканирование одного и того же участка не оказывает влияния на состояние поверхности. Это делает СЭМ особенно ценным для исследования наноматериалов, биологических структур, покрытий и микросхем, где важна сохранность микроскопических и субмикроскопических деталей.

Таким образом, сканирующий электронный микроскоп является высокоточным и многофункциональным прибором, обеспечивающим всестороннее исследование образцов с высоким пространственным разрешением. В рамках данной работы СЭМ применялся для анализа морфологии полученных нанотрубчатых структур диоксида титана, оценки их геометрических параметров, плотности распределения и однородности массива. Полученные изображения позволили подтвердить успешность синтеза упорядоченных нанотрубок TiO_2 и охарактеризовать особенности их формирования в зависимости от условий анодирования.

2.3 Рентгеноструктурный анализ

Рентгенофазовый анализ является одним из наиболее универсальных и точных методов изучения структуры твердых тел, основанным на явлении дифракции рентгеновских лучей при взаимодействии с периодической кристаллической решеткой. Метод находит широкое применение в материаловедении, включая анализ наноструктур, таких как нанотрубки диоксида титана. Благодаря высокой чувствительности к атомной структуре вещества РФА позволяет идентифицировать фазы, определять степень кристалличности, межплоскостные расстояния и размеры кристаллитов.

Фундаментальные основы метода заложены трудами Макса фон Лауэ, открывшего в 1912 году явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллах. Это открытие подтвердило волновую природу рентгеновского излучения и послужило основой для разработки первого рентгенографического метода анализа. Через год Уильям Генри Брэгг и его сын Уильям Лоренс Брэгг предложили математическое описание дифракции, ставшее краеугольным камнем всей рентгеноструктурной аналитики.

В основе метода лежит закон Брэгга (1), который формулируется следующим образом:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (1)$$

где d — расстояние между дифрагирующими плоскостями;
 n — целое число;
 λ — длина волны луча;

θ — угол Брэгга;

Этот закон описывает условие конструктивной интерференции рентгеновских лучей, отражённых от параллельных плоскостей кристаллической решетки. Если угол между падающим лучом и кристаллической плоскостью удовлетворяет этому уравнению, возникает усиление сигнала — дифракционный максимум. Каждый кристалл обладает уникальным набором таких максимумов, что позволяет идентифицировать фазу по положению и интенсивности пиков на рентгенограмме.

Рентгенофазовый анализ проводится с использованием дифрактометров, основными компонентами которых являются источник рентгеновского излучения (обычно анод из меди с длиной волны $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ для линии $\text{CuK}\alpha$), система коллиматоров, столик для образца и детектор. В наиболее распространенной геометрии $\theta - 2\theta$ как источник, так и детектор вращаются синхронно, обеспечивая регистрацию отраженного сигнала от различных кристаллических плоскостей. Результатом анализа является дифрактограмма, на которой отражены пики, соответствующие различным межплоскостным расстояниям. Сравнение этих данных с эталонными картотеками (например, базой PDF) позволяет точно установить фазовый состав исследуемого материала.

Одним из важных параметров, которые можно определить с помощью РФА, является размер кристаллитов. Для его оценки используется формула Шеррера (2):

$$D = \beta \cos \theta / K \lambda, \quad (2)$$

где D — средний размер кристаллитов;

K — константа формы (обычно около 0.9);

λ — длина волны рентгеновского излучения;

β — ширина пика на полувысоте (в радианах);

θ — угол дифракции.

Эта формула позволяет оценить наномасштабные размеры кристаллитов, особенно в тех случаях, когда ширина пиков обусловлена эффектами размерного уширения. Таким образом, рентгенофазовый анализ становится особенно полезным при исследовании наноматериалов, где традиционные методы не способны обеспечить требуемое пространственное разрешение.

В рамках данного исследования метод РФА применялся для анализа структуры нанотрубок TiO_2 , синтезированных методом электрохимического анодирования. После второго этапа анодирования и последующего термического отжига при температуре 155°C в течение двух часов на дифрактограмме наблюдался выраженный максимум в области $2\theta \approx 71,23^\circ$, что свидетельствует о формировании анатазовой фазы. Отсутствие дифракционных пиков рутильной и аморфной фаз подтверждает высокую кристалличность материала и успешность выбранного температурного режима отжига.

РФА также даёт возможность дополнительно оценить наличие остаточных напряжений и текстурированных структур, особенно при изучении тонкопленочных покрытий или трубчатых форм TiO_2 . Полученные данные играют ключевую роль в дальнейшем понимании фотокаталитической активности материала, так как известно, что именно анатазовая фаза демонстрирует наилучшие характеристики в реакциях разложения органических соединений под воздействием УФ-излучения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Морфологические характеристики нанотрубок

Морфология поверхности полученных нанотрубок TiO_2 была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Результаты анализа показали, что структура образцов, полученных методом электрохимического анодирования, представляет собой упорядоченный массив нанотрубок с ярко выраженной пористой архитектурой (рисунок 11). Поверхность титана после двухэтапного анодирования демонстрирует однородное распределение нанотрубчатых структур, ориентированных перпендикулярно по отношению к поверхности подложки.

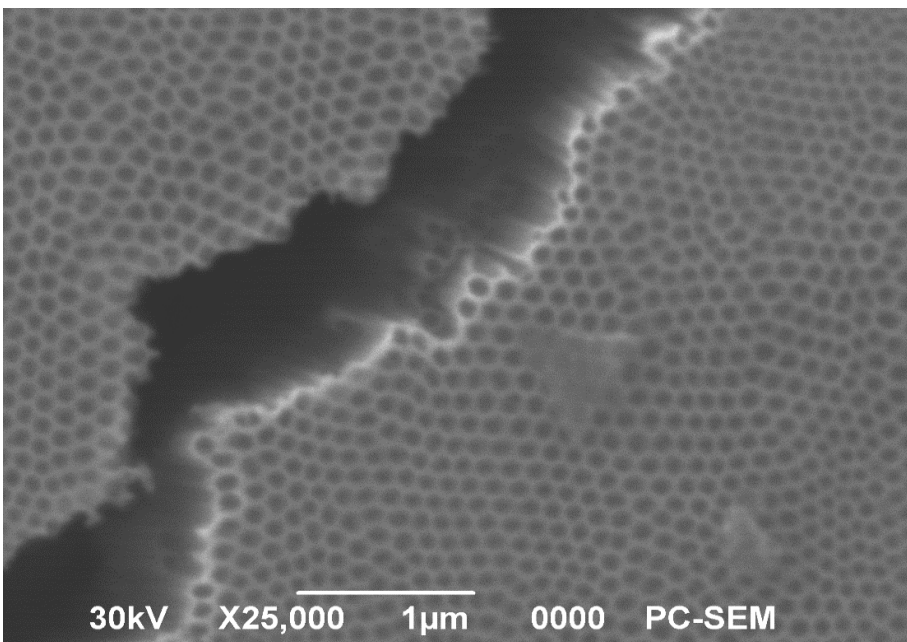


Рисунок 11 - СЭМ-изображения, показывающие верхнюю поверхность массива TNT

Диаметр внутренних каналов варьируется в пределах от 50 до 105 нм (рисунок 12), что соответствует типичным значениям для нанотрубок, полученных в аналогичных условиях.

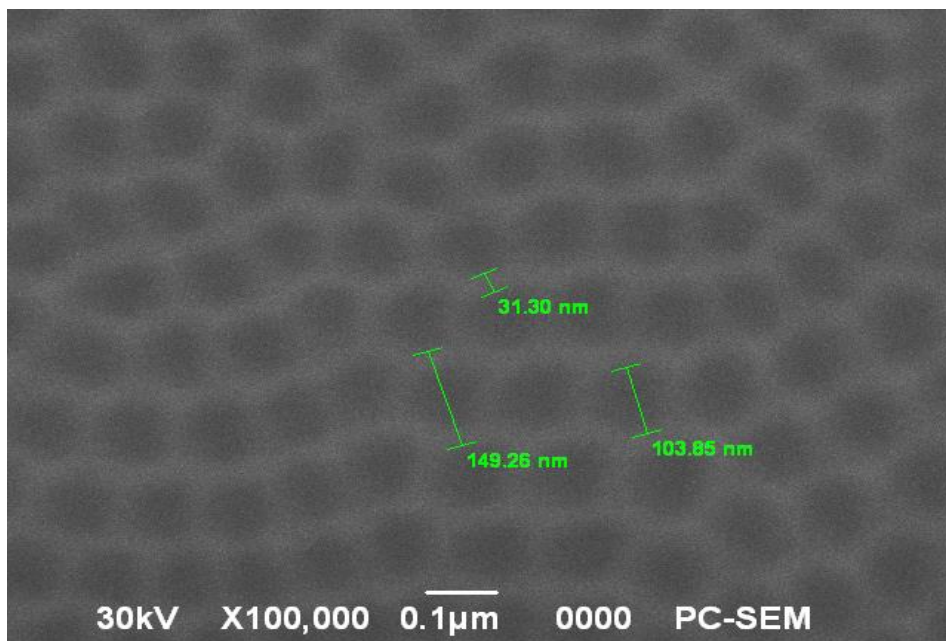


Рисунок 12 - СЭМ-изображения, показывающие вид сверху (внутренний диаметр нанотрубок составляет примерно 104 нм)

Длина нанотрубок зависит от продолжительности анодирования и условий электролита, однако при фиксированных параметрах — напряжении 60 В и продолжительности 2 часа — образуются нанотрубки длиной до 19 микрон (рисунок 13). После ультразвуковой очистки между двумя этапами анодирования, были удалены рыхлые внешние слои, что обеспечило более чистую и ровную поверхность для формирования второго слоя нанотрубок. Это позволило добиться улучшенной морфологии и более стабильной структуры.

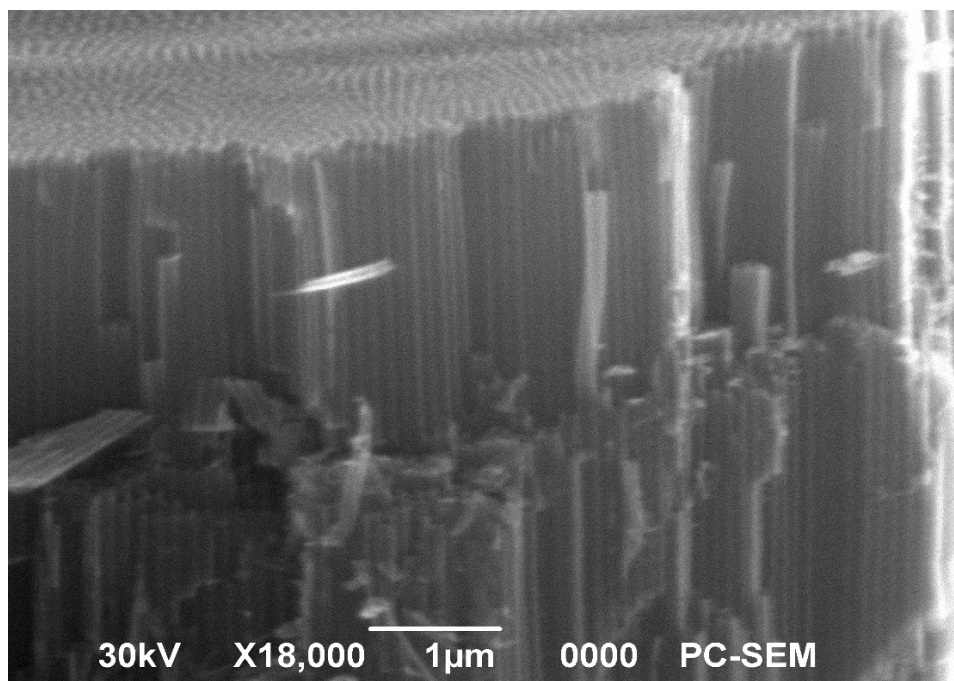


Рисунок 13 - СЭМ-изображение, показывающее вид сбоку при увеличении в 18000 раз (длина нанотрубок составляет 19 мкм)

На изображениях СЭМ также видны стенки нанотрубок, обладающие высокой степенью пористости и гладкости (рисунок 14), что особенно важно при применении материала в фотокатализе и сенсорике. Механизм образования таких структур связан с конкуренцией между процессами поляризации поверхности титана и растворения оксидного слоя в присутствии ионов фтора, содержащихся в электролите. Высокая повторяемость морфологических параметров указывает на стабильность метода и его пригодность для масштабирования.

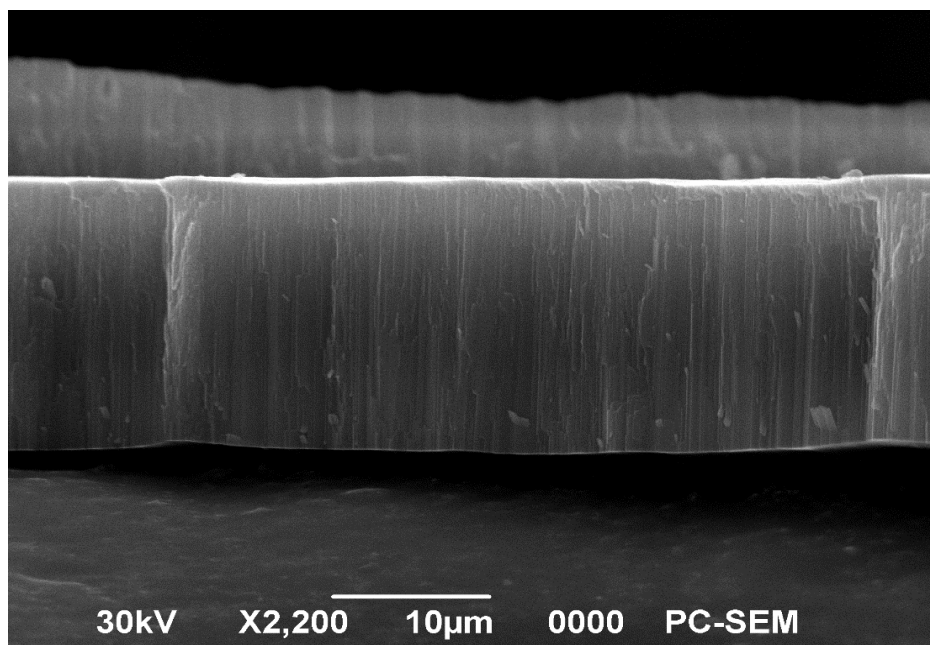


Рисунок 14 - СЭМ-изображение, показывающее вид сбоку при увеличении в 2200 раз

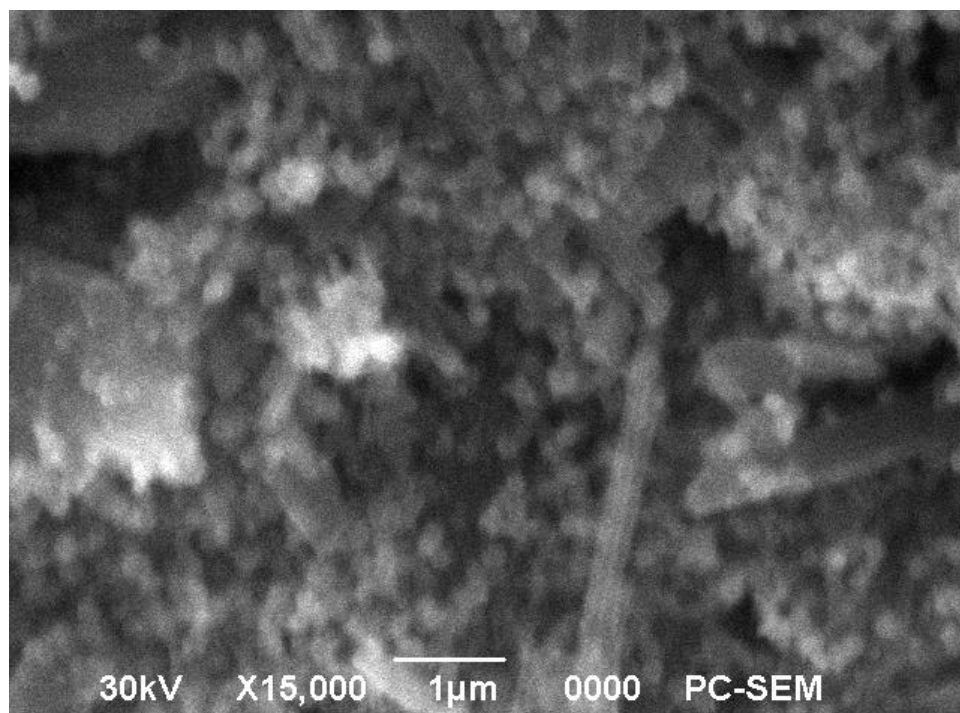
3.2 Комбинирование TNT@SrTiO₃

Для улучшения функциональных свойств нанотрубок TiO₂, таких как фотокаталитическая активность, устойчивость к рекомбинации носителей заряда и химическая стабильность, была проведена модификация их поверхности титанатом стронция (SrTiO₃). В качестве метода введения SrTiO₃ в структуру нанотрубчатого диоксида титана была использована шаровая мельница, обеспечивающая эффективное и равномерное распределение модифицирующего компонента.

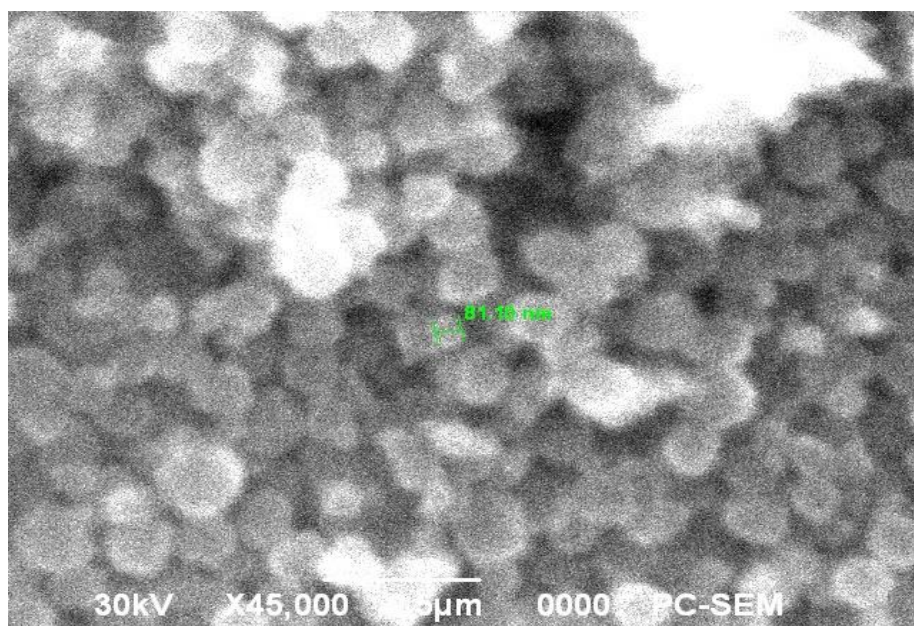
Процесс допирования состоял в следующем: заранее синтезированный порошок SrTiO₃ смешивали с порошкообразным материалом нанотрубок TiO₂, полученным после анодирования и термической обработки. Смесь помещалась в камеру планетарной шаровой мельницы с шарами из оксида циркония. Процесс измельчения проводился при фиксированной скорости вращения и заданной продолжительности в течение 2 часов, что обеспечивало высокую степень дисперсности и однородности. Во время механообработки происходила активация поверхностей и формирование тонкого слоя SrTiO₃ на трубчатых структурах, благодаря чему удавалось добиться стабильной адгезии модифицирующего слоя.

После завершения процедуры смесь дополнительно подвергалась сушке и мягкой термообработке для удаления остаточной влаги и закрепления структуры SrTiO_3 на поверхности нанотрубок.

СЭМ-анализ показал, что морфология трубчатых структур сохраняется, а на их поверхности равномерно распределены мелкодисперсные включения титаната стронция (рисунок 15). При этом каналы трубок остаются открытыми, что особенно важно для эффективного транспорта ионов и молекул при последующем применении материала в сенсорике или фотокатализе.



(a)



(б)

Рисунок 15 – СЭМ-изображения, показывающие массив TNT@SrTiO_3
(а - увеличение $\times 15\,000$, б - увеличение $\times 45\,000$, средний размер диаметра нанотрубок составляет 81 нм)

Рентгенофазовый анализ подтвердил успешное внедрение SrTiO_3 , о чём свидетельствуют дополнительные дифракционные пики, характерные для данной фазы. Присутствие SrTiO_3 в составе может способствовать улучшению переноса носителей заряда и подавлению их рекомбинации, что делает такой материал перспективным для использования в солнечных элементах, фотокатализаторах и композитных покрытиях.

Использование метода шаровой мельницы позволило эффективно и контролируемо ввести титанат стронция в структуру TiO_2 -нанотрубок, обеспечив равномерное покрытие, сохранение морфологии и улучшение функциональных характеристик материала.

3.3 Анализ кристаллической структуры

Кристаллическая структура образцов была исследована методом рентгенофазового анализа (XRD). Полученные рентгенограммы показывают наличие характерных дифракционных пиков, соответствующих основным фазам диоксида титана. До термической обработки большинство нанотрубок обладают аморфной структурой, поскольку анодирование в мягких условиях и при комнатной

температуре не способствует формированию кристаллических фаз. Однако после отжига при температуре 155 °С на протяжении двух часов наблюдаются признаки частичной кристаллизации.

Рентгеноструктурный анализ образцов TNT@SrTiO₃ был выполнен на рентгеновском дифрактометре. Характерные пики образцов TNT появляются при 2θ 25,4°, 37,9° и 53,4°, 71,5° (рисунок 16), что указывает на поликристаллическую структуру анатаза. Кроме того, появление новых пиков при 32,2°, 46,9° и 57,8° в спектре рентгеновской дифракции образцов TNT@SrTiO₃ свидетельствует о сочетании двух компонентов в композите, что дополнительно доказывает успешное соединение и взаимодействие между компонентами. Это подтверждение основано на сравнении дифракционных спектров композита с TNT, что позволяет определить, произошли ли изменения в кристаллической структуре при их объединении. Особенно важно отметить, что пик при 2θ, равный 71,23°, имеет высокую интенсивность, что свидетельствует о высокой кристалличности полупроводника. Это важно, поскольку эффективность переноса заряженных носителей, образующихся при фотогенерации, может сильно зависеть от кристалличности материала. Низкая кристалличность может привести к неэффективной миграции заряженных частиц.

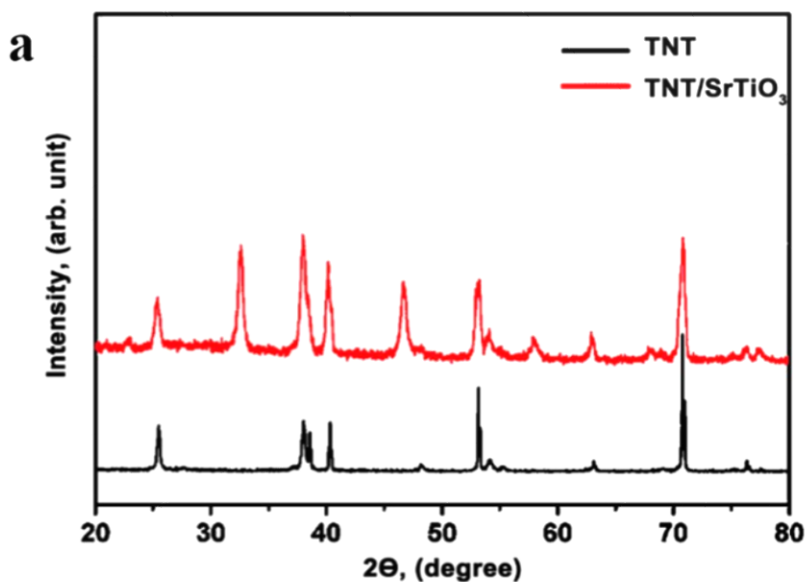


Рисунок 16 - Рентгеноструктурный анализ TNT и комбинированного TNT@SrTiO₃

Данная методика синтеза обеспечивает формирование преимущественно анатазной структуры при минимальных энергетических затратах, что делает её привлекательной для масштабного промышленного внедрения.

3.4 Влияние условий анодирования на параметры нанотрубок

Условия анодирования играют решающую роль в формировании морфологии и геометрических характеристик нанотрубчатых структур диоксида титана. В ходе данной работы анодирование проводилось в два последовательных этапа, каждый из которых оказывал существенное влияние на развитие и структурирование нанотрубок. Электрохимический синтез осуществлялся при фиксированном напряжении 60 В в течение 2 часов в электролите на основе этиленгликоля с добавлением 0,5% фторида аммония (NH_4F) и 3,5% дистиллированной воды. Такие условия были выбраны на основе литературных данных как оптимальные для образования регулярных и стабильных нанотрубчатых массивов.

В первом этапе анодирования формировалась начальная структура нанотрубок, однако на этой стадии поверхность часто характеризуется наличием дефектов, неполной регулярностью и плотным верхним слоем, затрудняющим дальнейшую модификацию. Для удаления этого поверхностного слоя образцы подвергались обработке в ультразвуковой ванне в течение 20 минут. Данная процедура позволила устранить первичный слой нанотрубок и обнажить свежую поверхность титана, тем самым создав условия для более контролируемого и качественного повторного анодирования.

Второй этап анодирования, проведённый в тех же условиях, позволил получить более упорядоченные структуры с увеличенной длиной и улучшенной равномерностью. Повторное анодирование после ультразвуковой очистки способствует формированию нанотрубок с более выраженной вертикальной ориентацией, меньшей плотностью дефектов и более чёткой геометрией. Такая двухэтапная стратегия доказала свою эффективность в формировании высокоорганизованных пористых структур на поверхности титана.

Дополнительным фактором, существенно влияющим на параметры нанотрубок, является химический состав электролита. Присутствие фторид-ионов играет ключевую роль в процессе растворения оксидного слоя, что необходимо для формирования трубчатой морфологии. Их концентрация должна быть тщательно сбалансирована: при недостатке фтора формируются лишь плоские пористые пленки, тогда как избыток приводит к разрушению трубчатых структур или чрезмерному травлению. В данном случае содержание NH_4F в 0,5% оказалось оптимальным для формирования стабильных нанотрубок с чёткой геометрией и хорошей повторяемостью.

Важную роль играет также температура окружающей среды и длительность анодирования. Проведение процесса в течение 2 часов позволило достичь достаточной длины нанотрубок без значительного увеличения диаметра или

слияния отдельных структур. При чрезмерной продолжительности возможно как разрушение структуры, так и снижение механической прочности покрытия. Таким образом, временной параметр также требует точной настройки.

Общая картина показывает, что сочетание двухэтапного анодирования, применения ультразвуковой очистки между этапами, а также строго контролируемого состава электролита и фиксированного напряжения позволяет достичь оптимальных характеристик нанотрубчатого покрытия.

3.5 Эффект термической обработки

Термическая обработка образцов проводилась сразу после завершения второго этапа анодирования. Образцы помещались в муфельную печь, предварительно разогретую до 155 °С, и выдерживались там в течение двух часов. Затем образцы остывали до комнатной температуры при естественных условиях. Несмотря на то, что температура отжига является относительно низкой по сравнению с традиционными методами кристаллизации TiO_2 (обычно 300–500 °С), уже при 155 °С наблюдались значительные изменения в структуре материала.

Основное влияние термической обработки заключается в переходе аморфной структуры нанотрубок в частично кристаллизованное состояние. Благодаря мягкому режиму отжига удалось избежать разрушения тонких стенок нанотрубок и сохранить их целостность. Это особенно важно, так как избыточное нагревание может привести к спеканию или деформации пористой структуры. При проведении рентгенофазового анализа наблюдались слабовыраженные, но стабильные пики анатаза, свидетельствующие о начальной стадии кристаллизации.

Кроме того, термическая обработка оказывает влияние на химическую стабильность и адгезию покрытий, а также на их оптические свойства. Низкотемпературный отжиг способствует удалению остаточного органического вещества (этиленгликоля), улучшая чистоту поверхности. Также возможно повышение гидрофильности поверхности, что благоприятно сказывается на ее дальнейшей функционализации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был успешно продемонстрирован синтез массивов нанотрубок TiO_2 методом электрохимического анодирования. Проведённый процесс позволил получить хорошо организованные нанотрубчатые структуры с открытыми и чистыми верхними краями, обладающими высокой степенью однородности по размеру и форме. Средняя длина нанотрубок составила около 19 мкм, при этом толщина стенок мембраны превышала 50 нм, что свидетельствует о чётко выраженной морфологии и высоком качестве сформированных наноструктур.

Анодирование проводилось на титановой фольге толщиной 0,1 мм в контролируемых условиях, при температуре электролита порядка 155 °С. Установлено, что такие параметры обеспечивают стабильное формирование нанотрубок в виде плотного и регулярного массива. Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (SEM), полученные нанотрубки характеризуются средним внешним диаметром около 150 нм и внутренним диаметром 105 нм, что указывает на наличие полых трубчатых каналов, пригодных для дальнейшей функционализации и модификации.

Особое внимание в работе было уделено созданию гетероструктуры TNT@SrTiO_3 . Для модификации поверхности TiO_2 -нанотрубок использовался метод допирования титанатом стронция, осуществлённый посредством высокоэнергетического перемешивания в шаровой мельнице. Данный подход обеспечил равномерное распределение наночастиц SrTiO_3 на поверхности нанотрубок без их разрушения, сохранив при этом исходную морфологию системы.

Рентгенофазовый анализ подтвердил высокую степень кристалличности полученных материалов, а также наличие предпочтительной текстурной ориентации кристаллитов вдоль определённых кристаллографических направлений. Это указывает на то, что синтез и модификация нанотрубок прошли успешно, без образования аморфных фаз или нежелательных примесей, способных ухудшить функциональные свойства материала.

Полученные в рамках данной работы результаты представляют собой важный шаг в направлении создания наноструктурированных материалов с улучшенными характеристиками для энергетических и экологических приложений. Благодаря высокой удельной поверхности, регулируемой морфологии и успешному допированию функциональными компонентами, такие материалы потенциально применимы в области фотокаталитического разложения воды под действием солнечного излучения, а также в устройствах по преобразованию и хранению энергии, включая солнечные элементы и литий-ионные аккумуляторы.

В дальнейшем, развитие данной тематики может быть направлено на оптимизацию параметров анодирования, изучение механизмов гетероструктурообразования и интеграцию полученных систем в прикладные энергетические устройства. Это позволит повысить эффективность существующих

технологий и внести вклад в создание более устойчивых и экологически безопасных источников энергии.

В ходе выполнения дипломной работы опубликован тезис в сборнике международной научной конференции «ФАРАБИ ЭЛЕМІ» для молодых ученых и студентов (Приложение А), а также была получена грамота за участие в международной конференции «ФАРАБИ ЭЛЕМІ» (Приложения Б). Также успешно была пройдена зарубежная научная стажировка в Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого, где был получен опыт работы с наноматериалами и сканирующем электронном микроскопе (Приложение В, Г).

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

XRD - рентгеновская дифракция

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

TNT – titaniumnanotubes(титановые нанотрубки)

EDS - энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

BSE - метод обратного рассеяния

EBSD - электронная дифракция обратно рассеянных электронов

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 D. Bhattacharyya, P. Kumar, Y. R. Smith, S. K. Mohanty, и M. Misra, «Plasmonic-enhanced electrochemical detection of volatile biomarkers with gold functionalized TiO₂ nanotube arrays», *J. Mater. Sci. Technol.*, т. 34, вып. 6, сс. 905–913, июн. 2018, doi: 10.1016/J.JMST.2017.11.010.
- 2 M. Muthu, H. F. Wu, J. Gopal, I. Sivanesan, и S. Chun, «Exploiting Microbial Polysaccharides for Biosorption of Trace Elements in Aqueous Environments—Scope for Expansion via Nanomaterial Intervention», *Polym. 2017, Vol. 9, Page 721*, т. 9, вып. 12, с. 721, дек. 2017, doi: 10.3390/POLYM9120721.
- 3 S. M. Geary, A. S. Morris, и A. K. Salem, «Assessing the effect of engineered nanomaterials on the environment and human health», *J. Allergy Clin. Immunol.*, т. 138, вып. 2, сс. 405–408, авг. 2016, doi: 10.1016/j.jaci.2016.06.009.
- 4 P. Song, X. Zhang, M. Sun, X. Cui, и Y. Lin, «Graphene oxide modified TiO₂ nanotube arrays: enhanced visible light photoelectrochemical properties», *Nanoscale*, т. 4, вып. 5, сс. 1800–1804, фев. 2012, doi: 10.1039/C2NR11938B.
- 5 R. Akçan, H. C. Aydoğan, M. Ş. Yildirim, B. Taştekin, и N. Sağlam, «Nanotoxicity: a challenge for future medicine», *Turkish J. Med. Sci.*, т. 50, вып. 4, сс. 1180–1196, янв. 2020, doi: 10.3906/sag-1912-209.
- 6 «anodirovanie-titana (Brukit,rutil)». [Онлайн]. Доступно на: <https://zctc.ru/sections/anodirovanie-titana>
- 7 C. López de Dicastillo, C. Patiño, M. J. Galotto, J. L. Palma, D. Alburquenque, и J. Escrig, «Novel Antimicrobial Titanium Dioxide Nanotubes Obtained through a Combination of Atomic Layer Deposition and Electrospinning Technologies», *Nanomater. 2018, Vol. 8, Page 128*, т. 8, вып. 2, с. 128, фев. 2018, doi: 10.3390/NANO8020128.
- 8 P. Simpa, N. Okina Solomon, O. Adeolu Adenekan, S. Chinenye Obasi, и C. Author, «Nanotechnology's potential in advancing renewable energy solutions», *Eng. Sci. Technol. J.*, т. 5, вып. 5, сс. 1695–1710, май 2024, doi: 10.51594/ESTJ.V5I5.1137.
- 9 P. Hartwich, C. Pritzel, и M. S. Killian, «Transfer of a Photocatalytically Active TiO₂Nanotube Array onto Cementitious Materials», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, т. 14, вып. 41, сс. 47272–47276, окт. 2022, doi: 10.1021/ACSAMI.2C13846/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM2C13846_0008.GIF
- 10 M. A. Bhatti и др., «TiO₂/ZnO Nanocomposite Material for Efficient Degradation of Methylene Blue», *J. Nanosci. Nanotechnol.*, т. 21, вып. 4, сс. 2511–2519, янв. 2021, doi: 10.1166/JNN.2021.19107.
- 11 Y. Zhang, Q. Wang, J. Zhang, X. Wu, и Y. Ma, «An immutable array of TiO₂ nanotubes to pressures over 30 GPa», *Nanotechnology*, т. 28, вып. 14, с. 145705, мар. 2017, doi: 10.1088/1361-6528/AA60FB.
- 12 C. Chaiyabutr и др., «Ultraviolet filters in sunscreens and cosmetic products—A market survey», *Contact Dermatitis*, т. 85, вып. 1, сс. 58–68, июл. 2021, doi:

- 10.1111/COD.13777.
- 13 T. Liu, B. Li, Y. Hao, F. Han, L. Zhang, и L. Hu, «A general method to diverse silver/mesoporous–metal–oxide nanocomposites with plasmon-enhanced photocatalytic activity», *Appl. Catal. B Environ.*, т. 165, сс. 378–388, апр. 2015, doi: 10.1016/J.APCATB.2014.10.041.
 - 14 S. A. Khubezhov и др., «Fast and scalable fabrication of Ag/TiO₂ nanostructured substrates for enhanced plasmonic sensing and photocatalytic applications», *Appl. Surf. Sci.*, т. 670, с. 160669, окт. 2024, doi: 10.1016/J.APSUSC.2024.160669.
 - 15 K. Qu и др., «Near Infrared Light-Driven Photothermal Effect on Homochiral Au/TiO₂ Nanotube Arrays for Enantioselective Desorption», *Anal. Chem.*, т. 94, вып. 2, сс. 588–592, янв. 2022, doi: 10.1021/ACS.ANALCHEM.1C04981/ASSET/IMAGES/LARGE/AC1C04981_0004.JPEG.
 - 16 S. Sreekantan и L. C. Wei, «Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method», *J. Alloys Compd.*, т. 490, вып. 1–2, сс. 436–442, фев. 2010, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2009.10.030.
 - 17 A. Nakahira, T. Kubo, и C. Numako, «Formation mechanism of TiO₂-derived titanate nanotubes prepared by the hydrothermal process», *Inorg. Chem.*, т. 49, вып. 13, сс. 5845–5852, июл. 2010, doi: 10.1021/IC9025816/ASSET/IMAGES/MEDIUM/IC-2009-025816_0013.GIF.
 - 18 Y.-Z. Zeng, Y.-C. Liu, Y.-F. Lu, и J.-C. Chung, «Study on the Preparation of Nanosized Titanium Dioxide with Tubular Structure by Hydrothermal Method and Their Photocatalytic Activity», *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, т. 5, вып. 3, сс. 234–239, июн. 2014, doi: 10.7763/IJCEA.2014.V5.385.
 - 19 Y. K. Kho, A. Iwase, W. Y. Teoh, L. Mädler, A. Kudo, и R. Amal, «Photocatalytic H₂ evolution over TiO₂ nanoparticles. The synergistic effect of anatase and rutile», *J. Phys. Chem. C*, т. 114, вып. 6, сс. 2821–2829, фев. 2010, doi: 10.1021/JP910810R/SUPPL_FILE/JP910810R_SI_001.PDF.
 - 20 J. E. Riggs, Z. Guo, D. L. Carroll, и Y. P. Sun, «Strong luminescence of solubilized carbon nanotubes [2]», *J. Am. Chem. Soc.*, т. 122, вып. 24, сс. 5879–5880, июн. 2000, doi: 10.1021/JA9942282/SUPPL_FILE/JA9942282_S.PDF.
 - 21 G. Ma, Y. Zhang, и T. Li, «Influences of HCl Concentration on Structure and Photocatalysed Performances of TiO₂ Nanotubes», *Integr. Ferroelectr.*, т. 161, вып. 1, сс. 123–127, 2015, doi: 10.1080/10584587.2015.1035193.
 - 22 V. Sivaprakash и R. Narayanan, «Anodic synthesis of TiO₂ nanotubes by step-up voltages», *J. Compos. Mater.*, т. 55, вып. 25, сс. 3775–3784, окт. 2021, doi: 10.1177/00219983211023791;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:JCMA;WGROUP:STRING:PUBLICATION.
 - 23 «Схема анодно-оксидного покрытия на титане». [Онлайн]. Доступно на: <https://images.app.goo.gl/Ua7ezNyWNQhKA2fa9>
 - 24 N. Kolenchin и D. Denisenko, «Anodizing under conditions of oxygen activation of

- the inter-electrode gap», *MATEC Web Conf.*, т. 346, с. 02023, 2021, doi: 10.1051/MATECCONF/202134602023.
- 25 F. Moosavi, F. Abdollahi, и M. Razmkhah, «Carbon dioxide in monoethanolamine: Interaction and its effect on structural and dynamic properties by molecular dynamics simulation», *Int. J. Greenh. Gas Control*, т. 37, сс. 158–169, июн. 2015, doi: 10.1016/J.IJGGC.2015.03.015.
 - 26 M. S. Stan и др., «Reduced graphene oxide/TiO₂ nanocomposites coating of cotton fabrics with antibacterial and self-cleaning properties», *J. Ind. Text.*, т. 49, вып. 3, сс. 277–293, сен. 2019, doi: 10.1177/1528083718779447/ASSET/7370AD21-DA6A-43BE-8230-873B78187206/ASSETS/IMAGES/LARGE/10.1177_1528083718779447-FIG6.JPG.
 - 27 «Схемы работы фотокатализатора». [Онлайн]. Доступно на: <https://images.app.goo.gl/tA3ms2wY5G8dwxNB6>
 - 28 M. J. Fakharian-Qomi и A. Sadeghzadeh-Attar, «Template Based Synthesis of Plasmonic Ag-modified TiO₂/SnO₂ Nanotubes with Enhanced Photostability for Efficient Visible-Light Photocatalytic H₂ Evolution and RhB Degradation», *ChemistrySelect*, т. 5, вып. 20, сс. 6001–6010, май 2020, doi: 10.1002/SLCT.202001119;WEBSITE:WEBSITE:CHEMISTRY-EUROPE;WGROUPE:STRING:PUBLICATION.
 - 29 K. S. Brammer и др., «Highly Bioactive 8 nm Hydrothermal TiO₂ Nanotubes Elicit Enhanced Bone Cell Response», *Adv. Eng. Mater.*, т. 13, вып. 3, сс. B88–B94, мар. 2011, doi: 10.1002/ADEM.201080103.
 - 30 R. Zazpe и др., «Atomic Layer Deposition for Coating of High Aspect Ratio TiO₂ Nanotube Layers», *Langmuir*, т. 32, вып. 41, сс. 10551–10558, окт. 2016, doi: 10.1021/ACS.LANGMUIR.6B03119/ASSET/IMAGES/LARGE/LA-2016-03119G_0006.JPEG.
 - 31 H. K. Melvin Ng, C. P. Leo, и A. Z. Abdullah, «Selective removal of dyes by molecular imprinted TiO₂ nanoparticles in polysulfone ultrafiltration membrane», *J. Environ. Chem. Eng.*, т. 5, вып. 4, сс. 3991–3998, авг. 2017, doi: 10.1016/J.JECE.2017.07.075.
 - 32 B. Ou, J. Wang, Y. Wu, S. Zhao, и Z. Wang, «Treatment of Polyaniline Wastewater by Coupling of Photoelectro-Fenton and Heterogeneous Photocatalysis with Black TiO₂ Nanotubes», *ACS Omega*, т. 4, вып. 6, сс. 9664–9672, июн. 2019, doi: 10.1021/ACSOMEGA.9B00352/ASSET/IMAGES/LARGE/AO-2019-00352U_0003.JPEG.
 - 33 «Схема работы фотокатализатора на основе диоксида титана». [Онлайн]. Доступно на: <https://images.app.goo.gl/CMDvKmxNjErmxtB6>
 - 34 M. Khazaei и др., «Novel Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides», *Adv. Funct. Mater.*, т. 23, вып. 17, сс. 2185–2192, май 2013, doi: 10.1002/ADFM.201202502.

- 35 D. Ariyanti *и др.*, «Continuous Tubular Photoreactor with TiO₂ Nanoparticles Catalyst for Batik Industrial Wastewater Treatment», *Wastewater Treat. - Past Futur. Perspect. [Working Title]*, апр. 2024, doi: 10.5772/INTECHOPEN.1004898.
- 36 P. Zhang *и др.*, «Surface Ru-H Bipyridine Complexes-Grafted TiO₂ Nanohybrids for Efficient Photocatalytic CO₂ Methanation», *J. Am. Chem. Soc.*, т. 145, вып. 10, сс. 5769–5777, мар. 2023, doi: 10.1021/JACS.2C12632/SUPPL_FILE/JA2C12632_SI_001.PDF.
- 37 L. N. Wang и J. L. Luo, «Formation of hydroxyapatite coating on anodic titanium dioxide nanotubes via an efficient dipping treatment», *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, т. 42, вып. 11, сс. 3255–3264, ноя. 2011, doi: 10.1007/S11661-010-0484-Z/METRICS.
- 38 F. Haque, A. Blanchard, B. Laipply, и X. Dong, «Visible-Light-Activated TiO₂-Based Photocatalysts for the Inactivation of Pathogenic Bacteria», *Catal. 2024, Vol. 14, Page 855*, т. 14, вып. 12, с. 855, ноя. 2024, doi: 10.3390/CATAL14120855.
- 39 В. Д. Тембо и Е. В. Щитовская, «Фотокаталитические свойства наноструктурированных оксидных покрытий на титане», *ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ*, т. 86, вып. 2, сс. 115–118, 2022, doi: 10.18411/TRNIO-06-2022-81.
- 40 «https://studref.com/623428/matematika_himiya_fizik/vysokorazreshayuschaya_elektronnaya_mikroskopiya».
- 41 «<https://sci.kz/struktura/laboratorii/laboratoriya-epr-spektroskopii-imeni-yu-v-gorelkinskogo.html>».

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А – Тезис конференции Тезис опубликован в сборнике международной научной конференции «ФАРАБИ ӘЛЕМІ» для молодых ученых и студентов

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті
Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби
Al-Farabi Kazakh National University



Физика-техникалық факультет
Физико-технический факультет
Faculty of Physics and Technology

Студенттер мен жас ғалымдардың
«ФАРАБИ ӘЛЕМІ»
атты халықаралық ғылыми конференциясы

ТЕЗИСТЕР ЖИНАҒЫ СБОРНИК ТЕЗИСОВ BOOK OF ABSTRACTS

Международная научная конференция
студентов и молодых ученых
«ФАРАБИ ӘЛЕМІ»

International Scientific Conference of Students
and Young Scientists
«FARABI ALEMİ»

Алматы, 3-5 апреля 2025

Алматы
Қазақ университеті
2025

УДК 539.213

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОТРУБОК TiO₂ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНОДИРОВАНИЯ

Сайлаубекова А. С.
Научный руководитель: РНД, акад. наук Шенкелова А. К.
КазНТУ им. К. И. Сатпаева, Казахстан
e-mail: nks811@gmail.com

Рост потребности в возобновляемых источниках энергии привел к активным исследованиям в области наноматериалов. TiO₂ зарекомендовал себя как эффективный фотокатализатор благодаря исключительной коррозионной стойкости, высокой биосовместимости, подходящей ширине запрещенной зоны для расщепления воды и стабильных физико-химических характеристик [1,2].

В работе представлен процесс синтеза нанотрубок TiO₂ методом электрохимического анодирования [3]. Исследованы морфологические характеристики полученных образцов с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM). Полученные нанотрубки обладают регулярной структурой и высокой удельной поверхностью, что делает их перспективными для применения в фотокатализе и сенсорах [4,5].

Титановая фольга толщиной 0,1 мм подвергалась анодированию в двухэлектродной ячейке при постоянном напряжении 50-60 В в течение 2-3 часов. В качестве электролита использовался этиленгликоль с добавлением 0,7 мас.% NH₄F и 3,5 мас.% воды. После анодирования образцы промывались и подвергались термообработке при 450°C в течение 1 часа.

SEM-анализ подтвердил формирование упорядоченной нанотрубчатой структуры с открытыми торцами. Средний внешний диаметр нанотрубок составил - 133 нм, внутренний - 69 нм, длина — 1 мкм. Такие параметры обеспечивают большую активную поверхность, что делает нанотрубки подходящими для различных технологических применений.

Нанотрубки TiO₂, синтезированные методом электрохимического анодирования, продемонстрировали стабильную морфологию и высокую степень упорядоченности. Перспективные направления дальнейших исследований включают модификацию структуры нанотрубок для повышения их эффективности в фотокатализе и сенсорных устройствах.

Благодарности: Исследования были выполнены в рамках проекта ИРН АР19680604, при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

Литература

1. Moon S., Nagappagari L.R., Lee J., Lee H., Lee W., Lee K. Electrochemical Detection of 2,4,6-Trinitrofluorene Reduction in Aqueous Solution by Using Highly Ordered ID TiO₂ Nanotube Arrays // Mater. Today Commun. – 2020. – Vol. 25. – p. 101389. <https://doi.org/10.1016/j.mcomm.2020.101389>
2. An X., Hsu W., Rui L., Liu P., Li X. Application of a New Nano-TiO₂ Composite Antibacterial Agent in Nursing Management of Operating Room: Based on Real-Time Information Push Assistant System // Prev. Med. – 2023. – Vol. 172. – p. 107541. <https://doi.org/10.1016/j.ypmed.2023.107541>
3. Yin H., Liu H., Shen W.Z. The Large Diameter and Fast Growth of Self-Organized TiO₂ Nanotube Arrays Achieved via Electrochemical Anodization // Nanotechnology. – 2009. – Vol. 21. – p. 035601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/3/035601>
4. Ghani T., Mujahid M., Mahmood M., Zhang G., Nae S. Highly Ordered Combined Structure of Anodic TiO₂ Nanotubes and TiO₂ Nanoparticles Prepared by a Novel Route for Dye-Sensitized Solar Cells // J. Saudi Chem. Soc. – 2019. – Vol. 23. – p. 1231-1240. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2019.05.008>
5. Jankov J., Alarjeh M., Sahakian S., Baimenov A., Bernade M., Sakpova Z., Arzi S., Lyubchik S., Zhylbayeva N., Naurbayeva G., et al. Activated Carbon/Pectin Composite Enterosorbent for Human Protection from Intoxication with Xenobiotics Pb(II) and Sodium Dichloride // Molecules. – 2022. – Vol. 27. – p. 2296. <https://doi.org/10.3390/molecules27072296>

Приложение Б – Грамота конференции
Грамота за участие в международной конференции «ФАРАБИ ӘЛЕМІ» для
молодых ученых и студентов

 FARABI UNIVERSITY



ГРАМОТА

«ФАРАБИ ӘЛЕМІ» студенттер мен жас ғалымдардың
халықаралық ғылыми конференциясында

_____ факультеті
Физика - техникалық

Конденсацияланған күй физикасы және нанотехнология секциясы бойынша
қатысып, кәсіби шеберлік көрсеткен

Сайнаубекова Айнелъ Сызғанова
МАРАПАТТАЛАДЫ



Физика-техникалық
факультетінің деканы

Н.Ә. Бейсен

3-5 сәуір 2025 ж.

Приложение В – Сертификат Зимний Университет
Сертификат, за участие в Зимнем университете по инженерным наукам «Новые научные горизонты» в Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого



Приложение Г – Диплом победителя в Зимнем Университете
Диплом победителя Зимнего университета по инженерным наукам «Новые научные горизонты» в номинации «Основы лабораторных испытаний свойств материалов» в Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого

