

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ
БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

Тлектесова Дильназ Канатбековна

«Титан диоксиді наноөзекшелерін алу және қасиеттерін зерттеу»

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

6B07207 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру
бағдарламасы

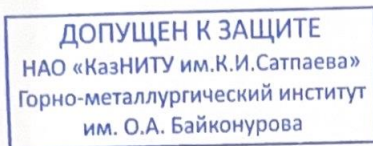
Алматы 2025

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ
БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы



ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ
МНЖИФ кафедра меңгерушісі
 Какимов У.К.
«05» 06 2025 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Титан диоксиді наноөзекшелерін алу және қасиеттерін зерттеу»

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану»

Орындаған:

Тлектесова Д.К.

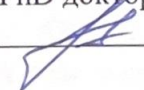
Пікір беруші:
Фотоэлектрлік құрылғылар
мен құбылыстар
зертханасының меңгерушісі,
ф.-м.ғ.к., профессор

 Дмитриева Е.А.



Ғылыми жетекші:

PhD докторы, аға оқытушы

 Алихайдарова Э.Ж.

Алматы 2025

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ
БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

БЕКІТЕМІН

«Материалтану,
нанотехнологиялар және
инженерлік физика»
кафедрасының меңгерушісі

 Какимов У.К.

«05» 06 2025 ж.

**Дипломдық жұмыс орындауға
ТАПСЫРМА**

Білім алушы: Тлектесова Дильназ Канатбековна

Тақырыбы: «Титан диоксиді наноөзекшелерін алу және қасиеттерін зерттеу»

Университет ректорының «29» қаңтар 2025 жылғы №26-П/Ө бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі «05» 06 2025 ж.

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

Титан диоксиді наноөзекшелерін синтездеу және зерттеу нәтижелері ұсынылған. Наноөзекшелер бетіне сферикалық TiO_2 нанобөлшектерін жағып, құрылымды модификациялау процесі зерттелді.

Ұсынылған негізгі әдебиет 31 атаудан тұрады.

1. Морозова А.Н // Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана .
2. Миннеханов А. // Фотоэлектронные процессы в наноструктурированных материалах на основе диоксида титана с парамагнитными центрами.

Дипломдық жұмысты дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлім атаулары, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескертулер
Әдеби шолу	04.01.2025-28.01.2025	
Тәжірибелік бөлім	29.01.2025-10.03.2025	
Зерттеу нәтижелері және оларды талдау	01.04.2025-20.04.2025	
Алдын-ала қорғау	29.04.2025	

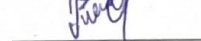
Дипломдық жұмыс (жоба) бөлімдерінің кеңесшілері мен норма
бақылаушының аяқталған жұмысқа (жобаға) қойған
қолтаңбалары (жұмысқа қарасты тараулардың нұсқаумен)

Бөлімдер атауы	Ғылыми жетекші, кеңесшілер (аты- жөні, тегі, ғылыми дәрежесі, атағы)	Қолтаңба қойылған мерзімі	Қолы
Әдеби шолу	Алихайдарова Э.Ж доктор PhD, аға оқытушы	28.01.2025	
Тәжірибелік бөлім	Алихайдарова Э.Ж доктор PhD, аға оқытушы	10.03.2025	
Зерттеу нәтижелері және оларды талдау	Алихайдарова Э.Ж доктор PhD, аға оқытушы	20.04.2025	
<u>Нормоконтролер</u>	Етиш Т.Е. Техника ғылымдарының магистрі	02.06.2025	

Ғылыми жетекшісі

 Алихайдарова Э.

Тапсырманы орындауға білім алушы

 Тлектесова Д.

Күні

« 05 » 06 - 2025

ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІНІҢ ПІКІРІ

«Дипломдық жұмыс» бойынша

Тлектесова Дильназ Канатбековна
6B07109- Инженерлік физика және материалтану

Тақырып: «Титан диоксиді наноөзекшелерін алу және қасиеттерін зерттеу»

Ұсынылған дипломдық жұмыс заманауи материалтану мен нанотехнология саласындағы маңызды және өзекті мәселеге арналған. Жұмыста титан диоксиді (TiO_2) негізіндегі наноқұрылымдарды гидротермиялық әдіспен синтездеу және олардың морфологиялық, құрылымдық және оптикалық қасиеттерін зерттеу қарастырылған.

Диплом жұмысында студент титан диоксиді наноөзекшелерінің қасиеттеріне синтез параметрлерінің әсерін зерттеп, алынған нәтижелерді нақты және сауатты талдаған. Эксперименттік әдістер орынды таңдалған, нәтижелер әдебиет деректерімен салыстырылып, тиісті қорытындылар жасалған.

Жұмыс барысында студент өзін ұқыпты, тиянақты және жауапкершілігі жоғары маман ретінде көрсетті. Барлық тапсырмаларды уақытында орындап, ғылыми жетекшінің ескертулері мен кеңестерін дұрыс қабылдап, нақты жұмыс жүргізді. Жеке бастамашылдық деңгейі аса жоғары болмағанымен, тұрақты еңбекқорлық пен орындаушылық бұл кемшілікті толықтырып отыр.

Жалпы, диплом жұмысы мазмұны мен сапасы жағынан бакалавр дәрежесіне қойылатын талаптарға толық сәйкес келеді және ғылыми-тәжірибелік құндылығы бар.

Жұмысты бағалау — 90% (өте жақсы). Тлектесова Дильназ Канатбековна 6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы бойынша бакалавр дәрежесін алуға лайық деп есептеймін.

Ғылыми жетекші:

PhD докторы, аға оқытушы

_____ Алихайдарова Э.Ж.

_____ (қолы)

« 05 » 06 2025 ж.

**Университеттің жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаменті
директорының ұқсастық есебіне талдау хаттамасы**

Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры көрсетілген еңбекке қатысты дайындалған Плагиаттың алдын алу және анықтау жүйесінің толық ұқсастық есебімен танысқанын мәлімдейді:

Автор: Тлектесова Дильназ Канатбековна

Тақырыбы: Титан диоксиді наноөзекшелерін алу және қасиеттерін зерттеу

Жетекшісі: Алихайдарова Э.Ж.

1-ұқсастық коэффициенті (30): 5,7

2-ұқсастық коэффициенті (5): 3

Дәйексөз (35): 0.1

Әріптерді ауыстыру: 35

Аралықтар: 0

Шағын кеңістіктер: 12

Ақ белгілер: 27

Ұқсастық есебін талдай отырып, Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры келесі шешімдерді мәлімдейді :

☒ Ғылыми еңбекте табылған ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді. Осыған байланысты жұмыс өз бетінше жазылған болып санала отырып, қорғауға жіберіледі.

☐ Осы жұмыстағы ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді, бірақ олардың шамадан тыс көптігі еңбектің құндылығына және автордың ғылыми жұмысты өзі жазғанына қатысты күмән тудырады. Осыған байланысты ұқсастықтарды шектеу мақсатында жұмыс қайта өңдеуге жіберілсін.

☐ Еңбекте анықталған ұқсастықтар жосықсыз және плагиаттың белгілері болып саналады немесе мәтіндері қасақана бұрмаланып плагиат белгілері жасырылған. Осыған байланысты жұмыс қорғауға жіберілмейді.

Негіздеме:

Күні

26.05.2025



Кафедра меңгерушісі

Какимов У.К.

КОЛ ТАҢБАСЫ КҮӨЛАНДЫРАМЫН
/ПОДПИСЬ ЗАВЕРИЮ
Ғылыми қатшы/Ученый секретарь
«Физика-техникалық институты» ЖШС
20.05.2020 20.05.2020
Мәсегүл Мәсегүлқызы

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	9
1	ДЕРЕКТЕРГЕ ӘДЕБИ ШОЛУ	11
1.1	TiO ₂ кристалдық құрылымы	11
1.2	Оптикалық қасиеттері	16
1.3	Титан диоксидінің нанокұрылымдарын алу әдістері	25
2	Тәжірибелік бөлім	33
2.1	Зерттеудің негізгі нысаны	33
2.2	TiO ₂ наноөзекшелері негізіндегі қабыршақтарды синтездеу және алу	33
2.3	TiO ₂ наноөзекшелерін зерттеу әдістері	35
2.4	Оптикалық қасиеттерін зерттеуге арналған құрылғылар	37
3	TiO ₂ қабыршақтарының оптикалық қасиеттеріне синтез шарттарының әсерін зерттеу	41
3.1	Алынатын қабыршақтар микроқұрылымына синтез шарттарының әсері	41
3.2	Титан диоксиді наноөзекшелері негізіндегі қабыршақтардың оптикалық қасиеттерін зерттеу	48
	ҚОРЫТЫНДЫ	54
	БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	55
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	56

АҢДАТПА

Дипломдық жұмыс жоғары дамыған беткі қабатқа ие, фотокатализ, сенсорика және күн батареяларында қолдануға перспективалы титан диоксиді (TiO_2) нанозекшелерін алу және зерттеуге арналған.

Жұмыста гидротермиялық әдіспен алынған титан диоксиді (TiO_2) нанозекшелерін синтездеу және зерттеу нәтижелері ұсынылған. Зерттеудің мақсаты – титан диоксидінің нанобөлшектерін синтездеп, олардың оптикалық және құрылымдық қасиеттерін зерттеу болды. Зерттеу нәтижесінде $180\text{ }^\circ\text{C}$ температурада және 24 сағат бойы өңдеу кезінде төсеме бетіне перпендикуляр бағытталған, жоғары кеуекті TiO_2 нанозекшелерінен құралған жұқа қабыршақтар түзілетіні анықталды. Алынған наноқұрылымдардың диаметрі 65–137 нм, ал биіктігі – 3,2–3,5 мкм аралығында.

Морфологиялық сипаттамалар сканерлейтін электрондық микроскопия (СЭМ) әдісімен зерттелді, ал меншікті беті азот адсорбциясына негізделген БЭТ әдісі арқылы анықталып, $29\text{ м}^2/\text{г}$ құрады. Оптикалық қасиеттері спектрофотометрия және люминесценттік талдау әдістерімен зерттелді. TiO_2 қабыршақтарының жұтылу максимумы 200 нм толқын ұзындығында байқалады. Қозған электрондардың өмір сүру уақыты есептелді.

Сонымен қатар, нанозекшелер бетіне сферикалық TiO_2 нанобөлшектерін жағып, құрылымды модификациялау процесі зерттелді. Мұндай композитті жүйенің меншікті беті $38\text{ м}^2/\text{г}$ -ге, ал кеуек көлемі $0,061\text{ см}^3/\text{г}$ -ге дейін артатыны анықталды (бастапқы құрылым үшін сәйкесінше $29\text{ м}^2/\text{г}$ және $0,042\text{ см}^3/\text{г}$).

Алынған нәтижелер гидротермиялық әдістің қажетті қасиеттерге ие TiO_2 наноқұрылымды қабыршақтарын алудағы тиімділігін растайды және олардың фотокатализ, сенсорика және нанотехнологияның басқа да бағыттарында қолданылу мүмкіндігін көрсетеді.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа посвящена получению и исследованию наностержней диоксида титана (TiO_2), обладающих высокоразвитой поверхностью и перспективных для применения в фотокатализе, сенсорике и солнечных элементах.

В работе представлены результаты по синтезу и исследованию наностержней диоксида титана (TiO_2), полученных гидротермальным методом. Целью исследования являлось Синтез наночастиц диоксида титана и исследование оптических и структурных свойств. Установлено, что при температуре 180°C и времени выдержки 24 часа формируются высокопористые пленки из наностержней TiO_2 , перпендикулярно ориентированных к поверхности подложки. Диаметр полученных наноструктур составляет 65–137 нм, высота - 3,2–3,5 мкм.

Морфологические характеристики исследованы с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а удельная поверхность определена методом БЭТ по адсорбции азота и составила $29 \text{ м}^2/\text{г}$. Оптические свойства изучены методами спектрофотометрии и люминесцентного анализа. Максимум поглощения пленок TiO_2 наблюдается на длине волны 200 нм. Проведены расчёты времени жизни возбужденных электронов.

Дополнительно исследована модификация структуры путем нанесения сферических наночастиц TiO_2 на поверхность наностержней. Установлено, что такая композитная система характеризуется увеличением удельной поверхности до $38 \text{ м}^2/\text{г}$ и объема пор до $0,061 \text{ см}^3/\text{г}$, по сравнению с исходной структурой ($29 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,042 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно).

Полученные результаты подтверждают эффективность гидротермального метода для получения наноструктурированных пленок TiO_2 с заданными свойствами и открывают перспективы их применения в области фотокатализа, сенсорики и других направлениях нанотехнологий.

ABSTRACT

This thesis is dedicated to the synthesis and investigation of titanium dioxide (TiO_2) nanorods with a highly developed surface, which are promising for applications in photocatalysis, sensing, and solar cells.

The work presents the results of the synthesis and study of TiO_2 nanorods obtained by the hydrothermal method. The aim of the research was to synthesize titanium dioxide nanoparticles and investigate their optical and structural properties. It was established that at a temperature of 180 °C and a treatment duration of 24 hours, highly porous films composed of vertically aligned TiO_2 nanorods are formed on the substrate surface. The diameter of the resulting nanostructures ranges from 65 to 137 nm, with heights between 3.2 and 3.5 μm .

The morphological characteristics were analyzed using scanning electron microscopy (SEM), and the specific surface area was determined using the BET method based on nitrogen adsorption, amounting to 29 m^2/g . The optical properties were studied using spectrophotometry and luminescence analysis. The maximum absorption of TiO_2 films was observed at a wavelength of 200 nm. Calculations of the excited electron lifetime were also conducted.

Additionally, structural modification was carried out by depositing spherical TiO_2 nanoparticles onto the surface of the nanorods. It was found that this composite system exhibits an increased specific surface area of up to 38 m^2/g and a pore volume of 0.061 cm^3/g , compared to the original structure (29 m^2/g and 0.042 cm^3/g , respectively).

The obtained results confirm the effectiveness of the hydrothermal method for producing nanostructured TiO_2 films with tailored properties and highlight their potential applications in photocatalysis, sensing, and other areas of nanotechnology.

КІРІСПЕ

Энергетикалық технологиялардың экологиялық тазалығы өте маңызды мәселе болып табылады, ол энергия көздерінің, оның ішінде күн энергиясының қайта қалпына келуіне үлкен көңіл бөлумен түсіндіріледі. Қазіргі уақытта күн энергиясы әр түрлі мақсаттарда қолданылуда, олардың ең негізгісі және ең маңыздысы ол – электр энергиясын өндіру. Күн энергиясын пайдаланудың үлкен артықшылықтары бар. Бұл таза және сенімді энергия көзі күн энергетикасына үлкен потенциал және зор болашақ көрсетуде. Бүгінгі күнде әлемде өндірілетін электр энергиясының тек 1% төмені ғана күн энергиясының көзінен туған. Күн батареяларын пайдаланғанда күн энергиясы тікелей электр энергиясына түрленеді.

Алайда, мұндай түрлендіргіштер дәстүрлі ғана емес, сонымен қатар басқа да қайта қалпына келетін альтернативті энергия көздерімен салыстырғанда фотовольтаикалық бәсекеге қабілеттілігін көрсете алмайды. Бұл күн элементтері сонымен қатар өте қымбат болуына байланысты арзан күн фотоэлементтерінің жаңа түрін жасап шығару үшін органикалық материалдарға деген қызығушылық тек артуда. Органикалық қосылыстар құрамында сирек кездесетін химиялық элементтер болмағандықтан олар технологиялық тиімді және бейорганикалық материалдарға қарағанда арзан болады.

Күн элементтерін алу үшін басқа фотоактивті материалдармен салыстырғанда титан диоксиді өзінің салыстырмалы арзан, қол жетімді, тұрақты және функционалдылығы арқасында, сонымен қатар синтез бен шығу табиғатына байланысты түрлі құрылымдар алуға мүмкіндік беретіні үшін көптеген ғылыми зерттеушілердің назарын өзіне аударуда. Мысалы, золь-гель тұндыру әдісі арқылы титан диоксиді нанобөлшектерін алуға, электрохимиялық анодтау әдісі арқылы нанотүтікшелерін, ал гидротермиялық синтез әдісі арқылы әрі нанобөлшектер, әрі наноөзекшелер алуға мүмкіндік бар.

Ғалымдардың соңғы жұмыстарына сүйенсек, аса жұқа активті қабаттың жарық жұту белсенділігін арттыру мақсатында TiO_2 нанобөлшектері қолданылуда. Нанобөлшектер маңайындағы электромагниттік өріс әсері экситонның диссоциациялану мүмкіншілігін артады. Сонымен қатар шашырау есебінен жұтылған фотондар саны да артады. Нанобөлшектердің оптикалық қасиеттері олардың өлшемдеріне байланысты болғандықтан мұндай күн ұяшығының түрлі электромагниттік спектр облысындағы жұтылуды максимум дәрежеге жеткізудің «реттеу» мүмкіншілігі пайда болады. Метал нанобөлшектерін пайдалану фотондардың жұтылу және экситондардың диссоциациялану көрсеткіштерін арттырды.

Титан диоксидінің нанобөлшектеріне қарағанда наноөзекшелер бірқатар артықшылықтарға ие. Ол біріншіден, TiO_2 нанобөлшектерінен дайындалған қабыршақтарда үш өлшемді электронды тасымалдану жүзеге асырылатындығымен түсіндіріледі. Осы арада, термиялық қыздыру нәтижесінде пайда болатын нанобөлшектер арасындағы байланыс электронның нанобөлшектен нанобөлшектекке өту мүмкіншілігіне әсер етеді. Нық орнықтаған

химиялық байланыстар электронның тасымалдану эффективтілігінің төмендеуіне әкеліп соқтырады. Наноөзекшелерді пайдалану кезінде электрондардың түтікше қабырғалары бойымен бір өлшемді тасымалдануы байқалады. Бұл зарядтардың генерациялау орталықтарынан электрондардың электродтарға тасымалдану уақытын азайтады, сонымен қатар, электродтарды дұрыс конструкциялау кезінде электрондардың тасымалдауына кері әсерін тигізетін кемтіктердің саны аз болады. Екіншіден, титан диоксиді наноөзекшелері жоғары беттік ауданға ие.

Титан диоксиді наноөзекшелері бір өлшемді электронды тасымалдауға ие болашағы зор материалға жатады. Оның негізгі артықшылығы наноөзекшелерді өткізу қабаты бар FTO шыныларында синтездеу мүмкіншілігінің болуында және бұл мүмкіншілік жартылай өткізгіш/FTO шекарасындағы шығындарды азайтады. Сонымен қатар, наноөзекшелер жоғарғы беттік ауданға ие.

Осыдан, титан диоксиді наноөзекшелерінің сипаттама көрсеткіштерін жақсарту үшін TiO_2 қабыршағының нанокеуекті құрылымын оңтайландыру өзекті мәселе болып табылады.

Дипломдық жұмыстың мақсаты титан диоксиді наноөзекшелерін синтездеу, оптикалық және құрылымдық қасиеттерін зерттеу.

Дипломды орындау барысында қойылатын негізгі міндеттер:

- титан диоксиді наноөзекшелерінің кеуекті құрылымын гидротермиялық әдіс көмегімен синтездеу;
- синтездеу шарттарының наноқұрылым геометриясына әсерін анықтау;
- титан диоксиді наноөзекшелерінің оптикалық қасиеттерін зерттеу.

Зерттеудің негізгі нысаны: гидротермиялық синтез әдісі арқылы алынған титан диоксиді наноөзекшелері.

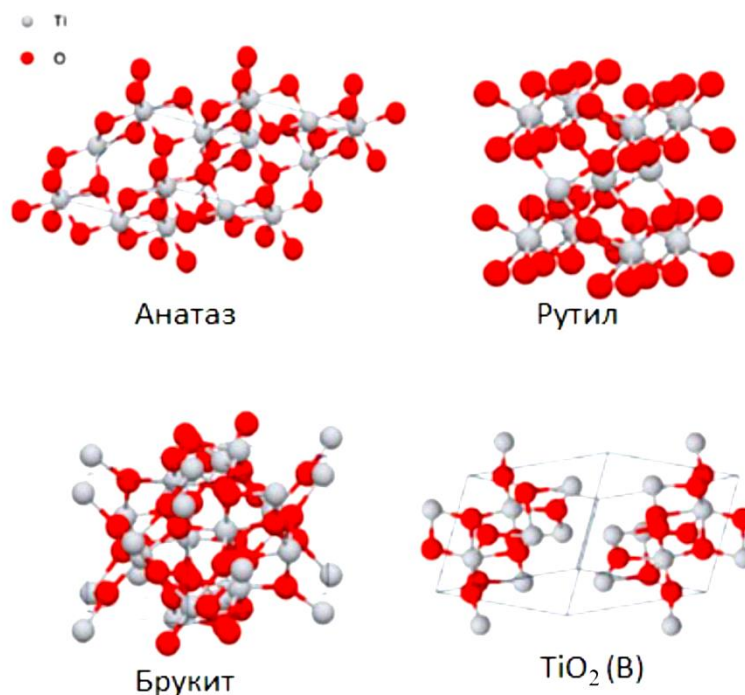
Зерттеу әдістері: эксперименттік зерттеулер электронды микроскопия (сканерлеуші электронды микроскопия), оптикалық спектроскопия, сонымен қатар қабыршақтардың беттік ауданын анықтау БЭТ әдісі арқылы жүргізілді.

1. ДЕРЕКТЕРГЕ ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 TiO_2 кристалдық құрылымы

Титан диоксиді өзінің бірегей физика-химиялық қасиеттеріне, сондай-ақ тұрақтылығына, уыттылығына, төмен құнына және қолжетімділігіне байланысты ондаған жылдар бойы кеңінен қолданылатын материалдардың бірі болып табылады. Бұл ретте оған деген қызығушылық әліде үлкен, әсіресе наноиндустрияны дамыту және фотокатализде, күн энергетикасында, газ сенсорикасында және басқа да салаларда титан диоксиді негізінде наноматериалдарды қолдану мүмкіндігіне байланысты.

Титан диоксиді төрт негізгі кристалды нысанда бар: тұрақты рутил (тетрагональді), метастабильді анатаз (тетрагональді), брукит (ромбоэдрикалық) және $\text{TiO}_2\text{-B}$ (моноклинді). 1-суретте TiO_2 -нің түрлі нысандары берілген. Жақсы термиялық тұрақтылықты көрсететін $\text{TiO}_2\text{-B}$ алғаш рет 1980 жылы ион алмасу және термиялық өңдеу арқылы Банфилдпен дайындалған және 800 °C температурада анатазға айналдыры алатыны белгілі болды [1]. Ұнтақ немесе жұқа қабыршақ түріндегі брукит анатазға қарағанда жақсы тұрақтылық пен жақсы фотокаталитикалық белсенділікті көрсетеді [2]. Жоғарыда аталған барлық нысандардың TiO_6 бұрмаланған формасы болады. Титан иондары оттегінің алты ионымен үйлестірілетін октаэдрикалық геометрия. Анатаздық нысаны TiO_6 -дан тұрады. Бұрыштары ортақ, ал рутилдік пішінде жиектер ортақ, ал брукит түрінде бұрыштар да, жиектер де ортақ болатын октаэдрлік бірліктер. Рутил фазасы, әдетте, титанның барлық түрлерінің ішіндегі ең тұрақты фаза болып саналады, бірақ наноөлшемді өлшемдерде брукит және анатаз фазалары тұрақтырақ болып саналады. Соңғысының жоғары тұрақтылығы төменгі беттік энергияларға жатқызылғанымен, бұл кейде әдебиеттерде даулы болып табылады. Әдетте гидротермиялық әдіспен алынатын таза TiO_2 -нің тағы бір кристалдық фазасы $\text{TiO}_2\text{-B}$ болып табылады. Бұл фаза төменгі тығыздықпен және жоғары меншікті сыйымдылықпен, сондай-ақ ашық құрылымдық шеңбермен сипатталады. Жоғарыда аталған қасиеттер TiO_2 -ні энергияны түрлендіру, фотокатализ, сақтау және күн батареяларында қолдану үшін тамаша үміткер етеді.



1 сурет - TiO₂-нің әртүрлі кристалдық формалары

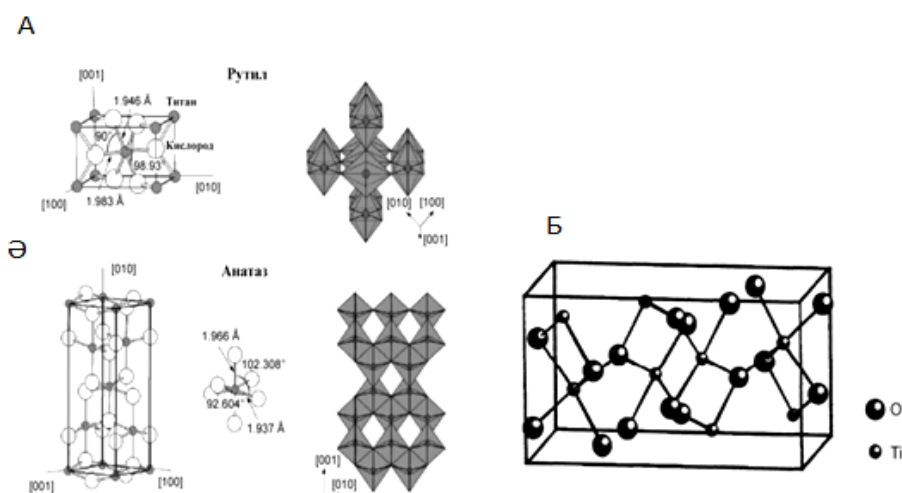
TiO₂ жұқа қабықшалары үш кристалдық фазадан тұрады: брукит, рутил және анатаз. Олардың құрылымы әртүрлі, бірақ химиялық құрамы бірдей. Бұл шолуда тек үш негізгі кристалдық құрылымдар қарастырылады: анатаз, рутил және брукит, сипаттамалары 1 кестеде келтірілген.

1 кесте - Кристалдық құрылымның сипаттамалары TiO₂

Параметр	Анатаз	Рутил	Брукит
Кристаллдық структура	Тетрагональді	Тетрагональді	Ромбты
Элементарлық тордың параметрлері, нм	a=0,3784 c=0,9515	a=0,45936 c=0,29587	a=0,9184 b=0,5447 c=0,5154
Ұяшықтағы бірліктердің саны	2	2	4
Кеңістіктік топ	L4/amd	P4/mnm	Pbca
Тығыздық, г/см ³	3,79	4,13	3,99
Байланыс ұзындығы Ti-O ₂	0,1937(4) 0,1965(2)	0,1349(4) 0,1980(2)	0,187-0,204
Байланыс бұрышы O-Ti-O	77,7° 92,6°	81,2° 90,0°	77,0°-105°

Бұл полиморфтық модификациялардың кристалдық құрылымының негізі TiO_6 октаэдрлері болып табылады (1 суретті қараңыз). Октаэдрлер шыңдары немесе шеттері ортақ болатындай етіп орналастырылған. Анатазада бір октаэдрге 4 жалпы қабырға, рутил – 2 келеді [3]. Бұл олардың сипаттамаларының айырмашылығының себебі.

Брукит құрылымы бар титан диоксиді ромбтық кристалдық жүйеге жатады. Брукитте әр октаэдрдің екі көршісімен ортақ шеттері бар, олардың ұзындығы қалғандарымен салыстырғанда аз. Элементарлы ұяшық TiO_2 бірлігінен тұрады және TiO_6 октаэдрлерінен түзіледі. Брукит қарапайым ұяшықтың неғұрлым күрделі құрылымына, үлкен көлемге ие, сондай-ақ 3 қаралған форманың ең аз тығыздығы болып табылады және эксперименттік зерттеулер үшін жиі пайдаланылмайды [3].



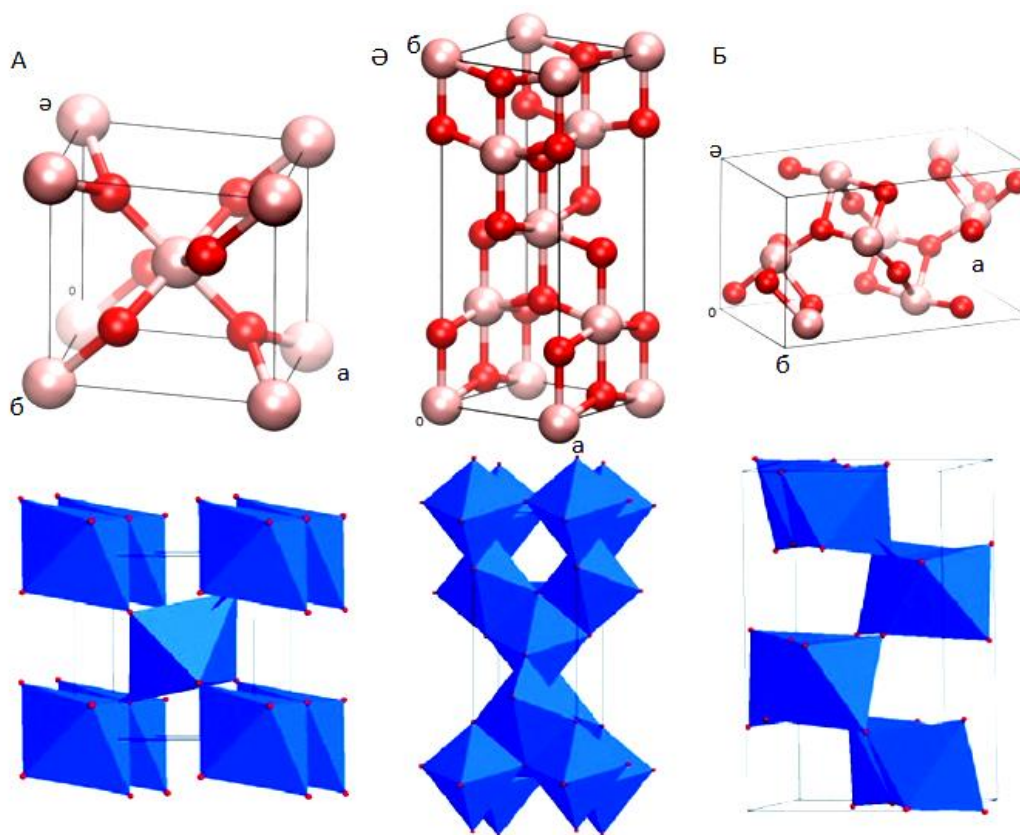
2 сурет - TiO_2 -нің кристалдық құрылымы: рутил (а), анатаз (ә) және брукит (б)

Термиялық өңдеу кезінде анатаз бен брукит сәйкесінше 400-1000 °C және ~750 °C температурада рутилге ауысады [4,5].

Титанның негізгі көзі және оның ең тұрақты түрі-рутил, 1803 жылы оның түсіне байланысты аталған (лат. rutilus-қызыл). Рутил табиғатта жиі кездесетін титан диоксидінің үш түрінің бірі, қалған екеуі-анатаз және брукит. Анатазды 1801 жылы француз минералогы Рене Джаст Гауи ашты және оның атын грек сөзінен алды анатаз - созылу (анатаз кристалының тік осі рутилдікінен ұзынырақ). Брукит 1825 жылы ашылды және ағылшын кристаллографы Генри Бруктың құрметіне аталды.

Барлық үш модификациядағы TiO_2 кристалының бірлік ұяшығы TiO_6 октаэдрінің сәл бұрмаланған конфигурациясында, алты оттегі атомымен (O^{2-}) қоршалған титан атомынан (Ti^{4+}) тұрады. Рутил, анатаз және брукиттің кристалдық торы берілген бұрмалану дәрежесімен және бір-біріне қатысты бірлік жасушаларының орналасуымен ажыратылады (1.1). Анатаз торы TiO_6 шыңдарымен байланысқан октаэдрлерден тұрады, бұл оның тетрагональды

құрылымында көрінеді. Рутилде октаэдрлер қабырғалармен байланысады, бұл сонымен қатар кристалдық тордың тетрагональды құрылымына әкеледі. Брукиттің орторомбтық құрылымы, өз кезегінде TiO_6 -ның октаэдрдінің шеттері мен шындары арқылы қосылуынан туындайды.



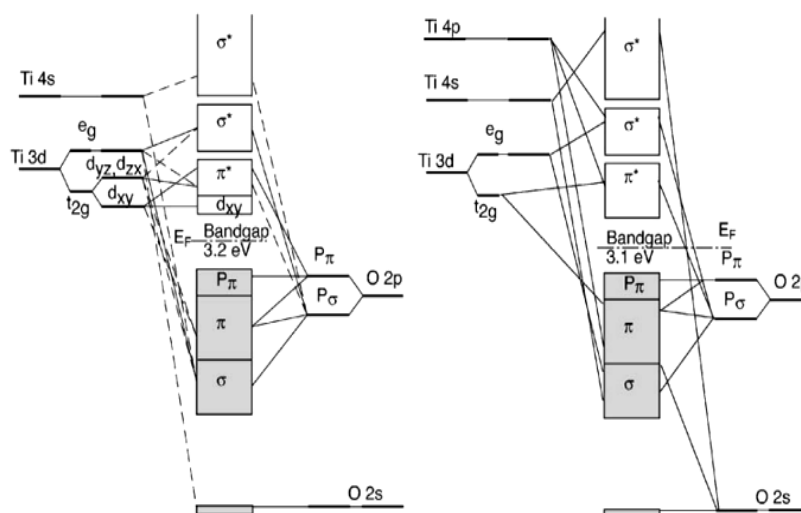
3 сурет - Рутил (а), анатаза (ä) және брукит (б) бірлік жасушалары. Төменгі жағында тиісті TiO_6 көп қырлылары орналасқан

TiO_2 -нің ең тұрақты модификациясы рутил болып табылады, ол жоғары сыну көрсеткішімен және шағылысуымен (альбеде) бірге осы затты пигмент ретінде практикалық қолдану үшін ең тартымды жағдайлар жасайды. Ал анатаз ұқсас қасиеттерді көрсетеді, бірақ тұрақсыз және температура ~ 1000 К-ге дейін жоғарылағанда ол рутилге айналады (TiO_2 рутилизация процесі) [6]. Бұл температура шегінің мәні үлгінің параметрлеріне байланысты, соның ішінде: кристаллиттер өлшемінен және нақты белгілі морфологиясы бар анатаз синтезіне мүмкіндік беретін қоспалардың болуынан. Анатаздың сыну көрсеткіші рутилге қарағанда төмен, бірақ жарыққа сезімтал, бұл фотокаталитикалық қолданбаларда маңызды.

Оттегі бос орындарының болуына байланысты TiO_2 титан диоксиді n типті металл оксидінің жартылай өткізгіші болып табылады. Оның өткізгіштігі жоғалған оттегінің мөлшеріне байланысты. Ол жоғары көрінетін мөлдірлікке, жоғары сыну көрсеткішіне және жоғары фотокаталитикалық тиімділікке ие [7]. Оның зарядты бөлу константасы жоғары және тыйым салынған аймақтың

энергетикалық ені үлкен (рутилдің тыйым салынған аймағының энергетикалық ені = 3,05 эВ). Бірегей химиялық және физикалық қасиеттеріне байланысты (TiO_2) фотоэлектрлік және электромеханикалық құрылғыларда қолданылады. TiO_2 нанобөлшектерінің түйіршік шекаралары тар, бұл заряд тасымалдаушылардың жылдам тасымалдануын қамтамасыз етеді. Алдыңғы зерттеулер TiO_2 нанобөлшектерінің көптеген белсенді орталықтарының арқасында, басқа нанобөлшектерге қарағанда фотокаталитикалық белсенділігі жоғары екенін көрсетті. TiO_2 қабыршағы жоғары беттік белсенділікке ие, бұл оны өнеркәсіпте бактерияға қарсы және өзін-өзі тазарту үшін қолайлы етеді. TiO_2 наноөзекшелерінің матрицалары Ti -төсемелері саңырауқұлаққа қарсы және бактерияға қарсы тиімділігін арттыру үшін фотокаталитикалық жабын ретінде пайдаланылуы мүмкін.

TiO_2 -нің анатаз және рутил түріндегі электрондық құрылымдары 4-суретте көрсетілген. TiO_2 валенттілік жолағын тиісінше $\text{Ti } 3d\text{--O } 2p \text{ } \sigma$ күйлері (байланыс $P\sigma$ орбитальдары), $\text{Ti } 3d\text{--O } 2p \text{ } \pi$ күйлері және $\text{O } P\pi$ күйлері (антибайланысатын орбитальдар) түзетін үш энергетикалық аймақтың жиынтығы ретінде қарастыруға болады. Рутилде де, анатазда да TiO_2 валенттілігінің ені шамамен 6 эВ. Кристалды модификациялардың екі түрі үшін де, өткізгіштік жолағы $\text{Ti } e_g$ және t_{2g} күйлері арқылы түзіледі [8;9]. Жалпы алғанда, орбитальдағы байланыстың күші осы байланыстың ұзындығына кері пропорционал. $\text{Ti}\text{--O}$ және $\text{O}\text{--O}$ байланыстарының ұзындығы рутил мен анатазға қарағанда брукитте ұзағырақ, бұл рутил жағдайында жолақ енінің төмендеуінен көрінеді. Көрсетілген параметрлер TiO_2 кристалдық модификацияларының басқа маңызды қасиеттерімен бірге кестеде келтірілген.



4 сурет - Молекулярлық орбитальдық диаграммалары анатазда (сол жақта) және рутилдн (оң жақта) [10] .

1.2 Оптикалық қасиеттері

Ең маңызды бейорганикалық қосылыстардың бірі – бірегей оптикалық сипаттамалары бар титан диоксиді, соның арқасында ғылым мен техниканың әртүрлі салаларында кеңінен қолданылады. Оның көрінетін спектрдегі жоғары мөлдірлігі, айқын сыну және шағылыстыру қасиеттері және ультракүлгін сәулелену кезіндегі фотокаталитикалық белсенділігі TiO_2 -ны фотондық технологиялар, күн энергиясы, оптикалық жабындар және сенсорлық құрылғылар үшін өте құнды материал етеді.

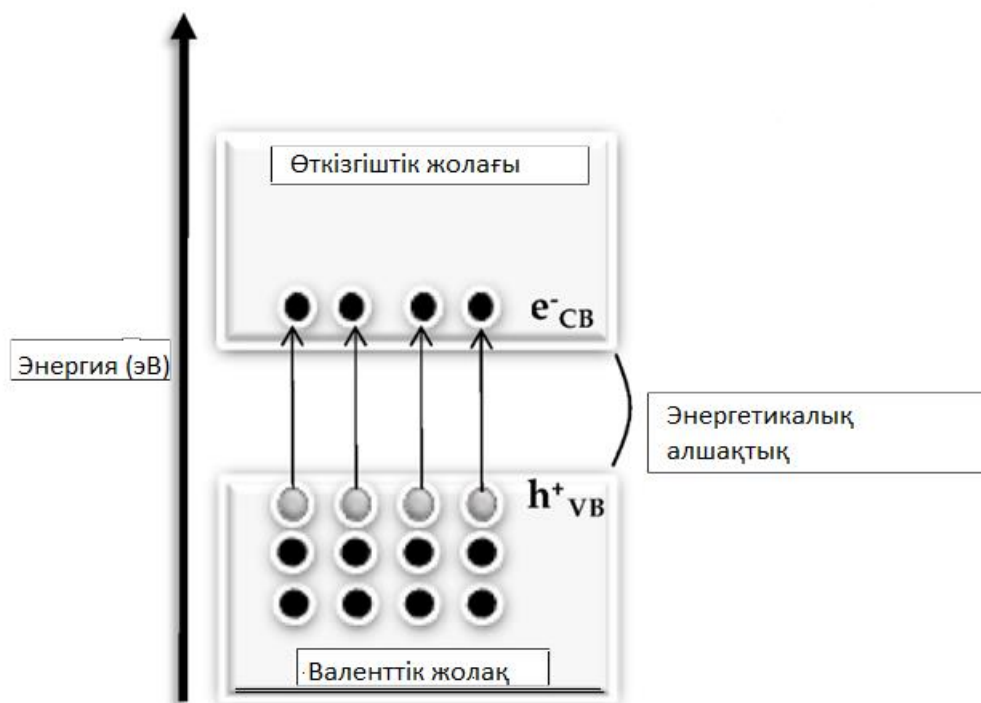
Титан диоксиді - жоғары сыну көрсеткіші бар ақ ұнтақ, оның орташа мәні рутилде 2,7 және анатазда 2,5. Сыну көрсеткіші металл оксидінің фотондарды шашырату қабілетінің өлшемі болып табылады. Бұл мағынада рутил, анатаз бен брукитке карағанда жарықты тиімдірек көрсетеді, бұл рутилді оңтайлы пигментке айналдырады. Бір қызығы, металл оксиді фотокатализде өте қажет қасиет болып табылатын ультракүлгін сәулелерді шашырату және сіңіру, жарыққа қатысты екі жақты әрекетті көрсетеді [11] .



5 сурет - Реагент түріндегі TiO_2 ұнтағы (анатаз, тазалық 99%).

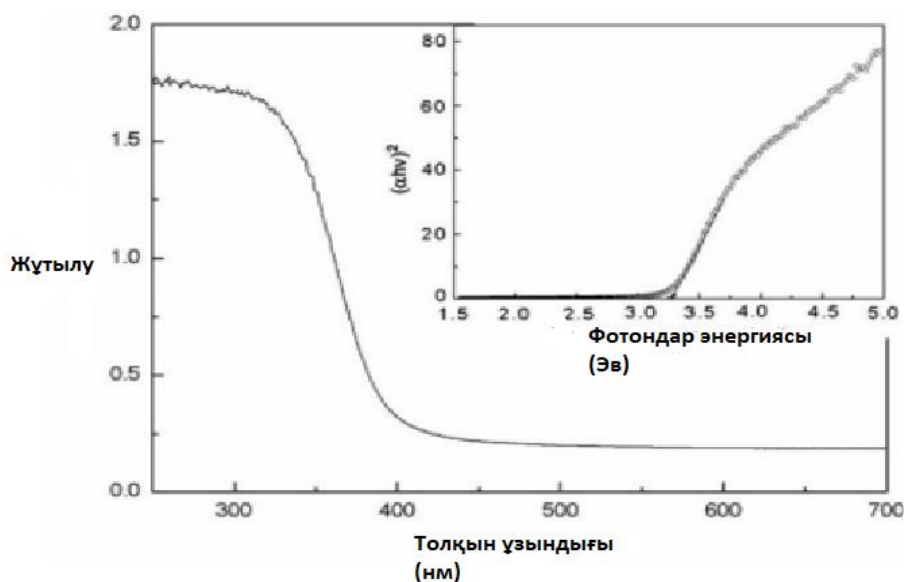
Ультракүлгін (УК) сәуленің астында металл оксиді өзінің фотоэлектрлік қасиеттеріне байланысты тотығу-тотықсыздану реакцияларын катализдеуге қабілетті қуатты жартылай өткізгіш болып табылады. Олар 6-суретте көрсетілгендей титанның таспа құрылымына жатады. Энергетикалық саңылау (ЭС) - валенттік электрондардың төменгі энергетикалық деңгейлерін алатын валенттік жолақ пен жоғары энергия деңгейлерін электрондардың көп санымен толтыруға болатын, өткізгіштік зонаның арасындағы аймақ. Тыйым салынған

аймақта электрондардың орналасуы үшін энергетикалық деңгейлері жоқ. ЭС мәні ультракүлгін фотондардың энергиясына тең немесе одан аз. Бұл аймақ электрондарды тасымалдауға кедергімен байланысты болуы мүмкін - жоғарырақ ЭС үшін, күштірек ультракүлгін сәулелер өткізгіштік аймағындағы энергия деңгейлеріне қозуын қамтамасыз ету үшін, валенттік аймақтағы электрондармен жұтылуы керек. Атап айтқанда, титан диоксиді рутил үшін 3,1 эВ және анатаз үшін 3,3 эВ ЭС мәндерін көрсетеді. TiO_2 -ні ультракүлгін сәулемен сәулелендіру арқылы электрондар валенттік аймақтағы негізгі күйден өткізгіштік зонасында қозған күйге (e^-_{CB}) ауысады, бұл валенттік аймақта (h^+_{VB}) оң саңылаулардың пайда болуына әкеледі. Осыдан кейін катализатор бетіне адсорбцияланған су және оттегі сияқты молекулалар тотығу-тотықсыздану реакцияларына түсе алады. Тотығу валенттік аймақта h^+_{VB} электрон акцепторлары арқылы жүреді, ал тотықсыздану өткізгіштік зонада, жоғары фотоэлектрондар арқылы жүреді, (e^-_{CB}).



6 сурет - Ультракүлгін (УК) сәуленің әсерінен TiO_2 -дегі фотоэлектрхимиялық құбылыстар.

Кең тыйым салынған аймаққа ерекше назар аудару керек, TiO_2 кең тыйым салынған аймақты жартылай өткізгіш болып табылады. Әдеби деректерге сәйкес анатаз құрылымы үшін жолақ ені 3,2 эВ, брукит – 3,3 эВ, рутил – 3,0 эВ. 7-суретте анатаз құрылымы бар TiO_2 жұтылу спектрі көрсетілген [12].



7 сурет - Анатаз құрылымымен TiO_2 жұтылу спектрі.

7 суреттен көрініп тұрғандай, титан диоксидінің жұтылу спектрі күн радиациясының ультракүлгін аймағымен шектелген. Сондықтан таза TiO_2 , толқын ұзындығы 400 нм-ден аз ультракүлгін сәулемен сәулеленгенде ғана фотокаталитикалық белсенділікті көрсетеді. Күн спектрінде ультракүлгін сәуленің үлесі 7%-дан аспайды [13]. Көрінетін сәулелену энергиясын пайдалану үшін TiO_2 жұтылу спектрі кеңейту қажет. Бұл фотокаталитикалық процестерді жүзеге асыру үшін күн радиациясын пайдалануға мүмкіндік беретін еді [5].

TiO_2 қолдану салаларының ішінде, қазіргі таңда ең үлкен қызығушылық, оның негізіндегі құрылғылардың көмегімен қоршаған ортаны фотокаталитикалық тазарту болып табылады. Бұл ең алдымен белсенді зат ретінде TiO_2 -нің қолжетімді болуымен, сонымен қатар барлық жерде, әсіресе өнеркәсібі дамыған елдерде өсіп келе жатқан экологиялық проблемалармен байланысты. Сонымен қатар, TiO_2 басқа жартылай өткізгіш фотокатализаторлармен (ZnO , ZrO_2 , CdS , WO_3 , MoS_2 , Fe_2O_3 және т.б.) салыстырғанда тиімдірек және уақыт өте тұрақты болып шықты. Фотокатализ механизмін толығырақ қарастырайық.

2 кесте - TiO_2 -ның физика-химиялық қасиеттеріне негізделген қолданылуы

Санат	TiO_2 қасиеті	Қолданылуы
Пигмент	Көрінетін спектрде сыну көрсеткішінің жоғары болуына байланысты ашық ақ түс пен мөлдір еместік	Бояу-жабу және тағам өнеркәсібі (бояғыш E171), фармацевтика, косметика, қағаз өндірісі

Санат	TiO ₂ қасиеті	Қолданылуы
Зарарсыздандыру	TiO ₂ фотокаталитикалық белсенділігі УФ- сәулелену әсерінен бетінің өзін-өзі тазартуға және дезинфекциялауға әкеледі	Медициналық құрылғылар, тағам өнеркәсібі, ауа сүзу жүйелері, гигиеналық таза беттер
Суды және ауаны тазарту	TiO ₂ фотокаталитикалық белсенділігі УФ- сәулелену әсерінен судағы немесе ауадағы органикалық қоспаларды тотығуға әкеледі	Ауыз су өндірісі, ағынды суларды тазарту, ағынды тазарту және ауа сүзу жүйелері
Супергидрофильділік	Су үшін байланыс бұрышын ~0-ге дейін төмендету TiO ₂ бетінде ОН-топтарының адсорбциясы нәтижесінде жүзеге асады	Будың жиналуына қарсы әйнектер, өзін-өзі тазартатын терезелер
Газдық сенсорлар	Адсорбцияланған газдардың қатысуында кедергінің өзгеруі	Шығарылған газдардың концентрациясын бақылау
Күн батареялары	Адсорбцияланған бояғыш молекулалары жарықты жұтудың көрінетін спектрге дейінгі диапазонын кеңейтеді	DSSC (бояғышпен сезгіштендірілген күн элементтері) – Гретцелл ұяшықтары

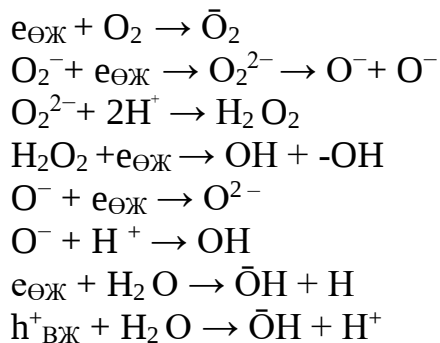
Фотокатализ, анықтамасы бойынша, жарық кванттарын сіңіретін және реагенттердің химиялық түрленуіне қатысатын, олармен қайта-қайта аралық әрекеттесетін және әрбір циклден кейін олардың құрамын қалпына келтіретін заттардың (фотокатализаторлардың) қатысуымен жарықтандыру әсерінен химиялық реакциялардың жылдамдығының немесе қозуының өзгеруі [14].

Титан диоксиді жартылай өткізгіш болып табылады, сондықтан TiO₂-дегі фотокаталитикалық реакциялар жүруі үшін қажетті энергия оның жолақ саңылауынан үлкен немесе оған тең болуы керек. Шамамен 3,2 эВ жолақ

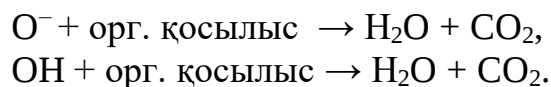
саңылауы бар анатаз жағдайында жарықтың толқын ұзындығы 390 нм-ден аз болуы керек (спектрдің УК аймағы). Бұл жағдайда электронның e^- валенттік зонадан өткізгіштік аймағына қозуы және валенттік аймақта h^+ саңылауының генерациясы жүреді:

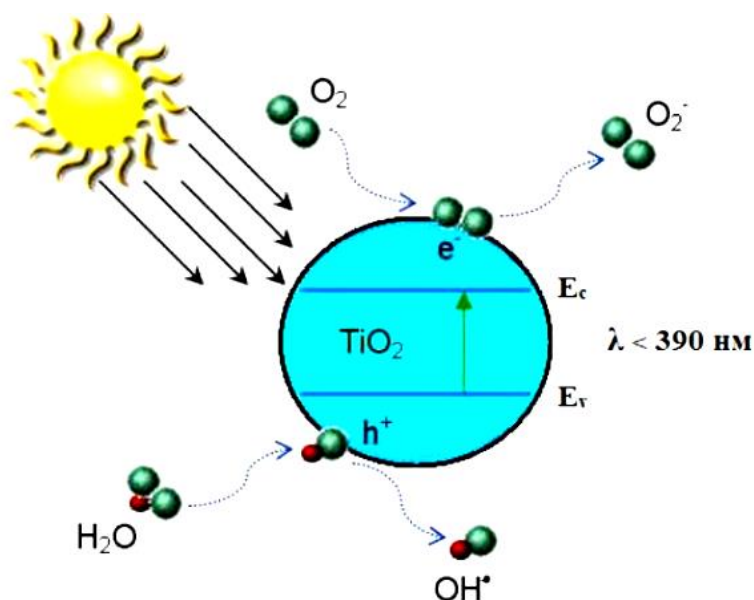


Бұл заряд тасымалдаушылары бос күйге өтеді (электрон Ti^{4+} катиондары мен O^{2-} аниондарынан тұратын кристалдық тор бойымен қозғалады) және олар не бөлшек бетіне жетуі мүмкін, не Ti^{3+} және O^- типтес тұзақтарға түсіп қалуы мүмкін, не қайта бірігуі мүмкін. TiO_2 бетіне жеткен электрондар мен кемтіктер өте реакцияға қабілетті болып табылады және қоршаған ортада оттегі мен су молекулалары болған жағдайда келесі тотығу-тотықсыздану реакцияларының каскадын индукциялайды [15,16]: $\bullet OH + \cdot OH$



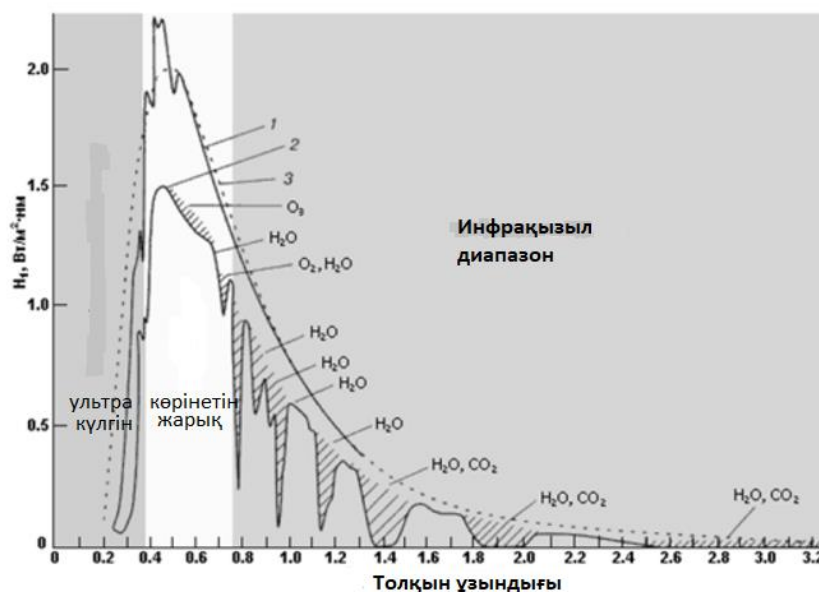
Кейбір осы процестер сызбалық түрде 8 суретте көрсетілген. Пайда болатын O^- және $\cdot OH$ молекулалары - фотокаталитикалық тазару жұмысын қамтамасыз ететін химиялық белсенді қосылыстар. Олардың қатысуымен органикалық ластаушы молекулалар, сондай-ақ вирустар мен бактериялар су мен көмірқышқыл газының бейтарап молекулаларына дейін тотығады.





8 сурет - TiO_2 бөлшегіндегі фотокатализдің схемалық диаграммасы

Титан диоксидін фотокатализатор ретінде қолданғанда, белсенді нанобөлшектердің қоршаған ортамен (мысалы, сумен) араласу ықтималдығына байланысты оны толық иммобилизациялау қажет. Бұл мәселе TiO_2 ұнтағын шыны, тот баспайтын болат, активтелген көмір, құм және басқа да бейорганикалық материалдар сияқты тірекке жағу арқылы сәтті шешіледі. TiO_2 -ні тіректерге жағудың көптеген әдістері бар, бірақ барлығының мақсаты - материалдық шығындарды азайта отырып, жоғары белсенді әрі тұрақты жұқа қабат құру. Егер TiO_2 өткізгіш бетке жағылса, фотокаталитикалық реакцияларды потенциал беру арқылы бақылауға мүмкіндік туады. Сыртқы кернеу фотокатализ тиімділігін айтарлықтай арттырады, өйткені ол TiO_2 бетінен артқы контактқа (катодқа) фотоиндуцирленген электрондардың өтуін қамтамасыз етеді, бұл зарядтың кеңістікте бөлінуіне алып келеді.



9 сурет - Теңіз деңгейіндегі күн радиациясының спектрі

Титан диоксидін фотоактивті зат ретінде практикалық қолданудың негізгі шектеулерінің бірі - фотоиндуцирленген зарядтардың жоғары рекомбинация жылдамдығымен қатар, оның тыйым салынған аймағының кең болуына байланысты УФ-сәулеленуді қажет етуі. Күн сәулесі еркін заряд тасымалдаушыларды тиімді генерациялау үшін жарамсыз, өйткені оның спектрінде УФ-сәулелерінің үлесі өте аз (шамамен 5% кванттар саны бойынша). 9-суретте теңіз деңгейінде табиғи УФ-сәулеленудің жеткіліксіздігін көрсететін диаграмма берілген.

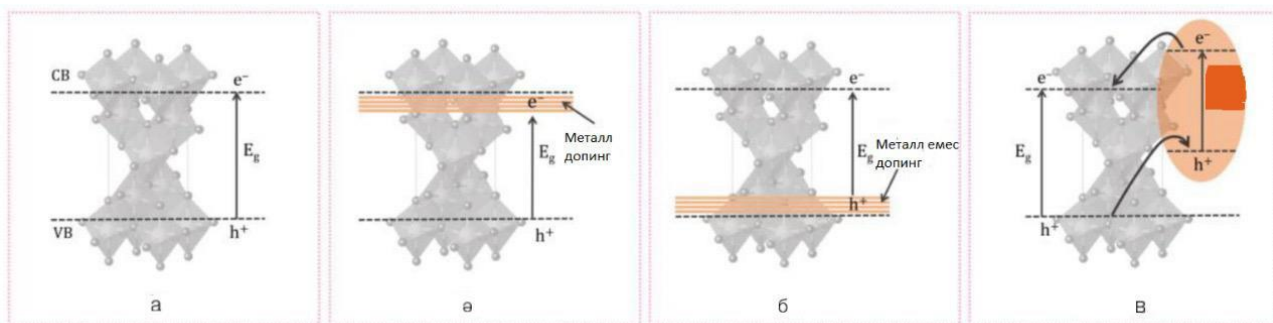
Осылайша, органикалық ластаушыларды титан диоксиді бетінде фотокаталитикалық ыдырату арқылы тазарту құрылғысын тиімді жасау үшін құрылымға УК шамын енгізу қажет. Бұл тәсілдің кемшіліктері айқын -УК шамдарының экологияға зиянды болуы, оларды жиі ауыстыру қажеттілігі, сондай-ақ құрылғының құны мен қызмет көрсету шығындарының артуы. Осыған байланысты TiO_2 -тың жарықты жұту спектрін көрінетін аймаққа дейін кеңейту мүмкіндігі өте перспективалы болып табылады, бұл тегін әрі жаңартылатын күн энергиясын пайдалануға жол ашады. Бұл үшін TiO_2 құрылымына әртүрлі модификациялар енгізіледі, олар тыйым салынған аймақтың енін тиімді түрде "азайтады". Осы мақсатта негізінен легирлеу әдісі қолданылады [10].

Легирлеу әдісі

Соңғы эксперименттік және теориялық зерттеулерде TiO_2 -нің оптикалық қасиеттерін жақсарту, оның фотосезімталдығын арттыру және оның беткі, шекаралық және микроструктуралық сипаттамалары мен фотоэлектрлік қасиеттерін анықтайтын механизмдер арасындағы өзара байланысты анықтау бойынша жұмыстар жүргізілді. TiO_2 -ның оптикалық қасиеттерін жақсартудың

әдеттегі стратегиялары - элементтермен легирлеу, басқа жартылай өткізгіштермен біріктіріп гетероқосылыстар түзу, белгілі бір морфологиясы бар нанокұрылымдарды синтездеу, органикалық бояғыштар, металл нанокұрылымдары немесе металл кешендерін пайдаланып беткі сезімталдандыру арқылы оптикалық сипаттамаларды арттыру және т.б. [17].

Легирлеу әдісі жартылай өткізгіш материалға қоспаларды әдейі енгізу ретінде түсіндіріледі (10-сурет). Көрінетін жарық аясында TiO_2 -ің каталитикалық белсенділігін арттыру үшін металдармен/бейметалдармен легирленген TiO_2 құрылымдары кеңінен зерттелді [18]. Металл/бейметалл қоспаларын енгізу оттектік вакансиялар санын арттырып, тыйым салынған аймақтың энергиясын төмендетеді, бұл өз кезегінде фотокаталитикалық белсенділікті арттырады. Бұл әдіс тұрмыстық және өндірістік ағын суларды тазарту кезінде органикалық қосылыстарды көрінетін және ультракүлгін сәулелену әсерінен ыдырату үшін тиімді болуы мүмкін. Легирленген металл TiO_2 катализаторларын алу үшін Pd, Pt, Au, Ag, Ce, Sr, V сияқты көптеген түрлі металдар қолданылған.



10 сурет - Фотоиндукцияланған e^- және h^+ генерациясының суреті (а) таза TiO_2 , (б) металл қоспасы бар TiO_2 , (б) металл қоспалары бар TiO_2 және (в) TiO_2 металл оксидтерімен конъюгациясы

Синтезде жиі қолданылатын золь-гель әдісі кезінде фотокатализатор Fe, Ni, Cr, V, La, Nd және Sm сияқты металдармен легирленеді. Золь-гель процесі - наномөлшерлі материалдарды алудың әмбебап әдістерінің бірі. Белсенді легирлеуші қоспаны енгізу легирленетін элементке тасымалдаушымен тікелей әрекеттесуге мүмкіндік береді, сондықтан алынған материал каталитикалық немесе фотокаталитикалық қасиеттерге ие болады. Металл нанобөлшектері TiO_2 -ге легирленген кезде, тыйым салынған аймаққа жақын жерде жаңа энергетикалық деңгей немесе аймақаралық күй түзіледі, бұл легирлеуші металл иондарының жартылай толтырылған в орбиталдарынан туындайды, нәтижесінде электрондық құрылым өзгеріп, тыйым салынған аймақтың ені азаяды (10 а-сурет).

Метал иондарымен легирлеу TiO_2 -ың энергетикалық саңылауын азайтса да, жоғарыда аталған метал иондары электрондар мен тесіктердің рекомбинация орталықтары ретінде әрекет етуі мүмкін, бұл өз кезегінде TiO_2 -ң

жалпы белсенділігін төмендетеді [19]. Соңғы жылдары C, N, P, S және B сияқты бейметалдар TiO_2 -нің тыйым салынған аймағын қалағандай тарылту үшін ең жақсы үміткерлер болып табылады. Бейметалмен легирленген TiO_2 көрінетін жарық сәулеленуінде айтарлықтай каталитикалық белсенділік көрсететіні дәлелденген. Кейбір зерттеушілер TiO_2 -нің бейметал иондарымен легирленуінің металдармен салыстырғанда фотокаталитикалық тиімділікті арттыратынын көрсеткен. Катиондармен легирлеу фотокатализаторлардың морфологиясын және фотокаталитикалық белсенділігін өзгертеді. Сонымен қатар, ол фотокатализатордың электрондық құрылымына да әсер етеді. Әртүрлі бейметалдар, соның ішінде N, C, S, F, B және т.б., легирлеуші қоспалар ретінде қолданылады және соңғы зерттеулерде үмітті нәтижелер көрсетті. TiO_2 -і азотпен легирлеу тыйым салынған аймақты тарылтуға және электрон-тілек жұптарының ауысу механизміне ықпал ету қабілетіне байланысты үлкен назар аударды (10 ә-сурет). Нәтижесінде, азот, көміртек, күкірт немесе бор сияқты жеңіл элементтермен легирлеу кезінде TiO_2 ауыстыру сайттарында аз атомдық нөмірі бар және тиімді ядролық заряды аз элементтер тыйым салынған аймақтағы жоғары локализацияланған энергетикалық деңгейде пайда болады. TiO_2 -і көміртегімен легирлеу анатаз TiO_2 -ні тұрақтандырады, оның өткізгіштігін арттырады және TiO_2 бетінде ластаушы заттардың адсорбциясын ұзартуға ықпал етеді [20].

Жұмыста көрсетілгендей, азотпен, күкіртпен және платинамен бірлескен легирлеу және модификацияланған TiO_2 үлгілері өздерінің фотокаталитикалық белсенділігін 6 есе арттырды [21]. Золь-гель синтезі кезінде кристаллиттердің өлшемі ~ 30 нм-ден ~ 20 нм-ге дейін азайып, беткейдің ауданы ұлғайды. Бұл фотокаталитикалық белсенділік пен фотокатализаторлардың өлшенген фототоктық әрекетімен сәйкес келеді.

TiO_2 мен метал оксидтері бар муфталар заряд тасымалдаушыларын кеңістікте бөледі, соның нәтижесінде заряд тасымалдаушылардың қызмет ету мерзімі ұлғайтады [22]. TiO_2 мен жартылай өткізгіштен тұратын байланысқан катализатор құрылатын кезде, TiO_2 ультракүлгін және көрінетін сәулеленудің әсерінен жартылай өткізгішті қоздырып, электрондарды тыйым салынған аймақтан (ӨЖ) тиым салынған аймаққа (ВЖ) шығарады. TiO_2 және жартылай өткізгішті конфигурацияның байланысу қасиеттері фотокаталитикалық белсенділікті арттыру үшін шешуші фактор болып табылады. TiO_2 -тың ӨЖ-ы жартылай өткізгіштің сәйкес аймағынан жақсы болуы керек, ал ВЖ-сы TiO_2 -ға қарағанда катодтық болу қажет. ВЖ– жартылай өткізгіштің ӨЖ-нан TiO_2 -тің ӨЖ-сына өтеді және TiO_2 өткізгіш қабатында электрондардың концентрациясын арттырады. Сонымен қатар, TiO_2 ВЖ-да пайда болған h^+ жартылай өткізгіштің ВЖ-на беріледі, бұл жартылай өткізгіш/ TiO_2 жүйесінде h^+ концентрациясын арттырады (10 в-сурет).

Металл оксидтерімен (ZnO , SiO_2 , Cu_2O , Bi_2O_3 немесе ZnMn_2O_4 , графен және т.б.) TiO_2 -тің муфталары көптеген фотокаталитикалық мақсаттарда қолданылады, оның ішінде органикалық ластаушыларды ыдырату, суды ыдырату, фармацевтикалық қосылыстарды ыдырату және т.б. TiO_2 – ZnO

бинарлық оксидті жүйелерінде әртүрлі $\text{TiO}_2\text{--ZnO}$ молярлы қатынастарын қолдану арқылы золь-гель әдісімен алынған. Бұл жүйелердің кристалдық құрылымы, термиялық тұрақтылығы және кеуекті құрылымы көбінесе TiO_2 мен ZnO арасындағы молярлы қатынасқа және кальцинация процесіне байланысты анықталады. $\text{TiO}_2\text{--ZnO}$ жоғары фотокаталитикалық белсенділік көрсетті, әсіресе бояғыштарды деградациялау кезінде [23].

TiO_2 нанобөлшектері, қышқылды катализденген золь-гель әдісімен синтезделіп, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ байланысқан мезопористі материалдарын алу үшін қолданылды. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ судағы родамин 6Ж фотодеградациясына ультракүлгін сәулеленуді қолдану арқылы фотокаталитикалық белсенділік көрсетті [24].

Графенмен TiO_2 нанокомпозиті туралы бір зерттеуде графен, ең жарқын углеродтық наноструктуралардың бірі, фотокатализатор ретінде қолданылды. TiO_2 мен графеннің муфтасы фотокатализде TiO_2 -дан жоғары тиімділік көрсеткені байқалды. Графен жапырақтары электрондардың акцепторы ретінде әрекет етіп, TiO_2 қоздырылғанда фотоэлектрондардың бөлінуі мен тасымалдануын қамтамасыз етеді, сонымен бірге электрон-тілек жұптарының рекомбинациясын азайтады. Жұмыста TiO_2 нанокомпозиттері (P25)-графенді қолдану арқылы метилен көк бояуын фотокаталитикалық деградациялау бойынша зерттеулерде материалдардың көптеген органикалық ластаушыларды фотодеградациялауға қабілеттілігін көрсетті.

1.3. Титан диоксидінің наноструктураларын алу әдістері

Қазіргі материалтануда нанокристалдық ұнтақтық және қабатты материалдарды алуға деген қызығушылық олардың ерекше физика-химиялық қасиеттері мен үлкен беткі алаңының арқасында жоғары химиялық белсенділігіне және түрлі бұйымдарды миниатюризациялауға деген ұмтылысына негізделген. Сондықтан соңғы бірнеше онжылдықта наноөлшемді материалдарды синтездеу әдістері белсенді түрде дамып келеді, бұл көптеген жарияланымдарда көрініс табады.

Таңдалған синтез әдісі алынған материалдардың морфологиясы мен функционалдық қасиеттерін анықтайтыны белгілі, сол арқылы оны қолданудың қажетті аймағын қамтамасыз етеді, сондықтан газға сезімтал және фотокаталитикалық қасиеттері жоғары ұнтақ және қабыршалық материалдарды синтездеу үшін ең перспективалы әдістерді анықтау қажет. Титан диоксиді негізіндегі материалдары үшін де, сенсорлардың жоғары газ сезімталдығы үшін де наноөлшемді бөлшектерді алу және олардың өлшемін синтез кезінде бақылау мүмкіндігі маңызды, себебі алынған қабаттар немесе ұнтақтардың сапасы тікелей белсенді орталықтардың саны мен синтезделген материалдың беткі алаңына байланысты [25].

TiO_2 негізіндегі наноөзекшелер үлкен маңызға ие, себебі бұл наноструктураларды өте көп мөлшерде өндіруге болады. Соңғы бірнеше жылда титан наноөзекшелері (ТНӨ) әртүрлі эксперименттік әдістер арқылы синтезделді, мысалы, химиялық бу фазасынан шөгу әдісі, золь-гель әдісі, золь-

гель өңдеу кейіннен электрофоретикалық шөгумен , сонохимиялық әдіс , гидротермиялық синтез , кері микроэмульсия және балқытылған тұздар мен пиролизді қолдану арқылы тиімді әдістер.

Химиялық будың тұндыру немесе химиялық бу тұндыру

Аталған әдіс жоғары тазалықтағы ұнтақтық материалдарды алу үшін де, жұқа қабаттарды синтездеу үшін де қолданылады. Айта кету керек, бұл әдіс әсіресе қабаттық жабындар алу үшін кеңінен қолданылады, себебі ол жабдықтың қарапайымдылығымен және жақсы сапалы қабаттарды жеткілікті жоғары жылдамдықпен алу мүмкіндігімен ерекшеленеді.

Химиялық бу тұндыру әдісі жұқа қабаттар мен түрлі наноструктураларды алуға мүмкіндік береді. Бұл синтез әдісінің кең қолдану саласына қарамастан, оның кемшіліктері арасында бөлшектердің өлшемдері бойынша кең таралуы, төмен өнімділік және процесті белсендіру үшін плазмалық немесе лазерлік құрылғыларды қолдану қажеттілігі атап өтуге болады .

Жоғарыда қарастырылған титан диоксидін алу әдістері сұйық ортада жүретін реакцияларға негізделген. Алайда, кейбір жағдайларда басқа тәсілді қолдану ыңғайлы әрі тиімді болады - газ фазасында синтез жасау. Мысалы, TiO_2 жұқа қабаттарын алу үшін газ фазасынан химиялық шөгінді әдісі (CVD - chemical vapor deposition) кеңінен қолданылады. TiO_2 бөлшектерінің түзілуі газ қоспасында немесе төсеме бетінде жүретін химиялық реакциялар (мысалы, титанды алкоксидтердің гидролизі) нәтижесінде жүзеге асады.

TiO_2 газ фазасы физикалық әсерлер арқылы да алынуы мүмкін, мысалы, титан диоксидінің бетіне электронды ағынмен қыздыру. Электрондар көзі ретінде электр тогымен қыздырылған вольфрам жіпшесі қызмет етеді. Бұл әдіс CVD әдісімен салыстырғанда артықшылыққа ие, себебі TiO_2 қабаттарын жоғары кристалдық құрылыммен және тегіс бетпен алу мүмкіндігін береді. Сонымен қатар, өнімде химиялық әдістерге тән қалаусыз қоспалар жоқ. TiO_2 газ фазасында синтездеудің басқа тәсілі - титанды қосылыстардың термиялық өңдеуін (пиролиз) жүргізу. Бұл жағдайда TiO_2 прекурсорларын аэрозоль немесе газ түрінде қолдануға болады. Алғашқы жағдайда термоиндуцирленген химиялық реакциялар шектеулі кеңістікте жүреді, бұл жоғарыда сипатталған кері мицеллалар әдісіне ұқсас және тиісті артықшылықтарды береді - жоғары дисперсия, дұрыс сфералық бөлшектердің пішіні, олардың өлшемі мен кристалдылығын басқару мүмкіндігі. Екінші жағдайда, газ түріндегі прекурсорлар жоғары температурада ыдырау немесе газ фазалық гидролиз реакцияларына түседі, нәтижесінде жоғары дисперсті TiO_2 бөлшектері алынады. Осылайша, титанды қосылыстардың пиролизіне негізделген TiO_2 синтез әдістері дәстүрлі «ылғалды» әдістерден бірқатар артықшылықтарға ие, бұл ғылыми қауымдастық тарапынан оларға деген қызығушылықтың артуына әкеледі.

Химиялық тұндыру әдісі

Ерітінділерден тұндыру және бір мезгілде тұндыру әдісі - титанды диоксид негізіндегі наноматериалдарды синтездеудің ең кең таралған әдістерінің бірі. Нысаналы өнім алу үшін металды бейорганикалық тұздың ерітіндісін (көбінесе нитраттар, хлоридтер немесе ацетаттар) шөгуді затпен (мысалы, аммиак ерітіндісі) араластыру арқылы аралық өнім (гидроксид) алынады, оны тазалап, ерітіндіден бөліп, термикалық өңдеуден өткізеді. Бұл әдістің негізгі ерекшелігі оның кең қолжетімділігі мен салыстырмалы қарапайымдылығы болып табылады, алайда шөгуді жүргізу барысында кең өлшем аралығындағы жоғары кеуекті нанобөлшектер алынады. Титан диоксиді негізіндегі материалдарды алудың ең кең таралған әдістерінің бірі - алкоксидтерден алу, мысалы, тетраизопропоксид немесе тетрабутоксид титаны арқылы. Зерттеулер көрсеткендей, қолданылған еріткіштің табиғатына қарамастан, материалдар аморфты титан диоксидін қамтиды, ол 450°C температурада калцинациядан кейін анатаз фазасына өтеді. Егер төмен молекулалық массаға ие еріткіштер және ацетилацетон қолданылса, коллоидты ерітіндінің тұрақтануы болады, бұл гидролиз бен конденсацияның баяулауын болдырмай, бөлшектердің өлшемін азайтуға мүмкіндік береді [26].

Золь-гель әдісі

Золь-гель әдісі (немесе золь-гель процесі) нанобөлшектер мен наноталшықтар, жұқа қабыршақтар мен көлемді құрылымдарды алу үшін кеңінен қолданылатын танымал тәсіл болып табылады. Бұл әдістің артықшылығы оның қарапайымдылығы, біртектілігі мен химиялық тазалығы, стехиометриялық бақылау мүмкіндігі, ластаушы заттарды оңай енгізу және пористік құрылымдарды синтездеу мүмкіндігі болып табылады. Жалпы жағдайда золь-гель процесі коллоидты суспензия - зольді - тұтқыр гель түріне ауыстыруды көздейді, ол қатты дененің белгілі бір механикалық қасиеттерін көрсетеді. Зольді қалыптастыру үшін әдетте метал тұздары немесе металдың органикалық қосылыстары (алкоксидтер) пайдаланылады. Соңғысы арасында золь-гель процесінде алюминаттар, титанаттар, борқышқылдар, силикаттар және басқа да көптеген қосылыстар қолданылады. Титан диоксидін золь-гель әдісімен синтездеу кезінде прекурсор ретінде тетрахлорид титаны немесе титан алкоголятын (изопропоксид) қолданады. Зольді жасау үшін прекурсор гидролизге ұшырап, кейін полимеризацияланады. Полимеризацияның жалғасуы зольдағы дисперстік фазаның концентрациясын арттырып, бөлшектер арасындағы коагуляциялық байланыстардың пайда болуына әкеледі. Еріткішті жою кезінде тығыздалған гель түзіледі, ол кейін кептіріледі және титан диоксидінің нанобөлшектері пайда болады.

Айта кету керек, золь-гель әдісі синтез шарттарына өте сезімтал, бұл әртүрлі морфологиясы мен қасиеттері бар құрылымдарды алу мүмкіндігін береді. Мысалы, гельдеу процесінде ББЗ қосу бөлшектер арасындағы байланыс беріктігін өзгертіп, TiO_2 нанобөлшектерінің пішіні мен өлшемдерін басқаруға мүмкіндік береді. Дегенмен, жалпы жағдайда бұл сезімталдық теріс рөл

атқарады, өйткені синтез параметрлерінің аз да болса тербелістері көбінесе алынған үлгілердің жоғары гетерогенділігіне әкеледі. Әдістің жалпы кемшіліктеріне өнімнің төмен кристалдылық дәрежесін де жатқызуға болады. Кейбір жағдайларда нанобөлшектердің қажетті морфологиясына қол жеткізу үшін золь-гель процесінің сусыз модификациясын - яғни золь-әдісті қолдану ыңғайлы және тиімдірек болады. Бұл тәсілде прекурсорлар (титан галогенидтері) сусыз орталарда оттегі бар қосылыстармен реакцияға түседі. Алынатын нанобөлшектердің дисперстік дәрежесін реакциялық қоспаға ББЗ қосу арқылы бақылайды, бұл золь-гель процесінде де қолданылатын әдіс [10].

Золь-гель әдісі титанды қосылыстарды гидролиздеу және кейінгі поликонденсациялау негізінде жүзеге асырылады, және көбінесе прекурсор ретінде тетрахлорид титаны қолданылады. Гидролиз сатысынан кейін төмен температурада аммиак ерітіндісімен осаждение жүргізіледі, бұл тұрақты гель алу үшін қажет. Кейін хлорид иондарынан тазарту мақсатында бірнеше рет декантациялау жүзеге асырылады, алынған ұнтақты материалды кептіріп, белгіленген температурада кальцинация жасалады. Егер материалдарды қандай да бір қоспалармен модификациялау қажет болса, гидроксидтерді бір уақытта осаждение процесі жүзеге асырылады, оның рН мәні қосымша катионның гидроксидіне сәйкес келеді. Егер прекурсор ретінде изопропоксида титаны қолданылса, онда нанобөлшектер алуға болады. Авторлардың айтуынша, Fe-TiO₂ наноматериалдары 4 мол. % Fe құрамымен 18 нм минималды бөлшек мөлшерімен алынған. Дегенмен, органикалық бастапқы заттар мен еріткіштердің қолданылуы үлкен көлемдегі ластанған ағынды сулардың пайда болуына әкеледі, сондықтан бұл әдіс экологиялық тұрғыдан қауіпсіз емес деп есептеледі. Золь-гель әдісінде әртүрлі органикалық еріткіштер қолданылады, бұл қабыршақтық қабаттардың әртүрлі қасиеттері бар болуын қамтамасыз етеді. Еріткішті таңдау кезінде негізгі критерий - оның таңдалған төсеменде біртекті бет қалыптастыру қабілеті, яғни еріткішпен өзара әрекеттескенде төсемене жақсы сіңірілуі тиіс. Мысалы, зерттеулерде авторлар қолданылған еріткіштің (метанол, этанол, изопропанол, бутанол-1) ешқандай айырмашылықсыз титанды диоксидінің анатаза модификациясындағы қабыршақтарын алғанын көрсеткен. Дегенмен, көмірсутек радикалдары азайған сайын бөлшектердің өлшемдері ұлғайғаны байқалды (бутанол-1 кезінде 9,3 нм және метанолда 12,2 нм), ал бутанол-1 қолданғанда 18 нм минималды бөлшек мөлшерімен алынған. Дегенмен тәсілі де маңызды фактор болып табылады. Мысалы, құю немесе батырма әдістері ең қолайлы болып табылады. Титан диоксидінің темірмен модификацияланған жұқа қабыршақтарын зерттеу барысында оларды 500°C температурада кальцинациялау арқылы алынған қабыршақтар біртекті және гомогенді бетті көрсетті. Сонымен қатар, авторлар фотокаталитикалық белсенділіктің таза титан диоксидімен салыстырғанда 2-2,5 есе артқанын көрсетті. Модельдік ластаушы метилді апельсиннің 95%-ын (концентрация 100 ppm) күн сәулесімен 3 сағат сәулеленгеннен кейін ыдыратуға қол жеткізілді. Сондай-ақ, золь-гель әдісімен Sn-TiO₂ қабыршақтық материалдары алынды, олар 19-26 нм нанобөлшектерден тұрды. Қызықты факт

ретінде, ең жақсы фотокаталитикалық қасиеттер минималды мөлшердегі қалайы иондары (4^+) - 1% бар материалдарда байқалды. Золь-гель әдісі, ең қарапайым және экономикалық тұрғыдан тиімді болғанымен, бірқатар кемшіліктерге ие, олардың ішінде төмен қайталану мүмкіндігі, эксперименттің ұзақ болуы және біртекті жабынның алынбауы. Сапалы қабыршақтық жабындар (біртекті және жарықшақсыз, бірнеше қабаттарды көп мәрте қолдану мүмкіндігі бар) әртүрлі физика-химиялық әдістермен алынуы мүмкін, мысалы, микроэмульсионды синтез, спрей-пиролиз, магнетронды сәулелендіру, химиялық булану, электрохимиялық әдіспен қаптау және т.б. Басқа зерттеушілердің жұмыстарын талдай отырып, золь-гель әдісін титанды диоксидінің порошок наноөлшемді бөлшектерін алу үшін пайдаланудың сәттілігі туралы қорытынды жасауға болады, мұнда бөлшектердің өлшемдері синтез кезінде қолданылатын заттардың табиғатына, осаждение жылдамдығына, ерітінді ортасына және синтез температурасынан айтарлықтай тәуелді болады. Золь-гель әдісі ең қарапайым, экономикалық тұрғыдан тиімді және экологиялық таза болып табылады, ол наноөлшемді бөлшектерді алуға мүмкіндік береді. Титан диоксидінің негізіндегі қабыршақтық наноматериалдар золь-гель әдісімен алынуы мүмкін. Синтезделген материалдар жоғары газ сезімталдығы мен фотокаталитикалық қасиеттерге ие, бірақ олар көрінетін спектрде нашар мөлдір.

Гидротермиялық және сольвотермиялық синтез

Гидротермалдық және сольвотермалдық синтез кезінде материалдар жоғары қысымда алынады. TiO_2 алу үшін әдетте қосымша термиялық өңдеу қолданылады. Синтез процесінде арнайы жабдықтар (гидротермалдық синтез қондырғылары және/немесе гидротермалдық ұяшықтар) пайдаланылады. Бұл әдіс күрделі жабдықтарды қажет етпейді, экологиялық таза болып табылады, себебі улы органикалық еріткіштер мен қосымша термиялық немесе басқа да әсерлерді пайдалануды талап етпейді. Алайда, синтездің ерекшеліктеріне байланысты бұл процесті үздіксіз режимде өнеркәсіптік ауқымда ұйымдастыру қиын. Әдетте бұл әдіс әртүрлі наноқұрылымдарды – стерженьдер, түтікшелер, ленталар және т.б. өсіруге қолданылады, өйткені бұл әдіс материалдардың белгілі бір бағытта өсуіне мүмкіндік береді. Алайда, бұл әдіс құрылымы реттелмеген бөлшектерді синтездеу үшін де қолданылуы мүмкін.

Гидротермалдық өңдеу жағдайлары синтезделген материалдардың қасиеттеріне тікелей әсер етеді: синтез температурасы жоғарылаған сайын, алынған өнімнің бөлшектерінің өлшемі ұлғаяды. Мысалы, FTO (фтормен енгізілген қалайы оксидімен) өткізгіш қабаты бар шыны төсемелерде гидротермалдық әдіспен өсірілген наноөзекшелер үшін 120, 140, 160, 180 және 200°C температураларында (өңдеу уақыты барлық жағдайларда 24 сағат) наноөзекшелердің диаметрінің сызықтық емес өзгеруі көрсетілген: тиісінше 55, 175, 120, 100 және 125 нм. Авторлардың пікірінше, бұл кристалдардың өсуі мен ерітуі арасындағы бәсекелестіктен туындауы мүмкін [27]. Қысқа уақыт ішінде синтез жүргізілгенде, ерітінді титанды тұзбен қаныққан болып, кристалдардың

өсуі басым болады, ал синтез уақыты ұзарған сайын, ерітіндідегі тұздың концентрациясы азаяды. Осы сәтте кристалдардың беткі жағынан ерігіп кетуі байқалады, әсіресе FTO–TiO₂ шекарасында, фазалардың кристалдық құрылымдарының айырмашылығына байланысты [25].

Гидротермалдық синтез - бұл реакцияларды су ерітінділерінде жоғары температурада (500 °C-қа дейін) және жоғары қысымда (10-300 МПа) жүргізу процесі. Осы мақсатта арнайы ыдыстар, яғни автоклавтар қолданылады. Автоклактағы температура судың қайнау нүктесінен жоғары болуы мүмкін, өйткені су буының артық қысымымен әрекет ету нәтижесінде осындай жағдайлар туындайды. Гидротермалдық әдісте TiO₂ бөлшектері алкогольяттар мен басқа да титанды прекурсорлардан қалыптасады, бұл золь-гель процесіне ұқсас. Реакцияның параметрлерін, мысалы, ерітінді құрамын, температураны, қысымды, қоспалардың бар-жоғын, өңдеу уақытын өзгерту арқылы алынған нанобөлшектердің өлшемін, морфологиясын, кристалдық құрылымын және бетінің құрамын бақылауға болады. Бұл әдістің басты артықшылығы - жоғары сапалы ірі кристаллиттерді синтездеу мүмкіндігі. Дегенмен, оның кемшіліктері ретінде жабдықтың жоғары құнын және кристалдардың өсуін тікелей бақылау мүмкіндігінің болмауын атап өтуге болады.

Гидротермалдық синтез процесінде реакциялық ортаға қосымша әсер ету, мысалы, ультрадыбыстық немесе микротолқынды сәуле шығару арқылы, мүмкін. Мұндай тәсілдер жиі жеке әдістер тобы ретінде қарастырылады. Мысалы, гидротермалдық-ультрадыбыстық әдіс TiO₂ синтезін жылдамдатуға мүмкіндік береді, өйткені бұл әдіс ерітіндіде кавитация әсері нәтижесінде жоғары температура (5000 K дейін) мен қысым (1000 атм дейін) нүктелерін қалыптастыруға әкеледі. Аталған әдіспен TiO₂ нанобөлшектерін, нанотүтікшелерін және наноөзекшелерін алу мүмкін [28].

Гидротермалдық-микротолқынды әдіс реакциялық қоспаны микротолқынды сәуле шығаруды сіңіру арқылы біркелкі және қарқынды жылытуға негізделген, бұл синтез уақытын қысқартуға мүмкіндік береді. Мысалы, жұмысында бұл әдіс арқылы рутилдің нанобөлшектері бар болғаны 5 минутта алынған. Сонымен қатар, микротолқынды сәуле шығару әсерінің кристалличность пен дисперсия дәрежесіне оң әсері көрсетілген. Гидротермалдық-микротолқынды әдіс сондай-ақ TiO₂ наноөзекшелері мен наноталшықтарын алу үшін сәтті қолданылған.

Химиялық тотығу әдісі

Әдіс негізінен титанды диоксидінің наноструктураланған материалдарын жабын түрінде синтездеу үшін қолданылады. Мысалы, авторлар зерттеуінде титанды металл пластинасын 30% сутегі асқын тотығы ерітіндісіне 72 сағат бойы 55°C температурада орналастыру арқылы наноөзекшелер массивтерін синтездеді. Алынған материалдардың ұзындығы 30-150 нм аралығында болды. Зерттеу барысында қосымша аниондарды енгізудің алынған материалдың кристалдық құрылымына әсер етуі мүмкін екендігі көрсетілді. Фторид және сульфат аниондарының қосылуы титанды диоксидінің анатаз түрін алуға

әкеледі, ал хлорид аниондарының енгізілуі аралас анатаз-рутиль модификациясын қалыптастыруға мүмкіндік береді [29].

Легирленген TiO_2 синтезі

Титан диоксиді металдар немесе бейметалдар атомдарымен легирленген болуы мүмкін, бұл жоғарыда сипатталған әдістердің кез-келгенімен алынуы мүмкін. Бұрын айтылғандай, ең үлкен икемділікті легирлеу бойынша золь-гель әдісі көрсетеді. Шынымен де, гидролиздеуші ерітіндінің бастапқы құрамына әртүрлі қоспалар енгізу арқылы TiO_2 негізіндегі материалдардың кең спектрін синтездеуге болады, олардың қоспалары, морфологиясы және бетінің құрамы бақыланады. Гидротермальды легирлеу әдістері де жақсы нәтижелер көрсеткен. Аэрозоль пиролиз технологиялары перспективалы болып табылады, олар жоғары дисперсті, сфералық пішіндегі TiO_2 бөлшектерін азотпен легирлеуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, иондық имплантация әдісін атап өту керек, мұнда легирлеуші қоспаның иондары материалдың кристалдық торына тікелей енгізіледі. Иондардың қажетті жоғары энергиясы (10–5000 кэВ) электростатикалық өрісте оларды үдету арқылы қол жеткізіледі. Иондар кристалмен әрекеттескен кезде олар междуресничалық ақаулар түрінде енгізілуі мүмкін немесе тордың түйінді атомдарын алмастыруы мүмкін. Иондық имплантация әдісі полупроводниковты құрылғыларды, соның ішінде диодтар, гетероқосылыс және басқа құрылғыларды өндіруде кеңінен қолданылады, мұнда р-немесе n-типті аймақтарды жасау қажет. Беттік легирленген қабаттың тереңдігін және профилін иондардың энергиясы мен әсер ету ұзақтығын таңдау арқылы бақылауға болады. Бұл әдіс титанды диоксиді үшін де сәтті қолданылады. Мысалы, зерттеуінде иондық имплантация көмегімен хром мен ванадиймен легирленген TiO_2 алынған. Сондай-ақ, осы әдісті TiO_2 -ді азотпен легирлеуде қолдану туралы әдебиетте сипатталған [30]. Аталған тәсілдің негізгі артықшылығы - үлгілердегі қоспа мөлшерін дәл бақылау мүмкіндігі, ал кемшілігі - тереңдік бойынша біркелкі емес легирлеу дәрежесі кезінде кристалл бетіндегі әсердің әлсіздігі.

Спрей-пиролиз әдісі

Бұл әдіс ұнтақ материалдардың синтезі үшін де, қабыршақтық жабындар үшін де қолданылады, бірақ қабыршақтарға ең қолайлы. Ұнтақтарды алу үшін әртүрлі 26 органикалық, металлоорганикалық және бейорганикалық қосылыстардың ыдырауы қатты оксидті және газ фазаларын алу үшін қолданылады, олардың ең көп таралғаны аэрозоль пиролизі, шашыратқыш пиролиз немесе бүріккіш пиролиз болып табылады. Магнетронды шашырату әдісі сияқты, спрей пиролизі үлкен беті бар жоғары сапалы жабындарды өндіруге мүмкіндік береді, бұл материалдарды фотокатализаторлар ретінде де, газға сезімтал сенсорлар ретінде де пайдалануға мүмкіндік береді. Спрей-пиролиз әдісі прекурсор ерітіндісінің аэрозоль түрінде термиялық ыдырауына негізделген, мұнда синтезделетін материалдың иондары стехиометриялық қатынаста болады. Дайындалған және қыздырылған төсемелердің бетінде

конденсация пайда болады, ал қыздыру температурасы алынған жабындардың қасиеттеріне әсер етеді. Әдіс қолжетімді және тұрақты оксидті материалдарды алу үшін жарамды, алайда бірқатар маңызды мәселелер туындайды, оның ішінде синтез процесінде газ тәрізді өнімдер бөлініп, атмосфераны ластайды. Анатаз модификациясын алу осы синтез әдісімен қиынға соғады, себебі жоғары температуралар көбінесе рутиль модификациясын алуға қолайлы, ал ол жоғары фотокаталитикалық белсенділікке ие емес. Мысалы, спрей-пиролиз әдісімен синтездеу кезінде диоксид титанының қабыршақтарының қасиеттерінің температураға тәуелділігі көрсетілген. Бұл жағдайда соңғы күйдіру температурасы барлық материалдар үшін бірдей болып, 500°C болды. Қабыршақ жабынының қалыңдығы температураның қолданылуымен 250, 350 және 450°C болғанда сәйкесінше 110, 180 және 240 нм болды. Температураның артуымен материалдардың кристаллдылығы 33%-дан 98%-ға дейін өскен. Қызықтысы, барлық материалдар үшін температураға қарамастан, анатаз құрылымы байқалды. Зерттеу барысында авторлар қабыршақтық жабынын салудың оптималды температурасын 350°C деп анықтаған, себебі осы температурада қабыршақтардың бетінде ОН-топтарының ең көп мөлшері табылды, ол жоғары фотокаталитикалық белсенділікке ықпал етеді.

Магнетронның шашырауы

Бұл синтез әдісінің негізі - катодты распыление мақсатты материалды магнетронды разряд плазмасында төсемеге шашу (диодты газды разряд, электрлік және магниттік өрістердің перпендикулярлы орналасуымен сипатталады). Әдетте, синтез инертті атмосферада жүргізіледі. Магнетронды распыление әдісінің негізгі идеясы - біртекті қабыршақты қалыптастыру әдісі: мишенің бетіне соғылған бөлшектер оны шашыратады. Осылайша синтезделген материалдар әртүрлі салаларда, соның ішінде коррозияға қарсы жабыны ретінде қолданылуы мүмкін. Мысалы, магнетронды распыление әдісімен алынған диоксид титаны қабыршақтарының жабынының қалыңдығы (220-720 нм) антикоррозиялық қорғаныс сапасына әсерін зерттеу нәтижелері көрсеткендей, қабыршақтың қалыңдығының артуы жабынының тұрақтылығын арттырады және оттегінің енуін баяулатады. Авторлардың пікірінше, қабыршақтардың қалыңдығының өсуі кристаллиттердің көбеюіне әкеледі, бұл кристаллизация және шөгінді процесінде бастау алады. Кристаллиттердің ұлғаюы құрылымдағы дислокациялардың концентрациясын азайтады және, демек, ақаулардың санын төмендетеді. Атап өту керек, бұл әдіспен порошоктық материалдар алынбайды, ал жұқа қабыршақтар алу үшін магнетронды распыление әдісі өте қымбат, жоғары технологиялық жабдықты және білікті персоналды талап етеді.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Зерттеудің негізгі нысаны

Ғылыми-зерттеудің негізгі нысаны гидротермиялық синтез әдісі арқылы алынған титан диоксиді наноөзекшелері болып табылады.

2.2 TiO₂ наноөзекшелері негізіндегі қабыршақтарды синтездеу және алу

Төсемелерді дайындау

Синтез үшін фторлы қалайы оксиді (FTO) (өндіруші Sigma–Aldrich, беттік кедергісі 8 Ом/см²) жабындысы бар шыны пластинкалар қолданылды.

Бастапқыда дайындалған төсемелердің тазалығы тексеру жұмыстары жүргізілді. Түрлі әдістер пайдалана отырып, тазартылған төсемелер зерттелді:

а) стандартты әдістеме;

б) стандартты әдістеме + иондық өңдеу;

Төсеме тазалаудың стандартты әдістемесі мынада: барлық төсемелер ертерек спиртпен сүртіліп, содан соң шынылар ыстық, сабынды сумен жуылып, ең алдымен, дистилденген сумен, артынша деионизацияланған сумен мұқият шайылды. Содан кейін төсемелер 20 минут уақыт көлемінде ультрадыбыстық ваннада өңделді. Одан әрі, шыны төсемелер деионизацияланған суда қайнатылып, этанол спиртінде 40 минут уақыт аралығында ультрадыбыстық ваннада қайта өңделді. Органикалық еріткіштердің іздерін кетіру үшін шыны төсемелерді муфельді пеште 450 °С температурада қыздырылды. Термоөңдеу жазық беттің адсорбцияланған қоспаларды, бетті ластануды жою үшін және ұшпа заттардың булануы үшін қолданылады.

Төсеме бетін иондық өңдеу инертті аргон газы ортасында, ВУП–5 вакуумды құрылғы көмегімен жүзеге асырылады. Иондық өңдеу – аргонның жоғарғы энергетикалық иондарын бүрку арқылы төсеме бетінен бөгде заттар қабатын жою процесі. Иондық өңдеу ВУП–5 вакуумдық жүйеде төсеме бетіне аргонның үдетілген иондарымен бомбардировкалау көмегімен орындалды. Пластиналарды катодқа орнатылып, камерадан ауа сорылғаннан кейін ине тәрізді ағыс клапанынан жұмыс қысымын көтеру мақсатында аргон жіберіледі. Анод пен катод арасында тұрақты 1-3 кВ кернеуі беріліп тұрғанда, газдың электрлік тесіп өтуі орын алады және ток разрядының белгілі деңгейінде солғын разряд жанады.

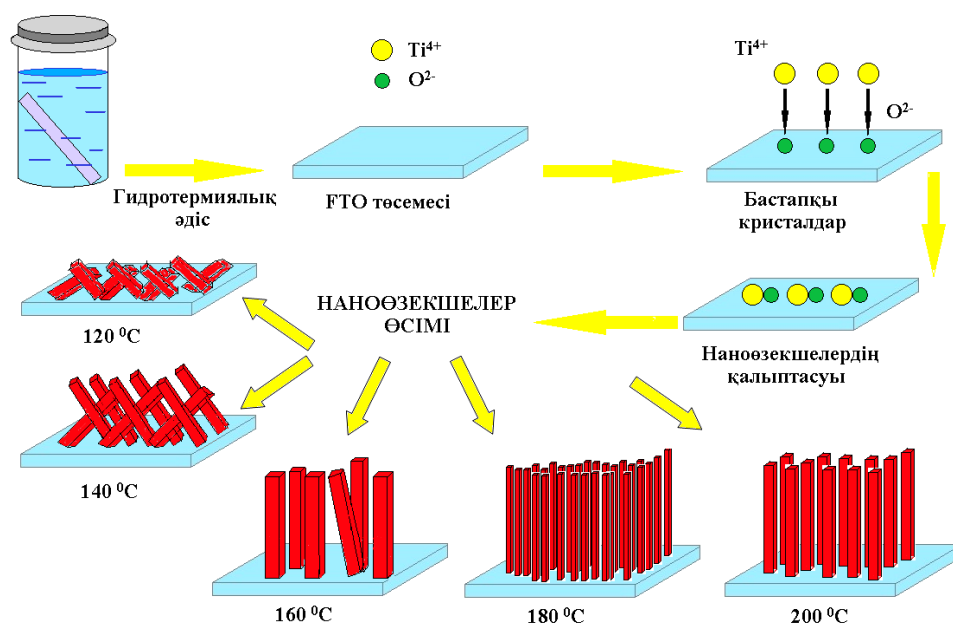
Титан диоксиді наноөзекшелері негізіндегі қабыршақтарды алу

Гидротермиялық әдіспен кристал өсіру де ерітіндіден кристал өсірудің басқа тәсілдері сияқты қысым (Р), температура (Т) және еріткіш концентрациясы (С_Е) тәрізді жүйе күйін анықтайтын термодинамикалық параметрлерге тәуелді болып келеді және бұл әдіс ерітіндідегі кристалданатын заттың (С_А) тепе-теңдік концентрациясын пайдалануға негізделеді. Гидротермиялық әдіс көмегімен кристалл өсірудің негізгі ерекшелігі ол – қиын

еритін А компонентіннің ерігіштігін арттыру үшін А - H_2O жүйесіне еңгізілетін В минерализаторын пайдалану. Минерализаторды көпшілік жағдайда еріткіш деп те атайды, бірақ, еріткіш дегеніміз минерализатордың судағы ерітіндісі, яғни $B + H_2O$. Ереже бойынша, өсім жүйелері минимум үш компонентті болып келеді, мысалы, $A - B - H_2O$, мұндағы А – кристалл алынатын қосылыс, В – тез еритін қосылыс немесе минерализатор [31].

Демек, гидротермиялық әдіспен кристал өсірудің негізгі мағынасы - кристалданатын затты еріткіште ерітуге мүмкіндік беретін жағдайларды (жоғары температура мен қысым, сондай-ақ минерализатор қосу) жасау, содан кейін ерітіндіні қанығу күйіне жеткізіп, зерттелетін қоспаның кристалдануын жүзеге асыру. Зерттелетін заттың ерігіштік C_A қасиетін (температура, қысым, минерализатор типі және концентрациясы) анықтайтын жүйе параметрлерін, сонымен қатар еру және өсу аймақтары арасындағы температураның күрт ауысуын өзгерту арқылы қанығу дәрежесін (мөлшерін) басқаруға болады. Гидротермиялық әдіс балқу температурасы өте жоғары болатын кристаллды қосылыстарды салыстырмалы төмен температурада өсіруге, сонымен қатар басқа әдістермен мүлдем өсірілмейтін кристаллдарды өсіруге мүмкіншілік береді.

Титан диоксидінің нанокұрылымды қабыршақтарын алу үшін келесі әдіс қолданылды: фторопластты жабындысы бар болаттан жасалған көлемі 50 мл ыдысқа 15 мл деионизацияланған су H_2O , 15 мл тұз қышқылы HCl (36.5-38.0%, Sigma-Aldrich) және 0,25 мл титан бутилатынан $C_{16}H_{36}O_4Ti$ (titanium butoxide, 97%, Sigma-Aldrich) тұратын ерітінді дайындалды.



11 сурет – гидротермиялық әдіс арқылы кристаллдарды өсіру технологиясы

Содан кейін, алдын ала дайындалған FTO төсемелерін ыдыс ішіне өткізгіш бетін төмен қаратып орналастырады. Ыдыс бетін жауып, конвективті

пеш ішіне 100⁰С дан 200⁰С температура аралығында 6-24 сағатқа салынады. Дайындалған үлгілер деионизацияланған сумен шайылып, бөлме температурасында кептіріледі.

2.3 TiO₂ наноөзекшелерін зерттеу әдістері

Электронды микроскопия

Алынған үлгілердің беттік морфологиясы сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) әдісімен MIRA 3LMU (Tescan, Чехия) микроскопында зерттелді.

Үдеткіш электродқа берілген кернеу 20 кВ-қа тең. Микрофотосуреттерді түсіру кезінде максималды үлкейту $\times 200000$ жетті. Морфологияны зерттеу екінші ретті детектрлеу және шағылған электрондар режимі арқылы жүргізілді.

Электронды микроскопияның жоғары (атомдық) рұқсаттылығы зерттелетін материалдардың құрылымын дәл анықтауға мүмкіндік береді. Себебі электронды микроскоптарда заттарды зондтау үшін фотондар орнына қысқа толқын ұзындықтарына ие электрондар қолданылады. Энергиясы 1 ден 10⁴ эВ болатын электрондар үшін де Бройль толқын ұзындығы ($E = h/mv$, мұндағы h - Планк тұрақтысы, m және v - бөлшектің массасы және жылдамдығы) шамамен ~ 1 ден 10⁻² нм аралығында жатады, яғни рентгендік сәулелер аймағындағы толқын ұзындығында.

Сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) көлемді, электронды тығыз және жоғары ажыратымдылығы бар үлгілердің бейнелерін алуға мүмкіндік береді. Бұл процесс жіңішке фокусталған электрондық сәулемен үлгіні сканерлеу арқылы орындалады. Үлгінің беттік құрылымы жайлы (топографиялық контраст, екінші ретті электрондар), объектінің құрамы жайлы (қайта шашыраған электрондар, сипаттамалық рентген сәулеленуіне талдау) және басқа да сипаттамалар жайлы ақпарат алуға мүмкіншілік береді.

Зерттеу жұмыстары және микроскопты орнату мен реттеу жұмыстарымен байланысқан көптеген процестерді аса жоғары деңгейде автоматтандыру құрылғының негізгі артықшылығы болып табылады. Осылайша, құрылғыны жоғары дәрежеде баптау мен дәлдеумен байланысты көптеген процедуралар автоматтандырылып, оператор уақытын айтарлықтай үнемдеуге мүмкіндік береді. Нано-манипуляторлардың орын ауыстыруы мен аналитикалық алгоритмдері автоматтандырылған. Орнатылған бағдарламалау тілі (Python) басқару бағдарламасының көптеген қосымшаларына, оның ішінде, жинақталған кескіндерге, оларды өңдеп, талдауына, үлгілер үстелшесі мен микроскопты толық басқаруға жету мүмкіншілігін береді. Python тілінде бағдарламалау пайдаланушының өзінің автоматты процедураларын жүргізуге мүмкіншілік береді. Микроскоптың бағдарламалық қамтамасыз етуі көптеген тілдерге аударылмайды (оның ішінде орыс тіліне де). Әр бір оператор, қол жеткізудің 4 мүмкін болатын деңгейлерінің біреуіне ие болады, оның ішінде міндетті түрде жылдам жоспарлы зерттеулер үшін пайдаланылатын EasySEM™ деңгейі бар.

Стандартты жабдықтары бар бағдарламалық қамтамасыз етудің кейбір модульдері:

- есептеме жасау мен кескіндердің атласы
- әр кез жүйені іске қосу кезіндегі орнатылған өзіндік диагностика
- ТСР/IP хаттамасы бойынша диагностика/қашықтықтан (дистанционды) басқару
- Өлшеулер, Кесікіндерді өңдеу, Нысандар ауданы және бағдарламалық қамтамасыз етудегі модульді архитектура арқасында қосылатын т.б. қосымшалар. Сонымен қатар, аталған модульдер, басқа модульдер сияқты стандартты бағдарламалық қамтамасыз етуге кіреді.

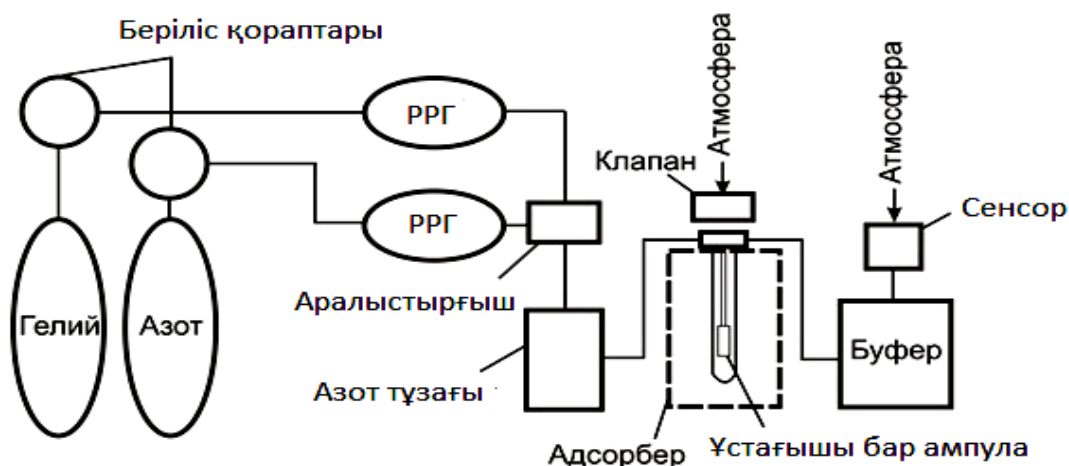
Бағдарламалық қамтамасыз етудің мүмкіншіліктерінің көпшілігі стандартты жиынтыққа кіреді, тек үлгі зерттеуді автоматтандыруға арналған бірнеше қосымша модульдер ғана кірмейді, мысалы, бөлшектерді Талдау (Basic немесе Advanced) немесе беттік бейненің шынайы үш өлшемді қайта құрылымы (реконструкциясы)(MeX).

Адсорбциялық спектроскопия

БЭТ (Brunauer, Emmet, Teller) әдісі арқылы текстуралы сипаттамаларды, беттік ауданды анықтау жүзеге асырылды, кеуек өлшемдері бойынша үлестіру, кеуек көлемдерінің оларды диаметріне тәуелділігі Sorbi-MS (META, Ресей) өлшеу кешенінде азоттың адсорбция және десорбция изотермаларынан алынды.

Газ-тасымалдаушы (гелий) және газ-адсорбтив баллондарынан кейін орналасқан редукторлар газ шығынын үлестіруші (ГШҮ) кірісінде тұрған қысымды тұрақты ≈ 3 деңгейінде ұстап тұруы үшін арналған. Бұл газ шығынын үлестіруші (ГШҮ) жұмысы дұрыс және тұрақты жүруі үшін қажет. Азот ГШҮ алдында қосымша буферлік көлем орналасқан. Ол баллон – ГШҮ газды магистраль бөлігінен азот көлемін алған кездегі ГШҮ кіріс қысымының секірісін жұмсартып, ең төменгі деңгейге жеткізу үшін арналған. Сонымен қатар, буферлік көлемнен де дайындық станциясына қарай азот жіберетін магистраль жүреді. (PPG)

Араластырушы құрылғыдан кейін гелий мен азот су буынан және ұшатын қоспалардан тазартылу мақсатында бекітілген пропорцияда азотты тұзақтан өтеді. Осылайша, газ-тасымалдаушы және газ-адсорбтивтің кепкен және таза қоспасы үлгісі бар ампулаға келіп түседі. Содан соң, газ қоспасы буферлік көлем көмегімен жылу өткізгіштік тіркеуішінен өтеді де қоспа құрылымының жаңа қатынасы тіркеледі. Буферлік көлем газ-адсорбат және үлгінің өзара әсерлесуі нәтижесінде өзгертін, концентрацияның баяу бөлінуін (ДТП жұмысының дұрыс жүруі үшін керек) бекітуге керек. ДТП жауап беру уақыты $t_{\text{ДТП}} = 20$ с.



12 сурет – Құрылғының газдық магистраль құрылымдық схемасы

«SorbiPrep» дайындық блогында 1000°C температурада 180 минут бойы жүргізілген термо дайындау нәтижесінде үлгілер дайындалды. Өлшеу жұмыстары 77 К сұйық азот температурасында орындалды. Адсорбат ретінде азот пайдаланылды.

2.4 Оптикалық қасиеттерін зерттеуге арналған эксперименттік құрылғылар

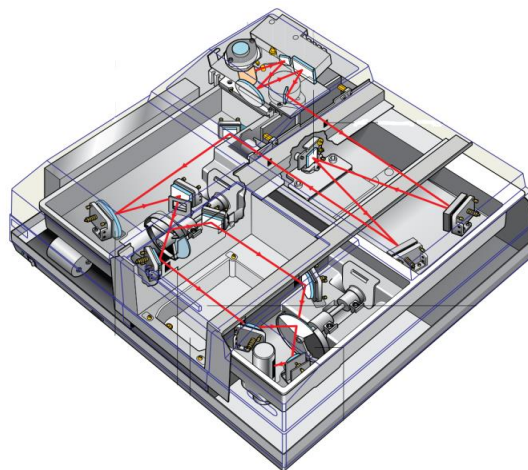
Зерттелетін үлгілердің жұтылу спектрлері Agilent Cary 300 UV-Vis (Agilent Technologies) спектрофотометрінде өлшенді. Жұмыс істеу диапазоны >5 бірлік және ажыратымдылығы $< 0,24$ нм болатын екі сәулелі Agilent Cary 300 спектрофотометрі желілік талдау мен суспензиялы биологиялық үлгілерді зерттеу үшін оңтайлы құрылымы болып табылады. Құрылғы 190 нм-ден 1100 нм диапазон аралығындағы спектрлерді жазып алуға мүмкіндік береді. Спектрофотометрді басқару модульді CaryWin UV бағдарламалық қамтамасыз ету арқылы жүзеге асырылады.

Спектрофотометр оптикасы – диэлектрлі кварцтық жабындысы бар жоғары дәрежеде шағылатын оптикалық компоненттер негізіндегі классикалық екі сәулелі схема, тіркеу мүмкіншілігі бар стабилизацияланған оптикалық ағындар және екі өзара тәуелсіз сәулелер.

Agilent Cary 300 UV-Vis құрылғысында екі шам (көріну диапазонында – кварцтық терезесі бар галоген шамы (вольфрам), УК аймақта – дейтерий шамы) қолданылады. Спектрофотометрде жоғары жылдамдықты Черни-Тернер монохроматоры орнатылған.



а



ә

13 сурет - Agilent Cary-300 спектрофотометрінің сыртқы бейнесі (а) және схемасы (ә)

Спектрофотометр жұмысы белгіленген толқын ұзындығында зерттелетін үлгі арқылы өткен жарық ағынының I үлгі бетіне түсетін жарық ағынына I_0 қатынасын өлшеу принципіне негізделген. Бұл үрдістер келесідей теңдеулермен өрнектеледі:

$$T = (I/I_0) \times 100\% \quad (1)$$

мұндағы, T – үлгінің өткізу коэффициенті,

$$D = \lg(I_0/I) \quad (2)$$

Үлгілердің спектрлі-кинетикалық сипаттамалары, фотон санау режимінде тіркейтін автоматтандырылған спектрлі кинетикалық құрылғыда өлшенді. Эксперименттік құрылғының блок-схемасы 14 суретте көрсетілген. Ол келесідей түйіндерден тұрады: компьютер, В-332 генераторы, монохроматорды басқару блогы, М8784 фотондарды санау платасы, Н7421 (Hamamatsu) фотоэлектронды көбейткіші, ВИТ-3 вакуумметрі, МСД-1 дифракциялық монохроматоры, зерттелетін үлгісі бар азотты криостат, обтюратор, оптобуландыру, мыс-константалы дифференциалды термобуландыру, В7-21А вольтметрі, Илги-503 импульсті газдық лазері.

Құрылғы келесідей өлшеулер жұмыстарын жүргізуге мүмкіншілік береді:

- стационарлы қоздыру кезіндегі люминесценция спектрін алу;
- стационарлы фотоқоздыру кезіндегі спектр алу;
- ұзақ уақыт өмір сүретін люминесценцияның «уақыттық» спектрлерін алу;
- импульсті шам арқылы және лазерлік қоздыру кезіндегі ұзақ уақыт өмір сүретін люминесценцияның сөну кинетикасын өлшеу.

Обтюратор дискі жылдам флуоресценция сигналын бөліп алу және жарық қоздырушының іс әрекеті мезетінде ФЭК қайта жүктелуін тоқтату жұмыстарын істейді.

Оптобуландыру монохроматордың кіріс саңылауы жабылған мезетте В-332 генераторын қосу үшін импульстарды генерациялау жұмысын іске асырады және құрылғының синхронизация каналы болып табылады.

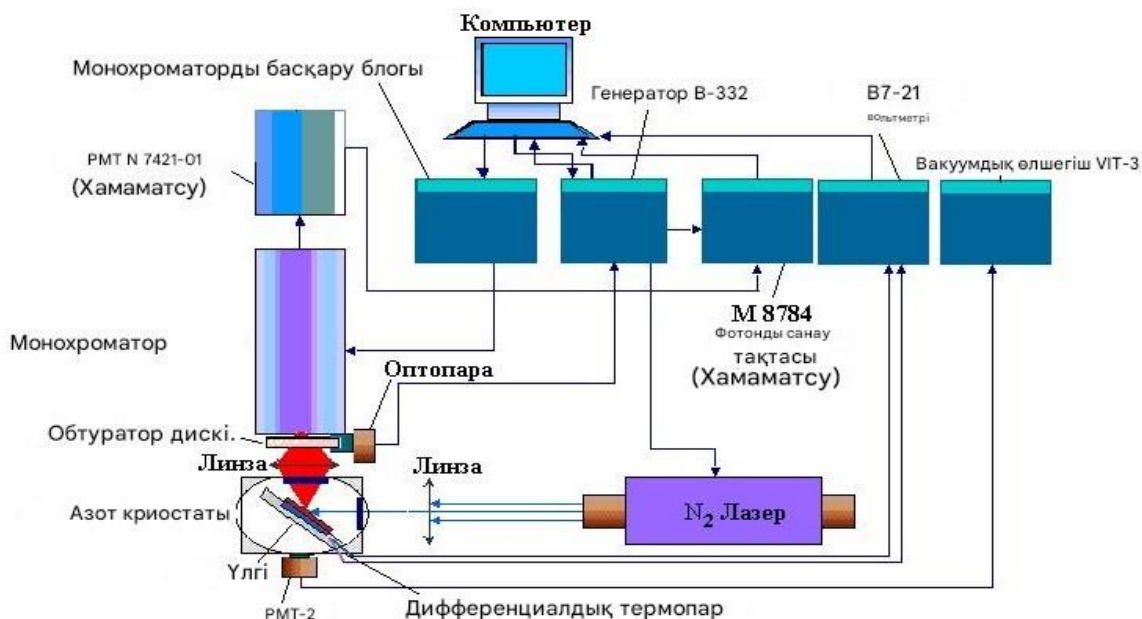
В-332 генераторы құрылғының тіркеу бөлігін құрайтын қоздырудың импульсті көзін синхронизациялануын қамтамасыз етеді.

М8784 фотондарды санау платасы эксперимент уақытында компьютерге деректерді жинап жіберу жұмыстарын атқарады.

Монохроматорды басқару блогы компьютер көмегімен МСД-1 монохроматор қозғалтқыштарын бақылауын қамтамасыз етеді.

Құрылғыда бірнеше қоздыру көздерін пайдалану қарастырылған. Импульсті лазерлер: ИЛГИ-503, АТС-350. Стационарлы қоздыру көздері: ДРТ-230 сынап шамы, КГМ-200 галоген шамы.

Температуралық өлшеулер жүргізу уақытында, В7-21 сандық вольтметрі және мыс-константалы дифференциалды термобуландыру температураны пассивті бақылау жүйесін құрайды.



14 сурет – Эксперименттік құрылғының блок схемасы

Құрылғының жұмыс істеу принципі келесідей. Зерттелетін үлгі азотты криостат ішіне орналастырылады. Криостат дифференциалды термобуландыру мен вакуум тіркегішпен (PMT-2) жабдықталған. Зерттелетін үлгі люминесценциясы обтюратор дискісі саңылауынан өте бере МСД-1 монохроматор кірісінде конденсорлы линзамен фокусталады. Н7421-01 (НАМАМАТСУ) фотоэлектронды көбейткіш М8784 (НАМАМАТСУ) фотондар санау платасымен бірге құрылғының қыбылдап-тіркеу бөлігін құрайды. МСД-1

монохроматоры компьютер көмегімен арнайы блок арқылы басқарылады. Обтюратор дискісі бекітілген жақтауда оптобуландыру орнатылған. Оптобуландыру, ұзақ люминесценция сигналын тіркеу кезінде, импульсті қоздыру көзін құрылғының тіркеу жүйесімен синхронизациялады. Оптобуландыру импульстері, монохроматордың кіріс саңылауы обтюратор дискісімен жабылған мезетте импульс лазерін іске қосатын В-332 генераторымен тексеріледі. Ұзақ люминесценция сигналының бастапқы тіркелуі лазер импульсінің аяқталу мезетінен 1мкс уақыт айырымын құрайды. В-332 генераторының жұмыс режимін басқару және М8784 фотондарды санау платасынан мәліметтерді алу арнайы компьютерлік бағдарлама арқылы жүзеге асырылады. Бағдарлама С++ бағдарламалау тілінде жазылған.

Құрылғы, спектралді сезгіштігі бойынша, $T=2200$ К түс температурасында жұмыс істейтін стандартты шам көмегімен дәлденді. Эксперименттік құрылғыны жалпылама басқару және мәліметтерді өңдеу жеке компьютер арқылы іске асырылады.

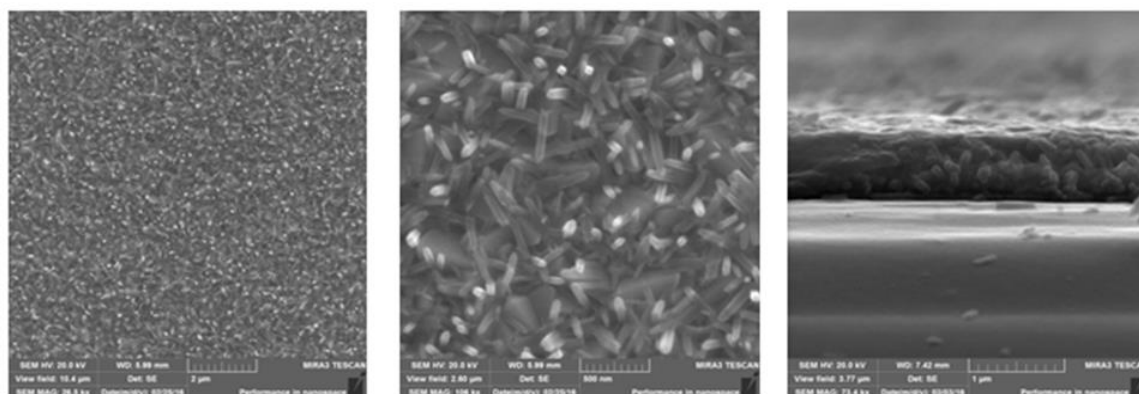
3 TiO₂ ҚАБЫРШАҚТАРЫНЫҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ СИНТЕЗ ШАРТТАРЫНЫҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

3.1 Алынатын қабыршақтар микроқұрылымына синтез шарттарының әсері

Зерттеу барысында титан диоксиді қабыршақтары гидротермиялық әдіс арқылы алынды. Оңтайлы геометриялық параметрлі наноөзекшелер алу үшін синтездеу шарттары температура, уақыт және ерітінді концентрациясы бойынша өзгертілді. Алғашқы тәжірибе 100⁰С температурада, 6 сағаттан 24 сағат уақыты аралығында жүргізілді. Алынған үлгілердің микроқұрылымы нәтиже бермеді. Бұл, наноөзекшелер өсуіне берілген температура мен уақыт ұзақтығы жеткіліксіз болғанын білдіреді. Келесі синтез шарттары 120⁰С температурада, уақыты алдыңғы тәжірибеге сай жүргізілді. Синтез нәтижелері төмендегі 3 кестеде көрсетілген.

3 кесте – 120 ⁰С температурада синтезделген ннаноөзекшелер параметрлері

№	T, °C	t, сағат	d, нм	h, нм
1	120	6	-	-
2	120	12	-	-
3	120	18	45-60	180-309
4	120	24	50-67	750-766



15 сурет - 120 ⁰С/24 шарттарында синтезделген наноөзекшелердің морфологиясы

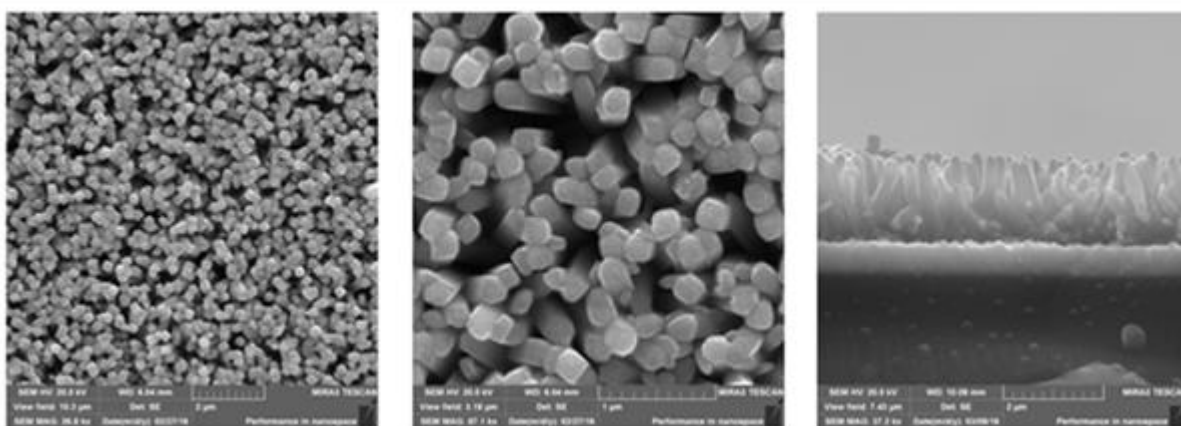
Кестеде көрсетілгендей, 120⁰С температурада 6 және 12 сағат уақыт аралықтарында наноөзекшелер өсімі байқалған жоқ. Кристаллдардың өсуі тек 18 сағаттан басталады. Сканерлеуші электронды микроскоп арқылы алынған үлгілердің беттік морфологиясы мен биіктігі өлшенді. Егер 18 сағатта наноөзекшелердің орташа диаметрі 45-60 нм, ал қалыңдығы 180-309 нм құраса, 24 сағатта олардың диаметрі 50-67 нм, қалыңдығы 750-766 нм дейін өседі. Яғни

наноөзекше диаметрі орташа есеппен 52,5 нм-ден 58,5 нм-ге (~1,1 есе) дейін артса, биіктігі 244,5 нм-ден 758 нм-ге (~3 есе) өскен.

Келесі синтездеу 140⁰С температурада жүргізілді, уақыты өзгеріссіз. Синтез нәтижелері 4 кестеде көрсетілген.

4 кесте – 140 ⁰С температурада синтезделген наноөзекшелер параметрлері

№	T ⁰ C	t, сағат	d, нм	h, нм
1	140	6	25-40	640-698
2	140	12	55-85	870-935
3	140	18	105-130	1260-1310
4	140	24	175-235	1700-1730



16 сурет - 140 ⁰С/24 шарттарында синтезделген наноөзекшелердің морфологиясы

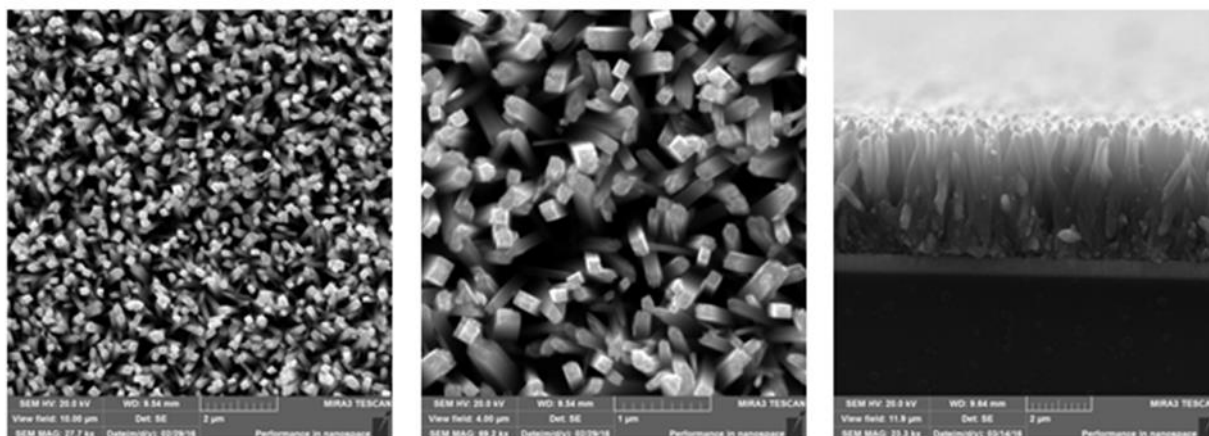
140⁰С температурада жүргізілген зерттеу нәтижелерінен 6 сағат уақытта синтезделген наноөзекшелер диаметрі 25-40 нм, ал биіктігі 640-698 нм екенін көрсек, 12 сағатта олардың диаметрі 55-85 нм-ге дейін өсіп, биіктігі 870-935 нм жетеді. Зерттеу уақытын тағы 6 сағатқа арттырсақ, наноөзекшелер диаметрінің 105-130 нм дейін өскені байқалды. Осы уақыттағы наноөзекшелер биіктігі 1700-1730 нм. Ал, 24 сағаттық зертеу нәтижелері келесідей нәтиже берді: наноөзекше диаметрі 175-235 нм болса, ал биіктігі 1700-1730 нм-ге тең. Зерттеудің бастапқы және соңғы шарттарын талдай келе, наноөзекше диаметрі ~ 6 есе, биіктігі ~ 2,5 артты.

Жүргізілген зерттеу нәтижелері бойынша наноөзекшелер геометриясының өзгерісі алынған өлшемдермен шектелмейтіндігі көрінеді. Сондықтан зерттеу жұмыстары ары қарай жалғасты.

Келесі зерттеудің шарттары: 160⁰С, уақыты сәйкесінше 6, 12, 18 және 24 сағат. Берілген температура незіндегі зерттеулер нәтижелері 5 кестеде келтірілген.

5 кесте – 160 °C температурада синтезделген наноөзекшелер параметрлері

№	T° C	t, сағат	d, нм	h, нм
1	160	6	75-90	770-830
2	160	12	122-150	1550-1610
3	160	18	99-150	2000-2110
4	160	24	60-147	3050-3250



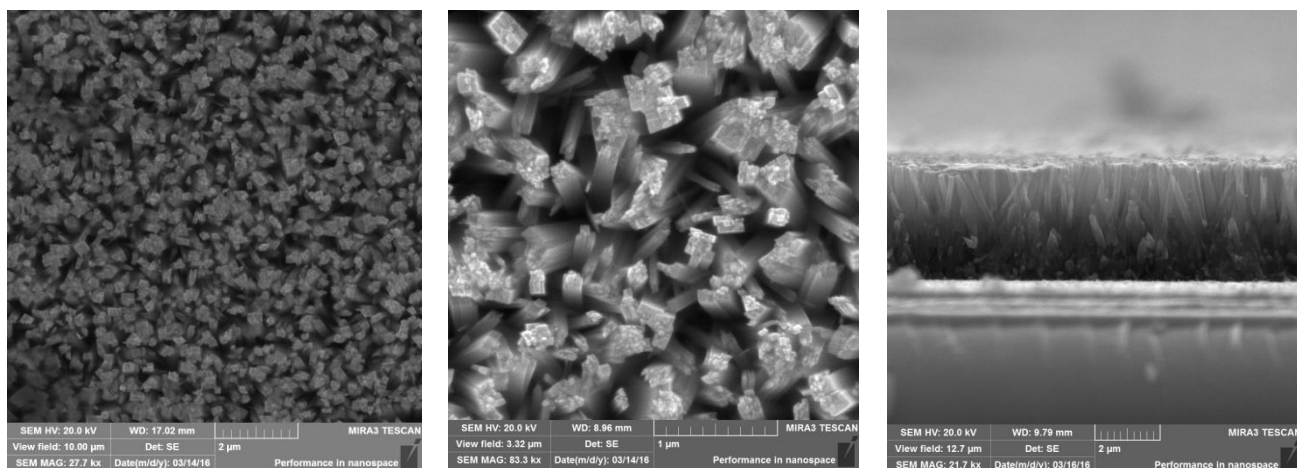
17 сурет - 160 °C/24 шарттарында синтезделген наноөзекшелердің морфологиясы

Кестеден көрсетілгендей, 6 сағаттық синтездің диаметрі 75-90 нм, биіктігі 770-830 нм болатын наноөзекшелер берілсе, 12 сағаттық синтез наноөзекшелерінің параметрлері келесідей: диаметрі 122-150 нм, биіктігі 1550-1610 нм. Бірақ, синтездің басқа сатыларында наноөзекшелер биіктігі жоспарланғандай артса (~3,9), наноқұрылымды өзекше диаметрі керісінше, кемуде (5 кесте).

Келесі зерттеу шарттары 180°C температурада жүргізілді. Зерттеу нәтижелері 6 кестеде берілген.

Кесте 6 – 180 °C температурада синтезделген наноөзекшелер параметрлері

№	T, °C	t, сағат	d, нм	h, нм
1	180	6	83-112	760-930
2	180	12	88-147	1640- 1810
3	180	18	70-140	2650-2800
4	180	24	65-137	3220-3590



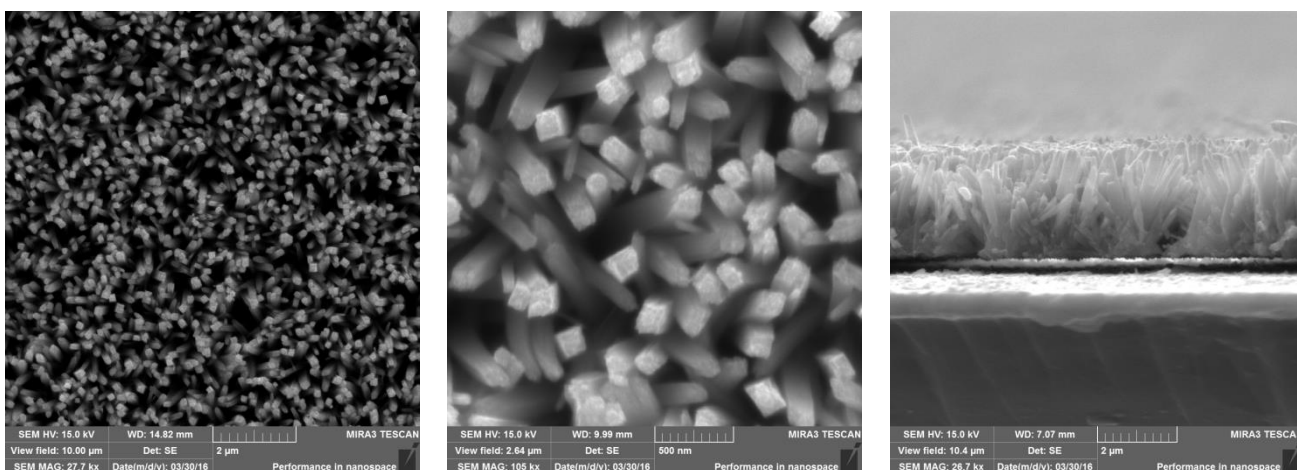
18 сурет - 180 °C/24 шарттарында синтезделген наноөзекшелердің морфологиясы

Кестеден наноөзекше биіктігі орташа есеппенгенде 800 нм-ден 3150 нм-ге дейін өскенін байқаймыз. Диаметріне тоқталсақ, бастапқы 6 сағаттық синтез уақытында орташа диаметр 93-112 нм аралығында болса, 24 сағаттық синтезде орташа диаметр 65-137 нм-ге дейін кеміген. Диаметр өлшемдерінің төмендегені қабыршақ бетінің беттік ауданы артқандығын көрсетеді.

Кезекті зерттеу шарттары 200°C температурада жүргізілді. Синтез нәтижелері келесідей мәліметтер берді (7 кесте):

7 кесте – 200 °C температурада синтезделген наноөзекшелер параметрлері

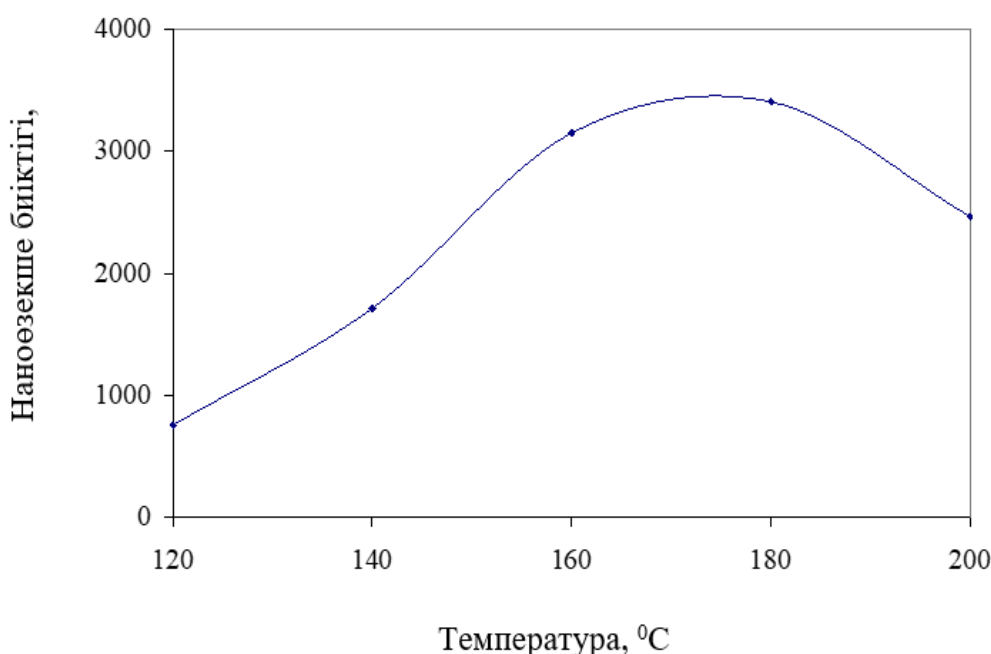
№	T, °C	t, сағат	d, нм	h, нм
1	200	6	78-121	770-920
2	200	12	92-175	1460- 1540
3	200	18	74-163	2230-2300
4	200	24	64-159	2520-2780



19 сурет - 200 °C/24 шарттарында синтезделген наноөзекшелердің морфологиясы

200⁰С температурада жүргізілген зерттеу нәтижелерінен 6 сағат уақытта синтезделген наноөзекшелер диаметрі 78-121 нм, ал биіктігі 770-920 нм екенін көрсек, 12 сағатта олардың диаметрі 92-175 нм-ге дейін өсіп, биіктігі 1460- 1540 нм жетеді. Зерттеу уақытын тағы 6 сағатқа арттырсақ, наноөзекшелер диаметрінің 74-163 нм дейін кемігенін байқаймыз. Осы уақыттағы наноөзекшелер биіктігі 2230-2300 нм. Ал, 24 сағаттық зерттеу келесідей нәтиже берді: наноөзекше диаметрі 64-159 нм болса, ал биіктігі 2520-2780 нм-ге тең.

Алынған титан диоксиді наноөзекшелерінің беттік морфологиясын зерттеу барысында келесі қорытындыға келеміз: 6-24 сағат уақыт аралығында синтезделген наноөзекшелердің ең биік мәні 24 сағатта алынады және 180⁰С температурада алынған наноөзекшелердің геометриялық параметрлері әлдеқайда жоғары. Яғни, наноөзекшелерді синтездеудің ең тиімді температура 180⁰С деп қорытып айтуға болады.



20 сурет – TiO₂ наноөзекшелері өсімінің температураға тәуелділігі

Наноөзекше биіктігінің өсуі температураның пропорционалды өсуіне әсер етпеген соң, кристаллдардың ерітінді концентрациясы өзгертілді. Қажетті 0,25 мл орнына 0,5 мл титан бутилаты C₁₆H₃₆O₄Ti (titanium butoxide, 97%, Sigma-Aldrich) алынды. Синтез нәтижесінде алынған TiO₂ наноөзекшелер диаметрі d=120-220 нм тең болса, биіктігі h=~2300-2900 нм. Жүргізілген бақылауларға сәйкес, бұл синтез шарттары наноөзекшелердің параметрлеріне елеулі әсер етпегені байқалды. Осыдан шығатын қорытынды келесідей: TiO₂ нанокұрылымдарының өсуі ерітінді концентрациясына (C₁₆H₃₆O₄Ti мөлшеріне) тәуелді емес.

Гидротермиялық әдіс ережелерінің соңғы кезеңінде синтездеу уақыт ұзақтығы өзгертілді. Қалыпты 24 сағаттан 48 сағатқа дейін ұзартылды. Зерттеу жұмысы келесідей нәтижелер берді: наноөзекше $d \sim 79-140$ нм тең болса, ал $h \sim 2220-2245$ нм-ге тең. Яғни, синтезделген наноөзекшелердің өсімі, синтезделу уақытына тәуелді емес.

Алынған нәтижелерді талдай келе, мынайдай қорытындыға келеміз: TiO_2 титан диоксиді наноөзекшелерін синтездеу кезінде, гидротермиялық әдіс шарттарын өзгерте отырып, наноөзекшелердің геометриялық параметрлеріне әсер етуге болады.

Осыдан, титан диоксиді наноөзекшелерінен құралған қабыршақтың бетіне титан диоксиді нанобөлшектерін модификациялау көмегімен беттік ауданын арттыру көзделді.

Меншікті беттік ауданын өлшеу БЭТ әдісі арқылы Sorbi-MS (Ресей) өлшеу кешені көмегімен жүргізілді, кеуек өлшемдерін талдау, кеуек көлемінің олардың диаметрінен тәуелділігі азоттың адсорбция және десорбция изотермаларынан алынды. Үлгілердің термодайындығы «SorbiPrep» блогында 180 минут уақытта $100^{\circ}C$ температурада жүргізілді.

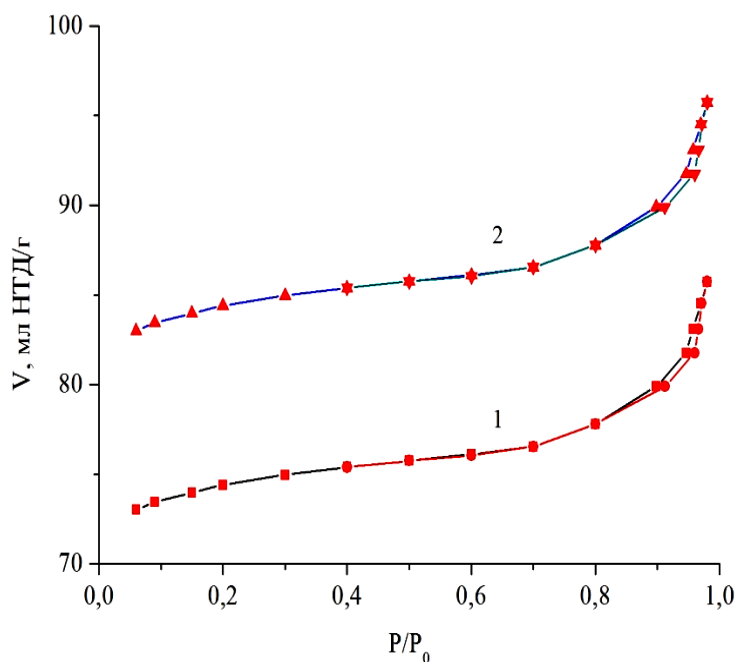
Меншікті беттік ауданын өлшеу үшін қабыршақтар шыны бетінен бөліп алынып адсорберге орналастырылды. Өлшеу жұмыстары сұйық азот температурасында жүргізілді. Үлгі бетін ылғалдылықтан босату үшін олар 180 минут $100^{\circ}C$ температурада қыздырылды. Өлшеу нәтижелері 8 кестеде көрсетілген.

8 кесте— бірінші және екінші кезеңнен кейінгі үлгілердің беттік аудандары

№	Меншікті беттік ауданы $S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Кеуектердің толық көлемі $V_k, \text{ см}^3/\text{г}$
TiO_2 НӨ	29	0,042
TiO_2 НӨ+НБ	38	0,061

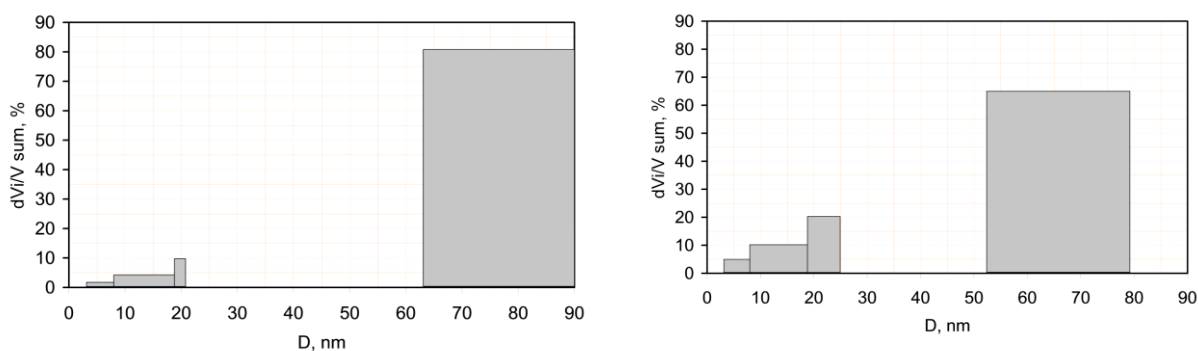
Кесте 8 көрсетіліп тұрғандай, титан диоксиді наноөзекшелерінің бетіне титан диоксиді нанобөлшектерін тұндыру олардың меншікті беттік ауданы мен кеуектердің толық көлемін арттырады. $S_{\text{БЭТ}}$ аз мөлшерде артуы нанобөлшектердің наноөзекшелерге қарағанда жоғары беттік ауданға ие екендігімен түсіндіріледі.

Азоттың адсорбция және десорбция изотермаларының нәтижелері 21 суретте көрсетілген.



21 сурет – Қабыршақ бетіне азоттың адсорбция және десорбция изотермалары: 1 – бірінші кезеңнен кейін, 2- екінші кезеңнен кейін

Изотерманың бастапқы бөлігі дөңес болғандықтан адсорбат пен адсорбенттің өзара байланысын көрсетеді. Қысымды $P/P_0=1$ дейін арттырған кезде изотерма түзу сызыққа жақын болады. Кейін 0,8 ден 1 аймағында адсорбцияланған газ көлемі ұлғаяды. Алынған изотермалар полимолекулярлы адсорбцияға сәйкес келетін адсорбцияның II типіне жатқызылады. Өлшенген изотермалар нәтижелерін негізге алып үлгі бетіндегі кеуектердің орналасуы есептелді (сурет 22).



Бірінші кезеңнен кейін

Екінші кезеңнен кейін

22 сурет – Кеуектердің толық көлеміне қатысты үлестірілуі

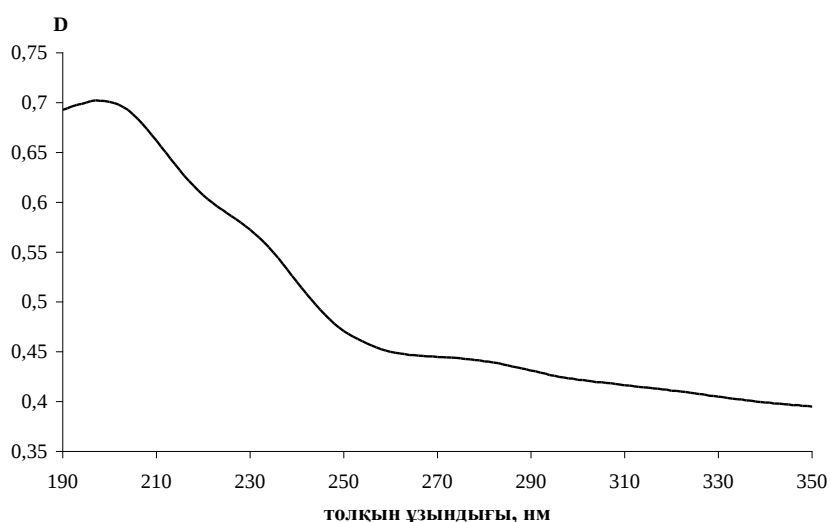
Суретте көрсетілгендей, гидротермиялық синтездің бірінші кезеңінен кейін қабыршақ бетінде әр түрлі диаметрге ие кеуектер бар. 20 нм дейінгі кеуектер

барлық кеуектердің 15% құрайды, ал 65 нм ден 90 нм дейінгі кеуектер қалған 85% ие. Титан диоксиді наноөзекшелері бетіне титан диоксиді нанобөлшектерін модификациялау нәтижесінде жалпы көлемге қатысты кеуектердің орналасуы да өзгерді. Диаметрі 5 нм ден 25 нм дейінгі кеуектер барлық ауданның 35% құраса, ал диметрі 50 нм ден 80 нм дейінгі кеуектер 65% құрайды.

3.2 Титан диоксиді наноөзекшелері негізіндегі қабыршақтардың оптикалық қасиеттерін зерттеу

TiO_2 тыйым салу аймағы кең жартылай өткізгішке жатады. Жоғары бөлімдерде айтылып өткендей, тыйым салу аймағы анатаз құрылымы үшін 3,2 эВ, брукит - 3,3 эВ және рутил құрылымы үшін 3,0 эВ құрайды.

Титан диоксиді наноөзекшелері FTO өткізгіш қабаты бар шыны бетіне синтезделіп, отырғызылды. Шыны УК сәулеленуді өткізбейтіндіктен, титан диоксиді наноөзекшелерінің жұтылу спектрін өлшеу мүмкін емес. Сондықтан, TiO_2 наноөзекшелерінің спектрін өлшеу үшін, FTO бетінен TiO_2 наноөзекшелері скальпель көмегімен алынып, екі кварц шыны ортасына орналастырылды.



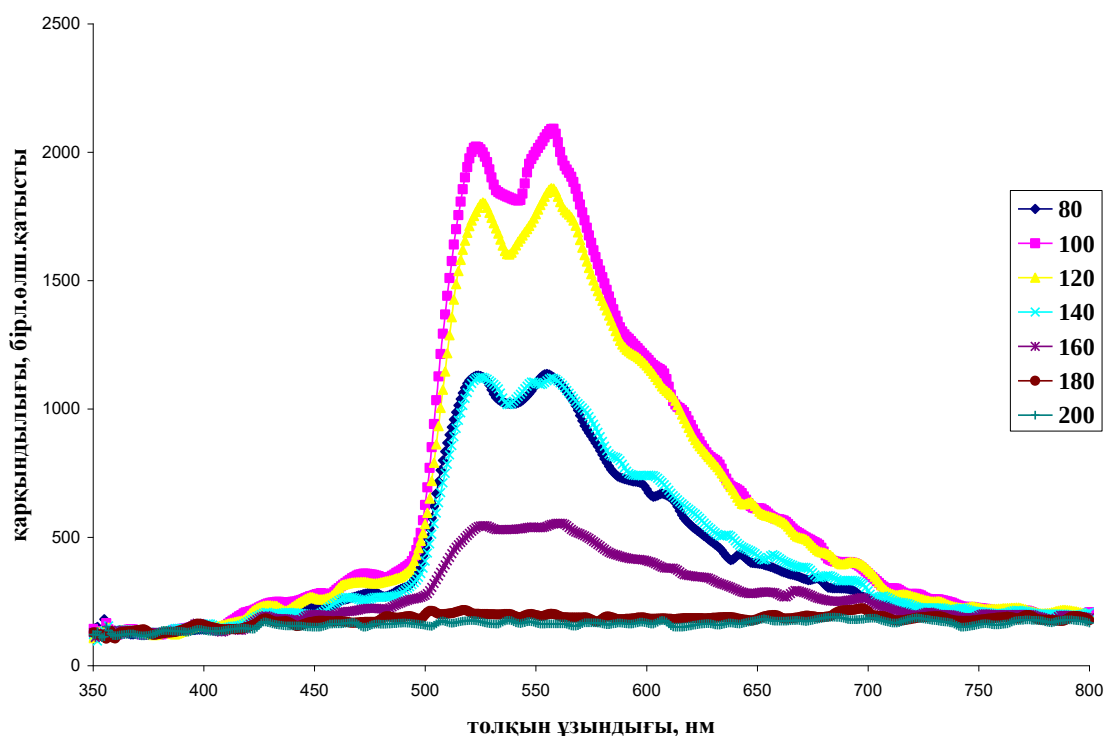
23 сурет – Титан диоксиді наноөзекшелерінің жұтылу спектрі

Суреттен көріп отырғанымыздай, титан диоксидінің жұтылу спектрі УК облыспен шектеледі. Сәйкесінше, таза TiO_2 өзінің белсенділігін тек толқын ұзындығы 400 нм кем, ультракүлгін сәулемен сәулеленгенде ғана көрсете алады.

Люминесценция орталықтарының құрылымы әлі де аз зерттелген құрылым болып қалуда. Сонымен бірге, кристалдық құрылымындағы қоспалар мен ақаулардың бар болуына люминесценция жоғары сезімталдылығымен ерекшеленеді. Олар спектралды құрылымын және люминесценция қарқындылығын өзгертеді. Берілген жұмыстың мақсаты – титан диоксиді

негізіндегі жұқа қабыршақты үлгілердің люминесценттік қасиеттерінің термикалық тотығу әсеріне тәуелділігін анықтау. Мәліметтерге сүйенсек, термикалық өңдеу (шамамен 773 K) кезінде анатаз құрылымды титан диоксиді рутил құрылымына ауысады.

Қабыршақтарды тотықтыру пеш ішінде 293 және 773 K температурада термикалық қыздыру арқылы жүргізілді. Қыздыру уақыты 120 минутты құрады. Үлгі оптикалық вакуумды криостат ішіне орналастырылады. Криостат ішіндегі қысым 10^{-4} Па тең болып, 80 K температураға дейін төмендетіледі. Қоздыратын жарық ағындарын және ФЭК импульстарды тіркеу түйісу блогы арқылы компьютермен басқарылады.

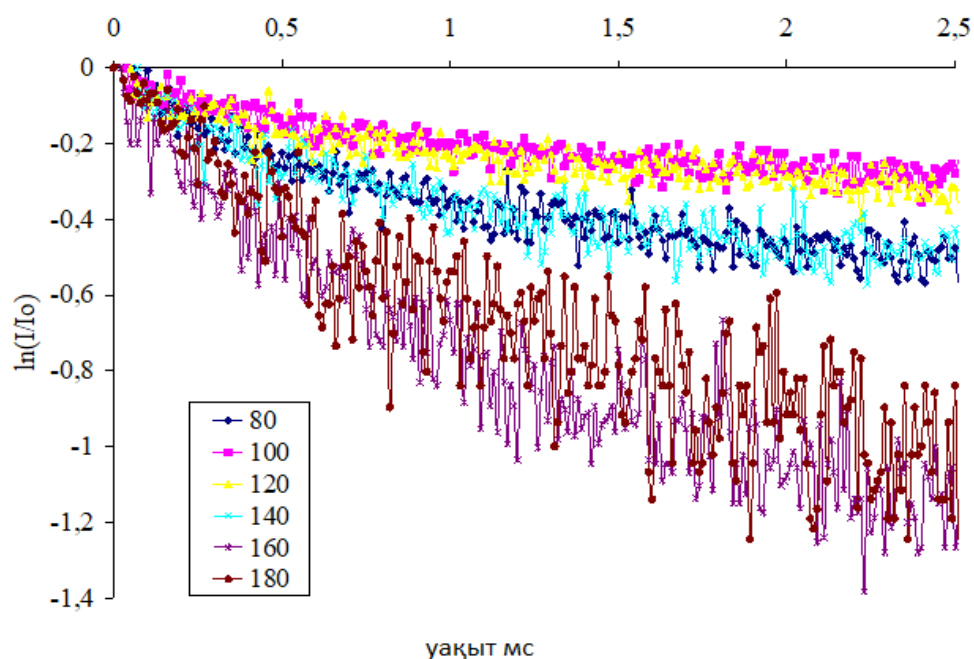


24 сурет – Титан диоксиді наноөзекшелері TiO_2 (293 K) жұқа қабыршақтарының фотолюминесценция спектрлері

Люминесценция ЛГИ-21 азотты лазермен қоздырылды. Лазердің толқын ұзындығы 337 нм, сәулелендіргіштің шығысындағы қуат 3 кВт, импульс ұзақтығы 8 нс және импульстің қайталану жиілігі 100 Гц тең.

Суретте көрсетілгендей титан диоксиді наноөзекшелерінің люминесценциясы бөлме температурасында байқалмайды. Үлгі температурасы төмендетіліп, шамамен 160 K жеткенде 524 нм және 560 нм толқын ұзындықтарында люминесценция пиктері байқалады. Байқалған люминесценция пиктері құрылымның ақаулықтарымен түсіндіріледі. Үлгі температурасын сұйық азоттың қайнау температурасына дейін төмендетсе сәулелену қарқындылығы артады.

25 суретте титан диоксиді наноөзекшелері негізіндегі қабыршақтың люминесценция кинетикасы көрсетілген. Қоздыру толқын ұзындығы 337 нм тең.



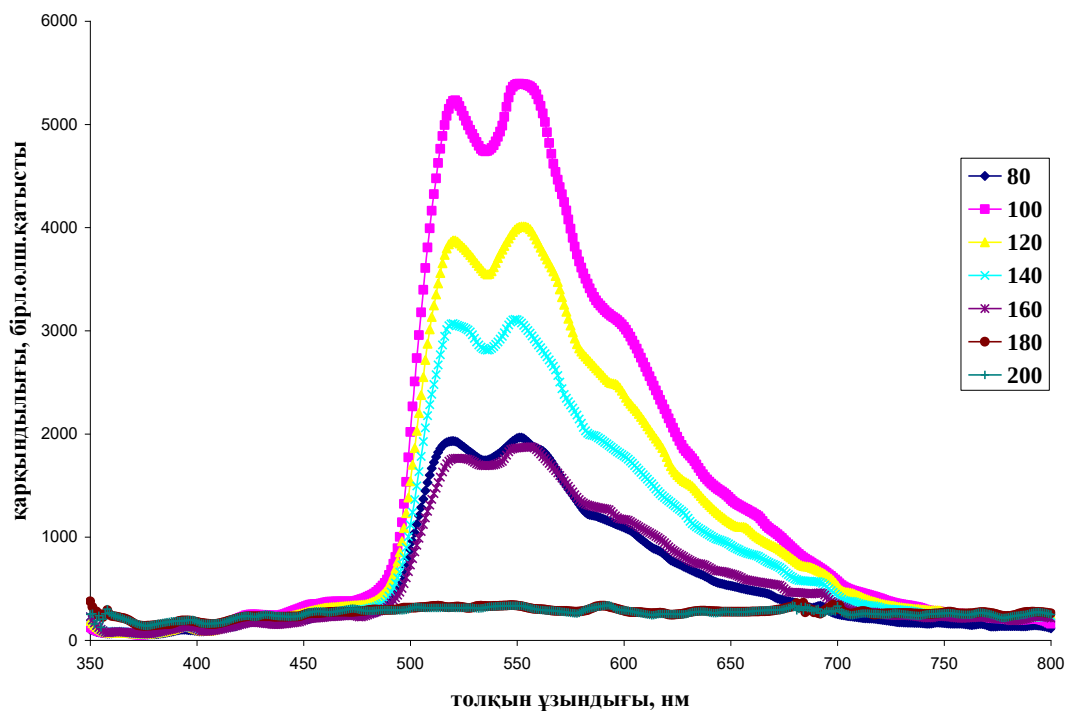
25 сурет - Титан диоксиді наноөзекшелерін әр түрлі температурада өлшеу барысында баяу флуоресценция қарқындылығының сөну кинетикасы

Алынған кинетикаларының міліметтері бойынша интенсивтілік бөлігін ондық логарифмге ауыстырып, люминесценцияның өмір сүру уақыты анықталды. Есептелінген нәтижелер 9 кестеде көрсетілген.

9 кесте– Титан диоксиді наноөзекшелерінің кинетикасы

T, K	Уақыт, мс
80	25,23
100	35,15
120	116,86
140	33,053
160	22,64

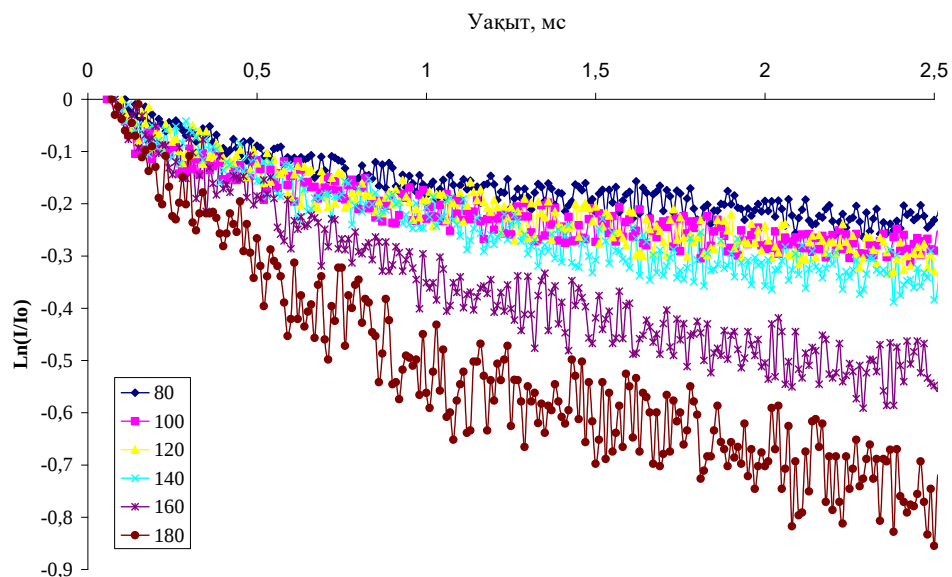
Төменгі суретті 773 K температурасында 4 сағат бойы термиялық өндеуден өткізілген қабыршақтың люминесценциясы көрсетілген (сурет 26). Люминесценцияны өлшеу шарттары бөлме температурасында алынған қабыршақтардың люминесценциясын алған кездегі шарттарға сәйкес келеді .



26 сурет - 500 °С термикалық қыздыруға ұшыраған титан диоксиді наноөзекшелерінің әр түрлі температурада өлшенген жылдам люминесценция спектрлері

Суреттен көріп отырғанымыздай, бұл жерде де люминесценция бөлме температурасында байқалмайды. Үлгі температурасы, шамамен 160 К жеткенде 524 нм және 560 нм толқын ұзындықтарында люминесценция пиктері байқалады. Люминесценция қарқындылығы үлгінің температурасы төмендеген сайын арта түседі. Мұндай жағдай, көбінесе кванттық шығуы өте төмен материалдарға тән. Берілген люминесценция пиктері құрылымның ақаулықтарымен байланыстыруға болады.

Берілген люминесценцияның өмңр сұру уақытын анықтау үшін монохроматордын тұтқасын бұрап, толқын ұзындығын 560 нм орнатылды. Лазерлік сәуленің қоздыру энергиясы 337 нм толқын ұзындығының энергиясымен сәйкес. Лазерлік сәуленің ұзақтығы 7-10 нс құрайды.

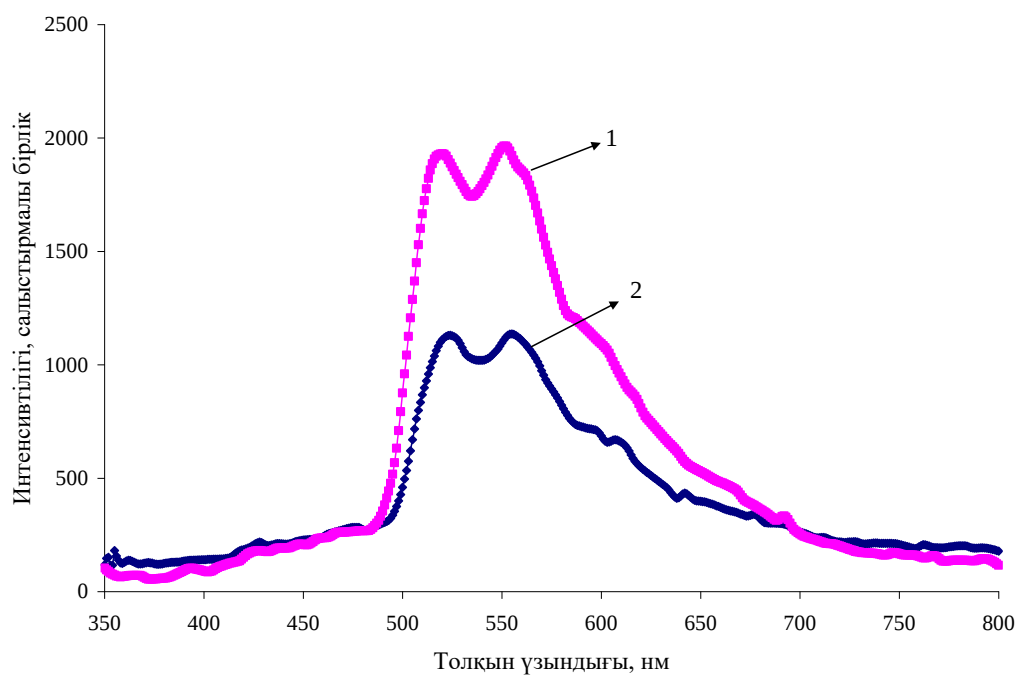


27 сурет - 773 К термикалық қыздыруға ұшыраған титан диоксиді наноөзекшелерінің әр түрлі температурада өлшенген люминесценциясының қарқындылығының сөну кинетикасы

10 кесте – 500 °С термикалық қыздыруға ұшыраған титан диоксиді наноөзекшелерінің кинетикасы

T, К	Уақыт, мс
80	26,12
100	25,29
120	18,48
140	22,19
160	10,308
180	8,27

293 К және 773 К температурасында алынған люминесценциялар төмендегі суретте келтірілген.



28 сурет – Титан диоксиді наноөзешеленің 293 К (2) және 773 К(2) термикалық қыздыруға ұшыраған қабыршақтардың жылдам люминесценция спектрлері

Берілген құрылымдардың люминесценцияларының пиктері интенсивтіліктері ерекше болғанымен, бір-біріне сәкес келеді. Аталған үлгілердің дефектілерінің шығу тегі бір деп болжауға болады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Жүргізілген зерттеу жұмыстарынан кейін келесідеу нәтижелер алынды:

1. Титан диоксиді TiO_2 наноөзекшелерін синтездеу әдісінің ең тиімді технологиясын анықтау бойынша зерттеу жұмыстары жүгізілді. Зерттеу барысында жоғары кеуектілікке ие қабыршақтар 180°C температурада және 24 сағаттық зерттеу уақыт ұзақтығында синтезделетіні анықталды.

2. Үлгілердің морфологиялық беті және көлденең қимасы Mira LMU3 (Tescan, Чехия) сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) арқылы зерттелді. Зерттеу нәтижесінде алынған TiO_2 наноөзекше диаметрі 65-137 нм тең. Көлденең қимасын зерттеу кезінде, наноөзекшелер төсеме бетіне перпендикуляр бағытта орналасып, биіктігі 3,2-3,5 мкм аралығында жатқандығын көрсетілген.

3. Қабыршақтың меншікті беттік ауданы «Sorbi MS» өлшеу кешенінде азотты адсорциялау бойынша БЭТ әдісі арқылы анықталды. Зерттеу жұмыстары нәтижесінде алынған TiO_2 наноөзекшелерінің меншікті беттік ауданы $29 \text{ м}^2/\text{г}$ тең.

4. Титан диоксиді наноөзекшелері негізіндегі қабыршақтардың жұтылу және люминесценттік қасиеттері зерттелді. TiO_2 жұтылу спектрі 200 нм толқын ұзындығында максимум мәнге жетеді. Люминесценттік зерттеулер нәтижелері бойынша, қоздырылған күйде электронның өмір сүру уақыты есептелді.

5. Гидротермиялық әдіс нәтижесінде төсеме бетіне перпендикуляр орналасқан титан диоксиді наноөзекшелері синтезделді. Алынған наноөзекшелер бетіне титан диоксиді сфералық нанобөлшектер отырғызылды. Қабыршақтардың меншікті беттік ауданы мен кеуек көлемдері салыстырылды. Наноөзекшенің меншікті беттік ауданы $29 \text{ м}^2/\text{г}$, кеуек көлемі $0,042 \text{ см}^3/\text{г}$ тең, ал «наноөзекше-нанобөлшектер» жүйесінің меншікті беттік ауданы $38 \text{ м}^2/\text{г}$, кеуек көлемі $0,061 \text{ см}^3/\text{г}$ тең екендігі анықталды.

БЕЛГІЛЕУЛЕР ЖӘНЕ ҚЫСҚАРТУЛАР

TiO ₂	титан диоксиді
FTO	фторлы қалайы оксиді жабындысы бар шыны
СЭМ	сканерлеуші электронды микроскоп
НӨ	Наноөзекшелер
БЭТ	Брунауэр, Эммет, Тейлордың беттік ауданды анықтау әдісі
ӨЖ	өту жолағы
ВЖ	валенттік жолақ
УК	ультракүлгін
ЭС	энергетикалық саңылау
ГШҮ	газ шығынын үлестіруші
PPG	ротаметриялық газ шығынын өлшегіш
БТД	беттің температурасының датчигі
UV-Vis	ультракүлгін-көрінетін спектроскопия
МСД	масс-спектрометрлік детектор

ҚОЛДЫНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕРДІҢ ТІЗІМІ

1. Shanshan C., Yinhua Z., Wei L., Weijia L. // Synthesis, Features, and Applications of Mesoporous Titania with $\text{TiO}_2(\text{B})$.
2. Shalini R., Dephan P., Sunaja D. // A review of hierarchical nanostructures of TiO_2 : Advances and applications.
3. Лучинский Г.П. // Химия титана // Издательство Химия, 1971. - 471 с.
4. Kandiel T. A., Robben L., Alkaimad A., Bahnemann D. // Brookite versus anatase TiO_2 photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities // Photochemical and Photobiological Sciences. 2013. V.12. №4. P. 602-609.
5. Морозова А.Н. // Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана .
6. José Manuel Gallardo., Amores Vicente Sánchez., Guido Busca Escribano // Anatase crystal growth and phase transformation to rutile in high-area TiO_2 , $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$ and other TiO_2 -supported oxide catalytic systems.
7. Steven N., Allen J., // Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders.
8. Asahi R., Taga Y., Mannstadt W., Freeman A. J. // Electronic and optical properties of anatase TiO_2 .
9. Thomas A. G., Flavell W. R., Mallick A. K. et al. // Comparison of the electronic structure of anatase and rutile TiO_2 single-crystal surfaces using resonant photoemission and x-ray absorption spectroscopy.
10. Миннеханов А. // Фотоэлектронные процессы в наноструктурированных материалах на основе диоксида титана с парамагнитными центрами.
11. Anca Diana Racovita. // Titanium Dioxide: Structure, Impact, and Toxicity.
12. Li, W.; Elzatahry, A.; Aldhayan, D.; Zhao, D. // Core-shell structured titanium dioxide nanomaterials for solar energy utilization. // Chem. Soc. Rev. 2018, 47, 8203–8237.
13. Большаков В.Н., Качак В.В., Коберниченко В.Г. и др. // Экология: учебник. Под ред. Тягунова Г. В., Ярошенко Ю. Г. // Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Логос, 2005.
14. Пармон В. Н. // Фотокатализ: Вопросы терминологии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии: гетерогенные, гомогенные и молекулярные структурно-организованные системы. Сборник научных трудов / Под ред. К. И. Замараева, В. Н. Пармона. Новосибирск: Наука, 1991. С. 7–17.
15. Савинов Е. Н. // Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6, № 11.
16. Liqiang J., Yichun Q., Baiqi W. et al. // Review of photoluminescence performance of nanosized semiconductor materials and its relationships with

photocatalytic activity // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2006. Vol. 90, no. 12. P. 1773 – 1787.

17. Goulart, S.; Nieves, L.J.J.; Dal Bó, A.G.; Bernardin, A.M. // Sensitization of TiO₂ Nanoparticles with Natural Dyes Extracts for Photocatalytic Activity under Visible Light. Dye. // *Pigment*. 2020, 182, 108654.

18. Varshney, G.; Kanel, S.R.; Kempisty, D.M.; Varshney, V.; Agrawal, A.; Sahle-Demessie, E.; Varma, R.S.; Nadagouda, M.N. // *Nanoscale TiO₂ Films and Their Application in Remediation of Organic Pollutants*. *Coord. Chem. Rev.* 2016, 306, 43–64.

19. Zheng, S.K.; Wang, T.M.; Hao, W.C.; Shen, R. // Improvement of Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Film by Sn Ion Implantation. // *Vacuum* 2002, 65, 155–159.

20. Arora, I.; Chawla, H.; Chandra, A.; Sagadevan, S.; Garg, S. // Advances in the Strategies for Enhancing the Photocatalytic Activity of TiO₂ : Conversion from UV-Light Active to Visible-Light Active Photocatalyst. // *Inorg. Chem. Commun.* 2022, 143, 109700.

21. Žener, B.; Matoh, L.; Reli, M.; Škapin, A.S.; Korošec, R.C. // Metal and Non-Metal Modified Titania: The Effect of Phase Composition and Surface Area on Photocatalytic Activity. // *Acta Chim. Slov.* 2022, 69, 217–226.

22. Angela, S.; Lunardi, V.B.; Kusuma, K.; Soetaredjo, F.E.; Putro, J.N.; Santoso, S.P.; Angkawijaya, A.E.; Lie, J.; Gunarto, C.; Kurniawan, A. // Facile synthesis of hierarchical porous ZIF-8@TiO₂ for simultaneous adsorption and photocatalytic decomposition of crystal violet. // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2021, 16, 100598.

23. Wang, W.-S.; Wang, D.-H.; Qu, W.-G.; Lu, L.-Q.; Xu, A.-W. // Large Ultrathin Anatase TiO₂ Nanosheets with Exposed {001} Facets on Graphene for Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. // *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 19893–19901.

24. Chakhtouna, H.; Benzeid, H.; Zari, N.; Bouhfid, R. // Recent Progress on Ag/TiO₂ Photocatalysts: Photocatalytic and Bactericidal Behaviors. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021, 28, 44638–44666.

25. Волков Михаил Георгиевич // Синтез и свойства наноматериалов на основе TiO₂, модифицированного Sn⁴⁺, Zn²⁺, F.

26. Kim N. R. et al // Surface Coating of titanium dioxide nanoparticles with a polymerizable chelating agent and its physicochemical property // *ACS omega*. 2023. V. 8. №. 21. P. 18743-18750.

27. Исмагилов З. Р. и др. // Синтез и стабилизация наноразмерного диоксида титана // *Успехи химии*. 2009. Т. 78. №. 9. С. 942-955.

28. Zhu Y., Li H., Koltypin Y. et al. // Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes // *Chem. Commun.* 2001. P. 2616–2617.

29. Wu J. M. // Low-temperature preparation of titania nanorods through direct oxidation of titanium with hydrogen peroxide // *Journal of Crystal Growth*. V.269. №2-4. 2004. P.347-355.

30. Ghicov A., Macak J. M., Tsuchiya H. et al. // Ion Implantation and Annealing for an Efficient N-Doping of TiO_2 Nanotubes // Nano Letters. 2006. Vol. 6, no. 5. P. 1080–1082.
31. Чернов А.А. // Современная кристаллография. // т.3,1980.