



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2020-18-3-42-48>

Оригинальная статья
Original paper

УДК 532.51::62-45

ОПТИМИЗАЦИЯ КОНФИГУРАЦИИ ДВУХМАСШТАБНЫХ ОКСИДНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ*

БАГЛОВ А.В., ХОРОШКО Л.С., ЯЦКЕВИЧ П.А.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
(г. Минск, Республика Беларусь)

Поступила в редакцию 12 марта 2020

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2020

Аннотация. Фотокаталитически активные материалы являются весьма востребованными в свете современных тенденций повышения экологичности процессов производства и жизнедеятельности. Эффективными фотокатализаторами являются оксиды некоторых металлов (титана, вольфрама, цинка и др.), которые могут быть получены электрохимическими методами. Дополнительное использование фотолитографии с целью создания на поверхности фотокатализатора неровностей с заданной конфигурацией повышает эффективность очистки водных растворов под воздействием ультрафиолетового и видимого излучения. Целью данной работы является исследование влияния структурирования подложки на скорость протекания потока жидкости в ее присутствии в рамках модельного эксперимента. Моделирование в программном пакете *COMSOL Multiphysics*[®] проводили методом конечных элементов в приближении абсолютно несжимаемой жидкости и k - ϵ модели турбулентности. Полученные результаты позволили прогнозировать повышение эффективности фотокаталитической очистки воды в проточной системе в присутствии фотокатализатора с поверхностью, содержащей конфигурационные элементы в виде ребер с зазорами. Оптимальные размеры ребер по результатам оценки скорости потока жидкости и области эффективного перемешивания составили: высота ребра $h = 0,25$ – 1 мм, ширина ребра $w = 1$ мм, межреберный зазор $g = 5$ мм. Миллиметровый диапазон размеров конфигурационных элементов делает их изготовление более простым по сравнению с элементами микронных и субмикронных размеров и способствует расширению вариантов применяемых технологий для получения фотокаталитически активных подложек. Помимо фотолитографии и электрохимических методов также возможно использование химического травления и золь-гель технологии для получения комбинированных фотокатализаторов с заданной конфигурацией поверхности.

Ключевые слова: фотокатализ, структурирование, моделирование, поверхность, проточный реактор, очистка воды.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования. Баглов А.В., Хорошко Л.С., Яцкевич П.А. Оптимизация конфигурации двухмасштабных оксидных структур для фотокаталитических приложений. Доклады БГУИР. 2020; 18(3): 42-48.

* Статья рекомендована для опубликования организационным комитетом Белорусско-Китайского конкурса научно-технического творчества студентов (г. Минск, 22 ноября – 27 декабря 2019 г.).

OPTIMIZATION OF TWO-SCALE OXIDE STRUCTURE CONFIGURATION FOR PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS*

ALEKSEY V. BAGLOV, LIUDMILA S. KHOROSHKO, PAVEL A. YATSKEVICH

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 12 March 2020

© Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2020

Abstract. Photocatalytic active materials are very popular in the modern trend of increasing the environmental friendliness of production processes and vital activities. Effective photocatalysts are the oxides of certain metals (titanium, tungsten, zinc, etc.), which can be obtained by electrochemical methods. The additional use of photolithography to force irregularities on the surface of the photocatalyst with a given configuration increases the efficiency of purifying aqueous solutions under the influence of ultraviolet and visible radiation. The purpose of this work is to study the effect of substrate structuring on the liquid flow as part of a model experiment. Modeling in the *COMSOL Multiphysics*® software package was performed using the finite element method in the approximation of an absolutely incompressible fluid and a $k-\varepsilon$ turbulence model. The results obtained made it possible to increase the efficiency of photocatalytic water purification in a flow system in the presence of a photocatalyst with a surface containing configuration elements in the form of ribs with gaps. The optimal dimensions of the ribs according to the results of estimating the liquid flow rate and the region of effective mixing were: rib height $h = 0.25\text{--}1$ mm, rib width $w = 1$ mm, intercostal gap $g = 5$ mm. The millimeter range of configuration elements' dimensions makes their manufacture simpler in comparison with the elements of micron and submicron dimensions and helps to expand the options for the technologies used to produce photocatalytic active substrates. In addition to photolithography and electrochemical methods, it is also possible to use chemical etching and sol-gel technology to obtain combined photocatalysts with a given surface configuration.

Keywords: photocatalysis, structuring, modeling, surface, flow reactor, water purification.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

For citation. Baglov A.V., Khoroshko L.S., Yatskevich P.A. Optimization of two-scale oxide structure configuration for photocatalytic applications. *Doklady BGUIR*. 2020; 18(3): 42-48.

Введение

Фотокаталитическая очистка воды от органических загрязнений удерживает интерес многих исследователей в течение ряда последних лет. С точки зрения реализации процесса очистки привлекательно применение иммобилизованных фотокатализаторов, формируемых в виде пленок на различных подложках, поскольку такой способ исключает последующую фильтрацию растворов от частиц фотокатализатора после проведения фотокатализа. Широкий ряд оксидных соединений проявляет фотокаталитическую активность в сочетании с возможностью их формирования золь-гель методом и методом электрохимического анодирования [1–3].

Конфигурация поверхности играет значительную роль в эффективности разложения загрязняющих агентов на пленочных иммобилизованных фотокатализаторах, формируемых золь-гель методом. За счет микроstructuring поверхности подложки можно дополнительно увеличить эффективную площадь формируемого золь-гель методом покрытия. Микроstructuring подложек пористого анодного оксида алюминия с использованием фотолитографии и анизотропного химического травления позволяет увеличить фотокаталитическую эффективность формируемых на них ксерогелей диоксида титана в несколько раз [4].

*The manuscript has been recommended for publication by the Organizing Committee of the Belarusian-Chinese Competition of Scientific and Technical Creativity of Students (Minsk, November 22 - December 27, 2019).

В проточных системах очистки воды с принудительной накачкой важно учитывать эффект взаимодействия потока жидкости со структурой фотокатализатора на подложке, поскольку конфигурация последнего влияет на скорость потока жидкости у поверхности фотокатализатора. Если в системе не будет обеспечиваться перемешивание жидкости в области протекания фотоиндуцированных химических реакций, которая локализована вблизи поверхности фотокатализатора, то эффективность всей системы будет значительно снижена. К сожалению, в литературе содержится недостаточно сведений об особенностях взаимодействия фотокатализатора с потоком жидкости.

Как правило, на практике используются системы с иммобилизованным микро- и наноструктурированным фотокатализатором, величина неоднородностей поверхности которого много меньше толщины протекающего потока жидкости и сравнима с той областью, в которой протекают фотоиндуцированные реакции. В таких двухмасштабных системах важно исследовать закономерности и свойства взаимодействия потоков жидкости с неоднородностями фотокатализатора, а также установить их взаимосвязь с глобальными гидродинамическими свойствами системы в целом. Понимание особенностей фотокатализа для двухмасштабных структур особенно актуально при практическом использовании микро- и наноструктурированных фотокатализаторов. В данной работе авторы исследовали двумерную модель фотокатализатора на подложке, взаимодействующего с принудительно подаваемым потоком жидкости в реактор, как в ранее опубликованной работе [5], где была предложена конструкция лабораторного макета.

Методика проведения эксперимента

В предлагаемой модели фотокатализатор представляет собой сплошную массивную плоскую подложку, поверхность которой модифицирована таким образом, что на ней сформирован массив выступающих элементов – ребер – прямоугольного профиля. Подложка вставляется в паз держателя на дне реактора таким образом, что только ребра выступают над держателем и взаимодействуют с потоком жидкости (рис. 1). Подобную структуру фотокатализатора можно получить как направленным электрохимическим окислением, например, титана, через маску, полученную с применением фотолитографии, так и золь-гель методом путем последовательного наращивания слоев через аналогичную маску либо на предварительно структурированной подложке. В качестве параметров моделирования использовались следующие величины: высота ребра h , ширина ребра w и зазора между ними g . Толщина потока жидкости равна высоте реакционной камеры и составляет 10 мм, скорость потока жидкости на входе 0,5 м/с. Численное моделирование проводилось методом конечных элементов в приближении абсолютно несжимаемой жидкости и k - ϵ модели турбулентности, реализованных в модуле «Вычислительная гидродинамика» программного пакета *COMSOL Multiphysics*[®]. Модель k - ϵ является широко используемой в прикладной научной и инженерной работе для моделирования потока вблизи плохо обтекаемого тела. В ней вводятся два дополнительных уравнения, связанных с кинетической энергией турбулентности k и скоростью диссипации этой энергии ϵ . Буферный слой при этом не моделируется, скорость потока у стенки описывается пристеночными функциями. Программная реализация данной модели обладает высокой сходимостью и малыми требованиями к памяти. Данная модель оптимальна для рассмотрения задач внешнего обтекания жидкостью тел со сложной геометрией поверхности, таких как рассматриваемая подложка.

Следует отметить, что свойства потока жидкости, такие как скорость и давление, во всех зазорах практически одинаковы. Так как между скоростью и давлением существует сильная прямая корреляция с коэффициентом, близким к 1, для анализа достаточно использовать лишь один параметр – скорость. Для оценки будем использовать значения скорости потока жидкости через сечение, проходящее через центр зазора, ближайшего к центру камеры, на уровне половины высоты ребра и на высоте ребра. Дополнительно определим высоту влияния ребер на поток жидкости, которая представляет собой расстояние в миллиметрах от дна зазора до точки, где скорость потока составляет 80 % начальной скорости. Также определим максимальную скорость потока и область ее локализации.

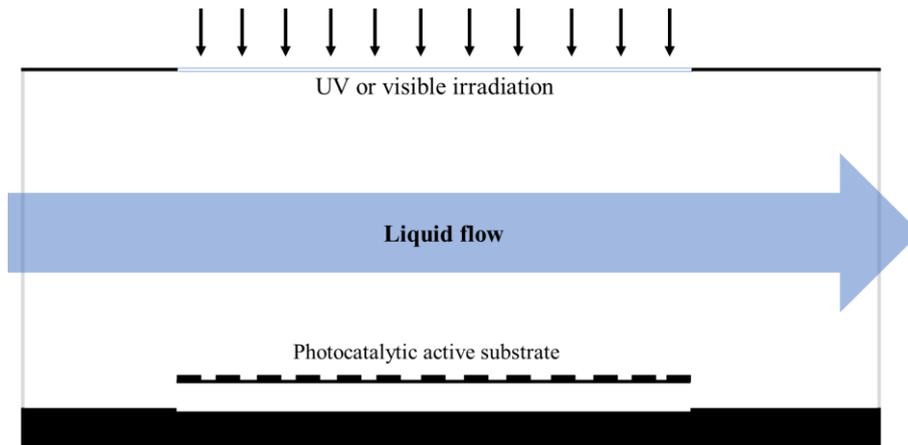


Рис. 1. Схема тестирования фотокаталитической активности
Fig. 1. Photocatalysis activity testing scheme

Результаты и их обсуждение

Добавление фотокатализатора в систему приводит к значительной перестройке структуры потока жидкости (рис. 2). Без преград в виде ребер фотокатализатора скорость потока жидкости, даже в пристеночных областях, составляет не менее 0,3 м/с. Добавление фотокатализатора приводит искривлению потока жидкости и созданию избыточного давления на верхнюю стенку. Скорость потока жидкости возрастает на 10–20 % с одновременной потерей аксиальной симметрии. Толщина потока, имеющего максимальную скорость, составляет 3–4 мм и зависит от высоты ребер и ширины зазора между ними. Верхняя сторона ребер фотокатализатора остается в области с достаточной скоростью потока жидкости, большей чем 0,1 м/с. Однако, несмотря на то что вклад верхней грани в общую площадь фотокатализатора меньше, чем вклад боковых стенок ребер и зазора, следует отдельно учитывать геометрию потока жидкости в межреберных зазорах (рис. 2, *b*). При выбранной форме профиля ширина ребра не оказывает значимого влияния на движение жидкости, так как в этом случае важна форма профиля и высота. На этом основании было зафиксировано значение ширины ребер на величине 1 мм. Результаты моделирования протекания жидкости при фиксированных значениях h и w и варьировании ширины зазора в диапазоне 1–5 мм с шагом 1 мм представлены в табл. 1.

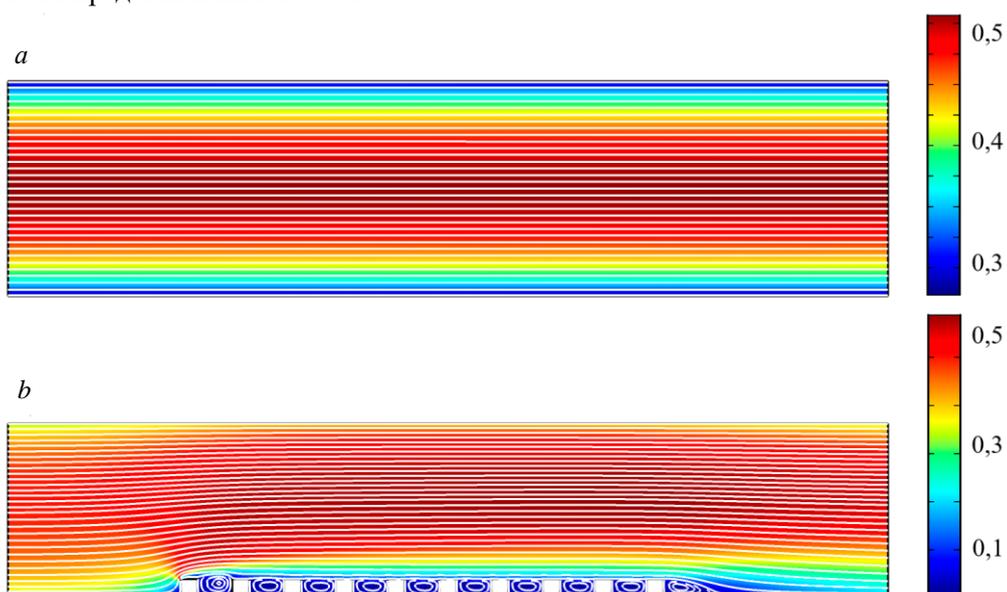


Рис. 2. Конфигурация потока жидкости: *a* – исходная; *b* – при введении структурированной подложки
Fig. 2. The configuration of liquid flow: *a* – initial; *b* – with insertion of a structured substrate

Результаты приведены для ребер с параметрами $h = 1$ мм и $h = 0,25$ мм, $w = 1$ мм, поскольку промежуточные значения для высот ребра 0,75 и 0,5 мм подтверждают тенденцию к увеличению скорости протекания жидкости в межреберном зазоре.

Согласно полученным результатам, скорость потока жидкости в центральной точке межреберного пространства меняется слабо, но возрастает при ширине зазора 3–5 мм, что объясняется появлением более сложной структуры распределения скоростей движения жидкости (рис. 3). Хорошо заметно, что с увеличением ширины зазора с 1 до 5 мм происходит образование областей с низкой скоростью и областей с высокой скоростью протекания жидкости. В то же время влияние массива ребер на движение потока воды в целом практически отсутствует, так как максимальная скорость потока жидкости (около 0,6 м/с) локализована в области толщиной около 3 мм и свойственна всем исследованным случаям. Для экономии материала целесообразно использовать ребра меньшей высоты, тем не менее более высокие ребра также не замедляют глобально процесс протекания жидкости.

Таблица 1. Параметры потока жидкости в условиях протекания над массивом ребер шириной $w = 1$ мм и различной высотой h и величиной межреберного зазора g

Table 1. Liquid flow parameters under conditions when flow over the ribs array with wide $w = 1$ mm and of various heights h and interribs gap g

Ширина межреберного зазора g , мм	Скорость потока на высоте половины ребра, м/с	Скорость потока на высоте ребра, м/с	Высота влияния массива ребер, мм	Максимальная скорость потока, м/с	Положение области с максимальной скоростью, мм
Для ребер $h = 1$ мм					
1	0,017	0,090	2,2	0,58	4,6–7,1
2	0,020	0,110	2,3	0,58	4,2–7,5
3	0,012	0,115	2,4	0,59	4,2–7,9
4	0,018	0,116	2,6	0,60	4,9–7,3
5	0,032	0,121	2,7	0,60	4,9–7,6
Для ребер $h = 0,25$ мм					
1	0,020	0,061	1,4	0,53	3,7–6,9
2	0,057	0,087	1,6	0,54	3,9–6,9
3	0,087	0,110	1,7	0,54	3,9–6,9
4	0,110	0,130	1,7	0,54	3,8–6,8
5	0,128	0,148	1,8	0,54	3,8–6,8

В случае ребра с высотой 1 мм скорость потока жидкости изменяется неравномерно, что может быть связано с особенностями методики измерений, так как при близких параметрах ребра и межреберного зазора в зазоре образуются области с низкой подвижностью, локализованные вблизи центра зазора. С увеличением ширины зазора области смещаются по ходу прокачки жидкости и ближе к основанию зазора (рис. 3, *c*). Уменьшение высоты ребер фотокатализатора уменьшает неоднородность потока жидкости, что положительно сказывается на эффективности работы насоса в такой системе, предотвращая чрезмерный износ ввиду повышения усилий накачки. Учитывая, что обычно фотоактивация химических реакций происходит рассеянным светом, когда боковые стенки ребер также участвуют в процессе очистки жидкости, рационально использовать структуры с небольшой высотой ребер и зазором между ними, в 3–5 раз большими, чем высота. Следует отметить, что данное правило вполне может работать и в случае ребер микронного и субмикронного размера, однако, подтверждение этого является одной из задач дальнейших исследований.

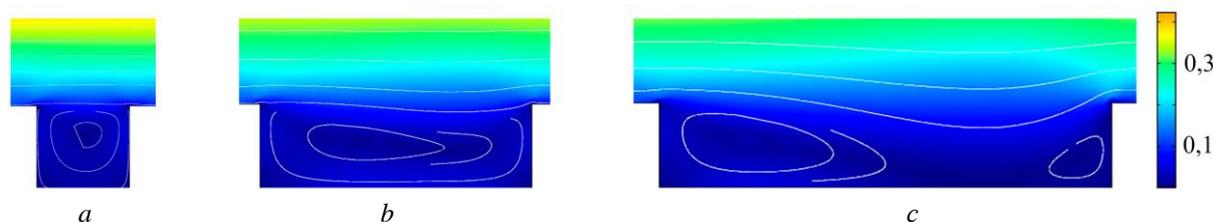


Рис. 3. Эволюция строения потока жидкости в зависимости от ширины зазора: $a - 1$ мм; $b - 3$ мм; $c - 5$ мм

Fig. 3. Evolution of liquid flow depending on the gap width: $a - 1$ mm; $b - 3$ mm; $c - 5$ mm

Заключение

Моделирование потоков жидкости в присутствии фотокатализатора с прямоугольным профилем поверхности, высотой ребер 0,25–1 мм и шириной межреберного зазора 1–5 мм показало, что наиболее перспективным является использование структур с меньшей высотой ребра и межреберным зазором, в 3–5 раз превышающим высоту ребра, так как в этом случае внутри зазора образуется усложненная структура потока, обеспечивающая большую эффективность фотокатализатора за счет улучшенной конвекции загрязнителя в реакционном слое вблизи поверхности фотокатализатора.

Анализ структур с различной конфигурацией поверхности показал сравнимую эффективность влияния на перемешивание равнозначных потоков жидкости турбулентностей, появляющихся на микроструктурированных подложках с ширинами прямоугольных выступов и расстоянием между ними порядка нескольких миллиметров. Оптимальными параметрами ребер для структурированной поверхности являются следующие: высота ребра $h = 0,25\text{--}1$ мм, ширина ребра $w = 1$ мм, межреберный зазор $g = 5$ мм. Очевидно, что подобная конфигурация может быть получена с применением фотолитографии и электрохимического анодирования фотокаталитически активных металлов, таких как титан и др. Миллиметровый размер ребер позволяет также изготавливать фотокаталитически активные подложки с применением золь-гель метода. В этом случае на предварительно структурированную алюминиевую подложку наносится золь или суспензия, содержащая фотокатализатор [6]. Такие структуры демонстрируют также антибактериальную активность и могут быть использованы в лабораторных проточных системах очистки воды.

Список литературы

1. Баглов А.В., Шевцова Т.А., Хорошко Л.С., Дудчик Н.В., Дроздова Е.В., Борисенко В.Е. Формирование иммобилизованного наноструктурированного диоксида титана, обладающего антибактериальными свойствами. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2019;63(2):157-163. DOI: 10.29235/1561-8323-2019-63-2-157-163.
2. Linnik O., Khoroshko L. Non-Porous Nitrogen and Ruthenium Co-Doped Titania Films for Photocatalysis. *International Journal of Nanoscience*. 2019;18(3-4):194043-1-194043-5. DOI: 10.1142/S0219581X1940043X.
3. Zhou X., Liu N., Schmuki P. Photocatalysis with TiO₂ nanotubes: “colorful” reactivity and designing site-specific photocatalytic centers into TiO₂ nanotubes. *ACS Catalysis*. 2017;7(5):3210-3235. DOI: 10.1021/acscatal.6b03709.
4. Khoroshko L., Gaponenko N., Krutko E., Kulak A. Photocatalytic activity of TiO₂ and SrTiO₃ xerogels embedded in porous anodic alumina. in *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*. Editors: Borisenko V.E., Gaponenko S.V., Gurin V.S., Kam C.H. Singapore:World Scientific Publ. 2015:377-380. DOI: 10.1142/9789814696524_0092.
5. Баглов А.В., Радионов А.А., Чубенко Е.Б., Зайцев В.А., Борисенко В.Е. Установка для фотокаталитической очистки воды от органических загрязнений в проточном реакторе. *Доклады БГУИР*. 2018;4(114):45-50.
6. Baglov, A.V., Denisov, N.M., Borisenko, V.E., Uglov V.V., Malashevich A.A. Photocatalytic activity of nanostructured titania coatings on aluminum substrates. *Inorganic Materials*. 2017;53:1180-1184. DOI: 10.1134/S0020168517110036.

References

1. Baglov A.V., Shevtsova T.A., Khoroshko L.S., Dudchik N.V., Drozdova A.V., Borisenko V.E. [Forming immobilized nanostructured titanium dioxide having antibacterial properties]. *The Doklady of the National Academy of Science of Belarus*. 2019;63(2):157-163. DOI: 10.29235/1561-8323-2019-63-2-157-163. (In Russ.)
2. Linnik O., Khoroshko L. Non-Porous Nitrogen and Ruthenium Co-Doped Titania Films for Photocatalysis. *International Journal of Nanoscience*. 2019;18(3-4):194043-1-194043-5. DOI: 10.1142/S0219581X1940043X.
3. Zhou X., Liu N., Schmuki P. Photocatalysis with TiO₂ nanotubes: “colorful” reactivity and designing site-specific photocatalytic centers into TiO₂ nanotubes. *ACS Catalysis*. 2017;7(5):3210-3235. DOI: 10.1021/acscatal.6b03709.
4. Khoroshko L., Gaponenko N., Krutko E., Kulak A. Photocatalytic activity of TiO₂ and SrTiO₃ xerogels embedded in porous anodic alumina. in *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*. Editors:

- Borisenko V.E., Gaponenko S.V., Gurin V.S., Kam C.H. Singapore:World Scientific Publ. 2015:377-380. DOI: 10.1142/9789814696524_0092.
5. Baglov A.V., Radionov A.A., Chubenko E.B., Zaycev V.A., Borisenko V.E. [Installation for photocatalytic water purification from organic pollution in the flow reactor]. *Doklady BGUIR = Doklady BGUIR*. 2018;(4):45-50. (In Russ.)
 6. Baglov A.V., Denisov N.M., Borisenko V.E., Uglov V.V., Malashevich A.A. Photocatalytic activity of nanostructured titania coatings on aluminum substrates. *Inorganic Materials*. 2017;53:1180-1184. DOI: 10.1134/S0020168517110036.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли вклад в разработку концепции и планирование представленной научной работы, получение данных, их анализ и интерпретацию и предполагают дальнейшее использование полученных результатов по договоренности.

Authors' contribution

All authors have equally contributed to the development of the concept and planning of the research, data acquisition, analysis and interpretation. The authors suggest further use of the results by agreement.

Сведения об авторах

Баглов А.В., научный сотрудник Центра 4.11 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Хорошко Л.С., к.ф.-м.н., старший научный сотрудник НИЛ «Нанопотоника» НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Яцкевич П.А., студент кафедры микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Information about the authors

Baglov A.V., Researcher of Center 4.11 of R&D Department of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Khoroshko L.S., PhD, Senior Researcher of SRL "Nanophotonics" of R&D Department of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Yatskevich P.A., student of Micro- and nanoelectronics Department of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, 6,
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
тел. +375-17-293-88-69;
e-mail: L_Khoroshko@bsuir.by
Хорошко Людмила Сергеевна

Address for correspondence

220013. Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka str., 6,
Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics
tel. +375-17-293-88-69;
e-mail: L_Khoroshko@bsuir.by
Khoroshko Liudmila Sergeevna