

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

УДК 539.216

Денисов
Никита Михайлович

Формирование и свойства композиционных наноструктур на основе диоксида
титана

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук
по специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы (в
электронике)»

Научный руководитель
Борисенко Виктор Евгеньевич
д-р физ.-мат. наук, профессор

Минск 2015

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана (TiO_2) сегодня рассматривают как наиболее технологичный и эффективный материал для фотокаталитических применений, в особенности для генерации водорода путем расщепления воды, преобразования солнечной энергии в электрическую и защиты окружающей среды. Фотоэлектрохимическое расщепление воды для получения газообразного водорода активно исследуется с 1972 г., когда впервые была показана принципиальная возможность таких процессов. Основной характеристикой полупроводниковых фотоэлектродов для этих целей является эффективность фотопреобразования, которую определяют, как отношение накопленной молекулами водорода химической потенциальной энергии к энергии падающего на фотоэлектрод излучения. Считается, что для коммерческого использования этого процесса эффективность должна быть не ниже 10 %.

Использование фотокаталитических свойств TiO_2 на практике ограничивается сравнительно большой шириной запрещенной зоны у этого полупроводникового материала (3,2 эВ – анатаз, 3,0 эВ – рутил), что обеспечивает его фоточувствительность только в ультрафиолетовой области спектра, составляющей 5 % от всего спектрального диапазона солнечного излучения. Для преодоления этого ограничения TiO_2 можно комбинировать с другими фотокаталитически активными материалами.

Перспективными материалами для этого представляются оксиды меди CuO (монооксид) и Cu_2O (закись меди). Это полупроводники с p типом проводимости и меньшей, чем у TiO_2 шириной запрещенной зоны (~1,2 эВ у CuO и ~2,2 эВ у Cu_2O). В особенности перспективны наноструктуры из этих материалов. Использование пористого кремния в качестве подложки может благоприятно сказаться на фотокаталитической активности диоксида титана за счет высокой площади поверхности.

В данном автореферате излагается краткое содержание магистерской диссертации на тему “Формирование и свойства композиционных наноструктур на основе диоксида титана”.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью проводимых исследований является установление закономерностей формирования композиционных наноструктур на основе диоксида титана, их структуры, состава, фотокаталитических и

антибактериальных свойств.

Задачи проводимых исследований:

- 1 Разработать методику формирования композиционных наноструктур из оксидов титана и меди и структур пористый кремний/наноструктурированный диоксид титана, основанную на термическом окислении меди и золь-гель методе.
- 2 Сформировать композиционные наноструктуры из оксидов титана и меди и структуры пористый кремний/наноструктурированный диоксид титана по разработанной методике.
- 3 Установить структуру, состав, фотокаталитическую и антибактериальную активность полученных структур.

Актуальность исследования обоснована тем, что загрязнение воды в результате промышленной и бытовой деятельности человека является глобальной проблемой. До тех пор, пока количество вредных выбросов в окружающую среду не будет снижено до нуля, будут востребованы эффективные методы очистки воды и воздуха. Фотокатализ привлекает все большее внимание исследователей, как метод очистки воды от органических соединений, ионов тяжелых металлов и микроорганизмов. Фотокаталитические процессы основаны на взаимодействии носителей заряда, образованных в результате фотовозбуждения полупроводника, с контактирующим раствором, в результате чего образуются свободные радикалы. Данные радикалы обладают высокой окисляющей способностью по отношению к органическим веществам, и способны разлагать их до простых составляющих, таких как диоксид углерода и воды. Процесс требует лишь наличия подходящего полупроводника, погруженного в загрязненный раствор и облучаемого солнечным светом, и не приводит к побочному загрязнению обрабатываемой жидкости, что и делает его таким привлекательным.

Фотокатализ на основе диоксида титана (TiO_2) активно исследуется учеными по всему миру. Диоксиду титана отдается предпочтение благодаря его химической стабильности, твердости, безвредности для человека и окружающей среды и низкой стоимости. Главным недостатком диоксида титана как фотокатализатора является относительно большая ширина запрещенной зоны (3,2 эВ), ограничивающая его фоточувствительность ультрафиолетовым диапазоном излучения. В связи с этим, разработаны различные подходы к повышению фотокаталитической активности диоксида титана в видимом свете. Одним из них является создание гетероструктур с участием диоксида титана и узкозонного полупроводника. Оксиды меди Cu_2O и CuO характеризуются меньшей шириной запрещенной зоны (2,0 и 1,2 эВ,

соответственно), что делает их привлекательными для применения в приборах фотовольтаики и оптоэлектроники, а также в сенсорах и фотокатализаторах. Более того, существует возможность формирования массивов наноразмерных шнуров CuO путем термического окисления меди. К преимуществам данного метода относятся простота, низкая стоимость и воспроизводимость результатов. Также стоит отметить возможность разделения электронов и дырок на гетеропереходе CuO/TiO₂, за счет чего можно уменьшить потери на рекомбинацию носителей заряда и повысить эффективность процесса. Также представляет интерес сочетание диоксида с пористым кремнием с целью повышения площади поверхности пленок.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Золь-гель метод создания пленок диоксида титана на поверхности медной сетки, окисленной при температуре 400 °С, обеспечивает формирование наногетероструктур, состоящих из оксидных слоев меди, содержащих массивы наноразмерных шнуров CuO на поверхности и покрытых пленкой диоксида титана.

2. Наногетероструктуры из оксидов титана и меди в 2-3 раза повышают скорость инактивации культур кишечной палочки и золотистого стафилококка при облучении видимым светом.

3. При формировании золь-гель пленок диоксида титана из золя, содержащего наночастицы TiO₂ P90, на поверхности пористого кремния со средним диаметром пор 1 мкм наночастицы практически не проникают в поры ввиду их агломерации при добавлении в золь.

4. Фотокаталитическая активность структур пористый кремний/диоксид титана, выраженная в разложении Родамина В при УФ-облучении, в 2 раза превышает активность структур монокристаллический кремний/диоксид титана вследствие развитого рельефа поверхности пористого кремния.

Личный вклад магистранта заключается в непосредственном участии в разработке методики формирования композиционных наноструктур из оксидов титана и меди и структур пористый кремний/наноструктурированный диоксид титана, в их формировании и исследовании. Магистрант внес необходимые изменения в состав использованных ранее золь-гелей диоксида титана для достижения наилучших результатов. С использованием литературных источников магистрант разработал методику и осуществил анодное травление и катодное осаждение меди, исследовал возможности химического травления для модификации поверхности меди. Он собственноручно сформировал наноструктурированные оксиды меди путем термического окисления медной фольги и сеток, а также нанес золь-гель пленки диоксида титана на поверхность

наноструктурированных оксидов меди, медных микроструктур и пористого кремния. Кроме того, лично магистрантом проведены фотокаталитические испытания образцов, в процессе которых он оптимизировал параметры эксперимента для наиболее эффективного использования возможностей имеющегося в распоряжении лаборатории оборудования. Магистрант принимал участие в обсуждении полученных результатов и дальнейших экспериментов, подготовил статьи и доклады на конференции.

Результаты работы были опубликованы в журнале “Неорганические материалы” [1-А.] и в материалах международной научно-технической конференции, приуроченной к 50-летию МРТИ-БГУИР [2-А.]. Две работы готовятся к публикации в сборнике тезисов 51-й научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР, а одна – в журнале “Неорганические материалы” [3-А.]. Также были сделаны доклады на 49-й и 51-й научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрено современное состояние проблемы нехватки чистой воды и загрязнения окружающей среды токсичными веществами, определены основные направления исследований, а также дается.

В первой главе приводится обзор статей, связанных с темой магистерской диссертации. Автор последовательно освещает вопросы фотокатализа как метода очистки воды, фотокаталитических свойств диоксида титана – наиболее популярного фотокаталитического материала – и преимуществ его наноразмерных форм, после чего обращается к проблеме ограниченности спектрального диапазона активности данного материала. Приводится краткий обзор методов повышения фотокаталитической активности диоксида титана в видимом диапазоне излучения, из которых наибольшее внимание уделяется методу, основанному на формировании композиционных материалов, или гетероструктур, включающих диоксид титана. Выделены привлекательные свойства оксидов меди, а именно способность поглощать видимый свет и образовывать наноструктуры, обладающие высокой площадью поверхности. В конце главы рассмотрены результаты последних исследований по формированию композиционных наноструктур из оксидов титана и меди и оценке их фотокаталитических свойств.

Во второй главе приводится методика проведенного экспериментального исследования, проведенного в рамках магистерской диссертации. Описаны

последовательности операций, использованные для формирования наноструктурированных оксидов меди, композиционных наноструктур из оксидов титана и меди, пористого кремния, структур пористый кремний/диоксид титана и пористый кремний/оксиды меди/диоксид титана. Также подробно изложена методика исследования структурных, фотолюминесцентных, антибактериальных и фотокаталитических свойств полученных структур.

В третьей главе представлены результаты проведенных исследований. На основании фотографий поверхности и скола образцов, полученных с помощью растровой электронной микроскопии, установлены структурные характеристики наноструктурированных оксидов меди, композиционных наноструктур из оксидов титана и меди, пористого кремния, структур пористый кремний/диоксид титана и пористый кремний/оксиды меди/диоксид титана. Выявлены закономерности формирования массивов наноразмерных шнуров CuOv процессе термического окисления меди, а также золь-гель пленок диоксида титана на поверхности окисленной и неокисленной меди и пористого кремния. На основании рентгенодифракционных спектров оценены кристаллическая фаза и содержание диоксида титана, меди и ее оксидов в сформированных структурах. Данные рентгенодисперсионного анализа использованы для оценки содержания атомов титана, кремния, кислорода и углерода в структурах пористый кремний/диоксид титана. На основании спектров фотолюминесценции пористого кремния КДБ-0,005 сделан вывод о наличии структур с квантовым ограничением. Антибактериальная активность композиционных наноструктур из оксидов титана и меди оценена по уничтожению клеточных культур кишечной палочки и золотистого стафилококка при облучении видимым светом. Продемонстрирована высокая фотокаталитическая активность структур пористый кремний/диоксид титана, выраженная в 35 % обесцвечивании раствора Родамина В, подвергнутого УФ-облучению в присутствии данных структур.

В приложении приведен графический материал для защиты магистерской диссертации в форме распечатанной версии электронной презентации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана технология формирования композиционных наноструктур из оксидов титана и меди, структур пористый кремний/диоксид титана и пористый кремний/оксиды меди/диоксид титана, базирующаяся на термическом окислении меди, анодном травлении кремния, катодном

осаждении меди и золь-гель методе формирования диоксида титана.

2. Установлены закономерности формирования наноразмерных шнуров CuO на поверхности медной фольги, медных сеток и медных микроструктур в процессе термического окисления, состоящие в увеличении длины и диаметра шнуров при повышении температуры окисления с 350 °С до 500 °С, в то время как увеличение длительности окисления при 450 °С с 60 мин до 180 мин приводит к повышению плотности массивов наноразмерных шнуров.

3. Выявлены особенности формирования золь-гель пленок диоксида титана на поверхности неокисленных и окисленных медных подложек, показывающие, что диоксид титана может как препятствовать образованию наноразмерных шнуров CuO в процессе термообработки (в случае медных сеток), так и способствовать этому (в случае медных микроструктур).

4. Разработана методика расширения наноразмерных пор в анодно-протравленном кремнии, основанная на термическом окислении пористого кремния и растворении оксидной пленки. Установлено, что начальный размер пор в пористом кремнии в КДБ 0,005 (5–10 нм), может быть увеличен практически в два раза путем термического окисления при 500 °С в течение 10 мин и стравливания окисла, в то время как интенсивность фотолюминесценции повышается в 20 раз.

5. Изготовлены и исследованы структуры TiO₂/пористый кремний на подложках монокристаллического кремния с *n*- и *p*-типом проводимости. Установлено, что монокристаллический кремний с *p*-типом проводимости, обеспечивая более развитую поверхность в формируемом в нем пористом слое, наиболее предпочтителен для использования в качестве подложек для формирования наноструктурированного TiO₂. Показано, что проникновение наночастиц TiO₂P90 в поры диаметром 1 мкм затруднено ввиду их агломерации при добавлении в золь.

6. Оценена антибактериальная активность наноструктур CuO/TiO₂ в условиях прямого облучения видимым светом и при рассеянном освещении. Показано, что в присутствии данных структур достигается 100 % уничтожение клеточных культур кишечной палочки и золотистого стафилококка за 30 мин и 90 мин облучения видимым светом, соответственно.

7. Оценена фотокаталитическая активность сформированных структур по обесцвечиванию растворов метиленового синего и Родамина В при УФ-облучении. Оптическое пропускание раствора Родамина В увеличивается с 0 % до 35 % за 2 ч УФ-облучения в присутствии структур пористый кремний/наноструктурированный диоксид титана.

Задачи исследования в целом достигнуты. Последующие исследования

целесообразно сфокусировать на повышении содержания TiO_2 в пористом слое и совершенствовании аналитических методов.

СПИСОК ПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

[1] Denisov, N. M. Formation and properties of porous silicon/titania nanostructures / N. M. Denisov, F. A. d'Avitaya, V. E. Borisenko // *Inorganic Materials*. – 2014. – Vol. 50. – №6. – P. 572-575.

[2] Денисов, Н. М. Особенности формирования диоксида титана в пористом кремнии р-типа проводимости / Н. М. Денисов, В. Е. Борисенко // Международная научно-техническая конференция, приуроченная к 50-летию МРТИ-БГУИР (Минск, 18-19 марта 2014 года) : материалы конф. В 2 ч. Ч. 2 / редкол. : А. Н. Осипов [и др.]. – Минск : БГУИР, 2014. – 451 с.

[3] Денисов, Н. М. Формирование и антибактериальные свойства композиционных наноструктур из оксидов титана и меди / Н. М. Денисов [и др.] // *Неорганические материалы*. – 2015. – Отправлена в печать.