

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

УДК 621.315.612

Филиппова  
Татьяна Александровна

Золь-гель формирование наноструктурированного диоксида титана на  
целлюлозе

**АВТОРЕФЕРАТ**

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

Научный руководитель  
Борисенко Виктор Евгеньевич  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Минск 2016

## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день исследовано большое разнообразие веществ, ускоряющих различные реакции синтеза и разложения химических соединений, протекающие при облучении светом. Большинство из них являются оксидами металлов -  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Такие материалы используются во многих процессах, в том числе для очистки воды от токсичных органических загрязнений и уничтожения патогенных микроорганизмов.

Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) отличается высокой фотокаталитической активностью, термической стабильностью, механической прочностью, низкой стоимостью и безвредностью для человека и окружающей среды, что делает его одним из самых предпочтительных фотокатализаторов. Морфология и кристаллическая структура диоксида титана сильно влияет на его фотокаталитическую эффективность. Наночастицы  $\text{TiO}_2$  получают с различной морфологией, в основном это нанотрубки, нанопровода, наностержни и мезопористые структуры. В последние годы для получения наночастиц  $\text{TiO}_2$  используют такие методы, как гидротермальный, сольвотермический, золь-гель, методы прямого окисления, химическое осаждение из паровой фазы (CVD), электроосаждение, сонохимический и микроволновой метод. Структуры с более развитой поверхностью и высокой степенью пористости демонстрируют наиболее эффективные результаты.

В данной работе использован золь-гель метод формирования наноструктурированного диоксида титана. Благодаря своей относительной простоте, дешевизне и доступности необходимого оборудования он является наиболее предпочтительным.

Фотокатализ - это изменение скорости или возбуждение химических реакций под воздействием света в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты света и участвуют в химических превращениях участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий. Эффект минерализации газообразных загрязнений на поверхности катализатора под действием мягкого ультрафиолетового излучения открыт еще в 20-е годы прошлого века и активно изучался на протяжении всего столетия.

При фотокатализе фотокатализатор и реагирующие вещества обычно находятся в разных фазах и отделены границей раздела, поэтому данный процесс можно отнести к гетерогенному катализу. Примером может служить использование диоксида титана в качестве фотокатализатора в многочисленных исследованиях.

В последние годы большое внимание исследователей, занимающихся проблематикой фотокатализа, все больше привлекают размерные эффекты, связанные с более высокой активностью наноразмерных частиц по сравнению с массивными материалами. Повышение активности наноразмерных фотокатализаторов связано с высокой степенью дисперсности материалов.

Перспективным подходом для совмещения этих двух положительных факторов, влияющих на эффективность фотокаталитических реакций, является подбор материала подложки с высокоразвитой поверхностью и формированием на ней пленок наноструктурированного диоксида титана. Ранее множество работ было посвящено разработке таких структур на пористом кремнии и других, более дорогостоящих материалах. В данной работе предложена методика формирования наноструктур диоксида титана на подложке из целлюлозы.

Одним из интенсивно развивающихся направлений химии высокомолекулярных соединений является синтез новых полимеров и химическая модификация известных природных и синтетических полимеров, осуществляемые с целью получения веществ, обладающих биологической активностью. Большой интерес, в частности, представляет использование для таких синтезов полисахаридов. В настоящее время на их основе получены как нерастворимые, так и растворимые в воде биологически активные полимеры. Для синтеза нерастворимых в воде полимеров в целом ряде случаев целесообразно использовать доступный и дешевый природный волокнообразующий полисахарид — целлюлозу. В общей проблеме химической модификации целлюлозы синтез биологически активных производных целлюлозы и получение биологически активных целлюлозных материалов является одним из наиболее интересных и перспективных направлений. Также, благодаря развитой поверхности целлюлозных материалов, сформированные на ней пленки диоксида титана, могут показать высокий уровень фотокаталитической и антибактериальной активности.

В данном автореферате излагается краткое содержание магистерской диссертации на тему "Золь-гель формирование наноструктурированного диоксида титана на целлюлозе".

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

Целью проводимых исследований является разработка золь-гель метода формирования наноструктур из диоксида титана на подложке из целлюлозы и исследование их структуры, фазового состава и фотокаталитических свойств.

Задачи проводимых исследований:

1 Разработать методику формирования структур целлюлоза/диоксид титана, основанную на золь-гель технологии.

2 Сформировать наноструктуры из диоксида титана на подложке из целлюлозы по разработанной методике.

3 Установить структуру, состав и фотокаталитическую активность полученных структур.

Достижение сформулированных целей и решение соответствующих задач позволило вынести на защиту следующие положения:

1. Пленки диоксида титана, сформированные по золь-гель технологии на подложке из целлюлозы, характеризуются поликристаллической структурой со средним размером кристаллитов увеличивающимся от 5 до 24 нм по мере уменьшения температуры обработки от 450 до 300°C.

2. Наноструктурированный диоксид титана, синтезированный по золь-гель технологии на целлюлозе, имеет фотокаталитическую активность, оцененную по разложению тестового красителя Родамина В в водном растворе, в 1.4 большую, чем аналогичные пленки того материала, сформированные на кремниевых подложках.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в разработке методики формирования наноструктур диоксида титана на целлюлозе, в их формировании и исследовании. Внесены необходимые изменения в состав использованных ранее золь-гелей диоксида титана для достижения наилучших результатов. Подготовлены различные подложки из целлюлозы и нанесены золь-гель пленки диоксида титана на их поверхность. Кроме того, проведены фотокаталитические испытания образцов, в процессе которых оптимизированы параметры эксперимента для наиболее эффективного использования возможностей имеющегося в распоряжении лаборатории оборудования. Автор принимал участие в обсуждении полученных результатов и дальнейших экспериментов, подготовил статьи и доклады на конференцию.

Результаты работы опубликованы в материалах XXIV международной научно-технической конференции "Физика конденсированного состояния" 2016 года. Две работы подготовлены к публикации в сборнике тезисов 52-й научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР. Также были сделаны доклады на ярмарке инновационных технологий "Химические технологии и наноиндустрия" 2016 и 52-й научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении рассмотрены основные свойства и особенности формирования наноструктур на основе диоксида титана, их применение.

Определены основные направления исследований в области формирования исследуемых наноструктур на целлюлозе.

В первой главе приводится обзор опубликованных материалов, отражающих современное состояние исследований, связанных с темой магистерской диссертации. Автор последовательно рассматривает методы получения наноструктур диоксида титана, особенности механизма получения наноструктур по золь-гель технологии, основы фотокатализа, фотокаталитические свойства диоксида титана, как наиболее популярного фотокаталитического материала, после чего обращает внимание на целлюлозу, её свойства и перспективы применения в области нанотехнологий. Также в данной главе устанавливаются основные задачи исследования.

Во второй главе приводится методика эксперимента, проведенного в рамках исследований на тему магистерской диссертации. Описаны исходные материалы, подготовка золь, очистка используемой подложки, формирование наноструктур диоксида титана, а также подробно изложена методика исследования структурных и фотокаталитических свойств полученных структур.

В третьей главе представлены результаты проведенных исследований. Первоначально на основе энергодисперсионного анализа установлен состав исходной подложки из целлюлозы. На основании фотографий поверхности, полученных с помощью растровой электронной микроскопии, установлены структурные характеристики полученных вариации наноструктур и исходной подложки. Выявлены закономерности формирования золь-гель пленок диоксида титана на поверхности целлюлозы различной обработки. На основании рентгенодифракционных спектров оценены кристаллическая фаза, наличие и процентное содержание фаз диоксида титана в полученных структурах. Данные рентгенодифракционного анализа использованы для выявления зависимости размера кристаллитов в получаемых структурах от температуры отжига. Продемонстрирована высокая фотокаталитическая активность образцов и сделан вывод о её эффективности в отношении разложения органического красителя - Родамина В - выраженная в обесцвечивании раствора, подвергнутого УФ-облучению в присутствии указанных структур.

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

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Разработана золь-гель технология формирования наноструктурированного диоксида титана на целлюлозе, использующая

окувание подложки в золь, содержащий в качестве прекурсора тетраизопророксид титана и дополнительную взвесь наночастиц  $\text{TiO}_2$  в виде порошка P90, и ее обработку на воздухе при 200 – 450 °С.

2. Установлены закономерности формирования наноструктур диоксида титана в зависимости от температуры отжига, состоящие в уменьшении размеров кристаллитов при росте температур от 300 до 450°С.

3. Выявлены особенности влияния предварительной обработки исходной подложки на фотокаталитическую активность получаемых структур, состоящие в улучшении фотокаталитических свойств структур с предварительной термообработкой исходной подложки, что связано с удалением атомов натрия из нее.

4. Установлено, что качество исходной подложки целлюлозы практически не влияет на фотокаталитические свойства получаемых структур. Пленки диоксида титана, сформированные по золь-гель технологии, равномерно и без трещин покрывают волоконную поверхность целлюлозы.

5. Фотокаталитическая активность сформированных структур, оцененная по обесцвечиванию раствора Родамина В при УФ-облучении, показала, что оптическое пропускание раствора Родамина В увеличивается с 0% до 50% за 2 часа УФ-облучения в присутствии структур целлюлоза/диоксид титана, сформированных по золь-гель технологии с добавлением дополнительных наночастиц диоксида титана (P90) в используемый золь.

Таким образом показано, что использование золь-гель метода позволяет получать наноструктурированные пленки диоксида титана на качественно новой подложке, состоящей из целлюлозы, и, варьируя характеристики отдельных этапов технологического процесса, управлять свойствами полученных структур. В дальнейших исследованиях целесообразно сфокусироваться на поиске вариантов увеличения термической и механической прочности исходной подложки из целлюлозы и на увеличении фотокаталитической активности получаемых структур.

## **СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**

1. Filippova, T.A. Formation of titanium dioxide nanostructures on cellulose substrate / T.A. Filippova // Proc. of the 52th Science and technology conference for BSUIR students, undergraduates, and postgraduates, 15-22 April 2016 / Minsk, Belarus – 2016.

2. Филиппова, Т.А. Особенности формирования наноструктур диоксида титана на целлюлозе / Т.А. Филиппова // Материалы 52-й научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов БГУИР – Минск, 2016.

3. Филиппова, Т.А. Формирование наноструктур диоксида титана на целлюлозе / Т.А. Филиппова // Физика конденсированного состояния: Тезисы докл. к XXIV научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов – Гродно, 2016. – С.112-113.

4. Филиппова, Т.А. Наноструктурированные порошки оксидов металлов / Т.А. Филиппова // Химические технологии и наноиндустрия: Тезисы докл. к ярмарке инновационных разработок – Минск, 2016. – С.17.

Библиотека БГУИР

# ГРАФИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Библиотека БГУИР