СТАТЬИ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TiO_2, ДОПИРОВАННОГО La МЕТОДОМ АНОДИРОВАНИЯ

Самиев Ахтам Амин угли
докторант
Самаркандского Государственного Университета имени Ш.Рашидова,
Республика Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: ahtam.samiyev7101@gmail.com

Насимов Абдулло Муродович
проф.
Самаркандского Государственного Университета имени Ш.Рашидова,
Республика Узбекистан, г. Самарканд

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED MATERIALS BASED ON La DOPED TiO_2 BY ANODIZATION METHOD

Akhtam Samiev
PhD student
at Samarkand State University named after Sh. Rashidov,
Uzbekistan, Samarkand

Abdullo Nasimov
Professor
at Samarkand State University named after Sh. Rashidov,
Uzbekistan, Samarkand

АННОТАЦИЯ

В данной работе представлены методы синтеза нанотрубок TiO_2 с допированием ионами лантана (La), осуществляемого посредством электрохимического анодирования титановой подложки и последующего катодного электроосаждения из раствора нитрата лантана. Установлено, что допирование нанотрубок ионами La^{3+} способствует расширению спектрального диапазона светопоглощения, улучшению фотоотклика и повышению эффективности переноса заряда. Проведён анализ морфологических и оптических характеристик полученных наноструктур, а также определены основные параметры, влияющие на их формирование: напряжение анодирования, концентрация электролита и длительность процесса. Предложен механизм формирования упорядоченной нанотрубчатой структуры с учётом влияния допирования. Результаты исследования подтверждают высокую эффективность допированных нанотрубок TiO_2 для применения в фотокатализе, солнечной энергетике и сенсорных устройствах.

ABSTRACT

This study presents methods for the synthesis of TiO_2 nanotubes doped with lanthanum (La) ions, achieved through electrochemical anodization of a titanium substrate followed by cathodic electrodeposition from a lanthanum nitrate solution. It was established that doping the nanotubes with La^{3+} ions enhances the spectral range of light absorption, improves photoresponse, and increases charge transport efficiency. A comprehensive analysis of the morphological and optical properties of the obtained nanostructures was carried out, and key parameters affecting their formation—anodization voltage, electrolyte concentration, and deposition duration—were identified. A mechanism for the formation of an

Библиографическое описание: Самиев А.А., Насимов А.М. СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TiO2, ДОПИРОВАННОГО La МЕТОДОМ АНОДИРОВАНИЯ // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2025. 6(132). URL: *https://7universum.com/ru/nature/archive/item/20239*

ordered nanotubular structure was proposed, taking into account the influence of doping. The results of the study confirm the high potential of doped TiO_2 nanotubes for applications in photocatalysis, solar energy conversion, and sensor technologies.

Ключевые слова: Нанотрубки TiO_2, электрохимическое анодирование, напряжение, температура и время, анатаз, рутил, La, фотокаталитик.

Keywords: TiO_2 nanotubes, electrochemical anodization, voltage, temperature and time, anatase, rutile, La, photoelectrocatalytic.

Введение

Постоянное увеличение концентрации диоксида углерода (CO2) в атмосфере представляет собой одну из наиболее острых экологических проблем современности. Повышение уровня этого парникового газа способствует глобальному изменению климата, что оказывает значительное воздействие на биосферу и жизнедеятельность человечества. В связи с этим возникает необходимость изучения причин, последствий и методов снижения избыточного содержания CO2 в атмосфере с целью минимизации экологических и социальных рисков. Кроме того, истощение запасов ископаемого топлива является острой проблемой, учитывая растущий мировой спрос на энергию [1]. Таким образом, преобразование CO_2 в топливо является перспективным и доступным способом минимизировать глобальное потепление, вызванное ростом концентрации CO_2 в атмосфере, и удовлетворить высокий мировой спрос на энергию. Преобразование CO_2 в топливо осуществляется с помощью различных методов химической и биологической конверсии. Прогресс и развитие в производстве экологически чистых альтернативных видов топлива путем преобразования CO_2 способствуют индустриализации устойчивого производства топлива [2]. Однако преобразование CO_2 в топливо методами химической и биологической конверсии сталкивается с некоторыми трудностями. Основное внимание уделяется последним достижениям, проблемам и будущим перспективам исследований в области преобразования CO_2 в топливо [3]. Наноструктурированный диоксид титана (TiO2) в настоящее время занимает важное место в научных исследованиях и технических применениях. Среди различных полупроводниковых материалов, таких как TiO2, ZnO и Fe2O3, диоксид титана выделяется благодаря своим уникальным свойствам и широко используется в промышленности. Особенно анатазная модификация TiO2 с шириной запрещённой зоны около 3,2 эВ обладает способностью поглощать свет в ультрафиолетовой области до длины волны 387 нм, что делает этот материал эффективным и распространённым фотокатализатором для различных химических процессов. Кроме того, титановые нанотрубки обладают превосходными физическими и химическими свойствами, такими как низкая плотность, высокая механическая прочность и коррозионная стойкость. Эти свойства позволяют широко использовать титановые нанотрубки в различных промышленных приложениях, включая энергетику, очистку окружающей среды и производство наноматериалов. Наноструктуры диоксида титана также являются перспективным материалом для многих научных исследований благодаря их большой площади поверхности и строго контролируемому процессу приготовления, связанному с эффективной каталитической активностью [4].

Диоксид титана (TiO_2) широко изучался и использовался в качестве фотокатализатора благодаря своей экологичности, низкой стоимости, нетоксичности и высокой фотокаталитической активности. Этот материал играет важную роль в разложении органических загрязнителей, таких как фенолы и красящие соединения. Диоксид титана также широко используется в красках и солнечных элементах для эффективного преобразования и хранения энергии, преобразуя световую энергию в химическую энергию [5].

Наноструктуры TiO_2 в сочетании с их высокой площадью поверхности и каталитической эффективностью обеспечивают широкий спектр применения в различных научных и промышленных секторах, в том числе в качестве высокоэффективного фотокатализатора для очистки воды и удаления загрязняющих веществ из атмосферы. Эти свойства отличают диоксид титана как эффективный инструмент для решения энергетических и экологических проблем [6].

Нанотрубки TiO_2 привлекли значительное внимание в таких областях, как фотокатализ, фотоэлектролиз воды, газовые датчики, восстановление окружающей среды и сенсибилизированные красителями солнечные элементы [7]. В последние годы активно развивается направление фотокаталитических окислительных процессов с применением внешнего анодного смещения. Такой подход способствует более эффективному разделению фотообразованных пар электрон–дырка, что значительно снижает их рекомбинацию и повышает общую эффективность фотокатализа [8].

В некоторых литературных источниках доказано, что легирование лантаном (La) может эффективно стабилизировать структуру TiO_2 с кристаллизованными стенками и улучшить его фотоактивность [9]. Многие исследования были сосредоточены на порошках TiO_2, легированных La, но эффективность преобразования энергии была относительно низкой, а композитные порошки было трудно отделить и обработать из реакционной системы [10]. Благодаря хорошей механической прочности сцепления, электронной проводимости и большой площади поверхности для фотоэлектрохимического воздействия нанотрубки TiO_2, легированные La, представляют собой лучшую систему для преодоления вышеуказанных проблем[11].

Экспериментальная часть

Использовалась титановая фольга (толщиной 100 мкм, чистотой 99,6%, производства Sigma-Aldrich). Разрезанную титановую фольгу очищали ультразвуком в ацетоне, этиловом спирте и дистиллированной воде в течение 15 минут. Очищенную фольгу сушат на открытом воздухе в течение 60 минут. После этого титановую фольгу подвергают воздействию постоянного напряжения в течение 4 часов.В этом случае осуществляется электрохимическое анодирование, при этом в состав электролита входят 0,5% NH_4F, 2% Вода и этиленгликоль. Процесс синтеза осуществлялся при постоянном напряжении 60V. Контролировались такие параметры, как температура (30^0C) и (pH=5-6). В качестве противоэлектрода использовался графит (C). Полученные нанотрубки TiO_2 нагревают при температуре 400°C в течение 1 часа для перехода из фазы рутила в фазу анатаза.

Ниже приводится химизм процесса и схема электрохимического анодирования титановой фольги

$$TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 2H_2O$$

$$NH_4F + TiO_2 \rightarrow [NH_4]_2TiF_6 + 2H_2O + NH_3$$

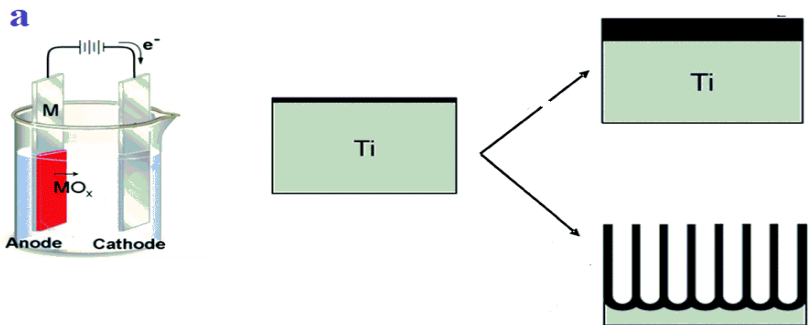


Рисунок 1. Схематическое метода электрохимического анодиравание

Время анодирования является важным фактором в формировании титановых нанотрубок. Изменение времени анодирования оказывает существенное влияние на структуру титановых нанотрубок. Титановая (Ti) фольга, очищен в процессе анодирования, образует гладкую и ровную поверхность. В течение первой минуты анодирования образуется только пористый слой. Через 15 минут в пористом слое появляются трубки в «осадочном» состоянии. При увеличении времени анодирования до 30 минут появляются отдельные трубчатые структуры. Через 60 минут наблюдается трансформация поверхности в самоорганизованные и хорошо упорядоченные нанотрубки TiO_2.

Если время анодирования увеличить до 120 минут, то диаметр нанотрубки значительно увеличится [13]. Изменение pH электролита существенно влияет на формирование нанотрубок. Так как продукты, образующиеся при анодировании, изменяют среду раствора. Было изучено влияние изменения электролитной среды на длину, диаметр пор и другие характеристики нанотрубок. Если в электролит не добавлять прекурсоры, изменяющие значение pH, анодирование будет протекать очень медленно, и наоборот. Изменение значения pH от кислой до слабокислой среды ускоряет процесс. Во время анодирования pH электролита изменяется, и его контроль важен, так как кислая среда способствует увеличению продуктов гидролиза, что, в свою очередь, может повлиять на морфологию и свойства получаемых наноструктур. [14]. Изменение pH от сильнокислой до слабокислой среды приводит к увеличению длины нанотрубки с 4 мкм до 6 мкм. В кислых средах образуются, в основном, водорастворимые комплексы TiF_6^{2-}, а в щелочных — оксофторидные соединения (TiOF), которые мешают процессу анодирования.

Установлено, что диаметр TiO_2 нанотрубок линейно увеличивается с ростом анодного напряжения. При этом прикладываемое напряжение создаёт интенсивное электрическое поле между анодом и катодом, способствующее как миграции фторид-ионов к аноду, так и их дополнительному генерированию в электролите. При 50 В наблюдалось формирование более компактных пор по сравнению с другими режимами, а полученные структуры характеризовались высокой однородностью диаметра и толщины стенок нанотрубок. Однако, несмотря на эти характеристики, образцы, синтезированные при 50 и 60 В, не демонстрировали стабильного формирования равномерной и компактной пористой структуры, что подтверждается результатами морфологического анализа (рисунки 2 и 3).

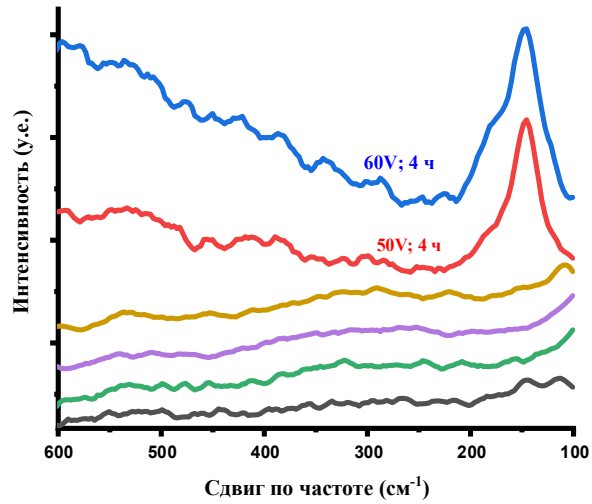


Рисунок 2: Рамановское смещение нанотрубок TiO_2, полученных при напряжениях 50 и 60V

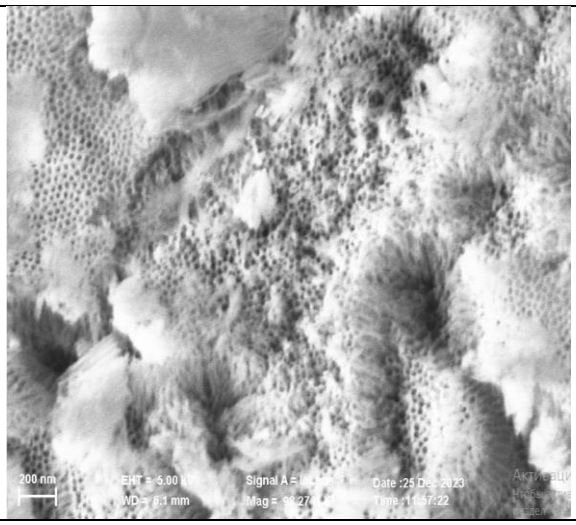


Рисунок 3: СЭМ-изображение образца, синтезированного при 60 V

Обсуждение результатов

Из приведенных рисунков следует, что структура полученных нанотрубок TiO_2, приложенное анодное напряжение 50 и 60 В, Полученный результат превосходил предыдущие показатели. Согласно результатам рамановской спектроскопии, для нанотрубок TiO_2, синтезированных при напряжениях 50 и 60 В в течение 4 часов, наблюдается выраженный пик в области 150 $см^{-1}$, что, безусловно, соответствует результатам.

Для введения металлического лантана в прокаленную фольгу приготавливали 1 молярный раствор соли $La(NO_3)_3•6H_2O$ и проводили электрохимический процесс с использованием гальваностата.

О наличии легирования лантаном судили сравнением энергодисперсионных спектров, полученных с применением рентгено-флуоресцентного анализатора Rigaku (рис.4).

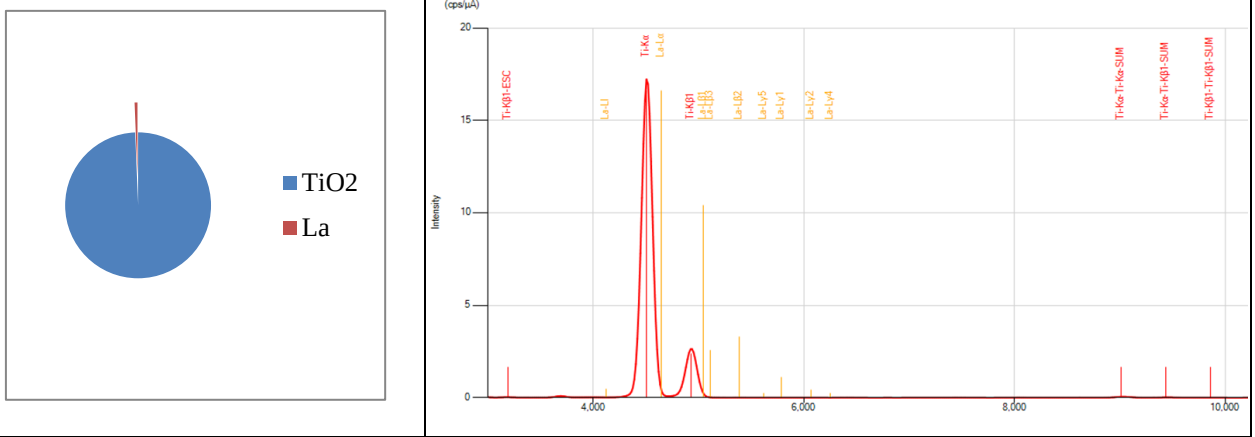


Рисунок 4. Элементный анализ нанотрубок La@TiO_2.

Результаты показывают, что содержание TiO_2 составило 99,361%, а допированного металлического La – 0,639%.

Заключение

Нанотрубки TiO_2 были синтезированы методом электрохимического анодирования. В ходе этого процесса строго контролировались напряжение, температура, концентрация электролита и другие параметры. Были исследованы физико-химические свойства синтезированных соединений TiO_2 и La@TiO_2, включая кристаллическую структуру и морфологию. Лантан (La) был добавлен в нанотрубки TiO_2 методом гальваностатического осаждения. Для этого использовался раствор соли $La(NO_3)_3$, а в процессе электролиза применялся платиновый электрод. Результаты этих исследований служат важной основой для разработки новых материалов для фотокаталитических применений, преобразования энергии и очистки окружающей среды.

Список литературы:

1. Wang D.A, Wang C.W., Zhou, F, Liu .W.M., A novel protocoltoward perfect alignment of anodized TiO2 nanotubes, Advanced Materials 21 (2009) 1964 http://dx.doi.org/10.1002/adma.200801996
2. D.W. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W.C. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, Journal of Materials Research 16 (2001) 3331. DOI: 10.1557/JMR.2001.0457
3. K. Dai, T.Y. Peng, H. Chen, J. Liu, L. Zan, Photocatalytic degradation of commercial phoxim over La-doped TiO2 nanoparticles in aqueous suspension, Environmental Science and Technology 43 (2009) 1540. https://doi.org/10.1021/es802724q
4. Hoseinzadeh T., T.Hoseinzadeh., Z.Ghorannevis. Effects of various applied voltages on physical properties of TiO_2 nanotubes by anodization method //Journal of Theoretical and Applied Physics. – 2017. – T. 11. –P. 243-248. https://doi.org/10.1007/s40094-017-0257-9
5. Pasikhani J.V., Gilani N., Pirbazari A.E. The effect of the anodization voltage on the geometrical characteristics and photocatalytic activity of TiO_2 nanotube arrays //Nano-Structures & Nano-Objects. – 2016. – T. 8. – P. 7-14. DOI: 10.1016/j.nanoso.2016.09.001
6. Macak J. M., M.Zlamal., J.Krysa., P.Schmuki. Self-organized TiO_2 nanotube layers as highly efficient photocatalysts //Small. – 2007. – T. 3. – №. 2. – P. 300-304. DOI: 10.1002/smll.200600426
7. Pang Y. L. S.Lim., H.C.Ong., W.T.Chong. A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO_2-based nanotubes photocatalysts //Applied Catalysis A: General. – 2014. – T. 481. – P. 127-142. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.05.007
8. Roy P., Albu S.P., Schmuki P. TiO_2 nanotubes in dye-sensitized solar cells: higher efficiencies by well-defined tube tops//Electrochemistry Communications. – 2010. – T. 12. – №. 7. – P. 949-951.
9. Kowalski D., Kim D., Schmuki P. TiO_2 nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications//Nano today. – 2013. – T. 8. – №. 3. – P. 235-264.
10. Mohan L. C.Dennis., N.Padmapriya., C.Anandan. Effect of electrolyte temperature and anodization time on formation of TiO_2 nanotubes for biomedical applications//Materials Today Communications. – 2020. – T. 23. – P. 101103. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101103
11. Regonini D., Clemens F.J. Anodized TiO_2 nanotubes: effect of anodizing time on film length, morphology and photoelectrochemical properties /Materials Letters. – 2015. – T. 142 –P. 97-101
12. Ismail S., K.A.Khairul., N.Hisham., *M.S.Mamat.* Effect of voltage on TiO_2 nanotubes formation in ethylene glycol solution//Jurnal Teknologi. – 2017. – T. 79. – №. 5-2.-P.117-120.