

FABRICATION OF 3D POROUS PHOTOCATALYST BASED ON TiO_2 AND Co_3O_4 NANOPOWDERS FOR HYDROGEN PRODUCTION APPLICATION

A. Mereke, A. Umirzakov, R. Beisenov, B. Rakhmetov

Cobalt titanate (CoTiO_3) is one of the promising candidates for visible-light-driven photocatalytic water oxidation. In this research, the formation of multilayered 3D porous structures was performed by mixing Co_3O_4 and TiO_2 nanopowders with adding pore-forming agents and further calcination. Different crystallite sizes of porous CoTiO_3 were produced by varying the calcination temperature. The fabricated 3D porous CoTiO_3 were characterized using XRD, SEM, BET, optical measuring technique. The crystallite size increases with increasing the calcination temperature within the range of 600-800°C. The photocatalytic activity of 3D porous CoTiO_3 was studied by measuring the rate of H_2 evolution during the splitting in 0.5M KOH aqueous solution electrolyte under 300 mW/cm² xenon lamp irradiation

Key words: 3-D porous materials, photoanode, TiO_2 , CoTiO_3 .

МРНТИ: 29.19.16

А.Л. Мереке, А.Г. Умирзаков, Р.Е. Бейсенов, К.А. Мить

Satbayev University, ТОО «Физико-технический институт» мкр. Алатау, Алматы

ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ФОТОАНОДА НА ОСНОВЕ CoTiO_3 И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Аннотация: В статье представлены результаты изменения размеров пор в зависимости от количества порообразующего агента и измерения удельной поверхности в зависимости от температуры спекания. Трехмерный пористый фотоанод производился из смеси наноразмерных порошков Co_3O_4 и TiO_2 с различным количеством ПА (порообразующий агент) для дальнейшего смешивания в водном растворе. Исследования морфологии трехмерного тонкопленочного пористого фотоанода методами СЭМ показало образование пористой структуры с субмикронными размерами пор зависящих от добавляемого ПА. Наибольшая площадь поверхности трехмерной структуры будет достигнута с использованием разработанной технологии, использующей смеси материалов, которые играют роль порообразователей в материале анода, которая позволяет повысить эффективность поглощения света за счет создания смешанной или многослойной структуры из нескольких фотокаталитических материалов.

Ключевые слова: 3-D пористые материалы, фотоанод, TiO_2 , CoTiO_3 .

Введение

В последнее десятилетие большой интерес представляют чистые возобновляемые источники энергии. Одним из наиболее перспективных кандидатов для замены нынешнего топлива горения стали водородные генераторы, которые основаны на процессе расщепления воды. В современных генераторах водорода используется высокое электрическое напряжение между двумя металлическими электродами, погруженных в воду. Однако эффективность этих генераторов все еще является низкой. Эффективность генератора состоящего из множества ячеек может быть увеличена за счет замены металлических электродов на электроды, состоящие из фотокаталитических материалов.

Материалы полупроводниковых оксидов металлов являются перспективными кандидатами для использования в качестве фотоанодов и преобразования солнечной энергии в химическую [1,2]. Для эффективного расщепления воды, фотокатализаторы должны обладать тремя важными характеристиками: высокое поглощение видимого спектра солнечного излучения, низкая рекомбинация заряда и высокая поверхностная реакция. Множество исследователей изучают данную проблему для того, чтобы повысить скорость образования H_2 . Ряд методов изготовления, включая легирование [3,4], формирование гетероструктур [5], сенсбилизацию красителем [6], были использованы для разработки зоны проводимости, валентных зон и запрещенные зоны фотокатализаторов. Многие виды материалов, такие как оксиды металлов [3,4], сульфид металла [5,7], углеродный материал [8], в значительной степени исследованы для повышения эффективности фотокатализатора. Кроме того, фазовые материалы высокого давления, такие как TiO_2 [9] и каменная соль ZnO [10], обработанные при давлениях выше 5 ГПа, могут поглощать больше видимого света, чем эти исходные материалы, с низкими показателями запрещенных зон.

Тем не менее, большинство фотокатализаторов используют благородные металлы, такие как Pt [11], Rh [12], Au [13], Ag [14], Ru [15], Ir [16], Pd [17] для улучшения фотокаталитических характеристик. В последнее время огромные усилия были направлены на замену благородных металлов редкоземельными материалами фотокатализаторов. Например, кристаллические TiO_2 и Co_3O_4 широко используются в качестве фотокатализаторов благодаря высокому значению ширины запрещенной зоны, низкой стоимости, не токсичности и высокой химической и фото-стабильностью. Однако эффективность TiO_2 и Co_3O_4 ограничена узким диапазоном поглощения света. Объединение различных фотокатализаторов вместе, для формирования гиперфазной или многослойной структуры, приведет к образованию различных материалов имеющих разные значения запрещенных зон, что в свою очередь, расширит область поглощения света и повысит эффективность поверхности фотокатализатора. С другой стороны, увеличение эффективной площади поверхности фотокатализатора также существенно сказывается на эффективности генерации водорода. Однако стандартные методы осаждения этих катализаторов (электрохимическое, термическое окисление и «спрей» осаждение) не показали хороших результатов в этой области. В нашей работе нами рассматривается метод подготовки фотоанода с 3D-пористой структурой, который по нашему убеждению преодолит недостатки упомянутые выше.

Экспериментальная часть

Получение пористого тонкопленочного фотоанода

Для получения сверхтонких фотокаталитических анодов использовались наноразмерные порошки с чистотой 99.9% (ОСЧ) и дисперсностью порядка 50-70 нм. Расчет порошкового состава проводился для получения стехиометрического состава $(\text{Co}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$. Взвешивание проводилось на аналитических весах высокой точности. Полученная навеска предварительно смешивалась, промалывалась в агатовой ступке.

Предварительно перемешанная шихта порошка CoTiO_3 засыпалась в цилиндрическую емкость из карбида вольфрама и заполнялась шарами из того же материала, что емкость с диаметром 5 мм. Карбид вольфрамовый цилиндр с шарами и порошком устанавливался в шаровую мельницу «SPEX8000» оснащенного таймером времени обработки. Смесь порошков промалывалась в течение 20 минут.

В смесь порошков Co_2O_3 , TiO_2 и порообразующего агента (ПА) добавлялся этиловый спирт, который использовался в качестве связующего материала. Полученная смесь послойно наносилась на поверхность никелевой фольги, которая дополнительно выполняла функцию токосъёмного материала при изготовлении фотоанода. Слой Co_2O_3 , TiO_2 и ПА на никелевой фольге помещался в сушильный шкаф с температурой 60°C и подвергся процессу сушки в течении 8 часов до полного выпаривания порообразователя и формирования пористой структуры материала тонкопленочного слоя. Далее проводился процесс спекания образцов при температурах от 600°C до 900°C в течение 4 часов в атмосфере воздуха (рис. 1).

Характеристика

Морфология поверхности изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа «JEOL» JSM-6490LA. Структурные и оптические характеристики исследованы с помощью рентгеновского дифрактометра «Дрон-6» и анализа удельной поверхности (БЭТ) на установке «Сорбтометр-М».

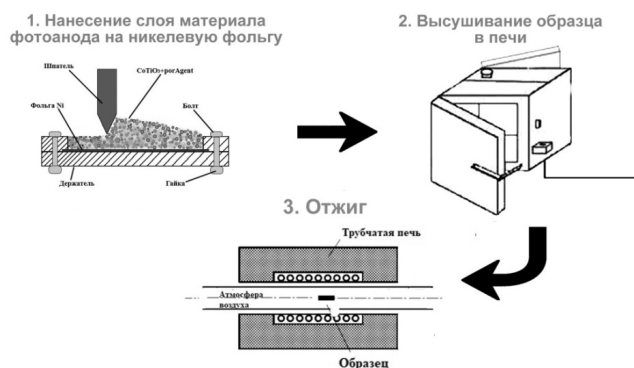


Рисунок 1 – Схема получения многослойного тонкопленочного фотоанода

Результаты и обсуждения

Результаты анализа полученного тонкопленочного фотокаталитического анода с различным количеством ПА в водном растворе сканирующего электронного микроскопа компании JSM-6490LA, JEOL.

На рисунке 2 показана морфология поверхности тонких пленок бинарных и сложных оксидов, полученных при помощи добавления (ПА). Поверхность полученных образцов является однородной с пористой многослойной структурой рисунок 2 (а) и (б). Исследование по определению толщины нанесенного слоя проходило при помощи поперечного сечения тонкой пленки и никелевой подложки.

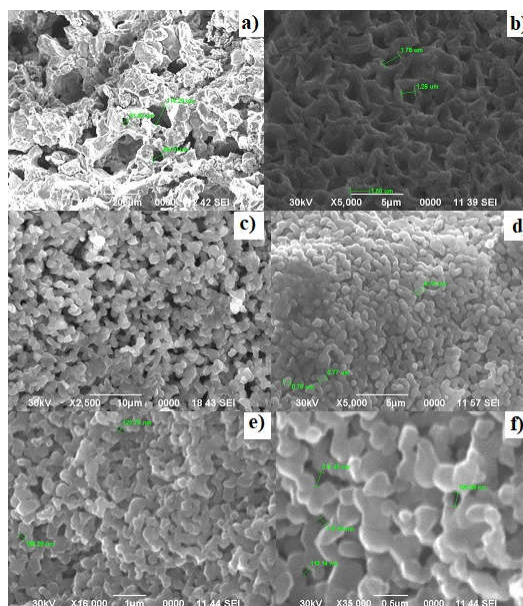


Рисунок 2 – СЭМ поверхности пористого фотокаталитического анода с добавлением парообразующего реагента на Ni фольге

На рисунке 2 (а, б) показаны СЭМ снимки поверхности тонкопленочного пористого анода с добавлением в смесь порошков 50% по молярной массе от общего количества навески ПА рисунок 2(а). Из исследования морфологии рисунка 2(а) можно сделать вывод, что большое количество ПА в составе порошков приводит к ухудшению процесса спекания, так как ПА в большом количестве начал испаряться из состава образца и приводит к рыхлости структуры и уменьшению прочности, средний размер достигалось до 90 мкм. Уменьшение из состава ПА на 20% (конечное количество (ПА) в составе 30%) привело к улучшению, как прочности, так и морфологии образца рисунок 2(б). Из морфологий поверхности образца 2(б), можно сделать вывод, что поверхность образца является однородной пористой с размером пор до 1.76 мкм.

По мере уменьшения количество ПА из состава образца было замечено увеличению механической прочности за счет лучшего спекания порошков между собой и уменьшению размеров пор. СЭМ поверхности образцов с 27% (рис. 2 (с)) и 24%(рис. 2 (d)) ПА показала однородную поверхность, размеры пор уменьшились с 1.76 мкм (рис. 6 (b)) до 1мкм (рис. 2 (с)) и 0.77 мкм (рис. 2 (d)). В следствии можно сделать вывод, что уменьшение количество ПА в составе образца приводит к более контролируемому испарению агента во время спекания.

Морфология поверхности образцов с 21% и 19% ПА в составе показала уменьшение размеров пор до 211 нм (рис. 2 (е)) и 113 нм (рис. 2 (f)). В следствии уменьшение количество ПА спекание гранул порошка видно отчетливо, механическая прочность увеличилось.

Из рисунков СЭМ было замечено, что поверхность у образцов однородная пористая структура с средним размером пор 90 мкм в образце с 50% содержанием ПА до 113.14 нм в образце с 19% ПА. А так же было замечено, что размеры пор и механическая прочность на прямую зависит от количество добавленного ПА в порошок. На рисунке 3 показан рентгеноструктурный анализ фотоанодного материала с различным количеством ПА в водном растворе показал высокую интенсивность пика, что свидетельствует о высокой

кристалличности и со-ориентированности кристаллитов вдоль преимущественного направления роста.

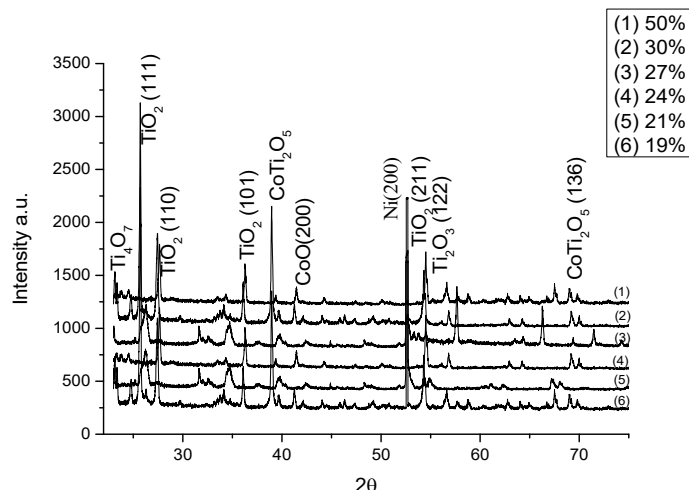


Рисунок 3 – Рентгеноструктурный анализ фотоанодного материала с различным количеством ПА в водном растворе

А также отсутствие пиков ПА указывает на полное испарение из состава пористого анода. Нанопорошки показали резкие и интенсивные пики, указывающие на тонкую кристаллическую фазу ромбоэдра CoTiO_3 . Все, что соответствует фазе ромбоэдров, хорошо согласуется с базой данных в JCPDS (номер файла 77-1373). Рассчитанные параметры решетки по методу наименьших квадратов составляют $a = b = 5,066 \text{ \AA}$, $c = 13,918 \text{ \AA}$.

Удельная поверхность полученных пористых (рис.к 4) многослойных образцов CoTiO_3 показала увеличение удельной поверхности образцов с увеличением толщины пленок. Так при температуре отжига образца 600°C и толщиной пленки 525nm удельная поверхность составила лишь 5m^2 на грамм вещества. Далее наблюдается увеличения удельной поверхности образцов с увеличением температуры $650^\circ\text{C} - 17\text{m}^2/\text{грамм}$, $700^\circ\text{C} - 29\text{m}^2/\text{грамм}$, $750^\circ\text{C} - 42\text{m}^2/\text{грамм}$ и $800^\circ\text{C} - 78\text{m}^2/\text{грамм}$ вещества

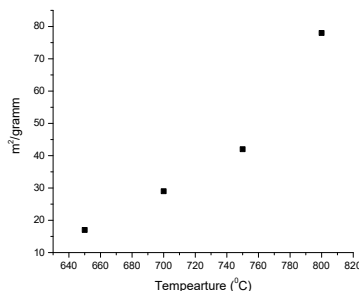


Рисунок 4 – Удельная поверхность полученных пористых многослойных образцов

Заключение

Была подготовлена смесь наноразмерных порошков Co_3O_4 и TiO_2 с различным количеством ПА для дальнейшего смешивания в водном растворе. Исследования морфологии трехмерного тонкопленочного пористого фотоанода методами СЭМ показало образование пористой структуры с субмикронными размерами пор зависящих от добавляемого ПА. Исследования кристаллической решетки трехмерного тонкопленочного пористого фотоанода методами рентгеноструктурного анализа показало высокую интенсивность пика, что свидетельствует о высокой кристалличности и со-ориентированности кристаллитов вдоль преимущественного направления роста. А также отсутствие пиков ПА указывает на полное испарение из состава образца.

Литература

1. Abe R, Higashi M, Sayama K, Abe Y, Sugihara H. Development of new photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 using two different semiconductor photocatalysts and a shuttle redox mediator IO_3^-/I^- . J Phys Chem B – 2005. – V.109. – p.16052-16061;

2. Mukherji A, Sun C, Smith SC, Lu GQ, Wang L. Photocatalytic hydrogen production from water using N-doped Ba₅Ta₄O₁₅ under solar irradiation. J Phys Chem C. – 2011. – № 115. – p.15674-15678;
3. V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett, S.C. Pillai, Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances, Appl. Catal., B. -2019. – V.244 – p.1021-1064;
4. Y.-J. Yuan, D. Chen, Z.-T. Yu, Z.-G. Zou, Cadmium sulfide-based nanomaterials for photocatalytic hydrogen production, J. Mater. Chem. A – 2018. – V.6 – p.11606-11630;
5. [6] S. Martha, P. Chandra Sahoo, K.M. Parida, An overview on visible light responsive metal oxide based photocatalysts for hydrogen energy production, RSC Adv. – 2015. – V.5 – p.61535-61553;
6. X. Zhang, T. Peng, S. Song, Recent advances in dye-sensitized semiconductor systems for photocatalytic hydrogen production, J. Mater. Chem. A – 2016 – V.4 – p.2365-2402;
7. K. Chang, X. Hai, J. Ye, Transition metal disulfides as noble-metal-alternative Co-catalysts for solar hydrogen production, Adv. Energy Mater. – 2016 – V.6 – p.1502555;
8. X. Li, J. Yu, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, J. Xie, Graphene in photocatalysis: A review, Small – 2016 – № 12. – p.6640-6696;
9. F. Dachille, P.Y. Simons, R. Roy, Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO₂-II, Am. Mineral. 1968 – V.53 – p.1929-1939;
10. H. Razavi-Khosroshahi, K. Edalati, J. Wu, Y. Nakashima, M. Arita, Y. Ikoma, M. Sadakiyo, Y. Inagaki, A. Staykov, M. Yamauchi, Z. Horita, M. Fuji, Highpressure zinc oxide phase as visible-light-active photocatalyst with narrow band gap, J. Mater. Chem. A – 2017. – V.5 – p.20298-20303;
11. S. Cao, J. Jiang, B. Zhu, J. Yu, Shape-dependent photocatalytic hydrogen evolution activity over a Pt nanoparticle coupled g-C₃N₄ photocatalyst, Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – V.18 – p.19457-19463;
12. P. Shen, J.C. Lofaro, W.R. Woerner, M.G. White, D. Su, A. Orlov, Photocatalytic activity of hydrogen evolution over Rh doped SrTiO₃ prepared by polymerizable complex method, Chem. Eng. J. -2013. – V.223 – p.200-208;
13. Majeed, M.A. Nadeem, M. Al-Oufi, M.A. Nadeem, G.I.N. Waterhouse, A. Badshah, J.B. Metson, H. Idriss, On the role of metal particle size and surface coverage for photo-catalytic hydrogen production: A case study of the Au/CdS system, Appl. Catal., B – 2016. – V.182 – p.266-276;
14. J. Qin, J. Huo, P. Zhang, J. Zeng, T. Wang, H. Zeng, Improving the photocatalytic hydrogen production of Ag/g-C₃N₄ nanocomposites by dye-sensitization under visible light irradiation, Nanoscale – 2016. – V.8 – p.2249-2259;
15. W. Ouyang, M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, R. Luque, M. Fernández-García, Enhancing photocatalytic performance of TiO₂ in H₂ evolution via Ru cocatalyst deposition, Appl. Catal., B – 2018. – V.238 – p.434-443;
16. P. Xiao, D. Wu, W.-H. Fang, G. Cui, Mechanistic insights into the light-driven hydrogen evolution reaction from formic acid mediated by an iridium photocatalyst, Catal. Sci. Technol. – 2017. – V.7 – p.2763–2771;
17. H. Park, D.A. Reddy, Y. Kim, S. Lee, R. Ma, T.K. Kim, Synthesis of ultra-small palladium nanoparticles deposited on cds nanorods by pulsed laser ablation in liquid: role of metal nanocrystal size in the photocatalytic hydrogen production, Chemistry – 2017. - V.23 –p.13112-13119.

СОТІО₃ НЕГІЗІНДЕГІ КЕУІКТІ ЖҰҚА ҚАБАТТЫ ФОТОАНОДТЫ АЛУ ЖӘНЕ ОНЫҢ МЕНШІКТІ БЕТТІК АУДАНЫН ЗЕРТТЕУ

A. Мереке, А. Умирзаков, Р. Бейсенов, К. Мить

Бұл жұмыста бетінің ауданы жоғары үш өлшемді кеуекті фотоанодтар кеуектерінің өлшемдерінің, кеуік түзетін заттың мөлшері мен температураға байланысты өзгеруінің нәтижелері келтірілген. Үш өлшемді құрылымы бар ең үлкен беттік аудан, анодтық материалда кеуік түзуші рөл атқаратын материалдар қоспасын қолдана отырып, жетілдірілген технологияны қолдану арқылы қол жеткізіледі. Бұл бірнеше фотокатализитикалық материалдардан аралас немесе көп қабатты құрылымын құру арқылы жарық сіңіру тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: 3-D кеуікті материал, фотоанод, TiO₂, CoTiO₃.

PREPARATION A POROUS THIN-FILM PHOTOANODE BASED ON COTIO₃ AND STUDY OF A SPECIFIC SURFACE AREA

A. Mereke, A. Umirzakov, R. Beisenov, K. Mit'

This paper presents the results of changes in pore sizes depending on the amount of pore-forming agent and temperature of three-dimensional porous photoanodes with a high specific surface area. The largest surface area with a three-dimensional structure will be achieved using the developed technology using a mixture of materials that play the role of pore-forming in the anode material, which makes it possible to increase the efficiency of light absorption by creating a mixed or multilayer structure of several photocatalytic materials.

Key words: 3-D porous materials, photoanode, TiO₂, CoTiO₃.