

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Физико-технологический институт
Кафедра физических методов и приборов контроля качества
Научно-образовательный центр «Наноматериалы и нанотехнологии»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Дорошева Ирина Борисовна

**СТРУКТУРНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ
НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния
1.4.4 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

доктор физико-математических наук, профессор,
Вайнштейн Илья Александрович

доктор физико-математических наук, профессор,
академик РАН, Ремпель Андрей Андреевич

Екатеринбург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР ДИОКСИДА ТИТАНА (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	13
1.1 Основные методы синтеза наноструктур диоксида титана	13
1.1.1 Химический метод	13
1.1.2 Темплатный синтез.....	14
1.1.3 Гидротермальный синтез.....	15
1.1.4 Анодное оксидирование	16
1.1.5 Золь-гель метод.....	17
1.2 Структура и механизм формирования нанотубулярных структур диоксида титана.....	18
1.3 Параметры анодного оксидирования, влияющие на морфологию нанотрубок диоксида титана	22
1.4 Механизм формирования наночастиц диоксида титана золь-гель методом	24
1.5 Параметры золь-гель синтеза, влияющие на морфологию наночастиц диоксида титана	27
1.6 Свойства и применение наноструктур диоксида титана.....	29
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР ДИОКСИДА ТИТАНА И ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СВОЙСТВ	34
2.1. Методики синтеза диоксида титана в аморфном и кристаллическом состоянии.....	34
2.1.1. Электрохимический синтез нанотрубок диоксида титана	36
2.1.2. Синтез наночастиц диоксида титана золь-гель методом	38
2.1.3. Модификация наноструктур диоксида титана путем отжига в атмосферах воздуха и водорода	39
2.1.4. Декорирование нанотрубок диоксида титана наночастицами сульфида кадмия	40
2.2. Методы исследования свойств наноразмерного диоксида титана	41
2.2.1. Методы рентгеноспектрального анализа	41
2.2.2. Методы электронной микроскопии.....	45
2.2.3. Оптическая спектроскопия диффузного отражения.....	46
2.2.4. Адсорбционный метод	46

2.2.5. Фотокаталитическая активность в реакциях окисления	47
2.2.6. Фотокаталитическая активность в реакциях выделения водорода	47
2.2.7. Фотокаталитическая активность в реакциях органического синтеза ..	48
2.2.8. Метод поверхностной фото-ЭДС (электродвижущая сила)	49
2.3. Выводы по главе 2	52
ГЛАВА 3. НАНОТРУБКИ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ АНОДНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ	54
3.1. Морфологические особенности синтезированных нанотрубок диоксида титана	54
3.1.1. Нанотубулярные массивы аморфного диоксида титана на титановой подложке	55
3.1.2. Кристаллические нанотрубки диоксида титана после температурной обработки на воздухе	57
3.1.3. Нанотрубки диоксида титана, декорированные наночастицами сульфида кадмия	59
3.1.4. Массив нанотрубок диоксида титана, отделенных от титановой подложки	62
3.1.5. Показатели удельной площади поверхности синтезированных нанотрубок	68
3.2. Фазовый состав нанотрубок диоксида титана	69
3.3. Анализ методом РФЭС особенностей кристаллической структуры нанотрубок диоксида титана	73
3.4. Оптические характеристики нанотрубок диоксида титана до и после модификации	79
3.5. Фотовольтаический эффект в нанотрубках диоксида титана	87
3.6. Выводы по главе 3	92
ГЛАВА 4. НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ	94
4.1. Морфологические характеристики наночастиц диоксида титана	94
4.1.1. Изучение особенностей морфологии методом сканирующей электронной микроскопии	95
4.1.2. Исследование структуры методом просвечивающей электронной микроскопии	96
4.1.3. Показатели удельной площади поверхности наночастиц диоксида титана	98
4.2. Рентгеновская дифракция и фазовый состав нанопорошков диоксида титана	100

4.3. Рентгеновская спектроскопия поглощения XANES и EXAFS наночастиц диоксида титана	103
4.4. Оптические свойства наночастиц диоксида титана до и после модификации	106
4.5. Фотовольтаические характеристики наночастиц диоксида титана	113
4.6. Выводы по главе 4.....	117
ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУР ДИОКСИДА ТИТАНА В ФОТОКАТАЛИЗЕ	119
5.1. Окисление органических веществ	119
5.2. Выделение водорода	125
5.3. Синтез новых органических веществ.....	127
5.4. Выводы по главе 5.....	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	134
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ	137
СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	139
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В настоящее время широкое распространение приобрели различные нанотехнологии получения наноструктурированных модификаций диоксида титана (TiO_2) и их дальнейшего использования в качестве эффективных функциональных сред для возобновляемых источников энергии, составных элементов в приборах очистки окружающей среды, высокочувствительных фотоэлектрических преобразователей в ячейках памяти, а также для направленного органического синтеза различных высокотехнологичных материалов [1–6].

Для получения наноструктур TiO_2 с заданными характеристиками важно понимать взаимосвязь между методами и условиями синтеза, формируемой кристаллической структурой и морфологией, а также физическими и химическими свойствами. Для решения задач эффективного использования диоксида титана под действием облучения светом видимого диапазона, не требующего дополнительных энергозатрат, необходимо учитывать влияние условий получения и модификации наноматериала на его физические, химические, электрические, оптические и каталитические свойства при использовании простых методов синтеза.

Актуальность и важность проблематики работы подтверждается поддержкой в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 20-03-00299, Стипендии Президента РФ СП-3024.2021.1 и проекта Минобрнауки РФ FEUZ-2023-0014.

Степень разработанности темы исследования

В настоящее время известны методы получения наноразмерного диоксида титана такие как химический, темплатный, гидротермальный, золь-гель, анодное окисление и др. [7-41]. Широко исследуются его физико-химические свойства и возможности применения в качестве возобновляемых источников энергии, фотокатализаторов в реакциях разложения вредных органических

веществ и синтеза новых органических соединений [16,19,30,33,41]. При этом к началу диссертационных исследований недостаточно изученным оставалось влияние условий получения и модификации наночастиц TiO_2 с различной морфологией на их оптические свойства в области края собственного поглощения, на механизмы реализации фотовольтаических явлений в наноструктурах TiO_2 с различным дефектно-фазовым составом, в том числе в присутствии кислородных вакансий. Кроме того, актуальными в настоящее время являются разработка оригинальных и модификация известных способов оптимизации фотокаталитических свойств в реакциях окисления органических веществ, выделения водорода и синтеза новых органических веществ.

Цель и задачи исследования

Целью настоящей диссертационной работы является установление закономерности формирования структурных, оптических и фотокаталитических свойств наноразмерных модификаций диоксида титана в условиях варьирования параметров анодного оксидирования и золь-гель синтеза.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Установить физико-химические особенности получения наноструктур диоксида титана с различной морфологией при варьировании режимов анодного оксидирования и условий золь-гель синтеза.
2. Проанализировать структурно-фазовые изменения, наблюдаемые в нанотрубках и наночастицах диоксида титана в результате их физико-химической модификации: высокотемпературный отжиг до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе и в атмосфере водорода, декорирование наночастицами сульфида кадмия.
3. Выполнить оценку оптических параметров в области края собственного поглощения и спектральных характеристик наведенных фотовольтаических зависимостей с учетом изменения степени нестехиометрии синтезированных наноструктур диоксида титана.
4. Измерить фотокаталитическую активность полученных нанотрубок и наночастиц диоксида титана в реакциях окисления/синтеза органических веществ и выделения водорода на основе сравнения с коммерческими образцами.

Научная новизна заключается в получении, анализе и обобщении новых данных о закономерностях формирования оптических, фотовольтаических и фотокаталитических свойств наноструктур TiO_2 с различной морфологией в зависимости от условий золь-гель синтеза и анодного оксидирования, а также после их физико-химической модификации.

1. Впервые предложено эффективное декорирование нанотрубок TiO_2 , полученных методом анодного оксидирования во фторсодержащем электролите на основе этиленгликоля в потенциостатическом режиме, наночастицами CdS из коллоидного раствора, стабилизированного ЭДТА, путем варьирования атмосферного давления в камере. Данное декорирование позволило повысить фотокаталитическую активность до 10 раз превосходящей Degussa P25 в результате образующегося гетероперехода электронов на TiO_2 , способствующего разделению фотогенерированных электронов и дырок и выхода их на поверхность фотокатализатора.

2. С использованием оптической спектроскопии диффузного отражения в рамках формализма Кубелки-Мунка и подхода Тауца проанализированы оптические свойства в области края собственного поглощения для массивов нанотрубок диоксида титана в исходном состоянии и после различной термообработки. С учетом наблюдаемых структурно-фазовых изменений и появления дополнительных особенностей в электронной подсистеме выполнены оценки ширины запрещенной энергетической зоны исследуемых образцов в предположении доминирования различных типов межзонных переходов.

3. Впервые золь-гель методом при использовании предшественника тетрабутоксититана при значениях pH золя от 2 до 6 получены наночастицы TiO_2 с высокой эффективной площадью поверхности до $300 \text{ м}^2/\text{г}$.

4. Показано, что структура наночастиц TiO_2 после отжига в атмосфере водорода при температурах $800\text{--}1000 \text{ °C}$ характеризуется кристаллической фазой рутила, что проявляется в изменении типа доминирующих межзонных оптических переходов (непрямые разрешенные \rightarrow прямые запрещенные) и в

уменьшении ширины запрещенной зоны до 3,0 эВ.

5. Установлено, что под воздействием оптического облучения в диапазоне 300-410 нм в наночастицах TiO_2 , синтезированных золь-гель методом и подвергнутых термообработке на воздухе или в атмосфере водорода, наводится поверхностная фото-ЭДС (электродвижущая сила) благодаря эффективному разделению возникающих электрон-дырочных пар. В свою очередь, в исходных и модифицированных на воздухе нанотрубках TiO_2 процессы формирования аналогичного электрического отклика при фотовозбуждении не наблюдаются, в том числе за счет дополнительной локализации возбужденных носителей заряда на вакансионных дефектах кислородной подрешетки.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов

Диссертационная работа вносит вклад в понимание физико-химических процессов, происходящих при синтезе наноструктур диоксида титана в различных условиях. Результаты, полученные в ходе работы, позволяют выбирать условия синтеза золь-гель методом и анодным оксидированием для получения наноструктур TiO_2 с заданной морфологией. Выявленная закономерность влияния морфологии и условий ее получения на оптические и фотокаталитические свойства материала позволяет получать эффективные фотокатализаторы, действующие под УФ- и видимым излучением. Достигнута повышенная фотокаталитическая активность исходных после синтеза и модифицированных нанотрубок TiO_2 в реакции разложения ацетона по сравнению с коммерческими образцами при облучении светом с длиной волны 450 нм. Получена повышенная фотокаталитическая активность нанотрубок TiO_2 в реакции выделения водорода при окислении этанола в воде под действием ультрафиолета. Впервые исследованы фотокаталитические процессы с высокой эффективностью на диоксиде титана, полученного золь-гель методом, в реакциях органического синтеза на примере окислительного $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ кросс-сочетания акридина с индолом при облучении УФ- и видимым светом. Также,

практическая значимость полученных результатов подтверждается двумя полученными патентами на изобретение.

Методология и методы диссертационного исследования

Объектами изучения в диссертационной работе являлись наноструктуры (нанотрубки и наночастицы) диоксида титана в исходном состоянии после синтеза и после модификации: отжига в атмосферах воздуха и водорода и декорирования нанотрубок TiO_2 наночастицами CdS. Синтез образцов осуществлялся золь-гель методом при варьировании значения pH исходного золя и анодным окислением титановой фольги при варьировании напряжения и продолжительности процесса. Для модификации в атмосферах воздуха и водорода использовался температурный режим от 200 до 1000 °С. Для декорирования нанотрубок наночастицами CdS применялись три различных метода. Аттестация морфологии и кристаллической структуры выполнены методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией и рентгеноструктурным анализом. Для исследования оптических и фотовольтаических свойств применен комплекс экспериментальных методик оптической спектроскопии. Фотокаталитические свойства исследованы в реакциях окисления органических веществ, выделения водорода и дегидрогенативного кросс-сочетания.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Нанотрубки диоксида титана, синтезированные методом анодного окисления в потенциостатическом режиме, характеризуются аморфной структурой с атомным дефицитом в кислородной подрешетке и присутствием ионов трехвалентного титана. При дальнейшей кристаллизации оптический край собственного поглощения формируется преимущественно с участием непрямых разрешенных переходов $M \rightarrow \Gamma$ в электронной подсистеме анатаза.

2. Облучение фотонами с энергией больше величины E_g обеспечивает генерацию поверхностной фото-ЭДС в наночастицах TiO_2 , синтезированных золь-гель методом. Последующий отжиг в восстановительной атмосфере при температурах от 200 до 600 °С приводит к снижению наблюдаемой

фотовольтаической эффективности за счет локализации возбужденных носителей заряда на дополнительно формирующихся дефектных центрах с участием кислородных вакансий и ионов трехвалентного титана.

3. Выход продукта в реакциях дегидрогенативного S_N^H кросс-сочетания акридина с индолом под воздействием оптического излучения возрастает до 78 % в присутствии фотокатализатора на основе полученных наночастиц TiO_2 . Указанный эффект проявляется после модификации диоксида титана в атмосфере водорода при температурах 600 – 800 °С.

4. Фотокаталитическая активность аморфных нанотрубок TiO_2 превосходит аналогичный показатель промышленного фотокатализатора Degussa P25 в реакции окисления паров ацетона. Дальнейшая термообработка синтезированных нанотрубок в диапазоне 350 – 500 °С на воздухе повышает их эффективность в реакциях окисления паров ацетона и выделения водорода при окислении этанола в воде под воздействием оптического излучения еще в 3 – 6 раз за счет формирования кристаллического анатаза и снижения концентрации вакансионных центров рекомбинации электрон-дырочных пар.

Степень достоверности и апробация полученных результатов

Достоверность результатов подтверждается использованием обоснованных физико-математических методов, воспроизводимостью экспериментальных результатов, проведенных на аттестованном оборудовании для структурных и спектроскопических исследований в научно-исследовательских центрах, согласованием полученных экспериментальных данных с экспериментальными и теоретическими данными других авторов, представленными в литературном обзоре.

Основные результаты диссертации были доложены лично и обсуждены на следующих конференциях: XVII, XVIII Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2016 и 2017); III, IV, V, VI, VIII, IX Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. (г. Екатеринбург, 2016, 2017, 2018, 2019, 2021 и 2022 гг.); III Российский конгресс по катализу «Роскатализ»

(г. Нижний Новгород, 2017 г.); IV Scientific Conference Boreskov Readings (г. Новосибирск, 2017 г.); Всероссийский форум молодых ученых (г. Екатеринбург, 2017 г.); 7th German - Russian Travelling Seminar "Nanomaterials and scattering methods" (г. Екатеринбург, г. Казань, г. Москва, 2017 г.); 2018 Ural Symposium on Biomedical Engineering, Radioelectronics and Information Technology (г. Екатеринбург, 2018 г.); 16th IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry – НТМС-16 (г. Екатеринбург, 2018 г.); III Международная научная конференция «Наука будущего» (г. Сочи, 2019 г.); Конгресс «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (г. Екатеринбург, 2019 г.); 20th International Sol-Gel conference (г. Санкт-Петербург, 2019 г.); 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (г. Новосибирск, 2021 г.); XII International Conference on Chemistry for Young Scientists. Mendeleev 2021 (г. Санкт-Петербург, 2021 г.); XXXII Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 110-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2022 г.).

Личный вклад автора

Постановка цели и задач диссертационной работы были выполнены совместно с научными руководителями – профессором, д.ф.-м.н. И.А. Вайнштейном и академиком РАН, профессором, д.ф.-м.н. А.А. Ремпелем. Синтез нанотрубок и наночастиц диоксида титана выполнен лично автором. Аттестация образцов и спектроскопические исследования были выполнены лично автором или при его непосредственном участии. Работа с полученными экспериментальными данными, их обработка и построение графиков с последующим анализом, формулирование защищаемых положений и выводов диссертации выполнены автором.

В НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» УрФУ проведены измерения при непосредственном участии автора: спектров диффузного отражения,

спектральных характеристик поверхностной фото-ЭДС и аттестация морфологии наноструктур методом сканирующей электронной микроскопии А.С. Вохминцевым, С.С. Савченко, А.С. Шиловым и Н.А. Мартемьяновым. На базе кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ проведена апробация образцов в фотокаталитических реакциях синтеза нового органического вещества совместно с М.А. Тресцовой и И.А. Утеповой. В Институте химии твердого тела УрО РАН проведены измерения спектров диффузного отражения и рентгенофазовый анализ И.Д. Поповым и А.Ю. Чуфаровым. В Институте катализа СО РАН выполнены: аттестация морфологии наноструктур методом просвечивающей электронной микроскопии, измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, фотокаталитические эксперименты в реакциях окисления органических веществ и получения водорода Е.Ю. Герасимовым, А.А. Сараевым и Е.А. Козловой. Результаты XANES и EXAFS получены в НИЦ «Курчатовский институт», обработаны В. В. Каичевым (Институт катализа СО РАН).

Публикации

Основное содержание диссертационной работы отражено в 36 научных публикациях, в том числе, в 11 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и индексируемых Web of Science и Scopus, и 25 работах в сборниках тезисов конференций. Получено два Патента РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 164 страницы, включая 70 рисунков и 16 таблиц, список цитируемой литературы из 246 наименований.

ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР ДИОКСИДА ТИТАНА (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

В данной главе представлен литературный обзор актуального состояния научных исследований в области получения наноструктур диоксида титана, механизмов их формирования, свойств и применения. Рассмотрены основные методы синтеза наноструктур диоксида титана, такие как химический, золь-гель, темплатный, гидротермальный, а также метод анодного оксидирования. Описаны структура и механизм формирования наноразмерных структур диоксида титана при различных параметрах синтеза методами золь-гель и анодного оксидирования. На основе проведенного литературного обзора определены задачи исследования, решение которых необходимо для достижения поставленной цели.

1.1 Основные методы синтеза наноструктур диоксида титана

Существуют различные методы формирования наноструктурированного диоксида титана [7], позволяющие получать нанотрубки [8], наностержни [9,10], наносферы [11], нановолокна [12], нанопроволоки [13], нанодиски [14] и др. В данной главе рассматриваются основные методы, их особенности, преимущества и недостатки, позволяющие синтезировать наноструктуры диоксида титана, а именно: анодное окисление, химический, темплатный, гидротермальный и золь-гель методы.

1.1.1 Химический метод

Химический метод используется для синтеза наночастиц со слоистой структурой. Впервые нанотрубки диоксида титана были получены с помощью

данного метода в 1998 г. [8] в виде игольчатых кристаллов TiO_2 (Рисунок 1) в анатазной модификации с диаметром около 8 нм и длиной около 100 нм путем химической обработки порошка TiO_2 (в течение 20 часов при $110\text{ }^\circ\text{C}$ водным раствором 5-10 М NaOH).

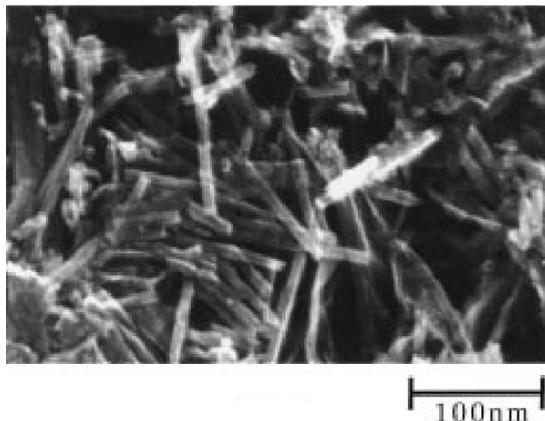


Рисунок 1 – РЭМ-изображение нанотрубок TiO_2 полученных химическим методом [3]

Нанотрубки образуются данным методом по следующей схеме [15]:



Полученные таким методом нанотрубки диоксида титана обладают большой удельной площадью поверхности – около $400\text{ м}^2/\text{г}$ [8], что является важным параметром для их дальнейшего применения в фотокатализе.

1.1.2 Темплатный синтез

Темплатный синтез является методом получения наноматериалов с высокой удельной площадью поверхности, позволяющий получать объекты со строго заданной морфологией [16]. Вокруг темплата (шаблона), который имеет

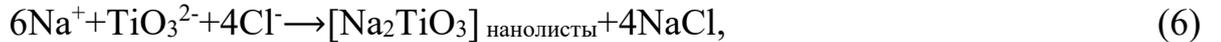
решающее значение из-за их компонентов и свойств, формируется матрица и образуется каркас. Последующее удаление темплата позволяет получать материал с пористой структурой, повторяющей форму и размер шаблона [17].

Одна из первых работ по синтезу нанотрубок диоксида титана темплатным методом была опубликована в 1996 г. [8]. Нанотубулярная структура TiO_2 была сформирована электрохимическим осаждением в форме пористого оксида алюминия. В первоначальном виде после осаждения трубки TiO_2 являются аморфными, а внутренний диаметр трубок около 100 нм [8].

1.1.3 Гидротермальный синтез

Гидротермальный синтез заключается в прохождении реакции в условиях высокой температуры и давления в герметичном сосуде под давлением с использованием воды в качестве растворителя. Температурный режим находится в диапазоне 130 – 250 °С, а давление пара воды устанавливается на уровне 0,3–4 МПа. Данный метод позволяет получать кристаллический материал сразу, минуя стадию последующего отжига, а вариация гидротермальных условий (структуры предшественника, природы и концентрации щелочного раствора, температуры и времени реакции [18]) позволяет синтезировать продукт с определенным размером и морфологией. Кроме того, метод позволяет получать продукт с высоким выходом, что делает его перспективным в промышленном производстве. В связи с этим, гидротермальный синтез является одним из широко используемых методов получения хорошо кристаллизованных, неагломерированных наноразмерных материалов. По сравнению с темплатным гидротермальный метод проще, поскольку не требуется последующей обработки для удаления остатков шаблонной матрицы. Однако требуемые условия реакции, такие как температура, рН и время оказывают большое влияние на параметры конечного материала [19].

Гидротермальный синтез наноструктур диоксида титана осуществляется путем щелочного воздействия на микрочастицы TiO_2 в температурном диапазоне 110-150 °C [20]. В результате чего образуются нанотрубки с удельной площадью поверхности около 130 м²/г:



1.1.4 Анодное окисление

Анодное окисление это синтез различных оксидов металлов при окислении соответствующей металлической подложки под действием напряжения (потенциостатический режим) или тока (гальванический режим) в присутствии растворяющего металл электролита. Таким образом, процесс синтеза включает в себя окисление за счет прямого переноса электронов на поверхность анода металла (Me), гетерогенных реакционноспособных видов кислорода, образующихся в качестве промежуточных продуктов окисления воды кислородом, включая сильный физически адсорбированный $\bullet\text{OH}$ на поверхности анода и более слабые окислители, такие как H_2O_2 , полученные в результате димеризации $\text{Me}(\bullet\text{OH})$ по формуле и образованный O_3 из разряженной воды на поверхности анода и/или другие более слабые окислители, полученные электрохимическим путем из ионов, существующих в объеме [21]:



Впервые нанотубулярные пленки диоксида титана получены профессором Цвилингом [22] в 1999 г. путем анодного окисления титановой пластины в растворяющем электролите, с возможностью управлять размером диаметра нанотрубок в зависимости от условий синтеза. После чего в 2001 г. [23] впервые сообщается о процессе получения нанотрубок методом анодирования во фторсодержащем электролите (HF), после чего исследования в этой области активно развивались для нахождения оптимальных условий синтеза (состава электролита и параметров процесса), в результате чего удалось получить нанотубулярные структуры из диоксида титана с высокой ориентацией: короткие [23], конические [24,25], длинные [25], гладкие [26][27], прозрачные [28], высокоупорядоченные гексагональные [29,30], а также тубулярные структуры с широким распределением по размеру отдельных элементов [31,32]. В результате исследований были обнаружены условия, при которых можно достичь нанотрубки большой длины (до 30 мкм) – благодаря контролю pH в течение всего процесса окисления, для чего добавляют сульфатный или фосфатный буферный раствор для поддержания постоянного значения, а для снижения локальных флуктуаций стали использовать более вязкий электролит (напр., глицерин), в результате чего удалось вырастить нанотубулярные пленки толщиной до 7 мкм с гладкими стенками трубок диаметром 65 нм [27].

1.1.5 Золь-гель метод

В настоящее время золь-гель метод является наиболее распространенным и универсальным способом получения наночастиц диоксида титана при нормальных условиях в связи с его простотой и отсутствием необходимости в дополнительном оборудовании. Золь-гель метод синтеза различных материалов с высокой удельной площадью поверхности был разработан в 1960-х годах [33]. Среди таких материалов были мезопористые объекты с узким распределением пор по размеру, с возможностью их регулирования условиями синтеза, на основе

кремния (SiC, SiCN, SiOC и др.) и других соединений (переходные металлы, оксиды, сульфиды, карбиды и нитриды). Метод очень быстро развивался и использовался для материаловедения в различных областях [34,35]. Перспективы золь-гель процесса были описаны Ульрихом[36] в 1988 г. и Хенчем в 1990 г.[37], и до сих пор потенциал метода растет. Золь-гель метод является хорошо известным химическим методом, который позволяет производить низкотемпературный синтез материалов с контролем гомогенности. Золь-гель метод является простым для крупномасштабного производства, что очень важно при минимальных затратах [38–40]. Обычно неорганические или металлоорганические соединения-предшественники растворяют в спиртовом растворителе с последующим гидролизом водой и процессом конденсации с образованием диспергированных мелких частиц или полимеров, известных как золь. Образование взаимосвязей между золями создает неорганическую полимерную сеть, известную как гель, которая все еще содержит остатки воды и растворителей. Формирование материала или покрытия осуществляется в переходном состоянии от золя к гелю до удаления остатков воды и растворителей, образуя гель. Затем термическая обработка геля позволяет получить твердые конечные продукты [41].

1.2 Структура и механизм формирования нанотубулярных структур диоксида титана

Понимание механизма образования нанотубулярной структуры с заданной морфологией необходимо для оптимального подбора параметров условий анодирования.

Структура оксидной пленки, полученной путем анодного окисления, представляет собой в общем случае два слоя (Рисунок 2): прилежащего к металлу сплошного тонкого слоя (обычно толщиной до 30 нм), который называют барьерным слоем, и внешнего пористого слоя, который представляет собой тубулярную структуру [42]. В процессе анодного окисления электрическая

энергия тратится в основном на окисление металла, а также на возникающие побочные процессы – нагрев токопроводящих проводов, контактов, электролита, газовыделение и т. д. Электрохимический процесс формирования оксида сопровождается химическим процессом его растворения. Массовое содержание образующегося оксида на единице поверхности может быть рассчитано по формуле (1):

$$m = J \cdot t \cdot c, \quad (12)$$

где m – масса оксида, г/дм²; J – плотность тока, А/дм²; t – время анодирования, ч; c – электрохимический эквивалент (для титана $c = 0,165$ мг/Кл) [42].

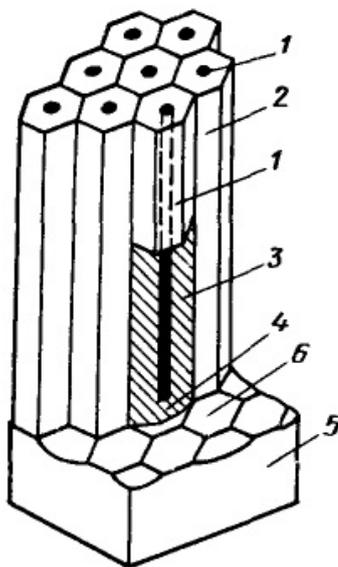
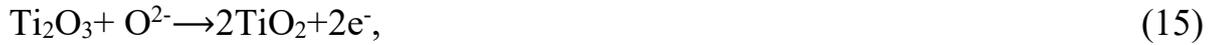
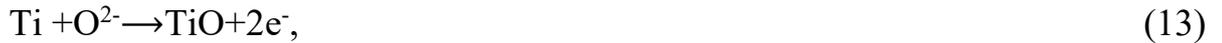


Рисунок 2– Схема модели анодных пленок [42]

1 – пора; 2 – оксидная ячейка; 3 – стенка оксидной ячейки; 4 – беспористый оксидный слой барьерного типа; 5 – анодируемый металл; 6 – отпечатки оснований оксидных ячеек на поверхности анодируемого металла

В процессе образования нанотубулярных структур диоксида титана осуществляется следующий механизм: происходит восстановление на противозлектроде $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ и электрохимически управляемая диффузия анионов (например, F^-) и катионов в пористой структуре в/из раздела металл-

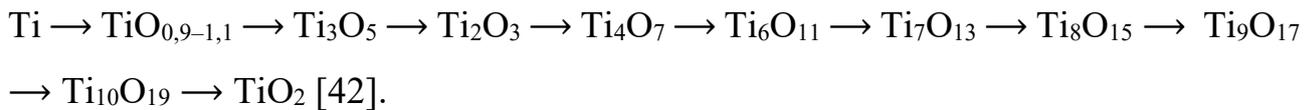
оксид. На границе барьерного слоя с металлической подложкой происходят следующие реакции:



На поверхности оксидного слоя, контактирующего с электролитом, происходит растворение диоксида титана по следующим реакциям:



Процесс идет через степени окисления титана +2, +3 и +4 с образованием промежуточных оксидных продуктов:



В связи с этим, в барьерном слое за счет миграции O^{2-} под воздействием электрического поля возникает градиент ионов кислорода, что может приводить к образованию различных форм окисленного титана.

В процессе анодирования происходит растворение металла и/или оксида кислотным электролитом. Химическое растворение диоксида титана во фторсодержащем электролите играет ключевую роль в формировании именно нанотрубок, а не округлых пор [43]. На начальных этапах процесса анодирования растворение от приложенного напряжения преобладает над химическим растворением из-за относительно большого электрического поля через тонкий слой оксида [44]. Небольшие углубления в оксидном слое, образованные из-за локального растворения оксида (19), действуют как центры порообразования:



Затем эти углубления превращаются в поры большего размера, а плотность этих пор увеличивается, что в последствии приводит к равномерному распределению

пор по поверхности. Рост пор происходит из-за движения внутрь оксидного слоя с сохранением дна поры (барьерного слоя) [24,45]. Ионы Ti^{4+} , перемещающиеся от металла к границе раздела оксид/электролит, растворяются во фторсодержащем электролите [45,46]. Скорости образования и растворения оксидного слоя становятся одинаковыми, в результате чего толщина оксида становится постоянной. Толщина тубулярной структуры останавливается в росте, когда скорость химического растворения оксида в верхней поверхности трубки становится равной скорости движения внутрь границы металл/оксид у ее основания. Поскольку энергия связи $Ti - O$ высока (323 кДж / моль) могут образовываться только поры с тонкими стенками из-за относительно низкой подвижности ионов и относительно высокой химической растворимости оксида в электролите. По мере роста глубины пор, электрическое поле в выступающих металлических областях увеличивается, следовательно, одновременно с порами начинают формироваться четко определенные пустоты между пор, после чего и поры, и пустоты растут в равновесии, формируя нанотрубки. Нанотрубки не могут образоваться, если химическое растворение слишком велико или слишком мало. Скорость электрохимического травления зависит от потенциала анодирования, а также от концентрации электролитов. Более высокие напряжения анодирования увеличивают окисление и растворение под действием поля, поэтому может быть достигнута большая толщина оксидного слоя до уравнивания с химическим растворением [24].

Рассматривая химический состав формирующегося оксидного слоя, было выдвинуто предположение [47], что на границе раздела между анодной пленки TiO_2 и подложки Ti образуются слои Ti_2O_3 и TiO , а слои TiO_x (например, Ti_3O_5 и Ti_4O_7) между TiO и Ti . Таким образом, оксидные слои, расположенные над Ti состоят из TiO_x , TiO и TiO_2 . Последующим термодинамическим расчётом [48] был скорректирован порядок формирования оксидных слоев: Ti , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 и TiO_2 .

1.3 Параметры анодного оксидирования, влияющие на морфологию нанотрубок диоксида титана

Параметры анодного оксидирования оказывают существенное влияние на структуру и морфологию нанотрубок TiO_2 . В данном разделе рассмотрим основные из них: состав металлической подложки и качество ее поверхности, состав электролита, режим электролиза (потенциостатический и гальваностатический), продолжительность процесса и рабочая температура.

Для получения равномерных и однородных структур с выявлением четких закономерностей необходимо основательно готовить образец перед анодированием. Предварительная обработка металлической подложки заключается в тщательном удалении посторонних примесей, различных включений, шероховатости (если это необходимо согласно требованиям к конечному материалу), а также снятии первичного оксидного слоя. Таким образом, в качестве предварительной обработки используют различные методы и их комплексы, с помощью которых достигается необходимое качество поверхности образца металла: акустическая, термическая, химическая обработка, электрохимическая и механическая полировка и др. [47,48]. Значительную важность и влияние на конечный продукт оказывает также состав металлической подложки [49]. Например, своеобразная структура оксидного слоя, которая состоит из нанотрубок разного диаметра, получена из сплава $\text{Ti}_{29}\text{Nb}_{13}\text{Ta}_{4,6}\text{Zr}$ в электролите $1\text{M} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ мас. \% } \text{NH}_4\text{F}$ [31].

Значительное влияние на морфологию анодированного титана также оказывает состав электролита [50], который определяет такие важные характеристики среды как: pH раствора [50–53], вязкость, концентрация компонентов электролита [54], в том числе воды [55,56] и др. При определенных условиях это играет ключевую роль в формировании наноструктурированного диоксида титана и оказывает влияние на форму и диаметр трубок, расстояния между ними, толщину стенок нанотрубок и их длину. Так, например, более длинные трубки диоксида титана могут быть сформированы при более высоких

значениях pH кислых растворов [43]. В большинстве работ анодирование титана ведется в водных или органических электролитах или их смесях, с добавками фторсодержащего вещества (различные хорошо растворимые фторидные соли (NaF, KF, NH₄F или фтористоводородная кислота HF) и других соединений для улучшения свойств электролита (кислоты, кислородсодержащие соли: SO₄²⁻, PO₄³⁻, Ac⁻)). Однако для получения материалов типа высокопористой губки или сплошных стержней применяются другие электролиты без ионов фтора, с добавками кислородсодержащих соединений. Было показано [57], что влияние добавок в электролит (этиленгликоль или глицерин) вместо фторидов других галогенидных солей на примере NaCl и KBr, приводит к тому, что полученные структуры становятся больше похожи на стержни, чем на трубки, отличаются большей хаотичностью, наличием «слипшихся» форм и сплошных слоев диоксида титана. Однако скорость роста оксидного слоя в этих системах значительно выше, а с добавлением воды процесс анодирования ускоряется [56].

Согласно данным из множества источников, а также исходя из экспериментальных данных о влиянии напряжения анодирования на морфологию и скорость формирующихся нанотрубок, с ростом напряжения увеличивается скорость анодирования, что приводит к увеличению длины нанотрубок диоксида титана, увеличению их диаметра и толщины стенок. Варьируя напряжение в ходе формирования оксидного слоя возможно получение различных форм нанотрубок диоксида титана. Например, при линейном росте напряжения от 10 до 23 В в электролите 0,5 мас. % HF получают конические нанотрубки [24] диаметром от 70 до 120 нм.

Процесс анодного окисления может занимать разное количество времени: от секунд [55,56] до суток [58,59]. С увеличением продолжительности анодирования увеличивается толщина оксидного слоя. Варьируя плотность тока при заданном потенциале анодирования возможно получение как ультратонких слоев нанотубулярного диоксида титана (время анодирования приблизительно до 5-10 мин), так и экстремально длинных нанотрубок порядка 1 мм [58].

При регулировании температуры процесса анодирования возможно достижение определенной толщины стенок. Так, толщина стенок нанотрубок диоксида титана растет с уменьшением температуры анодирования с 9 нм при 50 °С до 34 нм при 5 °С, при этом длина нанотрубок уменьшается [43]. Также отмечается [60], что с ростом температуры в потенциостатическом режиме увеличивается анодная плотность тока, что говорит о возрастании скорости электрохимического окисления. Таким образом, при одном и том же напряжении, но при этом при разных температурах, можно получить разные толщины оксидного слоя.

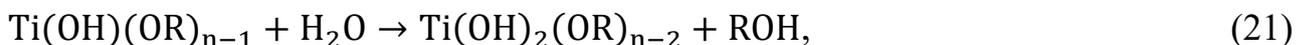
1.4 Механизм формирования наночастиц диоксида титана золь-гель методом

Золь-гель метод основан на процессе перехода системы из жидкого раствора (золя) в твердую гелевую фазу (гель). На первом этапе происходит образование золя в результате реакции гидролиза и поликонденсации. Золям являются частицы гидроксидов размером до 100 нм. В процессе полимеризации частиц (процесс старения золя под действием температуры, времени и др.), образуется трехмерная сетчатая структура геля, останавливающая подвижность растворителя, в результате чего образуется гель. Затем гель подвергается сушке (в печах, сушильных шкафах или на воздухе при нормальных условиях) с последующим прокаливанием для получения наноструктурированных кристаллических объектов [61].

Метод золь-гель для синтеза наночастиц включает в себя процессы гидролиза и поликонденсации, в результате которых между атомами металла (Me) в молекулах-предшественниках устанавливаются связи Me – OH – Me или Me – O – Me, в результате чего образуются оксиды или гидроксиды. Для диоксида титана в реакционную систему вводятся алкоксиды титана (например, изопропоксид титана, n-бутоксид титана), спирт и вода с добавлением кислоты/щелочи. После перемешивания в течение некоторого времени (от

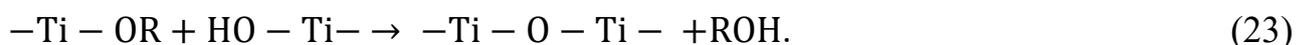
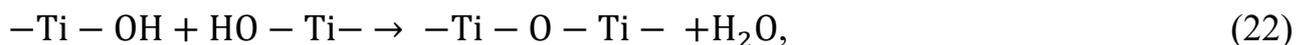
нескольких минут до часов) образуются плотно сшитые трехмерные структуры в виде геля TiO_2 . При этом происходят следующие реакции [62–64]:

реакции гидролиза:



где непрерывно идут реакции $\rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_n$;

реакции поликонденсации:



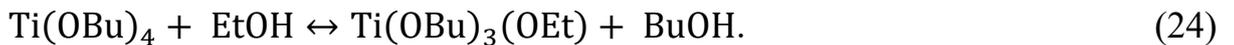
Этиловый спирт и кислота добавляются в качестве модификаторов реакции, поскольку этерификация между спиртом и кислотой может образовывать молекулы воды, замедляя реакцию гидролиза.

Изначально золь-гель метод использовал одностадийный процесс [65,66]. Однако, одностадийный процесс при добавлении H_2O к алкоксидам титана обычно приводит к неравномерным и относительно большим частицам с низкой удельной площадью поверхности и в настоящее время практически не используется. Позже золь-гель метод был усовершенствован до двухэтапной процедуры, которая облегчает получение диоксида титана различной формы с узким распределением по размеру частиц.

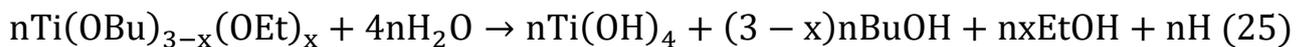
Золь-гель метод для получения диоксида титана также обычно включает катализируемый кислотами или основаниями гидролиз. Поэтому присутствие кислот и оснований значительно влияет на площадь поверхности и параметры TiO_2 . Например, был использован H_3PO_4 в качестве катализатора гидролиза и анионного предшественника для получения TiO_2 золь-гель методом [32]. TiO_2 с большей площадью поверхности и меньшим размером кристаллитов был получен из-за наличия фосфат-аниона, поскольку фосфатный анион может легко адсорбироваться на поверхности TiO_2 , в связи с чем отрицательно заряженный материал имеет сильную тенденцию к образованию водородных связей. Также сообщалось о золь-гель синтезе без добавления кислот или оснований [32], в

результате чего был получен продукт в фазе анатаза и большой площадью поверхности 226 м²/г. Увеличение объемной концентрации дисперсной фазы или иное изменение внешних условий (рН, замена растворителя) приводят к интенсивному образованию контактов между частицами и образованию монолитного геля, в котором молекулы растворителя заключены в гибкую, но достаточно устойчивую трехмерную сетку, образованную частицами гидроксидов.

Предполагаемый механизм образования аморфных наночастиц TiO₂ золь-гель методом [67] заключается в реакции гидролиза и конденсации предшественника – тетрабутоксид титана (TiOBu)₄ при погружении в растворитель (этиловый спирт и воду). Полная полимеризация и потеря растворителя приводят к переходу от жидкого золя к твердой гелевой фазе. При добавлении Ti(OBu)₄ к этанолу, учитывая высокую реакционную способность алкоксида, происходит обмен с молекулами спирта, которые содержат активные атомы водорода, а также образование промежуточного соединения посредством следующей обратимой реакцией с равновесием, которое определяется концентрацией реагентов и реакционной способностью алкоксида титана [68]:



Добавление дистиллированной воды к системе Ti(OBu)₄ – EtOH способствует реакциям гидролиза и дегидратации промежуточного соединения. Таким образом, гидролиз бутилэтилтитаната можно представить следующим образом [67]:



Чтобы лучше понять реакции гидролиза и конденсации, протекающие в системе Ti(OBu)₄ – EtOH – H₂O, приводящие к образованию TiO₂, необходимо рассмотреть характеристики молекулярной структуры Ti(OBu)₄. Результаты работы [69] показали, что Ti(OEt)₄ и Ti(OBu)₄ имеют олигомерную структуру

(тримерную), поскольку они содержат концевые и мостиковые группы OR ($R = Et, Bu$). Если рассматривать структурную модель, предложенную для $Ti(OEt)_4$, и схожесть результатов XANES и EXAFS этого алкоксида титана с $Ti(OBu)_4$ [69], то структура последнего будет состоять из трех эквивалентных позиций Ti в пяти сложных координациях, так что каждый атом титана будет окружен тремя короткими и двумя длинными связями Ti–O.

1.5 Параметры золь-гель синтеза, влияющие на морфологию наночастиц диоксида титана

Конечная морфология синтезированных объектов зависит от условий реакции, таких как молярные соотношения реагентов, pH, температура и продолжительность реакции [70,71]. Полученный TiO_2 имеет низкую плотность, большую удельную поверхность и обычно обладает аморфной структурой, поэтому для получения кристаллической структуры необходим последующий отжиг [66].

Гидролиз между предшественником Ti и водой/спиртом является важным этапом в золь-гель методе и изменение молярных соотношений приводит к разным скоростям гидролиза и дальнейшему образованию TiO_2 с различной структурой и свойствами [72,73]. При молярном соотношении H_2O : n-бутоксид титана ≤ 2 при pH = 5 гидролиз происходил медленно, в результате чего образовывалось длинное непрерывное титанатное волокно [73]. При молярном соотношении > 2 гидролиз происходит быстро, и структура золя изменялась от цепочечной до плотной трехмерной сетчатой. Для получения определенной морфологии наночастиц TiO_2 широко используются добавки и регуляторы формы [74,75]. Монодисперсные сферические частицы TiO_2 были получены золь-гель синтезом из $Ti(OEt)_4$ в этаноле с добавлением соли или раствора полимера [74]. В качестве солей использовались галогениды щелочных металлов (LiCl, NaCl, KCl, CsCl, KBr, KI) и нитраты (KNO_3). В качестве полимеров –

диблок-сополимеры лютенсола ($\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$) и триблок-сополимеры плюроники ($\text{PEO}_n - \text{PPO}_m - \text{PEO}_n$). Формирование видимых частиц началось через несколько секунд и привело к однородной суспензии сфер TiO_2 . Несмотря на сформированные однородные сферы TiO_2 с большой площадью поверхности, они не были стабильными, а структура была сильно разупорядоченной.

Наночастицы TiO_2 с узким распределением по размеру, высокой кристалличностью и незначительными дефектами поверхности были синтезированы путем регулирования pH и добавления этилендиамина в качестве регулятора формы. Предшественник TiO_2 получали смешиванием изопророксида титана и триэтанолamina с молярным соотношением 1 : 2 с последующим добавлением деионизированной воды. Приготовленный исходный раствор (pH $\approx 9,5$) затем смешивали с раствором HClO_4 или NaOH , чтобы довести pH раствора от 8,5 до 10,5. После добавления этилендиамина раствор помещали в автоклав и выдерживали 24 часа при 100 °C (первое старение), затем 72 часа при 140 °C (второе старение). Двухэтапный процесс старения был важен для получения однородных наночастиц TiO_2 , так как гидролизованная гелевая сетка была сформирована на первом этапе старения, а зародышеобразование и рост TiO_2 происходили на втором этапе старения. После процесса старения полученный продукт промывали NaOH , HNO_3 и деионизированной водой по несколько раз каждый для удаления остаточных органических соединений с поверхности наночастиц. Отличие в нанокристаллах TiO_2 связана с разным pH и количеством добавленного этилендиамина. Сферические наночастицы TiO_2 со средним диаметром 20 нм были синтезированы при исходном pH 8,5 без этилендиамина. При увеличении исходного pH до 10,5 продукт стал продолговатым со средним размером 20×100 нм. Добавление этилендиамина удвоило аспектное отношение, и размеры TiO_2 составили примерно 20×200 нм [75].

1.6 Свойства и применение наноструктур диоксида титана

Диоксид титана принадлежит к семейству оксидов переходных металлов. В природе встречаются четыре общеизвестных модификации TiO_2 : анатаз (тетрагональный), брукит (орторомбический), рутил (тетрагональный) и TiO_2 (В) (моноклинный) [76]. Помимо этих модификаций, из фазы рутила были синтезированы две дополнительные формы: TiO_2 (II) [77] со структурой PbO_2 и TiO_2 (H) [78] со структурой голландита [79–81].

Рутил TiO_2 имеет тетрагональную структуру и содержит 6 атомов на элементарную ячейку. Октаэдр TiO_6 слегка искажен [7,82]. Фаза рутила устойчива при большинстве температур и давлений до 60 кбар, где TiO_2 (II) становится термодинамически стабильной фазой [83]. Обнаружено [84], что структуры анатаза и брукита трансформируются в фазу рутила после достижения определенного размера частиц, причем фаза рутила обладает большей стабильностью по сравнению с анатазом при размерах частиц более 14 нм. После образования фазы рутила рост частиц происходил намного быстрее, чем рост частиц анатаза. Активность фазы рутила как фотокатализатора обычно очень низкая. Однако исследование [85] показало, что фаза рутила может быть активной или неактивной в зависимости от условий ее получения.

Анатаз TiO_2 также имеет тетрагональную структуру, но октаэдр TiO_6 искажен сильнее [81,86]. Фаза анатаза является более стабильной, чем рутил при 0 К [87], но разница в энергии между этими двумя фазами мала (от ~ 2 до 10 кДж/моль). Структура анатаза предпочтительнее других модификаций для применения в солнечных элементах из-за более высокой подвижности электронов, низкой диэлектрической проницаемости и более низкой плотности [76]. Повышенная фотореактивность происходит из-за чуть более высокого уровня Ферми, меньшей способности адсорбировать кислород и более высокой степени гидроксирования в фазе анатаза [88]. Реакционная способность граней (001) выше, чем у граней (101) в кристалле анатаза [89].

Брукит TiO_2 принадлежит к орторомбической кристаллической системе. Его элементарная ячейка состоит из 8 формульных единиц TiO_2 , образованных октаэдрами TiO_6 с общими ребрами. Строение брукита более сложное, чем у анатаза и рутила, эта фаза обладает бóльшим объемом ячеек и наименьшей плотностью, в связи с чем не часто используется для экспериментальных исследований [82].

Диоксид титана является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны E_g около 3,20, 3,00 и 2,96 эВ для фаз анатаза, рутила и брукита, соответственно [90]. Валентная зона TiO_2 состоит из $2p$ -орбиталей кислорода, гибридизированных с $3d$ -орбиталями титана, в то время как зона проводимости представляет собой только $3d$ -орбитали титана [91]. Когда TiO_2 облучается светом с диапазоном, близким к ультрафиолетовому, происходит возбуждение электронов в валентной зоне, в результате чего они переходят в зону проводимости, оставляя в валентной зоне дырки. Возбужденные электроны в зоне проводимости находятся в $3d$ -состоянии и из-за разной четности вероятность их перехода в валентную зону уменьшается, что снижает вероятность электронно-дырочной рекомбинации [92]. Анатаз TiO_2 является активным фотокаталитическим компонентом, основанным на динамике носителей заряда, химических свойствах и активности фотокаталитического разложения органических соединений. Ему свойственен изгиб поверхности потенциальной энергии, который самопроизвольно формируется в более глубокой области с более крутым потенциалом по сравнению с фазой рутила [93], в результате чего захват поверхностных дырок в анатазе преобладает над рутилом, поскольку пространственное разделение зарядов достигается переносом фотогенерированных дырок к поверхности частицы за счет сильного изгиба поверхности потенциальной энергии вверх. Однако в фазе рутила происходит объемная рекомбинация электронов и дырок, поэтому только дырки, расположенные очень близко к поверхности частиц, захватываются и переносятся на поверхность частиц.

Термическая обработка играет важную роль в синтезе частиц, влияя на морфологию, кристалличность и пористость, приводит к уменьшению площади поверхности, потере поверхностных гидроксильных групп и фазовому превращению. При высоких температурах (от 400 °С) органические материалы удаляются. Площадь поверхности TiO_2 уменьшается со временем прокаливания и скоростью нагрева из-за сплавления пор в порошке TiO_2 , вызванного превращением аморфного TiO_2 в фазу анатаза. Медленные скорости нагрева обеспечивают относительно мягкие условия для фазового превращения [84]. Обычно TiO_2 претерпевает фазовое превращение анатаза в рутил в диапазоне от 600 до 700 °С [94]. Фазовый переход также зависит от условий синтеза, предшественников, примесей, кислородных вакансий и размера исходных частиц фазы анатаза. Была исследована взаимосвязь между фазовым превращением и фотокаталитической активностью наноразмерного порошка анатаза [95], в результате чего было обнаружено, что наибольшая фотокаталитическая активность под облучением светом видимого диапазона происходит когда фаза рутила только начинает появляться. TiO_2 , содержащий фазы рутила и анатаза, усиливает поглощение света видимого диапазона более чем любая из чистых фаз по отдельности. Как только фаза рутила образовалась полностью, фотокаталитическая активность снизилась. Для того, чтобы диоксид титана обладал высокой фотокаталитической активностью, необходимо достичь выполнения двух требований: большой площади поверхности для эффективного поглощения и высокой кристалличности для снижения скорости фотовозбужденной рекомбинации e^-/h^+ [96]. Фотокаталитическая активность на единицу массы TiO_2 достигает максимума при температуре прокаливания около 400 °С.

Наноструктуры диоксида титана имеют широкий спектр применений, таких как защита от ультрафиолета, окрашивание, фотокатализ, фотохромия, мемристивная память и солнечные элементы. Наноструктуры TiO_2 являются полупроводником с E_g в интервале 2,8-3,5 эВ с интенсивным поглощением в УФ-области. Наноструктуры TiO_2 являются нетоксичными, дешевыми и очень

стабильными. Оптические и биологические свойства этого материала позволяют использовать его для защиты от ультрафиолета [97,98]. Благодаря оптическим и электрическим свойствам наноматериалов TiO_2 , которые изменяются при адсорбции, они также используются в качестве датчиков для различных газов и влажности [99].

Наночастицы TiO_2 используются для фотодеградации различных органических загрязнителей, а также для уничтожения опухолевых клеток при лечении рака и для уничтожения бактерий [100]. При возбуждении электронов из валентной зоны путем поглощения фотонов с энергией, превышающей запрещенную зону TiO_2 , создаются электронно-дырочные пары. Один или несколько разновидностей радикалов, например, H_2O_2 , O_2 , OH , O^{2-} участвуют в процессе фоторазложения и играют важную роль в процессе фотокаталитической реакции [101]. Фотокаталитические свойства полупроводника в основном определяются скоростью электронно-дырочной рекомбинации, скоростью окисления и восстановления на поверхности дыркой и электроном, а также поглощением света. Адсорбенты приводят к более быстрым поверхностным фотокаталитическим реакциям на большой площади поверхности с постоянной поверхностной плотностью. Следовательно, чем больше площадь поверхности, тем выше фотокаталитическая активность и быстрее рекомбинация. Кристалличность наноматериалов TiO_2 обычно улучшается с повышением температуры, однако повышение температуры, в свою очередь, может уменьшить площадь поверхности и вызвать агрегацию мелких наночастиц [102,103].

Наноматериалы TiO_2 также применяются для изготовления сенсibilизированных красителем солнечных элементов [104]. Например, такой элемент представляет из себя нанокристаллическую мезопористую пленку TiO_2 с одним слоем красителя для переноса электронов, соединенным с ее поверхностью. Пленка находится в контакте с органическим дырочным проводником и окислительно-восстановительным электролитом. Фотовозбуждение красителя приводит к переходу электрона в зону

проводимости TiO_2 . Внешняя цепь проводит электрон для выработки электроэнергии. Органический растворитель содержит окислительно-восстановительную систему, которая включает пару триодид/иодид. Первоначальное состояние красителей впоследствии восстанавливается за счет донорства электронов из электролитов. Йодид регенерирует сенсibilизатор, чтобы предотвратить повторный захват полосы электронов проводимости за счет окисления красителя. Напряжение, созданное освещением, связано с разницей между уровнем Ферми TiO_2 и окислительно-восстановительным потенциалом электролита. Такой элемент вырабатывает электрическую энергию из света без каких-либо химических превращений [104–107].

Фотокаталитическое разложение воды на кислород и водород при использовании наночастиц TiO_2 является перспективным направлением для получения молекулярного водорода и его последующего использования в энергетике и промышленности. Электронно-дырочные пары образуются в валентной зоне и зоне проводимости за счет поглощения света TiO_2 с энергией, превышающей E_g . В общем процессе разложения воды молекулы H_2O восстанавливаются электронами с образованием H_2 и окисляются дырками с образованием O_2 [108,109]. Валентная зона, потенциал проводимости и ширина запрещенной зоны важны для процесса разложения воды. Верхний уровень валентной зоны должен быть более положительным по сравнению с окислительным потенциалом $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ (1,23 В), в то время как нижний уровень валентной зоны должен быть более электроотрицательным, чем восстановительный потенциал H_2/H^+ (0 В). Такие факторы, как фотогенерированные электроны и дырки, подвижность и разделение, влияют на фотокаталитические свойства наночастиц TiO_2 . На эти факторы влияет кристалличность наночастиц TiO_2 . Свойства поверхности включают поверхностные состояния, поверхностные химические группы, активные реакционные центры, также важна и площадь поверхности для процесса разложения воды на молекулярные водород и кислород [110–112].

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР ДИОКСИДА ТИТАНА И ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СВОЙСТВ

В данной главе рассматривается метод анодного окисления для получения нанотрубок и золь-гель метод для синтеза наночастиц диоксида титана. Изложены методики синтеза, модификации и декорирования таких наноструктур. Описаны методы исследования свойств синтезированных объектов, такие как рентгеноспектральный анализ, электронная микроскопия, спектроскопия диффузного отражения и адсорбционный метод. Представлены методы исследования фотокаталитической активности в следующих реакциях: окисление органических веществ, выделение водорода и синтез новых органических соединений. Рассмотрен метод поверхностной фото-ЭДС.

2.1. Методики синтеза диоксида титана в аморфном и кристаллическом состоянии

В данном разделе приведены способы получения и модификации наноразмерного диоксида титана. С помощью данных методов получены образцы нанотрубок (Таблица 1) и наночастиц (Таблица 2) TiO_2 , которые были исследованы в данной диссертационной работе.

Таблица 1 – Обозначение и описание нанотрубок TiO_2 , полученных и исследованных в данной диссертации

Образец	Условия синтеза	Отжиг	Раздел
Образцы с оксидным покрытием на титановой подложке (п- TiO_2 -НТ)			
п- TiO_2 -НТ ₁ -15	Серия 1: анодирование при напряжении $U = 20$ В. Варьировали продолжительность: 15, 30, 60, 120, 180 и 360 мин	—	2.1.1,
п- TiO_2 -НТ ₁ -30			3.1.1,
п- TiO_2 -НТ ₁ -60			3.2.2,
п- TiO_2 -НТ ₁ -120			3.3,
п- TiO_2 -НТ ₁ -180			3.4,
п- TiO_2 -НТ ₁ -360			5.1

п-TiO ₂ -НТ ₂ -200А	<u>Серия 2:</u> анодирование при напряжении U = 20 В, продолжительность 120 мин	На воздухе А (air) при температуре T = 200, 300, 400, 500 и 600 °С	2.1.3,
п-TiO ₂ -НТ ₂ -300А			3.1.2,
п-TiO ₂ -НТ ₂ -400А			3.2,
п-TiO ₂ -НТ ₂ -500А			3.3,
п-TiO ₂ -НТ ₂ -600А			3.4, 5.1
TiO ₂ -НТ/CdS	Анодирование при напряжении U = 60 В, в течение времени t = 30 мин с последующим декорированием CdS	—	2.1.4, 3.1.3, 3.2, 3.4, 5.1
TiO ₂ -НТ/CdS/TiO ₂ -НЧ	Анодирование при напряжении U = 60 В, в течение времени t = 30 мин с последующим декорированием CdS и покрытием пленки TiO ₂ -НЧ	—	2.1.4, 3.1.3, 5.1
Массив нанотрубок, отделенных от титановой подложки (м-TiO₂-НТ)			
м-TiO ₂ -НТ	Анодирование при напряжении U = 60 В, в течение времени t = 60 мин	—	2.1.1, 3.1, 3.1.4, 3.5, 5.2
м-TiO ₂ -НТ-180А			На воздухе А (air) при температуре T = 180, 240, 300, 350 и 400 °С
м-TiO ₂ -НТ-240А			
м-TiO ₂ -НТ-300А			
м-TiO ₂ -НТ-350А			
м-TiO ₂ -НТ-400А			
м-TiO ₂ -НТ-300Н ₂		В водороде Н ₂ при температуре T = 300, 350, 400, 600 и 800 °С	3.1.5 3.1.5 3.1.5, 3.2, 3.5 3.2
м-TiO ₂ -НТ-350Н ₂			
м-TiO ₂ -НТ-400Н ₂			
м-TiO ₂ -НТ-600Н ₂			
м-TiO ₂ -НТ-800Н ₂			

Таблица 2 – Обозначение и описание наночастиц TiO_2 , полученных золь-гель методом и исследованных в данной диссертации

Образец	Условия синтеза	Отжиг	Раздел		
TiO_2 -НЧ-2	Варьировали pH исходного раствора: 2, 3, 4, 6, 8, 9, 10	–	2.1.2, 4.1, 4.2, 4.3		
TiO_2 -НЧ-3					
TiO_2 -НЧ-4					
TiO_2 -НЧ-6					
TiO_2 -НЧ-8					
TiO_2 -НЧ-9					
TiO_2 -НЧ-10					
TiO_2 -НЧ-2А				На воздухе А (air) при температуре 350 °С в течение 4 ч	2.1.3, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 5.3
TiO_2 -НЧ-3А					
TiO_2 -НЧ-4А					
TiO_2 -НЧ-6А					
TiO_2 -НЧ-8А					
TiO_2 -НЧ-9А					
TiO_2 -НЧ-10А	Получены при pH = 6	В водороде H_2 в течение 60 мин при температурах $T = 200, 400, 600, 800$ и 1000 °С	2.1.3, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 5.3		
TiO_2 -НЧ-200 H_2					
TiO_2 -НЧ-400 H_2					
TiO_2 -НЧ-600 H_2					
TiO_2 -НЧ-800 H_2					
TiO_2 -НЧ-1000 H_2		В водороде H_2 при температуре $T = 800$ °С в течение 30, 90, 120, 180 и 240 мин	2.1.3, 4.2, 4.3, 5.3		
TiO_2 -НЧ- H_2 -30					
TiO_2 -НЧ- H_2 -90					
TiO_2 -НЧ- H_2 -120					
TiO_2 -НЧ- H_2 -180					
TiO_2 -НЧ- H_2 -240					

2.1.1. Электрохимический синтез нанотрубок диоксида титана

Электрохимический синтез нанотрубок широкозонного полупроводника TiO_2 осуществлялся в потенциостатическом режиме на установке Digma, состоящей из электрохимической ячейки, термостата и источника питания (Рисунок 3-4).

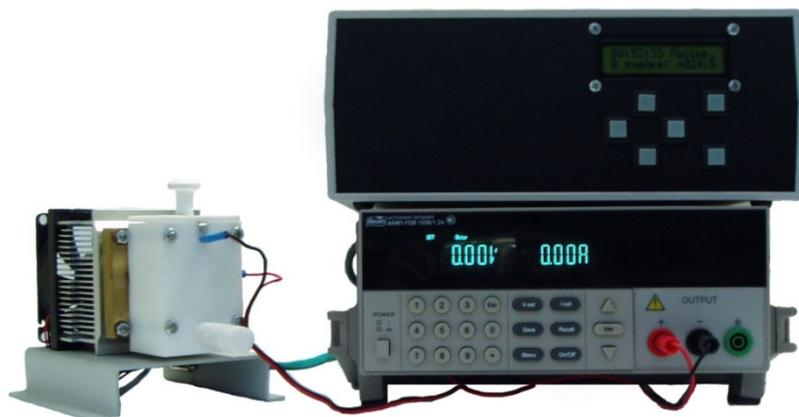


Рисунок 3 – Электрохимическая установка Digma

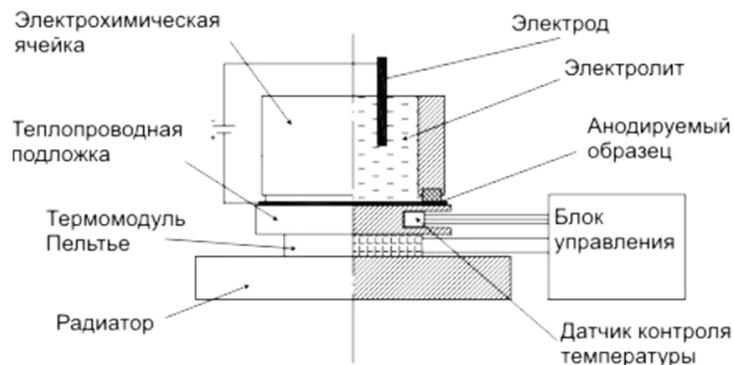


Рисунок 4 – Блок-схема конструкции охлаждаемой электрохимической ячейки

Для анодного окисления использовалась подложка из титановой фольги марки ВТ1-0 (чистота 99,6%) толщиной 200 мкм. Поверхность титановой фольги была очищена ацетоном и водным раствором $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ с объемным соотношением 1:6:18, с последующей промывкой дистиллированной водой в УЗ-ванне в течение 10 мин. Двухстадийный процесс анодирования выполнен в растворе этиленгликоля и воды (1 мас. %) со фторидом аммония (1 мас. %) с поддержанием температуры электролита на уровне 20 °С. Первый этап анодирования продолжался 10 мин после чего полученный оксид растворяли за 3 мин в смеси кислот ($\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:1:20$) и промывали в дистиллированной воде. Второй этап анодирования проводился в потенциостатическом режиме с поддержанием температуры электролита на уровне 20 °С при напряжении

$U = 20$ В с длительностью $t_A = 15, 30, 60, 120, 180$ и 360 мин [113] и $U = 60$ В с длительностью $t_A = 30$ и 60 мин [114] (Таблица 1). Выбор напряжения при анодировании обусловлен конечной морфологией образца: повышенное значение $U = 60$ В позволяет механическим путем отделять нанотрубки от титановой подложки, а более низкое значение $U = 20$ В сохранять тонкий слой на подложке. Путем изменения продолжительности анодирования происходило варьирование толщины оксидного слоя и его удельной площади поверхности. В качестве электролита использовался раствор этиленгликоля ($C_2H_4(OH)_2$) со фторидом аммония (NH_4F) с концентрацией равной 1 масс. % для $U = 20$ В и раствор этиленгликоля с добавлением дистиллированной воды (2 масс. %) и фторида аммония (0,5 масс. %) для $U = 60$ В. В качестве материала катода использовалась коррозионностойкая сталь, которая является инертной в среде, в которой происходит образование оксида. Полученные образцы промывали дистиллированной водой для удаления электролита с поверхности и сушили на воздухе в течение 3 часов. Все используемые в работе химические реактивы имели квалификацию ЧДА.

Синтез выполнен автором на базе НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы».

2.1.2. Синтез наночастиц диоксида титана золь-гель методом

Наночастицы диоксида титана (Таблица 2) были получены золь-гель методом при варьировании рН исходного раствора – 2, 3, 4, 6, 8, 9 и 10 [115–117]. Предшественником являлся тетрабутоксититан (ОСЧ 7-5), который смешивался с этиловым спиртом и водой в пропорции 1:1:4. Значение рН раствора изменяли соляной кислотой HCl (ОСЧ 20-4) или гидроксидом аммония NH_4OH (водный раствор 10%). В первую очередь тетрабутоксититан смешивали с этиловым спиртом до однородного состояния в лабораторном шейкере с нагревом ПЭ-6300 М в течение 10 минут, после чего добавляли дистиллированную воду и перемешивали в устройстве еще 10 минут. Затем добавляли HCl или NH_4OH в

количестве, необходимом для достижения заданного значения рН с последующим перемешиванием в течение 60 минут. Температура золь поддерживалась на уровне 50 °С. Частота вращения на всех этапах была одинакова – 26 оборотов/мин. Полученный гель подвергался сушке в шкафу SNOL 60/300 с принудительной конвекцией воздуха в течение 60 минут при температуре 80 °С.

Синтез выполнен автором в лаборатории нестехиометрических соединений Института химии твердого тела УрО РАН.

2.1.3. Модификация наноструктур диоксида титана путем отжига в атмосферах воздуха и водорода

Полученные наночастицы $\text{TiO}_2\text{-НЧ-2-10}$ и нанотрубки $\text{п-TiO}_2\text{-НТ}_1\text{-120}$ и $\text{м-TiO}_2\text{-НТ}$ были модифицированы путем отжига в атмосфере воздуха в муфельной печи SNOL 6.7/1300 [116,118–120]. Отжиг образцов $\text{TiO}_2\text{-НЧ-2-10}$ осуществлялся при температуре 350 °С в течение 4 часов. Нанотрубки $\text{п-TiO}_2\text{-НТ}_1\text{-120}$ отжигались при 200, 300, 400, 500, и 600 °С в течение 1 часа, а $\text{м-TiO}_2\text{-НТ}$ при 180, 240, 300 и 350 °С в течение 1 часа.

Образцы $\text{TiO}_2\text{-НЧ-6}$ и $\text{м-TiO}_2\text{-НТ}$ отжигались в трубчатой печи МПТ-2МР в атмосфере водорода [117,121]. Водород во время отжига поступал в систему из генератора чистого водорода ГВЧ-12А. Условия отжига для $\text{TiO}_2\text{-НЧ-6}$ были следующие: температура 200, 400, 600, 800 и 1000 °С в течение 60 минут и 800 °С в течение 30, 90, 120, 180 и 240 минут. Другие условия отжига были для $\text{м-TiO}_2\text{-НТ}$: температура 300, 350 и 400 °С в течение 1 часа, а также дополнительно 2 и 4 часа при 400 °С.

Модификация проведена автором в лаборатории нестехиометрических соединений Института химии твердого тела УрО РАН.

2.1.4. Декорирование нанотрубок диоксида титана наночастицами сульфида кадмия

Декорирование p-TiO₂-НТ наночастицами CdS проводили с использованием следующих методов [122]:

1. Последовательная адсорбция и реакция ионного слоя (SILAR);
2. Синтез наночастиц и формирование гибридной структуры в процессе анодирования титановой фольги;
3. Синтез структуры TiO₂-НТ/CdS/TiO₂-НЧ.

Для реализации метода SILAR использовались три реакционных сосуда – 32 мМ раствора CdCl₂, 32 мМ раствора Na₂S и дистиллированная вода. Исходная подложка с нанотрубками из диоксида титана помещалась в раствор CdCl₂ и выдерживалась при комнатной температуре в течение 5 минут для обеспечения проникновения ионов кадмия в трубки. Далее подложку ополаскивали дистиллированной водой и сушили 30 мин на воздухе при 70 °С. После этого нанотрубки на подложке помещали на 5 мин в раствор, содержащий ионы серы, с последующей промывкой водой и сушили 30 мин при 70 °С. Эта последовательность представляет собой один цикл. Для более эффективного заполнения нанотрубок из диоксида титана наночастицами CdS было выполнено 5 вышеописанных циклов.

Во втором методе декорирования частицами CdS в процессе анодирования титановой фольги вносили изменение в состав электролита: 2 об. % H₂O_{dist} заменяли водным коллоидным раствором, содержащим стабилизированные ЭДТА наночастицы CdS (8 мМ). Методика синтеза коллоидного раствора наночастиц сульфида кадмия, использованного для декорирования описан в работе [123]. Подготовленный образец был покрыт слоем аморфного диоксида титана, полученного золь-гель методом. Для формирования аморфного TiO₂ титановую фольгу с нанотрубками помещали в центрифугу для нанесения покрытий (1000 об/мин) и золь, содержащий предшественник для образования диоксида титана (Ti(C₄H₉O)₄, C₂H₅OH и H₂O_{dist} в объемном соотношении 1:21:24)

был добавлен в центр образца. После этого образцы оставляли сушиться на воздухе.

В третьем методе образец $p\text{-TiO}_2\text{-НТ}$ помещали в стакан с коллоидным раствором наночастиц CdS , стабилизированных ЭДТА. Стакан помещали в установку CVDompa для откачки воздуха до 30 кПа. Образец оставляли на 30 минут, затем осуществляли напуск воздуха. Этот процесс откачки-накачки повторяли 3 раза. После этого титановую фольгу сушили на воздухе (без промывки водой). Подготовленные образцы впоследствии были покрыты слоем аморфного диоксида титана. Для формирования пленки из аморфного TiO_2 титановую фольгу с нанотрубками помещали в центрифугу для нанесения покрытий (1000 об/мин) и золь, содержащий предшественник для образования диоксида титана ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{H}_2\text{O}_{\text{dist}}$ в объемном соотношении 1:21:24) был добавлен в центр образца. После этого образцы оставляли сушиться на воздухе.

Декорирование выполнено автором в НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» УрФУ. Наночастицы CdS получены Ю. В. Кузнецовой в лаборатории нестехиометрических соединений Института химии твердого тела УрО РАН.

2.2. Методы исследования свойств наноразмерного диоксида титана

2.2.1. Методы рентгеноспектрального анализа

2.2.1.1. Рентгеновская дифракция

Рентгенофазовый анализ серий образцов $p\text{-TiO}_2\text{-НТ}$ проводили с помощью автодифрактометра STADI (STOE, $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, позиционно-чувствительный детектор PSD, геометрия Брэгга-Брентано, диапазон угла рассеяния 2θ от 10 до 80°).

Рентгенофазовый анализ образцов $\text{TiO}_2\text{-НЧ}$ осуществляли на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучение, геометрия Брэгга-Брентано, диапазон угла рассеяния 2θ от 10 до 80°).

Сканирования на обоих дифрактометрах осуществлялось при комнатной температуре с шагом $0,02^\circ$ и высокой статистикой в каждой точке (10 сек.). Методом Ритвельда определяли периоды кристаллических решеток полученных образцов.

Размеры областей когерентного рассеяния D (ОКР) TiO_2 рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{1}{\beta^*}, \quad (27)$$

где β^* – приведенное уширение, рассчитанное по формуле:

$$\beta^*(2\theta) = \frac{\beta(2\theta)\cos\theta}{\lambda}, \quad (28)$$

а уширение дифракционных рефлексов определяли по формуле:

$$\beta = \sqrt{FWHM_{obs}^2 - FWHM_R^2}, \quad (29)$$

где $FWHM_{obs}$ – полная ширина пика на половине высоты максимума наблюдаемого рефлекса, $FWHM_R$ – полная ширина пика инструментальной функции дифрактометра.

Методом Вильямсона-Холла разделяли размерные и деформационные вклады в уширение рефлексов. Относительная погрешность D не более 10 %.

Рентгенофазовый анализ выполнен в ИХТТ УрО РАН А. Ю. Чуфаровым и в ИМЕТ УрО РАН С. А. Петровой. ОКР рассчитана автором.

2.2.1.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) применялась для определения химического состояния серий образцов $p\text{-TiO}_2\text{-НТ}$ и $\text{TiO}_2\text{-НТ/CdS}$ на спектрометре SPECS. Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9 и характеристическим рентгеновским источником XR-50M с двойным анодом Al/Ag. Спектры регистрировали с использованием монохроматизированного $\text{Al } K_\alpha$ ($h\nu = 1486,74$ эВ). Калибровка шкалы энергии связи (E_b) была проведена методом внутреннего стандарта для пика титана $\text{Ti}_{2p3/2}$ ($E_b = 459,0$ эВ). Интегральные интенсивности линий спектров позволили

вычислить относительные концентрации химических элементов [123]. Разложение спектров на составляющие компоненты применяли для более точного анализа. Соответственно, после вычитания фона по методу Ширли [123] экспериментальная кривая была разложена на серию линий, соответствующих фотоэмиссии электронов от атомов в различных химических средах. Обработка спектров выполнена в программном пакете CasaXPS. Аппроксимация формы рефлексов осуществлена функцией, произведенной путем умножения функции Гаусса и Лоренца.

РФЭС выполнено А. А. Сараевым в Институте катализа СО РАН.

2.2.1.3. Метод рентгеновской спектроскопии поглощения XANES и EXAFS

Химический состав и структура образцов TiO_2 были определены методами рентгеновской спектроскопии поглощения. Измерения рентгеновских спектров поглощения K -края выполнены на станции «Структурное материаловедение» (НИЦ «Курчатовский институт», Москва). Использовался электронный пучок в накопительном кольце с энергией 2,5 ГэВ. Для монохроматизации синхротронного излучения использовали кремниевый монокристалл Si(111) с $\Delta E/E = 1 \times 10^{-4}$ в виде моноблока с вырезом («Бабочка»), установленный на гониометрической головке.

Для измерения рентгеновского поглощения порошок исследуемых образцов смешивали с парафином, который использовался как слабо поглощающий разбавитель. Спектры рентгеновского поглощения были получены в геометрии «на прохождение». Интенсивность рентгеновского пучка до и после прохождения через образец измеряли с помощью двух ионизационных камер. Токовые сигналы измеряли цифровыми пикоамперметрами Keithley 6487. Экспериментальные спектры были обработаны с применением стандартных процедур вычитания фона, нормирования на величину скачка K -края, калибровку энергии по образцу-

стандарту с использованием программ ATHENA и ARTEMIS [124]. Пороговую энергию ионизации E_0 калибровали по величине максимума первой производной K -края (точка перегиба на краю поглощения). Максимум первой производной спектра K -края поглощения металлического титана (титановой фольги) находится на 4966,0 эВ. База данных ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) использовалась для получения информации о структуре соединений при построении модельных EXAFS-спектров исследуемых образцов. Пути рассеяния были рассчитаны из квантовохимических данных, полученных с использованием программного пакета FEFF6 [125]. EXAFS-осцилляции возникают в результате интерференции между распространяющейся от поглощающего атома и рассеянной на молекулярном потенциале фотоэлектронных волн. В рамках теории возмущения EXAFS осцилляцию можно представить в виде суммы вкладов от отдельных процессов рассеяния на соседних атомах. Учитывая это, EXAFS-спектр можно представить в виде:

$$\chi(k) = -\sum_j S_0^2 \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j^{eff}(k, R_j)| \sin[2kR_j + \varphi_j(k)] e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\rho(k)}, \quad (30)$$

где S_0^2 – фактор уменьшения амплитуды (безразмерный шкальный параметр), $|f_j^{eff}(k, R_j)|$ – эффективная амплитуда обратного рассеяния фотоэлектронной волны (зависит от рассеивающего атома, растет с ростом заряда ядра Z), σ_j^2 – фактор Дебая-Уоллера, характеризующий среднеквадратичный разброс межатомных расстояний, вводится для учета эффектов тепловых колебаний или статистического беспорядка, $\rho(k)$ – длина свободного пробега фотоэлектрона в твердом теле, $\varphi_j(k)$ – сдвиг фазы, возникающий из-за Кулоновского взаимодействия между поглощающим атомом и рассеивающим атомом.

Подгонка Фурье-трансформант k^2 проводилась в диапазоне варьирования волновых чисел k от 2,0 до 11,0 \AA^{-1} . Моделирование спектров выполнялось в R -пространстве.

Результаты XANES и EXAFS получены в НИЦ «Курчатовский институт», обработаны В. В. Каичевым (Институт катализа СО РАН).

2.2.1.4. Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Химический анализ TiO_2 -НТ/CdS проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) с использованием спектрометра X-Max (Oxford Instruments, Великобритания), с кремний-дрейфовым SDD детектором с энергетическим разрешением 127 эВ на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) SIGMA VP (Carl Zeiss, Германия). Образец м- TiO_2 -НТ исследовали на спектрометре Phoenix (EDAX, США) с полупроводниковым детектором Si (Li) с энергетическим разрешением 130 эВ на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2010 (JEOL, Япония).

Результаты на СЭМ получены Н. А. Мартемьяновым в НОЦ НАНОТЕХ при личном участии автора. Аттестация на ПЭМ проведена Е.Ю. Герасимовым в Институте катализа СО РАН.

2.2.2. Методы электронной микроскопии

Поверхность образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа SIGMA VP (Carl Zeiss) в режиме высокого вакуума со вторичным электронным детектором (InLens). Изображения СЭМ были обработаны в программном пакете SIAMS Clinker S7 для оценки морфологии образцов.

Структуру и морфологию м- TiO_2 -НТ исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ и разрешении 140 пм. Изображения записывались с помощью камеры CCD Soft Imaging System (Германия).

Аттестация морфологии методом СЭМ выполнено А. С. Вохминцевым и Н. А. Мартемьяновым в НОЦ НАНОТЕХ при личном участии автора, а методом ПЭМ – Е. Ю. Герасимовым в Институте катализа СО РАН.

2.2.3. Оптическая спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения (СДО) всех образцов в ультрафиолетовой и видимой областях были измерены с использованием спектрофотометров FS-5 (Edinburgh Instruments) и Lambda 35 (PerkinElmer).

Для определения E_g , спектр диффузного отражения строился в координатах Тауца с использованием функции Кубелка-Мунка [123,126,127]:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}, \text{ где } R_\infty = \frac{R_{sample}}{R_{standart}}, \quad (31)$$

а конечное выражение выглядит следующим образом:

$$(h\nu F(R_\infty))^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (32)$$

где h – постоянная Планка, ν – частота колебаний электромагнитного поля, A – постоянная. Для TiO_2 экспонента n для непрямого разрешенного перехода равна 2, а для прямого запрещенного – равна 3/2.

Спектры записаны на базе ИХТТ УрО РАН И. Д. Поповым и НОЦ НАНОТЕХ А. С. Вохминцевым, С. С. Савченко и А. С. Шиловым при непосредственном участии автора. Обработка данных и расчёт ширины запрещенной зоны выполнены автором.

2.2.4. Адсорбционный метод

Определение удельной площади поверхности (S_{BET}) осуществлялось методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) с помощью анализатора Gemini VII 2390 (Micromeritics Instrument Corporation, США). Предварительная дегазация образцов проводилась в течение 2 часов при температурах 120, 150 или 200 °С.

Измерения проведены автором в ИХТТ УрО РАН.

2.2.5. Фотокаталитическая активность в реакциях окисления

Измерение фотокаталитической активности диоксида титана проводилось в проточном реакторе, с обнаружением реагентов реакции при окислении паров ацетона. Окисление проводили кислородом воздуха. Коммерчески доступные TiO_2 Degussa P25 (Evonik Ind., Германия) и TiO_2 Hombifine (Sachtleben Chemie GmbH, Германия) были выбраны в качестве эталонов для фотокаталитических экспериментов. Фотокаталитические эксперименты проводились под облучением света УФ (365 нм) и видимого (450 нм) диапазона. Излучение осуществлялось двумя мощными светодиодами, интенсивность которых составляла 420 мВт/см^2 , питание производилось током 1,0 А/ 30 В. Прочие реакционные условия были следующими: $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, относительная влажность – 20%, начальная концентрация ацетона 800 ppm (м.д.), скорость потока – 60 мл/мин. Анализ ацетона и продуктов окисления, образующихся в ходе реакции, проводили методом ИК-спектроскопии *in situ* на ИК-Фурье-спектрометре FT-801 («Симекс», Россия). Детали применения этого метода для измерения фотокаталитической активности описаны в статье [128].

Концентрация ацетона определялась по площади полосы поглощения $1160\text{-}1265 \text{ см}^{-1}$, концентрация углекислого газа – $2200\text{-}2450 \text{ см}^{-1}$. Образование углекислого газа позволило определить скорость процесса окисления, происходящего по следующему уравнению:



Измерения выполнены Е. А. Козловой в Институте катализа СО РАН.

2.2.6. Фотокаталитическая активность в реакциях выделения водорода

Фотокаталитическую активность катализаторов Pt/ TiO_2 измеряли для получения H_2 в реакторе периодического действия. Перед экспериментом 50 мг

фотокатализатора суспендировали в растворе, который содержал 10 мл этанола и 90 мл воды. Затем реактор продували Ar в течение 30 мин. После этого суспензию освещали с помощью светодиода мощностью 30 Вт с длиной волны 365 нм. Количество выделяющегося водорода измеряли на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000 (Хромос, Россия). Продолжительность измерения активности фотокатализатора при выделении водорода составляла 120 минут. Нанесение платины на катализаторы TiO₂ проводили путем химического восстановления платины из раствора H₂PtCl₆ раствором NaBH₄. В результате были получены образцы с содержанием 1% по массе Pt/TiO₂.

Измерения выполнены Е. А. Козловой в Институте катализа СО РАН.

2.2.7. Фотокаталитическая активность в реакциях органического синтеза

Все образцы TiO₂–НЧ протестированы в окислительном S_N^H кросс-сочетании акридина с индолом (Рисунок 5) в одинаковых экспериментальных условиях [129,130].

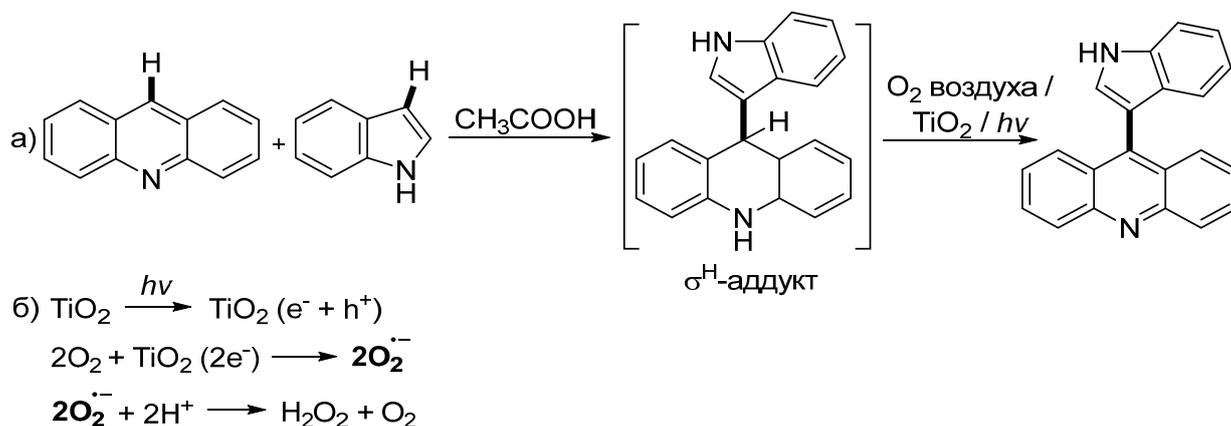


Рисунок 5 – Фотоиндуцированное окислительное сочетание: дегидрогенативное кросс-сочетание акридина с индолом в присутствии катализатора TiO₂ при облучении (а); образование супероксидных анион-радикалов на поверхности TiO₂ (б)

Для получения суспензии из раствора акридина (0,56 ммоль) с индолом (0,56 ммоль) в уксусной кислоте (10 мл) и катализатором TiO₂ (10 масс.%)

полученная масса была подвергнута обработке в ультразвуковой ванне в течение 5 мин. Реакция проходила 5 часов при облучении натриевой лампой (50 клк, 150 Вт) при комнатной температуре – 20 °С, при этом суспензию барботировали воздухом. Реакционную массу концентрировали при пониженном давлении. Полученная масса была отфильтрована, промыта и высушена на воздухе, после чего подвергнута препаративной колоночной хроматографии на SiO₂. Спектрометр «Bruker-400 AVANCE II» использовали для записи спектров ЯМР ¹H (400 МГц). Сравнительные испытания также проведены на порошках Degussa P25 и Hombifine.

Исследование проведено на базе кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ М. А. Тресцовой и И. А. Утеповой при непосредственном участии автора.

2.2.8. Метод поверхностной фото-ЭДС (электродвижущая сила)

Спектроскопия поверхностной фотоиндуцированной электродвижущей силы (далее фото-ЭДС) является бесконтактным, неразрушающим и высокочувствительным методом определения поверхностных состояний в твердых телах и используется для изучения переноса заряда с целью анализа процессов сенсбилизации красителем и фотокатализа [131–136]. Метод фото-ЭДС основан на генерации напряжения конденсаторной структурой с исследуемым образцом между электродами при возбуждении светом [133,137]. Данный метод является подходящим инструментом для исследования фотофизических процессов именно в наноразмерных полупроводниках по нескольким причинам. Во-первых, фото-ЭДС генерируется в результате межзонных переходов, что позволяет оценить ширину запрещенной зоны полупроводника [137]. Во-вторых, метод чувствителен к внутризонным переходам, обусловленным поверхностными состояниями полупроводника, которые, как правило, возникают из-за примесей или точечных дефектов в его структуре [121].

Изучение синтезированных образцов методом поверхностной фото-ЭДС со спектральным разрешением проводилось с помощью измерительного комплекса на основе люминесцентного спектрометра LS 55 (Perkin-Elmer, США) с электролюминесцентной ячейкой [138] и цифровым мультиметром PXI-4071 (National Instruments, США). Управление процессом регистрации фото-ЭДС осуществлялось разработанным в среде программирования LabVIEW оригинальным виртуальным прибором. Исследуемые образцы TiO_2 помещались между прозрачным электродом из ИТО-стекла и SnCu электродом (Рисунок 6). Расстояние между электродами составляло $d \approx 20$ мкм. Для генерации фото-ЭДС образец возбуждался монохроматическим светом импульсной Хе-лампы в диапазоне 290–450 нм при выходной щели монохроматора – 10 нм и скорости сканирования – 1 нм/с. Сигнал фото-ЭДС регистрировался цифровым мультиметром с периодом – 250 мс. Экспериментальные измерения спектральных зависимостей фотоиндуцированной ЭДС в синтезированных наноструктурах были проведены совместно с А. С. Вохминцевым в НОЦ НАНОТЕХ УрФУ при непосредственном участии диссертанта.

Поскольку использовались электроды с разными материалами, отличающимися по работе выхода $A_{\text{вых}} \approx 4,8$ эВ (ИТО) и 4,4 эВ (Cu, Sn), в условиях наведенного внутреннего электрического поля регистрировался фоновый сигнал ЭДС в темноте (Рисунок 7). С учетом возникающей контактной разности потенциалов 0,4 эВ и толщины образца d напряженность наведенного поля составляла $E = 2 \cdot 10^6 \frac{\text{В}}{\text{см}}$.

В связи с этим, при обработке исходных экспериментальных данных вычитался указанный фоновый сигнал ЭДС. Затем полученные значения фото-ЭДС нормировались на спектр пропускания ИТО-стекла (Рисунок 8).

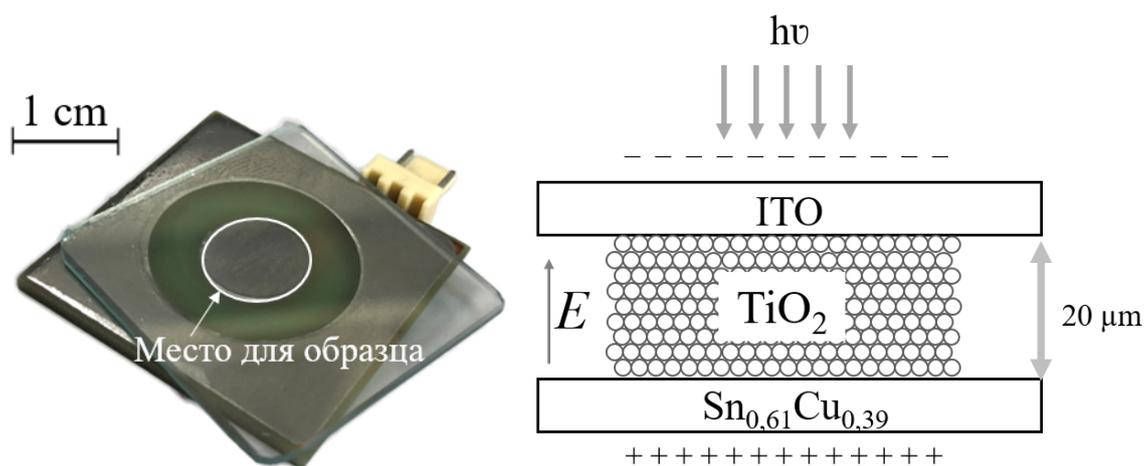


Рисунок 6 – Фото и схема ячейки для измерения фото-ЭДС

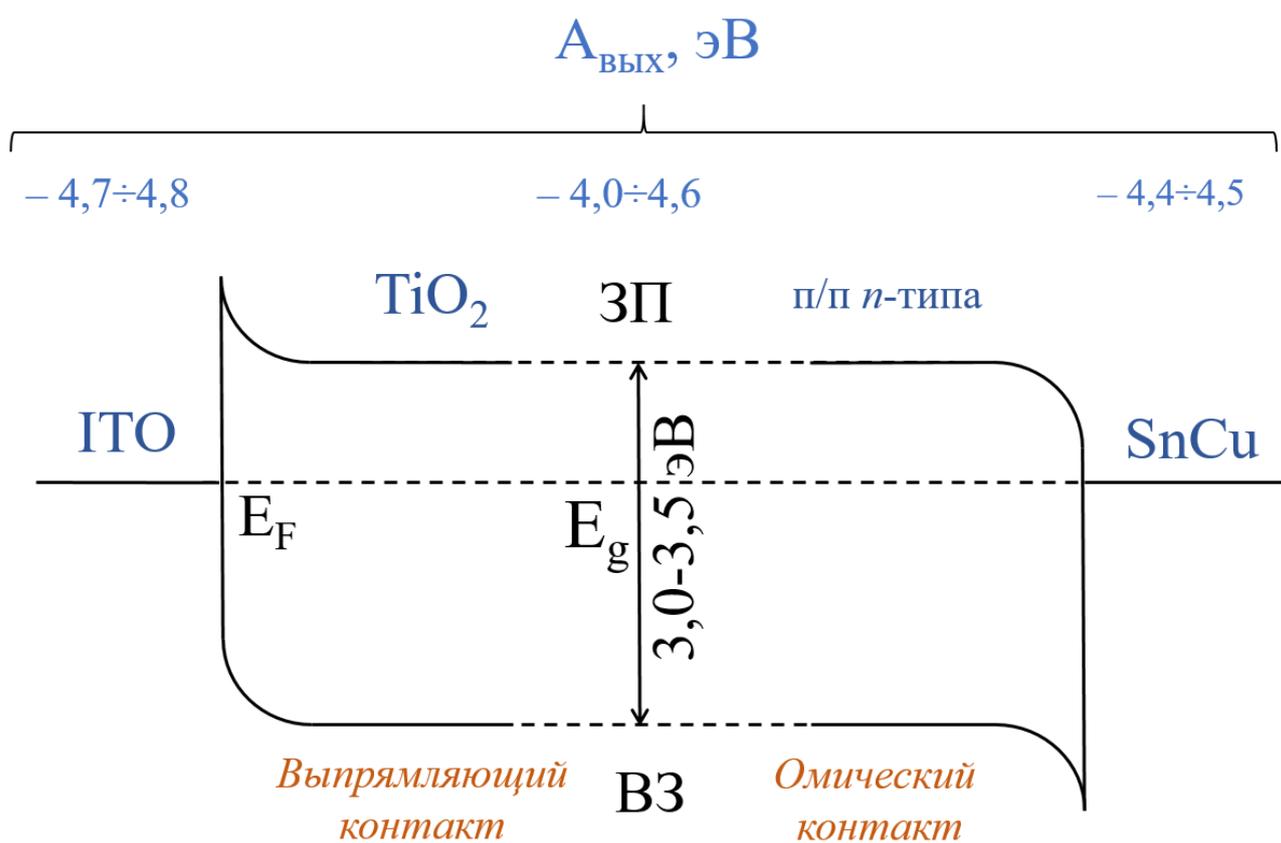


Рисунок 7 – Зонная диаграмма контактов ITO/TiO₂/SnCu

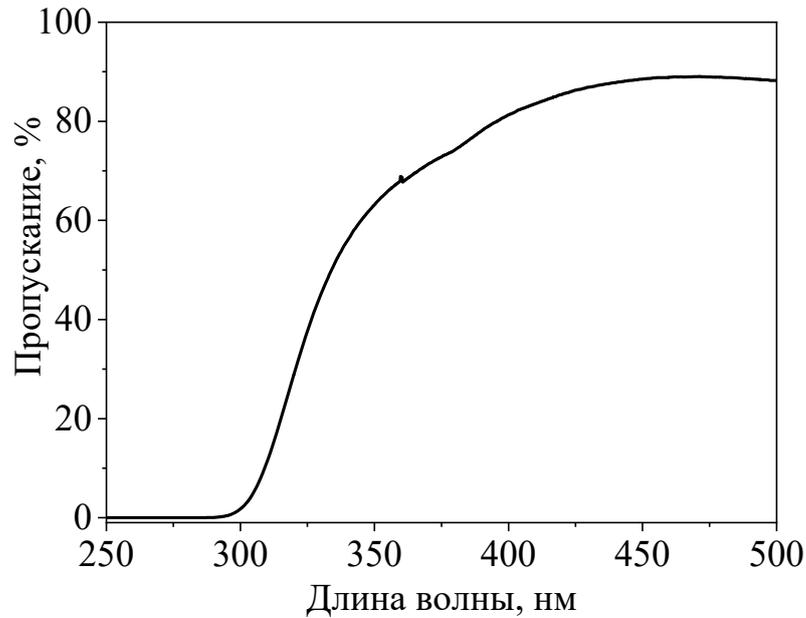


Рисунок 8 – Спектр пропускания ИТО-стекла

2.3. Выводы по главе 2

1. Выбраны методики анодного оксидирования и золь-гель синтеза, которые позволяют получать нанотрубки и наночастицы диоксида титана в аморфном и кристаллическом состоянии. Определены параметры их модификации путем отжига в атмосфере воздуха и водорода в диапазоне температур от 200 до 1000 °С. Подобраны методы и условия декорирования нанотрубок TiO_2 наночастицами CdS .

2. Описаны используемые современные методы исследования синтезированных наноструктур для получения достоверной информации об их размерах и морфологии (методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и адсорбционный метод), химическом составе и атомной структуре (методы рентгеноспектрального анализа, такие как: рентгеновская дифракция, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская спектроскопия поглощения XANES и EXAFS, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия).

3. Изложены экспериментальные методы спектроскопии диффузного отражения и поверхностного фотоиндуцированного ЭДС, позволяющие получить данные об оптических и фотоэлектрических свойствах исследуемых структур TiO_2 .

4. Описаны экспериментальные методики исследования фотокаталитических процессов в реакциях: окисления на примере разложения ацетона; выделения водорода из раствора этанола и воды (1:9); органического синтеза на примере окислительного $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ кросс-сочетания акридина с индолом – при облучении светом УФ- и видимого диапазона.

ГЛАВА 3. НАНОТРУБКИ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ АНОДНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

В настоящей Главе продемонстрированы морфологические особенности синтезированных нанотрубок (исходных, после температурной модификации и декорирования), включая изменения удельной площади поверхности. Методами рентгеновской дифракции, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены химический состав и кристаллическая структура полученных образцов. Рассмотрены и проанализированы их оптические характеристики и особенности реализации фотовольтаического эффекта.

3.1. Морфологические особенности синтезированных нанотрубок диоксида титана

Нанотрубки TiO_2 , полученные методом анодирования титановой фольги, представляют собой круглый оксидный слой (Рисунок 9 б) на металлической подложке (Рисунок 9 а). Форма оксидного слоя обусловлена конфигурацией электрохимической ванны. В зависимости от параметров анодирования оксидный слой может иметь различный цвет и толщину. При толщине более 7 мкм оксидный слой можно механически отделять от титановой подложки, получая порошок из нанотрубок различной длины (Рисунок 9, г).

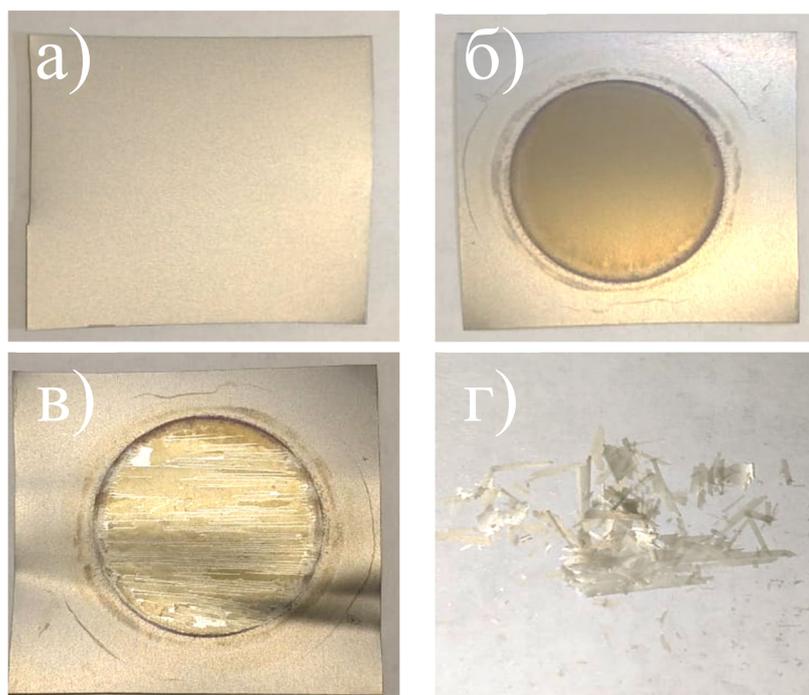


Рисунок 9 – Внешний вид образца: а) исходная титановая фольга; б) титановая фольга с оксидным слоем после анодирования; в) титановая фольга после механического отделения оксидного слоя; г) части слоя из нанотрубок TiO_2 после отделения от подложки

Для подтверждения наноразмерной структуры и ее более детального исследования была проведена аттестация методами СЭМ и ПЭМ.

3.1.1. Нанотубулярные массивы аморфного диоксида титана на титановой подложке

Аттестация нанотрубок диоксида титана на СЭМ показала влияние условий анодирования, поверхности титановой подложки и состава электролита на их морфологию [113,139]. Анализ СЭМ-изображений (Рисунок 10), выполненный в программной среде SIAMS Клинкер С7, позволил определить параметры нанотрубок и выявить их зависимость от продолжительности оксидирования (Таблица 3). Кроме того, была выполнена оценка коэффициента шероховатости H , величины твердой доли A и эффективной площади поверхности S по методике [140].

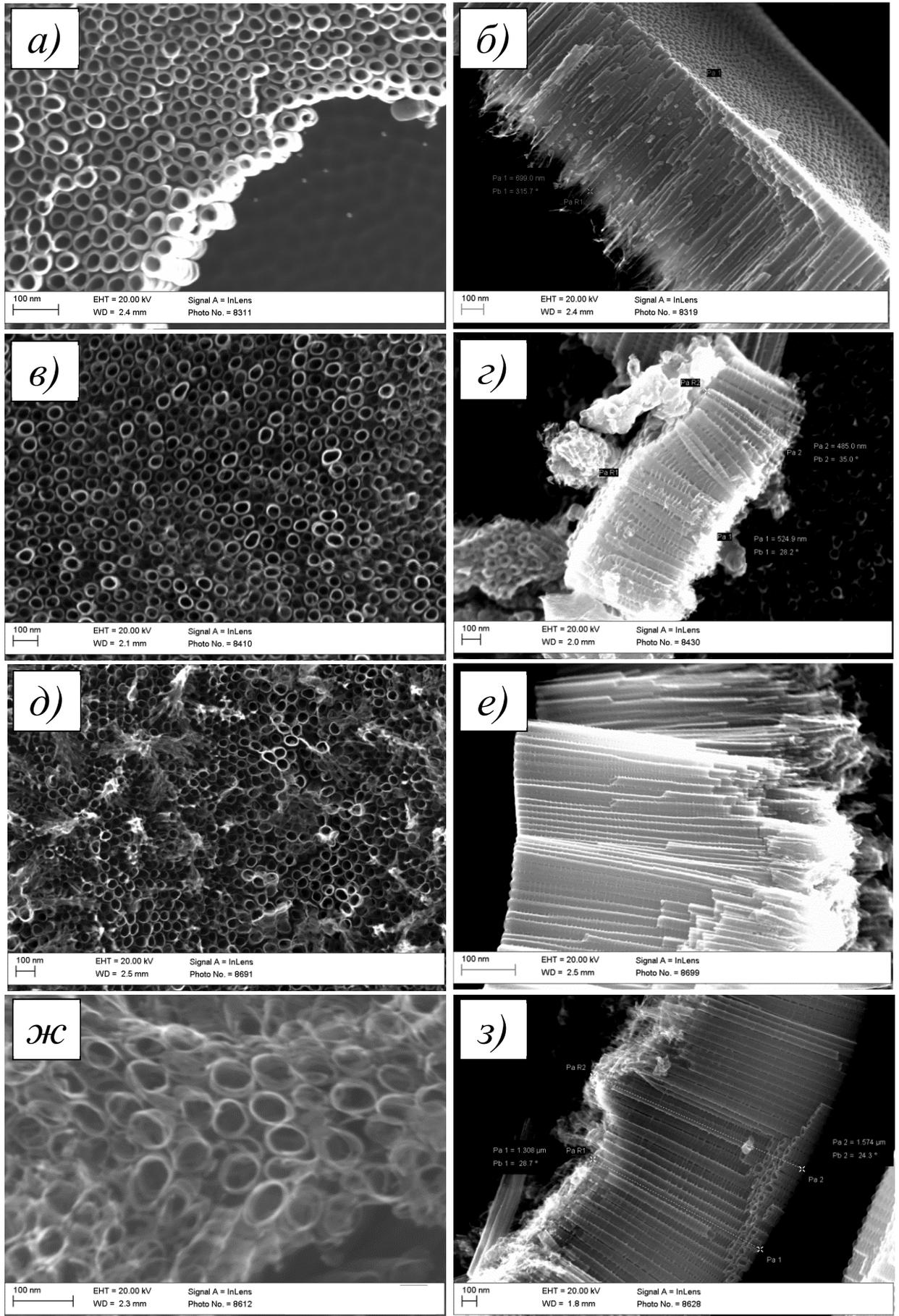


Рисунок 10 – СЭМ-снимки поверхности и скола образцов: а, б – $\text{p-TiO}_2\text{-HT}_1\text{-15}$; в, з – $\text{p-TiO}_2\text{-HT}_1\text{-60}$; д, е – $\text{p-TiO}_2\text{-HT}_1\text{-120}$; ж, з – $\text{p-TiO}_2\text{-HT}_1\text{-360}$

Выполненный анализ показал, что формируемые нанотрубки имеют длину 550 -1500 нм, а внутренний (D_{in}) и внешний (D_{out}) диаметры составляют 27-39 и 42-53 нм, соответственно. При увеличении продолжительности анодирования t_A твердая доля A уменьшается от 0,39 до 0,25. Эффективная площадь $S_{eff} = 415 \text{ см}^2$ и длина нанотрубок $L = 1500 \text{ нм}$ для выращенного массива являются максимальными при $t_A = 120 \text{ мин}$ (Таблица 3).

Таблица 3 – Морфологические параметры п-TiO₂-НТ₁

Параметры	Время анодирования, мин					
	15	30	60	120	180	360
Длина НТ (L , нм)	700	750	550	1500	1300	1200
Внутренний диаметр НТ (D_{in} , нм)	27	33	33	38	38	39
Внешний диаметр (D_{out} , нм)	42	46,2	49,6	53,4	50,6	49,6
Толщина стенок НТ (w , нм)	7,5	6,6	8,3	7,7	6,3	5,3
Расстояние между НТ (y , нм)	7	9	9	8	8	9
Коэффициент шероховатости (H)	73	71	48	132	122	112
Эффективная площадь (S_{eff} , см ²)	229	223	151	415	383	352
Твердая доля (A)	0,39	0,31	0,36	0,34	0,29	0,25

3.1.2. Кристаллические нанотрубки диоксида титана после температурной обработки на воздухе

Образец п-TiO₂-НТ₁-120 отжигали на воздухе при температуре от 200 до 600 °С [118]. Полученные СЭМ-изображения (Рисунок 11) показывают, что нанотрубки с длиной 1,5 мкм имеют $D_{in} = 40$ и $D_{out} = 70$ нм. Верхняя часть образца деформирована, в основном имеет искаженную округлую форму, а некоторые трубки объединяются и разрушаются. Такая морфология часто встречается в литературе и упоминается как нанотрава [140,141]. Данная структура образуется из-за неравномерного травления при анодировании. В

результате стенки в верхней части становятся тоньше, а последующие процедуры промывки и сушки приводят к разрушению наиболее неустойчивых трубок [140]. Отжиг в диапазоне температур от 200 до 400 °С не вызывает значительного изменения морфологии поверхности образцов. При 500 °С нанотрубки разбиваются на отдельно стоящие (Рисунок 11), а некоторая часть поверхности спекается в сплошной оксидный слой. При этой температуре аморфный TiO_2 переходит в поликристаллическую фазу [140]. При 600 °С, наблюдается значительное разрушение и слияние нанотрубок в сплошной оксидный слой (Рисунок 11), что приводит к уменьшению площади поверхности. Таким образом, отжиг в интервале температур 500–600 °С приводит к увеличению деформации поверхности и появлению микротрещин длиной от сотен до тысяч нанометров.

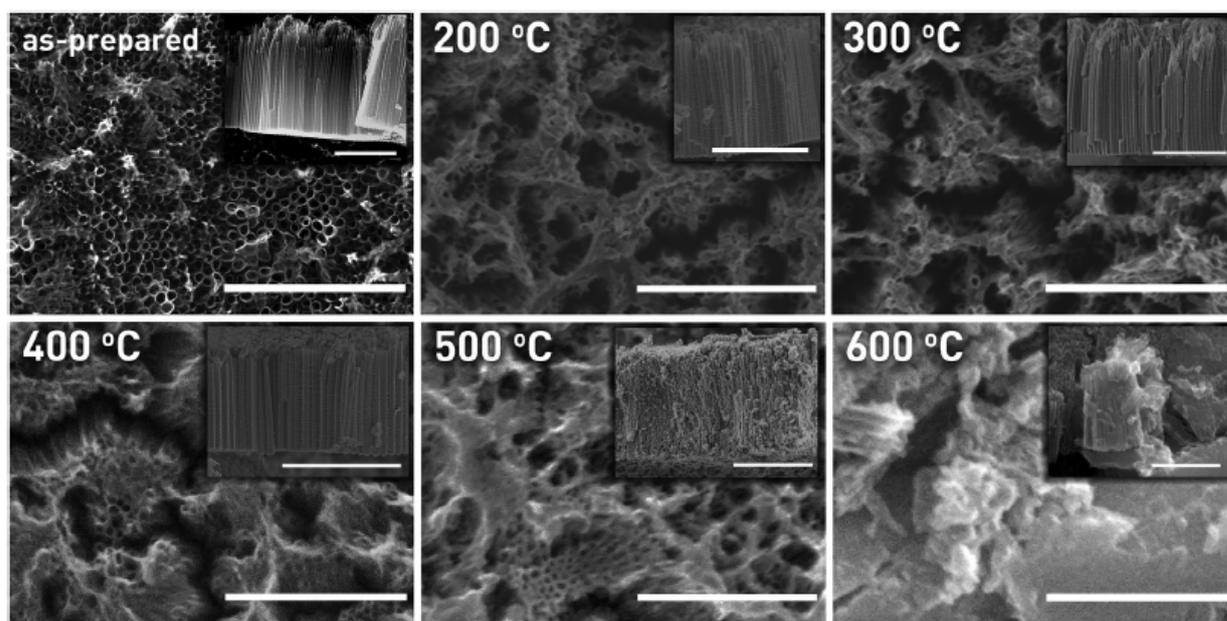


Рисунок 11 – СЭМ-снимки $\text{p-TiO}_2\text{-NT}_1\text{-120}$ до и после отжига на воздухе при различной температуре. Линейная шкала на всех изображениях соответствует 1 мкм

3.1.3. Нанотрубки диоксида титана, декорированные наночастицами сульфида кадмия

Морфология поверхности нанотубулярного слоя при декорировании CdS изменяется (Рисунок 12), образуется покрытие на TiO₂-НТ [122]. Химический анализ с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) показал наличие таких элементов, как Cd, S, Ti, O и F (Таблица 4). Присутствие фтора можно объяснить загрязнением от электролита, используемым при анодировании.

СЭМ-изображение TiO₂-НТ/CdS (раздел 2.1.4. диссертации) перед нанесением слоя аморфного TiO₂ показано на Рисунке 12. Длина нанотрубок варьировалась от 2,8 до 3,5 мкм, средний внутренний диаметр составлял около 60 нм.

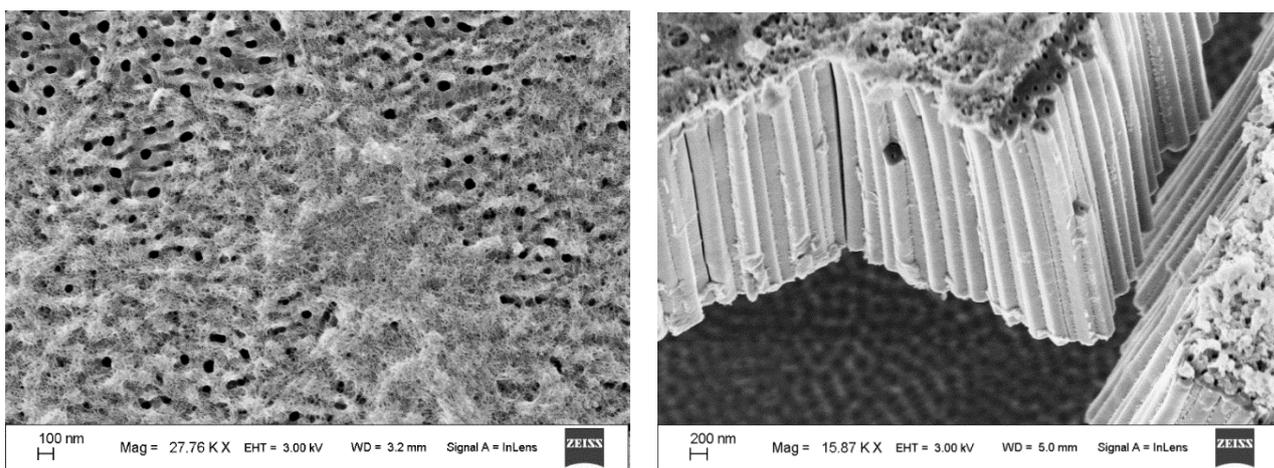


Рисунок 12 – СЭМ-снимки поверхности и скола TiO₂-НТ/CdS, декорированные по методике SILAR

Таблица 4 – Химический состав образцов согласно ЭДС

Элемент	C	O	F	S	Ti	Cd
Содержание, ат. %	12,85	36,56	12,68	1,02	36,00	0,88

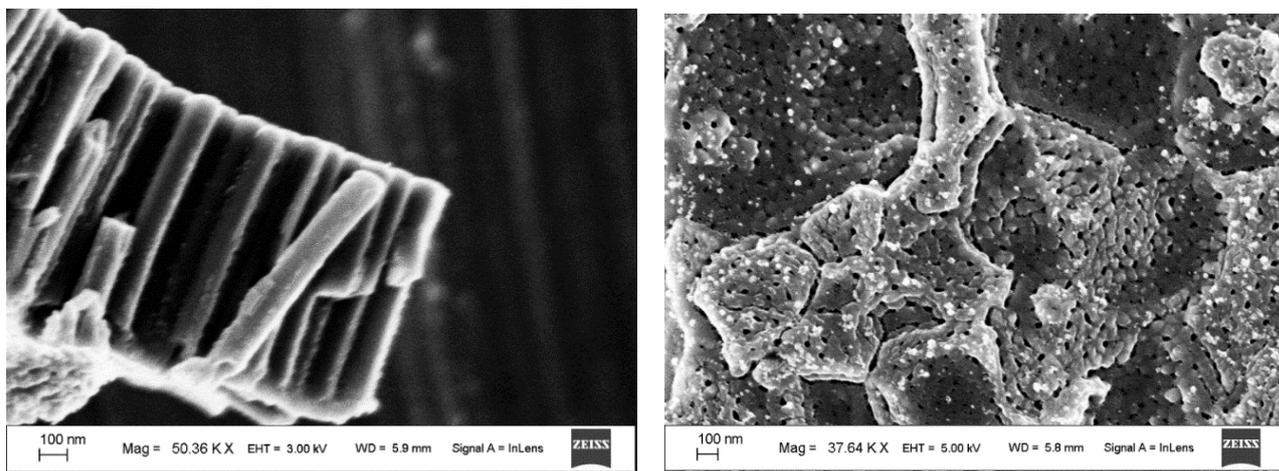


Рисунок 13 – СЭМ-снимки $\text{TiO}_2\text{-NT/CdS}$, декорированные по методике № 3

На Рисунке 14 показаны $\text{TiO}_2\text{-NT/CdS}$ после их покрытия слоем аморфного TiO_2 . Длина и диаметр нанотрубок составляют 2,8 мкм и 60 нм соответственно. Слой аморфного TiO_2 имеет толщину около 100 нм

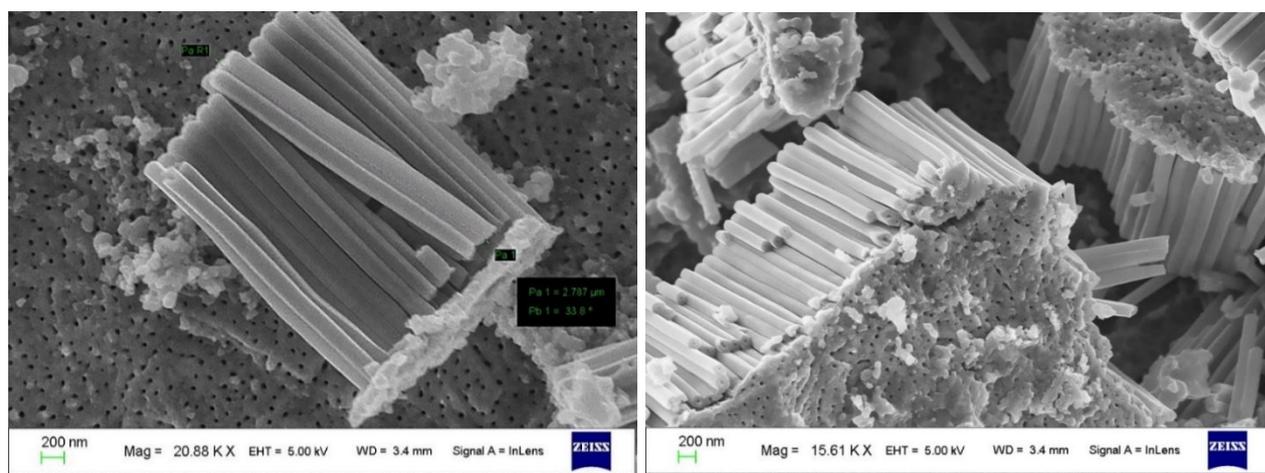


Рисунок 14 – СЭМ-снимки $\text{TiO}_2\text{-NT/CdS/TiO}_2\text{-НЧ}$

Полученные результаты показывают, что наночастицы CdS в случае метода SILAR (раздел 2.1.4.) образуются на поверхности образца. Проникновение исходных растворов в нанотрубки затруднено из-за малого внутреннего диаметра и наличия воздуха, что приводит к плохой смачиваемости внутренних стенок. Кроме того, в работе [141] было обнаружено, что $\text{TiO}_2\text{-NT}$ обладают высокой катионообменной способностью и сильной отрицательно заряженной

поверхностью. После погружения подложки в водный раствор CdCl_2 ионы Cd^{2+} поглощаются на поверхности или заполняют полый цилиндр в результате сильного ионного обмена. Na_2S в водном растворе может подвергаться гидролизу с выделением анионов S^{2-} и HS^- [142]. При этом, отрицательно заряженная поверхность нанотрубок затрудняет проникновение анионов вглубь внутренней полости из-за отталкивания заряда. В результате частицы CdS образуются в основном на внешней поверхности нанотубулярной структуры, что указывает на низкую эффективность этого метода для декорирования TiO_2 -НТ.

Метод декорирования, осуществленный в процессе анодирования титановой фольги (раздел 2.1.4.) не позволил проникнуть коллоидному раствору внутрь образца и привел к некоторой адсорбции CdS на поверхности. Третий метод (раздел 2.1.4.) способствует перемещению наночастиц во внутренней части нанотрубок и к их равномерному распределению в полости (Рисунок 15). Уменьшение внешнего давления приводит к удалению воздуха и повышению смачиваемости внутренней поверхности.

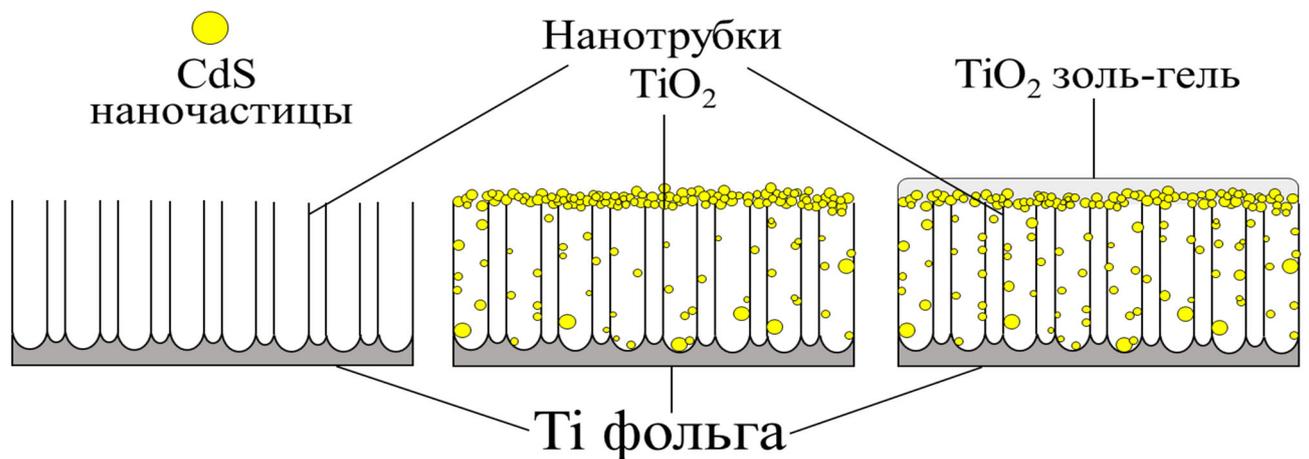


Рисунок 15 – Декорирование p-TiO₂-НТ наночастицами CdS и TiO₂-НЧ

3.1.4. Массив нанотрубок диоксида титана, отделенных от титановой подложки

Образцы м-TiO₂-НТ обладают длиной около 8 мкм и средним внутренним диаметром D_{in} около 100 нм (Рисунок 16). Эти нанотрубки также имеют форму «колб», то есть их конец, который контактировал с титановой фольгой во время синтеза, герметизирован, а остальная часть является полой по всей длине [114]. Механическое отделение оксидного слоя разрушает его целостность (Рисунок 9), однако сохраняются массивы размером до 10 мкм в ширину (Рисунок 16). Отжиг образцов при 350 °С изменяет их морфологию (Рисунок 17): происходит сплавление стенок между собой на поверхности, в результате чего образуется пористая структура. На срезе образца обнаружено сохранение трубок, однако ровная поверхность и их целостность утрачена.

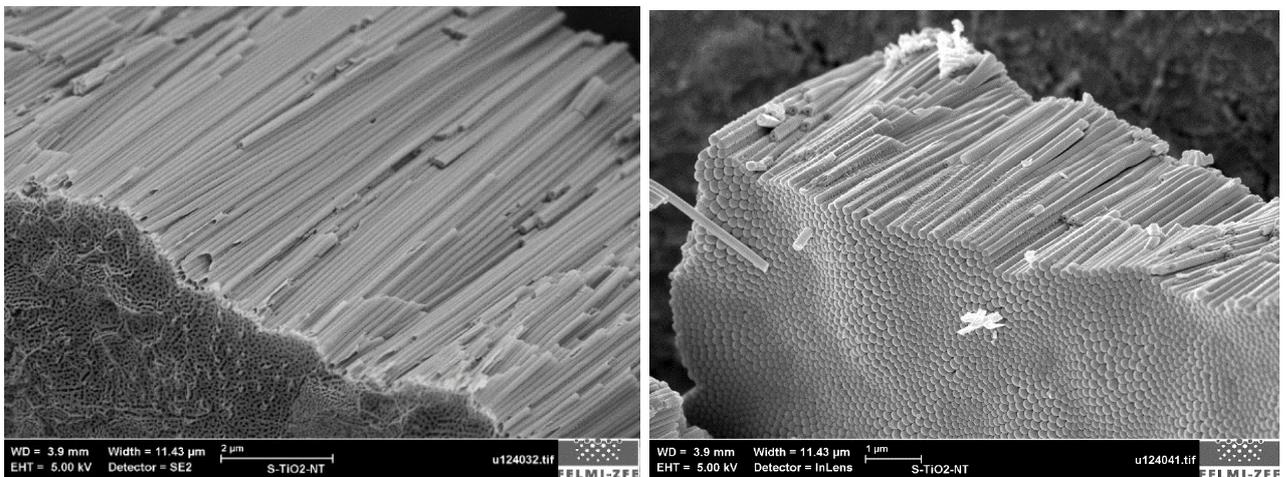


Рисунок 16 – СЭМ-снимки м-TiO₂-НТ

Образцы были изучены на ПЭМ до и после их отжига. На снимках м-TiO₂-НТ (Рисунок 18) наблюдается аморфная структура, толщина стенок ≈ 40 нм, внутренний диаметр около ≈ 100 нм, полость пустая и равномерная. Элементный анализ кроме Ti и O показал присутствие Cu, F и C в небольших количествах. Присутствие меди связано с исходным составом титановой фольги марки ВТ1-0,

на которой производилось электрохимическое окисление, а углерода и фтора – с составом электролита (раздел 2.1.1).

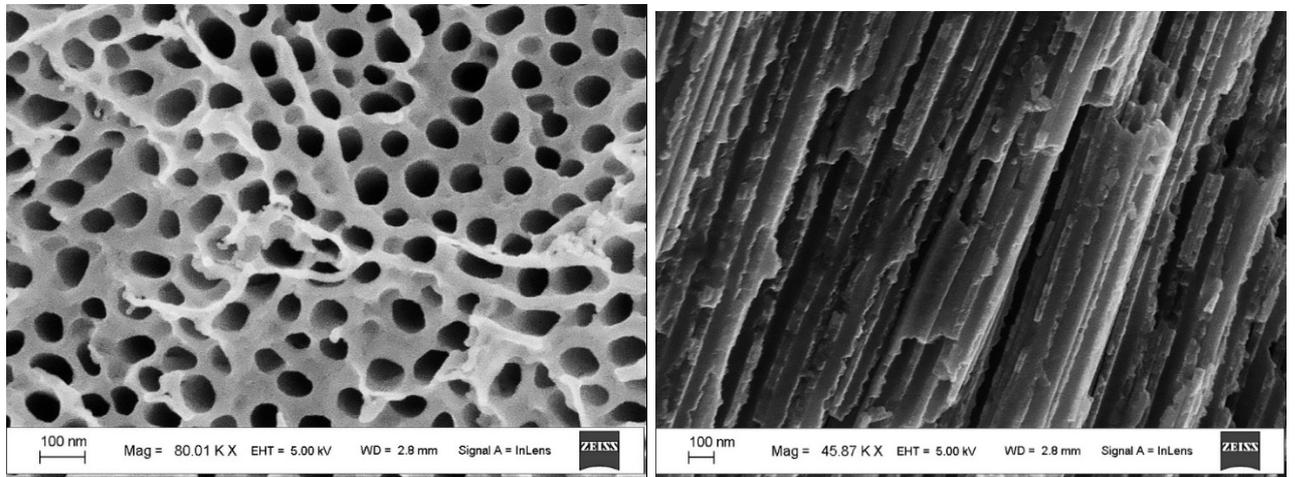


Рисунок 17 – СЭМ-снимки м-TiO₂-НТ после отжига на воздухе при 350 °С

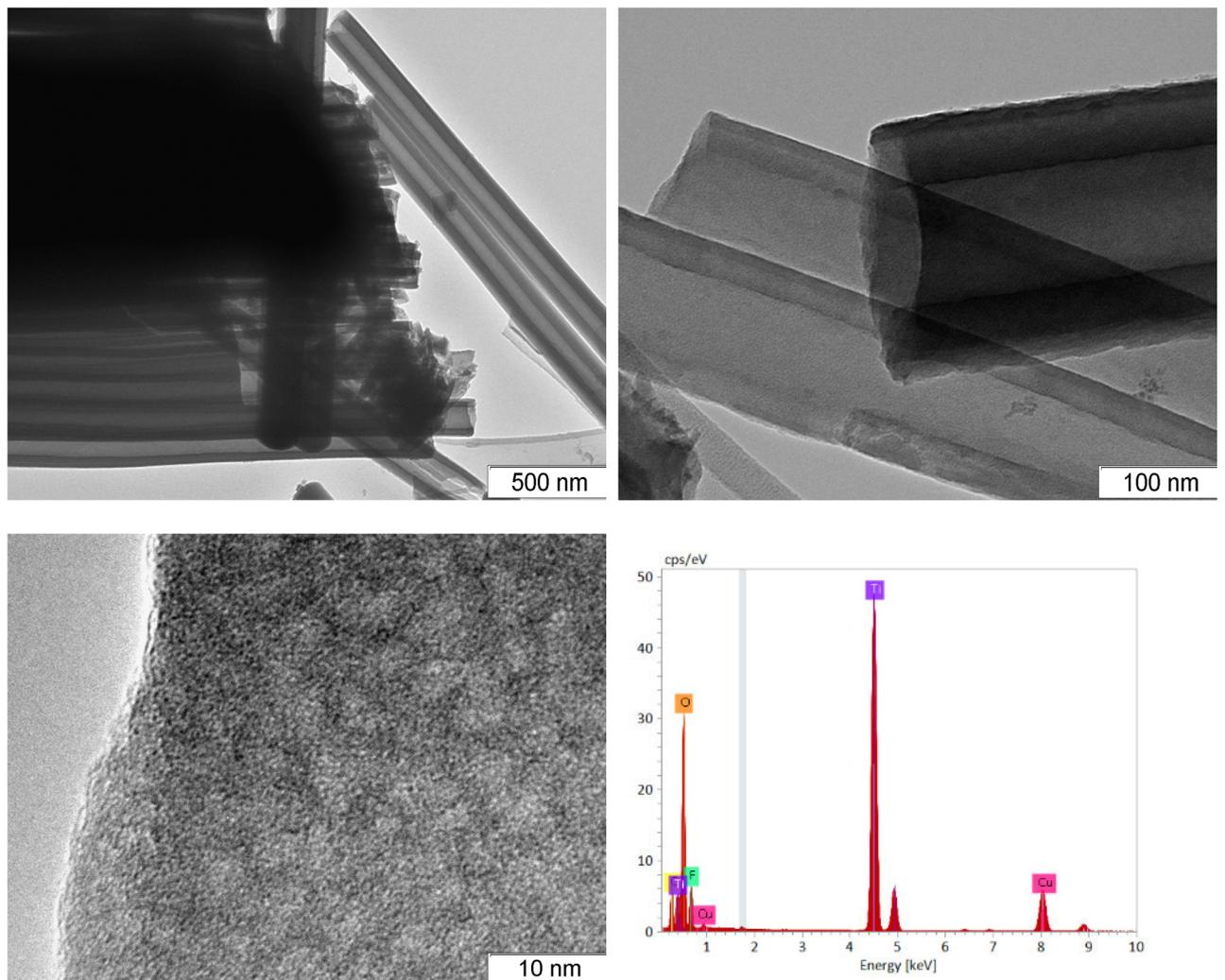


Рисунок 18 – ПЭМ-изображения и элементный состав м-TiO₂-НТ

Морфология образца после отжига на воздухе при 350 °С в основной массе представляет собой разупорядочено расположенные друг относительно друга частицы TiO_2 : от макропористой матрицы до кристаллических трубок с диаметром около 200 нм (Рисунок 19). Часть нанотрубок после термообработки разрушается, что подтверждает наблюдения на СЭМ (Рисунок 17)

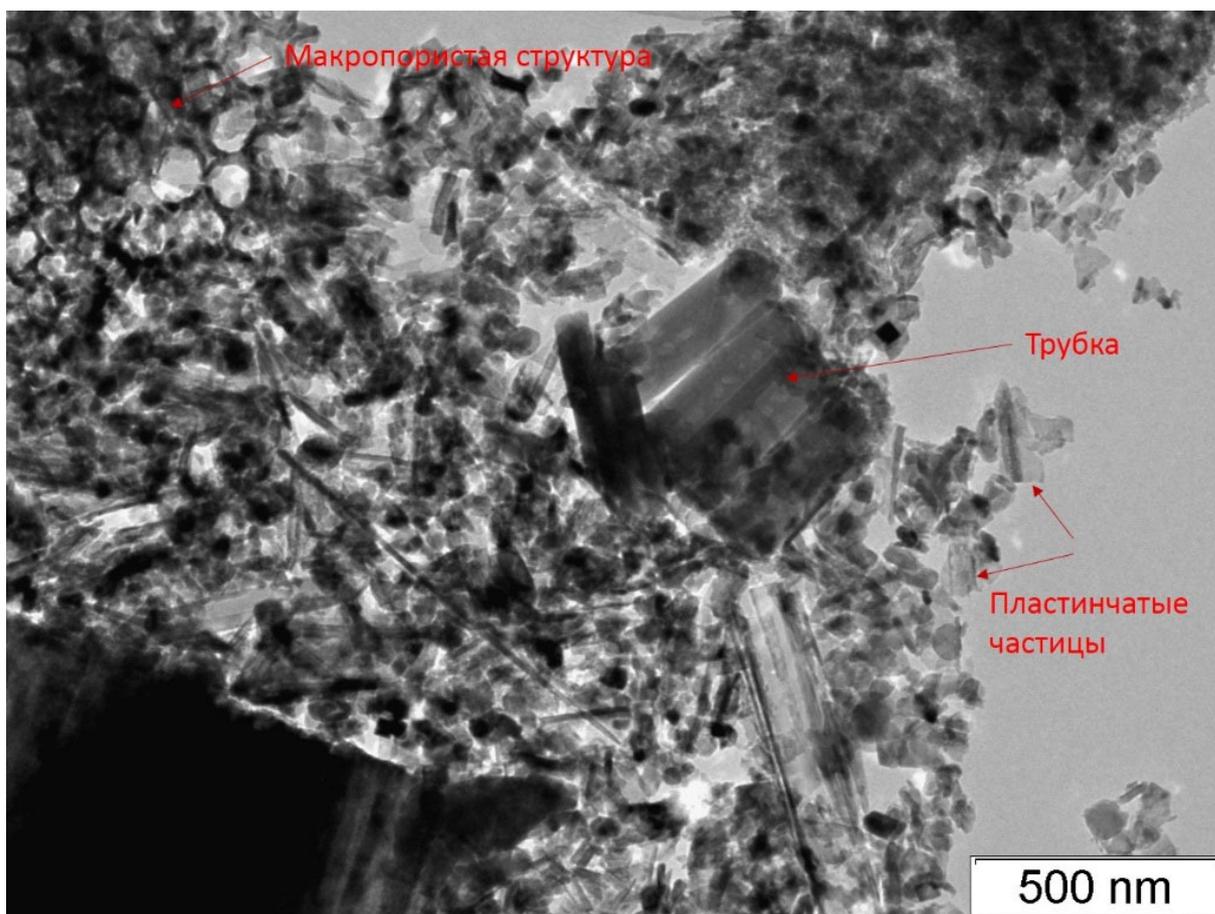


Рисунок 19 – ПЭМ-изображение м- TiO_2 -НТ после отжига на воздухе при 350 °С

Обнаружены частично разрушенные трубки (Рисунок 21, стрелками помечены области, имеющие разную морфологию). Диаметр каналов в образце после отжига (Рисунок 22) меньше по сравнению с их исходными аналогами (Рисунок 18), это также говорит о том, что во время отжига продолжается процесс образования оксида.

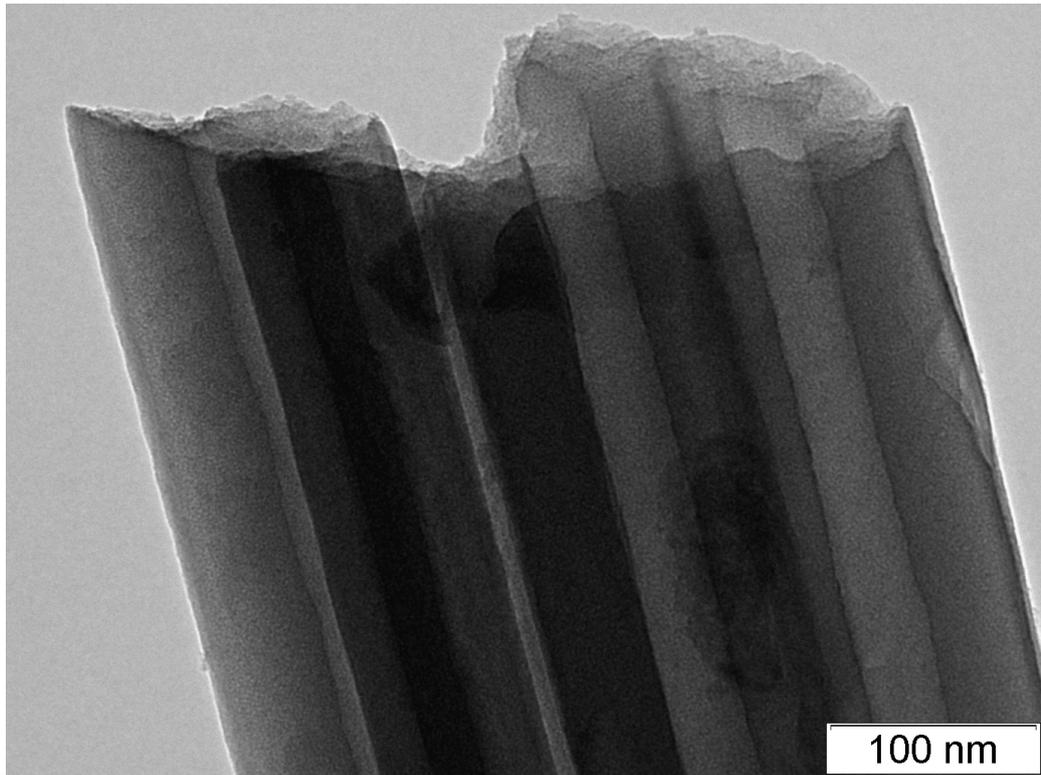


Рисунок 20 – ПЭМ-изображение аморфных м-TiO₂-НТ, сохранившиеся после отжига при 350 °С

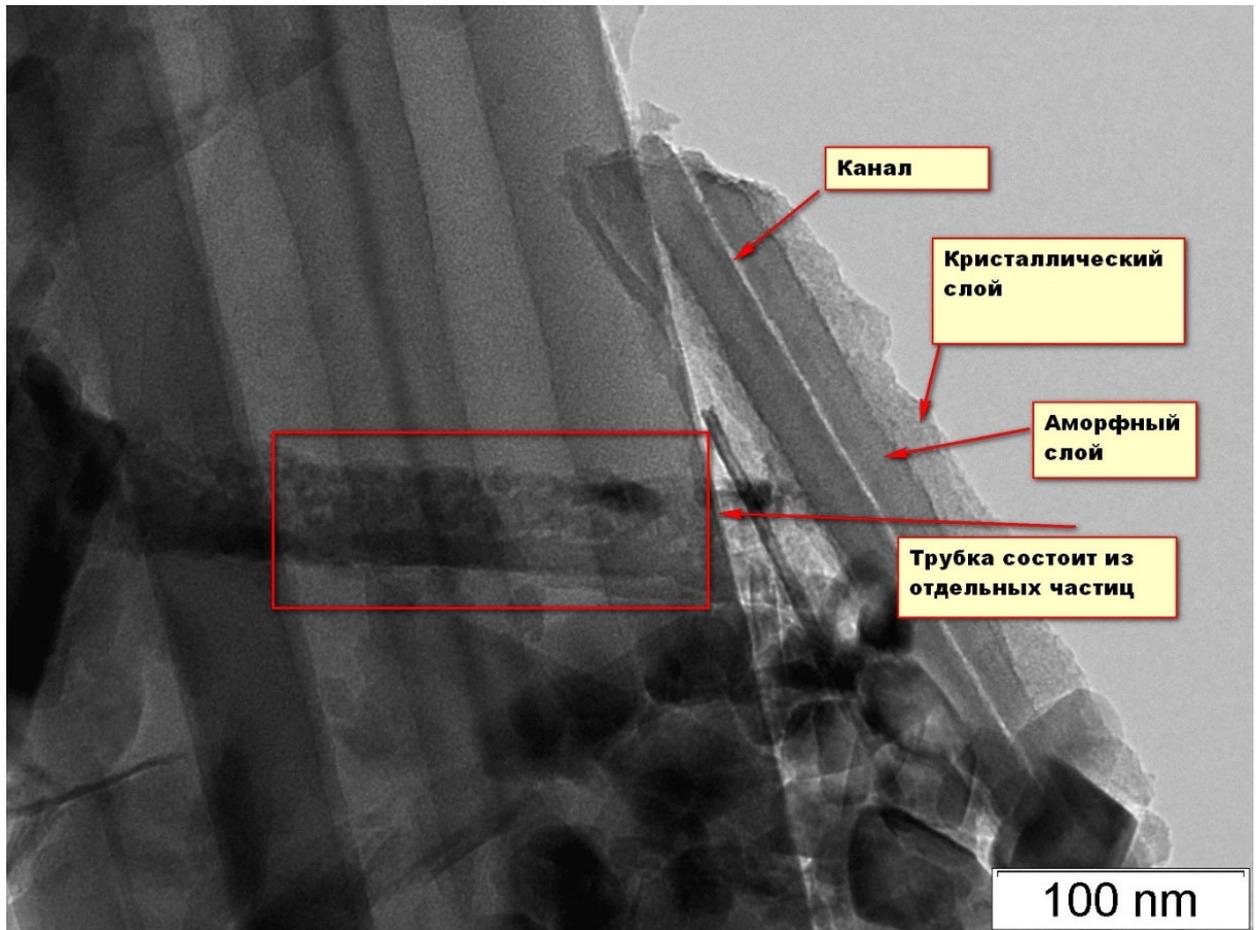


Рисунок 21 – ПЭМ-изображение м-TiO₂-НТ после отжига при 350 °С

В отожженном образце также встречаются частицы в виде нанопроволоки (Рисунок 23). Слева на Рисунке 23 наблюдается частица, имеющая цилиндрическую форму и кристаллическую решетку (расстояние между атомами около 3,5 А – соответствует анатазу, атомарно наблюдается ориентация по оси 001 вдоль длины нанотрубки), а справа расположена аморфная частица.

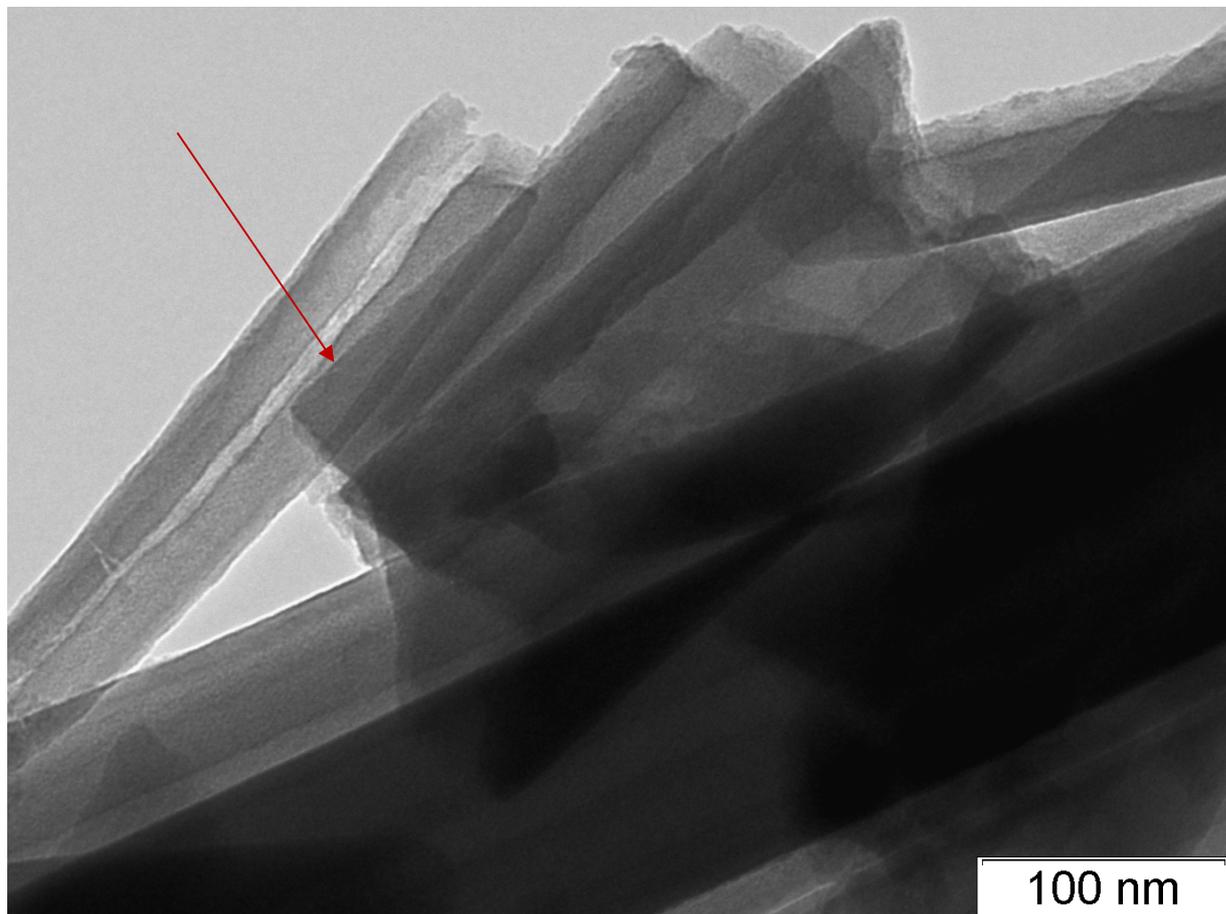


Рисунок 22 – ПЭМ-изображение м- TiO_2 -НТ;
стрелкой указан канал нанотрубки

Кроме того, в материале присутствуют частицы, имеющие пластинчатую форму. Особый интерес вызывает то, что характерным расстоянием является 2,3 А вместо 3,5 А, типичных для анатаза. Это соответствует структуре Ti_3O_5 (PDF 01-072-0519), поскольку по расстояниям и углам между ними данная структура достаточно хорошо коррелирует с полученными результатами (Рисунок 24).

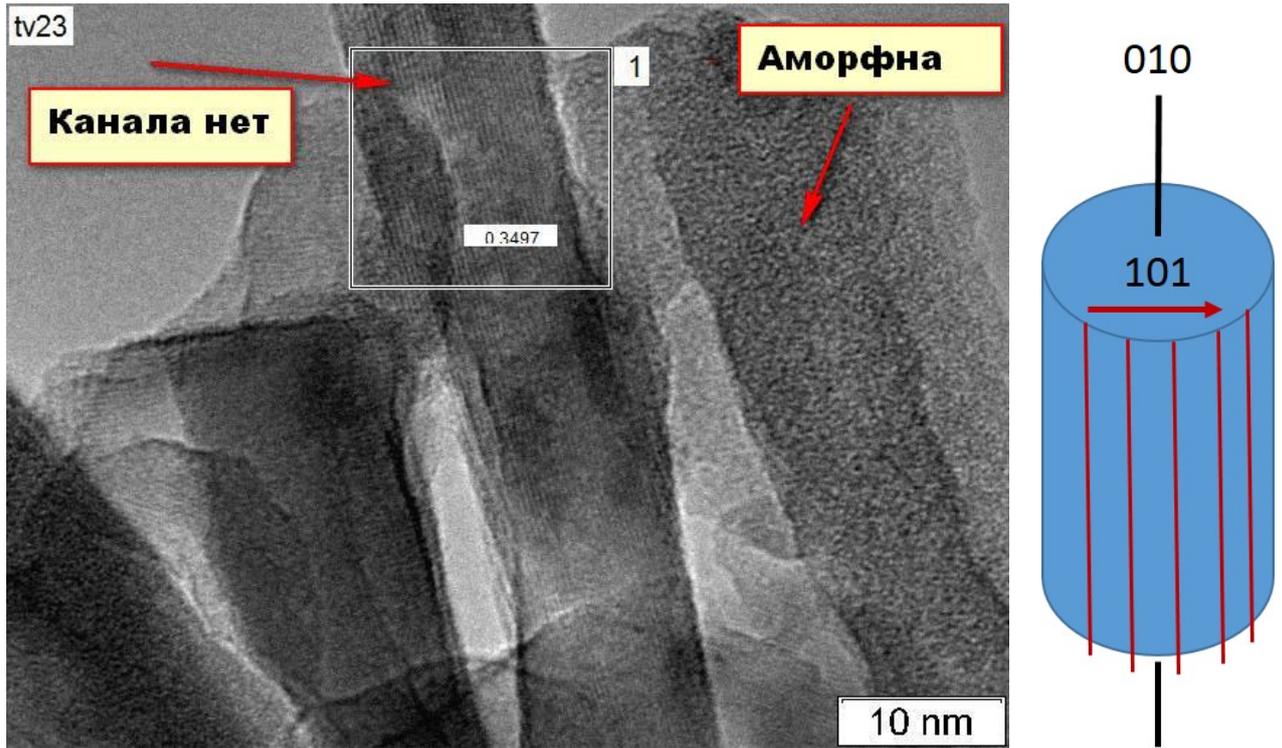


Рисунок 23 – ПЭМ-изображение м-TiO₂-НТ после отжига при 350 °С

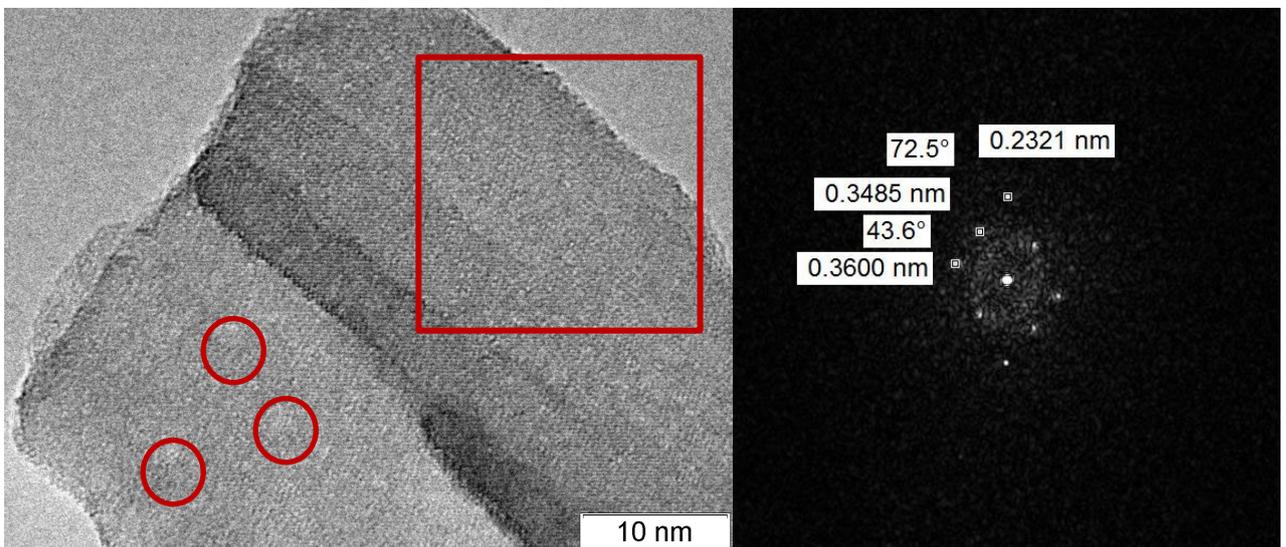


Рисунок 24 – ПЭМ-изображение м-TiO₂-НТ после отжига при 350 °С

3.1.5. Показатели удельной площади поверхности синтезированных нанотрубок

Для всех образцов м-TiO₂-НТ была определена удельная площадь поверхности $S_{BET} = 15 \text{ м}^2/\text{г}$. Отжиг на воздухе при температурах менее 300 °С не оказывает влияния на этот параметр. При 300 и 350 °С S_{BET} увеличивается до 18 и 54 м²/г. Термообработка в водороде повышает площадь лишь при 400 °С до 42 и 43 м²/г, соответственно (Рисунок 25). Повышение S_{BET} происходит благодаря очищению трубок от оставшегося на поверхности органического электролита в результате его разложения на углекислый газ и воду и увеличению пространства между трубками.

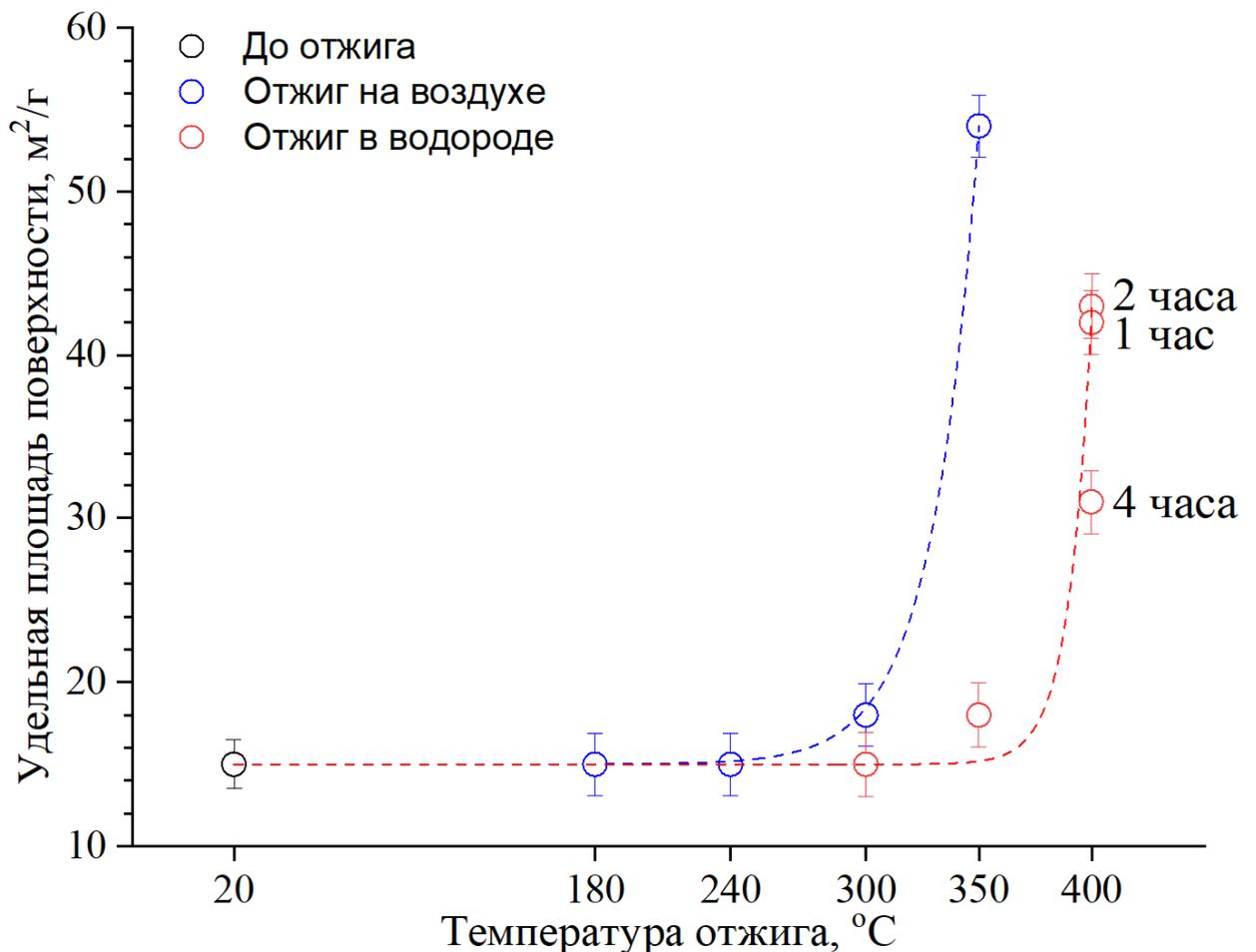


Рисунок 25 – Зависимость удельной площади поверхности м-TiO₂-НТ от температуры отжига в атмосферах воздуха и водорода

3.2. Фазовый состав нанотрубок диоксида титана

Для всех образцов выполнен рентгенофазовый анализ для оценки химического и фазового состава и размеров областей когерентного рассеяния. Обнаружено, что p -TiO₂-НТ является аморфным (Рисунок 26), о чем свидетельствует диффузное гало в диапазоне углов 2θ от 10 до 37°, что согласуется с другими опубликованными исследованиями [143–145]. Также на рентгенограмме наблюдаются интенсивные рефлексы: 35,09; 38,43; 40,18; 53,02; 62,69 которые соответствуют структуре чистого титана и связаны с подложкой [113]. У TiO₂-НТ/CdS наблюдается увеличение интенсивности в углах $2\theta = 20$ –35° и 40–60°, которым соответствуют структурные отражения кристаллического CdS [122]. Однако выделить сигнал CdS и провести количественный фазовый анализ невозможно из-за малого количества вещества в образце.

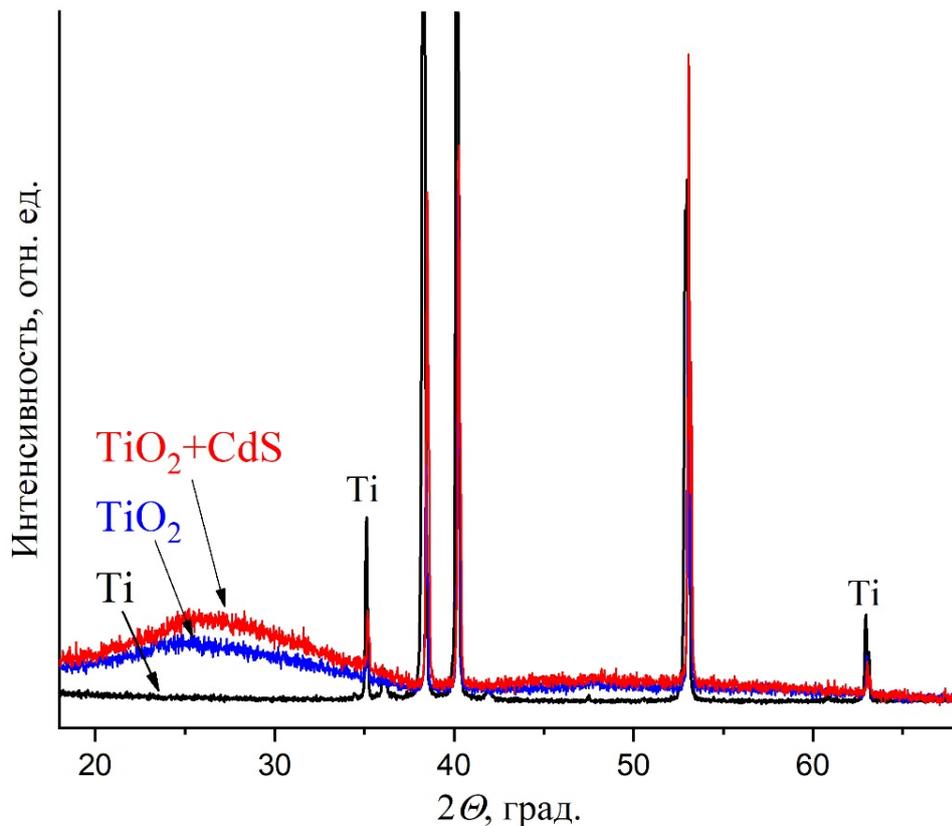


Рисунок 26 – Рентгенограммы p -TiO₂-НТ, TiO₂-НТ/CdS и фольги Ti

Дальнейший отжиг TiO_2 -НТ на воздухе при температурах 200, 300, 400, 500 и 600 °С в течение 1 часа повлиял на кристаллическую структуру и фазовый состав образца [118]. На Рисунке 27 показано, что образование анатаза (пространственная группа $I4_1/amd$) появляется при 300 °С (Таблица 5). Рефлексы анатаза становятся более интенсивными с повышением температуры отжига, однако при 600 °С появляется другая модификация TiO_2 – рутил (пространственная группа $P42/mnm$).

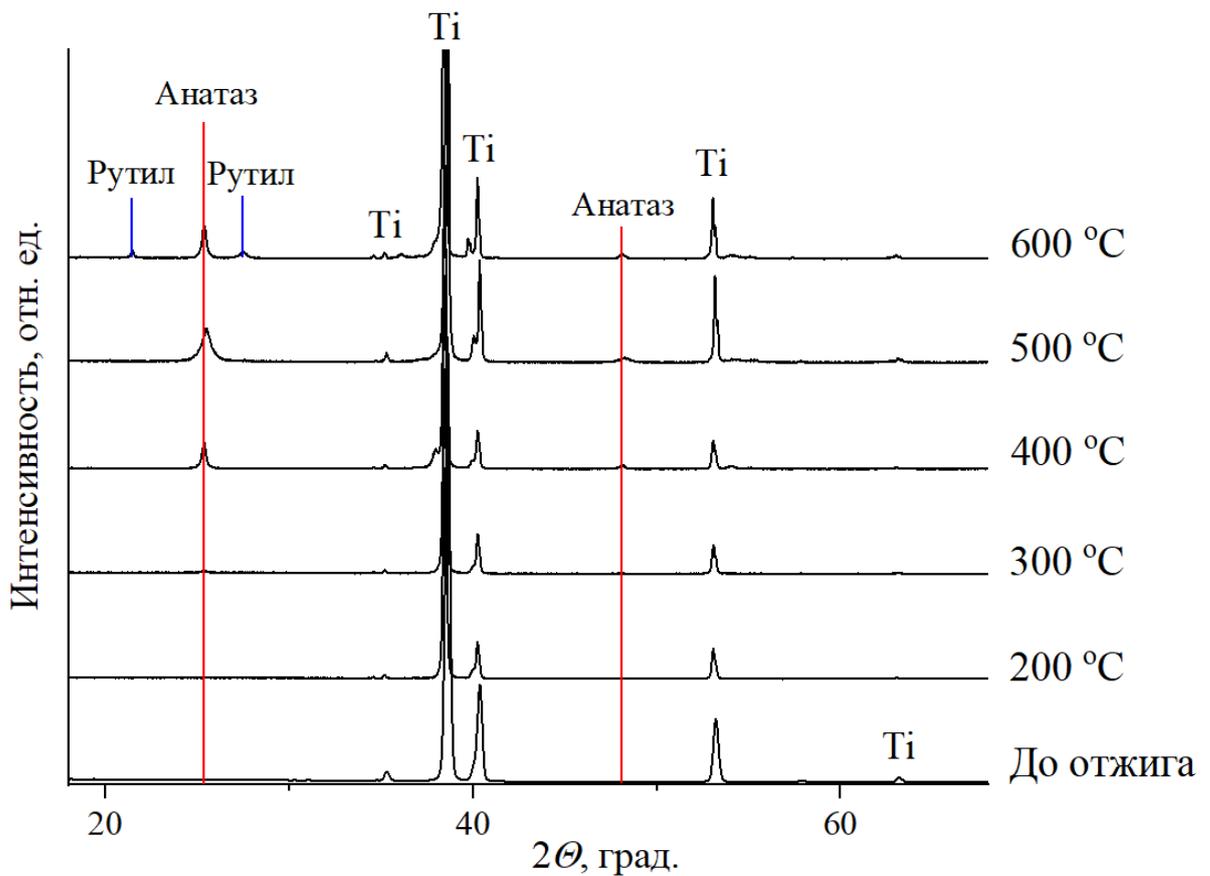


Рисунок 27 – Рентгенограммы p-TiO₂-НТ до и после отжига на воздухе при различных температурах

Температура кристаллизации TiO_2 в атмосфере водорода выше, чем на воздухе, о чем свидетельствует Рисунок 28, а также результаты опубликованных работ [146]. При записи рентгенограммы со всего объема образца наблюдаются интенсивные рефлексы титана от подложки. Для их устранения запись осуществлялась с поверхности образцов под скользящим лучом (Рисунок 28).

Полученные данные показывают образование анатаза при отжиге на воздухе, а в водороде – кристаллической фазы брукита и нестехиометрического диоксида титана Ti_4O_7 и Ti_6O_{11} . Авторы работ [147,148] также наблюдают данный эффект.

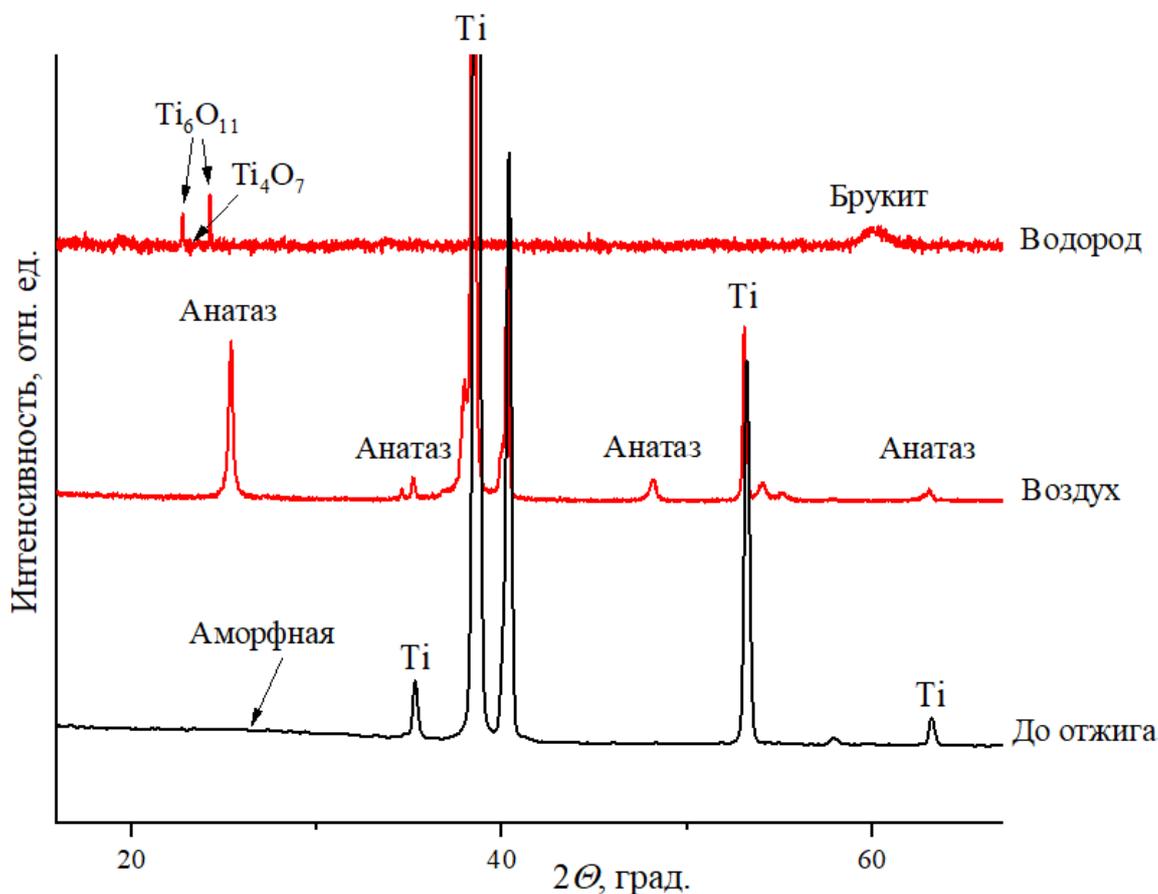


Рисунок 28 – Рентгенограммы p-TiO₂-НТ до и после отжига в атмосферах воздуха и водорода при 400 °С

На рентгенограмме образца m-TiO₂-НТ наблюдается диффузное гало в области малых углов (от 18 до 38 °) и отсутствие рефлексов, что подтверждает аморфную структуру (Рисунок 29). Кристаллизация TiO₂ при отжиге в водороде начинается от 350 °С, наблюдаемые рефлекс соответствуют анатазу. Перехода анатаз→рутил не наблюдается даже при более высоких температурах – 600 и 800 °С в отличие от отжига на воздухе. Вероятно, что используемая атмосфера затрудняет ожидаемое перестроение кристаллической решетки TiO₂ даже при повышенных температурах [146].

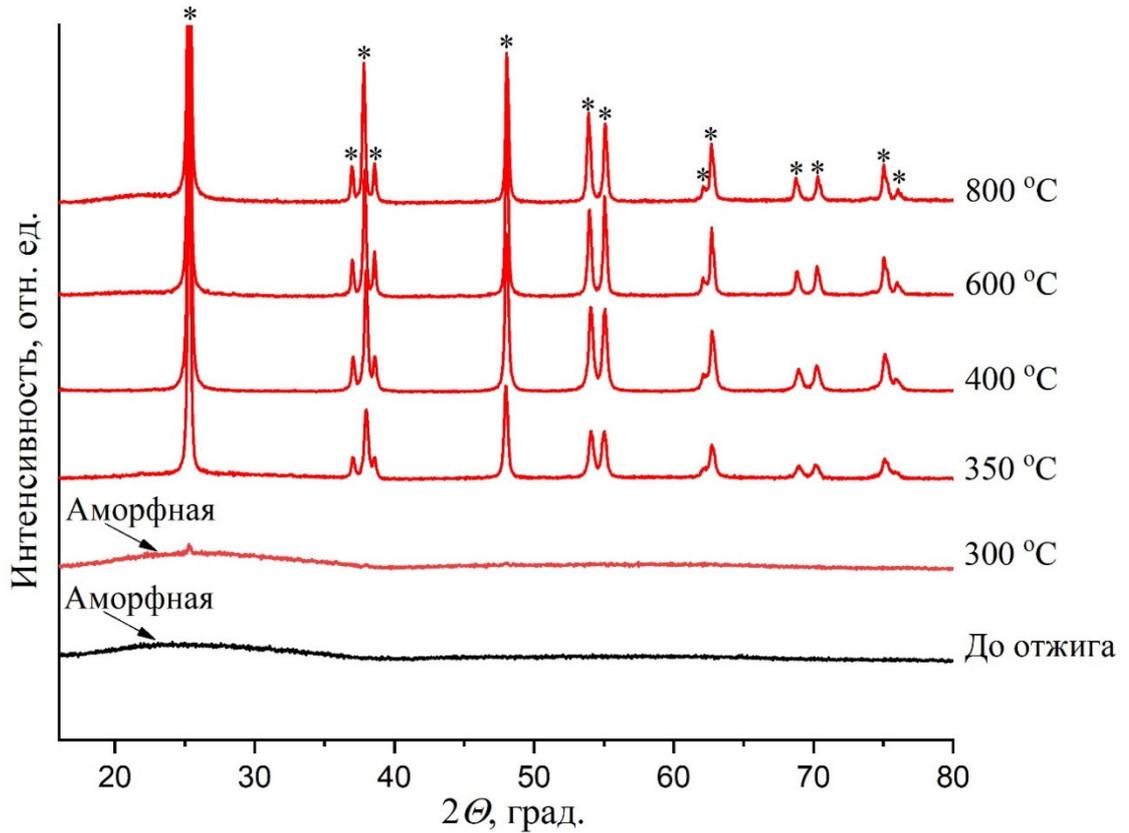


Рисунок 29 – Рентгенограммы м-TiO₂-НТ до и после отжига в атмосфере водорода при различных температурах (символ «*» соответствует фазе анатаза)

Таблица 5 – Фазовый состав нанотрубок TiO₂ после отжига

Серия п-TiO ₂ -НТ							
Температура отжига, °С	20	200	300	400		500	600
Среда отжига	Воздух	Воздух	Воздух	Воздух	H ₂	Воздух	Воздух
Фазовый состав	Аморфная	Аморфная	Анатаз	Анатаз	Брукит, Ti ₄ O ₇ , Ti ₆ O ₁₁	Анатаз	Анатаз, рутил
Серия м-TiO ₂ -НТ							
Температура отжига, °С	300	350		400	600	800	
Среда отжига	H ₂	Воздух	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	
Фазовый состав	Аморфная	Анатаз	Анатаз	Анатаз		Анатаз	Анатаз

3.3. Анализ методом РФЭС особенностей кристаллической структуры нанотрубок диоксида титана

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были исследованы образцы полученных нанотрубок диоксида титана до и после отжига на воздухе при температурах 200, 300, 400, 500 и 600 °С, а также нанотрубки TiO_2 , модифицированные сульфидом кадмия. Спектр основных уровней $\text{Ti}2p$ поверхности п- TiO_2 -НТ₁-120 представлен на Рисунке 30.

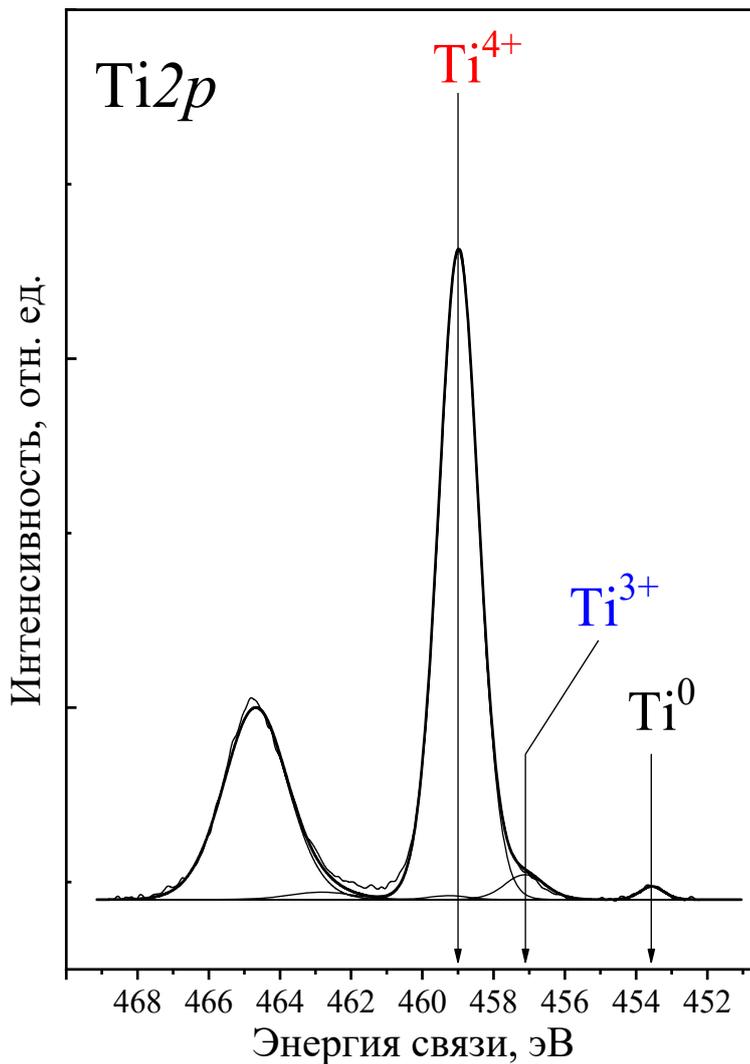


Рисунок 30 – Спектры основного уровня $\text{Ti}2p$ поверхности образца. Помимо Ti^{4+} ($E = 459,0$ эВ) присутствуют ионы Ti^{3+} $\text{Ti}2p_{3/2}$ с энергией связи 457,1 эВ

Спектр описывается тремя дублетами $\text{Ti}2p_{3/2}$ - $\text{Ti}2p_{1/2}$, соответствующими Ti в различных формах окисления. Интенсивный дублет $\text{Ti}2p_{3/2}$ - $\text{Ti}2p_{1/2}$ с энергией

связи пика $Ti2p_{3/2}$ при 459,0 эВ соответствует Ti^{4+} в структуре TiO_2 . Второй дублет $Ti2p_{3/2}-Ti2p_{1/2}$ с энергией связи пика $Ti2p_{3/2}$ при 457,1 эВ соответствует Ti^{3+} в дефектной структуре нестехиометрического $TiO_{(2-x)}$. Слабоинтенсивный дублет $Ti2p_{3/2} -Ti2p_{1/2}$ с пиковой энергией связи $Ti2p_{3/2}$ при 453,6 эВ соответствует Ti^0 в структуре подложки из титановой фольги. Согласно литературным данным энергия связи $Ti2p_{3/2}$ в TiO_2 находится в интервале 458,7-459,2 эВ, а Ti^{3+} – в интервале 456,2-457,4 эВ [149–151].

Таким образом, РФЭС-спектры показывают, что дефицит кислорода, о котором свидетельствует присутствие Ti^{3+} , вносит вклад в нестехиометрию в нанотрубках диоксида титана [152]. Ионы титана с пониженной валентностью, как правило, появляются в узлах кристаллической решетки вблизи кислородных вакансий, образуя разнообразие дефектных комплексов типа $Ti^{3+}-V_O$ в различных зарядовых и конфигурационных состояниях (Рисунок 31) [153]. Указанные одиночные собственные дефекты и дефектные комплексы характерны для диоксида титана со структурой и анатаза, и рутила.

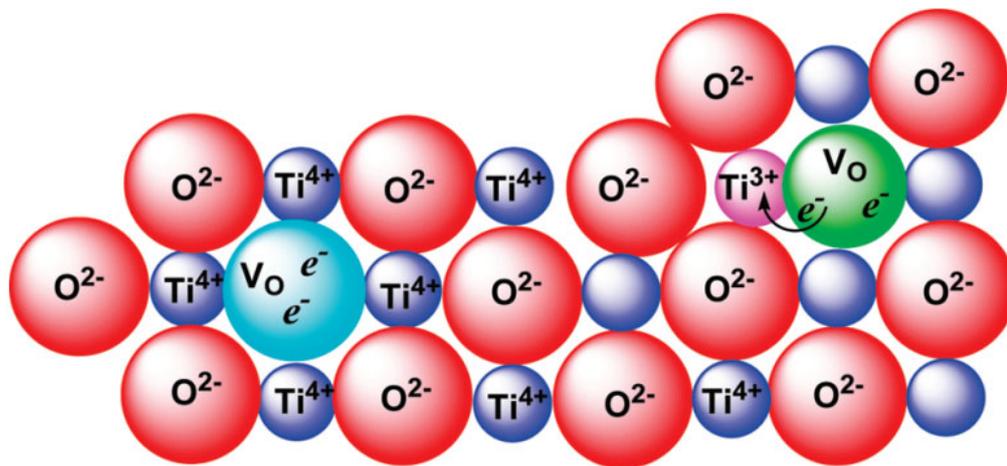


Рисунок 31 – Захват электронов кислородной вакансией с образованием центров F-типа или Ti^{3+} в диоксиде титана [153]

На Рисунке 32 показаны фотоэлектронные спектры области $Ti2p$ для образцов $p-TiO_2-NH_2$. Уровень $Ti2p$, как известно, разделяется на два подуровня $Ti2p_{3/2}$ и $Ti2p_{1/2}$ из-за спин-орбитального взаимодействия. Величина спин-орбитального расщепления составляет 5,66 эВ. Области $Ti2p$ для нанотрубок $p-$

$\text{TiO}_2\text{-HT}_2\text{-200A}$ – $\text{TiO}_2\text{-HT}_2\text{-500A}$, аппроксимируются одиночным дублетом $\text{Ti}2p_{3/2} - \text{Ti}2p_{1/2}$ с энергией связи $\text{Ti}2p_{3/2}$ 459,0 эВ, что соответствует состоянию Ti^{4+} . В случае образца $\text{TiO}_2\text{-HT}_2\text{-600A}$ наблюдается дополнительный дублет $\text{Ti}2p_{3/2} - \text{Ti}2p_{1/2}$ с энергией связи $\text{Ti}2p_{3/2}$ 457,5 эВ.

Согласно опубликованным данным, энергия связи $\text{Ti}2p_{3/2}$ для состояния Ti^{4+} находится в диапазоне 458,7-459,2 эВ, в то время как это значение для состояния Ti^{3+} обычно находится в диапазоне 456,2-457,4 эВ [143–145,154,155]. Таким образом, дополнительный дублет у $\text{TiO}_2\text{-HT}_2\text{-600A}$ можно отнести к состоянию Ti^{3+} . Для образцов в областях $\text{O}1s$ зарегистрированы три пика с энергиями связи 530,4, 532,2 и 533,6 эВ. Первый пик, 530,4 эВ, безусловно, относится к кислороду из решетки диоксида титана [143–145,154,155]. Пики при 532,2 и 533,6 эВ относятся к поверхностным углеродным и азотсодержащим примесям и к гидроксильным группам.

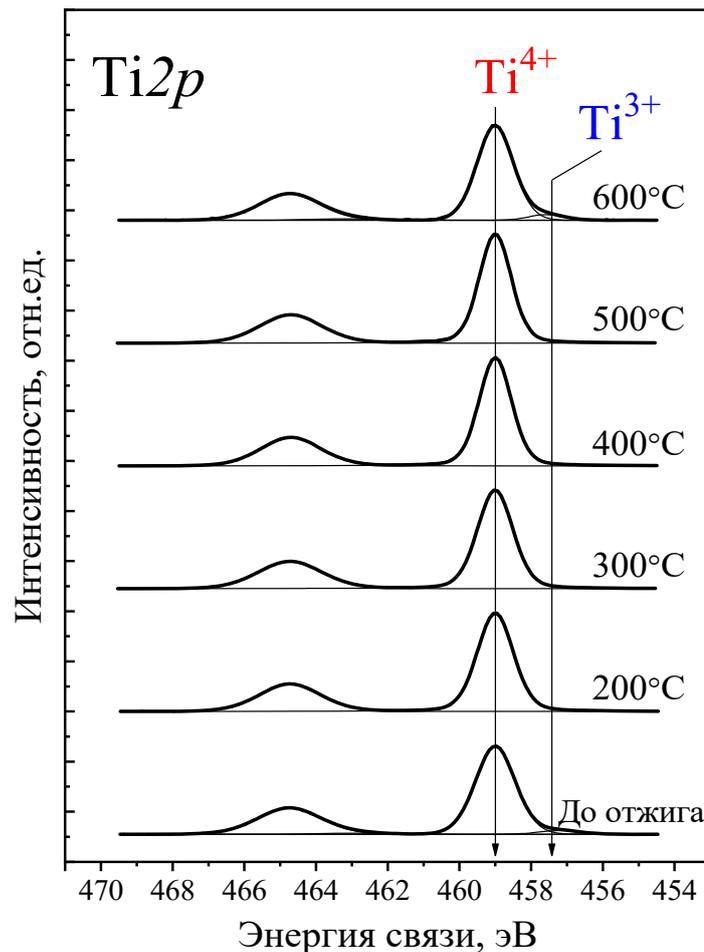


Рисунок 32 – Фотоэлектронные спектры области $\text{Ti}2p$ $\text{p-TiO}_2\text{-HT}$, отожженных при различных температурах

В Таблице 6 показаны атомные отношения элементов в приповерхностном слое TiO_2 , рассчитанные на основе полученных спектров РФЭС. Наименьшее соотношение $[\text{O}_{\text{Ti}}]/[\text{Ti}]$ наблюдается для п- TiO_2 -НТ₂-200А, который состоит из аморфного диоксида титана.

Таблица 6 – Атомные соотношения элементов в приповерхностном слое синтезированных образцов

Т, °С	$[\text{O}_{\text{Ti}}]/[\text{Ti}]$	$[\text{O}]/[\text{Ti}]$	$[\text{C}]/[\text{Ti}]$	$[\text{N}]/[\text{Ti}]$	Ti^{3+} , %
До отжига	2,04	2,69	3,75	0,05	4
200	1,81	3,59	5,58	0,10	0
300	1,91	3,05	3,71	0,06	0
400	2,01	2,91	3,46	0,08	0
500	2,00	2,81	2,84	0,04	0
600	1,97	2,81	12,3	0,20	5

Отношение $[\text{O}_{\text{Ti}}]/[\text{Ti}]$ увеличивается при повышении температуры отжига. Для температур 400-500 °С соотношение $[\text{O}_{\text{Ti}}]/[\text{Ti}]$ соответствует стехиометрическому диоксиду титана. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к небольшому уменьшению атомного отношения $[\text{O}_{\text{Ti}}]/[\text{Ti}]$ до 1,97. Также для температуры 600 °С наблюдается высокое содержание Ti^{3+} – 5%. Важно отметить, что содержание кислорода и углерода на поверхности TiO_2 уменьшается с увеличением температуры отжига. Минимальные значения соотношений $[\text{O}]/[\text{Ti}]$ и $[\text{C}]/[\text{Ti}]$ наблюдаются для п- TiO_2 -НТ₂-500А.

В Таблице 7 представлены относительные атомные концентрации элементов в поверхностном слое TiO_2 -НТ/ CdS , определенные на основе данных РФЭС. Таблица 8 демонстрирует энергии связей $\text{Ti}2_{p3/2}$, $\text{N}1_s$, $\text{O}1_s$, $\text{C}1_s$ и $\text{F}1_s$. Важно отметить, что значительное количество фтора из электролита присутствует на поверхности всех образцов.

Таблица 7 – Соотношение элементов (концентрации атомов), обнаруженных в поверхностном слое нанотрубок, декорированных наночастицами CdS

$[\text{O}_{\text{Ti}}]/[\text{Ti}]$	$[\text{O}_{\text{tot}}]/[\text{Ti}]$	$[\text{N}]/[\text{Ti}]$	$[\text{N}_{\text{tot}}]/[\text{Ti}]$	$[\text{C}]/[\text{Ti}]$	$[\text{F}]/[\text{Ti}]$	$[\text{S}]/[\text{Cd}]$	$[\text{Cd}]/[\text{Ti}]$
1,84	3,16	0,16	0,22	3,40	0,48	0,37	0,09

Таблица 8 – Энергии связей $Ti2p_{3/2}$, $N1s$, $O1s$ и $C1s$ (эВ)

$Ti2p_{3/2}$	$N1s$	$O1s$	$C1s$	$F1s$	$S2p_{3/2}$	$Cd3d_{5/2}$
459,0	400,2	530,4	285,1	684,8	161,7	405,6
	402,3	531,8	286,4			
		532,9	288,9			

РФЭС спектры $Ti2p$ образца TiO_2 -НТ/ CdS приведены на Рисунке 33 слева. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению уровня $2p$ титана на два подуровня $Ti2p_{3/2}$ и $Ti2p_{1/2}$. В этом случае спин-орбитальное расщепление составляет 5,66 эВ. Пик $Ti2p_{3/2}$ имеет симметричную форму, в то время как энергия связи $Ti2p_{3/2}$ составляет 459,0 эВ. Исходя из вышеизложенного можно сделать заключение, что титан находится преимущественно в состоянии Ti^{4+} в структуре TiO_2 . Энергии связи $Ti2p_{3/2}$ для TiO_2 представлены в диапазоне 458,7–459,2 эВ согласно литературным данным [143–145]. На Рисунке 33 справа приведены спектры для TiO_2 -НТ/ CdS . В результате спин-орбитального взаимодействия уровень $Cd 3d$ расщепляется на два подуровня $Cd3d_{5/2}$ и $Cd3d_{3/2}$. Соответственно, дублет $Cd3d_{5/2}$ – $Cd3d_{3/2}$ наблюдается в спектрах поверхности $Cd3d$, спин-орбитальное расщепление которых составляет 6,74 эВ. Энергия связи $Cd3d_{5/2}$ равна 405,6 эВ, что говорит о состоянии Cd^{2+} в структуре CdS . Согласно опубликованным данным, для сульфида кадмия энергии связи $Cd3d_{5/2}$ лежат в диапазоне 404,4–405,7 эВ [156–160].

Кроме ожидаемых элементов, также был обнаружен вклад азота (см. пик около 400 эВ). Этот пик не может исходить от азота в структуре фазы нитрида титана, поскольку энергия связи в этом случае должна находиться в области 395,0–397,0 эВ [161–163]. Значит, этот вклад от азота замещающего кислород в TiO_2 , поскольку в этом случае энергия связи $N1s$ находится в области 399,0–400,0 эВ [161,162,164], что соответствует эксперименту.

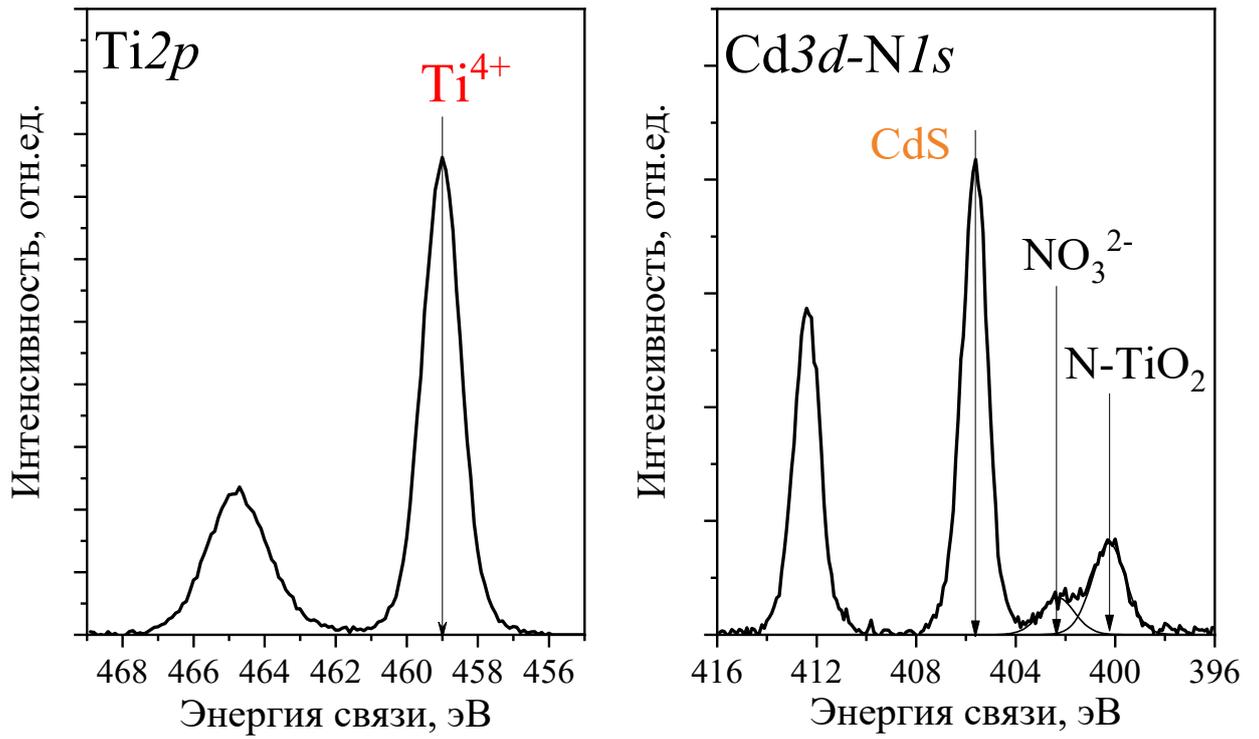


Рисунок 33 – РФЭС Ti2p и Cd3d: слева – p-TiO₂-НТ; справа – TiO₂-НТ/CdS после нормировки на интегральную интенсивность Ti2p

3.4. Оптические характеристики нанотрубок диоксида титана до и после модификации

Спектры диффузного отражения для Hombifine, Degussa P25, $\text{p-TiO}_2\text{-NT}_1$ и $\text{TiO}_2\text{-NT/CdS}$ представлены на Рисунке 34, для образцов $\text{TiO}_2\text{-NT}_2$ после отжига при 200-600 °C – на Рисунке 35.

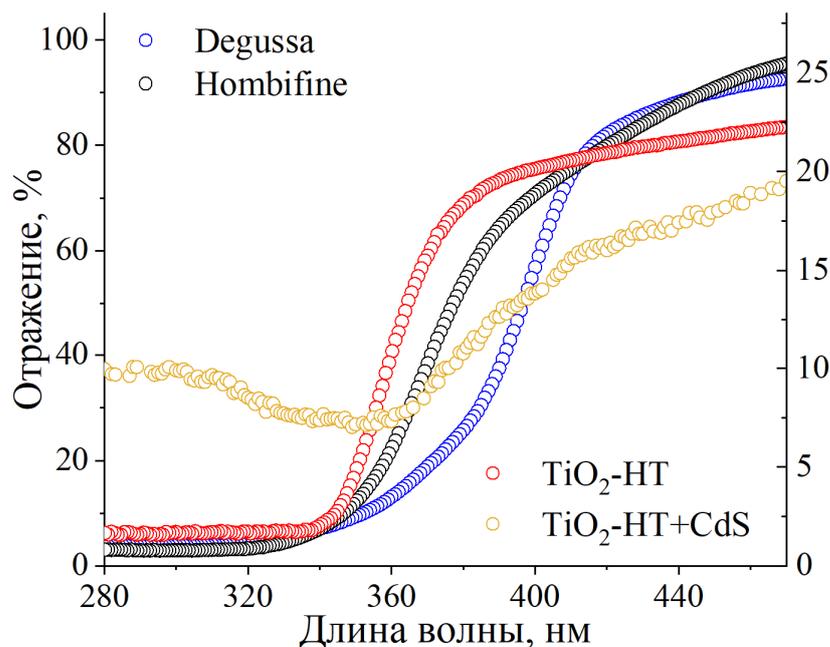


Рисунок 34 – Спектры диффузного отражения Degussa, Hombifine и синтезированных $\text{p-TiO}_2\text{-NT}$ и $\text{TiO}_2\text{-NT/CdS}$

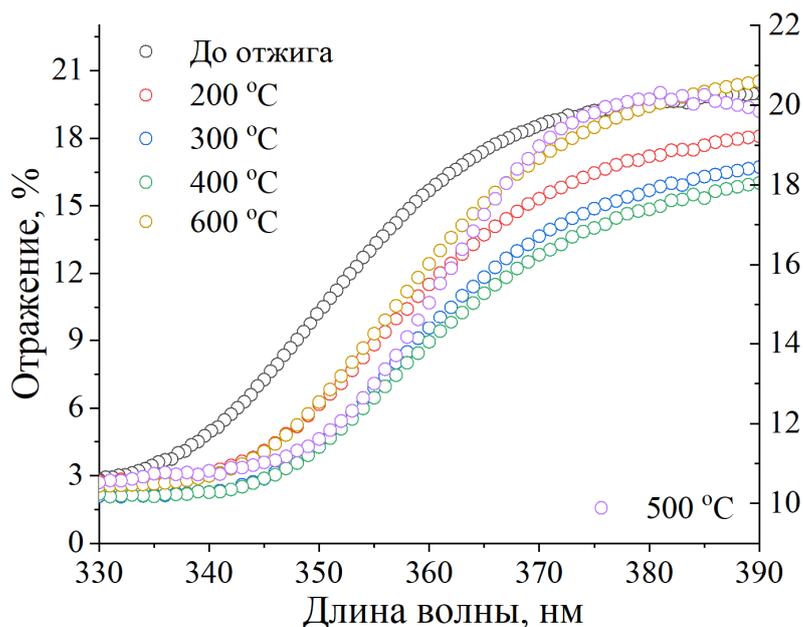


Рисунок 35 – Спектры диффузного отражения $\text{p-TiO}_2\text{-NT}_2$ до и после отжига на воздухе

Порошки Degussa P25 и Hombifine отражают свет в диапазоне длин волн 380-460 нм интенсивнее (до 80-100%) полученных нанотрубок (лишь до 25%). Спектры оптического поглощения коммерческих порошков и $n\text{-TiO}_2\text{-NT}$ до и после отжига, пересчитанные с использованием функции Кубелка-Мунка (раздел 2.2.3., формула 31) из данных отражения (Рисунки 34-35), представлены на Рисунке 36. Известно, что дополнительные энергетические состояния в запрещенной зоне, связанные с наличием кислородных вакансий в диоксиде титана, приводят к повышенному поглощению [48,165,166]. Отнесение полос поглощения к конкретным собственным дефектам представляет собой весьма сложную задачу [153]. На основе литературных данных на Рисунке 36 также отмечены три диапазона: 2,75–2,95 эВ, 2,50–2,55 эВ и 2,00–2,30 эВ, соответствующие поглощению с участием кислородных вакансий (центры F -типа) и интервал 1,50–1,70 эВ, связанный с оптически активными центрами на основе ионов Ti^{3+} и Ti^{2+} [153]. В указанных работах приведены экспериментальные и расчетные данные о различных процессах оптического поглощения в диоксиде титана с кислородным дефицитом, которые протекают с участием одиночных вакансий и дивакансий кислорода, а также дефектных комплексов $\text{Ti}^{3+}\text{-V}_\text{O}$. Кроме того, перечисленные центры могут находиться в различных зарядовых состояниях, а наблюдаемое интенсивное поглощение формируется, в том числе, за счет механизмов переноса заряда [167–172].

На Рисунке 36 наблюдается повышенное поглощение света видимого диапазона (400-800 нм) нанотрубками и существенно более слабое поглощение у порошков Degussa и Hombifine в указанном диапазоне. Наибольшее поглощение демонстрируют нанотрубки до отжига и после отжига при 500 °С, что позволяет сделать заключение о повышенной концентрации в них дефектных центров на основе кислородных вакансий и ионов Ti^{3+} . Отметим, что в этих образцах было обнаружено наличие Ti^{3+} по данным исследований методом РФЭС (см. раздел 3.3 и Табл. 6). Кроме того, в теоретических и экспериментальных данных [173–178] также подтверждается наличие уровней в запрещенной зоне в диапазоне от 0,7 до 1,4 эВ от уровня дна зоны проводимости,

которые обусловлены дефектными центрами на основе кислородных вакансий с ионами Ti^{3+} ($Ti^{3+}-V_O$) и проявляют себя в спектрах оптического поглощения (Рисунок 37).

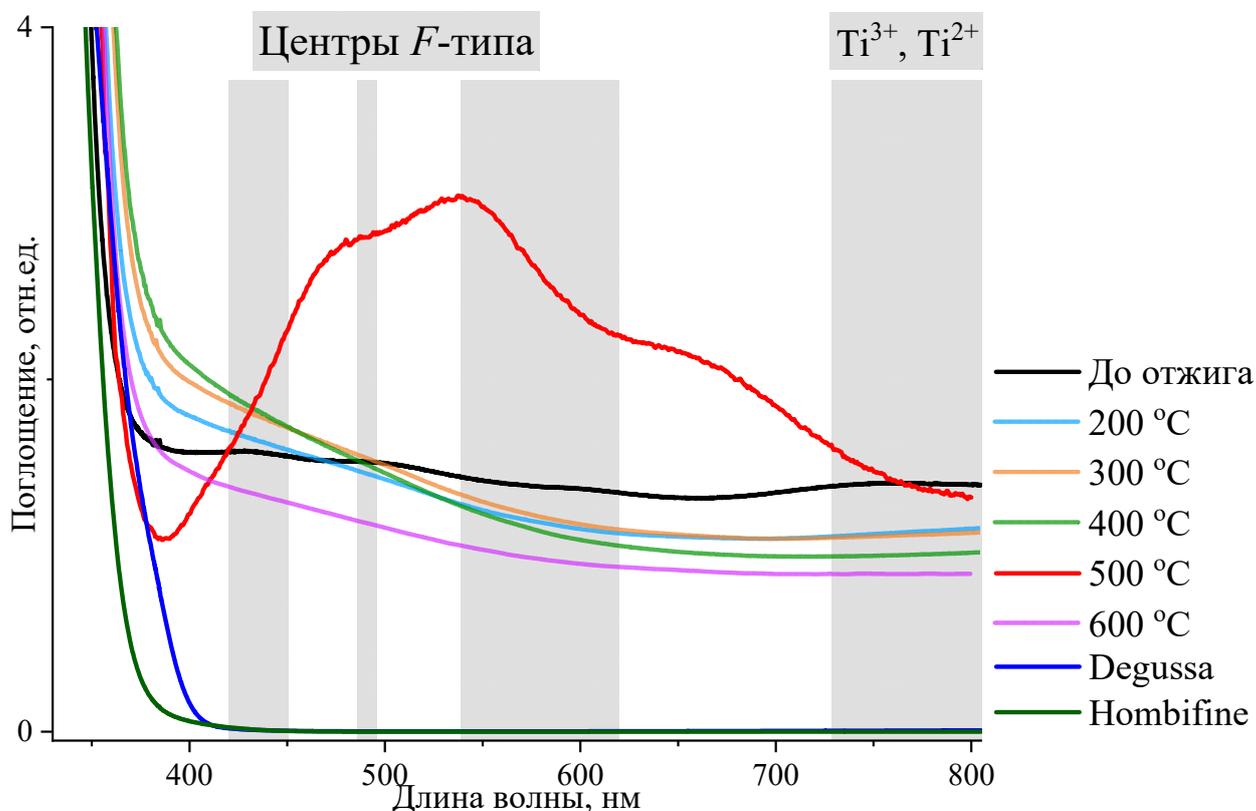


Рисунок 36 – Спектры оптического поглощения коммерческих порошков TiO_2 и синтезированных $p-TiO_2-NT_2$ до и после отжига на воздухе

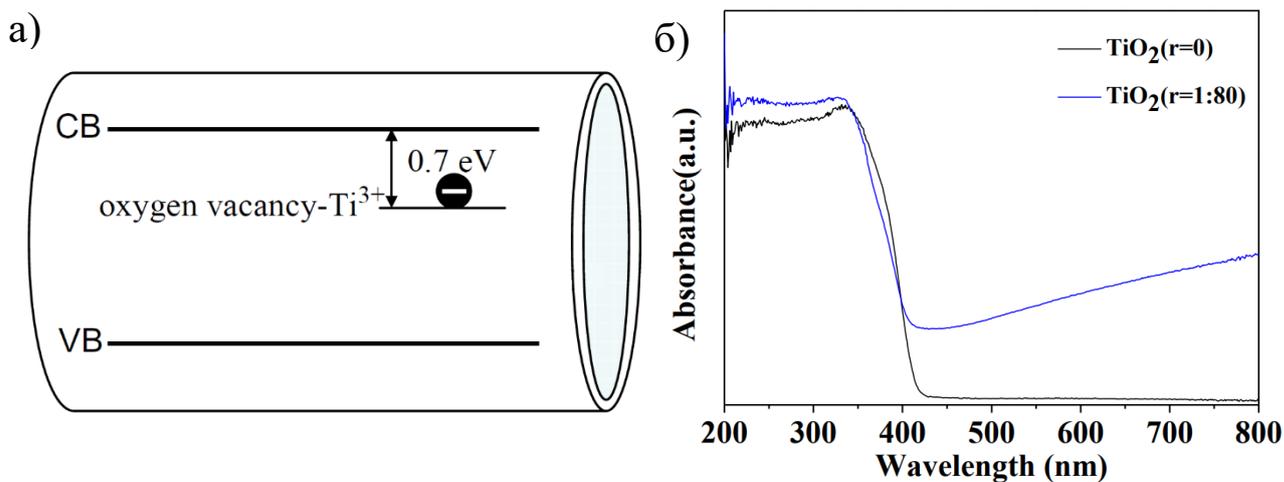


Рисунок 37 – (а) Зонная схема для поверхностных состояний $Ti^{3+}-V_O$ [177], (б) Спектры оптического поглощения для исходного TiO_2 (черная линия) и после допирования ионами Ti^{3+} (синяя линия) [176].

С использованием построения Тауца (раздел 2.2.3.) определена E_g (Таблица 9). Обнаружено, что E_g для Degussa P25 и Nombifine равны 3,04 и 3,29 эВ, соответственно (Рисунок 38 (а,б)). Для структуры TiO₂-НТ/CdS (Рисунок 38 (в)). значение $E_g = 3,20$ эВ. Полученное значение меньше, чем E_g у исходных п-TiO₂-НТ – 3,50 эВ (Рисунок 39 (а)). Декорирование образцов наночастицами CdS с $E_g = 2,4$ эВ приводит к росту поглощения в диапазоне 360-460 нм, что также демонстрируется в ряде более ранних работ [179–183].

Спектры диффузного отражения отожженных на воздухе образцов имеют идентичный вид (Рисунок 35). Значение E_g исходного образца сохраняется в пределах погрешности после отжига при 200-600 °С (Рисунок 39, Таблица 9). В температурном диапазоне отжига TiO₂-НТ от 200 до 400 °С происходит кристаллизация структуры с образованием метастабильных фаз Магнели (раздел 1.2), что представляет интерес для исследования, в том числе и оптических свойств. Обнаружено, что образцы после отжига при 200-600 °С демонстрируют схожие зависимости с небольшим уменьшением отражения при повышении температуры, вероятно из-за практически одинаковой морфологии и близкой кристаллической структуры. Литературные данные для исходных образцов и после их отжига демонстрируют показатели E_g , отличающиеся на $\approx 0,3$ эВ (Таблица 9), что, вероятно, обусловлено отличием в условиях методики синтеза образцов. Отметим, что представленные результаты диссертационных исследований по влиянию температуры отжига на оптические свойства нанотрубок TiO₂ обладают приоритетом, поскольку были начаты нами в 2016 г. [184], а независимые работы по этой тематике других авторов опубликованы в период с 2017 г. по настоящее время [185–187].

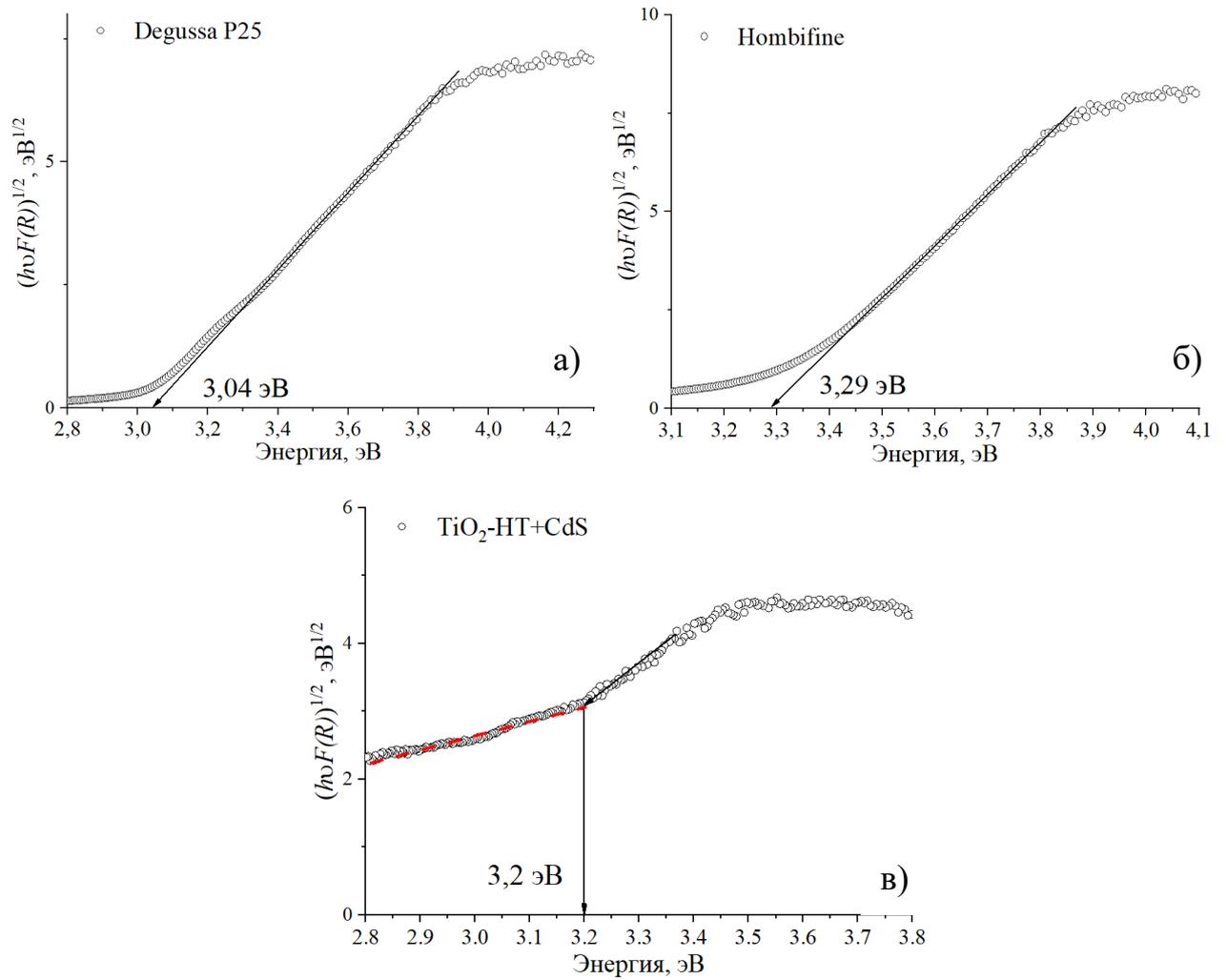


Рисунок 38 – Спектры коммерческих (а, б) и TiO₂-HT/CdS (в) образцов в координатах Тауца. Стрелкой обозначена оценка величины E_g

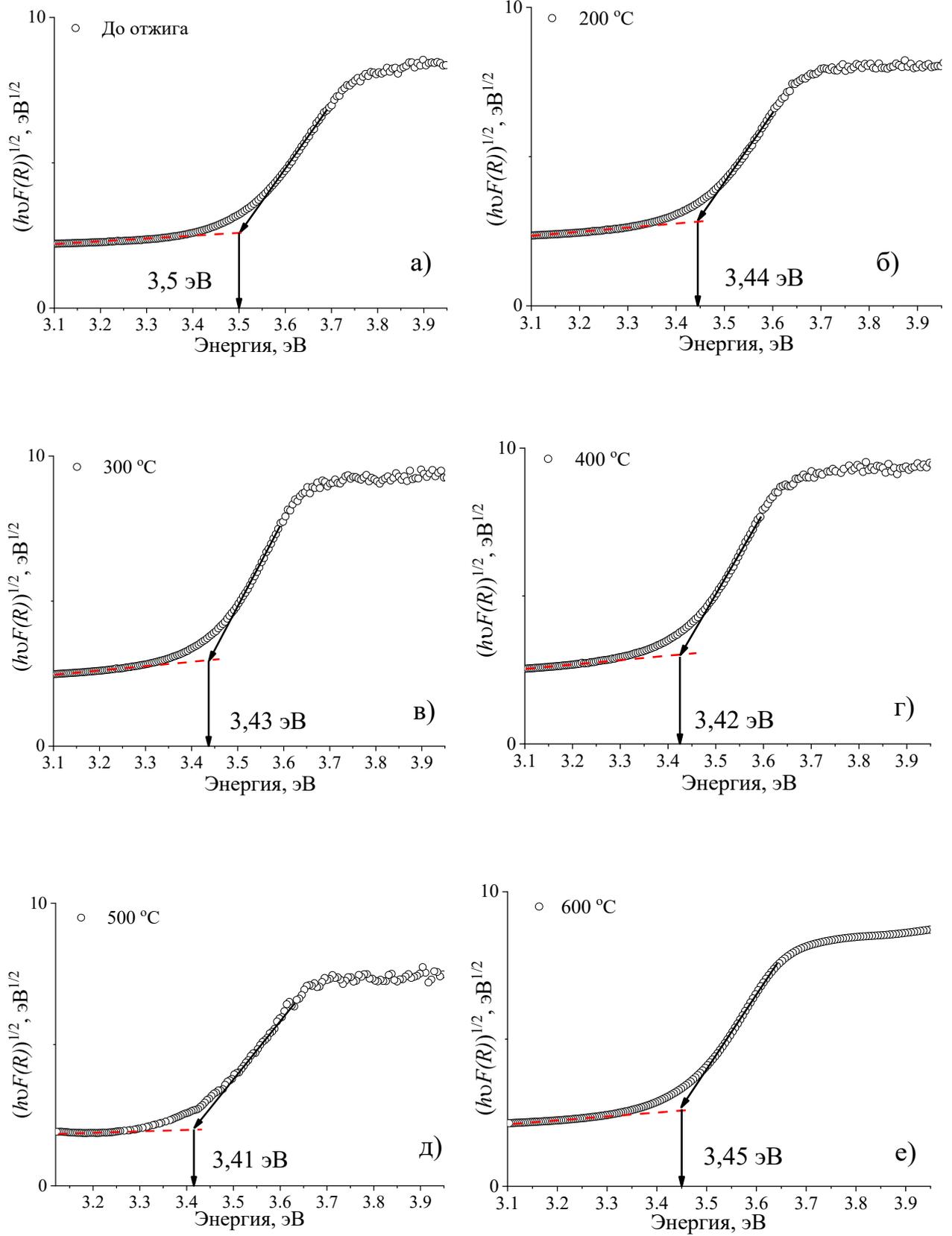


Рисунок 39 – Спектры p-TiO₂-NT₂ до (а) и после отжига на воздухе (б-е) в координатах Тауца. Стрелкой обозначена оценка величины E_g

Таблица 9 – Полученные оценки величины E_g для синтезированных TiO_2 -НТ

№ п.п.	Температура отжига на воздухе, °С	$E_g \pm 0,1$ эВ	Атомная структура, толщина слоя	Параметры синтеза, электролит, материал катода	Источник
Нанотрубки					
1	исходный	3,50	аморфная	$U = 20$ В, $t = 120$ мин, этиленгликоль, 1 мас.% NH_4F , нержавеющая сталь	Данная работа
2	200	3,44	аморфная		
3	300	3,43	аморфная + анатаз		
4	400	3,42	анатаз		
5	500	3,41	анатаз		
6	600	3,45	анатаз + рутил 1,5 мкм		
7	исходный	3,24	аморфная 2 мкм	$U = 30$ В, $t = 60$ мин, этиленгликоль, 0,5 мас.% NH_4F и 10 мас.% H_2O , медь	[188]
8	исходный	3,12-3,20	аморфная, 1 мкм	$U = 60$ В, $T = 30$ °С, этиленгликоль, 0,25% мас. HF и 4 % мас. H_3PO_4 , нержавеющая сталь	[185]
9	450	2,99	анатаз		
10	400	3,39	анатаз, анатаз, анатаз + рутил, 4 мкм	98 мас.% этиленгликоль, 2 мас.% H_2O и 0,1 мас.% NH_4F , платиновый стержень	[186]
11	500	3,39			
12	600	3,42			
13	450	3,20	анатаз, 4 мкм	$U = 30$ В, $t = 75$ мин, этиленгликоль, 0,3 мас.% NH_4F и 2 об.% H_2O , графит	[187]
14	CdS	3,20	аморфная, 2,8 мкм		Данная работа
15	CdS	2,53	аморфная, 400 нм	$U = 20$ В, $t = 45$ мин, 0,05% HF и 13% CH_3COOH , декорирование CdS методом катодного восстановления	[189]
Нанопорошки					
16	Hombifine	3,29	анатаз, частицы 15 нм	—	Данная работа
17		3,20			[190]
18		3,30			[191]
19	Degussa P25	3,04	85% анатаз, 15% рутил, частицы 20-30 нм	—	Данная работа
20		3,03			[192]
21		3,10			[191]
22		3,20			[193]
23		3,25			[194]

В результате теоретических и экспериментальных исследований сложились представления относительно структуры собственной полосы поглощения рутила и анатаза. Длинноволновый край поглощения рутила формируется за счет прямых запрещенных переходов $\Gamma \rightarrow \Gamma$ и непрямых разрешенных переходов $\Gamma \rightarrow M$ из валентной зоны в зону проводимости (Рисунок 40).

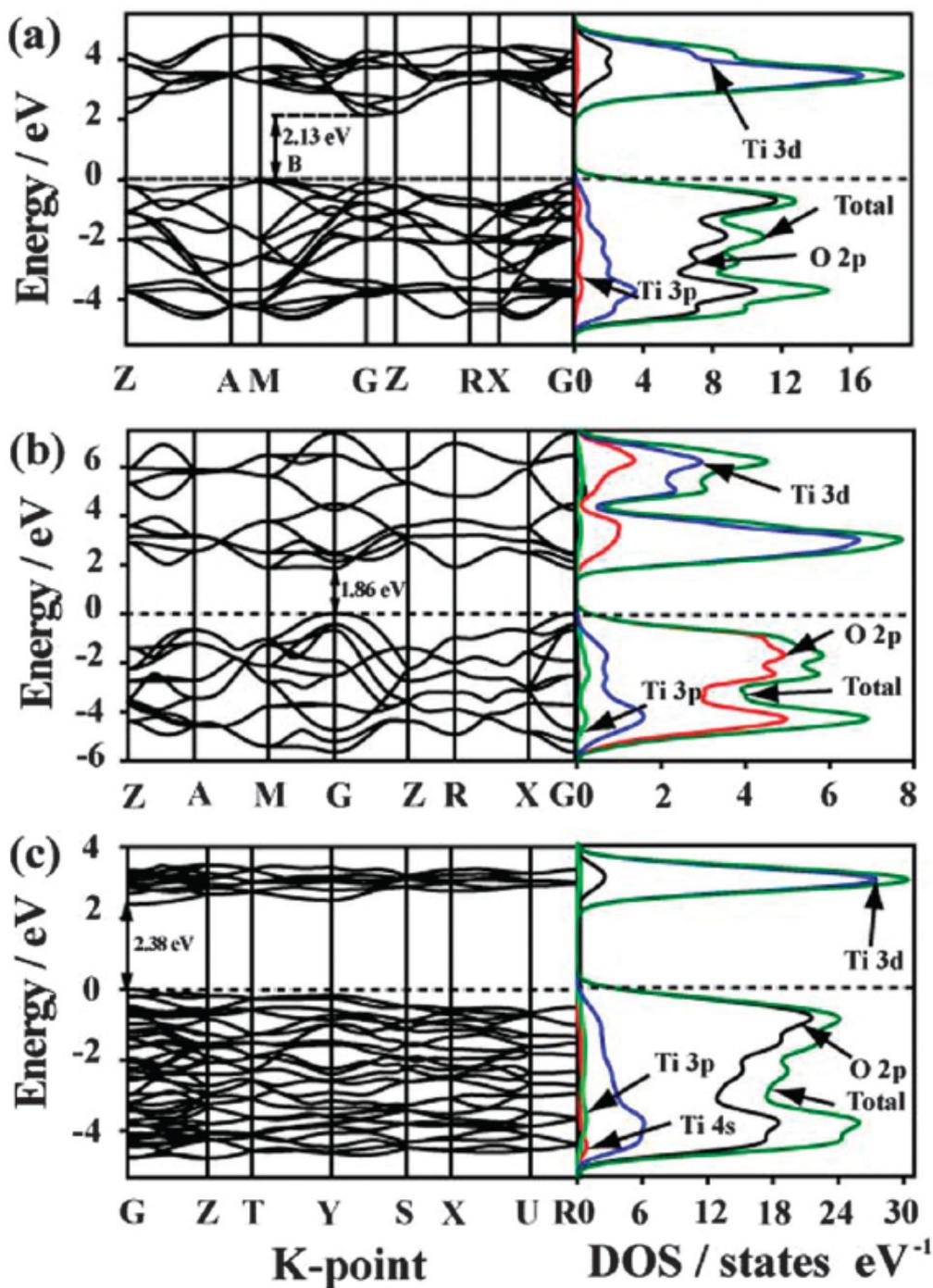


Рисунок 40 – Зонная структура и плотность состояний в анатазе (a), рутиле (b) и бруките (c) TiO₂ [195]

Край поглощения анатаза образуется за счет прямых переходов $\Gamma \rightarrow \Gamma$ и непрямых из точки M валентной зоны в точку Γ зоны проводимости [196]. Теоретическая зонная структура TiO_2 для анатаза, рутила и брукита, полученная в рамках первопринципных расчетов электронной плотности состояний [195], представлена на Рисунке 40. Валентные зоны в основном состоят из $2p$ -состояний O и $3d$ -состояний Ti , что указывает на сильную p - d -гибридизацию между состояниями O $2p$ и Ti $3d$, которые образуют состояния связи в области валентной зоны. Кроме того, гибридизация уширяет валентные зоны и способствует переносу фотогенерированных дырок. Зоны проводимости в основном состоят из $3d$ -состояний Ti , смешанных с несколькими состояниями O $2p$ и Ti $3p$. Для анатаза непрямая ширина запрещенной зоны составляет 2,13 эВ и наблюдается между дном зоны проводимости в точке $\Gamma (G)$ и потолком валентной зоны в точке B вдоль направления ZM . Рутил и брукит относятся к категории полупроводников с прямой запрещенной зоной, и их соответствующие E_g составляют 1,86 и 2,38 эВ в точке Γ соответственно. Следует отметить, что рассчитанные значения ниже экспериментальных оценок. Авторы связывают это с известным недостатком обменно-корреляционной функции приближения обобщенного градиента в расчетах теории функционала плотности, что также подтверждается в ряде аналогичных работ [195,197,198]. Данный недочет в расчете не мешает сделать вывод о типах гибридизации в материале и о реализации непрямого перехода в анатазе и прямого в рутиле и бруките.

3.5. Фотовольтаический эффект в нанотрубках диоксида титана

Фотовольтаический эффект в нанотрубках TiO_2 после отжига в атмосфере водорода исследовался по методике, описанной в Главе 2. Также аналогичные

измерения были выполнены для порошков Degussa P25 и Hombifine. Кроме того, сравнение проведено и с литературными данными [199].

Спектры сигналов поверхностной фото-ЭДС исследованных образцов представлены на Рисунках 41-42. Порошок Hombifine был измерен в данной работе впервые (Рисунок 41), в литературе отсутствуют данные об измерениях его свойств по указанной методике. Из-за конструктивных особенностей фотовольтаической ячейки, обусловленных использованием электродов из разных материалов (см. раздел 2.2.8), исследуемый полупроводник находится во внешнем электрическом поле. В связи с этим некоторые сигналы фото-ЭДС для TiO_2 -НТ регистрировались в отрицательной области (Рисунок 42).

Для нормировки графиков фото-ЭДС использовались значения ΔU_λ и ΔU_{max} , обозначенные на Рисунке 41 для образца Degussa P25.

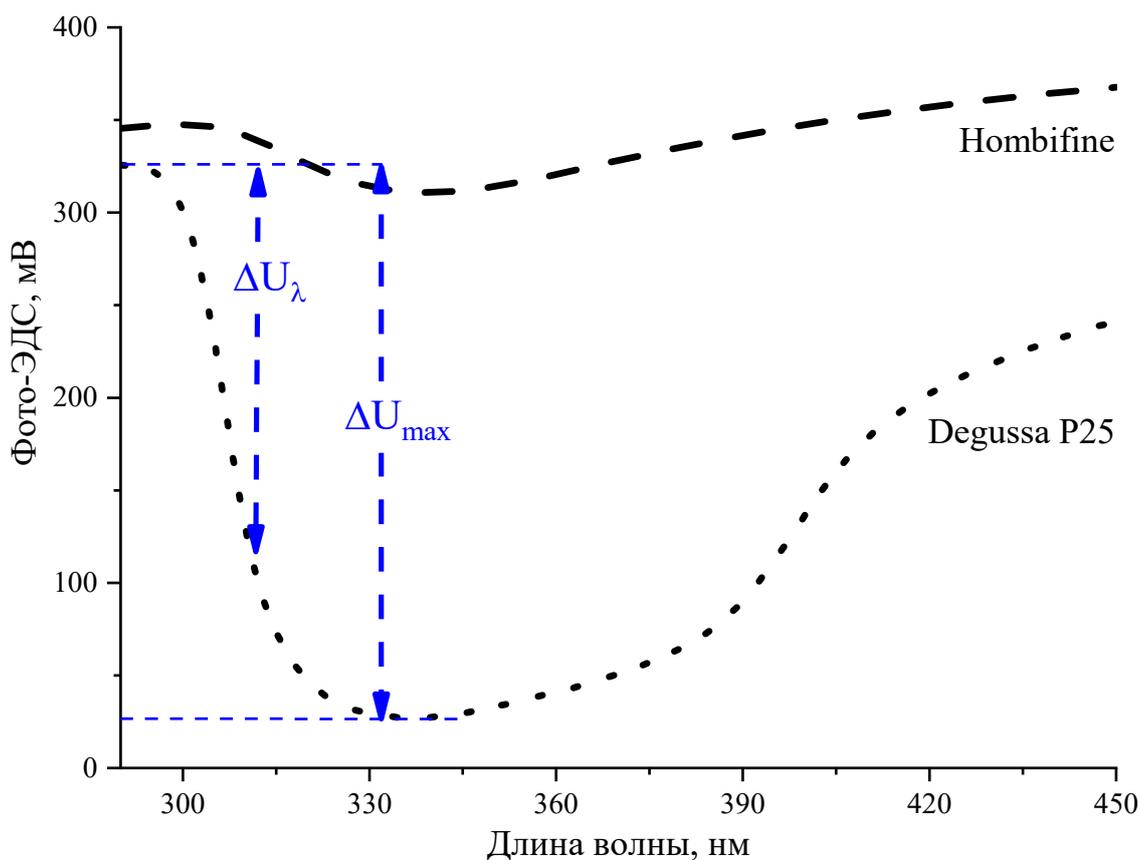


Рисунок 41 – Спектры поверхностной фото-ЭДС порошков Degussa P25 и Hombifine

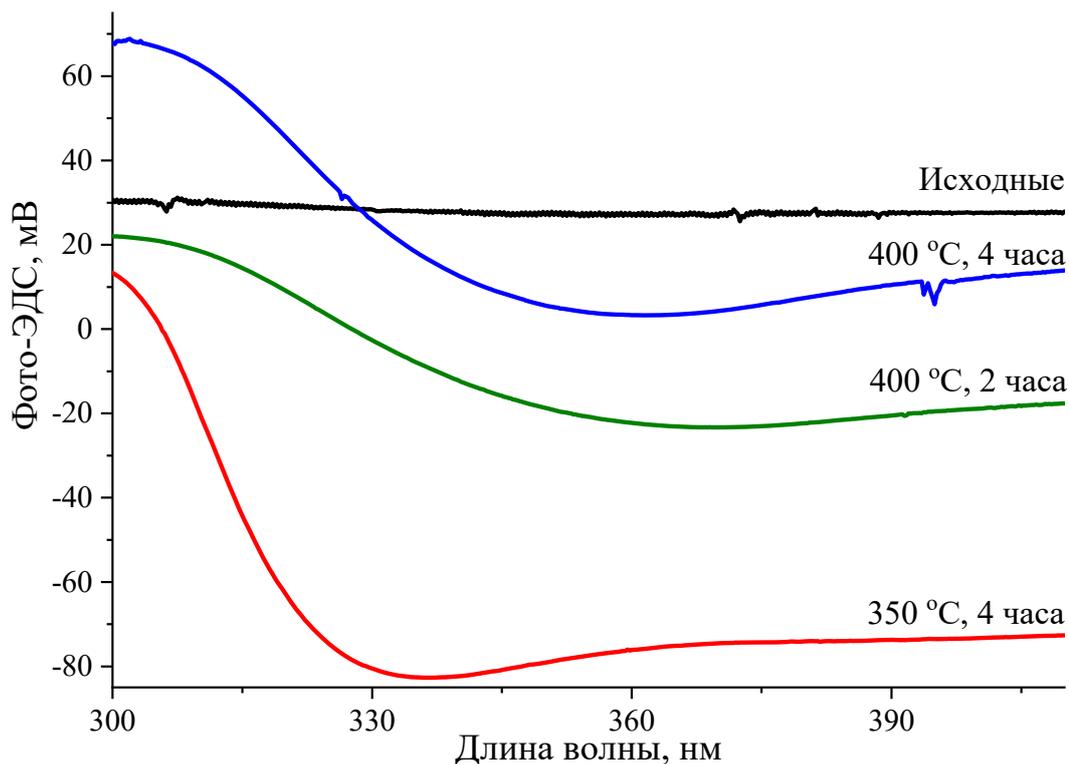


Рисунок 42 – Спектры поверхностной фото-ЭДС м-TiO₂-НТ

Обнаружено (Рисунок 43), что Degussa P25 обладает максимумом фотоиндуцированного отклика в области 310 нм, что соответствует межзонным переходам [200,201]. Спектры фото-ЭДС Degussa P25 измеренные в данной работе и статье [199] отличаются по расположению пика (Рисунок 43). В указанной работе он смещен в длинноволновую область около 340 нм. Это связано с отличием в применяемых материалах в сэндвич-структуре фотовольтаической ячейки. Авторы [199] размещают образец между двумя ИТО стеклами. В нашей работе один из электродов ячейки – ИТО стекло, а второй металлический – Sn_{0,61}Cu_{0,39}. Работа выхода этих материалов отличается на $\approx 0,4$ эВ (см. раздел 2.2.8). Поэтому в нашем случае требуется дополнительная энергия для разделения пары электрон-дырка и выхода заряда на поверхность для регистрации сигнала. Соответствующий сдвиг на спектре (Рисунок 43) это отчетливо демонстрирует. Также обнаружено, что Hombifine имеет максимум фотоиндуцированного отклика в области возбуждения 340 нм. Это означает, что для разделения электрон-дырочных пар и выхода носителей заряда на

поверхность требуется приложить меньше энергии, чем для Degussa P25. Вероятно, это связано с однофазным составом образца (анатаз), т. е. не происходит рассеяния носителей зарядов на межфазных границах рутила и анатаза, что может быть характерным для Degussa P25.

Стрелками на Рисунках 43-44 обозначены значения ширины запрещенной зоны исследуемых образцов, определенных в разделе 3.4.

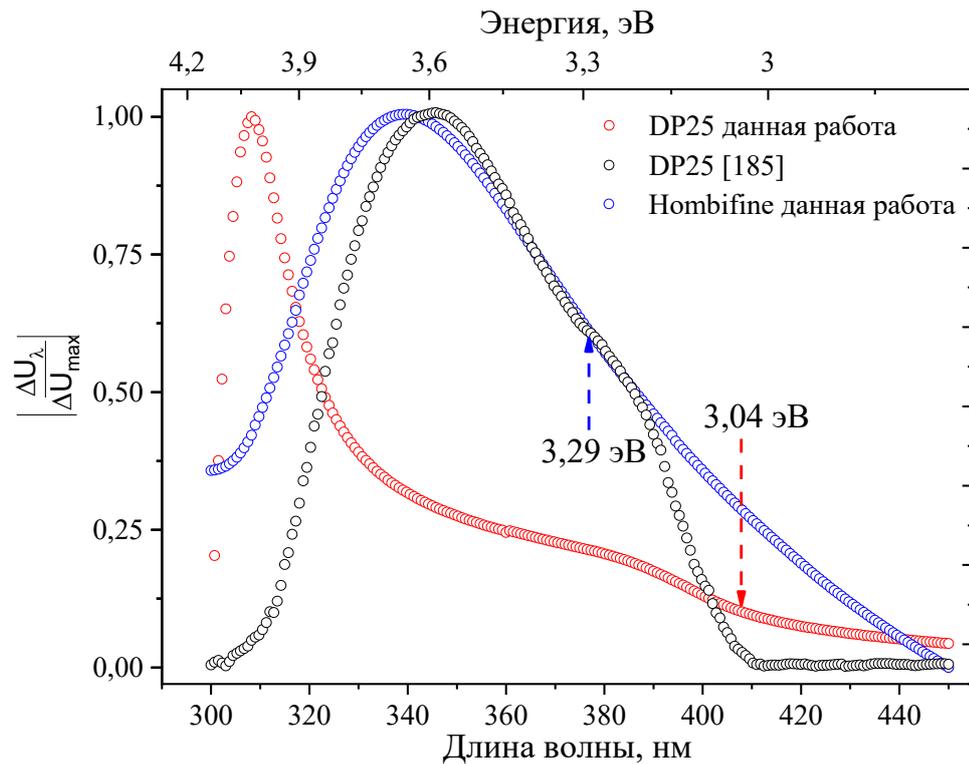


Рисунок 43 – Спектры фото-ЭДС после нормировки образцов Degussa P25 и Hombifine

Сигналы для образцов м-TiO₂-НТ отличаются от коммерческих порошков (Рисунок 42). Так, на исходных нанотрубках регистрируется фото-ЭДС на уровне 30 мВ вне зависимости от длины волны возбуждения, т. е. отсутствует светочувствительность. Это может быть связано с органическими остатками на поверхности нанотрубок после проведения анодирования. После отжига при 350-400 °С органические соединения сгорают, очищая поверхность. Такая термообработка делает нанотрубки чувствительными к оптическому облучению, в результате чего приращение фото-ЭДС регистрируется в диапазоне $\Delta U_{max} \approx 40 \div 80$ мВ при изменении длины волны возбуждения. Величины ΔU_{max} имеют

более низкие значения по сравнению с Degussa P25 ($\Delta U_{\max} \approx 300$ мВ). Уменьшение ΔU_{\max} вызвано модификацией образцов в восстановительной атмосфере. В результате такого отжига возникли дефектные состояния $\text{Ti}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ (см. разделы 3.2, 3.3). В этом случае можно говорить о снижении эффективности разделения фотоиндуцированных электронно-дырочных пар и их возможной локализации на вакансионных центрах захвата. В случае оптических переходов электронов из валентной зоны на дефектные состояния под действием фотонов с энергией $< E_g$, свободные дырки мигрируют к поверхности образца под действием наведенного электрического поля. При этом возбужденные электроны остаются локализованными на дефектных уровнях. Таким образом, сигнал фото-ЭДС может быть слабым при высокой концентрации дефектов, несмотря на более интенсивное поглощение света (см. раздел 3.4) [133].

Образцы м- TiO_2 -НТ-350Н₂ и м- TiO_2 -НТ-400Н₂ демонстрируют максимальное значение ΔU_{\max} на спектрах (Рисунок 44) при возбуждении светом с длиной волны около 315 и 340-350 нм, соответственно.

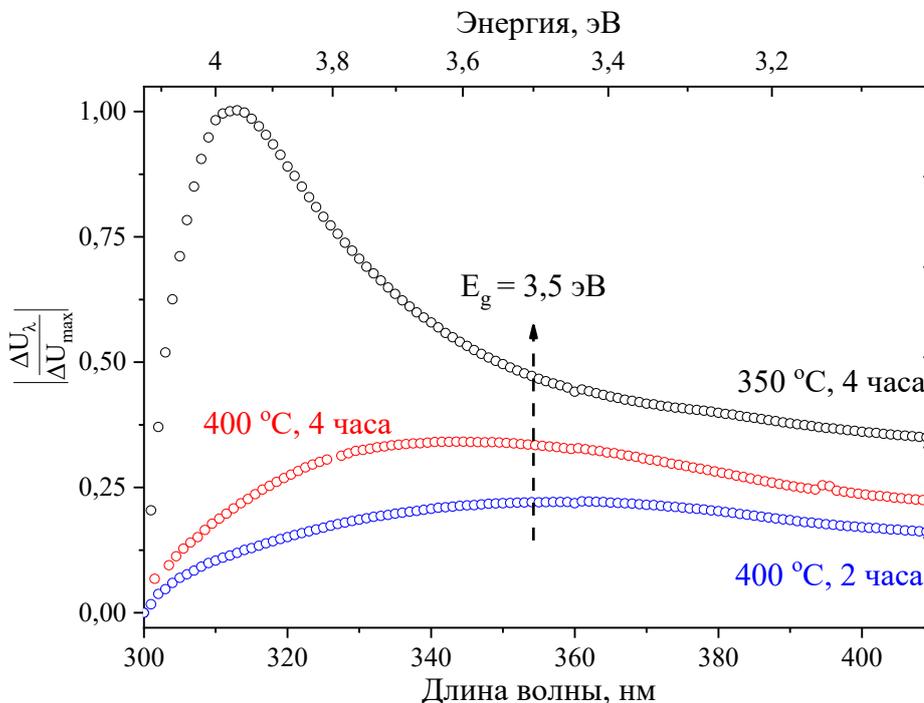


Рисунок 44 – Спектры фото-ЭДС после нормировки образцов м- TiO_2 -НТ после отжига в водороде

Максимальное приращение поверхностной фото-ЭДС в диапазоне длин волн 300-450 нм у исходных и термообработанных нестехиометрических нанотрубок TiO_2 в $3\div 5$ раз ниже в сравнении с Degussa P25. Благодаря стехиометрическому составу и низкой концентрации вакансионных дефектов и поверхностных дефектных состояний в коммерческом порошке, фотогенерированные носители заряда при возбуждении фотонами с энергией $> E_g$ более эффективно разделяются и не участвуют в рекомбинационных процессах.

3.6. Выводы по главе 3

1. Проведены исследования синтезированных нанотрубок TiO_2 . Выявлено, что использование повышенного напряжения ($U = 60$ В) в процессе анодирования позволяет получать массив нанотрубок TiO_2 длиной L около 8 мкм и диаметром D до 200 нм без подложки, а при напряжении $U = 20$ В максимальное значение L может достигать до 1,5 мкм и D до 55 нм при продолжительности синтеза 120 мин. Увеличение L и D происходит с увеличением продолжительности анодирования до достижения порогового момента $t_A \approx 120$ мин.

2. Применены доступные методы декорирования нанотрубок наночастицами CdS. Обнаружено, что использование метода последовательной адсорбции и реакции ионного слоя, а также добавление растворов, содержащих ионы Cd и S в электролит в процессе анодирования титана является неэффективными. Однако, предложенный метод декорирования наночастицами CdS из коллоидного раствора, стабилизированного ЭДТА, путем варьирования атмосферного давления в камере способствует перемещению наночастиц внутрь нанотрубок и их равномерному распределению в полости.

3. Выполнена температурная модификация TiO_2 в атмосфере воздуха при температурах 200, 300, 350, 400, 500, 600 °С. Отжиг при температуре 350 °С

приводит к кристаллизации диоксида титана до анатаза с сохранением небольшого количества аморфной структуры и структуры Ti_3O_5 , также наблюдаются дефекты в наночастицах в плоскостях (101). При отжиге от 400 °С происходит полная кристаллизация до фазы анатаза, частичное сплавление стенок нанотрубок между собой и укрупнение агломератов наночастиц до 2 раз. Фазовый переход от анатаза к рутилу происходит при температурах выше 500 °С.

4. Установлена структура нанотрубок, отожженных в атмосфере водорода при 400 °С. Отжиг в указанных условиях приводит к образованию фазы брукита и нестехиометрического диоксида титана Ti_4O_7 и Ti_6O_{11} .

5. Измерена удельная площадь поверхности массива нанотрубок TiO_2 . Для исходных нанотрубок S_{BET} составляет 15 м²/г. Максимальное значение S_{BET} достигает 54 м²/г при отжиге на воздухе при 350 °С.

6. Определена ширина запрещенной зоны E_g синтезированных и коммерческих образцов по спектрам диффузного отражения. Получено, что нанотрубки TiO_2 имеют $E_g = 3,50$ эВ, в то время как Hombifine и Degussa P25 – 3,29 и 3,04, соответственно. Отжиг нанотрубок TiO_2 при $T = 200-600$ °С приводит к смещению края поглощения до 3,41 эВ в связи с их кристаллизацией до фазы анатаза. Декорирование наночастицами CdS с шириной запрещенной зоны около 2,4 эВ позволяет дополнительно сместить край поглощения до 3,20 эВ.

7. Проанализированы спектры исходных и нормированных сигналов фото-ЭДС в аморфных и кристаллических нанотрубках TiO_2 . Обнаружено, что нанотрубки, модифицированные в атмосфере водорода при температуре 350 и 400 °С проявляют максимальный отклик сигнала при облучении светом с длиной волны в диапазоне 315 и 350 нм. Данный сигнал не наблюдается в аморфных и кристаллических (после отжига на воздухе) образцах в результате локализации возбужденных носителей заряда на оптически активных центрах, в том числе связанных с кислородными вакансиями в различных состояниях и ионами Ti^{3+} .

ГЛАВА 4. НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В данной Главе описаны морфологические характеристики полученных золь-гель методом наночастиц TiO_2 . Определена их кристаллическая структура и фазовый состав методами рентгеновской дифракции и спектроскопии поглощения XANES и EXAFS. Установлены оптические свойства образцов до и после их модификации, а также рассмотрены фотовольтаические характеристики.

4.1. Морфологические характеристики наночастиц диоксида титана

Совокупность наночастиц TiO_2 внешне представляют собой порошок светлого цвета – от белого до бежевого в зависимости от исходного pH золя [116,202]. TiO_2 -НЧ, полученные в кислой среде, получаются более темными, по сравнению с теми, что получают в нейтральной и щелочной, что также отразилось на их оптических свойствах (Раздел 4.4.). После отжига на воздухе при температуре $350\text{ }^\circ\text{C}$ образцы внешне также темнели (Рисунок 45), что наблюдается и в работах по синтезу диоксида титана гидротермальным методом [203].

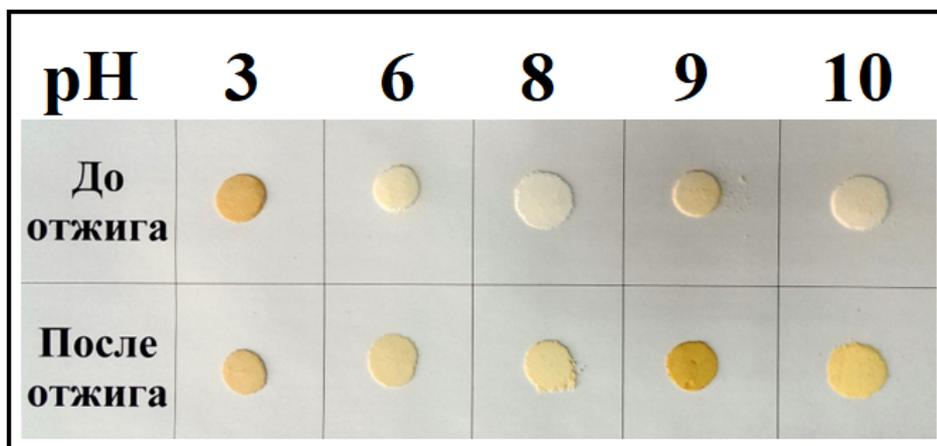


Рисунок 45 – Внешний вид TiO_2 -НЧ до и после отжига на воздухе при $350\text{ }^\circ\text{C}$

Внешний вид $\text{TiO}_2\text{-НЧ-6}$ (Таблица 2) после отжига в водороде при 200, 400, 600, 800 и 1000 °С отличается: с повышением температуры образцы приобретали более темный цвет вплоть до черного (Рисунок 46). Продолжительность термообработки (30-240 мин) при 800 °С не показала влияние на конечный цвет продукта [121].

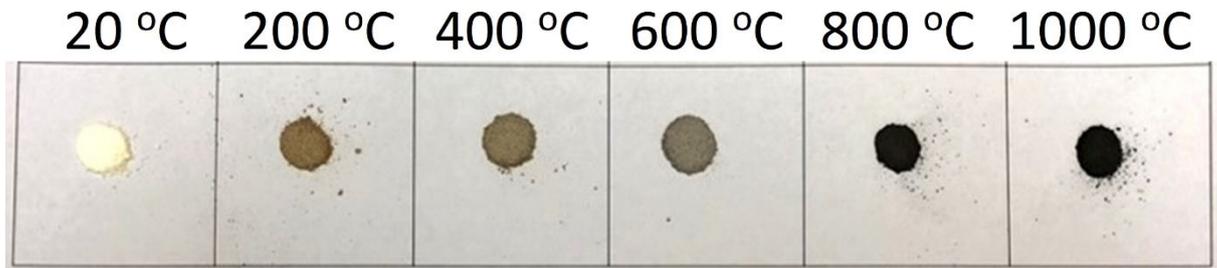


Рисунок 46 – Внешний вид $\text{TiO}_2\text{-НЧ-6}$ до и после отжига в атмосфере водорода при разных температурах

Для подтверждения наноразмерной структуры полученных образцов и их более детального исследования проведена аттестация методами СЭМ и ПЭМ.

4.1.1. Изучение особенностей морфологии методом сканирующей электронной микроскопии

Морфология $\text{TiO}_2\text{-НЧ-3}$ и $\text{TiO}_2\text{-НЧ-9}$ представлена на Рисунке 47. Выявлено, что в кислой среде формируются агломераты с размерами от 30 до 70 нм, состоящие из частиц со средним диаметром 12 нм. В щелочной среде также образуются агломераты, но более крупного размера – от 70 до 170 нм, состоящие из более крупных наночастиц – 19 нм. Температурный отжиг при 350 °С увеличивает агломераты практически в 2 раза: их размер составляет от 70 до 130 нм для $\text{TiO}_2\text{-НЧ-3А}$ и от 160 до 280 нм для $\text{TiO}_2\text{-НЧ-9А}$, при этом сами частицы увеличиваются в размерах примерно на 10 % от исходного состояния.

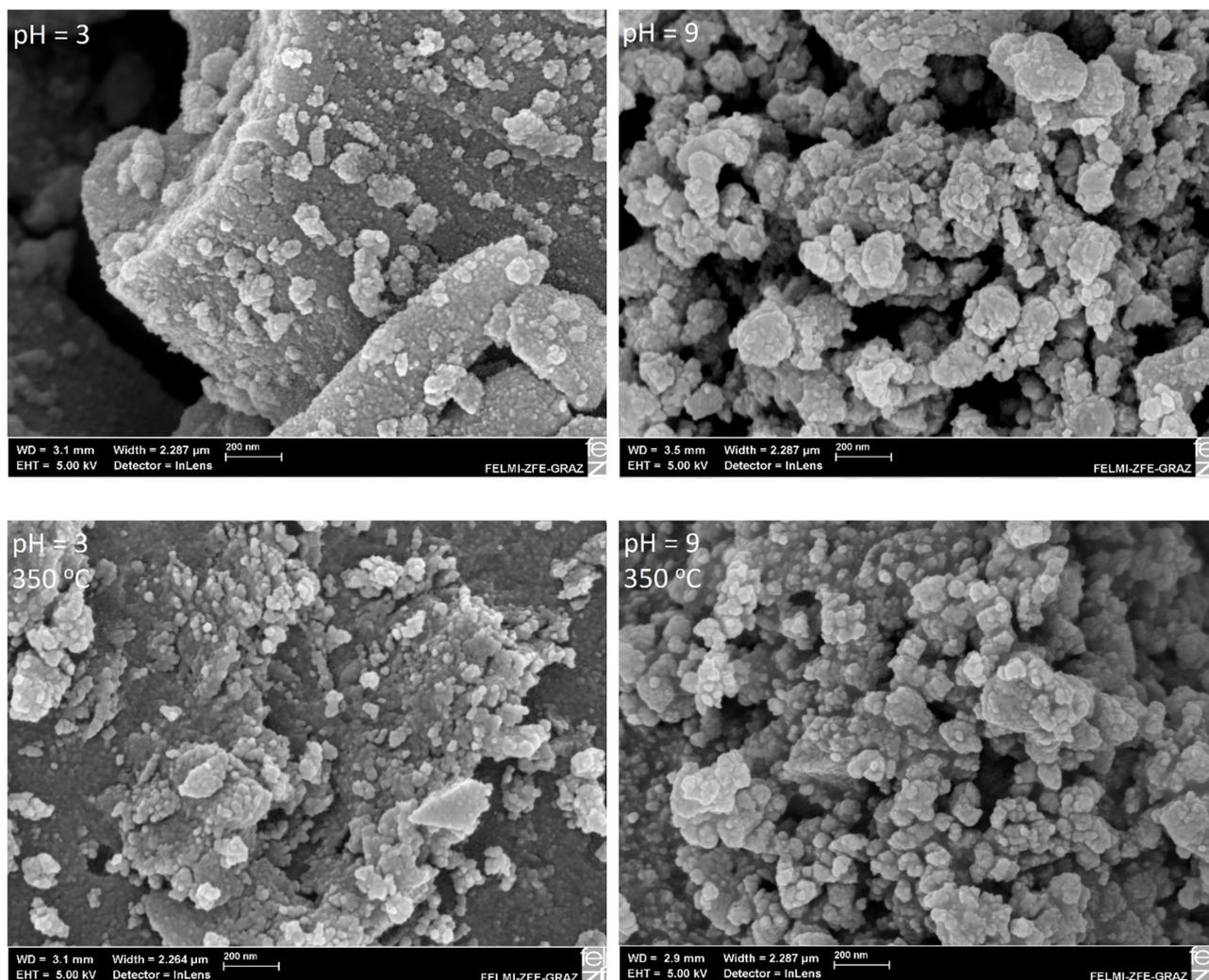


Рисунок 47 – СЭМ-изображения наночастиц $\text{TiO}_2\text{-НЧ-3}$ и $\text{TiO}_2\text{-НЧ-9}$ до и после отжига при $350\text{ }^\circ\text{C}$

4.1.2. Исследование структуры методом просвечивающей электронной микроскопии

$\text{TiO}_2\text{-НЧ-6}$ состоят из частиц размером от 10 нм до нескольких микрон (Рисунок 48, а-б). Размер «первичных» частиц, из которых состоят агломераты, находится в диапазоне от 3 до 20 нм. Они имеют округлую форму и содержат поры с размерами от 1 нм и выше. После отжига при $350\text{ }^\circ\text{C}$ образец состоит из кристаллических частиц TiO_2 (Рисунок 48, в-е), которые по измеренным межплоскостным расстояниям соответствует анатазу. Обнаружены дефекты (Рисунок 48, е) в плоскостях (101). Размер частиц изменяется в широком

интервале от 10 нм до нескольких микрон. Размер кристаллитов также варьируется от 10 до 50 нм. На поверхности некоторых частиц наблюдаются слои аморфного углерода (1-3 слоя), вероятнее всего, образовавшихся от исходных компонентов синтеза.

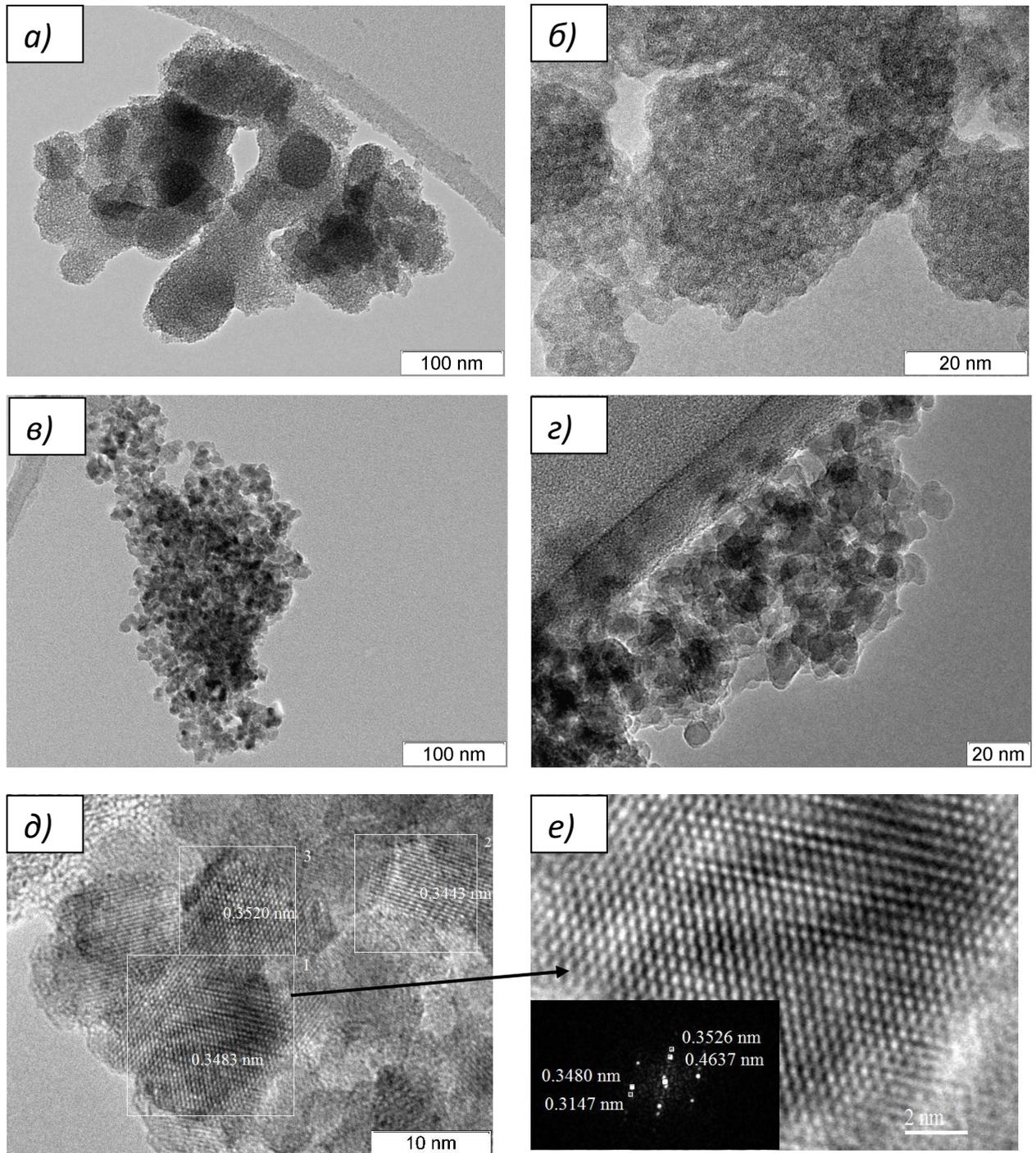


Рисунок 48 – ПЭМ-изображение $\text{TiO}_2\text{-НЧ}$ до и после отжига при $350\text{ }^\circ\text{C}$

4.1.3. Показатели удельной площади поверхности наночастиц диоксида титана

Наночастицы TiO_2 обладают развитой поверхностью с удельной площадью S_{BET} до $300 \text{ м}^2/\text{г}$ в зависимости от условий золь-гель синтеза, а именно водородного показателя pH исходного золя, и последующей термической модификации. Так, при изменении pH с кислой среды на щелочную от $\text{pH} = 2$ до $\text{pH} = 10$, S_{BET} уменьшается от 300 до $220 \text{ м}^2/\text{г}$ (Рисунок 49, Таблица 10).

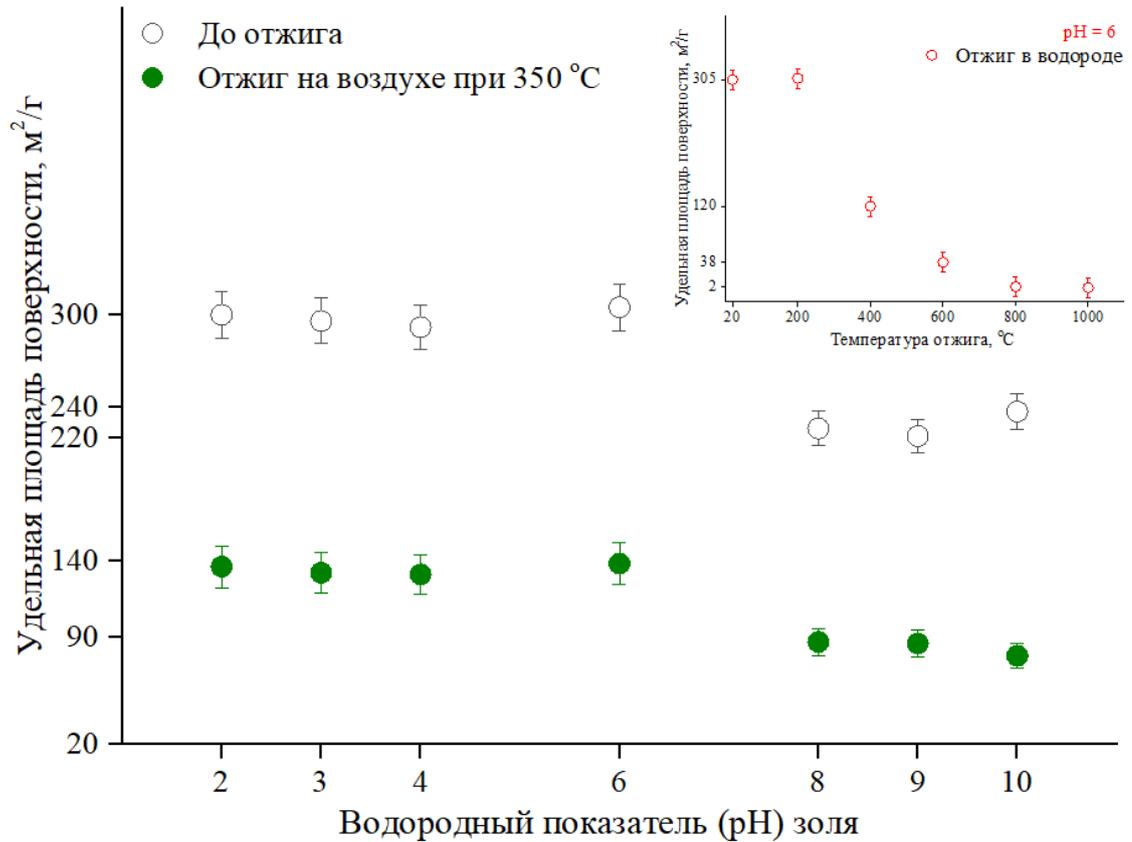


Рисунок 49 – Зависимость S_{BET} TiO_2 -НЧ от pH золя; на вставке представлена зависимость TiO_2 -НЧ-6 от температуры отжига

При этом более высокие значения S_{BET} наблюдаются при синтезе в кислой и нейтральной средах, а в щелочной среде это значение падает на 25 %. В золь-гель методе кислота или щелочь выступает в качестве катализатора процесса гидролиза. При добавлении кислоты, в данном случае HCl , благодаря наличию хлорид-аниону, который может легко адсорбироваться на поверхности TiO_2 ,

ставший отрицательно заряженным материал имеет сильную тенденцию к образованию водородных связей, что привело к более развитой поверхности [32]. Однако, как оказалось (Таблица 10), ускорение гидролиза путем добавления катализатора (кислоты или щелочи) не является важным условием для получения аморфного материала с высоким значением S_{BET} , но оказывает влияние на получение кристаллического диоксида титана. После модификации TiO_2 -НЧ путем отжига на воздухе при 350 °С значение S_{BET} уменьшается более чем в два раза (Рисунок 49, Таблица 10) в связи с укрупнением кристаллитов и образованием агломератов.

Таблица 10 – Влияние условий синтеза и модификации наночастиц диоксида титана на S_{BET} и размер ОКР

Значение рН золя	S_{BET} до отжига, м ² /г	Температура отжига, °С и атмосфера		S_{BET} после отжига, м ² /г	ОКР, нм
2	300 ± 6	350, воздух		136 ± 3	8 ± 1
3	296 ± 6			132 ± 3	7 ± 1
4	292 ± 6			131 ± 3	10 ± 1
6	305 ± 6	350, воздух		138 ± 3	9 ± 1
		200	водород	307 ± 6	-
		400		120 ± 2	8 ± 1
		600		38 ± 1	36 ± 4
		800		2 ± 0,1	60 ± 6
		1000		1 ± 0,1	75 ± 7
8	226 ± 5	350, воздух		87 ± 2	20 ± 2
9	221 ± 4			86 ± 2	20 ± 2
10	237 ± 5			78 ± 2	24 ± 2

Поскольку наиболее развитая поверхность наблюдалась у TiO_2 -НЧ-6, образец дополнительно модифицировали путем отжига в атмосфере H_2 при температурах: от 200 до 1000 °С в течение 1 часа. Выявлено, что с увеличением температуры S_{BET} значительно уменьшалось – вплоть до 1 м²/г, такое существенное снижение развитости поверхности наблюдали и другие авторы [146,204–206]. Они отжигали образцы при повышенных температурах (более 400 °С) в атмосферах азота, водорода, воздуха и др. и наблюдали большое количество

структурных дефектов, определенных по содержанию ионов Ti^{3+} [146,204–206]. Такое значительное уменьшение S_{BET} связано с укрупнением частиц в результате их агломерации под действием высоких температур. Кроме того, варьировалась продолжительность отжига: 30, 60, 120, 180 и 240 мин, в результате которой изменение S_{BET} отсутствовало. Таким образом, на развитость поверхности при синтезе TiO_2 -НЧ существенно влияют водородный показатель золя и температура последующего отжига, а его продолжительность и атмосфера существенного влияния на S_{BET} не оказывают.

4.2. Рентгеновская дифракция и фазовый состав нанопорошков диоксида титана

Рентгенофазовый анализ исходных TiO_2 -НЧ показал, что в кислой среде при $pH \leq 4$ диоксид титана формируется со слабовыраженной кристаллической фазой анатаза [116], о чем свидетельствуют низкоинтенсивные рефлексы вблизи углов $2\theta - 25, 48, 55$ и 62° (Рисунок 50). Синтез в кислой среде золя приводит к более активной кристаллизации даже при низких температурах (до $80^\circ C$) и не требует дополнительной высокотемпературной обработки. Рентгенограммы TiO_2 -НЧ >6 демонстрируют диффузное гало, располагающихся возле углов $2\theta - 30, 45$ и 65° , что соответствует аморфной природе образцов. Влияние pH золя (в диапазоне от 6 до 10) на кристаллическую структуру TiO_2 отсутствует. Также не обнаружено различий в рентгенограммах образцов TiO_2 -НЧ <6 .

Образец TiO_2 -НЧ-200Н₂ сохраняет свое аморфное состояние (Рисунок 51) [121]. У TiO_2 -НЧ-400Н₂ структура переходит в анатаз, о чем свидетельствуют рефлексы в углах $2\theta - 25, 37, 48, 55, 62, 68$ и 75° . Однако эти рефлексы являются низкоинтенсивными, что говорит о неполной кристаллизации образцов и сохранении аморфного состояния TiO_2 .

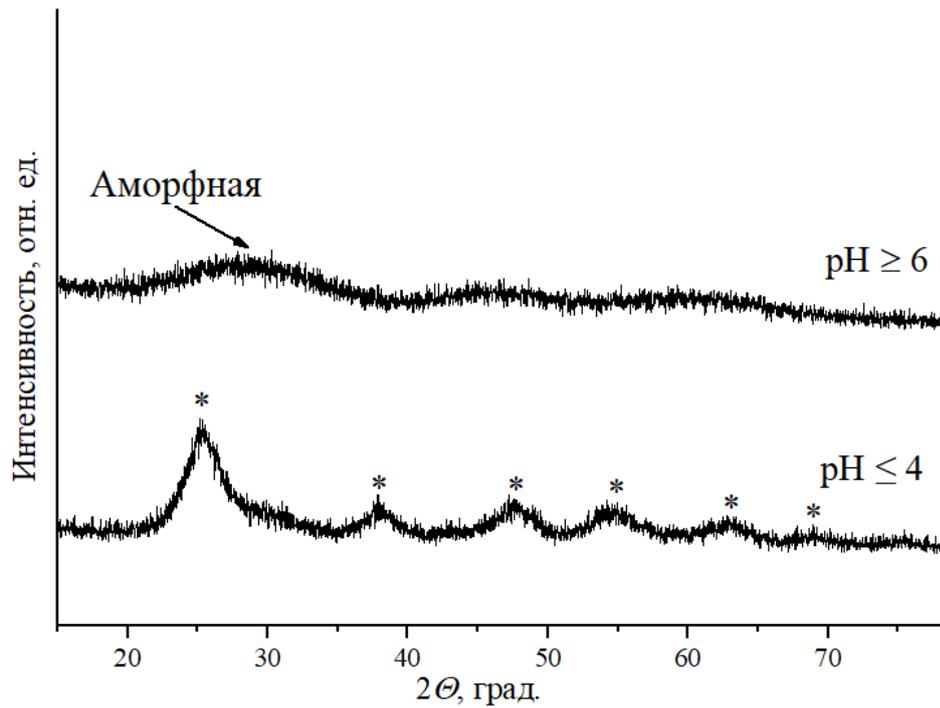


Рисунок 50 – Рентгенограммы $\text{TiO}_2\text{-НЧ}$, полученных при $\text{pH} \leq 4$ и $\text{pH} \geq 6$ (символ «*» соответствует фазе анатаза)

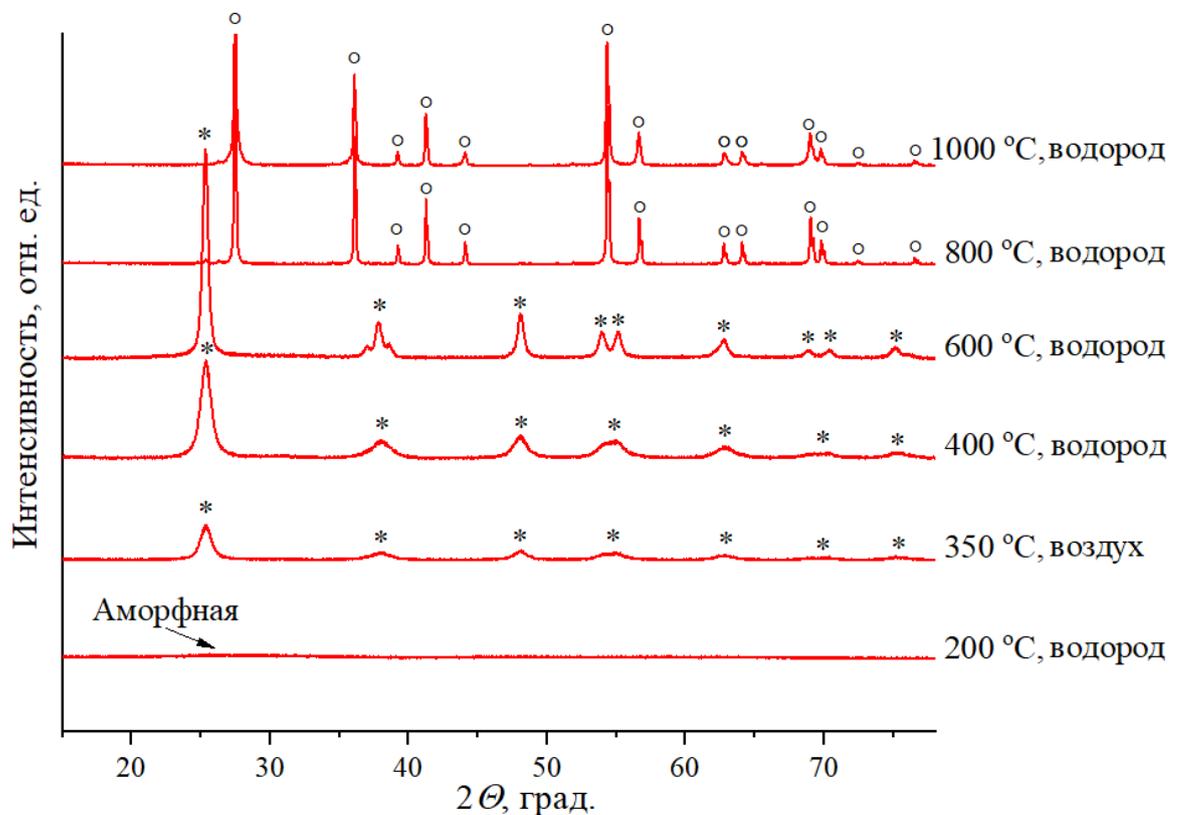


Рисунок 51 – Рентгенограммы $\text{TiO}_2\text{-НЧ}$ после отжига на воздухе и в водороде (символ «*» соответствует фазе анатаза, а «o» – фазе рутила)

При повышении температуры до 600 °С происходит полная кристаллизация фазы анатаза, поскольку указанные рефлексы становятся более интенсивными и выраженными. При дальнейшем повышении температуры– 800 и 1000 °С TiO₂ переходит из анатаза в рутил – рефлексы в углах 2θ – 27, 36, 39, 41, 44, 54 и 69°. Для TiO₂-НЧ-2А – TiO₂-НЧ-10А размер ОКР увеличивается от 5 до 50 нм при повышении pH золя. Размер ОКР также повышается от 10 до 75 нм при изменении температуры отжига в атмосфере водорода от 400 до 1000 °С.

Таблица 11 – Характеристики TiO₂-НЧ, полученных при различных температурах отжига в атмосфере водорода в течение 1 ч

Параметры	Температура отжига TiO ₂ в водороде, °С				
	200	400	600	800	1000
Структура	Аморфная	Аморфная + анатаз	Анатаз	Рутил	Рутил
Периоды решетки: <i>a</i> , <i>c</i> , пм	-	379± 0,1; 950± 0,1	378± 0,1; 949± 0,1	459± 0,1; 296± 0,1	459± 0,1; 296± 0,1

Образец TiO₂-НЧ-6 отжигался при 800 °С в течение 30, 90, 120, 180 и 240 мин. Это было сделано для наблюдения за изменением свойств образцов при изменении продолжительности отжига. В результате РФА была определена кристаллическая фаза полученных образцов – рутил. Расположение рефлексов у этих образцов идентичны фазе рутила, однако незначительно отличаются по интенсивности: чем дольше происходил отжиг, тем интенсивнее рефлекс на рентгенограмме. Также изменяется размер ОКР от 60 до 85 нм при увеличении продолжительности температурного воздействия от 30 до 240 мин.

4.3. Рентгеновская спектроскопия поглощения XANES и EXAFS наночастиц диоксида титана

Нанопорошки TiO_2 -НЧ до и после отжига были исследованы методами рентгеновской спектроскопии поглощения XANES и EXAFS. Спектры XANES K -края поглощения титана приведены на Рисунке 52.

Спектры XANES K -края титана имеют предкраевые пики, которые возникают при электронных переходах в связанные возбужденные состояния и являются характерными для каждого соединения. Интенсивность предкраевых пиков чувствительна к симметрии окружающих атомов. Пики на спектре исследуемых образцов наблюдаются на 4969,0 (A_1), 4971,0 (A_2) и 4972,0 (A_3). Пик A_1 соответствует квадрупольному переходу $1s \rightarrow 3d$ (t_{2g}) поглощающего атома титана, пик A_3 возникает при дипольном переходе из $1s$ в $p-d$ (t_{2g}) гибридизованное состояние соседнего атома титана в результате $3d-4p$ смешивания [207]. A_2 проявляется на спектре аморфного образца и как плечо в низкоэнергетической области пика A_3 на спектре анатаза. Из литературных данных пик A_3 связан с наличием октаэдрически координированного титана, пик A_2 соответствует пяти координированным ионам титана [207]. На спектре аморфного образца интенсивность пика A_2 заметно выше, что может быть связано с присутствием кислородных вакансий в структуре анатаза [207]. Посткраевой диапазон K -края титана (выше 4980 эВ) представлен пиками, которые соответствуют $3s \rightarrow np$ диполь-разрешенным переходам [207], однако в литературе нет однозначного мнения на этот счет [208]. Учитывая все особенности XANES спектров исследуемых образцов, можно заключить, что в образце анатаза находится преимущественно шестикоординированные ионы Ti^{4+} . В аморфном образце присутствует смесь из пяти и шести координированных ионов титана Ti^{4+} .

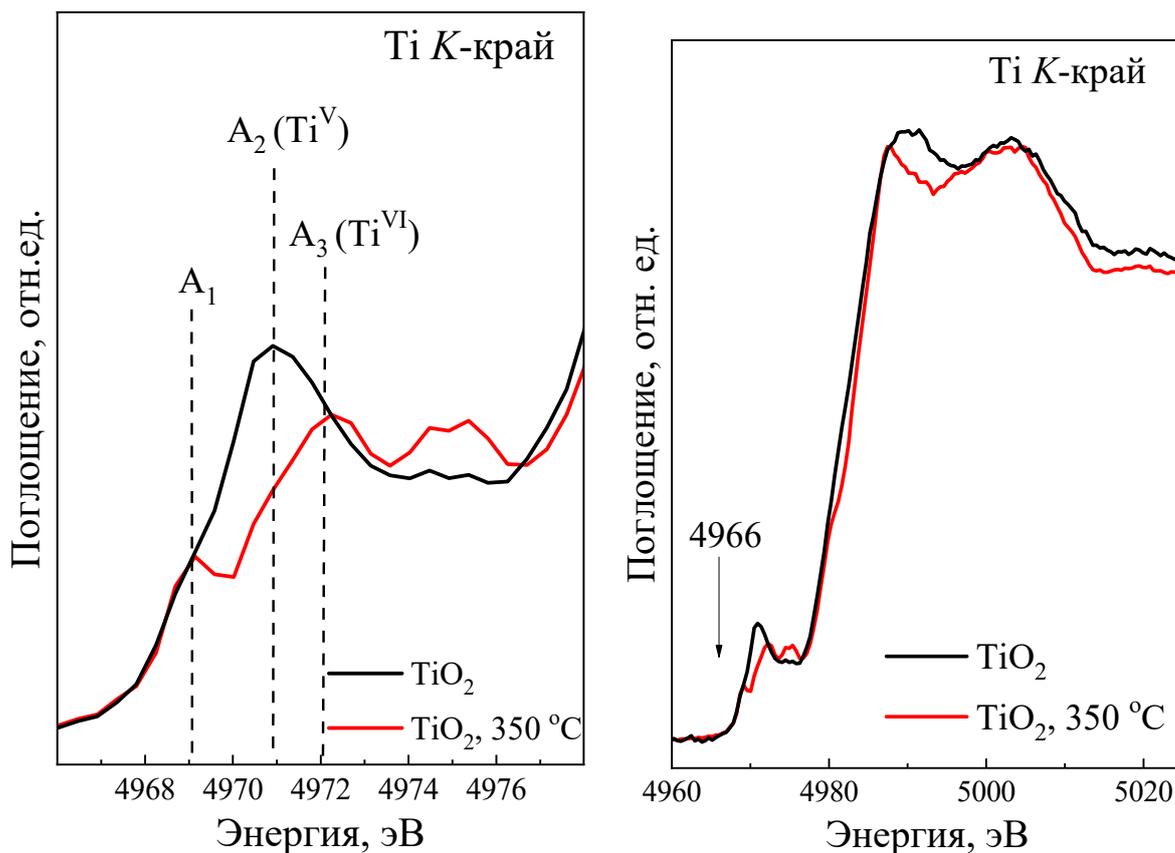


Рисунок 52 – XANES-спектры K -края поглощения Ti исследуемых образцов

Относительное расположение атомов и информация о степени заселенности различных позиций в структуре оксида могут быть получены из анализа кривых Фурье-трансформант EXAFS-спектров K -края поглощения титана (Рисунок 53). Для всех образцов наблюдается пик на $1,4 \text{ \AA}$, что соответствует рассеянию фотоэлектронной волны на атомах первой координационной сферы, и пик на $2,4 \text{ \AA}$, соответствующее расстоянию Ti-Ti во второй координационной сфере титана. Интенсивность этих пиков у аморфного образца меньше, чем у анатаза, что связано с уменьшением координационного числа. Результаты структурного анализа приведены на Рисунке 53 и в Таблице 12. В качестве варьируемых параметров использовались межатомное расстояние R (\AA), координационное число (КЧ) и фактор Дебая-Уоллера σ^2 (\AA^2). Значение фактора амплитуды $S_0^2 = 0,8$ было фиксировано при анализе спектров всех образцов.

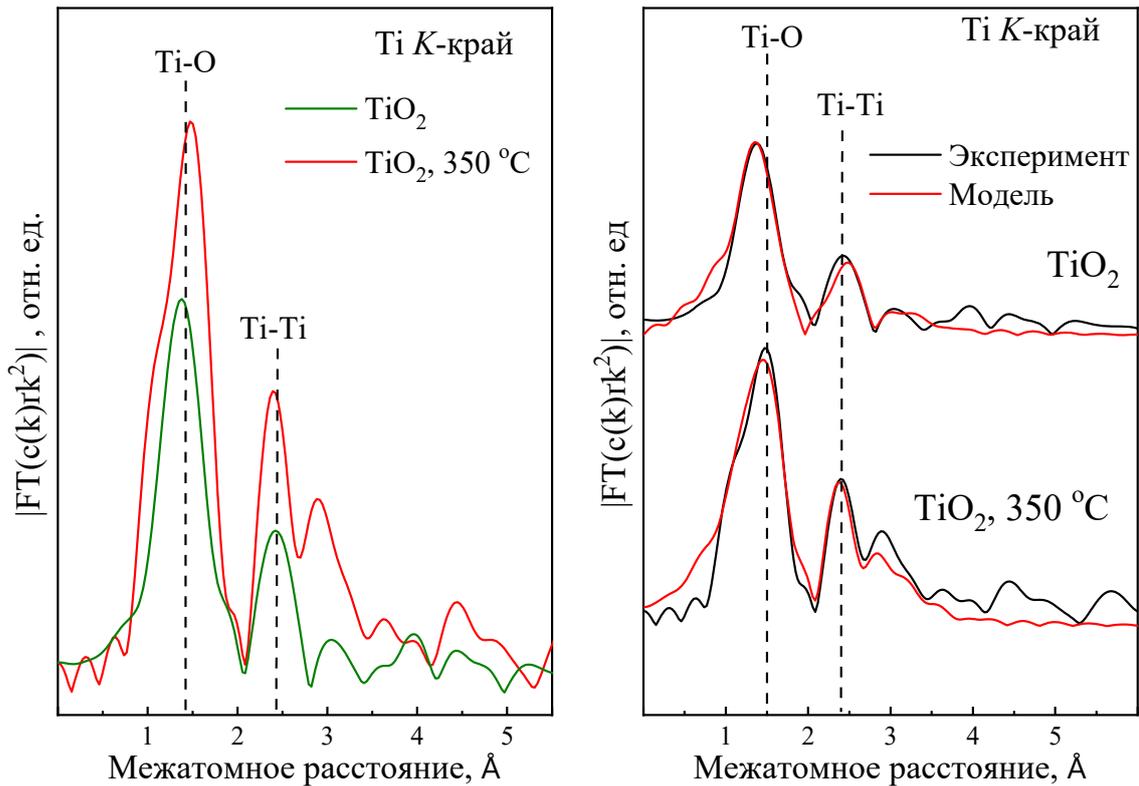


Рисунок 53 – Кривые Фурье-трансформант EXAFS-спектров K -края поглощения Ti (а), экспериментальные и модельные Фурье-трансформанты EXAFS-спектров K -края поглощения Ti исследуемых образцов (б)

Структура анатаза представлена искаженными октаэдрами TiO_6 с двумя координационными сферами Ti-O с расстояниями 1,41 и 2,01 Å. Октаэдры соединены между собой ребрами, так что каждый октаэдр имеет по четыре общих ребра. Расстояния между атомами титана в соседних октаэдрах меньше, чем в рутиле, из-за чего возникает более сильная деформация октаэдров.

Таблица 12 – Структурные параметры: координационное число (КЧ), межатомное расстояние $R=R_0+\Delta R$ (Å) и фактор Дебая-Уоллера σ^2 (Å²), полученные из уточнения экспериментальных EXAFS данных для исследуемых образцов, а также R-фактор соответствия. $S_0^2=0,8$

	Пути	TiO ₂ Anatase icsd 190785	TiO ₂	TiO ₂ , 350 °C
КЧ	Ti-O	4	0	4
	Ti-O	2	2,2	2
	Ti-Ti	2	0,6	1,5

	Ti-Ti	4	0,8	1,9
	Ti-Ti	4	3,2	1,8
	Ti-Ti	8	2,5	3,2
$\sigma^2, \text{Å}^2$	Ti-O	-	0,0028	0,0050
	Ti-Ti	-	0,0046	0,0020
R, Å	Ti-O	1,410	-	1,855
	Ti-O	2,006	1,853	2,032
	Ti-Ti	1,904	2,074	2,053
	Ti-Ti	2,775	3,017	2,983
	Ti-Ti	3,807	3,720	3,749
	Ti-Ti	3,866	3,652	3,761
R-фактор, %			4,3	3,1
Пр. Группа R диапазон		I4 ₁ /amd	1-3,7	1-4,0

Ближайшее расстояние Ti-O увеличивается, так что образуется одна сфера с расстоянием Ti-O примерно 1,9 Å, что указывает на искажение кислородного окружения. Межатомные расстояния в образцах очень близки между собой, однако КЧ по титану и кислороду у аморфного образца намного меньше, чем у анатаза. Можно сделать вывод о том, что в образце оксида титана до отжига присутствует много вакансий в подрешетках кислорода и титана.

4.4. Оптические свойства наночастиц диоксида титана до и после модификации

Спектры диффузного отражения серии образцов TiO₂-НЧ представлены на Рисунках 54-55. Исходные образцы (Рисунок 54, а), полученные в щелочной среде, интенсивнее (до 80 %) отражают свет в диапазоне 340-440 нм по сравнению с полученными в нейтральной (до 65 %) и щелочной (до 35%) средах. Отжиг наночастиц TiO₂ на воздухе при 350 °С приводит к уменьшению отражения до 50 % в диапазоне 360-440 нм.

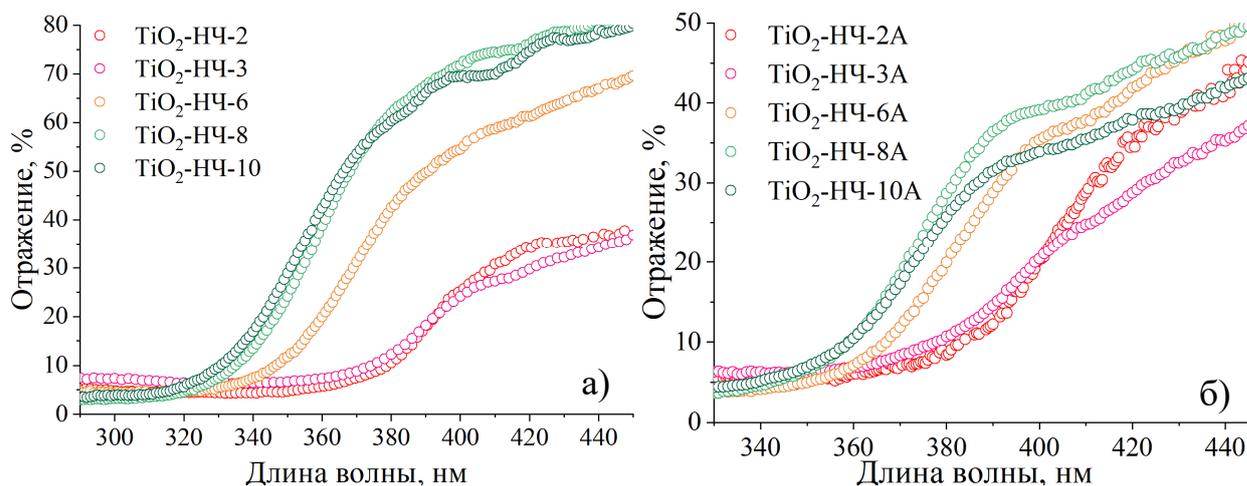


Рисунок 54 – Спектры диффузного отражения синтезированных $\text{TiO}_2\text{-NH}$ при разном значении рН исходного золя до (а) и после (б) отжига на воздухе

Модификация $\text{TiO}_2\text{-NH}$ посредством отжига в атмосфере водорода существенно меняет их оптические свойства: образцы приобретают более темный цвет, вплоть до графитового (при температурах выше $600\text{ }^\circ\text{C}$, Рисунок 46) [209], что, в свою очередь, отражается на спектрах диффузного отражения (Рисунок 55). Отражение в видимой области спектра (400-440 нм) снижается от 70 % в исходном образце до 12 % для $\text{TiO}_2\text{-NH-}800\text{H}_2$ и $\text{TiO}_2\text{-NH-}1000\text{H}_2$.

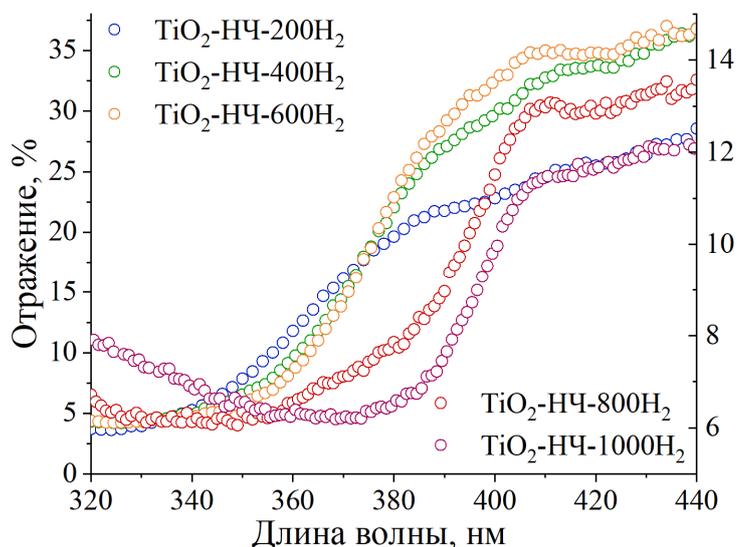


Рисунок 55 – Спектры диффузного отражения $\text{TiO}_2\text{-NH}$, отожженных в атмосфере водорода при 200, 400, 600, 800 и 1000 $^\circ\text{C}$

Спектры оптического поглощения для коммерческих и синтезированных порошков, пересчитанные с использованием функции Кубелка-Мунка (раздел 2.2.3., формула 31) из данных отражения (Рисунки 54-55), представлены на Рисунке 56. Также на Рисунке 56 отмечены диапазоны поглощения с участием кислородных вакансий и ионов $Ti^{3+,2+}$ (см. раздел 3.4) [153].

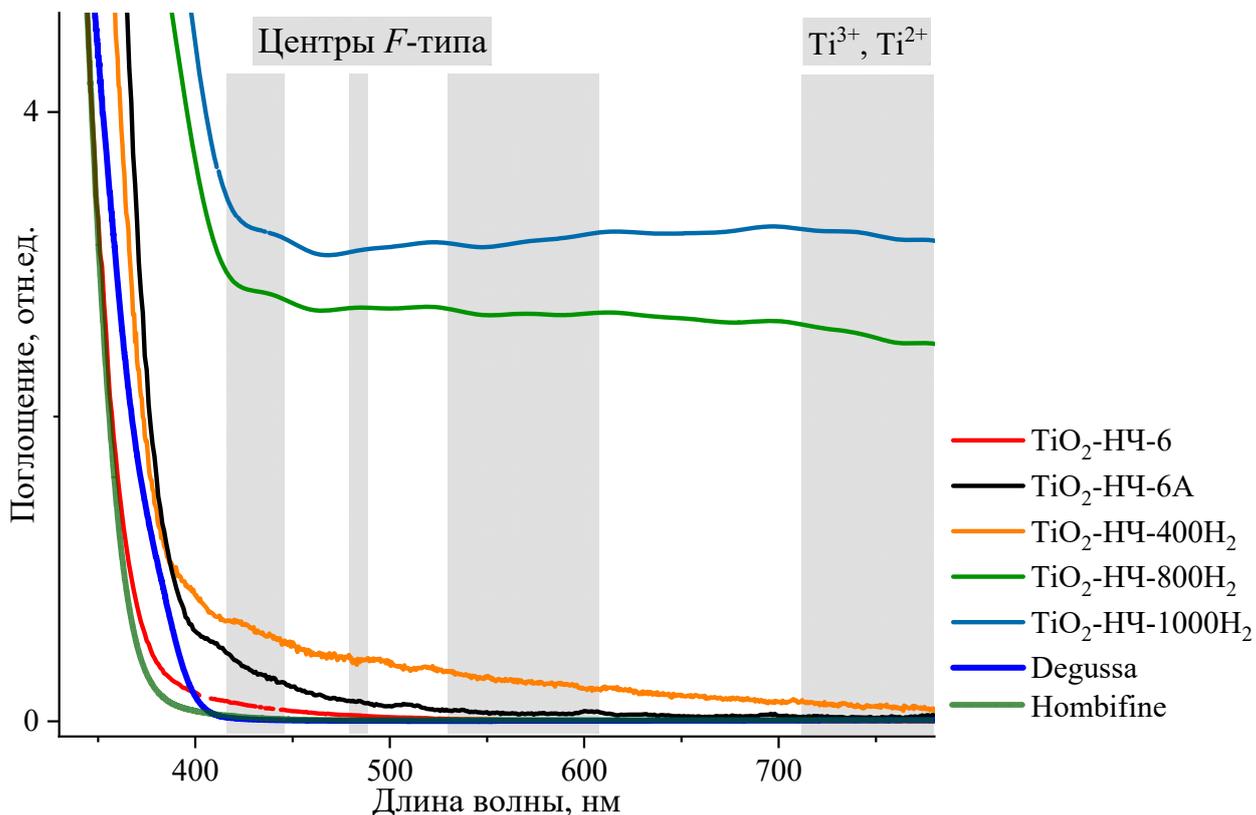


Рисунок 56 – Спектры оптического поглощения для исследуемых нанопорошков TiO_2

Как упоминалось в разделе, посвященном нанотрубкам TiO_2 (см. раздел 3.4.), повышенное поглощение в видимом диапазоне (400-800 нм) связано с наличием дополнительных энергетических состояний в запрещенной зоне, обусловленных центрами $Ti^{3+}-V_O$ на основе кислородных вакансий в различных состояниях и ионов Ti^{3+} . На Рисунке 56 повышенное поглощение в указанной области спектра наблюдается для наночастиц TiO_2 , которые были модифицированы в восстановительной атмосфере водорода, в сравнении с значительно более слабым поглощением у порошков Degussa P25 и Hombifine.

Наибольшее поглощение демонстрируют наночастицы, отожженные при температурах 800 и 1000 °С, обладающие черным цветом (см. Рисунок 46, раздел 4.1.). В работах [173–178,210,211], в том числе, по «черному» диоксиду титана (black TiO₂), полученному золь-гель методом с последующим восстановлением в течении 2 ч в атмосфере водорода при 200 °С, аналогичное поведение объясняется наличием энергетических состояний в запрещенной зоне в диапазоне от 0,7 до 1,4 эВ от уровня дна зоны проводимости, которые обусловлены центрами Ti³⁺-V_O (Рисунок 57).

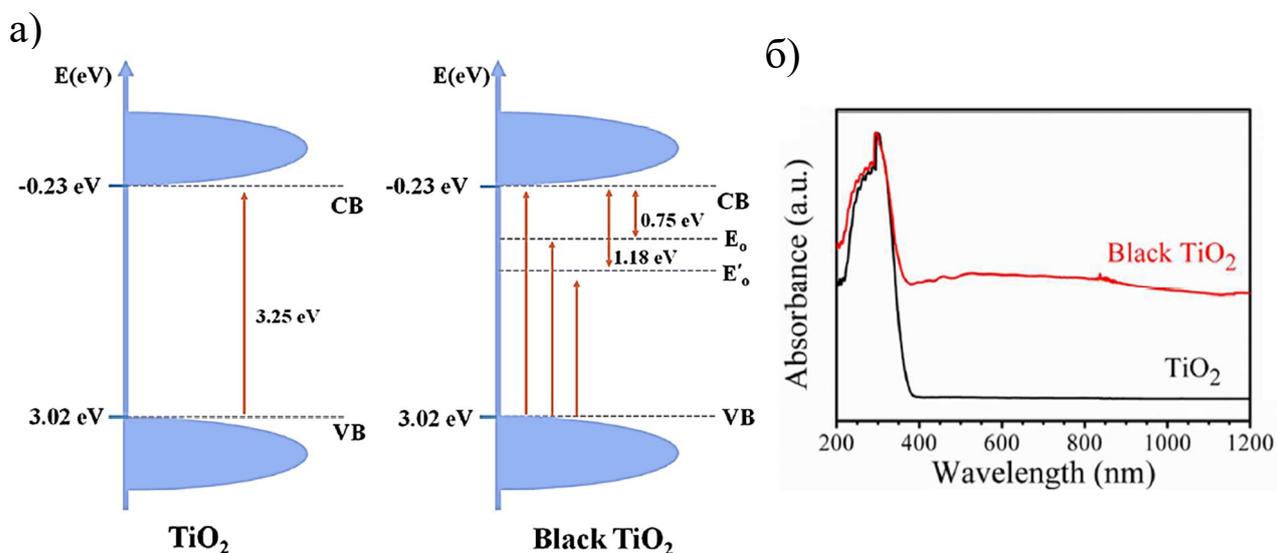


Рисунок 57 – Зонные схемы (а) и спектры оптического поглощения (б) для наноструктур TiO₂ и «черного» TiO₂ [210]

С использованием формализма Кубелка-Мунка (раздел 2.2.3., формула 31) и построения в координатах Тауца (Рисунки 58-59) определена E_g для полученных наночастиц (Таблицы 13-14).

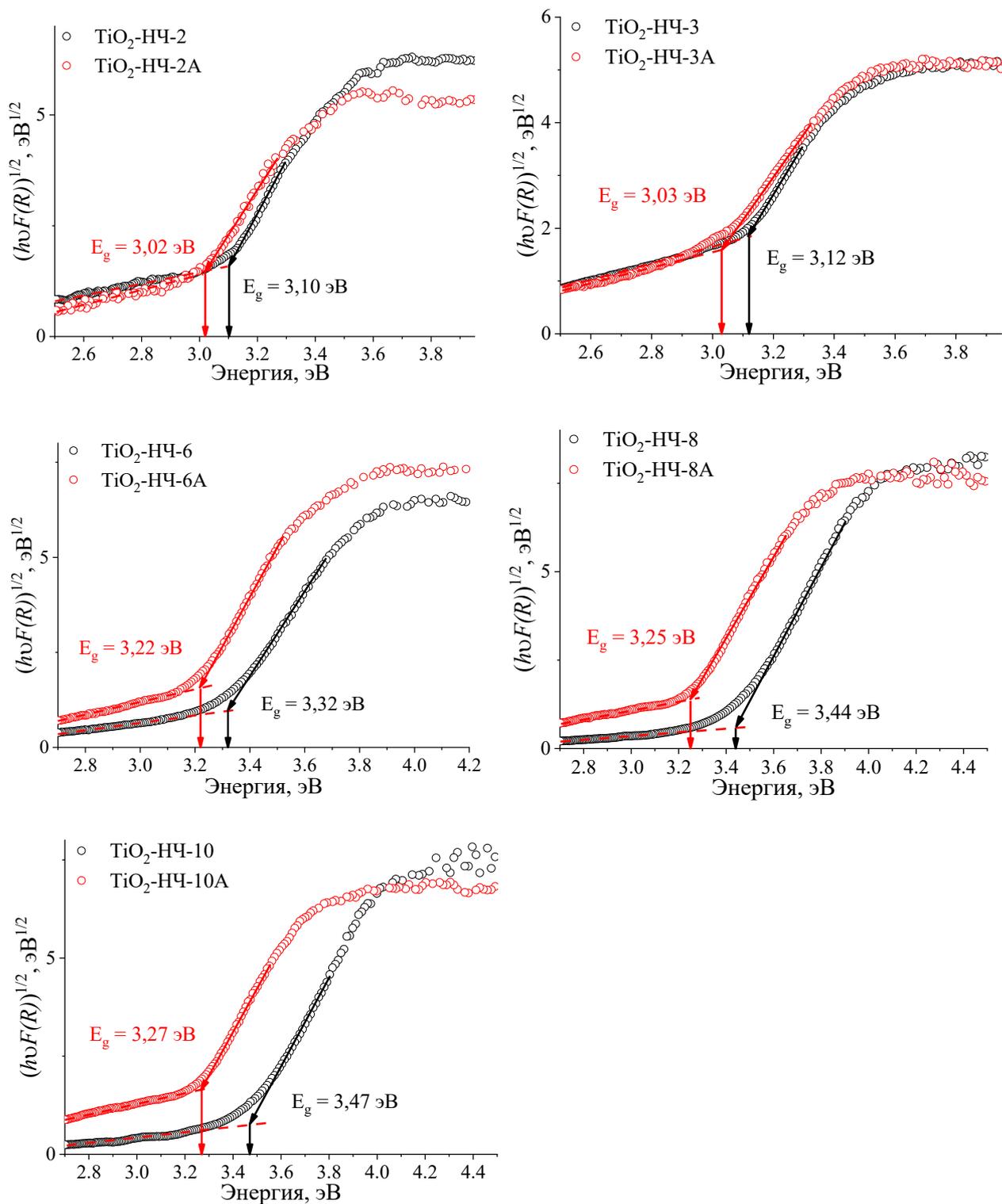


Рисунок 58 – Спектры $\text{TiO}_2\text{-НЧ}$ до и после отжига на воздухе в координатах Тауца. Стрелкой обозначена оценка величины E_g

При варьировании рН исходного золя $E_g = 3,10 \pm 0,10$ эВ для кислой среды, $E_g \approx 3,32 \pm 0,10$ эВ для нейтральной и $E_g = 3,47 \pm 0,10$ эВ для щелочной. Такое

увеличение E_g с повышением pH может быть связано с фазовыми изменениями в кристаллической структуре и содержанием большего количества гидроксогрупп в образцах TiO₂-НЧ-8 и TiO₂-НЧ-10. Отжиг наночастиц на воздухе приводит к уменьшению E_g на 0,08-0,20 эВ в зависимости от исходного образца, полученного при определенном значении pH (Рисунок 58).

Таблица 13 – Ширина запрещенной зоны E_g полученных TiO₂-НЧ

Образец	$E_g, \pm 0,1$ эВ						
	pH=2	pH=3	pH=6	pH=8	pH=10	Hombifine	Degussa
Исходные	3,10	3,12	3,32	3,44	3,47	3,29	3,04
350 °С, на воздухе	3,02	3,03	3,22	3,25	3,27	-	-

Варьирование температуры отжига в водороде от 200 до 1000 °С уменьшает E_g с 3,36 до 3,06 эВ (Таблица 14, Рисунок 59).

Таблица 14 – Ширина запрещенной зоны E_g наночастиц TiO₂-НЧ-6 после отжига в водороде при различных температурах

	200 °С	400 °С	600 °С	800 °С	1000 °С
$E_g, \pm 0,1$ эВ	3,36	3,25	3,24	3,06	3,06

Аналогичные результаты после отжига в водороде изложены также в работах по «черному» диоксиду титана, в которых установлено появление дополнительной полосы оптического поглощения [212–214]. Эта полоса связана с наличием локализованных состояний кислородных вакансий ниже дна зоны проводимости [215–217]. Поглощение в видимой области спектра увеличивается сильнее по сравнению с образцами, модифицированными на воздухе. В результате отжига при повышенных температурах (800-1000 °С) происходит искажение кристаллической решетки и агрегация вакансий, действующих как ловушки. Таким образом, наблюдается более низкая энергия оптического перехода $E_g = 3,06$ эВ.

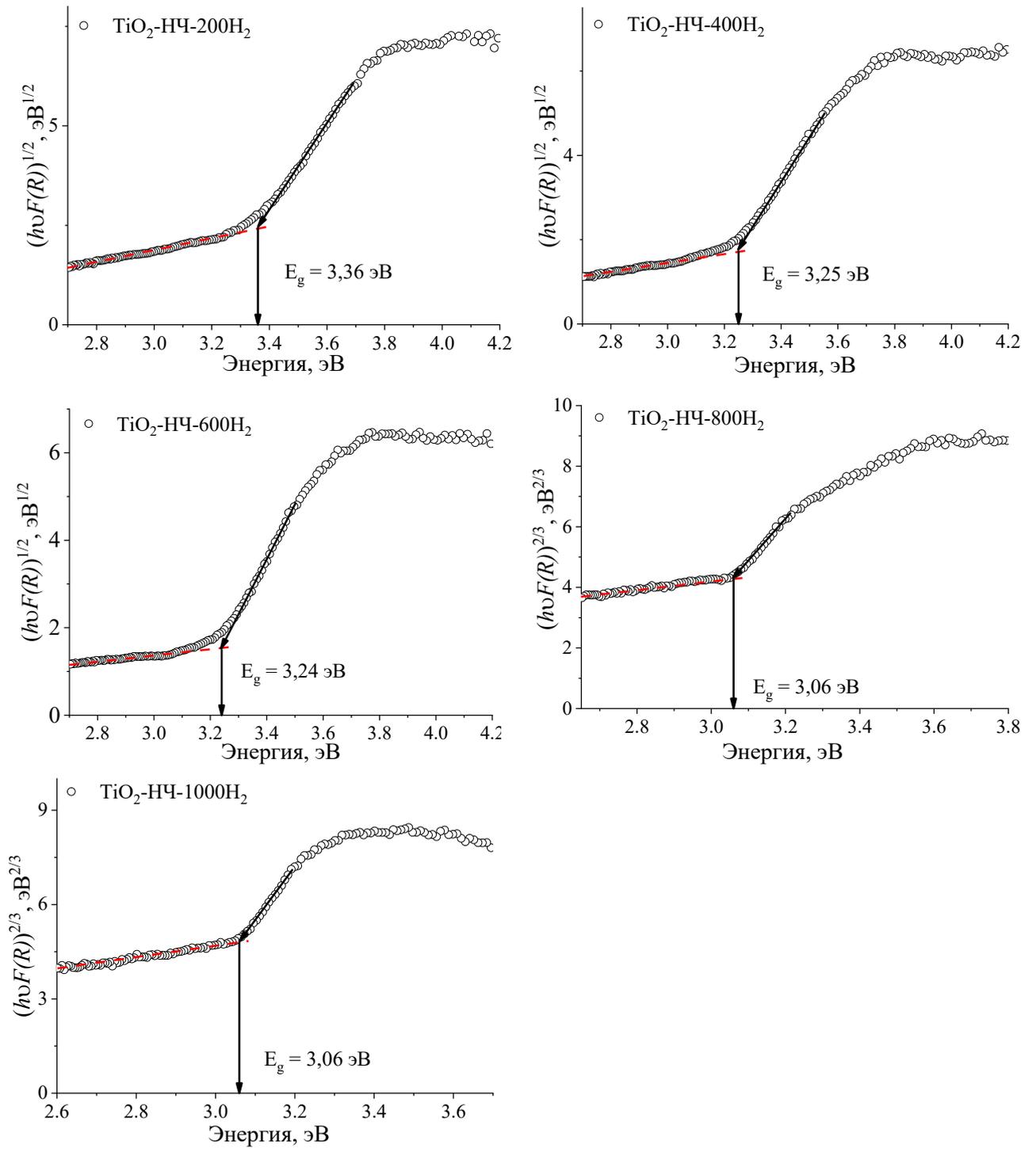


Рисунок 59 – Спектры $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ после отжига в водороде в координатах Тауца. Стрелкой обозначена оценка величины E_g

4.5. Фотовольтаические характеристики наночастиц диоксида титана

Фотовольтаический эффект в образцах TiO_2 -НЧ исследовался по методике, описанной в Главе 2. Спектры сигналов наведенной поверхностной фото-ЭДС представлены на Рисунках 60-61. Абсолютные изменения фото-ЭДС ΔU_{max} в зависимости от длины волны возбуждения для образцов, модифицированных путем отжига на воздухе ($\Delta U_{max} \approx 150$ мВ), почти в два раза выше чем у образцов, отожженных в водороде ($\Delta U_{max} \approx 60 \div 80$ мВ).

После отжига на воздухе серии образцов TiO_2 -НЧ спектры фото-ЭДС имеют схожий вид независимо от рН используемого золя при их синтезе. Сравнивая исследуемые образцы, можно отметить, что наибольшее значение ΔU_{max} проявляется после отжига на воздухе. Это связано с полной кристаллизацией образцов до анатаза и уменьшением концентрации дефектных центров $\text{Ti}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ после отжига на воздухе (см. разделы 4.2, 4.3).

При отжиге в восстановительной атмосфере водорода и при частичной, и при полной кристаллизации в образцах присутствует высокая концентрация указанных дефектных состояний (см. раздел 4.2). На этих оптически активных центрах локализуются носители заряда, уменьшая значение ΔU_{max} . Наибольшее значение ΔU_{max} демонстрирует образец TiO_2 -НЧ-600Н₂, что, вероятно, связано с более эффективным разделением электронно-дырочных пар благодаря полной кристаллизации до фазы анатаза. Низкое значение ΔU_λ говорит о неэффективном разделении фотоиндуцированных электронно-дырочных пар или же их захвате дефектными состояниями. При отжиге 200 °С аморфная структура сохраняется и $\Delta U_{max} \approx 60$ мВ. При повышении температуры до 400 °С – $\Delta U_{max} \approx 40$ мВ. При данной температуре происходит неполная кристаллизация TiO_2 до анатаза. В результате наличия границ в такой двухфазной структуре миграция носителей заряда к поверхности затруднена, поэтому ΔU_{max} меньше, чем в аморфном TiO_2 . При отжиге 600 °С повышается ΔU_{max} до ≈ 80 мВ. Это значение выше, чем у полученного при 200 °С аморфного TiO_2 . Полная кристаллизация образца до анатаза при 600 °С, (см. п. 4.2) с пониженной концентрацией дефектов $\text{Ti}^{3+}-\text{V}_\text{O}$

ведет к более эффективному разделению электрон-дырочных пар и, следовательно, изменению поверхностного заряда.

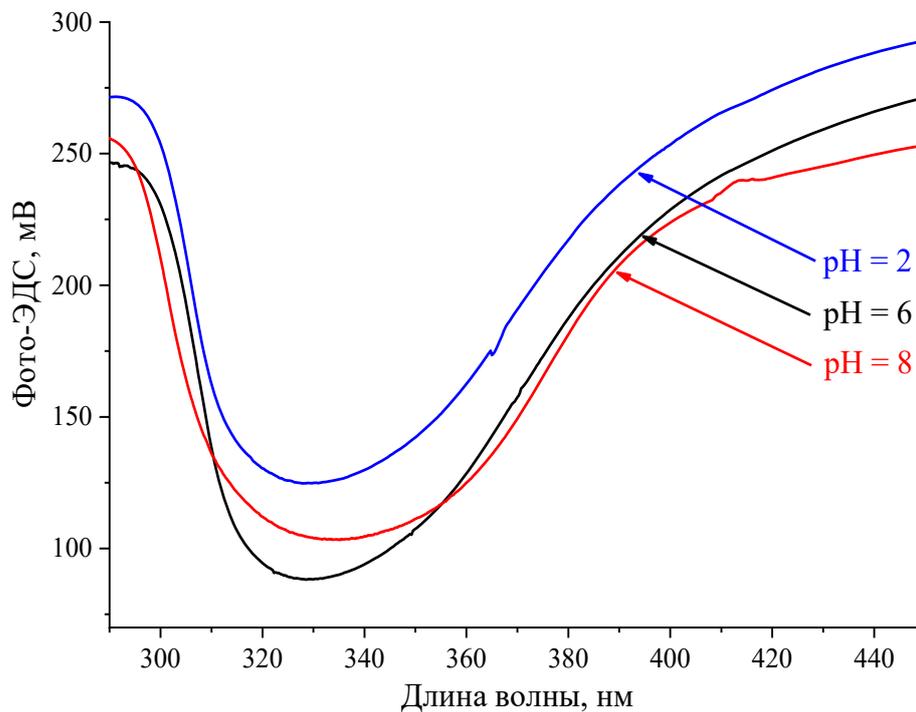


Рисунок 60 – Спектры поверхностной фото-ЭДС образцов TiO₂-НЧ-2А, TiO₂-НЧ-6А, TiO₂-НЧ-8А

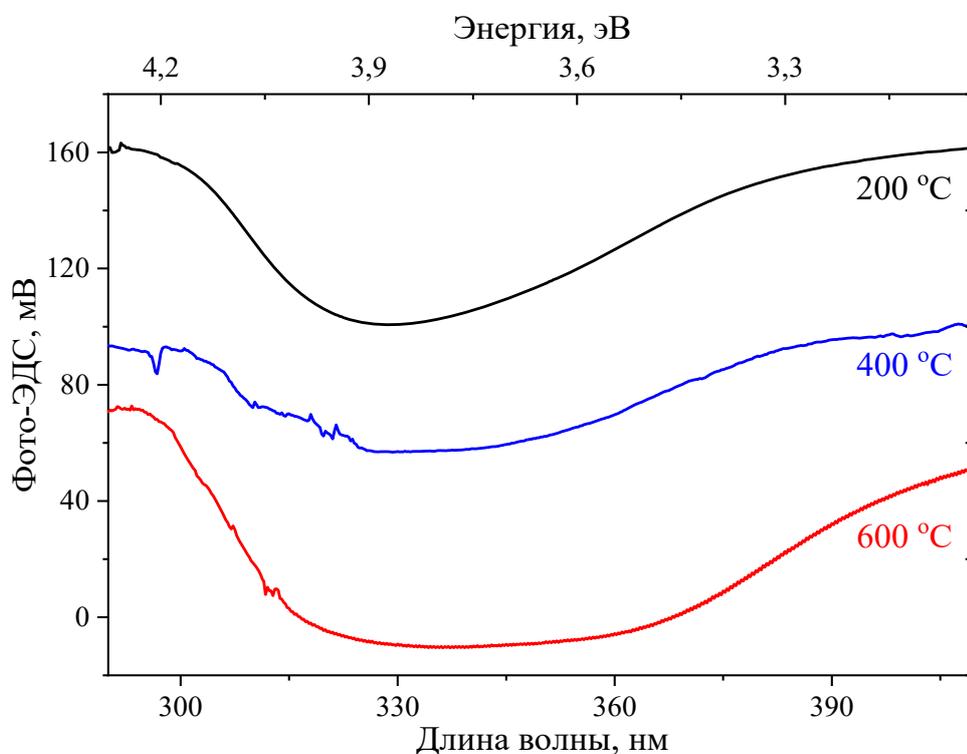


Рисунок 61 – Спектры поверхностной фото-ЭДС образцов TiO₂-НЧ-200Н₂, TiO₂-НЧ-400Н₂, TiO₂-НЧ-600Н₂

Стрелками на Рисунке 62 обозначены значения ширины запрещенной зоны исследуемых образцов, определенных в разделе 4.4.

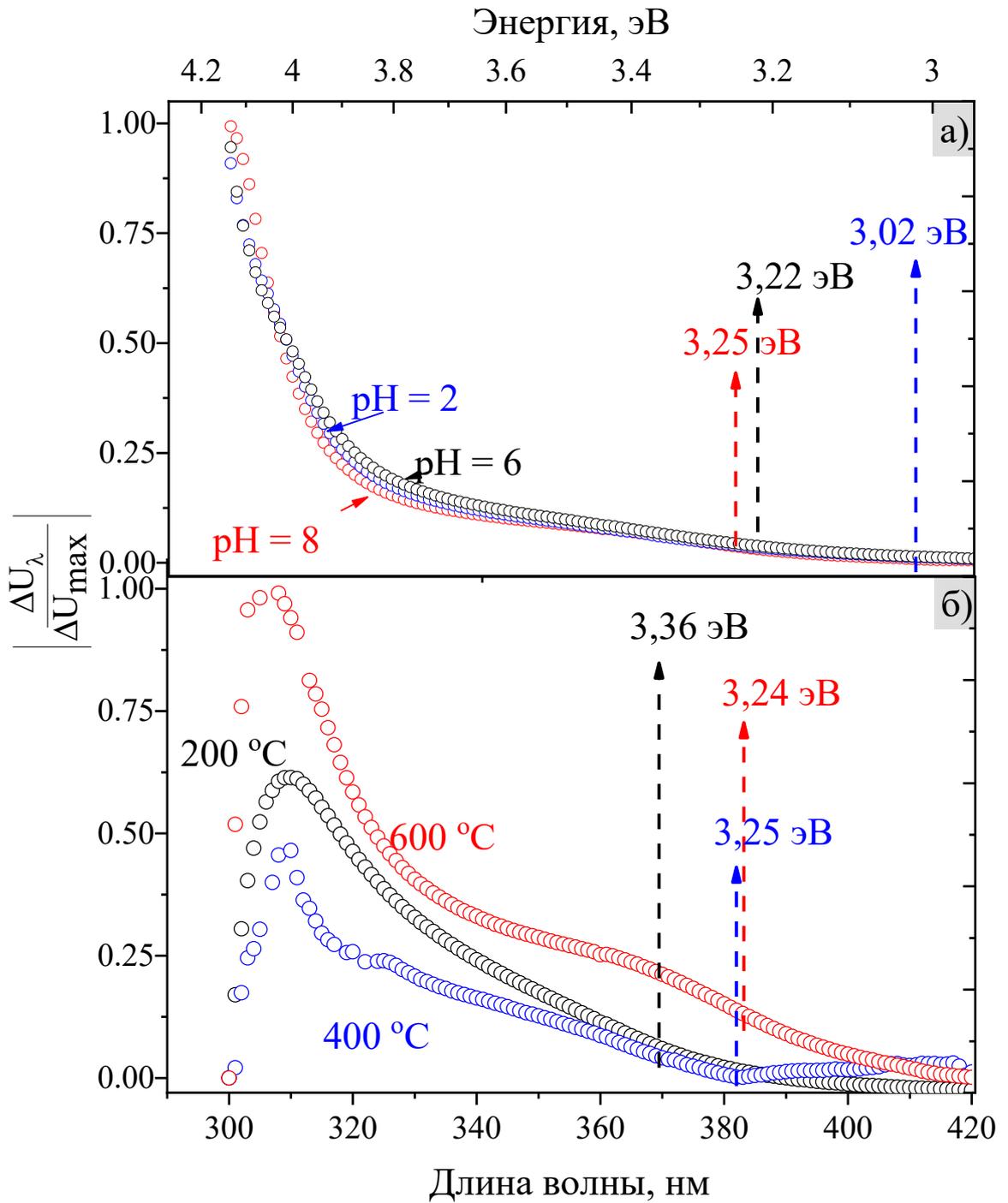


Рисунок 62 – Спектры фото-ЭДС после нормировки образцов (а) $\text{TiO}_2\text{-NЧ-2A}$, $\text{TiO}_2\text{-NЧ-6A}$, $\text{TiO}_2\text{-NЧ-8A}$ и (б) $\text{TiO}_2\text{-NЧ-200H}_2$, $\text{TiO}_2\text{-NЧ-400H}_2$, $\text{TiO}_2\text{-NЧ-600H}_2$

Кроме того, обнаружена линейная взаимосвязь между фото-ЭДС и показателем диффузного отражения образцов на длине волны 430 нм (Рисунок 63) с коэффициентом корреляции Пирсона $r = 0,88$.

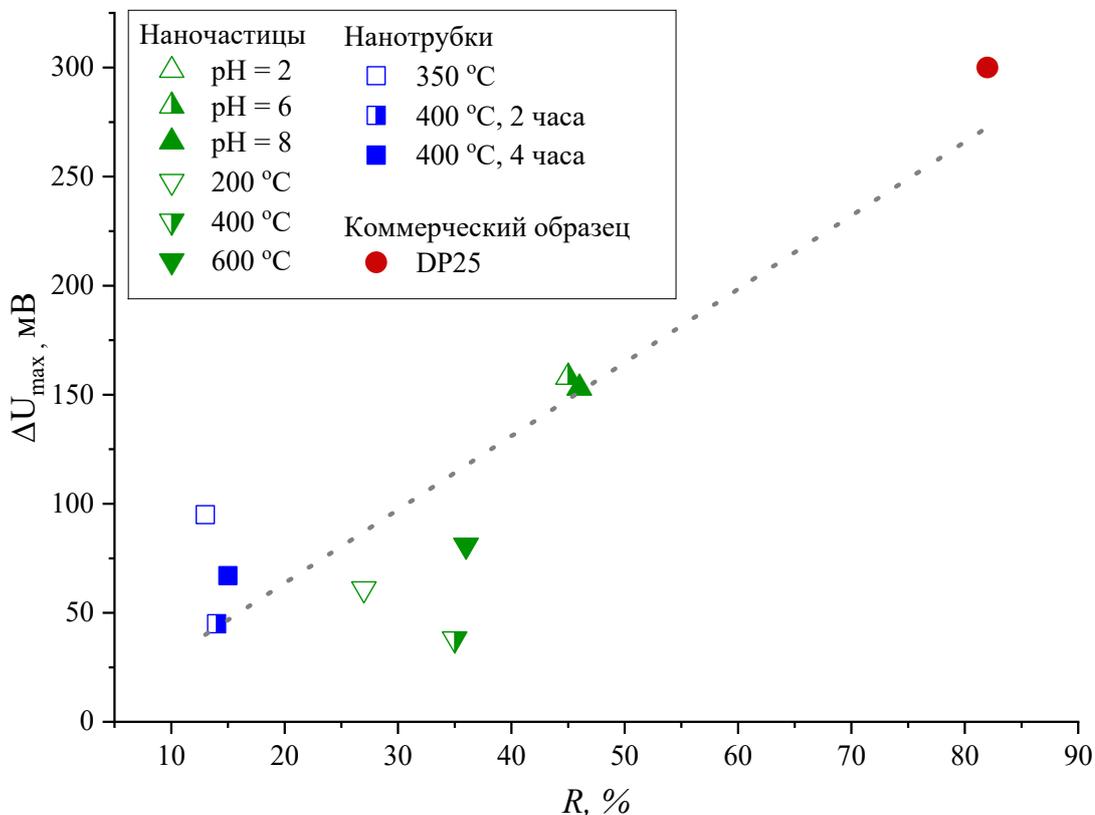


Рисунок 63 – Зависимость сигнала поверхностной фото-ЭДС ΔU_{\max} от показателя оптического отражения R на длине волны 430 нм

Таким образом, структурно-фазовые особенности нанотрубок и наночастиц TiO_2 , которые являются стехиометрическими, характеризуются однофазовым составом, а также относительно невысокой концентрацией дефектных центров захвата на основе $\text{Ti}^{3+}-\text{V}_\text{O}$, существенно влияют на эффективность процессов разделения носителей заряда при межзонном оптическом возбуждении и формировании поверхностной фото-ЭДС. Отметим, что контролируемое изменение поверхностного заряда наноструктур имеет важнейшее значение для оптимизации их фотовольтаических свойств, включая механизмы фотокаталитических преобразований с использованием нестехиометрического диоксида титана.

4.6. Выводы по главе 4

1. Определено, что золь-гель метод позволяет получать наночастицы TiO_2 размером от 3 до 20 нм, формирующиеся в агломераты от 30 до 170 нм. Укрупнение наночастиц происходит с увеличением pH золя от 1 до 10.

2. Выявлено, что температура кристаллизации наночастиц TiO_2 в атмосфере водорода выше, чем в атмосфере воздуха из-за существенного влияния восстановительной атмосферы – образование анатаза происходит при температурах около 400 °С, а рутила около 800 °С.

3. Измерена удельная площадь поверхности S_{BET} наночастиц TiO_2 , которая достигает 300 м²/г. Отжиг на воздухе при 350 °С приводит к уменьшению S_{BET} более чем в два раза в связи с укрупнением наночастиц. При увеличении температуры отжига в атмосфере водорода от 200 до 1000 °С значение S_{BET} значительно уменьшается – вплоть до 1 м²/г.

4. Определена ширина запрещенной зоны полученных аморфных наноструктур TiO_2 по спектрам диффузного отражения (3,1 – 3,47 эВ). Отжиг в атмосфере водорода при повышенных температурах (800-1000 °С) позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны до 3,06 эВ, что связано с переходом в кристаллическую фазу рутила.

5. Проанализированы спектры приращения ΔU_1 поверхностной фото-ЭДС в аморфных и кристаллических наночастиц TiO_2 . Обнаружено, что наночастицы TiO_2 , модифицированные в атмосфере воздуха, имеют более интенсивный сигнал, по сравнению с модифицированными в водороде. Из-за роста концентрации дефектных центров, в том числе $\text{Ti}^{3+}-\text{V}_\text{O}$, в результате отжига в восстановительной атмосфере, появляются дополнительные энергетические состояния, что приводит к локализации возбужденных носителей заряда и ослаблению в 2 раза наблюдаемого сигнала фото-ЭДС.

6. Обнаружена прямая линейная корреляция спектров фото-ЭДС с показателем диффузного отражения образцов (коэффициент корреляции Пирсона $r = 0,88$), что также подтверждает эффективность разделения электрон-

дырочных пар и изменения поверхностного заряда при условии, что структура является стехиометрической и характеризуется низкой концентрацией дефектных центров $Ti^{3+}-V_O$, с участием которых протекают процессы захвата возбужденных носителей заряда.

ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУР ДИОКСИДА ТИТАНА В ФОТОКАТАЛИЗЕ

В данной Главе рассмотрены варианты практического применения полученных наноструктур диоксида титана в фотокатализе, а именно в реакциях окисления органических веществ, выделения водорода и синтеза новых органических соединений. Выполнено сравнение результатов применения для данных приложений полученных образцов TiO_2 с нанопорошками Degussa P25 и Nombifine.

5.1. Окисление органических веществ

Средняя каталитическая активность $\text{p-TiO}_2\text{-NT}_1\text{-120}$ составляет приблизительно $4,2 \pm 0,8$ мкмоль/(мин·г), что более чем в 2 раза выше по сравнению с Degussa P25 (Таблица 15) [113]. Повышение активности связано не только с увеличением на 35 % удельной площади поверхности $\text{TiO}_2\text{-NT}$ (74 ± 8 м²/г) по сравнению с P25 (55 ± 5 м²/г). Анализ спектров диффузного отражения пленок позволяет предположить, что столь выраженное повышение активности является результатом более эффективного поглощения света видимого диапазона образцом благодаря его нестехиометрии вблизи границы раздела нанотрубок с металлической подложкой [42,47,48].

Численное сравнение каталитической активности различных материалов (Таблица 15) показывает, что полученные в данной работе $\text{p-TiO}_2\text{-NT}_1\text{-120}$, являются более эффективными, чем другие известные из литературы материалы. Некоторые более сложные и дорогие материалы (например, 10 % $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$) более активны для окисления ацетона, а $(\text{Au}@\text{Ag})@\text{Au}/\text{TiO}_2$ и $\text{Au}@\text{Ag}/\text{TiO}_2$ более активны для окисления изопропанола (Таблица 15).

Несмотря на хорошую каталитическую активность $p\text{-TiO}_2\text{-HT}_1\text{-120}$ в реакции окисления по сравнению с другими, известными в литературе фотокатализаторами, был произведен отжиг образцов в атмосфере воздуха при различных температурах: 200, 300, 400, 500 и 600 °C (Таблица 1) для создания кристаллических модификаций анатаза и рутила, поскольку кристалличность является важным требованием для высокой фотокаталитической активности TiO_2 [96,151,218].

Если сравнить полученные образцы, то наибольшая активность наблюдается у $p\text{-TiO}_2\text{-HT}_2\text{-500A}$ (Рисунок 64). Аморфный $p\text{-TiO}_2\text{-HT}_1\text{-120}$ обладает большой концентрацией кристаллических дефектов, что способствует рекомбинации электронов и дырок, и тем самым приводит к пониженной фотокаталитической активности [76].

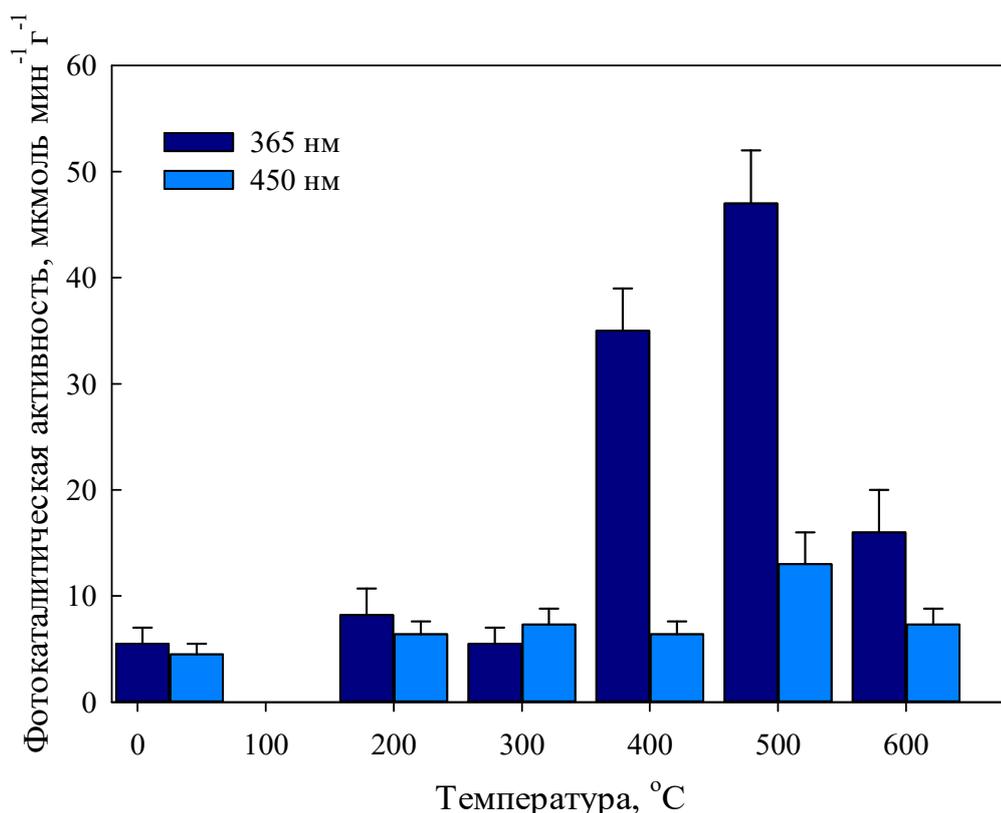


Рисунок 64 – Фотокаталитическая активность $p\text{-TiO}_2\text{-HT}_1\text{-120}$ до и после отжига при различных температурах

Образование анатаза во время отжига при 200-500 °C (Рисунок 64) приводит к повышению фотокаталитической активности. Как следует из Таблицы 15, $p\text{-TiO}_2\text{-HT}_1\text{-120}$

TiO₂-HT₂-500A имеет самую высокую фотокаталитическую активность при облучении светом видимого диапазона. Эта активность в 3–4 раза выше, чем соответствующее значение для Degussa P25. Повышенная активность, вероятно, связана с большой площадью поверхности и разупорядочением преобладающей фазовой структуры анатаза. Повышение температуры отжига до 600 °С снижает активность фотокатализатора. Такое поведение связано с изменениями структуры и образованием фазы рутила, которая обычно имеет более низкую фотокаталитическую активность в реакциях разложения органических веществ [76].

Таблица 15 – Численное сравнение ранее опубликованных каталитических активностей с данными, полученными в настоящем исследовании

Фотокатализатор	Субстрат	T, °С	Источник света	Фильтр	W (CO ₂)±10%, мкмоль мин ⁻¹ г ⁻¹	W(CO ₂), мкмоль мин ⁻¹	Ссылка	
Органические соединения								
п-TiO₂-HT₁-120	ацетон	40	450 нм LED, 4,5 мВт/см ²		4,2	0,005 для 1,1 мг		
п-TiO₂-HT₂-200A					6,4			
п-TiO₂-HT₂-300A					7,3			
п-TiO₂-HT₂-400A					6,4			
п-TiO₂-HT₂-500A					13			
п-TiO₂-HT₂-600A					7,3			
TiO₂-HT/CdS-1					8			
TiO₂-HT/CdS-2					7			
TiO₂-HT/CdS-3					20			
Degussa P25 TiO ₂					2,0	0,018 для 9,0 мг		
Kronos vlp7000					3,9	0,035 для 9,0 мг		
Hombifine					1			
п-TiO₂-HT₁-120					365 нм LED, 4,5 мВт/см²	5,5		
п-TiO₂-HT₂-200A						8,2		
п-TiO₂-HT₂-300A						5,5		
п-TiO₂-HT₂-400A	35							
п-TiO₂-HT₂-500A	47							

п-TiO₂-HT₂-600A					16		
TiO₂-HT/CdS-1					47		
TiO₂-HT/CdS-2					28		
TiO₂-HT/CdS-3					33		
Degussa P25 TiO ₂					129		
Kronos vlp7000					134		
Hombifine					151		
CQDs/Bi ₂ WO ₆					0,4	0,008	
Bi ₂ WO ₆		25	500 Вт Xe лампа, 400 мВт/ см ²	> 420 нм	0,2	0,004	[143]
10% UO ₂ (NO ₃) ₂ /TiO ₂		40	1000 Вт Xe лампа, 17 мВт/см ²		7,5	0,113	[144]
5% UO ₂ (NO ₃) ₂ /TiO ₂	3,0				0,045		
(Au@Ag)@Au/Ti O ₂	изопропа нол	25	500 Вт Xe лампа, 30 мВт/ см ²	> 440 нм	13	0,002	[145]
Au@Ag/TiO ₂					7,0	0,001	
BiO(ClBr) _{0,375} I _{0,25}		25	500 Вт Xe лампа, 30,5 мВт/см ²	400 нм < λ < 800 нм	0,08	0,008	[219]
BiO(ClBr) _{0,5}	0,04				0,003		
Красители							
WO ₃ @TiO ₂ - нанотрубки@WO 3		25	250 Вт при 420 нм Xe лампа		0,3	0,017	[220]
C-TiO ₂ нанотрубки	RhB	20	500 Вт галогенн ая лампа	> 420 нм	0,4	0,023	[221]
TiO ₂ нанотрубки		25	1000 Вт Xe-Hg лампа	-	0,1	0,0008	[222]
ZnFe ₂ O ₄ -TiO ₂ нанотрубки	АОП	30	500 Вт галогенн ая лампа	> 400 нм	-	0,0006	[223]
GO-Ag-TiO ₂ нанотрубки	МВ	25	500 Вт галогенн ая лампа		-	0,002	[224]
TiO ₂ нанотрубки			УФ-лампа (λ= 365 нм)	-	4·10 ⁻⁶	[225]	

TiO ₂ нанотрубки	Orange G		УФ-лампа ($\lambda = 254$ нм)		2,4	-	[226]
TiO ₂ нанотрубки	AO7	25	УФ-лампа ($\lambda = 325$ нм)		-	0,0006	[227]
TiO ₂ нанотрубки	MB	20	УФ-лампа ($\lambda = 325$ нм)			0,0007	[228]
GR-TiO ₂ нанотрубки	Алахлор (гербицид)	25	Хе лампа	-	-	0,1	[229]

Повышенная фотокаталитическая активность TiO₂ в фазе анатаза по сравнению с рутилом вызвана более высоким уровнем Ферми у анатаза, меньшей способностью адсорбировать кислород и более высокой степенью гидроксирования [230]. Подобные результаты ранее наблюдались для фотокаталитического окисления красителя АО7 в водном растворе под УФ ($\lambda = 325$ нм): авторами было показано, что наибольшая активность наблюдается у нанотрубок, отожженных при 450 °С, которые имеют только фазу анатаза. Отжиг при 550 °С привел к образованию следов рутила, что вызвало значительное снижение скорости разложения красителя АО7 [151]. Напротив, авторы [76] сообщили, что смесь анатаза и рутила обладает высокими фотокаталитическими характеристиками при разложении 2,3-дихлорфенола в водном растворе под УФ. Анатаз обладает лучшей фотоактивностью, чем рутил, при этом имеет большее значение E_g (3,2 эВ для анатаза и 3,0 эВ для рутила) [231]. Следовательно, для рутила можно ожидать лучшей активности при облучении светом видимого диапазона, однако в рутиле происходит более быстрая рекомбинация пар e^-/h^+ , что снижает его фотоактивность [232].

Также проведено исследование активности в условиях каталитической реакции окисления полученных структур TiO₂-НТ/CdS/TiO₂ [122]. Максимальная фотокаталитическая активность (20 мкмоль СО₂ на грамм фотокатализатора в час) при облучении светом видимого диапазона с длиной волны 450 нм была продемонстрирована структурой TiO₂-НТ/CdS/TiO₂ (Таблица 15). Полученный результат значительно превышает значения для коммерческих образцов TiO₂, даже Kronos vlp7000, который активен при облучении светом видимого диапазона. В случае процесса окисления ацетона светом

ультрафиолетового диапазона наибольшая активность была достигнута в случае $n\text{-TiO}_2\text{-HT}_1\text{-120}$ и структуры $\text{TiO}_2\text{-HT/CdS/TiO}_2$. Кроме того, была исследована стабильность синтезированных фотокатализаторов. Результаты по активности от времени указывают на необратимое ухудшение активности при облучении светом в видимом диапазоне. В этом случае скорость окисления ацетона падает в среднем в 1,5-2 раза за два часа. При облучении светом ультрафиолетового диапазона фотокатализаторы более стабильны: активность снижается на 10-15 % через два часа, а затем становится неизменной. Также, в видимом диапазоне происходит частичное окисление сульфида кадмия до сульфата кадмия одновременно с окислением субстрата, что снижает фотокаталитическую активность. Во время окисления под ультрафиолетовым излучением активным компонентом катализатора является диоксид титана, который не подвергается фотокоррозии в условиях эксперимента.

На Рисунке 65 приведены показатели фотокаталитической активности $W(\text{CO}_2)$ для различных образцов в зависимости от доли поглощенного ими света ($A = 1 - R, \%$) с длиной волны 450 нм.

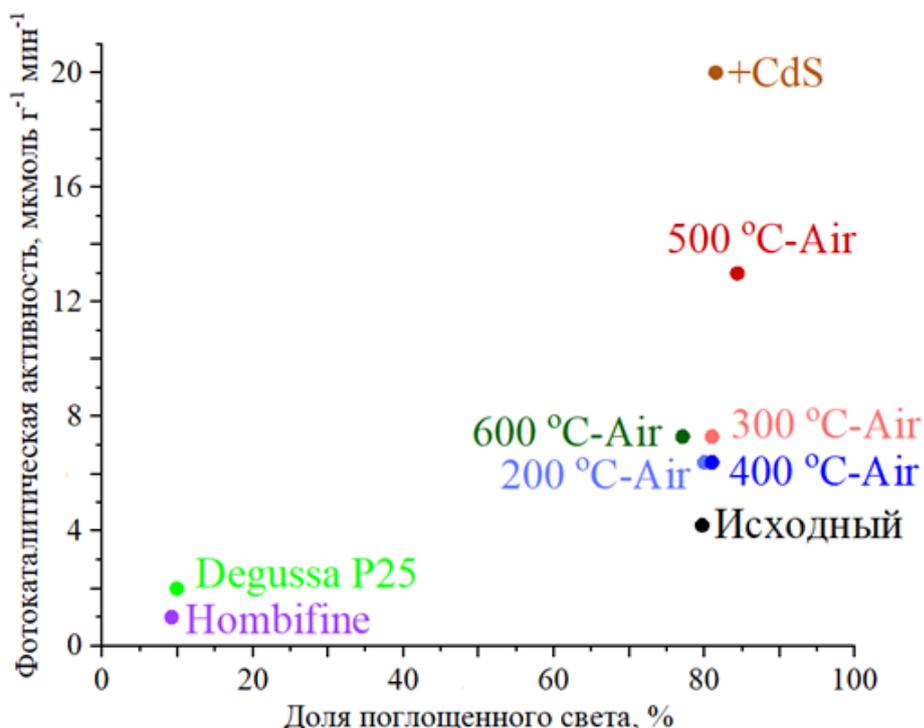


Рисунок 65 – Фотокаталитическая активность $W(\text{CO}_2)$, $\mu\text{моль г}^{-1} \text{мин}^{-1}$ образцов в зависимости от доли поглощенного света с длиной волны 450 нм

Данные получены из спектров диффузного отражения, см. разд. 3.4. Видно, что у образцов, характеризующихся более высокими значениями A , фотокаталитическая активность выше. Величина A для нанотрубок в исходном состоянии, после отжига при температурах 200-600 °С и модифицированных наночастицами CdS находится в диапазоне от 80 до 85 % (Рисунок 65). При этом значения W (CO_2) меняются от 4 до 20 мкмоль г^{-1} мин^{-1} . Для коммерческих порошков Degussa P25 и Hombifine A $\approx 10\%$, а их активность W (CO_2) составляет 2 и 1 мкмоль г^{-1} мин^{-1} , соответственно.

5.2. Выделение водорода

Выполнено исследование механизмов активности м-TiO₂-НТ в условиях каталитического выделения водорода, результаты которого представлены в Таблице 16 [114].

Таблица 16 – Результаты каталитической реакции выделения водорода

№	Описание образца	W, мкмоль H ₂ /мин	
1	0,6% Pt/ м-TiO ₂ -НТ	0,036 ± 0,002	
2	0,6% Pt/ м-TiO ₂ -НТ-350А	0,17 ± 0,02	
3	0,6% Pt/ м-TiO ₂ -НТ-350А с добавлением 0,1 М NaOH в субстрат	0,06 ± 0,01	
4	0,6% Pt/ м-TiO ₂ -НТ-350А, циклическое получение водорода	1 цикл	0,21 ± 0,02
		2 цикл	0,17 ± 0,02
		3 цикл	0,12 ± 0,01
		4 цикл	0,03 ± 0,01

Результаты эксперимента на м-TiO₂-НТ показали ожидаемо низкий результат количественного значения выделяемого водорода: $W = 0,036$ мкмоль H₂/мин. Целенаправленное изменение структуры из аморфной в кристаллическую фазу

анатаза существенно повысило их активность до $W = 0,21 \pm 0,02$ мкмоль H_2 /мин (Рисунок 66). Таким образом, отжиг приводит к 6-кратному увеличению активности образца м- TiO_2 -НТ-350А.

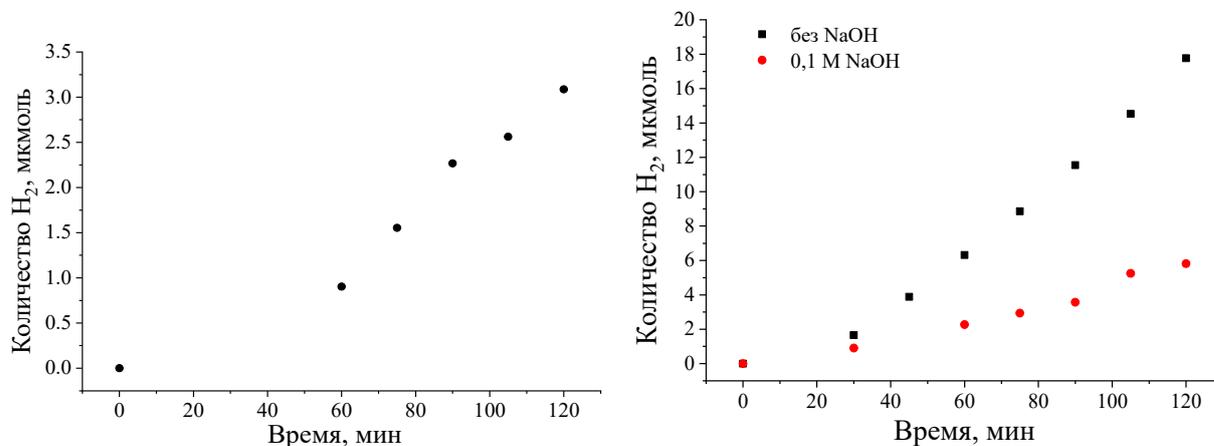


Рисунок 66 – Зависимость количества выделенного водорода от времени:
а) 1% Pt/ м- TiO_2 -НТ б) 1% Pt/ м- TiO_2 -НТ-350А

Эксперименты по циклическому выделению водорода в течение 1,5 ч проводились на платиносодержащих м- TiO_2 -НТ (1% Pt/ TiO_2 -НТ). После каждого цикла реакцию суспензию продували аргоном. Согласно экспериментальным данным, количество выделяющегося водорода уменьшается с каждым циклом. Как показано на Рисунке 67, в 4-м цикле количество выделяющегося водорода уменьшается почти в 7 раз.

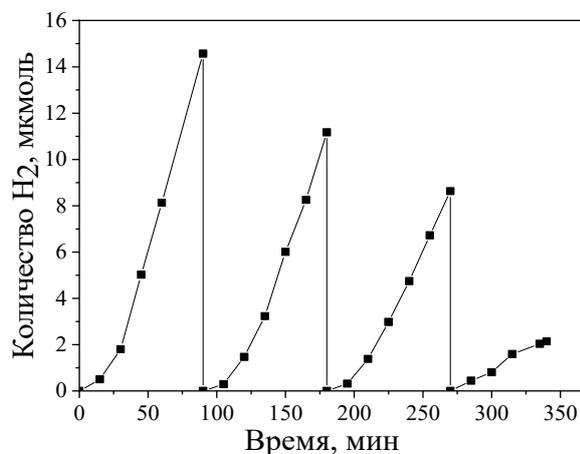


Рисунок 67 – Зависимость количества выделенного водорода от времени на протяжении 4 циклов выделения H_2

Исследование фазового состава поверхности катализатора Pt/m-TiO₂-НТ после проведения каталитических реакций выделения водорода методом РФА показало, что фазовый состав катализаторов остается стабильным в ходе экспериментов. Для объяснения причин дезактивации нанотрубок были получены РФЭС-спектры образцов до и после экспериментов по выделению водорода. Основными изменениями в составе поверхности фотокатализаторов являются уменьшение мольной доли платины и увеличение мольной доли кислорода на поверхности фотокатализаторов. Таким образом, согласно реакционной активности выделения водорода и данным РФЭС поверхности катализатора после проведения экспериментов, можно предположить, что фотокатализатор окисляется в результате реакции, о чем свидетельствует повышенное содержание кислорода, приводящее к снижению фотокаталитической активности катализатора на основе нанотрубок. Уменьшение мольной доли платины может свидетельствовать об агломерации металлических частиц, что также приводит к снижению фотокаталитической активности.

Таким образом, фотокаталитическая активность m-TiO₂-НТ-350А в реакции окисления этанола в воде под действием ультрафиолета оказалась в 6 раз выше активности исходных аморфных нанотрубок TiO₂.

5.3. Синтез новых органических веществ

Для оценки эффективности полученных золь-гель методом TiO₂-НЧ в качестве фотокатализатора в реакциях дегидрогенативного кросс-сочетания было выбрано окислительное аэробное S_N^H кросс-сочетание акридина с индолом [116,121,202]. Для соответствия требованиям «зеленой» химии в качестве окислителя используется кислород воздуха, а побочным продуктом реакции выступает вода. Ранее [233,234] было показано, что окислительные системы: кислород воздуха/наноразмерный TiO₂/облучение светом УФ диапазона и

кислород воздуха/композитный материал CdS/TiO₂/облучение светом видимого диапазона позволяют в мягких условиях проводить окислительные сочетания нуклеофильных реагентов с широким набором азиновых субстратов. Данным методом би(гетеро)арилы, используемые в биотестировании, получают с высокими выходами и избирательностью [235–239]. Кроме того, получаемые соединения и их производные имеют противо -опухолевый, -грибковый, -микробный эффект [240–242]. Однако при большом количестве опубликованных экспериментальных работ, роль катализаторов в таких реакциях изучена еще очень слабо [234–236].

В связи с этим, полученные TiO₂-НЧ (Таблица 2) были проанализированы в реакции окислительного S_N^H кросс-сочетания акридина с индолом, в результате которой образуется 9-(индол-3-ил)акридин (Рисунок 68а).

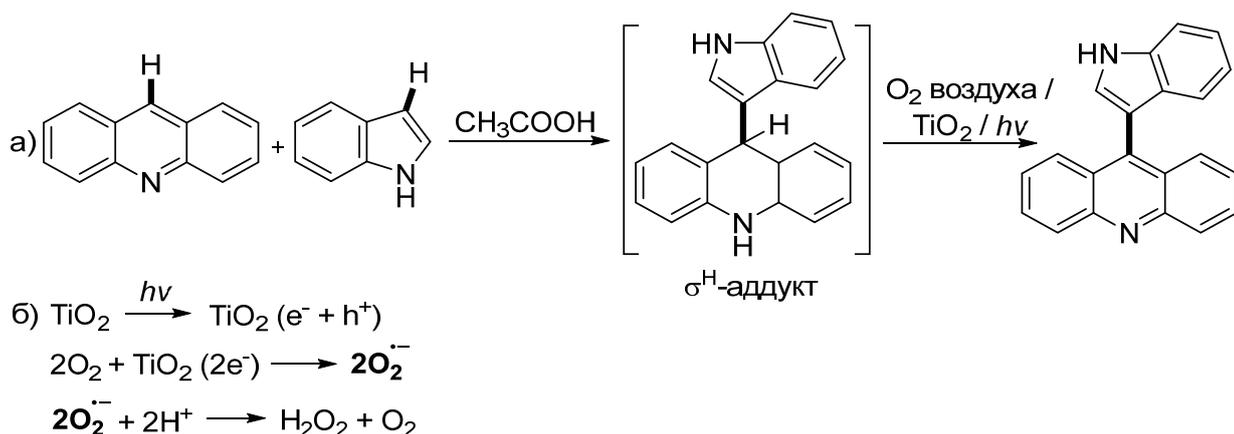


Рисунок 68 – Фотоиндуцированное окислительное сочетание: дегидрогенативное кросс-сочетание акридина с индолом в присутствии катализатора TiO₂ при облучении (а); образование супероксидных анион-радикалов на поверхности TiO₂ (б)

Исходя из предполагаемого механизма, при сочетании акридина с индолом в кислой среде образуется σ^H -аддукт, который ароматизуется благодаря окислительной системе O₂/TiO₂. На поверхности диоксида титана при воздействии светом генерируется электронно-дырочная пара e⁻/h⁺ (Рисунок 68б). Электроны приводят к созданию радикала O₂^{•-}, выступающим сильным окислителем в данной реакции.

Для аттестации полученного 9-(индол-3-ил)акридина в результате реакции акридина с индолом при наличии фотокатализатора TiO_2 применяли ЯМР ^1H -спектроскопию. Абсолютная погрешность измерений до 10%. Результаты экспериментов хорошо согласуются и коррелируют с литературными данными [234].

Реализованные реакции показали выход продукта от 50 до 62 % в зависимости от используемого фотокатализатора TiO_2 -НЧ. Выход продукта в данной реакции с облучением, но без использования синтезированного фотокатализатора составляет 16 %, а без облучения продукт реакции не образуется, что подтверждает влияние фотокатализатора TiO_2 при образовании 9-(индол-3-ил)акридина. Порошки Degussa P25 и Nombifine также демонстрируют образование 9-(индол-3-ил)акридина в количестве 32 и 60%, соответственно, что свидетельствует о высокой конкурентной способности синтезированного золь-гель методом TiO_2 -НЧ в описанной реакции.

Поскольку полученные TiO_2 -НЧ показали выход продукта реакции около 50 %, сравнимый с величиной выхода промышленных порошков Degussa P25 и Nombifine, было принято решение модифицировать диоксид титана при отжиге в атмосфере водорода для повышения его фотокаталитической эффективности путем создания структурных дефектов.

Выход продукта реакции при участии всех полученных TiO_2 -НЧ после их термообработки в водороде был в диапазоне от 35 до 78 %. Стоит отметить, что высокое значение площади поверхности не гарантирует более эффективную фотоактивность при гетерогенном фотокатализе [243], что подтверждается и в проведенных в настоящей работе экспериментах – даже малые значения площади поверхности дают высокий процент выхода продукта реакции. Возможно, данный эффект вызван отличием кристаллической структуры исследуемых образцов TiO_2 – анатаза (40-120 $\text{m}^2/\text{г}$) и рутила (1-2 $\text{m}^2/\text{г}$). Известно, что рутил активнее поглощает свет в диапазоне 410 ± 10 нм благодаря более узкой E_g по сравнению с анатазом [244]. Синтезированные образцы рутила в атмосфере водорода имеют $E_g = 3,06$ эВ, т.е. образцы поглощают свет в области 400-410 нм,

в результате чего используемая с высокой интенсивностью свечения в данной области лампа при облучении во время реакции дала больший эффект на рутиле несмотря на низкое значение удельной площади поверхности, поскольку это привело к образованию большего количества пар электрон-дырок, влияющих на фотокаталитические свойства. Данный эффект на рутиле наблюдали и другие исследователи [243,245,246], но не объясняли его, ограничиваясь констатацией факта.

Выход продукта реакции повышался от 35 до 77 % с увеличением температуры отжига в водороде до 800 °С (Рисунок 69а), однако дальнейшее увеличение до 1000 °С понижало выход продукта до 60 %. Варьирование продолжительности термообработки самого эффективного образца от 30 до 180 мин не повлияло на значение выхода продукта реакции (Рисунок 69б) – наблюдалось понижение от 68 до 78 %, т.е. значение сохранялось в пределах погрешности. Однако дальнейшая выдержка до 240 мин привела к понижению эффективности TiO_2 на 20 %

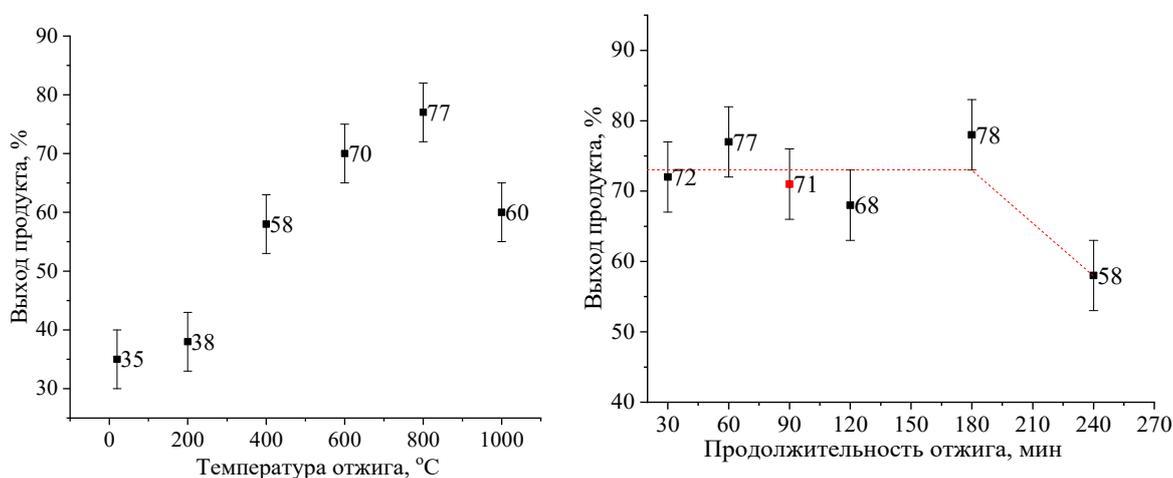


Рисунок 69 – Влияние отжига TiO_2 -НЧ в водороде за 1 час при разных температурах (а) и продолжительности при 800 °С (б) на значение выхода продукта реакции

На Рисунке 70 для различных образцов показаны значения показателей выхода продукта реакции в зависимости от доли поглощенного света

($A = 1 - R$, %) с длиной волны 400, 500 и 600 нм. Данные получены из спектров диффузного отражения, см. разд. 3.4 и 4.4.

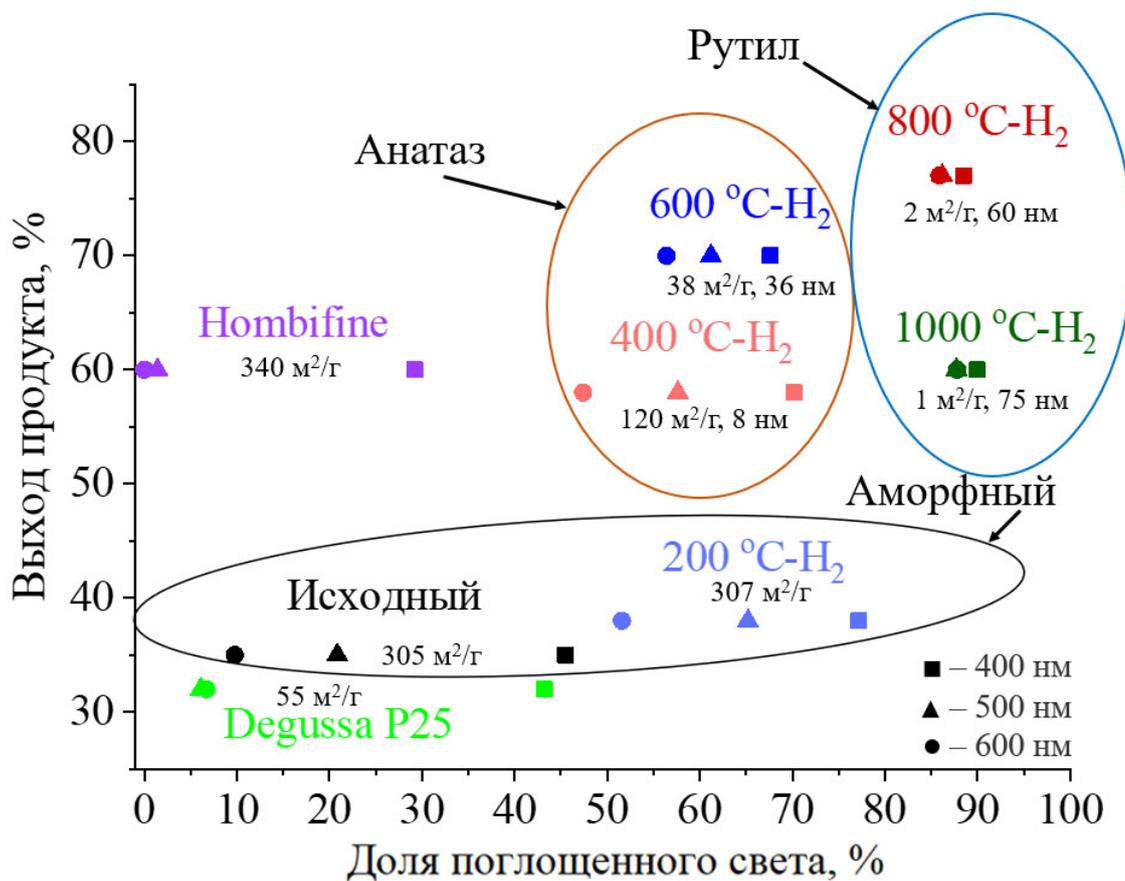


Рисунок 70 – Сравнение выхода продукта реакции для образцов TiO_2 в зависимости от доли поглощенного света с длиной волны 400 нм (квадратные символы), 500 нм (треугольники) и 600 нм (круги)

Видно, что на рост оптического поглощения сравниваемых образцов влияют и особенности их кристаллической структуры, и величина удельной площади поверхности. В частности, синтезированные наночастицы после отжига в водороде при 800 °C характеризуются $A = 90\%$ и обеспечивают максимальный выход продукта реакции – 78%. В то же время для фотокатализатора на основе порошка Degussa P25 выход продукта реакции составляет 32%, а доля поглощенного света лежит в диапазоне от 5 до 45%. Отметим, что для коммерческих порошков и исследуемых аморфных образцов TiO_2 разброс значений A для разных длин волн является довольно широким. При этом

указанный диапазон существенно ниже для наночастиц с кристаллической структурой. В частности, для наночастиц со структурой рутила он составляет от 85 до 90 %.

Таким образом, варьирование атмосферы во время отжига, подбор соответствующих температуры и продолжительности, позволяют влиять не только на процессы оптического поглощения в образцах TiO_2 , но и, как следствие, повышать эффективность фотокатализаторов на их основе до 60 – 78 %.

5.4. Выводы по главе 5

1. Достигнута повышенная фотокаталитическая активность в реакции разложения ацетона по сравнению с коммерческими образцами при облучении светом с длиной волны 450 нм. Средняя каталитическая активность для нанотрубок TiO_2 в 2 раза выше по сравнению с Degussa P25 благодаря повышенному поглощению света видимого диапазона за счет нестехиометрического состава. Кристаллизация нанотрубок TiO_2 до анатаза приводит к дополнительному повышению фотокаталитической активности – в 6 раз превосходящей Degussa P25. Декорирование нанотрубок TiO_2 наночастицами CdS позволяет увеличить активность до 10 раз превосходящей Degussa P25.

2. Показана необратимая деградация синтезированных фотокатализаторов TiO_2 с ухудшением активности при облучении светом видимого диапазона в 1,5-2 раза за два часа. Под действием света ультрафиолетового диапазона полученные фотокатализаторы являются более стабильными: активность снижается на 10-15 % через два часа, а затем остается неизменной.

3. Обнаружена повышенная фотокаталитическая активность массива нанотрубок TiO_2 , отожженных при 350 °C в реакции выделения водорода при

окислении этанола в воде под действием излучения УФ диапазона, в 6 раз превосходящая активность аморфных нанотрубок TiO_2 .

4. Получена высокая фотокаталитическая активность наночастиц TiO_2 в реакциях дегидрогенативного $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ кросс-сочетания акридина с индолом после отжига на воздухе с выходом продукта реакции от 50 до 62%, что в 2 раза превосходит Degussa P25. Последующая модификация наночастиц TiO_2 путем отжига в атмосфере водорода приводит к повышению его фотокаталитической активности с выходом продукта реакции до 78 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена получению наночастиц нестехиометрического диоксида титана и исследованию их структурных, оптических и фотокаталитических свойств. Анодированием высокочистой титановой фольги выполнен синтез нанотрубок диоксида титана с диаметром от 30 до 200 нм и длиной от 0,5 до 8 мкм при варьировании продолжительности процесса, химической конденсацией в водном растворе выполнен синтез наночастиц сульфида кадмия для заполнения ими нанотрубок диоксида титана, золь-гель методом выполнен синтез наночастиц диоксида титана с диаметром от 3 до 20 нм при варьировании pH золя и с удельной площадью поверхности S_{BET} TiO_2 -НЧ до 300 м²/г. Проведена модификация полученных наноструктур TiO_2 путем отжига при температурах от 200 до 1000 °С в атмосферах воздуха и водорода.

Для анализа морфологических особенностей всех синтезированных образцов в наноразмерном масштабе проведена их комплексная аттестация различными структурно-чувствительными методами, включая рентгеновскую дифракцию, дифракцию под скользящим пучком, динамическое рассеяние света, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, адсорбционный метод БЭТ, спектроскопию диффузного отражения и метод поверхностной фото-ЭДС.

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Отжиг нанотрубок TiO_2 на воздухе при температуре 350 °С приводит к кристаллизации диоксида титана до анатаза с сохранением небольшого количества аморфной структуры и структуры Ti_3O_5 , также в наночастицах наблюдаются вакансионные дефекты. При отжиге от 400 °С происходит полная кристаллизация до фазы анатаза, частичное сплавление стенок нанотрубок между собой и укрупнение агломератов наночастиц до 2 раз. Фазовый переход от анатаза к рутилу происходит при температурах выше 500 °С.

2. Обнаружено, что отжиг нанотрубок TiO_2 в водороде при $400\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию фазы брукита и двух фаз Магнели Ti_4O_7 и Ti_6O_{11} .

3. Установлено, что ширина запрещенной зоны нанотрубок TiO_2 составляет $E_g = 3,5$ эВ. Отжиг при $T = 200\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к смещению края поглощения до $3,4$ эВ в связи с их кристаллизацией до фазы анатаза. Декорирование наночастицами CdS с шириной запрещенной зоны около $2,4$ эВ искажает край поглощения до $3,2$ эВ.

4. По спектральным зависимостям наведенной поверхностной фото-ЭДС в аморфных и кристаллических нанотрубках TiO_2 обнаружено, что нанотрубки, модифицированные в атмосфере водорода при температуре 350 и $400\text{ }^\circ\text{C}$ проявляют максимальный отклик сигнала при облучении светом с длиной волны в диапазоне 315 и 350 нм. Данный сигнал не наблюдается в аморфных и кристаллических (после отжига на воздухе) образцах в результате возможной локализации разделенных носителей заряда на дефектных уровнях.

5. Температура кристаллизации наночастиц TiO_2 в атмосфере водорода выше, чем в атмосфере воздуха. Показано, что образование структуры анатаза происходит при температурах около $400\text{ }^\circ\text{C}$, а рутила около $800\text{ }^\circ\text{C}$.

6. Ширина запрещенной зоны полученных аморфных наночастиц TiO_2 увеличивается от $3,1$ до $3,5$ эВ при повышении рН золя от 1 до 10 . Отжиг в атмосфере водорода при повышенных температурах ($800\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$) позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны до 3 эВ, что связано с переходом в кристаллическую фазу рутила.

7. Обнаружено, что наночастицы TiO_2 , модифицированные в атмосфере воздуха, демонстрируют более интенсивный сигнал наведенной поверхностной фото-ЭДС, по сравнению с модифицированными в водороде. Указанный эффект обусловлен более высокой концентрацией центров $\text{Ti}^{3+}\text{-V}_\text{O}$ на основе кислородных вакансий в различных состояниях и ионов Ti^{3+} . После отжига образцов в восстановительной атмосфере в запрещенной зоне формируются соответствующие энергетические состояния, на которых происходит дополнительная локализация возбужденных носителей заряда, что и

ослабляет сигнал наблюдаемой фото-ЭДС в 2 раза.

8. Достигнута повышенная фотокаталитическая активность нанотрубок TiO_2 в реакции разложения ацетона при облучении светом с длиной волны 450 нм. Средняя каталитическая активность нанотрубок в 2 раза выше по сравнению с Degussa P25 благодаря повышенному поглощению света видимого диапазона за счет нестехиометрического состава. Кристаллизация TiO_2 до анатаза привела к дополнительному повышению фотокаталитической активности – в 6 раз превосходящей Degussa P25. Декорирование нанотрубок TiO_2 наночастицами CdS позволяет увеличить активность до 10 раз превосходящей Degussa P25.

9. Обнаружена повышенная фотокаталитическая активность массива нанотрубок TiO_2 , отожженных при 350 °C в реакции выделения водорода при окислении этанола в воде под действием ультрафиолета, в 6 раз превосходящая активность аморфных нанотрубок.

10. Получена высокая фотокаталитическая активность наночастиц TiO_2 в реакциях дегидрогенативного $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ кросс-сочетания акридина с индолом после отжига на воздухе – выход продукта реакции от 50 до 62%, что в 2 раза превосходит Degussa P25. Последующая модификация наночастиц TiO_2 путем отжига в атмосфере водорода приводит к повышению его фотокаталитической активности с выходом продукта реакции до 78 %.

Перспективы дальнейшей разработки темы.

Направления дальнейшей работы по наночастицам нестехиометрического диоксида титана связаны с исследованием влияния параметров модификации структуры на закономерности образования и локализации дефектов с целью повышения фотокаталитической эффективности.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Dorosheva, I.B.** Sol-gel synthesis of nanosized titanium dioxide at various pH of the initial solution / **Dorosheva I.B.**, Valeeva A.A., Rempel A.A. // AIP Conference Proceedings. – 2017. – V. 1886. – № 020006.

2. Valeeva, A.A. Nonstoichiometric titanium dioxide nanotubes with enhanced catalytic activity under visible light / Valeeva A.A., Kozlova E.A., Vokhmintsev A.S., Kamalov R.V., **Dorosheva I.B.**, Saraev A.A., Weinstein I.A., Rempel A.A. // Scientific Reports. – 2018. – V. 8. – I. 1. – P. 9607.

3. **Дорошева, И.Б.** Синтез TiO₂-фотокатализатора дегидрогенизирующего кросс-сочетания (гетеро)аренов / **Дорошева И.Б.**, Ремпель А.А., Тресцова М.А., Утепова И.А., Чупахин О.Н. // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – № 2. – С. 175-181.

Dorosheva, I.B. Synthesis of a TiO₂ Photocatalyst for Dehydrogenative Cross-Coupling of (Hetero)Arenes / **Dorosheva I.B.**, Rempel A.A., Trestsova M.A., Uteпова I.A., Chupakhin O.N. // Inorganic Materials. – 2019. – V. 55. – I. 2. – P. 155-161.

4. Valeeva A.A. Influence of calcination on photocatalytic properties of nonstoichiometric titanium dioxide nanotubes / Valeeva A.A., **Dorosheva I.B.**, Kozlova E.A., Kamalov R.V., Vokhmintsev A.S., Selishchev D.S., Saraev A.A., Gerasimov E.Y., Weinstein I.A., Rempel A.A. // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 796. – P. 293-299.

5. **Dorosheva, I.B.** Synthesis of nonstoichiometric titanium dioxide in the hydrogen flow / **Dorosheva I.B.**, Adiyak, E.V., Valeeva, A.A., Rempel, A.A. // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2174. № 020019.

6. Rempel, A.A. High Photocatalytic Activity Under Visible Light of Sandwich Structures Based on Anodic TiO₂/CdS Nanoparticles/Sol-Gel TiO₂ / Rempel A.A., Kuznetsova Y.V., **Dorosheva I.B.**, Valeeva A.A., Weinstein I.A., Kozlova E.A., Saraev A.A., Selishchev D.S. // Topics in Catalysis. – 2020. – V. 63. – I. 1-2. – P. 130-138.

7. **Дорошева, И.Б.** Синтез и физико-химические свойства наноструктурированного TiO₂ с повышенной фотокаталитической активностью / **Дорошева И.Б.**, Валеева А.А., Ремпель А.А., Тресцова М.А., Утепова И.А., Чупахин О.Н. // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57. – № 5. – С. 528-535.

Dorosheva, I.B. Synthesis and Physicochemical Properties of Nanostructured TiO₂ with Enhanced Photocatalytic Activity / **Dorosheva I.B.**, Valeeva A.A., Rempel

A.A., Trestsova M.A., Uteпова I.A., Chupakhin O.N. // *Inorganic Materials*. – 2021. – V. 57. – I. 5. – P. 503-510.

8. Valeeva, A.A. Solar photocatalysts based on titanium dioxide nanotubes for hydrogen evolution from aqueous solutions of ethanol / Valeeva A.A., **Dorosheva I.B.**, Kozlova E.A., Sushnikova A.A., Kurenkova A.Y., Saraev A.A., Schroettner H., Rempel A.A. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – I. 32. – P. 16917-16924.

9. **Dorosheva, I.B.** Synthesis, modification and characterization of titania nanostructures / **Dorosheva I.B.**, Petrova S.A., Weinstein I.A., Rempel A.A. // *AIP Conference Proceedings*. – 2022. – V. 2466. – № 030021.

10. Sushnikova, A.A. Impact of annealing of nanotubular titanium dioxide in a hydrogen flow on structure and morphology / Sushnikova A.A., **Dorosheva I.B.**, Valeeva A.A., Rempel A.A. // *AIP Conference Proceedings*. – 2022. – V. 2466. – № 030046

11. **Dorosheva I.B.** Induced surface photovoltage in TiO₂ sol-gel nanoparticles / **Dorosheva I.B.**, Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Rempel A.A. // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* – 2023. – V. 14. – I. 4. P. 447–453.

Патенты:

1. Патент № 2732130 Российская Федерация, МПК C01G 23/047 (2006.01), B82B 3/00 (2006.01), B01J 21/06 (2006.01), B01J 37/34 (2006.01), C25D 11/26 (2006.01). Способ получения фотокатализатора на основе нанотубулярного диоксида титана : № 2019118868 : заявл. 18.06.2019 : опубл. 11.09.2020 / Валеева А. А., Дорошева И. Б., Вохминцев А. С., Вайнштейн И. А., Ремпель А. А.; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина". – 7 с. : ил. – 4.

2. Патент № 2790032 Российская Федерация, МПК B01J 20/06 (2006.01), B01J 20/30 (2006.01), C02F 1/28 (2006.01), C02F 1/62 (2006.01), B82B 3/00 (2006.01). Способ получения сорбента на основе наноразмерного диоксида титана : № 2022126397 : заявл. 11.10.2022 : опубл. 14.02.2023 / Дорошева И. Б., Печищева Н. В., Ремпель А. А. ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН). – 6 с. : ил. – 2.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

σ^2 – фактор Дебая-Уоллера

A – величина твердой доли

D – диаметр

D_{in} – внутренний диаметр

D_{out} – внешний диаметр

e^- – электрон

EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

E_g – ширина запрещенной зоны

EXAFS – протяжённая тонкая структура рентгеновского поглощения

H – коэффициент шероховатости

h^+ – дырка

L – длина

pH – водородный показатель

S_0^2 – фактор амплитуды

S_{BET} – удельная площадь поверхности по методу Брунауэра-Эммета-Теллера

S_{eff} – эффективная площадь поверхности

SDD – кремниевый дрейфовый детектор

SILAR – последовательная адсорбция и реакция ионного слоя

t_A – время анодирования

TiO₂-НТ – нанотрубки TiO₂

TiO₂-НЧ – наночастицы TiO₂

w – толщина стенок нанотрубок

U – напряжение

XANES – околопороговая тонкая структура рентгеновского поглощения

y – расстояние между нанотрубками

БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера

ГВЧ – генератор водорода чистого

КЧ – координационное число

м-TiO₂-НТ – массив нанотрубок TiO₂

ОКР – область когерентного рассеяния

ОСЧ – особо чистый

п-TiO₂-НТ – нанотрубки TiO₂ на титановой подложке

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СДО – спектры диффузного отражения

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

УФ – ультрафиолет

Фото-ЭДС – фотоэлектродвижущая сила

эВ – электрон-вольт

ЭДТА – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kozlova E.A., Vorontsov A. V. Influence of mesoporous and platinum-modified titanium dioxide preparation methods on photocatalytic activity in liquid and gas phase // *Appl. Catal. B Environ.* 2007. Vol. 77, № 1–2. P. 35–45.
2. Ananikov V.P. et al. Development of new methods in modern selective organic synthesis: preparation of functionalized molecules with atomic precision // *Russ. Chem. Rev.* IOP Publishing, 2014. Vol. 83, № 10. P. 885–985.
3. Recatalá D. et al. Photogeneration of hydrogen from water by hybrid molybdenum sulfide clusters immobilized on titania // *ChemSusChem.* Wiley-VCH Verlag, 2015. Vol. 8, № 1. P. 148–157.
4. Li C.J. et al. High selectivity in visible-light-driven partial photocatalytic oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde over single-crystalline rutile TiO₂ nanorods // *Appl. Catal. B Environ.* 2012. Vol. 115–116. P. 201–208.
5. Higashimoto S. et al. Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol and its derivatives into corresponding aldehydes by molecular oxygen on titanium dioxide under visible light irradiation // *J. Catal.* 2009. Vol. 266, № 2. P. 279–285.
6. Higashimoto S. et al. Efficient and selective oxidation of benzylic alcohol by O₂ into corresponding aldehydes on a TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation: Effect of phenyl-ring substitution on the photocatalytic activity // *J. Catal.* 2010. Vol. 274, № 1. P. 76–83.
7. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107, № 7. P. 2891–2959.
8. Kasuga T. et al. Formation of titanium oxide nanotube // *Langmuir.* American Chemical Society, 1998. Vol. 14, № 12. P. 3160–3163.
9. Jiu J. et al. Dye-sensitized solar cells based on a single-crystalline TiO₂ nanorod film // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110, № 5. P. 2087–2092.
10. Cozzoli P.D., Kornowski A., Weller H. Low-Temperature Synthesis of Soluble and Processable Organic-Capped Anatase TiO₂ Nanorods // *J. Am. Chem. Soc.*

2003. Vol. 125, № 47. P. 14539–14548.
11. Yang H.G., Zeng H.C. Preparation of hollow anatase TiO₂ nanospheres via Ostwald ripening // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108, № 11. P. 3492–3495.
 12. Yuan Z.Y., Su B.L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. Elsevier*, 2004. Vol. 241, № 1–3. P. 173–183.
 13. Liu B. et al. Large-scale synthesis of transition-metal-doped TiO₂ nanowires with controllable overpotential // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 27. P. 9995–9998.
 14. Hamisu A., Gaya U.I., Abdullah A.H. A Novel Poly(vinyl alcohol) Post-precipitation Template Synthesis and Property Tuning of Photoactive Mesoporous Nano-TiO₂ // *Phys. Chem. Res.* 2020. Vol. 8, № 2. P. 281–295.
 15. Котова О.Б., Вайон Й., Понарядов А.В. Наноструктурная минеральная поверхность: сорбционные свойства // *Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. Учреждение Российской академии наук Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН*, 2007. № 10. P. 8–10.
 16. He X., Zhang R., Niu B., Wang X. W.K. Mesoporous titanium dioxide: Synthesis and applications in photocatalysis, energy and biology // *Materials (Basel)*. 2002. P. 854.
 17. Luo S. et al. Preparation of highly active photocatalyst anatase TiO₂ by mixed template method // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2009. Vol. 52, № 1. P. 1–7.
 18. Sun X., Li Y. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes // *Chem. - A Eur. J.* 2003. Vol. 9, № 10. P. 2229–2238.
 19. Niu B. et al. Mesoporous titanium dioxide: Synthesis and applications in photocatalysis, energy and biology // *Materials (Basel)*. MDPI AG, 2018. Vol. 11, № 10.
 20. Fang J. et al. A novel high-frequency resistance coating by utilizing nano titania particle // *Appl. Surf. Sci. Elsevier*, 2006. Vol. 252, № 20. P. 7356–7360.
 21. Panizza M., Cerisola G. Direct and mediated anodic oxidation of organic

- pollutants // *Chem. Rev. Chem Rev*, 2009. Vol. 109, № 12. P. 6541–6569.
22. Blondeau G. et al. Structure and growth of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy // *J. Less-Common Met.* 1977. Vol. 56, № 2. P. 215–222.
 23. Gong D. et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation // *J. Mater. Res.* 2001. Vol. 16, № 12. P. 3331–3334.
 24. Mor G.K. et al. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes // *J. Mater. Res.* 2011. Vol. 18, № 11. P. 2588–2593.
 25. Macák J.M., Tsuchiya H., Schmuki P. High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2005. Vol. 44, № 14. P. 2100–2102.
 26. Aldabergenova S.B. et al. Smooth titania nanotubes: Self-organization and stabilization of anatase phase // *J. Non. Cryst. Solids.* 2008. Vol. 354, № 19–25. P. 2190–2194.
 27. Macak J.M. et al. Smooth anodic TiO₂ nanotubes. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2005. Vol. 44, № 45. P. 7463–7465.
 28. Mor G.K. et al. Transparent Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays via Anodization of Titanium Thin Films // *Adv. Funct. Mater.* 2005. Vol. 15, № 8. P. 1291–1296.
 29. Macak J.M., Albu S.P., Schmuki P. Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO₂ nanotubes // *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.* 2007. Vol. 1, № 5. P. 181–183.
 30. Zhang G. et al. Highly ordered nanoporous TiO₂ and its photocatalytic properties // *Electrochem. commun.* 2007. Vol. 9, № 12. P. 2854–2858.
 31. Tsuchiya H. et al. Self-organization of anodic nanotubes on two size scales. // *Small.* 2006. Vol. 2, № 7. P. 888–891.
 32. Albu S.P., Schmuki P. TiO₂ nanotubes grown in different organic electrolytes: Two-size self-organization, single vs. double-walled tubes, and giant diameters // *Phys. Status Solidi RRL.* 2010. Vol. 4, № 9. P. 215–217.
 33. Niu B. et al. Mesoporous titanium dioxide: Synthesis and applications in photocatalysis, energy and biology // *Materials (Basel).* 2018. Vol. 11, № 10. P.

- 1–23.
34. Matsuda A., Kawamura G. Sol-gel nano-/micropatterning process // Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications. Springer International Publishing, 2018. P. 2177–2203.
 35. Matsuda A., Tatsumisago M. Electrophoretic sol-gel deposition // Handb. Sol-Gel Sci. Technol. Process. Charact. Appl. Springer International Publishing, 2018. P. 505–530.
 36. Ulrich D.R. Prospects of sol-gel processes // J. Non. Cryst. Solids. 1988. Vol. 100, № 1–3. P. 174–193.
 37. Hench L.L., West J.K. The Sol-Gel Process // Chem. Rev. 1990. Vol. 90, № 1. P. 33–72.
 38. Soo M.T. et al. Fabrication of well-crystallized mesoporous ZrO₂ thin films via Pluronic P123 templated sol-gel route // Ceramics International. 2013. Vol. 39, № SUPPL.1.
 39. Soo M.T. et al. Design of hierarchically meso-macroporous tetragonal ZrO₂ thin films with tunable thickness by spin-coating via sol-gel template route // Microporous Mesoporous Mater. 2013. Vol. 167. P. 198–206.
 40. Soo M.T. et al. Elaboration and characterization of sol-gel derived ZrO₂ thin films treated with hot water // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V., 2012. Vol. 258, № 13. P. 5250–5258.
 41. Sakka S. The outline of applications of the sol-gel method // Handb. Sol-Gel Sci. Technol. Process. Charact. Appl. Springer International Publishing, 2018. P. 1905–1937.
 42. Аверьянов Е. Е. Справочник по анодированию // М.: Машиностроение. 1988. 224 p.
 43. Mor G.K. et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2006. Vol. 90, № 14. P. 2011–2075.
 44. Siejka J., Ortega C. An O18 Study of Field-Assisted Pore Formation in Compact Anodic Oxide Films on Aluminum // J. Electrochem. Soc. The Electrochemical

- Society, 1977. Vol. 124, № 6. P. 883–891.
45. Thompson G.E. Porous anodic alumina: Fabrication, characterization and applications // *Thin Solid Films*. Elsevier, 1997. Vol. 297, № 1–2. P. 192–201.
 46. Parkhutik V.P., Shershulsky V.I. Theoretical Modelling of Porous Oxide Growth on Aluminium // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 1992. Vol. 25, № 8. P. 1258–1263.
 47. Mantzila A.G., Prodromidis M.I. Development and study of anodic Ti/TiO₂ electrodes and their potential use as impedimetric immunosensors // *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 51, № 17. P. 3537–3542.
 48. Chen C.C. et al. A mechanism for the formation of annealed compact oxide layers at the interface between anodic titania nanotube arrays and Ti foil // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2009. Vol. 95, № 3. P. 889–898.
 49. Macak J.M. et al. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2007. Vol. 11, № 1–2. P. 3–18.
 50. Cai Q. et al. The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation // *J. Mater. Res.* 2005. Vol. 20, № 1. P. 230–236.
 51. Feng X., Macak J.M., Schmuki P. Robust self-organization of oxide nanotubes over a wide pH range // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19, № 7. P. 1534–1536.
 52. Macak J.M., Sirotna K., Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes // *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 50, № 18. P. 3679–3684.
 53. Lai C.W., Sreekantan S. Photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotube arrays: effect of electrolyte pH and annealing temperature // *J. Exp. Nanosci.* 2014. Vol. 9, № 3. P. 230–239.
 54. Macak J.M., Schmuki P. Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes // *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 52, № 3. P. 1258–1264.
 55. Macak J.M. et al. Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes // *J. Electroanal. Chem.* Elsevier, 2008. Vol. 621, №

2. P. 254–266.
56. Raja K.S., Gandhi T., Misra M. Effect of water content of ethylene glycol as electrolyte for synthesis of ordered titania nanotubes // *Electrochem. commun.* 2007. Vol. 9, № 5. P. 1069–1076.
 57. Nguyen Q.A., Bhargava Y.V., Devine T.M. Titania nanotube formation in chloride and bromide containing electrolytes // *Electrochem. commun.* 2008. Vol. 10, № 3. P. 471–475.
 58. Paulose M. et al. TiO₂ Nanotube Arrays of 1000 μ m Length by Anodization of Titanium Foil : Phenol Red Diffusion. 2007. P. 14992–14997.
 59. Ruan C. et al. Fabrication of highly ordered TiO₂ nanotube arrays using an organic electrolyte // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109, № 33. P. 15754–15759.
 60. Butail G. et al. Kinetics of titania nanotube formation by anodization of titanium films // *Thin Solid Films.* Elsevier B.V., 2011. Vol. 519, № 6. P. 1821–1824.
 61. Celzard A., Marêché J.F. Applications of the sol-gel process using well-tested recipes // *J. Chem. Educ.* 2002. Vol. 79, № 7. P. 854.
 62. Gupta S.M., Tripathi M. A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route // *Cent. Eur. J. Chem.* 2012. Vol. 10, № 2. P. 279–294.
 63. Li W. et al. A versatile kinetics-controlled coating method to construct uniform porous TiO₂ shells for multifunctional core-shell structures // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 29. P. 11864–11867.
 64. MacWan D.P., Dave P.N., Chaturvedi S. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications // *J. Mater. Sci.* 2011. Vol. 46, № 11. P. 3669–3686.
 65. Long R.Q., Yang R.T. Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over Fe₂O₃-TiO₂ prepared with a sol-gel method // *J. Catal. Academic Press Inc.*, 2002. Vol. 207, № 2. P. 158–165.
 66. Xie Y. et al. Low temperature preparation and characterization of N-doped and N-S-codoped TiO₂ by sol-gel route // *Catal. Letters.* 2007. Vol. 118, № 3–4. P. 231–237.
 67. Vargas M.A., Rodríguez-Páez J.E. Amorphous TiO₂ nanoparticles: Synthesis

- and antibacterial capacity // *J. Non. Cryst. Solids*. Elsevier B.V., 2017. Vol. 459. P. 192–205.
68. Beachman H.H. *Properties and Uses of Organic Titanates*. 1959. P. 282–289.
 69. Babonneau F. et al. XANES and EXAFS study of titanium alkoxides // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2002. Vol. 27, № 18. P. 3166–3172.
 70. Chen C. et al. Template-free sol-gel preparation and characterization of free-standing visible light responsive C,N-modified porous monolithic TiO₂ // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 178, № 1–3. P. 560–565.
 71. Tseng T.K. et al. A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal // *Int. J. Mol. Sci.* 2010. Vol. 11, № 6. P. 2336–2361.
 72. Lu J. et al. Synthesis of visible-light-active TiO₂-based photo-catalysts by a modified sol-gel method // *undefined*. 2013. Vol. 94. P. 147–149.
 73. Zhang S.Y. et al. Preparation and photocatalytic activity of continuous Ag-TiO₂ fibers // *Front. Energy Environ. Eng. - Proc. 2012 Int. Conf. Front. Energy Environ. Eng. ICFEEE 2012*. 2013. P. 683–686.
 74. Eiden-Assmann S., Widoniak J., Maret G. Synthesis and Characterization of Porous and Nonporous Monodisperse Colloidal TiO₂ Particles // *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16, № 1. P. 6–11.
 75. Lee S. et al. Two-step sol-gel method-based TiO₂ nanoparticles with uniform morphology and size for efficient photo-energy conversion devices // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22, № 6. P. 1958–1965.
 76. Carp O., Huisman C.L., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide // *Prog. Solid State Chem.* Elsevier Ltd, 2004. Vol. 32, № 1–2. P. 33–177.
 77. Simons P.Y., Dachille F. The structure of TiO₂, a high-pressure phase of TiO₂ // *Acta Crystallogr. International Union of Crystallography*, 1967. Vol. 23, № 2. P. 334–336.
 78. Latroche M. et al. New hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂ // *J. Solid State Chem.* Academic Press, 1989. Vol. 81, № 1. P. 78–82.
 79. Cromer D.T., Herrington K. *The Structures of Anatase and Rutile* // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2002. Vol. 77, № 18. P. 4708–4709.

80. Baur W.H. Atomabstände und Bindungswinkel im Brookit, TiO₂ // Acta Crystallogr. International Union of Crystallography, 1961. Vol. 14, № 3. P. 214–216.
81. Mo S. Di, Ching W.Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1995. Vol. 51, № 19. P. 13023.
82. Thompson T.L., Yates J.T. Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO₂New Photochemical Processes // Chem. Rev. American Chemical Society , 2006. Vol. 106, № 10. P. 4428–4453.
83. Navrotsky A. et al. Enthalpy of transformation of a high-pressure polymorph of titanium dioxide to the rutile modification // science.sciencemag.org. 1967. Vol. 158, № 3799. P. 388–389.
84. You X., Chen F., Zhang J. Effects of calcination on the physical and photocatalytic properties of TiO₂ powders prepared by sol-gel template method // J. Sol-Gel Sci. Technol. Springer, 2005. Vol. 34, № 2. P. 181–187.
85. Sclafani A., Palmisano L., Schiavello M. Influence of the preparation methods of titanium dioxide on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion // J. Phys. Chem. American Chemical Society , 2002. Vol. 94, № 2. P. 829–832.
86. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // Chem. Rev. American Chemical Society, 2002. Vol. 95, № 3. P. 735–758.
87. Muscat J., Swamy V., Harrison N.M. First-principles calculations of the phase stability of TiO₂ // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2002. Vol. 65, № 22. P. 2241121–22411215.
88. Tanaka K., Capule M.F.V., Hisanaga T. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action // Chem. Phys. Lett. North-Holland, 1991. Vol. 187, № 1–2. P. 73–76.
89. Selloni A. Anatase shows its reactive side // Nat. Mater. 2008 78. Nature Publishing Group, 2008. Vol. 7, № 8. P. 613–615.

90. Wunderlich W. et al. Electronic properties of nano-porous TiO₂ and ZnO thin films comparison of simulations and experiments // *J. Ceram. Process. Res.* 2004. Vol. 5, № 4. P. 343–35.
91. Paxton A., Thiên-Nga L. Electronic structure of reduced titanium dioxide // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 1998. Vol. 57, № 3. P. 1579.
92. Banerjee S. et al. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy // *Curr. Sci.* 2006. Vol. 90, № 10. P. 1378–1383.
93. Li G. et al. A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid–solid interface // *J. Mol. Catal. A Chem. Elsevier*, 2007. Vol. 275, № 1–2. P. 30–35.
94. Hu Y., Tsai H.L., Huang C.L. Phase transformation of precipitated TiO₂ nanoparticles // *Mater. Sci. Eng. A. Elsevier*, 2003. Vol. 344, № 1–2. P. 209–214.
95. Wang J. et al. Heat treatment of nanometer anatase powder and its photocatalytic activity for degradation of acid red B dye under visible light irradiation // *Inorg. Mater. Springer*, 2008. Vol. 44, № 6. P. 608–614.
96. Ohtani B., Ogawa Y., Nishimoto S.I. Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions // *J. Phys. Chem. B. American Chemical Society*, 1997. Vol. 101, № 19. P. 3746–3752.
97. Haider A.J., Jameel Z.N., Al-Hussaini I.H.M. Review on: Titanium dioxide applications // *Energy Procedia. Elsevier Ltd*, 2019. Vol. 157. P. 17–29.
98. Eltermann M. et al. Multivariable oxygen sensing based on photoluminescence and photoconductivity of TiO₂ nanoparticles // *Sensors Actuators, B Chem. Elsevier B.V.*, 2020. Vol. 303.
99. Boudjema A., Gómez-Ruiz S. *Titanium Oxide-Based Nanomaterials with Photocatalytic Applications in Environmental Chemistry.* Springer, Cham, 2020. P. 215–263.
100. Zheng L. et al. *Photo/Electrochemical Applications of Metal Sulfide/TiO₂ Heterostructures* // *Advanced Energy Materials.* John Wiley & Sons, Ltd, 2020.

- Vol. 10, № 1. P. 1902355.
101. Karthikeyan C. et al. Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 828.
 102. Afanasiev P. MoS₂ “inorganic fullerenes” combined with TiO₂ in water-methanol suspensions: Highly active hydrogen production photo catalysts operating via transfer of accumulated electrons // *Int. J. Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 45, № 29. P. 14696–14712.
 103. Venkateswararao A. et al. Device characteristics and material developments of indoor photovoltaic devices // *Mater. Sci. Eng. R Reports*. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 139.
 104. Dayan S., Kayaci N., Kalaycioğlu Özpozan N. Improved performance with molecular design of Ruthenium(II) complexes bearing diamine-based bidentate ligands as sensitizer for dye-sensitized solar cells (DSSC) // *J. Mol. Struct.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 1209.
 105. Grätzel M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2004. Vol. 164, № 1–3. P. 3–14.
 106. Robb A.J. et al. Metal ion linked multilayers on mesoporous substrates: Energy/electron transfer, photon upconversion, and more // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 390.
 107. Laskowski F.A.L. et al. Nanoscale semiconductor/catalyst interfaces in photoelectrochemistry // *Nat. Mater. Nature Research*, 2020. Vol. 19, № 1. P. 69–76.
 108. Hu H. et al. Oxygen vacancies mediated in-situ growth of noble-metal (Ag, Au, Pt) nanoparticles on 3D TiO₂ hierarchical spheres for efficient photocatalytic hydrogen evolution from water splitting // *Int. J. Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 45, № 1. P. 629–639.
 109. He F. et al. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of WO₃/TiO₂ step-scheme heterojunction by graphene modification // *Chinese J. Catal. Science*

- Press, 2020. Vol. 41, № 1. P. 9–20.
110. Razek S.A. et al. Designing catalysts for water splitting based on electronic structure considerations // *Electron. Struct.* IOP Publishing Ltd, 2020. Vol. 2, № 2.
 111. Gogoi D. et al. Ag-doped TiO₂ photocatalysts with effective charge transfer for highly efficient hydrogen production through water splitting // *Int. J. Hydrogen Energy.* Elsevier Ltd, 2020. Vol. 45, № 4. P. 2729–2744.
 112. Zhao D. et al. Atomic site electrocatalysts for water splitting, oxygen reduction and selective oxidation // *Chem. Soc. Rev.* Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 49, № 7. P. 2215–2264.
 113. Valeeva A.A. et al. Nonstoichiometric titanium dioxide nanotubes with enhanced catalytic activity under visible light // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2018. Vol. 8, № 1.
 114. Valeeva A.A. et al. Solar photocatalysts based on titanium dioxide nanotubes for hydrogen evolution from aqueous solutions of ethanol // *Int. J. Hydrogen Energy.* Elsevier Ltd, 2021. Vol. 46, № 32. P. 16917–16924.
 115. Dorosheva I.B., Valeeva A.A., Rempel A.A. Sol-gel synthesis of nanosized titanium dioxide at various pH of the initial solution // *AIP Conf. Proc.* American Institute of Physics Inc., 2017. Vol. 1886.
 116. Dorosheva I.B. et al. Synthesis of a TiO₂ Photocatalyst for Dehydrogenative Cross-Coupling of (Hetero)Arenes // *Inorg. Mater.* Pleiades Publishing, 2019. Vol. 55, № 2. P. 155–161.
 117. Dorosheva I.B. et al. Synthesis of nonstoichiometric titanium dioxide in the hydrogen flow // *AIP Conf. Proc.* American Institute of Physics Inc., 2019. Vol. 2174.
 118. Valeeva A.A. et al. Influence of calcination on photocatalytic properties of nonstoichiometric titanium dioxide nanotubes // *J. Alloys Compd.* Elsevier Ltd, 2019. Vol. 796. P. 293–299.
 119. Сушникова А.А. et al. Фазовый переход первого рода в нанотубулярном диоксиде титана // *Физика твердого тела.* Ioffe Institute Russian Academy of

- Sciences, 2021. Vol. 63, № 12. P. 2016.
120. Dorosheva I.B., Weinstein I.A., Rempel A.A. Electrochemical and sol-gel synthesis of nanostructured titania photocatalyst acting under sunlight. 16TH IUPAC HIGH TEMPERATURE MATERIAL CHEMISTRY CONFERENCE (HTMC-XVI) Екатеринбург, 2018. 272 p.
 121. Dorosheva I.B. et al. Synthesis and Physicochemical Properties of Nanostructured TiO₂ with Enhanced Photocatalytic Activity // Inorg. Mater. Pleiades journals, 2021. Vol. 57, № 5. P. 503–510.
 122. Rempel A.A. et al. High Photocatalytic Activity Under Visible Light of Sandwich Structures Based on Anodic TiO₂/CdS Nanoparticles/Sol–Gel TiO₂ // Top. Catal. Springer, 2020. Vol. 63, № 1–2. P. 130–138.
 123. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // Phys. status solidi. 1966. Vol. 15, № 2. P. 627–637.
 124. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // J. Synchrotron Radiat. 2005. Vol. 12, № 4. P. 537–541.
 125. Rehr J.J. et al. Theoretical X-ray Absorption Fine Structure Standards // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113, № 14. P. 5135–5140.
 126. Kortüm G., Braun W., Herzog G. Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy // Angew. Chemie Int. Ed. English. John Wiley & Sons, Ltd, 1963. Vol. 2, № 7. P. 333–341.
 127. Kubelka P., Munk F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche // Zeitschrift für Tech. Phys. 1931. Vol. 12. P. 593–601.
 128. Filippov T.N. et al. Photocatalytic and photochemical processes on the surface of uranyl-modified oxides: An in situ XPS study // Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V., 2018. Vol. 558. P. 81–90.
 129. Dorosheva I.B. et al. Synthesis and Physicochemical Properties of Nanostructured TiO₂ with Enhanced Photocatalytic Activity // Inorg. Mater. Pleiades journals, 2021. Vol. 57, № 5. P. 503–510.
 130. Dorosheva I.B. et al. Synthesis of a TiO₂ Photocatalyst for Dehydrogenative

- Cross-Coupling of (Hetero)Arenes // *Inorg. Mater.* Pleiades Publishing, 2019. Vol. 55, № 2. P. 155–161.
131. Lenzmann F. et al. Surface Photovoltage Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells with TiO₂, Nb₂O₅, and SrTiO₃ Nanocrystalline Photoanodes: Indication for Electron Injection // *ACS Publ.* 2001. Vol. 105, № 27. P. 6347–6352.
132. Yanhong L. et al. A Study of Quantum Confinement Properties of Photogenerated Charges in ZnO Nanoparticles by Surface Photovoltage Spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* American Chemical Society, 2004. Vol. 108, № 10. P. 3202–3206.
133. Kronik L., Shapira Y. Surface photovoltage phenomena: Theory, experiment, and applications // *Surf. Sci. Rep.* Elsevier Science Publishers B.V., 1999. Vol. 37, № 1. P. 1–206.
134. Xin B. et al. Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface states of TiO₂ // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109, № 7. P. 2805–2809.
135. Liqiang J. et al. Effects of noble metal modification on surface oxygen composition, charge separation and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles // *undefined.* 2006. Vol. 244, № 1–2. P. 193–200.
136. Chakrabarti S., Ganguli D., Chaudhuri S. Photoluminescence of ZnO nanocrystallines confined in sol-gel silica matrix // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2003. Vol. 36, № 2. P. 146–151.
137. Liqiang J. et al. Review of surface photovoltage spectra of nano-sized semiconductor and its applications in heterogeneous photocatalysis // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* Elsevier, 2003. Vol. 79, № 2. P. 133–151.
138. Вохминцев А.С., Федоров М.Д., Вайнштейн И.А. Патент № 151492 Российская Федерация, МПК H05B 33/20(2006.01), G01N 21/66(2006.01). Электролюминисцентная ячейка: № 151492. 2015.
139. Валеева А.А. et al. Патент № 2732130 Российская Федерация, МПК C01G 23/047 (2006.01), B82B 3/00 (2006.01), B01J 21/06 (2006.01), B01J 37/34 (2006.01), C25D 11/26 (2006.01). Способ получения фотокатализатора на

- основе нанотубулярного диоксида титана: № 2019118868: заявл. 18: RU2732130C1. 2020.
140. Naduvath J., Bhargava P., Mallick S. Mechanism of titania nanograin formation during anodization // *Chem. Phys. Lett.* Elsevier, 2015. Vol. 626. P. 15–19.
 141. Xiao M.W. et al. Preparation and characterization of CdS nanoparticles decorated into titanate nanotubes and their photocatalytic properties // *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19, № 1.
 142. Wang S. et al. Homogeneously distributed CdS nanoparticles in Nafion membranes: Preparation, characterization, and photocatalytic properties // *Langmuir*. 2005. Vol. 21, № 25. P. 11969–11973.
 143. Luan Z. et al. Incorporation of titanium, into mesoporous silica molecular sieve SBA-15 // *Chem. Mater.* American Chemical Society, 1999. Vol. 11, № 12. P. 3680–3686.
 144. Hasegawa Y., Ayame A. Investigation of oxidation states of titanium in titanium silicalite-1 by X-ray photoelectron spectroscopy // *Catal. Today*. 2001. Vol. 71, № 1–2. P. 177–187.
 145. Finetti P. et al. Core and valence band photoemission spectroscopy of well-ordered ultrathin TiO_x films on Pt(111) // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111, № 2. P. 869–876.
 146. Ioannidou E. et al. Correlating the properties of hydrogenated titania to reaction kinetics and mechanism for the photocatalytic degradation of bisphenol A under solar irradiation // *Appl. Catal. B Environ.* Elsevier B.V., 2016. Vol. 188. P. 65–76.
 147. Liu N. et al. Black Magic in Gray Titania: Noble-Metal-Free Photocatalytic H₂ Evolution from Hydrogenated Anatase // *ChemSusChem*. Wiley-VCH Verlag, 2017. Vol. 10, № 1. P. 62–67.
 148. Zhou X. et al. Black and white anatase, rutile and mixed forms: Band-edges and photocatalytic activity // *Chem. Commun.* Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 55, № 4. P. 533–536.
 149. Sim L.C. et al. Graphene oxide and Ag engulfed TiO₂ nanotube arrays for

- enhanced electron mobility and visible-light-driven photocatalytic performance // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 2, № 15. P. 5315–5322.
150. Hahn R. et al. Photocatalytic properties of in situ doped TiO₂-nanotubes grown by rapid breakdown anodization // *Catal. Sci. Technol.* 2013. Vol. 3, № 7. P. 1765–1770.
151. Macak J.M. et al. Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts // *Small*. 2007. Vol. 3, № 2. P. 300–304.
152. Zheng D. et al. Preparation of graphene/TiO₂ nanotube array photoelectrodes and their photocatalytic activity for the degradation of alachlor // *Catal. Sci. Technol. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 6, № 6. P. 1892–1902.
153. Kuznetsov V.N., Serpone N. On the origin of the spectral bands in the visible absorption spectra of visible-light-active TiO₂ specimens analysis and assignments // *J. Phys. Chem. C. American Chemical Society*, 2009. Vol. 113, № 34. P. 15110–15123.
154. Jackman M.J., Thomas A.G., Murny C. Photoelectron spectroscopy study of stoichiometric and reduced anatase TiO₂(101) surfaces: The effect of subsurface defects on water adsorption at near-ambient pressures // *J. Phys. Chem. C. American Chemical Society*, 2015. Vol. 119, № 24. P. 13682–13690.
155. Pfeifer V. et al. Energy band alignment between anatase and rutile TiO₂ // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. Vol. 4, № 23. P. 4182–4187.
156. Bhide V.G. et al. Depth profile composition studies of thin film CdS:Cu₂S solar cells using XPS and AES // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 1981. Vol. 14, № 9. P. 1647–1656.
157. Macías-Sánchez S.A. et al. Cd(1-x)Zn(x)S solid solutions supported on ordered mesoporous silica (SBA-15): Structural features and photocatalytic activity under visible light // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37, № 13. P. 9948–9958.
158. Li C. et al. Growth of microtubular complexes as precursors to synthesize nanocrystalline ZnS and CdS // *J. Cryst. Growth*. 2006. Vol. 291, № 1. P. 45–51.

159. Yang M., Shrestha N.K., Schmuki P. Self-organized CdS microstructures by anodization of Cd in chloride containing Na₂S solution // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55, № 26. P. 7766–7771.
160. Kundu M. et al. Synthesis and study of organically capped ultra small clusters of cadmium sulphide // *J. Mater. Sci.* Springer Netherlands, 1997. Vol. 32, № 1. P. 245–258.
161. Petala A. et al. Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ photocatalysts with tunable response to solar radiation // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 305. P. 281–291.
162. Morozov I.G. et al. Titanium nitride room-temperature ferromagnetic nanoparticles // *J. Alloys Compd.* Elsevier Ltd, 2016. Vol. 675. P. 266–276.
163. Oktay S. et al. XPS investigations of tribolayers formed on TiN and (Ti,Re)N coatings // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2015. Vol. 328. P. 255–261.
164. Li H. et al. A systematic study on visible-light N-doped TiO₂ photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol-gel method // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2015. Vol. 344. P. 112–118.
165. Mahajan V.K. et al. Self-organized TiO₂ nanotubular arrays for photoelectrochemical hydrogen generation: Effect of crystallization and defect structures // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2008. Vol. 41, № 12.
166. Regonini D. et al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes // *Mater. Sci. Eng. R Reports.* Elsevier Ltd, 2013. Vol. 74, № 12. P. 377–406.
167. Serpone N. Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? // *J. Phys. Chem. B.* American Chemical Society, 2006. Vol. 110, № 48. P. 24287–24293.
168. Li M. et al. The Influence of the Bulk Reduction State on the Surface Structure and Morphology of Rutile TiO₂(110) Single Crystals // *J. Phys. Chem. B.* American Chemical Society, 2000. Vol. 104, № 20. P. 4944–4950.
169. Sekiya T. et al. Defects in Anatase TiO₂ Single Crystal Controlled by Heat Treatments // *J. Phys. Soc. Japan.* The Physical Society of Japan, 2004. Vol. 73,

- № 3. P. 703–710.
170. Lu T.C. et al. Defects in the reduced rutile single crystal // *Phys. B Condens. Matter*. North-Holland, 2001. Vol. 304, № 1–4. P. 147–151.
171. Khomenko V.M. et al. Electronic absorption by Ti^{3+} ions and electron delocalization in synthetic blue rutile // *Phys. Chem. Miner.* Springer Verlag, 1998. Vol. 25, № 5. P. 338–346.
172. Emeline A. V. et al. Visible-Light-Active Titania Photocatalysts: The Case of N-Doped TiO_2 s—Properties and Some Fundamental Issues // *Int. J. Photoenergy*. Hindawi Limited, 2008. Vol. 2008. P. 1–19.
173. Abdullah S. et al. Defective TiO_2 with Intrinsic Point Defects for Photocatalytic Hydrogen Production : A Review // *J. Nanoelectron. Mater.* 2019. P. 1–25.
174. Osorio-Vargas P.A. et al. Low-frequency ultrasound induces oxygen vacancies formation and visible light absorption in TiO_2 P-25 nanoparticles // *Ultrason. Sonochem.* Elsevier B.V., 2012. Vol. 19, № 3. P. 383–386.
175. Llansola-Portoles M.J. et al. Controlling surface defects and photophysics in TiO_2 nanoparticles // *J. Phys. Chem. A*. 2014. Vol. 118, № 45. P. 10631–10638.
176. Qiu M. et al. Synthesis of Ti^{3+} self-doped TiO_2 nanocrystals based on le Chatelier's principle and their application in solar light photocatalysis // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 78. P. 74376–74383.
177. Zhang X. et al. The role of oxygen vacancy- Ti^{3+} states on TiO_2 nanotubes' surface in dye-sensitized solar cells // *Mater. Lett.* 2013. Vol. 100. P. 51–53.
178. Yin W.J. et al. Excess electrons in reduced rutile and anatase TiO_2 // *Surf. Sci. Rep.* Elsevier B.V., 2018. Vol. 73, № 2. P. 58–82.
179. Cheng X., Pan G., Yu X. Visible light responsive photoassisted electrocatalytic system based on CdS NCs decorated TiO_2 nano-tube photoanode and activated carbon containing cathode for wastewater treatment // *Electrochim. Acta.* Elsevier Ltd, 2015. Vol. 156. P. 94–101.
180. Xie Y. et al. Sonication-assisted synthesis of CdS quantum-dot-sensitized TiO_2 nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic activity // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2010. Vol. 2, № 10. P. 2910–2914.

181. González-Moya J.R. et al. Effects of the large distribution of CdS quantum dot sizes on the charge transfer interactions into TiO₂ nanotubes for photocatalytic hydrogen generation // *Nanotechnology*. Institute of Physics Publishing, 2016. Vol. 27, № 28.
182. Bjelajac A. et al. Visible light-harvesting of TiO₂ nanotubes array by pulsed laser deposited CdS // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 309. P. 225–230.
183. Guo E., Yin L., Zhang L. CdS quantum dot sensitized anatase TiO₂ hierarchical nanostructures for photovoltaic application // *CrystEngComm*. 2014. Vol. 16, № 16. P. 3403.
184. Дорошева И.Б. et al. Влияние температуры отжига на ширину запрещенной зоны в нанотубулярной структуре диоксида титана. Екатеринбург: Тезисы докладов XVII Всероссийской школы–семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества, 2016. 191 p.
185. Nasirpouri F. et al. Structural Defect-Induced Bandgap Narrowing in Dopant-Free Anodic TiO₂ Nanotubes // *ChemElectroChem*. Wiley-VCH Verlag, 2017. Vol. 4, № 5. P. 1227–1235.
186. Chahrour K.M. et al. Controlled synthesis of vertically aligned honeycomb TiO₂ nanotube arrays: effect of high-temperature annealing on physical properties // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* Springer Verlag, 2019. Vol. 125, № 6.
187. Montakhab E., Rashchi F., Sheibani S. Effect of cathode size on the morphology of the anodized TiO₂ nanotube photocatalyst // *J. Ultrafine Grained Nanostructured Mater.* University of Tehran, 2021. Vol. 54, № 1. P. 85–92.
188. Ullah H. et al. Homogeneous V incorporation via single-step anodization: Structural doping or heterostructure formation? // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 556.
189. Chen S. et al. Electrochemically synthesized CdS nanoparticle-modified TiO₂ nanotube-array photoelectrodes: Preparation, characterization, and application to photoelectrochemical cells // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2006. Vol. 177, № 2–3. P. 177–184.

190. Simagina V.I. et al. TiO₂-based photocatalysts for controllable hydrogen evolution from ammonia borane // *Catal. Today*. Elsevier B.V., 2021. Vol. 379. P. 149–158.
191. Mulakov S.P. et al. Generation of the Reactive Oxygen Species on the surface of nanosized titanium(IV) oxides particles under UV-irradiation and their connection with photocatalytic properties // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 393.
192. Pino E. et al. Photocatalytic Degradation of Aqueous Rhodamine 6G Using Supported TiO₂ Catalysts. A Model for the Removal of Organic Contaminants From Aqueous Samples // *Front. Chem. Frontiers Media S.A.*, 2020. Vol. 8.
193. Shao M. et al. The synthesis of hierarchical Zn-Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis // *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 168, № 2. P. 519–524.
194. Fang Y. et al. Co-modified commercial P25 TiO₂ by Fe doping and g-C₃N₄ coating as high performance photocatalyst under visible light irradiation // *Int. J. Electrochem. Sci. Electrochemical Science Group*, 2017. Vol. 12, № 7. P. 5951–5963.
195. Zhang J. et al. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16, № 38. P. 20382–20386.
196. Иевлев В.М. et al. Спектры поглощения тонких пленок TiO₂, синтезированных реактивным высокочастотным магнетронным распылением титана // *Физика И Техника Полупроводников*. 2014. Vol. 48, № 7. P. 875–884.
197. Tay Q. et al. Enhanced photocatalytic hydrogen production with synergistic two-phase anatase/brookite TiO₂ nanostructures // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117, № 29. P. 14973–14982.
198. Perdew J.P., Levy M. Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: Band gaps and derivative discontinuities // *Phys. Rev. Lett.* 1983. Vol. 51, № 20. P. 1884–1887.

199. Jing L. et al. Investigation on the electron transfer between anatase and rutile in nano-sized TiO₂ by means of surface photovoltage technique and its effects on the photocatalytic activity // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2008. Vol. 92, № 9. P. 1030–1036.
200. Lu Y. et al. Photoelectric performance of bacteria photosynthetic proteins entrapped on tailored mesoporous WO₃-TiO₂ films // *Langmuir*. 2005. Vol. 21, № 9. P. 4071–4076.
201. Liqiang J. et al. Effects of Sn dopant on the photoinduced charge property and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles // *Appl. Catal. B Environ*. 2006. Vol. 62, № 3–4. P. 282–291.
202. Дорошева И.Б. et al. Золь-гель синтез нестехиометрического диоксида титана, используемого для фотоокисления токсичных органических веществ. Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований «ТЕХНОГЕН-2019», 2019. 320–323 p.
203. Nanda Gopala Krishna D., George R.P., Philip J. Role of Oxygen Vacancy Formation Energy and Insulating Behavior in Darkening of White Amorphous TiO₂ // *J. Phys. Chem. C*. 2021. Vol. 125, № 29. P. 16136–16146.
204. Fu S. et al. Design of TiO₂ nanocrystals with enhanced sunlight photocatalytic activity by exploring calcining conditions // *Ceram. Int. Elsevier Ltd*, 2020. Vol. 46, № 13. P. 21268–21274.
205. Qin H. et al. Effect of Ti (III) Surface Defects on the Process of Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium // *Chinese J. Chem. Shanghai Institute of Organic Chemistry*, 2017. Vol. 35, № 2. P. 203–208.
206. Mozia S. Effect of calcination temperature on photocatalytic activity of TiO₂. Photodecomposition of mono- and polyazo dyes in water // *Polish J. Chem. Technol*. 2008. Vol. 10, № 3. P. 42–49.
207. Luca V., Djajanti S., Howe R.F. Structural and electronic properties of sol-gel titanium oxides studied by X-ray absorption spectroscopy // *J. Phys. Chem. B. American Chemical Society*, 1998. Vol. 102, № 52. P. 10650–10657.

208. Farges F., Brown G.E. Ti-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 1997. Vol. 56, № 4. P. 1809–1819.
209. Liu N. et al. Black Magic in Gray Titania: Noble-Metal-Free Photocatalytic H₂ Evolution from Hydrogenated Anatase // *ChemSusChem*. Wiley-VCH Verlag, 2017. Vol. 10, № 1. P. 62–67.
210. Song H. et al. Effective Formation of Oxygen Vacancies in Black TiO₂ Nanostructures with Efficient Solar-Driven Water Splitting // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. Vol. 5, № 10. P. 8982–8987.
211. Chen S. et al. A facile approach to prepare black TiO₂ with oxygen vacancy for enhancing photocatalytic activity // *Nanomaterials*. 2018. Vol. 8, № 4. P. 1–16.
212. Naldoni A. et al. Photocatalysis with reduced TiO₂: From Black TiO₂ to cocatalyst-free hydrogen production // *ACS Catal.* American Chemical Society, 2019. Vol. 9, № 1. P. 345–364.
213. Liu N. et al. Noble metal free photocatalytic H₂ generation on black TiO₂: On the influence of crystal facets vs. crystal damage // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics Inc., 2017. Vol. 110, № 7.
214. Gao J. et al. Highly stable visible-light photocatalytic properties of black rutile TiO₂ hydrogenated in ultrafast flow // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* Springer, 2021. Vol. 32, № 11. P. 14665–14676.
215. Lettieri S. et al. Charge carrier processes and optical properties in TiO₂ and TiO₂-based heterojunction photocatalysts: A review // *Materials (Basel)*. MDPI AG, 2021. Vol. 14, № 7.
216. Pacchioni G. Oxygen Vacancy: The Invisible Agent on Oxide Surfaces // *ChemPhysChem*. Wiley-VCH Verlag, 2003. Vol. 4, № 10. P. 1041–1047.
217. Pan X. et al. Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5, № 9. P. 3601.
218. Ye Y. et al. Photocatalytic degradation of metoprolol by TiO₂ nanotube arrays and UV-LED: Effects of catalyst properties, operational parameters, commonly present water constituents, and photo-induced reactive species // *Appl. Catal. B*

- Environ. Elsevier B.V., 2018. Vol. 220. P. 171–181.
219. Yu X. et al. Facile synthesis of Ti³⁺-TiO₂ mesocrystals for efficient visible-light photocatalysis // J. Phys. Chem. Solids. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 119. P. 94–99.
220. Qian X. et al. Carbon quantum dots decorated Bi₂WO₆ nanocomposite with enhanced photocatalytic oxidation activity for VOCs // Appl. Catal. B Environ. Elsevier B.V., 2016. Vol. 193. P. 16–21.
221. Kolinko P.A. et al. Ethanol vapor photocatalytic oxidation with uranyl modified titania under visible light: Comparison with silica and alumina // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2012. Vol. 250. P. 72–77.
222. Kamimura S. et al. (Au@Ag)@Au double shell nanoparticles loaded on rutile TiO₂ for photocatalytic decomposition of 2-propanol under visible light irradiation // Appl. Catal. B Environ. Elsevier, 2016. Vol. 180. P. 255–262.
223. Liu G. et al. Band-structure-controlled BiO(ClBr)_(1-x)/2I_x solid solutions for visible-light photocatalysis // J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 3, № 15. P. 8123–8132.
224. Lu B. et al. WO₃ nanoparticles decorated on both sidewalls of highly porous TiO₂ nanotubes to improve UV and visible-light photocatalysis // J. Mater. Chem. A. 2013. Vol. 1, № 12. P. 3900–3906.
225. Li L. et al. Photocatalytic decompositions of gaseous HCHO and methylene blue with highly ordered TiO₂ nanotube arrays // J. Energy Chem. Elsevier B.V., 2016. Vol. 25, № 4. P. 740–746.
226. Tekin D. Photocatalytic degradation of textile dyestuffs using TiO₂ nanotubes prepared by sonoelectrochemical method // Applied Surface Science. Elsevier B.V., 2014. Vol. 318. P. 132–136.
227. Pan J. et al. Preparation of carbon quantum dots/ TiO₂ nanotubes composites and their visible light catalytic applications // J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 2, № 42. P. 18082–18086.
228. Alsawat M. et al. Influence of dimensions, inter-distance and crystallinity of titania nanotubes (TNTs) on their photocatalytic activity // Catal. Sci. Technol. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 4, № 7. P. 2091–2098.

229. Wang M. et al. A facile hydrothermal deposition of ZnFe₂O₄ nanoparticles on TiO₂ nanotube arrays for enhanced visible light photocatalytic activity // *J. Mater. Chem. A*. 2013. Vol. 1, № 39. P. 12082–12087.
230. Liang H. chao, Li X. zhong. Effects of structure of anodic TiO₂ nanotube arrays on photocatalytic activity for the degradation of 2,3-dichlorophenol in aqueous solution // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 162, № 2–3. P. 1415–1422.
231. Cavalcante R.P. et al. Photocatalytic mechanism of metoprolol oxidation by photocatalysts TiO₂ and TiO₂ doped with 5% B: Primary active species and intermediates // *Appl. Catal. B Environ. Elsevier B.V.*, 2016. Vol. 194. P. 111–122.
232. Sreekantan S., Hazan R., Lockman Z. Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanotubes formed by anodization method // *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 518, № 1. P. 16–21.
233. Utepova I.A. et al. Direct functionalization of the C—H bond in (hetero)arenes: aerobic photoinduced oxidative coupling of azines with aromatic nucleophiles (SNH-reactions) in the presence of a CdS/TiO₂ photocatalyst // *Russ. Chem. Bull. Springer New York LLC*, 2016. Vol. 65, № 2. P. 445–450.
234. Utepova I.A. et al. Aerobic oxidative C-H/C-H coupling of azaaromatics with indoles and pyrroles in the presence of TiO₂ as a photocatalyst // *Green Chem. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 17, № 8. P. 4401–4410.
235. Chupakhin O.N., Charushin V.N. Nucleophilic C-H functionalization of arenes: A new logic of organic synthesis Expanding the scope of nucleophilic substitution of hydrogen in aromatics // *Pure Appl. Chem. Walter de Gruyter GmbH*, 2017. Vol. 89, № 8. P. 1195–1208.
236. Chupakhin O.N., Shchepochkin A. V., Charushin V.N. Atom- and step-economical nucleophilic arylation of azaaromatics: Via electrochemical oxidative cross C-C coupling reactions // *Green Chem. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 19, № 13. P. 2931–2935.
237. Akue-Gedu R. et al. Synthesis and biological activities of aminopyrimidyl-indoles structurally related to meridianins // *Bioorganic Med. Chem.* 2009. Vol.

- 17, № 13. P. 4420–4424.
238. Imperatore C. et al. Alkaloids from marine invertebrates as important leads for anticancer drugs discovery and development // *Molecules*. MDPI AG, 2014. Vol. 19, № 12. P. 20391–20423.
239. Zhang H. et al. Design, synthesis, SAR discussion, in vitro and in vivo evaluation of novel selective EGFR modulator to inhibit L858R/T790M double mutants // *Eur. J. Med. Chem.* Elsevier Masson SAS, 2017. Vol. 135. P. 12–23.
240. Madadi N.R. et al. Synthesis and anti-proliferative activity of aromatic substituted 5-((1-benzyl-1H-indol-3-yl)methylene)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H) -trione analogs against human tumor cell lines // *Bioorganic Med. Chem. Lett.* 2014. Vol. 24, № 2. P. 601–603.
241. Ashok Gajapathi Raju P. et al. Synthesis and biological activity of some new indole derivatives containing pyrazole moiety // *J. Chem. Pharm. Res.* 2013. Vol. 5, № 10. P. 21–27.
242. Selvam T.P. et al. Microwave-assisted synthesis, characterization and biological activity of novel pyrazole derivatives // *J. Saudi Chem. Soc.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 18, № 6. P. 1015–1021.
243. Caronna T. et al. Sunlight-induced functionalisation reactions of heteroaromatic bases with aldehydes in the presence of TiO₂: A hypothesis on the mechanism // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2007. Vol. 189, № 2–3. P. 322–328.
244. Jain A., Vaya D. Photocatalytic activity of TiO₂ nanomaterial // *J. Chil. Chem. Soc.* Sociedad Chilena de Quimica, 2017. Vol. 62, № 4. P. 3683–3690.
245. Yin H. et al. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and ruffle TiO₂ using amorphous phase TiO₂ // *J. Mater. Chem.* 2001. Vol. 11, № 6. P. 1694–1703.
246. Yurdakal S. et al. Selective photocatalytic oxidation of 4-substituted aromatic alcohols in water with rutile TiO₂ prepared at room temperature // *Green Chem.* 2009. Vol. 11, № 4. P. 510–551.