

ГОУ ВПО Российский химико-технологический университет

им. Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Морозов Александр Николаевич

**Синтез и каталитические свойства
наноструктурированных покрытий диоксида
титана**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

профессор А.И. Михайличенко

Москва – 2014

Оглавление

Оглавление	1
Введение	4
1. Литературный обзор данных	6
1.1. Свойства диоксида титана	6
1.1.1. Кристаллическая структура	6
1.1.2. Оптические свойства	7
1.1.3. Электрофизические свойства	8
1.1.4. Фотокаталитические свойства	10
1.2. Способы получения наноструктурированного TiO₂	12
1.2.1. Гидролиз титаносодержащих солей	13
1.2.2. Гидротермальный метод	13
1.2.3. Сольвотермический синтез	14
1.2.4. Золь-гель метод	14
1.2.5. Химическое осаждение из газовой фазы	15
1.2.5. Сонохимический метод	15
1.2.6. Микроволновой синтез	16
1.2.7. Метод химического окисления титана	16
1.2.8. Метод электрохимического окисления титана	16
1.2.8.1. Модель роста нанотрубок TiO ₂	18
1.2.8.2. Факторы, определяющие геометрические характеристики нанотрубок TiO ₂	20
1.2.8.3. Состав электролитов для получения нанотрубчатых покрытий TiO ₂	22
1.3. Модифицирование диоксида титана	23
1.3.1. Допирование катионами	23
1.3.2. Допирование анионами	25
1.3.3. Нанесение наночастиц металлов	27
1.3.4. Нанесение наночастиц полупроводников	29
1.4. Области применения фотокатализа	29
1.4.1. Очистка воды и воздуха от органических загрязнителей	31
1.4.2. Фотолиз воды	33
1.4.3. Очистка воды от неорганических соединений	34
1.4.4. Медицинское назначение	34
1.4.5. Восстановление CO ₂	35

1.5. Цель и постановка задачи	39
2. Синтез образцов и методы исследования их свойств	40
2.1. Методики синтеза образцов.....	40
2.1.1. Методика синтеза нанотрубчатых покрытий TiO ₂	40
2.1.2. Методика синтеза нанотрубчатых покрытий TiO ₂ , допированных атомами азота и фтора.....	42
2.1.3. Методика синтеза композитного фотокатализатора на основе нанотрубчатых покрытий TiO ₂ и наночастиц металлов (Ru и Pt).....	44
2.2. Методы исследования	46
2.2.1. Методы электронной микроскопии	46
2.2.1.1. Растровая электронная микроскопия	46
2.2.1.2. Просвечивающая электронная микроскопия	46
2.2.1.3. Дифракция электронов.....	46
2.2.1.4. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов.....	47
2.2.2. Методы рентгеноспектрального анализа.....	47
2.2.2.1. Рентгеновская дифракция.....	47
2.2.2.2. Рентгенофлуоресцентный анализ.....	48
2.2.2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	48
2.2.3. Спектрометрические методы.....	49
2.2.3.1. Спектроскопия диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра	49
2.2.3.2. Инфракрасная спектроскопия	49
2.2.4. Термические методы.....	50
2.2.5. Адсорбционные методы	50
2.2.6. Газовая пикнометрия	50
2.2.7. Хроматографические методы анализа	51
2.2.7.1. Газовая хроматография.....	51
2.2.7.2. Хромато-масс-спектрометрия	51
2.2.7.3. CHNS анализ.....	52
2.2.8. Методы испытания адгезионных свойств покрытий	52
2.2.9. Определение фотокаталитической активности.....	53
2.2.10. Измерение коэффициента преобразования световой энергии	54
2.2.11. Определение фотокаталитической активности в реакции восстановления CO ₂	55
3. Результаты экспериментов и их обсуждение	57
3.1. Нанотрубчатые покрытия диоксида титана	57
3.1.1. Механические свойства	58
3.1.1.1. Факторы, определяющие механическую прочность.....	58
3.1.2. Процесс формирования нанотрубок TiO ₂	66

3.1.3. Факторы, определяющие морфологию нанотрубок TiO ₂	70
3.1.3.1. Напряжение	71
3.1.3.2. Состав электролита	73
3.1.3.3. Продолжительность анодирования.....	76
3.1.3.4. Температура.....	78
3.2. Нанотрубчатые покрытия TiO₂, допированные атомами азота и фтора.....	79
3.2.1. Микроструктура	79
3.2.2. Выбор режима термообработки	83
3.2.2.1. Термический анализ.....	84
3.2.2.2. Фазовый состав.....	86
3.2.2.3. Элементный состав	92
3.2.3. Атомное и электронное состояние азота и фтора	96
3.2.4. Оптические свойства.....	101
3.2.5. Текстуальные характеристики	104
3.2.6. Испытания адгезии покрытий	109
3.2.7. Фотокаталитическая активность	110
3.2.7.1. Факторы, определяющие фотокаталитическую активность	112
3.2.7.2. Фотокаталитическое окисление метиленового голубого в водном растворе ..	117
3.2.7.3. Сравнение фотокаталитической активности	119
3.2.8. Эффективность преобразования световой энергии	121
3.3. Композитные фотокатализаторы на основе нанотрубок TiO₂ и наночастиц Pt и Ru для процесса восстановления CO₂	123
3.3.1. Нанесение Pt методом магнетронного напыления.....	124
3.3.1.1. Изучение активности в реакции фотокаталитического восстановления CO ₂ ..	127
3.3.2. Нанесение Pt и Ru методом пропитки	128
3.3.2.1. Изучение активности в реакции фотокаталитического восстановления CO ₂ ..	130
3.3.3. Состав продуктов фотокаталитического восстановления CO ₂	132
3.3.4. О механизме восстановления CO ₂	134
3.3.5. Влияние реакционных условий на выход метана	137
3.3.6. Сравнение фотокаталитической активности	141
4. Выводы.....	142
5. Список литературы.....	144

Введение

Диоксид титана (TiO_2) является одним из основных крупнотоннажных продуктов химической промышленности. Благодаря своим оптическим свойствам, наибольшее распространение он получил в лакокрасочной промышленности и производстве пигментов. В последние годы (2000-2014) объектами пристального внимания исследователей являются сенсорные, адсорбционные, оптические, электрические и каталитические свойства TiO_2 . Предметом повышенного интереса также являются фотокаталитические (ФК) свойства TiO_2 , позволяющие повысить эффективность технологических процессов ФК очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей, осуществить синтез водорода с помощью фотолиза воды, а также ФК восстановление CO_2 до CH_4 и его гомологов. Огромный научный и практический интерес к этим процессам обусловлен тем, что они направлены на решение глобальных проблем энергосбережения.

Благодаря высокой химической инертности, отсутствию токсичности и малой стоимости, диоксид титана все большее применение находит в качестве фотокатализатора, при этом он обладает рядом существенных недостатков: низкой квантовой эффективностью процесса из-за слабого разделения пары электрон-дырка, ограниченным спектром поглощения в ультрафиолетовой области, что делает невозможным использование энергии солнечного света. Решением этих проблем занимаются ученые во всех ведущих странах мира.

В настоящий момент известно, что наибольшей ФК активностью обладают наноразмерные частицы TiO_2 (< 50 нм), в связи с чем, получение наночастиц TiO_2 является одним из способов снижения степени рекомбинации зарядов и увеличения активной площади поверхности оксида. К сожалению, существующие методы синтеза не позволяют контролировать размеры частиц TiO_2 на наноуровне, поэтому до настоящего момента не

определены оптимальные размеры и морфология частиц TiO_2 , на которых наблюдается наибольшая ФК активность.

Альтернативным вариантом, направленным на улучшение ФК свойств TiO_2 и смещение спектра поглощения TiO_2 в область видимого излучения, является модификация различными металлами и неметаллами. Важно отметить, что введение примесей в структуру TiO_2 может как положительно, так и отрицательно повлиять на ФК активность, поэтому исследование влияния различных добавок на оптические и ФК свойства TiO_2 является одним из приоритетных направлений в современной фотохимии.

Современные катализаторы на основе диоксида титана, получаемые в виде порошков, имеют ограниченное применение в химической технологии. Поэтому создание ФК активных покрытий с высокоразвитой поверхностью на основе TiO_2 является актуальной задачей, а разработка новых методов их получения с использованием наноразмерных частиц TiO_2 , а также способов модификации полученного материала с целью пространственного разделения зарядов в частицах и смещения спектра поглощения в область более низких энергий являются перспективным направлением создания высокоактивного фотокатализатора.

Настоящая работа выполнена при поддержке программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «У.М.Н.И.К.» (проект № 17284 «Разработка технологии получения катализатора для фотохимических реакций на основе наноструктурированного диоксида титана»). Заключен договор с ГК «Профэнерго» (договор № ПЭРС-ИНПРО-100413 «Разработка фотокаталитического устройства для обеззараживания воды и воздуха»).

Исследования методом растровой электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, газовой хроматографии и анализ на CHNS элементы выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

1. Литературный обзор данных

Среди полупроводниковых материалов диоксид титана как фотокатализатор в процессах гетерогенного фотокатализа получил наибольшее распространение. Однако не все материалы на основе диоксида титана проявляют ФК активность. В представленном литературном обзоре показано, что ФК активность TiO_2 определяется рядом физико-химических свойств, которые в свою очередь зависят от условий получения TiO_2 .

1.1. Свойства диоксида титана

1.1.1. Кристаллическая структура

TiO_2 принадлежит к классу оксидов переходных металлов и имеет несколько модификаций: анатаз, рутил, брукит, TiO_2 (В), TiO_2 (II), TiO_2 (Н) [1-3]. Стоит отметить, что первые три широко распространены в природе. TiO_2 (В), с моноклинной структурой также встречается в природе, но редко. TiO_2 (II) со структурой PbO_2 и TiO_2 (Н) со структурой голландита были получены искусственно из рутила в условиях высокого давления. В этом обзоре рассмотрены только основные три кристаллические структуры: анатаз, рутил и брукит, характеристики которых приведены в таблице 1.1. [4-5].

Таблица 1.1 – Характеристики кристаллической структуры TiO_2

Параметр	Анатаз	Рутил	Брукит
Кристаллическая структура	Тетрагональная	Тетрагональная	Ромбическая
Параметры элементарной решетки, нм	a = 0,3784 c = 0,9515	a = 0,45936 c = 0,29587	a = 0,9184 b = 0,5447 c = 0,5154
Количество единиц в ячейке	2	2	4
Пространственная группа	L4/amd	P4/mnm	Pbca
Плотность, г/см ³	3,79	4,13	3,99
Длина связи Ti-O, нм	0,1937(4) 0,1965(2)	0,1949(4) 0,1980(2)	0,187-0,204
Угол связи O-Ti-O	77,7° 92,6°	81,2° 90,0°	77,0°-105°

Основной кристаллической структуры этих полиморфных модификаций являются октаэдры TiO_6 (см. рисунок 1.1). Октаэдры расположены таким образом, что могут иметь общие вершины или ребра. В анатазе на один октаэдр приходится 4 общих ребра, в рутиле – 2 [1]. Это и является причиной различия их характеристик.

Диоксид титана со структурой брукита принадлежит к ромбической кристаллической системе. В бруките каждый октаэдр имеет общие ребра с двумя соседними, при этом они имеют меньшую длину по сравнению с остальными. Элементарная ячейка состоит из 8 единиц TiO_2 и формируется из октаэдров TiO_6 (см. рисунок 1.1 (в)). Брукит имеет более сложное строение элементарной ячейки, больший объем, а также является наименее плотным из 3 рассмотренных форм и не часто используется для экспериментальных исследований [1].

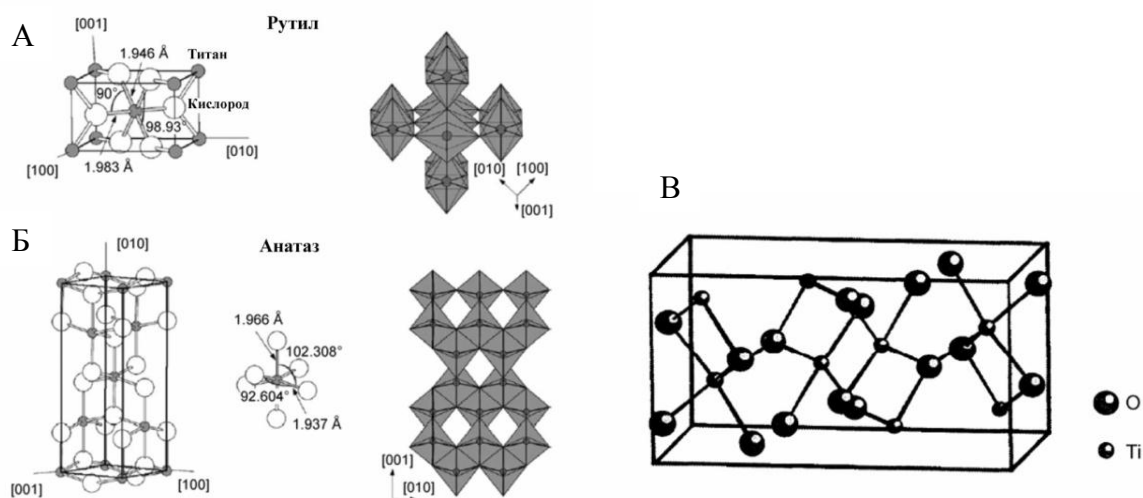


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура TiO_2 : рутил (а), анатаз (б) и брукит (в)

При термической обработке анатаз и брукит переходят в рутил при температурах 400-1000 °C и ~750 °C, соответственно [6].

1.1.2. Оптические свойства

TiO_2 относится к полупроводникам с широкой шириной запрещенной зоны. В соответствии с литературными данными, ширина запрещенной зоны

для структуры анатаз составляет 3,2 эВ, брукит – 3,3 эВ, рутил – 3.0 эВ [7]. На рисунке 1.2 показан спектр поглощения TiO_2 со структурой анатаз [8].

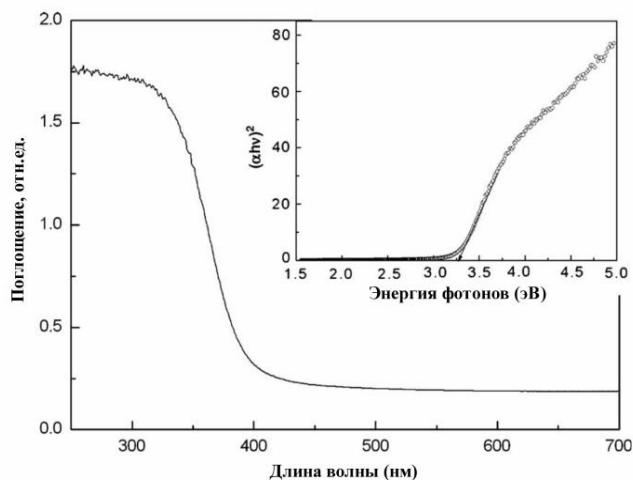


Рисунок 1.2 – Спектр поглощения TiO_2 со структурой анатаза

Как видно из рисунка 1.2, спектр поглощения диоксида титана ограничен ультрафиолетовой областью солнечного излучения. Следовательно, чистый TiO_2 проявляет фотокаталитическую активность только при облучении ультрафиолетовым светом, длина волны которого меньше 400 нм. В солнечном спектре доля ультрафиолетового света не превышает 7 % [9, с.82]. Для использования энергии видимого излучения необходимо расширение спектра поглощения TiO_2 . Это позволило бы использовать солнечное излучение для осуществления фотокаталитических процессов.

1.1.3. Электрофизические свойства

Электронная структура диоксида титана хорошо изучена с помощью различных подходов [10-12]. Валентная зона TiO_2 образована внешними p – электронами кислорода, а дно зоны проводимости преимущественно образовано возбужденными ионами титана [7]. Особое значение для электронных свойств диоксида титана является наличие частично восстановленного титана (Ti^{3+}), уровень которого расположен на $\sim 0,2 - 0,8$ эВ ниже зоны проводимости [13] и выступает в качестве доноров.

Наличие Ti^{3+} определяет во многих случаях проводимость TiO_2 . Удельное сопротивление нелегированного анатаза и рутила находятся в диапазоне 10^4 - $10^7 \Omega \cdot cm$, но при формировании Ti^{3+} , оно уменьшается до $10^{-1} \Omega \cdot cm$ для анатаза и до $10^2 \Omega \cdot cm$ для рутила [14]. При нанотрубчатом строении TiO_2 его проводимость имеет большое значение, поскольку она определяет эффективность, с которой электроны могут быть переданы по длине нанотрубок. Таким образом, электронные свойства TiO_2 в основном определяются кристаллической структурой и наличием Ti^{3+} .

Диоксид титана имеет присущий группе полупроводников изгиб в области пространственного заряда на границе раздела полупроводник/электролит. Данный изгиб образуется спонтанно на поверхности и имеет более крутой изгиб у анатаза, чем у рутила (см. рисунок 1.3) [15-16].

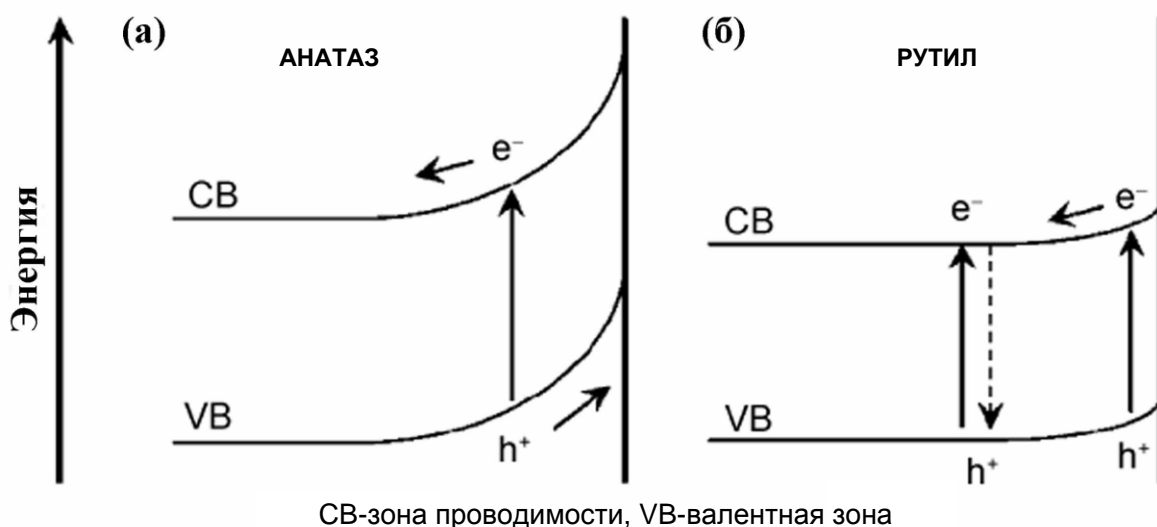


Рисунок 1.3 – Область объемного заполнения заряда в TiO_2 : анатаз (а), рутил (б)

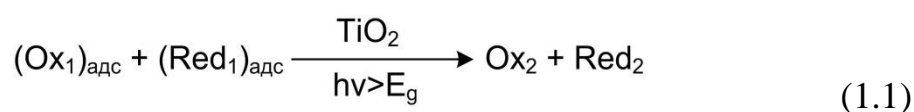
В TiO_2 со структурой анатаза доминирует процесс захвата дырки поверхностью, так как пространственное разделение зарядов достигается за счет перехода фотогенерированных дырок на поверхность частицы через крутой восходящий изгиб зон. При этом в фазе рутила происходит объемная

рекомбинация электронов и дырок, а на поверхность передаются только дырки, сгенерированные очень близко к поверхности.

Известно, что концентрация носителей заряда определяет глубину области объемного заряда [17]. Присутствие примесей в структуре TiO_2 может способствовать росту или снижению концентрации электронов и дырок. Поэтому наличие примесных соединений оказывает существенное значение на глубину изгиба области объемного заряда и ФК активность TiO_2 .

1.1.4. Фотокаталитические свойства

Суть ФК свойств TiO_2 заключается в том, что в объеме полупроводниковой частицы под действием электромагнитного излучения генерируются электрон – дырочные пары, которые при выходе на поверхность частицы TiO_2 вступают в окислительно-восстановительные реакции с адсорбированными молекулами. Для диоксида титана процесс выглядит следующим образом [18-19]:



При этом часть электронов и дырок может подвергаться рекомбинации в объеме или на поверхности TiO_2 (см. рисунок 1.4). Для эффективного протекания фотокаталитических процессов необходимо, чтобы окислительно-восстановительные реакции с участием пары электрон-дырка были более эффективными, чем процессы рекомбинации (см. рисунок 1.4).

Известно, что для большинства реакций диоксид титана в фазовом состоянии анатаза проявляет более высокую активность, чем другие полиморфные модификации [21-22]. Было высказано предположение, что высокая фотореакционная способность анатаза обусловлена более высоким расположением уровня Ферми, что снижает способность к поглощению кислорода и повышает степень гидроксирования (т.е. число гидроксильных групп на поверхности) [23].

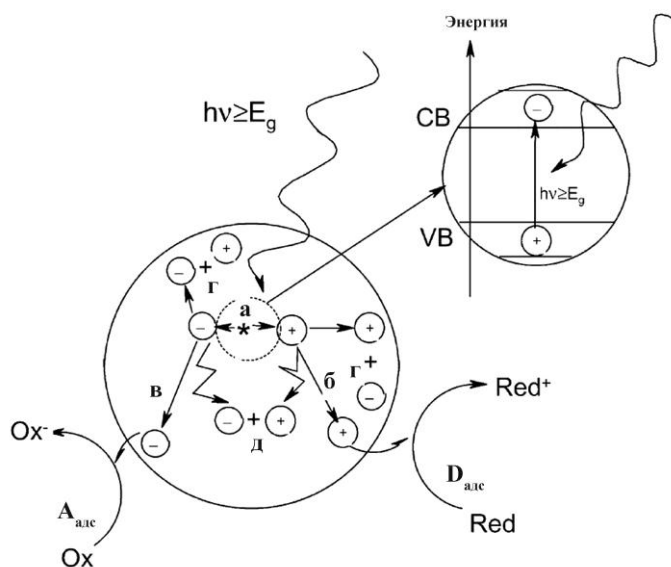


Рисунок 1.4 – Основные процессы, протекающие на фотокатализаторе при поглощении кванта света: (а) генерация пары электрон-дырка, (б) процесс окисления донора, (в) процесс восстановления акцептора, (г) и (д) рекомбинация электронов и дырок на поверхности и в объеме, соответственно [20]

В литературе имеются данные о реакциях, в которых обе кристаллические фазы проявляют одинаковую активность [24], а также имеются сведения о более высокой активности рутила [25]. Кроме того, есть работы, в которых авторы утверждают, что смесь анатаза (70-75 %) и рутила (30-25 %) является более активным фотокатализатором, чем чистый анатаз [26]. Расхождение результатов может быть связано с различными факторами, такими как удельная площадь поверхности, размер пор, размер кристаллитов, способ получения, или с тем, в какой форме выражена активность. Коммерческий фотокатализатор TiO_2 P25 («Evonik Industrials», Германия), состоящий из аморфной фазы и смеси анатаз/рутил в пропорции 80/20, в некоторых реакциях проявляет большую активность, чем чистые кристаллические фазы [26]. Повышенная активность катализатора P25 возникает в результате эффективного разделения носителей заряда, благодаря многофазной природе частиц [27]. Другим коммерческим

фотокатализатором TiO_2 является Hombikat UV 100 («Sachtleben», Германия), который состоит только из анатаза и имеет высокую активность за счет высокой скорости межфазового переноса электронов.

Например, известно, что нанесение платины на поверхность TiO_2 способно приводить как к увеличению, так и снижению активности [28]. В большинстве случаев объяснением этому являются разные способы нанесения частиц Pt.

1.2. Способы получения наноструктурированного TiO_2

Использование наноразмерных частиц TiO_2 приводит к значительному увеличению его ФК активности. Несомненным преимуществом наночастиц по сравнению с микрочастицами является большая вероятность выхода зарядов на поверхность катализатора. В связи с тем, что глубина проникновения УФ-света в частицы TiO_2 ограничена (~100 нм), то активной является только внешняя поверхность [20]. На рисунке 1.5 представлена схема светопоглощения нано- и микрочастицами TiO_2 .

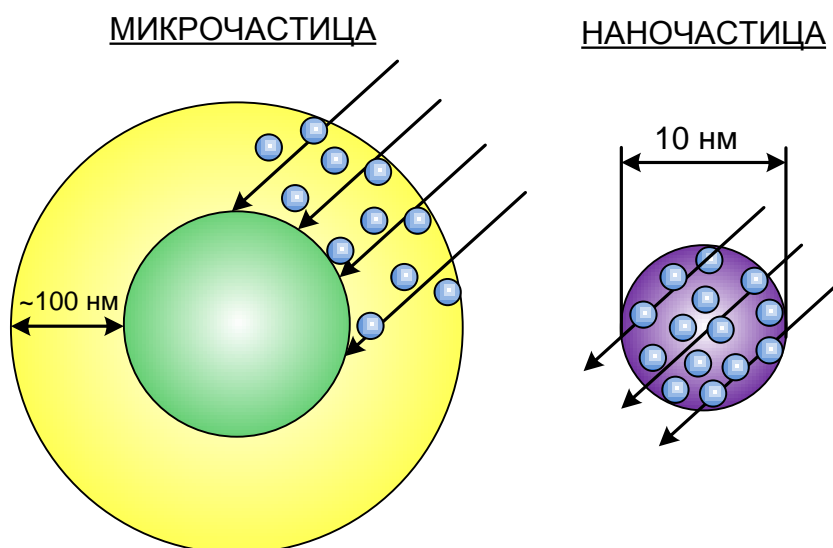


Рисунок 1.5 – Поглощения квантов света в микро- и наночастицах

Как видно из рисунка 1.5, уменьшение размеров частиц фотокатализатора до наноразмерных значений способствует поглощению

света всем объемом частиц. В связи с этим использование TiO_2 в процессах гетерогенного фотокатализа связано с необходимостью получения наноразмерных частиц.

На сегодняшний день наночастицы TiO_2 получают с различной морфологией, в основном это нанотрубки, нанопровода, наностержни и мезопористые структуры [29]. В последние годы для получения наночастиц TiO_2 используют такие методы, как гидротермальный, сольвотермический, золь-гель, методы прямого окисления, химическое осаждение из паровой фазы (CVD), электроосаждение, сонохимический и микроволновой метод. Краткое описание этих методов представлено ниже.

1.2.1. Гидролиз титансодержащих солей

Одним из наиболее популярных методов получения наноразмерных частиц TiO_2 является гидролиз титансодержащих прекурсоров, например, TiCl_4 , алкоксидов титана или сульфата титанила [30-31]. Использование шаблонов при гидролизе позволяет получать TiO_2 с мезопористой структурой, размер пор в которой будет определяться структурой шаблона. В настоящее время в качестве шаблонов используются сополимеры блочной структуры [32].

1.2.2. Гидротермальный метод

Наночастицы TiO_2 могут быть получены высокотемпературным гидролизом различных прекурсоров, непосредственно в автоклаве, путем гидротермальной обработки [33]. Например, наноразмерные порошки TiO_2 , получают добавлением 0,5 М раствора бутилата титана в изопропанол в деионизированную воду ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}] = 150$). Затем проводят пептизацию при 70°C продолжительностью 1 ч в присутствии гидроксида тетраалкиламмония [34].

Гидротермальный синтез, так же получил большое распространение для синтеза монодисперсных наночастиц TiO_2 . В [35] были получены

наностержни TiO_2 путем гидротермальной обработки разбавленного раствора TiCl_4 в интервале температур 333-423°K и продолжительности синтеза 12 ч.

В работе [36] нанотрубки TiO_2 были синтезированы путем гидротермальной обработки коммерческого фотокатализатора марки P25 в 10 М водном растворе NaOH при 130°С и 24 часах синтеза.

1.2.3. Сольвотермический синтез

Сольвотермический и гидротермальный метод практически идентичны, за исключением того, что в сольвотермическом методе используется неводный растворитель. Температура сольвотермического процесса может быть намного выше, так как некоторые органические растворители имеют более высокую температуру кипения. Обычно с помощью сольвотермического метода удается хорошо контролировать размер, форму и кристаллическую структуру получаемых наночастиц TiO_2 . Сольвотермический метод является универсальным способом синтеза различных наночастиц с узким распределением по размерам и дисперсности.

С помощью сольвотермического метода могут быть получены наночастицы TiO_2 с характерным размером менее 5 нм [37-38].

1.2.4. Золь-гель метод

Наноразмерные частицы TiO_2 синтезируют золь-гель методом с помощью гидролиза прекурсоров титана. В качестве прекурсора используются алкоксид титана или тетрахлорид титана. На первой стадии золь-гель процесса проводят гидролиз прекурсора титана (IV) с последующей поликонденсацией, что приводит к образованию коллоидного раствора – золя частиц гидроксидов, размер которых не превышает несколько десятков нанометров.

Развитию цепи связей $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$ способствует низкое содержание воды (низкий уровень гидролиза) и избыток алкоксида титана в реакционной смеси. Формирование цепей приводит к образованию трехмерного

полимерного скелета с ближней степенью упорядоченности. Высокая скорость гидролиза способствует образованию $Ti(OH)_4$, что обрывает развитие скелета из $Ti - O - Ti$. Присутствие большого количества групп $Ti - OH$ и недостаточное развитие трехмерного полимерного скелета приводит к неплотной упаковке частиц [39-40].

1.2.5. Химическое осаждение из газовой фазы

Химическое осаждение из газовой фазы или пара (англ. Chemical vapour deposition (CVD)) – метод получения тонких пленок или порошков при помощи высокотемпературных реакций разложения и/или взаимодействия газообразных прекурсоров на подложке (получение пленок) или в объеме реактора (получение порошков) [41].

На сегодняшний день установлено, что природа подложки влияет на размер и распределение кристаллов в пленках TiO_2 [42]. В [43] получены пленки TiO_2 при $300 - 750^\circ C$, с использованием тетраизопроксида титана в качестве прекурсора.

1.2.5. Сонохимический метод

Применение ультразвука в процессе получения наночастиц TiO_2 оказывает значительное влияние на размер получаемых частиц. Сонохимический подход делится на два направления. Первое – это использование ультразвука при синтезе и осаждении наночастиц. Второе – это диспергирование наночастиц в жидкости для разрушения их агломератов. В [44] с помощью сонохимического подхода были получены нанотрубки TiO_2 с диаметром 18 нм и длиной десятки микрон. Гранулы TiO_2 растворяли в 10 М растворе NaOH при температуре $25^\circ C$ в условиях интенсивного перемешивания. Затем желтоватый раствор подвергали воздействию ультразвуком в ванне (40 кГц, 350 Вт) в течение 2 часов при температуре $25^\circ C$. Полученный осадок центрифугировали, промывали и сушили при $60^\circ C$.

1.2.6. Микроволновой синтез

Микроволновой синтез – обработка диэлектрического материала высокочастотным электромагнитным излучением. Для воздействия на материал используют микроволны с диапазоном частот от 900 до 245 МГц.

Микроволновое излучение применяется для получения различных наноструктурированных материалов TiO_2 [45]. Например, в работе [46] были синтезированы нанотрубки TiO_2 с различной полиморфной структурой (анатаз, рутил или смешанные фазы), при этом кристаллическая структура определялась мощностью воздействия микроволн.

1.2.7. Метод химического окисления титана

Наноструктурированные покрытия TiO_2 могут быть получены путем окисления металлического титана с использованием различных химических окислителей. В работе [47] были получены наностержни TiO_2 окислением металлической пластины титана перекисью водорода. Окисление титана осуществляли путем выдержки в 30 мас.% растворе H_2O_2 при 353К в течение 72 часов. Авторы установили, что с помощью добавления неорганических солей NaX ($X=\text{F}^-$, Cl^- и SO_4^{2-}), можно управлять кристаллической структурой TiO_2 . Добавление F^- и SO_4^{2-} способствует образованию чистого анатаза, в то время как добавление Cl^- приводит к формированию рутила.

1.2.8. Метод электрохимического окисления титана

Из выше изложенного материала видно, что наноструктурированные материалы из TiO_2 могут быть получены с помощью различных подходов. Однако большинство методов позволяют получать только порошкообразный фотокатализатор, применение которого в химической технологии ограничено. Это связано с трудностью освещения и необходимостью выделения фотокатализатора из реакционной среды. В связи с этим основной акцент делается на создании наноструктурированных покрытий из TiO_2 . Анодное окисление титана во фторидсодержащем электролите позволяет

получать наноструктурированные покрытия, состоящие из нанотрубок TiO_2 , параметрами которых можно управлять, варьируя условия окисления [48-50].

В связи с тем, что такие покрытия с длиной нанотрубок свыше 1 мкм обладают низкой адгезией, их применение пока весьма ограничено. Авторы работы [51] предположили, что плохая адгезия связана с низкой плотностью упаковки нанотрубок (см. рисунок 1.6).

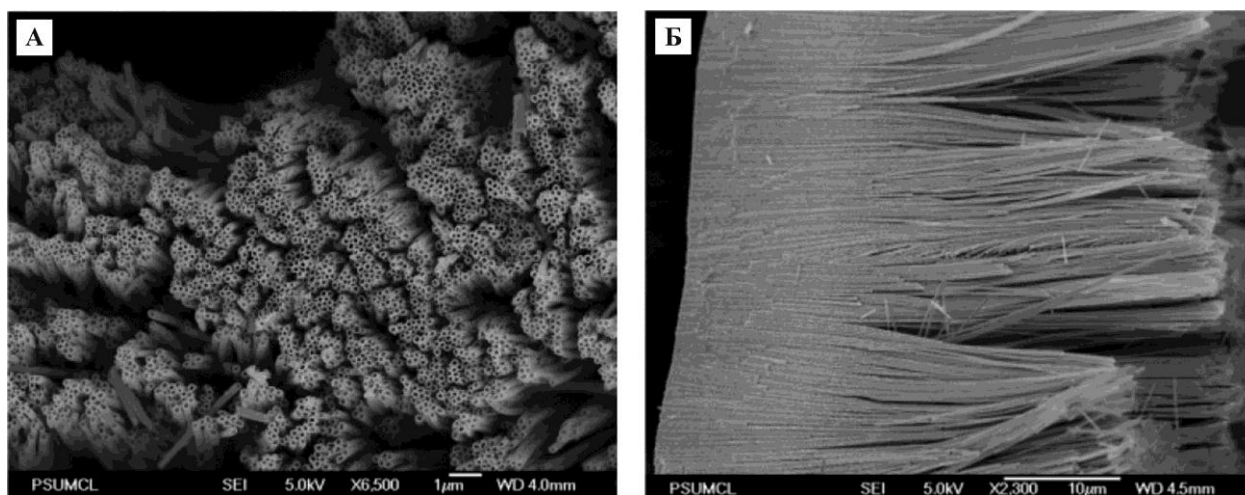


Рисунок 1.6 – Микрофотографии покрытия TiO_2 , полученного анодированием титана во фторидсодержащем электролите: (а)-поверхность, (б)-скол [52]

Другим недостатком является то, что нанотрубки TiO_2 обладают рентгеноаморфной структурой, а для большинства назначений необходима кристаллическая структура TiO_2 . Кристаллизацию покрытий осуществляют посредством термообработки при температурах выше 300 °С. В ряде работ отмечается [51-52], что покрытия с плохой адгезией, в процессе термообработки отслаиваются от подложки. В свою очередь, благодаря тому, что структура нанотрубок аморфная, возможно контролировать кристаллическую структуру посредством условий термообработки. Для применения в качестве фотокатализатора такие покрытия обладают несомненными достоинствами, к которым относится открытая пористость, узкое распределение по размерам и высокая светопоглощающая поверхность покрытия.

1.2.8.1. Модель роста нанотрубок TiO_2

Согласно современным представлениям модель роста нанотрубок TiO_2 при потенциостатическом режиме анодирования состоит из нескольких этапов, а реакции, ответственные за формирование пористого оксида алюминия [53] и нанотрубок TiO_2 [48-52] идентичны.

Несмотря на сходство протекающих процессов, при анодировании титана и алюминия, морфология полученных оксидов сильно отличается. Например, при анодировании алюминия образуется мезопористая структура, а при анодировании титана возможно получение как мезопористой, так и нанотрубчатой структуры [54].

На рисунке 1.7 проиллюстрирован последовательный процесс получения нанотрубчатого покрытия (НТП) TiO_2 .

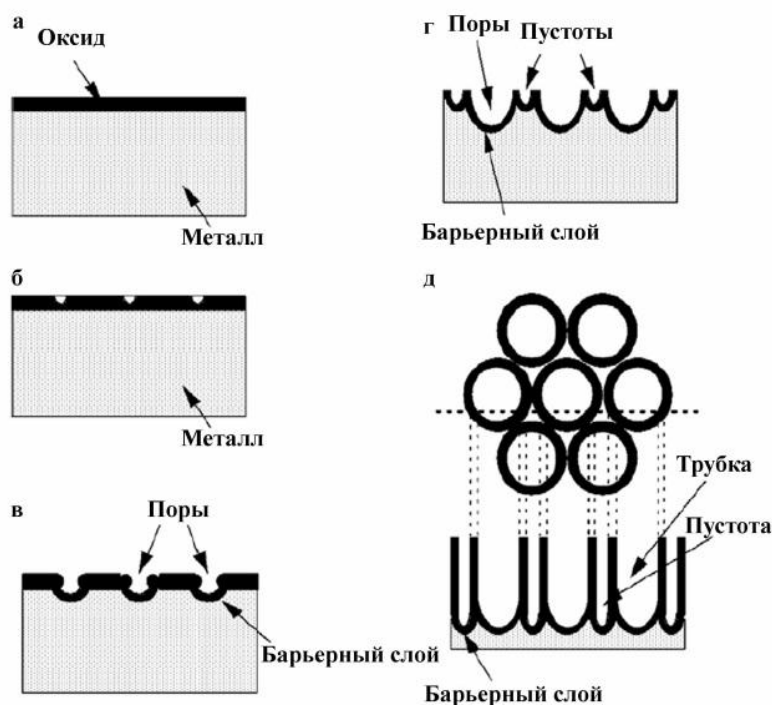
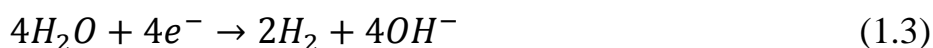
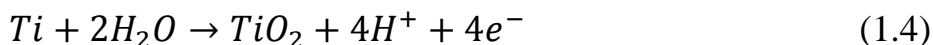


Рисунок 1.7 – Схема роста нанотрубок TiO_2 при анодном окислении титана в потенциостатическом режиме во фторидсодержащем электролите: образование плотного слоя TiO_2 (а), образование углублений в оксидном слое (б), образование упорядоченной структуры пор (в), растворение оксида между порами с образованием пустот (г), образование нанотрубчатой структуры TiO_2 (д) [55]

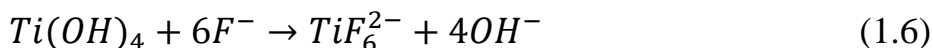
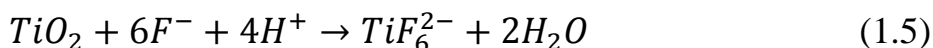
На первом этапе происходит образование плотного слоя оксида титана на металлической поверхности Ti за счет взаимодействия металла с O_2^- или OH^- ионами (см. рисунок 1.7(a)). Реакцию на аноде и катоде можно описать следующими уравнениями:



В целом, процесс образования оксида, описывается уравнением:



На втором этапе (см. рисунок 1.7(б)) под действием электрического поля происходит локальное растворение оксида с образованием углублений, которые в дальнейшем выступают в качестве порообразующих центров. Растворение осуществляется за счет присутствия фторид-ионов в электролите, которые растворяют гидратированный оксидный слой TiO_2 и диффундируют вместе с кислородом через барьерный слой к поверхности оксид/металл под действием приложенного электрического поля, вступая во взаимодействие с ионами титана:



На третьем этапе (см. рисунок 1.7(в)) углубления превращаются в поры, с увеличением плотности пор, равномерно по всей поверхности. Рост пор происходит за счет движение нижней части нанотрубок внутрь оксидного слоя (барьерного слоя). На этом процесс формирования пористого анодного оксида алюминия заканчивается. В отличие от оксида алюминия процесс формирования пористого покрытия TiO_2 продолжается.

На четвертом этапе (см. рисунок 1.7(г)) происходит образование пустот между порами за счет растворения соединений титана со степенью окисления меньше +4. В работе [56] показано, что из-за недостатка ионов O^{2-} , в стенке поры образуется оксид титана со степенью окисления меньше, чем +4, который легче растворяется в электролите.

На пятом этапе (см. рисунок 1.7(д)) скорость образования и растворения оксида титана и границе раздела металл/оксид и скорость растворения оксида на границе барьерный слой/электролит становятся равными, после чего толщина барьерного слоя остается неизменной, хотя он движется дальше в металлический слой с увеличением длины нанотрубок.

Рост нанотрубок TiO_2 в длину прекращается при наступлении равновесия между скоростью растворения оксида в устье пор и скоростью движения барьерного слоя внутрь металла [57].

1.2.8.2. Факторы, определяющие геометрические характеристики нанотрубок TiO_2

На сегодняшний день известно, что геометрическими характеристиками нанотрубок можно управлять, регулируя химико-физические параметры получения [48-51]. На рисунке 1.8 представлена схема, иллюстрирующая влияние различных факторов на параметры получаемых массивов нанотрубок TiO_2 [58].

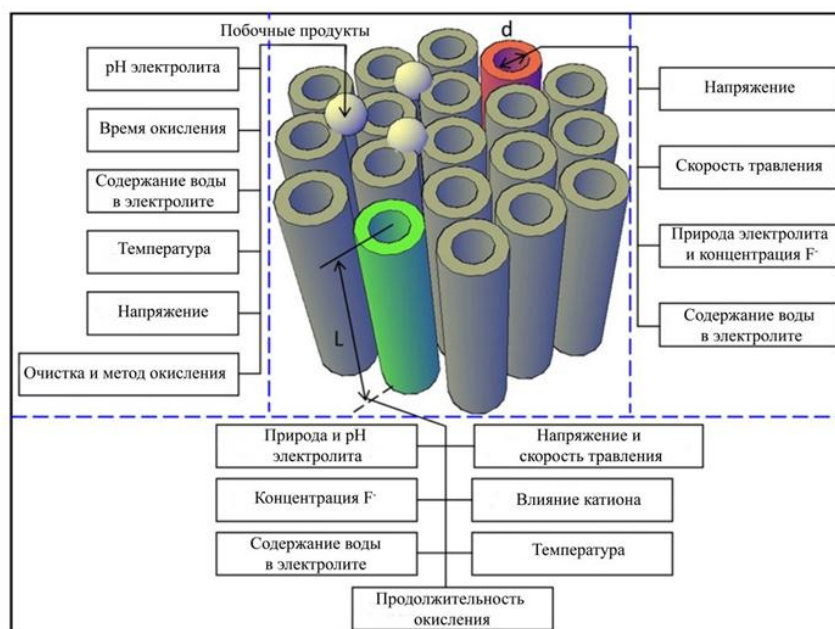


Рисунок 1.8 – Влияние условий процесса анодного окисления титана во фторидсодержащем электролите на геометрические параметры получаемых образцов

Как видно из рисунка 1.8, параметры образца НТП TiO_2 , полученного анодным окислением титана, определяются как физическими, так и химическими параметрами процесса. В литературе имеется ряд работ, направленных на установление взаимосвязи отдельных параметров процесса и геометрических характеристик нанотрубок TiO_2 [59-60]. Однако представленные результаты в этих работах различаются. Имеющиеся отличия в геометрии последних объясняются использованием электролитов неодинаковой природы. Таким образом, для конкретного электролита, необходимо отдельно получать зависимости влияния параметров процесса на геометрические характеристики нанотрубок. В ходе процесса анодного окисления титана, на поверхности массива нанотрубок образуется слой побочных продуктов за счет гидролиза $[\text{TiF}_6]^{2-}$. Слой частично закрывает открытую часть нанотрубок, что приводит к затруднению диффузии реагентов и ухудшению светопропускновения вглубь структуры нанотрубок. Поэтому удаление этого слоя является весьма важной задачей при создании покрытия из нанотрубок с открытой пористой структурой.

В электролитах с $\text{pH} < 3$ на поверхности массива нанотрубок образуется меньшее количество побочных продуктов. Однако из-за высокой активности фторид ионов, в таком электролите длина нанотрубок лимитирована [61]. В [62] добиться чистой поверхности нанотрубок TiO_2 удалось увеличением времени анодного процесса. При проведении процесса в органическом электролите увеличение содержания воды повышает скорость химического растворения и способствует образованию чистой поверхности нанотрубок TiO_2 [63]. Увеличение температуры электролита, также повышает скорость химического растворения и оказывает влияние на качество поверхности [64]. В работе [65] предлагается промывать покрытия TiO_2 после анодирования, метанолом для полного удаления верхнего слоя побочных продуктов.

В работах [66-67] показано, что для получения структуры с более высокой степенью самоорганизации, необходимо проводить многоступенчатый процесс анодного окисления титана

1.2.8.3. Состав электролитов для получения нанотрубчатых покрытий TiO_2

Из предыдущего раздела видно, что состав электролита является одним из ключевых факторов, определяющих параметры получаемых нанотрубчатых покрытий с помощью анодного окисления титана. К настоящему времени электролиты для получения пористых пленок TiO_2 можно разделить на четыре группы.

Электролиты на основе водных растворов фторидсодержащих соединений относятся к первой группе электролитов. В связи с высокой активностью фторид-ионов в водных растворах, длина получаемых нанотрубок в электролитах этой группы не превышает 1 мкм [48].

В электролитах второй группы заданное значение pH поддерживается за счет буферных растворов. Контроль pH позволил снизить скорость растворения TiO_2 и получить нанотрубки TiO_2 длиной до 7 мкм [68-69].

Наибольшее распространение получили электролиты третьей группы, к которой относятся органические растворители, содержащие фторид-анион [70]. Использование органического электролита вместо водного позволило снизить активность фторид-ионов и скорость растворения TiO_2 . На сегодняшний день в электролитах третьей группы получают нанотрубки с внутренним диаметром от 20 до 150 нм и длиной до 1000 мкм [48, 49, 52,56].

К четвертой группе относятся электролиты не содержащие фторид-ионов. Например, используются электролиты на основе хлорид-ионов и пероксида водорода [71].

1.3. Модифицирование диоксида титана

В настоящее время допирование структуры диоксида титана другими элементами является наиболее перспективным подходом для модифицирования TiO_2 . Допирование позволяет расширить спектр поглощения TiO_2 , а также повысить его ФК активность.

1.3.1. Допирование катионами

Суть катионного допирования заключается во введении катионов металлов в кристаллическую структуру диоксида титана на позиции ионов Ti^{4+} . В качестве катионов могут быть использованы катионы редкоземельных, благородных и переходных металлов [72-73]. Допирование катионами значительно расширяет спектр поглощения TiO_2 , увеличивает окислительно-восстановительный потенциал, образующихся радикалов и повышает квантовую эффективность за счет снижения степени рекомбинации электронов и дырок. Природа и концентрация легирующей примеси изменяет распределение заряда на поверхности TiO_2 , влияет на процесс фотокоррозии и ФК активность [74]. В работе [75] исследователи установили, что концентрация и валентность легирующих катионов (In^{3+} , Zn^{2+} , W^{6+} , Nb^{5+} , Li^+ и т.д.) определяют ФК свойства TiO_2 .

Увеличение поглощения видимого света не всегда приводит к увеличению активности фотокатализатора. В результате допирования катионами, в структуре TiO_2 появляется определенное количество дефектов, которые могут выступать в качестве центров рекомбинации зарядов. Однако этого можно избежать, если после допирования проводить дополнительный отжиг фотокатализатора в кислородсодержащей атмосфере [73].

Образцы TiO_2 , допированные катионами металлов, по сравнению с чистым TiO_2 отличаются более высоким значением электропроводности. Например, в случае допирования катионами металлов с более низкой степенью окисления (Fe^{3+}), электронейтральное состояние достигается за счет переноса электронов из валентной зоны с созданием дырок, что

приводит к увеличению электропроводности (проводимость р-типа) [76]. Для сравнения, в случае допирования TiO_2 катионами, имеющими более высокую степень окисления (Nb^{5+}), электронейтральное состояние в системе достигается путем переноса электронов в зону проводимости, что увеличивает электрическую проводимость (проводимость n-типа) [77].

Допирование образцов TiO_2 катионами редкоземельных металлов также способствует росту фотокаталитической активности TiO_2 . В работе [78] авторы показали, что введение церия (Ce) в TiO_2 (рутил или анатаз) способствует замедлению скорости роста кристаллитов TiO_2 , что приводит к повышению ФК активности. Кроме того, церий ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) может действовать как акцептор электронов и приводить к увеличению ФК активности. В работе [79] исследователи добились увеличения ФК активности TiO_2 за счет допирования гадолинием (Gd). Образцы $\text{Gd}^{3+}/\text{TiO}_2$, приготовленные по золь-гель методу имеют низкую ширину запрещенной зоны, маленький размер частиц, высокую внешнюю площадь поверхности и высокий объем пор.

Допирование образцов катионами других редкоземельных элементов, такими как неодим (Nd) [80] и гольмий (Ho) [81] также привели к увеличению фотокаталитической активности. Согласно [79], увеличение фотокаталитической активности TiO_2 при допировании редкоземельными металлами, в основном связано с переходом 4f-электронов, что приводит к снижению ширины запрещенной зоны путем передачи заряда между валентной зоной TiO_2 и зоной проводимости через 4f-уровень редкоземельных металлов.

Недостатками допирования в позиции Ti^{4+} в основном является повышенная степень рекомбинации зарядов, что приводит к снижению ФК активности даже под действием УФ-света. Современные исследования подтверждают вывод о том, что для снижения ширины запрещенной зоны TiO_2 лучше использовать анионные примеси, а не катионные [82-84].

1.3.2. Допирование анионами

За последние несколько лет (2007-2013) было показано, что образцы TiO_2 , допированные неметаллическими элементами (углерод, сера, фтор, азот и т.д.), в анионные позиции кислорода, демонстрируют высокую ФК активность в видимой и УФ-области солнечного спектра. Среди всех анионов, наибольший интерес вызвали углерод и азот [85].

Замещение атомов кислорода на углерод приводит к образованию новых уровней ($\text{C}2p$) выше потолка валентной зоны TiO_2 ($\text{O}2p$), что снижает ширину запрещенной зоны и смещает спектр поглощения [86]. Включение углерода в TiO_2 также может привести к образованию углеродистых соединений на поверхности фотокатализатора, которые выступают в виде центров поглощения видимого излучения.

Допирование атомами азота является самым популярным способом улучшить ФК показатели TiO_2 [56, 83, 87]. Введение азота в структуру TiO_2 способствует значительному сдвигу спектра поглощения в видимую область солнечного спектра, изменению показателя преломления, увеличению твердости, увеличению электропроводности, увеличению модуля упругости и увеличению ФК активности по отношению к видимому свету. Атомы азота могут встраиваться в структуру TiO_2 либо на позиции кислорода, либо в междоузлье кристаллической решетки. При замещении кислорода образуется новый уровень над потолком валентной зоны TiO_2 , а при встраивании в междоузлье решетки уровень образуется на 0,76 эВ выше валентной зоны [88].

Допирование азотом в позиции кислорода затруднено, так как ионный радиус N (1,71 Å) значительно больше O (1,4 Å) [89]. Для поддержания электронейтральности и формирования кислородных вакансий, три атома кислорода должны быть заменены двумя атомами азота. Как показано на рисунке 9, присутствие азота сужает ширину запрещенной зоны TiO_2 до 2,5 эВ, что способствует поглощению фотонов с меньшей энергией [90].

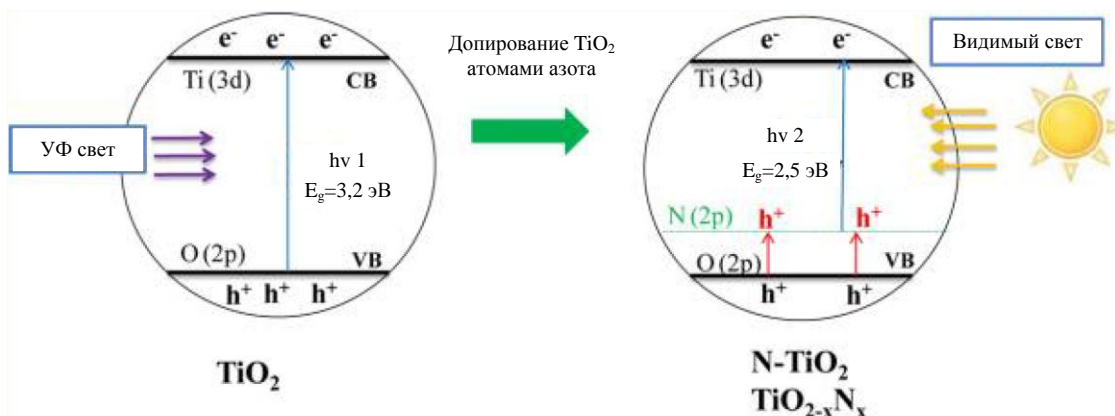


Рисунок 1.9 – Схема изменения зонной структуры TiO_2 при допировании атомами азота

Для допирования диоксида титана атомами азота используют различные подходы. Среди них наиболее перспективными являются отжиг TiO_2 в атмосфере NH_3 [91], пропитка азотсодержащим прекурсором с последующим отжигом [92] и синтез TiO_2 методом гидролиза в присутствии азотсодержащих соединений [93].

Другим весьма перспективным допантом в анионные позиции TiO_2 являются атомы фтора [84]. В [94] установили, что допирование атомами фтора приводит к преобразованию ионов Ti^{4+} в Ti^{3+} . При этом известно, что наличие определенного количества Ti^{3+} снижает рекомбинацию электронов и дырок, а также приводит к увеличению ФК активности. В [95] интерпретируется, что увеличение ФК активности, в основном, связано с улучшением степени кристалличности TiO_2 из-за допирования фтором. Следует отметить, что эти выводы были сделаны на основе анализа ФК активности при воздействии УФ облучением. Последние исследования доказывают, что допирование фтором, также может вызвать поглощение в видимой части солнечного спектра из-за создания кислородных вакансий. В отличие от азота атомы фтора легко замещают кислород из-за близкого радиуса ионов ($1,33 \text{ \AA}$ для F^- , $1,4 \text{ \AA}$ для O^{2-}) [96].

В работе [97] порошки TiO_2 , допированные азотом, фтором и совместно азотом и фтором, были получены пиролизом прекурсоров,

содержащих атомы фтора или/и азота. Наиболее интересным результатом было то, что образцы, допированные азотом и фтором продемонстрировали наибольшую фотокаталитическую активность независимо от того, какой источник света (УФ или видимый) был использован для облучения TiO_2 .

Известным является метод модификации поверхности диоксида титана фтором и азотом посредством обработки фтористоводородной и азотной кислотой [98]. Одним из перспективных подходов получения диоксида титана, содержащего ионы фтора и азота, является термолиз гексафтортитаната аммония $((\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6)$ [99]:



В соответствии с литературными данными, TiO_2 , синтезированный таким методом, обладает высокой фотокаталитической активностью в видимом диапазоне солнечного спектра. Стоит заметить, что в [100] приводятся доказательства образования частиц $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ при термолизе $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$.

1.3.3 Нанесение наночастиц металлов

Нанесение металлических частиц является другим альтернативным подходом к модификации фотокатализаторов. В литературе имеются данные, свидетельствующие о том, что благородные металлы, включая Pt, Ag, Au, Pd, Ni, Cu и Rh, значительно увеличивают фотокаталитическую активность TiO_2 [101]. Поскольку уровни Ферми у этих металлов ниже, чем у TiO_2 , то фотовозбужденные электроны могут перейти из зоны проводимости TiO_2 на металлические частицы, осажденные на поверхности TiO_2 , в то время как фотогенерированные дырки остаются в валентной зоне TiO_2 . Это значительно снижает возможность рекомбинации электронов и дырок, в результате чего происходит эффективное разделение и повышается фотокаталитическая активность. Многочисленные данные в литературе свидетельствуют о том, что свойства этих фотокатализаторов зависят от дисперсности частиц металла. Когда размер частиц металла составляет менее

2,0 нм, композиты проявляют высокую каталитическую активность [102]. Было высказано предположение, что слишком высокая концентрация частиц металла блокирует поверхность TiO_2 и снижает степень поглощения фотонов, также сами частицы металла выступают в виде электронно-дырочных центров рекомбинации, что приводит к снижению эффективности фотокатализатора [103]. В работе [103] предложен синтез наночастиц TiO_2 , допированных частицами (1 мас. %) благородных металлов (Me/TiO_2 , $\text{Me} = \text{Ag}, \text{Au}$ и Pt), золь-гель методом. Me/TiO_2 -катализаторы показали высокую ФК активность в реакции фотодеградации тартразина, даже при облучении видимым светом. ФК активность исследованных катализаторов снижается в ряду: $\text{Au/TiO}_2 > \text{Ag/TiO}_2 > \text{Pt/TiO}_2 > \text{синтезированного TiO}_2 > \text{TiO}_2$ (Р-25).

Вместо предыдущего предложения: Авторами [104, 105] исследовано влияние редких рассеянных элементов на ФК активность TiO_2 , так в работе [104] показано, что допирование палладием увеличивает ФК активность TiO_2 в реакции ФК окисления 1,4-дихлорбензола; в реакции фотовосстановления CO_2 с использованием водорода до CH_4 высокую активность показали образцы Rh/TiO_2 [105]. В работе [106] сообщается о фотовосстановлении CO_2 с использованием порошка TiO_2 , допированного медью при комнатной температуре. В составе продуктов было отмечено наличие метана и этилена. В работе [107] сообщено о синтезе H_2 фотовосстановлением водного раствора метанола на фотокатализаторе Cu/TiO_2 . Позднее авторы увеличили выход водорода, за счет получения фотокатализатора осаждением меди с частицами TiO_2 . Вместо предыдущего предложения: Группой авторов [107] синтезирован H_2 фотовосстановлением водного раствора метанола на фотокатализаторе Cu/TiO_2 . Позднее авторы добились увеличения выхода водорода, за счет применения фотокатализатора, полученного методом осаждения меди с частицами TiO_2 .

1.3.4. Нанесение наночастиц полупроводников

Специфическая связь между различными полупроводниками с различными энергетическими уровнями стала еще одним подходом для модификации фотокатализаторов [108]. Системы, состоящие из нескольких полупроводниковых частиц, проявляют активность в видимом спектре солнечного излучения, а также благодаря высокой степени разделения зарядов обладают высокой ФК активностью [109]. Хорошее согласование зоны проводимости и валентной зоны двух полупроводников обеспечивает эффективную передачу носителей заряда от одного к другому. Полупроводник с узкой запрещенной зоной, имеющий более отрицательный уровень проводимости, чем у TiO_2 является сенсбилизатором к видимому излучению для TiO_2 . Энергетический зазор между соответствующими уровнями зон обеспечивает передачу носителей заряда к соседней частице и способствует разделению электрона и дырки [109].

Эффективная передача электрона между TiO_2 и сенсбилизатором происходит, когда зона проводимости TiO_2 является более положительной, чем соответствующая зона у сенсбилизующего полупроводника [104]. В таких композитных фотокатализаторах, при облучении видимым светом, происходит генерация носителей заряда только в сенсбилизаторе, а возбужденные электроны переходят в зону проводимости TiO_2 . Если валентная зона сенсбилизатора находится выше потолка валентной зоны TiO_2 , то дырки сгенерированные в валентной зоне сенсбилизатора остаются там же.

1.4. Области применения фотокатализа

В последние годы ФК процессы находят все большее применение в различных областях. Гетерогенный фотокатализ уже зарекомендовал себя в качестве недорогой и устойчивой технологии для очистки воды и воздуха от целого ряда опасных загрязняющих соединений, включая органические вещества и тяжелые металлы [110]. Наиболее активно данная технология

развивается в Японии, США, Индии и Китае. На рисунке 1.10 продемонстрировано количество научных публикаций в этой области за последние 30 лет [111].

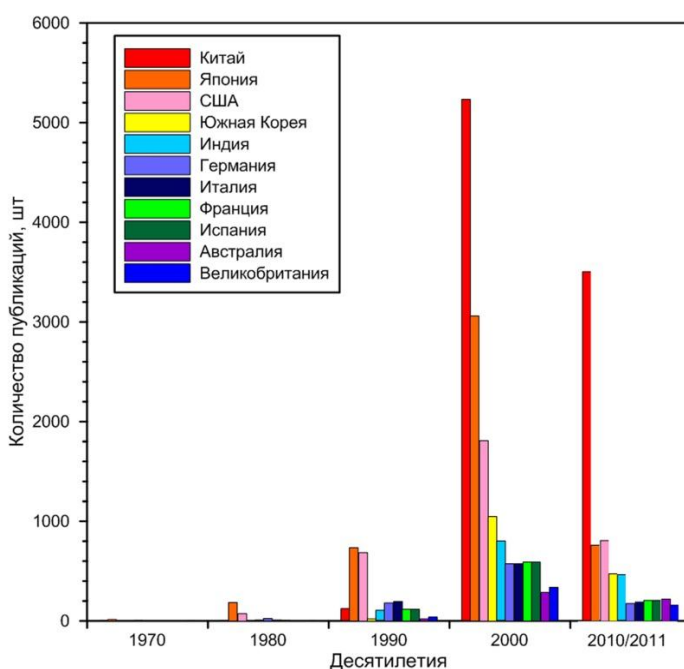


Рисунок 1.10 – Количество научных публикации по фотокатализу за последние 30 лет

В отличие от других процессов таких как обратный осмос, нано- и ультрафильтрация, фотокатализ является дешевой и потенциально «самостоятельной» технологией очистки воды. Использование солнечного света или ультрафиолетового излучения, делает технологию ФК очистки недорогой, экологически чистой и дает возможность использовать ее по всему миру. Использование ФК процессов требует минимального оборудования и подходит для развивающихся стран, а также удаленных объектов, не имеющих доступа к электричеству. Фотокатализ успешно используется во многих развивающихся странах для дезинфекции и обесцвечивания пресной воды [112]. Конкретные примеры применения фотокатализа приведены далее.

1.4.1. Очистка воды и воздуха от органических загрязнителей

В последнее время значительное внимание уделяется использованию фотокатализа для окисления органических загрязнителей в сточных водах, в частности, из-за его способности окислять практически любые токсичные органические вещества до CO_2 и H_2O [110, 113]. Суть ФК процесса окисления органических соединений состоит в следующем: под действием световой энергии в частицах TiO_2 образуются электрон-дырочные пары. Дырки, при выходе на поверхность частицы, вступают во взаимодействие с донором электронов в растворе или с гидроксил ионами с образованием сильных окислителей таких, как гидроксильные или супероксидные радикалы. В свою очередь, электроны проводимости, выходя на поверхность TiO_2 , взаимодействуют с кислородом [114], что приводит к образованию супероксид-анион-радикала $\text{O}_2^{\cdot-}$, электрон может взаимодействовать с органическими веществ, которые могут выступать как акцепторы электронов. Образование такого рода частиц делает поверхность TiO_2 очень сильным окислителем, что позволяет проводить минерализацию вредных веществ путем их фотокаталитического окисления до H_2O и CO_2 . На рисунке 1.11 показана схема образования таких окислителей на поверхности TiO_2 под действием световой энергии.

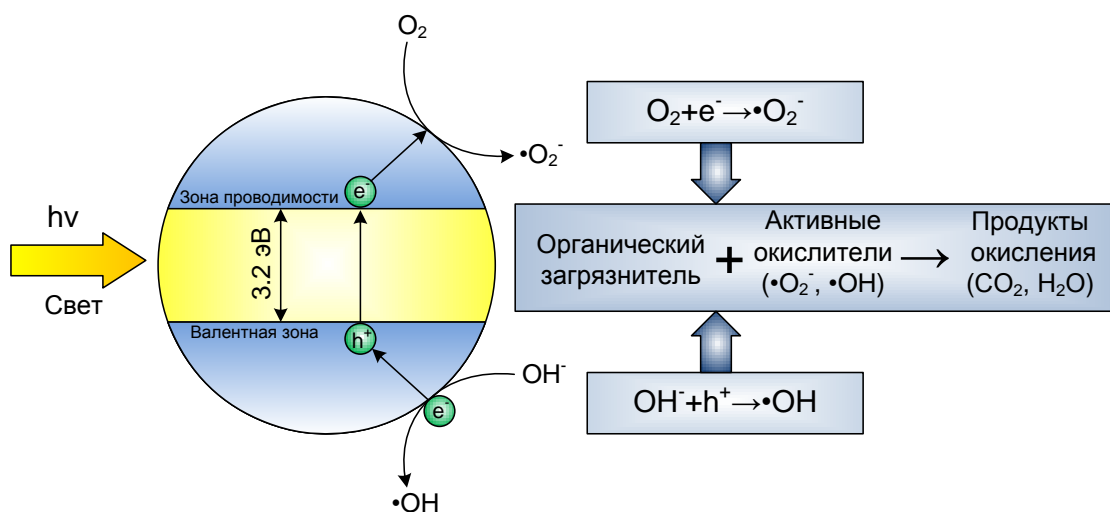


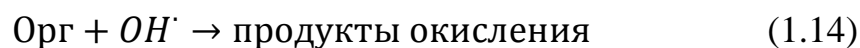
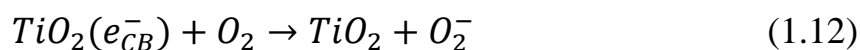
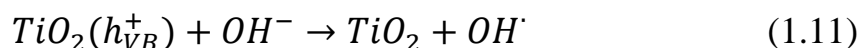
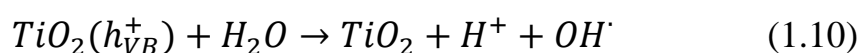
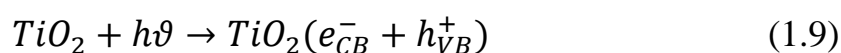
Рисунок 1.11 – Схема образования частиц OH^{\cdot} , $\text{O}_2^{\cdot-}$ на поверхности TiO_2 под действием света

Окислительно – восстановительные потенциалы (относительно стандартного водородного электрода (с.в.э.)) для ряда наиболее сильных окислителей представлены в таблице 1.2 [115].

Таблица 1.2 – Окислительные потенциалы различных химических агентов

Окислитель	Окислительный потенциал (отн. с.в.э.), В
Гидроксильный радикал, HO^\bullet	+2.80
Электронная дырка в валентной зоне, h^+	+2.70
Озон, O_3	+2.07
Пероксид водорода, H_2O_2	+1.78
Перманганат-ион, $(\text{MnO}_4)^{2-}$	+1.70
Диоксидхлора, ClO_2	+ 1.15
Хлор, Cl_2	+1.40
Кислород, O_2	+1.20
Супероксид-радикал, O_2^-	-0.33
Электрон в зоне проводимости, e^-	-0.50

Как видно из таблицы 1.2, частица OH^\bullet , является очень сильным окислителем (стандартный окислительно-восстановительный потенциал 2,8 В), что позволяет окислять большинство органических веществ до CO_2 и H_2O . Процессы, протекающие на поверхности TiO_2 в результате окисления органических загрязнителей можно выразить следующими реакциями [116]:



Фотокаталитические системы очистки воды и воздуха, с искусственным УФ излучением, уже нескольких лет продаются на рынке, тогда как солнечные ФК очистные сооружения находятся на стадии демонстрационных и экспериментальных проектов. Кроме того, сочетание

фотокатализа и мембранной очистки позволяет снизить загрязнение фильтрующей мембраны и тем самым значительно повысить эффективность очистки воды.

Содержание оксидов азота в тоннелях является серьезной проблемой в летние месяцы, особенно в плотных и больших городах с высоким уровнем дорожного трафика. В Японии и ряде европейских стран активно используют цемент с добавками TiO_2 для строительства тоннелей. Установка ультрафиолетовых ламп в таких тоннелях позволяет контролировать выбросы выхлопных газов, главным образом NO и NO_2 [117].

1.4.2. Фотолиз воды

Водород является экологически чистым источником энергии. В настоящее время водород производится из различных первичных источников, таких как природный газ, мазут, метанол, биомасса и уголь [118]. Среди этих источников, фотолиз воды, с использованием солнечной энергии, привлекает наибольшее внимание из-за своего потенциала. Прямое ФК использование солнечного света является наиболее эффективным способом производства водорода, поскольку позволяет избежать энергетических потерь в процессе передачи электроэнергии. Интерес к этому процессу обострился после работ японских ученых Honda и Fujishima в 1972 году [119], которые смогли получить водород, облучая УФ – светом водную суспензию TiO_2 .

С термодинамической точки зрения реакция фотолиза воды протекает со значительным положительным изменением свободной энергии Гиббса ($\Delta G^\circ = 237,2$ кДж/моль, 1,23 эВ на один электрон) [120]. Для расщепления воды, поглощенная энергия фотона должна преодолеть эту энергию. С электрохимической точки зрения, процесс разложения воды на водород и кислород является поэтапным и в его участии принимают два электрона. Для преодоления свободной энергии Гиббса полупроводниковый фотокатализатор должен обладать шириной запрещенной зоны с энергией

более 1,23 эВ. Кроме того, зона проводимости должна быть расположена выше, чем потенциал восстановления воды, а потолок валентной зоны должен быть расположен ниже, чем потенциал окисления воды.

1.4.3. Очистка воды от неорганических соединений

Содержание металлов в воде, таких как ртуть (Hg), хром (Cr), свинец (Pb), является весьма опасным для здоровья человека. Удаление этих токсичных металлов является принципиально важной задачей при получении качественной воды. С помощью гетерогенного фотокатализа можно удалять тяжелые металлы из сточных вод путем их восстановления на TiO_2 . Авторы работы [121] продемонстрировали возможность фотовосстановления металлов из промышленных сточных вод, таких как золото (Au), платина (Pt) и серебро (Ag).

В дополнение к органическим соединениям, в сточных водах содержится широкий диапазон неорганических соединений, которые чувствительны к фотохимическим превращениям на поверхности катализатора. Бромат, хлорат, азид, галогенид-ионы, оксид азота могут быть фоторазложены на поверхности TiO_2 . Соли металлов, такие как AgNO_3 , HgCl и металлоорганические соединения (например, CH_3HgCl) могут быть удалены из воды [121].

1.4.4. Медицинское назначение

Японские ученые установили, что добавление TiO_2 в ткани способствует созданию антибактерицидного материала. Таким образом, халаты, сшитые из этой ткани можно обрабатывать УФ для дезинфекции после рабочего дня [122].

В работах [123-124] авторам удалось найти применение ФК эффекту наночастиц TiO_2 в фотодинамической терапии, для разрушения раковых клеток. Исследователям удалось удалить раковые опухоли из толстой кишки у мышей с помощью ФК окисления [110]. Наночастицы TiO_2 вводились в

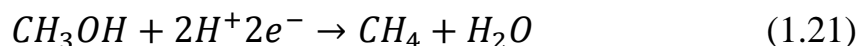
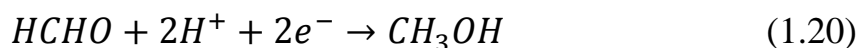
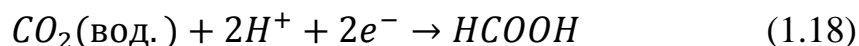
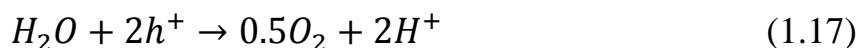
месте раковой опухоли, а освещение проводили с использованием оптоволоконного кабеля. В результате под действием света образовывался реакционный кислород, который окислял клетки опухоли.

1.4.5. Восстановление CO₂

Процесс прямого преобразования CO₂ и водяного пара в углеводородное топливо с использованием солнечного света направлен на решение двух основных глобальных проблем: экологической – это снижение содержания CO₂ в атмосфере и энергетической – получение высокоэнергетического топлива с помощью энергии солнечного света.

Barton и соавторы сообщили о селективном восстановлении CO₂ в электрохимической ячейке до метанола с использованием в качестве фотокатализатора p-GaP [125]. В работе [126] изучен процесс восстановления CO₂ парами H₂O на поверхности различных полупроводниковых соединений (в виде порошков TiO₂, ZnO, CdS, SiC и WO₃) при освещении ксеноновой лампой. Основным продуктом являлся метан, а также были обнаружены следовые количества муравьиной кислоты, формальдегида и метилового спирта.

Процесс восстановления CO₂ в метан является многоступенчатым. На современном этапе изучения этого процесса выделяют несколько схем превращения CO₂ в метан. Следующий вариант является наиболее распространенным [127]:



Процесс лимитируется выходом электрона и дырки на поверхность фотокатализатора. Стоит заметить, что положение зоны проводимости и валентной зоны определяют состав продуктов и возможность протекания

реакции. На рисунке 1.12 показана схема расположения зоны проводимости и валентной зоны для различных полупроводниковых материалов по отношению к восстановительным потенциалам (относительно стандартного водородного электрода (СВЭ)) различных химических веществ.

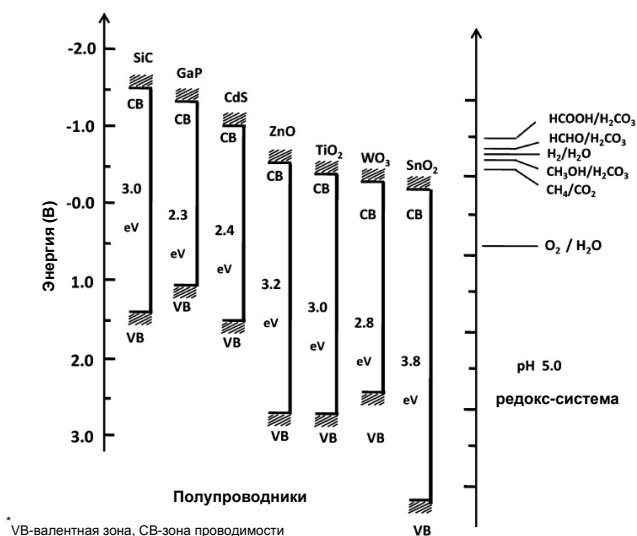
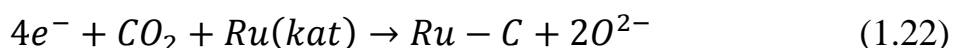


Рисунок 1.12 – Схемы зонной структуры различных полупроводников

Американские ученые разработали композитный фотокатализатор, действующий селективно по отношению к процессу восстановления CO₂ в СО под действием видимого света. Основными компонентами, входящими в состав данного фотокатализатора, являются фермент (катализатор), сенсibilизатор, а также наночастицы диоксида титана [128]. Фермент, входящий в состав композитного фотокатализатора, катализирует исключительно двухэлектронный процесс восстановления CO₂ до СО, обходя нежелательный одноэлектронно-радикальный путь. В отличие от других систем на основе TiO₂, исследуемая система отличается селективностью и позволяет получить целевой продукт без примесей.

Наиболее ценными продуктами реакции фотовосстановления CO₂ являются метан и его гомологи. В связи с этим все усилия исследователей в последнее время были направлены на поиск фотокатализатора, селективного по отношению к выходу CH₄.

Грацель с коллегами добились селективного восстановления метана из смеси CO_2 и H_2 в Ar , с использованием в качестве фотокатализатора, допированного TiO_2 частицами Ru/RuO_x [129]. Скорость образования метана составила 116 мкл/ч на 100 г наночастиц при облучении светом, симулирующем солнечный спектр. Авторы предположили, что карбид рутения ($\text{Ru}-\text{C}$) играет важную роль в реакции восстановления CO_2 с использованием фотокатализатора Ru/TiO_2 . Данный механизм авторы выразили с помощью следующего уравнения реакции:



затем происходит реакция с водородом:



Наибольших успехов в данном направлении достигли американские ученые [127]. В качестве фотокатализатора они использовали нанотрубки TiO_2 , полученные анодным окислением титана, которые были модифицированы наночастицами Cu или Pt . Суммарная производительность по всем углеводородам, полученная в лаборатории – 160 мкл/час на грамм нанотрубок. Эти результаты в 20 раз превышают все описанные ранее методы, но они пока еще слишком низки для непосредственного практического применения.

В настоящее время ведется обширный поиск новых фотокатализаторов для данного процесса. Несмотря на обилие вариантов различных фотокатализаторов, основное предпочтение отдается TiO_2 , поверхность которого допирована наночастицами металлов [129-135].

Анализируя литературный обзор по теме исследования можно сформулировать основные требования, предъявляемые к фотокатализатору: он должен быть химически и биологически инертным, фотокаталитически стабильным, дешевым в производстве и активным под действием солнечных лучей.

Диоксид титана близок к идеальному фотокатализатору, единственным его недостатком является отсутствие активности в видимом диапазоне

солнечного излучения. В связи с этим улучшение поглощающей способности света и ФК активности TiO_2 в ближней УФ и видимой области солнечного спектра является актуальным направлением.

Обзор литературных источников показал, что ФК активность определяется фазовым составом, наличием примесей на поверхности и в объеме катализатора, а также первоначальным размером частиц. Несмотря на обилие работ по фотокатализу с участием наночастиц TiO_2 , на сегодняшний день не определены оптимальные характеристики TiO_2 , в частности, размер, морфология, кристаллическая структура, при которых наблюдается наибольшая фотокаталитическая активность.

Фотокатализ является весьма молодым направлением, но уже широко используется для очистки воздуха от вредных органических загрязнителей. Фотолиз воды и ФК восстановление углекислого газа также являются одними из перспективных направлений, которые имеют как научное, так и прикладное значения для человечества.

Из обзора методов получения TiO_2 можно заключить, что большинство методов позволяют получать только высокодисперсные порошки TiO_2 . Применение порошкообразного материала в ФК процессах весьма затруднительно, так как требуется их нанесение на пористый носитель. В качестве подложек обычно используют инертные материалы.

В то же время использование активных лишь под действием УФ – света пористых носителей, внутри пор которых находятся частицы, активируемые светом с длиной волны 400 – 700 нм, представляется весьма перспективным. Такой подход позволит использовать в ФК процессах как видимое, так и УФ – излучение.

С этой точки зрения, для использования в качестве носителя особенно перспективны недавно полученные нанотубулярные формы TiO_2 , а в качестве частиц активных под действием видимого излучения возможно использование $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$.

1.5. Цель и постановка задачи

Цель настоящей работы заключалась в разработке метода получения наноструктурированного покрытия из TiO_2 с контролируемыми геометрическими характеристиками и композитов на его основе, исследование их функциональных свойств, установление взаимосвязи между основными характеристиками полученных образцов и их каталитической активностью.

Таким образом, на основе исчерпывающего анализа литературных данных, для решения поставленной задачи были сформулированы основные задачи настоящей работы:

- Разработка технологии получения покрытий из нанотрубок TiO_2 с помощью анодного окисления технического титана марки ВТ-1.0 во фторидсодержащем электролите.
- Определение взаимосвязи условий синтеза с параметрами, получаемых нанотрубок.
- Допирование нанотрубок TiO_2 атомами азота и фтора с целью повышения ФК активности в видимой области солнечного излучения.
- Исследование процесса термообработки покрытий из нанотрубок TiO_2 , допированных атомами азота и фтора.
- Установление корреляции между геометрическими параметрами допированных нанотрубок TiO_2 и их ФК активностью в реакции окисления модельного раствора.
- Оценка степени ФК конверсии световой энергии на поверхности полученных образцов.
- Разработка метода создания композитных фотокатализаторов на основе наночастиц металлов, нанесенных на нанотрубки TiO_2 .
- Исследование активности композитных фотокатализаторов в реакции ФК восстановления CO_2 до метана и его гомологов.

2. Синтез образцов и методы исследования их свойств

2.1. Методики синтеза образцов

2.1.1. Методика синтеза нанотрубчатых покрытий TiO₂

В основе метода получения нанотрубчатых покрытий (НТП) TiO₂ лежит процесс создания оксидной пористой пленки на поверхности титана с помощью электрохимического анодирования в неводном электролите, содержащем фторид – ионы.

Материалы и реактивы

В качестве реактивов и материалов использовались: аммоний фтористый (NH₄F), ч.д.а., ГОСТ 4518-75; этиленгликоль (C₂H₆O₂), ч.д.а., ГОСТ 19710-83; титан технический марки ВТ-1.0, ГОСТ 19807-91; паста алмазная НОМ 0,5/0, ГОСТ 25593-83; азот газообразный, о.с.ч, ГОСТ 9293-74.

Подготовка титана к окислению

В качестве исходного материала для синтеза НТП TiO₂ был использован технически чистый титан марки ВТ-1.0 толщиной 300 мкм. Для получения качественной пористой структуры перед окислением пластинки были отполированы до зеркального блеска с помощью алмазной пасты НОМ 0,5/0. После полировки титан промывался дистиллированной водой, сушился, а затем из него вырезали пластинки необходимого размера. Перед анодированием образец обрабатывался ультразвуком в 2 М растворе HCl и ацетоне для удаления загрязнения и обезжиривания, соответственно. Затем проводилась сушка образца в токе азота. Для нанесения покрытия только с одной стороны вторую покрывали электроизоляционным лаком.

Анодирование титана

В качестве основы электролита использовался этиленгликоль (ЭГ), который содержал NH₄F (0,1 – 0,5%) и H₂O (2 – 6%). Анодное окисление титана производилось в потенциостатическом режиме, в электрохимической ячейке при постоянной температуре с использованием источника

постоянного тока Б5.120 («АКИП», Россия); катодом служила платиновая фольга, анодом – титановая пластинка. Напряжение на ячейке варьировали от 20 до 80 В. Расстояние между катодом и анодом составляло 2 см. Процесс электрохимического окисления состоял из двух стадий – первое анодирование в течение 2 ч с отделением образовавшейся пленки в ультразвуковой ванне в 1 М растворе соляной кислоты и второе анодирование структурированной поверхности титана. Схема установки для получения НТП TiO_2 методом анодного окисления Ti представлена на рисунке 2.1.

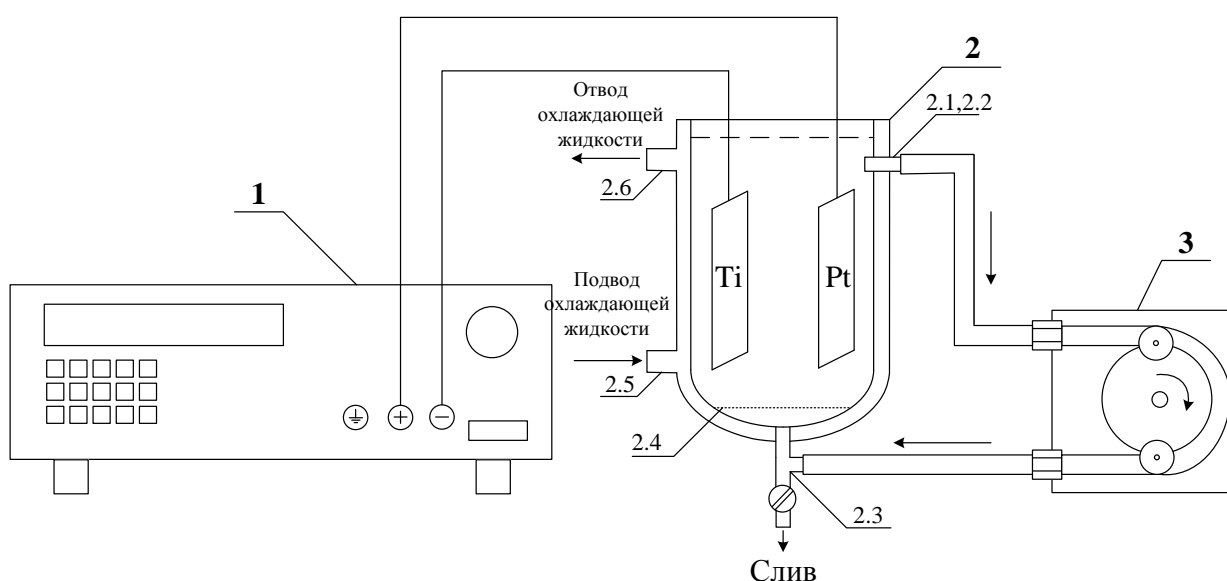


Рисунок 2.1 – Схема установки для получения НТП TiO_2 : 1 – источник тока, 2 – электрохимическая проточно-циркуляционная ячейка, 3 – перистальтический насос

В качестве ячейки для электрохимического окисления титана была выбрана проточно-циркуляционная ячейка. Такой тип ячейки позволил создать необходимый гидродинамический и термодинамический режим работы. Для циркуляции электролита использовали перистальтический насос со скоростью циркуляции электролита 1 л/ч.

Ячейка представляет собой сосуд с рубашкой для подачи теплоносителя и имеет штуцера для циркуляции электролита. С помощью

перистальтического насоса электролит из штуцеров 2.1, 2.2 откачивается и подается обратно в ячейку через штуцер 2.3. С помощью циркуляции электролита создается перемешивание. Электролит через штуцер 2.3 попадает в ячейку и проходит через распределительную решетку 2.4. Распределительная решетка 2.4 необходима для равномерного распределения электролита в объеме ячейки. Заданная температура электролита поддерживается с помощью термостата. Теплоноситель подается в рубашку через штуцер 2.5 и отводится через штуцер 2.6.

Обработка образцов после анодирования

После второго анодирования, полученные НТП TiO_2 обрабатывались ультразвуком для удаления побочных продуктов, промывались большим количеством дистиллированной воды и сушились в токе азота.

Термическая обработка титана

Кристаллизацию аморфной фазы TiO_2 проводили путем термической обработки образцов в трубчатой печи Nabertherm R 100/750/13-1 («Nabertherm», Германия) при температурах 200 – 800 °С в потоке азота или воздуха. Скорость нагревания и охлаждения составляла 5 °С/мин. Время выдержки при заданной температуре варьировали от 0,5 до 4 ч. После охлаждения образец упаковывался в герметичный полиэтиленовый пакет на который наносился текущий шифр образца.

2.1.2. Методика синтеза нанотрубчатых покрытий TiO_2 , допированных атомами азота и фтора

Модифицирование НТП TiO_2 , атомами азота и фтора (НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$) проводили путем термического разложения частиц $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ до $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$, предварительно нанесенных на внутреннюю поверхность нанотрубок.¹ Нанесение частиц $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ проводилось в процессе получения

¹ Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Получение нанотрубчатых покрытий TiO_2 , допированных атомами фтора и азота // Успехи химической физики: Тез. докл. II Всерос. науч. конф. Черноголовка, 2013. С. 214.

нанотрубок TiO_2 . Общая схема процесса, которая отражает всю сущность метода допирования, представлена на рисунке 2.2.

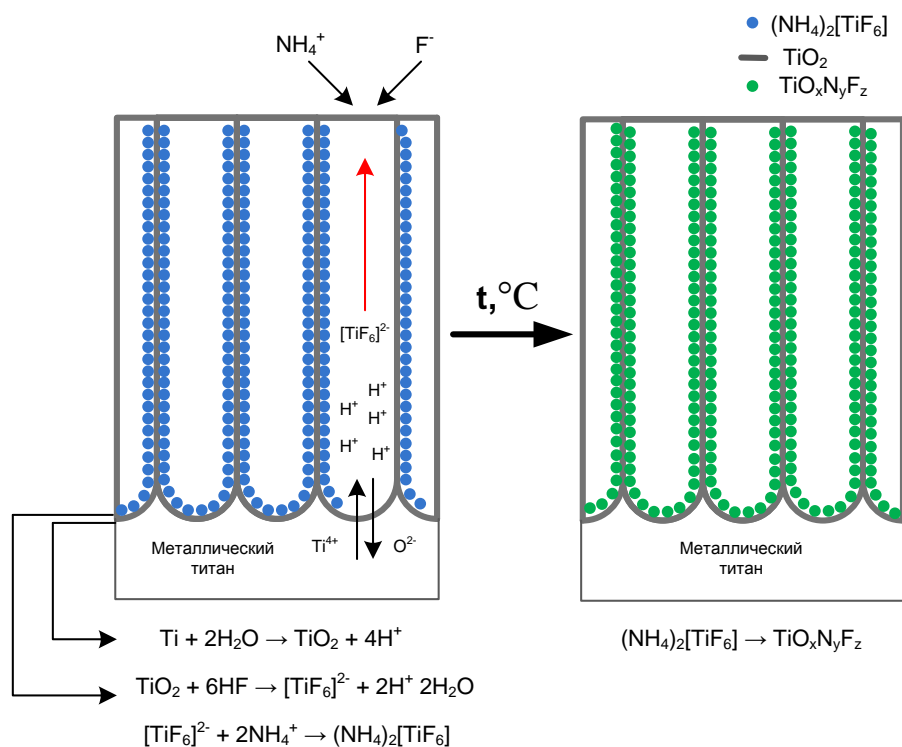


Рисунок 2.2 – Схематическое изображение процесса нанесения частиц $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ на НТП TiO_2

В процессе синтеза НТП TiO_2 , внутри нанотрубок образуются частицы $[\text{TiF}_6]^{2-}$, за счет растворения диоксида титана во фторидсодержащем электролите. Наличие избытка NH_4F в электролите, приводит к взаимодействию комплексного аниона $[\text{TiF}_6]^{2-}$ и катиона NH_4F с образованием гексафтортитаната аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$. В связи с тем, что получение НТП TiO_2 осуществляется в водноорганическом электролите, растворимость в котором $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ ограничена, его частицы кристаллизуются на внутренней поверхности нанотрубок. После получения НТП TiO_2 остатки электролита удаляются сушкой на воздухе. Промывка НТП не проводится во избежание удаления кристаллов $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$. Конечный этап заключается в термолизе кристалликов $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ до $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$. Термолиз $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ осуществляли в интервале температур 400 – 600 °C в потоке воздуха до 400 °C, далее в азоте.

2.1.3. Методика синтеза композитного фотокатализатора на основе нанотрубчатых покрытий TiO_2 и наночастиц металлов (Ru и Pt)

На образцы НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ наночастицы металлов наносили двумя способами. Первым способом наночастицы платины наносили методом магнетронного напыления (НТП М-Pt/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$). Второй способ заключался в пропитывании НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ органическими комплексами Ru и Pt с последующим термолизом и активацией поверхности катализатора (НТП П-Ме/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$, где Ме-это Pt или Ru).

Материалы и реактивы

В качестве реактивов и материалов использовались: платина(II) ацетилацетонат ($\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$), 97% Sigma-Aldrich; рутения(III) ацетилацетонат ($\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$), 97% Sigma-Aldrich; хлористый метилен (CH_2Cl_2), х.ч., СТП ТУ СОМР 2-026-06.

Нанесение Pt магнетронным методом

Напыление платины осуществляли в плазме аргона на установке магнетронного напыления JFC-1600 («JEOL, Япония) в условиях глубокого вакуума (7 Па), значение ионного тока составляло 30 мА, напряжение 220 В, расстояние между мишенью и образцом 5 см. Продолжительность напыления варьировали от 10 до 60 сек.

Нанесение Pt и Ru методом пропитки

Для нанесения наночастиц Pt или Ru образцы НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ пропитывались растворами соответствующих ацетилацетонатных комплексов в дихлорметане. Перед пропиткой проводили дегазацию образцов НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ вакуумированием при 10^{-3} Па в течение 1 часа. Затем в камеру подавался раствор для пропитки. Время пропитки составляло 12 ч.

Термолиз ацетилацетонатных комплексов платины и рутения, активация фотокатализатора

Конечный процесс получения нанокompозитного фотокатализатора состоял из трех стадий. Все три стадии осуществлялись в трубчатой печи. Схема процесса представлена на рисунке 2.3.

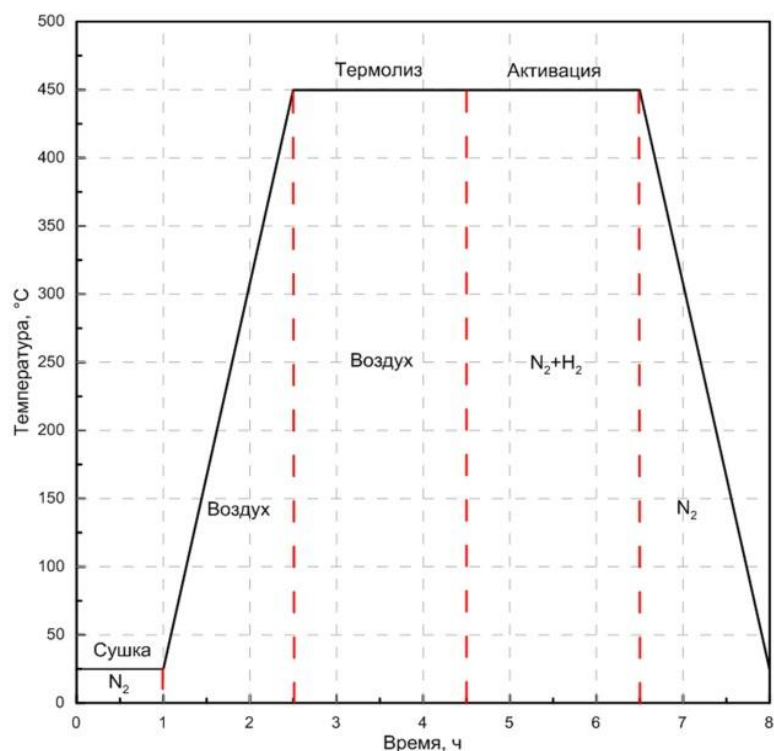


Рисунок 2.3 – Схема термической обработки покрытия при нанесении наночастиц металлов методом пропитки

На первой стадии проводилась сушка образца при 25 °C в течение 1 часа в потоке азота, затем проводился нагрев образца до 450 °C в потоке воздуха со скоростью 5 °C/мин. Продолжительность термолиза составляла 1 час при 450 °C в потоке воздуха, затем при этой же температуре в камеру подавалась азотоводородная смесь для восстановления оксидов платины и рутения. После 1 часа процесса активации проводили охлаждение в потоке азота. После охлаждения образец упаковывался в герметичный полиэтиленовый пакет, на который наносился текущий шифр образца.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Методы электронной микроскопии

2.2.1.1. Растровая электронная микроскопия

Морфологию полученных образцов изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JEOL JSM-6510 LV («JEOL», Япония). Напряжение на ускоряющем электроде варьировали от 10 до 20 кВ. Максимальное увеличение при съемке микрофотографий достигало $\times 150000$. Исследования морфологии проводилось как в режиме детектирования вторичных, так и отраженных электронов.

2.2.1.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Анализ микроструктуры полученных образцов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB Omega («Carl Zeiss», Германия). Ускоряющее напряжение составляло 120 кВ, максимальное увеличение микрофотографий $\times 400000$.

Для анализа использовали покрытие, отделенное от основы, которое диспергировали воздействием ультразвука в этаноле марки х.ч. Полученную суспензию наносили тонким слоем на столик из углеродной сеточки и сушили на воздухе.

2.2.1.3. Дифракция электронов

Изучение фазового состава полученных образцов проводили с помощью картин дифракции электронов (ДЭ), полученных на микроскопе LEO 912 AB Omega («Carl Zeiss», Германия). Диаметр области для снятия картины дифракции электронов составлял 1 мкм. Определение межплоскостных расстояний осуществляли по формуле [136]:

$$R = \lambda \frac{L}{d}, \quad (2.1)$$

где, R – радиус дифракционного кольца, λ – длина волны электронного пучка, L – расстояние от образца до камеры, d – межплоскостное расстояние.

Для определения расстояния от образца до камеры была снята картина дифракции электронов со стандартного образца. В качестве стандартного образца использовалась пленка золота.

Идентификацию фазового состава проводили с использованием картотеки JCPDS-ICDD. Для определения размера кристаллитов образцов использовали формулу Шеррера для дифракции электронов [136]:

$$L = \frac{A \cdot d \cdot D}{2b}, \quad (2.2)$$

где, A – безразмерный форм-фактор, D – диаметр дифракционного кольца, b – полуширина дифракционного пика на половине высоты.

Обработку полученных дифрактограмм проводили с учетом влияния геометрических факторов оборудования, заключающегося в увеличении ширины дифракционных пиков. Корректировку последних проводили по разности анализируемого и стандартного образца, полученных при прочих равных условиях. В качестве стандартного образца использовали пленку золота с размером частиц более 300 нм.

2.2.1.4. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов

Для подтверждения наличия химических соединений, использовали качественный анализ образцов, полученный методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) на микроскопе LEO 912 AB Omega («Carl Zeiss», Германия). Спектры регистрировали в диапазоне 0 – 800 эВ с разрешением 1.5 эВ.

2.2.2. Методы рентгеноспектрального анализа

2.2.2.1. Рентгеновская дифракция

Определение фазового состава и размера кристаллитов проводили с помощью картин дифракции рентгеновских лучей, снятых на приборе ДРОН – 3М на $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в диапазоне $2\theta = 10 - 80^\circ$.

Идентификацию фаз проводили с помощью картотеки JCPDS-ICDD. Расчет размеров кристаллитов осуществлялся по формуле Шеррера [137, с. 394]:

$$L = \frac{A \cdot \lambda_{Cu, K\alpha}}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (2.3)$$

где A – безразмерный форм-фактор (обычно принимается равным 0.9), λ – длина волны рентгеновских лучей, β – уширение пика на половине высоты (2θ), θ – брегговский угол.

Обработку полученных дифрактограмм проводили с учетом влияния геометрических факторов оборудования (см. раздел 2.2.1.3).

2.2.2.2. Рентгенофлуоресцентный анализ

Изучение химического элементного состава образцов осуществляли методом рентгенофлуоресцентного микроанализа (РФЛА) с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA ENERGY+ («Oxford Instruments», Великобритания), установленном на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LV («JEOL», Япония). Количественную оптимизацию проводили по титану. Накопление спектров проводилось в диапазоне 0-20 кэВ. Чувствительность метода по компоненту составляет 0,1 мас.%. Относительная погрешность не превышает 10 %.

2.2.2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследования химического и элементного состав, полученных образцов, изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре PHI-5500 («Physical Electronics», США). Для получения спектров фотоэмиссии с поверхности образцов, использовали излучение магниевого анода ($h\nu = 1253,6$ эВ для Mg K α). Диаметр области анализа составлял 1,1 мм.

Количественный состав определяли по обзорным спектрам, используя метод относительной чувствительности. Погрешность метода достигала 10 отн.%, чувствительность – 0,1 ат%.

Для исследования химического состояния атомов снимали спектры высокого разрешения (ВР) при энергии пропускания анализатора 11,75/5,75 эВ и плотности сбора данных 0,1/0,05 эВ/шаг. Обработку экспериментальных данных проводили методом аппроксимации с использованием функций Гаусса и Лоренца. Погрешность определения энергий связи составляла $\pm 0,2$ эВ.

2.2.3. Спектрометрические методы

2.2.3.1. Спектроскопия диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра

Оптические свойства пленок изучали, используя спектры диффузного отражения, полученные на приборе Ocean Optics QE65000 с интегрирующей сферой в интервале длин волн 190 – 900 нм. Сравнение степени поглощения фотокатализаторов, в зависимости от длины волны, проводили по значению функции Кубелка-Мунка [138, с. 28]:

$$F = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (2.4)$$

где R – коэффициент диффузного отражения. Значение F – соответствуют величине, пропорциональной коэффициенту оптического поглощения.

2.2.3.2. Инфракрасная спектроскопия

Наличие остатков органического электролита после процесса термообработки оценивали с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии. ИК-спектры образцов были сняты на спектрометре Nicolet 380 («Thermo Scientific», США) в диапазоне 400-4000 см^{-1} с шагом сканирования 1 см^{-1} . Для получения спектров покрытие механически отделяли от подложки и прессовали в таблетки диаметром 12 мм под нагрузкой 5 тонн с предварительно отожженным KBr из расчета 4 мг образца на 220 мг KBr. Снятие спектров осуществлялось в режиме пропускания. Анализ спектров проводили с использованием литературных данных [139].

2.2.4. Термические методы

Процессы, протекающие при термообработке образцов, изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) на синхронном термоанализаторе SDT Q600 («TA Instruments», США). Покрытие, отделенное от титановой подложки (в виде порошка), нагревали в платиновых тиглях до 800°C со скоростью 5 °C/мин⁻¹ в атмосфере воздуха или аргона. Точность определения массы составляла 0,1 мкг, температуры 0,001 °C. В качестве образца сравнения использовали оксид алюминия.

2.2.5. Адсорбционные методы

Текстурные характеристики синтезированных образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции и десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемметрической установке Nova 1200e («Quantachrome Instruments», США). Удельную площадь поверхности образцов оценивали методом Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ), объем микропор – t-методом по адсорбционной ветви изотермы, средний диаметр мезопор – методом Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ) по десорбционной ветви изотермы [140]. Общий удельный объем пор определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,99. Перед измерением изотерм адсорбции проводили дегазацию образцов при 200 °C и остаточном давлении 10⁻³ мм рт. ст. в течение 4 ч.

2.2.6. Газовая пикнометрия

Измерение истинной плотности образцов осуществляли на автоматическом газовом пикнометре Ultrapycnometer 1200e («Quantachrome Instruments», США). В качестве вытесняемой среды использовали гелий, обладающий очень высокой степенью проницаемости для обеспечения максимальной точности. Перед измерениями образцы сушились в потоке азота при 120 °C, дегазацию образцов проводили в режиме высокого вакуума

(10^{-1} Па) в течение 1 часа. Для обеспечения высокой точности использовали не менее 10 измерений. Усреднение значения истинной плотности проводили по трем наиболее близким результатам. Абсолютная погрешность измерения составляла 0,01 г/см³.

2.2.7. Хроматографические методы анализа

2.2.7.1. Газовая хроматография

Количественный анализ газа проводили с использованием газовой хроматографии (ГХ) на хроматографе TRACE 1310 («Thermo Scientific», США), оснащенного пламенно-ионизационным детектором. Для разделения использовали капиллярную кварцевую колонку HP-PLOT/Q длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм с неподвижной фазой полистерен-дивинилбензен (толщина пленки 0,25 мкм). Газ-носитель - гелий, скорость газа-носителя в колонке 300 мл/мин. Режим с делением потока 1:5 (режим Split). Температура инжектора 150 °С, температура колонки программируемая: 1-ая ступень – 40 °С – 1 мин, далее со скоростью 10 °/мин до 300 °С; 2-ая ступень – 300 °С – 1 мин, далее охлаждение до 40 °С. Полученные данные обрабатывали программой Chromcard. Качественный анализ проводили по методу фиксации времени удерживания. Количественный анализ проводили методом абсолютной градуировки, для чего использовали несколько стандартных смесей метана с объемной концентрацией от 0,5 до 10 %, приготовленных по ГОСТ 8.315-97. В качестве определяющего параметра использовали площадь пика. Чувствительность метода по компонентам составляла 10 ppm. Относительная погрешность измерений не превышала 10 %.

2.2.7.2. Хромато-масс-спектрометрия

Определение качественного состава газовой смеси проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на газовом хроматографе Agilent 7890A («Agilent Technologies», США) с масс-спектрометрическим

квадрупольным детектором Agilent 5973N («Agilent Technologies», США). Разделение компонентов осуществляли на капиллярной, кварцевой колонке HP5-MS (5 % фенил-диметилсилоксан) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм с толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм. Для этого использовали следующие настройки: температура испарителя 270 °С; программа работы термостата: начальная температура 40°С – 1 мин, нагревание со скоростью 100 °С/мин до 100 °С с выдержкой 5 мин. В качестве газа-носителя использовался гелий со скоростью потока 1 мл/мин. Ввод пробы осуществляли вручную с помощью микрошприца объемом 12 мкл в режиме без деления потока со сбросом избытка образца.

Температура ионного источника в масс-спектрометрическом детекторе составляла 230 °С. Для ионизации использовался электронный удар с энергией электронов 70 эВ. Анализ проводили в режиме сканирования в диапазоне m/z 1,5-100. Идентификацию компонентов по полученным результатам ГХ-МС анализа проводили вручную по значениям молекулярной массы.

2.2.7.3. CHNS анализ

Содержание углерода и азота контролировали методом высокотемпературного элементного CHNS анализа на приборе Flash 2000 («Thermo Scientific», США). В качестве стандарта для построения калибровочной кривой, использовали сульфаниламид. Абсолютная погрешность по всем элементам составляла 0,1 мас.% при навеске 5 мг.

2.2.8. Методы испытания адгезионных свойств покрытий

Механическую прочность сцепления покрытия с подложкой оценивали с помощью ряда качественных методов в соответствии с ГОСТ 9.302-88. Прочность считалась удовлетворительной, если при испытаниях не наблюдалось отслаивания покрытий от основы.

Метод изгиба.

Испытуемый образец изгибался под углом 90° в одну или обе стороны. На месте излома не должно наблюдаться отслаивание покрытия от основы. Образование трещин не учитывается.

Метод нанесения сетки царапин.

На поверхность покрытия наносили четыре – шесть параллельных рисок глубиной до металла на расстоянии 1 – 3 мм друг от друга и, столько же параллельных царапин, перпендикулярных к первым. Прочность считалась удовлетворительной, если не наблюдалось отслаивания, образующейся сетки квадратных областей на покрытии.

Метод нагрева.

Образец нагревали в течение 1 ч и охлаждали на воздухе. Нагревание проводили от 25 до 800 °С. После термообработки, на контролируемой поверхности покрытия должны отсутствовать какие-либо видимые дефекты.

2.2.9. Определение фотокаталитической активности

Активность покрытий диоксида титана оценивали в реакции ФК окисления водного раствора метиленового голубого (МГ). Пластинки размером 1×2 см вертикально опускали в кварцевый реактор, содержащий 5 см³ раствора МГ с начальной концентрацией 5 мг/л. Затем систему подвергали облучению в течение 2 часов. Измерения концентрации МГ проводили в интервале 0 – 120 мин каждые 15 мин. Концентрацию красителя определяли по оптической плотности с помощью спектрофотометра СФ-2000 («ОКБ Спектр», Россия) по интенсивности максимума поглощения при $\lambda = 662$ нм. Вычисление степени окисления МГ производили по формуле:

$$\varphi = \frac{C_{\tau}}{C_0} = \frac{D_{\tau}}{D_0}, \quad (2.5)$$

где C_0 и C_{τ} - концентрации МГ в начальный момент времени и в момент τ , соответственно; D_0 и D_{τ} – соответствующие оптические плотности растворов.

По полученной степени окисления МГ строили зависимость степени окисления от времени протекания реакции. По кинетической кривой

определяли порядок реакции и вычисляли соответствующую константу скорости реакции. Сравнение активности фотокатализаторов проводили по значению константы скорости реакции.

В качестве источника света использовали облучатель мощностью 300 Вт («OSRAM ULTRA-VITALUX»), который генерирует смешанное излучение, схожее с излучением солнца. Опыты также проводились под воздействием УФ – света, генерируемого лампой Philips (30 Вт).

2.2.10. Измерение коэффициента преобразования световой энергии

Определение эффективности преобразования световой энергии в химическую осуществляли в соответствии с методикой, описанной в [141]. С этой целью была создана и протестирована установка, схема которой представлена на рисунке 2.4.

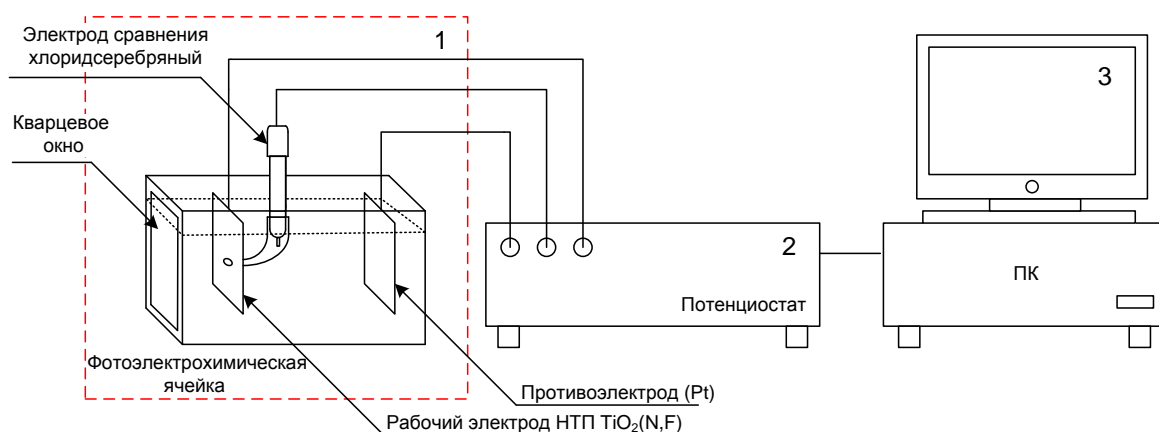


Рисунок 2.4 –Схема установки для измерения фототока: 1 – фотоэлектрохимическая ячейка, 2 – потенциостат, 3 – персональный компьютер

Фотоэлектрохимическая ячейка выполнена из фторопласта-4 и защищена от падающего света. Для облучения фотоанода одна боковая стенка выполнена из оптического кварцевого стекла с долей пропускания света 0,98 в диапазоне 200-700 нм. В качестве раствора электролита во всех проведенных экспериментах использовали водный раствор 1 М КОН. Ячейка оборудована трехэлектродной схемой, где в качестве рабочего электрода (фотоанода) используется образец НТП TiO_2 . Противозлектродом служила

платиновая проволока. В качестве электрода сравнения был использован хлоридсеребряный электрод (ЭСр-10101). Все потенциалы в работе представлены относительно хлоридсеребряного электрода. Эксперименты были проведены при 25 °С. Циклические вольт-амперные кривые для образцов НТП TiO₂ снимали в потенциодинамическом режиме, при линейной скорости развертки потенциала 10 мВ/сек. На основании полученной зависимости плотности фототока от потенциала рассчитывали эффективность преобразования световой энергии по формуле:

$$\delta = \frac{i_{\phi} \cdot (E_{H_2O/H_2, O_2}^0 - |E_{изм} - E_{стац}|)}{I_{св}} \cdot 100\%, \quad (2.6)$$

где i_{ϕ} – плотность фототока, мА/см², $E_{H_2O/H_2, O_2}^0$ – стандартный потенциал разложения воды (1,23 В отн. с.в.э.); $E_{изм}$ – измеренный потенциал, В; $E_{стац}$ – стационарный потенциал, В; $I_{св}$ – мощность источника излучения, мВт/см².

2.2.11. Определение фотокаталитической активности в реакции восстановления CO₂

Для исследования активности, полученных образцов, в процессе фотокаталитического восстановления CO₂ был разработан и изготовлен реактор специального типа, схема которого представлена на рисунке 2.5.

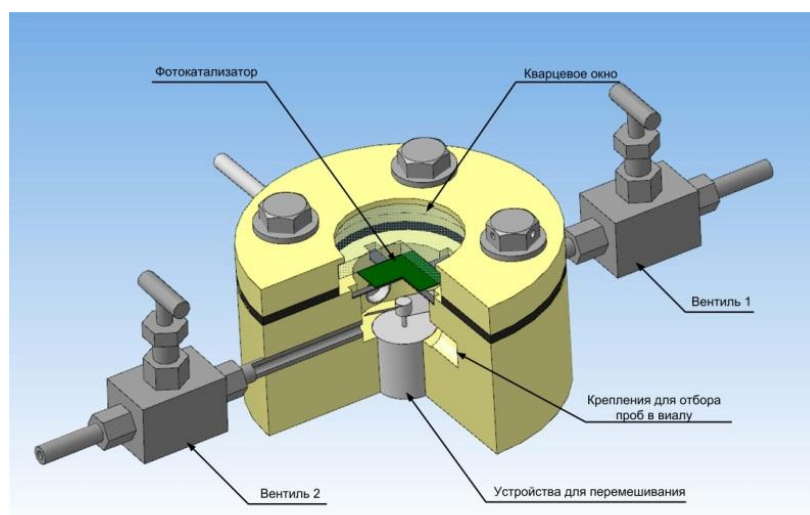


Рисунок 2.5 – Схематическое изображение реактора для фотокаталитического восстановления CO₂

Реактор представляет собой герметичный цилиндрический сосуд с реакционной камерой объемом $20,3 \text{ см}^3$, который изготовлен из фторопласта 4. Реактор имеет два игольчатых вентиля для ввода и вывода газа, кварцевое окно для освещения поверхности катализатора, а также систему отбора проб в вials с газоплотными крышками. Для равномерного распределения компонентов внутри реакционной зоны предусмотрено перемешивающее устройство.

Исследуемые образцы, размером $2 \times 2 \text{ см}$, помещались внутрь реакционной камеры и фиксировались с помощью титановых зажимов. Поверхность образцов располагалась строго параллельно кварцевому окну. Реактор работал в двух режимах: с циркуляцией и без циркуляции газа.

После загрузки образца камера закрывалась крышкой с кварцевым окном и плотно прижималась с помощью 4 болтов. Реактор вакуумировали до давления 10 Па и проводили опрессовку реактора с помощью выдержки под вакуумом в течение 15 минут. Диоксид углерода (99,99%) перед вводом в реакционную камеру с помощью регулятора потока пропускали через барботер, содержащий деионизированную воду, с целью насыщения парами воды. Впускной и выпускной вентили держались открытыми для продувки камеры в течение 10 мин, затем вентили перекрывались. Таким образом, в реакторе находился углекислый газ насыщенный парами воды при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 1 атм.

В качестве источника излучения использовался облучатель 300 Вт «OSRAM ULTRA-VITALUX», а также эксперименты проводились под действием солнечного света на открытой местности в парке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Реакторы подвергали облучению в течение различного промежутка времени. Энергетическую мощность электромагнитного излучения измеряли с помощью неселективного радиометра PL-110SM («Voltcraft», Германия). Мощность искусственного источника света составляла 45 мВт/см^2 , естественного – 62 мВт/см^2 .

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Нанотрубчатые покрытия диоксида титана

В результате двухстадийного электрохимического окисления металлического титана, при тщательном контроле внешних условий, были получены высокоупорядоченные пористые покрытия TiO_2 . Структура таких покрытий представляет собой плотно упакованные массивы нанотрубок оксида титана, ориентированных перпендикулярно металлической подложке. На рисунке 3.1 представлены микрофотографии НТП TiO_2 , полученные анодированием в следующем электролите (мас. %): 0,5- NH_4F , 4- H_2O , 95,5-ЭГ.

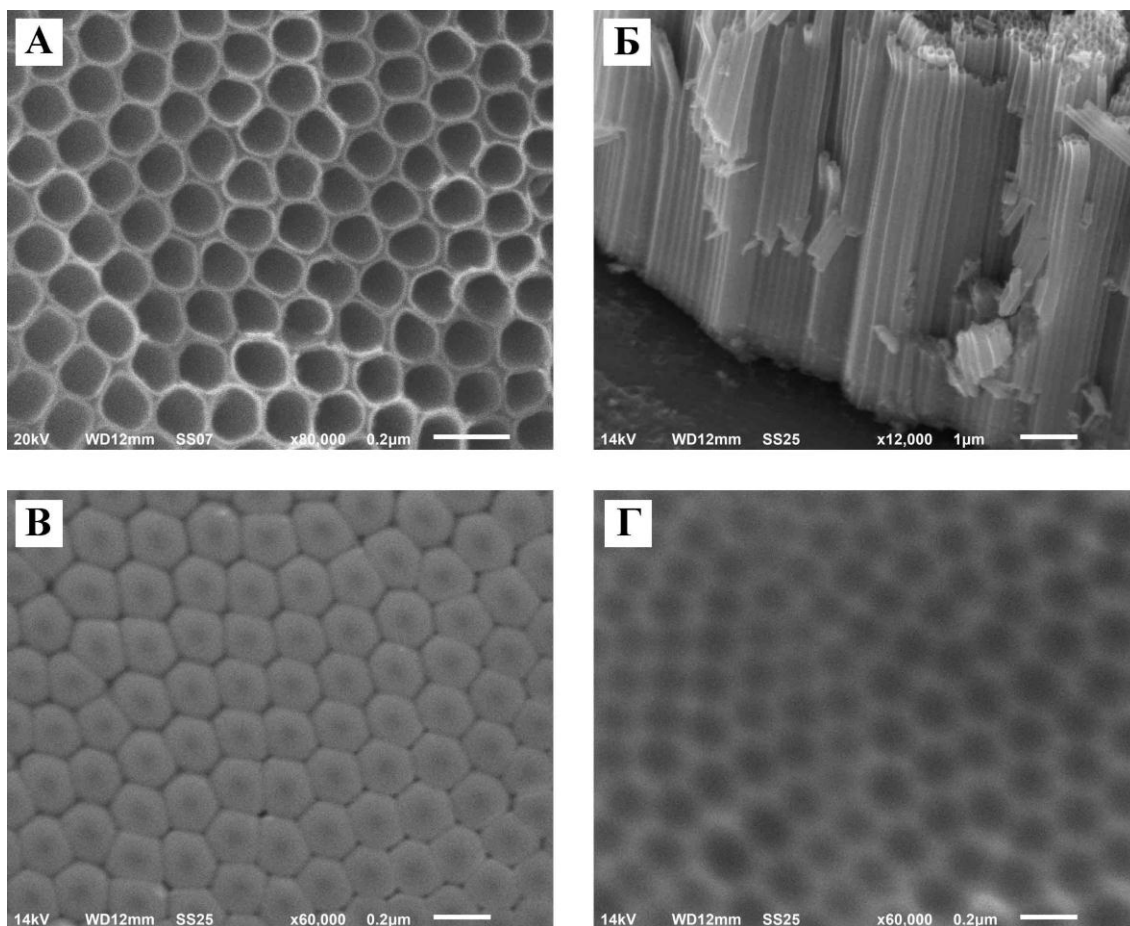


Рисунок 3.1 – Микрофотографии НТП TiO_2 : поверхность покрытия (а), скол (б), барьерный слой (в) и поверхность титана после удаления покрытия (г)

На микрофотографиях (см. рисунок 3.1) представлен типичный вид покрытия сверху, скол, барьерный слой (вид снизу) анодного диоксида

титана и структурированная поверхность титана после удаления НТП TiO_2 . Необходимо отметить, что покрытия обладают узким распределением пор по размерам, а поры ориентированы перпендикулярно плоскости пленки без извилистости (без искривления самих нанотрубок). Кроме того, наблюдается ближний порядок расположения пор в гексагональные домены.

3.1.1. Механические свойства

Устойчивость покрытий к воздействию различных факторов является одним из основных параметров, определяющих сферы его возможного назначения. На механическую прочность и адгезию покрытий TiO_2 оказывают воздействие различные факторы. Безусловно, к ним относится подготовка поверхности перед нанесением покрытия, толщина покрытия, условия нанесения и многие др. Разработка технологии получения наноструктурированных покрытий TiO_2 методом анодного окисления, обладающих высокой прочностью сцепления с основой, была первоочередной задачей данной работы. Для решения поставленной задачи необходимо было определить, какие факторы наиболее сильно влияют на адгезию покрытия к основе.

3.1.1.1. Факторы, определяющие механическую прочность

В ходе экспериментальной работы методом РЭМ было установлено, что в результате анодирования титана во фторидсодержащем органическом электролите на его поверхности образуется покрытие из нанотрубок TiO_2 . Нанотрубки имеют неупорядоченную структуру и располагаются в виде пучков (см. рисунок 3.2).¹

¹ Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Получение и исследование нанотрубчатых покрытий TiO_2 с повышенной прочностью // Деформация и разрушение материалов и наноматериалов: Тез. докл. V Международная конференция. Москва, 2013. С. 476-478.

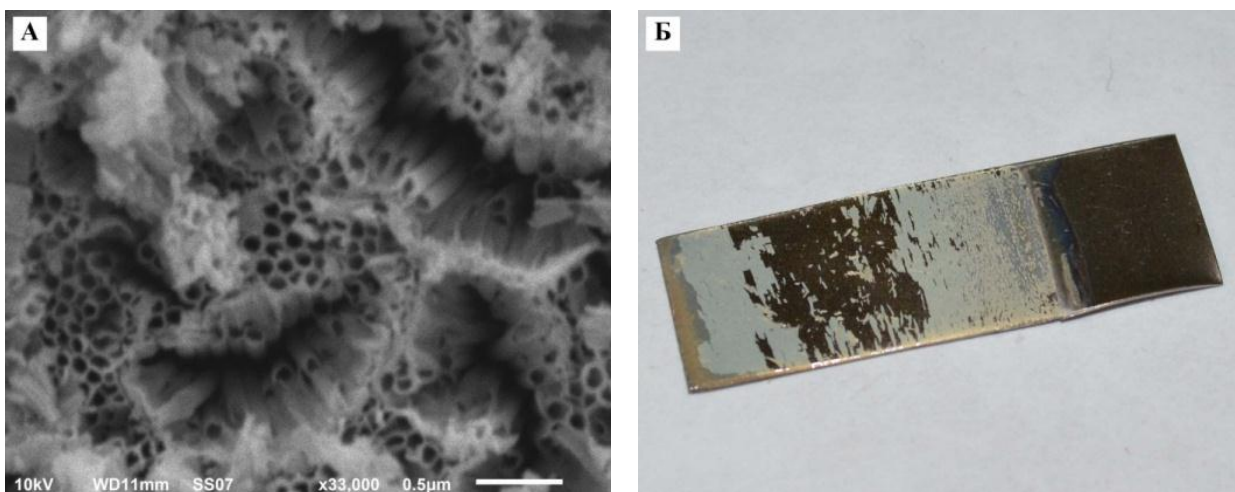


Рисунок 3.2 – Микрофотография поверхности НТП TiO_2 (а), цифровая фотография образца НТП TiO_2 после термообработки при $210\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе (б)

Как видно из данных РЭМ (см. рисунок 3.2 (а)), поверхность НТП TiO_2 загрязнена большим количеством поверхностного «мусора». Согласно современным представлениям о механизме роста пористых покрытий, получаемых анодированием [55], источником загрязнений являются побочные продукты гидролиза $[\text{TiF}_6]^{2-}$. Поверхность покрытия имеет большое количество трещин. Экспериментально было установлено, что трещины возникают с увеличением активности фторид-ионов в электролите, рост которой обусловлен сильным разогревом прианодной области. Наличие таких дефектов приводит к низкой адгезии покрытия (см. рисунок 3.2 (б)).

Согласно литературным источникам [67], одним из наиболее популярных способов улучшения прочностных характеристик анодных покрытий является их повторное анодирование. Для улучшения механической прочности покрытий был использован данный подход. Удаление слоя из нанотрубок, полученного при первом анодировании, осуществлялось обработкой образца ультразвуком в 2М растворе HCl . На рисунке 3.3 представлены результаты исследования методами РЭМ и РФЛА образцов, полученных двухстадийным анодированием.

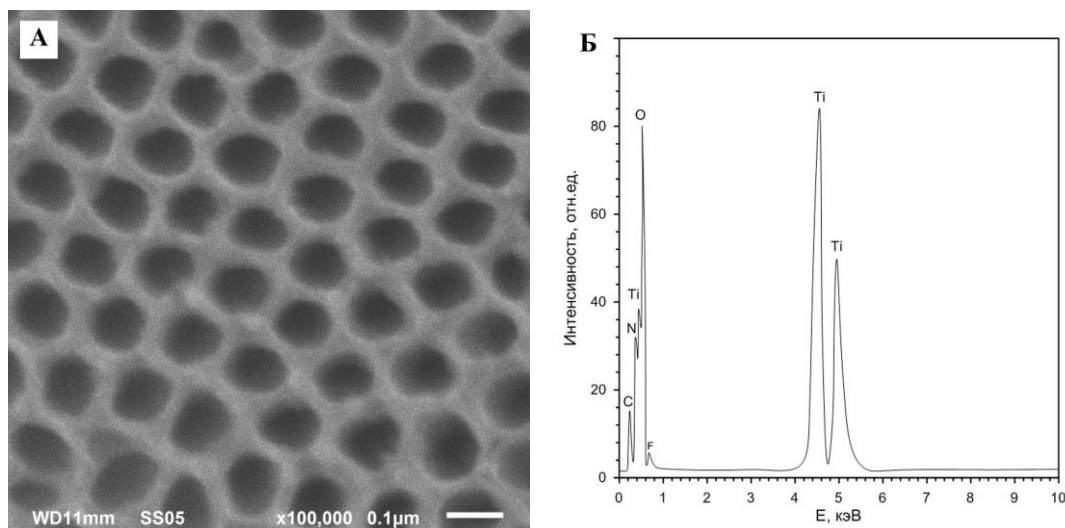


Рисунок 3.3 – Микрофотография образца НТП TiO₂ (а) и спектр РФЛА с поверхности НТП TiO₂ (б)

Из рисунка 3.3 видно, что покрытие состоит из высокоорганизованных пор. С помощью данных РЭМ и РФЛА было установлено, что на поверхности, присутствует плотный слой, состоящий из продуктов гидролиза [TiF₆]²⁻ (см. рисунок 3.3, б), что согласуется с литературными данными [55-56]. Далее будет показано, что слой растворяется при продолжительности анодирования более 5 часов.

Экспериментально было показано, что термическая обработка покрытия при 400 °С приводит к отслаиванию нанотрубок TiO₂ от основы. Методом РЭМ было установлено, что поверхностный слой связывает все нанотрубки в единое целое, что должно придавать структуре дополнительную прочность после анодирования.

Однако, в результате термической обработки протекает процесс кристаллизации TiO₂, в результате которого происходит удаление воды и наблюдается изменение объема TiO₂. Изменение объема поверхностного слоя ведет к деформации структуры нанотрубок, которая приводит к видимому разрушению покрытия. Данное утверждение, в первую очередь, основано на результатах РЭМ (см. рисунок 3.4) и подтверждено тем, что покрытие без плотного слоя на поверхности выдерживает нагрев до 800 °С в атмосфере

воздуха (см. рисунок 3.4, *з*). На сколе покрытия (см. рисунок 3.4, *б*) видно, что извилистость наблюдается только у устья нанотрубок и полностью отсутствует на дне. Это наблюдение свидетельствует об отрицательном влиянии поверхностного слоя на механическую прочность НТП TiO_2 .

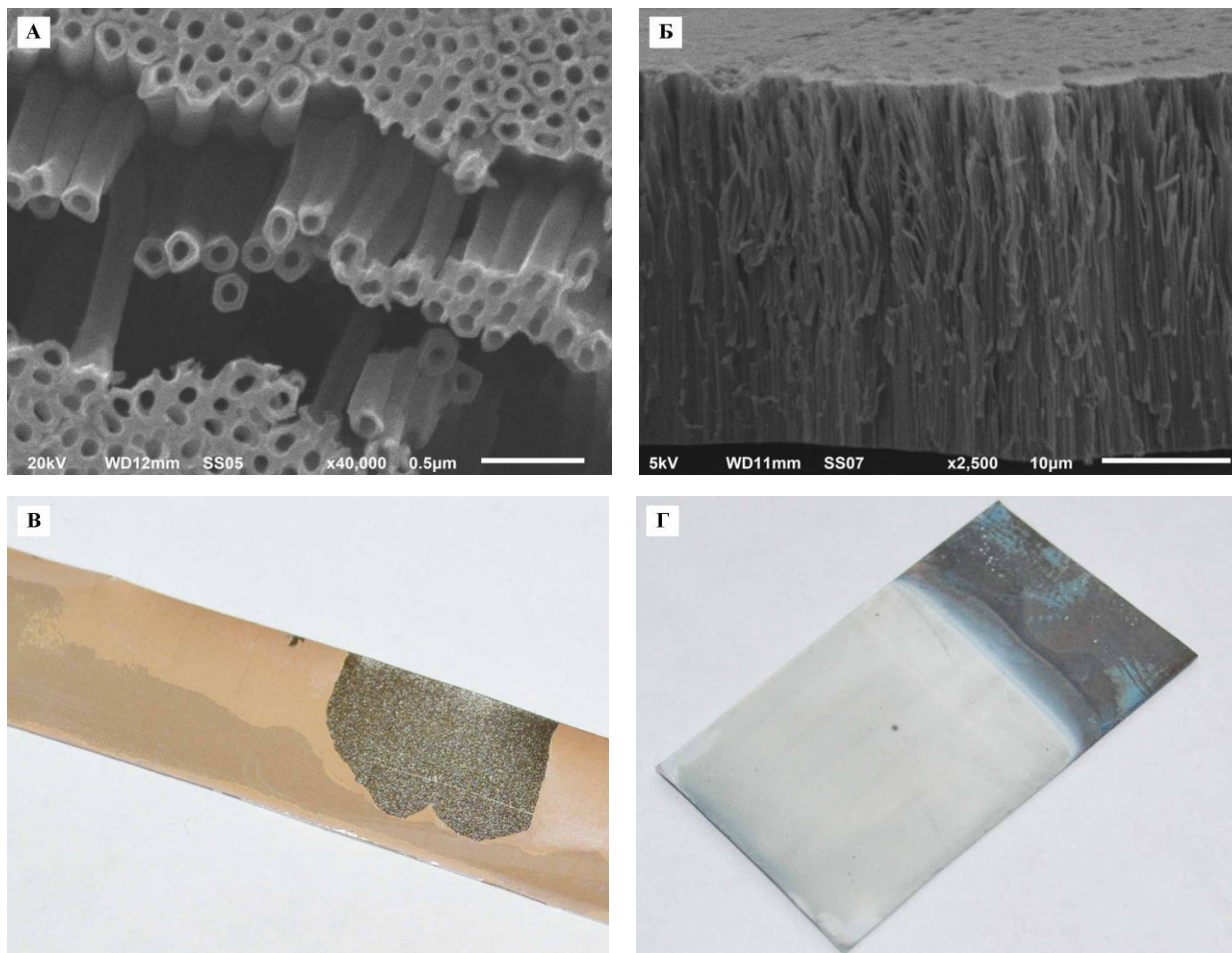


Рисунок 3.4 – Микрофотографии образцов НТП TiO_2 после термообработки при 400 °С: поверхность (*а*), скол (*б*) и цифровые фотографии образцов НТП TiO_2 после термообработки 400 °С (*в*) и 800 °С без плотного слоя на поверхности (*г*)

Однако, в результате термической обработки протекает процесс кристаллизации TiO_2 , в результате которого происходит удаление воды и наблюдается изменение объема TiO_2 . Изменение объема поверхностного слоя ведет к деформации структуры нанотрубок, которая приводит к видимому разрушению покрытия. Данное утверждение, в первую очередь, основано на результатах РЭМ (см. рисунок 3.4) и подтверждено тем, что покрытие без

плотного слоя на поверхности выдерживает нагрев до 800 °С в атмосфере воздуха (см. рисунок 3.4, *з*). На сколе покрытия (см. рисунок 3.4, *б*) видно, что извилистость наблюдается только у устья нанотрубок и полностью отсутствует на дне. Это наблюдение свидетельствует об отрицательном влиянии поверхностного слоя на механическую прочность НТП TiO₂.

На основании выше приведенных данных был сделан вывод, что для создания НТП TiO₂ с высокой механической прочностью необходимо получение структуры из нанотрубок TiO₂, необъединенных поверхностным слоем. Для получения такой структуры необходимо удаление плотного слоя побочных продуктов с поверхности покрытий.

С этой целью был разработан метод обработки покрытия ультразвуком в дистиллированной воде для удаления поверхностного слоя. Определено, что продолжительность обработки ультразвуком зависит от толщины слоя побочных продуктов, которая определяется продолжительностью анодного процесса окисления титана. В таблице 3.1 показаны основные параметры обработки НТП TiO₂ ультразвуком для достижения полного удаления плотного слоя TiO₂ с поверхности.

Таблица 3.1 – Взаимосвязь продолжительности анодного окисления титана и продолжительности обработки ультразвуком

Время анодирования, мин	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Продолжительность обработки ультразвуком, мин	3,0	2,5	1,5	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,25	0

Исследование с помощью РЭМ показали, что НТП TiO₂, после обработки ультразвуком, полностью сохраняют свою структуру, но наблюдается разрушение нанотрубок TiO₂ с открытой части с соответствующим уменьшением длины самих нанотрубок. На рисунке 3.5 представлены микрофотографии НТП TiO₂ до и после обработки ультразвуком.

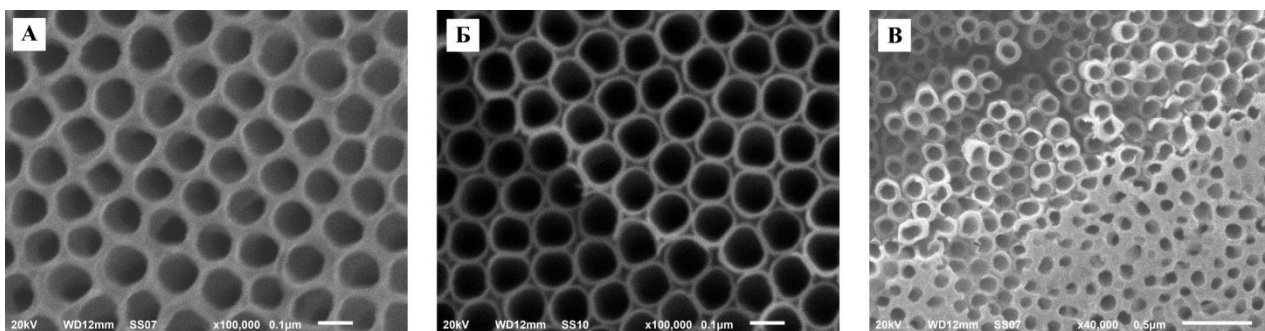


Рисунок 3.5 – Микрографии образцов НТП TiO_2 : до обработки ультразвуком (а), после обработки ультразвуком (б), межграничная область, обработанная и не обработанная ультразвуком (в)

На рисунке 3.6 представлены микрофотографии РЭМ, на которых показана граница раздела между НТП TiO_2 и металлической поверхностью титана.

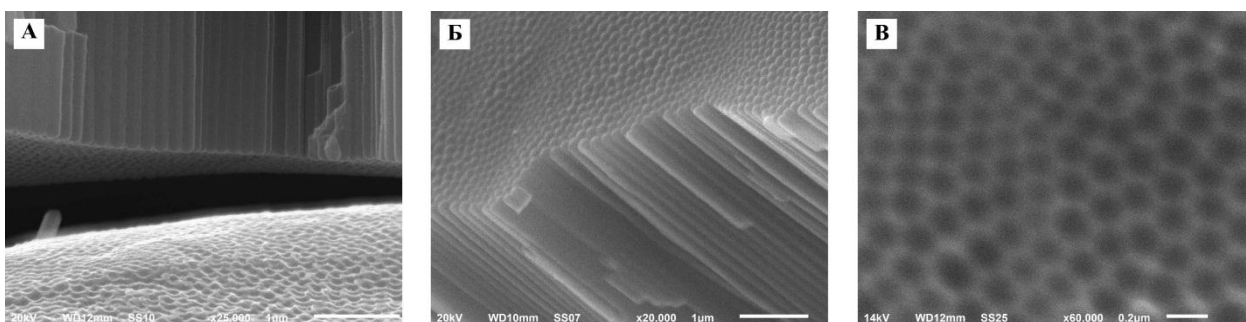


Рисунок 3.6 – Микрофотографии НТП TiO_2 : поверхность контакта нанотрубок TiO_2 с титановой основой (а), вид нижней части массива нанотрубок (б), вид основы после удаления покрытия (в)

Из рисунка 3.6 видно, что трубки с нижней стороны являются закрытыми и имеют полусферическое дно. В тоже время, поверхность титана представляет собой высокоупорядоченные углубления, которые соответствуют расположению нанотрубок. Таким образом, нанотрубки TiO_2 имеют большую площадь контакта с титаном, что способствует высокой адгезии НТП TiO_2 к поверхности основы.

Высокая степень организации и плотная упаковка нанотрубок TiO_2 улучшает механические свойства покрытия. Подробное изучение

морфологии покрытия с помощью РЭМ показало, что плотная упаковка по всей длине нанотрубок достигается за счет крепления нанотрубок друг к другу. На рисунке 3.7 представлены данные РЭМ и ПЭМ, подтверждающие этот факт.

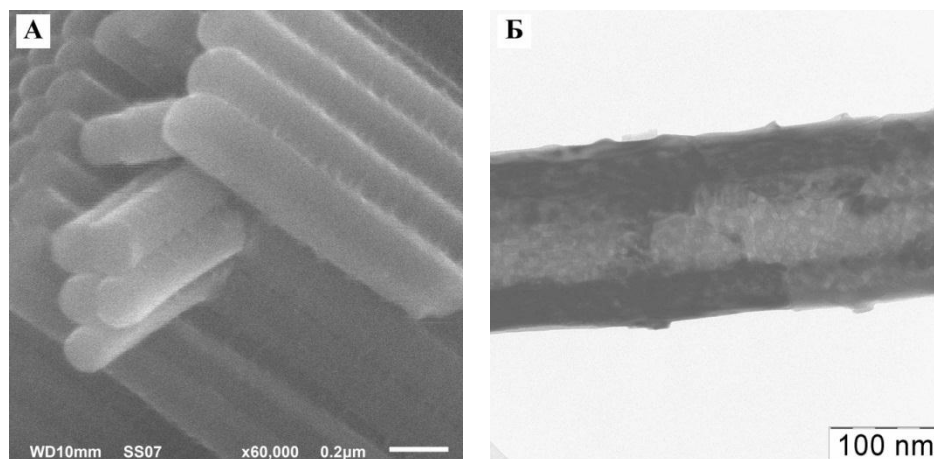


Рисунок 3.7 – Микрофотографии образца НТП TiO_2 : РЭМ (а) и ПЭМ (б)

Из микрофотографий, представленных на рисунке 3.7, видно, что нанотрубки TiO_2 крепятся друг к другу с помощью «гребешков», расположенных на внешней поверхности нанотрубок. С помощью РЭМ было установлено, что плотность расположения «гребешков» увеличивается по мере приближения ко дну нанотрубок. Вероятно, «гребешки» возникают в результате формирования внешней оболочки нанотрубок в процессе растворения TiO_2 . Концентрация фторид-ионов снижается по длине нанотрубок от устья ко дну, поэтому процесс растворения на дне нанотрубок менее активен. Это объясняет большее количество «гребешков» у дна нанотрубок.

В связи с этим, сравнение геометрических характеристик нанотрубок вблизи барьерного слоя и открытой части НТП TiO_2 является весьма интересным. С этой целью пленку, отделенную от подложки, обрабатывали парами HF с обратной стороны, что приводило к травлению барьерного слоя и открытию нанотрубок. На рисунке 3.8 представлены, полученные результаты.

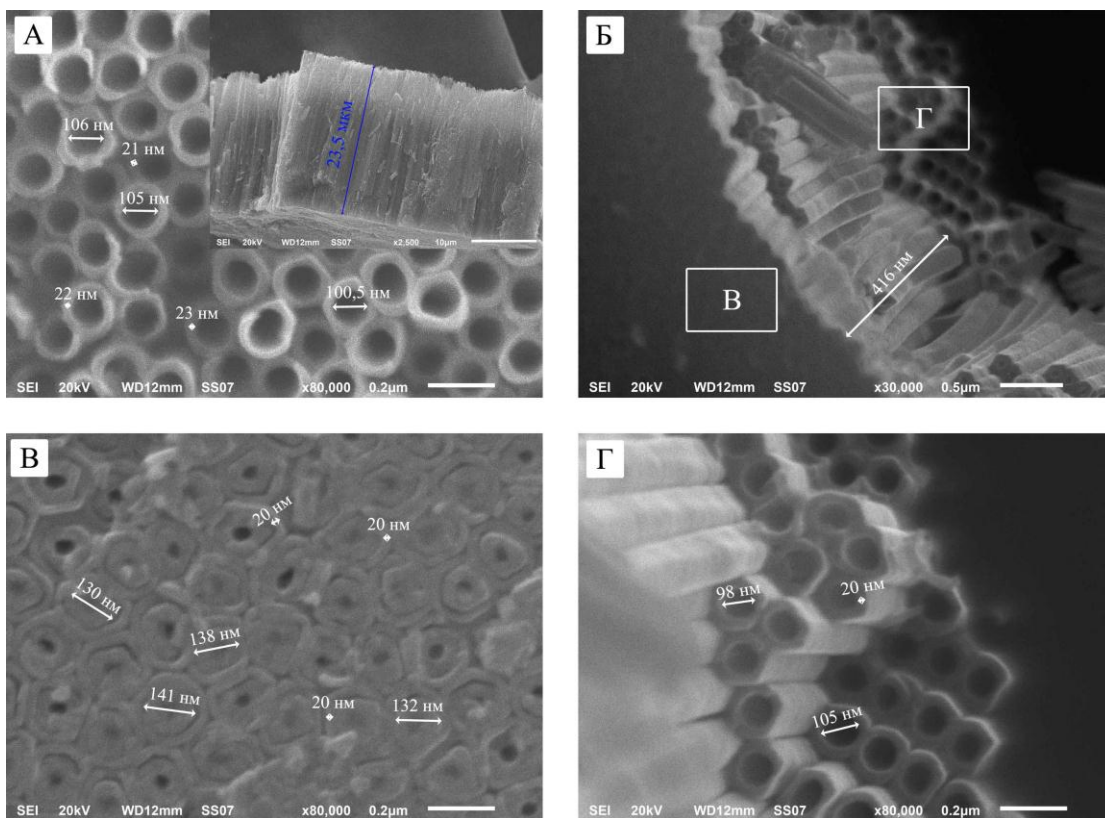


Рисунок. 3.8 – Микрофотографии НТП TiO_2 : поверхность покрытия (а), барьерный слой после травления парами HF (б-г)

Из представленных данных на рисунке 3.8 видно, что геометрические размеры нанотрубок TiO_2 на обоих концах отличаются. Различия наблюдаются на довольно узком интервале длины, порядка 2 мкм от барьерного слоя. Данный факт связан с тем, что у основания, из-за недостатка фторид – ионов, происходит медленный процесс растворения плотного оксидного слоя. С увеличением толщины покрытия TiO_2 затрудняется диффузия ионов вглубь нанотрубок, поэтому на их дне образуется область обедненная фторид – ионами. Общая длина исследуемых нанотрубок TiO_2 составила 23,5 мкм. В ходе травления барьерного слоя парами HF было установлено наличие двухстеночной структуры нанотрубок TiO_2 около барьерного слоя (с помощью РЭМ, см. рисунок 3.8). Стоит заметить, что толщина второй стенки совпадает с первой и составляет 20 нм. Наличие второй стенки обусловлено нерастворенной частью пространства между нанотрубками.

3.1.2. Процесс формирования нанотрубок TiO_2

В отличие от плотных анодных оксидных пленок, формируемых практически в любых условиях, покрытия, полученные во фторидсодержащих электролитах, могут иметь совершенно разную морфологию. Контролировать характеристики получаемых покрытий можно регулируя такие параметры, как потенциал анодирования, температура и состав электролита.

Исчерпывающий анализ литературных данных показал, что имеется большое количество работ, посвященных изучению процесса образования пористых покрытий TiO_2 методом анодного окисления титана. Однако, в работах имеются существенные разногласия, а большинство утверждений не подтверждены экспериментальными данными. В связи с этим, используя литературные данные и результаты настоящей работы, был описан процесс формирования НТП TiO_2 , получаемых методом анодного окисления титана.

Для установления механизма роста НТП TiO_2 полученные образцы были изучены с помощью РЭМ, а также был проведен анализ их хроноамперограмм (см. рисунках 3.9).

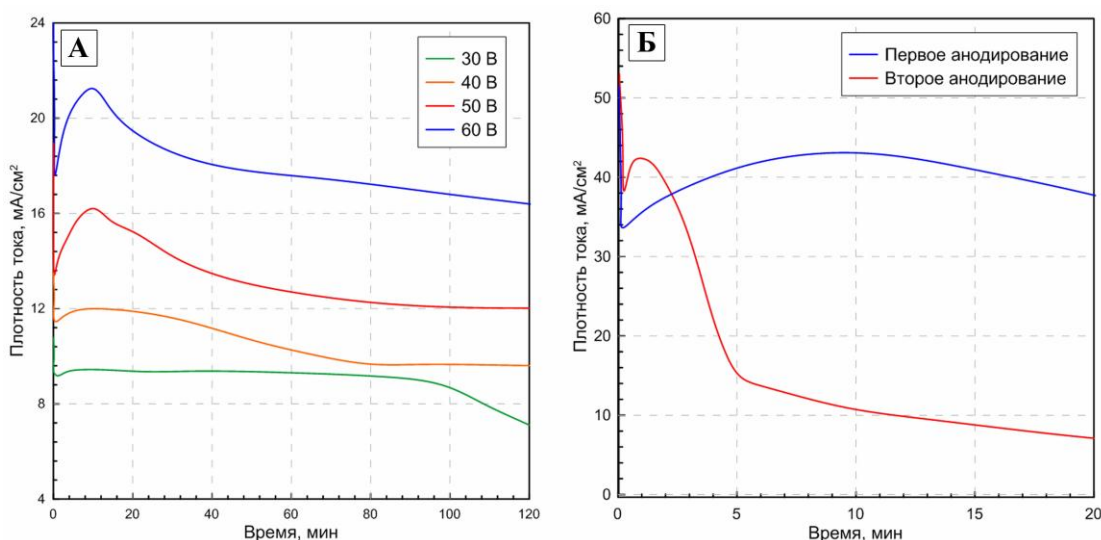


Рисунок 3.9 – Хроноамперограмма анодирования титана в следующем электролите (мас. %): 0,5- NH_4F , 4- H_2O и 95,5- $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$: первое анодирование при различном напряжении (а), сравнение первого и второго (повторного) анодирования при 60 В (б)

Как видно из рисунка 3.9 (а), в процессе получения НТП TiO_2 происходит постоянное изменение тока анодирования, что в свою очередь связано с изменением толщины и морфологии слоя диоксида титана. Стоит отметить, что при варьировании составом электролита общий характер зависимостей не изменяется, основные отличия наблюдаются в значениях плотности тока анодного окисления титана, что определяет скорость роста нанотрубок TiO_2 .

Зависимость изменения плотности тока во времени для всех составов электролита имеет схожий характер. В начале процесса плотность тока быстро уменьшается, затем возрастает и достигает локального максимума. После достижения максимальной величины плотность тока начинает снижаться, достигает постоянного значения и остается практически постоянной.

Таким образом, в процессе роста нанотрубок TiO_2 можно выделить три основных этапа. На первом этапе анодирования происходит формирование плотного оксидного слоя, что создает значительное электрическое сопротивление и приводит к снижению плотности тока. Дальнейший рост толщины плотного слоя на поверхности металлического титана приводит к увеличению сопротивления, в этот момент ток достигает минимального значения. Переход от снижения плотности тока к увеличению характеризует начало второго этапа – образование пористого слоя анодной пленки. Плотность тока увеличивается и достигает максимума, затем происходит падение тока, что связано с ростом нанотрубок в длину. После резкого снижения плотность тока почти не изменяется. На этом этапе завершается формирование морфологии пористой пленки. В зоне постоянства плотности тока сформировавшаяся структура сохраняется, а длина нанотрубок (толщина пористой части пленки) растет. Справедливость этого утверждения подтверждается экспериментально микрофотографиями покрытия (см. рисунок 3.10).

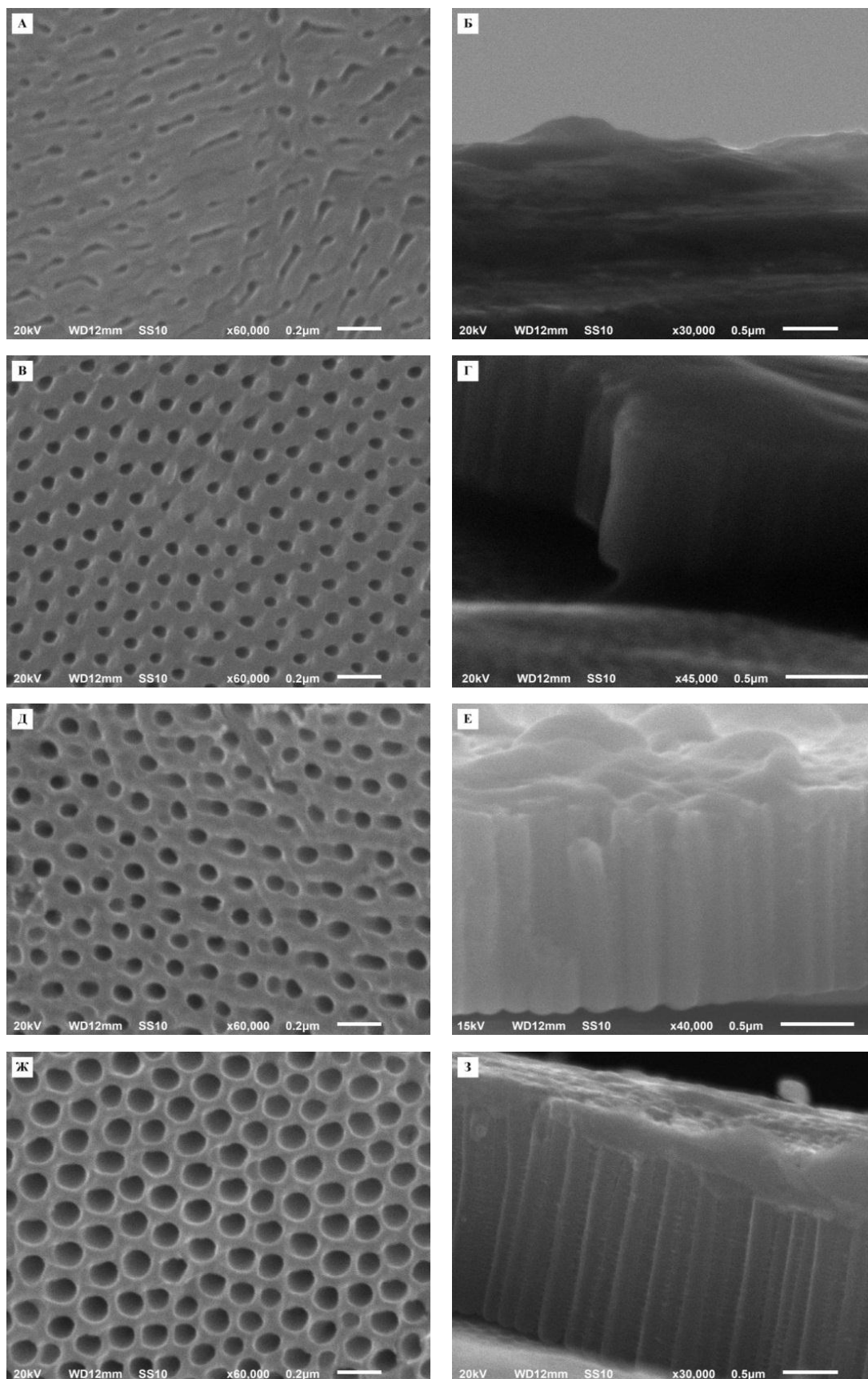


Рисунок 3.10 – Микрофотографии образцов НТП TiO₂ при различной продолжительности второй стадии анодирования: 30 сек (а, б), 2 мин (в, г), 7 мин (д, е), 15 мин (ж, з)

Стоит отметить, что с увеличением напряжения анодирования скорость роста нанотрубок TiO_2 значительно увеличивается. Подтверждением этому является более быстрый выход значений тока на стационарный режим при 60 В, чем при меньших напряжениях (см. рисунок 3.9).

Хроноамперограммы для первой и второй стадии получения НТП TiO_2 представлены на рисунке 3.9, б, из которого видно, что выход на стационарный режим плотности тока во время второго окисления титана значительно быстрее, чем во время первого. Данный факт связан с тем, что поверхность титана перед второй стадией уже структурирована и процесс образования пористой структуры протекает быстрее, что приводит к резкому падению тока. Из-за меньшего значения тока не происходит разогрева электролита, и активность фторид-ионов на поверхности анода не увеличивается, что приводит к медленному и равномерному росту нанотрубчатой структуры.

В связи с тем, что образцы НТП TiO_2 получали двухстадийным анодированием титана, то исследования методом РЭМ проводили на образцах после второй стадии окисления (см. рисунок 3.10).

В соответствие с данными, представленными на рисунке 3.10, формирование нанотрубок наступает на 2-й минуте процесса. После 30 секунд процесса на виде сверху наблюдается образование неупорядоченной структуры пор, а скол покрытия представляет собой плотную структуру. На второй минуте наблюдается формирование упорядоченной структуры пор и просматривается трубчатая структура на сколе покрытия. После 7 минут процесса, структура уже состоит из отдельно сформированных нанотрубок TiO_2 . Таким образом, можно заключить, что формирование внешней оболочки нанотрубок происходит за счет вытравливания их в плотном оксидном слое TiO_2 с помощью фторид-ионов. Необходимо отметить, что на внешней поверхности нанотрубок, сформированных за 15 минут процесса, присутствует большое количество

«гребешков». Это доказывает, сделанное предположение ранее, что «гребешки» возникают в результате процесса растворения TiO_2 .

Из изображений поверхности, сделанных на ранних стадиях роста НТП TiO_2 (без сколов), можно сделать вывод о том, что структура является нанопористой, а не нанотрубчатой. Данный факт связан с тем, что поверхность нанотрубок закрыта плотным оксидным слоем. Существуют работы, в которых авторы докладывают о формировании нанопористой и нанотрубчатой структуры [54], полученной методом анодного окисления титана во фторидсодержащих электролитах. В связи с тем, что авторы этих работ не приводят изображения сколов покрытия, возможность получения нанопористой структуры, подобной анодному алюминию, из оксида титана представляется сомнительной. В настоящей работе показано, что присутствие растворяющих TiO_2 компонентов в электролите анодирования приводит к формированию только трубчатой структуры.

Проанализировав данные кинетики окисления титана во фторидсодержащем электролите (см. рисунок 3.9) и данные РЭМ (см. рисунок 3.10), можно твердо утверждать, что кинетические закономерности окисления титана и алюминия, полученные анодированием в растворяющих электролитах идентичны [142-143]. Результаты полностью подтверждают разработанную модель роста анодных нанотрубок TiO_2 авторами работы [143]

3.1.3. Факторы, определяющие морфологию нанотрубок TiO_2

Аналогично анодному алюминию структурой анодного диоксида титана можно легко управлять, изменяя такие параметры как температура, состав электролита, продолжительность и напряжение.¹ Несомненно, взаимосвязь условий синтеза и параметров получаемых образцов представляет научный интерес. С этой целью были проведены эксперименты

¹ Михайличенко А. И., Морозов А. Н. Получение высокоупорядоченных нанотрубчатых пленок из диоксида титана // Перспективные материалы. 2013. № 5. С. 74-78.

по установлению взаимосвязи между параметрами структуры нанотрубок и условиями их получения (состав электролита, напряжение, продолжительность процесса, температура). Структуру образцов НТП TiO_2 можно охарактеризовать с помощью следующих параметров: d_n – внутренний диаметр нанотрубки, D_n – внешний диаметр нанотрубки; D_p – расстояние между центрами нанотрубок, l – длина нанотрубок, h – толщина стенки нанотрубок, n – плотность упаковки нанотрубок.

3.1.3.1. Напряжение

Влияние напряжения на структуру НТП TiO_2 проводили при 20°C в диапазоне от 10 до 80 В в электролите следующего состава (мас.%): 0,3- NH_4F , 2- H_2O и 97,7- $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Продолжительность второй стадии анодирования 2 часа. В результате высокоупорядоченная и открытая пористая структура образовывалась только при напряжении в пределах от 20 до 60 В.

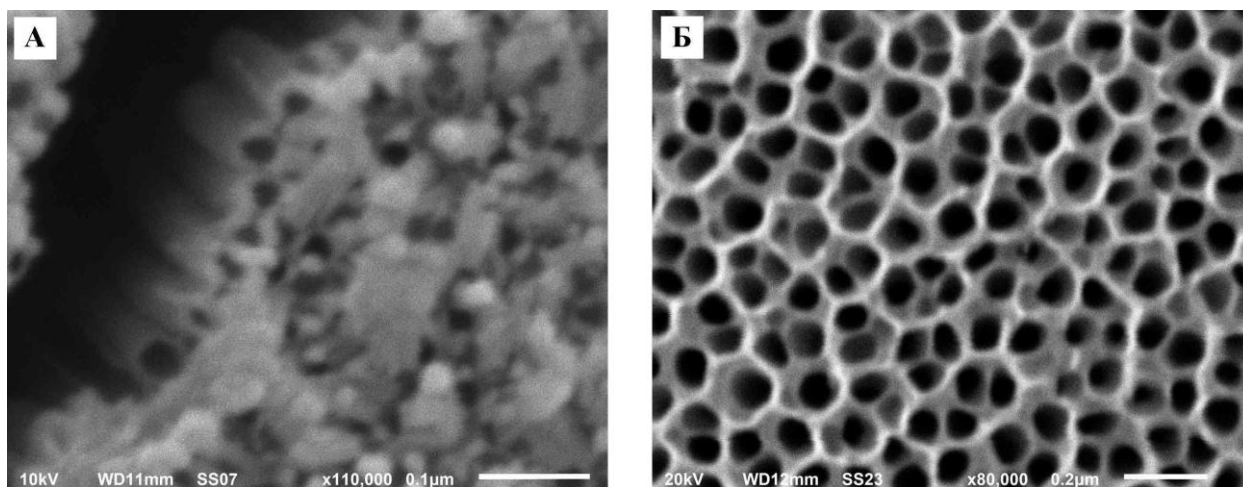


Рисунок 3.11 – Микрофотографии поверхности НТП TiO_2 , полученных при различном напряжении: 20 В (а), напряжение 80 В (б)

При напряжениях менее 20 В происходит закрытие пористой структуры (см. рисунок 3.11). Это связано с тем, что в процессе роста нанотрубок происходит образование плотного слоя побочных продуктов на поверхности НТП TiO_2 . Плотный слой образуется в результате гидролиза комплексных анионов $[\text{TiF}_6]^{2-}$, которые образуются в результате реакции

взаимодействия фторид – ионов с внутренней поверхностью нанотрубок TiO_2 . Гидролиз протекает в связи с тем, что в нанотрубке наблюдается градиент значений pH от меньшего значения у дна до большего у устья нанотрубок. При малом диаметре нанотрубок происходит их закупоривание (см. рисунок 3.11 (а)). При высоких напряжениях анодирования более 60 В наблюдается интенсивное растравливание поверхности титана без образования упорядоченной структуры (см. рисунок 3.11 (б)).

Согласно данным РЭМ, образцы, полученные в интервале напряжений (20 – 60 В) обладают открытой нанотрубчатой структурой, внутренний диаметр нанотрубок линейно зависит от напряжения, при котором проводилось окисление и изменяется в пределах от 35 (20 В) до 95 (60 В) нм. На рисунке 3.12 представлено влияние напряжения анодного процесса на параметры нанотрубок TiO_2 .

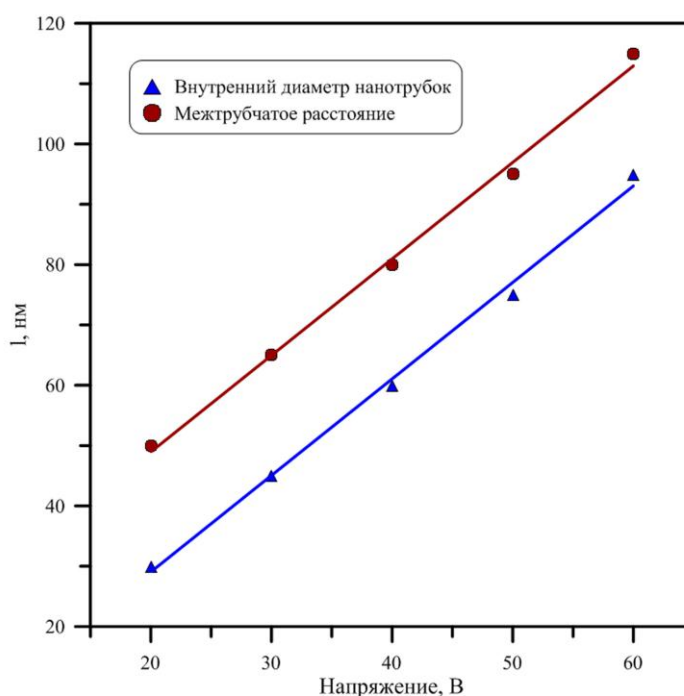


Рисунок 3.12 – Зависимость параметров структуры НТП TiO_2 от напряжения

Зависимость расстояния между центрами нанотрубок также имеет линейную зависимость от напряжения. Таким образом, при варьировании напряжением процесса можно получать массивы нанотрубок с определенной

плотностью упаковки нанотрубок на единицу площади. Плотность упаковки нанотрубок можно рассчитать по следующей формуле [144, с. 19]:

$$n = \frac{1 \cdot 10^{14}}{\sqrt{3} \cdot D_p^2}, \quad (3.1)$$

где, D_p – расстояние между центрами нанотрубок.

На рисунке 3.13 показана зависимость плотности упаковки нанотрубок диоксида титана от напряжения анодирования. Как видно, с увеличением напряжения плотность упаковки нанотрубок значительно уменьшается.

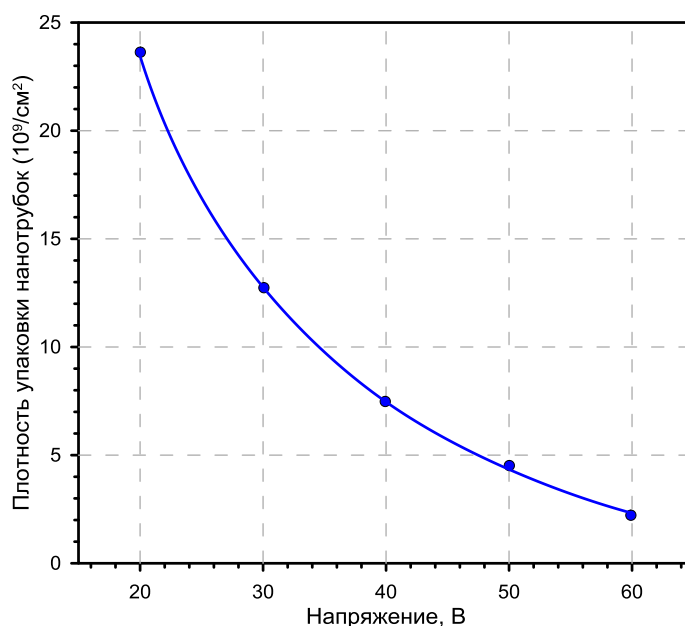


Рисунок 3.13 – Зависимость плотности упаковки нанотрубок от напряжения анодирования

Толщину стенок нанотрубок определяли по следующей формуле:

$$h = \frac{D_n - d_n}{2}, \quad (3.2)$$

где, d_n – внутренний диаметр нанотрубок; D_n – внешний диаметр нанотрубок.

Величину d_n определяли с помощью РЭМ по виду сверху, а D_n по виду сверху и сбоку покрытия. Рассчитанная величина h по уравнению (3.2) не зависит от напряжения и составляет 10 нм.

3.1.3.2. Состав электролита

Исследования влияния состава электролита на геометрические характеристики, получаемых НТП TiO_2 , проводили на образцах, полученных

при 60 В и 20 °С при продолжительности второй стадии анодирования 2 ч. Содержание NH_4F и H_2O в электролите варьировали в пределах от 0,1 до 0,5 мас. % и от 2 до 6 мас. %, соответственно.

Таблица 3.2 – Влияние содержания NH_4F и H_2O на длину нанотрубок TiO_2

Толщина пленки TiO_2 , мкм			
Содержание H_2O , % мас.	Содержание NH_4F , % мас.		
	0,1	0,3	0,5
2	23	25	18
4	5	15	11
6	3	10	6

Из экспериментальных данных, представленных в таблице 3.2, видно, что для более быстрого выращивания высокоупорядоченных НТП TiO_2 подходит электролит, состоящий из 0,3 мас.% NH_4F , 2 мас.% H_2O и 97,7 мас.% $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Однако покрытия, полученные в электролите с 2 мас.% H_2O , обладают слабой адгезией к поверхности металлического титана и при сушке образцов наблюдается частичное отслаивание TiO_2 от основы.

При варьировании содержанием воды в электролите в пределах от 2 до 6 мас.% наблюдалось увеличение адгезии покрытия TiO_2 к поверхности основы, и уже при содержании 4 мас.% H_2O , НТП TiO_2 имеют высокую прочность сцепления с основой, и явление отслаивания при сушке пропадает. Таким образом, при увеличении содержания воды в электролите адгезия НТП TiO_2 к поверхности металлического титана увеличивается, но при этом скорость роста нанотрубок уменьшается за счет более высокой активности фторид ионов. Синтезированные НТП TiO_2 также были исследованы методом РЭМ.

По данным РЭМ толщина стенок нанотрубок значительно увеличивается с увеличением воды в электролите. Этот факт объясняется тем, что при увеличении содержания воды толщина барьерного слоя увеличивается, а толщина стенки равна толщине барьерного слоя.

В таблице 3.3 показаны структурные параметры синтезированных НТП TiO₂, полученных анодированием в электролите, содержащем 0,3% мас. NH₄F и различное количество воды при 60 В и 20 °С в течение 2 часов.

Таблица 3.3 – Влияние содержания H₂O на параметры НТП TiO₂

Содержание H ₂ O, % мас.	D _п , нм	D _р , нм	h, нм
2	95	135	20
4	80	135	27
6	65	135	35

Из данных (см. таблицу 3.3) видно, что параметры НТП TiO₂, полученных при разном содержании воды в электролите, значительно отличаются. Количество воды не оказывает влияния на расстояние между центрами нанотрубок. В свою очередь, с увеличением содержания воды толщина стенок нанотрубок значительно увеличивается, а внутренний диаметр уменьшается. Это, по-видимому, связано с изменением скоростей растворения и образования диоксида титана. С увеличением содержания воды в электролите увеличивается скорость генерации катионов H⁺ и O₂⁻ и значительно возрастает скорость образования диоксида титана, что приводит к повышенной активности фторид ионов на дне нанотрубок. Вероятно, большая часть фторид ионов реагирует на дне нанотрубок, что снижает скорость растворения стенок нанотрубок и приводит к увеличению толщины стенки. Стоит заметить, что это объясняет образование нанотрубок с разными геометрическими характеристиками при разном составе электролита. Можно предположить, что с увеличением продолжительности получения НТП TiO₂, за счет большего времени растворения, внутренний диаметр нанотрубок будет увеличиваться, а толщина стенок уменьшатся.

Таким образом, показано, что состав электролита определяет равновесие образование–растворение диоксида титана, которое в свою очередь на ранних стадиях получения определяет толщину стенки и внутренний диаметр нанотрубок TiO₂. Экспериментально установлено, что

расстояние между нанотрубками определяется только напряжением процесса анодного окисления.

3.1.3.3. Продолжительность анодирования

Исследования влияния продолжительности анодирования на геометрические характеристики НТП TiO_2 изучали на образцах, полученных при 60 В и 20 °С в электролите следующего состава (мас. %): 0,3 – NH_4F и 4 – H_2O и 95,7 – $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Продолжительность второй стадии анодирования варьировали от 10 минут до 20 часов.

На рисунке 3.14 показаны микрофотографии образцов, полученных двухстадийным анодированием металлического титана, при разной продолжительности второй стадии.

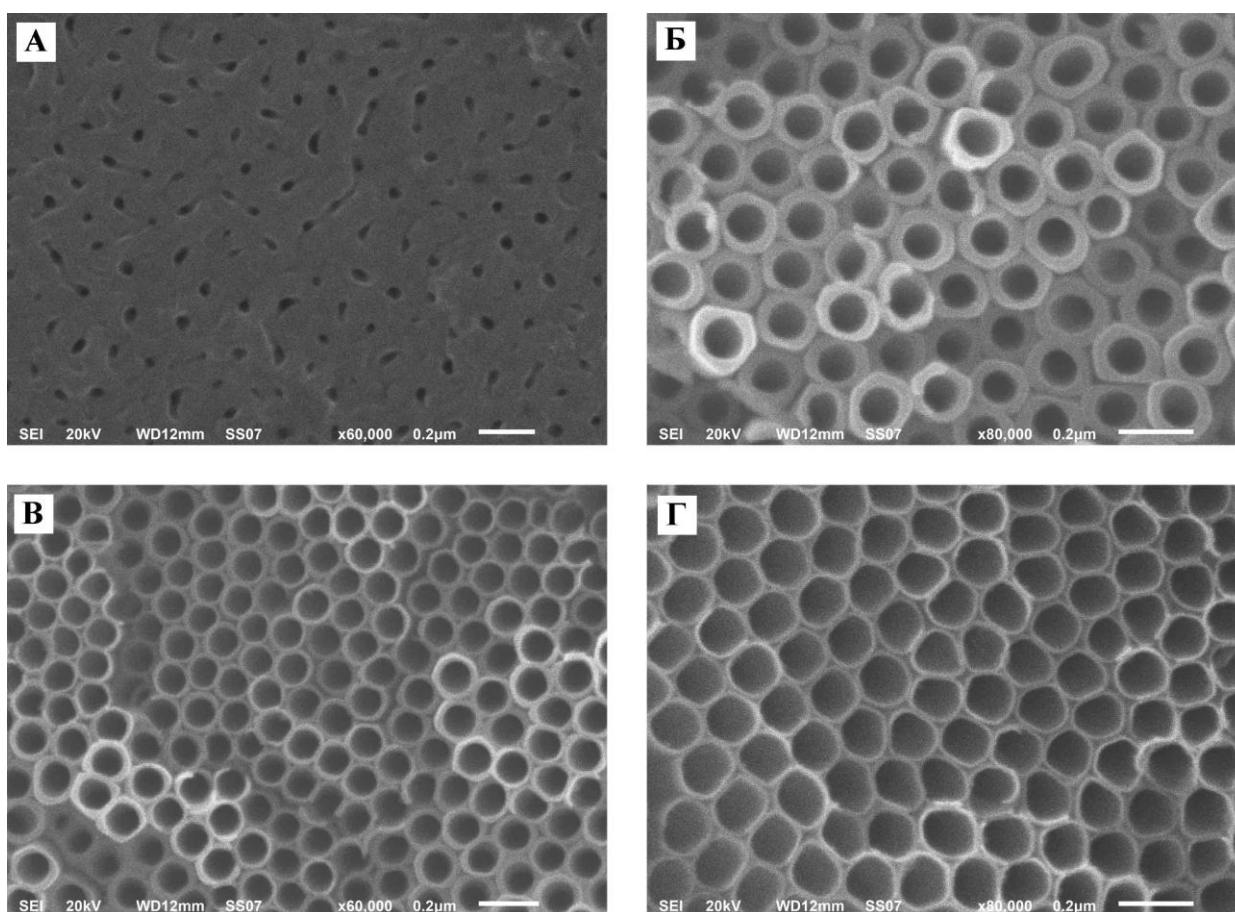


Рисунок 3.14 – Микрофотографии поверхности НТП TiO_2 , полученных при различной продолжительности анодирования:

1 мин (а), 2 ч (б), 5 ч (в), 10 ч (г)

Данные РЭМ (см. рисунок 3.14) подтверждают предположение, сделанное нами в предыдущем разделе. С увеличением толщины покрытия скорость электрохимического окисления падает быстрее, чем активность фторид ионов и в результате толщина стенок уменьшается с продолжительностью анодирования. При этом за счёт уменьшения толщины стенки увеличивается внутренний диаметр нанотрубок, а расстояние между нанотрубками остается постоянным.

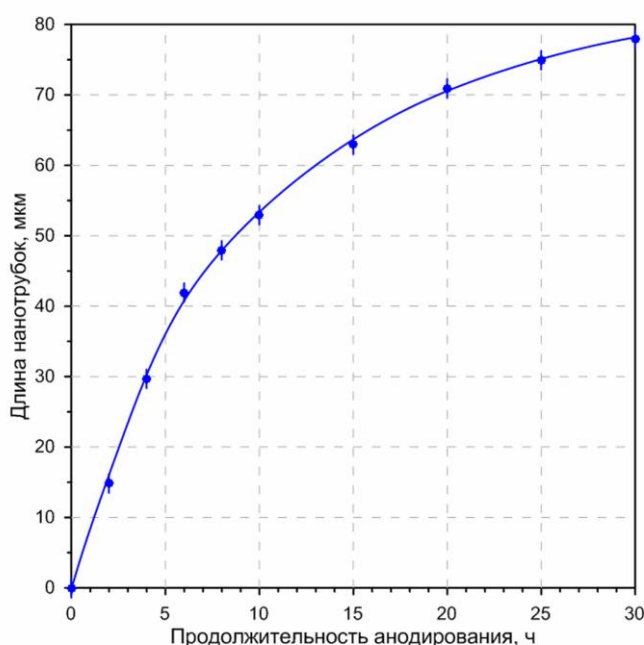


Рисунок 3.15 – Зависимость длины нанотрубок от продолжительности анодирования

В начальный период времени анодирования длина нанотрубок линейно зависит от продолжительности получения (см. рисунок 3.15), а при увеличении времени окисления происходит отклонение от линейной зависимости, что связано с выравниванием скоростей образования и растворения покрытия.

3.1.3.4. Температура

Очевидно, что структура покрытия зависит от активности двух процессов: электрохимического окисления металлического титана и химического растворения диоксида титана. Одним из ключевых факторов, влияющих на эти два процесса, является температура. Для изучения влияния температуры на структуру НТП TiO_2 металлические пластинки титана анодировали в электролите следующего состава (% мас.): 0,3 – NH_4F , 4 – H_2O и 95,7 – $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Окисление проводили при 60 В и температурах 10°C, 20°C и 30°C. Продолжительность второй стадии 2 часа. Образцы исследовали методом РЭМ (см. рисунок 3.16).

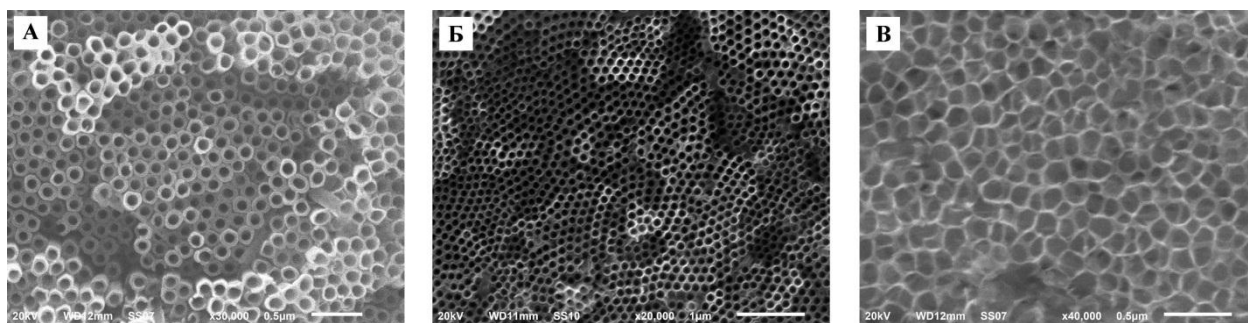


Рисунок 3.16 – Микрофотографии поверхности НТП TiO_2 , полученных при разных температурах: 10 °C (а), 20 °C (б) и 30 °C (в)

По данным РЭМ образец, полученный при 30°C, не обладает упорядоченной структурой. Этот факт обусловлен большой активностью фторид-ионов, а как следствие, растравливанием пор сформированной наноструктуры оксида. Таким образом, температура процесса определяет скорость роста нанотрубок TiO_2 , получаемых анодным окислением титана во фторидсодержащем электролите. Установлено, что для электролита на основе этиленгликоля, воды и фтористого аммония наибольшей скоростью роста обладают нанотрубки, синтезированные при 25 °C. При большей температуре наблюдается растравливание пористой структуры, а при меньших температурах скорость роста понижается.

3.2. Нанотрубчатые покрытия TiO_2 , допированные атомами азота и фтора

Эффективность действия фотокатализатора существенно зависит от тех стадий фотокатализа, результатом которых является поглощение кванта света и появление электрон – дырочных пар. Интенсивность поглощения фотонов определяется видом электронного спектра (ЭС) поглотителя в области запрещенной зоны. Улучшить эти показатели можно за счет введения примесных добавок в структуру фотокатализатора. Одним из самых эффективных способов является анионное допирование – введение примесных атомов на позиции кислорода в структуре TiO_2 . Из обзора литературных источников было установлено, что совместное введение атомов фтора и азота в структуру TiO_2 приводит к значительному увеличению его фотокаталитической активности. Активность возрастает не только в видимой области солнечного спектра, но и в ультрафиолетовой.

3.2.1. Микроструктура

Разработанный мною и успешно реализованный в условиях лаборатории оригинальный способ допирования НТП TiO_2 атомами азота и фтора позволил значительно увеличить фотокаталитическую активность НТП TiO_2 в видимом диапазоне солнечного спектра. Структура получаемых покрытий представляет массивы нанотрубок диоксида титана, на внутренней поверхности которых находятся наночастицы $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ (НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$). Необходимо отметить, что исследования, представленные далее, проводились на образце, полученном в следующем электролите (мас.%): 0,5 – NH_4F , 4 – H_2O и 95,5 – $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ при 60 В. Это обусловлено наибольшей скоростью роста нанотрубок TiO_2 . На рисунке 3.17 представлены данные исследования микроструктуры НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ с помощью РЭМ.¹

¹ Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Разработка фотокатализатора на основе нанотрубчатых пленок TiO_2 , активных в видимой области спектра // Катализ: от науки к промышленности: Тез.докл. II Всерос.науч. конф. Томск, 2012. С. 176-178.

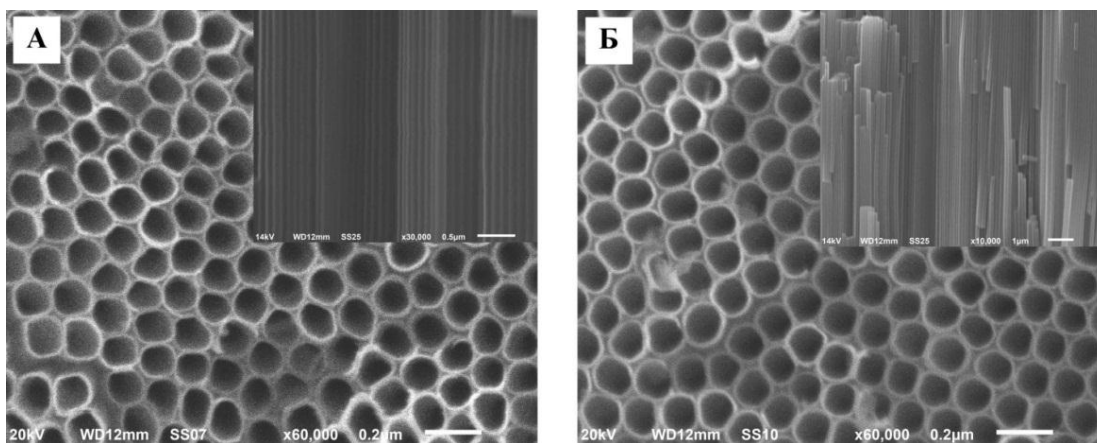


Рисунок 3.17 – Микрофотографии НТП после кристаллизации при 450 °С:

(а) - TiO_2 ; (б) - $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$

На изображениях РЭМ не видны какие-либо различия в структуре НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ и НТП TiO_2 . Данный факт связан с тем, что допирование осуществляется нанесением наночастиц $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ на внутреннюю поверхность нанотрубок, исследовать которую с помощью РЭМ не представляется возможным. В связи с этим микроструктуру покрытий исследовали с помощью методов ПЭМ. Результаты представлены на рисунке 3.18.

Из данных ПЭМ установлено, что частицы $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ расположены монослоем на внутренней поверхности нанотрубок и имеют размер 2-3,5 нм. Стоит отметить, что наблюдается слипание частиц в агломераты размером до 20 нм. После термообработки при 450 °С на внутренней поверхности нанотрубок TiO_2 происходит образование частиц размером 2-5 нм. Согласно микрофотографиям ПЭМ, представленным на рисунке 3.18 (б), частицы $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ равномерно распределены по внутренней поверхности нанотрубок. Местами видно слияние частиц в более крупные, размеры которых достигают 10 нм. На рисунке 3.18 (а) представлена микрофотография образца, промытого дистиллированной водой. Видно, что поверхность нанотрубок TiO_2 является абсолютно чистой. Таким образом, было доказано, что частицы $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ могут быть удалены с помощью промывки дистиллированной водой.

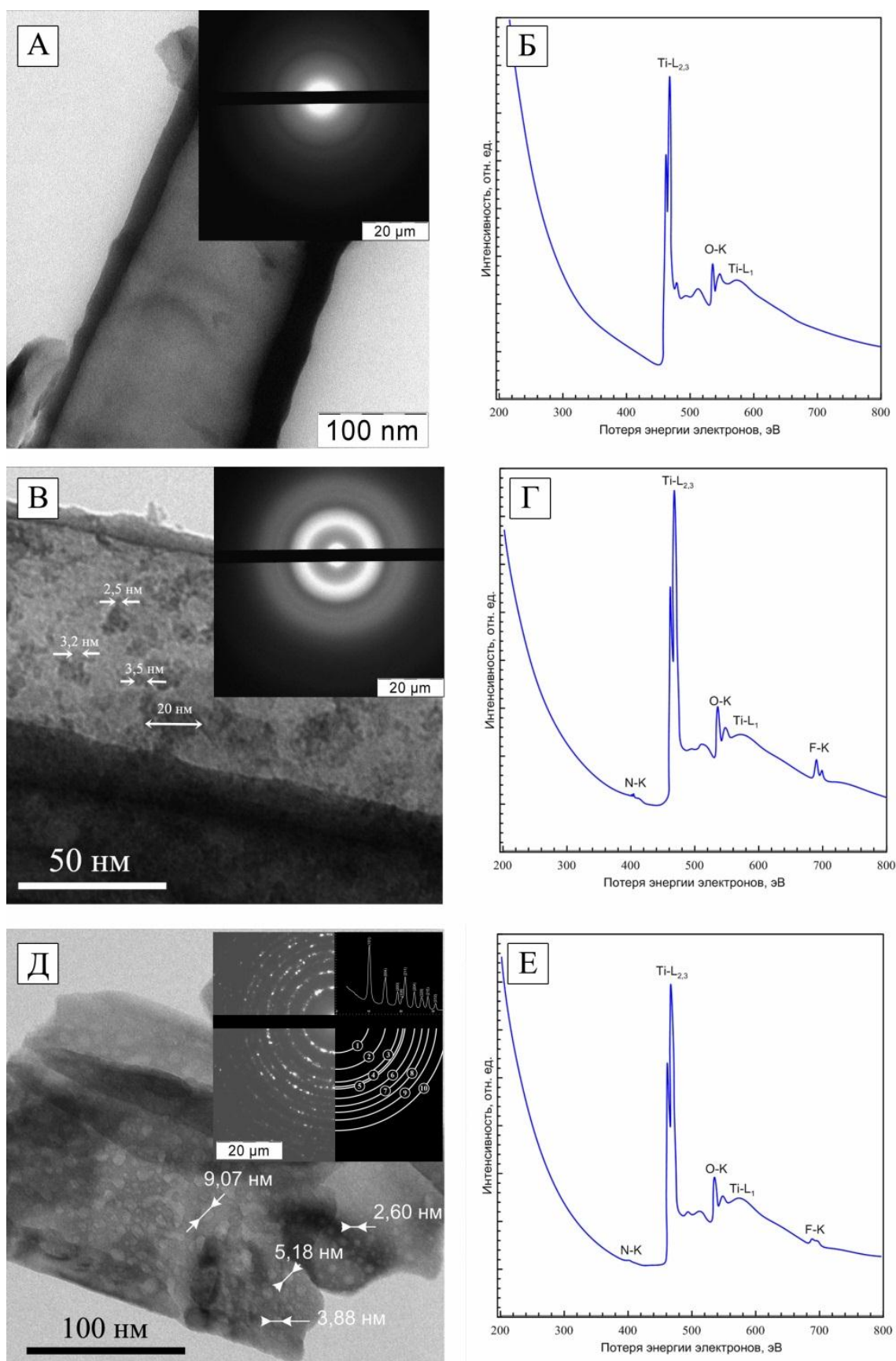


Рисунок 3.18 – Микрофотографии ПЭМ с соответствующей картиной дифракции электронов и спектрами ХПЭЭ исследуемых образцов: НТП TiO_2 (а, б), НТП TiO_2 с $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ (в, г), НТП TiO_2 с $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ (д, е)

Элементный состав образцов качественно оценивали с помощью спектроскопии ХПЭЭ. На спектре ХПЭЭ (см. рисунок 3.18 (б)), полученном с образца НТП TiO₂, присутствуют отклики, характерные только для титана (Ti-L) и кислорода (O-K). Это доказывает отсутствие других примесных элементов. В то же время при наличии частиц (NH₄)₂[TiF₆] на поверхности нанотрубок TiO₂ на спектрах ХПЭЭ (см. рисунок 3.18 (з)) проявляются пики при 401 эВ и 685 эВ, характерные для линий азота (N-K) и фтора (F-K). Это означает, что частицы, присутствующие на поверхности нанотрубок TiO₂ (см. рисунок 3.18 (е)), имеют в своем элементном составе атомы фтора и азота. После термической обработки образцов интенсивность пиков, соответствующих азоту и фтору, значительно уменьшается, что свидетельствует о меньшем содержании этих элементов в образце.

Из данных, представленных на рисунке 3.18, видно, что картины ДЭ для исследуемых образцов имеют значительные отличия. Картина ДЭ для образца НТП TiO₂ (см. рисунке 3.18 (б)) имеет характерный вид для аморфных материалов. На картине ДЭ, полученной с образца НТП TiO₂ с частицами (NH₄)₂[TiF₆] (см. рисунке 3.18 (з)), присутствует широкое диффузное гало, которое характерно не только для аморфной структуры, но и для наноразмерных частиц. В качестве этих наночастиц в данном случае выступают частицы (NH₄)₂[TiF₆]. Этот факт подтверждается темнопольным изображением ПЭМ, которое представлено на рисунке 3.19.

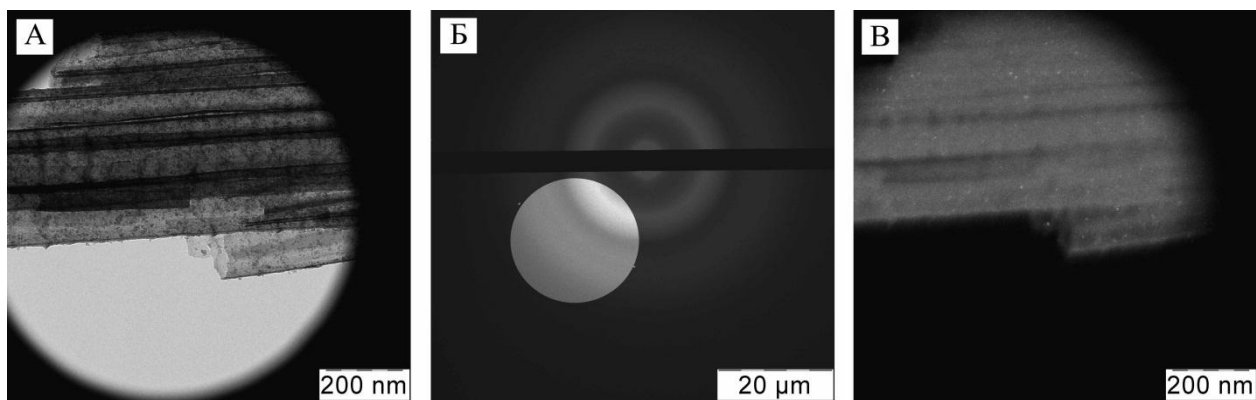


Рисунок 3.19 – Микрофотографии ПЭМ: НТП TiO₂ с (NH₄)₂[TiF₆] (а), темнопольное изображение НТП TiO₂ с (NH₄)₂[TiF₆] (в) с участка ДЭ (б)

На рисунке 3.19 (а) показан участок НТП TiO_2 с частицами $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$, с которого была получена картина ДЭ. Для получения темнопольного изображения был выбран дифракционный максимум, который представлен на рисунке 3.19 (б). Полученный темнопольный снимок показан на рисунке 3.19 (в). Белые светящиеся точки на темнопольном снимке соответствуют кристаллическим граням, которые дают выбранное широкое размытое кольцо на рисунке 3.19 (б). Белые точки совпадают с частицами $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ на рисунке 3.19 (а). Это доказывает, что источником размытых дифракционных колец являются частицы $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$, которые обладают кристаллическим строением.

Картина дифракции электронов, образца после термообработки, имеет кольцевую структуру (см. рисунок 3.18(д)), которая свидетельствует о кристаллическом строении нанотрубок TiO_2 [56]. С помощью обработки полученной картины ДЭ было установлено, что нанотрубки TiO_2 и частицы $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ имеют кристаллическую фазу анатаза. Рассчитанные параметры элементарной ячейки составили: $a = 3,82$, $c = 9,10$, что соответствует литературным данным для анатаза ($a = 3,73$, $c = 9,37$ JPSD 01-0562). Отклонения параметров элементарной ячейки, вероятно, связаны с включениями атомов фтора и азота в структуру TiO_2 .

Таким образом, установлено, что нанотрубки TiO_2 не обладают кристаллическим строением и для их кристаллизации требуется проводить термообработку. Термообработку необходимо также проводить для термолиза $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ до частиц $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$. Поэтому выбор условий термообработки является одним из ключевых факторов, определяющих свойства НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$.

3.2.2. Выбор режима термообработки

Предыдущие исследования показали, что выбор режима термообработки для предлагаемого подхода модифицирования НТП TiO_2 является одним из ключевых факторов. Для выбора условий термообработки

необходимо иметь данные о влиянии температуры на состав, структуру, морфологию и кристаллическое состояние образца. Далее представлены исследования, направленные на выбор оптимального режима термообработки НТП TiO_2 с целью допирования их атомами азота и фтора.

3.2.2.1. Термический анализ

Методами ДСК и ТГ сделан анализ изменения состояния НТП TiO_2 , на поверхность которых нанесены частицы $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$, при нагревании в интервале температур 25 – 800 °С. Исследования проводили при скорости нагревания 5 °С/мин в потоке воздуха. Полученные данные представлены на рисунке 3.20.

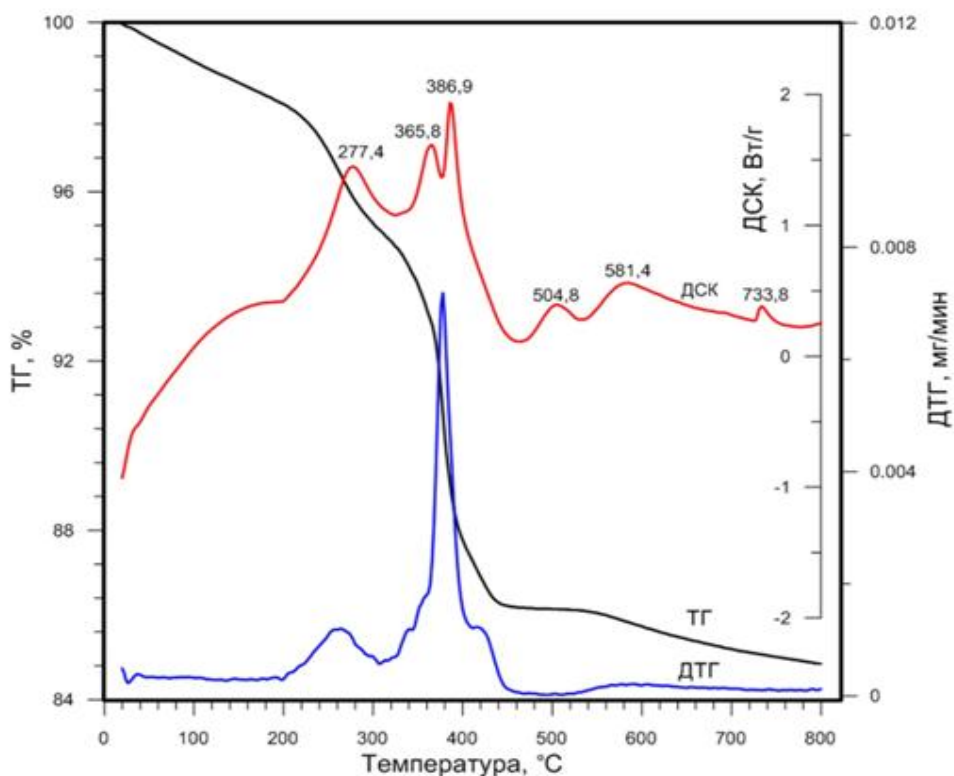


Рисунок 3.20 – Данные термического анализа НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ ¹

Согласно результатам термического анализа (см. рисунок 3.20) процесс термообработки НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ состоит из нескольких этапов. Начальный

¹ Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Особенности термического поведения нанотрубчатых покрытий TiO_2 , допированных фтором и азотом // Высокие технологии в современной науке и технике: Тез. докл. II Всерос. науч. конф. Томск, 2013. Т.2. С. 94-97.

этап (25 – 200 °С) соответствует испарению воды и некоторой части электролита, что характеризуется незначительными потерями массы. Далее следует потеря массы при температурах 200 – 440 °С и наблюдаются значительные экзотермические пики (максимумы при 277,4 °С, 365,8 °С, 386,8 °С), что, вероятно, связано с процессами дегидратации при кристаллизации аморфной фазы в кристаллическую, разложением комплекса $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ и последовательным удалением остатков органического электролита из нанотрубок. В связи с тем, что процессы дегидратации TiO_2 и разложения $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ вызывают поглощение тепла, на кривой ДСК наблюдается интегральная характеристика тепловых процессов, происходящих в данном интервале температур. Вид характеристики обусловлен более мощным экзотермическим процессом (кристаллизация аморфной фазы) по сравнению с эндотермическим вкладом. Другие три экзотермических пика, наблюдаемые на кривой ДСК с максимумами при 504,8, 581,4 и 733,8 °С, связаны с замещением азота на кислород, разложением TiOF_2 и удалением фтора из структуры НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ соответственно. Первый процесс протекает без изменения массы, что связано с близкой атомной массой кислорода и азота, а второй имеет убыль массы, что связано с удалением TiF_4 как продукта термолиза TiOF_2 . Оба процесса сопровождаются выделением тепла, которое наблюдается на кривой ДСК. Третий процесс также протекает без заметных изменений на кривой ДТГ, что обусловлено замещением фтора на кислород, атомные массы которых очень близки. Это подтверждается данными элементного анализа и РФА (см. разделы 3.2.2.2-3.2.2.3). С дальнейшим ростом температуры не наблюдается проявление экзо- или эндотермических эффектов, а масса образца постепенно уменьшается, что соответствует росту кристаллитов и удалению остатков хемосорбированной воды из структуры НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$.

3.2.2.2. Фазовый состав

Последний этап процесса допирования заключается в термолизе $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ до $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$. Из литературного обзора ясно, что TiO_2 со структурой анатаза проявляет наибольшую фотокаталитическую активность. В то же время, НТП TiO_2 , получаемые анодированием в электролите на основе этиленгликоля, являются аморфными (см. раздел 3.2.1) и не проявляют фотокаталитической активности. Поэтому выбор условий термообработки, удовлетворяющих полному разложению $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ и кристаллизации самих нанотрубок TiO_2 в структуру анатаза является очень важным.

Анализ процесса кристаллизации исследуемых образцов, полученных в интервале температур 200–800 °С, проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА). В качестве исследуемых образцов использовались анодированные титановые пластинки размером 18×18 мм, полученные при 60 В. Продолжительность второй стадии получения НТП TiO_2 составляла 4 часа. В качестве электролита использовали следующий состав (мас.%): 0,5 – NH_4F , 4 – H_2O и 95,5 – $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$.

На рисунке 3.21 представлены выборочные спектры дифракции рентгеновского излучения на образцах до и после термообработки при различной температуре. В соответствии с данными РФА было установлено, что кристаллизация рентгеноаморфной структуры нанотрубок TiO_2 в фазу анатаза начинается при температуре 300 – 305 °С, которая сохраняется до температуры 800 °С. Данные полностью согласуются с представленными в литературе [56]. Согласно литературным данным [6], превращение фазы анатаза в рутил начинается при температурах выше 800 °С, поэтому наличие рутила не было обнаружено.

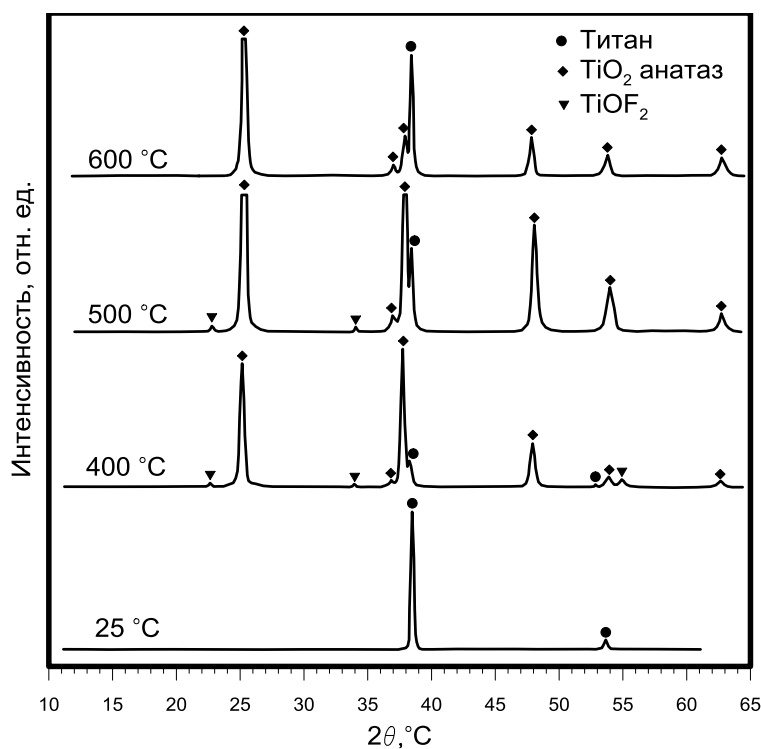


Рисунок 3.21 – Данные РФА образцов НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ после термообработки при разной температуре

Согласно данным РФА (см. рисунок 3.21) в структуре присутствует примесь второй фазы, которая относится к TiOF_2 (JSPDS 08-0060). Вероятно, оксидфторид титана образуется в результате разложения комплекса гексафтортитаната аммония. Интенсивность рефлексов отнесенных к TiOF_2 уменьшается при термообработке, проводимой выше $500\text{ }^\circ\text{C}$, что вероятно связано с разложением оксидфторида титана [1, с. 109]. При температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ в образце наблюдается полное отсутствие TiOF_2 .

Из литературного обзора ясно, что размер кристаллитов TiO_2 влияет на его ФК свойства. Оценить размеры кристаллитов TiO_2 можно с помощью значения области когерентного рассеивания (ОКР). Влияние добавок фтора и азота на параметры элементарной решетки TiO_2 также представляет большой интерес. Поэтому по данным РФА были рассчитаны размеры ОКР и параметры элементарной ячейки. Расчет проводился по трем основным пикам (2θ): $25,29^\circ$, $37,87^\circ$ и $48,07^\circ$. Результаты представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Характеристики кристаллической структуры образцов НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ в зависимости от температуры термообработки

Температура, °С	Параметр решетки a, Å	Параметр решетки c, Å	ОКР, Å
300	3,79	9,11	82
350	3,79	9,12	148
400	3,79	9,15	164
450	3,79	9,16	214
500	3,79	9,16	254
550	3,79	9,20	285
600	3,78	9,27	324
650	3,75	9,31	389
700	3,75	9,31	447
750	3,75	9,31	553
800	3,75	9,31	652

В соответствии с картотекой JSPDS 01-0562 параметры элементарной решетки TiO_2 для структуры анатаза составляют $a = 3,73$ и $c = 9,37$. Рассчитанные значения, которые представлены в таблице 3.4, несколько отличаются от литературных. Данный факт связан с тем, что допирование TiO_2 атомами фтора и азота приводит к появлению дефектов в структуре TiO_2 . По мере увеличения температуры обработки происходит удаление допирующих добавок, и параметры элементарной ячейки приближаются к литературному значению.

Рассчитанные значения ОКР (см. таблицу 3.4) не согласуются с данными, полученными с помощью РЭМ. Согласно микрофотографиям РЭМ, толщина стенок нанотрубок TiO_2 после термообработки при 450 °С составляет 10 нм (см. рисунок 3.17), а по данным РФА размер ОКР равен 34 нм, что значительно больше толщины нанотрубок. Поскольку дифрактограммы снимались с покрытий на основе из титана, то полученные данные являются интегральными спектрами дифракции рентгеновских лучей. В данном случае вклад в формирование рефлексов TiO_2 вносят несколько источников. Во-первых, диоксид титана, образовавшийся в результате

пирогидролиза $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$, но эти частицы имеют размер до 3 нм (см. рисунок 3.18), что намного меньше, полученных значений ОКР. Стоит отметить, что в процессе кристаллизации нанотрубок и термолиза $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$, вероятно, происходит слипание частиц $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ и нанотрубок TiO_2 в единое целое, и с помощью рентгенографического анализа они не различаются. Во-вторых, сами нанотрубки TiO_2 имеют большую толщину стенки у основания и барьерный слой, которые приводят к завышению среднего значения ОКР.

Более подробное изучение элементного состава подложки после удаления НТП TiO_2 с помощью РФЛА показало, что на поверхности титана присутствует плотный оксидный слой. Наличие такого слоя в процессе получения нанопористых покрытий TiO_2 методом анодного окисления отмечалось также в ряде работ [54-55]. Вероятно, кристаллиты этого слоя вносят свой вклад в конечный результат рентгенографического анализа. Таким образом, можно сделать вывод о том, что анализ покрытий НТП TiO_2 на подложке из титана не позволяет оценить размер кристаллитов нанотрубок TiO_2 . Возможно, анализ НТП TiO_2 , отделенных от подложки, позволил бы оценить истинный размер кристаллитов, но удельная масса покрытия на геометрическую площадь подложки очень низкая. Это требует получение большого объема материала, что в лабораторных условиях затруднительно. Однако, из полученных данных можно заключить, что наиболее быстро процесс кристаллизации диоксида титана в анатаз протекает в интервале температур 300 – 400°C. Это хорошо демонстрирует зависимость размера ОКР от температуры кристаллизации (см. таблицу 3.4).

Таким образом, для получения достоверных значений о размере кристаллитов необходимо устранить влияние других источников TiO_2 . С этой целью размер кристаллитов в нанотрубках TiO_2 изучали с помощью дифракции электронов. Преимущество данного подхода по сравнению с методом РФА заключается в том, что анализ производится с выбранного участка. Полученные данные представлены на рисунке 3.22 и в таблице 3.5.

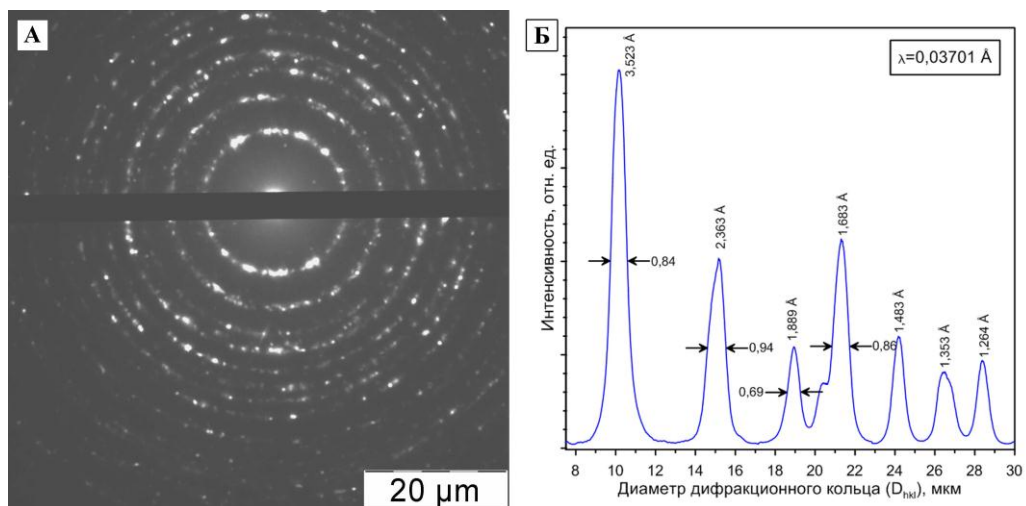


Рисунок 3.22 – Дифракции электронов (а) и денситометрическая кривая для образца после термообработки при 450 С (б)

Таблица 3.5 – Результаты расчета значений ОКР образцов НТП TiO₂(N,F), термически обработанных при разной температуре

Температура, °С	450	500	600	700	800	900
Значение ОКР, нм	5,14	8,31	12,28	19,14	33,41	61,37

Расчет размеров ОКР по картинам дифракции электронов показал, что стенки нанотрубок TiO₂ состоят из различного количества кристаллитов в зависимости от температуры кристаллизации. По мере увеличения температуры кристаллизации кристаллиты увеличиваются в размере за счет спекания более мелких.

В интервале температур 400 – 600 °С наблюдается рост частиц TiO₂ со структурой анатаза до размера 10 нм, что соответствует толщине стенки нанотрубок TiO₂. С дальнейшим ростом температуры размер кристаллитов увеличивается и превышает толщину стенок нанотрубок, что приводит к появлению видимых дефектов трубчатой структуры.

Процесс кристаллизации НТП TiO₂ также был исследован с помощью РЭМ. На рисунке 3.23 представлены микрофотографии поверхности НТП TiO₂(N,F), кристаллизованных при различных температурах в течение 1 часа.

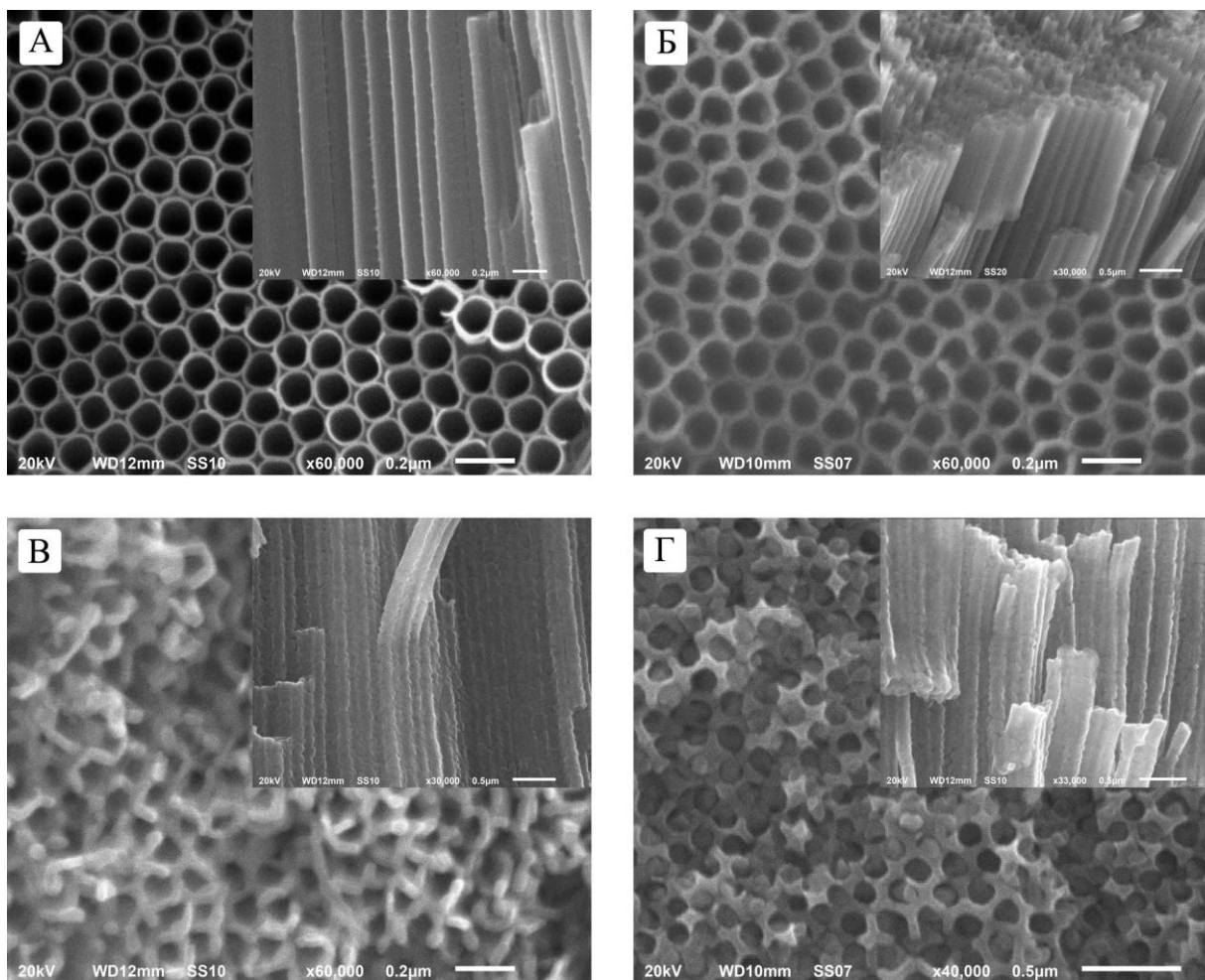


Рисунок 3.23 – Морфология НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$, кристаллизованного при разных температурах в течение 1 часа: 500 °C (а), 600 °C (б), 800 °C (в), 900 °C (г)

Как видно из данных, представленных на рисунке 3.23, с ростом температуры кристаллизации происходит значительное увеличение кристаллитов TiO_2 . Однако в отличие от данных, представленных в [56], нанотрубки TiO_2 , полученные мною в этой работе, сохраняют трубчатую структуру вплоть до 800 °C. При нагревании свыше 500°C происходит спекание образовавшихся частиц с получением кристаллитов большего размера, что приводит к появлению видимых дефектов в структуре нанотрубок при 600 °C и разрушению НТП TiO_2 при температурах выше 900 °C. Данное утверждение основано, в первую очередь, на результатах РЭМ, представленных на рисунке 3.23, и расчете ОКР по данным ДЭ (таблицу 3.5). Разрушение трубчатой структуры наступает, когда размер ОКР

превышает половину внутреннего диаметра нанотрубок TiO_2 , в этом случае частицы спекаются в единое целое. При этом на сколе покрытия просматривается трубчатая структура TiO_2 . Это хорошо согласуется с расчетными данными ОКР. Стоит отметить, что данные РЭМ и ДЭ хорошо согласуются друг с другом.

3.2.2.3. Элементный состав

Элементный состав образцов изучали с помощью РФЛА, ИК-спектроскопии и CHNS анализа. В связи с тем, что содержание NH_4F в электролите для получения НТП TiO_2 варьируется в широком диапазоне, это может привести к различному содержанию азота и фтора в структуре TiO_2 . Поэтому был исследован ряд образцов, полученных в электролите с различным содержанием NH_4F и H_2O . Результаты исследования элементного состава с помощью РФЛА и CHNS анализа представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Элементный состав образцов НТП TiO_2 , содержащих $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$

№	NH_4F , мас. %	H_2O , мас. %	Элементный состав, мас. %			
			Ti	O	F	N
1	0,1	2	54,23	37,13	8,64	0,79
2	0,3	2	53,41	38,22	8,95	0,81
3	0,5	2	55,01	36,62	8,37	0,77
4	0,3	4	52,41	38,87	8,72	0,76
5	0,3	6	52,33	39,14	8,53	0,80

Примечание: в связи с тем, что содержание элементов Ti, O и F определяли методом РФЛА, а азота методом CHNS, сумма не равна 100%.

Как видно из таблицы 3.6, содержание азота и фтора в структуре НТП TiO_2 не зависит от концентрации NH_4F в электролите. Этот факт можно объяснить тем, что все образцы были получены в условиях избытка NH_4F .

Методом РФЛА и CHNS был проведен анализ изменения химического состава покрытия в процессе кристаллизации в потоке воздуха со скоростью 10 мл/мин. Полученные результаты представлены на рисунке 3.24.

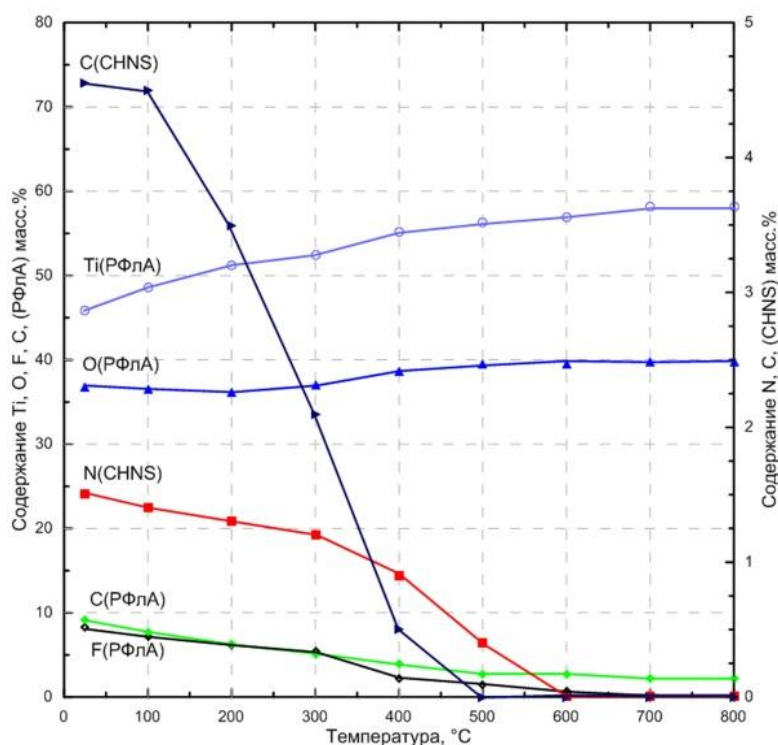


Рисунок 3.24 – Зависимость химического состава НТП $TiO_2(N,F)$ при его нагреве со скоростью $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в потоке воздуха ($10\text{ мл}/\text{мин}$)

Как видно, в начальный момент (см. рисунок 3.24) соотношение титан – кислород составляет меньше 1,24. Это связано с тем, что часть кислорода относится к адсорбированным примесям и остаткам электролита. При $450\text{ }^\circ\text{C}$ происходит снижение содержания углерода, а соотношение титан – кислород составляет 1,45, что близко к соотношению в формуле диоксида титана (1,5). Из представленной зависимости видно, что удаление фтора протекает в три этапа. Первый этап связан с термоллизом $(NH_4)_2[TiF_6]$, второй – с разложением $TiOF_2$ при $500\text{ }^\circ\text{C}$ и третий – с полным удалением фтора из структуры НТП $TiO_2(N,F)$ при температуре свыше $600\text{ }^\circ\text{C}$. Эти данные хорошо коррелируются с данными термического анализа (см. раздел 3.2.2.1). Содержание N и C контролировали с помощью CHNS анализа. Как видно из представленных данных, полное удаление азота происходит при $500\text{ }^\circ\text{C}$, что согласуется с данными термического анализа. По данным РФЛА не достигается полного удаления углерода из структуры

НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ даже при $800\text{ }^\circ\text{C}$. В связи с тем, что анализ методом РФЛА осуществляется с поверхности глубиной до 100 нм , то адсорбированные примеси мешают количественному определению углерода с помощью этого метода. Дополнительно, состав покрытия после кристаллизации при $450\text{ }^\circ\text{C}$ был изучен с помощью ИК-спектроскопии. На рисунке 3.25 представлены результаты исследования образцов НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ методом ИК-спектроскопии.

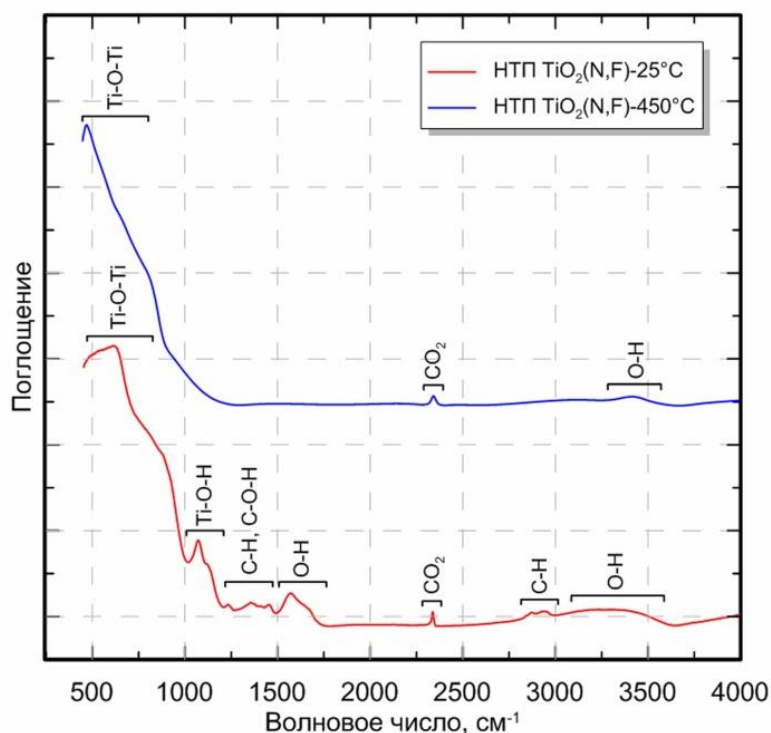


Рисунок 3.25 – ИК-спектры НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$

Согласно данным ИК-спектроскопии в составе НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$, полученном при $25\text{ }^\circ\text{C}$, присутствует размытый пик в области 3500 см^{-1} , который вероятно связан с наличием следовых количеств воды. Наличие колебаний С-Н, С-О-Н и О-Н в области $1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ связано с присутствием остатков электролита в пористой структуре образцов. Необходимо отметить присутствие интенсивного пика при 1100 см^{-1} , который относится к колебаниям связи Ti-ОН. Источником колебаний Ti-ОН, вероятно, является аморфный диоксид титана, который находится в

гидратированном состоянии. Данный вывод подтверждается исследованиями представленными ранее. После термической обработки, при 450 °С в потоке воздуха, ИК-спектр НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ претерпевает существенные изменения. Происходит снижение интенсивности колебаний связей О-Н, что связано с удалением воды и гидроксильных групп с поверхности образца. Происходит полное исчезновение колебаний в области 1100–1600 cm^{-1} .

Отсутствие колебаний связей С-Н и С-ОН доказывает предположение относительно удаления этиленгликоля. Необходимо заметить, что в обоих спектрах наблюдается интенсивная полоса поглощения при 2300-2350 cm^{-1} , которая соответствует молекуле CO_2 . Таким образом, при РФЛА фиксируется адсорбированный углерод на поверхности нанотрубок TiO_2 в виде углекислого газа. В связи с этим, данные, полученные РФЛА методом, по содержанию углерода не являются достоверными, так как присутствует фоновое значение адсорбированного углерода в виде молекул CO_2 . Стоит отметить, что увеличение интенсивности колебаний Ti-O в титан-кислородных октаэдрах и исчезновение колебаний титан-гидроксильных связей свидетельствует о том, что при 450 °С происходит кристаллизация оксида титана и удаление гидроксильных групп.

Для количественного анализа органического углерода в структуре НТП TiO_2 использовали CHNS анализ. В соответствии с данными CHNS анализа, на хроматограмме отожженного образца, отсутствует пик углерода, что соответствует полному удалению органической составляющей электролита из структуры. Эти данные полностью коррелируются с данными ИК спектроскопии.

Таким образом, доказано, что полное разложения частиц $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ наступает при 430 °С. При более высоких температурах происходит удаление допирующих добавок. Полное удаление этиленгликоля наступает при 450 °С. В связи с этим, для допирования НТП TiO_2 атомами азота и фтора в качестве режима термической обработки образцов был выбран режим нагревания до

450 °С со скоростью 5 °С/мин в токе воздуха с последующей обработкой в токе азота.

На рисунке 3.26 представлены результаты поэлементного картирования поверхности и скола НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$, обработанных при 450 °С в течение 1 часа.

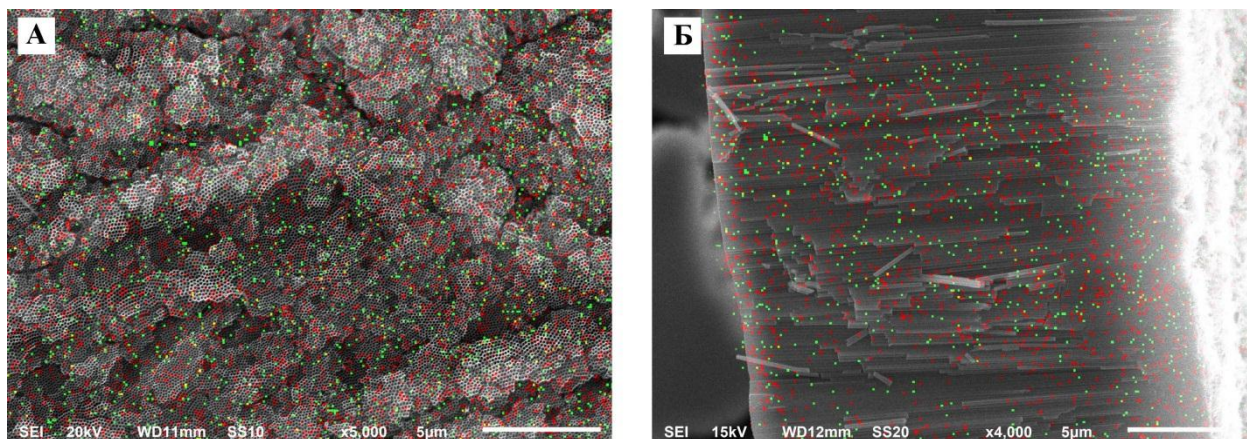


Рисунок 3.26 – Поэлементное картирование поверхности (а) и скола НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ (б): зеленые маркеры соответствуют азоту, красные фтору

Из данных, представленных на рисунке 3.26, видно, что атомы фтора и азота равномерно распределены по всему объему нанотрубчатого покрытия. Это доказывает, что предлагаемый подход допирования атомами фтора и азота, позволяет проводить модификацию всей внутренней поверхности нанотрубок TiO_2 . Из-за низкого содержания фтора и азота (менее 1 мас.%), поэлементное картирование представляет набор разноцветных маркеров.

3.2.3. Атомное и электронное состояние азота и фтора

Сравнение обзорных РФЭС спектров, представленных на рисунке 3.27, а также детальных спектров фотоэмиссии (1s) N, (1s) F, (2p) Ti и (1s) O показывает, что образцы, полученные при 25 °С, содержат большое количество азота и фтора.

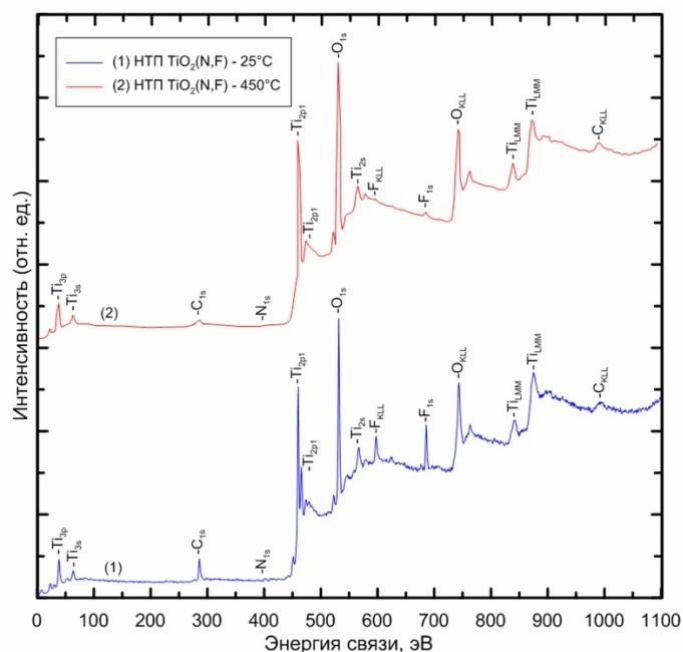


Рисунок 3.27 – Обзорные РФЭС – спектры поверхности образцов
НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$

Установлено, что в процессе термообработки их содержание значительно уменьшается. Однако в процессе кристаллизации меняется не только содержание, но и химическое состояние элементов в структуре НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$. Содержание элементов в атомных процентах представлено в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Концентрации элементов (ат. %), без учета $\text{C}_{\text{адс}}$

Образец	O	O1	Ti	F	N
НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})-25^\circ\text{C}$	59,0	49,0	29,0	10,6	1,4
НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})-450^\circ\text{C}$	68,0	60,0	30,0	1,3	0,7

O – Суммарный кислород
O1 – Кислород в оксиде титана

Как видно, после термообработки при 450°C резко уменьшается содержание фтора и азота. В образце НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F}) - 450^\circ\text{C}$ соотношение O1/Ti составляет 2,0, в образце НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F}) - 25^\circ\text{C}$ оно значительно меньше – 1,68, что объясняется наличием других кислородсодержащих

соединений титана. Спектры высокого разрешения (ВР) фотоэмиссии с уровня Ti2p проиллюстрированы на рисунке 3.28.

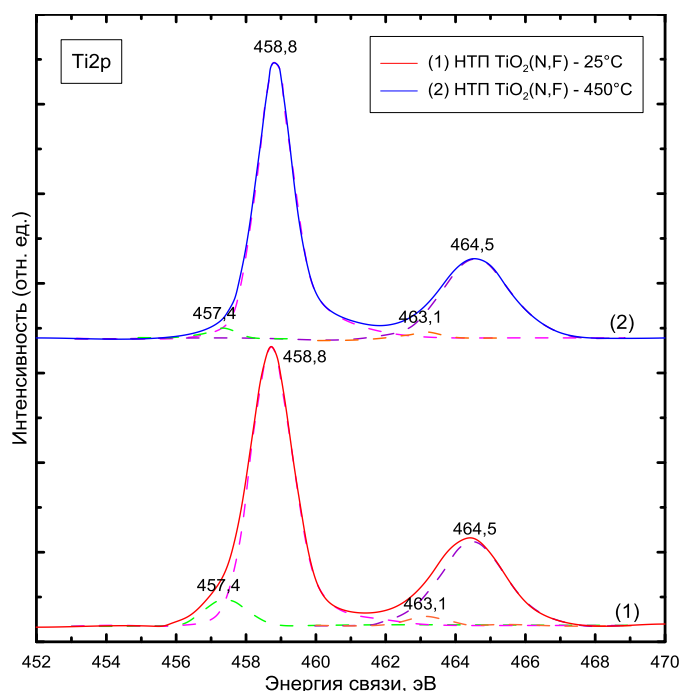


Рисунок 3.28 – РФЭС - спектры ВР с уровня Ti2p покрытий НТП TiO₂(N,F)

В спектре Ti2p кроме основного дублета с энергиями связи 458,8 эВ (Ti2p_{3/2}) и 464,5 эВ (Ti2p_{1/2}) можно выделить дополнительный дублет при более низких энергиях связи 457,4 эВ (Ti2p_{3/2}) и 463,1 эВ (Ti2p_{1/2}). Разница энергии связи составляет 5,7 эВ, что соответствует стандартной энергии связи для титана [145]. Основной дублет соответствует ионам Ti⁴⁺, а дополнительный, с более низкой энергией связи – Ti³⁺ [146]. При этом стоит отметить, что относительная доля Ti³⁺ в свежеполученном образце составляет около 8 ат. %, а в образце после термообработки при 450 °С составляет менее 1 ат. %. Это доказывает образование кислородных вакансий в результате допирования TiO₂ атомами фтора и азота.

Наличие Ti³⁺ в образце НТП TiO₂(N,F) после термической обработки на воздухе при 450 °С можно объяснить включением атомов азота и фтора на позиции кислорода с образованием соединения TiO_xN_yF_z. В [146] указано, что присутствие поверхностных дефектов (Ti³⁺) играет значительную роль, поскольку они являются активными центрами для адсорбции кислорода, а

также ловушками для улавливания электронов, что в свою очередь предотвращает рекомбинацию пары $h^+ - e^-$.

Спектры фотоэмиссии с уровня O1s представлены на рисунке 3.29.

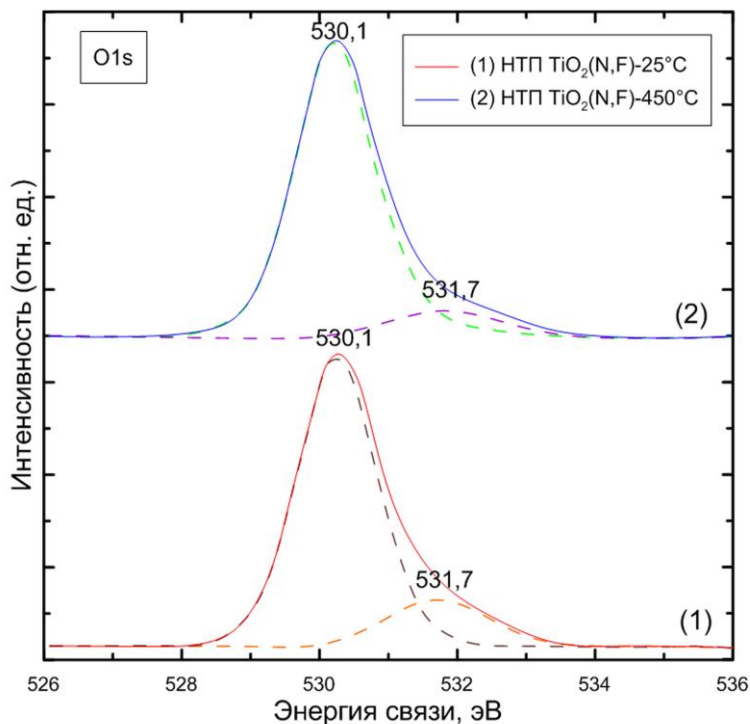


Рисунок 3.29 – РФЭС – спектры ВР с уровня O1s покрытий НТП TiO₂(N,F)

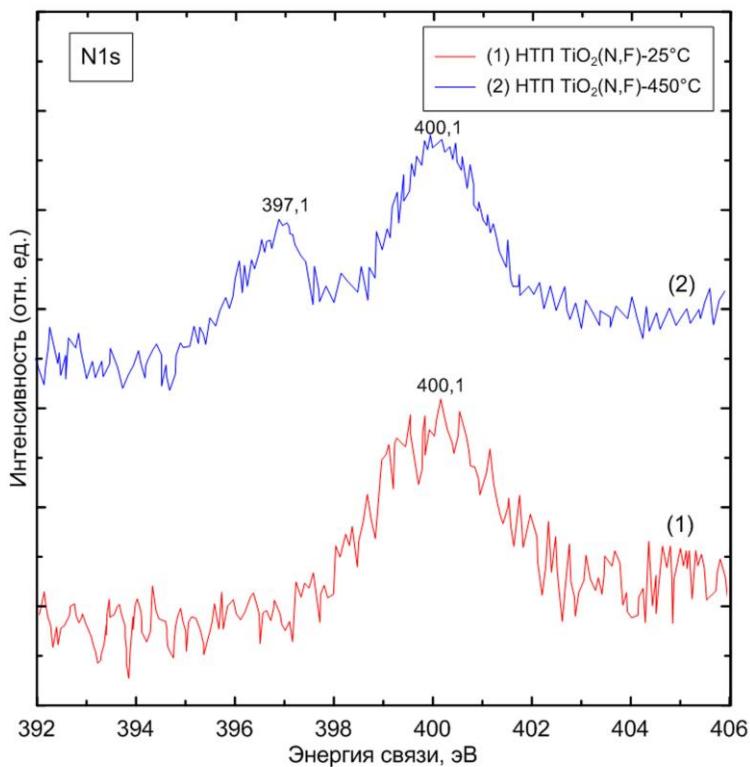


Рисунок 3.30 – РФЭС – спектры ВР с уровня N1s покрытий НТП TiO₂(N,F)

Деконволюция этих спектров дает два пика с энергиями связи 530,1 и 531,7 эВ, как показано на рисунке 3.29. Здесь пик 530,1 эВ – кислород оксида титана, пик 531,7 эВ – адсорбированный кислород [147].

На рисунке 3.30 показаны спектры фотоэмиссии с уровня N1s образцов НТП TiO₂(N,F) – 25 °С и НТП TiO₂(N,F) – 450 °С. В спектре с образца НТП TiO₂(N,F) – 25°С присутствует один пик при 400,1 эВ. Согласно литературным данным [148-149] такая энергия связи может соответствовать N-N, N-H и N-O. В данном случае это связь N-H, а ее источником является соединение (NH₄)₂[TiF₆]. На спектре отожженного образца присутствует дополнительный пик с энергией связи 397,1 эВ, который приписывается связи Ti-N. Именно пик при 397,1 эВ рассматривают как доказательство включения азота на позиции кислорода [150-152]. Однако присутствующий пик при 400,1 эВ может свидетельствовать о включении азота в междоузлие кристаллической решетки TiO₂ с образованием связи Ti-N-O. К сожалению, в литературе по этому поводу нет однозначного мнения. Присутствуют работы как подтверждающие, так и опровергающие мнение о том, что пик при 400,1 эВ можно отнести к включению азота в кристаллическую структуру TiO₂ [100, 153-154].

На рисунке 3.31 показан спектр ВР фотоэмиссии с уровня F1s. Как видно на спектре образца НТП TiO₂(N,F) – 25°С присутствует один пик при 685,5 эВ, что говорит об образовании химической связи между фтором и титаном. В данном случае это относится к соединению (NH₄)₂[TiF₆]. Спектр образца НТП TiO₂(N,F) – 450°С представлен несимметричным пиком, что говорит о наличии различных химических форм атомов фтора.

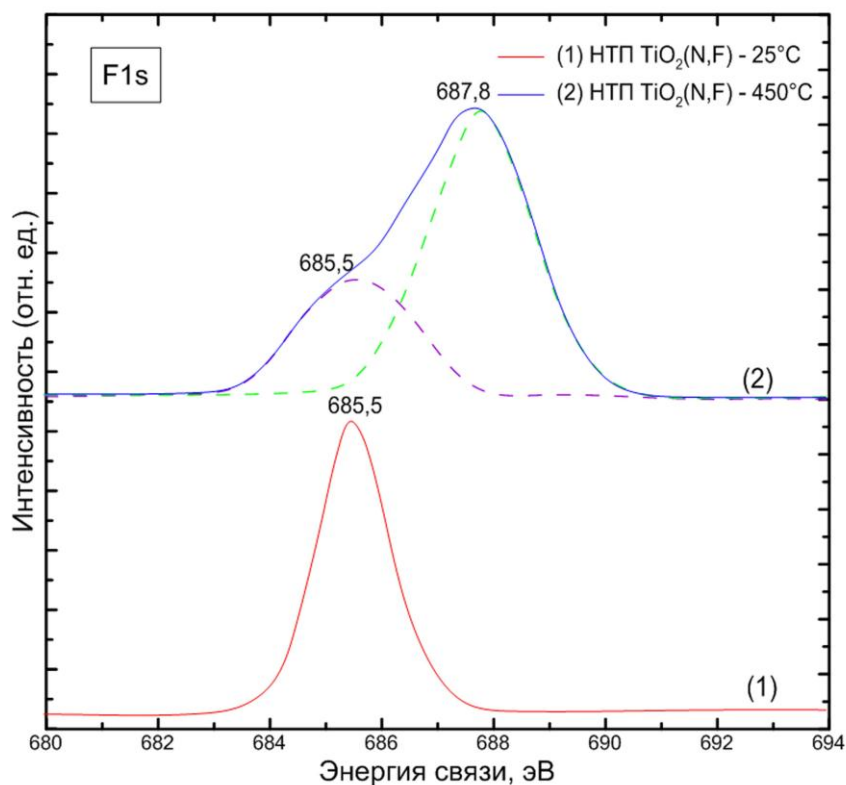


Рисунок 3.31 – РФЭС – спектры ВР с уровня F1s покрытий НТП TiO₂(N,F)

Таким образом, деконволюция пика F1s привела к образованию двух отдельных пиков с энергиями связи 685,5 эВ и 687,8 эВ. Пик на 685,5 эВ соответствует атомам фтора, которые находятся в соединении с титаном. В данном случае этим соединением является TiOF₂. Пик при 687,8 эВ может относиться к Ti-F [100], то есть включению атомов F на позиции кислорода в кристаллической решетке TiO₂. Поскольку ионный радиус фтора составляет 0,136 нм, а кислорода 0,140 нм, то атомы фтора легко включаются в кристаллическую решетку TiO₂.

3.2.4. Оптические свойства

Для серии фотокатализаторов, термически обработанных при различных условиях, были получены спектры диффузного отражения. Сравнение степени поглощения фотокатализаторов проводили по значению

функции Кубелка-Мунка ($F=(1-R)^2/2R$, где R -коэффициент диффузного отражения) в зависимости от длины волны (рисунок 3.32).

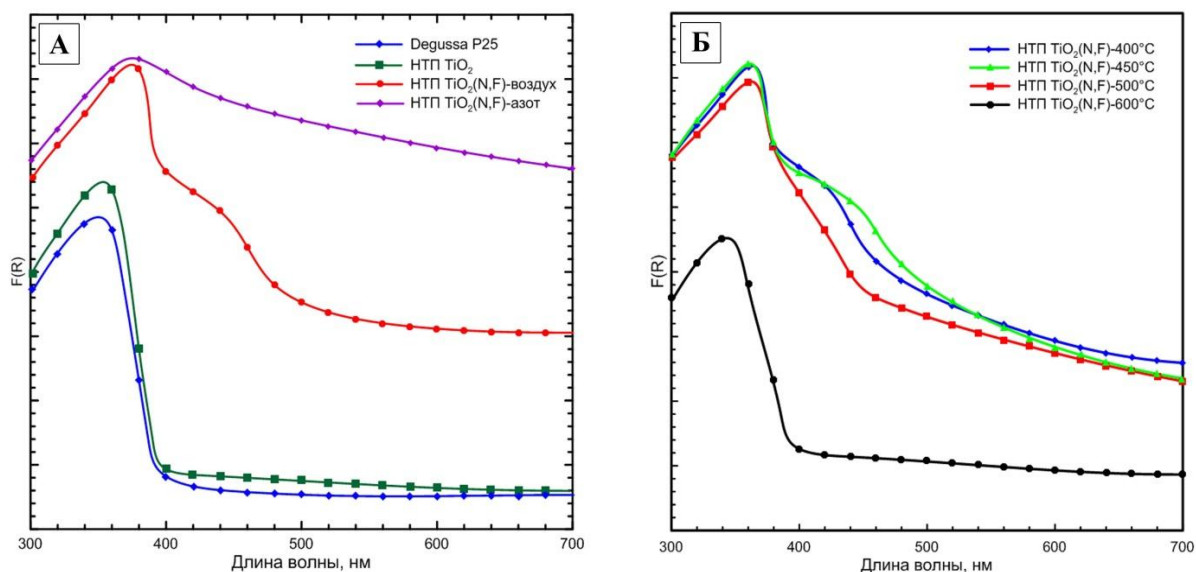


Рисунок 3.32 – Сравнение спектров поглощения НТП TiO_2 , НТП $TiO_2(N,F)$, P25 (а) и влияние температуры обработки НТП $TiO_2(N,F)$ на его спектр поглощения (б)

Из спектров поглощения, представленных на рисунке 3.32 (а), видно, что допирование атомами фтора и азота значительно расширяет спектр поглощения фотокатализатора относительно недопированного НТП TiO_2 . По сравнению с коммерческим фотокатализатором марки P25, НТП $TiO_2(N,F)$ обладает более высокой степенью поглощения в диапазоне длин волн от 300 до 700 нм. Различия в спектрах поглощения НТП TiO_2 и P25 в основном наблюдаются в УФ – области спектра. Явление поглощения света в видимой области спектра для TiO_2 объясняется наличием атомов азота и фтора в структуре TiO_2 [100]. Наибольшим поглощением видимого света обладают покрытия после термообработки в атмосфере азота. Такое покрытие имеет темно синий цвет, а широкий спектр поглощения обусловлен наличием на поверхности остатков этиленгликоля и большим содержанием азота. По данным CHNS анализа образец НТП $TiO_2(N,F)$ после термообработки в токе азота содержит 4,5 мас. % углерода и 2,68 мас. % азота. Не смотря на

высокую оптическую активность в видимой части спектра, из-за наличия углерода на поверхности нанотрубок их применение в качестве фотокатализатора ограничено. Углерод на поверхности, как и любой другой из загрязнителей, выступает в качестве поверхностного центра рекомбинации для электрона и дырки, что приводит к снижению активности.

На рисунке 3.32 (б) представлены спектры поглощения образцов НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ после термической обработки в потоке воздуха при различной температуре. Как видно, с ростом температуры обработки происходит снижение активности образцов в диапазоне 400-500 нм. Это связано с удалением допирующих добавок фтора и азота (см. раздел 3.2.2.3). При полном удалении фтора и азота (600 °С) спектр поглощения образцов идентичен недопированному образцу TiO_2 . Это доказывает, что включение азота и фтора способствует значительному расширению диапазона светопоглощения TiO_2 .

Описание оптических свойств TiO_2 , допированного атомами фтора и азота, в литературе сильно разнятся [88-100]. Поэтому на основании литературных данных и полученных результатов в настоящей работе был предложен механизм поглощения квантов света частицами $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$. На рисунке 3.33 показана зонная структура $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$.

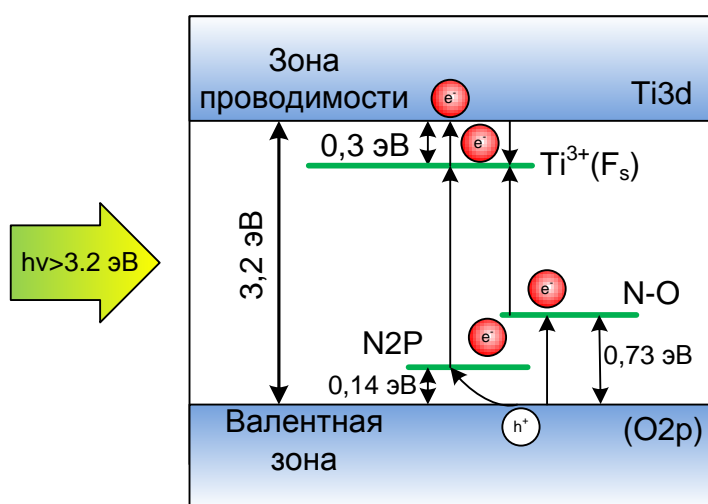


Рисунок 3.33 – Зонная структура TiO_2 , допированного атомами фтора и азота

С помощью РФЭС было установлено, что в структуре образцов при допировании образуется связь Ti-N и N-O. Было отмечено наличие частично восстановленного титана (Ti^{3+}). Согласно литературным данным [99-100], введение фтора на позиции кислорода в TiO_2 приводит к образованию Ti^{3+} . Таким образом, при захвате фотосгенерированного электрона кислородной вакансией происходит образование F-центра, который способствует поглощению видимого излучения.

Образование кислородных вакансий может происходить также при замещении кислорода атомами азота. В таком случае возникает дефектный уровень N2p, который располагается на 0,14 эВ выше валентной зоны TiO_2 [89]. Таким образом, атомы азота могут выступать как ловушки дырок и способствовать разделению свободных носителей заряда. В свою очередь, они могут выступать как центры рекомбинации зарядов и способствовать снижению фотокаталитической активности. Стоит заметить, что перенос электрона между уровнем N2p и кислородной вакансией приводит к поглощению в видимом диапазоне солнечного излучения.

Образование связи Ti-N и N-O, обнаруженное с помощью РФЭС, может свидетельствовать о включении атомов азота в междоузлье кристаллической структуры TiO_2 . В таком случае происходит образование дефектного уровня на 0,73 эВ выше потолка валентной зоны [90] (рисунок 3.33).

Образование выше описанных дефектов в зонной структуре TiO_2 объясняет его высокую светопоглощающую способность в диапазоне длин волн 400 – 600 нм.

3.2.5. Текстурные характеристики

Текстурные характеристики синтезированных образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции и десорбции азота при температуре 77 К. Снятие кривых адсорбции-десорбции осуществляли на покрытии, которое механически отделяли от основы. На рисунке 3.34 (а, в) представлены

полученные изотермы адсорбции-десорбции азота на образцах НТП TiO_2 и НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$.

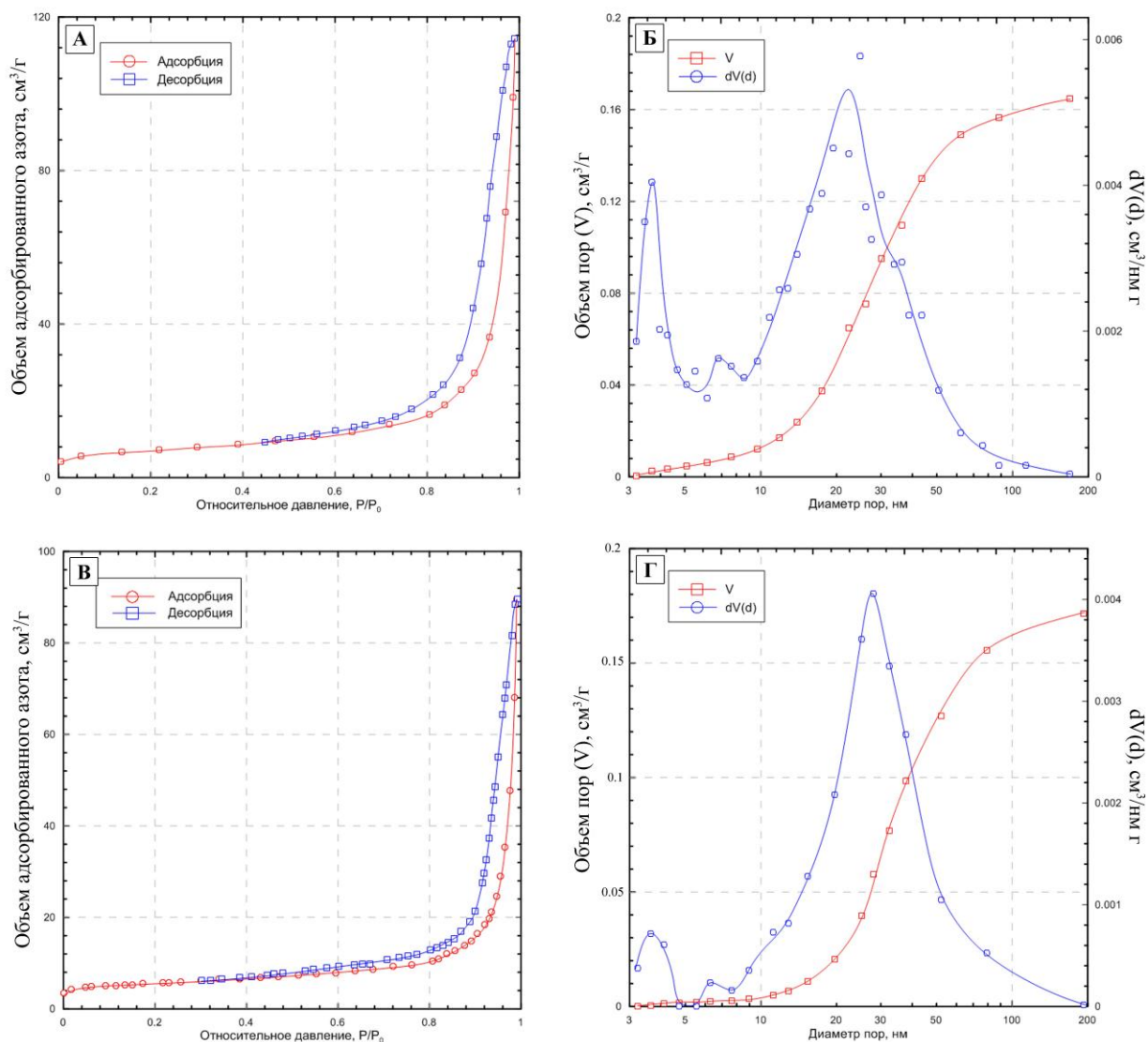


Рисунок 3.34 – Изотермы адсорбции-десорбции азота на НТП TiO_2 (а) и НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ (б); распределение пор по размерам для образцов НТП TiO_2 (б) и НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ (г)

Как видно из представленных данных, изотермы адсорбции-десорбции азота на обоих образцах имеют одинаковый вид, что свидетельствует об идентичной пористой структуре образцов. Данный факт полностью согласуется с результатами исследований образцов с помощью РЭМ. На изотермах наблюдается небольшой рост адсорбции азота, при низких

относительных давлениях (при P/P_s менее 0,1), что свидетельствует о наличии микропор. Наличие гистерезиса в области относительных давлений от 0,45 до 0,99 свидетельствует о наличии мезопористой структуры.

В соответствии с номенклатурой ИЮПАК, [140] полученный вид изотерм относится к IV типу изотерм с петлей гистерезиса H3. С помощью метода Баррета – Джойнера – Халенды (БДХ) был рассчитан объем мезопор и получено распределение пор по размерам (см. рисунок 3.34 (б, з)). Расчет проводился с использованием данных десорбционной ветви в интервале относительных давлений $0,45 \leq P/P_0 \leq 0,99$. Как видно из рисунка 3.34 (б, з), распределение пор по размерам в образцах НТП TiO₂ и НТП TiO₂(N,F) идентичное. На кривой распределения пор можно выделить два пика в области диаметра пор 4 нм и 20 нм. Первый пик характеризует узкое распределение пор в области 4 нм. Интенсивность этого пика по отношению ко второму после введения фтора и азота значительно снижается, что говорит об уменьшении доли пор с таким размером в образце. Второй пик с вершиной в области 20-25 нм имеет весьма размытое основание в диапазоне 9-60 нм, что свидетельствует о широком распределении пор с таким размером. Поры с диаметром менее 10 нм, вероятно, находятся на внутренней или внешней поверхности стенок нанотрубок TiO₂. Порами с диаметром 10-60 нм скорее всего являются пустоты, которые образуются между нанотрубками. Необходимо заметить, что увеличение доли пор с диаметром 4 нм, вероятно, связано с удалением (NH₄)₂[TiF₆] в результате промывки. Таким образом, введение добавок фтора и азота незначительно влияет на пористую структуру НТП TiO₂.

Для характеристики пористой структуры образцов с помощью различных методов обработки полученных изотерм были определены следующие параметры: удельная поверхность (УП), суммарный объем пор и объем микропор. Полученные результаты представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Текстуальные характеристики НТП TiO₂ и НТП TiO₂(N,F), полученные методом низкотемпературной адсорбции азота

Образец	S _{уд} , м ² /г	V _п , см ³ /г	V _м (микропор), см ³ /г
НТП TiO ₂	19,1	0,180	0,001
НТП TiO ₂ (N,F)	20,4	0,171	0,001

Оценка УП выполнена согласно теории БЭТ. Суммарный объем пор материала рассчитывался при значениях относительного давления P/P₀ = 0,99, что позволяет учитывать поры размером менее 200 нм.

Определение суммарного объема пор также осуществляли по значениям кажущейся и истинной плотности активной части фотокатализатора по следующей формуле:

$$V_{\text{п}} = \frac{1}{\rho_{\text{к}}} - \frac{1}{\rho_{\text{и}}} \quad (3.3)$$

Массу активной части покрытия определяли с учетом массы подложки. Объем активного слоя покрытия определяли по разнице объема покрытия с основой и объема основы без покрытия. Для вычисления объема использовали геометрические размеры, полученные исключительно с помощью РЭМ. Кажущуюся плотность определяли по формуле:

$$\rho_{\text{к}} = \frac{m_{\text{НТП}} - m_{\text{Ti}}}{V_{\text{НТП}} - V_{\text{Ti}}}, \quad (3.4)$$

где масса НТП TiO₂(N,F) вместе с титановой основой; m_{Ti} – масса основы после удаления НТП TiO₂(N,F); V_{НТП} – объем НТП TiO₂(N,F) вместе с основой; V_{Ti} – объем основы после удаления НТП TiO₂(N,F).

Истинную плотность (ρ_и) определяли с помощью газового пикнометра. Полученные результаты представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Текстуальные характеристики НТП TiO₂(N,F) и НТП TiO₂

Образец	ρ _к , г/см ³	ρ _и , г/см ³	V _п , см ³ /г
НТП TiO ₂	2,19	3,82	0,20
НТП TiO ₂ (N,F)	2,34	3,98	0,18

Как видно из полученных данных (см. таблицу 3.9), объем пор, рассчитанный по значениям истинной и кажущейся плотности, превышает значения, полученные по данным низкотемпературной адсорбции азота (см. таблицу 3.8). В свою очередь, это связано с тем, что объем пор, представленный в таблице 3.9, рассчитан с учетом макропор, которые не учитываются при измерениях адсорбцией азота.

В связи с тем, что НТП TiO₂ представляет собой высокоорганизованную систему, то ее характеристики могут быть рассчитаны с помощью математической модели. С этой точки зрения корреляция между экспериментальными и теоретически рассчитанными параметрами НТП TiO₂ представляет большой интерес. Для расчета были выбраны объем пор и удельная поверхность, которые рассчитывали по следующим формулам:

$$V_{\text{п}} = \frac{r_{\text{н}}^2 \cdot \pi \cdot h \cdot n \cdot S}{m_a}, \quad (3.5)$$

где $V_{\text{п}}$ – объем пор, $r_{\text{н}}$ – радиус нанотрубки, h – длина нанотрубки, n – плотность упаковки нанотрубок, S – геометрическая площадь покрытия, m_a – масса покрытия из нанотрубок.

$$S_{\text{уд}} = \frac{\pi \cdot (D+d) \cdot h \cdot n \cdot S}{m_a}, \quad (3.6)$$

где D – внешний диаметр нанотрубки, d – внутренний диаметр нанотрубки, h – длина нанотрубки, S – геометрическая площадь покрытия, m_a – масса покрытия из нанотрубок.

Полученные результаты представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Корреляция расчетных и экспериментальных значений текстурных параметров НТП TiO₂ и НТП TiO₂(N,F).

Образец	Расчетные		Экспериментальные	
	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{п}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{п}}, \text{ см}^3/\text{Г}$
НТП TiO ₂	20,83	0,15	24,1	0,180
НТП TiO ₂ (N,F)	17,73	0,14	20,4	0,171

Как следует из данных таблицы 3.10, расчетное значение удельной поверхности практически совпадает с экспериментальным значением. Это доказывает, что стенки нанотрубок являются гладкими. Стоит заметить, что все расчеты производились из соображения, что стенки нанотрубок являются абсолютно гладкими и непористыми. В расчете объема пор не учитывалось пространство между нанотрубками, поэтому рассчитанное значение удельного объема пор занижено.

3.2.6. Испытания адгезии покрытий

Для контроля прочности сцепления покрытия с основой был использован ряд качественных методов. В связи с тем, что для применения в фотокаталитических процессах необходимо проводить кристаллизацию НТП TiO_2 путем термической обработки, то особый интерес вызывают механические свойства покрытий после термообработки. Испытания прочности НТП TiO_2 проводили на образцах, кристаллизованных при $450\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке воздуха. Цифровые фотографии образцов после испытания методом изгиба и нанесения сетки царапин представлены на рисунке 3.35.

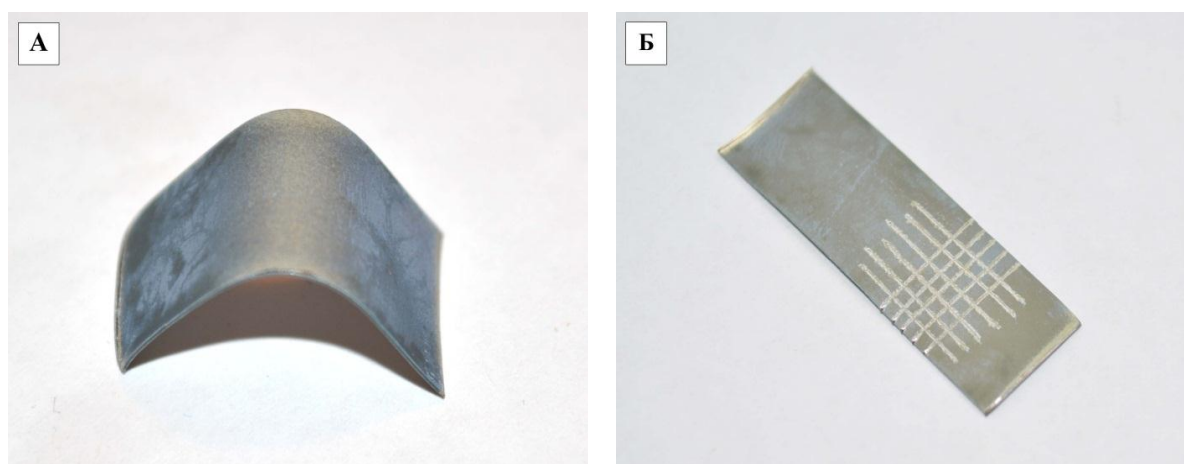


Рисунок 3.35 – Цифровые фотографии образцов НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ после испытания прочности сцепления с основой: методом изгиба (а) и методом нанесения сетки царапин (б)

В процессе испытания образцы НТП TiO_2 продемонстрировали удовлетворительное сцепление с основой. При испытании на изгиб в одну

сторону не наблюдалось трещинообразование и отслаивания покрытия от основы. Однако при многократном изгибе в одну и другую сторону наблюдалось отслаивание покрытия от основы.

При испытаниях методом нанесения сетки царапин не наблюдалось отслаивания покрытия. Образцы НТП TiO_2 были испытаны методом нагрева в атмосфере воздуха и продемонстрировали устойчивость до $800\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рисунок 3.35 (з)).

3.2.7. Фотокаталитическая активность

Фотокаталитические свойства образцов были исследованы в реакции ФК окисления водного раствора МГ. В качестве источника света использовалась УФ – лампа и ртутная лампа, симулирующая спектр солнечного света. Перед изучением ФК активности катализаторов были сняты кривые фотодеградации под действием УФ и адсорбции МГ на НТП TiO_2 , которые представлены на рисунке 3.36.¹

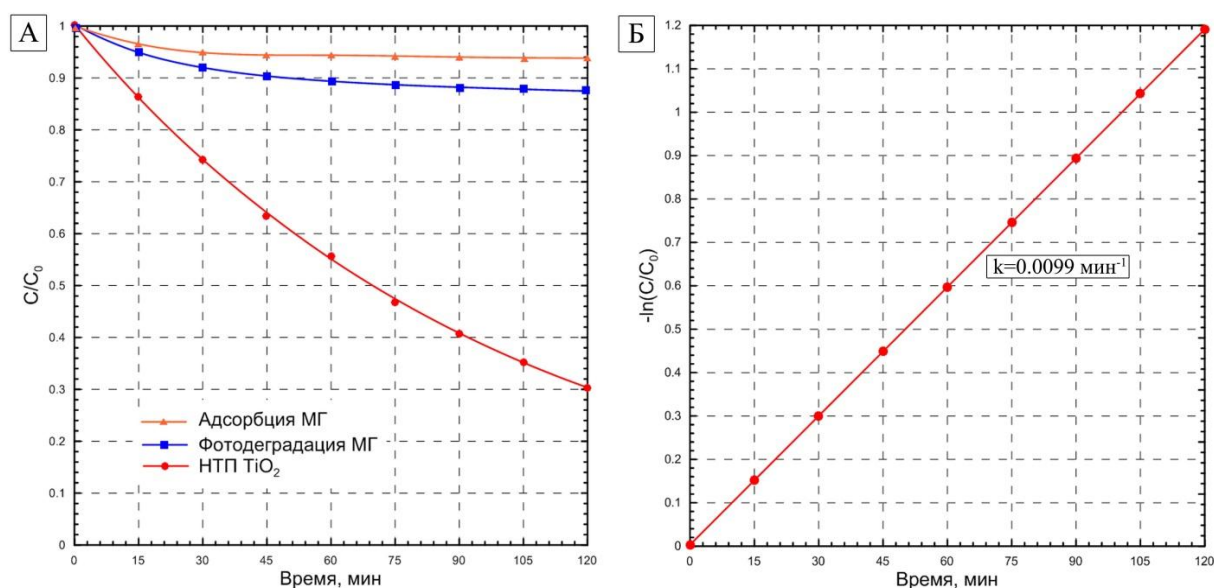


Рисунок 3.36 – Временные зависимости изменения концентрации модельного раствора МГ

¹ Морозов А. Н., Михайличенко А. И. Исследование влияния геометрических размеров нанотрубок TiO_2 на их фотокаталитическую активность // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 5 с.74-78.

Как видно, равновесие адсорбция – десорбция красителя МГ на НТП TiO_2 достигается быстро и основная часть красителя адсорбируется в первые 30 минут. Поэтому перед снятием кинетической зависимости окисления МГ, фотокатализатор выдерживали в ячейке с МГ 30 минут без доступа света. После этого измеряли оптическую плотность МГ, которую считали концентрацией МГ в начальный момент времени.

На рисунке 3.36 (а) представлены зависимости степени окисления МГ от времени под действием УФ – света на НТП TiO_2 . Перестроение, полученной кинетической кривой, в координатах $\ln \frac{C_\tau}{C_0} - \tau$ показало, что процесс ФК окисления МГ на поверхности НТП TiO_2 является реакцией первого порядка. Сравнение активности разных фотокатализаторов проводили по константе скорости реакции, которую рассчитывали графически на основе полученных зависимостей степени окисления от времени. Для расчета использовалось следующее соотношение для реакции первого порядка:

$$\ln \frac{C_\tau}{C_0} = \ln \frac{D_\tau}{D_0} - k\tau, \quad (3.7)$$

где C_τ – концентрация МГ в момент времени τ , C_0 – концентрация МГ в начальный момент времени, D_τ – оптическая плотность раствора МГ в момент времени τ , D_0 – оптическая плотность раствора МГ в начальный момент времени, k – константа скорости реакции, τ – время реакции.

На основе зависимости степени фотодеградаци МГ под действием УФ – излучения и степени ФК окисления МГ можно заключить, что действие фотокатализатора значительно ускоряет процесс ФК окисления МГ. Однако, литературный обзор показал, что ФК активность TiO_2 зависит от многих факторов, и это требует подробного изучения. Поэтому для создания фотокатализатора, обладающего наибольшей ФК активностью, необходимо исследование влияния ряда факторов.

3.2.7.1. Факторы, определяющие фотокаталитическую активность

Геометрические характеристики нанотрубок TiO₂

В качестве геометрических характеристик, для оценки ФК активности НТП TiO₂(N,F), были выбраны: внутренний диаметр, толщина стенки и длина нанотрубок. Их значения определяли из данных, полученных методом РЭМ. Немаловажным фактором, влияющим на ФК активность, является плотность упаковки нанотрубок. Данный показатель рассчитывали по формуле, используемой для расчета количества пор на 1 см² для анодного алюминия (см. раздел 3.1.3.1).

Изменение геометрических характеристик нанотрубок приводит к изменению удельной площади покрытия, что является одним из самых важных показателей для катализатора. Поэтому для оценки влияния этого фактора была рассчитана теоретическая поверхность массива нанотрубок, отнесенная к 1 см² геометрической поверхности покрытия. При расчете исходили из допущения, что ФК активной поверхностью является только внутренняя часть нанотрубок. Расчет активной поверхности нанотрубок производился по следующей формуле:

$$S = \pi \cdot d \cdot l \cdot n, \quad (3.8)$$

где l – длина нанотрубки (см), d – внутренний диаметр нанотрубки (см), n – плотность упаковки нанотрубок (шт/см²).

Кристаллизацию образцов проводили в одинаковых условиях при 500 °С в потоке воздуха с продолжительностью 1 час и скоростью нагрева-охлаждения 5 °С/мин. Полученные данные представлены в таблице 3.11.

Как видно из данных, представленных в таблице 3.11, увеличение внутреннего диаметра нанотрубок не приводит к увеличению поверхности покрытия. Этот факт связан с тем, что с увеличением диаметра нанотрубок значительно снижается плотность упаковки нанотрубок на единицу поверхности, что в свою очередь оказывает отрицательное влияние на величину удельной поверхности. При этом корреляция между ФК

активностью и рассчитанной удельной площадью поверхности НТП TiO₂ не наблюдается. Однако наблюдается положительная корреляция между ФК активностью и внутренним диаметром. Таким образом, можно заключить, что светопропускание в НТП TiO₂, состоящее из нанотрубок большего диаметра значительно выше. Это позволяет объяснить тот факт, что образец 7 проявляет большую активность, чем образец 1, имеющий такую же площадь поверхности.

Таблица 3.11 – Влияние геометрических характеристик нанотрубок TiO₂ на их фотокаталитическую активность

№	Параметры анодирования и состав электролита				Геометрические характеристики образцов					k, мин ⁻¹
	U, В	t, мин	NH ₄ F, мас. %	H ₂ O, мас. %	d, нм	h, нм	l, мкм	n·10 ⁻⁹ , шт/см ²	S, см ² /см ²	
1	30	600	0,3	2	45±3	20±3	11,53	8,00	130	0,0079
2	40	300	0,3	2	60±3	20±3	12,04	5,78	131	0,0081
3	50	150	0,3	2	75±3	20±3	12,28	4,37	126	0,0097
4	60	120	0,3	2	95±3	20±3	12,34	3,17	116	0,0109
5	60	300	0,1	4	75±5	30±5	12,15	3,17	90	0,0081
6	60	150	0,3	4	80±5	27±3	12,84	3,17	102	0,0102
7	60	120	0,5	4	115±5	10±2	11,21	3,17	128	0,0197
8	60	150	0,3	6	65±3	35±5	12,25	3,17	79	0,0078

Таким образом, было установлено, что наибольшую ФК активность проявляет образец 7. Данный образец состоит из нанотрубок диаметром 115 нм с толщиной стенок 10 нм. Можно предположить, что увеличение диаметра нанотрубок приведет к увеличению активности катализатора, однако нанотрубки с внутренним диаметром больше 115 нм в данной работе не были исследованы. Данный факт связан с ограничениями метода получения нанотрубок по размерам в электролите на основе этиленгликоля. Увеличивая продолжительность анодирования можно получить НТП TiO₂ с

длиной нанотрубок до 80 мкм (20 ч). Поэтому для определения оптимальной длины нанотрубок получили образец №7 с различной длиной нанотрубок.

На гистограмме (см. рисунок 3.37) показана взаимосвязь продолжительности анодирования, толщины покрытия (длины нанотрубок) и их ФК активности.

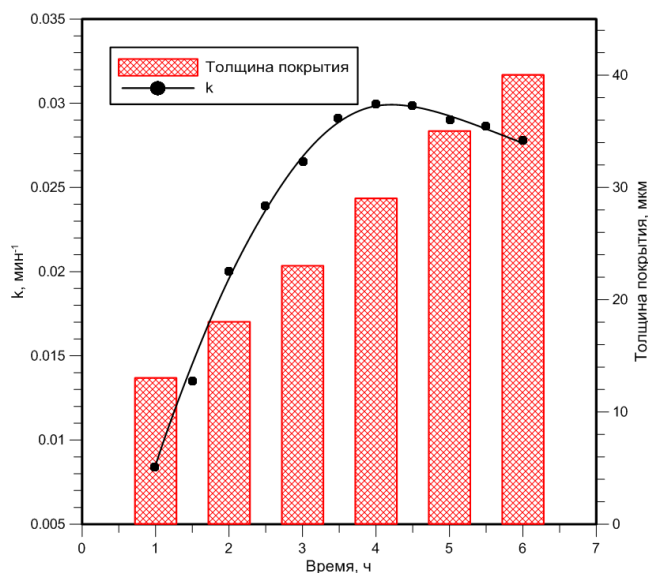


Рисунок 3.37 – Фотокалалитическая активность НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ (образец 7), как функция продолжительности анодирования и длины нанотрубок

Как видно из рисунка 3.37, длина нанотрубок линейно возрастает с увеличением продолжительности анодирования. Однако величина k достигает максимального значения при длине нанотрубок 24 мкм. Дальнейшее снижение активности с увеличением длины нанотрубок возможно связано с затрудненной диффузией и слабым светопроникновением вглубь катализатора.

Условия термообработки

Как было показано в разделе 3.2.2, термообработка НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ в кислородсодержащей атмосфере приводит к удалению допирующих добавок из структуры TiO_2 . В свою очередь, кислород необходим для удаления органической составляющей электролита из структуры нанотрубок. Присутствие органического электролита в структуре нанотрубок TiO_2

приводит к тому, что в результате термообработки происходит его термолиз и стенки нанотрубок покрываются углеродом. Углерод на поверхности нанотрубок выступает в виде поверхностной примеси и снижает ФК активность нанотрубок TiO_2 . На рисунке 3.38 представлена кинетика окисления водного раствора МГ на поверхности НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ после термообработки в различных атмосферах при $450\text{ }^\circ\text{C}$.

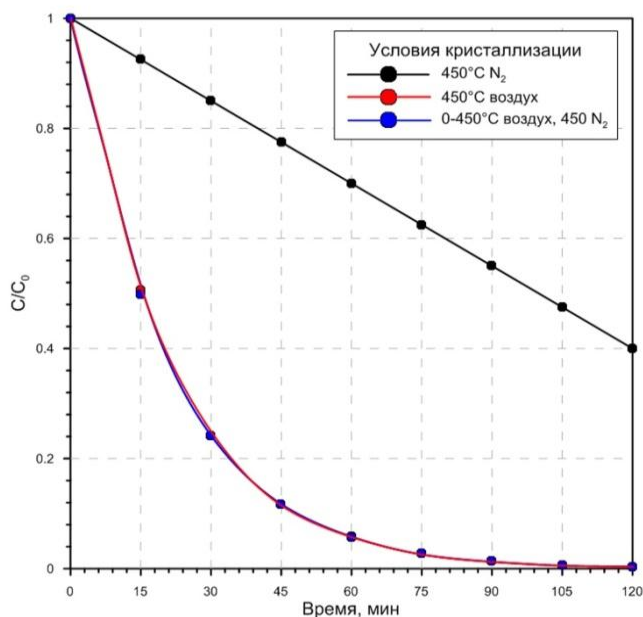


Рисунок 3.38 – Влияние состава атмосферы термической обработки НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ на фотокаталитическую активность в реакции окисления МГ

Как видно из представленных данных на рисунке 3.38, образец НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$, термически обработанный в потоке азота (без доступа кислорода), обладает более низкой активностью, чем образцы, обработанные на воздухе. Это связано с высоким содержанием углерода (4,5 мас. % по CHNS), что вызвано неполным удалением электролита и его продуктов разложения. Полученные экспериментальные данные полностью подтверждают выше изложенное предположение, что отжиг в инертной атмосфере приводит к загрязнению поверхности НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ углеродом и снижает ФК активность катализатора. Таким образом, присутствие углерода на поверхности нанотрубок TiO_2 снижает активность фотокатализатора.

Предположительно это вызвано тем, что частицы углерода блокируют активную поверхность фотокатализатора и выступают в качестве поверхностных центров рекомбинации зарядов. Стоит отметить, что порядок реакции ФК окисления МГ на образце, обработанном в потоке азота, равен 0.

Таким образом, необходимо проводить кристаллизацию образцов в условиях, способствующих полному удалению органической составляющей электролита из структуры НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$. В разделе 3.2.2 был рекомендован режим кристаллизации в два этапа. Первый этап заключается в удалении органической составляющей нагревом в потоке воздуха до $450\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Второй этап предполагает дальнейшую обработку покрытия в атмосфере, не содержащей кислород. При этом термообработка азотом после воздуха не оказывает негативного влияния на ФК активность катализатора (см. рисунок 3.39).

Для исследования влияния температуры, при которой проводится термообработка, на ФК активность нанотрубок TiO_2 кристаллизацию образцов проводили в потоке воздуха при нагревании до $450\text{ }^\circ\text{C}$, а далее в потоке азота. На рисунке 3.39 представлены результаты исследований.

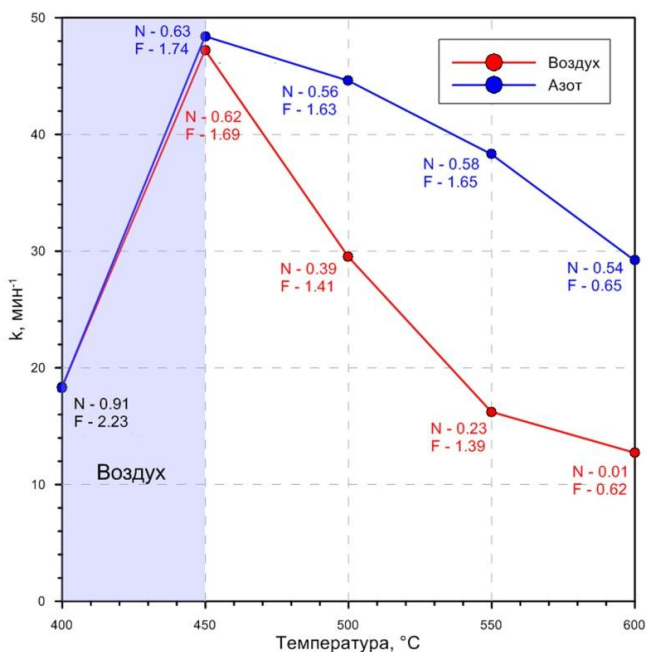


Рисунок 3.39 – Зависимость фотокаталитической активности НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ от температуры и атмосферы кристаллизации

В соответствии с полученными данными, обработка покрытия в кислородсодержащей атмосфере при температурах выше 450 °С приводит к снижению активности катализатора под действием видимого облучения. Данный факт обусловлен удалением азота и фтора из структуры TiO_2 . Эти данные хорошо коррелируются с данными элементного состава, термического анализа и спектрами поглощения НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$.

Образцы обработанные до 450 °С в токе воздуха с последующей обработкой в токе азота проявляют наибольшую ФК активность. При этом наблюдается снижение активности образцов с увеличением температуры термообработки с 450 °С до 600 °С. Стоит отметить, что концентрация допирующих элементов не изменяется. Основным отличием является более низкое содержание фтора в образце НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F}) - 600$ °С, чем в образце НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F}) - 450$ °С. В разделе 3.2.2 показано, что при температуре 585 °С происходит разложение TiOF_2 , что обуславливает низкое содержание фтора. Общая тенденция снижения активности при кристаллизации в потоке азота с сохранением элементного состава определяется увеличением размера ОКР (см. раздел 3.2.2.2). Необходимо отметить, что образец НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F}) - 400$ °С проявляет более низкую активность, чем образцы, кристаллизованные при большей температуре. Этот факт связан с тем, что при 400 °С не происходит полного разложения $(\text{NH}_4)[\text{TiF}_6]$ до $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$.

3.2.7.2. Фотокаталитическое окисление метиленового голубого в водном растворе

Процесс фотокаталитического окисления МГ исследовали с помощью спектров поглощения растворов в УФ и видимой области спектра. Электронные спектры поглощения водного раствора МГ приведены на рисунке 3.40.

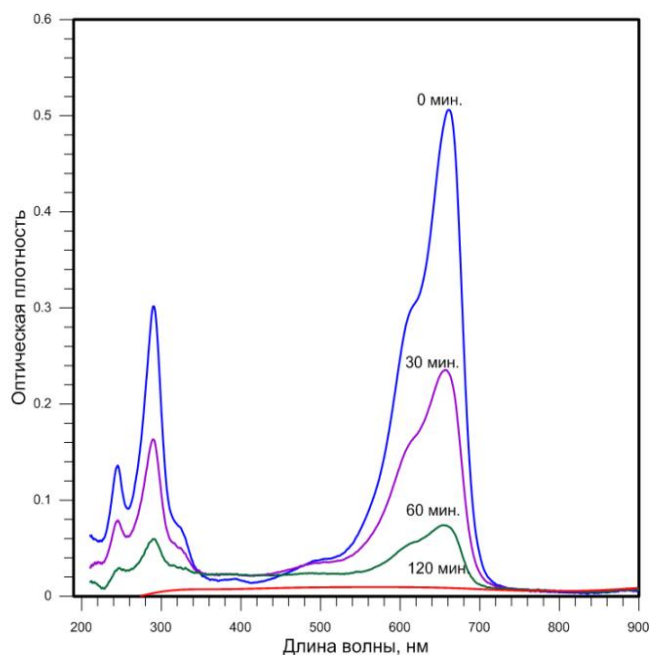


Рисунок 3.40 – Спектры поглощения водного раствора метиленового голубого при продолжительности облучения раствора 0, 30, 60 и 120 мин

Раствор МГ имеет три полосы поглощения: две в УФ – области с максимумами при 245 и 295 нм, и одну – в видимой области при 663 нм. Критерием полной деструкции МГ в процессе ФК окисления служило отсутствие оптической активности раствора МГ в диапазоне 200 – 900 нм, что свидетельствует о разрушении молекулы МГ и продуктов ее деструкции до минеральных соединений [155].

В процессе ФК окисления МГ производился отбор газовой пробы над раствором, а его состав исследовали методом ГХ – МС. В газовой пробе полностью отсутствовали какие-либо органические соединения или их содержание было ниже предела чувствительности прибора ($<10^{-12}$ г/мкл по бензолу). В соответствии с данными ультрафиолетовой и видимой спектроскопии, а также метода ГХ-МС можно сделать вывод о полном ФК окислении МГ на НТП TiO₂(N,F) до CO₂ и H₂O. Оценка стабильности активности катализатора в течение месяца (катализатор был в работе по 2-3 часа в день) показала, что равновесная активность катализатора была не ниже первоначальной его активности.

3.2.7.3. Сравнение фотокаталитической активности

В качестве объекта сравнения был выбран порошкообразный TiO_2 марки P25, выпускаемый фирмой Evonik Industries (Германия). Сравнение ФК активности НТП TiO_2 и P25 проводили при облучении УФ (30 Вт) и видимым светом (300 Вт). Для оценки ФК активности порошкообразного P25, порошок наносили на подложку из пористого стекла по методике, описанной в [156]. На рисунке 3.41 представлены кинетические зависимости окисления МГ.

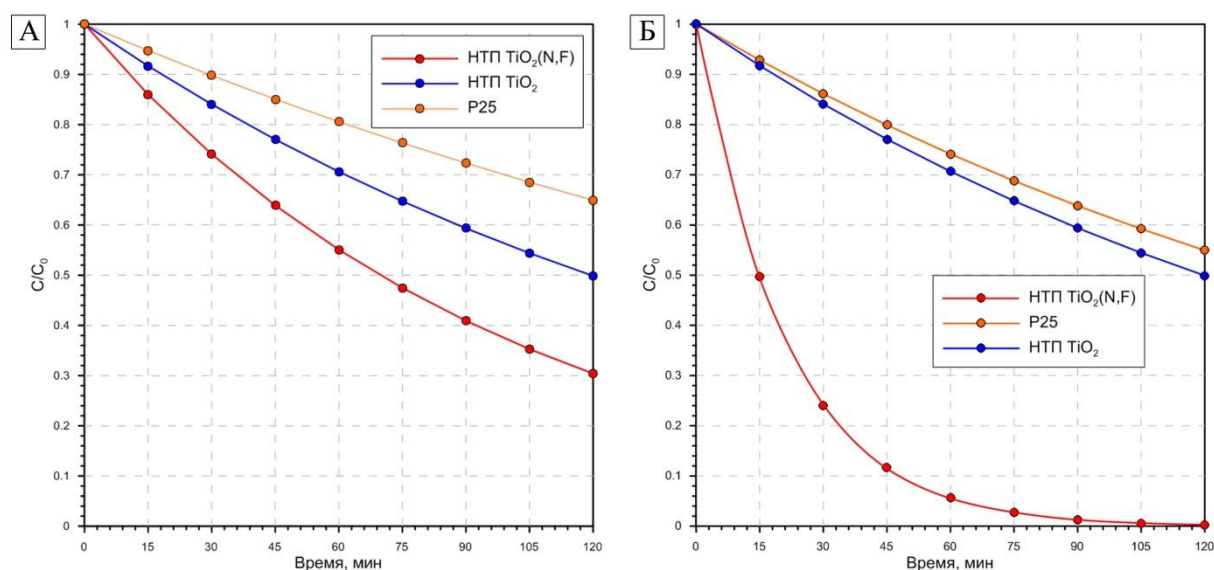


Рисунок 3.41 – Кинетические кривые фотокаталитического окисления водного раствора МГ при освещении различными источниками: УФ – лампа (30Вт) (а), УФ+видимый (300Вт) (б)

Из зависимости на рисунке 3.41 видно, что НТП TiO_2 проявляет более высокую активность в реакции ФК окисления МГ, чем P25. Однако, допированный образец НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ проявляет еще большую активность. За одинаковое время (120 мин) облучения степень окисления МГ составила 70%, 50% и 35% на НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$, НТП TiO_2 и P25, соответственно.

На рисунке 3.41 (б) показаны кинетические кривые процесса окисления МГ при воздействии УФ и видимым светом. Как видно, использование видимого света в значительной степени увеличивает активность образца

НТП TiO₂(N,F). При равных условиях степень окисления МГ составила 94%, 30% и 26% на НТП TiO₂(N,F), НТП TiO₂ и P25, соответственно за 60 минут облучения. В настоящем исследовании проводилось сравнения ФК активности катализаторов по константе скорости реакции, поэтому для этих трех катализаторов была рассчитана константа скорости реакции окисления МГ. В таблице 3.12 представлены полученные результаты.

Таблица 3.12 – Константы скорости реакции фотокаталитического окисления МГ на разных катализаторах и при разном источнике облучения

Источник световой энергии	Константа скорости реакции (10 ⁻³), мин ⁻¹		
	НТП TiO ₂ (N,F)	НТП TiO ₂	P25
УФ	9,9	5,8	3,6
УФ+видимый	48,5	5,9	5,0

Из представленных данных в таблице 3.12 видно, что совместное использование УФ и видимого излучения приводило к увеличению активности НТП TiO₂(N,F) в 4,9 раза. При использовании УФ и видимого излучения для активации катализатора образец НТП TiO₂(N,F) в 10 раз активнее коммерческого образца P25, а при облучении только УФ – светом – в 2,75 раза.

При этом стоит отметить, что образец НТП TiO₂(N,F) проявляет активность под действием видимого света в отличие от двух остальных. Это делает его весьма перспективным фотокатализатором для практических применений.

3.2.8. Эффективность преобразования световой энергии

Для измерения эффективности преобразования световой энергии в химическую была выбрана реакция фотоэлектролиза воды. Результатом этого процесса является прямое преобразование световой энергии в химическую энергию водорода. Метод фотоэлектролиза очень прост и удобен для исследования коэффициента фотоконверсии (K_{ϕ}) световой энергии на пленочных фотокатализаторах. Схема процесса изображена на рисунке 3.42.

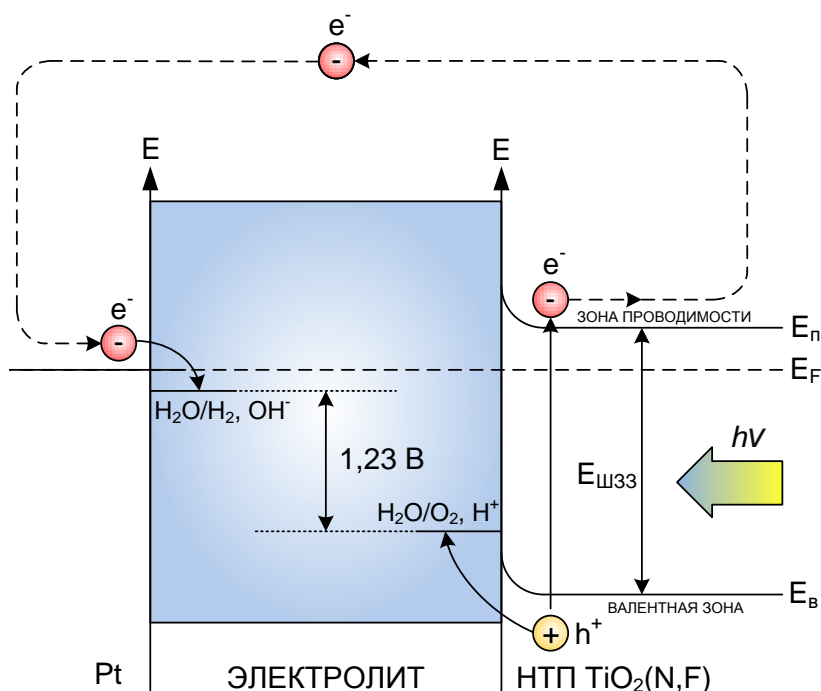


Рисунок 3.42 – Схема фотокаталитического процесса разложения воды [157]

Суть метода состоит в регистрации фототока, который возникает в результате перемещения фотосгенерированных электронов по внешней цепи от фотоанода на катод. Подробно механизм описан в [157].

На рисунке 3.43 изображены вольт – амперные характеристики электрода НТП TiO₂(N,F), облученного УФ и видимым светом (45 мВт/см²), полученные при скорости развертки потенциала 10 мВ/с в анодную сторону.

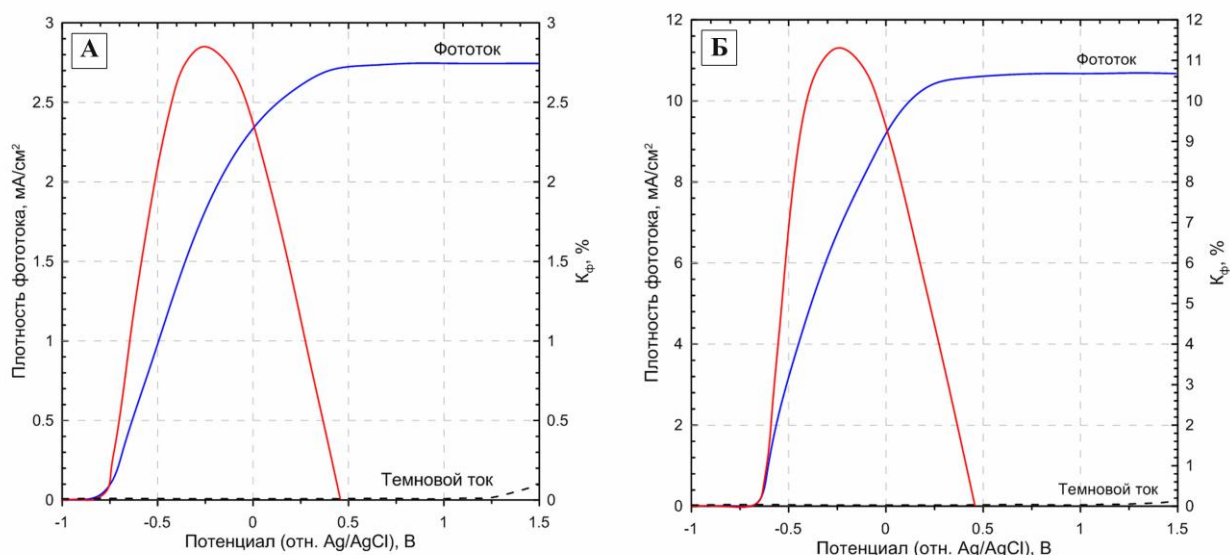


Рисунок 3.43 – Вольт-амперная характеристика НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ и зависимость эффективности преобразования света от потенциала: НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$, обработанное в токе воздуха при $450\text{ }^\circ\text{C}$ (а); НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$, обработанное в токе азота при $450\text{ }^\circ\text{C}$ (б)

Как видно из представленных данных на рисунке 3.43, воздействие световым потоком на фотоанод (НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$) приводит к появлению фототока в системе, который свидетельствует о каталитической реакции разложения воды на водород и кислород в водной среде. Наблюдается появление анодного тока в области -750 мВ относительно хлоридсеребряного электрода (х.с.э.). Стоит заметить, что при отсутствии светового потока, анодный ток не наблюдается. Поэтому появление фототока обусловлено протекающей реакцией разложения воды под действием света на поверхности НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ до кислорода. По плотности тока, измеренного в эксперименте, была оценена эффективность преобразования световой энергии в химическую (см. рисунок 3.43).

Экспериментально показано, что максимальное значение K_ϕ наблюдается при $-0,25\text{ В}$ относительно х.с.э. Из представленных данных на рисунке 3.43 видно, что среда, в которой производилась термообработка образцов НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ существенно влияет на значения фототока.

Максимальная эффективность составила 2,75% и 11,4% для образца, термообработанного в токе воздуха и в токе азота, соответственно. При циклировании (50 циклов) образцы продемонстрировали стабильные показания. Согласно литературным данным [52] на сегодняшний день эффективность фотолиза воды достигает 18%.

В связи с тем, что кристаллизацию первого образца проводили в токе воздуха, то возможно в этом случае образование плотного оксидного слоя из TiO_2 на поверхности раздела металлический титан – нанотрубки TiO_2 , что приводит к увеличению сопротивления и, как следствие, к снижению значения K_{ϕ} . С этой точки зрения можно объяснить снижение K_{ϕ} ячейки с электродом, обработку которого проводили в токе азота. Полученные значения K_{ϕ} имеют относительное значение, так как в процессе расчета не была учтена степень поглощенного света.

3.3. Композитные фотокатализаторы на основе нанотрубок TiO_2 и наночастиц Pt и Ru для процесса восстановления CO_2

Согласно литературному обзору, для создания фотокатализатора с выраженными восстановительными свойствами, необходимо нанесение металлических частиц на поверхность фотокатализатора. Реакция прямого ФК восстановления CO_2 до метана протекает с участием 8 электронов. Это требует локализации электронов на поверхности фотокатализатора. В диоксиде титана основными носителями заряда являются электроны, поэтому при контакте металла и TiO_2 электроны будут концентрироваться на металле. С этой целью необходимо проводить модификацию поверхности фотокатализатора металлическими частицами.

Перспектива промышленного применения процесса ФК восстановления CO_2 связана с использованием энергии солнечного света. С этой точки зрения НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ является весьма перспективным фотокатализатором для данного процесса. Однако, НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ необходимо модифицировать частицами металлов.

Предварительные эксперименты показали, что выход метана в процессе ФК восстановления CO_2 парами воды составил 50 ppm за 5 часов облучения НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ площадью 4 cm^2 . Это доказывает, что для улучшения ФК активности НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ в исследуемом процессе, необходимо проводить модификацию поверхности металлическими частицами.

Образцы НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ покрывали металлическими наночастицами двумя способами. Первым способом сверхтонкий слой платины наносили на установке магнетронного напыления. Второй способ заключался в пропитывании НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ органическими комплексами Ru и Pt с последующей термообработкой и активацией поверхности катализатора. В качестве прекурсоров для нанесения были выбраны ацетилацетонатные комплексы соответствующих металлов.

3.3.1. Нанесение Pt методом магнетронного напыления

На рисунке 3.44 показаны микрофотографии РЭМ, полученные с поверхности образцов НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ до и после нанесения металлических частиц Pt методом магнетронного напыления (НТП М- $\text{TiO}_2(\text{N,F})$).

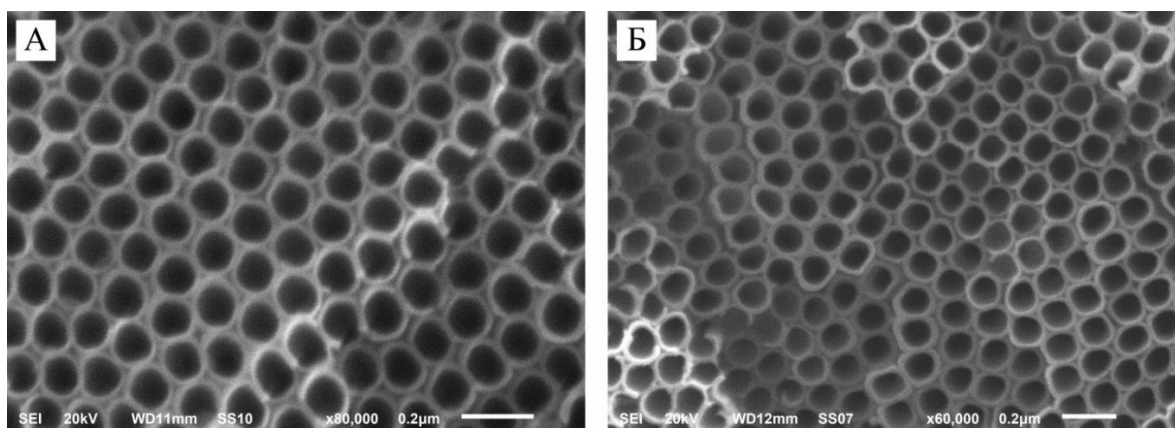


Рисунок 3.44 – Микрофотографии: образец НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ (а), образец НТП М-Pt/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ (б)

Как видно из представленных данных на рисунке 3.44, морфология поверхности образцов НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ после нанесения металлических частиц

платины не изменяется. Поверхность нанотрубок TiO_2 не имеет никаких поверхностных дефектов. Однако, в соответствии с данными РФЛА (см. рисунок 3.45) образцы НТП М-Pt/ $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ содержат значительное количество Pt.

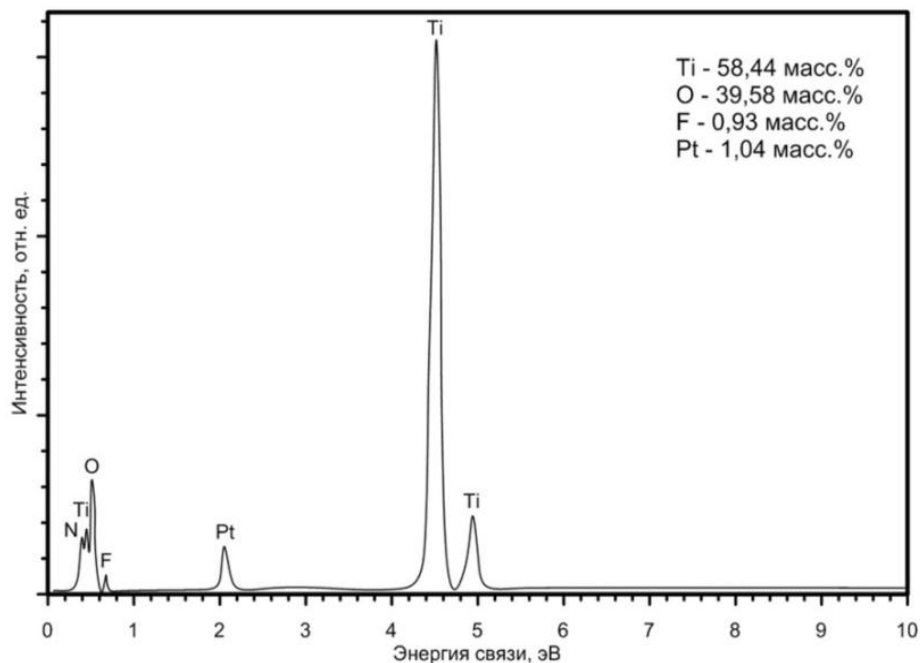


Рисунок 3.45 – Данные РФЛА с поверхности образца НТП М-Pt/ $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$

Данный факт можно объяснить тем, что наносимые металлические частицы имеют очень маленький размер (<2 нм) и разрешающая способность микроскопа (5 нм) не позволяет их фиксировать. С этой целью были проведены исследования НТП М-Pt/ $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ с помощью ПЭМ. Полученные данные показаны на рисунке 3.46.

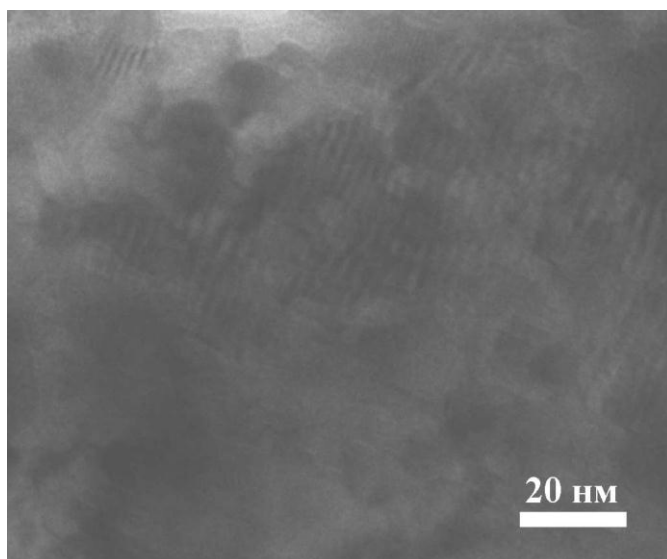


Рисунок 3.46 – Микрофотография ПЭМ с образца НТП М-Pt/TiO₂(N,F)

На изображениях ПЭМ образца НТП М-Pt/TiO₂(N,F) видны кластерные структуры, имеющие диаметр 10-100 нм (рисунок 3.46), которые не имеют определенной геометрической формы и равномерно распределены по поверхности.

Структурный анализ полученных катализаторов проводили методом дифракции электронов и рентгеновских лучей. Полученные дифракционные картины представлены на рисунке 3.47.

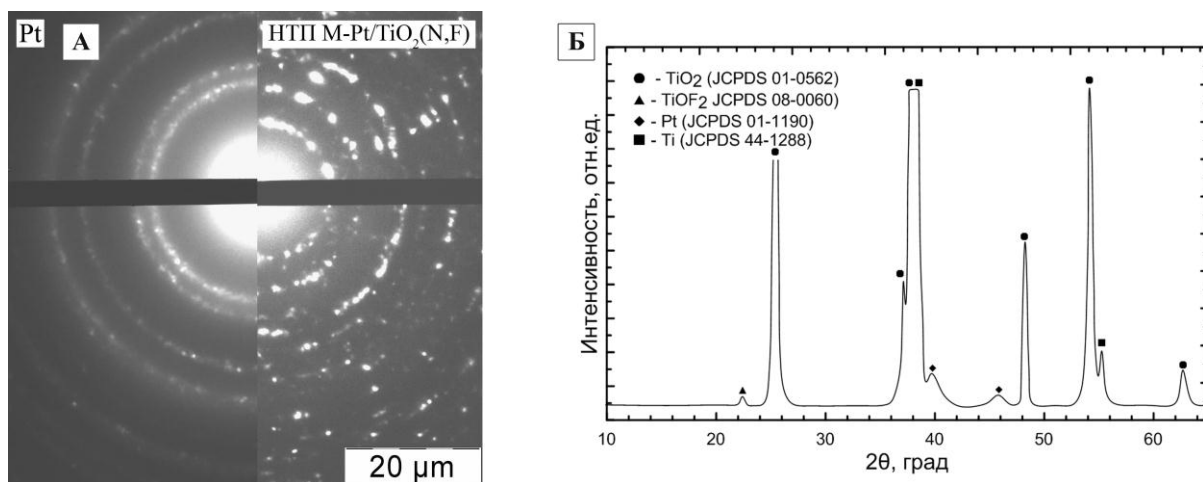


Рисунок 3.47 – Картина дифракции электронов на образце НТП М-Pt/TiO₂(N,F) и платиновой черни – (а); картина дифракции рентгеновских лучей на образце НТП М-Pt/TiO₂(N,F) – (б)

На фоне картины дифракции электронов на TiO_2 заметны точечные отклики, которые соответствуют кольцам металлической Pt. Анализ спектров дифракции рентгеновских лучей также свидетельствует о присутствии металлических включений платины: Pt ($d=2,27 \text{ \AA}$ и $1,96 \text{ \AA}$).

На рисунке 3.48 показано распределение Pt по толщине образца НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ при магнетронном напылении в течение 40 с. Распределение было получено с помощью РФЛА. Видно, что металлические частицы платины не равномерно распределяются по длине нанотрубок.

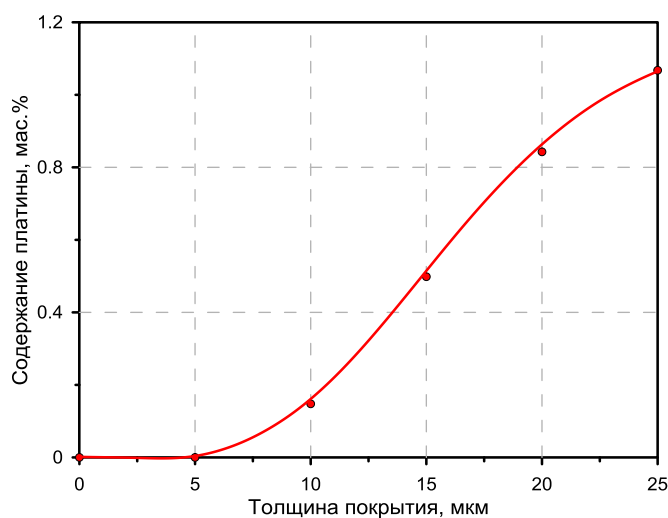


Рисунок 3.48 – Распределение Pt по длине нанотрубок при магнетронном напылении

Из рисунка 3.48 следует, что наибольшее содержание платины наблюдается на открытой части нанотрубок TiO_2 . Данный факт связан со спецификой метода магнетронного напыления. Максимальная глубина нанесения частиц платины составила 20 мкм.

3.3.1.1. Изучение активности в реакции фотокаталитического восстановления CO_2

Для определения оптимальных параметров нанесения металлических частиц платины, при которых наблюдается максимальная скорость образования метана, методом магнетронного напыления был получен ряд образцов с различной продолжительностью процесса нанесения. Результаты исследования их активности представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Результаты исследования активности НТП М-Pt/TiO₂(N,F) в реакции фотокаталитического восстановления CO₂ до CH₄

№	Продолжительность нанесения, сек	Количество платины в образце (РФЛС), % мас.	Скорость образования CH ₄ , ppm/см ² ·ч
1	10	0,24	85
2	20	0,51	134
3	30	0,76	176
4	40	1,04	196
5	50	1,37	181
6	60	1,73	163

Как видно из представленных данных в таблице 3.13, наибольшая скорость образования CH₄ достигается на образце №4. Согласно анализу РФЛА содержание платины в этом образце составляет 1,04 %. При меньшем содержании платины на поверхности НТП TiO₂(N,F) создается малое количество активных центров, что приводит к пониженной скорости образования метана. При большем содержании блокируется доступ света к поверхности нанотрубок TiO₂ и процесс генерации свободных носителей заряда замедляется, что снижает активность катализатора. Необходимо отметить, что без освещения поверхности образование углеводородов не было обнаружено.

3.3.2. Нанесение Pt и Ru методом пропитки

В связи с тем, что распределение частиц платины не равномерно, а сами частицы концентрируются на открытой части нанотрубок, нанесение активных металлических частиц проводили также с помощью пропитки раствором соответствующих компонентов с последующими термолизом и активацией. Помимо активного компонента платины использовали также рутений, который проявляет высокую селективность по метану в процессе восстановления CO [158, с. 627].

Микрофотографии РЭМ образцов поверхности НТП П-Me/TiO₂(N,F) показаны на рисунке 3.49. Аналогично образцам с магнетронным

напылением морфология НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ не изменяется, также не видно каких-либо осажденных форм.

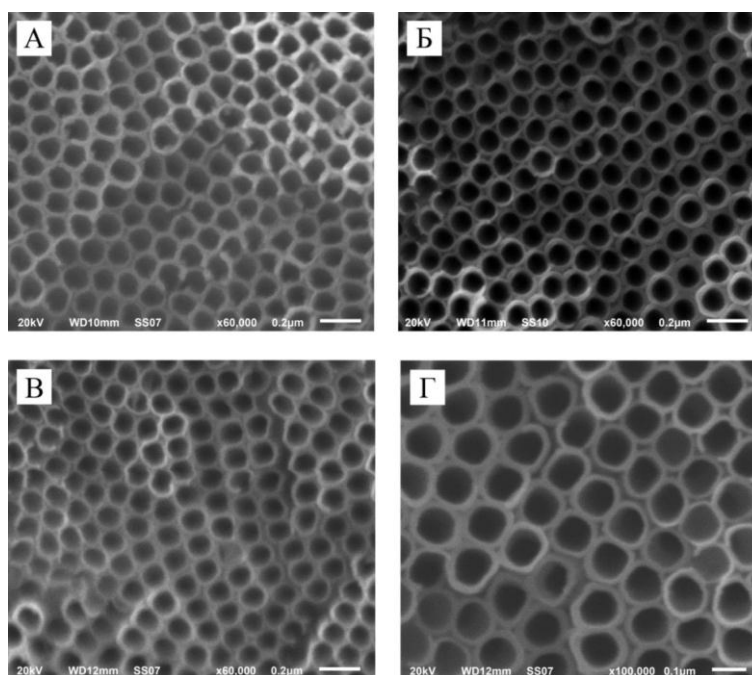


Рисунок 3.49 – Микрофотографии образцов НТП П- $\text{Me}/\text{TiO}_2(\text{N,F})$: после нанесения $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (а), после нанесения $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (б), после активации поверхности НТП П- $\text{Pt}/\text{TiO}_2(\text{N,F})$ (в), после активации поверхности НТП П- $\text{Pt}/\text{TiO}_2(\text{N,F})$ (г)

На рисунке 3.50 показано распределение элементов Pt и Ru по длине нанотрубок, полученное с помощью РФЛА.

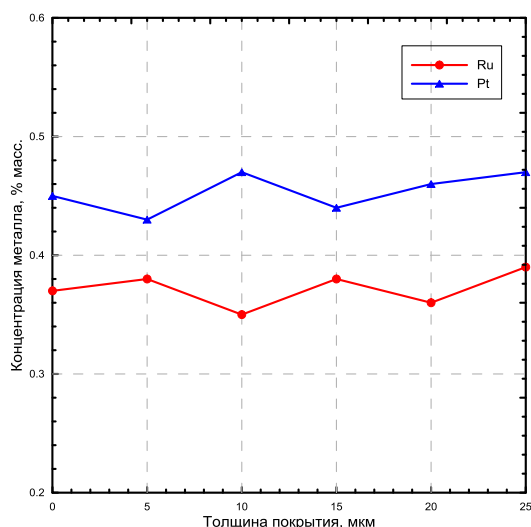


Рисунок 3.50 – Распределение металлических частиц по длине нанотрубок в образцах: НТП П- $\text{Pt}/\text{TiO}_2(\text{N,F})$ (а), НТП П- $\text{Ru}/\text{TiO}_2(\text{N,F})$ (б)

В отличие от образцов, модифицированных магнетронным напылением, образцы модифицированные методом пропитки обладают равномерным распределением Pt и Ru по всей длине нанотрубок.

На рисунке 3.51 представлены картины дифракции рентгеновского излучения, полученные с образца НТП П-Pt/TiO₂(N,F) и НТП П-Pt/TiO₂(N,F).

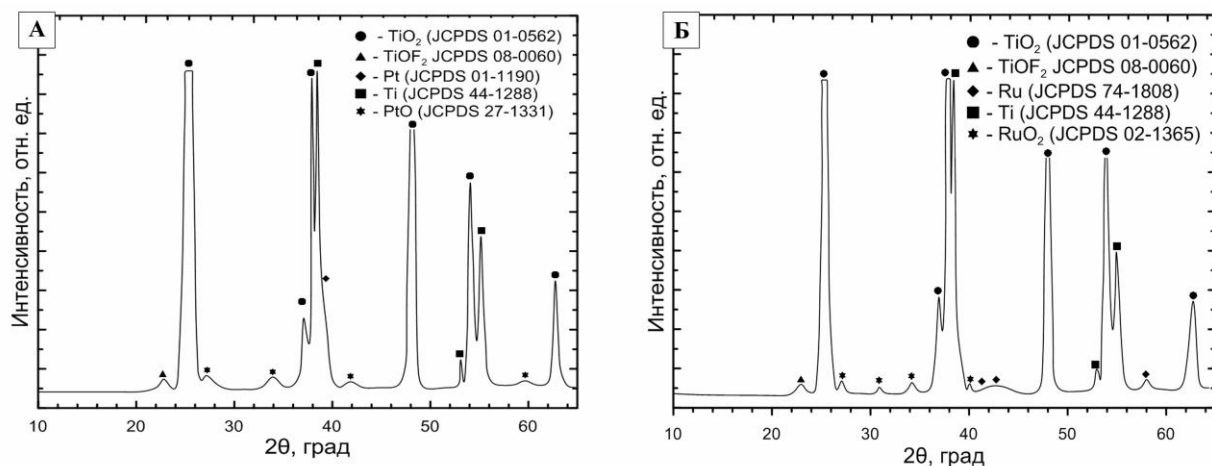


Рисунок 3.51 – Картины дифракции рентгеновского излучения на образцах: НТП П-Pt/TiO₂(N,F) (а), НТП П-Ru/TiO₂(N,F) (б)

Согласно данным РФА (рисунке 3.51), в образцах приготовленных методом пропитки присутствуют оксидные формы Pt и Ru. Это свидетельствует о неполной активации поверхности фотокатализатора. Необходимо заметить, что увеличение времени активации в азотоводородной смеси с 1 до 3 часов не привело к положительным результатам. В образцах также отмечалось наличие оксидных форм платины и рутения.

3.3.2.1. Изучение активности в реакции фотокаталитического восстановления CO₂

Ранее было определено, что удельный объем пор у образцов НТП TiO₂(N,F) составляет 0,18 см³/г (0,0014 см³/см²). Исходя из этих значений, были рассчитаны концентрации растворов для пропитки. В таблице 3.14 представлены условия, при которых проводилась пропитка и выход метана, полученный на этих образцах.

Таблица 3.14 – Результаты исследования активности НТП П-Ме/TiO₂(N,F) в реакции фотокаталитического восстановления CO₂ до CH₄

№	Прекурсор	w(Pt,Ru) _{теор.} , % мас	w(Pt,Ru) _{EDX} , % мас	Выход CH ₄ , ppm/см ² ·ч
1	Pt(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	2,00	1,93	48
2	Pt(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	1,00	0,86	85
3	Pt(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	0,50	0,41	109
4	Pt(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	0,25	0,19	93
5	Ru(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	2,00	1,87	52
6	Ru(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	1,00	0,91	83
7	Ru(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	0,50	0,38	102
8	Ru(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	0,25	0,15	88

Из представленных данных в таблице 3.14 следует, что в процессе ФК восстановления CO₂ образцы, модифицированные рутением и платиной, проявляют одинаковую активность. Наибольшая скорость образования метана была достигнута на образце с массовой долей платины 0,41% и на образце с массовой долей рутения 0,38%.

В отличие от образцов, в которых платину наносили методом магнетронного напыления, образцы, модифицированные методом пропитки, проявляют более высокую активность при содержании металлов около 0,5%. Предположительно, это связано с тем, что в данном случае активный компонент распределен равномерно по всей толщине покрытия, а не сосредоточен на поверхности, что доказано методом РФЛА (см. рисунок 3.50). Весьма интересным фактом является то, что даже при неравномерном распределении металла по толщине НТП, наибольшую активность проявили образцы, модифицированные магнетронным способом.

Исследование покрытий методом РФА показали, что в образцах, модифицированных методом пропитки, имеются оксидные соединения Pt и Ru (см. рисунке 3.51). Вероятно, наличие оксидных форм Pt и Ru значительно снижает активность катализатора в реакции ФК восстановления CO₂. Металлические частицы служат ловушками электронов и способствуют локализации электронов на поверхности нанотрубок, что обуславливает

восстановительные свойства катализатора. Наличие оксидных форм металлов на поверхности нанотрубок TiO_2 блокирует активные центры катализатора, а также способствует протеканию побочных процессов. Согласно данным РФА (см. рисунок 3.47 (б)), в образцах, модифицированных магнетронным напылением, полностью отсутствуют оксидные формы платины, что и определяет высокую активность этого катализатора.

3.3.3. Состав продуктов фотокаталитического восстановления CO_2

Газ после ФК восстановления CO_2 на катализаторе, модифицированном разными способами, отличается только количественным соотношением компонентов. Данный вывод основан на данных ГХ и ГХ-МС продуктов реакции (см. рисунок 3.52-3.53).

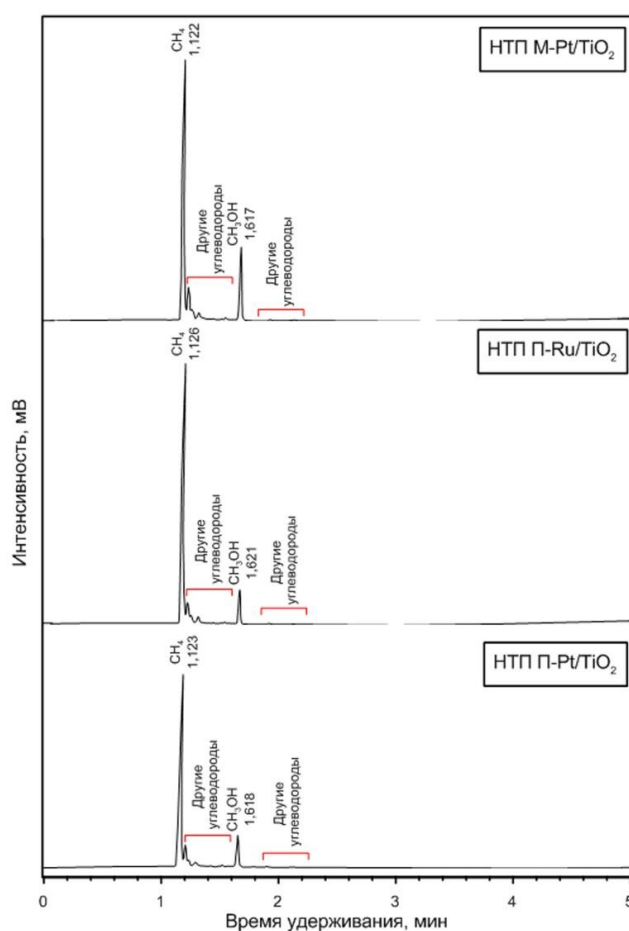


Рисунок 3.52 – Хроматограмма продуктов фотокаталитического восстановления CO_2 на НТП $\text{Me}/\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$

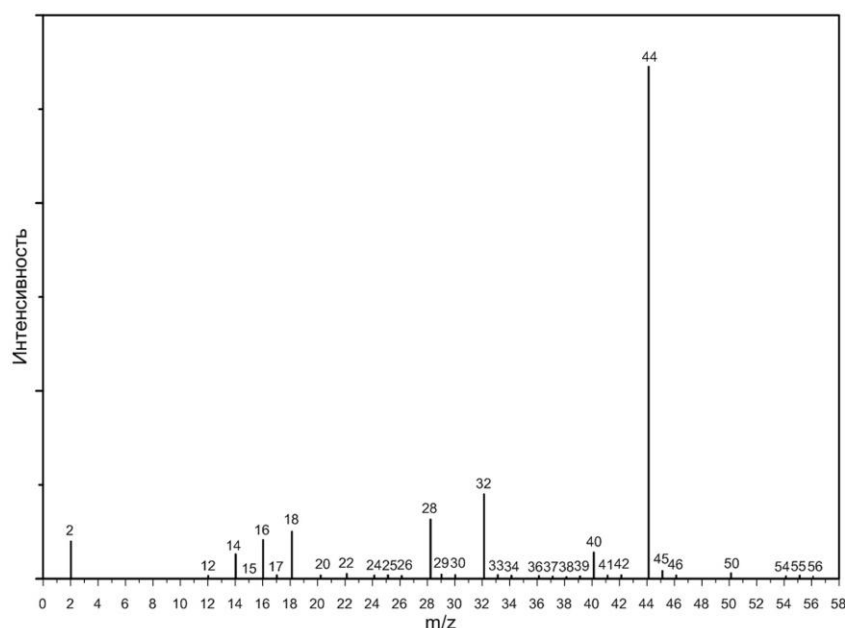


Рисунок 3.53 – Масс-спектр продуктов фотокаталитического восстановления CO_2 на НТП М-Pt/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$, полученный при вводе пробы в испаритель

На рисунке 3.53 представлен масс-спектр продуктов ФК восстановления CO_2 на поверхности НТП М-Pt/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$. В ходе анализа было установлено, что масс-спектры продуктов восстановления CO_2 на всех трех катализаторах являются идентичными. Это свидетельствует об одинаковом качественном составе продуктов реакции. Интенсивность пиков на хроматограмме (см. рисунок 3.52) относительно друг друга существенно отличается, что объясняется разной селективностью катализатора. Катализатор НТП П-Ru/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ проявляет более высокую селективность по метану, чем другие образцы. Содержание метана по отношению к другим углеводородам, образующимся в процессе ФК восстановления CO_2 , составляет 87,19% на НТП П-Ru/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$, 73,48% на НТП П-Pt/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ и 66,85% на НТП М-Pt/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$. Данные значения были определены путем количественного расчета хроматограмм методом внутренней нормализации по площадям пиков без применения коэффициентов чувствительности.

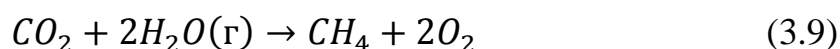
Из представленного на рисунке 3.53 масс-спектра можно заключить, что основными продуктами ФК восстановления CO_2 являются H_2 , CH_4 и CO .

На хроматограмме продуктов, помимо основного пика, соответствующего метану, отмечается второй интенсивный пик с временем удерживания 1,62 мин. Методом подбора было установлено, что данному времени удерживания соответствует метанол. Присутствие метанола в продуктах реакции объясняет факт наличия интенсивного отклика на масс-спектре при 28 m/z.

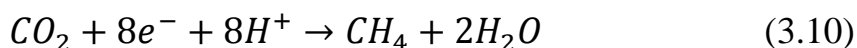
Таким образом, можно сделать вывод, что нанесение металлических частиц на TiO₂ не оказывает влияния на качественный состав продуктов, а только на количественный состав.

3.3.4. О механизме восстановления CO₂

На основании полученных экспериментальных данных, а также анализе литературных данных [127-134] был предложен механизм ФК восстановления CO₂ до метана и его гомологов. Процесс можно описать с помощью следующей суммарной реакции:



С термодинамической точки зрения протекание данной реакции при комнатной температуре и атмосферном давлении невозможно. Константа равновесия для реакции (3.9) составляет 10^{-150} . Однако под действием световой энергии на поверхности фотокатализатора возможно осуществление данного процесса. Наиболее выгодным является процесс восстановления CO₂ катионами водорода. В связи с этим процесс протекает по суммарной реакции [127]:



Вероятно, этот процесс протекает в несколько стадий на поверхности частиц металла и TiO₂. На рисунке 3.54 представлена иллюстрация механизма [159] с учетом полученных результатов в настоящей работе:

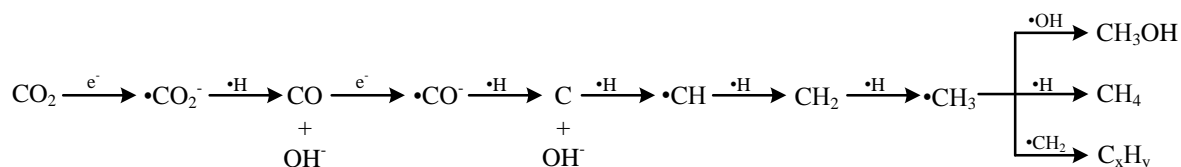
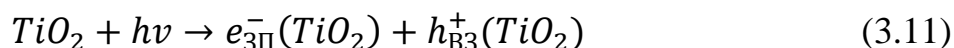
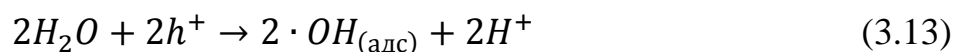


Рисунок 3.54 – Схематическое изображение процесса фотокаталитического восстановления CO_2 в присутствии паров воды

Представленная схема процесса восстановления CO_2 на рисунке 3.54 не отражает всей сложности протекающего процесса. На первой стадии процесса происходит поглощение кванта света с образованием электрон-дырочной пары. Металлические частицы, которые находятся на поверхности нанотрубок TiO_2 , выступают в качестве поверхностных ловушек для электронов. Таким образом, фотосгенерированные электроны, локализуются на металлических частицах:



Электроны и дырки при выходе на поверхность вступают в реакцию взаимодействия с адсорбированными молекулами. Дырки в основном расходуются на процесс фоторазложения воды [127]:



Образовавшиеся катионы водорода вместе с электронами, вероятно в виде водородных радикалов, участвуют в реакции восстановления адсорбированных молекул CO_2 по схеме представленной на рисунке 3.54. Образование водородных радикалов происходит по следующей реакции:



Поскольку основные участники и продукты реакции были обнаружены экспериментально, данный механизм представляется весьма правдоподобным. Тем не менее, для более детального объяснения механизма

реакции и возможного прогнозирования получаемых продуктов реакции, необходимы дальнейшие исследования.

Возможные продукты реакции восстановления CO_2 , на поверхности диоксида титана, можно прогнозировать, рассмотрев положение валентной зоны и зоны проводимости TiO_2 . Возможными считаются процессы, окислительно-восстановительный потенциал которых находится в диапазоне запрещенной зоны TiO_2 [127]. В таблице 3.15 представлены результаты расчета окислительно-восстановительных потенциалов для различных систем по литературным данным [120].

Таблица 3.15 – Продукты восстановления CO_2

Продукт	Реакция	(В, отн. с.в.э.)
Кислород	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,5\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,82
Метан	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24
Этан	$2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,27
Этен	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,43
Монооксид углерода	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,51
Метанол	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,40
Этанол	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,32
1-Пропанол	$3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,31
2-Пропанол	$3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,30
Формальдегид	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,55
Ацетальдегид	$2\text{CO}_2 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,36
Ацетон	$3\text{CO}_2 + 16\text{H}^+ + 16\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,31
Муравьиная кислота	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0,58
Уксусная кислота	$2\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,31

При расчете окислительно-восстановительных потенциалов для реакций, представленных в таблице 3.15, концентрацию катионов водорода принимали как в чистой воде (10^{-7} моль/л), а парциальное давление водорода

принимали за единицу. Таким образом, потенциал для систем в таблице 3.15 рассчитывали по уравнению Нернста [120]:

$$E = E^0 + 0.059 \lg 10^{-7} = E^0 - 0.41, \quad (3.16)$$

где, E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал реакции, (В).

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал вычисляли по следующей формуле:

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF}, \quad (3.17)$$

где, F – постоянная Фарадея, 96,5 кК/моль; n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе, в расчете на 1 моль вещества, ΔG^0 – изменение энергии Гиббса.

Положение зоны проводимости TiO_2 составляет $-0,5$ В, относительно с.в.э. (при $\text{pH} = 7$). Следовательно, из представленных реакций в таблице 3.15, могут протекать только реакции с окислительно-восстановительным потенциалом выше $-0,5$ В. Реакция восстановления CO_2 до CO не удовлетворяет данному условию, хотя в составе продуктов всегда отмечалось большое содержание CO [126-132]. Объяснением данному факту является то, что концентрация катионов H^+ растет по реакции (3.13). Рост концентрации H^+ приводит к снижению потенциала восстановления (см. уравнение (3.16)), что делает возможным протекание реакции фотокаталитического восстановления CO_2 до CO на поверхности чистого TiO_2 .

3.3.5. Влияние реакционных условий на выход метана

В разделах 3.1.1.1 и 3.3.2.1 были определены образцы, проявляющие наибольшую активность в реакции ФК восстановления CO_2 . Далее исследования проводились с этими образцами. В качестве факторов определяющих выход метана были выбраны следующие: время синтеза, источник электромагнитного излучения, а также интенсивность массообмена.

Интенсивность массообмена

Очевидно, что процесс ФК восстановления CO_2 парами H_2O конкурирует с процессом ФК окисления CH_4 . Предыдущие результаты были получены в реакторе статического действия. Низкая интенсивность массообмена может способствовать долговременному нахождению продуктов восстановления внутри нанотрубок TiO_2 , что в свою очередь повышает вероятность их окисления. Для оценки влияния массообмена на выход продуктов фотовосстановления CO_2 в реактор было установлено перемешивающее устройство. На гистограмме рисунок 3.55 показано как перемешивание влияет на процесс фотокаталитического образования метана.

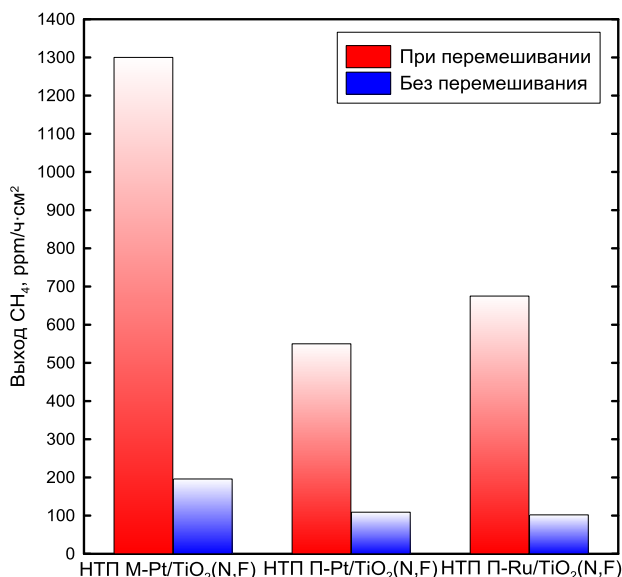


Рисунок 3.55 – Выход метан в зависимости от режима массообмена и фотокатализатора

В соответствии с результатами, представленными на рисунке 3.55, следует, что перемешивание газа приводит к увеличению выхода метана. Этот факт связан с тем, что продукты восстановления, в условиях интенсивного массообмена не задерживаются внутри нанотрубок и не подвергаются окислению

Время синтеза

В связи с тем, что процесс фотокаталитического восстановления CO_2 до углеводородов конкурирует с процессом их окисления, то процесс

является равновесным. Одним из важных параметров такого процесса является время наступления равновесия. Для определения времени наступления равновесия были проведены синтезы с различной продолжительностью от 1 ч до 10 ч. На рисунке 3.56 показаны кинетические кривые образования метана.

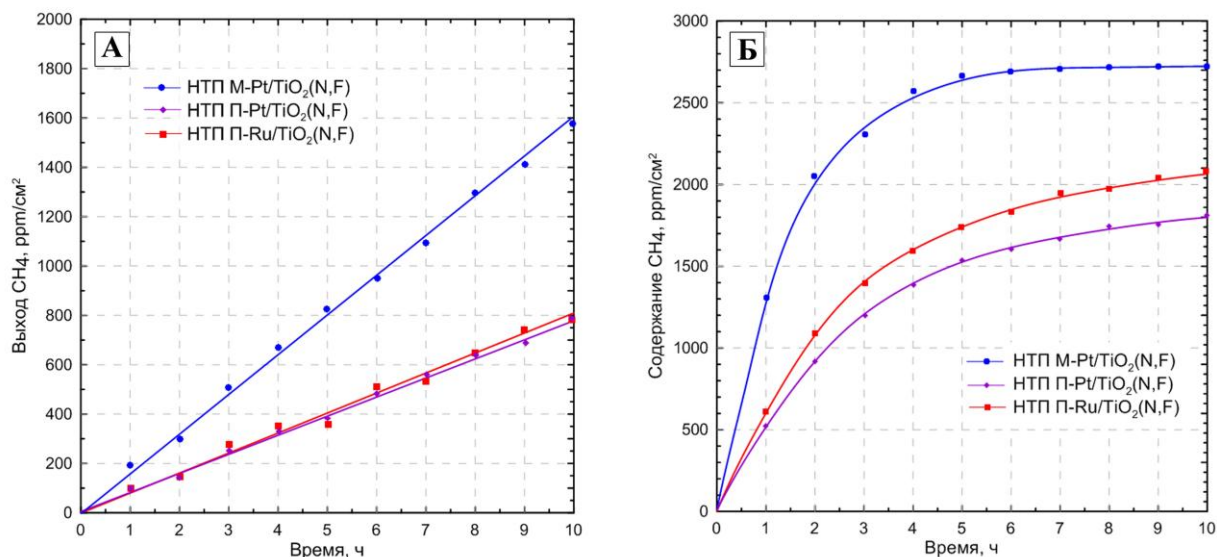


Рисунок 3.56 – Кинетика образования метана: режим без перемешивания (а), режим с перемешиванием (б)

Как видно рисунка 3.56, при перемешивании равновесное состояние достигается значительно быстрее. Это связано с более высокой скоростью массообмена, что было разобрано разделом выше. В режиме перемешивания, после 6 ч на образце НТП М-Рt/TiO₂(N,F) было достигнуто равновесное состояние с содержанием метана – 0,28 об.%, при дальнейшем проведении процесса концентрация СН₄ не изменялась. На двух других образцах, модифицированных методом пропитки, скорость образования метана значительно ниже и равновесное состояние не было достигнуто. Проанализировав, полученные кинетические зависимости можно сделать вывод, что для достижения высоких показателей ФК конверсии СО₂ в метан, необходимо проводить промежуточное выделение его из реакционной смеси. Возможно потребуется промежуточное выделение кислорода, который также

образуется в процессе ФК восстановления CO_2 в присутствии паров воды (см. реакция (3.14)).

Источник света

В предыдущих экспериментах в качестве источника света использовали ртутную лампу, которая симулирует солнечный спектр. Однако для прикладного значения наибольший интерес представляет солнечное излучение. В связи с этим была проведена серия экспериментов под действием солнечного излучения мощностью 62 мВт/см^2 . На рисунке 3.57 представлена гистограмма, иллюстрирующая сравнение активности различных композитных фотокатализаторов в зависимости от источника света. Все эксперименты проводились в течение одного часа.

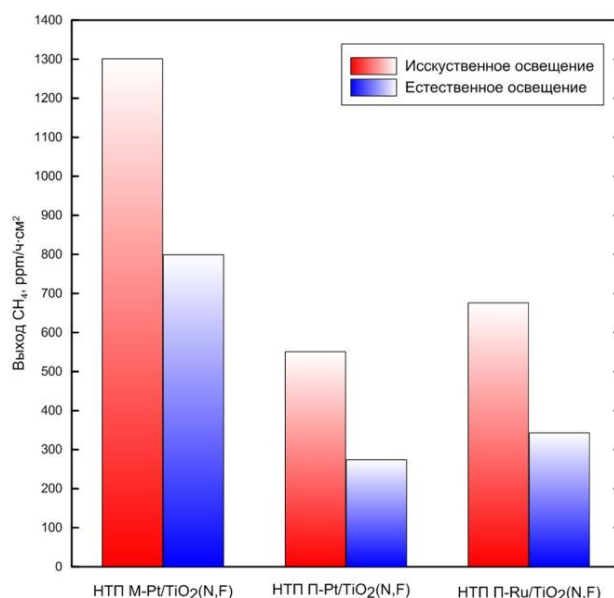


Рисунок 3.57 – Влияние источника света на выход метана на разных фотокатализаторах

В соответствие с полученными данными (см. рисунок 3.57) выход метана значительно выше при использовании искусственного источника света. С помощью набора светофильтров и неселективного радиометра PL-110SM («Voltcraft», Германия) было установлено, что в солнечном спектре доля излучения с длиной волны 300 – 700 нм составляет 35%, а в спектре ртутной лампы – 65%. Доля УФ-света в искусственном источнике составила 9%, а в

солнечном спектре – 6%. Поскольку образцы НТП TiO₂(N,F) проявляют активность в диапазоне 300 – 600 нм, то большая интенсивность света, в данном диапазоне, в спектре искусственного источника объясняет более высокую активность образцов при облучении симулированным солнечным светом.

3.3.6. Сравнение фотокаталитической активности

В таблице 3.16 представлено сравнение результатов ФК конверсии CO₂ в метан, полученных в настоящей работе с результатами других исследователей.

Таблица 3.16 – Композитные фотокатализаторы на основе TiO₂ для процесса фотокаталитической конверсии CO₂ в CH₄

№	Фотокатализатор	Допант	Источник света	$r_{CH_4}^{max}$, мкмоль/Г·ч	Побочные продукты	Ссылка
1	НТП М- Pt/TiO ₂ (N,F)	Pt	УФ+Вид (45 мВт/см ²)	227	CH ₃ OH, C _x H _y	–
2	НТП П- Ru/TiO ₂ (N,F)	Ru	УФ+Вид (45 мВт/см ²)	113	CH ₃ OH, C _x H _y	–
3	НТП М- Pt/TiO ₂ (N,F)	Pt	Солнечный (62 мВт/см ²)	139	CH ₃ OH, C _x H _y	–
4	НТП TiO ₂ (N)	Cu	УФ+Вид (350 мВт/см ²)	51	C _x H _y	[127]
5	TiO ₂ (<20 нм)	Zn	УФ 185 нм (86 мВт/см ²)	77	–	[130]
6	TiO ₂ P-25	–	УФ λ>350 (Xe 900 Вт)	-	HCOOH (1,2 мкмоль/Г·ч)	[131]
7	TiO ₂ P-25	ZrO ₂	УФ λ>254 (Xe 15 Вт)	4,11	C ₂ H ₆	[132]
8	Ti-SBA-15*	–	УФ λ>350 нм (Xe 300 Вт)	106	CH ₃ OH, C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	[133]
9	Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, TS-1*	Pt	УФ λ>280 нм (Hg)	12,3	CH ₃ OH, C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	[134]
10	TiO ₂	Cu	УФ λ>290 нм (Hg 75 Вт)	93	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄	[135]

SBA и MCM мезопористые силикатные материалы

Из таблицы 3.16 видно, что полученные композитные фотокатализаторы в настоящей работе, проявляют более высокую активность в реакции ФК восстановления CO₂ до метана, чем описанные в литературе. Образцы, разработанные в настоящей работе, также продемонстрировали самую высокую активность под действием естественного солнечного света.

4. Выводы

1. Разработана технология получения наноструктурированного покрытия из TiO_2 анодным окислением технического титана марки ВТ – 1.0. Покрытия состоят из расположенных перпендикулярно поверхности металлического титана нанотрубок TiO_2 с высокой степенью упорядоченности. Внутренний диаметр нанотрубок составляет от 40 нм до 135 нм, толщина стенок – от 5 до 40 нм, длина – от нескольких десятков нанометров до 80 мкм.
2. Установлена взаимосвязь геометрических характеристик нанотрубок TiO_2 с параметрами получения покрытия. Нанотрубки характеризуются весьма узким распределением по геометрическим характеристикам, высокой механической прочностью и достаточно большой адгезией для применения в фотокаталитических процессах.
3. Разработан метод допирования нанотрубок TiO_2 атомами азота и фтора путем термолиза частиц $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$, предварительно нанесенных на внутреннюю поверхность нанотрубок. С помощью ряда современных аналитических методов доказано образование наночастиц $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ размером до 5 нм на внутренней поверхности нанотрубок.
4. Методом спектроскопии диффузного отражения показано, что нанесение наночастиц $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ значительно (на 200 нм) расширяет спектр поглощения покрытия в диапазоне 300 – 700 нм.
5. Методами дифракции электронов, рентгенографического и термического анализа установлено, что термообработка в потоке воздуха до 450 °С и скоростью нагрева 5 °С/мин приводит к полному разложению $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ до $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ и кристаллизации нанотрубок в фазу анатаз. Показано, что термообработку покрытий необходимо проводить в кислородсодержащей среде для полного удаления органической составляющей электролита.
6. В реакции фотокаталитического окисления модельного раствора определено, что покрытия, обработанные при 450 °С, обладают наибольшей фотокаталитической активностью. При более высоких температурах наблюдается удаление допирующих добавок и происходит активный рост

кристаллитов, что в свою очередь приводит к понижению фотокаталитической активности.

7. Методами низкотемпературной адсорбции азота и газовой пикнометрии впервые определены основные текстурные характеристики синтезированных образцов. Для полученных покрытий удельная площадь поверхности (по БЭТ) составила $20 \text{ м}^2/\text{г}$, а удельный объем пор (по данным кажущейся и истинной плотности) – $0,18 \text{ см}^3/\text{г}$.

8. Установлена взаимосвязь геометрических характеристик нанотрубок, допированных атомами азота и фтора, с их фотокаталитической активностью в реакции окисления водного раствора метиленового голубого под действием видимого и ультрафиолетового излучения. Определены параметры нанотрубок, при которых наблюдается максимальная фотокаталитическая активность покрытий – внутренний диаметр 115 нм, толщина стенок 10 нм и длина нанотрубок 26 мкм.

9. Сравнения фотокаталитической активности показали, что за одинаковое время процесса, степень окисления метиленового голубого составила 99%, 50% и 45% на НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$, НТП TiO_2 и Degussa P25, соответственно под действием ультрафиолетового и видимого излучения. При воздействии только ультрафиолетовым светом 70%, 50% и 35% на НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$, НТП TiO_2 и Degussa P25.

11. Разработан новый способ получения нанокомпозитных фотокатализаторов на основе наночастиц металлов (Ru, Pt) и НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$, основанный на термолизе ацетилацетонатных комплексов соответствующих металлов, на поверхности НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ с последующей активацией в потоке азотоводородной смеси.

12. Показано, что модификация образцов НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ частицами металлов платины и рутения значительно увеличивает восстановительные свойства катализаторов в реакции фотокаталитического восстановления CO_2 . Впервые выход метана в реакции фотокаталитического восстановления CO_2 парами воды составил $227 \text{ мкмоль}/\text{г}\cdot\text{ч}$, что в 2 раза больше наилучшего результата достигнутого в данном процессе ($106 \text{ мкмоль}/\text{г}\cdot\text{ч}$).

5. Список литературы

1. Лучинский Г. П. Химия титана. М.: Изд-во «Химия», 1971. 470 с.
2. Simons P Y, Datchile F. The structure of TiO_2 II, a high-pressure phase of TiO_2 // Acta Crystallographica. 1967. V.23. №2. P. 334-336.
3. Latroche M, Brohan L, Marchand R, Tournoux M. New hollandite oxides: $\text{TiO}_2(\text{H})$ and $\text{K}_{0.06}\text{TiO}_2$ // Journal Solid State Chemistry. 1989. V.81. P. 78-82.
4. Cromer D T, Herrington K. The structures of anatase and rutile // Journal American Chemical. Society. 1955. V.77. №18. P. 4708-4709.
5. Mo S, Ching W. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite // Physical Review B. 1995 V.51. №19. P. 13023-13032.
6. Kandiel T. A., Robben L., Alkaimad A., Bahnemann D. Brookite versus anatase TiO_2 photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities // Photochemical and Photobiological Sciences. 2013. V.12. №4. P. 602-609.
7. Landmann M., Rauls E., Schmidt W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 // Journal of Physics: Condensed Matter. 2012. V.24. №19. P. 1-6.
8. Zhao Y, Li C., Liu X., Gu F., Jiang H., Shao W., Zhang L., He Y. Synthesis and optical properties of TiO_2 nanoparticles // Materials Letters. 2007. V.61. №1. P. 79-83.
9. Большаков В.Н., Качак В.В., Коберниченко В.Г. и др. Экология: учебник. Под ред. Тягунова Г. В., Ярошенко Ю. Г. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Логос, 2005. 504 с.
10. Asahi R., Taga Y., Mannstadt W., Freeman A. J. Electronic and optical properties of anatase TiO_2 // Physical Review B. 2000. V.61. №11. P. 7459-7465.
11. Luca V., Djajanti S., Howe R.F. Structural and electronic properties of sol-gel titanium oxides studied by X-ray absorption spectroscopy // Physical Review B. 1998. V.102. №52. P. 10650-10657.
12. Sanjines R., Tang H., Berger H., Gozzo F., Margaritondo G., Levy F. J. Electronic structure of anatase TiO_2 oxide // Journal of Applied Physics. 1994. V.75. №6. P. 2945-51.

13. Thompson T. L., Yates J. T. Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO₂—New Photochemical Processes // Chemical Reviews. 2006. V.106. №10. P. 4428-4453.
14. Tang, H., Prasad K., Sanjines R., Schmid P. E., Levy F. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films // Journal of Applied Physics. 1994. V.75. №.4. P. 2042-2047.
15. Lia G., Chena L., Graham M. E., Gray K. A. A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid—solid interface // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2007. V.275. №1. P. 30-35.
16. Гуревич В. Я. Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. 312 с.
17. Morrison S. R. Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes. New York and London. Plenum Press, 1980. 401 p.
18. Пармон В. Н. Разработка физико-химических основ преобразования солнечной энергии путем разложения воды в молекулярных фотокаталитических системах. Дисс... док. хим. наук. Новосибирск, 1984, 680 с.
19. Савинов Е.Н. Фотокатализ окислительно-восстановительных реакций в водных растворах с участием дисперсных металлов и полупроводников. дисс... док. хим. наук. Новосибирск, 1993. 344 с.
20. Mills A., Hunte S. L. An overview of semiconductor photocatalysis // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1997. V.108. №1. P. 1-35.
21. Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // Chemical Reviews. 1995. V.95. P. 735-758.
22. Tanaka K., Mario F.V. Capule, Hisanaga T. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action // Chemical Physics Letters. 1991. V.187. №1. P. 73-76.
23. Munuera G., Gonzalez-Elipse A.R., Rives-Arnau V., Navio A., Malet P., Sokia J., Conesa J.C., Sanz J. Photo-adsorption of oxygen on acid and basic TiO₂ surfaces // Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces. 1985. V.21. P. 113-126.

24. Deng X., Yue Y., Gao Z. Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO₂ photocatalysts by various preparations // Applied Catalysis B: Environmental. 2002. V.39. №2. P. 135-147.
25. Watson S. S, Beydoun D, Scott J. A, Amal R. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles // Chemical Engineering Journal. 2003. V.95. №1-3. P. 213-220.
26. Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases // Journal of Catalysis. 2001. V.203. №1. P. 82-86.
27. Gerischer H., Heller A. Photocatalytic Oxidation of Organic Molecules at TiO₂ Particles by Sunlight in Aerated Water // Journal of The Electrochemical Society. 1992. V.139. №1. P. 113-118.
28. Воронцов А. В. Гетерогенная фотокаталитическая окислительная деструкция углеродсодержащих соединений на чистом и платинированном диоксиде титана. дисс... док. хим. наук. Новосибирск, 2009. 317 с.
29. Chen X., Mao S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // Chemical Reviews. 2007. V.107. №7. P. 2891-2959.
30. Гаврилов В.Ю., Зенковец Г.А. Влияние условий осаждения гидрогеля диоксида титана на пористую структуру ксерогеля // Кинетика и катализ. 1990. Т.31. С. 168-173.
31. Способ получения диоксида титана: пат. 2472707 Рос. Федерация. № 2011140548/05; заявл. 05.10.2011; опубл. 20.01.2013 Бюл. № 2. 6 с.
32. Харламова М.В., Колесник И.В., Шапоров А.С., Гаршев А.В., Вячеславов А.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Модификация структуры мезопористого оксида титана путем экстракции темплата растворителем // Альтернативная энергетика и экология. 2008. Т.57. №1. С. 43-48.
33. Способ получения фотокатализатора на основе нанокристаллического диоксида титана: пат. 2408428 Рос. Федерация. № 2009127549/04; заявл. 20.07.2009; опубл. 10.01.2011 Бюл. № 1. 8 с.

34. Yang J., Mei S., Ferreira J.M.F. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanopowders from tetraalkylammonium hydroxide peptized sols // *Materials Science and Engineering: C*. 2001. V.15. №1-2. P. 183-185.
35. Коленько Ю. В. Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов. дисс... канд. хим. наук. Москва, 2004. 161 с.
36. Wanga D., Yu B., Zhou F., Wanga C., Liu W. Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubes and their use in dye-sensitized solar cells // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. V.113. №2-3. P. 602-606.
37. Xue B., Sun T., Mao F., Sun L., Yang W., Xu Z., Zhang X. Facile synthesis of mesoporous core-shell TiO₂ nanostructures from TiCl₃ // *Materials Research Bulletin*. 2011. V.46. №9. P. 1524-1529.
38. Yan X.-M., Kang J., Gao L., Xiong L., Mei P. Solvothermal synthesis of carbon coated N-doped TiO₂ nanostructures with enhanced visible light catalytic activity // *Applied Surface Science*. 2013. V.265. P. 778-783.
39. Хохлов П. Е., Сеницкий А. С., Третьяков Ю. Д. Кинетика дегидратации оксида титана, синтезированного золь-гель методом // *Альтернативная энергетика и экология*. 2007. №1. С. 48-50.
40. Ángel-Sánchez K. Del., Vázquez-Cuchillo O., Aguilar-Elguezabal A., Cruz-López A., Herrera-Gómez A. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid under visible light: Effect of synthesis route // *Materials Chemistry and Physics*. 2013. V.139. №2-3. P. 423-430.
41. Pierson H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology and Applications. N. J., 1992. 235 p.
42. Bessergenev V.G., Khmelinskii I.V., Pereira R.J.F., Krisuk V.V., Turgambaeva A.E., Igumenov I.K., Preparation of TiO₂ films by CVD method and its electrical, structural and optical properties // *Vacuum*. 2002. V.64. P. 275-279.
43. Nam S. H., Hyun J.-S., Boo J.-H. Synthesis of TiO₂ thin films using single molecular precursors by MOCVD method for dye-sensitized solar cells

- application and study on film growth mechanism // *Materials Research Bulletin*. 2012. V.47. №10. P. 2717-2721.
44. Zhu Y., Li H., Koltypin Y., Hacoen Y. R., Gedanken A. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes // *Chemical Communications*. 2001. №24. P. 2616-2617.
45. Corradi A. B., Bondioli F., Focher B. Conventional and Microwave-Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanopowders // *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. V.88. №9. P. 2639-2641.
46. Wu X., Jiang Q. Z., Ma Z. F., Fu M., Shangguan W. F. Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation // *Solid State Communications*. V.136. №9-10. 2005. P. 513-517.
47. Wu J. M. Low-temperature preparation of titania nanorods through direct oxidation of titanium with hydrogen peroxide // *Journal of Crystal Growth*. V.269. №2-4. 2004. P.347-355.
48. Gong D., Grimes C. A., Varghese O. K. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation // *Materials Research Society*. 2001. V.16. №12. P. 3331-3334.
49. Петухов Д. И., Колесник И. В., Елисеев А. А., Лукашин А. Б., Третьяков Ю. Д. Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO₂, полученных анодным окислением // *Альтернативная энергетика и экология*. 2007. №1. С. 65-69.
50. Zwilling V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A, David D, Perrin M. Y, Aucouturier M. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. // *Surface and Interface Analysis*. 1999. V.27. №7. P. 629–637.
51. Liu G., Wang K., Hoivik N., Jakobsen H. Progress on free-standing and flow-through TiO₂ nanotube membranes // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012. V.98. P. 24-38.
52. Paulose M., Shankar K., Yoriya S., Prakasam H. E., Varghese O. K., Mor G. K., Latempa T. A., Fitzgerald A., Grimes C. A. Anodic Growth of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays to 134 μm in Length // *The Journal of Physical Chemistry B*. V.110. №33. 2006. P. 16179-16184.

53. Parkhutik V. P., Shershulsky V. I. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1992. V.25. №8. P. 1258-1263.
54. Ali G., Chen C., Yoo S.H., Kum J.M., Cho S.O. Fabrication of complete titania nanoporous structures via electrochemical anodization of Ti // *Nanoscale Research Letters*. 2011. V.6. №1. P. 1-10.
55. Mor G.K, Varghese O.K, Paulose M, Mukherjee N, Grimes C.A Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes // *Journal of Materials Research*. 2003. V.18. P. 2588-2593.
56. Колесник И.В. Мезопористые материалы на основе диоксида титана. дисс... канд. хим. наук. Москва, 2010. 155 с.
57. Chen S.G, Paulose M, Ruan C, Mor G.K, Varghese O.K, Kouzoudis D, Grimes C.A Electrochemically synthesized CdS nanoparticle-modified TiO₂ nanotube-array photoelectrodes: preparation, characterization, and application to photoelectrochemical cells // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2006. V.177. P. 177-184.
58. Liu G., Wang K., Hoivik N., Jakobsen H. Progress on free-standing and flow-through TiO₂ nanotube membranes // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012. V.98. P. 24-38.
59. Lai Y., Zhuanga H., Suna L., Chenb Z., Lin C. Self-organized TiO₂ nanotubes in mixed organic–inorganic electrolytes and their photoelectrochemical performance // *Electrochimica Acta*. 2009. V.54. P. 6536-6542.
60. Wang J., Lin Z. Anodic Formation of Ordered TiO₂ Nanotube Arrays: Effects of Electrolyte Temperature and Anodization Potential // *Journal of Physical Chemistry C*. 2009. V.113. P. 4026-4030.
61. Cai Q.Y., Paulose M., Varghese O.K., Grimes C.A. The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation // *Journal of Materials Research*. 2005. V.20. P. 230-236.
62. Wang D., Liu Y., Yu B., Zhou F., Liu W. TiO₂ Nanotubes with Tunable Morphology, Diameter, and Length: Synthesis and Photo-Electrical/Catalytic Performance // *Chemistry of Materials*. 2009. V.21. P. 1198-1206.

63. Raja K.S., Gandhi T., Misra M. Effect of water content of ethylene glycol as electrolyte for synthesis of ordered Titania nanotubes // *Electrochemistry Communications*. 2007. V.9. P. 1069-1076.
64. Pridaa V.M., Manova E., Vega V., Hernandez-Velez M., Aranda P., Pirola K.R., Vazquez M., Ruiz-Hitzky E. Temperature influence on the anodic growth of self-aligned Titanium dioxide nanotube arrays // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. V.316. P. 110-113.
65. Wang J., Lin Z., Freestanding TiO₂ nanotube arrays with ultrahigh aspect ratio via electrochemical anodization // *Chemistry of Materials* 2008. V.20. P. 1257-1261.
66. Meng X., Lee T.Y., Chen H., Shin D.W., Kwon K.W., Kwon S.J., Yoo J.B. Fabrication of freestanding anodic titanium oxide membranes with clean surface using recycling process // *Journal for Nanoscience and Nanotechnology* 2010. V.10. P. 4259-4265.
67. Wang D.A., Liu L.F. Continuous fabrication of freestanding TiO₂ nanotube array membranes with controllable morphology for depositing interdigitated heterojunctions // *Chemistry of Materials*. 2010. V.22. P. 6656-6664.
68. Cai Q, Paulose M, Varghese O.K, Grimes C.A. The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation // *Journal of Materials Research*. 2005. V.20. P. 230-236.
69. Macak J.M, Tsuchiya H, Taveira L, Aldabergerova S, Schmuki P. Smooth anodic TiO₂ nanotube // *Angewandte Chemie International Edition*. 2005. V.44. P. 7463-7465.
70. Ruan C., Paulose M., Varghese O. K., Mor G. K., Grimes C. A. Fabrication of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays Using an Organic Electrolyte // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. V.109. P. 15754-15759.
71. Allam N.K, Grimes C.A Formation of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays using a fluoride free HCl aqueous electrolyte // *Journal of Physical Chemistry B*. 2007. V.111. P. 13028-13032.
72. Teh C.M., Mohamed A.R. Role of titanium dioxide and ion doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenol

- compounds and dyes) in aqueous solutions: A review // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. V.509. P. 1648-1660.
73. Yalcin Y., Kiliç M., Cina, Z. Fe³⁺-doped TiO₂: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity // *Applied Catalysis B*. 2010. V.99. P. 469-477.
74. Carp O., Huisman C.L., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide // *Progress in Solid State Chemistry*. 2004. V.32. P. 33-177.
75. Karakitsou K.E., Verykios X.E. Effects of altermvalent cation doping of TiO₂ on its performance as a photocatalyst for water cleavage // *Journal of Physical Chemistry*. 1993. V.97. P. 1184-1189.
76. Bally A.R., Korobeinikova E.N., Schmid P.E., Lévy F., Bussy F. Structural and electrical properties of Fe-doped TiO₂ thin films // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1998. V.31. P. 1149-1154.
77. Furubayashi Y., Hitosugi T., Yamamoto Y., Inaba K., Kinoda G., Hirose Y., Shimada T., Hasegawa T. A transparent metal: Nb doped anatase TiO₂ // *Applied Physics Letters*. 2005. V.86. №22. P. 252101.
78. Fan C., Xue P., Sun Y. Preparation of nano-TiO₂ doped with cerium and its photocatalytic activity // *Journal of Rare Earths*. 2006. V.24. P. 309-313.
79. El-Bahy Z.M., Ismail A.A., Mohamed R.M. Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct blue) // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. V.166. P. 138-143.
80. Stengl V., Bakardjieva S., Murafa N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth-doped TiO₂ nanoparticles // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. V.114. P. 217-226.
81. Shi J.W., Zheng J.T., Wu P. Preparation, characterization and photocatalytic activities of holmium-doped titanium dioxide nanoparticles // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. V.161. P. 416-422.
82. Choi W., Termin A., Hoffmann M.R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics // *Journal of Physical Chemistry*. 1994. V.98. P. 13669-13679.

83. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. Visible light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides // *Science*. 2001. V.293. P. 269-271.
84. Yu J.C., Yu J., Ho W., Jiang Z., Zhang L. Effects of F doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders // *Chemistry of Materials*. 2002. V.14. P. 3808-3816.
85. Chen D., Jiang Z., Geng J., Wang Q., Yang D. Carbon and nitrogen Co-doped TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2007. V.46. P. 2741-2746.
86. Shen M., Wu Z., Huang H., Du Y., Zou Z., Yang P. Carbon-doped anatase TiO₂ obtained from TiC for photocatalysis under visible light irradiation // *Materials Letters*. 2006. V.60. P. 693-697.
87. Asahi R., Morikawa T. Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO₂ for visible light sensitized photocatalysis // *Chemical Physics*. 2007. V.339. P. 57-63.
88. Peng F., Cai L., Huang L., Yu H., Wang H. Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008. V.69. P. 1657-1664.
89. Guo Y., Zhang X.W., Weng W.H., Han G.R. Structure and properties of nitrogen-doped titanium dioxide thin films grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition // *Thin Solid Films*. 2007 V.515. P. 7117-7121.
90. Ao Y., Xu J., Fu D., Yuan C. A simple method to prepare N doped titania hollow spheres with high photocatalytic activity under visible light // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. V.167. P. 413-417.
91. Y. Chen, X. Cao, B. Lin, B. Gao. Origin of the visible-light photoactivity of NH₃-treated TiO₂: Effect of nitrogen doping and oxygen vacancies // *Applied Surface Science*. 2013. V.264. P. 845-852.
92. Nolana N.T., Synnotta D.W., Seeryb M.K., Hinderc S.J., Wassenhovend A.V., Pillai S.C. Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol-gel TiO₂ // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. V. 211-212. P. 88-94.

93. Clouser S., Samia A. C. S., Navok E., Alred J., Burda C. Visible-light Photodegradation of Higher Molecular Weight Organics on N-doped TiO₂ Nanostructured Thin Films // Topics in Catalysis. 2008. V.47. P. 42-48.
94. Yu J.C., Yu J., Ho W., Jiang Z., Zhang L. Effects of F⁻ Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders // Chemistry of Materials. 2002. V.14. №9. P. 3808-3816.
95. Hattori A., Shimota K., Tada H., Ito S. Photoreactivity of sol-Gel TiO₂ films formed on soda-lime glass substrates: Effect of SiO₂ underlayer containing fluorine // Langmuir. 1999. V.15. №16. P. 5422-5425.
96. Li D., Haneda H., Hishita S., Ohashi N., Labhsetwar N.K. Fluorine-doped TiO₂ powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde // Journal of Fluorine Chemistry. 2005. V.126. №1. P. 69-77..
97. Li D., Haneda H., Hishita S., Ohashi N. Visible-light-driven nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts: effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants // Materials Science and Engineering: B. 2005. V.117. №1. P. 67-75.
98. Способ получения фотокаталитического диоксида титана: пат. 2317947 Рос. Федерация. № 2006121871/15; заявл. 19.06.2006; опубл. : 27.02.2008 Бюл. № 6. 11 с.
99. Chen D., Jiang Z., Geng J., Zhu J., Yang D. A facile method to synthesize nitrogen and fluorine co-doped TiO₂ nanoparticles by pyrolysis of (NH₄)₂TiF₆ // Journal of Nanoparticle Research. 2009. V.11. P. 303-313.
100. Li D., Ohashi N., Hishita S., Kolodiazhnyi T., Haneda H. Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N-F-codoped TiO₂ powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations // Journal of Solid State Chemistry. 2005. V.178. P. 3293-3302.
101. Rupa A.V., Divakar D., Sivakumar T. Titania and noble metals deposited titania catalysts in the photodegradation of tartrazine // Catalysis Letters. 2009. V.132. P. 259-267.

102. Turner M., Golovko V.B., Vaughan O.P.H., Abdulkin P., Berenguer-Murcia A., Tikhov M.S., Johnson B.F.G., Lambert R.M. Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters // *Nature*. 2008. V.454. P. 981-983.
103. Sakthivel S., Shankar M.V., Palanichamy M., Arabindoo B., Bahnemann D.W., Murugesan V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: Characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst // *Water Research*. 2004. V.38. №13. P. 3001-3008.
104. Papp J., Shen H.S., Kershaw R., Dwight K., Wold A. Titanium(IV) oxide photocatalysts with palladium // *Chemistry of Materials*. 1993. V.5. №3. P. 284-288.
105. Thampi K.R., Kiwi J., Grätzel M. Methanation and photomethanation of carbon dioxide at room temperature and atmospheric pressure // *Nature*. 1987. V.327. P. 506-508.
106. Adachi K., Ohta K., Mizuno T. Photocatalytic reduction of carbon dioxide to hydrocarbon using copper-loaded titanium dioxide // *Solar Energy*. 1994. V.53. P. 187-190.
107. Wong W.K., Malati M.A. Doped TiO₂ for solar energy applications // *Solar Energy*. 1986. V.36. P. 163-168.
108. Robert D. Photosensitization of TiO₂ by M_xO_y and M_xS_y nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications // *Catalysis Today*. 2007. V.122. P. 20-26.
109. Zhang H., Chen G., Behnemann D.W. Photo-electrocatalytic materials for environmental applications // *Journal of Materials Chemistry*. 2009. V.19. P. 5089-5121.
110. Akira F., Rao T., Tryk D. Photocatalysis review // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2000. V.1. P. 1-21.
111. Ibadon A. O., Fitzpatrick P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications // *Catalysts*. 2013. №3. P. 1-29.

112. Al-Rasheed R., Cardin D.J. Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 2. Effect of various photocatalytic materials // *Applied Catalysis A: General*. 2003. V.246. P. 39-48.
113. Daneshvar N., Niaei A., Akbari S., Aber S., Kazemian N. Photocatalytic disinfection of water polluted with *Pseudomonas aeruginosa* // *Global nest: The international journal*. 2007. V.9. P. 132-136.
114. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1999. 303 с.
115. Евстратов А.А., Киш К., Малыгин А.А., Тольмез Ж.-М., Гудон П., Вэнсан Т. Распределение свободных носителей заряда на поверхности fotocувствительных материалов // *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. 2007. Т.51. № 6. С. 52-60.
116. Tachikawa T., Fujitsuka M., Majima T. Mechanistic insight into the TiO₂ photocatalytic reactions: Design of new photocatalysts // *Journal of Physical Chemistry C*. 2007. V.111. P. 5259-5275.
117. Ohama Y., van Gemert D. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Material // London: Springer. 2011. 48 p.
118. Кузык Б.Н., Яковец Ю.В. Россия: стратегия перехода к водородной энергетике. М.: Институт экономических стратегий. 2007. 400 с.
119. A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature*. 1972. V.238. P. 37-38.
120. Краткий химический справочник. В.А. Рабинович [и др.]. Л.: Химия. 1997. 376 с.
121. Water Treatment by Heterogeneous Photocatalysis: An Review / Saline Water Desalination Research Institute; Al-Rasheed R.A. Jeddah, Saudi Arabia, 2005. 14 p.
122. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications. ВКС. Tokyo. 1999. 176 p.
123. Xu M.H., Huang N.P. Photoexcited TiO₂ nanoparticles through OH radicals induced malignant cells to necrosis // *Supramolecular Science*. 1998. V.5. P. 449-451.

124. Zhang A., Sun Y. Photocatalytic killing effect of TiO₂ nanoparticles on Ls174t human // World Journal of Gastroenterology. 2004. V.10 №21. P. 3191-3193.
125. Barto E. E., Rampulla D. M., Bocarsly A. B. Selective Solar-Driven Reduction of CO₂ to Methanol Using a Catalyzed p-GaP Based Photoelectrochemical Cell // Journal of the American Chemical Society. 2008. V.130. P. 6342-6344.
126. Inoue T., Fujishima A., Konishi S., Honda K. Photoelectrocatalytic Reduction of Carbon-Dioxide in Aqueous Suspensions of Semiconductor Powders // Nature. 1979. V.277. P. 637-638.
127. Roy S.C., Varghese O.K., Paulose M., Grimes C.A. Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons // Nano Letters. 2010. V.4. №3. P. 1259-1278.
128. Woolerton T.W., Sheard S., Reisner E., Pierce E., Ragsdale S.W., Armstrong F.A. Efficient and Clean Photoreduction of CO₂ to CO by Enzyme-Modified TiO₂ Nanoparticles Using Visible Light // Journal of the American Chemical Society. 2010. V.132 P. 2132-2133.
129. Thampi K.R., Kiwi J., Graetzel M. Methanation and Photo-Methanation of Carbon-Dioxide at Room-Temperature and Atmospheric-Pressure // Nature. 1987. V.327. P. 506-508.
130. Corma A., Garcia H. Photocatalytic reduction of CO₂ for fuel production: Possibilities and challenges // Journal of Catalysis. 2013. V.308. P. 168-175.
131. Kaneco S., Kurimoto H., Shimizu Y., Ohta K., Mizuno T. Photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ powders in supercritical fluid CO₂ // Energy. 1999. V.24. №1. P. 21-30.
132. Lo C.-C., Hung C.-H., Yuan C.-S., Wu J.-F. Photoreduction of carbon dioxide with H₂ and H₂O over TiO₂ and ZrO₂ in a circulated photocatalytic reactor // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2007. V.91. №19. P. 1765-1774.
133. Hwang J.-S., Chang J.-S., Park S.-E., Ikeue K., Anpo M. Photoreduction of Carbon dioxide on Surface Functionalized Nanoporous Catalysts // Topics in Catalysis. 2005. V.35. №3-4. P. 311-319.

134. Anpo M., Yamashita H., Ikeue K., Fuji, Y., Zhang S.G., Ichihashi Y., Park D.R., Suzuki Y., Koyano K., Tatsumi T. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 mesoporous zeolite catalysts // *Catalysis Today*. 1998. V.44. №1. P. 327-332.
135. Yamashita H., Nishiguchi H., Kamada N., Anpo M., Teraoka Y., Hatano H., Ehara S., Kikui K., Palmisano L., Sclafani A., Schiavello M., Fox M. A. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂ and Cu/TiO₂ catalysts // *Research on Chemical Intermediates*. 1994. V.20. №8. P. 815-823.
136. White J.R. Annealing behaviour of thin evaporated gold films // *Thin Solid Films*. 1974. V.22. P. 23-35
137. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. Перевод с французского Е. Н. Беловой, С. С. Квитки, В. П. Тарасовой под редакцией академика Н. В. Белова. М.: Наука. 1961. 604 с.
138. Паукштис Е.А. Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Применение ИК спектроскопии. Новосибирск: Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, 2012. 99 с.
139. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Монография. Пер. с англ. к.х.н. Христенко Л.В., под ред. д. х. н. проф. Пентина Ю. А. М.: Мир. 1991. 536 с.
140. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. М.: МГУ. 2011. 65 с.
141. Khan S.U., Al-Shahry M., Ingler W.B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂ // *Science*. 2002. V. 201. P. 2243-2245.
142. Справочник по анодированию. Е.Е. Аверьянов. М.: Машиностроение. 1988. 224 с.
143. Su Z.X., Zhou W.Z. Formation mechanism of porous anodic aluminium and titanium oxides // *Advanced Materials*. 2008. V.20. P. 3663-3667.
144. Eftekhari D.A., Sulka G.D. Nanostructured Materials in Electrochemistry (Chapter 1). Weinheim: WILEY-VCH. 2008. 116 p.

145. Yang J., Dai J., Li J. Synthesis, characterization and degradation of Bisphenol A using Pr, N co-doped TiO₂ with highly visible light activity // Applied Surface Science. 2011. V.257. №21. P. 8965–8973.
146. Suriye K., Prasertdam P., Jongsomjit B. Control of Ti³⁺ surface defect on TiO₂ nanocrystal using various calcination atmospheres as the first step for surface defect creation and its application in photocatalysis // Applied Surface Science. V.253. №8. 2007. P. 3849-3855.
147. Wang P., Yap P.-S., Lim T.-T. C–N–S tridoped TiO₂ for photocatalytic degradation of tetracycline under visible-light irradiation // Applied Catalysis A. V.399. №1-2. 2011. P. 252-261.
148. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides // Science. 2001. V.293. P. 269-271.
149. Yang J., Bai H., Tan X., Lian J. IR and XPS investigation of visible-light photocatalysis-nitrogen–carbon-doped TiO₂ film // Applied Surface Science. 2006. V.253. №4. P. 1988-1994.
150. Ohtsu N., Kodama K., Kitagawa K., Wagatsuma K. Comparison of surface films formed on titanium by pulsed Nd: YAG laser irradiation at different powers and wavelengths in nitrogen atmosphere // Applied Surface Science. 2010. V.256. P. 4522-4526.
151. Стервеедов А. И., Фареник В. И. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия ультратонких пленок титана и нитрида титана, полученных методом ионнолучевого распыления // Вестник Харьковского университета. 2005. №657. С. 85-88.
152. Sreethawong T., Laehsalee S., Chauadej S. Comparative investigation of mesoporous- and non-mesoporous-assembled TiO₂ nanocrystals for photocatalytic H₂ production over N-doped TiO₂ under visible light irradiation // International Journal of Hydrogen Energy. V.33. №21. 2008. P. 5947-5957.
153. Bacsa R., Kiwi J., Ohno T., Albers P., Nadtochenko V. Preparation, testing and characterization of doped TiO₂ active in the peroxidation of biomolecules under visible light // Journal of Physical Chemistry B. 2005. V.109. №12. P. 5994-6003.

154. Valentin C. D., Finazzi E., Pacchioni G., Selloni A., Livraghi S., Paganini M.C., Giamello E. N-doped TiO₂: theory and experiment // *Chemical Physics*. 2007. V.339. №1–3. P. 44-56.
155. Балыкин В.П., Ефремова О.А., Булатов А.В. Адсорбция метиленового синего и метанилового желтого на углеродной поверхности // *Вестник Челябинского государственного университета*. 2004. №1. С. 46-54.
156. Горенберг А.А., Костров А.Н., Саркисов О.М., Надточенко В.А., Никандров В.В. Каталитические реакции на поверхности мезопористых пленок диоксида титана с иммобилизованной гидрогеназой // *Труды МФТИ*. 2009. Т.1. №1. С. 41-45.
157. Аракелян В.М., Арутюнян В.М., Шахназарян Г.Э., Степанян Г.М., Оганесян А.Р. Фотоэлектрохимическое получение водорода с использованием металлоксидных полупроводниковых фотоэлектродов // *Альтернативная энергетика и экология*. 2006. Т.43. №11. С. 78-84.
158. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: «Академкнига». 2004. 679 с.
159. Habisreutinger S. N., Mende L. S., Stolarczyk J. K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors // *Angewandte Chemie International Edition*. 2013. V.52. P.2-39.